T.C.
HARRAN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KAYISIDA KULLANILAN BAZI PESTİSİTLERİN FARKLI İŞLEME YÖNTEMLERİ SONRASINDA KALINTI DURUMUNUN BELİRLENMESİ

Öznur ERBEY

GIDA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

ŞANLIURFA
2018

Dr. Öğretim Üyesi Ahmet Sabri ÜNSAL danışmanlığında, Öznur ERBEY' in hazırladığı **"Kayısıda Kullanılan Bazı Pestisitlerin Farklı İşleme Yöntemleri Sonrasında Kalıntı Durumunun Belirlenmesi"** konulu bu çalışma 27/12/2018 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Harran Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı'nda YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

İmza

Danışman: Dr. Öğretim Üyesi Ahmet Sabri ÜNSAL …….

Üye: Prof. Dr. Mehmet Ertuğrul GÜLDÜR …….

Üye: Prof. Dr. Enver DURMUŞOĞLU …….

Bu Tezin Gıda Mühendisliği Anabilim Dalında Yapıldığını ve Enstitümüz Kurallarına Göre Düzenlendiğini Onaylarım.

Prof. Dr. Halil Murat ALGIN
Enstitü Müdürü

Bu çalışma TAGEM tarafından desteklenmiştir.
Proje No: TAGEM/BSAD/16/2/03-08 (6)

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaktan yapılan bildirişlerin, çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak gösterilmeden kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖZET i
ABSTRACT ii
TEŞEKKÜR iii
ŞEKİLLER DİZİNİ iv
ÇİZELGELER DİZİNİ v
SİMGELER DİZİNİ vi
1. GİRİŞ 1
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR 6
2.1. Kayısı 6
2.1.1. Genel özellikleri, anavatanı ve yayılma alanları 6
2.1.2. Ekonomik önemi 10
2.1.3. Besin öğeleri ve insan sağlığına etkisi 11
2.2. Pestisitler 12
2.2.1. Kullanımı ve tarihçesi 12
2.2.2. Dünyada ve Türkiye'de pestisit kullanımı 16
2.2.3. İnsan sağlığına ve çevreye olan etkileri 18
2.2.4. Pestisit kalıntısı 23
2.2.5. İşlenmiş ürünlerdeki pestisit kalıntıları ile ilgili yapılan çalışmalar 27
3. MATERYAL ve YÖNTEM 34
3.1. Materyal 34
3.1.1. Çalışmada kullanılan örnekler 34
3.1.2. Çalışmada kullanılan kimyasallar ve malzemeler 35
3.1.3. Çalışmada kullanılan aletler ve cihazlar 35
3.1.4. Cihazların çalışma koşulları 37
3.1.4.1. LC-MS/MS şartları 37
3.1.4.2. GC-MS/MS şartları 37
3.1.5. Örneklerde aranan aktifler ve özellikleri 38
3.1.5.1. Tebuconazole 39
3.1.5.2. Pirimicarb 40
3.1.5.3. Malathion 42
3.2. Yöntem 44
3.2.1. Denetimli denemenin kurulması 44
3.2.2. Bitki koruma ürünlerinin uygulanması 44
3.2.3. Örneklerin Hazırlanması 45
3.2.3.1. Yaş kayısı örneklerinin toplanması 45
3.2.3.2. Gün kurusu kayısı örneklerinin hazırlanması 47
3.2.3.3. Kükürtlenmiş kayısı örneklerinin hazırlanması 47
3.2.4. Pestisit kalıntılarının belirlenmesi 49
3.2.4.1. Örneklerin homojenizasyonu 49
3.2.4.2. Ekstraksiyon aşaması 49
3.2.4.3. İşleme faktörünün hesaplanması 52
4. BULGULAR ve TARTIŞMA 53
4.1. Pestisit Kalıntılarının Belirlenmesi 53
4.1.1. Tebuconazole için deneme sonuçları 54
4.1.2. Pirimicarb için deneme sonuçları 56
4.1.3. Malathion için deneme sonuçları 57
4.2. İşleme Faktörünün Hesaplanması 58
4.2.1. Tebuconazole için işleme faktörünün hesaplanması 60
4.2.2. Pirimicarb için işleme faktörünün hesaplanması 63
4.2.3. Malathion için işleme faktörünün hesaplanması 65
5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER 67
KAYNAKLAR 70
ÖZGEÇMİŞ 77

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

KAYISIDA KULLANILAN BAZI PESTİSİTLERİN FARKLI İŞLEME YÖNTEMLERİ SONRASINDA KALINTI DURUMUNUN BELİRLENMESİ

Öznur ERBEY

Harran Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Dr. Öğretim Üyesi Ahmet Sabri ÜNSAL
Yıl: 2018, Sayfa:77

Bu çalışmada, kayısıda tebuconazole, pirimicarb ve malathion aktif maddeli pestisitler ile denetimli denemeler kurulmuştur. Deneme alanlarından alınan kayısılar güneşte kurutma ve kükürtleyerek kurutma işlemlerine tabi tutulmuştur. Daha sonra kalıntı analizleri yapılarak işleme faktörleri hesaplanmış, işlemenin kalıntıya olan etkisi tespit edilmiştir. Ayrıca son ilaçlamanın yapıldığı günden itibaren belirli aralıklarla deneme bahçesinden örnekler alınarak yaş kayısıda kalıntının zamanla değişimi araştırılmıştır. Bu amaçla, 2016 yılında Elâzığ İli Baskil İlçesi Kuşsarayı Köyü üretici bahçesinde deneme kurulmuştur. Yaş kayısı örnekleri ile güneşte kurutma ve kükürtleyerek kurutma işlemleri sonrasında elde edilen örneklerden kalıntı durumlarına bakılmak üzere analitik numuneler hazırlanarak GS-MS ve LC-MS/MS cihazlarıyla QuEChERs çoklu analiz metodu kullanılarak pestisit kalıntı analizleri yapılmıştır. Tebuconazole, pirimicarb ve malathion aktif maddeleri için yaş kayısıda uygulamanın yapıldığı günden itibaren alınan örneklerde her 3 aktif madde için maksimum kalıntı limitinin altında kalıntı tespit edilmiştir. Gün kurusu kurutma ve kükürtleyerek kurutma işlemleri sonrasında bulunan kalıntı sonuçları kullanılarak her bir aktif için işleme faktörleri hesaplanmıştır. Pirimicarb aktif maddesi için kurutma ve kükürtleme işlemleri sonrası işleme faktörü 1' den küçük, tebuconazole için işleme faktörü her iki proses için 1' den büyük olarak belirlenmiştir. Malathion aktif maddesinin işleme sonrasında da durumu değişmemiş ve işleme faktörü 1 olarak hesaplanmıştır.

ANAHTAR KELİMELER: Kayısı, pestisit kalıntısı, kurutma, kükürtleme, işleme faktörü.

ABSTRACT

MSc Thesis

DETERMINATION OF RESIDUES LEVELS OF SOME PESTICIDES USED ON APRICOTS AFTER DIFFERENT PROCESSING TECHNIQUES

Öznur ERBEY

Harran University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Food Engineering

Supervisor: Assist. Prof. Dr. Ahmet Sabri ÜNSAL
Yıl: 2018, Page:77

In this study, controlled experiments with pesticides of active ingredient tebuconazole, pirimicarb, and malathion were established in the apricot. The apricots taken from the experiment areas were subjected to drying with sun and sulphurized. The effect of the treatment on the residue was determined after the residue analysis was performed and the processing factors were calculated. In addition, the samples from the experimental garden have been picked up at certain intervals since the day of the last medication and the changing of the residue in fresh apricots by time was investigated. For this purpose, the experiment was established in the producer garden of Kuşsarayı village of the Baskil District of Elazığ, in 2016. Analytical samples were prepared from the samples obtained after sun drying and sulfur drying in order to look after residual conditions and pesticide residue analyses were performed using the QuEChERs multiple analysis method with GS-MS and LC-MS / MS devices. Residues below the maximum residue limit for each of the three active substances, the active ingredients of tebuconazole, pirimicarb and malathion, were determined in the samples taken from the day of application in the fresh apricots. Processing factors were calculated for each active agent by using the residual results obtained after sun drying and sulfurization. The processing factor for pirimicarb active substance after sun drying and sulfurization was determined less than 1 and the processing factor for tebuconazole was greater than 1 for both processes. The processing factor was also unchanged and calculated as 1 for malathion active substance after the processing.

