

**T.C.
AKDENİZ ÜNİVERSİTESİ**



**HIYARDA METALAXYL VE ACETAMİPRİD KALINTISININ GİDERİLMESİ
ÜZERİNE ÇALIŞMA**

Şeyma DURAN

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**GIDA MÜHENDİSLİĞİ
ANABİLİM DALI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

OCAK 2021

ANTALYA

**T.C.
AKDENİZ ÜNİVERSİTESİ**



**HIYARDA METALAXYL VE ACETAMİPRİD KALINTISININ GİDERİLMESİ
ÜZERİNE ÇALIŞMA**

Şeyma DURAN

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**GIDA MÜHENDİSLİĞİ
ANABİLİM DALI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

OCAK 2021

ANTALYA

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



**HIYARDA METALAXYL VE ACETAMİPRİD KALINTISININ GİDERİLMESİ
ÜZERİNE ÇALIŞMA**

Şeyma DURAN

**GIDA MÜHENDİSLİĞİ
ANABİLİM DALI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Bu tez Akdeniz Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Yönetim Birimi
tarafından FYL-2019-4933 nolu proje ile desteklenmiştir.**

OCAK 2021

T.C.
AKDENİZ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

HIYARDA METALAXYL VE ACETAMİPRİD KALINTISININ GİDERİLMESİ
ÜZERİNE ÇALIŞMA

Şeyma DURAN

GIDA MÜHENDİSLİĞİ
ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Bu tez .../.../2021 tarihinde jüri tarafından Oybirliği / Oyçokluğu ile kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Muharrem CERTEL (Danışman)

Prof. Dr. Erdoğan KÜÇÜKÖNER

Doç. Dr. M. Fatih CENGİZ

ÖZET

HIYARDA METALAXYL VE ACETAMİPRİD KALINTISININ GİDERİLMESİ ÜZERİNE ÇALIŞMA

Şeyma DURAN

Yüksek Lisans Tezi, Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Muharrem CERTEL

Ocak 2021; 53 sayfa

Tarımsal ürünlerin; zararlıların etkilerinden korunması, bol ve kaliteli ürün alınması için en çok kullanılan entansif tarım uygulaması pestisit uygulamalarıdır. Ancak pestisitler sağladıkları faydaların yanında insan sağlığı üzerinde olumsuz etkiler ve çevre kirliliği gibi birçok problemi de beraberinde getirmektedir. Pestisitler sayesinde elde edilen verim artışı, yıllarca bunların uzun vadeli zararlı etkilerinin göz ardı edilmesine neden olmuştur.

Bu çalışmada, Antalya'nın Korkuteli ilçesinde serada yetiştirilen hıyarlar üzerine kontrollü bir şekilde Convoy XL 350ES (Etkin maddesi: Metalaxyl) ve Hekplan 20SP (Etkin maddesi: Acetamiprid) ilaç uygulaması yapılmıştır. Birinci grup, ilaç uygulandıktan 4 saat sonra, İkinci grup ilaçlamadan 4 gün sonra hasat edilip, analiz için laboratuara getirilmiştir. Her iki grupta yıkamanın (15 sn), suda bekletmenin (20 dk), sirkeli suda bekletmenin (20 dk), karbonatlı suda bekletmenin (20 dk), klordioksitli suda bekletmenin (20 dk) ve 0., 2., 3., 7., 14. ve 20. gün depolamanın bu ilaçların örnekler üzerindeki kalıntı miktarı üzerine etkisinin tespiti amaçlanmıştır.

Araştırma sonuçlarına göre hıyar örnekleri üzerinde kullanılan Metalaxyl ve Acetamiprid'in hıyar üzerindeki kalıntı miktarını azaltmada en etkili yöntemin klordioksitli ve karbonatlı suda 20 dakika bekletmek olduğu görülmüştür. Buzdolabında +4 °C'de 7 gün depolamanın kalıntı miktarını azaltıcı etkisinin olduğu görülmüştür.

Araştırma sonuçları, kalıntı miktarı incelenen tarım ilaçlarının prospektüslerinde belirtilen bekleme sürelerine uyulduğunda, kalıntı miktarlarının kabul edilebilir sınırlar içinde olduğunu, ayrıca yıkama, çeşitli çözeltilerle hazırladığımız karışımlarda bekletme işlemlerinin ve +4 °C'de belirli sürelerde depolamanın da kalıntı miktarlarını azaltıcı etkisinin bulunduğunu göstermiştir.

ANAHTAR KELİMELELER: Pestisit, hıyar, Metalaxyl, Acetamiprid, pestisit kalıntısı, sirke, klordioksit, karbonat

JÜRİ: Prof. Dr. Muharrem CERTEL

Prof. Dr. Erdoğan KÜÇÜKÖNER

Doç. Dr. M. Fatih CENGİZ

ABSTRACT

STUDY ON REMOVAL OF METALAXYL AND ACETAMYPRID IN CUCUMBERS

Şeyma DURAN

M.Sc. Thesis in Food Engineering

Supervisor: Prof. Dr. Muharrem CERTEL

January 2021; 53 Pages

Agricultural products; pesticide applications are the most ordinarily utilized intensive farming practices to shield from pests and to get bountiful and quality products. Nonetheless, other than the advantages they give, pesticides additionally bring along numerous issues, for example, negative impacts on human well-being and natural contamination. The expansion in yield accomplished by pesticides has prompted their drawn out destructive impacts being disregarded for years.

In this examination, Convoy XL 350ES (Active fixing: Metalaxyl) and Hekplan 20SP (Active fixing: Acetamiprid) were applied on cucumbers planted in a greenhouse in Korkuteli province of Antalya. The main gathering of pesticides were collected 4 hours after the application, the second gathering of pesticides 4 days after the fact application, and brought to the laboratory for analysis. In the two gatherings, washing (15 seconds), soaking in water (20 min), soaking in vinegar water (20 min), soaking in carbonated water (20 min), soaking in chlorine dioxide (20 min) and storage for 0., 2., 3., 7., 14. and 20 days It is aimed to determine the effect of storage on residue of these pesticides on samples.

As indicated by the consequences of the exploration, it was seen that the most effective method of reducing the residue amount of Metalaxyl and Acetamiprid utilized on cucumber samples is to soak in chlorine dioxide and carbonated water for 20 minutes. It has been seen that putting away in the cooler at +4 ° C for 7 days has a decreasing effect on the residue amount.

The results of the research have shown that when the waiting times specified in the prospectuses of the pesticides whose residue amount has been examined are complied with, the residue amounts are within acceptable limits, and also washing, holding in mixtures prepared with various solutions and storage at +4 ° C for certain periods have the effect of reducing the amount of residue.

KEYWORDS: Pesticide, cucumber, Metalaxyl, Acetamiprid, pesticide residue, vinegar, chlorine dioxide, carbonate

COMMITTEE: Prof. Dr. Muharrem CERTEL

Prof. Dr. Erdoğan KÜÇÜKÖNER

Assoc. Prof. M. Fatih CENGİZ

ÖNSÖZ

Bu çalışma, ülkemizde sebze üretiminin önemli bir kısmını oluşturan Antalya’da örtü altı üretimde, hıyarda sıklıkla kullanılan pestisitlerin kalıntı miktarını azaltıcı etkisi bulunan hasat zamanı, depolama, yıkama, suda bekletme, sirkeli suda bekletme, karbonatlı suda bekletme ve klordioksitli suda bekletme gibi uygulamaların yeterliliğini ortaya koymayı amaçlamıştır. Elde edilen sonuçların halk sağlığı ve gıda bilimine faydalı olmasını dilerim.

Bu araştırma kapsamında beni yönlendiren, tecrübeleriyle bana yol gösteren, her türlü yardım ve desteğini esirgemeyen danışman hocam Prof. Dr. Muharrem CERTEL’e en içten teşekkürlerimi sunarım.

Yüksek lisans eğitimim boyunca her türlü yardım ve desteği gösteren Gıda Mühendisliği Bölümü doktora öğrencisi Nisa DURAK’a birbirimize her konuda destek olduğumuz Gıda Mühendisliği Bölümü yüksek lisans arkadaşlarım Raziye DEMİR ve Özgül GÜZEL’e teşekkür ederim.

Yüksek lisans tezinin gerçekleştirilmesine FYL-2019-4933 nolu proje ile destek sağlayan Akdeniz Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi’ne teşekkür ederim.

Hayatımın her anında beni destekleyen ve cesaretlendiren, beni bugünlere getiren her zaman varlıklarını yanımda hissettiğim canım aileme ve yüksek lisans eğitimim boyunca her zaman yanımda olan eşim Kadir DURAN’a, hammadde yetiştirilmesi ve yer temini konusunda her türlü yardımı esirgemeyen kayınpederim Ahmet DURAN’a sonsuz sevgi ve saygılarımı sunar, kalpten teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
ÖNSÖZ	iii
AKADEMİK BEYAN	vii
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	viii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	ix
ÇİZELGELER DİZİNİ	x
1. GİRİŞ	1
2. KAYNAK TARAMASI.....	4
2.1. Pestisit Kullanımının Tarihçesi.....	4
2.2. Pestisitlerin Sınıflandırılması	5
2.2.1. Pestisitlerin hedef alınan organizmaya göre sınıflandırılması.....	6
2.2.1.1. İnsektisitler.....	6
2.2.1.2. Herbisitler.....	6
2.2.1.3. Fungisitler	6
2.2.1.4. Akarisitler.....	7
2.2.1.5. Rodentisitler	7
2.2.1.6. Pisisitler.....	7
2.2.1.7. Avisitler.....	7
2.2.1.8. Mollusositler	7
2.2.1.9. Nematositler	7
2.2.2. Pestisitlerin etki şekillerine göre sınıflandırılması	7
2.2.3. Pestisitlerin zararlının biyolojik dönemine göre sınıflandırılması.....	7
2.2.4. Pestisitlerin kullanım yerleri.....	8
2.2.5. İdeal pestisit nasıl olmalı?	8
2.2.6. Pestisit kullanmanın yararları	8
2.2.7. Pestisit kullanımının zararları.....	9
2.3. Pestisit Kalıntıları.....	10
2.3.1. Aktif bileşen	10
2.3.2. Toksisite.....	10
2.3.3. Pestisitlerin zararlarını azaltmak için alınması gereken önlemler	12
2.3.4. Pestisitlerin toksikolojik sınıflandırılması	12

2.3.5. Pestisitlerin yayılımı	12
2.4. Pestisitlerin İnsan Vücuduna Giriş Yolları.....	13
2.5. Dünya’da Pestisit Kullanımı	14
2.6. Türkiye’de Pestisit Kullanımı	15
2.7. Gıdalarda Pestisit Kalıntılarının Birikimi	17
2.8. Türkiye’de Pestisit Zehirlenmeleri.....	18
2.9. Gıda Ürünlerindeki Pestisit Kalıntıları ve Analiz Yöntemleri.....	18
2.9.1. QuEChERS yöntemi.....	20
2.9.2. LC-MS/MS cihazı ve çalışma prensibi.....	20
2.10. Gıdalarda Pestisit Kalıntıları ile İlgili Yasal Düzenlemeler.....	21
2.11. Pestisit Kalıntılarının Uzaklaştırılması-Azaltılması Yöntemleri	21
2.11.1. Su veya çeşitli çözeltiler ile yıkamanın etkisi	21
2.11.2. Hasat öncesi ve hasat sonrası işlemler ile depolamanın etkisi	21
2.11.3. Isıl işlem uygulamalarının etkisi.....	21
2.11.4. Ozon uygulamasının etkisi	21
2.12. Metalaxyl.....	21
2.13. Acetamiprid.....	22
2.14. Yapılmış Benzer Çalışmalar	23
3. MATERYAL VE METOT	28
3.1. Materyal	28
3.1.1. Denemelerde kullanılan seranın özellikleri	28
3.1.2. Hıyar bitkisinin yetiştirilmesi ve hıyar üretimi	28
3.1.3. Denemelerde kullanılan pestisitler ve uygulama dozları.....	28
3.1.4. Yıkama çözeltilerinin hazırlanması	29
3.2. Metot	29
3.2.1. Serada bitkilere ilaç uygulama yöntemi	29
3.2.2. Örneklerin analize alınması	29
3.2.3. Örneklerin analizi	30
3.2.4. Kromatografik koşullar.....	32
3.2.4.1. Mobil fazların hazırlanması	33
3.2.5. İstatistiksel değerlendirme.....	33
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	34
4.1. Acetamiprid’e ait Kalıntı Bulguları	34
4.2. Metalaxyl’e ait Kalıntı Bulguları	40

5. SONUÇLAR	47
6. KAYNAKLAR	49
ÖZGEÇMİŞ	



AKADEMİK BEYAN

Yüksek Lisans Tezi olarak sunduğum “Hıyarda Metalaxyl ve Acetamiprid Kalıntısının Giderilmesi Üzerine Araştırma” adlı bu çalışmanın, akademik kurallar ve etik değerlere uygun olarak yazıldığını belirtir, bu tez çalışmasında bana ait olmayan tüm bilgilerin kaynağını gösterdiğimi beyan ederim.

.../.../2021

Şeyma DURAN

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

C°	: Celsius
g	: Gram
mg	: Miligram
µL	: Mikrolitre
µm	: Mikrometre
mm	: Milimetre
V	: Voltaj
ppb	: Milyarda bir kısım

Kısaltmalar

WHO	: Dünya Sağlık Örgütü
FAO	: Birleşmiş Milletler Gıda ve Tarım Örgütü
MRL	: Maksimum Kalıntı Limiti
EPA	: ABD Çevre Koruma Ajansı
CAC	: Gıda Kodeksi Komisyonu
TGK	: Türk Gıda Kodeksi
GAP	: İyi Tarım Uygulamaları
RASSF	: Gıda ve Yemlerde Hızlı Alarm Sistemi
AOAC	: ABD Resmi Analitik Kimyacılar Derneği
TLC	: İnce Tabaka Kromatografisi
PSA	: Primary Seconder Amin
HPLC	: Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi
ANOVA	: Analysis of Variance
TÜİK	: Türkiye İstatistik Kurumu

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Türkiye’de coğrafi bölgelere göre tarım ilacı kullanımı	16
Şekil 2.2. Türkiye’deki pestisitlerin % kullanım payları - 2018	16
Şekil 2.3. Türkiye’de yıllara göre pestisit ithalatı (milyon dolar).....	17
Şekil 3.1. Hıyarların yetiştirildiği sera	28
Şekil 3.2. Hıyarların büyüme aşaması	28
Şekil 3.3. a) Salatalıkların yıkanması, b) Çözeltilerin kovalara hazırlanması, c) Blenderle homojenizasyon, d) 15g numune tartılması, e) 15ml acetonitril çözeltisi eklenmesi, f) 6g susuz MgSO ₄ , 1,5g NaAcetate eklenmesi, g) 10dk santrifüjleme h) Süpernatant fazından 4ml alınarak 1200mg MgO ₄ ve 400mg PSA ekleme, i) 10 dk santrifüjleme.....	31
Şekil 3.4. QuEChERS (AOAC 2007.01) analiz yönteminin işlem akış şeması.....	32
Şekil 4.1. Pestisit uygulaması sonrası 0. ve 4. günde hasat edilen hıyarlarda depolama süresince Acetamiprid miktarında meydana gelen değişim.....	38
Şekil 4.2. Pestisit uygulaması sonrası 0. günde hasat edilen ve farklı biyokimyasal özelliklere sahip kimyasallar ile muamele edilen hıyarlarda depolama süresince Acetamiprid miktarında meydana gelen değişim.....	39
Şekil 4.3. Pestisit uygulaması sonrası 4. günde hasat edilen ve farklı biyokimyasal özelliklere sahip kimyasallar ile muamele edilen hıyarlarda depolama süresince Acetamiprid miktarında meydana gelen değişim.....	40
Şekil 4.4. Pestisit uygulaması sonrası 0. ve 4. günde hasat edilen hıyarlarda depolama süresince Metalaxyl miktarında meydana gelen değişim	44
Şekil 4.5. Pestisit uygulaması sonrası 0. günde hasat edilen ve farklı biyokimyasal özelliklere sahip kimyasallar ile muamele edilen hıyarlarda depolama süresince Metalaxyl miktarında meydana gelen değişim.....	45
Şekil 4.6. Pestisit uygulaması sonrası 4. günde hasat edilen ve farklı biyokimyasal özelliklere sahip kimyasallar ile muamele edilen hıyarlarda depolama süresince Metalaxyl miktarında meydana gelen değişim.....	46

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1. Pestisitlerin sağlık üzerine etkilerine göre sınıflandırılması	9
Çizelge 2.2. Pestisitlerin toksikoloji açısından sınıflandırılması	12
Çizelge 2.3. Bazı AB ülkelerinde tüketilen ortalama pestisit miktarları.....	14
Çizelge 2.4. Türkiye’de yıllara göre tarımsal ilaç kullanımı	16
Çizelge 2.5. Kromatografik yöntemlerin sınıflandırılması	19
Çizelge 3.1. Kullanılan ilaçlar ve uygulama dozları	29
Çizelge 3.2. LC-MS/MS cihazı özellikleri.....	32
Çizelge 3.3. HPLC mobil faz gradiyent profili.....	33
Çizelge 4.1. Acetamiprid’in uygulandığı gün analiz edilen örneklerdeki kalıntı miktarları	34
Çizelge 4.2. Acetamiprid’in uygulandıktan 4 gün sonra hasat edilen örneklerdeki kalıntı miktarları.....	35
Çizelge 4.3. Acetamiprid’in hıyar örneklerinde bulunan kalıntı miktarlarına ait varyans analizi sonuçları	35
Çizelge 4.4. Acetamiprid’in hıyarda saptanan kalıntı miktarı ortalamalarının depolama süresine göre Duncan Çoklu Karşılaştırma Testi sonuçları	36
Çizelge 4.5. Acetamiprid’in hıyarda saptanan kalıntı miktarı ortalamalarının uygulanan işlemlere göre Duncan Çoklu Karşılaştırma Testi sonuçları	36
Çizelge 4.6. Metalaxyl’in uygulandığı gün analiz edilen örneklerdeki kalıntı miktarları	41
Çizelge 4.7. Metalaxyl uygulandıktan 4 gün sonra hasat edilen örneklerdeki kalıntı miktarları	41
Çizelge 4.8. Metalaxyl’in hıyar örneklerinde bulunan kalıntı miktarlarına ait varyans analizi sonuçları	42
Çizelge 4.9. Metalaxyl’in hıyarda saptanan kalıntı miktarı ortalamalarının depolama süresine göre Duncan Çoklu Karşılaştırma Testi sonuçları	42
Çizelge 4.10. Metalaxyl’in hıyarda saptanan kalıntı miktarı ortalamalarının uygulanan işlemlere göre Duncan Çoklu Karşılaştırma Testi sonuçları	43

1. GİRİŞ

Çevre problemlerinin temel kaynağı öncelikle nüfus artışına bağlı olarak yapılan endüstriyel üretim ve tarımsal üretim faaliyetleridir. Nüfusun artmasıyla endüstriyel faaliyetlere verilen önem artmakta, tarımsal faaliyetler için ayrılan bölgeler azalmaktadır. Dünya nüfusunun hızla artmasıyla beraber yiyecek tüketimleri de aynı oranda artmaktadır. Dünyada nüfus artışı hızla devam ederken aynı oranda tarımsal üretimi artırmak mümkün değildir. Bu yüzden tarımsal üretimin artışı ancak birim alandan yüksek verim elde edilmesiyle olabilir. Birim alandan yüksek verim elde etmek için ise yoğun tarım uygulamaları kullanılmaktadır. Entansif tarım uygulamaları üretimde sertifikalı tohum kullanımı, sulama, toprağı işleme, çapalama gibi kültürel tedbirler alınarak üründe birim alandan alınan verimi artıran işlemlerdir. Özellikle son yıllarda yine entansif tarım uygulamalarından sayılan pestisit kullanımı bilinçsiz bir şekilde kullanılmasından dolayı birçok zararı da beraberinde getirmektedir (Demircan ve Yılmaz 2005).

Başta mahsullere, insanlara, hayvanlara zarar veren böcekler, kemirgenler, yabancı otlar, bakteri ve virüs gibi çeşitli mikroorganizmalardan meydana gelen organizmaların tamamına pest denir. Pest olarak bilinen canlıları öldüren veya uzaklaştıran kimyasal ve biyolojik maddelere de pestisit denilmektedir. Pestisitlerin bitkisel üretim açısından yararlarının yanı sıra, bilinçsiz, kontrolsüz ve uzun süreli kullanılması sonucunda ekosistem ve insan sağlığı başta olmak üzere verdiği zararlar kanıtlanmıştır. Bu yüzden pestisitlerin tarımsal amaç için kullanımları birtakım kurallara bağlanmış ve yasal düzenlemeler getirilmiştir. 1948 yılında ilk kez insan vücudunda pestisit kalıntılarının saptanmasıyla kalıntı sorunu farkedilmiştir. Bazı pestisitler toksikolojik açıdan hiçbir zararı olmazken, bazılarının sinir sistemini etkileyerek kansere neden olduğu görülmüştür. Hiç şüphesiz ki pestisit kalıntılarının en önemli birinci kaynağı gıdalardır. İyi tarım uygulamaları (Good Agricultural Practices - GAP) ile üretimi yapılan gıda ürünlerinde veya yemlerde yasal olan pestisit kalıntı miktarları limitleri vardır. Bu limitleri, Dünya Sağlık Örgütü (WHO) ve Birleşmiş Milletler Gıda ve Tarım Örgütü (FAO), ABD Çevre Koruma Ajansı (EPA), AB Komisyonu, Kodeks Alimentarius Komisyonu (CAC) gibi kurumlar belirlemekte ve yasalaştırarak uygulamada bu limitlerin temel alınmasını sağlamaktadırlar. Son yıllarda gıda ürünlerinde ve yemlerde pestisit kalıntı düzeylerinin araştırılması büyük önem kazanmıştır. Pestisit kalıntı düzeylerini belirlemek için yapılan analizler hem bakanlıkların laboratuvarlarında hem de özel laboratuvarlarda yapılmaktadır (Altıkat vd. 2009).

Pestisitlerin uygulanmaması halinde, yaklaşık %65 civarında ürün kaybı olacağı tahmin edilmektedir. Dolayısıyla, kimyasal mücadele tarımsal üretimde olmazsa olmaz bir yere sahiptir. Ancak üreticilerin tarımsal mücadele yaparken uzman önerilerini dikkate alması gerekir. Üreticinin tarımsal mücadele konusunda bilinçli olması yaşamsal öneme sahiptir. Çünkü pestisitlerin bilinçli ve yerinde kullanılması, hedef hastalık etmeni, zararlı böcek veya yabancı otların yok edilmesini sağlarken bir yandan da çevreye ve insana zararı en aza inmiş olur, belirtilen kurallara uyulmadığında ise kalıntıya sebep olup insan sağlığı ve çevre başta olmak üzere birçok olumsuzluğu beraberinde getirmektedir. Yüksek dozda ilaç kalıntısı barındıran gıdaların tüketilmesiyle insanlar akut ya da kronik zehirlenmeye maruz kalabilmektedir.

Pestisitlerin tarımda kullanımı mecburiyetinin yanında, meydana getirdiği zehirlenmeler ve diğer akut ve kronik toksik etkiler nedeniyle, pestisit kalıntıları için bir tolerans değeri belirlenmiştir. (Peker 2012).

