



T.C.

**ÇANAKKALE ONSEKİZ MART ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ**

BİTKİ KORUMA ANABİLİM DALI

**ÇANAKKALE'DE PAZARLARDAN ÖRNEKLENEN ŞEFTALİ VE
NEKTARİNLERDE PESTİSİT KALINTILARININ
ARAŞTIRILMASI
YÜKSEK LİSANS TEZİ**

HATİCE DÜLGER

Tez Danışmanı

PROF. DR. OSMAN TİRYAKİ

ÇANAKKALE – 2022



T.C.

ÇANAKKALE ONSEKİZ MART ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

BİTKİ KORUMA ANABİLİM DALI

**ÇANAKKALE'DE PAZARLARDAN ÖRNEKLENEN ŞEFTALİ VE
NEKTARİNLERDE PESTİSİT KALINTILARININ ARAŞTIRILMASI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

HATİCE DÜLGER

Tez Danışmanı

Prof. Dr. OSMAN TİRYAKİ

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

Proje No: FYL-2020-3323

ÇANAKKALE – 2022



ETİK BEYAN

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

(İmza)

Hatice DÜLGER

17/01/2022

TEŞEKKÜR

Bu tezin gerçekleştirilmesinde, çalışmam boyunca benden 7/24 yardımlarını esirgemeyen, en ufak sorunumda çözümler üreten saygı değer danışman hocam Prof. Dr. Osman TİRYAKİ'ye en içten dileklerle teşekkür ederim.

Çalışma süresince yardımlarını biran olsun benden esirgemeyen arkadaşım Yunus Emre ACAR'a teşekkürü bir borç bilirim.

Çalışmamın analiz aşaması için Çanakkale İl Gıda Kontrol Müdürlüğüne ve yardımda bulunan Pestisit Kalıntıları Laboratuvarında çalışan Uğur ÇİFTÇİ'ye teşekkürlerimi sunarım.

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

Tüm zorlukları benimle göğüsleyen ve hayatımın her evresinde bana destek olan değerli annem Vahide DÜLGER ve değerli babam Hasan DÜLGER'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Hatice DÜLGER
Çanakkale, Ocak 2022

ÖZET

ÇANAKKALE'DE PAZARLARDAN ÖRNEKLENEN ŞEFTALİ VE NEKTARİNLERDE PESTİSİT KALINTILARININ ARAŞTIRILMASI

Hatice DÜLGER

Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü

Bitki Koruma Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi

Danışman: Prof. Dr. Osman TİRYAKİ

17/01/2022, 62

Bu çalışmada, Çanakkale'de pazarlardan toplanan şeftali ve nektarinlerde bulunan boscalid, tebuconazole ve chlorpyrifos kalıntılarının belirlenmesi ve risk değerlendirilmesinin yapılması amaçlanmıştır. Çalışmanın metot doğrulama kısmında pestisit içermeyen şeftali ve nektarin örnekleri, pestisitlerin MRL seviyelerinin 0,1, 1,0 ve 10,0 katı seviyesinde spike edilmiştir. Analizlerde QuEChERS-LC-MS/MS yöntemi uygulanmıştır. Her 3 pestisitinin dedeksiyon limiti MRL'nin altında bulunmuştur. Tüm metodun geri alımı nektarinde %113,61, şeftalide ise %113,51 oranındadır. Bu rakamlar SANTE geri alım (%60-140) ve tekrarlanabilirlik sınırları (\leq %20) içindedir. Şeftali ve nektarinler Çanakkale Cuma pazarından 12 hafta boyunca (3 örnekleme haftası/ay) 5 farklı tezgahtan toplanmıştır. Örnekleme zamanı ve tezgâh bazında örneklerin her birinde kalıntılar araştırılmıştır. Hiçbir örnekte kalıntı seviyesi MRL değerini aşmamıştır. Şeftalide en fazla 567,80 µg/kg, nektarinde ise 322,10 µg/kg boscalid kalıntısı bulunmuştur. Bu kalıntı seviyeleri MRL değerlerinin sırasıyla 1/10'u ve 1/15'i düzeyindedir. Tebuconazole için maksimum kalıntı seviyeleri şeftali için 47,53 µg/kg nektarin için ise 56,96 µg/kg olup bunlarda sırasıyla MRL değerinin 1/12'sine ve 1/10'una karşılık gelmektedir. Bütün örneklerde chlorpyrifos kalıntısı dedeksiyon limitinin altında bulunmuştur. Teorik Maksimum Günlük Alım risk değerlendirmesi WHO Kılavuzuna göre yapılmış ve bu 3 pestisitinin kronik maruziyet riski seviyesi saptanmıştır. Bu çalışma sonuçlarına göre kronik maruziyet düşük bulunmuştur ve şeftali ve nektarin tüketiminde bu 3 pestisitinin insan sağlığına riski bulunmamıştır.

Anahtar Kelimeler: Pestisit Kalıntısı, QuEChERS, Şeftali, Nektarin, Metot Doğrulama

ABSTRACT

INVESTIGATION OF PESTICIDE RESIDUES IN PEACH AND NECTARINS SAMPLED FROM ÇANAKKALE BAZAAR

Hatice DÜLGER

Çanakkale Onsekiz Mart University

School of Graduate Studies

Master of Science Thesis in Plant Protection

Advisor: Prof. Dr. Osman TİRYAKİ

01/17/2022, 62

In this study, it was aimed to determine the boscalid, tebuconazole and chlorpyrifos residues in peaches and nectarines sampled from Çanakkale markets and to evaluate their risk. In the method verification part of study, pesticide-free peach and nectarine matrix were fortified with pesticides at 0,1, 1,0 and 10,0 times the MRL levels. Analyses were performed with QuEChERS-LC-MS/MS method. The pesticide detection limits of 3 pesticides were below the MRL. Method overall recoveries were 113,61% and 113,51% for nectarine and peach, respectively. These figures were between the SANTE recovery (60-140%) and repeatability ($\leq 20\%$) ranges. Peaches and nectarines were sampled from 5 stands at Çanakkale Cuma Bazaar for 12 weeks (3 sampling week/month). Residues were investigated in each samples based on sampling times and stands. None of the samples were not included above MRL level. Maximum levels of 567,80 and 322,10 $\mu\text{g}/\text{kg}$ boscalid residues were detected in peach and nectarine, respectively, corresponding approximately 1/10 and 1/15 of the MRL. Maximum levels of 47,53 $\mu\text{g}/\text{kg}$ and 56,90 $\mu\text{g}/\text{kg}$ tebuconazole were detected in peach and nectarine, respectively, corresponding approximately 1/12 and 1/10 of the MRL. The residues of chlorpyrifos in all samples were below LOQ. Theoretical Maximum Daily Intake Risk assessment were carried out WHO Guideline and chronic exposure levels determined. According to our findings, pesticides chronic exposure levels were low and there was no risk to human health in terms of 3 pesticides in peach and nectarine consumption.

Keywords: Pesticide Residue, QuEChERS, Peach, Nectarine, Method verification

İÇİNDEKİLER

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

BİRİNCİ BÖLÜM

GİRİŞ

1

1.1. Şeftali ve nektarin.....	1
1.2. Şeftali ve nektarin üretiminde zararlı organizmalara karşı kullanılan mücadele yöntemleri.....	5
1.3. Pestisit tanımı.....	6
1.4. Güncel yaklaşımlar.....	7
1.5. Kalıntı analizlerinin tarihçesi.....	10
1.6. Kalıntı ve MRL.....	13
1.7. EFSA ve RASFF.....	14

İKİNCİ BÖLÜM

ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

16

2.1. Metot doğrulama (Verifikasyon).....	16
2.1.1. Metot dayanıklılığı, sağlamlığı (Robustness/Ruggedness).....	17
2.1.2. Özgünlük (Specifity).....	17
2.1.3. Doğruluk (Accuracy).....	17

2.1.4.	Kesinlik (Precision).....	17
	Tekrarlanabilirlik (Repeatability-r).....	18
	Tekrarüretilebilirlik (Reproducibility-R).....	18
2.1.5.	Geri alım (Recovery).....	19
2.1.6.	Tespit limiti (Dedeksiyon limiti-LOD).....	19
2.1.7.	Hesaplama limiti (Tayin limiti-LOQ).....	19
2.1.8.	Doğrusallık (Linearity).....	20
2.2.	Metot Geçerliliği ile İlgili Yapılmış Çalışmalar.....	20
2.3.	Gerçek örneklerle kalıntı analizi.....	22
2.4.	Risk değerlendirme çalışmaları.....	25

ÜÇÜNCÜ BÖLÜM MATERYAL YÖNTEM

28

3.1.	Materyal.....	28
3.1.1.	Etken maddeler.....	28
3.1.2.	Kimyasallar.....	31
3.1.3.	Diğer araç ve gereçler.....	31
3.2.	Yöntem.....	32
3.2.1.	Örnek alınması.....	32
3.2.2.	Metot doğrulama (verification).....	33
	Geri Alım Çalışması (Recovery).....	34
3.2.3.	Şeftali ve nektarin örneklerinde kalıntı analiz yöntemi.....	34
	Homojenizasyon.....	35
	Ekstraksiyon.....	35
	Clean-up.....	36
	Kromatografi.....	36
3.2.4.	Şeftali ve nektarin örneklerinde kalıntı analiz değerlendirilmesi	38
3.2.5.	Pestisitlerin risk değerlendirme yöntemi.....	38

DÖRDÜNCÜ BÖLÜM ARAŞTIRMA BULGULARI

39

4.1.	Metot doğrulama.....	39
4.1.1.	Doğrusallık (Linearity).....	39

4.1.2.	Kromatografik tekraredilebilirlik.....	40
4.1.3.	Hesaplama limiti (Limit of Quantification, LOQ).....	41
4.1.4.	Geri kazanım ve kesinlik	41
4.2.	Şeftali ve nektarin örneklerinde bulunan kalıntılar.....	43
4.2.1.	Boscalid.....	43
4.2.2.	Chlorpyrifos.....	46
4.2.3.	Tebuconazole.....	46
4.3.	Günlük pestisit alımının risk değerlendirilmesi.....	49
4.3.1.	Boscalid.....	49
4.3.2.	Chlorpyrifos.....	50
4.3.3.	Tebuconazole.....	50

BEŞİNCİ BÖLÜM
SONUÇ ve ÖNERİLER

52

KAYNAKÇA	54
EKLER	I
Ek Tablo 1. Şeftali ve nektarin ürününde ruhsatlı preparatlar ve özellikleri	II
Ek Tablo 2. Pestisitlerin fizikokimyasal, toksikolojik özellikleri ve etki şekilleri.....	IV
Ek Tablo 3. Şeftali için etken maddelerin üç farklı spike seviyesinde bulunan geri alım, SD ve RSD değerleri.....	V
Ek Tablo 4. Nektarin için etken maddelerin üç farklı spike seviyesinde bulunan geri alım, SD ve RSD değerleri.....	VIII
Ek Tablo 5. Şeftali ve nektarinlerde 1., 2., 3. ve 4. hafta ve tezgah bazında bulunan boscalid kalıntıları ve SD değerleri.....	XI
Ek Tablo 6. Şeftali ve nektarinlerde 5., 6., 7. ve 8. hafta ve tezgah bazında bulunan boscalid kalıntıları ve SD değerleri.....	XII
Ek Tablo 7. Şeftali ve nektarinlerde 9., 10., 11. ve 12. hafta ve tezgah bazında bulunan boscalid kalıntıları ve SD değerleri.....	XIII
Ek Tablo 8. Şeftali ve nektarinlerde 1., 2., 3. ve 4. hafta ve tezgah bazında bulunan tebuconazole kalıntıları ve SD değerleri.....	XIV
Ek Tablo 9. Şeftali ve nektarinlerde 5., 6., 7. ve 8. hafta ve tezgah bazında bulunan tebuconazole kalıntıları ve SD değerleri.....	XV
Ek Tablo 10. Şeftali ve nektarinlerde 9., 10., 11. ve 12. hafta ve tezgah bazında bulunan tebuconazole kalıntıları ve SD değerleri.....	XVI
ÖZGEÇMİŞ	XVII

SİMGELER VE KISALTMALAR

AA	Asetik Asit
AB	Avrupa Birliği
ADI	Kabul Edilebilir Günlük Alım Miktarı (Acceptable Daily Intake)
AOAC	Resmi Analitik Kimyacılar Derneği (Association Official Analytical Chemists)
AP	Analitik Porsiyon
AR _f D	Akut Referans Doz
BKÜ	Bitki Koruma Ürünü
CAC	Kodeks Alimentarius Komisyonu (Codex Alimentarius Commission)
CDI	Kronik Günlük Alım (Chronic Daily Intake)
CV	Varyasyon katsayısı (Co-efficient variation)
dk	Dakika
EDI	Tahmini Günlük Alım (Estimated Daily Intake)
EFSA	Avrupa Gıda Güvenliği Kurumu (European Food Safety Authority)
FAO	Gıda ve Tarım Örgütü (Food Agricultural Organization)
GC	Gaz Kromatografisi (Gas Chromatography)
GC-MS	Gaz Kromatografisi-Kütle Spektrometresi
GLP	İyi Laboratuvar Uygulamaları (Good Laboratory Practies)
HI	Tehlike İndeksi (Hazard Index)
HPLC	Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi (High Performance Liquid Chromotography)
ICM	Entegre Ürün Yönetimi (Integrated Crop Management)
IEDI	Uluslararası Tahmini Günlük Alım (International Estimated Daily Intake)
IPM	Entegre Mücadele Yönetimi (Integrated Pest Management)
LC-MS/MS	Sıvı Kromatografisi-Kütle/Kütle Spektrometresi
LOAEL	Gözlenebilir En Düşük Yan Etki Seviyesi (Lowest Observable Adverse Effect Level)
LOD	Tespit Limiti (Limit of Detection)
LogP	Oktonol/Su Bölme Katsayısı
LOQ	Hesaplama Limiti (Limit of Quantification)

MC	Matris Uyumlu Kalibrasyon (Matrix-matched Calibration)
MeCN	Asetonitril
MgSO ₄	Magnezyum Sülfat
MgSO ₄ .7H ₂ O	Magnezyum Sülfat Heptahidrat
mM	milimolar
MRL	Maksimum Kalıntı Seviyesi (Maximum Residue Limit)
MPI	İzin Verilen Maksimum Alım (Maximum Permissible Intake)
NaAC	Sodyum Asetat
NEDI	Ulusal Tahmini Günlük Alım (National Estimated Daily Intake)
NESTI	Ulusal Tahmini Kısa Süreli Alım (National Estimate of Short-Term Intake)
NOAEL	Hiçbir Olumsuz Etki Göstermeyen Doz (No Observed Advers Effect Level)
NTMDI	Ulusal Teorik Maksimum Günlük Alım (National Theoretical Maximum Daily Intake)
QuEChERS	Hızlı, Kolay, Ucuz, Etkili, Dayanıkl, Güvenli (Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged, Safe)
PHI	İlaçlama ile Hasat Arasındaki Süre (Preharvest Interval)
PPDB	Pestisit Özellikleri Veri Tabanı (Pesticide Properties Database)
PSA	Primary Seconder Amin
RASFF	AB Yem ve Gıdalar için Hızlı Alarm Sistemi (EU Rapid Alert System for Food and Feed)
R _f D	Referans Doz (Referance Dose)
RSD	Relatif Standart Sapma (Relative Standard Deviation)
rpm	Dakikada Devir Sayısı (Revolutions per minute)
RQ	Risk Katsayısı (Risk Quotient)
SD	Standart Sapma (Standard Deviation)
sn	Saniye
t _{1/2}	Yarılanma Ömrü, gün
TGK	Türk Gıda Kodeksi
THQ	Hedef Tehlike Katsayısı (Target Hazard Quotient)
TMDI	Teorik Maksimum Günlük Alım (Theoretical Maximum Daily Intake)

t _R	Alıkonma Süresi (Retention Time)
TÜİK	Türkiye İstatistik Kurumu
TURKAK	Türk Akreditasyon Kurumu
t.y.	Tarih Yok
UPLC	Ultra Performanslı Sıvı Kromatografisi (Ultra-Performance Liquid Chromatography)
WHO	Dünya Sağlık Örgütü (World Health Organization)



TABLolar DİZİNİ

Tablo No	Tablo Adı	Sayfa No
Tablo 1	Ülkemizde şeftali ve nektarin üretimi (ton)	3
Tablo 2	TÜİK'e göre ülkemizde şeftali ve nektarin (toplam) üretimine ait bazı veriler (ton)	3
Tablo 3	Şeftali ithalat ve ihracat verileri (ton)	4
Tablo 4	Şeftali ve nektarin besin maddeleri	4
Tablo 5	Türkiye'de yıllara göre pestisit kullanımı (ton)	7
Tablo 6	Analit konsantrasyonlarına göre geri kazanım limitleri ve RSD değerleri	18
Tablo 7	Boscalid pestisitinin şeftali ve nektarin ürünlerinde hastalıklara karşı kullanılan ruhsatlı preparatları	29
Tablo 8	Tebuconazole pestisitinin şeftali ürününde hastalıklara karşı kullanılan ruhsatlı preparatları	30
Tablo 9	Kullanılan araç ve gereçler	31
Tablo 10	Örnekleme ve analiz formatı	32
Tablo 11	Geri alım çalışmaları için pestisitlerin spike seviyeleri	34
Tablo 12	Pestisitlerin matrisli çözeltiler içinde kromatografik tekrarlanabilirliğinin değerlendirilmesi (n=5)	40
Tablo 13	Pestisitlerle 3 farklı seviyede spike edilmiş şeftali ve nektarinlerde geri alım ve RSD değerleri ile pestisitlerin MRL ve LOQ değerleri	42
Tablo 14	Pestisitlerle 3 farklı seviyede spike edilmiş örneklerde birleştirilmiş geri alım ve RSD değerleri	43
Tablo 15	Şeftali örneklerinde hafta ve tezgah bazında boscalid kalıntıları ($\mu\text{g}/\text{kg}\pm\text{SD}$)	44
Tablo 16	Nektarin örneklerinde hafta ve tezgah bazında boscalid kalıntıları ($\mu\text{g}/\text{kg}\pm\text{SD}$)	45
Tablo 17	Şeftali örneklerinde hafta ve tezgah bazında tebuconazole kalıntıları ($\mu\text{g}/\text{kg}\pm\text{SD}$)	47
Tablo 18	Nektarin örneklerinde hafta ve tezgah bazında tebuconazole kalıntıları ($\mu\text{g}/\text{kg}\pm\text{SD}$)	48

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil No	Şekil Adı	Sayfa No
Şekil 1	Şeftali meyvesi (a) ve ağacı (b)	1
Şekil 2	Nektarin meyvesi (a) ve ağacı (b)	1
Şekil 3	Kullanıldıkları zararlı organizmaya göre pestisitlerin sınıflandırılması	6
Şekil 4	Çoklu pestisit kalıntı analizlerinin tarihçesinin şematik gösterimi	12
Şekil 5	QuEChERS metodu işlem akış şeması	13
Şekil 6	Metot doğrulama (verification) parametreleri	16
Şekil 7	Boscalid etken maddesinin kimyasal yapısı.	28
Şekil 8	Tebuconazole etken maddesinin kimyasal yapısı	30
Şekil 9	Chlorpyrifos etken maddesinin kimyasal yapısı	30
Şekil 10	Geri alım çalışmasında uygulanan QuEChERS AOAC 2007.01 yönteminin analiz safhaları	33
Şekil 11	Gerçek örneklerde uygulanan QuEChERS AOAC 2007.01 yönteminin analiz safhaları	36
Şekil 12	Pazardan örnek alma (a), doğranmış örnekler (b), homojenizasyon (c) ve (d), kimyasalların tartımı (e), örneklerin tartımı (f), vorteksleme işlemi (g) ve santrifüj (h) ekstraksiyon aşaması bitmiş örnekler (i), clean-up tüpüne ekstrakt aktarımı (j), clean-up aşaması bitmiş örnekler (k), 1,5 ml lik cam vialde ekstrakt aktarımı (l)	37
Şekil 13	Analize hazır örnekler (a) ve LC-MS/MS cihazı (b)	38
Şekil 14	Boscalid etken maddesinin matrisli solüsyonlarda kromatogramı ve kalibrasyon eğrisi	39
Şekil 15	Chlorpyrifos etken maddesinin matrisli solüsyonlarda kromatogramı ve kalibrasyon eğrisi	39
Şekil 16	Tebuconazole etken maddesinin matrisli solüsyonlarda kromatogramı ve kalibrasyon eğrisi	40
Şekil 17	Şeftali örneklerinde hafta ve tezgah bazında boscalid kalıntıları	45
Şekil 18	Nektarin örneklerinde hafta ve tezgah bazında boscalid kalıntıları	46
Şekil 19	Şeftali örneklerinde hafta ve tezgah bazında tebuconazole kalıntıları	48
Şekil 20	Nektarin örneklerinde hafta ve tezgah bazında tebuconazole kalıntıları	49

BİRİNCİ BÖLÜM

GİRİŞ

1.1. Şeftali ve nektarin

Şeftali ve nektarin Gülgiller (Rosaceae) familyasının iki çenekliler grubunda yer alır (Şekil 1 ve 2). Şeftali anlamında olan sözcüklere milattan önce 5. yüzyılda Çin'deki bazı yapıtlarda rastlanıldığı için anavatanının Çin olduğu bilinmektedir. Çinliler yabani olan şeftaliyi kültüre alıp birçok çeşit üretmişlerdir. Şeftali Orta Asya'dan İran'a gelmiş ve oradan Anadolu üzerinden Avrupa'ya yayılmaya başlamıştır. Güney Avrupa'dan da Amerika'ya kadar yayılıp dünyanın neredeyse her tarafına görülmeye başlanmıştır (Anonim, 2021).



(a)



(b)

Şekil 1. Şeftali meyvesi (a) ve ağacı (b)



(a)



(b)

Şekil 2. Nektarin meyvesi (a) ve ağacı (b)

Şeftali üreticiliği dünyanın her yerinde çok hızlı bir şekilde artmaktadır. Bunun nedeni; özellikle ılıman iklimi ve diğer iklimleri sevmesi, ağaçların erkenden meyve vermesi ve ağaçların 30 yıl kadar ömürlerinin olması, meyvelerinin bol sulu ve tatlı olması, çeşitlerinin çok fazla olmasından dolayı üretim sezonunun uzun olması, zengin vitamin, mineral ve lif içermesinden dolayı tercih edilmesi gibi birçok özelliğinin bulunmasıdır. Şeftali yetiştiriciliğinde bahçe tesisi en önemli unsurdur. Bahçenin kurulacak olduğu arazi toprak yapısı bakımından şeftalinin isteklerini karşılamalıdır. Kireç, kil ve nem içeriği fazla olan, ağır, çok kır olan araziler şeftali yetiştirilmesi için önerilmez. Bunun dışında şeftali en fazla suya ihtiyaç duyan sert çekirdekli meyveler arasında olduğundan dolayı, arazi içinde mutlaka bir su kaynağı olmalıdır. Bahçe tesis edilirken bakılması gereken şartlardan biri de iklim koşullarıdır. Şeftalinin erken çiçeklenmesinden dolayı ilkbahar erken donlarını engellemek için bölge seçiminde dikkat edilmelidir. Çok soğuk ve rüzgârlı olan alanlar seçilmemelidir (Gür, 2011).

Şeftali bahçeleri çoğunlukla “T” göz aşısı ile aşılınmış 1 yaşında olan fidanlar ile kurulur. Fidanların yaşı çoğaldıkça, dikimin ardından tutunma oranları da düşer. Şeftali birçok anaç üzerinde gelişebilir (erik, kayısı, badem çöğürleri, nemeguard ve GF 305) ancak en iyi geliştiği anaç şeftali anacıdır. Fakat şeftali anacı kök ur nematoduna (*Meloidogyne* spp.) karşı duyarlıdır. Buna karşın Türkiye’de geniş alanlarda şeftali anacının kullanımı devam etmektedir. Toprak işlerken sıra üzeri ve sıra arasında derin sürüm uygulanmamalıdır. Yabancı otların engellenmesinde herbisitlerden yararlanılabilir. Herbisit kullanımında dikkat edilmesi gereken husus, şeftalinin odunlaşmamış bölgelerine herbisiti temas ettirmemektir. Şeftali ağaçları, çok fazla budama isteyen meyve türlerinden biridir. Bunun sebebi çiçek tomurcuklarının taze dallarda oluşup yaşlı dallarda oluşmamasıdır. Budamanın özenli bir şekilde yapılması sayesinde hem ağaçların yaşam süreleri hem de ürünlerin verimliliği artar. Budamanın; yaz budaması, kış budaması, şekil budaması ve verim budaması gibi birçok şekli vardır. Şeftali meyvelerinde hasat zamanının belirlenmesinde, meyve kabuğunun rengi ve meyve etinin sertliği dikkate alınır. Hasat, meyvelerin avuç içerisine alınarak sağa sola çevrilmesi şeklinde yapılır. Şeftalinin meyvesi çok hassastır. Bu nedenle hasat sırasında dikkatli olunmalıdır. Yoksa meyvelerde hasarlar meydana gelir ve pazar değerleri düşer (Gür, 2011).

Türkiye’de şeftali için iklim koşulları çok uygundur. Tablo 1’de Türkiye İstatistik Kurumu (TÜİK)’nda yer alan ülkemiz için şeftali ve nektarin üretim verileri verilmiştir. TÜİK verileri incelendiğinde 2015-2020 yılları arasında her iki ürünün üretiminin yükselişte olduğu görülmektedir.

Tablo 1

Ülkemizde şeftali ve nektarin üretimi (ton)

Yıl	Şeftali	Nektarin
2015	560800	81927
2016	585210	88926
2017	664785	106674
2018	667982	121475
2019	685973	144604
2020	729804	162244

Kaynak: TÜİK, 2021

Üretim yapılan her yerde mutlaka kayıplarda olmaktadır. Bu kayıpları en az düzeyde tutmak çok önemlidir. Tablo 2’ye bakıldığında şeftali ürünü için bazı veriler görülmektedir. En az üretim kaybı 2014 üretim yılı içinde 22515 ton, en çok üretim kaybı 2019 üretim yılı içinde 30731 ton olduğu görülmektedir. Kullanılabilir üretim; üretim miktarından üretim kayıplarının çıkartılmasıyla bulunmaktadır. Kullanılabilir üretim 2019 piyasa yılı içinde en yüksek seviyeye çıkmıştır.

Tablo 2

TÜİK’e göre ülkemizde şeftali ve nektarin (toplam) üretimine ait bazı veriler (ton)

Yıl	Üretim	Üretim Kayıpları	Kullanılabilir Üretim
2013	637543	23589	613954
2014	608513	22515	585998
2015	642727	23781	618946
2016	674136	24943	649193
2017	771459	28544	742915
2018	789457	29210	760247
2019	830577	30731	799846

Kaynak: TÜİK, 2021

Üretim miktarının fazla olduğu durumlarda ithalat ve ihracat yapılabilmektedir. Tablo 3'te 2013-2020 üretim yılı için bazı ithalat ve ihracat verileri görülmektedir.

Tablo 3

Şeftali ithalat ve ihracat verileri (ton)

Yıl	İthalat	AB İthalat	İhracat	AB İhracat	Kayıplar	Tüketim	Yurt İçi Kullanım
2013-2014	4623	4365	38318	4909	46421	533838	580259
2014-2015	9965	9098	43844	4261	44170	507949	552119
2015-2016	7134	6979	57568	3621	45481	523031	568512
2016-2017	2737	2144	46772	3482	48413	556745	605158
2017-2018	3488	2859	107727	4920	51094	587582	638676
2018-2019	2015	1183	114312	5198	51836	596114	647950
2019-2020	1086	352	113052	3216	55030	632849	687880

Kaynak: TÜİK, 2021

Şeftali ve nektarinin besinsel faydaları da oldukça yüksektir. İçerisinde A, B₁, B₂, B₃, B₅, B₆, B₉ C, E ve K vitaminleri bulunur. Tablo 4'e bakıldığında 150 g'lık bir şeftalinin ve 140 g'lık bir nektarinin içindeki besin maddeleri karşılaştırılmaktadır.

Tablo 4

Şeftali ve nektarin besin maddeleri (*Kalori)

Besin Maddeleri	Şeftali, g	Nektarin, g
Kalori*	63*	55*
Protein	1,4	1,5
Karbonhidrat	15,0	13,0
Lif	2,3	2,1
Şeker	12,6	11,0
Yağ	0,4	0,4

Kaynak: 'Şeftali ve Nektarin Arasındaki Farklar' t.y.

Şeftali ve nektarinin çiğ tüketilmesinin dışında geniş kullanım alanları da vardır. Mutfak açısından bakacak olursak reçel, sos, marmelat, dondurma, meyve suyu, bebek maması, şeftali kurutması gibi birçok ürüne dönüşüp aynı zamanda yemeklerin içine

konularak tariflerin zenginleştirilmesini sağlar. Endüstriyel açıdan bakacak olursak şeftali çekirdeği ve kabuğu sanayi tesislerinde, ekmek fabrikalarında, mobilya sektöründe, piliç üretim tesisleri ve kümeslerde yakıt olarak kullanılabilir. Ayrıca çekirdeğin içindeki tanecik bazı işlemlerden geçtikten sonra hayvan yemi olarak da kullanılabilir (‘Şeftali ve Nektarin Arasındaki Farklar’ t.y.).