KEY WORDS: Apricot, pesticide residues, drying, sulphation, processing factor.

TEŞEKKÜR

Tezimin hazırlanması sırasında bana her konuda yardımcı olan, yapıcı yaklaşımlarıyla tezimi severek çalışmamı sağlayan saygı değer danışman hocam Dr. Öğretim Üyesi Ahmet Sabri ÜNSAL'a, Yüksek Lisans tez projesini destekleyen, Tarımsal Araştırmalar ve Politikalar Genel Müdürlüğüne, Diyarbakır Zirai Mücadele Araştırma Enstitüsü Müdürü Mehmet KILIÇ'a, kurum çalışanları Ayhan ÖĞRETEN, Şahimerdan TÜRKÖLMEZ, Erdal ATEŞ, Mustafa ÖLMEZ, Dr. Mehmet KAPLAN ve Emel ÖREN'e, Çalışmalarımın her aşamasında yardımını esirgemeyen Bornova Zirai Mücadele Enstitüsü İlaç Alet ve Yabancı Ot Bölümü Başkanı Hakan ÖRNEK'e, Diyarbakır Gıda Kontrol Laboratuvarındaki çalışmalarımda bana destek olan kurum müdürü Mehmet DENİZ'e, Kalıntı Analiz Birim sorumlusu Ayhan ELMASTAŞ'a ve Teknisyen Barış Göven' e, Ankara Merkez Zirai Mücadele Araştırma Enstitüsü Fizyoloji ve Toksikoloji Bölümünden Dr. Pelin AKSU'ya, Arazi çalışmalarımda kayısıların toplanması, kurutulması ve kükürtlenmesi aşamalarında yardımını esirgemeyen Mehmet ERBEY'e, Kayısı bahçesinin ilaçlamalarını yapan Rıdvan ULUTEPE'ye, kayısı örneklerinin alınıp taşınmasında çalışan kurum şoförleri Metin KAYA ve Mehmet AY'a, son olarak ilgi, sabır ve desteğini esirgemeyen eşim Ahmet ERBEY'e ve aileme teşekkür ederim.

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa No

Şekil 1.1. RASFF üyesi olmayan ülkelerden kaynaklanan bildirim sayısı 4
Şekil 2.1. Yaş kayısı 6
Şekil 2.2. Dünya Kayısı Üretim Yoğunluğu Haritası 8
Şekil 2.3. Gün kurusu ve kükürtlenmiş kuru kayısı 9
Şekil 3.1. Elâzığ Baskil Kuşsarayı köyü haritası 34
Şekil 3.2. Analizlerde kullanılan Agilent 1200/Binary 6460 LC-MS/MS cihazı (soldaki) ve Schimadzu AOC-5000 Plus markalı GC-MS/MS Cihazı 37
Şekil 3.3. Tebuconazole'nin kimyasal yapısı 39
Şekil 3.4. Pirimicarb'ın kimyasal yapısı 40
Şekil 3.5. Malathion'un kimyasal yapısı 42
Şekil 3.6. Denemenin kurulduğu bahçe ve deneme parsellerinin oluşturulması 44
Şekil 3.7. Bitki koruma ürünlerinin uygulanması 45
Şekil 3.8. Kayısı örneklerinin toplanması 46
Şekil 3.9. Yaş kayısı örneklerinin kurutulması ile gün kurusu kayısı eldesi 47
Şekil 3.10. Kayısı islim odası ve elementer kükürt 48
Şekil 3.11. Patik işlemi ve kükürtlenmiş kayısı örnekleri 48
Şekil 3.12. Örneklerin homojenizasyonu ve tartılması işlemi 49
Şekil 3.13. %1 Asetik asitli asetonitril ilave edilmesi ve vortekste karıştırılması 50
Şekil 3.14. Tüplere 6 g susuz Magnezyum Sülfat ve 1.5 g Sodyum Asetat ilave edilmesi 50
Şekil 3.15. Temizlenme (clean up) aşaması 51
Şekil 3.16. Örneğin viallere alınması ve cihazlara verilmesi 51
Şekil 4.1. Yaş kayısıda bitki koruma ürünleri kalıntılarının zamanla değişimi 54
Şekil 4.2. Yaş kayısıda tebuconazole'un kalıntı değişimi 55
Şekil 4.3. Yaş Kayısıda pirimicarb'ın kalıntı değişimi 57
Şekil 4.4. Yaş kayısıda Malathion'un kalıntı değişimi 58
Şekil 4.5. BKÜ'lerinin yaş, gün kurusu ve kükürtlü kayısıda kalıntı durumu 59

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa No

Çizelge 1.1. RASFF menşei ülkeye göre bildirim sayıları 3
Çizelge 2.1. Türkiye'de yıllara göre kayısı üretimi..... 10
Çizelge 2.2. Dünya kuru kayısı ihracatı..... 11
Çizelge 2.3. Bazı AB ülkelerinde birim alanda tüketilen ortalama zirai ilaç miktarları..... 17
Çizelge 2.4. Türkiye'de yıllara göre pestisit kullanımı (Ton) 18
Çizelge 3.1. Denemede kullanılan pulverizatörün özellikleri 35
Çizelge 3.2. LC-MS/MS çalışma koşulları 37
Çizelge 3.3. GC-MS/MS çalışma koşulları..... 38
Çizelge 3.4. Denemede kullanılan pestisitlere ait bilgiler..... 39
Çizelge 3.5. Tebuconazole'nin kimyasal ve fiziksel değerleri 39
Çizelge 3.6. Tebuconazole'un etki grubu, aktif madde oranı, MRL, doz, ve PHI süresi 40
Çizelge 3.7. Pirimicarb'ın kimyasal ve fiziksel değerleri 41
Çizelge 3.8. Pirimicarb'ın etki grubu, aktif madde oranı, MRL, doz, ve PHI süresi 41
Çizelge 3.9. Malathion'un kimyasal ve fiziksel değerleri..... 42
Çizelge 3.10. Malathion'un etki grubu, aktif madde oranı, MRL, doz, ve PHI süresi 43
Çizelge 3.11. Yaş kayısıda örneklemelerin yapıldığı günler..... 46
Çizelge 4.1. Yaş kayısıda tebuconazole aktif maddesi için kalıntı sonuçları 54
Çizelge 4.2. Yaş kayısıda pirimicarb aktif maddesi için kalıntı sonuçları 56
Çizelge 4.3. Yaş kayısıda malathion aktif maddesi için kalıntı sonuçları 57
Çizelge 4.4. Tebuconazole için işlenmiş ürünlerde tespit edilen kalıntı sonuçları 60
Çizelge 4.5. Tebuconazole için işleme faktörleri 62
Çizelge 4.6. Pirimicarb için işlenmiş ürünlerde tespit edilen kalıntı sonuçları..... 63
Çizelge 4.7. Pirimicarb için işleme faktörleri..... 64
Çizelge 4.8. Malathion için işlenmiş ürünlerde tespit edilen kalıntı sonuçları 65
Çizelge 4.9. Malathion için işleme faktörleri 65

SİMGELER DİZİNİ

AB	Avrupa Birliği
ADI	Acceptable Daily Intake (Günlük Kabul Edilen Miktar)
ATB	Ankara Ticaret Borsası
AOEL	Kabul Edilebilir Maruz Kalma Düzeyi
ÇKS	Çiftçi Kayıt Sistemi
EFSA	Avrupa Gıda Güvenliği Otoritesi
EPA	ABD Çevre Koruma Ajansı
FAO	Birleşmiş Milletler Gıda ve Tarım Örgütü
GC/MS	Gaz Kromatografisi Kütle Spektrometresi
IARC	Uluslararası Kanser Araştırma Enstitüsü
LC-MS/MS	Likit Kromatografi Kütle Spektrometresi
LOD	Limit Of Detection (Tespit Limiti)
LOQ	Limit Of Quantification (Doğrulama Limiti)
MRL	Maximum Residue Level (Maksimum Kalıntı Miktarı)
TGK	Türk Gıda Kodeksi
RASFF	Gıda ve Yem için Hızlı Uyarı Sistemi
WHO	Dünya Sağlık Örgütü