Tarımsal ürünler hasat edildikten sonra doğrudan ya da gıda işleme tesislerine taşınıp, çeşitli işlemlerden geçirildikten sonra yurt içi ve yurt dışı pazara sunulmaktadır. Üretim alanlarında zirai ilaçların kontrolsüz ve bilinçsiz bir şekilde uygulanması ve tarımsal ürünlerin programa uyulmadan zamanından önce hasat edilmesi pestisit kalıntı miktarlarının yüksek olmasına sebep olmaktadır. Yüksek pestisit kalıntıları ihracatta büyük sorun teşkil etmektedir. Yasal olarak izin verilen maksimum kalıntı miktarlarını aşan düzeyde pestisit bulunduran ürünler ülkeler tarafından kabul görmemekte ve birçok ürün alındığı ülkeye geri gönderilmektedir. Bu durum hem üreticiye hem ürünü alan ve işleyen firmalara maddi sıkıntılar yaratarak ihracatta büyük oranda zarar vermektedir. Ülkemizde de bilinçsizce uygulanan zirai ilaçlardan dolayı ihracatta büyük problemler çıkmaktadır (Aslansoy 2012).

AB Hızlı Alarm Sistemi (Rapid Alert System-RASFF) ile AB'ye gönderilen gıdalarda kalıntı yönünden problem bulunmayan ürünlerin hangi ülkeden gönderildiklerine bakıldığında; Türkiye 125 ülke arasından uygun bulunmayan parti sayısı açısından Çin'in ardından 2. sırada yer almıştır. AB ülkelerinin tüketime sunulacak gıdalar hususunda hassasiyet gösterdikleri ve sıkı denetimler yapıldığı bilinmektedir. Türkiye'de birçok ürü dışardan ithal etmektedir. Bu yüzden, ülkemizde gıda güvenliğinin sağlanması üzerinde ciddiyle durulması gereken husulardandır (Ersoy vd. 2011).

Son yıllarda, bu şekilde görülen pestisit zararlarını minimum düzeye indirgemeyi amaçlayan çalışmalarda büyük gelişmeler kaydedilmiştir ve bu çalışmaların sonucunda oldukça gelişmiş çoklu kalıntı (multiresidue) analizi metotları ortaya çıkmış ve günümüzde kullanılmaya devam edilmektedir. Zirai ürünlerde yapılan bu tür çoklu kalıntı analizlerinde aynı anda 100'den fazla pestisite ait kalıntı düzeyi belirlenebilmektedir. Sıvı-sıvı partiyon, sıvı- katı adsorbsiyon, solvent ile ekstraksiyon gibi klasik pestisit analiz yöntemleri hala çoğunlukla kullanılmakla beraber, çoklu kalıntı analizleri daha seçici ekstraksiyon metotlarını içermesinden dolayı son yıllarda kullanımı artmıştır. Bu metotlar uygulanabilirliğinin ve seçiciliğinin iyi olması kadar doğruluğu ve kesinliğinin oldukça fazla olması nedeniyle de tercih edilmektedir. Bu yöntemlerle yapılan analizlerde analiz hızı ve otomasyon derecesi artmakta, analitik ve zararlı solvent tüketimi azalmaktadır (Yu vd. 1997).

Meyve ve sebzelerde çeşitli yapılarıdaki yüksek sayıda pestisit değişik matrislerde incelenmesine imkan veren hızlı, kolay, ucuz, etkili, sağlam ve güvenli ekstraksiyon metodu olarak tanımlanan "QuEChERS" (Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged, Safe) yönteminde tek çeşit çözgenle hem polar hem de apolar özellikli pestisitlerin ekstraksiyonu gerçekleştirilmekte, aynı zamanda ekstra bir konsantre etme işlemine gerek duyulmaksızın, hem GC/MS hem de Sıvı kromatografisi kütle spektrometresi (LC/MS-MS) ile analiz yapılabilmektedir. Geleneksel olarak kullanılan pestisit analiz metotlarının birçoğuna kıyasla QuEChERS metodunun olumlu yanları oldukça fazladır. İç standart kullanımıyla birlikte gıda ürünlerinin su içeriklerinden dolayı ortaya çıkacak hacimsel anlamda oluşacak hataların önüne geçilerek, kesinliği

yüksek sonuçlar saptanmıştır. Analiz süresi kısadır ve birden fazla numune ile aynı anda çalışılabilmektedir. QuEChERS metodunda atık oluşumu ve çözgen tüketimi oldukça azdır ve işgücü maliyeti düşüktür. Sınırlı alan ve ekipmanla ekstraksiyon yapılabilmektedir (Anastassiades vd. 2003).

Hıyar, türk kahvaltısı ve salatalarda vazgeçilmez bir besindir ve çiğ olarak tüketilmektedir. Ancak hıyarların yetiştirme sürecinde maruz kaldıkları çeşitli hastalıklar ile böcek saldırılarından korunabilmesi ve ürün kalitesinde artışın yakalanabilmesi için, yetiştirilme süresi boyunca hıyarlar üzerinde çeşitli pestisit uygulamaları yapılmaktadır. Bunlar içinde yaygın kullanılan pestisitlerden olan Metalaxyl ve Acetamiprid uygulamalarının sonucunda, hıyarda kalan belirli miktardaki pestisit kalıntısını gidermek ve daha güvenilir bir ürün tüketebilmek için en çok kullanılan yöntem yıkamadır. Fakat sadece su ile yıkama, pestisit kalıntılarının uzaklaştırılmasında etkinlik sağlayamamaktadır. Bu nedenle yıkama sırasında, pestisit giderme etkileri çeşitli faktörlere bağlı olarak değişebilen farklı çözücüler kullanılabilmektedir. Bu durum göz önünde bulundurarak yapılan bu çalışma ile hıyar yetiştiriciliğinde yaygın olarak tercih edilen pestisitlere ait kalıntıların giderilmesinde, farklı biyokimyasal özelliklere sahip ve ev ortamında dahi kolaylıkla bulunabilen kimyasalların (klordioksit) yanında, özellikle kimyasal olmayan ve mutfakta yiyecek hazırlamada yararlanılan besin niteliğindeki maddelerin (karbonat, sirke) kullanılması ile oluşturulan çözeltilerin pestisit kalıntı giderimindeki etkinliklerinin belirlenmesine odaklanılmıştır.

2. KAYNAK TARAMASI

2.1. Pestisit Kullanımının Tarihçesi

İnsanoğlu, özellikle yerleşik hayat sonrası, bulunduğu bölgede yetiştirdiği ürünlere daha bağımlı hale gelmiş ve bundan dolayı her türlü zararlıdan kaynaklanan kayıplardan daha fazla etkilenmiştir. Bu kayıplar o zamanın kayıtlarına da geçmiştir. Örnek verecek olursak, M.Ö. 650 yılına ait bir Asur tabletinde tahıl başaklarında zararlı bir püştülden söz edilmektedir. Tarih boyunca açlık ve kıtlık felaketlerine neden olan etmenlerden biri de böcek ve çekirge istilalarıdır. Yine kutsal kitaplarda bahsedilen olaylardan biri de gökyüzünün çekirgelerle kaplanması olayıdır. Tarihte ilk pestisit Mezopotamya’da kullanılan kükürt tozu olarak bilinmektedir. 15. yüzyılda üretimde her türlü zararlının öldürülmesinde kurşun, arsenik ve civa gibi toksik etkili kimyasallar kullanılmıştır. Daha ilerleyen yıllarda tütünden nikotin sülfat üretilerek insektisit olarak kullanılmıştır. 19. yüzyıla gelindiğinde iki doğal pestisit olan, biri bitki köklerinden elde edilen rotenon diğeri de krizantemden elde edilen pire otu kullanılmaya başlanmıştır. Zirai mücadelede 1921 senesinde uçakla ilaçlama yapılmaya başlanmıştır. 1932 yılında fumigant olarak metil bromit kullanılmaya başlanmıştır (Altıkat vd. 2009). İkinci Dünya Savaşı’na kadar, çeşitli zararlılardan bitkileri korumak için doğal kaynaklı, organik ve inorganik maddeler kullanılmıştır. Savaştan sonra ise sentetik pestisitlerin devreye girmesiyle, bu maddeler daha yoğun bir şekilde kullanılmaya başlanmıştır. 1874’te ilk sentetik organik klorlu insektisit olan DDT (Dichloro Diphenyl Trichlorethane) sentezleşmiş ve 1939’da insektisit özelliği Paul Müller tarafından bulunmuştur. 1938’de, Bernard Shrader tarafından ilk organik fosforlu bileşik olan TEPP (Tetra EthylPyro Phosphate), keşfedilmiştir. Yine 1938 yılında ilk mikrobiyal insektisit kabul edilen *Bacillus thuringiensis* kullanılmaya başlanmıştır. İlk ditiyokarbamat fungusiti olan Heuberger ve Manns tarafından 1943’de, ilk herbisit olan amonyum sulfamat Dupont tarafından 1945’de, ilk karbamat insektisit olan isolan, dimeton, piramat ve pirolan 1951 yılında ilk sentetik piretroid olan Allethrin ise, Sumitoma tarafından 1949 yılında sentezlenmiş ve bitki koruma ürünü olarak piyasaya sunulmuştur. Kimya biliminin gelişmesiyle beraber artık her yıl daha geniş ve kuvvetli etkilere sahip yeni tür bileşikler keşfedilmiştir. DDT’nin kullanımı 1973 yılında tamamen yasaklanmıştır. EPA’da 1978 yılında yasaklanmış ve kullanımı kısıtlandırılmış kimyasallar ile ilgili ilk kez bir liste yayımlamıştır. Bu konu ile ilgili ikinci liste de 1985 yılında yayımlamıştır (Rasolonjatovo 2015).

Pestisitlerle ilgili ilk ciddi boyuttaki eleştiri 1962’de Rachel Carson’un yayınladığı Silent Spring adlı kitabıyla ortaya çıkmıştır. Bu kitapta klorlu hidrokarbonlar ve DDT’nin ekosistemde kalıcılığı, insan ve hayvanların vücutlarında birikimini, hedef olmayan canlılar üzerindeki toksik etkilerini, insan sağlığı ve ekoloji üzerindeki olumsuz etkilerinden bahsetmiştir. Carson’un bu kitabında özellikle DDT, dieldrin ve aldrin etkileri vurgulanmaktadır. Özellikle 1970 yılından sonra başlayan çevre koruma hareketlerinden sonra, tüm dünyada kimyasal kullanımı sıkı denetimlerle kontrol edilmeye başlanmıştır. Bunun yanında mevcut etken maddelerin güvenilirlik testleri yeniden yapılmaktadır. Yapılan değerlendirmeler neticesinde bazı pestisitlerin belli ülkelerde üretim ve tüketiminin yasaklandığı, kısıtlandığı veya kontrollü bir şekilde kullanımının yapıldığı bilinen bir gerçektir. Bu uygulamaların yapılmasının

nedeni; çevrede kalıntı bırakması ve kendilerinin, parçalanma ürünlerinin ve/veya içerdikleri safsızlıkların canlılar üzerinde önemli derecede toksikolojik etkilere sahip olmalarıdır. Tüm dünya ülkelerinde tarım ürünlerinin üretimini artırma çabaları ile beraber, insanların ve çevrenin de korunması amacıyla insanlara, hayvanlara ve çevreye olumsuz etkileri diğer pestisitlere göre daha az olan pestisitlerin kullanılması gerekmektedir. (Kızıl 2016).

2.2. Pestisitlerin Sınıflandırılması

Pestisitler sentetik veya bitkilerden elde edilmektedir. Bir pestisit saf haliyle zararlılara karşı kullanılması uygun değildir. Pestisitler saf haliyle kullanıldıkları zaman etkileri düşük olmakla birlikte, çevreye daha fazla zararlı olmakta ve kullanılmaları da daha zor olmaktadır. Bu nedenle pestisitler saf olarak değil pestisit üretiminde kullanılan aktif maddelerle karıştırılarak kullanılmakta ve buna da formülasyon denilmektedir. Formülasyon; aktif madde ile preparat haline gelmesini sağlayan diğer bileşenlerin kullanıldığı, ticari isim olarak da bilinmektedir. Toksik etkili aktif maddelerin başka yardımcı maddelerle karıştırılması ile insan sağlığı ve doğa açısından daha az zararlı, ekonomik ve güvenilir kullanım sağlanmaktadır (Elmastaş 2018).

Pestisitler; etken madde, dolgu maddesi ve diğer maddeler olmak üzere üç ana unsurdan oluşmaktadır.

Etken madde: Pestisit içinde öldürücü olan ana kısımdır.

Dolgu maddesi: Kimyasal reaksiyona girmeyen, bitkide kimyasal etkileşime uğramayan, formülasyon tipini doğrudan oluşturan etkili maddeyi taşıyan, katı ve sıvı halde olabilen madde, aynı zamanda ikinci unsur olarak ifade edilmektedir.

Diğer maddeler: Pestisit içinde son öge olan bu maddeler kimyasalın dayanıklılığını, etkinliğini artıran, kullanılan bitkilerde olumsuz etkiyi azaltan, maddeler olarak tanımlanmaktadır (Öncüler 2000).

Pestisitler kullanıldıkları zararlılara, etki şekillerine, bileşimindeki etkili madde gruplarına ve formülasyon şekillerine göre de sınıflandırılmaktadır (Tiryaki vd. 2010).

Kullanıldıkları zararlılara göre pestisitler:

İnsektisitler (böcek öldürücüler), akarisitler (kırmızı örümcek öldürücüler), rodentisitler (kemirgen öldürücüler), herbisitler (yabancı ot öldürücüler), afisitler (yaprak biti öldürücüler), fungusitler (mantar öldürücüler), bakterisitler (bakteri öldürücüler), mollusitler (yumuşakça, salyangoz öldürücüler), nematositler (nematot öldürücüler), repellentler (kovucular/kaçırıcılar) bu sınıfta sayılmaktadır.

- Etki şekillerine göre pestisitler:

Bitkilerde; sistemik, yarı sistemik ve sistemik olmayanlar, zararlılarda ise; mide zehiri, temas zehiri, solunum zehiri bu sınıfta sayılmaktadır.

- Bileşimindeki etkili madde grubuna göre pestisitler:

Klorlanmış Hidrokarbonlar, Organik Fosforlar, Piretroit İnsektisitler ve Karbamatlı İnsektisitler bu sınıfta sayılmaktadır.

- Formülasyon şekillerine göre pestisitler:

Toz ilaçlar, kuru tohum ilaçları, suda çözünen tozlar, ıslanabilir toz ilaçlar, solüsyonlar veya sulu çözelti, konsantre ilaçlar, yazlık ve kışlık yağlar, aerosoller, zehirli yemler, granüller kapsül şekli verilmiş formülasyonlar, yağ konsantreleri, akıcı konsantreler, gübre karışımlar, Ultra Low Volume (ULV) ilaçlamaya uygun olan formülasyonlar olarak sayılmaktadır (Tiryaki vd. 2010).

2.2.1. Pestisitlerin hedef alınan organizmaya göre sınıflandırılması

2.2.1.1. İnsektisitler: Tarım zararlısı böceklerin öldürülmesinde ve kontrol altına alınmasında kullanılmaktadır. Etki ettikleri canlılar ise; kırmızı örümcek, sirke sineği, iç kurdu, beyaz sinek, yaprak biti, trips, güve v.b. canlılardır. İnsektisit olarak kullanılan bazı pestisitler; Acetamiprid, Chlorpyrifos, Dieldrin, Heptenophos, İmidacloprid, Malathion, Pirimicarb sayılabilir (Kızıl 2016).

2.2.1.2. Herbisitler: Kimyasal yabancı ot ve yosun öldürücülerdir, yoğun ve sıklıkla makinalı tarımın yapıldığı tarla ve bahçe tarımı yapılan yerlerde yabancı ot kontrolünü sağlamak için mekanik yöntemlerin yerini almaktadır. Herbisitler çapalama, elle çekme ve toprağı işlemeden daha ucuz ve etkili zararlı ot kontrolü yapmaktadır. Yaygın olarak herbisitler çiftliklerden uzakta, örneğin; yol kenarları, sulama kanalları, demiryolu bentleri gibi alanlarda da kullanılmaktadır. Ancak herbisitler yararlarının yanı sıra olağan bitki büyümesinin bozulması veya durmasına da sebep olabilirler. Pestisit kültür bitkisine verdiği zarar kimyasalın etkisine maruz kalma derecesine bağlıdır, hatta bitkinin ölümüne bile neden olabilmektedir. Hassasiyetin aralığı bitkinin seçicilik göstergesidir. Başka bir ifadeyle, uygulanan herbisitler bütün bitkilere etki etmemektedir. Herbisit olarak kullanılan bazı pestisitler; Ethofumesate, Metribuzin, Triasulfuron, Trifluralin olarak sayılabilir (Ware 1994).

2.2.1.3. Fungisitler: Tarım zararlısı mantarların öldürülmesi ve kontrol altına alınması için kullanılırlar. Bunlar; su mantarları, bitkisel hastalık mantarları ve diğer mantarlardır. Fungisit olarak kullanılan pestisitler ise temel iki sınıfta sınıflandırılırlar:

Koruyucu Fungisitler; Bakırlılar, Kalaylılar, Kükürtlüler, Dithiokarbomatlar, Ftalimitler ve Nitro bileşiklerdir.

Sistemik Fungisitler; Anilidler, Benzimidazoller, Morfolinler, Piperazinler, Pirimidler ve Triazollerdir.

Koruyucu Fungisitler ve Sistemik Fungisitler olarak kullanılan bazı pestisitler şunlardır; Azoxystrobin, Boscalid, Difenconazole, Trifloxystrobin, Metalaxyl ve Tebuconazole'dir (Burak 2019).

2.2.1.4. Akarisitler: Akarların kontrol edilmesinde ve öldürülmesinde kullanılırlar. Keneler, halı böcekleri, toz böcekleri gibi canlılar akarlar olarak bilinmektedir. Akarisit olarak kullanılan pestisit grubu; Dinitrofenol ve esterleri, Amin ve hidrozin türevleri, Halojen ve oksijenler, Kükürt bileşikler ve Organik kalaylılar gösterilebilir. Akarisit olarak kullanılan bazı pestisitler Azoxystrobin, Malathion'dur (Kızıl 2016).

2.2.1.5. Rodentisitler: Kemirgen türü canlıların öldürülmesi ve kontrol altına alınmasında kullanılır. Rodentisit olarak kullanılan pestisit grubu; Koumatetralil, Koumaklor ve Difenakoum gösterilebilir (Burak 2019).

2.2.1.6. Pisisitler: Tarımsal üretime zarar veren balıkların kontrol altına alınmasında kullanılırlar (Burak 2019).

2.2.1.7. Avisitler: Tarım mahsullerine zarar veren kuşların öldürülmesinde ve kontrol altına alınmasında kullanılırlar (Burak 2019).

2.2.1.8. Mollusitler: Yumuşakçaların öldürülmesinde ve kontrol altına alınmasında kullanılırlar. Mollusit olarak kullanılan pestisit grubu; Metaldehit gösterilebilir. Örnek olarak Thiodicarb, Methiocarb sayılabilir (Burak 2019).

2.2.1.9. Nematositler: Nematodların, topraktaki segmentsiz kurtların öldürülmesi ve kontrol altına alınması için kullanılırlar. Nematosit olarak kullanılan pestisit grubu ise; Dazomet, 1,3 Dikloropropen, Etoprofos, Fenamifos, Isazofos ve Metham-Sodium gösterilebilir. Nematosit olarak kullanılan pestisitlere örnek olarak; Cadusafos, Ethoprophos verilebilir (Burak 2019).

2.2.2. Pestisitlerin etki şekillerine göre sınıflandırılması (Burak, 2019).

Mide Zehirleri: Mide zehirlerinin etki edebilmeleri için zararlılar tarafından yenmesi gereklidir.

Kontakt (Temas) Zehirler: Etkili olabilmeleri için zararlı ile fiziksel temas olması gerekir. Kontakt herbisitler sadece uygulanan bitkileri öldürürler. Kontakt insektisitler ise uygulandıklarında doğrudan zararlıyı öldürebilir ya da zararlı, uygulanan yüzeye temas ettiğinde ölebilir.

Solunum Zehirleri (Fumigandlar): Fumigandlar ilk uygulandıklarında sıvı olup gaza dönüşen zehirlerdir.

Sistemik Zehirler: Sistemik pestisitler bitki ya da hayvanlara uygulanır ve uygulama yerinden etkili olacağı yere gider. Örneğin; nematositler yapraklara uygulanır ve solucanların öldürüleceği bitki köklerine taşınır

2.2.3. Pestisitlerin zararlının biyolojik dönemine göre sınıflandırılması (Öztürk 1990).

Yumurtaları öldürenler (Ovisitler), Larvaları öldürenler (Larvisitler), erginleri öldürenler, hem yumurtaları hem de larvaları öldürenler (Ovalarvisitler) olarak sınıflandırılır.

2.2.4. Pestisitlerin kullanım yerleri

Pestisitler yalnızca tarımsal üretimde değil bireylerin kullanımı içinde satışa sunulmaktadır. Başlıca kullanım alanları (Çetinkaya 2020);

- ✓ Tarımsal üretim
- ✓ Balık yetiştiriciliği
- ✓ Tütsüleme ve kereste korumacılığı
- ✓ İnşaat
- ✓ Deniz böcek kontrolü
- ✓ Bahçecilik, ormancılık
- ✓ Hayvancılık
- ✓ Gıda saklanması
- ✓ Endüstriyel böcek kontrolü
- ✓ Sucul böcek kontrolü
- ✓ Beşeri ilaç olarak kullanılmaktadır.

2.2.5. İdeal pestisit nasıl olmalı?

- Pestisit, sadece hedef canlıya özel olarak toksik olmalı,
- Patlayıcı ve yanıcı olmamalı,
- Kolayca uygulanabilmelidir,
- Ucuz olmalıdır,
- Korozyif ve boyayıcı olmamalıdır,
- Suyla seyreltilebilen formülasyonlar tercih edilmelidir,
- İnsanlara temas halinde zarar vermemelidir,
- Öncelik sırası uygulanmalı, önce larvasit katı-sıvı formlar kullanılmalı, en son seçenek olarak sıvı formlar uygulanmalıdır.
- İnsan sağlığı yönünden gaz, sis ve buhar formlar asla kullanılmamalıdır,
- Pestisitler faydalı organizmalara zararlı olmamalıdır,
- Uygulamalar yapılmadan hava sıcaklığı, rüzgar gibi birçok değişken göz önünde bulundurularak yapılmalıdır,

Uygulamayı yapanlar için koruyucu kıyafet ve ekipman (maske, gözlük, eldiven, çizme, şapka vb.) alınmalı, ekipmanı bulunmayan kişilere kesinlikle izin verilmemelidir (Babayiğit ve Çetin 2014).

2.2.6. Pestisit kullanmanın yararları

- Kimyasal mücadelede güçlü etkinliğe sahiptir,
- Ekonomiktir,
- Hızlı sonuç verir,
- Toksin salgılayan organizmalardan da ürünleri korumaktadır,
- Tarımsal üretim miktarı ve ürün kalitesi pestisit kullanımı sayesinde artmıştır.

2.2.7. Pestisit kullanımının zararları

Bilinçsiz ve aşırı kullanımla beraber artan pestisit tüketimi insan sağlığı ve çevre kirlenmesi yönünden çeşitli problemlerin ortaya çıkmasına neden olmuştur (Burak 2019). Bu sorunlardan bazıları;

- Pestisit parçalanma ürünlerinden bazıları pestisit kendisinden çok daha toksik ve kalıcıdır,
- Buharlaştıran pestisitler soluduğumuz havayı kirletmektedir,
- Pestisitler kanser, sinir sistemi hasarları ve doğum anormallikleri gibi uzun sürede oluşan yan etkilere sebep olurlar,
- Kullanılan ilaca ve uygulama şartlarına bağlı olarak, çevre kirliliğine sebep olmaktadır,
- Pestisitler ve yan ürünleri toksik maddeleri içerirler,
- Aşırı kullanım sonucu organizmalarda kimyasala karşı direnç oluşmakta, ilaç uygulamasından istenilen sonuç alınamamaktadır,
- Hedef olan ve olmayan zararlıların yanında faydalı organizmaları da yok ederek yeni istilalar/salgınlar oluşturmaktadır,
- Kullanılan bazı kimyasalların biyolojik olarak ayrışabilmekte ve ortaya çıkan ayrışma ürünü çevrede bozulmaya uğramadan kalabilmektedir,
- Pestisitler doğrudan ve dolaylı olmak üzere canlıları etkileyebilirler. Doğrudan etki deri ve solunum yolu ile olurken dolaylı etkileşim ise pestisit bulaşmış olan besin maddelerinin tüketilmesiyle oluşur,
- Ayrıca pestisitler toprakta bulunan organizmaları da etkilemektedirler,
- Pestisitlerin solunum, deri ya da sindirim yoluyla alınması insanlarda zehirlenmelere yol açabilir,
- Zehirlenmeler kronik (uzun süre birikim) ya da akut (anlık) olabilir.