1.2. Şeftali ve nektarin üretiminde zararlı organizmalara karşı kullanılan mücadele yöntemleri

Türkiye’de 2020 yılı içinde 378162 da alanda 729804 ton şeftali, 91024 da alanda 162244 ton nektarin üretimi yapılmıştır. Çanakkale ilinde 2020 yılında 49659 da alanda 138102 ton şeftali, 17053 da alanda 40370 ton nektarin üretimi yapılmıştır. Bu istatistiklere göre ülkemizde şeftali üretiminin %18,92’i ve nektarin üretiminin %24,88’i Çanakkale’de yapılmaktadır (TUİK, 2021). Ülkemiz 2019 şeftali ve nektarin üretim miktarı verilerine göre 830577 ton ile dünyada 5. sırada yer almaktadır (FAO, 2021).

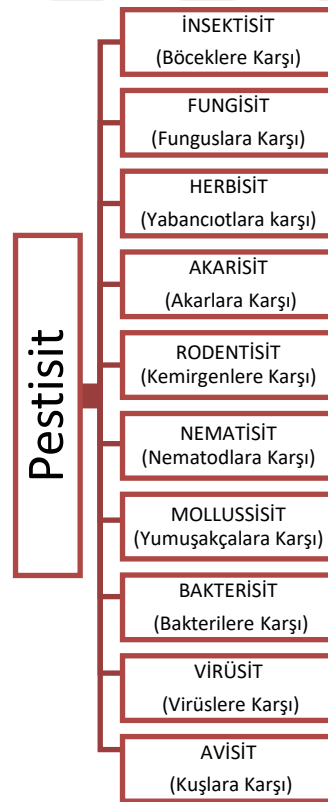
İstatistiklere bakıldığı zaman üreticilerin geleneksel ve modern teknikleri kullanarak yüksek verim almayı hedefledikleri görülmektedir. Bu teknikleri bilinçli bir şekilde kullanmak yetiştiricilikte hastalık, zararlı ve yabancı otların ürüne verdiği zararı tamamen yok etmesede azaltılmasını sağlar. Yetiştiriciliği yapılan tüm meyvelerde görüldüğü gibi şeftalide de birçok zararlı organizmalar (pest) ürün kayıplarına neden olmaktadır. Bunların başında monilya, şeftali küllemesi, yaprak delen hastalığı ve şeftali yaprak kıvrıcıklığı hastalıklarını oluşturan, sırasıyla, *Monilinia laxa*, *Sphaerotheca pannosa* var. *persicae*, *Coryneum beijerinckii* ve *Taphrina deformans* gelmektedir. Zararlı kaynaklı etmenlerden ise şeftali güvesi, şeftali yaprak biti, şeftali gövde kanlı biti, şeftali virgül kabuklu biti ve doğu meyve güvesi zararlıları olan, sırasıyla *Anarsia lineatella*, *Myzus persicae*, *Pterochloroides persicae*, *Pterochloroides persicae*, *Nilotaspis halli* ve *Cydia moleata* gelmektedir (BKÜ,2021). Üreticiler bu nedenle birçok pestisit kullanmaktadırlar.

Bu hastalık ve zararlılara karşı kimyasal mücadele dışında farklı mücadele yöntemleri de kullanılmaktadır. Bu önlem ve yöntemler; karantina önlemleri, kültürel, biyolojik, fiziksel ve biyoteknik mücadelelerdir. Bu mücadele yöntemlerinin hepsinin içinde bulunduğu IPM (Integrated Pest Management, Entegre Zararlı Mücadelesi) yönteminin

tercih edilmesi doğru bir yaklaşımdır. Yine de kimyasal mücadele yönteminin kullanımı hızlı sonuç verdiği ve etkinliği olduğu için en çok tercih edilen yöntemdir (Delen vd., 2015).

1.3. Pestisit tanımı

Zararlı organizmaları önlemek, baskıda tutmak ya da zararlarını hafifletmek için kullanılan kimyasal maddelere pestisit denir. Bitki koruma ürünü ve zirai ilaç olarak da bilinmektedir. Pestisitler kendi aralarında sınıflara ayrılırlar. Kullanıldıkları zararlı organizmaya göre fungusit, herbisit, nematisit, insektisit, akarisit, bakterisit, mollussisit ve rodentisit olarak sınıflandırılmaktadırlar (Şekil 3).



Şekil 3. Kullanıldıkları zararlı organizmaya göre pestisitlerin sınıflandırılması

Kaynak: Tiryaki vd., 2010

Pestisit uygulamaları fizik, kimya, ekoloji, biyoloji, tıp, istatistik, mühendislik gibi birçok bilim dalıyla içi içe olan bir tarımsal faaliyettir. Bu anlamda uygulamalarda çok titizlik gösterilmesi gerekir. Bu uygulamalar sonucunda bitkilerin üzerinde veya içinde parçalanmadan kalıntıya sebep olan etken maddeler bulunabilir. Pestisit uygulamaları

insanlarda sağlık riski ve çevresel risk oluşturarak birçok problemi beraberinde getirmektedir. Sık ve bilinçsiz uygulanmaları durumunda pestisitler, gıdalarda, toprakta, suda ve havada pestisitinin kendisi ya da dönüşüm ürünü olarak kalabilmektedir.

Ülkemizde yaygın bir şekilde pestisit kullanımı mevcuttur (Tablo 5). Kullanım şekilleri açısından fungusitler ülkemizde en çok tercih edilen pestisit türüdür. Bunun ardından herbisitler ve insektisitler gelmektedir.

Tablo 5

Türkiye’de yıllara göre pestisit kullanımı (ton)*

Yıl	İnsektisit	Fungisit	Herbisit	Akarisit	Rodentisit ve Mollussisit	Diğer (**)	Toplam
2015	8117	15984	7825	1576	197	5327	39026
2016	10425	20485	10025	2025	259	6835	50054
2017	11436	22006	11759	2452	236	6209	54098
2018	13583	23047	14794	2486	309	5801	60020
2019	11609	19698	12644	2124	264	4958	51297
2020	12347	20600	13250	2200	280	4995	53672

(*) formülasyon olarak

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

Kaynak: TÜİK, 2021

Ülkemizde şeftali ve nektarin ürününde zararlı organizmalara karşı kullanılmak üzere üretilen ruhsatlı preparatlar ve bazı özellikleri Ek Tablo 1’de verilmiştir.

1.4. Güncel yaklaşımlar

Daha çok ve kaliteli mahsul üretmek amacıyla nektarin ve şeftali yetiştiriciliğinde pestlerle mücadele etmek çok önemlidir. Geçtiğimiz yıllarda, hastalık ve zararlılarla bir mücadele edilmiş ve genellikle kimyasal mücadele yönteminin kullanıldığı görülmüştür. İlaç kullanımının artması; doğal dengeyi bozmuş, meyve ve sebzelerde ilaç kalıntı tehlikesinin yükselmesine ve evre kirliliğine sebep olmuş, arı, balık, av hayvanı ve kuş gibi canlıların yaşamını tehlikeye atmıştır (GTHB., 2017).

Pestisit kullanımının, insan sağlığı üzerine doğrudan ve dolaylı Şekilde etkisi olabilir. Ağız, solunum ve deri yoluyla pestisitler canlı vücutuna giriş yapabilirler. Pestisitler vücutta toplanarak toksititeye sebep olurlar. Vücutta toplanan pestisitlerin bir bölümü enzimler sayesinde parçalanarak vücuttan dıŐarı atılır. Pestisit maruziyetlerinde canlıların kromozom yapılarında farklılıklar ve deđiŐmeler görölmektedir (Soyöz ve Özçelik, 2003).

Pestisitlerin hepsi canlılara farklı Şekillerde etki ederler. Bazıları kanser yapar, bazıları ise endokrin sistem üzerinde etkilidir. İnsektisitler akut toksitite, fungusitler ise kronik toksitite yönünden oldukça etkilidir (Görmez, 2012).

Günümüzde canlıların sağlığını, çevrenin ve biyolojik çeŐitliliđin koruma altına alınması önemsenmektedir. Bu sebepten dolayı agro ekosistem ve sürdürülebilir tarım gereklilik haline gelmiŐtir. Alternatif yöntemler, biyolojik, kimyasal ve entegre mücadele uygulamak bu gereklilikleri sağlanabilir kılmaktadır. 1995 yılında, Şeftali Bahçelerinde Entegre Mücadele Araştırma, Uygulama ve Eğitim Projesi uygulanmaya başlanmıştır. İnsan sağlığı, çevre ve doğal dengeyi esas alan entegre mücadele sistemi, sürdürülebilirliği olan bir sistemidir. Bu yüzden, “Sürdürülebilir Tarımsal Üretim” ve “ICM, Entegre Ürün Yönetimi, Integrated Crop Management” entegre mücadelenin aslını oluşturur. Türkiye’de, 1970 yılında entegre mücadele sistemi ile ilgili araŐtırmalara başlanmıştır. 1995 yılından sonra 16 önemli ürün Entegre Mücadele Araştırma, Uygulama ve Eğitim Projeleri yürütölmüŐtür. Bu ürünler, bağ, antepfıŐtıđı, fındık, zeytin, kayısı, kiraz, Şeftali, turunçgil, elma, örtüaltı sebze, mercimek, patates, pamuk, mısır, buğday ve nohutur. Entegre mücadele uygulamalarının zirai mücadele aÇısından, gelecek yıllarda yaygınlaŐacađı düşünölmektedir (GTHB, 2017).

Bitkisel ürünlerde pestisit kalıntısı bulunmaması ithalat ve ihracat aÇısından da büyük bir öneme sahiptir. Avrupa Birliği’nin Hızlı Alarm sistemi (Rapid Alert System for Food and Feed, RASFF) gündelik olarak Avrupa’ya giden pestisit kalıntısı nedeniyle uygun bulunmayan ürünleri bildirmektedir. Ulusal ve uluslararası kalite sistemleri ile doğrulanması önemlidir. Kalıntı analizlerinin yapıldığı laboratuvarlar akreditasyona haiz olmalıdır. Ülkemizde bu analizleri Türk Akreditasyon Kurumu (TURKAK-ISO17025) akreditasyonuna sahip kamu ve özel laboratuvarlar yapmaktadır. OECD-GLP (İyi Laboratuvar Uygulamaları-Good Laboratory Practies), kalite sisteminde, ISO17025

sisteminden farklı olarak orijinal tarla denemeleri kurarak, örnekleme, analizlerin gerçekleştirildiği kalıntılarının incelendiği, raporlandığı, arşivlendiği bir kalite sistemidir. Pestisit kalıntı çalışmaları farklı kapsamlar içermektedir. Bu kapsamlar; topraktaki hali, risk analizi, işlenmiş ürünlerde kalıntı durumu, pestisit uygulama sonrası durumu şekilde sıralanabilir. Çalışmalar neticesinde bulunan verileri ulusal, uluslararası sempozyum, kongrelerde sunmak, uygun makale ve dergilerde yayınlamak ve diğer uzmanların değerlendirmesine sunarak çözüm odaklı yeni tutumlar belirlenmelidir (Tiryaki, 2016 ve 2017).

Pestisitlerin havada sürüklenmesini engelleme konusu da dikkat edilmesi gereken konulardandır. Pestisit formülasyonlarının uçucu olmayan türden seçilmesi, dolgu maddelerinde sürüklenmeyi engelleyen maddelerden seçilmesi, basınç şeklinin en az seviyede uygulanması, hava akımına karşı memelerin yerleştirilmesi, uygulamanın hedefe en doğru uzaklıkta yapılması, doğru rüzgâr, sıcaklık ve nem koşulları ilaçlama yaparken pestisitlerin sürüklenmesini engelleyen kapsamlar olarak sıralanabilir. Bazı ülkelerde havadan ilaçlama şekli tercih edilmemektedir. Bunun nedeni olarak sürüklenmenin kontrol altına alınamaması gösterilmektedir (Altıkat vd., 2009).

Pestisitler toprak ve bitki uygulamasından sonra taban suyu ve diğer su kaynaklarına erişebilirler. Yeraltı sularına pestisit kalıntısı bulaştığı zaman arındırılması pahalı ve zordur. Bu kirliliğin engellenmesi en yararlı koruma şeklidir (Yücel, 2007).

Günümüzde pestisitlerin en uygun olanının en kusursuz şekilde kullanılması hedeflenmektedir. Bunun da olabilmesi için ruhsatlandırma evresinden başlayarak tarım ilaçları ile ilgili bütün kuruluş ve kişilerin bilinçlendirilmesi gerekmektedir. Ürün yetiştirilecek bölgenin iyi bir analizini yapmak çıkacak olan olumsuz sonuçlara karşı hazırlıklı olmayı sağlar. Geçmişe bakıldığında bilinçsizce yapılan tarım yüzünden toplu ölümlere yol açan olaylar gerçekleşmiştir (Öncüer, 1995).

Bu gerekçelerle 1960 yılında WHO (Dünya Sağlık Örgütü, World Health Organization) ve FAO (Gıda ve Tarım Örgütü, Food Agricultural Organization) tarafından "Pestisit Kalıntıları Kodex Komitesi" kurulmuştur. Komite gıda ürünlerindeki pestisit kalıntı miktarlarının maksimum değerlerini belirlemiştir (Akman vd., 2004).

Zehirlenmelerin engellenmesi için, pestisit uygulamalarını MRL (Maksimum Kalıntı Seviyesi, Maximum Residue Limit) değerlerini aşmadan yapmak en doğru şekildir. Özellikle çocuklar ve solunum yolu rahatsızlıkları olan kişiler ilaçlama yapılan yerden uzak durmalıdırlar. Günümüzde birçok araştırmacı pestisit kalıntılarının zararlı etkilerini en düşük seviyeye indirmek için teknolojik çalışmalar üzerinde yoğun bir şekilde çalışmaktadır. Bu sırada gerçekleştirilebilecek en faydalı yöntemler arasında yıkama, kabuk soyma, ısıl işlem uygulama ve muhafaza işlemi sıralanabilir (Tiryaki ve Temur, 2010; Polat ve Tiryaki, 2020).

1.5. Kalıntı analizlerinin tarihçesi

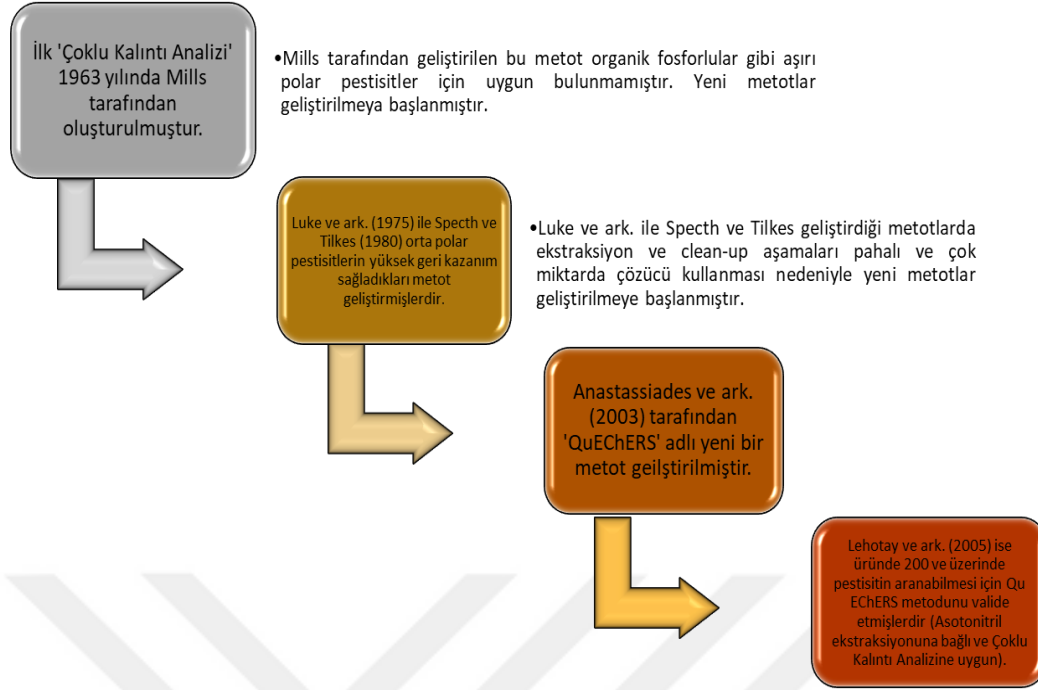
Pestisitlerin kullanım zamanı ilk olarak milattan önce 1500'lü yıllara dayanan papirüsler üzerinde karşımıza çıkmıştır. Bu yazıtlarda bit, pire ve eşek arılarına karşı insektisit hazırlandığı görülmüştür. İlk pestisit bilindiği kadarıyla 4500 yıl önce kullanılan elemental kükürt tozudur. Sonraki yıllarda zararlıların yok edilmesinde arsenik, civa ve kurşun kullanılmıştır. 17. yüzyılda tütünden ekstrakte edilmiş nikotin ve sülfat insektisit olarak kullanılmaya başlanmıştır. 19. yüzyılda pire otu ve rotenon doğal pestisit olarak kullanılmıştır (Altıkat vd., 2009).

Pestisit kalıntı analizleri gelişmiş ülkelerde 1950'li yıllarda başlamıştır. Türkiye'de ise 1959'da Ankara Zirai Mücadele İlaç ve Aletleri Enstitü Kalıntı Analiz Laboratuvarı'nın kurulması sayesinde pestisit kalıntı çalışmaları başlamıştır (Tiryaki, 2016). Bu durum ülkemizde pestisit kalıntı alanında yapılan çalışmalara verilen önemi ortaya koymaktadır. 1960'larda geliştirilen Mills yöntemi, ilk kalıntı analiz metodudur. Ancak yöntemin, bazı organofosfor insektisitleri gibi nispeten kutupsal pestisitler için bazı zorlukları vardır. 1970'li yıllarda ekstraksiyon çözücüsünü asetonitrilden (MeCN) asetona çevirerek organoklorinler, organofosfor ve organonitrojen pestisitleri kapsayacak şekilde analitik polarite aralığını genişletmek için yeni yöntemler geliştirilmiştir. Luke vd., (1975) ile Specht ve Tilkes, (1980) su fazını doyurmak için sodyum klorür eklemişler, böylece polariteyi arttırıp ve daha yüksek geri kazanımlar elde etmişler. Luke yöntemi, birkaç yıl sonra Resmi Analitik Kimyagerler Birliği'nin (AOAC) Resmi Yöntemi olmuştur. 1980'lerden bu yana, klorlu çözücülerin kullanımıyla ilgili çevresel ve sağlık kaygıları, diklorometanın etil asetat / sikloheksan ile değiştirildiği birçok yeni yöntemin geliştirilmesine yol açmıştır. 2003 yılında Anastasiades vd., pestisit kalıntı analizlerinde kullanılmak üzere QuEChERS (Hızlı, Kolay, Ucuz, Etkili,

Dayanıklı, Güvenli, Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged, Safe) adı verilen uygun maliyetli yeni bir yöntem geliştirmişlerdir. Yöntem, sadeliği, düşük miktarlarda asetonitril kullanımı, çok sayıda pestisit için birkaç adımda ve yüksek verimlilikle analiz edilebilme olasılığı nedeniyle çok çeşitli sebze ve meyve örneklerinde çok sayıda pestisit analizi için uygun bulunmuştur. 2003'ten bu yana, yöntem çeşitli pestisit kalıntı analiz laboratuvarları ve araştırmacıları tarafından uyarlanmış ve doğrulanmıştır. QuEChERS yöntemi birçok ulusal ve uluslararası laboratuvarında yaygın olarak kullanılmasına rağmen, kendi yerel laboratuvar koşullarımızda doğrulamaya ihtiyacı vardır (Çetinkaya-Açar, 2015).

Pestisit kalıntı analizleri temelde üç aşamada gerçekleştirilir. Bunlar ekstraksiyon, clean-up ve kromatografidir. Ekstraksiyon aşaması herhangi bir maddeden istenen bir bileşiği çeşitli solvent ve kimyasal işlemlerle ortaya çıkartılması, çözücü içine geçirilmesidir. Birçok ekstraksiyon yöntemi vardır. Bunlar Soxhlet ekstraksiyon yöntemi, buhar distilasyon yöntemi, basınçlı çözücü ekstraksiyonu (PSE), süperkritik akışkan ekstraksiyonu (SFE), katı faz ekstraksiyonu (SPE), mikrodalga-destekli ekstraksiyon (MAE), QuEChERS ekstraksiyon metodu, ultrason destekli ekstraksiyon (UAE), sıvı-sıvı ekstraksiyonu ve hızlandırılmış çözücü ekstraksiyonu (ASE)'dir. Clean-up aşamasında ekstraksiyon çözücüsüne geçen istenmeyen diğer bileşiklerin ekstraktan temizlenmesi ve arındırılması sağlanır. Eğer clean-up aşaması gerçekleşmezse istenmeyen bileşikler GC (gaz kromatografisi) kılcal kolona zarar verebilir, iz miktarda pestisit dedeksiyonu ile interferans oluşturabilir ve matris etkisi oluşturabilirler. Clean-up aşamasının da birden fazla yöntemi vardır. Jel geçirgenlik kromatografisi (GPC), kolon kromatografisi, SPE ve QuEChERS clean-up metodu bu yöntemler arasındadır. Kalıntı analizlerinde son analitik işlem uygun kromatografik sistemin uygulanmasıdır. Bunlar arasında tarihsel süreç ile, ince tabaka kromatografisi (TLC), yüksek performanslı sıvı kromatografisi (HPLC), GC ve LC (sıvı kromatografisi)'nin kütle spektrofotometresi (MS) ile kombinasyonları sayılabilir (Tiryaki, 2017).

Çoklu Kalıntı Analizleri pestisit kalıntı analizlerinde en çok kullanılan uygulama şeklidir. İlk çoklu kalıntı analiz aşamasından günümüze kadar olan analiz aşamalarını tarihsel bir biçimde Şekil 4'te yer verilmektedir. Günümüzde kalıntı analizlerinde QuEChERS metodu kullanılmaktadır.



Şekil 4. Çoklu pestisit kalıntı analizlerinin tarihçesinin şematik gösterimi

Kaynak: Luke vd., 1975; Spech ve Tilkes, 1980; Anastasiades vd., 2003; Lehotay vd., 2005

Anastasiades vd., (2003) ve Lehotay vd., (2005) tarafından geliştirilen QuEChERS metodunun versiyonları kalıntı analizlerinde kullanılmaktadır. Kalıntı analizleri bitki, toprak, su ve yaş sebze-meyveler üzerinde kullanılmaktadır.

Anastasiades vd., (2003) geliştirmiş oldukları QuEChERS metodunu metamidofos, asetat, ometoat, imazalil ve tiyabendazol gibi çok polar ve bazik bileşikler dahil olmak üzere çok çeşitli güçlendirilmiş pestisit için %85 ila %101 (çoğunlukla >%95) arasında geri kazanımlar ve tipik olarak <%5 tekrarlanabilirlik elde etmişlerdir. Bu yöntemi kullanan tek bir kimyagerin, numune başına yaklaşık 1 \$ (ABD) malzeme ile <30 dakika içinde önceden doğranmış 6 numunedan oluşan bir partiyi hazırlayabileceğini belirtmişlerdir.

Lehotay vd., (2005) QuEChERS metodunun üzerinde değişiklikler yapmışlardır. Yöntemi, farklı matrislerde 32 farklı pestisit için değerlendirmişler ve tipik yüzde geri kazanımları bazı sorunlu pestisitler için bile 95 ± 10 olarak bulmuşlardır. GC/MS analizinden önce toluene isteğe bağlı çözücü değişimini de değerlendirmişler, bunun da daha düşük tespit limitlerinin yararı ile eşit derecede iyi sonuçlar verdiğini göstermişlerdir.

Anastassiades vd., (2007) ile Lehotay vd., (2005) daha zayıf sitrat tampolama versiyonunu önermişlerdir. Her 2 uygulama güvenle kullanılmaktadır. ‘AOAC Official Method 2007.01’; Lehotay vd., (2005) yürüttüğü zayıf sitrat tamponlama yöntemini resmi metot olarak kabul etmişlerdir. ‘CEN, European Committee for Standardization Standart Method EN 15662’ (CEN, 2018); Anastassiades vd., (2007) kullandığı daha güçlü asetat tamponlama yöntemini resmi metot olarak kabul etmişlerdir. QuEChERS metodunun orijinal hali, AOAC 2007.01 ve CEN 15662 versiyonları Şekil 5’te verilmiştir.



Şekil 5. QuEChERS metodu işlem akış şeması

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

1.6. Kalıntı ve MRL

Kalıntı (mg/kg), bitkisel üretimde hastalık, zararlı, yabancı ot gibi bitkiye olumsuz etkide bulunabilecek zararlılara karşı kullanılan kimyasal maddelerin kullanım esnasındaki hatalardan dolayı (belirtilen uygulama dozunun aşılması, son ilaçlama ile hasat arasında geçmesi gereken sürenin beklenmemesi vb.) bitkide, ürün üzerinde, ürün içerisinde, toprakta, havada ve suda ilerleyen zamanlarda rastladığımız maddelere denir.

MRL, bitkisel ve hayvansal ürünlerin içinde veya dışında bulunan ve bunlara yasal olarak izin verilen kalıntı seviyesidir. Birimi mg/kg'dır. MRL her ülkeye göre değişebilir. Bunun nedenlerinden birkaçı; pestisitlerin toksikolojik özellikleri, kullanıldığı ürünün yetiştirilme biçimi, mücadele yöntemi, ilaçlama sıklığı, hasat edilen ürünü tüketen topluluğun beslenme alışkanlıkları, ürünün gelişme süresidir (TOB, 2021).

Ülkelerin ticarete sorunlar yaşamaması için uluslararası geçerliliği bulunan FAO Kodeks seviyeleri ve AB MRL seviyeleri esas alınmaktadır.

NOAEL (No Observed Advers Effect Level, Hiçbir Olumsuz Etki Göstermeyen Doz), eldeki verilerden tespit edilebilir herhangi bir yan etki göstermeyen en yüksek dozu belirler.

ADI (Acceptable Daily Intake, Kabul Edilebilir Günlük Alım), ADI seviyesinin belirlenmesi için NOAEL seviyesinin kullanılması gereklidir. NOAEL seviyesi güvenlik faktörüne (100) bölünerek ADI değeri bulunur. Bu değer bir bireyin vücut ağırlığına dayanarak tüm hayatı boyunca tüketebileceği yiyecek tutarıdır.

MPI (Maximal Permissible Intake, Günlük Alınmasına İzin Verilen En Fazla Miktar, mg/kişi/gün), her gıda aynı oranda tüketilmediği için tüm gıdaların ayrı ayrı maksimum tüketim miktarının bulunması gereklidir. Her gıda için MRL değerinin bulunması MPI değerinin bilinmesi sayesinde.

LOAEL (Lowest Observable Adverse Effect Level, Gözlenebilir En Düşük Yan Etki Seviyesi), insanlar üzerindeki herhangi bir yan etkinin gözlemlendiği seviyeye denir.

ARfD (Acute Reference Dose, Akut Referans Doz), insan sağlığını tehdit etmeden tek bir öğünde tüketebileceği miktardır.

1.7. EFSA ve RASFF

EFSA (European Food Safety Authority, Avrupa Gıda Güvenliği Kurumu), Avrupa yasama ve yürütme kurumlarından ve AB Üye devletlerinden bağımsız olarak faaliyet gösteren, AB tarafından finanse edilen bir Avrupa ajansıdır.

1990'ların sonundaki bir dizi gıda krizinin ardından 2002 yılında, gıda zinciriyle ilgili riskler hakkında bilimsel tavsiye ve iletişim kaynağı olmak üzere kurulmuştur. Ajans, AB tarafından Genel Gıda Yasası 178/2002 sayılı Tüzük uyarınca yasal olarak kurulmuştur.

EFSA Avrupa Komisyonu, Avrupa Parlamentosu ve AB Üye Devletlerinden gelen taleplere bilimsel öneri vermektedir. Gelen talep üzerine bilimsel alana ve ihtiyaç duyulan uzmanlığa bağlı olarak bir veya daha fazla bilimsel panel veya bilimsel komite atanır. Panel veya bilimsel komitenin konuları arasında tarım ilacı, bitki sağlığı, hayvan yemi, hayvan sağlığı ve refahı, biyolojik tehlikeler, kirleticiler ve genetiği değiştirilmiş organizmalar gibi konular yer almaktadır. Panel veya bilimsel komite, risk değerlendirmesini yürütmek için uzmanlardan oluşan bir çalışma grubu oluşturur veya görevi mevcut bir çalışma grubunu atar. Tartışma ve olası kabul için çalışma grubu taslak görüş geliştirir ve panele teslim eder. EFSA, taslak görüşler hakkında halkla istişarelerde bulunur. Daha sonra EFSA, görüşü orijinal talep sahiplerine gönderir. Bilimsel görüşleri, gıda ve yem güvenliğine ilişkin politika oluşturma ve yasama kararlarını desteklemek için kullanırlar. EFSA, tüketicilerin gıdayla ilgili risklerden korunmasına bu şekilde destek olur (EFSA,2021).