1.GİRİŞ

Sağlıklı bir yaşam ancak sağlıklı gıdaların temini ve güvenliğinin sağlanması ile sürdürülebilir. Doğal kaynakların yetersizliği ve kirlenmesine bağlı olarak, sağlıklı ve güvenilir özellikler taşıyan gıdalara olan ihtiyaç sürekli bir artış göstermektedir. Gıda güvenliği gıda kaynaklı hastalıklara neden olan biyolojik, fiziksel ve kimyasal etkenleri önleyecek şekilde gıdaların işlenmesi, hazırlanması, taşınması, depolanması ve son tüketiciye sunulması aşamalarını kapsayan bir yaklaşımdır. Temel amaç, gıdaların tarladan çatala olarak özetlenebilecek bir süreçte sağlığa uygun olmalarını ve besleyici özelliklerini muhafaza etmelerini sağlamaktır (Omar ve ark., 2012).

Tarım insanlık için her çağda önemli olmuştur. Tarımın da önemli bir bölümünü yaş meyve ve sebzeler oluşturmaktadır. Yaş meyve ve sebzenin insan beslenmesindeki önemi, ekonomik faaliyet olarak üretim ve ticareti, yaş meyve ve sebze sektörünü günümüzde de insanlık uğraşları içinde vazgeçilmez kılmaktadır (Hekimoğlu ve ark.,2017).

Ülkemiz verimli ve geniş tarım alanları, değişik bölgelerin ekolojik farklılıkları sayesinde meyve ve sebzelerinin iyi koşullarda ve kaliteli olarak yetişebildiği dünyadaki nadir ülkelerden birisidir. Türkiye birçok meyve türünde dünyada en büyük üretici konumundadır. Yaş meyve ve sebze, ihracatının önemli kalemlerinden biridir. Yaş meyve ve sebze sektörünün doğrudan ilgili olduğu gıda ve tarım sektörü, küresel ve ulusal krizlerden en az etkilenen sektörlerden olması nedeniyle de önemli bir avantaja sahiptir (ATB, 2017).

Tarımsal ürünlerin yetiştirilmesi sırasında görülen hastalık ve zararlılara yönelik biyolojik mücadele, biyoteknik yöntemler, dayanıklı çeşitler, genetik mücadele, mekanik ve fiziksel mücadele, kültürel tedbirler ve kimyasal yöntemler uygulanabilmektedir. Üreticiler genelde diğer alternatif mücadele yöntemlerinden ziyade kolay uygulanabilen ve çabuk etkili olan kimyasal mücadeleyi tercih etmektedirler.

Bitki koruma ürünlerinin kullanılmaması, ürün miktarlarında büyük kayıplara yol açabilmektedir. Tüm tarım ürünleri açısından değerlendirildiğinde bu durum dünyada yeterli beslenme olgusuna zarar vermektedir. Diğer taraftan, üreticilerin ürünlerini garantiye almak için pestisitleri, bitkinin fenolojik dönemlerine dikkat etmeksizin rastgele kullanmaları, bekleme sürelerine ve tavsiye edilen dozlara uymamaları, üründe pestisit kalıntılarının oluşmasına neden olmaktadır. Sonuç olarak, pestisit kullanımının insan ve çevre sağlığına olan olumsuz etkileri toplumu yakından ilgilendiren endişe verici bir durum haline gelmektedir. Bu yüzden toprak ve tarım ürünleri de dahil olmak üzere pestisit kalıntılarının izlenmesi zorunlu bir hal almaktadır (Anonim, 2014).

Gıda sanayiinin iki işlevi bulunmaktadır. Bunlardan birincisi, tarımsal üretim artışının güvencesi olmasıdır. Bilindiği gibi tarımsal hammadde hasat, kesim veya sağımdan sonra kısa sürede bozulmaktadır. Eğer yeterli bir işleme veya muhafaza kapasitesi yoksa tarımsal üretimde kayıp ve bozulma oranının artması kaçınılmazdır. Üretim artışından beklenen sonucun alınması olanaksızdır. Bu işlev, önemli ölçüde gıda sanayii tarafından yerine getirilmektedir (Ekşi, 1992).

Avrupa Birliğine üye ülkelerde pestisit kalıntılarının izlenmesinde Gıda zincirinde halk sağlığı riskleri tespit edildiğinde hızlı bir şekilde önlem alınmasına yönelik bilgi akışının sağlanması için önemli bir araç RASFF- Gıda ve Yem için Hızlı Uyarı Sistemidir. 1979 yılında kurulan RASFF, üyelerin (AB-28 ulusal gıda güvenliği yetkilileri, EFSA, ESA, Norveç, Lihtenştayn, İzlanda ve İsviçre) üyeleri arasında verimli bir şekilde paylaşılmasını ve acil durumun sağlanması için 24 saat hizmet sağlamaktadır. Bildirimler, toplu olarak ve verimli bir şekilde gönderilir, alınır ve yanıtlanır. RASFF sayesinde, birçok gıda güvenliği riski, Avrupalı tüketicilere zarar vermeden önce önlenmektedir (Anonymous, 2018b).

Çizelge 1.1'de RASFF'ın resmi internet sitesinde yayınladığı 2016 yılına ait faaliyet raporunda; gümrüklerden ihraç edilen gıdalarda bulaşan ve kalıntı ile ilgili bildirimlere yer verilmiştir. Rapor; MRL değerinin üzerinde pestisit kalıntısı bulunduran veya kullanımına izin verilen bitki koruma ürünü dışında zirai ilaç tespit edilen meyve ve sebzelerle ilgili olarak bilgi, uyarı ve sınırda red şeklinde bildirimleri

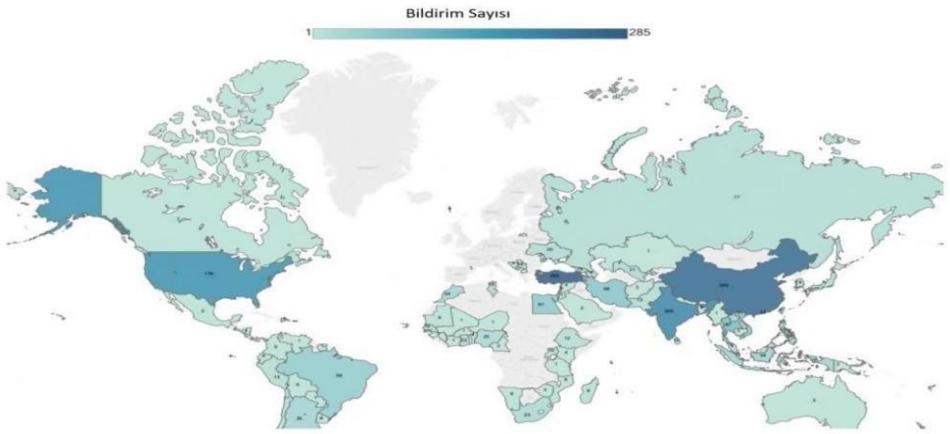
kapsamaktadır. 2016 yılında Türkiye kaynaklı meyve ve sebzelerde pestisit kalıntısı sebebiyle 77 bildirim yapılmıştır.

Türkiye'yi İspanya, İran ve Çin takip etmekle birlikte diğer ülkeler yanlızca pestisit kalıntısı ile ilgili olarak değil, aynı zamanda ağır metal, aflatoksin ve salmonella bulaşıklığı sebebiyle sıralamada yer almaktadırlar. Kayısı ile ilgili 2008 yılından günümüze kadar geçen zamanda pestisit kalıntısı ile ilgili bilgi bildirimi kapsamında Monilya hastalığında kullanılan dithiocarbamates, Çil hastalığında kullanılan carbofuran ve Erik koşnili için bir dönem geçici tavsiye edilen ve bir süre önce de yasaklanan cypermetrin etken maddelerinin tespit edildiği raporlanmıştır (Anonymous, 2018c).