Bazı pestisitlerin sağlık üzerine etkilerine göre sınıflandırılması Çizelge 2.1’de verilmiştir.

Çizelge 2.1. Pestisitlerin sağlık üzerine etkilerine göre sınıflandırılması (Ayaz ve Yurttagül 2012)

Sağlık Üzerine Etki	Pestisit
Karsinojen	Aldrin, Benomil, Captofol, Captan, Carbofuran, Clorotalonil, 2,4-D, Lindan, Tiram, Trifluralin,
Teratojen	Aldrin, Benomil, Captofol, Captan, 2,4-D, Dinoseb, Diquat, Lindan, Maneb, MCPA, Paraquat, Propachlor, Tiram, Zineb
Mutajen	Aldicarb, Aldrin, Aldrazin, Benomil, Captofol, Carbofuran, Clorfenvinfos, Cyanizin, Diclofluanid, Dimethoate, Disulfaton, Paraquat, Simazine, Tiram
Alerjen	Benomil, Captofol, Captan, Clorotalonil, Lindan, Maneb, Paraquat, Propachlor, Tiram, Zineb

2.3. Pestisit Kalıntıları

Pestisit kullanımı sonrası, zirai ürün veya hayvan yeminde kalan herhangi bir pestisit dönüşüm ürünü, metaboliti ve toksik olabilen safsızlıklara, pestisit kalıntısı denir. Kalıntı “ppm” yani mg/kg olarak tespit edilir. Toksik kalıntı, ilacın etken maddesi ile parçalanma bileşenlerini kapsamaktadır (Tatlı 2006).

Pestisitlerin içerikleri ve ne kadar tehlikeli olduklarının bilinmesi için pek çok yeni kavram ortaya çıkmıştır. Bu kavramlar aşağıda açıklanmıştır. Bu kavramların anlaşılabilmesi belirtilen spesifik kimyasalların tehlikelerinin değerlendirilebilmesini sağlamaktadır.

2.3.1. Aktif bileşen

Pestisitler birçok farklı kimyasaldan biraraya gelen karışımlardır. Bu karışımda ana hedefi yerine getiren kimyasal maddeye aktif bileşen denir. Aktif bileşen böceklerle karşı toksik etki göstermesiyle beraber hedef olmayan canlılara karşı da tehlike oluşturur. Pestisit karışımını oluşturan diğer maddeler çoğunlukla reaksiyona girmezler bu yüzden uygulama esnasında aktif bileşenin ulaşımını kolaylaştırmaktadır. Pestisit içerisinde bulunan bütün bileşenlerin en küçük oranını aktif bileşen oluşturmaktadır. Şekerli su ve borik asitten yapılan ve birçok haşerenin yok edilmesinde kullanılan böcek yemi içerisinde, borik asidin aktif bileşen oranı %1’den daha düşüktür. Geriye kalan % 99’luk bölümü de hedef böcek için taşıyıcıdır. Şekerli su hedef canlıyı öldüremez ancak çok az oranda aktif bileşenin taşınmasına yardımcı olmaktadır (Cook vd. 1993).

2.3.2. Toksisite

Toksisiteyle ilgili pek çok tanımlanan kavram vardır. Bu kavramlar hedef böceklerle veya insanlar ile hedef olmayan hayvanlara uygulanabilir. Bu kavramlar belirli hayvanların pestisite belirlenen bir süre zarfında maruz kalmasının ardından hayvanda oluşan toksisite içindir. LD50 ve LC50 toksisite ölçümünde kullanılan kavramların en yaygın olanlarıdır (Cook vd. 1993).

Ortalama Öldürücü Doz (LD50): LD50 test edilen hayvanların yarısını öldüren pestisit dozu demektir. LD50 belirli bir zaman içinde belirli bir hayvan türü için kullanılan kimyasaldan etkilenen nüfusun yarısının ölmesi için vücutta bulunması gereken miktardır. Hayvanlarda pestisitlerin LD50 dozlarının ölçülebilmesi için her hayvan için toksisitenin göreceli derecelerini vermektedir. LD50’ler için ölçü standardı olarak en çok kullanılan hayvan sıçandır ancak su piresi, alabalık ve ay balığı gibi diğer hayvanlarda bazen kullanılmaktadır. Hayvanlar için hesaplanan LD50 değerleri 70 (insanların ortalama kilosu) ile çarpılarak insanlar için LD50 değerleri hakkında fikir yürütülmektedir. Burada, insanların hayvanlarla aynı maddelere karşı aynı duyarlılıkta oldukları kabul edilmektedir (Cook vd. 1993).

Ortalama Öldürücü Derişim (LC50): LC50 teste alınan hayvanlarda etkilenen hayvan nüfusunun yarısını öldürecek olan madde miktarıdır. Bu öldürücü derişim su veya havada bulunabilmektedir. Ay balığı gibi balıklar çoğunlukla LC50'lerin testleri için yaygın bir şekilde kullanılan hayvanlardandır (Cook vd. 1993).

Formülasyon: Pestisitler farklı fiziksel şekil (Suda dağılılabilen tanecikler, aerosoller, çözeltiler, tozlar, katı yemler ya da sıvı yemler) veya formülasyonda bulunabilirler. Formülasyonların yapıları bitki yüzeyindeki ya da topraktaki çöküntüyü etkilerler. Bitki tarafından alınımını ya da toprağın üst yüzeyine doğru hareketi etkileyebilirler (Burak 2019).

Yarılanma Ömrü: Kullanılan pestisitın yarılanma ömrü o maddenin derişiminin yarısının bozunması için geçen zamandır. Bu süre sonunda da kimyasallar aynı bozulma hız sabiti ile bozunmaya devam etmektedirler (Burak 2019).

Başka bir tanımı da kullanılan pestisitın yarısının tümüyle parçalanması ve karbondioksit olarak gaz hale geçmesi için gerekli zamandır. Yeraltı suyu ve toprak altında yarılanma süresi daha yüksektir. Bundan dolayı pestisitler bozunmadan toprakta ve suda daha derinlere ulaşabilir ve kalıcılıkları artar. T1/2 değerinin uzun olması demek o maddenin doğada daha uzun süre kalması anlamına gelir. Maddenin yarılanma ömrü, toprağın sıcaklığı, nemi, pH'sı, mevcut oksijen ve mikrobiyal nüfus gibi birçok değişkenlerle birlikte değişmesine neden olabilmektedir (Rao vd. 1998).

Etkili Doz

Hedef canlının öldürülmesinde gerekli olan pestisit miktarıdır. Pestisit kullanımı etkili dozdan daha az miktarda olursa hedef canlı yok edilemez. Bu durumda kimyasalın bir faydası olmayacak ve istenen sonuçlar elde edilemeyecektir. Yine etkili dozdan fazla miktarlarda kullanmakta hedef canlılığının ölümünü daha iyi gerçekleştirecek demek değildir. Tam tersine kullanılan yüksek doz, daha fazla hedef olmayan canlının yok olmasına, doğanın daha çok kirlenmesine ve uygulama için daha fazla para harcanmasına neden olmaktadır (Cook vd. 1993).

Maksimum Kalıntı Limitleri (Maximum Residue Limits: MRL)

Maksimum kalıntı limiti; bitkisel ve hayvansal ürünlerde yasal olarak bulunmasına izin verilen pestisit kalıntılarının (mg/kg) miktarıdır. Başka bir tanım olarak bir bireyin vücut ağırlığı düşünülerek yaşadığı süre zarfında gıdalarla günlük olarak alabileceği kalıntı miktarı ölçüsüdür. Her ülkenin hazırladığı ürünlerde bulunmasına izin verilen MRL listesi bulunmaktadır. Uluslararası boyuttaki ticarete aksiliklerin yaşanmaması için uluslararası alanda geçerlilik kazanmış MRL listelerinin önemi gün geçtikçe daha da artmaktadır. Bu konuda Avrupa Birliği (AB) ve FAO kodeks limitleri uluslararası anlamda çok önemlidir. Ülkemizde pestisit kalıntı limitleri, Tarım ve Köyişleri Bakanlığı (TKB) tarafından belirlenmekte ve Türk Gıda Kodeksinde yayınlanmaktadır (Arslansoy 2012).

2.3.3. Pestisitlerin zararlarını azaltmak için alınması gereken önlemler

- Her pestisit için LD50 dozu bilinmelidir,
- İlaçlama aralığı yeterli uzunlukta olmalıdır,
- Kalıcı organik kirliliğe sebep olan pestisitler yasaklanmalıdır,
- Gıdaların işleme sürecinde yıkama, soyma, haşlama gibi pestisit azaltıcı işlemler yapılmalıdır,
- İlaçlama rüzgarsız güneşli günlerde yapılmalıdır,
- İlaçlamada kullanılan aletler sonrasında ortadan kaldırılmalıdır,
- Fazla doz ve tekrarlı uygulamalardan kaçınılmalıdır,
- Çevre ve insan sağlığı için daha az toksik pestisitler kullanılmalıdır,
- Uygulamayı eğitimli kişiler yapmalı, maske, gözlük gibi koruyucu ekipmanlar kullanılmalıdır (Arslansoy 2012).

2.3.4. Pestisitlerin toksikolojik sınıflandırılması

Pestisitler hedef canlılara farklı şekillerde etki etmektedir. Etki mekanizması karmaşık olmakla beraber, hedef organizmada oluşturduğu toksik etki biyokimyasal proses neticesinde ortaya çıkmaktadır. Pestisitler canlıda iki tip toksik etki oluşturmaktadır.

- Akut etki; tek bir dozda alındığında kısa süre sonra belirtileri ortaya çıkan etki,
- Kronik etki; uzun bir zaman aralığında, tekrarlı alımlarda ortaya çıkan toksisite olarak ifade edilmektedir (Yıldız vd. 2014).

Çizelge 2.2. Pestisitlerin toksikoloji açıdan sınıflandırılması (Yıldız vd. 2014)

Zehirlilik Sınıfı	Sıvı İlaçlar LD50 (mg/kg)		Katı İlaçlar LD50 (mg/kg)	
	Ağız yoluyla	Deri yoluyla	Ağız yoluyla	Deri yoluyla
Çok zehirli	<20	<40	<5	<10
Zehirli	20-200	40-400	5-50	10-100
Orta dereceli	200-2000	400-4000	50-500	100-1000
Az zehirli	>2000	>4000	>500	>1000

2.3.5. Pestisitlerin yayılımı

Pestisitler farklı yollarla farklı zamanlarda değişiklik göstererek yayılım gösterebilir. Bu yayılım yolları; hava, su, yiyecek ve topraktır.

Hava yolu

Kimyasallar havaya püskürtme ve sis gibi yöntemlerle karışabilir. Hava sıcaklığına, parçacık boyutuna ve buna benzer unsurlara bağlı olarak bir alanda kalabilir ya da yayılım gösterebilirler. Pestisitlerin hava yolu ile uygulama yapılırken çok dikkatli olmak gerekir. Pestisitler havadaki partiküllere tutunarak çok uzaklara taşınabilir ve bu bilinmeyen tehlikeler açığa çıkarabilir (Bulut 2019).

Su yolu

Kimyasallar topraktan sızarak su kütlelerinde varlık gösterebilirler. Bazı pestisitler su yayılımını yağmur ve kar yoluyla toprağa sızarak yapabilirler. Pestisit kullanımı bu yüzden denetim altına alınmalı, yer altı suları sürekli olarak kontrol altında tutulmalıdır. Yer altı su kütlelerinden çok yeryüzündeki su kütlelerine daha fazla dikkat edilmelidir. Evlerde ve tarımsal amaçlı kullanılan gübrelerin yağmur suyuyla karışımı yağmur suyu oluklarından kolaylıkla yer altı sularına karışabileceği de unutulmamalıdır. Kuyu suları ile yıkanan pestisitlerle kirlenmiş kapların da bu durumu etkileyeceği unutulmamalıdır (Bulut 2019).

Yiyecekler aracılığı

Pestisitlerin hazırlandığı kapların yiyecekler için kullanımı ve depolanmasının çok tehlikeli olduğu bariz bir şekilde bellidir. Bu nedenden dolayı meydana gelen birçok kirlilik kitlesel etkileşim örnekleri vardır. Dünyanın birçok yerinde pestisit kapları ile yiyeceklerin birlikte taşınmasını engelleyecek yasalar vardır. Sulandırmayla ilgili dikkatsizlikler ve düzenli pestisit kontrolü yapılmaması yüksek oranlarda tehlike arz edebilir ve büyük risklere yol açar. Ayrıca pestisit uygulamasından sonra gerekli süre geçmeden yapılan erken hasatta yüksek oranda tehlike içerebilir (Bulut 2019).

2.4. Pestisitlerin İnsan Vücuduna Giriş Yolları

Genellikle pestisitler insan vücuduna üç şekilde girmektedir.

Ağız Yolu

Ağız yoluyla pestisit alımı genellikle kaza, dikkatsizlik ve pestisit uygulaması sonrası olmaktadır. Pestisit ile temas sonrası ellerin yıkanmadan yiyeceklerin ve içeceklerin ele alınması pestisit ağız yolu ile alımına imkân sağlamaktadır. Ağız yolu ile zehirlenmenin şiddeti en çok etken maddenin özelliğine ve alınan dozun miktarına göre farklılık göstermektedir (Tunçdemir 2016).

Solunum Yolu

Bu yolla pestisitlerin vücuda alınması, sıvı ve toz ilaçların imalatı ya da uygulama yapılan yerde kullanımı sırasında ortama yayılan pestisit buhar ve tozların solunmasıyla gerçekleşmektedir. Pestisitli havanın solunmasıyla vücuda pestisitlerin alınımı buharlaşma özelliği fazla kimyasallarda çok daha fazla olmaktadır (Tunçdemir 2016).

Deri Yolu

Pestisitlerin vücuda girişinin başka bir yoludur. Deri yoluyla etki, pestisit deriden emilme özelliğiyle alakalıdır.

Pestisitlerin deriden emilimini etkileyen bazı faktörler bulunmaktadır. Cilt özellikleri, (yaralar, ıslak cilt, vs), çevre faktörleri (sıcaklık, nem), vücudun bölümleri pestisit özellikleri (pH, fiziksel durumu, konsantrasyonu, kimyasal yapısı) gibi başlıca özellikler emilimi etkilemektedir (Tunçdemir 2016).

Belirli gruplar kadınlar, özellikle hamile kadınlar, gençler, çocuklar, bebekler ve vücut yağ oranı fazla olan kişilerin özellikle cilt aracılığıyla emilim için hassas olduğu tespit edilmiştir (Tunçdemir 2016).

2.5. Dünya’da Pestisit Kullanımı

Ülkelerde kullanılan pestisit türleri coğrafi koşullara ve üretilen ürüne göre, hastalık ve koruma tedbirlerine göre farklılık göstermektedir. 1950 yıllarından sonra teknolojinin hızla gelişmesiyle tarım gelişmiş ve buna bağlı olarak kullanılan tarım ilaçlarında da artış gözlemlenmiştir. Dünya genelinde pestisit kullanımı her yıl yaklaşık olarak 3- 3,5 milyon ton arasındadır. Satış tutarı ise yaklaşık 44 milyar \$’dır (Tunçdemir 2016).

Dünya’da pestisit kullanımının değerlendirildiği Wen Jun Zhang’un çalışmasında; pestisit kullanımı iki döneme ayrılmıştır. 1990-2007 ve 2007-2015 yılları arasında pestisit kullanım açısından çeşitli farklılıklar görülmektedir. İlk dönemde kullanımda bariz bir artış göze çarparken 2007 yılından sonra bir kısım maddelerin kullanımında belirgin bir azalma görülmektedir. Pestisiti en çok kullanan ülkeler sıralamasında 2010-2014 yılları arasında ilk sırada Japonya yer almaktadır. (Zhang 2018).

Dünyada her yıl pestisit pazarında %1 civarında bir büyüme olduğu düşünülmektedir. (Tiryaki vd. 2010). Dünyada ilaç pazarının %89’unu 10 firma kontrol etmektedir. Avrupalı firmalar bu pazarın %50’sini, ABD’li firmalar %25’ini ellerinde tutarken, kalan pazarı Japon, Avustralya ve İsrail firmalarının kontrolü altındadır.

Pestisit pazarının %47,5’ini herbisitler, %29,5’ini insektisitler, %17,5’ini fungusitler, %5,5’ini ise diğer grup pestisitler oluşturmaktadır (Tunçdemir 2016).

Çizelge 2.3. Bazı AB ülkelerinde tüketilen ortalama pestisit miktarları (Tunçdemir 2016)

ÜLKELER	PESTİSİT KULLANIMI (kg/ha)
Hollanda	13.8
Yunanistan	13.5
İtalya	9.3
İrlanda	8
İngiltere	6.4
Portekiz	6
Fransa	5.6
İsveç	4.4
Lüksemburg	4.4

Çizelge 2.3'ün devamı

Almanya	2.6
İspanya	2.3
Danimarka	1.7
Belçika	1.2
Finlandiya	1.2
Avusturya	4

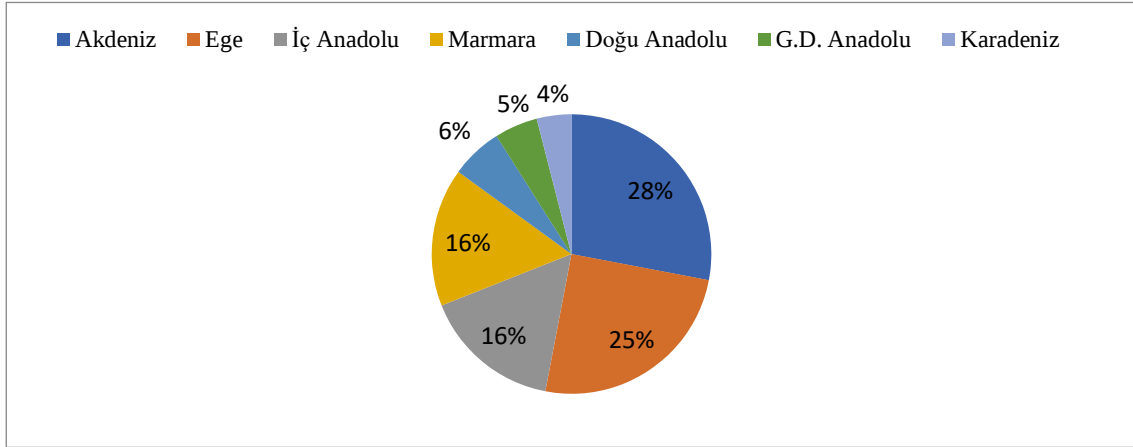
2.6. Türkiye’de Pestisit Kullanımı

Türkiye’de yıllık pestisit tüketimi 33.000 ton dolaylarındadır. Kullanılan pestisitlerin % 47’sini herbisitler (yabancı ot öldürücü), %24’ünü insektisitler (böcek öldürücü) %16’sını fungusitler (mantar öldürücü), %13’ünde diğer gruplardan meydana gelmektedir. Bunların ülkeye maliyeti ise 230-250 milyon dolardır (Delen 2008).

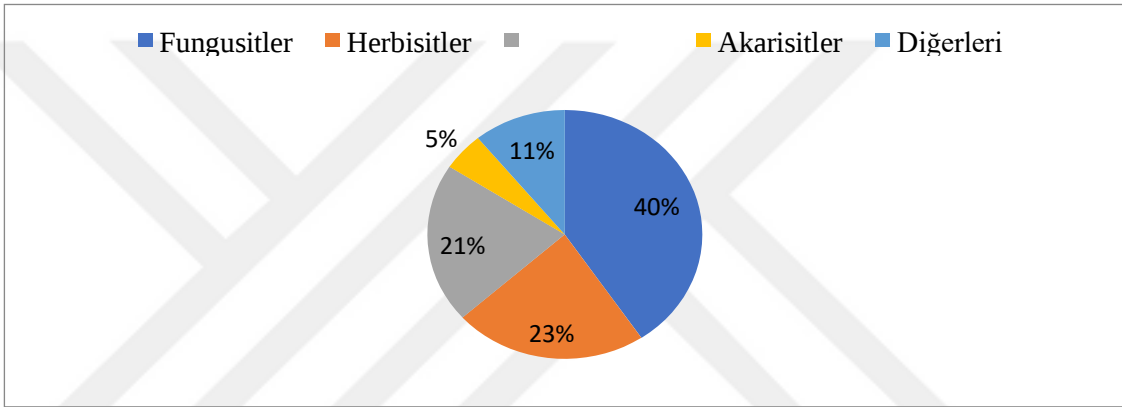
Bu büyümeyi tetikleyen en önemli etkenlerin başında; artan nüfus, tarım alanlarının daralması ve kirliliğe bağlı olarak toprağın verimsizleşmesi, iklim değişiklikleri, pestisitlerin taşınma ile daha geniş alanlara ulaşip etkilemesi, yükselen pazarlar ve gıdaları etkileyen canlılardır. Bu büyümeyi sınırlandıran faktörlerin başında ise, gereksiz kimyasal kullanımının önlenmesine yönelik çalışmalar, riskli kimyasalların yasaklanması ya da sınırlandırılması gelmektedir.

AB’de yasaklanan pestisitlerin sonradan da olsa Türkiye’de de yasaklanması, bu sahadaki olumlu gelişmelerden biridir. Fakat bu yasaklar getirilirken, bu pestisitlere sahip firmalara stoklarını bitirmeleri için 2 yıllık süre tanınmıştır. Ancak verilen bu süreyi kötüye kullanmak isteyenler stok sayılarını artırmakta bu da gelecekte de bazı sorunların ortaya çıkmasına neden olacaktır. AB’ye ihraç edilen ürünler kontrollerden pestisit kalıntısı nedeniyle geri dönecek ve bu ürünler, pazarlardan sofralarımıza gelecektir (Gül 2017).

Tarım ilacı tüketimi açısından Amerika ülkeleri ilk sırada yer alırken, Yeni Zelanda, Malezya, Japonya, Hollanda, İtalya ve Çin ise yüksek pestisit kullanımıyla dikkat çeken diğer ülkeler arasında yer almaktadır. Türkiye’de ise kimyasal tüketiminin 1.3 kg/ha olduğu düşünülmektedir (Burçak 2014).