RASFF, AB, dünyadaki en yüksek gıda güvenliği standartlarından birine sahiptir. Katı AB mevzuatı sayesinde gıdaların tüketiciler için büyük ölçüde güvenli olması sağlanır. RASFF gıda zincirinde halk sağlığına yönelik riskler tespit edildiğinde hızlı tepki verilmesini sağlamak için önemli bir araçtır.

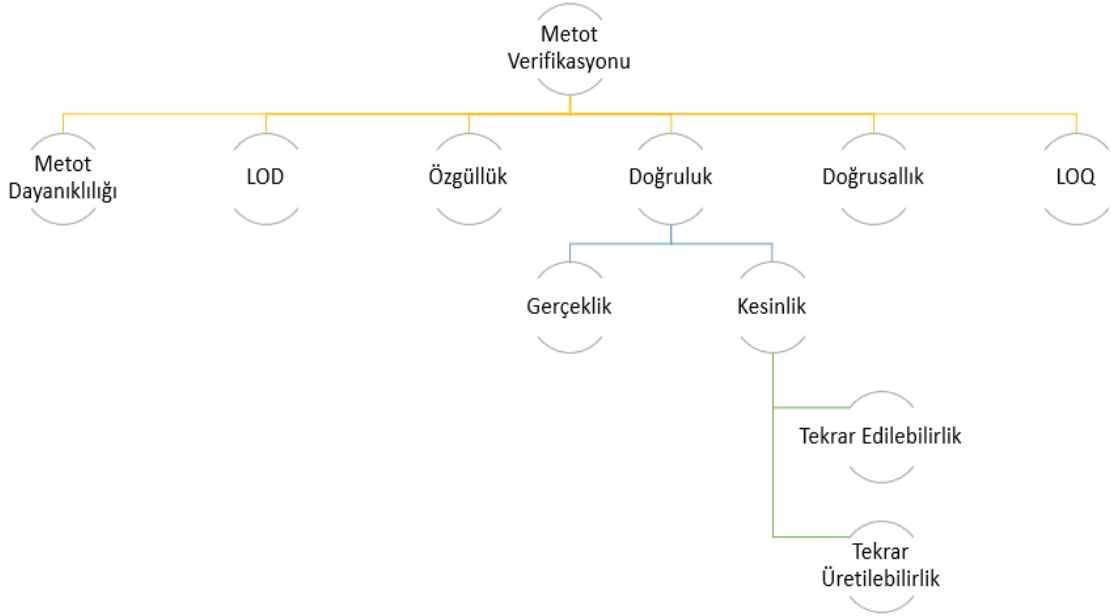
1979'da oluşturulan RASFF, üyeleri (AB üye devletler, ulusal gıda güvenliği yetkilileri, komisyon, EFSA, ESA, Norveç, Lihtenştayn, İzlanda ve İsviçre) arasında bilgilerin verimli bir şekilde paylaşılmasını sağlar ve acil durum olmasına karşı 24 saat hizmet verir. Bildirimler toplu ve verimli bir şekilde gönderilir, alınır ve yanıtlanır. RASFF sayesinde birçok gıda güvenliği riski avrupalı tüketicilere zarar vermeden önce önlenmiş olur.

RASFF aracılığıyla değiş tokuş edilen hayati bilgiler, ürünlerin piyasadan geri çağırılmasına neden olabilir. Yıllar içinde olgunlaşan sağlam bir sistem olan RASFF, AB'de ve ötesinde gıda güvenliğini sağlamak için değerini göstermeye devam etmektedir (RASFF, 2021).

İKİNCİ BÖLÜM ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

2.1. Metot doğrulama (Verifikasyon)

Metot validasyonu, geliştirilmiş olan yeni bir yöntemin belirlenen amaca uyup uymadığının saptanmasıdır. Yapılacak olan çalışmanın ön aşaması olarak düşünülebilir. Metot doğrulama ise geliştirilmekte olan ve valide edilen bir metodun kendi laboratuvar şartlarında işleyip, gerekli olan performans kriterlerini karşıladığının saptanmasıdır (EUROCHEM, 2014; TURKAK, 2019). Validasyon ve doğrulama çalışmalarında birden fazla parametre bulunmaktadır. Geri alım (recovery), doğruluk (accuracy), kesinlik, dedeksiyon limiti, hesaplama limiti, dayanıklılık, özgürlük ve doğrusallık bu parametreler arasındadır. Validasyon çalışmalarında kesinlik, özgürlük, doğruluk, hesaplama ve dedeksiyon limitlerinin bilinmesi, uygunluğun bulunması adına yeterli parametrelerdir (EUROCHEM, 2014). Metot doğrulama parametreleri Şekil 6’da verilmektedir.



Şekil 6. Metot doğrulama (verification) parametreleri

2.1.1. Metot dayanıklılığı, sağlamlığı (Robustness/Ruggedness)

Robustness; bir laboratuvarında birçok araştırmacının ayrı günlerde ayrı kalibrasyon eğrileri ile yaptıkları analizlerin değerlendirilmesidir. İlaveten geliştirmiş oldukları metodu koordineli bir şekilde valide etmeleri gerekmektedir. Ruggedness; analitik metodun farklılık ve değişimlerine karşı dayanıklılığıdır (Tiryaki, 2017). Her iki parametre için laboratuvar koşullarında bir eksiklik var mı, temizliği yapılmış mı, kullanılacak olan kimyasalların tarihleri geçmiş mi ve kullanılacak olan cihazın kontrolleri yapılmış mı gibi soruların yanıtları verilmelidir. Hataların düşük olması analiz sonucunda olumlu bir etki yaratırken, hatanın büyük olması olumsuz etkileri beraberinde getirmektedir (Çetinkaya-Açar ve Diler, 2018).

2.1.2. Özgülük (Specificity)

Özgülük, bir metotla aranan bir pestisit diğer pestisitlerin olduğu örnek içinden ayırt edilebilmesi olarak tanımlanmaktadır. Özgüllük parametresi başka metotlar üzerinde çalışılarak belirlenebilir. SANTE belgelerinde özgülük; detektörün analiti belirleyecek sinyali sağlama yeteneğidir. Özgülüğün kontrolü için birçok yöntem bulunmaktadır. (Anonim, 2019; SANTE, 2020).

2.1.3. Doğruluk (Accuracy)

Çalışmanın sonucunda gerçek değerlere yakın bulunan terim doğruluk olarak adlandırılmaktadır. Çalışma sonucunda çıkan değer ile gerçek değer arasındaki yakınlık miktarıdır.

2.1.4. Kesinlik (Precision)

Kesinlik parametresi gelişigüzel hataların dağılımı üzerinde değerlendirme yapmakta ve herhangi bir değere bağlı değildir. Kısaca dağılım göstergesi olarak düşünülebilmektedir. Standart sapma (SD) ve RSD (Relative Standard Deviation) değerleri ile ifade edilmektedir (EURACHEM, 2014).

Tekrarlanabilirlik (Repeatability-r)

Tekrarlanabilirlik, yapılmış bir çalışma ve çalışma sonunda elde edilmiş verileri yakın bir zaman sonra tekrardan aynı kişilerin aynı laboratuvarında aynı alet ve ekipmanları kullanılarak yapmasına denir. Sonuç olarak farklı zamanlarda tekrarlanmış bir çalışma sonucundaki elde edilen verilerin kesinliğinin göstergesidir. Aynı gün içinde ve farklı günlerde yapılan çalışmanın SD ile RSD değerleri ayrı ayrı hesaplanır (Tiryaki, 2017).

Elde edilen SD verileri kullanılarak karşılaştırma testleri ile araştırmacılar farklı konsantrasyon düzeylerindeki kesinlik değeri arasında fark bulunup bulunmadığı onaylarlar. Eğer istatistiksel verilerde herhangi bir fark bulamazlarsa bütün düzeylerdeki SD değerlerini birleştirilerek tek bir değer elde edebilirler. Elde edilen değerler ilgili matris için kesinlik değeri olarak alınır.

Analit konsantrasyonuna bağlı olarak değerlendirme yapılabilir. Farklı örnek konsantrasyonlarında beklenen %RSD değerleri Tablo 6'da verilmektedir.

Tablo 6

Analit konsantrasyonlarına göre geri kazanım limitleri ve RSD değerleri

Konsantrasyon sınırı (mg/kg)	%CV (%RSD)	Ortalama geri alım limitleri
$\leq 0,01$	30	60-120
$> 0,01 \leq 0,1$	20	70-120
$> 0,1 \leq 1,0$	15	70-110
> 1	10	70-110

Kaynak: *SANTE, 2020*

Tekrarüretilebilirlik (Reproducibility-R)

Farklı laboratuvar koşullarında farklı araştırmacılar tarafından farklı ekipmanlar kullanılarak yöntemin uygulanabilirliğinin test edilmesidir. Aynı yöntem olmalıdır. Konsantrasyonun tekraredilebilirlik değerinde olduğu gibi bu parametrede de ne seviyede

olduğu öğrenilmelidir. Bu parametreler ikiye ayrılmaktadır; birincisi laboratuvarlar arası tekrarüretilebilirlik ve ikincisi laboratuvarlar içi tekrarüretilebilirliktir (Anonim, 2019).

2.1.5. Geri alım (Recovery)

Metot performans parametrelerinden en çok kullanılanı geri alımdır. Geri alım çalışması, fortifikasyon (zenginleştirme) ve diğer analiz basamaklarının yapılmasıyla gerçekleştirilir. Bu parametre için en az üç fortifikasyon düzeyi olmalıdır (SANTE, 2020).

2.1.6. Tespit limiti (Dedeksiyon limiti-LOD)

Metodun laboratuvar koşullarında analitin varlığın tespit ettiğini ama belirli miktarını ölçemediği minimum pestisit konsantrasyonudur. LOD'un belirlenmesi farklı biçimlerde olabilmektedir. Pestisit kalıntı analizlerinde yaygın olarak kullanılan LOD hesaplanma şekline bakarsak 10 tekrarlı ve spike işlemi yapılmış örneğin en düşük konsantrasyon değeri analiz edilerek SD değeri bulunur. LOD'un hesaplanabilmesi için sıfırdan farklı SD değeri bulunmalıdır. LOD hesaplanması Denklem 2.1'de verilmektedir (Anonim, 2019).

$$LOD: \text{Ortalama örnek konsantrasyonu} + 3SD \quad (2.1)$$

2.1.7. Hesaplama limiti (Tayin limiti-LOQ)

LOQ, tüm metot prosedürü ile tespit edilebilen en düşük örnek konsantrasyonudur. LOQ için geri alım çalışmaları yapılmalı ve %70-120 değer aralığında bulunması gerekmektedir. RSD değeri ise %20'den düşük bulunmalıdır. En az konsantrasyon değeri LOQ olarak alınmalıdır. İlâveten hangi pestisitle çalışılıyorsa LOQ değeri MRL değerinden düşük bulunmalıdır. LOQ farklı şekillerde bulunabilmektedir ve Denklem 2.2'de bu denklemler verilmektedir (Anonim, 2019).

$$RSD = \frac{SD}{ortalama} \cdot 100 \quad 10 = \frac{SD}{LOQ} \cdot 100 \quad 0.1 = \frac{SD}{LOQ} \quad LOQ = 10SD \quad (2.2)$$

2.1.8. Doğrusallık (Linearity)

Pestisit kalıntı analizlerinde genellikle kullanılan validasyon parametresidir. Farklı kalibrasyonlar vardır. Kalibrasyondaki farklılık çalışılan etken maddenin özelliğine bağlı olup aynı zamanda analiz metoduyla da ilgilidir. Kalibrasyon eğrisinin oluşturulabilmesi için en az üç farklı konsantrasyon aralığında referans standart çözeltiler hazırlanır. Çözeltilerin her birinden kromatografik cihaza iki tekrarlı enjeksiyonlar aktarılır. Korelasyon katsayısı, denklem, eğim, kesişim ve doğrusal eğri olarak sonuçlar ortaya çıkmaktadır (EUROCHEM, 2014).

2.2. Metot geçerliliği ile ilgili yapılmış çalışmalar

Sebze ve meyve örneklerinin kalıntı analizlerinde QuEChERS yöntemi büyük ölçüde kullanılmaktadır (Lehotay vd., 2005; Polat ve Tiryaki, 2020). Bununla birlikte, yerel laboratuvar koşulları yöntem için doğrulama gerektirebilir (Ömeroğlu vd., 2012).

Mladenove ve Shtereva (2011) yaptıkları bir çalışmada Bulgaristan pazarlarından şeftali örneklerini taze üretimin güvenliğini kontrol etmek için toplamış ve 42 adet pestisit için çoklu kalıntı analizine tabi tutmuşlardır. Araştırmacılar SPE'den hemen önce pestisitlerin eklenmesiyle matris uyumlu kalibrasyon kullanmışlardır. Tanımlama ve miktar tayinini GC/MS ile yapmışlardır. Elde edilen saptama limitlerini, analitlerin çoğu için 0,005 mg/kg veya daha düşük olarak bulmuşlardır. Geri alım değerlerini ise 3 seviyede 0,01, 0,1 ve 0,2 mg/kg ve %73-109 aralığında bulmuşlardır. Metot doğrulama aşamasını taze şeftali üretiminde seçilen pestisitlerin izlenmesi için kullanmışlardır.

Yiğit vd., (2012) HPLC-Diode Array Dedektör kullanmışlar ve 19 adet pestisit kalıntı analizini yapmışlardır. Metot validasyon çalışmasında pestisitten arı patlıcan, şeftali, domates ve mandalina numuneleri kullanan araştırmacılar bulunan sonuçların kabul edilebilir aralıklarda olduğu gözlemlemişlerdir. Ortalama geri kazanımları %75,39- 121,95 arasında bulmuşlar ve %RSD değerlerini %20'den düşük bulmuşlardır.

Costa vd., (2014) konserve şeftali örneklerinden pestisitlerin ekstraksiyon etkinliğini ve matris etkisini değerlendirmek için orijinal, sitrat ve asetat versiyonlu QuEChERS

yöntemleri ile çalışmışlardır. Kromatografik analizleri GC-MS ile yapmışlardır. LOQ değerleri 1 ile 10 µg/kg arasında değişmiş ve tüm kalibrasyon eğrilerinde 0,99'dan yüksek korelasyon katsayısı (R^2) bulmuşlardır. Geri alım değerleri, %20'den daha düşük RSD ile %69-125 arasında değişmiştir. Yöntemin uygulanabilirliğini doğrulamış ve numunelerde tebuconazole ve dimethoate kalıntılarını bulmuşlardır.

Christia vd., (2015) asetat ve sitrat tamponlu QuEChERS yöntemlerini, Yunanistan'ın çeşitli bölgelerindeki şeftali, üzüm, elma, muz, armut ve çileklerde çeşitli pestisitlerin belirlenmesi için LC-MS/MS kullanılarak değerlendirmişlerdir. Araştırmacılar çalışmanın amaçlarını; (1) her bir matris için hangi tip QuEChERS yönteminin en uygun ve etkili olduğunu değerlendirmek; (2) UPLC-MS/MS kullanarak çeşitli meyve numunelerindeki pestisit kalıntılarını tespit etmek ve ölçmek; (3) pestisit sınıflarının çeşitli bölgelerden gelen meyveler arasındaki konsantrasyon dağılımını incelemek; ve (4) meyve etindeki pestisit kalıntılarının nüfuzunu değerlendirmek için meyvenin kabuğu ve eti arasındaki pestisit konsantrasyon dağılımını değerlendirmek olarak belirtmişlerdir. Asetat tamponlu QuEChERS'in çoğu meyve matrisi için en uygun teknik olduğunu belirtmişlerdir. Verimlilikteki farklar küçük olmasına rağmen, iki farklı konsantrasyon seviyesindeki geri kazanım değerlerine göre, şeftali tercihen sitrat tamponlu tip ile muamele edilirken, üzüm, muz, elma, armut ve çilek en iyi şekilde asetat tamponlu versiyon ile muamele edildiğini belirtmişlerdir. Değerlerin çoğunun AB MRL değerlerini aşmadığını, şeftali ve armutta tespit edilen pestisitlerin soyma ve eti arasında eşit bir dağılımı olduğunu, bunun da pestisitlerin meyve etine nüfuz ettiğini göstermişlerdir.

Kaya ve Tuna (2019) İzmir ilinin Bornova, Buca ve Karşıyaka ilçelerinin semt pazarlarından toplanmış oldukları toplam 42 adet meyve ve sebze örneklerinde (asma yaprağı, biber, çilek, domates, hıyar, kabak, kiraz, limon, nar, patates, patlıcan, portakal, şeftali ve üzüm) pestisit kalıntı seviyelerini araştırmışlardır. Araştırmacılar örneklerdeki pestisitleri QuEChERS metodu ve kromatografi ile belirlemişlerdir. Buldukları kalıntı seviyelerini TGK (Türk Gıda Kodeksi) ve AB MRL değerlerine göre değerlendirmişlerdir. Asma yaprağında yüksek limitlerde boscalid ve dimethomorph bulmuşlardır. Myclobutanil ve penconazole pestisitlerini sınır limitlerde bulmuşlardır. Portakalda insektisit olan fenvalarate ve esfenvalarate etkili maddelerini yüksek seviyelerde bulmuşlardır. Limonda chlorpyrifos, cypermethrin ve pyriproxyfen etken maddelerini yüksek limitlerde tesbit

etmişler, fenvalarate ve esfenvalarate kalıntılarını sınır seviyelerde bulmuşlardır. Diğer örneklerde pestisit seviyelerinin aşılmadığını bulmuşlardır. 42 adet örneğin 35 tanesinde bulunan kalıntıların MRL seviyelerini aşmadığını belirlemişlerdir.

Çatak ve Tiryaki (2019) Çanakkale’de Cuma pazarından örneklenen hıyar numunelerinde pestisit kalıntılarının araştırılması konusunda çalışmışlardır. Araştırmacılar çalışmalarının metot validasyonu bölümünde geri kazanım aralıklarını acetamiprid, chlorpyrifos ve formetanate hidroklorür için sırasıyla %69,95-%116,67 (ortalama %89,13), %66,4-%106,42 (ortalama %84,14), %75-123 (ortalama %111,178) bulmuşlardır. QuEChERS yönteminin tüm geri kazanımı %94,00 RSD değeri ile %18,35 olarak bulmuşlardır (n=63).

Camara vd., (2020) kayısı, şeftali ve portakal suyunda endüstriyel işlemlerin etkilerini değerlendirmek için 16 adet pestisit kalıntı değerlerini MS ile birlikte QuEChERS ve sıvı kromatografisi ile birlikte çoklu kalıntı analiz yöntemini kullanmışlardır. Yöntem, incelenen 16 pestisit için iyi bir doğruluk göstermiş ($R^2 > 0,999$); doğru ve hassas (geri alımları %87-115, RSD $< 8,0$) bulunmuştur. İşleme faktörlerini $< 0,6$ bulmuşlar, tüm işlemlerin önemli ölçüde (spinosad) kalıntı düzeylerini (pyridaben, bupirimate, triflumizole, flonicamid, farklı, lambda cyhalothrin, cyproconazole, fludioxinil ve cyprodinil, abamectin, chlorpyrifos-metil, hexythiazox ve metalaxyl) azalttığını görmüşlerdir. Başlangıçta ham meyvede mevcut olan pestisitlerin yıkama/kesme ve sıcak paket konserveleme sırasında çok önemli ölçüde (> 55) azaldığını görmüşlerdir. Konserve gıdalar için risk oranını (EDI-Tahmini Günlük Alım/ADI oranı) 100'ün altında bulup, incelenen pestisitler için potansiyel tüketici riskinin insan sağlığı açısından pratik olarak ihmal edilebilir olduğunu göstermişlerdir.

2.3. Gerçek örneklerle kalıntı analizi

Minelli vd., (1996) yaptıkları çalışmada şeftali meyvesinde beş pestisit (acephate, azinphos methyl, carbendazim, diazinon ve dimethoate) kalıcılığını araştırmışlardır. Pestisitlerin farklı bozunma oranları gösterdiğini görmüşlerdir. Diazinon 5,2 günlük yarılanma ömrü $[t(1/2)]$ ile, acephate, azinphos methyl ve dimethoate $t(1/2)$ ile yaklaşık 12 gün ve carbendazim 15,5 günlük bir $t(1/2)$ ile bozunmuş olduğunu belirtmişlerdir. Hasat

öncesi dönemden sonra tüm pestisit kalıntılarını İtalya'nın belirlediği yasal sınırlar içerisinde bulmuşlardır.

Tsakiris vd., (2004) geleneksel olarak yetiştirilen şeftalilerin pestisit kontaminasyonunun sıklığını ve ciddiyetini, ICM tarafından yetiştirilen şeftali ile karşılaştırmışlardır. Şeftali örnekleri (n = 150), Makedonya'nın Kuzey Yunanistan'ın Pella ve Imathia bölgelerinden hem geleneksel (n = 55) hem de ICM (n = 95) yetiştiriciliğinden hasat öncesi (Haziran-Ağustos 2001) toplamışlardır. Şeftali örneklerinde seçilen insektisitlerin, fungusitlerin ve akarisitlerin kalıntı seviyeleri, katı faz ekstraksiyonunu GC/MS ile belirlemişlerdir. Buldukları tüm pestisitlerin konsantrasyonlarını, ICM sistemi ile yetiştirilen tüm şeftali örneklerinin MRL değerlerinden daha düşük çıktığını belirlemişlerdir (p <0,001). Bununla birlikte, geleneksel sistem tarafından yetiştirilen dört şeftali örneğinde (yani toplam örneklerin %7'si) MRL'lerden daha yüksek seviyelerde chlorpyrifos kalıntılarını saptamışlardır. Her iki yetiştirme yöntemi için sonuçları, MRL'lerin üzerinde pestisit kalıntısı olan meyve örneklerinin bildirilen ortalama yüzdesi (%3,6) ile karşılaştırdıklarında (2001'de Yunanistan için AB raporu), Yunanistan'da ICM'nin ilk uygulamasının başarılı olduğu sonucuna varmışlardır. Bu çalışmayla ICM yetiştiriciliğinin ürün güvenliği ve kalitesi açısından daha yüksek bir verimliliğe sahip olduğunu göstermişlerdir. Ayrıca, sonuçların geleneksel yetiştiriciliğin uygulanmasının, çeşitli bitki koruma ürünü seviyelerinin sürekli izlenmesi gerektiğini söylemişlerdir.

Balinova vd., (2006) bebek maması püresinin üretiminde chlorpyrifos-metil, fenitrothion, procymidone ve vinclozolin kalıntıları içeren şeftaliyi, endüstriyel işlem için kullanılmışlardır. Kalıntıları hammaddede, işleme prosedürünün önemli aşamalarında, ara ürünlerde ve nihai ürünlerde belirlemişlerdir. Kalıntıların belirlenmesinde, aseton ekstraksiyonu, grafitli karbon ve SAX / PSA sorbenti üzerinde iki aşamalı temizleme/ön konsantrasyon ve GC-ECD temelinde yüksek hassasiyetle ayırt edilen analitik bir yöntemle gerçekleştirmişlerdir. Araştırmacılar çalışmanın sonuçlarını 0,01 mg/kg olan MRL uygulanmasına göre yorumlanmışlardır. Isıl işlemin (konsantrasyon ve sterilizasyon), organofosfat (chlorpyrifos-metil, fenitrothion) kalıntılarını önemli ölçüde düşürürken, şeftali püresinde promididon ve vinclozolin kalıntı seviyelerini arttırdığını gözlemlemişlerdir.

Öztekin ve Başoğlu (2007)'nin yapmış olduğu bir çalışmada şeftaliye tavsiye edilen dozu ve dozun iki katı dozla ilalamışlardır. İlaçlı şeftali ağaçlarının meyvelerinden suyu üretilerek, meyve suyu işleme aşamalarındaki kalıntı değerlerinin ne seviyede dřtđđn belirlenmişlerdir. İlaç kalıntılarının analizlerinde GC/MS cihazını kullanmışlardır. Diazinon kalıntı seviyesinin %99 oranında meyve suyuna işleme ile azaldığını bulmuşlardır.

Galietta vd., (2010) Uruguay'ın Güney bölgesinde şeftali içinde azoxystrobin, acetamiprid ve thiacloprid; armutta azinphos-methyl ve carbaryl ve domates mahsullerinde azoxystrobin, chlorfenapyr ve chlorpyrifos'un dağılma eğrilerini incelemişlerdir. Acetamiprid ve thiacloprid için SPE ve HPLC/DAD ile saptamaya dayanan analitik bir metodoloji kullanmışlardır. Birleştirilmiş SPE ve azinphos-methyl, azoxystrobin, carbaryl, chlorfenapyr ve chlorpyrifos kalıntılarının tespiti için Kütle Seçici Dedektör ile Gaz Kromatografisi (GC/MSD) kullanmışlardır. Eğriler, Microsoft Excel® üzücü programı ile matematiksel olarak modellenmişlerdir. şeftali için acetamiprid ve thiacloprid için en uygun uyum üstel model ile elde etmişlerdir ($R^2=$ sırasıyla 0,961 ve 0,944). Bu deneylerde belirlenen eğrilere göre, uygulamadan 10 ila 12 gün sonra tiyaloprid kalıntılarının her iki kaynak tarafından belirlenen MRL'lerin altında kaldığını gözlemlemişlerdir. Acetamiprid söz konusu olduğunda, AB tarafından belirlenen MRL değerlerinin altında kalıntı seviyeleri elde etmek için 25 gün gerektiğini gözlemlemişlerdir.

Ersoy vd., (2011) yaptıkları bir çalışmada Konya yöresindeki mahalli pazarlar, kuru yemişiler ve marketlerden topladıkları sert çekirdekli meyveler olan erik, kayısı, kiraz, nektarin, şeftali ve vişne örneklerinden sırasıyla 14, 7, 9, 3, 10 ve 3 adet, sert kabuklu meyvelerden ise antep fıstığı, badem, ceviz ve fındık örneklerinden sırasıyla 2, 6, 23 ve 11 adet örnek alıp toplamda 88 tane numunede, 203 adet pestisit kalıntı seviyelerini incelemişlerdir. Kalıntı analizlerini LC-MS/MS ve GC-MS'te yapmışlardır. Araştırma sonucunda, bir kayısı rneğinde MRL değerinin (0,05 mg/kg) yaklaşık 6 kat fazlası olan 0,281 mg/kg amitraz etkili maddesini bulmuşlar; bir kiraz örneğinde yasak olan monocrotophos etkili maddesinin 0,026 mg/kg seviyesinde bulmuşlar, bir vişne örneğinde ise yasaklanmış olan chlorpyrifos etkili maddesinin 0,005 mg/kg seviyesinde çıktığını bulmuşlar, bir şeftali rneğinde MRL düzeyinin (0,2 mg/kg) yaklaşık 5 katı üzerinde olan 0,929 mg/kg chlorpyrifos etkili maddesini bulmuşlardır. Diğer örneklerde tespit edilebilir seviyede pestisit kalıntılarına rastlamamışlardır.

Chatzicharisis vd., (2012) yaptıkları çalışmada farklı şeftali ve nektarin çeşitlerinde chlorothalonil, iprodione, bupirimate, pirimicarb, chlorpyrifos ve fenoxycarb pestisitlerinin kalıntı seviyelerini araştırmışlardır. Analiz edilen tüm şeftali ve nektarin çeşitlerinde chlorpyrifos hariç tüm pestisitlerin kalıntı seviyelerini MRL değerinin altında bulmuşlardır. Tespit edilen chlorpyrifos seviyesinin uygulamadan 7 gün sonra MRL düzeyinin yüksek olduğunu, ancak 27 gün sonra bu seviyenin çok düştüğünü gözlemlemişlerdir. Bupirimate, iprodione, fenoxycarb, chlorpyrifos ve pirimicarb pestisitlerinin uygulamadan sonra sırasıyla 33, 22, 22, 28 ve 63 gün sonra AB MRL değerlerinin çok daha altında olduğunu gözlemlemişlerdir. Ayrıca ağacın farklı kısımlarından alınan şeftalilerde pirimicarb ve chlorpyrifos kalıntı seviyeleri incelenmiş, taç ve orta kısımlarından alınan örnekler arasında önemli bir fark bulamamışlardır. Genel olarak, pestisit seviyelerini şeftali ve nektarin çeşitlerinde MRL seviyesinin altında bulmuşlardır. Bu kimyasal kullanımı, pestisit kalıntılarının dikkate alınmadığı geleneksel sistemin aksine, pestisit kalıntısı olmayan veya minimum düzeyde olan meyveler üretmek için yeni kültürel sistemlerin özelliklerine uygun olduğunu belirtmişlerdir. Ancak hasattan en az 27 gün önce uygulanması gereken chlorpyrifos etkili maddesine dikkat edilmesi gerektiğini belirtmişlerdir. Pestisit kalıntı analizi için meyvelerden numune alırken, çeşitler ve meyvelerin ağaç gölgesindeki konumu ile ilgili faktörlerin göz önünde bulundurulmasını belirtmişlerdir.

2.4. Risk değerlendirme çalışmaları

Pestisitlerin risk değerlendirmeleri son yıllarda tüketicilerin ilgisini çok çekmektedir. (Chen vd., 2021; Çatak ve Tiryaki, 2020; Tang vd., 2021; Maltahat vd., 2021; Ghasemidehkordi vd., 2018; Soydan vd., 2021; Marete vd., 2020; Gebara vd., 2011). Pestisitlerin besinlerle alımı risk değerlendirmeleri pestisitlerin kullanımı ve MRL belirlemede gerekli bir olgudur ve bu konu ile ilgili insanların diyetinin güvenilirliğini sağlamak noktasında pek çok çalışma vardır. Akut maruziyet risk değerlendirmesi ve uzun süreli risk değerlendirmesi maruziyet risk değerlendirmesinin anahtar kelimeleridir (Liu vd., 2020; Wei vd., 2019).