Çizelge 1.1. RASFF menşei ülkeye göre bildirim sayıları

Risk	Ürün Kategorisi	Menşei Ülke	Bildirimleri
Pestisit Kalıntısı	Meyve ve Sebze	Türkiye	77
Civa	Balık ve balık ürünleri	İspanya	62
Aflatoksin	Fındık, fındık ürünleri ve tohumu	İran	56
Aflatoksin	Fındık, fındık ürünleri ve tohumu	Çin	50
Salmonella	Meyve ve Sebze	Hindistan	46
Aflatoksin	Fındık, fındık ürünleri ve tohumu	Amerika Birleşik Devletleri	45
Aflatoksin	Fındık, fındık ürünleri ve tohumu	Mısır	33
Aflatoksin	Otlar ve Baharatlar	Mısır	30

Şekil 1.1'de, RASFF üyesi olmayan ülkelerden kaynaklanan kalıntı problemleri ile ilgili Türkiye'den toplam 285 bildirim, Çin'den 260 bildirim, Hindistan'dan ise 205 bildirim olduğu belirtilmiştir (Anonymous, 2018b).



Şekil 1.1. RASFF üyesi olmayan ülkelerden kaynaklanan bildirim sayısı

Uluslararası tarım ürünleri ticaretinde önemli rol oynayan Avrupa Birliği (AB), ülkemiz için de önemli bir pazardır. Türkiye kaynaklı bildirimlerde ürün gruplarına göre en fazla bildirimin meyve ve sebzeler için alındığı; bunlar içerisinde pestisit kaynaklıların ilk sıralarda yer aldığı dikkati çekmektedir (Anonymous, 2018b). AB' ye ihracatta RASFF bildirimi alan gıda ürünlerinin Türkiye'ye iadesi, gümrüklerde bekletilmesi veya imhası sonucunda başta ekonomik ve ürün kalitesi olmak üzere, zaman kaybı yanında yurtdışı ve yurtiçi prestij kaybı da yaşanmaktadır. Dolayısıyla ülkemiz açısından gıda güvenliğinin sağlanması noktasında pestisit kalıntılarının tespiti ve takibi önemlidir.

Gıdaların raf ömrünün uzatılması, insanların yıl boyunca tüketebileceği yeni ürünler üretilmesi ve aşırı üretim nedeni ile meyve ve sebze yığınlarının oluşmasının önlenmesi ayrıca depolama ve nakliyenin daha kolay şekilde, daha az alanda ve ucuza sağlanmasına yardımcı olması gibi nedenlerle tarımsal ürünler farklı gıda ürünlerine işlenmektedir. Bu sebeple işlenmemiş tarımsal ürünlerin yanında işlenmiş ürünlerdeki kalıntıların da bilinmesi oldukça önemlidir. Çünkü bazı pestisitler veya bozunma ürünleri uygulanan işlemeye bağlı olarak işlenmiş ürün üzerinde konsantre olmakta veya farklı bir kimyasal ürüne dönüşebilmektedir. Bu nedenle sadece bitki veya bitkisel ürün için değil bunların işlenmiş ürünleri için de işleme faktörü belirlenmeli ve pestisitlerin kalıntı çalışmaları yürütülmelidir (Saygı, 2016; Örnek, 2016).

Pestisit kalıntıları yıkama, kabuk soyma, haşlama, pişirme, pastörizasyon, sterilizasyon gibi ısıl işlemler, depolama, ışınlama, üründe bulunan bazı katkı maddeleri ya da mikroorganizmalar gibi faktörlerden etkilenmektedirler (Karakaya ve ark.,1992).

Bu çalışmada ülkemiz ve bölgemiz için önemli bir gelir kaynağı olan, doğrudan sofralık olarak tüketilmesinin yanı sıra, kurutularak ve kükürtlenmiş olarak da tüketime sunulan kayısıda, kükürtleme ve kurutma prosesleri sonrasındaki kalıntı miktarları tespit edilerek işlemenin ürünlerdeki kalıntı seviyesini etkileme durumlarını belirlemek ve yaş kayısıda ilaçlamadan itibaren kalıntının seyrini incelemek amacıyla yürütülmüştür.

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

2.1. Kayısı

2.1.1. Genel özellikleri, anavatanı ve yayılma alanları

Kayısı meyvesi anatomik olarak en dış kısımda kabuk, meyve eti, çekirdek boşluğu ve çekirdekten oluşur. Çekirdek meyve içerisinde bulunan meyvenin sertleşmiş endokarp adı verilen, kabuk ve tohumu kapsayan kısmıdır (Şekil 2.1). Tohum ise çekirdek içinde bulunan testa, embriyo ve endspermi kapsayan kısımdır (Asma, 2011).



Şekil 2.1. Yaş kayısı

Kayısı, meyve şekillerine göre; küçük meyveli kayısılar ve büyük meyveli kayısılar, kullanım amaçlarına göre ise, sofralık kayısı (Şekerpare, Takaloğlu), kurutmalık kayısı (Hacıhaliloğlu, Çataloğlu, Kaba aşı, Çöloğlu, Takaloğlu) ve sanayi

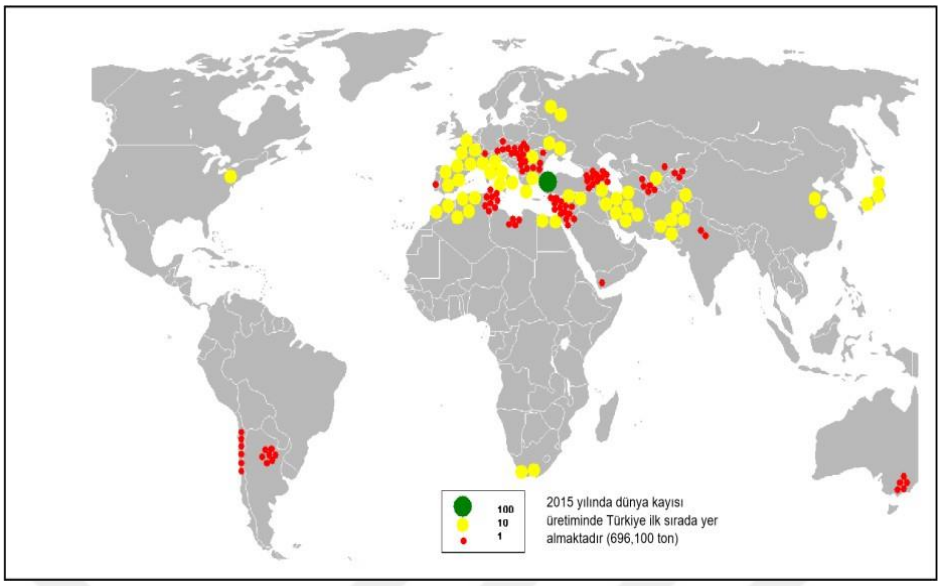
tipi (konservelik) kayısı (Royal, Tilton, Macar) olmak üzere sınıflandırılabilirler (Olmuş, 2016).

Kayısı renk, tat, aroma bakımından hoşa giden ve aranan meyvelerden birisidir. Bugün Sibirya'nın çok soğuk, Kuzey Afrika'nın subtropik, Orta Asya'nın çöl, Japonya ve Doğu Çin'in ise nemli alanlarında yetiştirilen birçok kayısı çeşidi ve türü bulunmaktadır. Fakat bugün dünyada kayısı yetiştiriciliğinin sorunsuz yapıldığı alan kısıtlıdır (Asma, 2000).