Şekil 2.1. Türkiye’de coğrafi bölgelere göre tarım ilacı kullanımı (Burak 2019)



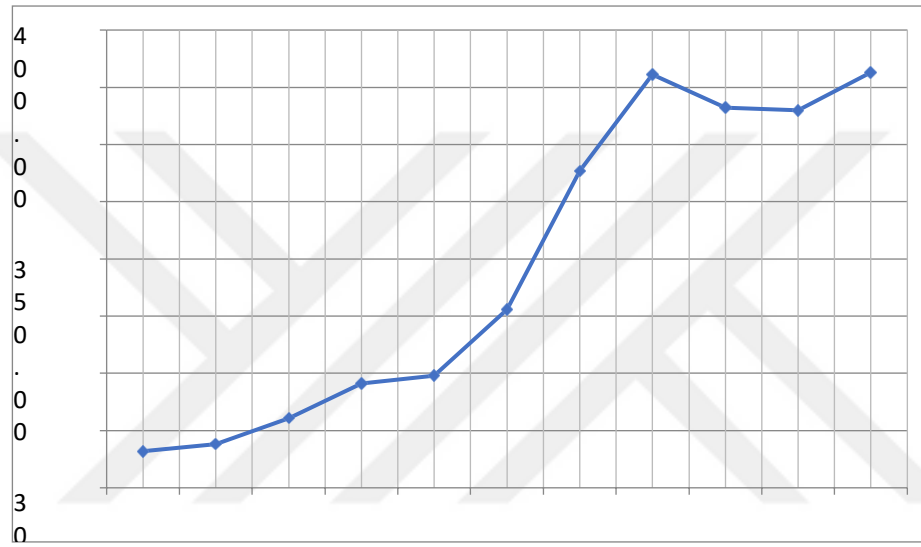
Şekil 2.2. Türkiye’deki pestisitlerin % kullanım payları - 2018 (Burak 2019)

Çizelge 2.4. Türkiye’de yıllara göre tarımsal ilaç kullanımı (Çelikkol 2019)

Yıllar	İnsektisitler	Fungusitler	Herbisitler	Akarasitler	Rodensitler	Diğer	Toplam (ton)
2006	7628	19900	6958	902	3	9987	45378
2007	21046	16707	6669	966	51	3277	48716
2008	9251	16707	6177	737	351	5613	38836
2009	9914	17863	5961	1533	78	2302	37651
2010	7176	1739	7542	1040	147	5344	38555
2011	6120	17546	7407	1062	421	6978	39534
2012	7264	18124	7351	859	247	8766	42611

Çizelge 2.4'ün devamı

2013	7741	16248	7336	858	129	7128	39440
2014	7586	1674	7794	1513	149	6007	39723
2015	8117	15984	7825	1576	197	5327	39026
2016	10425	20485	10025	2025	259	6835	50054
2017	11436	22006	11759	2542	236	6209	54098



Şekil 2.3. Türkiye'de yıllara göre pestisit ithalatı (milyon dolar) (Çelikkol 2019)

2.7. Gıdalarda Pestisit Kalıntılarının Birikimi

Tarım alanlarında, özellikle meyve ve sebze üretilen yerlerde meydana gelen her türlü hastalık ve zararlılara karşı uygulanan pestisitler, depolama sırasında zararlılara karşı uygulanan pestisitler sonucunda gıdalarda belirli miktarlarda kalıntı bırakmaktadır. Ürün üzerinde ve içinde bulunan pestisit kalıntıları, kimyasal yapıları ile veya metabolitleri ile birlikte bulunmaktadır.

Gıda ürünlerinde pestisit kalıcılık durumu pestisit özelliklerine göre değişmektedir. Pestisitlerin uzaklaşma hızı, fiziksel ve kimyasal ortam koşullarına bağlı olarak değişiklik göstermektedir. Buhar basıncı yüksek olan pestisitler, sıcak havalarda yaprak yüzeylerinden kolayca kaybolduğu görülmüştür. Kimyasal bozulmalar bitki yüzeyinde veya içinde olmaktadır. Bozunmanın önemi ve hızı pestisit kimyasal yapısına, kararlılığına ve formülasyonuna bağlı olarak farklılık göstermektedir. Güneş

ışınları, kimyasal reaksiyonlara yol açarak önemli bir etkiye sahip olmaktadır (Burak 2019).

Pestisitlerin bitki yüzeyinden kaybolması veya azalması şu yollarla olmaktadır (Gündüz 2013):

- İlacın meyve ve yapraktan sızması,
- Meyve ve yaprakların üstünden rüzgâr ya da birbirine sürtünmeyle uzaklaşması,
- Güneş ışığında oksitlenerek bozunmaya uğraması,
- Pestisit uygulama zamanına bağlı olarak; bitki gelişiminin hızlı olduğu zamanlarda ilaç atılmışsa, yüzey ve hacmin artmasıyla beraber ilaç kalıntı miktarının azalması,
- Yağmur suyu ile yıkanarak,
- Yüksek rutubetle beraber hidrolize olarak bozunması,
- Hava sıcaklığının etkisi ile buharlaşması,
- Uygulanan ilaç ile hasat zamanı arasındaki zamana göre değişim göstermektedir.

2.8. Türkiye’de Pestisit Zehirlenmeleri

TÜİK 2017 verilerine göre Türkiye’de zehirlenmelere bağlı ölümler yıllık 60.661 kişi ile en sık ölüm sebepleri arasında 3. sırada bulunmaktadır. Türkiye’deki zehir araştırma merkezleri verilerine göre pestisit zehirlenmeleri (%7-10), tıbbi ürünlerle (%65-70) zehirlenmelerin ardından ikinci sırada yer almaktadır. Hastane acillerine başvuran vakaların değerlendirildiği bir çalışmada da benzer verilerin elde edildiği görülmüştür (Özkaya vd. 2013).

Türkiye’de adli tıp vakalarında yapılan çalışmalarda ise zehirlenme olgularında ilk sırayı karbonmonoksit alırken, Ege Bölgesinde yapılan bir çalışmada %43’lük bir oran ile pestisit zehirlenmeleri ilk sırayı almıştır (Elif vd. 2003).

Hastane acil servislerine yapılan başvuruların değerlendirildiği çalışmalarda ise zehirlenme olgularının çoğunluğunun tıbbi amaçlı kullanılan ilaçlar olduğu, pestisit zehirlenme olgularının ise ilk üç sırada olduğu görülmektedir (Osman ve Seçkin 2003). Bu çalışmalardan da anlaşılabileceği gibi pestisit zehirlenme olguları ile hem klinikte hem de otopsi yapılan olgularda sıklıkla karşılaşilmektedir.

Orijin açısından pestisit zehirlenmeleri değerlendirildiğinde sıklıkla kaza ve intihar amaçlı kullanım olduğu görülmektedir. Özkaya ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada olguların %30,85’inde intihar amaçlı kullanım, %61,79’unun kazara kullanım, %2,05’inin mesleki maruziyet, %2,63’ünün de ise çevresel maruziyet olduğu tespit edilmiştir (Özkaya vd. 2013).

2.9. Gıda Ürünlerindeki Pestisit Kalıntıları ve Analiz Yöntemleri

Gıda güvenliği, tarladan çatala gıda üretiminin sağlanması için gerekli yöntemleri tanımlayan bir terimdir. Bunun amacı olarak gıdalarda oluşabilecek riskler ayrı ayrı ele alınmalıdır. Bu riskler kimyasal, fiziksel ve biyolojik olabilmektedir (Giray ve Soysal 2007).

Gıda güvenliğini yakından ilgilendiren konuların başında da tarımda kullanılan kimyasalların gıda ürünlerinde kalıntı bırakmasıdır (Jin vd. 2004). Günlük hayatta kullandığımız birçok gıda maddesinde kullanılan tarımsal ilaçların kalıntıları kronik toksik etki göstermesinden dolayı, bu ürünlerde pestisit kalıntılarının belirlenmesi sağlık açısından çok önemlidir. Bundan dolayı pestisit kalıntı analizi yapmak için kullanılan analiz metodlarının hassasiyet derecesi yüksek olmalıdır. Kullanılan analiz yöntemleri düşük seviyelerdeki pestisitleri dahi analiz edebilmeli, hem kalitatif hem de kantitatif olarak sonuç vermeli ve kesinlik, doğruluk gibi terimlere olumlu yanıtlar vermelidir (Di Muccio vd. 2006).

Günümüzde yaygın olarak kullanılan pestisitler çok fazla sayıda gruba sahip kimyasallardır. Bunlara örnek olarak organoklorlular, organofosforlular, karbamatlar verilebilir. Her grup pestisit farklı kimyasal özelliklere sahip olduğundan çeşitli sayıda analitik metotla tayin edilebilirler. Bu amaçla en sık kullanılan yöntemler gaz kromatografisi (GC) ve sıvı kromatografisidir (LC). Analiz yöntemlerinde kullanılacak kromatografik yöntemler pestisitlerin polarlık ve apolarlık durumlarına göre değişmektedir. Apolar ya da orta seviyede polar bileşiklerin analizinde GC sistemleri kullanılırken, polar olan pestisitlerin analizi için LC cihazları kullanılmaktadır. Günümüzde kullanımı yaygınlaşan çift quadrapollü sistemler pestisit analizlerinde, düşük seviyelerde tayin edebilme ve yüksek seçicilik kabiliyeti getirmiştir (Evcil, 2009).

Bütün kromatografik ayırmaların temel prensiplerinden birisi analiz edilecek örnek gaz veya sıvı formdaki hareketli faz ile beraber taşınır. Bu hareketli faz, bir kolon içerisinde bulunan ve kendisi ile karışmayan bir sabit faz üzerinden geçmeye zorlanır. (Çallı 2007).

Çizelge 2.5. Kromatografik yöntemlerin sınıflandırılması (Evcil 2009)

1-Ayırma Mekanizmasına Göre Sınıflandırma	Adsorpsiyon kromatografisi Dağılma (Partisyon) kromatografisi İyon çifti kromatografisi İyon değiştirme kromatografisi Afinite kromatografisi Jel filtrasyon (Moleküler eleme) kromatografisi
2-Faz Tipine Göre Sınıflandırma	Sıvı Kromatografisi Sıvı-Sıvı Sıvı-Katı Gaz Kromatografisi Gaz-Katı Gaz-Sıvı

Çizelge 2.5'in devamı

3-Kullanılan Tekniğe Göre Sınıflandırma	Kâğıt Kromatografisi Düzlemsel Kolon Kromatografisi İnce Tabaka Kromatografisi(TLC) Gaz Kromatografisi (GC) Sıvı Kromatografisi (HPLC)
---	---

2.9.1. QuEChERS yöntemi

Pestisit analizlerinde kullanılan kromatografik sistemlerin yanında kullanılan ekstraksiyon metodu da çok büyük önem taşımaktadır. Eski zamanlardan günümüze dek pestisitlerin tayini için birçok ekstraksiyon yöntemi yapılmıştır. Pestisit analizlerinde ekstraksiyon aşamasında yaygın olarak kullanılan metot QuEChERS (Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged, Safe) metodudur. Kullanılan QuEChERS yönteminin diğer ekstraksiyon yöntemlerine göre avantajları şunlardır;

- Farklı fizikokimyasal özelliklere sahip olan pestisitlerde yüksek geri kazanım yüzdesi (>% 85) elde edilmektedir.
- Farklı su içeriklerinden dolayı oluşabilecek hataların önüne geçmek için iç standart kullanılarak hacimsel hatalar en aza indirilmiştir ve sonuçların kesinlik ve doğruluğu artmıştır.
- Aynı anda birden çok sayıda örnek çalışma imkânı sağlar
- Analiz süresi kısadır.
- Kimyasal tüketimi ve atık miktarı düşüktür.
- Maliyet açısından ucuz ve kolay uygulanabilir bir yöntemdir.
- Az sayıda ekipman ile ekstraksiyon imkanı sağlamaktadır.

Bu yöntem tek tip solvent kullanılarak farklı özellikteki pestisitlerin, herhangi bir konsantrite etme işlemine gerek duyulmadan LC-MS/MS, GC-MS ve GC-MS/MS cihazlarında analiz imkanı sağlamaktadır (Evcil 2009).

2.9.2. LC-MS/MS cihazı ve çalışma prensibi

Sıvı kromatografi (LC) cihazıyla kütle spektrometresi (MS) cihazının birleştirilmesiyle LC-MS/MS cihazı oluşturulmuştur. Kütle spektrometresi (MS) yönteminin seçiciliği yüksek olmakla birlikte analize alınacak maddeyi aynı karışım içinde bulunan diğer moleküllerden ayırması yine de çok zordur. Maddeleri kütle/yük (m/z) oranlarına göre ayırmak için oluşturulan MS tekniği ile, çözünmüş organik maddeleri ayırabilen likit kromatografisi (LC) tekniği birleştirildiğinde (LC- MS) sistemi oluşturulmuştur. Son dönemlerde en çok tercih edilen sistemlerden olmuştur (Burak 2019).

2.10. Gıdalarda Pestisit Kalıntıları ile İlgili Yasal Düzenlemeler

Pestisit kalıntı düzeylerinin belirlenmesi, insan sağlığının korunması için ulusal ya da uluslararası birtakım yasal zorunluluklar nedeniyle çeşitli kurumlar tarafından yürütülmektedir. Pestisitlerin yasal olarak izin verilen limitler doğrultusunda kullanılmasıyla, gıdalardaki kalıntı düzeylerinin güvenliği sağlanabilmektedir. Bu bağlamda, AB’de ve Türkiye’de birtakım yasal düzenlemeler yapılmıştır. AB’de 2005 yılında yayınlanan 396/2005 sayılı Bitkisel ve Hayvansal Gıdalardaki Pestisitlerin Maksimum Kalıntı Limitleri Hakkında Avrupa Parlamentosu ve Konsey Tüzüğü yorumlanarak Türkiye’de Tarım ve Orman Bakanlığı tarafından 2016 yılında yayınlanan Türk Gıda Kodeksi Pestisitlerin Maksimum Kalıntı Limitleri Yönetmeliği tüketicinin yüksek seviyede korunmasını sağlamak için bitkisel ve hayvansal orijinli gıdalarda pestisit kalıntılarının maksimum limitlerine ilişkin uygulamaları belirlemiştir (Evcil 2009).

2.11. Pestisit Kalıntılarının Uzaklaştırılması-Azaltılması Yöntemleri

2.11.1. Su veya çeşitli çözeltiler ile yıkamanın etkisi

Gıdaların yıkanması en başta gıdayı kaba kirlerinden (toz, toprak) kurtarmak, daha sonra yapılacak olan işlemlerin etkinliğini arttırmak ve pestisit kalıntılarını gidermektir. Pestisit kalıntılarını gidermek için çeşme suyu başta olmak üzere, gliserol çözeltisi, karbonat çözeltisi, asetik asit çözeltisi, klor-dioksit çözeltisi, sodium ve sodyum hipoklorit çözeltisi gibi çözeltiler kullanılmaktadır (Chen vd. 2014).

2.11.2. Hasat öncesi ve hasat sonrası işlemler ile depolamanın etkisi

Hasat öncesi işlemlerin başında uygulamanın yapıldığı bitki türü, aktif maddenin özellikleri, maddenin formülasyonu, kullanım dozu, ilaç uygulaması ile hasat zamanı arasındaki süre dikkat edilmesi gereken konuların başında gelmektedir. Hasat sonrası işlemler yıkama, kabuk soyma ve depolama uygulamaları pestisit kalıntı azaltılmasında uygulanabilecek etkili yöntemlerdendir (Tiryaki vd. 2010).

2.11.3. Isıl işlem uygulamalarının etkisi

Gıdalara uygulanan ısıl işlem uygulamaları çok eski yıllardan beri gıdaların daha uzun süreli muhafazası ve tüketimi için uygulanan işlemlerdir. Isıl işlem uygulanmasıyla kimyasal yapılarında değişimler oluşmakta ve birtakım tepkimeler oluşarak pestisit kalıntı miktarları azalmaktadır. (Pazır ve Turan 2017).

2.11.4. Ozon uygulamasının etkisi

Sebze ve meyvelerde pestisit kalıntılarının uzaklaştırılmasında ozon su içerisinde çözündürülerek ya da gaz olarak kullanılabilir (Ekici 2006).

2.12. Metalaxyl

Metalaxyl, sistemik bir fonksiyona sahip olan fenilamid grubunda yer alan bir fungusittir. Metalaxyl’in yapısında R-enantiomeri ((R)-2-[(2,6- dimetilfenil) metoksiasetilamino] propiyonik asit metil ester) ve S-enantiomeri ((S)-2- [(2,6-

dimetilfenil) metoksiasetilamino] propiyonik asit metil ester) eşit miktarlarda bulunmaktadır ve bu iki grubunda tarımsal mücadelede ayrı görevleri vardır (Diler 2015).

Kimyasal Adı: methyl N-(metoksiaetil)-N-(2,6-ksilil)-DL- alaninat

Kapalı Formülü: C₁₅H₂₁NO₄

Metalaxyl, sodyum bikarbonat'ın varlığında 2,6- dimetilanilin ile aşırı metil 2-bromopropinat'ın tepkimesinin ardından oluşan ürünün metoksiasetil klorit ile asetilasyon prosesinin sonucunda elde edilir. Metalaxyl, fungus ökaryot grubunda yer alan mantarların (Oomycete) ya da su mantarlarının neden olduğu bitki hastalıklarını kontrol etmek için kullanılan sistemik bir fungusittir. Metalaxyl, hem patates ve domates gibi birçok gıdanın ve yem bitkisinin hem de tütün, süs bitkileri, ağaçlar, çalılar, bağlar, çimenler gibi, yerleşim bölgesindeki bitkilerin ve sera bitkilerinin fungal hastalık kontrolünde kullanılır (Diler 2015).

Metalaxyl'in önemli kimyasal ve fiziksel özellikleri Çizelge 2.6.'da verilmiştir.

Çizelge 2.6. Metalaxyl'in kimyasal ve fiziksel özellikleri (Diler 2015)

Özellikler	Değerler
Molekül Ağırlık	279.33 g/mol
Renk	Renksiz (beyaz)
Fiziksel Hal	Kristal
Koku	Kokusuz
Erime Noktası	71-72 °C
Parlama Noktası	100 °C
Buhar Basıncı	5.62*10 ⁻⁶ mm Hg (20 °C)
Koroziflik	Korozif değil

Metalaxyl, toz, granül, ıslatılabilir pudra, emülsiyon konsantresi, akıcı konsantresi, kristal ve kullanıma hazır solüsyon formülasyonlarında üretilmektedir. İyileştirici ve koruyucu görevi olan Metalaxyl, mantarların spor üretmesini, gövde büyümesini ve bitkilere karşı yeni hastalıklar üretmesini engellemektedir. Metalaxyl, mantarın fungal nükleik asit sentezini gerçekleştiren RNA Polimeraz-1 enzimini etkisiz hale getirerek etkili olur (Diler 2015).

2.13. Acetamiprid

Acetamiprid, zararlı böceklerle karşı sıkça tercih edilen bir neonikotinoid insektisittir. İmidakloprid sonrası ikinci üretilen neonikotinoiddir. İlk olarak “Mospilan” ticari ismi ile Japonya’da satılmaya başlanmıştır. Yapraklı sebzelerde, lahana türlerinde, taneli meyvelerde, üzümelerde, pamuk, tütün, patates, domates, biber, hıyar, kabak, fındık, turunçgil, süs bitkileri ve çiçekler gibi ürünleri olumsuz etkileyen zararlıları yok etmede kullanılır. Örneğin: pamuk tarlalarında, yaprak biti, yaprak piresi, beyazsinek vb. böceklerin öldürülmesinde kullanılmaktadır. Acetamiprid nörotoksik etkiye sahiptir, canlıların sinir sisteminde tahribata yol açmaktadır (Ünver ve Uysal 2014). Ticari Adı: Mosetam, mospilan, malcon, hekplan, akira, neoplan, mostar Kimyasal Adı: (E)-N1- [(6-chloro-3-pyridyl)methyl]-N2-cyano-N1-methylacetamide Kapalı Formülü:

C₁₀H₁₁ClN₄. Acetamiprid'in önemli kimyasal ve fiziksel özellikleri Çizelge 2.7.'de verilmiştir.

Çizelge 2.7. Acetamiprid'in kimyasal ve fiziksel özellikleri (Ünver ve Uysal 2014)

Özellikler	Değerler
Molekül Ağırlık	222.68 g/mol
Renk	Renksiz (beyaz)
Fiziksel Hal	Kristal
Koku	Kokusuz
Erime Noktası	98.9 °C
Koroziflik	Korozif değil

Acetamiprid, aseton, metanol, etanol, diklormetan, kloroform, asetonitril, tetrahidrofuran içinde çözünür. Atmosferde fotokimyasal olarak üretilen hidroksil radikalleriyle buhar haldeki acetamiprid reaksiyona girerek bozunur, havada gerçekleşen reaksiyonla yarılanma ömrünün 5 saat olduğu düşünülmektedir. Acetamiprid'in 34 gün olarak rapor edilen sudaki fotoliz yarılanma ömrü temel alındığında atmosferde doğrudan fotolize uğrayabileceği bildirilmektedir. (Farooqui 2013).

2.14. Yapılmış Benzer Çalışmalar

Salatalık örneklerine hasattan önce uygulanan Dichlorvos ve Diazinon ilaçlarının kalıntıları üzerine etkisinin araştırıldığı çalışmada, bekleme süresi Dichlorvos için 4 saat ve Diazinon için 4 gün olarak belirlenmiştir. Depolama buzdolabında 4°C'de 3 gün ve 6 gün olarak belirlenmiştir. Bekleme süresi arttıkça pestisitlerde kalıntı miktarı %80-95 oranında azalma olduğu görülmüştür. Depolama süresi 6 güne çıkarıldığında ise pestisitlerde kalıntı miktarı %35-40 oranlarında azalma olduğu görülmüştür. Salatalıklara uygulanan yıkama ve kabuk soyma işlemleriyle de yıkamada %25-30 düzeyinde azalma olduğu görülmüştür. En etkili uygulamanın ilaç uygulamasından 4 gün sonra toplanan mahsulleri 4°C sıcaklıkta 6 gün depolama olduğu saptanmıştır (Cengiz vd. 2006).

Domateslere hasattan önce tarlada uygulanan Chlorpyrifos ilacının kalıntıları üzerine etkisinin araştırıldığı çalışmada 10-15°C sıcaklıkta çeşme suyu ile 10 dakika süreyle yıkanmasıyla, başlangıçta 5.15 ppm olan Chlorpyrifos miktarının 3.61 ppm'e kadar azaldığı saptanmıştır (Han vd. 2013).

Domateslere hasattan önce tarlada uygulanan Chlorpyrifos ilacının kalıntısının ve metaboliti olan 3,5,6-trichloro-2-pyridinolun ısıl işlem uygulamasıyla uzaklaşma oranının araştırıldığı çalışmada domateslerden salça üretilmiş ve pestisit miktarları saptanmıştır. Kullanılan domateslerde Chlorpyrifos ilacı 5.15 ppm (mg/kg) ve metaboliti 0,15 ppm olarak tespit edilmiştir. Isıl işlem öncesi yıkanan domateslerde kalıntı miktarı chlorpyrifos için 3.6 ppm ve metaboliti için 0.15 ppm düzeyindedir. 30 dakika boyunca 80-90°C sıcaklıkta haşlama işlemi sonrası Chlorpyrifos miktarı 0.43 ppm ve metaboliti 0.11 ppm düzeyinde olduğu saptanmıştır. 120°C sıcaklıkta, 30 dakikaboyunca yapılan sterilizasyon işlemi sonrasında Chlorpyrifos pestisitinin kalıntı miktarının 0.33 ppm ve metabolitlerinin 0.12 ppm olduğu tespit edilmiştir (Han vd.

2013).

Güneşte ve etüvde kurutma işlemlerinin üzümlere uygulanan Diazinon, Dimethoate, Chlorpyrifos, İprodione, Methidathion ilaçları üzerine etkisinin incelendiği çalışmada, yetiştirilen üzümlere hasattan sonra pestisitler püskürtme şeklinde uygulanmıştır. Chlorpyrifos güneşte kurutma işlemiyle %73, Diazinon %92, Methidathion %82, Dimethoate %39 düzeyinde azalma olmasına rağmen, iprodione miktarında bir azalma tespit edilmemiştir. Etüvde kurutma işlemindeyse Chlorpyrifos ve Methidathion 70°C ve 80°C, Diazinon ve Dimethoate 60°C, 70°C ve 80°C sıcaklık uygulamalarında % 90 düzeyinde uzaklaşma sağlandığı, fakat İprodione miktarında herhangi bir değişiklik olmadığı saptanmıştır (Cingöz 2013).