Pestisitlere günlük maruziyet tahminleri ve tüketici risk değerlendirmeleri için WHO metodu (WHO,1997) ve EFSA PRIMo model (EFSA, 2019) kullanılmaktadır. Birinci metotta ulusal tahmini günlük alım (National Estimated Daily Intake, NEDI) ve ulusal

tahmini kısa süreli alım (National Estimate of Short-Term Intake, NESTI) hesaplamaları yapılır. Daha az kullanılan ve EFSA PRIMo ise AB üyesi tüketicilerin ithal ürün toleranslarına odaklıdır. Bu maruziyet değerlendirmesi AB insanların farklı gıda alt gruplarındaki Avrupa tüketim verilerini içerir. Tüketicilere her iki kronik ve akut risk değerlendirmeleri hesaplanır. Kronik risk (uzun-süre) değerlendirmeleri için uluslararası tahmini günlük alım (International Estimated Daily Intake, IEDI) ADI değerinin % si olarak değerlendirilir. Akut risk (kısa-süre) değerlendirmesi için ise uluslararası kısa süreli alım değerlendirilmesi ARfD değerinin %si olarak değerlendirilir (Malhat vd., 2021).

Risk değerlendirmesi için 4 yaklaşım vardır;

(1) Risk katsayısı (Risk Quotient, RQ) NEDI değerinin ADI değerine oranıdır, aşağıdaki formüllerle hesaplanır (Denklem 2.3).

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

Burada STRM_i kontrollü tarla denemelerinden elde edilen ortalama kalıntıyı, F_i günlük tüketimi, bw ise vücut ağırlığını göstermektedir.

Eğer RQ > %100 ise gıdanın pestisit içeriği kabul edilemeyecek şekilde risk oluşturur, beslenmede kesin bir risk vardır. RQ < %100 olması durumunda uzun süreli diyet riski kabul edilebilir ve halk sağlığı için risk yoktur (Tang vd., 2021; Wei vd., 2019).

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

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

Burada C pestisit konsantrasyonunu (mg/l), IR_i sindirme oranını (yetişkinler için 0,452 kg/n-gün, çocuklar için 0,271 kg/n-gün), EF_i maruziyet sıklığını (her iki grup için 350 gün/yıl), ED_i maruziyet süresini (yetişkinler için 70 yıl, çocuklar için 6 yıl), BW_i vücut ağırlığını (yetişkinler için 70, çocuklar için 20 kg), AT ise ortalama yaşam süresini

(yetişkinler için 25550, çocuklar için 2190 gün) göstermektedir.

Sindirim yoluyla hedef tehlike katsayısı (Target Hazard Quotient, THQ) Denklem 2.5 ile hesaplanır;

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

Burada RfD pestisitinin oral yolla maruziyet referans dozudur (mg/kg-gün).

Eğer $THQ \geq 1$ ise olumsuz etkiler muhtemeldir. $THQ < 1$ olumsuz etki muhtemel değildir (Ghasemidehkordi vd., 2018).

(3) $HQ \leq 1$ ise olumsuz etkiler muhtemelen oluşmaz ve tehlike ihmal edilebilir. Tehlike indeksi, (hazard index, HI) aktif maddelerin (aynı hedef organ ya da organ sistemlerini etkileyen) tehlike katsayılarının toplamıdır. Eğer $HI > 1$ ise kabul edilemez sağlık riski vardır (Soydan vd., 2021).

(4) Eğer NEDI (ADI değerinin % si olarak değerlendirilir) < 100 ise kronik maruziyet seviyesi düşük demektir (WHO 1997).

Yapılan bir çalışmada kaki, kaju elması, guava ve şeftali meyvesinde 46 pestisitinin belirlenmesi için çoklu kalıntı analiz yöntemi doğrulanmıştır. Yöntem GC-FPD, GC- μ ECD veya LC-MS/MS ile analiz edilmiştir. Yöntemi spektrofotometrik bir yöntem kullanılarak ditiyokarbamatlar (DTC'ler) için de analiz edilen 238 kaki, kaju elması, guava ve şeftali meyvesinin küspe örneğini analiz etmek için kullanmışlardır. Numunelerin %70'inden fazlası pozitif bulunmuş, %45,5'inde DTC, %37,1'inde λ -cyhalothrin ve pozitif örneklerin %21,8'inde ometoat bulmuşlardır. Risk değerlendirmesi bu meyvelerin tüketiminde akut alımının tüketiciler için sağlık riski oluşturma olasılığının düşük olduğunu göstermiştir (Jardim vd., 2014).

ÜÇÜNCÜ BÖLÜM

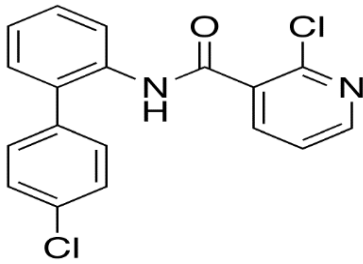
MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Materyal

3.1.1. Etken maddeler

Çalışma kapsamında analiz edilecek aktif maddeler boscalid, chlorpyrifos ve tebuconazole'dür. Bu aktif maddelerden chlorpyrifosu seçmemizin nedeni ülkemizde yasaklı olduğu halde EFSA'da kalıntı açıklamaları bulunmaktadır. Bu nedenle yasaklı bir maddenin ülkemizde kullanılıp kullanılmadığı araştırılmış olacaktır. Diğer aktif maddeler olan boscalid ve tebuconazole, şeftali ve nektarin ürününde en çok kullanılan aktif maddelerden olduğu için kalıntı çıkma riskinin fazla olmasından dolayı araştırmamıza dahil edilmiştir.

Boscalid aktif maddesi karboksamid grubunda yer alan bir fungusittir. Bu aktif maddenin kimyasal yapısı Şekil 7'de gösterilmektedir (PPDB, 2021). Boscalid etken maddesi şeftali ürününde çiçek monilyası (*Monilia laxa* = *Sclerotinia laxa*) ve şeftali küllemesi (*Sphaerotheca pannosa*)'ne karşı kullanılmaktadır. Bitki Koruma Ürünleri (BKÜ) Veri Tabanına göre bu hastalıklara karşı kullanılan ruhsatlı preparatlar ve formülasyonlar Tablo 7'de gösterilmektedir (BKÜ, 2021). Boscalid, 2-chloronicotinic asitin carboxy grubun 4'-chlorobiphenyl-2-amine grubu ile resmi olarak yoğunlaştırılmasıyla elde edilen bir pyridinecarboxamiddir. *Sclerotinia* spp., *Botrytis* spp. ve *Alternaria* spp. dahil olmak üzere çok çeşitli fungus patojenlerine karşı aktif bir fungusittir ve meyve, sebze ve süs bitkileri de dahil olmak üzere çok çeşitli mahsullerde kullanılır. EC 1.3.5.1 [süksinat dehydrogenase (quinone)] inhibitörü, çevresel kirletici, ksenobiyotik ve antifungal tarım kimyasalı rolüne sahiptir. Nicotinic asitten elde edilir (PubChem,2021).



Şekil 7. Boscalid etken maddesinin kimyasal yapısı.

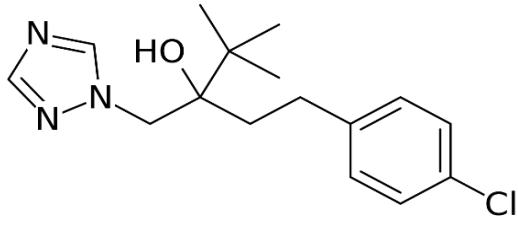
Tablo 7

Boscalid pestisitinin şeftali ve nektarin ürünlerinde hastalıklara karşı kullanılan ruhsatlı preparatları (*g, **ml)

Hastalık Adı	Preparat Adı/Formülasyon	Ruhsat Tarihi ve Numarası	Uygulama Dozu (100 l suya)	Bekleme Süresi, Gün (PHI)
Çiçek monilyası (<i>Monilia laxa</i> = <i>Sclerotinia laxa</i>)	Bellis ® WG (İthal)	17.03.2006-5440	40*	14
	Signum WG (İthal)	25.02.2005-5032	75	7
	Section WG (İmal)	09.11.2015-10388	75	7
	Lavia WG (İmal)	28.07.2016-10719	75	7
	Yankee WG (İmal)	09.08.2016-10729	75	7
	Diveria WG (İmal)	21.03.2017-10828	75	7
	İndex WG (İmal)	07.10.2019-11480	75	7
	Asopos WG (İmal)	03.02.2020-11570	75	7
	Rizoclean WG (İmal)	14.03.2013-9144	75	7
	Prospek WG (İmal)	28.08.2020-11690	75	7
Şeftali küllemesi (<i>Sphaerotheca pannosa</i>)	Collis SC (İthal)	30.04.2004-4661	30**	7
	Pele SC (İmal)	01.09.2016-10745	30	7
	Vinzena SC (İmal)	14.02.2020-11584	30	7
	Coremiks SC (İmal)	16.01.2014-9456	30	7
	Talos SC (İmal)	14.08.2020-11683	30	7

Kaynak: BKÜ, 2021

Tebuconazole aktif maddesi triazole grubunda yer alan bir fungusittir. Aktif maddenin kimyasal yapısı Şekil 8’de gösterilmektedir (PPDB, 2021). Tebuconazole etken maddesi şeftali ürününde şeftali küllemesi (*Sphaerotheca pannosa*)’ne karşı kullanılmaktadır. BKÜ Veri Tabanına göre bu hastalığa karşı kullanılan ruhsatlı preparatlar ve formülasyonlar Tablo 8’de gösterilmektedir (BKÜ, 2021). 1-(4-chlorophenyl)-4,4-dimethyl-3-(1H-1,2,4-triazol-1-ilmetil) pentan-3-ol, ile adlandırılan bir üçüncül alkoldür. Monochlorobenzenelerin ve triazolelerin üyesidir (PubChem, 2021).



Şekil 8. Tebuconazole etken maddesinin kimyasal yapısı

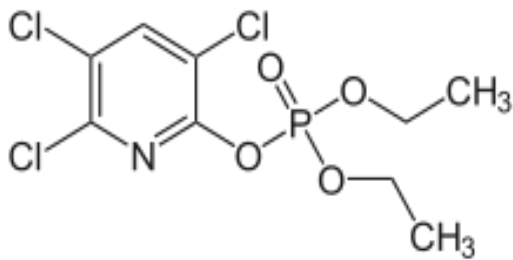
Tablo 8

Tebuconazole pestisitinin şeftali ürününde hastalıklara karşı kullanılan ruhsatlı preparatları

Hastalık Adı	Preparat Adı/Formülasyon (İmal)	Ruhsat Tarihi ve Numarası	Uygulama Dozu (ml/100 l suya)	Bekleme Süresi, Gün (PHI)
Şeftali küllemesi (<i>Sphaerotheca pannosa</i>)	Neocam SC	17.09.2020-11698	25	3
	Gurlan SC 400	24.03.2021-11858	25	3

Kaynak: BKÜ, 2021

Chlorpyrifos aktif maddesi organophosphate grubunda yer alan bir insektisittir. Aktif maddenin kimyasal yapısı Şekil 9’da gösterilmektedir. Gıda Kontrol Genel Müdürlüğü chlorpyrifos aktif maddesini şeftali ve nektarin için kullanım ruhsatını 8 Nisan 2016 yılında iptal edilmiştir ancak EFSA’da kalıntı açıklamaları mevcuttur (Anonim, 2016; EFSA, 2021). Bu nedenle chlorpyrifos etken maddesinin yasaklı olduğu halde kullanılıp kullanılmadığını görmek için araştırmamıza dahil edilmiştir. Güçlü bir kokuya sahip beyaz kristal benzeri bir katıdır. Su ile iyi karışmaz, bu nedenle ekinlere veya hayvanlara uygulanmadan önce genellikle yağlı sıvılarla karıştırılır. Chlorpyrifos, hidroksi grubunun hidrojeninin bir 3,5,6-trikloropiridin-2-il grubu ile değiştirildiği O, O-dietil hidrojen fosforotioat olan organik bir tiyofosfattır ve kloropiridindir (PubChem, 2021).



Şekil 9. Chlorpyrifos etken maddesinin kimyasal yapısı

3.1.2. Kimyasallar

Çalışmada Dr. Ehrenstorfer'dan temin edilen %99,02 saflıkta boscalid, %99 saflıkta chlorpyrifos ve %99,9 saflıkta tebuconazole etken maddeleri kullanılmıştır. Boscalid, chlorpyrifos ve tebuconazole aktif maddelerinin fizikokimyasal ve toksikolojik özellikleri Ek Tablo 2'de paylaşılmaktadır. Analiz yöntemi olarak QuEChERS AOAC 2007.01 metodu kullanılmıştır. Analizler homojenizasyon, ekstraksiyon, clean-up ve kromatografi olmak üzere dört aşamadan oluşmaktadır. Ekstraksiyon aşamasında kullanılan çözücü ve kimyasallar asetonitril (MeCN, %99,9 saflıkta, Merck), magnezyum sülfat heptahidrat (%99,0-100,5 saflıkta $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, Merck) ve sodyum asetat (%99 saflıkta NaAC)'dır. Clean-up aşamasında kullanılan kimyasal ve çözücüler bondesil PSA (Primary Secondary Amin, 40 μm , 100 g, Analitik saflıkta, Agilent) ve $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ 'tır.

3.1.3. Diğer araç ve gereçler

Çalışma sürecinde kullanılan araç ve gereçler Tablo 9'da verilmiştir.

Tablo 9

Kullanılan araç ve gereçler

LC-MS/MS kromatografi cihazı (Waters I Class Plus UPLC + Xevo TQ-S micro MS Detector; ESI + mode)
Santrifüj (Hettich EBA 280, 4500 rpm)
Hassas tartım aleti (Shimadzu ATX224, $\pm 0,0001$ g) ve tartım kapları
Vorteks (VELP Scientifica)
Blender (Waring blender)
Hamilton şırınga
Agilent GC viyali, 1,5 ml
Ölçü silindiri
Tek kullanımlık pipet
50 ml'lik falcon tüpü
Mikropipet
Balon joje

3.2. Yöntem

3.2.1. Örnek alınması

Çalışmanın ana materyallerini, 2020 yılında, Haziran, Temmuz, Ağustos ve Eylül ayları süresince Çanakkale'nin en büyük pazarlarından olan Cuma Pazarı'ndan alınan şeftali ve nektarin örnekleri oluşturmuştur. Örneklemelelerde 5 farklı tezgâhtan 10'ar adet olmak üzere şeftali ve nektarin örnekleri alınmıştır (EC, 2002). Bu işlem Haziran, Temmuz, Ağustos ve Eylül aylarında ayda 3 hafta olmak üzere tekrarlanmıştır. 4 ay * 3 örnekleme zamanı/ay * 5 tezgâh/örnekleme zamanı=60 adet örnekleme/ürün * 2 ürün=120 örnekleme (her örnekleme de 10 adet meyve) şeklinde olmuştur (Tablo 10). Her satıcıya bir kod verilip, her hafta aynı satıcılardan örnek alınmaya çalışılmıştır. Kontrol örneği olarak da hiçbir pestisit kalıntısı içermeyen örnekler kullanılmıştır. Toplanan örnekler hemen laboratuvara getirilerek derin dondurucuya konulmadan analizler başlanmıştır. Bazı haftalarda ürünün satıcıya ulaşmaması sebebiyle ürün satın alınamamıştır. Alternatif olarak o gün içerisinde farklı tezgah belirlenerek şeftali ve nektarin ürünü temin edilmiştir.

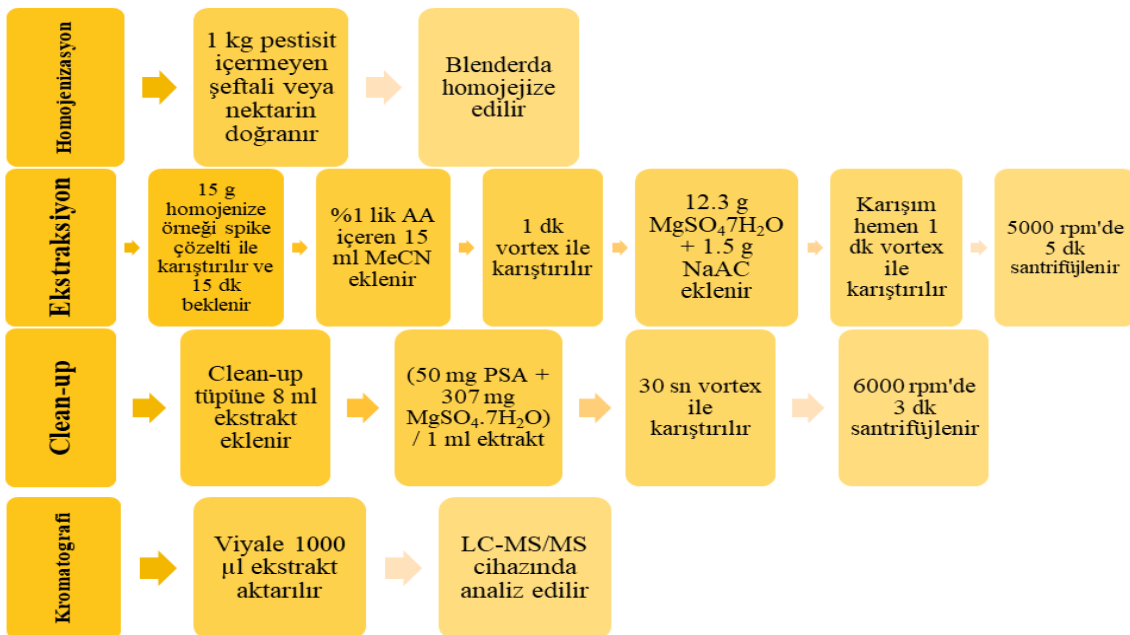
Tablo 10
Örnekleme ve analiz formatı

Ürün	Hafta	Ay			
		Haziran	Temmuz	Ağustos	Eylül
Şeftali	1	15 AP*	15 AP	15 AP	15 AP
	2	15 AP	15 AP	15 AP	15 AP
	3	15 AP	15 AP	15 AP	15 AP
	Toplam	45 AP	45 AP	45 AP	45 AP
Nektarin	1	15 AP	15 AP	15 AP	15 AP
	2	15 AP	15 AP	15 AP	15 AP
	3	15 AP	15 AP	15 AP	15 AP
	Toplam	45 AP	45 AP	45 AP	45 AP
Her iki ürün için toplam		90 AP	90 AP	90 AP	90 AP
Genel Toplam		360 AP			

*Analitik Porsiyon

3.2.2. Metot doğrulama (verification)

Kalite kontrol prosedürlerinin önemli bir bileşeni metot doğrulamadır. QuEChERS yöntemi büyük ölçüde iyi donanımlı laboratuvarlarda güvenle kullanılmaktadır. Ancak çalışılan laboratuvarda metodun işlediğinin doğrulanması gerekir. Boscalid, chlorpyrifos ve tebuconazole aktif maddelerinin stok çözeltileri toluen ile hazırlanmıştır. Çalışma standart çözeltileri (1,0 µg/ml) üç aktif madde için hazırlanmış olan stok çözeltilerden elde edilmiştir. Chlorpyrifos için 2-400, boscalid ve tebuconazole için ise 1-200 pg/µl sınırlarında temsili matris uyumlu kalibrasyon çözeltileri asetonitril çözeltisi içinde hazırlanmıştır. 0,1, 1,0 ve 10,0 x MRL fortifikasyon seviyelerine karşılık gelen boscalid, chlorpyrifos ve tebuconazole standart çözeltileri oluşturulmuştur. Yaklaşık 1 kg şeftali ve nektarin numunesi bir blender ile homojenize edilmiştir. 10,0*MRL düzeyindeki spike işlemi kalibrasyon aralığında (1-200 pg/µl ve 2-400 pg/µl) olacak şekilde seyreltilmiştir. Daha sonra hazırlanan fortifikasyon çözeltilerinden 100 µl MeCN içinde 15 g homojenize numune üzerine ilave edilmiştir. Elde edilen karışım 30 sn vortekslenmiş ve 15 dk numuneye pestisit nüfuz etmesi için beklenmiştir (Şekil 10). Matrisli kalibrasyonda çalışılan örnekler için ürün özelliğine göre temsili örnek kullanılabileceği CAC (2019) ve SANTE (2020)'de açıklanmıştır. Şeftali ve nektarin örneği ve üç aktif madde için validasyon işlemi tekli metot validasyon yaklaşımı ile gerçekleştirilmiştir (Thompson vd., 2002).



Şekil 10. Geri alım çalışmasında uygulanan QuEChERS AOAC 2007.01 yönteminin analiz safhaları

Geri alım çalışması (Recovery)

Çalışmada kullanılacak olan etkili maddelerin laboratuvar ortamında geri alım değerlerinin elde edilmesi analizin başlangıcında çok önemli bir kalite parametresidir. Geri alım değeri Denklem 3.1’de verilmiştir. Bu nedenle pestisitlerden şeftali ve nektarin örneklerine, homojenizasyon işleminden sonra Tablo 11’de gösterilen formata göre her 3 pestisit için 0,1 x MRL, 1,0 x MRL ve 10,0 x MRL düzeylerinde üç tekrarlı fortifikasyon işlemi uygulanmıştır. Analitik porsiyonların her birinden 3 GC viyaline örnek alınmıştır.

Şekil 11’de verilen analiz adımlarından sonra LC-MS/MS de geri alım %’leri bulunmuştur. Pestisitlerin her biri için matrisli kalibrasyon eğrileri ve kromatogramları da bulunmuştur.

$$Geri\ alım(\%) = \frac{Bulunan\ miktar(\mu g/kg)}{Spike\ edilen\ miktar\ (\mu g/kg)} \times 100 \quad (3.1)$$

Tablo 11

Geri alım çalışmaları için pestisitlerin spike seviyeleri

Spike	Kod	Spike seviyesi, $\mu g/kg$		
		Boscalid	Chlorpyrifos	Tebuconazole
0,1 x MRL	F1/1-3	500	8	60
1,0 x MRL*	F2/1-3	5000	80	600
10,0 x MRL	F3/1-3	50000	800	6000
Kontrol	F0/1-3	-	-	-

*AB MRL, $\mu g/kg$

3.2.3. Şeftali ve nektarin örneklerinde kalıntı analiz yöntemi

Orijinal QuEChERS metodu asetonitril ekstraksiyonu ve dispersive-SPE clean-up sistemi kullanarak yaş meyve ve sebzelerde kalıntı analizlerini gerçekleştirmişlerdir. Bu metotta birçok pestisit için geri alımların %85-101 arasında, tekrar edilebilirliğinin ise %5’ten küçük olduğunu bulmuşlardır (Anastassiades vd., 2003). Yöntemin bu hali farklı araştırmacılar tarafından farklı reaktifler ile yeniden düzenlenmiştir.

Yapılan diğerk bir çalışmada ürünlerde 200'den fazla pestisit belirlenmesi için QuEChERS yöntemini valide etmişlerdir (Lehotay vd., 2005). Lehotay vd., (2005)'nin ortaya çıkarmış olduğu asetat tamponlama değişikliği "AOAC Official Method 2007.01" resmi metodu ve Anastassiades vd., (2007)'nin ortaya çıkarmış olduğu sitrat tamponlama ise "European Committee for Standardization (CEN) Standard Method EN 15662" resmi metodu olmuştur (etinkaya-Açar, 2015). QuEChERS yöntemi birçok laboratuvar çalışmalarında yaygın olarak kullanılmaktadır (Polat ve Tiryaki 2019 ve 2020). Laboratuvar alt yapısının yeterince iyi olmadığı şartlarda metod doğrulmaya ihtiyaç duyulmaktadır (meroğlu vd., 2012; Tiryaki, 2006). Yaptığımız alışmada QuEChERS yönteminin AOAC 2007.01 resmi metodu uygulanmıştır. Örneklerin analiz edilmesinde QuEChERS metodunun ekstraksiyon ve clean-up basamakları Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi-Ziraat Fakültesi-Bitki Koruma Bölümü Pestisit Kalıntı Laboratuvarında yapılmıştır. Örneklerin kromatografik analizleri Çanakkale İl Gıda Kontrol Laboratuvarından hizmet alımı şeklinde gerçekleştirilmiştir. Kullanılacak olan yöntemin bütün analitik aşamaları (homojenizasyon, ekstraksiyon, clean-up ve kromatografi), şekil 11'de kısaca gösterilmiştir.

Homojenizasyon

2020 yılı içerisinde, Haziran, Temmuz, Ağustos ve Eylül aylarında Çanakkale Cuma Pazarı'ndan şeftali ve nektarin örnekleri 10'ar adet olmak üzere alınmıştır (EC, 2002). Hiç bekletilmeden laboratuvara getirilen örnekler dondurucuya konmadan analizine başlanmıştır. Her biri 10'ar adet olan örnekleri kendi içinde homojen olacak şekilde AB rehberinde yer alan bilgiler doğrultusunda analizler için blende edilmiştir.

Ekstraksiyon

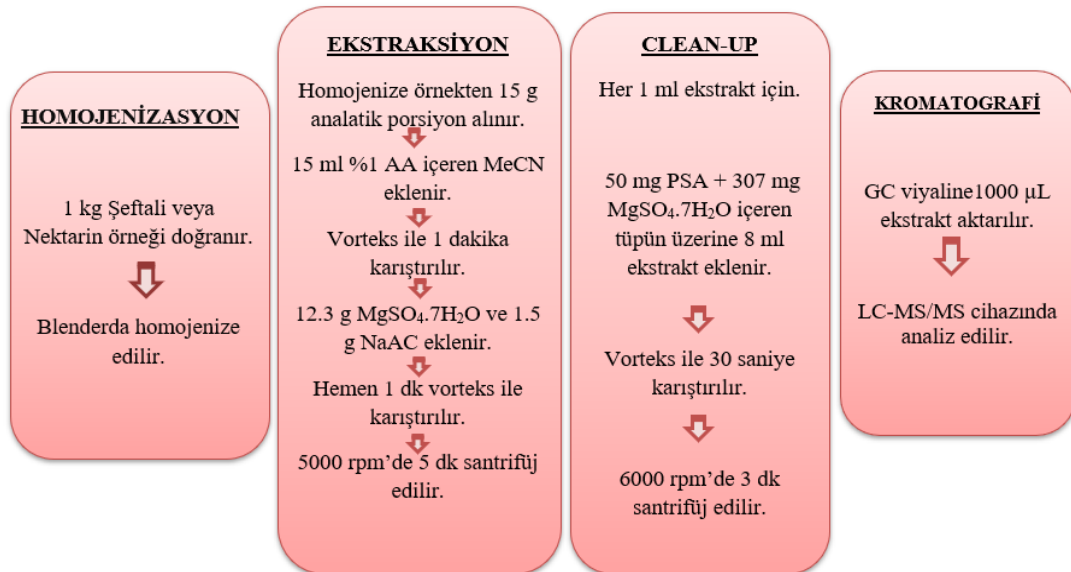
QuEChERS metodunun ekstraksiyon aşamasında gerekli olan kimyasal tartımlar bittikten sonra homojenize örnekten 15 g AP tartılıp 50 ml'lik falcon tüpünün içine aktarılıp üzerine %1'lik AA (asetik asit) içeren 15 ml MeCN ilave edilmiştir. Ardından 1 dk vortekslenmiştir. Daha sonra 12,3 g MgSO₄.7H₂O ve 1,5 g NaAC eklenerek bekletilmeden 1 dk daha vortekslenmiştir. Ekstraksiyon aşamasının son basamağı olarak 5000 devirde (rpm) 5 dk santifüj edilmiştir.

Clean-up

QuEChERS yönteminin ikinci aşaması olan clean-up'ta her 1 ml ekstrakt için 50 mg PSA + 307 mg MgSO₄.7H₂O (toplam 400 mg PSA+2456 mg MgSO₄.7H₂O) içeren tüpün üzerine 8 ml ekstrakt eklenmiştir. Ekstrakt eklendikten sonra vorteks ile 30 sn karıştırılmıştır. Clean-up işleminin son basmağında ekstrakt 6000 rpm hızında 3 dk santrifüj edilmiştir.