Kayısının geçmişi ve kültür bitkisi haline gelişi hakkındaki bilgiler azdır. Bu konuda en kapsamlı bilgiler Çin'de bulunur. Kayısının kültür bitkisi olarak yetiştirilmesi ile ilgili en eski kayıt, günümüzden dört bin yıl öncesine ait olup, Çin İmparatoru Yu döneminde (M.Ö. 2205–2198) kayısı tarımının nasıl yapıldığından bahsedilir. Çinli bilge ve filozof Konfüçyüs (M.Ö. 551–479), felsefesini öğrencilerine Qufu şehrinde bulunan "Kayısı Ağacı Tapınağı'nda (Xing Tan Ge)" öğretmiştir (Faust ve ark., 1998).

Kayısı ve kayısının yabani türleri, Orta Asya'dan Kuzey Çin'e kadar uzanan oldukça geniş bir coğrafyanın doğal bitkisidir (Gulcan ve ark., 2006). Kayısı, bu anavatan bölgelerinden İran ve Kafkasya yoluyla Anadolu'ya yayılmıştır. Araştırmalar, kayısının Anadolu'da iki bin yıldan fazla bir geçmişinin olduğunu göstermektedir (Gezer ve ark., 2009).

Dünyanın en önemli kayısı üretim merkezlerinden birisi olan Anadolu, kayısının anavatanı olmamasına rağmen yüzlerce yıldan beri ülkemizde yetiştirilmesi nedeniyle kayısının ikinci vatanı olmuştur. Anadolu'dan Batıya yayılışının M.Ö. I. yüzyılda, Romalıların Anadolu'yu istilası sırasında Ermeni tüccarları tarafından önce İtalya'ya sonra Yunanistan'a götürülmesi şeklinde olduğu düşünülmektedir. Bu ülkelerde "Altın Elma" da denilen kayısının tarımına önem verilmiştir. Kayısı 13. yüzyılda İngiltere'ye, 17. yüzyılda ise Fransa ve Amerika'ya götürülmüştür (Asma, 2000).



Şekil 2.2. Dünya Kayısı Üretim Yoğunluğu Haritası

Dünyada kayıtlı yaklaşık 2500 kayısı çeşidi/tipi bulunmakta olup, ıslah çalışmalarının büyük bölümü 1950'li yıllarda başlamıştır. ABD, İtalya, İspanya ve Fransa bu konuda ilk sıralarda yer almaktadır. Buna göre ABD'de 74, Fransa'da 70, İtalya'da 62, Çin'de 47, Çek Cumhuriyeti'nde 29 ve İspanya'da 26 kayısı çeşidi Milli Çeşitler Listesi'ne kayıt olarak tescil edilmiştir (Fideghelli ve Strada, 2010). Ülkemizde ise ilk kayısı ıslah çalışmaları 1941-1945 yılları arasında Malatya Kayısı Araştırma Enstitüsü'nde gerçekleştirilmiştir. Islah edilen çeşitlerin yaklaşık % 60'ından fazlası 2000 yılından sonra geliştirilmiştir Buna karşılık kayısı çeşitlerinin çok azı ticari öneme sahiptir.

Sofralık veya kurutmalık olarak değerlendirilmesinde kayısıdaki şeker oranı önemli bir parametredir. Şeker oranı %20' nin üzerinde olan çeşitler genelde kurutmalık (Şekil 2.3), altında olanlar ise sofralık olarak değerlendirilmektedir (Bassi and Audergon, 2001).



Şekil 2.3. Gün kurusu ve kükürtlenmiş kuru kayısı

Günümüzde kayısı yetiştiriciliğinin yoğun olarak yapıldığı coğrafik alanlar Akdeniz ülkeleri ve Avrupa'dır (Şekil 2.2). Ayrıca İran, Pakistan, Özbekistan, Cezayir ve Fas'ta önemli miktarda kayısı üretimi yapılmaktadır (Anonim, 2015). Değişik iklim koşullarında yetişen çok sayıda kayısı tür ve çeşidine rağmen dünya yaş kayısı üretimi hala çok düşüktür. 1961 yılında 1.3 milyon ton olan yaş kayısı üretimi, 1980'de 1.7 milyon tona 1990'da 2.2 milyon tona, 2012'de 3.9 milyon tona yükselmiştir. Dünya nüfusu dikkate alındığında kişi başına düşen yaş kayısı miktarı yaklaşık 0.5 kg düzeyindedir (Ünal, 2010; Anonim, 2015).

Dünya'da üretilen kayısının önemli bir bölümü sofralık olarak tüketilmektedir. Ancak kayısıda hasat döneminin kısa olması ve taze kayısının çabuk bozulması nedeni ile kayısı daha çok kurutularak veya işlenerek değerlendirilmektedir. Kayısı dondurularak, konserve yapılarak, pulbu, nektarı çıkarılarak reçel, marmelat, jöle ve krema yapılarak şekerleme, likör, pasta, yoğurt ve dondurma sanayinde kullanılmaktadır. Kayısı çekirdeklerinden tatlı olanları çerez olarak tüketilmekte, acı olanları ise kozmetik sanayinde hammadde olarak değerlendirilmektedir (Koçal, 2011).

Ülkemizde kayısı üretimi 68 ilimizde yapılmakta olup en yoğun olarak yapıldığı il Malatya (672 bin ton) olmak üzere Mersin (86 bin ton), Elazığ (53 bin ton), Iğdır (31 bin ton) Kahramanmaraş (25 bin ton), Antalya (18 bin ton) ve Isparta (12 bin ton) kayısı üretimi yapılan illerimizdendir (TÜİK, 2018). Iğdır ilimizde yetişen kayısılar erkenci çeşit sofralık tipi kayısı olup Malatya ve bölgesinde yetiştiriciliği yapılan kayısılar ise daha ziyade kurutmalık olarak değerlendirilmektedir.

2.1.2. Ekonomik önemi

Türkiye, 160 milyar TL civarındaki yıllık tarımsal gayri safi milli hâsıla ve 18,7 milyar ABD doları tutarındaki ihracatı ile dünyanın yedinci, Avrupa'nın ise en büyük tarımsal ekonomisine sahiptir. Türkiye'de 24 milyon hektar ekilebilir alan, 30 farklı agroekolojik bölge, 165 ticari bitki türü bulunmaktadır. Ülkemizde yaklaşık 600 zararlı organizma ile resmi olarak mücadele edilmektedir (Kaymak ve ark., 2015).

Dünya kayısı üretimi 492 bin hektar alanda yaklaşık 4 milyon ton'dur. Dünya yaş ve kuru kayısı üretiminde birinci sırada yer alan Türkiye gerek gen kaynakları ve gerekse üretim alanları bakımından büyük bir potansiyele sahiptir. Ülkemizde hem ağaç sayısı ve hem de üretim miktarı sürekli artış göstermektedir (Anonim, 2014a).

Ülkemizde 2016 yılı Tarım Bakanlığı verilerine göre 60 bin kayısı üreticisi bulunmaktadır. Kayısı yetiştiriciliği Türkiye ekonomisine istihdam katkısının yanı sıra önemli ölçüde döviz girdisi sağlamaktadır (ÇKS, 2017). Çizelge 2.1'de 2010 yılı itibariyle üretim ve ihracat miktarları verilmiştir.

Çizelge 2.1. Türkiye'de yıllara göre kayısı üretimi

Piyasa Yılı	Üretim (Ton)	İhracat AB 27-28 (Ton)	İhracat (Ton)
2015/'16	696 100	156 147	404 422
2014/'15	278 210	114 644	306 317
2013/'14	811 609	220 443	570 187
2012/'13	795 483	209 099	578 158
2011/'12	676 138	181 613	511 975
2010/'11	476 132	179 035	453 968

Ülkemizde geç donlar, kuru kayısıdaki aşırı kükürt, kayısıdan elde edilebilecek yeni ürünlerin geliştirilememesi ve üretilen kuru kayısının pazarlanamaması kayısı üretimindeki mevcut sorunların başında gelmektedir. Genellikle iki üç yılda bir meydana gelen ilkbahar geç donları nedeniyle üretici kayısı bahçesine gerekli yatırım ve özeni gösterememektedir. Gereken şekilde gübrelenmeyen, ilaçlanmayan ve diğer

kültürel işleri yapılmayan ağaçlar zayıf kalmakta, verim ve kalite düşmektedir (Asma, 2000).