Şarap üretimi için kullanılacak olan üzümlere tarlada hasattan önce uygulanan Azoxystrobin, Fluazinam, Kresoxim-methyl, Mepanipyrim pestisitlerinin kalıntıları üzerine maserasyonun etkilerinin araştırıldığı çalışmada, maserasyon süresi 15 gün olarak seçilmiştir. Hasat sonrası üzümün kalıntı miktarları Azoxystrobin, Fluazinam, Kresoxim-Methyl ve Mepanipyrim için 0.5, 1.21, 0.15 ve 1 ppm olarak tespit edilmiştir, maserasyon işlemi sonrası Azoxystrobin 0.12 ppm, Kresoxim-methyl 0.09 ppm oranında azalma saptanmış ve Fluazinam ve Mepanipyrim kalıntıları bulunamamıştır (Cabras vd.1998).

Asmalara hasat öncesi uygulanan ve belirtilen bekleme süreleri dikkate alınarak toplanan yapraklarda Metalaxyl, Carbendazim, Triadimenol, Folpet, Mancozeb ilaçlarının, % 8 oranında tuz (NaCl) ve % 0.25 laktik asit içeren 100°C'ye kadar ısıtılıp eklenen sıcak salamura ve 20-24°C sıcaklıkta eklenen soğuk salamurayla 3 ay süreyle fermentasyon yapılarak kalıntılarının incelendiği çalışmada, sıcak salamura fermentasyonu gerçekleştirilen yapraklarda soğuk salamura fermentasyonu gerçekleştirilenlere göre kalıntı gidermede daha etkili olduğu saptanmıştır. Fermentasyondan önce taze yapraklardaki ilaç kalıntıları Triadimenol 0.473 ppm, Carbendazim 0.259 ppm, Metalaxyl 0.520 ppm olarak saptanmıştır ancak mancozeb ve fol-pet kalıntısı görülmemiştir. Sıcak salamura fermentasyonu ile kalıntı miktarlarının Triadimenol 0.213 ppm, Carbendazim 0.065 ppm, Metalaxyl 0.045 ppm düzeyine düştüğü tespit edilmiştir (Cangi vd. 2014).

Çin lahanasına hasat sonrası püskürtülerek uygulanan Methyl-parathion, Diazinon, Parathion ve Cyper-methrin ilaçların kalıntılarının uzaklaştırılması amacıyla 1.4 ve 2.0 mg/L ozon dozu, 14 ve 24°C sıcaklık, 15 ve 30 dakika süreyle etkisinin belirlenmesi amacıyla çalışma yapılmış ve 24°C sıcaklık, 2 mg/L ozon dozu ve 30 dakika uygulamanın diazinon için 346 ppm'den 290 ppm'e, methyl-parathion için 441 ppm'den 322 ppm'e, parathion için 541 ppm'den 348 ppm'e ve Cyper-methrin için 361ppm'den 302 ppm'e azaldığı saptanmıştır (Wu vd. 2009).

Tarlardan toplanan domateslere 5 saniye daldırılarak uygulanan Bifenthrin, Permethrin, İmidacloprid, Carbaryl, Acephate, Chlorothalonil, Malathion, Cyper-methrin ve Cyhalothrin ilaçlarının su, peroksiasetik asit, sodyum hipoklorit çözeltileriyle yıkanması işlemindeki pestisit kalıntı giderimi etkinliği araştırılmış, çeşme suyu ve peroksiasetik asit çözeltisiyle yıkamanın en etkin işlemler olduğu tespit edilmiştir. Ultrases destekli çeşme suyu ile yıkamayla ise Acephate %40, Malathion %29, Carbaryl %30, Bifenthrin %70, Cyper-methrin %60, Permethrin %55, Cyhalothrin

%60, Chlorothalonil %65 ve İmidacloprid %65 oranında ve peroksiasetik asit çözeltisiyle yıkama işlemi sonrası Acephate %30, Malathion %10, Carbaryl %60, Bifenthrin %60, Cypermethrin %60, Permethrin %40, Cyhalothrin %60, Chlorothalonil %60 ve İmidacloprid %50 oranında azalmıştır (Al-Taher vd. 2013).

Çeri domateslere hasattan sonra püskürtülerek uygulanan Chlorpyrifos ilacının kalıntılarının uzaklaştırılması amacıyla 5 ve 25°C sıcaklık ve 30 dakika süreyle, 25-400 MPa aralığında basınç uygulamalarının etkinliği incelenmiştir. 5°C sıcaklıkta 75 MPa düzeyinde uygulanan basınçla %76 oranında uzaklaştırma sağlanmış ve bu en etkin koşul olarak saptanmıştır. 75 MPa basıncın altında ve üstünde uygulanan basınç değerlerinde uzaklaştırma verimliliği azalmaktadır. Brüksel lahanasına hasattan sonra uygulanan chlorpyrifos ilacının yüksek basınç uygulamasıyla kalıntı uzaklaştırılma etkinliğinin incelendiği başka bir çalışmada, 5°C ve 25°C sıcaklıklarda 30 dakika boyunca 0.1-400 MPa basınçlarında uygulanan işlemde %80 oranında uzaklaştırma ile 5°C sıcaklık ve 200 MPa basınç en etkili işlem koşulu olarak belirlenmiştir (Lizuka ve Shimizu 2014).

Mersin’de serada yetiştirilen domates ve hıyarlara Dichlorvos ve Methamidophos’un ilaçlarının parçalanma zamanı araştırılmıştır. İlaçlama öncesi ve ilaçlama sonrası 3, 7, 10, 14 ve 21 gün sonra numuneler toplanarak gaz kromatografi cihazında analizleri yapılmıştır. Analiz sonuçlarına göre Dichlorvos’un domatesteki parçalanma süresi 10 gün olduğu tespit edilmiştir. Hıyarda ise bu sürenin 7 gün olduğu, Methamidophos ilacının parçalanma süresinin ise her iki ürün içinde 21 gün olduğu saptanmıştır (Zeren vd. 2003).

Ege bölgesinde meyve ve sebze pestisit kalıntı durum tespiti için bir çalışma yapılmıştır. Bunun için 2010-2012 yılları arasında 1423 taze meyve sebze toplayıp 186 adet pestisit etken maddede kalıntı analizleri yapılmıştır. Analizleri QuEChERS metodu ile UPLC/MS/MS, GC-ECD ve GC-MS cihazlarında bakılmıştır. Bulunan sonuçlar Türk Gıda kodeksine göre değerlendirilmiştir. Nar, karnabahar, lahana örneklerinde pestisit kalıntılarına rastlanmamıştır. Meyve örneklerinin 48 (%8.4) tanesinde, sebzeörneklerinin 83 (%9.8) tanesinde pestisit kalıntısının MRL değerinin üstünde olduğu görülmüştür. Genelde roka, limon, hıyar ve üzümde MRL değerin üstünde sonuçların olduğu belirtilmiştir. En çok tespit ettikleri etken maddelerin ise Carbendazim, Chlorpyrifos, ve Acetamiprid olduğu belirtilmiştir (Türköz vd. 2014).

Çanakkale’de açıkta domates yetiştiriciliğinde zararlılarla geleneksel savaşım ve entegre savaşım yapılan üretim yerlerindeki pestisit kalıntıları üzerine bir çalışma yapılmıştır. Araştırma için belirlenen alanlardan toplanan domatesler Tarım ve Orman Bakanlığı Standart Örnekleme Metodu kullanılarak toplanmıştır. Analizler LC-MS/MS cihazında gerçekleştirilmiş ve pestisit etken maddeleri belirlenmiştir. Çıkan sonuçlarda numunelerde tespit edilen pestisit kalıntı düzeylerinin hiçbir MRL değerlerinin üzerinde bulunmamıştır. Sadece Propamokarb, Fenamidon ve Pinmetanil’in kalıntı düzeyi saptama alt sınırının (LOQ) üzerinde çıkmıştır (Polat ve Tiryaki 2018).

Domates örneklerine hasattan önce uygulanan Lambda cyhalothrin aktif maddeli pestisit kalıntıları üzerine etkisinin araştırıldığı çalışmada, hasat günü ve depolamanın 10. günü numuneler analize alınmış ve bekleme süresi arttıkça pestisitlerde kalıntı miktarında azalma olduğu görülmüştür (Cönger 2001).

Van ilinde serada yetiştirilen hıyarlarda Dichlorvos ve Dicofol ilaçları uygulanmış depolama süresinin pestisit kalıntı miktarındaki değişimi araştırılmıştır. İlaçlamadan önce ve ilaçlamadan 1, 3, 5, 9 ve 13 gün sonra numuneler toplanarak gaz kromatografisi cihazında analiz edilmiştir. Dichlorvos için ilaçlamadan 1, 3 ve 5 gün sonra sırasıyla 5,60 ppm, 4,22 ppm, 0,06 ppm, Dicofol için ilaçlamadan 3, 9 ve 13 gün sonra sırasıyla 6,59 ppm, 0,94 ppm, 0,56 ppm olarak tespit edilmiştir (Altındağ ve Özgökçe 2006).

Isparta'nın Senirkent ilçesinden toplanan kirazlara yıkamadan ve yıkandıktan sonra dondurmanın (-20°C) ilaç kalıntısını gidermedeki etkinliğinin araştırıldığı çalışmada, numuneler yıkanmış ve yıkanmamış olarak ikiye bölünmüştür. İlk analiz kiraz örneklerinin toplandığı gün gaz kromatografisinde yapılmıştır. Analizler 6 ay boyunca ayda bir kez tekrarlanmıştır. Yapılan analizlere göre, yıkanmış ve dondurarak saklanan kirazlarda pestisit kalıntı düzeyinde azalma olduğu tespit edilmiştir (Öğüt vd. 2014).

Isparta'nın yoğun elma üretimi yapılan ilçelerinden toplanan elmalar hasattan hemen sonra analize alınmış kalan elmalar soğuk hava deposuna konulmuştur. 6 ay boyunca ayda bir kez analize alınan numunelerde depolama süresi arttıkça kalıntı miktarında azalma olduğu tespit edilmiştir (Ay vd. 2007).

Ayaş, Nallıhan ve Çubuk'tan alınan domates, hıyar ve yeşilbiberde kalıntı miktarlarının tespit edildiği çalışmada domatesta Chlorpyrifos, Chlorothalonil ve Lambda-cyhalothrin, hıyarda Chlorpyrifos ve Metalaxyl + Mancozeb; yeşilbiberde Cyprodinil + Fludioxonil, Acetamiprid ve Chlorpyrifos pestisitleri ile ilaçlama yapılmıştır. İlaçlama yapıldıktan 10 gün sonra toplanan numunelerle yapılan analizlerde, MRL değerleri hıyarda Chlorpyrifos için 0.5 mg/kg, Metalaxyl için 0.2 mg/kg, biberde Cyprodinil için 0.5 mg/kg, Fludioxonil için 0.5 mg/kg, Acetamiprid için 0.4 mg/kg ve Chlorpyrifos için ise 0.5 mg/kg düzeyinde bulunmuştur. Bu değerler belirtilen MRL değerinin altındadır (Cönger vd. 2012).

Seralarda üretimde en çok uygulanan fungusit, insektisit ve akarisitlerin avcı akar Phytoseiulus persimilis'e etkisiz ve en az etkili olanlarının araştırıldığı bu çalışmada Fungisit olarak Chlorothalonil, Metalaxyl, Mancozeb, Fomaxadone+Cymoxanil, Cyprodynyl+Fludioxonil ve Trifloxystrobin, insektisit olarak Acetamiprid, İmidacloprid, Pymetrozine, Chlorpyrifos-ethyl ve Thiamethoxam, akarisit olarak Mikronize Kükürt, Abamectin, Hexythiazox, Tebufenpyrad, Tetradifon ve Fenpyroximate etkili maddeli pestisitler kullanılmıştır. Kullanılan fungusitlerin sonuçları incelendiğinde Chlorothalonil, Trifloxystrobin ve Cyprodynyl + Fludioxonil pestisitlerinin avcı akar Phytoseiulus persimilis'e zararsız olduğu görülmüştür. Metalaxyl ve Mancozeb'in ise, Phytoseiulus persimilis'e zararlı olduğu görülmüştür. Kullanılan insektisitlerin sonuçları incelendiğinde, Pymetrozin etkili maddeli pestisit, Phytoseiulus persimilis'e zararsız olduğu tespit edilmiştir. Chlorpyrifos-ethyl ve Acetamiprid etkili maddeli pestisitlerin avcı akar Phytoseiulus persimilis'e zararlı olduğu görülmüştür. Kullanılan akarisitlerden Hexythiazox ve Tetradifon etkili maddeli pestisitlerin Phytoseiulus persimilis'e zararsız olduğu görülmüştür. Abamectin, tebufenpyrad ve fenproximate'in Phytoseiulus persimilis'e zararlı olduğu tespit edilmiştir (Ersin ve Madanlar 2006).

Çanakkale halk pazarında 6 farklı tezgahtan 6 hafta boyunca toplanan hıyarlarda Acetamiprid, Chlorpyrifos, Formetanate hydrochloride, Pirimiphos methyl aktif maddeli insektisit kalıntılarının araştırıldığı çalışmada metot doğrulama değerlendirmesi için pestisit içermeyen hıyar örneği MRL değerlerinin 0.1, 1 ve 10 katı seviyelerinde her pestisit ile zenginleştirilmiştir. Acetamiprid kalıntısı, 5. hafta B tezgahında 257 µg/kg ve 2. hafta E tezgahında 236 µg/kg olarak saptanmıştır. Bu değerler MRL'ne (300 µg/kg) yakındır. 3. hafta F tezgahında Formetanate hidroklorür kalıntısı 36.3 µg/kg, MRL (10 µg/kg) değerini aştığı tespit edilmiştir. Hıyar örneklerinde Chlorpyrifos ve Pirimiphos methyl kalıntısına rastlanmamıştır. Sonuçlar incelendiğinde bu 4 insektisit kronik maruziyet riski oluşturmadığı tespit edilmiştir (Çatak ve Tiryaki 2020).

Mersin ve çevresinde yetiştirilen domateslerde kullanılan pestisitler ve kalıntı miktarlarının tespit edilip değerlendirildiği çalışmada numuneler 20 çiftçiden alınmıştır. Analize alınan örneklerin %74'ünde pestisit kalıntısına rastlanmazken, %18'inde endosülfan ortalama 2.85 mg/kg, chlorpyrifos 3.52 mg/kg, dimethoate 3.28 mg/kg düzeyinde tespit edilmiştir. 4 domates örneğinde kalıntı düzeyi tespit edilebilen seviyenin üzerinde miktarlarda methomyl 0.487-0.687 mg/kg, ve acetamiprid 0.584- 0.682 mg/kg aralığında bulunmuştur. Yine de bu değerler belirlenen Maksimum Kalıntı Limitleri (MRL) değerlerinin altındadır (Hepsağ 2019).

Serada yetiştirilen domateslere hasat öncesi Lambda cyhalothrin ve Indoxacarb etkili maddeli pestisitler uygulanmıştır. İlaçlama sonrası 0. gün, 1. gün, 3. gün, 7. gün, 14. gün, 21. gün, 28. gün ve 35. günlerde toplanan numunelerde kalıntı miktarındaki azalma oranı ve kalıntı miktarını azaltmak için yıkama, soyma, ozonlu su ile 1dk, 5 dk, 10 dk bekletme işlemlerinin etkisi araştırılmıştır. Bu analizler sonucunda en etkili yöntemin soyma olduğu bunu da sırasıyla yıkama, ozonlu suda 5 dk bekletme, ozonlu suda 1 dk bekletmek olduğu saptanmıştır (Camcı 2017).

Adana, Afyon, Ankara, Antalya, Aydın, Balıkesir, Bingöl, Bitlis, Bolu, Bursa, Diyarbakır, Düzce, Elazığ, Erzurum, İstanbul, Kastamonu, Kayseri, Malatya, Muğla, Ordu, Sivas, Tekirdağ, Rize illerinden bal numuneleri toplanmıştır. Bal numunelerinde polisiklik aromatik hidrokarbon, pestisit ve antibiyotik kalıntı analizleri yapılmıştır. Bu araştırmada, 11 polisiklik aromatik hidrokarbon bileşeni, 16 pestisit bileşeni ve 1 antibiyotik bileşeni tespit edilmiştir. Çalışma sonuçları incelendiğinde, özellikle tarımın yoğun yapıldığı Akdeniz ve Ege bölgesinden toplanan ballarda, Carbendazim, Chlorpyrifos, Cypermethrin, Thiabendazole, Carbaryl, Dichlorvos, İmazalil ve Metalaxyl pestisitleri belirlenmiştir. Bu pestisitlerin Türk Gıda Kodeksi limitlerinin 3-4 kat üzerinde olduğu bulunmuştur (Toptancı 2013).

3. MATERYAL VE METOT

3.1. Materyal

3.1.1. Denemelerde kullanılan seranın özellikleri



Şekil 3.1. Hıyarların yetiştirildiği sera

Çalışmalar, 24 Mayıs 2019'da Antalya ili Korkuteli ilçesi Yeşilyayla Mahallesi'nde 37-38 kuzey enlemleri ve 30-31 doğu boylamları arasında yürütülmüştür. Serada gerçekleştirilen çalışma için 60×70 m ölçülerinden oluşan plastik bir örtüaltı alanı inşaa edilmiştir. Sulama yöntemi olarak damla sulama tesisatı kurulmuştur.

3.1.2. Hıyar bitkisinin yetiştirilmesi ve hıyar üretimi

Korkuteli ilçesinde bulunan bir bitki koruma bayiinden alınan hıyar fideleri sera içerisinde toprağa şaşırtılmıştır. Ziraat mühendisi denetiminde sulama, gübreleme ve bitkilerin kültürel bakımları yapılmıştır. Hasat işlemleri de aynı şekilde ziraat mühendisi denetiminde yapılmıştır.



Şekil 3.2. Hıyarların büyüme aşaması

3.1.3. Denemelerde kullanılan pestisitler ve uygulama dozları

Denemelerde Metalaxyl ve Acetamiprid kullanılmıştır. Preparatlara ait bilgiler

ve uygulama dozları Çizelge 3.1’de verilmiştir.

Çizelge 3.1. Kullanılan ilaçlar ve uygulama dozları

Ticari İsim	Aktif Madde ve Oranı	Uygulama Dozu (ml/100 L su)
Convoy XL 350ES	Metalaxyl 350g/l	100
Hekplan 20SP	Acetamiprid %20	30

3.1.4. Yıkama çözeltilerinin hazırlanması

Hıyarda kullanılan pestisitlerin kalıntılarını gidermek için yapılan uygulamalar suda yıkama, suda bekletme, sirkeli suda bekletme, karbonatlı suda bekletme ve klordioksitli suda bekletme işlemleri uygulanmıştır. Çalışmada, 15 saniye suda yıkama, ayrı ayrı kaplarda suda, sirkeli suda (%30 konsantrasyon), karbonatlı suda (%20 konsantrasyon), klordioksitli suda (0.1ppm–1ppm) 20 dakika bekletilip kalıntı miktarlarının ölçümü yapılmıştır.

3.2. Metot

3.2.1. Serada bitkilere ilaç uygulama yöntemi

Tarım ilacı uygulaması yapılmadan önce seralardan bitki örnekleri alınarak araştırılan tarım ilaçlarının kalıntısının bitki örneği üzerinde yokluğu, kalıntı analizleri yapılarak teyit edilmiştir. Daha sonra uygulama yapılacak bitki örnekleri için normal kullanım dozları verilen ticari tarım ilaçlarından uygulanmış bitki sayısı ve etki alanına uygun, belirtilen konsantrasyonlarda (Convoy XL 350ES Metalaxyl etkin maddeli ilaç için 100ml/100kg suya, Hekplan 20SP Acetamiprid etkin maddeli ilaç için 30g/100L su) preparatlar hazırlanmıştır.

Uygulama gününde tarım ilacının bitkiye nüfuz etme yeteneği düşünülerek meteorolojik şartlar göz önüne alınmış ve ilaç uygulaması açık güneşli günlerde yapılmıştır. Hıyar örneklerine uyguladığımız tarım ilaçları Convoy XL 350ES (Metalaxyl) ve Hekplan 20 SP (Acetamiprid) karışım halinde sprey olarak uygulanmıştır. Uygulanan tarım ilaçlarının bitki örnekleri üzerinde homojen bir dağılım göstermesine dikkat edilmiştir.

3.2.2. Örneklerin analize alınması

Tarım ilacı uygulamasından sonra, bitkinin yeme olgunluğuna gelmiş meyvelerinden yaklaşık 3-4 kg örnek toplanıp polietilen numune alma torbalarına konularak ağızları kapatılmıştır. Uygulama günü analize alınacak örnekler, tarım ilacı uygulamasından 4 saat sonra hasat edilerek laboratuara getirilmiş ve bu örnekler herhangi bir işlem uygulanmadan, yıkama işlemi yapılmıştır. Bu ürünler bekletilmeden analize alınmıştır, konsantrasyonları ayarlanan ayrı ayrı kaplarda sirkeli su (%30 konsantrasyon) için 1L suya 78ml, karbonatlı su için (%20 konsantrasyon) 1L suya 50gr, klordioksit için (0.01ppm-1ppm) 1L suya 2gr olacak şekilde hazırlanmış ve her

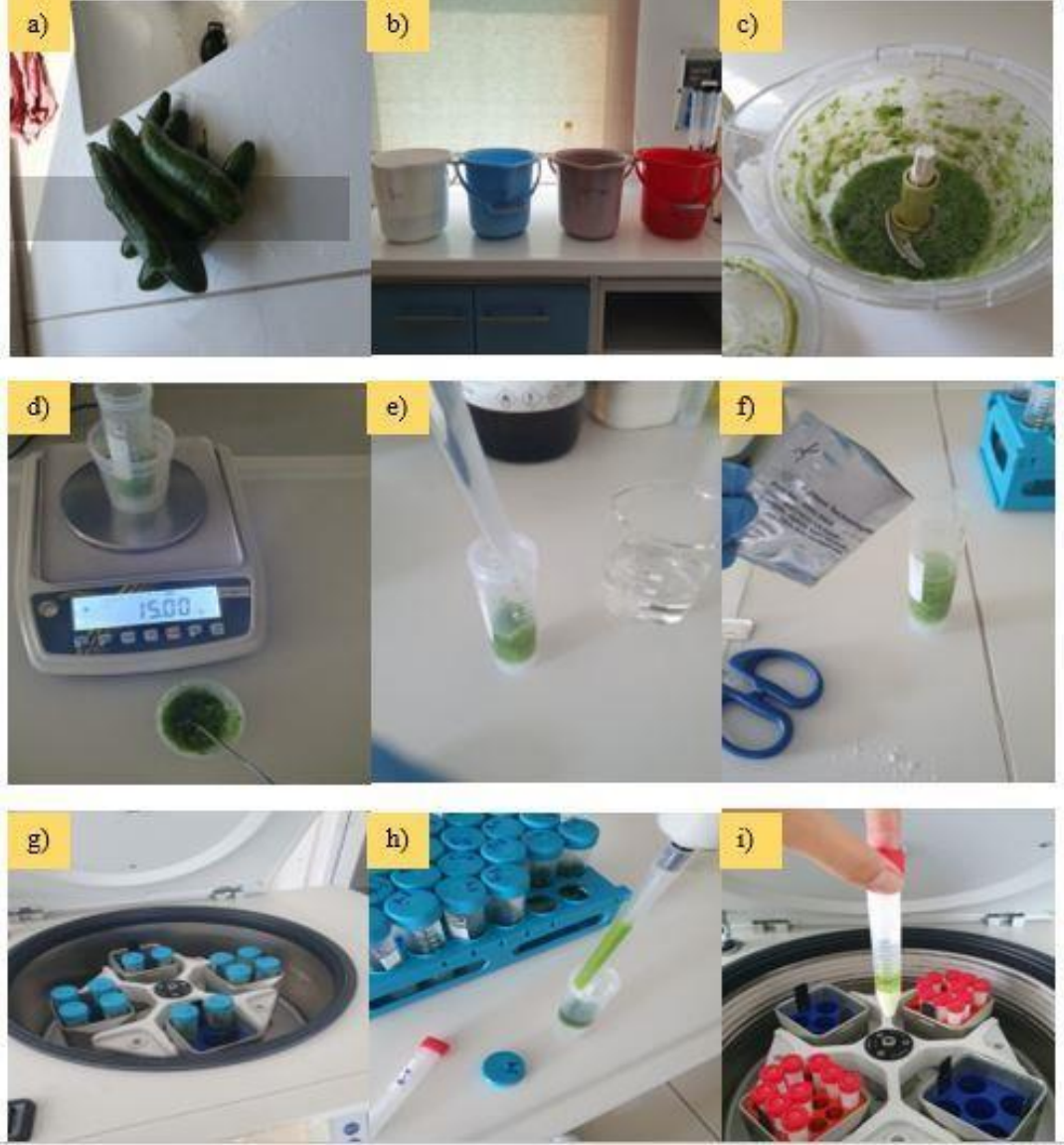
biri 20 dakika bekletilmiştir. Depolanacak örnekler, polietilen buzdolabı saklama torbalarına konularak buzdolabında +4°C’de muhafaza edilmiştir.