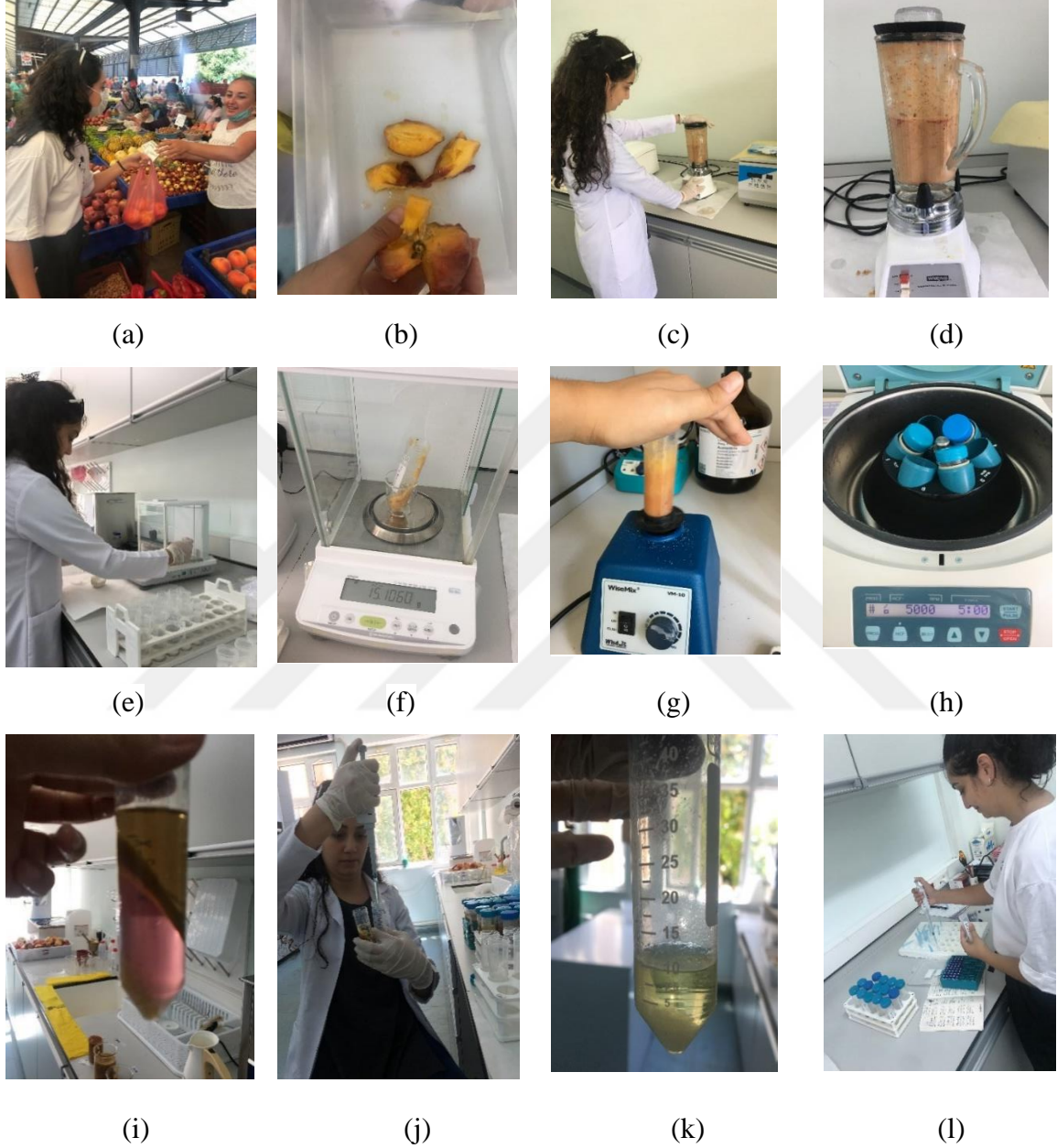
Kromatografi

Ekstraksiyon ve clean-up aşamaları bittikten sonra her bir GC viyale 1000 µl ekstrakt mikropipet yardımıyla eklenilmiş ve LC/MS-MS cihazında analize tabi tutulmuştur. Kromatografik analizler LC-MS/MS (Waters I Class Plus UPLC + Xevo TQ-S micro MS Detector; ESI + mode) cihazına bağlanmış Acquity UPLC BEH C₁₈ kolonu (1,7 µm, 2,1 x 100 mm) sisteminde ile gerçekleştirilmiştir. Enjeksiyon hacmi 1 µl, akış hızı 0,35 ml/dk ve toplam koşum süresi 15 dakikadır. Gradyent program olarak metanol içinde 10 mM NH₄CH₃CO₂ (B), su içinde (pH= 5) 10 mM NH₄CH₃CO₂ (A) kullanılmıştır. Boscalid, chlorpyrifos ve tebuconazole için hesaplama iyonları sırasıyla 343,02/307,04 m/z, 349,92/197,88 m/z ve 308,14/ 69,97 m/z olarak, doğrulama iyonları ise sırasıyla 343,02/139,96 m/z, 349,92/96,86 m/z ve 310,14/ 69,97 m/z olarak bulunmuştur.

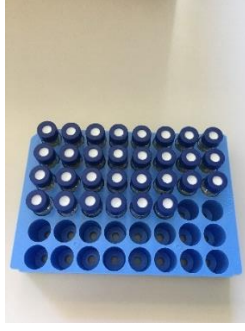


Şekil 11. Gerçek örneklerde uygulanan QuEChERS AOAC 2007.01 yönteminin analiz safhaları

Ayrıca tüm bu analiz basamaklarında uygulanan işlemler Şekil 12 ve 13'te verilmiştir.



Şekil 12. Pazardan örnek alma (a), doğranmış örnekler (b), homojenizasyon (c) ve (d), kimyasalların tartımı (e), örneklerin tartımı (f), vorteksleme işlemi (g), santrifüj (h) ekstraksiyon aşaması bitmiş örnekler (i), clean-up tüpüne ekstrakt aktarımı (j), clean-up aşaması bitmiş örnekler (k), 1,5 ml lik cam viyale ekstrakt aktarımı (l)



(a)



(b)

Şekil 13. Analize hazır örnekler (a) ve LC-MS/MS cihazı (b)

3.2.4. Şeftali ve nektarin örneklerinde kalıntı analiz değerlendirilmesi

Bu çalışmada 4 ay boyunca belirlenmiş 5 adet tezgahtan alınan 120 örnek, 3 tekrürlü olmak üzere toplam 360 analitik porsiyon analiz edilmiştir. Değerlendirmeler her etkili madde için, hafta ve tezgah temelinde yapılmıştır.

3.2.5. Pestisitlerin risk değerlendirme yöntemi

Pestisitlerin risk değerlendirmeleri WHO kılavuzlarına göre yapılmıştır (WHO, 1997). Pestisitlerin ADI ve MPI değerleri Ek 2’de verilmiştir. Ortalama TMDI (Teorik Maksimum Günlük Alım, Theoretical Maximum Daily Intake) (mg/gün) hesaplanması %ADI miktarı ile MPI çarpımına eşittir. Ülkemizde kişi başına yıllık şeftali ve nektarin tüketimi 7,3 kg’dır (0,02 kg /gün) (TÜİK, 2021). Ortalama NTMDI (National Theoretical Maximum Daily Intake, Ulusal Teorik Maksimum Günlük Alım) ve % ADI değerleri Denklem 3.2 ve 3.3 ile hesaplanmıştır. WHO (1997)’ya göre ADI değerinin %100’ünü aşmayan değerlere sahip olan pestisitlerin kronik maruz kalma düzeyi düşüktür.

$$\text{Ortalama NTMDI} \left(\frac{mg}{gün} \right) \text{ Günlük şeftalin tüketimi} \left(\frac{kg}{gün} \right) \times \text{Ortalama pestisit kalıntısı} \frac{mg}{kg} \quad (3.2)$$

$$\text{NEDI}(\%ADI) = \frac{\text{Ortalama NTMDI, mg/gün}}{\text{MPI, mg/gün}} * 100 \quad (3.3)$$

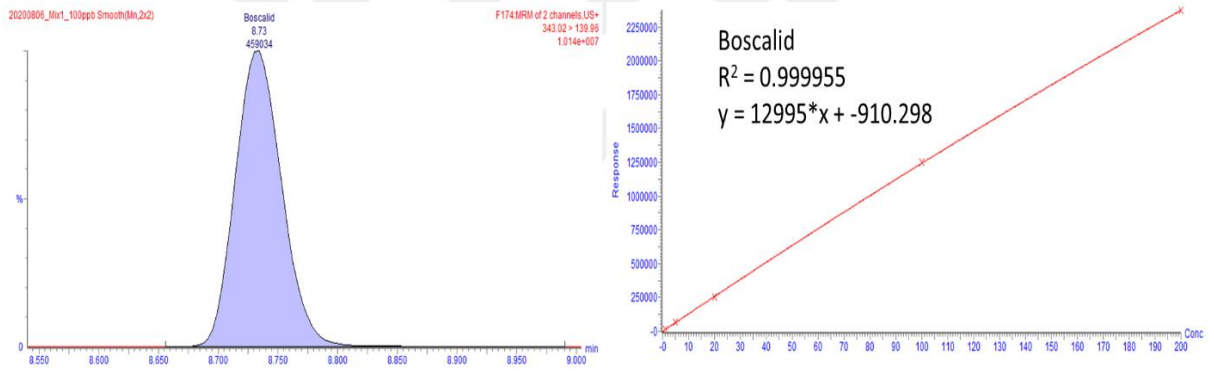
DÖRDÜNCÜ BÖLÜM

ARAŞTIRMA BULGULARI

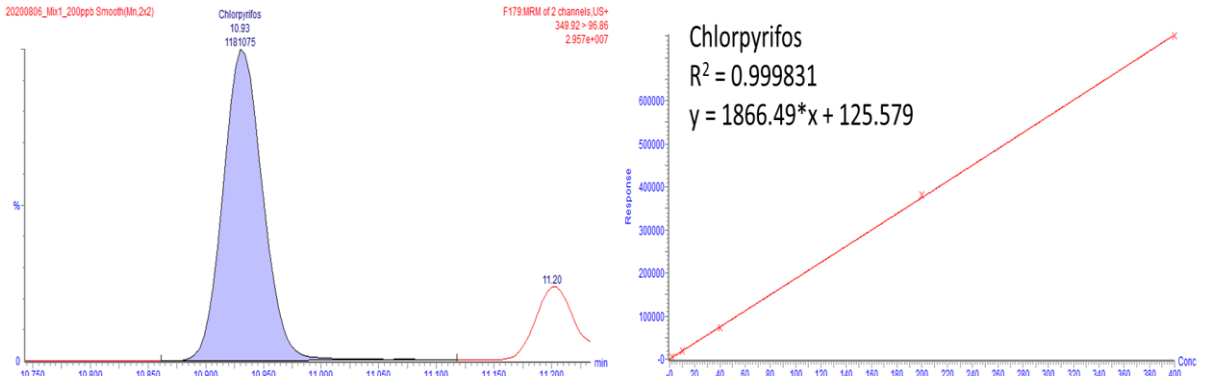
4.1. Metot doğrulama

4.1.1. Doğrusallık (Linearity)

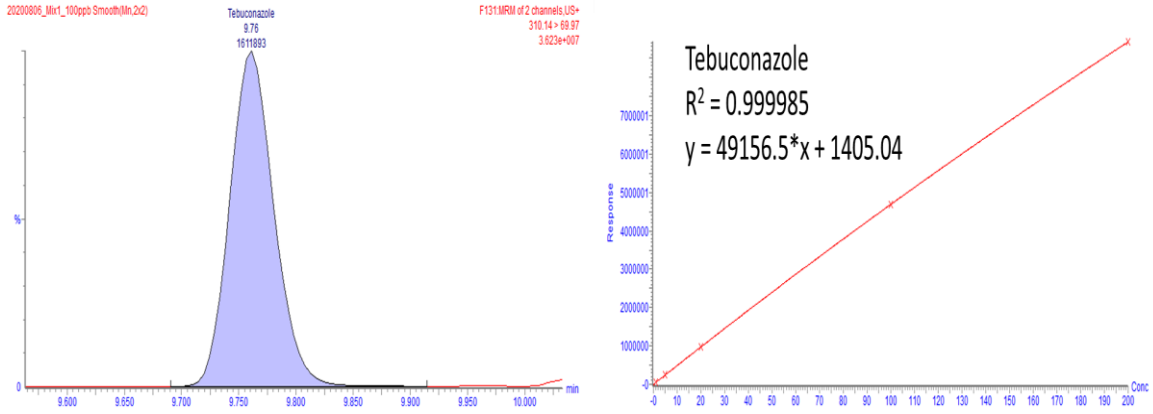
Temsili elma matrisinde boscalid, chlorpyrifos ve tebuconazole aktif maddelerinin MC (Matrisli Kalibrasyon) eğrileri chlorpyrifos için 2-400, boscalid ve tebuconazole için ise 1-200 pg/µl konsantrasyon aralıklarında doğrusal olarak bulunmuştur. Tüm pestisitler için korelasyon katsayısı $R^2 \geq 0,999$ olarak bulunmuştur. MC'nin regresyon denklemi (analitik fonksiyonu), analit miktar tayini için kullanılır (Tiryaki vd., 2008). Boscalid, chlorpyrifos ve tebuconazole aktif maddelerinin kromatogramları, kalibrasyon eğrileri, regresyon denklemi ve korelasyon katsayı değerleri sırasıyla Şekil 14, 15 ve 16'da verilmiştir.



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



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



Şekil 16. Tebuconazole etken maddesinin matrisli solüsyonlarda kromatogramı ve kalibrasyon eğrisi

4.1.2. Kromatografik tekraredilebilirlik

Değerlendirmeler arasında metot doğrulama parametrelerinden biri olan kromatografik tekrarlanabilirlikte yer almıştır. Pestisit aktif maddelerin tutunma zamanı (Retention time, tR) $\pm 0,1$ dk tolerans ile kalibrasyon standardına uygun olmalıdır (Brankovic vd., 2019; SANTE, 2020). Boscalid ve tebuconazole için tR'nin tekraredilebilirliği, 1, 5, 20, 100 ve 200 pg/ μ l, chlorpyrifos için 2, 10, 40, 200 ve 400 pg/ μ l matrisli solüsyonları kullanılarak değerlendirilmiştir. Şeftali ve nektarin için pestisit standartlarının tR aralığı ve RSD'si Tablo 12'de verilmiştir. RSD %0,00 ile %0,04 arasında değişmiştir.

Tablo 12

Pestisitlerin matrisli çözeltiler içinde kromatografik tekrarlanabilirliğinin değerlendirilmesi (n=5)

Pestisit (Kalibrasyon aralığı, pg/ μ l)	Tutunma Zamanı (Alıkonma Süresi, tR), dk	RSD, %
Boscalid (1-200)	8,75*	0
Chlorpyrifos (2-400)	10,94*	0
Tebuconazole (1-200)	9,77-9,78	0,04

*Boscalid ve chlorpyrifos etken maddelerinin tüm kalibrasyon seviyelerinde alıkonma süreleri sırasıyla 8,75 ve 10,94 dk olarak bulunmuştur.

4.1.3. Hesaplama limiti (Limit of Quantification, LOQ)

Pestisitlerin LOQ'su boscalid için 1 µg/kg, chlorpyrifos için 2 µg/kg ve tebuconazole için 1 µg/kg olarak elde edilmiştir. Bu rakamlar MRL değerlerinden daha düşük bulunmuştur. MRL değerleri boscalid için 5000 µg/kg, chlorpyrifos için 80 µg/kg ve tebuconazole için 600 µg/kg'dır.

4.1.4. Geri kazanım ve kesinlik

Metodun kesin sonuç vermesi (precision), analizlerin tekrar edilebilirlik (% RSD) verilerinden, analizlerin gerçekliği (truness) geri alım (recovery) verilerinden değerlendirilmiştir (SANTE, 2020; EURACHEM, 2014). Kesinlik değerlendirmesi (tekrarlı analizlerin birbirine yakınlığı) analizlerin laboratuvar içi tekrar edilebilirlik değerleri ile yapılmıştır. Geri alım değeri, bulunan kalıntının spike seviyesine bölünmesi ile elde edilir (Denklem 3.1). Analiz aşamalarındaki tüm tekerrürlerin geri alımları ortalama değeri alınmadan şeftali için Ek Tablo 3'te ve nektarin için Ek Tablo 4'te verilmiştir. Her pestisit için her spike seviyesine göre geri alımları RSD değerleri ile ve analiz sayıları ile birlikte şeftali ve nektarin için Tablo 13'te geniş bir şekilde verilmiştir. Şeftaliden boscalid, chlorpyrifos ve tebuconazole pestisitlerinin geri alım oranları sırasıyla, %122,94 (RSD= %2,78, n= 25), %107,90 (RSD= %7,76, n= 25) ve %110,08 (RSD= %2,86, n= 25) olarak bulunmuştur. Her 3 pestisit için şeftali için tüm geri alım ortalaması ise %117,33, RSD değeri ile %113,51 (n= 75) olmuştur. Nektarından boscalid, chlorpyrifos ve tebuconazole pestisitlerinin geri alım oranları ise sırasıyla, %124,45 (RSD= %4,66, n= 27), %108,11 (RSD= %11,33, n= 27) ve %109,94 (RSD= %11,83, n= 27) olarak bulunmuştur. Her 3 pestisit için nektarin için tüm geri alım ortalaması ise %111,44 RSD değeri ile %113,61 (n= 81) olmuştur. Geri alım rakamları SANTE geri alım limitleri içinde (%60 ≤ Q ≤ %140) olup RSD değerleri de belirlenen tekrar edilebilirlik sınırdan (≤ %20) düşük bulunmuştur (SANTE, 2020).

Tablo 13

Pestisitlerle 3 farklı seviyede spike edilmiş şeftali ve nektarinlerde pestisitlerin geri alım ve RSD değerleri ile pestisitlerin MRL ve LOQ değerleri

		Boscalid			Chlorpyrifos			Tebuconazole		
MRL, µg /kg		5000			80			600		
LOQ, µg/kg		1			2			1		
Geri alım çalışması										
Spike seviyesi, µg/kg		500	5000	50000	8	80	800	60	600	6000
Şeftali	Ortalama geri alım	130,2	133,4	105,7	129,7	103,3	91,0	131,7	113,8	85,0
	RSD (%)	2,8	2,7	2,9	5,8	3,0	15,9	1,9	2,9	4,4
	Tüm geri alım %, n=25	122,9			107,9			110,1		
	RSD (%) (n=25)	2,8			7,8			2,9		
Şeftali için QuEChERS-AOAC metonun (accuracy) tüm geri alımı: %113,51 (n=75; RSD= %17,33)										
Nektarin	Ortalama geri alım	120,5	127,2	125,6	121,0	103,4	99,9	123,9	110,8	95,0
	RSD (%)	3,9	2,6	5,6	5,8	4,4	11,4	4,2	4,4	5,5
	Tüm geri alım %, n=27	124,5			108,1			109,9		
	RSD (%) (n=27)	3,6			9,9			11,7		
Nektarin için QuEChERS-AOAC metonun (accuracy) tüm geri alımı: %113,61 (n=81; RSD= %11,44)										

Çalışmada kullanılan şeftali ve nektarin için her 3 pestisit için de MRL değeri aynı olduğundan, spike seviyeleri de aynıdır. Ayrıca tüm çalışma 3 pestisit ve 2 ürün için analizlerde QuEChERS AOAC 2007.01 metodu uygulandığından tüm geri alımların birleştirilip ortalamalarının alınması ile tek bir geri alım verisi ile değerlendirme yapılmıştır. Ortalama geri alımlar, RSD ve SD değerleri ile 3 spike seviyesi 3 pestisit için Tablo 14’te verilmiştir. Her iki örnek matrisi için en düşük ve en yüksek geri alım değerleri boscalid, chlorpyrifos ve tebuconazole için sırasıyla %87,69 ve %139,68; %66,42 ve %139,25; %80,00 ve %136,55 olarak bulunmuştur. Örnek matrislerinden boscalid, chlorpyrifos ve tebuconazole tüm geri alımları sırasıyla, %123,73 (SD=11,00; RSD= %8,89; n=52), %108,37 (SD=16,21; RSD= %14,95; n=52) ve %110,34 (SD=16,79; RSD= %15,22; n=52) olarak bulunmuştur. QuEChERS-AOAC 2007.01 metodun tüm geri alımı (accuracy) %14,52 RSD değeri ile %113,96 (n=156; SD=16,55) olmuştur. Tüm bireysel geri alımlar %66,42-139,68 arasında olmuştur. Bu tür değerlendirmede de metot yukarıda belirtilen SANTE kriterlerini karşılamıştır.

Tablo 14

Pestisitlerle 3 farklı seviyede spike edilmiş örneklerde birleştirilmiş geri alım ve RSD değerleri

Spike seviyesi, µg/kg	Boscalid			Chlorpyrifos			Tebuconazole		
	500	5000	50000	8	80	800	60	600	6000
Bulunan, µg/kg	631,6	6495,9	57824,7	10,0	82,7	763,8	76,7	672,8	5402,3
Ortalma geri alım, %	126,3	129,9	115,7	125,4	103,3	95,5	127,8	112,2	90,0
SD	6,4	4,6	13,8	8,3	3,9	15,1	5,9	4,5	7,6
RSD (%)	5,1	3,5	11,9	6,7	3,8	15,8	4,7	4,0	8,5
n	18	16	18	18	16	18	18	16	18
Geri alım sınırları %	87,69-139,68			66,42-139,25			80,00-136,55		
Tüm geri alımlar	123,73			108,37			110,34		
SD	11,00			16,21			16,79		
RSD (%)	8,89			14,95			15,22		
n	52			52			52		

Her iki matris için QuEChERS-AOAC metonun (accuracy) tüm geri alımı %113,96 (n=156; SD=16,55; RSD=%14,52)

Bu çalışmada bulunan sonuçlar QuEChERS AOAC 2007.01 metodunun şeftali ve nektarinlerde pestisit analizi için doğru ve hızlı bir prosedür olduğunu göstermiştir.

Yapılan önceki bir çalışmada şeftaliden acetamiprid, thiacloprid ve azoxystrobin pestisitlerinin geri alımları sırasıyla %98,6, 80,6 ve 95,3 olarak bulunmuştur (Galiotta vd., 2010).

4.2. Şeftali ve nektarin örneklerinde bulunan kalıntılar

Bu çalışmada Haziran, Temmuz, Ağustos ve Eylül aylarında belirlenmiş 5 farklı tezgahtan alınan 120 örnek, 3 tekerrür olmak üzere toplam 360 analitik porsiyonun kalıntı analizi yapılmıştır. Şeftali ve nektarin örneklerinde boscalid ve tebuconazole kalıntılarına rastlanılmıştır. Çalışmamızda chlorpyrifos etken maddesinin kalıntısına rastlanılmamıştır.

4.2.1. Boscalid

Bu çalışma kapsamında şeftali ve nektarin örneklerinde boscalid'in kalıntıları SD'leri ile birlikte tezgah bazında 1., 2., 3., 4. hafta için Ek Tablo 5'te, 5., 6., 7., 8. hafta için Ek Tablo 6'da ve 9., 10., 11., 12. hafta için Ek Tablo 7'de verilmektedir.

Hafta ve tezgah bazında ortalama boscalid kalıntı miktarı ve SD değeri Tablo 15'te şeftali için, Tablo 16'da da nektarin için gösterilmektedir. Sütun grafiği şeklinde Boscalid

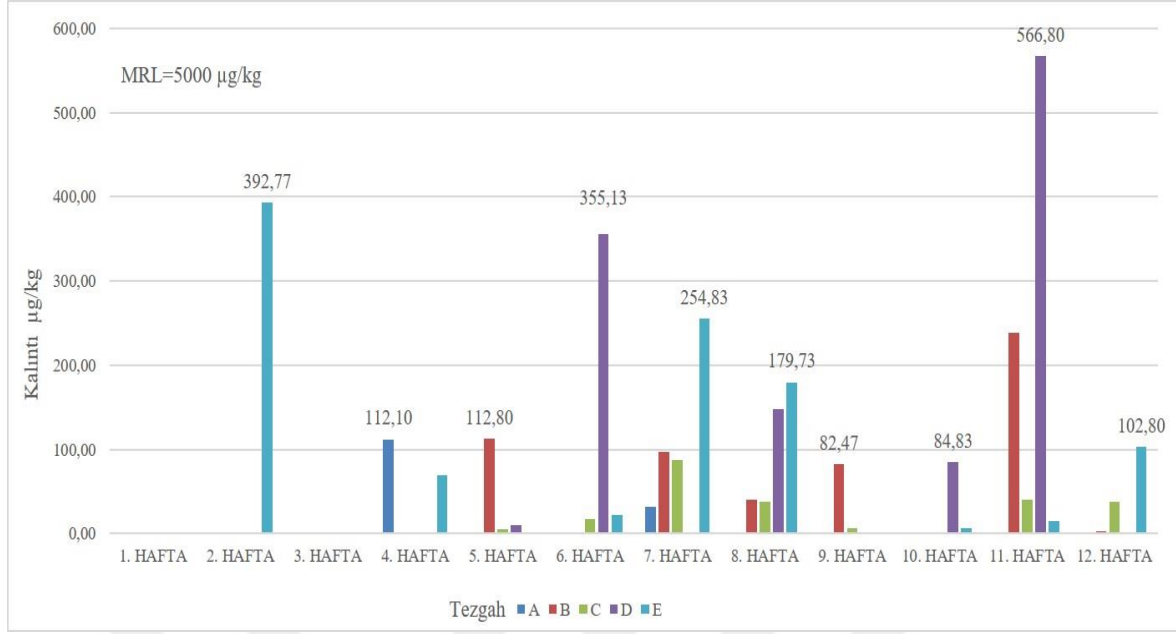
kalıntıların hafta ve tezgah bazında değerlendirilmesi Şekil 17’de şeftali için, Şekil 18’de de nektarin için verilmiştir. Boscalid için MRL değeri 5000 µg /kg, LOQ değeri de 1 µg/kg dır. Bütün örneklerde boscalid kalıntıları MRL değerinden düşük çıkmıştır. Şeftali örneklerinde maksimum boscalid kalıntısı 566,80 µg/kg olarak 11. Hafta D tezgahında (Şekil 17) ve nektarin örneklerinde maksimum boscalid kalıntısı 322,10 µg/kg olarak 11. Hafta C tezgahında bulunmuştur (Şekil 18). Bu değerler 5000 µg/kg’lık AB MRL değerlerinin çok altında, şeftali için yaklaşık MRL değerinin 1/10 düzeyinde, nektarin için ise 1/15’i düzeyindedir.

Tablo 15

Şeftali örneklerinde hafta ve tezgah bazında boscalid kalıntıları (µg/kg±SD)

Hafta	Tezgah					Ort. kalıntı, µg/kg
	A	B	C	D	E	
1	0,6 ±0,2	te*	te	te	te	0,6
2	te	te	te	1,1±0,1	392,8±12,3	196,9
3	te	te	te	te	te	Te
4	112,1±2,8	te	0,9±0	te	69,5±5,1	60,8
5	te	112,8±2,9	5,0±0,1	10,4±0,4	te	42,7
6	te	1,0±0,2	16,8±1,2	355,1±33,3	22,5±1,9	98,8
7	31,3±0,7	96,4±3,5	87,0±5,6	0,7±0,1	254,8±12,4	94,4
8	1,2±0,1	40,2±2,3	37,7±1,5	147,9±2,1	179,7±103,1	81,4
9	0,6±0,2	82,5±5,1	5,9±0,2	0,1±0,1	te	22,3
10	0,3±0,1	1,6±0,1	0,3±0,1	84,8±4,3	6,6±0,3	18,7
11	1,0±0,3	238,5±23,9	40,3±2,9	566,8±79,5	14,3±0,7	172,2
12	0,8±0,2	2,5±0,2	37,8±7,2	427,2±739,9	102,8±21,0	114,2
Tüm kalıntıların ortalaması, µg/kg						78,5

*tespit edilmedi (<LOQ)



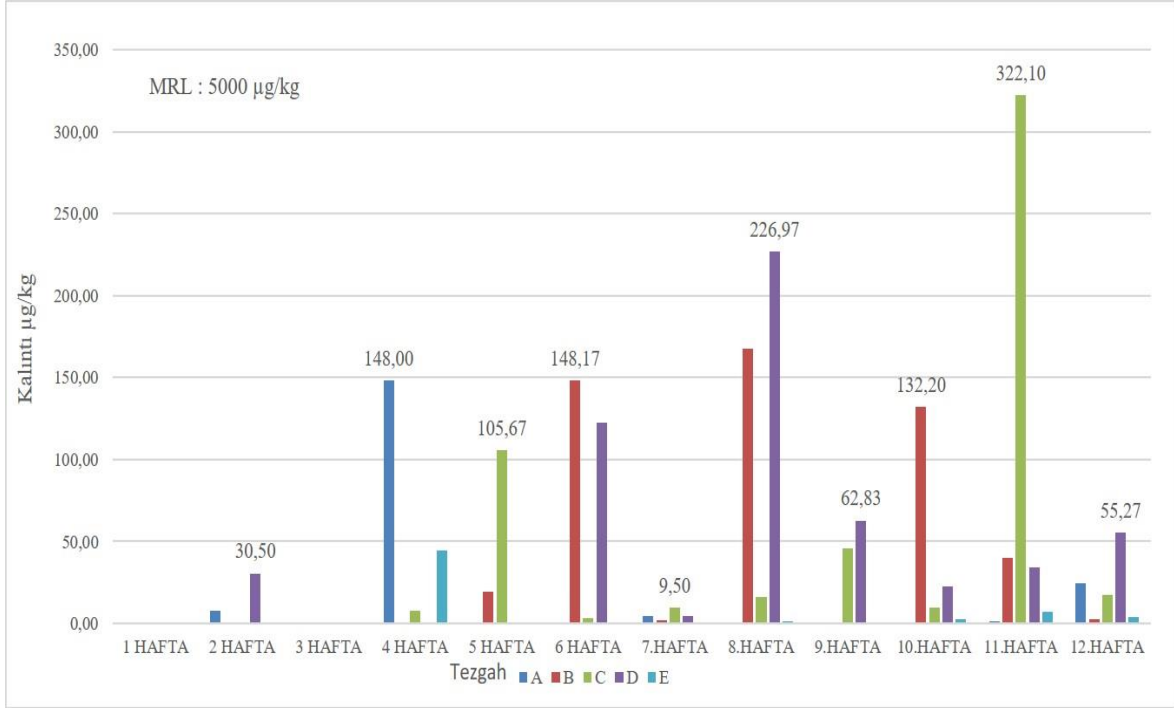
Şekil 17. Şeftali örneklerinde hafta ve tezgah bazında boscalid kalıntıları

Tablo 16

Nektarin örneklerinde hafta ve tezgah bazında boscalid kalıntıları (µg/kg±SD)

Hafta	Tezgah					Ort. kalıntı, µg/kg
	A	B	C	D	E	
1	te*	0,2±0,3	te	te	te	0,2
2	7,6±0,7	te	te	30,5±2,7	te	19,1
3	te	te	te	te	te	Te
4	148,0±33,2	0,9±0,1	7,9±0,5	te	44,8±2,3	50,4
5	te	19,0±0,5	105,6±10,9	0,6±0,11	te	41,7
6	te	148,2±13,6	3,1±0,2	112,5±11,6	0,8±0,1	68,6
7	4,5±0,6	1,7±0,2	9,5±0,4	4,3±0,6	te	5,0
8	0,5±0,2	167,4±14,4	16,1±0,3	226,9±9,8	1,1±0,2	82,4
9	0,2±0,1	0,1±0,2	45,6±2,5	62,8±2,0	0,3±0,1	21,8
10	0,2±0,2	132,2±4,5	9,3±1,9	22,6±2,2	2,4±0,1	33,4
11	1,0±0,1	40,3±3,8	322,1±47,1	33,9±1,5	6,8±0,3	80,8
12	24,6±0,2	2,5±0,2	17,6±0,7	55,3±6,5	3,6±0,1	20,7
Tüm kalıntıların ortalaması, µg/kg						44,9

*tespit edilmedi (<LOQ)



Şekil 18. Nektarin örneklerinde hafta ve tezgah bazında boscalid kalıntıları

4.2.2. Chlorpyrifos

Chlorpyrifos için MRL değeri 80 µg/kg, LOQ değeri de 2 µg/kg'dır. Bütün örneklerde chlorpyrifos kalıntıları LOQ'dan düşük çıkmıştır. Bu chlorpyrifos'un ülkemizde 2016 yılında yasaklanmasından kaynaklı olabilir. Fakat yasaklanmadan önce Konya marketlerinden toplanan şeftali örneklerinde MRL değerini aşan chlorpyrifos kalıntısı bulunmuştur (Ersoy vd., 2011).