Dünya kuru kayısı üretiminde ilk sırada yer alan Türkiye, 2015 yılında dünya kuru kayısı ihracatının yaklaşık %74'ünü tek başına gerçekleştirmiş ve 302.7 milyon dolar döviz girdisi sağlamıştır (Çizelge 2.2). Kuru kayısı talebinde bulunan başlıca ithalatçı ülkeler ise Amerika Birleşik Devletleri ve Avrupa ülkeleridir (Anonim, 2017).

Çizelge 2.2. Dünya kuru kayısı ihracatı

Sıra	Ülke	2014	2015	PAY
1	Türkiye	344.297	302.689	73,8%
2	Afganistan	0	14.295	3,5%
3	Almanya	16.411	11.306	2,8%
4	Özbekistan	12.592	10.271	2,5%
5	Diğer	54.289	44.232	17,4%
	TOPLAM	463.083	410.029	100%

2.1.3. Besin öğeleri ve insan sağlığına etkisi

Meyve ve sebzeler mineral madde ve vitamin içeriklerinin yüksek, enerji içeriklerinin düşük olması nedeniyle beslenme ve insan sağlığı bakımından önemli gıdalardır. Yeterli düzeyde sebze ve meyve tüketimi ile kanser, kalp ve damar hastalıkları, hipertansiyon, sindirim sistemi hastalıkları başta olmak üzere birçok kronik hastalık riskinin azalması, bağışıklık sisteminin güçlenmesi ve sağlıklı bir yaşlılık dönemi geçirilmesi sağlanır. Dünya Sağlık Örgütü (WHO) tarafından günde en az 400-500 g meyve ve sebze tüketilmeli önerisine dayanarak, günde en az beş porsiyon meyve ve sebze yenilmesi gerektiği bildirilmektedir (Sezgin, 2014).

Kayısı yaş meyve iken %85-87 su ihtiva etmektedir. Kurutulduğu zaman su oranı %20-25 seviyesine düşmektedir. Yine yaş meyve iken 11-12 g/100 g şeker, 0.6 g/100 g ham selüloz, 296 mg/100 g potasyum 2612 IU/100 g vitamin A (B-Karoten), 0.3 mg/100 g sodyum bulundururken, kurutulduğunda, 61 g/100 g şeker, 2.95 g/100 g ham selüloz, 1378 mg/100 g potasyum, 7420 IU/100 g vitamin A (B-karoten), 1.6 mg/100 g sodyum içermektedir (Yıldız, 1994).

Kayısıda yüksek miktarda bulunan potasyum ve düşük sodyum oranı özellikle kan basıncının düzenlenmesinde, yüksek tansiyonun kontrolünde önem arz etmektedir. Ayrıca, potasyumun sinir sisteminin normal gelişmesi, kalp atışının düzenli olması, vücudun elektrolit dengesi, beyin hücrelerinin sağlığı ve kas dokusunun gelişmesi için gerekli bir besin maddesi olduğu bilinmektedir (Löker ve ark., 2008).

Kayısı önemli provitamin olan karotenoidler için en iyi kaynaklardan biridir. Kayısı meyvelerindeki β-karoten, toplam karotenoid içeriğinin % 50'den fazlasını içermektedir (Radi ve ark, 1997). Karotenoidler vücutta serbest radikallerin neden olduğu hasara karşı hücre korumada önemli rol oynayan antioksidanlardır. Serbest radikal hasarlarına karşı vücudun savunma mekanizmasının güçlenmesinde, yaşlılığın geciktirilmesi ve hastalıklardan korunmada fonksiyonel bir gıda olan kayısının sağlıklı ve kaliteli bir yaşam için topluma önerilebileceği rapor edilmiştir. (Moure ve ark., 2001). Ayrıca kayısının içeriğinde de bulunan polifenol ve karotenoidlerin antioksidan özellikleri sebebi ile kronik hastalıkları hafifletme özellikleri vardır (Gardner ve ark., 2000).

Kayısı karaciğer üzerinde de oldukça etkili bir gıdadır. Yapılan bir çalışmada, beş ay süre ile kayısılı yemle beslenen sıçanlarda karaciğer dokusunun normal yem ile beslenenlere göre CCl_4 (Karbon tetraklorür)'den daha az etkilendiği, kayısının koruyucu etki gösterdiği belirlenmiştir. Bununla beraber, beslenmede kayısı miktarı artışının bu etkiyi daha fazla artırmadığı gözlemlenmiştir (Öztürk ve ark., 2008).

2.2. Pestisitler

2.2.1. Kullanımı ve tarihçesi

Bitkisel ürünlere arız olan hastalık, zararlı, yabancı ot gibi zararlı organizmaları yok eden ya da kontrol altına alan, bitkisel ürünleri üretim, depolama ve nakliye sırasında da bu organizmalara karşı koruyan, formülasyon haline getirilmiş preparatlar bitki koruma ürünü olarak tanımlanmaktadır (Burçak ve ark.,2015).

Pestisit terimi Latince kaynaklı bir kelimedir. Zararlı anlamına gelen "pestis" ve öldürmek anlamına gelen "caedo" kelimelerinin birleşmesi ile zararlıları öldürücü anlamına gelmektedir (Banaszkiewicz, 2010). Pestisit, insan hayatı için zararlı olan canlıları öldürmek amacı ile kullanılan bileşikleri ya da maddeleri ifade eden genel bir terim olup; tarımsal ürünlere zarar vererek tarımsal üretimi azaltan zararlı organizmaları kontrol etmek veya yok etmek için kullanılan kimyasallardır (McEven ve Stephenson, 1979). Pestisit deyimi, aslında zirai mücadele amacıyla kullanılan gerek bitkisel kökenli maddeler gerek mikroorganizmalar ve toksinlerini gerekse sentetik olarak üretilen diğer kimyasal bileşikler gibi her türlü maddeyi içeren preparatları ifade etmektedir. Bu preparatlar, hem hedef organizma üzerinde etkili olan aktif maddeyi hem de formülasyonu oluşturan diğer maddeleri içermektedirler. Yani aktif madde ile birlikte inaktif yardımcı ve dolgu maddelerinin ilavesiyle uygulanabilir hale getirilmiş karışıma formülasyon veya preparat adı verilmektedir. Dolayısıyla pestisit preparat veya formülasyonları; aktif madde, dolgu maddesi ve diğer maddeler olmak üzere üç ana unsurdan meydana gelirler (Öncüer ve Durmuşoğlu, 2008).

Pestisitlerin kullanımı çok eski tarihlere dayanmaktadır. Günümüzden 4500 yıl önce Sümerlerin böcekleri kontrol altına almak için ciltlerine kükürtlü bileşikler sürdükleri bilinmektedir. Yaklaşık 3500 yıllık olduğu tahmin edilen Ebers Tıp papirüsünde zirai ilaç olarak kullanılan maddelere ilişkin tarifler bulunmaktadır.

Homer'e göre 2000 yıl önce insanlar yiyeceklerini böceklere karşı korumak için kükürtle tütsüleme işlemini uygulamışlardır. Bu tarihlerde Çinliler tohumları korumak için kireç, talaş tozu, bitki kökenli böcek ilaçları ve daha sonraki yıllarda arsenik kullanmışlardır (Yücel, 2007). Milattan sonra (M.S.) 77'de soda, arsenik ve zeytinyağının zararlılara karşı kullanımı Romalı akademisyen Pliny tarafından önerilmiştir. Arap âlimi Abu Mansur M.S. 970'de yazdığı kitapta 584 bitkisel ürünün toksikolojik ve farmakolojik özelliklerini tanımlamıştır (Thacker, 2002). On birinci yüzyılda İbn-i Sina hastalıkların gözle görülemeyecek kadar küçük bazı etmenler (mikroplar) nedeniyle oluştuğunu bildirmiştir. On ikinci yüzyılın sonuna doğru İspanya'nın güneyinde yaşayan Arap ziraatçı Ibn-al Awwam tarafından yazılan yaklaşık 1000 sayfalık "Kitab al-Filaha" isimli tarım ansiklopedisinde, meyve ve bağlarda görülen hastalıkların çok detaylı olarak belirtileri anlatılmış ve mücadele

yöntemlerinden söz edilmiştir. 16. yy'de zararlı böcekler tütün yaprağı, krizantem çiçeği gibi bitkilerden hazırlanan karışımlarla kontrol altına alınmıştır. 1800'lü yıllarda bahçe ve bağlarda mantarlara bağlı hastalıklara kalsiyum polisülfür ve bakır sülfat ile sönmüş kireç karışımı kullanılmıştır. 19.yy'nin sonralarında sülfürik asit, bakır sülfat, demir sülfat, sodyum arsenat ve petrol zirai ilaç olarak kullanılmıştır (Tayfur, 2016).