Metalaxyl ve Acetamiprid uygulanan bitkilerden alınan birinci gruptaki hıyar örnekleri ve tekerrürü olan hıyar örnekleri tarım ilacının uygulandığı gün hasat edilerek laboratuara getirilmiştir ve bu örnekler herhangi bir işlem uygulanmadan, yıkama işleminden sonra ayrı ayrı analize alınmıştır. Ayrıca yeteri kadar hıyar örneği de buzdolabı saklama torbalarına konularak +4°C’de buzdolabında depolamaya bırakılmıştır. Buzdolabında saklanan bu hıyar örnekleri ise depolamanın 2., 3., 7., 14. ve 20. günü buzdolabından alınarak kalıntı analizleri gerçekleştirilmiştir.

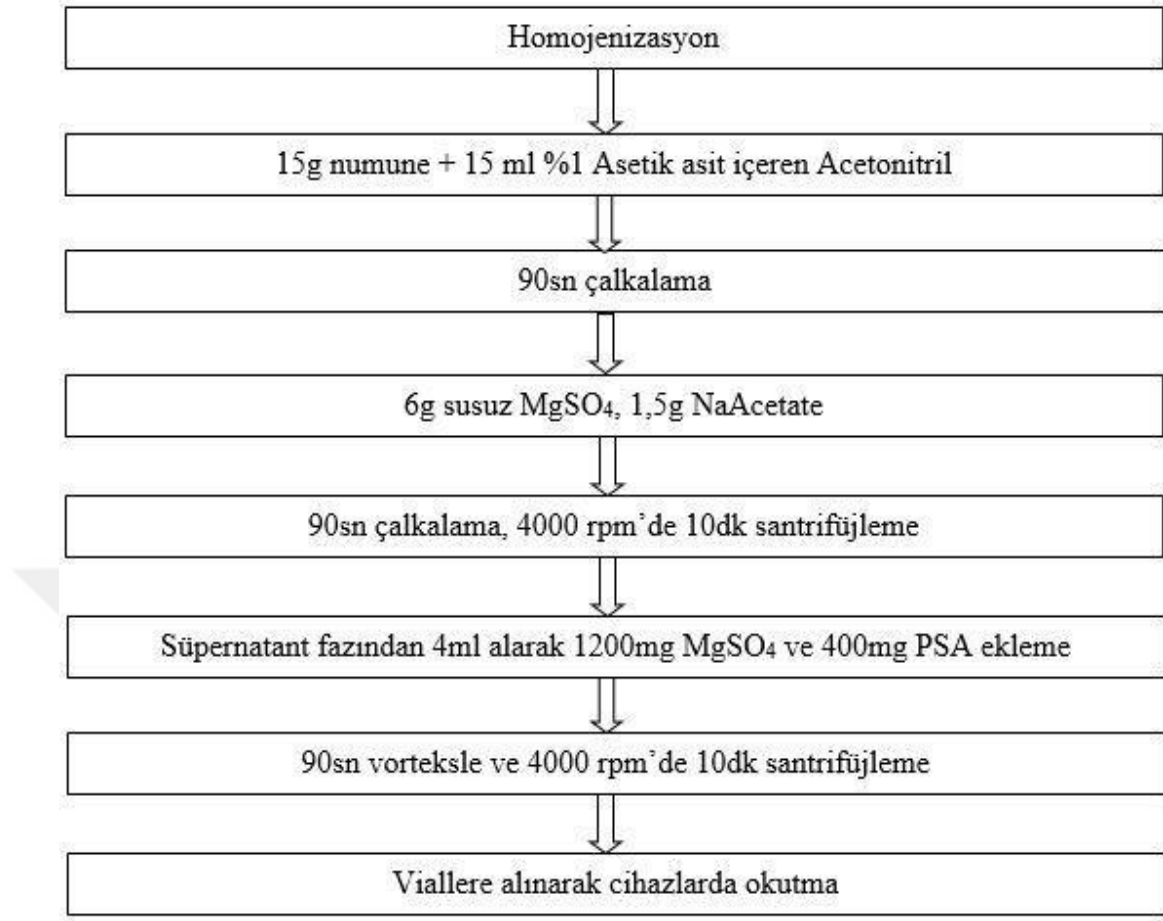
Hıyar bitkisine uygulanan Convoy XL 350ES isimli tarım ilacının uygulamadan sonraki geçmesi gereken hasat süresi 1 gündür, Hekplan 20SP isimli tarım ilacının uygulamadan sonraki geçmesi gereken hasat süresi 3 gündür. Normal şartlarda meyve verme aşamasına gelmiş hıyar bitkisinden 4 güne bir mahsul alınmakta, yani hasat yapılmaktadır. Bu sebeple hıyar bitkisine ilaç uygulamasından sonraki 4. gün ikinci grup hıyar örnekleri hasat edilmiştir. İkinci grup hıyar örnekleri ve tekerrürü olan hıyar örnekleri tarım ilacı uygulamasından 4 gün sonra hasat edilerek laboratuara getirilmiştir ve bu örnekler herhangi bir işlem uygulanmadan, yıkama işleminden sonra ayrı ayrı analize alınmıştır. Ayrıca yine bir kısım hıyar örneği buzdolabı saklama torbalarına konularak +4°C’de buzdolabında depolamaya bırakılmıştır. Buzdolabında saklanan bu hıyar örnekleri ise depolamanın 2., 3., 7., 14. ve 20. günü buzdolabından alınarak kalıntı analizleri gerçekleştirilmiştir.

3.2.3. Örneklerin analizi

Laboratuvara getirilen hıyar örnekleri blenderde tamamen homojen olana kadar parçalanmıştır. Homojen hale gelen hıyar örnekleri propilen numune saklama kaplarına alınmıştır. Bu numuneler 50 ml’lik falcon tüplerine 15 g olacak şekilde tartılmıştır. Falcon tüplerine alınan 15 g numune üzerine %1 Asetik asit içeren Asetonitril eklenip 90 sn boyunca çalkalanmıştır. Çalkalama bittikten sonra içinde 6 g Susuz MgSO₄ ve 1,5 g NaAcetate bulunan QuEChERS ekstraksiyon kiti eklenerek yine 90 sn kuvvetlice çalkalanmıştır. Bu işlem sonrası falcon tüpler 10 dakika boyunca 4000 devir / dakikada santrifüjlenerek fazların ayrılması sağlanmıştır. Santrifüjleme işlemi bittikten sonra üstte oluşan supernatant fazdan 4 ml çekilerek içinde 1200 mg MgSO₄ ve 400 mg PSA bulunan 15 ml’lik santrifüj tüpüne aktarılmıştır. Santrifüj tüpü 90 sn çalkalandıktan sonra 4000 devir / dakikada 10 dakika santrifüjlenmiştir. Santrifüjleme sonrası üstte oluşan berrak kısımdan viallere alınarak Sıvı Kromatografisi kütle kütle spektrometresi (LC-MS/MS) cihazında örneklerin pestisit içerikleri saptanmıştır. Aşağıda Şekil 3.3.’de ana hatları ile analiz akışı şematik olarak resimlerde görülmektedir. Analizlerde izlenen QuEChERS-AOAC Official Method 2007.01 analiz yönteminin işlem akış şeması Şekil 3.4.’te verilmiştir.



Şekil 3.3. a) Salatalıkların yıkanması, **b)** Çözeltilerin kovalara hazırlanması, **c)** Blenderle homojenizasyon, **d)** 15g numune tartılması, **e)** 15ml acetonitril çözeltisi eklenmesi, **f)** 6g susuz $MgSO_4$, 1,5g NaAcetate eklenmesi, **g)** 10dk santrifüjleme **h)** Süpernatant fazından 4ml alınarak 1200mg MgO_4 ve 400mg PSA ekleme, **i)** 10 dk santrifüjleme



Şekil 3.4. QuEChERS (AOAC 2007.01) analiz yönteminin işlem akış şeması (Çiftçi 2019)

3.2.4. Kromatografik koşullar

Analizi yapılan pestisit etken maddelerinin okumaları LC-MS/MS cihazında yapılmıştır. Kullanılan LC-MS/MS cihazının özellikleri ve kromatografik şartları Çizelge 3.2 ve Çizelge 3.3'te verilmiştir.

Çizelge 3.2. LC-MS/MS cihazı özellikleri

Model	Thermo Scientific Accela UHPLC- TSQ Quantum Access Max
Kolon	Hypersil GOLD RP C18 (1.9 µm), 50x2.1 mm
Kolon fırın sıcaklığı	40°C
Enjeksiyon hacmi	5 µL
Kapiler sıcaklığı	270 °C
Buharlaştırma sıcaklığı	50 °C
Auxiliary gaz basıncı (Arb)	20
Sheath gaz basıncı (Arb)	50
Sprey Voltaj (V)	±3500

3.2.4.1. Mobil fazların hazırlanması:

Hareketli faz A: 4 mM amonyum format içeren (95:5) H₂O:MeOH hazırlanmış ve 1 mL formik asit ilave edilmiştir.

Hareketli faz B: 4 mM amonyum format içeren (95:5) MeOH:H₂O hazırlanmış ve 1 mL formik asit ilave edilmiştir.

Çizelge 3.3. HPLC mobil faz gradiyent profili

Zaman	A%	B%	µL/dk
0.00	60	40	400
3.00	0	100	400
4.00	0	100	400
5.00	60	40	400

Aktif Maddeler	Ana İyon (m/z)	Ürün İyonlar (m/z)	Çarpışma Enerjisi (eV)
Acetamidrid	223,1	90,2 / 126,1	36 / 22
Metalaxyl M	280,1	192,1 / 220,1	16 / 16

3.2.5. İstatiksel değerlendirme

Bağımlı ve bağımsız değişkenler arasındaki ilişkinin matematiksel olarak ifade edilmesinde deneysel verilere varyans analizi (ANOVA) uygulanarak, belirlenmiştir. %95 güvenlik seviyesinde normal dağılım gösterip göstermediğine bakılmıştır. Normal dağılım gösterdiğine dair histogramlar oluşturulmuştur (Osborne, 2010) Tesadüf parselleri faktöriyel deneme desenine göre planlanan ve iki tekerrürlü olarak yürütülen çalışmada veriler elde edilmiştir. Önemli bulunan ana varyasyon kaynakları ortalamaları Duncan Çoklu Karşılaştırma Testine tabi tutulmuştur. Değerlendirmede SPSS istatistik programı (IBM.SPSS.Statistics25.0) kullanılmıştır. Pestisit aktif madde verilerinin dağılışının kontrolü için 18. GraphPad.Prism.7.0.4 programından yararlanılmıştır.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Acetamiprid'e ait Kalıntı Bulguları

Yapılan analiz sonucunda numunelerde pestisit kalıntısı ppb düzeyinde tespit edilmiştir. Acetamiprid'e ait kalıntı bulguları Çizelge 4.1. ve Çizelge 4.2.'de, bu bulgulara uygulanan varyans analiz sonuçları Çizelge 4.3.'te önemli bulunan varyasyon kaynakları ortalamalarına ait Duncan Çoklu Karşılaştırma Testi sonuçları Çizelge 4.4. ve Çizelge 4.5.'te verilmiştir.

Çizelge 4.1. Acetamiprid'in uygulandığı gün analiz edilen örneklerdeki kalıntı miktarları

4 Saat Sonra Hasat Edilen												
	Depolama süresi (gün)											
	0		2		3		7		14		20	
Uygulama	Ort.	SS.	Ort.	SS.	Ort.	SS	Ort.	SS	Ort.	SS	Ort.	SS
Suda yıkama	98,0 2	15, ± 98	69, 26	9,5 ± 5	56, 83	7, ± 86	50, 78	7, ± 88	44, 48	4, ± 16	39, 50	5, ± 42
Suda bekletme	89,6 0	7,5 ± 9	68, 02	8,1 ± 9	54, 00	8, ± 54	48, 85	5, ± 54	42, 89	2, ± 13	38, 72	5, ± 41
Sirkeli suda bekletme	84,3 1	14, ± 69	66, 85	7,3 ± 8	51, 86	7, ± 98	48, 24	4, ± 75	42, 16	2, ± 52	38, 10	4, ± 63
Karbonatlı suda bekletme	78,5 1	15, ± 97	63, 36	10, ± 00	51, 49	8, ± 19	46, 33	5, ± 57	40, 75	4, ± 43	37, 31	4, ± 64
Klordioksitli suda bekletme	75,7 3	16, ± 37	59, 86	9,2 ± 1	50, 86	7, ± 87	45, 60	5, ± 28	40, 57	4, ± 65	37, 24	4, ± 72

Çizelge 4.1.'deki analiz sonuçlarına göre, hıyar örneklerindeki Acetamiprid kalıntı miktarı üzerine hem geçen sürenin hemde yapılan işlemlerin ne derecede etkili olduğu görülmüştür. Hıyardaki kalıntı miktarı üzerine gün geçtikçe azalma olduğu görülmüştür.

Çizelge 4.2. Acetamiprid'in uygulandıktan 4 gün sonra hasat edilen örneklerdeki kalıntı miktarları

4. Gün Hasat Edilen												
	Depolama süresi (gün)											
	0		2		3		7		14		20	
Uygulama	Ort.	SS.	Ort.	SS.	Ort.	SS.	Ort.	SS.	Ort.	SS.	Ort.	SS.
Suda yıkama	35,66	6,8 ± 94	32,19	5,4 ± 94	29,94	4,2 ± 78	26,01	2,5 ± 03	22,30	2,8 ± 43	14,09	0,0 ± 35
Suda bekletme	35,24	6,9 ± 65	32,07	5,3 ± 53	29,53	4,0 ± 31	25,51	2,9 ± 2	21,06	1,8 ± 6	13,99	0,0 ± 78
Sirkeli suda bekletme	34,44	6,0 ± 62	31,48	4,9 ± 78	28,78	3,3 ± 09	24,69	3,4 ± 65	20,78	1,5 ± 34	13,31	0,4 ± 45
Karbonatlı suda bekletme	33,84	5,3 ± 53	30,40	3,7 ± 41	27,41	1,8 ± 74	23,91	3,1 ± 61	19,37	3,1 ± 54	11,89	1,3 ± 65
Klordioksitli suda bekletme	33,34	5,3 ± 64	29,50	4,7 ± 23	26,23	2,4 ± 25	22,98	3,7 ± 55	17,25	2,5 ± 31	10,49	2,7 ± 44

Çizelge 4.2.'deki analiz sonuçlarına göre, Acetamiprid uygulandıktan 4 gün sonra hasat edilen hıyarlardaki kalıntı miktarı 0. günde hasat edilenlere göre önemli ölçüde azalma göstermiştir, yine kalıntı miktarına hem geçen sürenin hemde yapılan işlemlerin ne derecede etkili olduğu görülmüştür. Hıyardaki kalıntı miktarı üzerine gün geçtikçe azalma olduğu görülmüştür.

Çizelge 4.3. Acetamiprid'in hıyar örneklerinde bulunan kalıntı miktarlarına ait varyans analizi sonuçları

Parametre	Serbestlik Derecesi	Kareler Ortalaması	F
Hasat zamanı	1	27299,33	630,06 **
Depolama	5	3066,26	70,77 **
Uygulama	4	124,24	2,87 *
İlaçlama gün*Depolama	5	601,176	13,875 **
İlaçlama gün* Uygulama	4	23,84	0,55
Depolama*Uygulama	20	7,94	0,18
İlaçlama gün*Depolama*Uygulama	20	10,37	0,24
Hata	60	43,33	

*P<0,001, **P<0,05

Çizelge 4.3.'deki varyans analizi sonuçları, hıyar örneklerindeki Acetamiprid kalıntı miktarı üzerine, hasat zamanının, depolamanın ve kalıntı azaltmak için uygulanan işlemlerin önemli derecede etkili olduğunu, yine bu parametreler arasındaki ilaçlama gün * depolama etkileşiminin önemli olduğu diğer interaksiyonların kalıntı miktarı üzerinde önemli etkisinin olmadığını göstermektedir.

Çizelge 4.4. Acetamiprid'in hıyarda saptanan kalıntı miktarı ortalamalarının depolama süresine göre Duncan Çoklu Karşılaştırma Testi sonuçları

Depolama Süresi	Örnek Sayısı(N)	Acetamiprid Değeri (ppb)	S.S.
0	20	59,87 ± 27,868 a	
2	20	48,30 ± 18,557 b	
3	20	40,44 ± 13,771 c	
7	20	36,29 ± 12,555 c	
14	20	31,16 ± 11,641 d	
20	20	25,46 ± 13,36 e	

*Farklı harfle işaretlenmiş ortalamalar birbirinden farklıdır

Çizelge 4.4.'te verilen Duncan Çoklu Karşılaştırma Testi sonuçlarına göre, Acetamiprid uygulandıktan sonra depolama süresi arttıkça kalıntı miktarında önemli ölçüde azalma olduğu görülmüştür.

Cengiz (2004)'de yaptığı çalışmada hıyar örnekleri için depolama 4°C'de 3 gün ve 6 gün olarak belirlenip sonuçlar incelemiştir. Bekleme süresi arttıkça ilaç kalıntılarında %80-95 oranında azalma olduğu saptanmıştır. Bekleme süresi 6 güne çıkarıldığında ise pestisit kalıntılarında %35-40 düzeylerinde azalma olduğu saptanmıştır. Bu sonuçlar değerlendirildiğinde en etkili uygulamanın ilaç uygulandıktan 4 gün sonra toplanan salatalıkların 4°C'de 6 gün süreyle depolamak olduğu görülmüştür. Bu bulgular bizim çalışmamızla uyum içindedir. Yine Cabras ve ark (1998)'de yaptığı çalışmada şarap üretiminde kullanılacak olan üzümlere bağlarda hasattan önce uygulanan pestisitler ile hasat arasındaki bekleme süresinin etkilerinin araştırıldığı bir çalışmada, bekleme süreleri 7, 14 ve 21 gün olarak belirlenmiştir. İlk baştaki kalıntı miktarları 0.5, 1.21, 0.15 ve 1 ppm olan ilaçların 7 günlük bekleme süresisonunda kalıntı miktarları sırasıyla 0.31, 0.51, 0.08 ve 0.55 ppm olarak saptanmıştır. Kresoxim-methyl için 14 gün bekleme süresi sonunda kalıntı bulunamamış ve azoxystrobin 0.23 ppm, fluazinam 0.15 ppm ve mepanipyrim 0.34 ppm düzeyinde kalıntı tespit edilmiştir. 21 gün bekleme süresinin ardından azoxystrobin, fluazinam ve mepanipyrim için kalıntı miktarları sırasıyla 0.19, 0.04 ve 0.31 ppm olarak bulunmuştur. Bu bulgular bizim çalışmamızla uyum içindedir. Ay ve ark (2007)'de elmalar üzerine yaptığı çalışmada, elmalar hasattan hemen sonra analize alınmış kalan elmalar soğuk hava deposuna kaldırılmıştır. 6 ay boyunca ayda bir kez analize alınan numunelerde depolama süresi arttıkça kalıntı miktarında azalma olduğu tespit edilmiştir. Bu bulgular bizim çalışmamızla uyum içindedir.

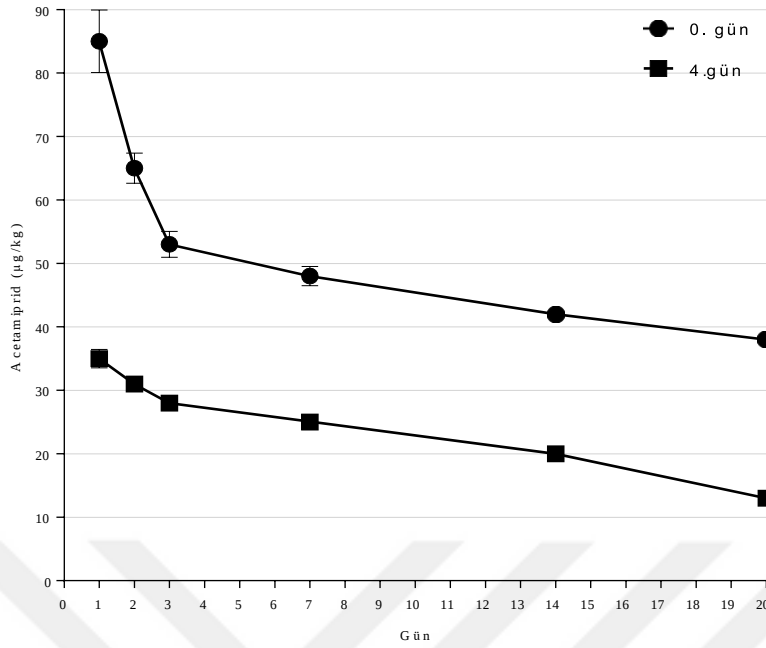
Çizelge 4.5. Acetamiprid'in hıyarda saptanan kalıntı miktarı ortalamalarının uygulanan işlemlere göre Duncan Çoklu Karşılaştırma Testi sonuçları

Uygulama	Örnek Sayısı(N)	Acetamiprid Değeri (ppb)	S.S.
Suda Yıkama	24	43,19 ± 23,24 a	
Suda Bekletme	24	41,57 ± 21,139 ab	
Sirkeli Suda Bekletme	24	40,38 ± 20,193 ab	
Karbonatlı Suda Bekletme	24	38,66 ± 19,217 b	
Klordioksitli Suda Bekletme	24	37,46 ± 18,796 b	

*Farklı harfle işaretlenmiş ortalamalar birbirinden farklıdır

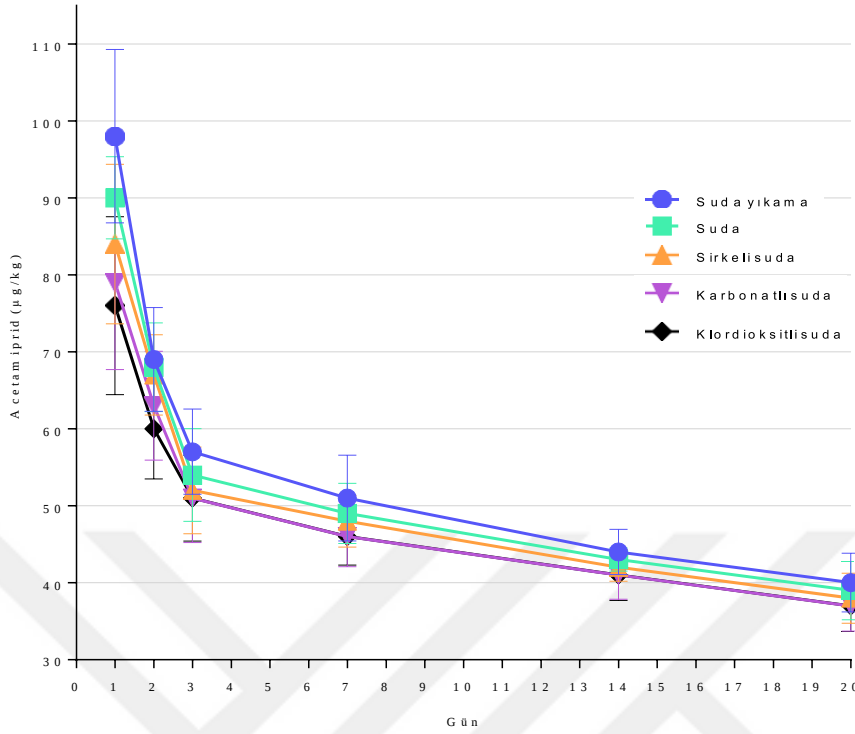
Çizelge 4.5.'te verilen Duncan Çoklu Karşılaştırma Testi sonuçlarına göre, Acetamiprid uygulandıktan sonra yapılan uygulamaların pestisit kalıntılarını azaltma oranları (yüksekten düşüğe doğru); klordioksitli suda bekletme> karbonatlı suda bekletme> sirkeli suda bekletme> suda bekletme> suda yıkama şeklinde bulunmuştur. Bir başka anlatımla Suda yıkama en düşük etkiyi gösterirken, klordioksitli suda bekletme en yüksek etkiyi göstermiştir. Karbonatlı suda bekletme de klordioksitle istatistiksel olarak aynı düzeyde etki göstermiştir. Suda bekletme ile sirkeli suda bekletme ise en etkili yöntem olan klordioksitli suda bekletme ile suda yıkama arasında bir etki göstermiştir.