4.2.3. Tebuconazole

Bu çalışma kapsamında şeftali ve nektarin örneklerinde tebuconazole kalıntıları SD'leri ile birlikte tezgah bazında 1., 2., 3., 4. hafta için Ek Tablo 8'de, 5., 6., 7., 8. hafta için Ek Tablo 9'da ve 9., 10., 11., 12. hafta için Ek Tablo 10'da verilmektedir.

Hafta ve tezgah bazında ortalama Tebuconazole kalıntı miktarı ve SD değeri Tablo 17'de şeftali için, Tablo 18'de de nektarin için gösterilmektedir. Sütun grafiği şeklinde tebuconazole kalıntılarının hafta ve tezgah bazında değerlendirilmesi Şekil 19'da şeftali için, Şekil 20'de de nektarin için verilmiştir. Tebuconazole için MRL değeri 600 µg/kg, LOQ

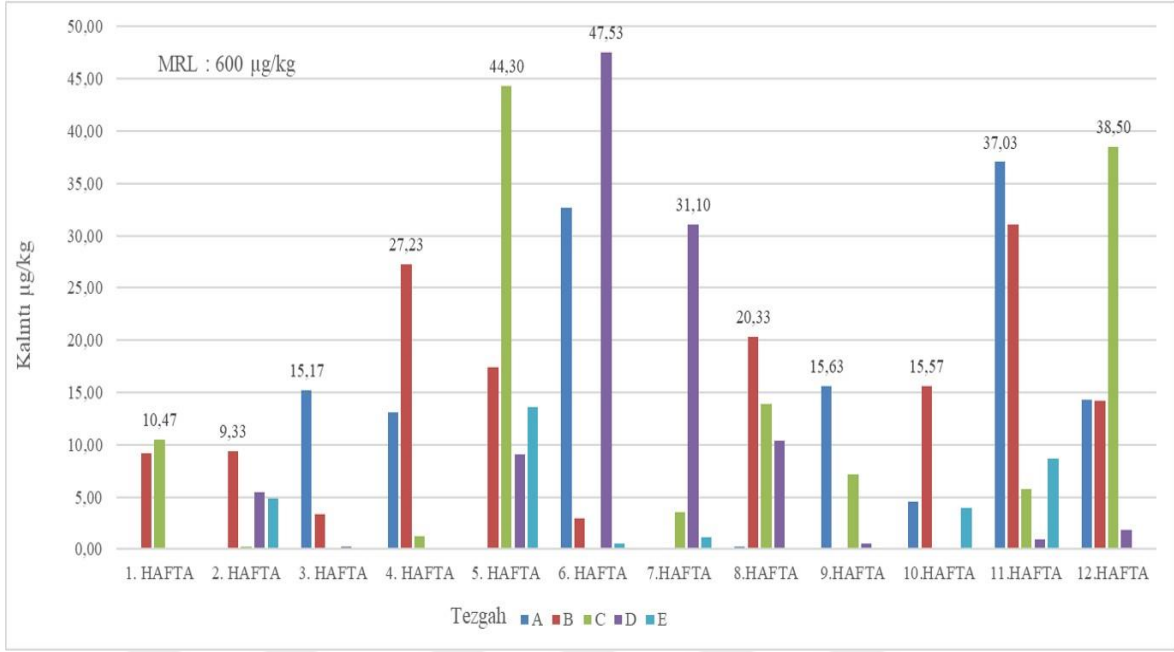
değeri de 1 µg/kg dır. Bütün örneklerde Tebuconazole kalıntıları MRL den düşük çıkmıştır. Şeftali örneklerinde maksimum tebuconazole kalıntısı 47,53 µg/kg olarak 6. hafta D tezgahında (Şekil 19) ve nektarin örneklerinde maksimum tebuconazole kalıntısı 56,90 µg/kg olarak 3. hafta C tezgahında bulunmuştur (Şekil 20). Bu değerler 600 µg/kg lık AB MRL değerlerinin çok altında ve şeftali için yaklaşık MRL değerinin 1/12'si düzeyinde, nektarin için ise 1/10'u düzeyindedir.

Tablo 17

Şeftali örneklerinde hafta ve tezgah bazında tebuconazole kalıntıları (µg/kg±SD)

Hafta	Tezgah					Ort. kalıntı, µg/kg
	A	B	C	D	E	
1	te*	9,2±1,4	10,5±0,8	te	te	9,8
2	te	9,3±0,3	0,2±0	5,5±0,3	4,8±0,3	4,9
3	15,2±1,6	3,3±0,2	te	0,2±0,4	te	6,2
4	13,1±0,4	27,2±1,1	1,2±0	te	0,1±0,2	10,4
5	te	17,4±0,3	44,3±1,1	9,1±0,2	13,6±2,3	21,1
6	32,6±6,6	2,9±0,1	te	47,5±4,5	0,5±0,1	20,9
7	te	te	3,5±0,3	31,1±1,4	1,1±0,1	11,9
8	0,3±0,1	20,3±1,9	13,9±0,1	10,4±0,4	0,1±0,1	9,0
9	15,6±1,9	0,1±0,1	7,2±0,2	0,5±0	te	5,8
10	4,6±0,3	15,6±1,4	0,1±0,1	te	4,0±0,1	6,1
11	37,0±9,1	31,0±1,9	5,8±0,7	0,9±0	8,6±0,2	16,6
12	14,3±2,8	14,2±2,5	38,5±7,5	1,9±0,1	te	17,2
Tüm kalıntıların ortalaması, µg/kg						12,8

*tespit edilmedi (<LOQ)



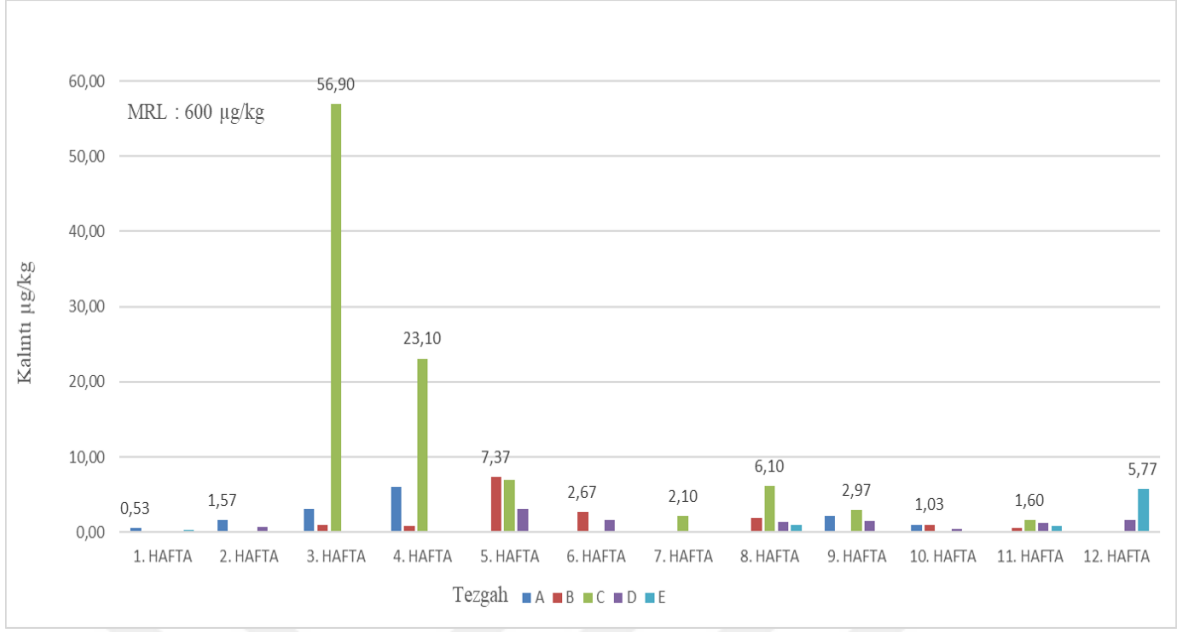
Şekil 19. Şeftali örneklerinde hafta ve tezgah bazında tebuconazole kalıntıları

Tablo 18

Nektarin örneklerinde hafta ve tezgah bazında tebuconazole kalıntıları (µg/kg±SD)

Hafta	Tezgah					Ort. kalıntı, µg/kg
	A	B	C	D	E	
1	0,5±0,1	te*	te	te	0,3±0,1	0,4
2	1,6±0,1	te	te	0,7±0	te	1,2
3	3,0±0,5	0,9±0,1	56,9±0,7	0,1±0,1	te	15,2
4	6,1±0,9	0,9±0,2	23,1±3,1	te	0,1±0,1	7,5
5	te	7,4±0,3	6,9±0,8	3,0±0,1	te	5,8
6	te	2,6±0,2	te	1,6±0,1	te	2,2
7	te	te	2,6±0,2	te	te	2,1
8	te	1,9±0,3	6,1±0,2	1,3±0,1	1,0±0,1	2,6
9	2,2±0,1	te	2,9±0,2	1,5±0,3	te	2,2
10	1,0±0	1,0±0,1	te	0,4±0,1	0,1±0,1	0,7
11	te	0,6±0,1	1,6±0,3	1,2±0,1	0,8±0,1	1,1
12	te	te	te	1,6±0,3	5,8±0,1	3,8
Tüm kalıntıların ortalaması, µg/kg						4,5

*tespit edilmedi (<LOQ)



Şekil 20. Nektarin örneklerinde hafta ve tezgah bazında tebuconazole kalıntıları

Galietta vd., (2010) tarafından yapılan çalışmada şeftalilerde kalıntılarının MRL düzeyinin altında tutabilmek amacıyla thiacloprid için uygulamadan hasada kadar 12 gün, acetamiprid için 25 gün geçmesi gerektiğini bildirmiştir.

4.3. Günlük pestisit alımının risk değerlendirilmesi

4.3.1. Boscalid

Şeftali örneklerinde en fazla tesbit edilen pestisit boscalidtir. Boscalid kalıntıları 0,2 ve 618 µg/kg arasında değişmiştir. Tüm boscalid kalıntılarının ortalaması 78,48 µg/kg olarak bulunmuştur. Risk değerlendirmeleri 121 kalıntı verisi ile yapılmıştır. Boscalidin ortalama NTMDI değeri Denklem 3.1. ile 1,57 µg /gün olarak bulunmuştur [(Ortalama NTMDI, mg/gün = 0,02 kg/gün * 0,0785 mg/kg) = 0,00157 mg/gün=1,57 µg/gün]. NEDI (%ADI olarak) değeri Denklem 3.2 ile %0,065 olarak bulunmuştur [(NEDI % (%ADI olarak) = 0,00157 mg/gün/2,4 mg/gün) * 100 = %0,065)]. Şeftali örneklerinde boscalid için ADI değerinin %100'ünü aşmayan değer bulunduğundan bu pestisit kronik maruziyet düzeyi düşüktür (WHO, 1997).

Boscalid nektarin örneklerinde de en fazla tesbit edilen pestisittir. Boscalid kalıntıları 0,2 ve 366,8 µg/kg arasında değişmiştir. Tüm boscalid kalıntılarının ortalaması 44,90 µg/kg olarak bulunmuştur. Risk değerlendirmeleri 124 kalıntı verisi ile yapılmıştır. Boscalidin

ortalama NTMDI değeri Denklem 3.1 ile 0,898 µg/gün olarak bulunmuştur [(Ortalama NTMDI, mg/gün = 0,02 kg/gün * 0,0449 mg/kg) = 0,000898 mg/gün= 0,898 µg/gün)]. NEDI (%ADI olarak) değeri Denklem 3.2 ile %0,0374 olarak bulunmuştur [(NEDI % (%ADI olarak) = 0,000898 mg/gün /2,4 mg/gün) *100 = %0,0374]. Nektarin örneklerinde boscalid için ADI değerinin %100'ünü aşmayan değer bulunduğundan bu pestisitinin kronik maruziyet düzeyi düşüktür (WHO, 1997).

4.3.2. Chlorpyrifos

Nektarin ve şeftali örneklerinin hiçbirinde chlorpyrifos kalıntısı (LOQ değerinden fazla) bulunmadığından risk değerlendirilmesi yapılamamıştır.

4.3.3. Tebuconazole

Şeftali örneklerinde tebuconazole kalıntıları 0,1 ve 51,2 µg/kg arasında değişmiştir. Tüm tebuconazole kalıntılarının ortalaması 12,85 µg/kg olarak bulunmuştur. Risk değerlendirmeleri 128 kalıntı verisi ile yapılmıştır. Tebuconazoleun ortalama NTMDI değeri Denklem 3.1 ile 0,26 µg/gün olarak bulunmuştur [(Ortalama NTMDI, mg/gün = 0,02 kg/gün * 0,0128 mg/kg) = 0,00026 mg/gün=0,26 µg/gün)]. NEDI (% ADI olarak) değeri Denklem 3.2 ile %0,017 olarak bulunmuştur [(NEDI % (% ADI olarak) = 0,00026 mg/gün/1,5 mg/gün) *100 = %0,017]. Şeftali örneklerinde Tebuconazole için ADI değerinin %100'ünü aşmayan değer bulunduğundan bu pestisitinin kronik maruziyet düzeyi düşüktür (WHO, 1997).

Nektarinlerde tebuconazole kalıntıları 0,2 ve 57,5 µg/kg arasında değişmiştir. Tüm tebuconazole kalıntılarının ortalaması 4,52 µg/kg olarak bulunmuştur. Risk değerlendirmeleri 99 kalıntı verisi ile yapılmıştır. Tebuconazoleun ortalama NTMDI değeri Denklem 3.1 ile 0,09 µg/gün olarak bulunmuştur [(Ortalama NTMDI, mg/gün = 0,02 kg/gün * 0,0045 mg/kg) = 0,00009 mg/gün= 0,09 µg/gün)]. NEDI (% ADI olarak) değeri Denklem 3.2 ile %0,006 olarak bulunmuştur [(NEDI % (% ADI olarak) = 0,00009 mg/gün /1,5 mg/gün) *100= %0,006]. Nektarin örneklerinde tebuconazole için ADI değerinin %100'ünü aşmayan değer bulunduğundan bu pestisitinin kronik maruziyet düzeyi düşüktür. (WHO, 1997).

NEDI (%ADI olarak) <100 ise kronik maruziyet seviyesi çok dūşüktür (WHO, 1997). Boscalid ve tebuconazole NEDI değeri ADI değeri %100 ünü aşmadığından bu pestisitler için her 2 meyvede halk sağlığı endişesi yoktur.

şeftali meyvesinde 46 pestisitın belirlenmesi için yapılan bir çalışmada risk değerlendirmesi kısmında bu meyvelerin tüketiminde akut alımının tüketiciler için sağlık riski oluşturma olasılığının dūřük olduğu belirtilmiştir (Jardim vd., 2014).



BEŞİNCİ BÖLÜM

SONUÇ VE ÖNERİLER

Zirai kimyasallar, tarımsal üretimin iyileştirilmesinde önemli bir role sahiptir. Pestisitler verim kayıplarını bir ölçüde önleyebilir ancak insan sağlığı ve çevre üzerinde ciddi riskler taşır. Bu çalışma Çanakkale ili Cuma pazarlarından örneklenen şeftali ve nektarin içindeki bazı pestisit kalıntılarını araştırmak için yapılmıştır.

Bu çalışmanın metot doğrulama (verification) bölümünde bulunana boscalid, chlorpyrifos ve tebuconazole pestisitlerinin şeftali için tüm geri alım ortalaması %17,33, RSD değeri ile %113,51 (n= 75) olmuştur. Her 3 pestisitinin nektarin için tüm geri alım ortalaması ise %113,61 (n= 81; RSD=%11,44) olmuştur. Geri alım değerleri SANTE geri alım limitleri içinde ($60 \leq Q \leq 140$) olup RSD değerleri de belirlenen tekraredilebilirlik sınırdan (≤ 20) düşük bulunmuştur. QuEChERS AOAC 2007.01 metodu SANTE kriterlerini karşılamış olup, şeftali ve nektarinlerde boscalid, chlorpyrifos ve tebuconazole kalıntı analizi için doğru ve hızlı bir prosedür olduğu bulunmuştur.

Çanakkale Cuma pazarlarından 12 hafta da 5 ayrı tezgahdan alınan şeftali ve nektarin örneklerinde bulunan boscalid, chlorpyrifos ve tebuconazole kalıntıları MRL değerini aşmamıştır. En yüksek boscalid kalıntısı şeftali örneklerinde 566,80 µg/kg olarak 11. Hafta D tezgahında ve nektarin örneklerinde 322,10 µg/kg olarak 11. Hafta C tezgahında bulunmuştur. Bu değerler 5000 µg/kg'lık AB MRL değerlerinin çok altında bulunmuştur. Aynı şekilde maksimum tebuconazole kalıntısı şeftali örneklerinde 47,53 µg/kg olarak 6. hafta D tezgahında ve nektarin örneklerinde 56,90 µg/kg olarak 3. hafta C tezgahında bulunmuştur. Bu değerler 600 µg/kg'lık AB MRL değerlerinin çok altında bulunmuştur. Chlorpyrifos etken maddesinin şeftali ve nektarinler için AB MRL değeri 80 µg/kg ve LOQ değeri 2 µg/kg'dır. Chlorpyrifos etken maddesine hiçbir örnekte rastlanılmamıştır. Bu durumun en büyük nedenlerinden birinin ülkemizde yasaklı olmasından dolayı olabileceği düşünülmektedir.

Çalışma kapsamında kalıntısı bulunan pestisitlerin, pestisit alımı risk değerlendirilmesi de yapılmıştır. Boscalid için risk değerlendirmesi nektarin için 124, şeftali için de 121 kalıntı verisi ile yapılmıştır. Günlük meyve tüketimi, ortalama pestisit kalıntıları

verilerinden pestisit riski %ADI olarak hesaplanmış ve nektarin için 0,374, şeftali için 0,065 olarak bulunmuştur. Tebuconazole için risk değerlendirmesi nektarin için 99, şeftali için de 128 kalıntı verisi ile yapılmıştır. Günlük meyve tüketimi, ortalama pestisit kalıntıları verilerinden pestisit riski %ADI olarak hesaplanmış ve nektarin için 0,006, şeftali için 0,017 olarak bulunmuştur. Bu çalışmadaki veriler ve WHO (1997) yaklaşımı ile yapılan hesaplamalar sonucunda şeftali ve nektarin tüketiminde pestisitlere herhangi bir maruziyet riski bulunmadığı belirtilebilir. Bu çalışmadaki bulgular Çanakkale de şeftali ve nektarin tüketimi için 3 pestisit açısından herhangi bir sağlık riski oluşturmadığını göstermiştir. Ancak risk maruziyet değerlendirmesi daha geniş veri grubu ile yapıldığında daha sağlıklı sonuçlar verebilecektir.

WHO zehirlilik sınıflandırmasına göre boscalid etken maddesi U, akut bir tehlike oluşturma olasılığı düşük sınıfta yer almaktadır. Chlorpyrifos ve tebuconazole etken maddesi II, orta derecede tehlikeli sınıfta yer almaktadır (Ek Tablo 2). Çanakkale Cuma pazarından alınan şeftali ve nektarin örneklerinde 3 etkili maddenin MRL değerini aşmamasından dolayı risk teşkil ettiği sonucuna varılamayacağı belirtilebilir.

Bitkisel ürünler içerisindeki ve üzerindeki kalıntı miktarları canlıların sağlığını olumsuz etkilemektedir. Kalıntılar çevre ve doğal dengeyi de bozmaktadır. Ürünlerde bulunan kalıntı durumu aynı zamanda ticaret yönünden de olumsuz etkiler sağlamaktadır ve diğer ülkelere karşı rekabet gücümüzü de etkilemektedir. Bu yüzden, üretici ve tüketicilerin bilinçlendirilmesi, eğitimin artması ve bu konularda devamlılık sağlanması çok önemlidir. Küçük yaşta bilinçlendirme adına pestisit kalıntılarının önemini ve olumsuz yönlerini içeren derslerin ilk ve ortaöğretim müfredatlarında gösterilmesi sağlanmalıdır. Pestisit uygulayan üreticilerin hangi ürüne ne zaman ve ne kadar pestisit uyguladığı kayıt altına alınmalıdır. Kısaca kullanılan pestisitlerin izlenebilir olması ve bu izlenebilirliğin sık sık kontrol edilmesi pestisit kalıntıları açısından pozitif yönde yapılmış bir gelişme olacaktır. Pazarlardan ve hallerden yani tüketicinin doğrudan ürüne ulaşabileceği yerlerden sık sık ürün analizlerinin yapılması, tüketiciler için güvenilir bir pazar oluşturulmasını sağlanmış olacaktır.

KAYNAKÇA

- Akman, Y., Ketenoğlu, O., Kurt, L., Düzenli, S., Güney, K. ve Kurt, F. (2004). *Çevre Kirliliği (Çevre Biyolojisi)*. Palme Yayıncılık, Ankara, 312 s.
- Altıkat, A., Turan, T., Ekmekyapar, Torun, F. ve Bingül, Z. (2009). *Türkiye’de Pestisit Kullanımı ve Çevreye Olan Etkileri*. Atatürk Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi,40 (2), 87-92.
- Anastassiades, M., Lehotay, S.J., Stajnbaher, D. ve Schenck, F.J. (2003). *Fast and easy multiresidue method employing acetonitrile extraction/partitioning and dispersive solid-phase extraction for the determination of pesticide residues in produce*. Journal of AOAC International. 86, 412-431. <https://doi.org/10.1093/jaoac/86.2.412>
- Anastassiades, M., Scherbaum, E., Tsdelen, B. ve Stajnbaher, D. (2007). Wiley-VCH, weinheim in: Ohkawa H., Miyagawa H., Lee P.W. (Eds.). *Crop protection, Public Health, Environmental Safety*. Germany. 439 p.
- Anonim, (2016). Aydın Gıda Tarım ve Hayvancılık İl Müdürlüğü. <http://aydin.tarim.gov.tr/Duyuru/138/> Bakanligimizca-Chlorpyrifos-Ethyl-AktifMaddesi-Iceren-Urunler-Yasaklandi. (Erişim tarihi: 01.12.2021)
- Anonim, (2019). Kimyasal ve Fiziksel Analizlerde Metot Validasyonu/Verifikasyon Rehberi. Erişim adresi: https://www.tarimorman.gov.tr/GKGM/Belgeler/DB_Gida_Kont/Kimyasal_Fiziksel_Val_Ver_Rehberi.pdf.
- Anonim, (2021). Meyed Tarım Şeftali. Erişim Adresi: [https://www.meyed.org.tr/tr/meyed-tarim/bahcecilik/seftali#:~:text=%C5%9Eeftali%20\(Prunus%20persica%20L.\),ad%C4%B1na%20\(Prunus%20Persica%20L.\)](https://www.meyed.org.tr/tr/meyed-tarim/bahcecilik/seftali#:~:text=%C5%9Eeftali%20(Prunus%20persica%20L.),ad%C4%B1na%20(Prunus%20Persica%20L.)) (Erişim tarihi: 01.10.2021)
- AOAC, (2007). AOAC Official Method 2007.01 Pesticide Residues in Foods by Acetonitrile Extraction and Partitioning with Magnesium Sulfate. Erişim adresi: https://nucleus.iaea.org/sites/fcris/Shared%20Documents/SOP/AOAC_2007_01.pdf
- Balinova, A., Mladenova, R. ve Shtereva, D. (2006). *Effects of processing on pesticide residues in peaches intended for baby food*. Food Additives & Contaminants, 23(9): 895-901. <https://doi.org/10.1080/02652030600771715>

- BKÜ, (2021). T. C. Tarım ve Orman Bakanlığı. Bitki Koruma Ürünleri Veri Tabanı. Erişim: 10.12.2021, <https://bku.tarimorman.gov.tr/>
- Branković, M., Anđelković, D., Kocić, H. ve Kocić, G. (2019). *Assessment of GC–MS response of selected pesticides in apple matrices related to matrix concentration*. Journal of Environmental Science and Health, Part B. Volume 54(5). DOI:10.1080/03601234.2019.1571367.
- CAC, (2019). Representative commodities/samples for validation of analytical procedures for pesticide residues. In Codex Alimentarius Commission Guidelines on good laboratory practice in pesticide residue analysis. CAC/GL 40-1993. Erişim adresi: http://www.fao.org/input/download/standards/378/cxg_040e.pdf.
- Camara, M.A., Cermeno, S., Martinez, G. ve Oliva, J. (2020). *Removal residues of pesticides in apricot, peach and orange processed and dietary exposure assessment*. Food Chemistry, 325, 126936. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2020.126936>
- CEN, (2018). European Committee for Standardization Standart Method EN 15662. Erişim tarihi: <https://standards.globalspec.com/std/10387667/EN%2015662>
- Chatzicharisis, I., Thomidis, T., Tsipouridis, C., Mourkidou-Papadopoulou, E. ve Vryzas, C. (2012). *Residues of six pesticides in fresh peach—nectarine fruits after preharvest treatment*. Phytoparasitica 40,311–317. <https://doi.org/10.1007/s12600-012-0231-7>
- Chen, R., Xue, X., Wang, G. ve Wang, J. (2021). *Determination and dietary intake risk assessment of 14 pesticide residues in apples of China*. Food Chemistry, 351, 129266. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2021.129266>.
- Christia, C., Bizani, E., Christophoridis, C. ve Fytianos, K. (2015). *Pesticide residues in fruit samples: comparison of different QuEChERS methods using liquid chromatography–tandem mass spectrometry*. Environmental Science and Pollution Research, 22: 13167–13178. <https://doi.org/10.1007/s11356-015-4456-0>
- Costa, F., Caldas, S. ve Primel, E. (2014). *Comparison of QuEChERS sample preparation methods for the analysis of pesticide residues in canned and fresh peach*. Food Chemistry, 165, 587-593. DOI: 10.1016/j.foodchem.2014.05.099.
- Çatak, H. ve Tiryaki, O. (2019). Validation of QuEChERS method for the analyses of acetamiprid, chlorpyrifosand formetanate hydrochloride residues in cucumbers, *Ist*

International Erciyes Agriculture, Animal and Food Sciences Conference (AGANFOS-2019), Kayseri, TÜRKİYE, 24-27 Nisan 2019. Abstract Book, pp.17-17.

Çatak, H. ve Tiryaki, O. (2020). *Insecticide residue analyses in cucumbers sampled from Çanakkale open markets*. Turkish Journal of Entomology, 44, 449-460. DOI: <http://dx.doi.org/10.16970/entoted.767482>

Çetinkaya-Açar, Ö. (2015). Pestisit analizleri eğitim notu. T.C. Gıda Tarım ve Hayvancılık Bakanlığı Ulusal Gıda Referans Laboratuvarı Kalıntı/Pestisit Birimi.