Özellikle 19. yüzyılda fizik, kimya ve biyoloji alanındaki gelişmeler zararlılara karşı bilimsel esaslara dayalı değişik savaş yöntemlerinin uygulanmaya başlanmasını sağlamıştır. İkinci Dünya Savaşı ve sonrasında sentetik organik insektisitlerin keşfedilmesi zararlılara karşı tarımsal savaş çalışmalarına da hız katmıştır. DDT (dikloro difenil trikloroetan)'nin bitkisel üretimde kullanımının yanı sıra II. Dünya savaşı sırasında sıtma ve tifüs gibi salgın hastalıklara karşı etkili şekilde kullanıldığı bilinmektedir. 1940'larda bir dizi klorlu hidrokarbon ve ilk organofosfat olan paratiyon sentezlenmiştir.1950'de ilk karbamin, 1967'de ilk bitki kökenli benzeri sentetik piretrin üretilmiştir Bu insektisitlerin kısa zamanda yarattığı sorunlar tarımsal mücadele çalışmalarına daha bilimsel bakma zorunluluğunu ortaya koymuştur (Öncüer ve Durmuşoğlu, 2008). Tarımsal savaşta kullanılan maddeler değiştikçe ve geliştikçe başlı başına yeni bir sektör doğmuş, kimyasal mücadelede kullanılan pestisitler çeşitli şekillerde sınıflandırılmıştır. Önceleri tarımsal savaş amacıyla kullanılan kimyasal bileşikler olarak adlandırılan pestisitler, günümüzde elde edildiği kaynağa göre biyopestisitler ve kimyasal pestisitler olarak gruplandırılmaktadır.

Pestisitler değişik özelliklere göre çok farklı şekillerde sınıflandırılabilirler. Örneğin;

Fiziksel özelliklerine göre;

- Katı olanlar [toz (DP), ıslanabilir toz (WP), granül (GR)]
- Sıvı olanlar [emülsiyon konsantre (EC), süspansiyon konsantre (SC), suda çözünen konsantre (SL) gibi]

Kullanıldıkları zararlı gruplarına göre;

- İnsektisit (Böcekleri öldüren)
- Akarisit (Akarları öldüren)
- Nematisit (Nematodları öldüren)
- Mollussisist (Yumuşakçaları öldüren)
- Rodentisit (Kemirgenleri öldüren)
- Avisit (Kuşları öldüren)
- Afisit (Yaprak bitlerini öldüren)
- Fungusit (Fungusları öldüren)
- Bakterisit (Bakterileri öldüren)
- Herbisit (Yabancı otları öldüren)
- Algisit (Algleri öldüren)

Zararlının biyolojik dönemine göre;

- Larvisit (Larva öldüren)
- Ovisit (Yumurta öldüren)
- Aldultisit (Erginleri öldüren)

Zararlıda etki şekline göre;

- Mide zehirleri
- Değme, temas etkili olanlar
- Gaz halinde solunum zehirleri

Bitki yüzey veya dokularındaki hareketine göre;

- Sistemik pestisitler
- Yarı sistemik pestisitler
- Sistemik olmayan pestisitler

Etki mekanizmalarına göre;

- Sinir ve kas sistemi üzerine etki eden gruplar
- Büyüme ve gelişme üzerine etki eden gruplar
- Solunum sistemi üzerine etki eden gruplar
- Sindirim sistemi üzerine etki eden gruplar
- Hedef yeri bilinmeyen ve herhangi bir hedef yerine özelleşmeyen gruplar
- Dolaşım sistemi üzerinde etkili olan gruplar (Antikoagülantlar)

Kullanım tekniğine göre;

- Doğrudan kullanılanlar (DP, GP, GR, ULV, vb)
- Su veya herhangi bir sıvı ile seyreltilip kullanılanlar (EC, SC, WP, vb)
- Tohum ilaçları (DS, ES, vb)
- Diğerleri (AE, CB, XX, vb)

Tüm bu gruplandırmalardan farklı olarak pestisitlerin sınıflandırılmaları mümkün olmakla birlikte pestisitler genel olarak bu şekilde sınıflandırılmaktadırlar (Ertürk, 2018).

Pestisit kullanımının en önemli avantajı zararlı organizmayı kısa sürede yüksek oranda öldürme kabiliyetine sahip olmasıdır. Ayrıca bu ürünlerin standart üretiminin olması, yaygın bulunması, kolay erişilebilir olması, kullanımının ve naklinin kolay olması bu yöntemin diğer önemli avantajlarıdır (Birişik, 2018).

2.2.2. Dünyada ve Türkiye'de pestisit kullanımı

Tarımsal üretimin 1950'lerden itibaren hızla gelişmesiyle pestisit tüketimi artmış ayrıca pestisit üretimi de önemli bir sektör haline gelmiştir. 1945'lerde 0,01 milyon ton olan pestisit üretimi 2008'de 3,2 milyon tona ulaşmıştır (Hanson ve ark.,2008).

Günümüzde dünya pestisit pazarı 56 milyar ABD dolarına ulaşmıştır. Dünyada, herbisitler pestisitler içinde %47'lik payla birinci sırada yer almaktadır. Bunu %29 ile insektisitler izlemekte, fungusitlerin ise %19'luk bir payı bulunmaktadır. Herbisitler ve insektisitler, kullanımın %70'den fazlasını oluşturmaktadır. Dünyada ortalama pestisit kullanımı ABD'de 2 kg/ha iken, Çin'de bu oran 10 kg/ha, Kolombiya'da 15 kg/ha'dır. Bazı Avrupa Birliği üye ülkelerinin hektar başına kg olarak zirai ilaç tüketimleri Çizelge 2.3.'de görülmektedir. Hollanda ve Yunanistan AB'nin en yoğun, Belçika ve Finlandiya ise en az zirai ilaç tüketen ülkelerdir (Anonymous, 2017).

Çizelge 2.3. Bazı AB ülkelerinde birim alanda tüketilen ortalama zirai ilaç miktarları

Ülkeler	Zirai İlaç Tüketimi (kg/ha)
Hollanda	13.8
Yunanistan	13.5
İtalya	9.3
İrlanda	8
İngiltere	6.4
Portekiz	6
Fransa	5.6
İsveç	4.4
Lüksemburg	4.4
Avusturya	4
Almanya	2.6
İspanya	2.3
Danimarka	1.7
Belçika	1.2
Finlandiya	1.2

Ülkemizdeki zirai ilaç tüketimi, AB ülkelerininki ile kıyaslandığında AB ülkelerinin çok gerisinde olduğumuz görülmektedir. Türkiye'nin 2010 ile 2016 yılları arasındaki zirai ilaç kullanımının zararlı gruplarına göre dağılımı Çizelge 2.4'de verilmiştir. Buna göre fungisitler, insektisitler ve herbisitler ülkemizde en çok kullanılan zirai ilaç türleridir (TÜİK, 2018).