Chen ve ark. (2014)'de marullarda pestisit kalıntılarını gidermek için çeşme suyu, klordioksit çözeltisi (10 ve 20 mg/L), sodyumbikarbonat çözeltisi, asetik asit çözeltisi, sodyum hipoklorit çözeltisi ve gliserol çözeltisi gibi çözeltilerin etkinliğinin araştırıldığı çalışmada marul örneklerine hasattan sonra 5 dakika daldırılarak uygulanan pestisitlerin çeşme suyu, klordioksit çözeltisiyle 5-20 dakika boyunca yıkanmasıyla pestisit kalıntılarının azaltılma oranları incelenmiş, phorate pestisiti için %75, diazinon ilacı için %60 azalma olduğu görülmüş böylelikle en etkin işlemin 20 mg/L klordioksit ile 20 dakika süreyle yıkama yapılması olduğu görülmüştür. Bu bulgular bizim çalışmamızla uyum içindedir. Ghani ve ark. (2010)'da Çeri domates ve tatlı kırmızı biberlere hasattan sonra 3 dakika süreyle daldırılarak uygulanan pestisitlerin çeşme suyu, % 5 sodyum karbonat, % 5 asetik asit, % 5 sodyum hipoklorit, % 5 gliserol çözeltileriyle 22°C sıcaklık ve 3 dakika boyunca yıkama işlemlerinin kalıntı uzaklaştırmadaki etkinliklerini incelenmiştir. Domateste çeşme suyu ile yıkama myclobutanil, fenhexamid, boscalid ilaçları için sırası ile %36, % 53, %65 düzeyinde azalma olduğu görülmüştür. Tatlı kırmızı biberde çeşme suyu ile yıkama myclobutanilde %30 azalma olduğu görülmüştür. Fenhexamid için %53'lük azalmayla en etkin yıkama çözeltisi %5 asetik asit çözeltisi olduğu görülmüştür, boscalid için %52 azalmayla en etkin çözeltinin %5 sodyum karbonat olduğu saptanmıştır. Bu bulgular bizim çalışmamızla uyum içindedir. Cengiz (2004)'de domates örnekleri üzerine kullanılan Captan ve procymidone isimli tarım ilaçlarıyla hıyar örnekleri üzerine kullanılan DDVP ve Diazinon isimli tarım ilaçlarının her iki grupta da yıkama ve soymanın kalıntı miktarı azaltmadaki etkinliği saptanmıştır. Bu bulgular bizim çalışmamızla uyum içindedir.



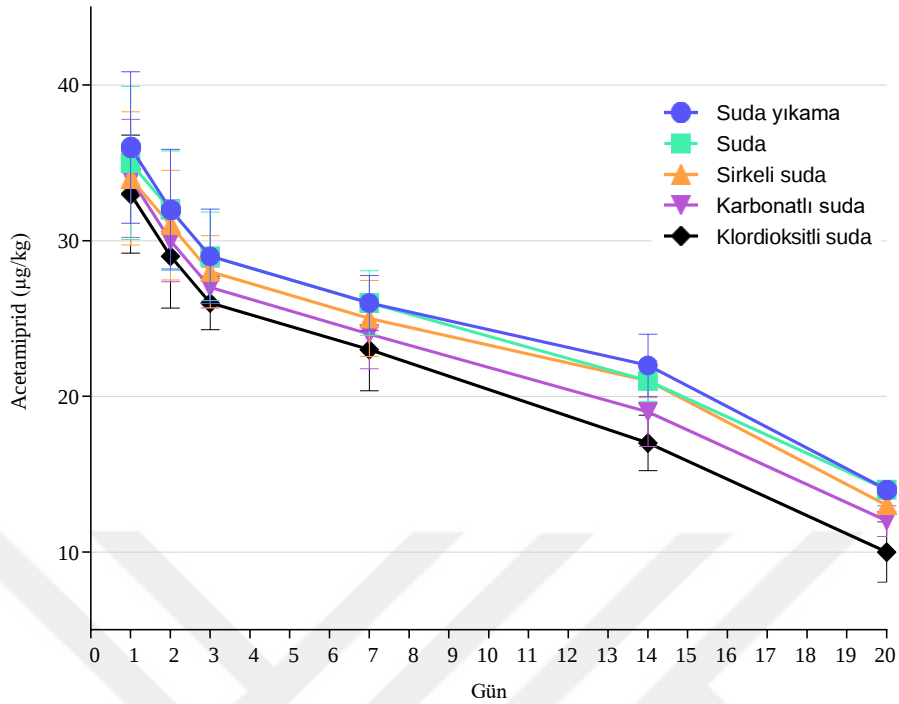
Şekil 4.1. Pestisit uygulaması sonrası 0. ve 4. günde hasat edilen hıyarlarda depolama süresince Acetamiprid miktarında meydana gelen değişim

Acetamiprid uygulandıktan sonra 0 ve 4. günde hasat edilip uygulanan işlemlerin pestisit kalıntılarını azaltma oranları incelendiğinde 4 gün sonra hasat edilen hıyarlardaki Acetamiprid kalıntı miktarı 0. günde hasat edilenlere göre önemli ölçüde azalma göstermiştir, yine kalıntı miktarına hasat gününün yanı sıra depolama süresinin de ne derecede etkili olduğu görülmüştür.



Şekil 4.2. Pestisit uygulaması sonrası 0. günde hasat edilen ve farklı biyokimyasal özelliklere sahip kimyasallar ile muamele edilen hıyarlarda depolama süresince Acetamiprid miktarında meydana gelen değişim

Acetamiprid uygulandıktan sonra 0. gün hasat edilip uygulanan işlemlerin pestisit kalıntılarını azaltma oranları incelendiğinde en etkili uygulamanın yüksekten düşüğe sırasıyla; klordioksitli suda bekletme, karbonatlı suda bekletme, sirkeli suda bekletme, suda bekletme ve suda yıkama şeklinde olduğu görülmüştür. Yine Acetamiprid kalıntı miktarı üzerine depolama günü arttıkça azalma olduğu saptanmıştır.



Şekil 4.3. Pestisit uygulaması sonrası 4. günde hasat edilen ve farklı biyokimyasal özelliklere sahip kimyasallar ile muamele edilen hıyarlarda depolama süresince Acetamiprid miktarında meydana gelen değişim

Acetamiprid uygulandıktan sonra 4. gün hasat edilip uygulanan işlemlerin pestisit kalıntılarını azaltma oranları incelendiğinde en etkili uygulamanın yüksekten düşüğe sırasıyla; klordioksitli suda bekletme, karbonatlı suda bekletme, sirkeli suda bekletme, suda bekletme ve suda yıkama şeklinde olduğu görülmüştür. Yine Acetamiprid kalıntı miktarı üzerine depolama günü arttıkça azalma olduğu görülmüştür.

4.2. Metalaxyl'e ait Kalıntı Bulguları

Yapılan analiz sonucunda numunelerde pestisit kalıntısı ppb düzeyinde tespit edilmiştir. Metalaxyl'e ait kalıntı bulguları Çizelge 4.6. ve Çizelge 4.7.'de, bu bulgulara uygulanan varyasyon analizi sonuçları Çizelge 4.8.'de, önemli bulunan varyasyon kaynakları ortalamalarına ait Duncan Çoklu Karşılaştırma Testi sonuçları Çizelge 4.9. ve Çizelge 4.10.'da verilmiştir.

Çizelge 4.6. Metalaxyl'in uygulandığı gün analiz edilen örneklerdeki kalıntı miktarları

4 Saat Sonra Hasat Edilen												
	Depolama süresi (gün)											
	0		2		3		7		14		20	
Uygulama	Ort	SS.	Ort	SS.	Ort	SS.	Ort	SS.	Ort	SS.	Ort	SS.
Suda yıkama	36,11	6,3 ± 62	31,48	1,6 ± 62	26,10	0,7 ± 92	24,75	0,7 ± 62	23,43	0,4 ± 33	21,52	0,5 ± 34
Suda bekletme	35,34	5,3 ± 15	29,00	0,4 ± 14	25,71	0,9 ± 65	24,44	0,8 ± 84	23,29	0,5 ± 54	21,31	0,2 ± 37
Sirkeli suda bekletme	34,64	4,5 ± 77	28,71	0,1 ± 93	25,54	1,0 ± 27	24,22	1,1 ± 68	22,34	1,0 ± 85	20,91	0,1 ± 29
Karbonatlı suda bekletme	32,84	2,8 ± 93	26,94	1,2 ± 79	25,15	1,0 ± 09	23,96	0,8 ± 31	22,24	1,1 ± 78	20,88	0,1 ± 26
Klordioksitli suda bekletme	32,57	3,1 ± 3	26,40	0,86 ± 7	25,07	0,9 ± 6	23,86	0,8 ± 4	21,90	1,0 ± 5	20,76	0,0 ± 1

Çizelge 4.6.'daki analiz sonuçlarına göre, hıyar örneklerindeki Metalaxyl kalıntı miktarı üzerine hem geçen sürenin hemde yapılan işlemlerin ne derecede etkili olduğu görülmüştür. Hıyardaki kalıntı miktarı üzerine gün geçtikçe azalma olduğu görülmüştür.

Çizelge 4.7. Metalaxyl uygulandıktan 4 gün sonra hasat edilen örneklerdeki kalıntı miktarları

4. Gün Hasat Edilen												
	Depolama süresi (gün)											
	0		2		3		7		14		20	
Uygulama	Ort.	SS.	Ort.	SS.	Ort.	SS.	Ort.	SS.	Ort.	SS.	Ort.	SS.
Suda yıkama	20,46	0,1 ± 63	19,11	0,3 ± 46	18,35	0,6 ± 72	16,94	0,1 ± 34	15,68	0,5 ± 73	14,03	0,4 ± 95
Suda bekletme	20,26	0,3 ± 82	19,03	0,4 ± 24	18,03	0,5 ± 3	16,71	0,0 ± 14	15,42	0,4 ± 38	12,62	0,6 ± 08
Sirkeli suda bekletme	19,74	0,7 ± 57	18,86	0,5 ± 37	17,86	0,4 ± 81	16,57	0,0 ± 99	15,21	0,6 ± 51	11,88	0,7 ± 99
Karbonatlı suda bekletme	19,49	0,4 ± 88	18,78	0,5 ± 02	17,76	0,5 ± 16	16,23	0,3 ± 25	15,15	0,7 ± 5	10,79	0,8 ± 34
Klordioksitli suda bekletme	19,33	0,4 ± 1	18,42	0,6 ± 01	17,35	0,5 ± 3	16,14	0,3 ± 39	14,67	0,7 ± 28	12,81	3,3 ± 8

Çizelge 4.7.'deki analiz sonuçlarına göre, Metalaxyl uygulandıktan 4 gün sonra hasat edilen hıyarlardaki kalıntı miktarı 0. günde hasat edilenlere göre önemli ölçüde azalma göstermiştir, yine kalıntı miktarına hem geçen sürenin hemde yapılan işlemlerin ne derecede etkili olduğu görülmüştür. Hıyardaki kalıntı miktarı üzerine gün geçtikçe azalma olduğu görülmüştür.

Çizelge 4.8. Metalaxyl'in hıyar örneklerinde bulunan kalıntı miktarlarına ait varyans analizi sonuçları

Parametre	Serbestlik Derecesi	Kareler Ortalaması	F
Hasat zamanı	1	2575,11	1060,06 **
Depolama	5	265,36	109,24 **
Uygulama	4	10,23	4,21 *
İlaçlama gün*Depolama	5	35,610	14,659 **
İlaçlama gün* Uygulama	4	1,24	0,51
Depolama*Uygulama	20	0,63	0,26
İlaçlama gün*Depolama*Uygulama	20	0,84	0,35
Hata	60	2,43	

*P<0,001, **P<0,05

Çizelge 4.8.'deki varyans analizi sonuçları, hıyar örneklerindeki Metalaxyl kalıntı miktarı üzerine, hasat zamanının, depolamanın ve kalıntı azaltmak için uygulanan işlemlerin önemli derecede etkili olduğunu, yine bu parametreler arasındaki ilaçlama gün * depolama etkileşiminin önemli olduğu diğer interaksiyonların kalıntı miktarı üzerinde önemli etkisinin olmadığını göstermektedir.

Çizelge 4.9. Metalaxyl'in hıyarda saptanan kalıntı miktarı ortalamalarının depolama süresine göre Duncan Çoklu Karşılaştırma Testi sonuçları

Depolama Süresi	Örnek Sayısı(N)	Metalaxyl Değeri (ppb)	S.S.
0	20	27,08 ± 7,86 a	
2	20	23,67 ± 5,16 b	
3	20	21,69 ± 3,98 c	
7	20	20,38 ± 4,01 d	
14	20	18,91 ± 3,90 e	
20	20	16,75 ± 4,59 f	

*Farklı harfle işaretlenmiş ortalamalar birbirinden farklıdır

Çizelge 4.9.'da verilen Duncan Çoklu Karşılaştırma Testi sonuçlarına göre, Metalaxyl uygulandıktan sonra depolama süresi arttıkça kalıntı miktarında önemli ölçüde azalma olduğu görülmüştür.

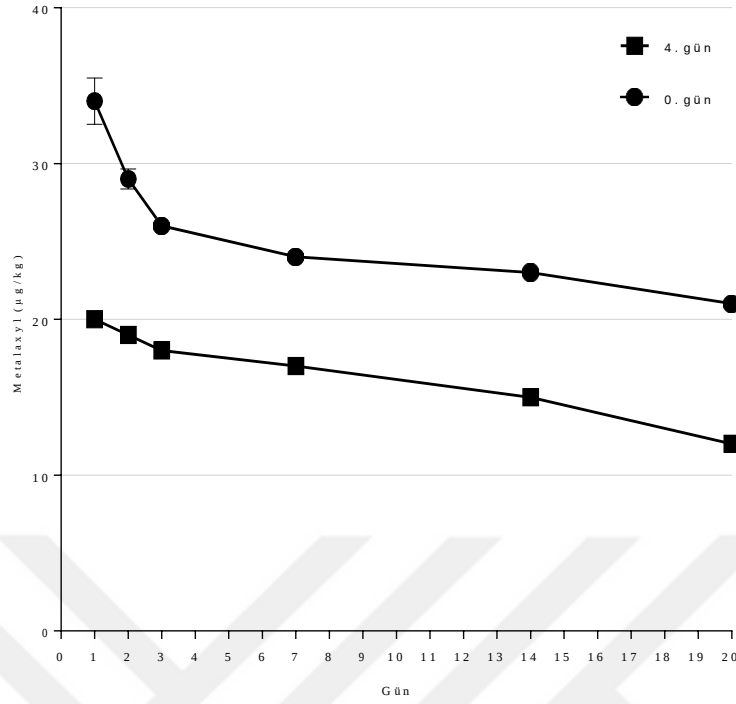
Altındağ ve Özgökçe'nin (2006)'da hıyarda uygulanan dichlorvos ve dicofol ilaçlarının depolama süresiyle kalıntı miktarındaki değişiminin araştırıldığı çalışmada, hıyarlar ilaçlamadan önce ve ilaçlamadan 1, 3, 5, 9 ve 13 gün sonra toplanarak analiz edilmiştir. Dichlorvos için ilaçlamadan 1, 3 ve 5 gün sonra sırasıyla 5,60 ppm, 4,22 ppm, 0,06 ppm, dicofol için ilaçlamadan 3, 9 ve 13 gün sonra sırasıyla 6,59 ppm, 0,94 ppm, 0,56 ppm olarak tespit edilmiştir. Bu bulgular bizim çalışmamızla uyum içindedir. Cönger (2001)'de domateslere uygulanan lambda cyhalothrin aktif maddeli ilacın depolama süresiyle kalıntı miktarındaki değişiminin araştırıldığı çalışmada, hasat günü ve depolamanın 10. günü analiz edilen numunelerin sonuçları incelendiğinde bekleme süresi arttıkça kalıntı miktarında azalma olduğu gözlenmiştir. Bu bulgular bizim çalışmamızla uyum içindedir.

Çizelge 4.10. Metalaxyl'in hıyarda saptanan kalıntı miktarı ortalamalarının uygulanan işlemlere göre Duncan Çoklu Karşılaştırma Testi sonuçları

Uygulama	Örnek Sayısı(N)	Metalaxyl Değeri (ppb)	S.S.
Suda Yıkama	24	22,33 ± 6,53 a	
Suda Bekletme	24	21,76 ± 6,26 ab	
Sirkeli Suda Bekletme	24	21,36 ± 6,21 bc	
Karbonatlı Suda Bekletme	24	20,84 ± 5,83 bc	
Klordioksitli Suda Bekletme	24	20,77 ± 5,55 c	

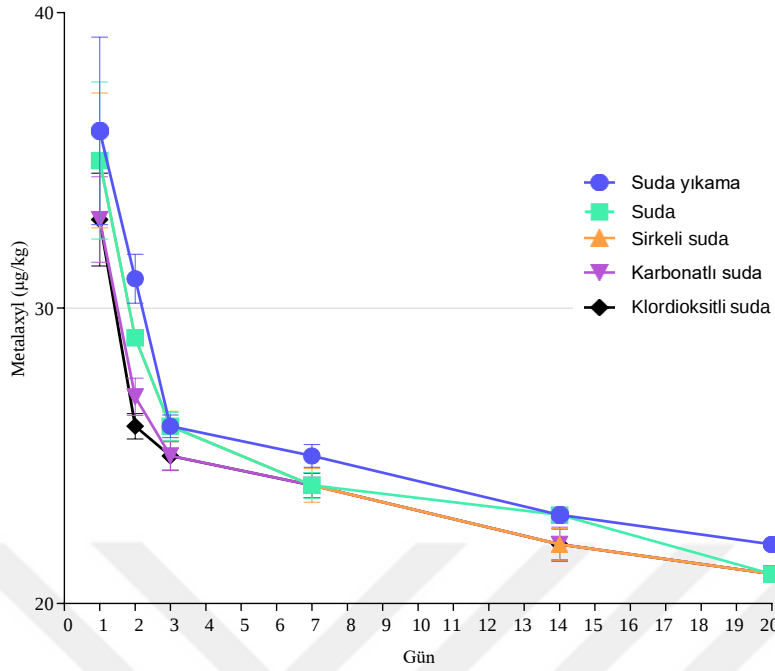
Çizelge 4.10.'da verilen Duncan Çoklu Karşılaştırma Testi sonuçlarına göre, Metalaxyl uygulandıktan sonra yapılan uygulamaların pestisit kalıntılarını azaltma oranları (yüksekten düşüğe doğru); klordioksitli suda bekletme> karbonatlı suda bekletme> sirkeli suda bekletme> suda bekletme> suda yıkama şeklinde bulunmuştur.

Randhawa ve ark. (2014)'de kopya biberleri 4 farklı yıkama uygulamalarına (çeşme suyu, sitrik asit, asetik asit ve ultrasonik yıkama) tabi tutulmuştur. Çeşme suyu ile yıkama uygulamaları için örnekler 2 ve 5 dk'lık sürelerde 5 L su içerisinde (20°C) konulmuştur. Asit çözeltileri yıkama uygulamaları için biberler 2 ve 5 dk boyunca %9'luk sitrik asit solusyonu ve asetik asit solusyonu içeren 5 L yıkama çözeltisine batırılmıştır. Genel olarak uygulamaların pestisit kalıntılarını azaltma oranları (yüksekten düşüğe doğru); ultrasonik yıkama> sitrik asit> asetik asit> çeşme suyu şeklinde bulunmuştur. Bu bulgular bizim çalışmamızla uyum içindedir. Camcı (2017)'de domateslere hasat öncesi Lambda cyhalothrin ve Indoxacarb etkili maddeli ilaçlar uygulanmıştır. İlaçlama sonrası 0, 1, 3, 7, 14, 21, 28 ve 35. günde toplanan numunelere yıkama, soyma, ozonlu su ile 1dk, 5 dk, 10 dk bekletme işlemleri uygulanmış ve kalıntı miktarındaki değişimi incelenmiştir. Bu sonuçlara bakıldığında en etkili yöntemin soyma olduğu bunu da sırasıyla yıkama, ozonlu suda 5 dk bekletme, ozonlu suda 1 dk bekletmek olduğu saptanmıştır. Bu bulgular bizim çalışmamızla uyum içindedir. Ögüt ve ark. (2014)'de kiraz örneklerinde yıkamanın kalıntı miktarını azaltmadaki etkinliğinin araştırıldığı çalışmada yıkanmış numunelerin yıkanmamış numunelere göre kalıntı miktarında ciddi bir azalış olduğu görülmüştür. Bu bulgular bizim çalışmamızla uyum içindedir.



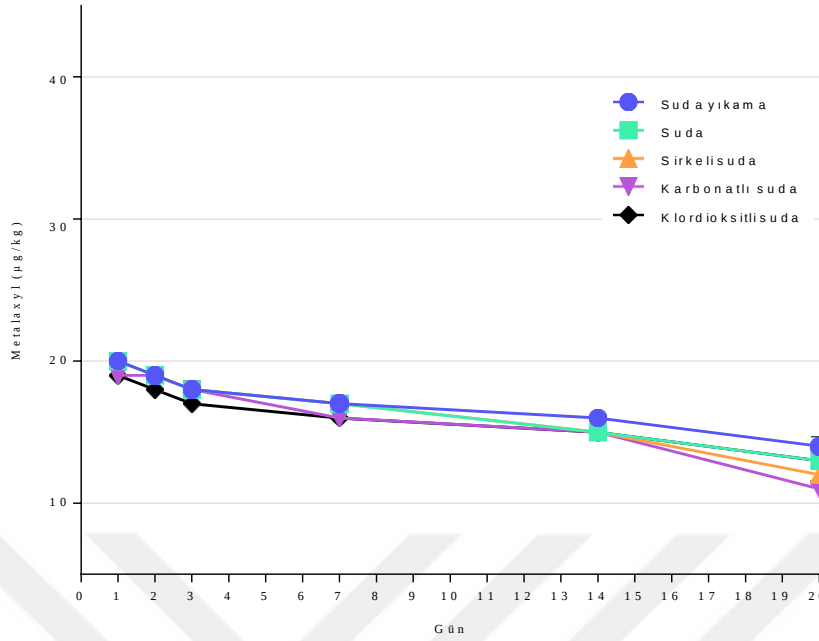
Şekil 4.4. Pestisit uygulaması sonrası 0. ve 4. günde hasat edilen hıyarlarda depolama süresince Metalaxyl miktarında meydana gelen değişim

Metalaxyl uygulandıktan sonra 0 ve 4. günde hasat edilip uygulanan işlemlerin pestisit kalıntılarını azaltma oranları incelendiğinde 4 gün sonra hasat edilen hıyarlardaki Metalaxyl kalıntı miktarı 0. günde hasat edilenlere göre önemli ölçüde azalma göstermiştir, yine kalıntı miktarına hasat gününün yanı sıra depolama süresinin de ne derecede etkili olduğu görülmüştür.