Çetinkaya-Açar, Ö. ve Diler, F. (2018). T.C Gıda, Tarım ve Hayvancılık Bakanlığı pestisit analizleri için metot validasyonu ve ölçüm belirsizliği hesaplanması. Erişim adresi: [https://kms.kaysis.gov.tr/\(X\(1\)S\(sb4li40ubweho5snkpraze5n\)\)/Home/Goster/58442?AspxAutoDetectCookieSupport=1](https://kms.kaysis.gov.tr/(X(1)S(sb4li40ubweho5snkpraze5n))/Home/Goster/58442?AspxAutoDetectCookieSupport=1)

Delen, N., Tiryaki, O., Türkseven, S. ve Temur C. (2015). Türkiye’de pestisit kullanımı, kalıntı ve dayanıklılık sorunları, çözüm önerileri. TMMOB-Ziraat Mühendisleri Odası, *Türkiye Ziraat Mühendisliği VIII. Teknik Kongresi*, 12-16 Ocak 2015, Ankara, Bildiriler Kitabı-2, 758-778.

EC, (2002). Commission Directive 2002/63/EC of 11 July 2002 Establishing community methods of sampling for the official control of pesticide residues in and on products of plant and animal origin and repealing. Erişim adresi: <https://eur-lex.europa.eu/legalcontent/EN/TXT/PDF/?uri=CELEX:32002L0063&from=E>

EFSA, (2019). Pesticide Residue intake model- EFSA PRIMo revision 3.1, vol 16. EFSA Supporting Publications., <https://doi.org/10.2903/sp.efsa.2019.EN-1605>.

EFSA, (2021). Scientific Report of EFSA. Erişim Adresi: <https://www.efsa.europa.eu/en/about/howwework>

Ersoy, N., Tatlı, Ö., Özcan, S., Evcil, E., Coşkun, L.Ş. ve Erdoğan, E. (2011). *Sert Çekirdekli ve Sert Kabuklu Meyve Türlerinde Bazı Pestisit Kalıntıları*. Selçuk Tarım ve Gıda Bilimleri Dergisi, 25(1): 75-83.

EURACHEM, (2014). The Fitness for Purpose of Analytical Methods -a Laboratory Guide to Method Validation and Related Topics. Second Edition, ISBN 978-91-87461-59-0. Erişim adresi: <http://www.eurachem.org>

- FAO, (2021). Erişim tarihi: 10.12.2021, <https://www.fao.org/faostat/en/#data/QC>
- Galiotta, G., Egaña, E., Gemelli, F., Maeso, D., Casco, N., Conde, P. ve Nuñez, S. (2010). *Pesticide dissipation curves in peach, pear and tomato crops in Uruguay*. Journal of Environmental Science and Health, Part B., 46, 35–40. <https://doi.org/10.1080/03601234.2010.515504>
- Gebara, A.B., Ciscato, C.H.P., Monteiro, S.H. ve Souza, G.S. (2011). *Pesticide residues in some commodities: Dietary risk for children*. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, 86, 506–510. DOI 10.1007/s00128-011-0250-y
- Ghasemidehkordi, B., Malekirad, A.A., Nazem, H., Fazilati, M., Salavati, H., Shariatifar, N., Rezaei, M., Khaneghah, A.M. ve Fakhri, Y. (2018). *Concentration of lead and mercury in collected vegetables and herbs from Markazi province, Iran*. Food Chemistry Toxicology, 113, 204-210. <https://doi.org/10.1016/j.fct.2018.01.048>.
- Görmez, E. (2012). Alaşehir (Manisa) bölgesi bağ alanlarında kullanılan bazı pestisit kalıntılarının tayini (Yüksek Lisans Tezi). Muğla Sıtkı Koçman Üniversitesi, Muğla, Türkiye.
- GTHB, (2017). Şeftali ve Nektarin Entegre Mücadele Teknik Talimatı. Ankara: T.C. Gıda Tarım ve Hayvancılık Bakanlığı. Tarımsal Araştırmalar ve Politikalar Genel Müdürlüğü Bitki Sağlığı Araştırmaları Daire Başkanlığı.
- Gür, İ. (2011). Şeftali Yetiştiriciliği. Meyvecilik Araştırma Enstitüsü Müdürlüğü, Isparta. <https://arastirma.tarimorman.gov.tr/marem/Belgeler/Yeti%C5%9Ftiricilik%20Bilgileri/%C5%9Eeftali%20Yeti%C5%9Ftiricili%C4%9Fi.pdf>
- IRIS, (2010). Integrated Risk Information System. US Environmental Protection Agency, Cincinnati, OH., Retrieved March 26, 2021, from <http://www.epa.gov/iris0>
- Jardim, A.N.O., Mello, D.C., Goes, S.C.E., Junior, E.F.F. ve Caldas, E.D. (2014). *Pesticide residues in cashew apple, guava, kaki and peach: GC– μ ECD, GC–FPD and LC–MS/MS multiresidue method validation, analysis and cumulative acute risk assessment*. Food Chemistry. Volume 164, 195-204. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2014.05.030>

- Kaya, T. ve Tuna, A.L. (2019). *İzmir ilindeki üç halk pazarından alınan meyve ve sebze örneklerindeki pestisit kalıntı miktarının araştırılması*. Türkiye Tarımsal Araştırmalar Dergisi. 6(1), 32-38. <https://doi.org/10.19159/tutad.437474>
- Lehotay, S.J., Mastovska, K. ve Lightfield, A.R. (2005). *Use of buffering and other means to improve results of problematic pesticides in a fast and easy method for residue analysis of fruits and vegetables*. Journal of AOAC International. 88(2), 615-629. <https://doi.org/10.1093/jaoac/88.2.615>
- Liu, Y., Liu, S., Zhang, Y., Qin, D., Zheng, Z., Zhu, G., Lv, Y., Liu, Z., Dong, Z., Liao, X. ve Li, X. (2020). *The degradation behaviour, residue distribution, and dietary risk assessment of malathion on vegetables and fruits in China by GC-FPD*, Food Control, 107, 106754. DOI: 10.1016/j.foodcont.2019.106754.
- Luke, M.A., Froberg, J.E. ve Masumotoi, H.T. (1975). *Extraction and clean-up of organochlorine, organophosphate, organonitrogen and hydrocarbon pesticides in produce for determination by gas-liquid chromatography*. Journal Association of Official Analytical Chemists. 58(5), 1020-1026. <https://doi.org/10.1093/jaoac/58.5.1020>
- Malhat, F., Abdallah, O., Ahmed, F., Salam, S.A., Anagnostopoulos, C. ve Ahmed, M.T. (2021). *Dissipation behavior of thiophanate-methyl in strawberry under open field condition in Egypt and consumer risk assessment*. Environmental Science and Pollution Research, 28, 1029-1039. <https://doi.org/10.1007/s11356-020-10186-4>.
- Marete, G.M., Shikuku, V.O., Lalah, J.O. ve Wekasa V.W. (2020). *Occurrence of pesticides residues in French beans, tomatoes, and kale in Kenya, and their human health risk indicators*. Environmental Monitoring and Assessment, 192, 692. <https://doi.org/10.1007/s10661-020-08662-y>.
- Minelli, E.V., Angioni, A., Cabras, P., Garau, V.L., Melis, M., Pirisi, F.M., Cabitza, F. ve Cubeddu, M. (1996). *Persistence of some pesticides in peach fruit*. Italian Journal of Food Science. Pinerolo: Chiriotti Editori, 8(1):57-62.
- Mladenove, R.I. ve Shtereva, D.D. (2011). *Multiresidue determination of pesticides by solid-phase extraction and GC-MS for control of peach production in Bulgaria*.

International Journal of Environmental Analytical Chemistry, 91(6).
<https://doi.org/10.1080/03067310903108378>

Ömeroglu, P.Y., Boyacioglu, D., Ambrus, A., Karaali, A. ve Saner, S. (2012). *An Overview on steps of pesticide residue analysis and contribution of the individual steps to the measurement uncertainty*. Food Analytical Methods. 5(6), 1469-1480.
<https://doi.org/10.1007/s12161-012-9396-4>

Öncüer, C. (1995). *Tarımsal Zararlılarla Savaş Yöntemleri ve İlaçları*. Ege Üniv. Basımevi, İzmir, 333 s.

Öztekin, L. ve Başoğlu, F. (2007). *Şeftali Nektarı İşleme Teknolojisi Basamaklarında Diazinon Kalıntısı Saptanması*, Gıda, 32 (2): 75-80.

Pirsaheb, M., Fakhri, Y., Karami, M., Akbarzadeh, R., Safaei, Z., Fatahi, N., Sillanpää, M. ve Asadi, A. (2019). *Measurement of permethrin, deltamethrin and malathion pesticide residues in the wheat flour and breads and probabilistic health risk assessment: A case study in Kermanshah, Iran*. International Journal of Environmental Analytical Chemistry, 99(13), 1353-1364.
<https://doi.org/10.1080/03067319.2019.1622009>.

Polat, B. ve Tiryaki, O. (2019). *Determination of some pesticide residues in conventional-grown and IPM-grown tomato by using QuEChERS method*. Journal of Environmental Science and Health Part B-Pesticides Food Contaminants and Agricultural Wastes, 54(2):112-117. Doi no: 10.1080/03601234.2018.1531663

Polat, B. ve Tiryaki, O. (2020). *Assessing washing methods for reduction of pesticide residues in Cavia pepper with LC-MS/MS*. Journal of Environmental Science and Health, Part B., 55,1-10. <https://doi.org/10.1080/03601234.2019.1660563>.

PubChem, (2021). National Center for Biotechnology Information. Erişim adresi:
<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/213013>

PPDB, (2021). Pesticide Properties Database Erişim adresi:
<http://sitem.herts.ac.uk/aeru/ppdb/en/atoz.htm>

RASFF, (2021). RASFF Portal. Erişim Adresi: https://ec.europa.eu/food/safety/rasff-food-and-feed-safety-alerts_en

SANTE, (2020). Guidance Document on Pesticide Analytical Methods for Risk Assessment and Post-approval Control and Monitoring Purposes SANTE/2020/12830, Rev.1. Erişim Adresi: https://ec.europa.eu/food/system/files/2021-02/pesticides_mrl_guidelines_2020-12830.pdf

Soydan, D.K., Turgut, N., Yalçın, M., Turgut, C. ve Kurt-Karakuş, P.B. (2021). *Evaluation of pesticide residues in fruits and vegetables from the Aegean region of Turkey and assessment of risk to consumers*. Environmental Science and Pollution Research, 28(22), 27511-2751. <https://doi.org/10.1007/s11356-021-12580-y>

Soyöz, M. ve Özçelik, N. (2003). *Zirai mücadelede kullanılan pestisitlerin sitogenetik etkileri*. Süleyman Demirel Üniversitesi Tıp Fakültesi Dergisi. 10(1), 6-9.

Specht, W. ve Tilkes, M. (1980). *Gas chromatographische bestimmung von rückständen an pflanzenbehandlungsmitteln nach clean-up über gel-chromatographie und minikieselgel-säulen-chromatographie*. Fresenius. Journal of Analytical Chemistry. 301, 300-307. <https://doi.org/10.1007/BF00496209>

Şeftali ve Nektarin Arasındaki Farklar (t.y.) Erişim Adresi: <https://www.lezzet.com.tr/lezzetten-haberler/seftali-ve-nektarin-arasindaki-farklar-nelerdir>

Tang, H., Ma, L., Huang, J., Li, Y., Liu, Z., Meng, D., Wen, G., Dong, M., Wang, W. ve Zhao, L. (2021). *Residue behavior and dietary risk assessment of six pesticides in pak choi using QuEChERS method coupled with UPLC-MS/MS*. Ecotoxicology and Environmental Safety, 213, 112022. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2021.112022>

Thompson, M., Ellison, S.L.R. ve Wood, R. (2002). *Harmonized guidelines for single laboratory validation of methods of analysis*. Pure Appl. Chem. 74 (5), 835–855. <https://doi.org/10.1351/pac200274050835>

TOB, (2021). T.C. Tarım ve Orman Bakanlığı. Erişim Adresi: <https://www.tarimorman.gov.tr/>

Tsakiris, I.N., Danis, T.G., Stratis, I.A., Nikitovic, D., Dialyna, I.A., Alegakis, A.K. ve Tsatsakis, A.M. (2004). *Monitoring of pesticide residues in fresh peaches produced under conventional and integrated crop management cultivation*. Food Additives & Contaminants, 21(7): 670-677. <https://doi.org/10.1080/02652030410001698715>

- Tiryaki, O. (2006). *Method validation for the analysis of pesticide residues in grain by thinlayer chromatography*. Accreditation and Quality Assurance. ISSN: 0949-1775, 11(10), 506-514. <https://doi.org/10.1007/s00769-006-0171-3>
- Tiryaki, O., Baysoy, D., Seer, E. ve Aydın, G. (2008). *Testing the stability of pesticides during sample processing for the chlorpyrifos and malathion residue analysis in cucumber including matrix effects*. Bull of Environ Contam Toxicol, 80(1), 38-43. <https://doi.org/10.1007/s00128-007-9308-2>
- Tiryaki, O., Canhilal, R. ve Horuz, S. (2010). *Tarım ilaçları kullanımı ve riskleri*. Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi 26(2): 154-169.
- Tiryaki O. ve Temur C. (2010). *The Fate of Pesticide in the Environment*. Journal of Biological and Environmental Sciences, 4(10),29-38.
- Tiryaki, O. (2016). *Türkiye’de yapılan pestisit kalıntı analiz ve alışmaları*. Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 32(1):72-82.
- Tiryaki, O. (2017). Pestisit kalıntı analizlerinde kalite kontrol ve (QC) ve kalite güvencesi (QA). NOBEL Akademik Yayıncılık Eğitim Danışmanlık TİC. LTD. ŞTİ. Yayın no: 1697, Fen Bilimleri No: 129, ISBN: 978-605-320-604-0 2. Basım Mart 2017
- Türkiye Akredidasyon Kurumu, TURKAK, (2019). Metodun geçerli kılınması ve doğrulanması için bilgilendirme kılavuzu. Erişim adresi: file:///C:/Users/PAATYA/Desktop/25_HAZRN_METODUN_GEÇERLİ_KILINMA_SI_VE_DOGRULANMASI.pdf
- Türkiye İstatistik Kurumu, TÜİK, (2021). Erişim Adresi: <https://biruni.tuik.gov.tr/medas/?kn=104&locale=tr>
- Wei, D., Wu, X., Ji, M., Xu, J., Dong, F., Liu, X. ve Zheng, Y. (2019). *Carboxin and its major metabolites residues in peanuts: Levels, dietary intake and chronic intake risk assessment*. Food Chem. 275, 169–175. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2018.09.087>
- World Health Organization, WHO, (1997). Guidelines for predicting dietary intake of pesticide residues. Retrieved March 26, 2021, from https://www.who.int/foodsafety/publications/chem/en/pesticide_en.pdf?ua=1

Yiğit, N., Öktem, A.B. ve Yentür, G. (2012). *Bazı meyve ve sebzelerde pestisit kalıntılarının analizinde yüksek basınçlı sıvı kromatografisi (HPLC) ile çoklu kalıntı analiz metodunun geliştirilmesi*. Bitki Koruma Bülteni, 52(4):375-394.

Yücel, Ü. (2007). *Pestisitlerin İnsan ve Çevre Üzerine Etkileri*. Nükleer Araştırma ve Eğitim Merkezi, Nükleer Kimya Bölümü. Ankara. (Online)
<http://www.dogainsanisbirligidernegi.org.tr/makaleler/pestisitler.doc>



EKLER



Ek Tablo 1. Şeftali ve nektarin ürününde ruhsatlı preparatlar ve özellikleri (BKÜ, 2021; PPDB, 2021, TGK, 2021)

Pestisit Adı	Pestisit Çeşidi	Kimyasal Sınıfı	MRL (mg/kg)	WHO Zehirlilik Sınıfı*
Abamectin	İnsektisit ve Akarisit	Avermectin	0,02	-
Acetamiprid	İnsektisit	Neonicotinoid	0,2	II
Azadirachtin	İnsektisit	-	1,0	-
Azadirachtin a	İnsektisit	-	-	-
Bakır hidroksit	Fungisit	-	-	-
Bakır kalsiyum oksiklorid	Fungisit	-	5,0	-
Bakır oksiklorid	Fungisit	-	5,0	-
Bakır oksit	Fungisit	-	5,0	-
Bakır sülfat	Fungisit	-	5,0	-
Bakır sülfat (tribasic)	Fungisit	-	5,0	-
Bordo bulamacı	Fungisit	-	5,0	-
Bupirimate	Fungisit	Pyrimidinol	0,3	III
Captan	Fungisit	Phthalimide	6,0	U
Chlorantraniliprole	İnsektisit	Anthranilic diamide	1,0	U
Clofentezine	Akarisit	-	0,02	-
Cyantraniliprole	İnsektisit	Diamide	1,5	NL
Cyflufenamid	Fungisit	Amidoxine	0,02	NL
Cyprodinil	Fungisit	Anilinopyrimidine	2,0	III
Deltamethrin	İnsektisit	Pyrethroid	0,1	II
Difenoconazole	Fungisit	Triazole	0,5	II
Dimethoate	İnsektisit ve Akarisit	Organophosphate	0,2	II
Dithianon	Fungisit	Quinone	0,5	II
Dodine	Fungisit	Guanidine	0,09	II
Emamectin benzoate	İnsektisit	-	0,3	-
Etoxazole	İnsektisit ve Akarisit	-	0,1	-
Fenpyrazamine	Fungisit	Pyrazolium	5,0	NL
Flonicamid	İnsektisit	-	0,4	-
Fluopyram	Fungisit	-	1,5	-
Fluxapyroxad	Fungisit	Pyrazolium	1,5	NL
Folpet	Fungisit	-	0,03	-
Fosetyl-al	Fungisit	Organophosphate	50,0	U
Gamma-cyhalothrin	İnsektisit	Pyrethroid	-	NL
Indaziflam	Herbisit	Fluoroalkyltriazine	0,01	NL
Indoxacarb	İnsektisit	Oxadiazine	1,0	II
Isopyrazam	Fungisit	Pyrazole	1,5	NL

Kresoxim-methyl	Fungisit	Strobilurin	0,01	NL
Kükürt	Fungisit	-	-	-
Lambda-cyhalothrin	İnsektisit	Pyrethroid	0,15	II
Malathion	İnsektisit	Organophosphate	0,02	III
Mineral yağlar	İnsektisit ve Akarisit	-	-	-
Novaluron	İnsektisit	Benzoylurea	2,0	U
Phosmet	İnsektisit	-	1,0	-
Pymetrozine	İnsektisit	Pyridine	0,03	NL
Pyraclostrobin	Fungisit	Strobilurin	0,3	NL
Pyriproxyfen	İnsektisit	Unclassified	0,5	U
Spinetoram	İnsektisit	Spinosym	0,3	U
Spinosad	İnsektisit	-	0,6	-
Spirodiclofen	Akarisit	Tetronic acid	2,0	NL
Spirotetramat	İnsektisit	Tetramic acid	3,0	III
Tau fluvalinate	İnsektisit	Pyrethroid	0,3	III
Tetraconazole	Fungisit	Triazole	0,1	II
Thiacloprid	İnsektisit	Neonicotinoid	0,5	II
Thiophanate-methyl	Fungisit	Benzimidazole	2,0	U
Ziram	Fungisit	Carbamate	0,1	II

*II (Orta derecede tehlikeli), III (Biraz Tehlikeli), U (Akut bir tehlike oluşturma olasılığı düşük), NL (Listelenmemiş)

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

	Parametre	Boscalid	Chlorpyrifos	Tebuconazole
	Kimyasal formül	C ₁₈ H ₁₂ Cl ₂ N ₂ O	C ₉ H ₁₁ Cl ₃ NO ₃ PS	C ₁₆ H ₂₂ ClN ₃ O
	Grup	Carboxamide	Organophosphate	Triazole
	Etki mekanizması	Koruyucu	Sistemik değil	Sistemik
Fizikokimyasal özellikler	logP	2,96	4,70	3,70
	Sw-suda çözünürlük (mg/l)	4,60	1,05	36,00
	Kaynama noktası (°C)	Kaynamadan önce ayrışır	Kaynamadan önce ayrışır	Kaynamadan önce ayrışır
	Parçalanma noktası (°C)	300	170	350
	Molekül ağırlığı (g/mol)	343,21	350,58	307,82
	Koc değeri	-	5509	-
	Toprak Parçalanması DT ₅₀ (gün)	484,4	386	63
	EU MRL (µg/kg)	5000	80	600
	ADI	0,040	0,001	0,025
	MPI	2,40	0,06	1,50
ARfD	-	0,005	0,030	
Toksikolojik özellikler	Memelilerde-Akut LD ₅₀ (mg/kg)	>5000	66	1700
	Memelilerde-Deri LD ₅₀ (mg/kg)	> 2000	> 1250	> 2000
	Memelilerde-Solunum LC ₅₀ (mg /l)	>6,70	0,10	> 5,09
	Bal arıları-Akut LD ₅₀ (µg/arı)	>200	0,068	>200
	WHO Zehirlilik sınıfı*	U	II	II
Sağlık problemleri	-	Üreme / Büyüme etkileri Nörotoksik Kolinesteraz inhibitörü	Üreme / Gelişme etkileri Göz tahriş edici	

*U: Akut bir tehlike oluşturma olasılığı düşük, II: Orta derecede tehlikeli

Ek Tablo 3. Şeftali için etken maddelerin üç farklı spike seviyesinde bulunan geri alım, SD ve RSD değerleri

Etken madde	Fortifikasyon	Fortifikasyon Kodu	Tekerrür	Bulunan $\mu\text{g}/\text{kg}$	Geri alım %	SD	RSD %	Doğruluk %	
Boscalid	0,5 mg/kg= 500 $\mu\text{g}/\text{kg}$	F1/1	a	644,09	128,81				
			b	671,50	134,30				
			c	662,55	132,51				
			Ort	659,38	131,87	2,79	2,11	131,87	
		F1/2	a	698,41	139,68				
			b	664,43	132,88				
			c	650,05	130,01				
			Ort	670,96	134,19	4,96	3,70	134,19	
		F1/3	a	638,03	127,60				
			b	621,52	124,30				
			c	606,63	121,32				
			Ort	622,06	124,41	3,14	2,52	124,41	
	F1 Ort				650,80	130,16	3,63	2,79	130,16
	5 mg/kg= 5000 $\mu\text{g}/\text{kg}$	F2/1	a	6878,34	137,56				
			b	6642,54	132,85				
			c	6818,65	136,37				
			Ort	6779,84	135,59	2,45	1,80	135,59	
		F2/2	a	6700,25	134,00				
			b	6378,36	127,56				
			c	6539,30	130,78	4,55	3,48	130,78	
			Ort	6539,30	130,78	4,55	3,48	130,78	
F2/3		a	6502,77	130,05					
		b	6772,23	135,44					
		c							
		Ort	6637,5	132,75	3,81	2,87	132,75		
F2 Ort				6670,44	133,40	3,60	2,70	133,04	
50 mg/kg= 50000 $\mu\text{g}/\text{kg}$	F3/1	a	43844,56	87,68					
		b	45921,66	91,84					
		c	46607,12	93,21					
		Ort	45457,78	90,91	2,87	3,16	90,91		
	F3/2	a	58844,37	117,68					
		b	57986,11	115,97					
		c	56262,34	112,52					

		Ort	57697,60	115,39	2,62	2,27	115,39
		a	56070,11	112,14			
		b	56683,95	113,36			
		c	53330,48	106,66			
		Ort	55361,51	110,72	3,57	3,22	110,73
		F3 Ort	52838,96	105,67	3,02	2,86	105,67
Chlorpyrifos	0,008 mg/kg= 8 µg/kg	a	9,37	117,12			
		b	10,39	129,87			
		c	11,14	139,25			
		Ort	10,30	128,75	11,10	8,62	128,75
		a	11,02	137,75			
		b	10,56	132,00			
		c	10,39	129,87			
		Ort	10,65	133,20	4,07	3,05	133,20
		a	9,95	124,37			
		b	10,84	135,50			
		c	9,71	121,37			
		Ort	10,16	127,08	7,44	5,85	127,08
		F1 Ort	10,37	129,68	7,54	5,81	129,68
	0,08 mg/kg= 80 µg/kg	a	85,90	107,37			
		b	81,69	102,11			
		c	83,62	104,52			
		Ort	83,73	104,67	2,63	2,51	104,67
		a	77,72	97,15			
		b	83,16	103,95			
		c	80,44	100,55	4,80	4,78	100,55
		Ort	82,02	102,52			
		a	84,13	105,16			
		b	83,07	103,84	1,86	1,79	103,84
		c	82,60	103,25	3,10	3,00	103,02
			F2 Ort	82,60	103,25	3,10	3,00
	0,8 mg/kg= 800 µg/kg	a	565,87	70,73			
		b	531,34	66,41			
c		707,77	88,47				
Ort		601,66	75,20	11,68	15,54	75,20	
a		790,53	98,81				
b		906,33	113,29				
c		715,31	89,41				
Ort		804,05	100,50	12,02	11,96	100,50	
a		945,83	118,22				
b		760,08	95,01				
c		630,65	78,83				
Ort		778,85	97,35	19,80	20,34	97,35	
	F3 Ort	728,19	91,02	14,50	15,93	91,02	

		Tebuconazole							
Tebuconazole	0,06 mg/kg= 60 µg/kg	F1/1	a	81,22	135,36				
			b	78,27	130,45				
			c	79,83	133,05				
			Ort	79,77	132,95	2,45	1,85	132,95	
		F1/2	a	76,24	127,06				
			b	75,27	125,45				
			c	78,46	130,76				
			Ort	76,65	127,76	2,72	2,13	127,76	
		F1/3	a	79,24	132,06				
			b	81,93	136,55				
			c	80,88	134,80				
			Ort	80,68	134,47	2,25	1,68	134,47	
	F1 Ort			79,03	131,72	2,48	1,88	131,72	
	0,6 mg/kg= 600 µg/kg	F2/1	a	708,12	118,02				
			b	713,87	118,97				
c			660,81	110,13					
Ort			694,26	115,71	4,85	4,19	115,71		
F2/2		a	688,41	114,73					
		b	659,16	109,86					
		c	673,78	112,29	3,44	3,06	112,29		
		Ort	673,78	112,29	3,44	3,06	112,29		
F2/3		a	668,42	111,40					
		b	681,53	113,58					
		c							
		Ort	674,97	112,49	1,54	1,37	112,49		
F2 Ort			682,90	113,81	3,28	2,88	113,50		
6 mg/kg= 6000 µg/kg	F3/1	a	4800,15	80,00					
		b	4810,78	80,17					
		c	4947,25	82,45					
		Ort	4852,72	80,87	1,36	1,69	80,87		
	F3/2	a	5902,80	98,38					
		b	5563,74	92,72					
		c	4855,21	80,92					
		Ort	5440,58	90,67	8,90	9,82	90,67		
	F3/3	a	4964,41	82,74					
		b	5004,95	83,41					
		c	5063,99	84,39					
		Ort	5011,11	83,51	0,83	0,99	83,51		
F3 Ort			5101,47	85,02	3,70	4,35	85,02		

Ek Tablo 4. Nektarin için etken maddelerin üç farklı spike seviyesinde bulunan geri alım, SD ve RSD değerleri

Etken madde	Fortifikasyon	Fortifikasyon Kodu	Tekerrür	Bulunan $\mu\text{g}/\text{kg}$	Geri alım %	SD	RSD %	Doğruluk %	
Boscalid	0,5 mg/kg= 500 $\mu\text{g}/\text{kg}$	F1/1	a	614,81	122,96				
			b	554,19	110,83				
			c	608,69	121,73				
			Ort	592,56	118,51	6,67	5,63	118,51	
		F1/2	a	610,32	122,06				
			b	630,79	126,15				
			c	625,92	125,18				
			Ort	622,34	124,46	2,13	1,71	124,46	
		F1/3	a	595,9	119,18				
			b	602,93	120,58				
			c	581,13	116,22				
			Ort	593,32	118,66	2,22	1,87	118,66	
		F1 Ort				602,74	120,54	4,70	3,90
	5 mg/kg= 5000 $\mu\text{g}/\text{kg}$	F2/1	a	6250,27	125,00				
			b	6311,37	126,22				
			c	6340,39	126,80				
			Ort	6300,67	126,01	0,92	0,73	126,01	
		F2/2	a	6428,36	128,56				
			b	6386,98	127,73				
			c	6300,04	126,00				
			Ort	6371,79	127,43	1,30	1,02	127,43	
		F2/3	a	6566,71	131,33				
			b	6056,30	121,12				
			c	6600,45	132,00				
			Ort	6407,82	128,15	6,09	4,75	128,15	
		F2 Ort				6360,09	127,20	3,29	2,58
	50 mg/kg= 50000 $\mu\text{g}/\text{kg}$	F3/1	a	55883,24	111,76				
b			63883,45	127,76					
c			62876,53	125,75					
Ort			60881,07	121,76	8,71	7,15	121,76		
F3/2		a	66117,86	132,23					
		b	66903,00	133,80					
		c	65001,31	130,00					
		Ort	66007,39	132,01	1,91	1,44	132,01		
F3/3		a	62417,40	124,83					
		b	63486,71	126,97					
		c	58724,09	117,44					
		Ort	61542,73	123,08	4,99	4,06	123,08		
F3 Ort				62810,39	125,62	7,03	5,59	125,62	