Şekil 4.5. Pestisit uygulaması sonrası 0. günde hasat edilen ve farklı biyokimyasal özelliklere sahip kimyasallar ile muamele edilen hıyarlarda depolama süresince Metalaxyl miktarında meydana gelen değişim

Metalaxyl uygulandıktan sonra 0. gün hasat edilip uygulanan işlemlerin pestisit kalıntılarını azaltma oranları incelendiğinde en etkili uygulamanın yüksekten düşüğe sırasıyla; klordioksitli suda bekletme, karbonatlı suda bekletme, sirkeli suda bekletme, suda bekletme ve suda yıkama şeklinde olduğu görülmüştür. Yine Metalaxyl kalıntı miktarı üzerine depolama günü arttıkça azalma olduğu saptanmıştır.



Şekil 4.6. Pestisit uygulaması sonrası 4. günde hasat edilen ve farklı biyokimyasal özelliklere sahip kimyasallar ile muamele edilen hıyarlarda depolama süresince Metalaxyl miktarında meydana gelen değişim

Metalaxyl uygulandıktan sonra 4. gün hasat edilip uygulanan işlemlerin pestisit kalıntılarını azaltma oranları incelendiğinde en etkili uygulamanın yüksekten düşüğe sırasıyla; klordioksitli suda bekletme, karbonatlı suda bekletme, sirkeli suda bekletme, suda bekletme ve suda yıkama şeklinde olduğu görülmüştür. Yine Metalaxyl kalıntı miktarı üzerine depolama günü arttıkça azalma olduğu görülmüştür.

5. SONUÇLAR

Dünya üzerinde pestisit üretimi ve tüketimi çok fazladır. Bunun birçok sebebi vardır. En başta hızla artan nüfusun beslenme ihtiyacını karşılamak için tarımsal üretimi arttırmak maksadıyla, tarım ürünlerini her türlü zararlıdan korumak, ürünlerin kalitesini ve verimi arttırmaktır. Bir nevi de pestisitler ile, meyve ve sebzelerin kalite standartları artırılmak istenmiştir. Pestisitlerin üretimde verim açısından yararlarının yanı sıra, bilinçsiz ve kontrolsüz kullanılmasıyla ekosistem başta olmak üzere insan, hayvan ve bitkilere verdiği zarar kanıtlanmıştır. Bu yüzden, özellikle son yıllarda halkında bilinçlenmesiyle gıda güvenliğinin sağlanması için pestisit kalıntılarını minimum düzeye indirmeyi amaçlayan çalışmalar hız kazanmıştır. Bu çalışma da bu amaçla tasarlanmış ve yürütülmüştür.

Bu çalışmada, hıyar bitkileri üzerine uygulanan Metalaxyl ve Acetamiprid kalıntısı ilaçlama yapıldıktan 4 saat sonra ve ilaçlama yapıldıktan 4 gün sonra hasat edilen hıyarlar üzerinde analiz edilmiştir. Her iki grupta yıkamanın, suda bekletmenin (20 dakika), sirkeli suda bekletmenin (20 dakika - %30 konsantrasyon), karbonatlı suda bekletmenin (20 dakika - %20 konsantrasyon), klordioksitli suda bekletmenin (20 dakika - 0.1ppm/ 1ppm) ve buzdolabında +4 °C'de 2, 3, 7, 14 ve 20 gün süre ile depolamanın bu ilaçların hıyar örnekleri üzerindeki kalıntı miktarını azaltmadaki yeterliliği ortaya koyulmuştur.

Araştırma sonuçlarına göre hıyar örnekleri üzerinde kullanılan Metalaxyl ve Acetamiprid'in hıyar üzerindeki kalıntı miktarını azaltmada en etkili yöntemin klordioksitli ve karbonatlı suda 20 dakika bekletmek olduğu görülmüştür. Buzdolabında +4 °C'de 7 gün depolamanın kalıntı miktarını azaltıcı etkisinin olduğu görülmüştür.

Acetamiprid uygulandıktan sonra hasat edilen hıyarların depolamayla Acetamiprid kalıntı miktarında ortalama değişimi ilk gün 59.87 ppb, 2 gün depolama sonunda 48,30 ppb, 3 gün depolama sonunda 40,44 ppb, 7 gün depolama sonunda 36,29 ppb, 14 gün depolama sonunda 31,16 ppb, 20 gün depolama sonunda ise 25,46 ppb'ye düştüğü görülmüştür.

Acetamiprid uygulandıktan sonra hasat edilen numunelerin yapılan uygulamalarla Acetamiprid kalıntı miktarında ortalama değişimi suda yıkamayla 43,19 ppb, 20 dakika suda bekletmeyle 41,57 ppb, 20 dakika sirkeli suda bekletmeyle 40,38 ppb, 20 dakika karbonatlı suda bekletmeyle 38,66 ppb, 20 dakika klordioksitli suda bekletmeyle 37, 46 ppb'ye düştüğü görülmüştür.

Metalaxyl uygulandıktan sonra hasat edilen hıyarların depolamayla Metalaxyl kalıntı miktarında ortalama değişimi ilk gün 27,08 ppb, 2 gün depolama sonunda 23,67 ppb, 3 gün depolama sonunda 21,69 ppb, 7 gün depolama sonunda 20,38 ppb, 14 gün depolama sonunda 18,91 ppb, 20 gün depolama sonunda ise 16,75 ppb'ye düştüğü görülmüştür.

Metalaxyl uygulandıktan sonra hasat edilen numunelerin yapılan uygulamalarla Metalaxyl kalıntı miktarında ortalama değişimi suda yıkamayla 22,33 ppb, 20 dakika

suda bekletmeyle 21,76 ppb, 20 dakika sirkeli suda bekletmeyle 21,36 ppb, 20 dakika karbonatlı suda bekletmeyle 20,84 ppb, 20 dakika klordioksitli suda bekletmeyle 20,77 ppb'ye düştüğü görülmüştür.

Sonuç olarak tarımsal ilaç kalıntılarının insan sağlığı ve çevre üzerindeki etkilerini en aza indirmenin yolu, bu ilaçların kullanımında tavsiye edilen dozun ayarlanması, bilinçli uygulama, ilaçlama zamanı ile hasat zamanı arasındaki bekleme sürelerine uyulması ve saklama işlemleriyle tüketim öncesi mutfakta hazırlama ve sunmanın yaşamsal önem taşıdığı söylenebilir.



6. KAYNAKLAR

- Al-Taher, F., Chen, Y., Wylie, P. and Cappozzo, J. 2013. Reduction of pesticide residues in tomatoes and other produce. *Journal of Food Protection*, 76(3): 510- 511.
- Altıkat, A., Turan, T., Ekmekyapar, T.F. ve Bingöl, Z. 2009. Türkiye’de pestisit kullanımı ve çevreye olan etkileri. *Atatürk Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi*, 40 (2): 87-92.
- Altındağ, S. ve Özgökçe, M.S. 2006. Van İlinde örtü altı hıyar yetiştiriciliğinde dichlorvos ve dicofol uygulamalarından sonra kalıntı miktarı. Yüzüncü Yıl 49 Üniversitesi, *Ziraat Fakültesi Tarım Bilimleri Dergisi*, 16(1): 63-68.
- Anastassiades, M., Lehotay, S.J., Stajnbaher, D., and Schenck, F.J. 2003. Fast and easy multiresidue method employing acetonitrile extraction/partitioning and “dispersive solid-phase extraction” for the determination of pesticide residues in produce. *Journal of AOAC International*, 86(2): 412-431.
- Aslansoy, Z. 2012. Ozonlama işleminin limondaki pestisit kalıntıları üzerine etkisi. Yüksek lisans tezi, Çukurova Üniversitesi, Adana, 99s.
- Ayaz, A. ve Yurttagül, M. 2012. Besinlerdeki Toksik Öğeler-II. Sağlık Bakanlığı Yayın No: 727, Ders Kitabı, Ankara, 40 s.
- Babayiğit, M.A. ve Çetin, H. 2014. Zararlılarla mücadelede kullanılan pestisitlerin halk sağlığına etkileri ve korumaya yönelik önlemler. *TAF Preventive Medicine Bulletin*, 13 (5): 405-412.
- Bulut, B. 2019. Meyve sularında pestisit kalıntılarının belirlenmesi ve riskin değerlendirmesi. Yüksek lisans tezi, Necmettin Erbakan Üniversitesi, Konya, 75 s.
- Burak, M. 2019. Bitkisel kökenli gıdalarda yüksek polariteye sahip pestisitlerin sıvı kromatografisi kütle spektrometresi yöntemiyle tayinleri. Yüksek lisans tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, İstanbul, 149 s.
- Cabras, P., Angioni, A., Garau, V.L., Pirisi, F.M., Espinoza, J. and Mendoza, A. 1998. Fate of azoxystrobin, fluazinam, kresoxim-methyl, mepanipyrim and tetraconazole from vine to wine. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 46(8): 319–321.
- Camcı, E. 2017. Serada yetiştirilen domateslerde insektisit kalıntılarını azaltma yöntemlerinin araştırılması. Yüksek lisans tezi, Adnan Menderes Üniversitesi, Aydın, 51s.
- Cangi, R., Yanar, Y., Yağcı, A., Topçu N., Sucu, S. ve Dülgeroğlu, Y. 2014. Narince üzüm çeşidinin yapraklarında farklı fungusit uygulamaları ve salamura yöntemlerine bağlı olarak fungusit kalıntı düzeylerinin belirlenmesi. *Gaziosmanpaşa Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi*, 31 (2): 23-30.
- Cengiz, M.F., Certel, M. ve Göçmen, H. 2006. Residue contents of DDVP (Dichlorvos) and diazinon(kontak) applied on cucumbers grown in greenhouses and their reduction by duration of a pre-harvest interval and post-harvest culinary applications. *Food Chemistry*, 98(1): 127-135.

- Chen, Q., Wang, Y., Zhang, Y. and Liao, X. 2014. Chlorine dioxide treatment for the removal of pesticide residues on fresh lettuce and in aqueous solution. *Food Control*, 40(3); 106- 112.
- Cingöz, Ş. 2013. Kurutma işleminin üzümlerdeki bazı pestisit kalıntıları üzerine etkisi. Yüksek lisans tezi, Gaziosmanpaşa Üniversitesi, Ankara, 60 s.
- Cook, J.L., Baumann, P., Jackman, A.J. and Stevenson, D. 1993. Pesticide characteristics that affect water quality, PhD Thesis, Texas University, USA, 80 p.
- Cönger, E. 2001. Domateste yeşilkurda karşı kullanılan lambda-cyhalothrin'in farklı formülasyonlarının kalıntıya olan 53 etkilerinin araştırılması. Yüksek lisans tezi, Ankara Üniversitesi, Ankara, 65 s.
- Cönger, E., Aksu, P., Yiğit, N., Dokumacı, S., Baloglu, Z. Ve Burçak, A.A. 2012. Bazı pestisitlerin sebzelerdeki kalıntı davranışlarının belirlenmesi üzerine çalışmalar. *Bitki Koruma Bülteni*, 52(3):273-288.
- Çallı Altun, N. 2007. Katı-Faz ekstraksiyon ve gaz kromatografik metotlarla gıda örneklerinde pestisit analizi. Doktora tezi, Uludağ Üniversitesi, Bursa, 288 s.
- Çatak, H. ve Tiryaki, O. 2020. Insecticide residue analyses in cucumbers sampled from Çanakkale open markets. *Türk Entomoloji Dergisi*, 44(4): 449-460.
- Çelikkol, H. 2019. Pestisit zehirlenmelerinin postmortem değerlendirilmesi. Uzmanlık tezi, İstanbul Üniversitesi, İstanbul, 73 s.
- Çetinkaya, B.D. 2020. Şeftali konsantresinin endüstriyel üretim aşamalarında pestisit miktarındaki değişimin belirlenmesi. Doktora tezi, Çukurova Üniversitesi, Adana, 297s.
- Çiftçi, U. 2019. Çanakkale pazarında satılan domates ve biberlerde pestisit kalıntılarının araştırılması, Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Çanakkale, 50 s.
- Delen, N. 2008. Türkiye'de pestisit kalıntıları üzerinde yapılan çalışmalar. *Türk Entomoloji dergisi*, 25 (1): 65-80.
- Demircan, V. ve Yılmaz, H. 2005. Isparta ili elma üretiminde tarımsal ilaç kullanımının çevresel duyarlılık ve ekonomik açıdan analizi. *Ekoloji Dergisi*, 15(4): 38-48.
- Dı Muccio, A., Fidente, P., Barbini, D.A., Dommarco, R., Seccia, S. and Marrica, P. 2006. Application of solid-phase extraction and liquid chromatography-mass spectrometry to the determination of neonicotinoid pesticide residues in fruit and vegetables. *Journal of Chromatography A*, 11(8): 1-6.
- Diler, B. 2015. Badem ve kestane kabukları kullanılarak sulu çözeltilerden bentazon ve metalaxyl pestisitlerinin giderimi: deneysel tasarım ile optimizasyon, adsorpsiyon kinetiği ve izoterminin incelenmesi. Yüksek lisans tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, İstanbul, 210s.
- Ekici, L., Sağdıç, O. ve Kesmen, Z. 2006. Gıda endüstrisinde alternatif bir dezenfektan: ozon. *Gıda Teknolojileri Dergisi*, 1(1): 47- 57.
- Elif, D., Akgur, S.A., Öztürk, P. ve Sen, F. 2003. Fatal poisonings in the Aegean region of Turkey. *Veterinary and human toxicology*, 45(2):106-108.

- Elmastaş, 2018. Yaş meyve sebze ürünlerinin çeşitli koşullarda pestisit kalıntılarının LC-MS/MS ve GC-MS/MS ile analizlerinin kantitatif tayini. Doktora tezi, Dicle Üniversitesi, Diyarbakır, 167 s.
- Ersin, F. ve Madanlar, N. 2006. Sera sebzelerinde kullanılan bazı pestisitlerin avcı akar *Phytoseiulus persimilis* A.-H. (Acarina: Phytoseiidae)'e laboratuvar koşullarında etkileri üzerinde araştırmalar. *Türk Entomoloji Dergisi*, 30(1): 67-80.
- Ersoy, N., Tatlı, Ö., Özcan, S., Evcil, E., Coşkun, L., Erdoğan, E. ve Keskin, G. 2011. Üzüm ve çilekte pestisit kalıntılarının LC-MS/MS ve GC-MS ile belirlenmesi. *Selçuk Tarım ve Gıda Bilimleri Dergisi*, 25 (2): 70-80.
- Evcil, E. 2009. Ege bölgesinde ihraç edilen bazı sebze ve meyvelerin pestisit düzeylerinin incelenmesi. Yüksek lisans tezi, Ege Üniversitesi, İzmir, 202 s.
- Farooqui, T. 2013. A potential link among biogenic amines-based pesticides, learning and memory, and colony collapse disorder: a unique hypothesis. *Neurochemistry international*, 62(1):122-36.
- Ghani, B.A., Hanafi, A. and Nasr, I.N. 2010. Nontoxic washing solutions for decreasing myclobutanil, fenhexamid and boscalid residues in sweet pepper and cherry tomatoes. *Journal of Basic and Applied Sciences*, 4(8): 3360-3365.
- Giray, H. ve Soysal, A. 2007. Türkiye’de gıda güvenliği ve mevzuatı. *TSK Koruyucu Hekimlik Bülteni*, 6(6): 485- 490.
- Gül, H. 2017. Türkiye’de kullanılan zirai ilaçların sağlığa etkileri. Tezsiz yüksek lisans, Hacı Bektaş Veli Üniversitesi, Nevşehir, 62 s.
- Gündüz, Z.Y. 2013. Katı faz mikro ekstraksiyon yöntemi ile pestisitlerin gaz kromatografisinde tayini, Doktora tezi, Marmara Üniversitesi, İstanbul, 76 s.
- Han, Y., Li, W., Dong, F., Xu, J., Liu, X., Li, Y., Kong, Z., Liang, X. and Zheng, Y. 2013. The behavior of chlorpyrifos and its metabolite 3,5,6-trichloro-2-pyridinol in tomatoes during home canning. *Food Control*, 31(2): 560-565.
- Hepsağ, F. 2019. Akdeniz bölgesi’nde yetiştirilen domateslerde pestisit kalıntı düzeylerinin tespiti ve validasyon çalışması. *Uluslararası Tarım ve Yaban Hayatı Bilimleri Dergisi*, 5(1):76-89.
- Jin, S., Xu, Z., Chen, J., Liang, X., Wu, Y. and Qian, X. 2004. Determination of organophosphate and carbamate pesticides based on enzyme inhibition using a pH- 6sensitive fluorescence probe. *Analytica Chimica Acta*, 523(2): 117–123.
- Kınık, Ö. ve Kavas, G. 2002. Süt ve süt ürünlerinde pestisitler. *Gıda Mühendisliği Dergisi*, 12(5): 31-38.
- Kızıl, Ç. 2016. Gıdalarda bulunabilecek bazı pestisitlerin bozunma ürünlerinin belirlenmesi için metot geliştirilmesi ve metodun validasyonu. Yüksek lisans tezi, Akdeniz Üniversitesi, Antalya, 71 s.
- Lizuka, T. and Shimizu, A. 2014. Removal of pesticide residue from Brussels sprouts by hydrostatic pressure. *Innovative Food Science and Emerging Technologies*, 22(5): 70-75.
- Osborne, W. J. 2010. Improving your data transformations; applying the Box-Cox transformation. *Practical Assessment Research and Evaluation*, 15(12): 1-8.

- Öğüt, S., Canbay, H. ve Yılmaz, M. 2014. Dondurularak saklanan kirazlardaki pestisit kalıntı miktarlarının zamanla değişimi. *Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 18(1), 72-77.
- Öncüer, C. 2000. Tarımsal zararlılarla savaş yöntemleri ve ilaçları, Adnan Menderes Üniversitesi Yayınları, Aydın, pp. 118-148.
- Özkaya, G., Çeliker, A. ve Koçer, B. 2013. İnsektisit zehirlenmeleri ve Türkiye’deki durumun değerlendirilmesi. *Türk Hijyen ve Deneysel Biyoloji Dergisi*, 70(2):75-102.
- Öztürk, S. 1990. Tarım İlaçları, Hasat Yayıncılık ve Reklamcılık, İstanbul, pp. 1-523.
- Pazır, F., Turan, F. 2017. Meyve ve sebzelerde karşılaşılabilen bazı pestisit kalıntılarının uzaklaştırılmasında kullanılan çeşitli yöntemler. *Journal of Food and Health Science*, 3(3): 109-116.
- Peker, A.E. 2012. Konya ili domates üretiminde tarımsal ilaç kullanımına yönelik çevresel duyarlılık analizi. *Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 2(1): 47-54.
- Polat, B. ve Tiryaki, O. 2018. Çanakkale ili açık alan domates yetiştiriciliğinde pestisit kalıntılarını QuEChERS yöntemi ile araştırılması. *ÇOMÜ Ziraat Fakültesi Dergisi*, 6(1): 71-79.
- Randhawa, M.A., Anjum, M.N., Butt, M.S., Yasin, M. and Imran, M. 2014. Minimization of imidacloprid residues in cucumber and bell pepper through washing with citric acid and acetic acid solutions and their dietary intake assessment. *International Journal of Food Properties*, 17(5): 978-986.
- Rao, P.S.C., Mansell, R.S., Baldwin, L.B. and Laurent, M.F. 1998. Pesticides and their behaviour in soil and water, PhD Thesis, University of Florida, Florida, 95 p.
- Rasolonjatovo, M. 2015. Domateste bulunan pestisit kalıntılarının giderilmesinde doğal ve kimyasal çözücülerin etkinliğinin araştırılması. Yüksek lisans tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, İstanbul, 68 s.
- Tatlı, Ö. 2006. Ege bölgesine özgü bazı yaş meyve, sebze ve kurutulmuş gıda ürünlerinde pestisit kalıntı düzeylerinin tespiti. Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi, Adana, 120s.
- Tiryaki, O., Canhilal, R. Ve Horuz, S. 2010. Tarım ilaçlarının kullanımı ve riskleri. *Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 26(2): 154-169.
- Toptancı, İ. 2013. Çiçek ve salgı ballarında polisiklik aromatik hidrokarbon (pah), pestisit ve antibiyotik kalıntılarının gc/ms ve lc/ms/ms ile belirlenmesi. Doktora tezi, Ankara Üniversitesi, Ankara, 130s.
- Tunçdemir, A. 2016. Adıyaman il merkezinde çiftçilerin güvenli pestisit kullanımı ile ilgili bilgi, tutum, uygulamaları ve eğitimin etkisi. Doktora tezi, İnönü Üniversitesi, Adıyaman, 98 s.
- Türkoz Bakırcı, G., Yaman Acay, D.B., Bakırcı, F. Ve Ötleş, S. 2014. Pesticide residues in fruits and vegetables from the Aegean region. *Turkey Food Chemistry*, 160(2014): 379–392.
- Ünver, S. ve Uysal, H. 2014. Neonikotinoid insektisitlere bağlı olarak drosophila

- melanogaster'in AChE aktivitesinde meydana gelen değişikliklerin bitkisel ekstraktlar ile giderilmesi üzerine araştırmalar. *Cumhuriyet Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fen Bilimleri Dergisi*, 35(4):107-16.
- Ware, G.W. 1994. The pesticide book. Thomson Publications, Fresno, California, pp. 35-45.
- Wu, J., Lan, C. and Sing-Chan, G.Y. 2009. Organophosphorus pesticide ozonation and formation of oxon intermediates. *Chemosphere*, 76(9): 1308-1314.
- Yıldız, M., Gürkan, O., Turgut, C., Kaya, Ü. ve Ünal, G. 2014. Tarımsal savaşmada kullanılan pestisitlerin yol açtığı çevre sorunları, *Ege Üniversitesi Bitki Koruma Dergisi*, 21(7): 23-27.
- Yu, L., Schoen, R., Dunkin, A., Firman, M., and Cushman, H. 1997. Rapid identification and quantitation of diphenylamine, o-phenylphenol, and propargite pesticide residues on apples by gas chromatography/mass spectrometry. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 45(3): 748-752.
- Zeren, O., Uysal, Y., Yalvaç, M., Arslan, H. ve Avcı, E.D. 2003. İçel ilinde hıyar ve domateste dichlorvos ve methamidophos'un parçalanma süresinin araştırılması. *Çevre Koruma Dergisi*, 12(47): 23-26.
- Zhang, W. 2018. Global pesticide use: Profile, trend, cost/benefit and more. *Proceedings of the International Academy of Ecology Environmental Sciences*, 8(1):1.

ÖZGEÇMİŞ

Şeyma DURAN

ÖĞRENİM BİLGİLERİ

Yüksek Lisans	Akdeniz Üniversitesi
2017-2021	Fen Bilimleri Enstitüsü, Gıda Mühendisliği, Antalya
Lisans	Pamukkale Üniversitesi
2012-2016	Mühendislik Fakültesi, Gıda Mühendisliği Bölümü, Denizli