Chlorpyrifos	0,008 mg/kg= 8 µg/kg	F1/1	a	9,18	114,75			
			b	9,13	114,12			
			c	10,5	131,25			
			Ort	9,60	120,04	9,71	8,09	120,04
		F1/2	a	9,54	119,25			
			b	9,39	117,37			
			c	10,19	127,37			
			Ort	9,70	121,33	5,31	4,38	121,33
		F1/3	a	10,49	131,12			
			b	9,17	114,62			
			c	9,54	119,25			
			Ort	9,73	121,66	8,51	6,99	121,66
	F1 Ort			9,68	121,01	7,02	5,80	121,01
	0,08 mg/kg= 80 µg/kg	F2/1	a	84,95	106,18			
			b	80,03	100,03			
c			83,81	104,76				
Ort			82,93	103,66	3,21	3,10	103,66	
F2/2		a	81,60	102,00				
		b	78,14	97,67				
		c	84,96	106,20				
		Ort	81,56	101,95	4,26	4,18	101,95	
F2/3		a	86,15	107,68				
		b	77,15	96,43				
		c	87,68	109,60				
		Ort	83,66	104,57	7,11	6,80	104,57	
F2 Ort			82,71	103,39	4,59	4,44	103,39	
0,8 mg/kg= 800 µg/kg	F3/1	a	750,33	93,79				
		b	718,26	89,78				
		c	728,12	91,01				
		Ort	732,23	91,52	2,05	2,24	91,52	
	F3/2	a	805,26	100,65				
		b	947,33	118,41				
		c	841,08	105,13				
		Ort	864,55	108,06	9,23	8,54	108,06	
	F3/3	a	775,39	96,92				
		b	932,30	116,53				
		c	696,23	87,02				
		Ort	801,30	100,16	15,01	14,99	100,16	
F3 Ort			799,36	99,92	11,40	11,41	99,92	
Tebuconazole	0,06 mg/kg= 60 µg/kg	F1/1	a	73,40	122,34			
			b	67,87	113,12			
			c	78,97	131,62			
			Ort	73,41	122,36	9,25	7,56	122,36
		F1/2	a	74,77	124,62			
			b	77,76	129,61			
			c	75,41	125,69			

		Ort	75,98	126,64	2,62	2,07	126,64
	F1/3	a	73,93	123,22			
		b	72,91	121,52			
		c	74,17	123,62			
		Ort	73,67	122,79	1,11	0,91	122,79
	F1 Ort		74,36	123,93	5,25	4,23	123,93
0,6 mg/kg= 600 µg/kg	F2/1	a	690,07	115,01			
		b	663,13	110,52			
		c	645,11	107,51			
		Ort	666,10	111,01	3,77	3,39	111,01
	F2/2	a	637,84	106,30			
		b	638,28	106,38			
		c	696,28	116,04			
		Ort	657,46	109,57	5,60	5,11	109,57
	F2/3	a	675,88	112,64			
		b	628,74	104,79			
		c	710,45	118,40			
		Ort	671,69	111,94	6,83	6,10	111,94
F2 Ort		665,08	110,84	4,91	4,43	110,84	
6 mg/kg= 6000 µg/kg	F3/1	a	5210,53	86,84			
		b	5717,4	95,29			
		c	5665,62	94,42			
		Ort	5531,18	92,18	4,64	5,04	92,18
	F3/2	a	5902,21	98,37			
		b	6033,79	100,56			
		c	6151,87	102,53			
		Ort	6029,29	100,48	2,08	2,07	100,48
	F3/3	a	5642,29	94,03			
		b	5744,05	95,73			
		c	5260,85	87,68			
		Ort	5549,06	92,48	4,24	4,59	92,48
F3 Ort		5703,17	95,05	5,25	5,52	95,05	

Ek Tablo 5. Şeftali ve nektarinlerde 1., 2., 3. ve 4. hafta ve tezgah bazında bulunan boscalid kalıntıları ve SD değerleri (te=tesbit edilemedi)

1 Hafta			2. Hafta			3. Hafta			4. Hafta						
Şeftali		Nektarin	Şeftali		Nektarin	Şeftali		Nektarin	Şeftali		Nektarin				
Örnek Kodu	Bulunan Kalıntı $\mu\text{g}/\text{kg}$	Örnek Kodu	Bulunan Kalıntı $\mu\text{g}/\text{kg}$	Örnek Kodu	Bulunan Kalıntı $\mu\text{g}/\text{kg}$	Örnek Kodu	Bulunan Kalıntı $\mu\text{g}/\text{kg}$	Örnek Kodu	Bulunan Kalıntı $\mu\text{g}/\text{kg}$	Örnek Kodu	Bulunan Kalıntı $\mu\text{g}/\text{kg}$				
IŞ1A1	0,9	IN1A1	te	IŞ2A1	te	IN2A1	6,8	IŞ3A1	te	IN3A1	te	IİŞ1A1	111,9	IIN1A1	109,8
IŞ1A2	0,4	IN1A2	te	IŞ2A2	te	IN2A2	7,9	IŞ3A2	te	IN3A2	te	IİŞ1A2	109,4	IIN1A2	163,8
IŞ1A3	0,5	IN1A3	te	IŞ2A3	te	IN2A3	8,1	IŞ3A3	te	IN3A3	te	IİŞ1A3	115,0	IIN1A3	170,4
Ort+SD	0,6+0,2	Ort+SD	te	Ort+SD	te	Ort+SD	7,6+0,7	Ort+SD	te	Ort+SD	te	Ort+SD	112,1+2,8	Ort+SD	148+33,2
IŞ1B1	te	IN1B1	te	IŞ2B1	te	IN2B1	te	IŞ3B1	te	IN3B1	te	IİŞ1B1	te	IIN1B1	1,0
IŞ1B2	te	IN1B2	te	IŞ2B2	te	IN2B2	te	IŞ3B2	te	IN3B2	te	IİŞ1B2	te	IIN1B2	0,9
IŞ1B3	te	IN1B3	0,6	IŞ2B3	te	IN2B3	te	IŞ3B3	te	IN3B3	te	IİŞ1B3	te	IIN1B3	0,9
Ort+SD	te	Ort+SD	0,2+0,3	Ort+SD	te	Ort+SD	te	Ort+SD	te	Ort+SD	te	Ort+SD	te	Ort+SD	0,9+0,1
IŞ1C1	te	IN1C1	te	IŞ2C1	te	IN2C1	te	IŞ3C1	te	IN3C1	te	IİŞ1C1	0,9	IIN1C1	8,5
IŞ1C2	te	IN1C2	te	IŞ2C2	te	IN2C2	te	IŞ3C2	te	IN3C2	te	IİŞ1C2	0,9	IIN1C2	7,7
IŞ1C3	te	IN1C3	te	IŞ2C3	te	IN2C3	te	IŞ3C3	te	IN3C3	te	IİŞ1C3	0,9	IIN1C3	7,6
Ort+SD	te	Ort+SD	te	Ort+SD	te	Ort+SD	te	Ort+SD	te	Ort+SD	te	Ort+SD	0,9	Ort+SD	7,9+0,5
IŞ1D1	te	IN1D1	te	IŞ2D1	1,1	IN2D1	28,3	IŞ3D1	te	IN3D1	te	IİŞ1D1	te	IIN1D1	te
IŞ1D2	te	IN1D2	te	IŞ2D2	1,2	IN2D2	29,7	IŞ3D2	te	IN3D2	te	IİŞ1D2	te	IIN1D2	te
IŞ1D3	te	IN1D3	te	IŞ2D3	1,1	IN2D3	33,5	IŞ3D3	te	IN3D3	te	IİŞ1D3	te	IIN1D3	te
Ort+SD	te	Ort+SD	te	Ort+SD	1,1+0,1	Ort+SD	30,5+2,7	Ort+SD	te	Ort+SD	te	Ort+SD	te	Ort+SD	te
IŞ1E1	te	IN1E1	te	IŞ2E1	406,6	IN2E1	te	IŞ3E1	te	IN3E1	te	IİŞ1E1	65,1	IIN1E1	43,7
IŞ1D2	te	IN1E2	te	IŞ2E2	388,9	IN2E2	te	IŞ3E2	te	IN3E2	te	IİŞ1E2	68,2	IIN1E2	47,5
IŞ1D3	te	IN1E3	te	IŞ2E3	382,8	IN2E3	te	IŞ3E3	te	IN3E3	te	IİŞ1E3	75,2	IIN1E3	43,2
Ort+SD	te	Ort+SD	te	Ort+SD	392,8+12,3	Ort+SD	te	Ort+SD	te	Ort+SD	te	Ort+SD	69,5+5,2	Ort+SD	44,8+2,3

Ek Tablo 6. Şeftali ve nektarinlerde 5., 6., 7. ve 8. hafta ve tezgah bazında bulunan boscalid kalıntıları ve SD değerleri (te=tesbit edilemedi)

5. Hafta			6. Hafta			7. Hafta			8. Hafta		
Şeftali		Nektarin		Şeftali		Nektarin		Şeftali		Nektarin	
Örnek Kodu	Bulunan Kalıntı $\mu\text{g}/\text{kg}$	Örnek Kodu	Bulunan Kalıntı $\mu\text{g}/\text{kg}$	Örnek Kodu	Bulunan Kalıntı $\mu\text{g}/\text{kg}$	Örnek Kodu	Bulunan Kalıntı $\mu\text{g}/\text{kg}$	Örnek Kodu	Bulunan Kalıntı $\mu\text{g}/\text{kg}$	Örnek Kodu	Bulunan Kalıntı $\mu\text{g}/\text{kg}$
IIŞ2A1	te	IIŞ3A1	te	IIIŞ1A1	32,1	IIIN1A1	5,2	IIIŞ2A1	1,3	IIIN2A1	0,7
IIŞ2A2	te	IIŞ3A2	te	IIIŞ1A2	31,2	IIIN1A2	4,5	IIIŞ2A2	1,1	IIIN2A2	0,4
IIŞ2A3	te	IIŞ3A3	te	IIIŞ1A3	30,7	IIIN1A3	4,0	IIIŞ2A3	1,4	IIIN2A3	0,5
Ort+SD	te	Ort+SD	te	Ort+SD	31,3±0,7	Ort+SD	4,5±0,6	Ort+SD	1,2±0,1	Ort+SD	0,5±0,2
IIŞ2B1	115,4	IIŞ3B1	0,9	IIIŞ1B1	97,6	IIIN1B1	1,6	IIIŞ2B1	39,2	IIIN2B1	162,3
IIŞ2B2	113,3	IIŞ3B2	1,2	IIIŞ1B2	92,5	IIIN1B2	1,6	IIIŞ2B2	38,5	IIIN2B2	183,7
IIŞ2B3	109,7	IIŞ3B3	0,9	IIIŞ1B3	99,2	IIIN1B3	1,9	IIIŞ2B3	42,8	IIIN2B3	156,3
Ort+SD	112,8±2,9	Ort+SD	1,0±0,2	Ort+SD	96,4±3,5	Ort+SD	1,7±0,2	Ort+SD	40,2±2,3	Ort+SD	167,4±14,4
IIŞ2C1	5,2	IIŞ3C1	16,4	IIIŞ1C1	88,8	IIIN1C1	9,2	IIIŞ2C1	39,4	IIIN2C1	16,0
IIŞ2C2	5,0	IIŞ3C2	15,8	IIIŞ1C2	91,6	IIIN1C2	9,9	IIIŞ2C2	36,5	IIIN2C2	16,5
IIŞ2C3	4,9	IIŞ3C3	18,2	IIIŞ1C3	80,7	IIIN1C3	9,4	IIIŞ2C3	37,2	IIIN2C3	15,9
Ort+SD	5,0±0,1	Ort+SD	16,8±1,2	Ort+SD	87,0±5,6	Ort+SD	9,5±0,4	Ort+SD	37,7±1,5	Ort+SD	16,1±0,3
IIŞ2D1	10,0	IIŞ3D1	384,8	IIIŞ1D1	0,7	IIIN1D1	4,4	IIIŞ2D1	145,4	IIIN2D1	237,0
IIŞ2D2	10,7	IIŞ3D2	361,5	IIIŞ1D2	0,6	IIIN1D2	3,7	IIIŞ2D2	149,2	IIIN2D2	217,4
IIŞ2D3	10,6	IIŞ3D3	319,1	IIIŞ1D3	0,8	IIIN1D3	4,9	IIIŞ2D3	149,1	IIIN2D3	226,5
Ort+SD	10,4±0,4	Ort+SD	355,1±33,3	Ort+SD	0,7±0,1	Ort+SD	4,3±0,6	Ort+SD	147,9±2,1	Ort+SD	226,9±9,8
IIŞ2E1	te	IIŞ3E1	20,2	IIIŞ1E1	263,1	IIIN1E1	te	IIIŞ2E1	te	IIIN2E1	1,1
IIŞ2E2	te	IIŞ3E2	23,8	IIIŞ1E2	260,8	IIIN1E2	te	IIIŞ2E2	343,0	IIIN2E2	0,9
IIŞ2E3	te	IIŞ3E3	23,4	IIIŞ1E3	240,6	IIIN1E3	te	IIIŞ2E3	196,2	IIIN2E3	1,4
Ort+SD	te	Ort+SD	22,5±1,9	Ort+SD	254,8±12,4	Ort+SD	te	Ort+SD	179,7±103,	Ort+SD	1,1±0,2

Ek Tablo 7. Şeftali ve nektarinlerde 9., 10., 11. ve 12. hafta ve tezgah bazında bulunan boscalid kalıntıları ve SD değerleri (te=tesbit edilemedi)

9. Hafta			10. Hafta			11. Hafta			12. Hafta			
Şeftali		Nektarin	Şeftali		Nektarin	Şeftali		Nektarin	Şeftali		Nektarin	
Örnek Kodu	Bulunan Kalıntı $\mu\text{g}/\text{kg}$	Örnek Kodu	Örnek Kodu	Bulunan Kalıntı $\mu\text{g}/\text{kg}$	Örnek Kodu	Bulunan Kalıntı $\mu\text{g}/\text{kg}$	Örnek Kodu	Bulunan Kalıntı $\mu\text{g}/\text{kg}$	Örnek Kodu	Bulunan Kalıntı $\mu\text{g}/\text{kg}$	Örnek Kodu	Bulunan Kalıntı $\mu\text{g}/\text{kg}$
IIIŞ3A1	0,5	IIIN3A1	IVŞ1A1	0,4	IVN1A1	0,2	IVŞ2A1	0,7	IVŞ3A1	0,6	IVN3A1	24,4
IIIŞ3A2	0,4	IIIN3A2	IVŞ1A2	0,3	IVN1A2	0,4	IVŞ2A2	1,0	IVŞ3A2	0,9	IVN3A2	24,8
IIIŞ3A3	0,8	IIIN3A3	IVŞ1A3	0,3	IVN1A3	te	IVŞ2A3	1,3	IVŞ3A3	1,0	IVN3A3	24,7
Ort+SD	0,6+0,2	Ort+SD	Ort+SD	0,3+0,1	Ort+SD	0,2+0,2	Ort+SD	1,0+0,3	Ort+SD	0,8+0,2	Ort+SD	24,6+0,2
IIIŞ3B1	83,7	IIIN3B1	IVŞ1B1	1,7	IVN1B1	133,3	IVŞ2B1	255,0	IVŞ3B1	2,8	IVN3B1	2,5
IIIŞ3B2	86,8	IIIN3B2	IVŞ1B2	1,5	IVN1B2	127,2	IVŞ2B2	211,1	IVŞ3B2	2,5	IVN3B2	2,4
IIIŞ3B3	76,9	IIIN3B3	IVŞ1B3	1,7	IVN1B3	136,1	IVŞ2B3	249,6	IVŞ3B3	2,3	IVN3B3	2,7
Ort+SD	82,5+5,1	Ort+SD	Ort+SD	1,6+0,1	Ort+SD	132,2+4,5	Ort+SD	238,5+239	Ort+SD	2,5+0,2	Ort+SD	2,5+0,2
IIIŞ3C1	5,7	IIIN3C1	IVŞ1C1	0,4	IVN1C1	8,2	IVŞ2C1	42,4	IVŞ3C1	46,1	IVN3C1	18,4
IIIŞ3C2	5,9	IIIN3C2	IVŞ1C2	0,3	IVN1C2	8,3	IVŞ2C2	41,7	IVŞ3C2	33,9	IVN3C2	17,0
IIIŞ3C3	6,1	IIIN3C3	IVŞ1C3	0,3	IVN1C3	11,6	IVŞ2C3	36,9	IVŞ3C3	33,3	IVN3C3	17,5
Ort+SD	5,9+0,2	Ort+SD	Ort+SD	0,3+0,1	Ort+SD	9,3+1,9	Ort+SD	40,3+2,9	Ort+SD	37,8+7,2	Ort+SD	17,6+0,7
IIIŞ3D1	0,2	IIIN3D1	IVŞ1D1	88,9	IVN1D1	21,0	IVŞ2D1	475,2	IVŞ3D1	te	IVN3D1	62,6
IIIŞ3D2	te	IIIN3D2	IVŞ1D2	80,3	IVN1D2	21,7	IVŞ2D2	607,2	IVŞ3D2	1281,6	IVN3D2	50,3
IIIŞ3D3	0,2	IIIN3D3	IVŞ1D3	85,3	IVN1D3	25,2	IVŞ2D3	618,0	IVŞ3D3	te	IVN3D3	52,9
Ort+SD	0,1+0,1	Ort+SD	Ort+SD	84,8+4,3	Ort+SD	22,6+2,2	Ort+SD	566,8+79,5	Ort+SD	427,2+739,	Ort+SD	55,3+6,4
IIIŞ3E1	te	IIIN3E1	IVŞ1E1	6,9	IVN1E1	2,4	IVŞ2E1	13,8	IVŞ3E1	126,5	IVN3E1	3,6
IIIŞ3E2	te	IIIN3E2	IVŞ1E2	6,4	IVN1E2	2,5	IVŞ2E2	14,0	IVŞ3E2	86,5	IVN3E2	3,6
IIIŞ3E3	te	IIIN3E3	IVŞ1E3	6,7	IVN1E3	2,5	IVŞ2E3	15,1	IVŞ3E3	95,4	IVN3E3	3,8
Ort+SD	te	Ort+SD	Ort+SD	6,6+0,2	Ort+SD	2,4+0,1	Ort+SD	14,3+0,7	Ort+SD	102,8+21,0	Ort+SD	3,6+0,1

Ek Tablo 9. Şeftali ve nektarinlerde 5., 6., 7. ve 8. hafta ve tezgah bazında bulunan tebuconazole kalıntıları ve SD değerleri (te=tesbit edilemedi)

5. Hafta			6. Hafta			7. Hafta			8. Hafta		
Şeftali		Nektarin	Şeftali		Nektarin	Şeftali		Nektarin	Şeftali		Nektarin
Örnek Kodu	Bulunan Kalıntı $\mu\text{g}/\text{kg}$	Örnek Kodu	Bulunan Kalıntı $\mu\text{g}/\text{kg}$	Örnek Kodu	Bulunan Kalıntı $\mu\text{g}/\text{kg}$	Örnek Kodu	Bulunan Kalıntı $\mu\text{g}/\text{kg}$	Örnek Kodu	Bulunan Kalıntı $\mu\text{g}/\text{kg}$	Örnek Kodu	Bulunan Kalıntı $\mu\text{g}/\text{kg}$
IIŞ2A1	te	IIN2A1	39,9	IIŞ3A1	te	IIIŞ1A1	te	IIIŞ2A1	0,3	IIN2A1	te
IIŞ2A2	te	IIN2A2	27,1	IIŞ3A2	te	IIIŞ1A2	te	IIIŞ2A2	0,2	IIN2A2	te
IIŞ2A3	te	IIN2A3	30,9	IIŞ3A3	te	IIIŞ1A3	te	IIIŞ2A3	0,3	IIN2A3	te
Ort+SD	te	Ort+SD	32,6+6,6	Ort+SD	te	Ort+SD	te	Ort+SD	0,3+0,1	Ort+SD	te
IIŞ2B1	17,7	IIN2B1	2,9	IIŞ3B1	2,8	IIIŞ1B1	te	IIIŞ2B1	19,8	IIN2B1	1,7
IIŞ2B2	17,3	IIN2B2	3,0	IIŞ3B2	2,5	IIIŞ1B2	te	IIIŞ2B2	18,8	IIN2B2	2,3
IIŞ2B3	17,1	IIN2B3	2,8	IIŞ3B3	2,7	IIIŞ1B3	te	IIIŞ2B3	22,4	IIN2B3	1,8
Ort+SD	17,4+0,3	Ort+SD	2,9+0,1	Ort+SD	2,6+0,2	Ort+SD	te	Ort+SD	20,3+1,9	Ort+SD	1,9+0,3
IIŞ2C1	45,4	IIN2C1	7,6	IIŞ3C1	te	IIIŞ1C1	3,6	IIIŞ2C1	14,5	IIN2C1	6,1
IIŞ2C2	44,3	IIN2C2	6,0	IIŞ3C2	te	IIIŞ1C2	3,8	IIIŞ2C2	13,4	IIN2C2	6,3
IIŞ2C3	43,2	IIN2C3	7,1	IIŞ3C3	te	IIIŞ1C3	3,2	IIIŞ2C3	13,9	IIN2C3	5,9
Ort+SD	44,3+1,1	Ort+SD	6,9+0,8	Ort+SD	te	Ort+SD	3,5+0,3	Ort+SD	13,9+0,1	Ort+SD	6,1+0,2
IIŞ2D1	8,9	IIN2D1	2,9	IIŞ3D1	51,2	IIIŞ1D1	31,0	IIIŞ2D1	10,3	IIN2D1	1,4
IIŞ2D2	9,2	IIN2D2	3,1	IIŞ3D2	48,9	IIIŞ1D2	29,8	IIIŞ2D2	10,1	IIN2D2	1,2
IIŞ2D3	9,2	IIN2D3	3,1	IIŞ3D3	42,5	IIIŞ1D3	32,5	IIIŞ2D3	10,8	IIN2D3	1,3
Ort+SD	9,1+0,1	Ort+SD	3,0+0,1	Ort+SD	47,5+4,5	Ort+SD	31,1+1,4	Ort+SD	10,4+0,4	Ort+SD	1,3+0,1
IIŞ2E1	12,2	IIN2E1	te	IIŞ3E1	0,5	IIIŞ1E1	1,2	IIIŞ2E1	te	IIN2E1	0,9
IIŞ2E2	12,4	IIN2E2	te	IIŞ3E2	0,6	IIIŞ1E2	1,1	IIIŞ2E2	0,2	IIN2E2	1,0
IIŞ2E3	16,3	IIN2E3	te	IIŞ3E3	0,5	IIIŞ1E3	1,1	IIIŞ2E3	te	IIN2E3	1,1
Ort+SD	13,6+2,3	Ort+SD	te	Ort+SD	0,5+0,1	Ort+SD	1,1+0,1	Ort+SD	0,1+0,1	Ort+SD	1,0+0,1

Ek Tablo 10. Şeftali ve nektarinlerde 9., 10., 11. ve 12. hafta ve tezgah bazında bulunan tebuconazole kalıntıları ve SD değerleri (te=tesbit edilemedi)

9. Hafta				10. Hafta				11. Hafta				12. Hafta			
Şeftali		Nektarin		Şeftali		Nektarin		Şeftali		Nektarin		Şeftali		Nektarin	
Örnek Kodu	Bulunan Kalıntı µg/kg	Örnek Kodu	Bulunan Kalıntı µg/kg	Örnek Kodu	Bulunan Kalıntı µg/kg	Örnek Kodu	Bulunan Kalıntı µg/kg	Örnek Kodu	Bulunan Kalıntı µg/kg	Örnek Kodu	Bulunan Kalıntı µg/kg	Örnek Kodu	Bulunan Kalıntı µg/kg	Örnek Kodu	Bulunan Kalıntı µg/kg
IIIŞ3A1	17,8	IIIN3A1	2,1	IVŞ1A1	4,8	IVN1A1	1,0	IVŞ2A1	27,2	IVN2A1	te	IVŞ3A1	11,2	IVN3A1	te
IIIŞ3A2	14,8	IIIN3A2	2,2	IVŞ1A2	4,2	IVN1A2	1,0	IVŞ2A2	38,7	IVN2A2	te	IVŞ3A2	16,6	IVN3A2	te
IIIŞ3A3	14,3	IIIN3A3	2,3	IVŞ1A3	4,8	IVN1A3	1,0	IVŞ2A3	45,2	IVN2A3	te	IVŞ3A3	15,2	IVN3A3	te
Ort+SD	15,6+1,9	Ort+SD	2,2+0,1	Ort+SD	4,6+0,3	Ort+SD	1,0	Ort+SD	37,0+9,1	Ort+SD	te	Ort+SD	14,3+2,8	Ort+SD	te
IIIŞ3B1	te	IIIN3B1	te	IVŞ1B1	15,7	IVN1B1	1,0	IVŞ2B1	32,6	IVN2B1	0,7	IVŞ3B1	16,0	IVN3B1	te
IIIŞ3B2	te	IIIN3B2	te	IVŞ1B2	14,1	IVN1B2	1,0	IVŞ2B2	28,8	IVN2B2	0,6	IVŞ3B2	15,2	IVN3B2	te
IIIŞ3B3	0,1	IIIN3B3	te	IVŞ1B3	16,9	IVN1B3	1,1	IVŞ2B3	31,7	IVN2B3	0,5	IVŞ3B3	11,3	IVN3B3	te
Ort+SD	0,1+0,1	Ort+SD	te	Ort+SD	15,6+1,4	Ort+SD	1,0+0,1	Ort+SD	31,0+1,9	Ort+SD	0,6+0,1	Ort+SD	14,2+2,5	Ort+SD	te
IIIŞ3C1	7,1	IIIN3C1	3,1	IVŞ1C1	te	IVN1C1	te	IVŞ2C1	6,4	IVN2C1	1,9	IVŞ3C1	47,2	IVN3C1	te
IIIŞ3C2	7,4	IIIN3C2	3,0	IVŞ1C2	te	IVN1C2	te	IVŞ2C2	6,1	IVN2C2	1,3	IVŞ3C2	34,2	IVN3C2	te
IIIŞ3C3	7,0	IIIN3C3	2,8	IVŞ1C3	0,3	IVN1C3	te	IVŞ2C3	4,9	IVN2C3	1,6	IVŞ3C3	34,1	IVN3C3	te
Ort+SD	7,2+0,2	Ort+SD	2,9+0,2	Ort+SD	0,1+0,1	Ort+SD	te	Ort+SD	5,8+0,7	Ort+SD	1,6+0,3	Ort+SD	38,5+7,5	Ort+SD	te
IIIŞ3D1	0,5	IIIN3D1	1,4	IVŞ1D1	te	IVN1D1	0,4	IVŞ2D1	0,9	IVN2D1	1,3	IVŞ3D1	1,9	IVN3D1	1,9
IIIŞ3D2	0,5	IIIN3D2	1,8	IVŞ1D2	te	IVN1D2	0,4	IVŞ2D2	0,9	IVN2D2	1,1	IVŞ3D2	1,8	IVN3D2	1,4
IIIŞ3D3	0,5	IIIN3D3	1,2	IVŞ1D3	te	IVN1D3	0,5	IVŞ2D3	0,9	IVN2D3	1,3	IVŞ3D3	1,9	IVN3D3	1,7
Ort+SD	0,5	Ort+SD	1,5+0,3	Ort+SD	te	Ort+SD	0,4+0,1	Ort+SD	0,9	Ort+SD	1,2+0,1	Ort+SD	1,9+0,1	Ort+SD	1,6+0,3
IIIŞ3E1	te	IIIN3E1	te	IVŞ1E1	3,9	IVN1E1	te	IVŞ2E1	8,5	IVN2E1	0,8	IVŞ3E1	te	IVN3E1	5,7
IIIŞ3E2	te	IIIN3E2	te	IVŞ1E2	4,0	IVN1E2	te	IVŞ2E2	8,6	IVN2E2	0,9	IVŞ3E2	te	IVN3E2	5,8
IIIŞ3E3	te	IIIN3E3	te	IVŞ1E3	4,1	IVN1E3	0,3	IVŞ2E3	8,8	IVN2E3	0,8	IVŞ3E3	te	IVN3E3	5,8
Ort+SD	te	Ort+SD	te	Ort+SD	4,0+0,1	Ort+SD	0,1+0,1	Ort+SD	8,6+0,2	Ort+SD	0,8+0,1	Ort+SD	te	Ort+SD	5,8+0,1

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

İsim Soyisim :
Doğum Yeri :
Doğum Tarihi :

EĞİTİM DURUMU

Lisans Öğrenimi :
Yüksek Lisans Öğrenimi :
Bildiği Yabancı Diller :

BİLİMSEL FAALİYETLERİ

a) Yayınlar

1) SCI

2) DİĞER

b) Bildiriler

1) Uluslararası

c) Katıldığı Projeler

İLETİŞİM

E-posta Adresi :

ORCID :