Çizelge 2.4. Türkiye'de yıllara göre pestisit kullanımı (Ton)

Yıllar	İnsektisitler	Fungusitler	Herbisitler	Akarisitler	Rodentisitler	Diğer	Toplam (Ton)
2010	7 176	17 396	7 452	1 040	147	5 344	38 555
2011	6 120	17 546	7 407	1 062	421	6 978	39 534
2012	7 264	18 124	7 351	859	247	8 766	42 611
2013	7 741	16 248	7 336	858	129	7 128	39 440
2014	7 586	16 674	7 794	1 513	149	6 007	39 723
2015	8 117	15 984	7 825	1 576	197	5 327	39 026
2016	10 425	20 485	10 025	2 025	259	6 835	50 054

Ülkemizde yaklaşık 600 zararlı organizma ile resmi olarak mücadele edilmektedir. Bu zararlı organizmalarla mücadelenin maliyeti 3-6 milyar TL, kazanılan ekonomik değer ise 10-12 milyar TL'dir. Mücadele yapılmadığı zaman meydana gelebilecek kayıp ise 25-35 milyar TL'dir (Kaymak ve ark., 2015).

2.2.3. İnsan sağlığına ve çevreye olan etkileri

Pestisitlerin üretilmesi, taşınması, uygulanması, depolanması ve pestisitlerle bulaşan ürünlerin tüketilmesi veya kullanılması, toprak, su, hava yoluyla canlıların yaşadığı ortamlara taşınması, kısa veya uzun vadede insan ve çevre üzerinde istenmeyen etkilere neden olabilmektedir (Yılmaz ark.,2018)

Pestisitlerin akut (iveğen) ve kronik (süreğen) olarak zehirlenmelere neden olduğu bilinmektedir. Zirai ilaçların insan vücuduna girişi deriden temas, ağız, burun ve gözler gibi açıklıklardan ilgili sistemlere ulaşma şeklinde olmaktadır. Akut etki yani doğrudan maruz kalma; zirai ilaca bir defa maruz kalınması sonucunda ortaya çıkmaktadır ve belirtiler kısa süre içinde görülmektedir. Akut etkiler göz, deri tahrişi ve solunum yolu tahrişini içermektedir. Mesleki zehirlenmeler, üretim, formülasyon hazırlama, taşıma, yükleme ve uygulama sırasında deri ve solunum yoluyla maruz

kalma akut zehirlenme olarak tanımlanabilir. Pestisitlerin saklanması, uygulanması ve atıkların yok edilmesinde belli kurallar uygulanmaz ise pestisit uygulaması yapılan alanlarda sürüklenme nedeniyle insanlarda maruz kalma potansiyeli artmaktadır. İnsanların pestisitlere doğrudan maruz kalmasının temel nedenleri; bu konuda yetersiz eğitime sahip olunması ve pestisitlerin toksisite potansiyellerinin bilinmemesi, kaza ile saçılma sonucu gıdaların bulaşması, dikkatsiz yükleme ve taşıma, yıkanmamış pestisit kaplarının kullanımı, hatalı genel bakım ve atık değerlendirme işlemleri gibi sebeplerledir (Anonymous, 2015).

Pestisitlere dolaylı maruz kalma, gıdalar üzerindeki kalıntılar ve çevrenin pestisitlerle kirlenmesi nedeniyle oluşmaktadır. Kronik zehirlenme olarak da adlandırılan bu zehirlenme biçimi bir pestisitin düşük miktarlarda defalarca alımından sonra ortaya çıkar. Kronik etkiler sinirsel, ruhsal, mutajenik bozukluklara, üreme sistemi, bağışlık sistemi hastalıklarına ve kansere neden olabilmektedir. Kronik etkilerde, zehirlenmenin saptanması oldukça güçtür. Dünya üzerindeki her insan pestisitlere az veya çok maruz kalmaktadır. Bugüne kadar pestisitlerin ne tarımda ne de vektör kontrolünde kullanılmadığı kutuplarda, Eskimolarda, yenilen deniz ürünlerindeki kalıntılara bağlı olarak, anne sütünde klorlu hidrokarbon insektisitlerinin kalıntıları tespit edilmiştir (Karakaya, 2007).

Bir kimyasalın kanser yapma riski değerlendirilirken Birleşmiş Miletler bünyesinde çalışma yapan Dünya Sağlık Örgütü (World Health Organization, WHO)'ne bağlı bir kuruluş olan Uluslararası Kanser Araştırmaları Ajansı (International Agency for Research on Cancer)'nın yapmış olduğu sınıflandırma ve değerlendirmeler dikkate alınmaktadır. Bu kuruma göre kanserojen maddeler, kanserojen olma durumlarına göre Grup 1, Grup 2A, Grup 2B, Grup 3 ve Grup 4 olmak üzere beş gruba ayrılmıştır. Grup 1'e epidemiyolojik çalışmalar sonucunda insanda kanser gelişimine neden olduğuna dair yeterli ve güçlü kanıtlar bulunan maddeler girmektedir. Bu grup içerisinde formaldehit, benzen, etilen oksit, asbest, aflatoksin, arsenik, berilyum, kadmiyum, tamoksifen, sigara vb. yer almaktadır. Grup 2A'ya ise insan çalışmalarında kanserojen olduğuna dair sınırlı kanıt, hayvan deneylerinde ise yeterli kanıt olan maddeler girmektedir ve bu maddeler muhtemelen veya büyük olasılıkla kanserojen olarak sınıflandırılmaktadır. İnsan çalışmalarında sınırlı kanıt

fakat hayvan deneylerinde yetersiz kanıt varsa, insanlar için olasılıkla kanserojen anlamında olan Grup 2B içerisinde değerlendirilmektedir. Eğer insan çalışmalarında ve hayvan deneylerinde yetersiz veya sınırlı kanıt olursa, Grup 3 yani insanlar için kanserojen olarak sınıflandırılamazlar. Grup 4 insan ve hayvan deneylerinde maddenin kanserojen olduğuna dair kanıt eksikliği olduğu zaman kullanılmakta ve insanlar için muhtemelen kanserojen değil anlamına gelmektedir. Grup 1 kanserojen maddeleri içermektedir ve bu maddeler yasaklanmıştır.

Bu sınıflandırmanın bir benzeri ülkemizin de dâhil olduğu Birleşmiş Milletler Avrupa Ekonomik Komisyonu tarafından hazırlanan Küresel Harmonize Sistem (Global Harmonisation System, GHS)'de yer alan Kimyasalların sınıflandırılması, Ambalajlanması ve Etiketlenmesi direktifine göre kanserojenik etki durumları gruplandırılmıştır. Grup 1A'da değerlendirmeler, insanlarda yapılan deneylerden elde edilen kanıtlara dayanılarak yapılırken, Grup 1B'de ise hayvan deneylerinden elde edilen kanıtlara göre yapılmaktadır. Eğer insan ve hayvan deneylerinde yetersiz ve sınırlı kanıt olursa, bu maddelerde şüpheli bulunarak Grup 2'ye alınmaktadır. Bu sınıflandırma Kanser Araştırma Kurumu ile aynı değerlendirmeyi yapmakla birlikte kategori işaretleri farklıdır. Grup 1 A ve 1B'de yer alan pestisitler ülkelerin kullanım durumu, miktarı, sıklığı, koruyucu kıyafet kullanılması gibi durumlar dikkate alınarak değerlendirilmekte ve kullanılıp kullanılmayacağına karar verilmektedir. Ülkemiz bu konuda Avrupa Birliği ile birlikte hareket etmekte olup, bu işaretleme sistemi sadece pestisitler için değil tüm kimyasal maddeler için geçerlidir (Anonymous 2008; Anonim, 2013).

Pestisitlerin zehirliliği kimyasalın grubuna, formülasyonuna, alınan miktara, insanan yaşına, cinsiyetine, vücut savunma sisteminin sağlıklı olmasına, maruz kalma süresine, vücuda giriş yollarına göre değişiklik göstermektedir. Pestisite en çok maruz kalma ağız yoluyla, deri yoluyla ya da solunum yoluyla gerçekleşmektedir. Ağız yolu ve deri yolu ile oluşan akut toksisite, maruziyetlerin önlenmesi veya uyarılması açısından LD_{50} (Lethal Doz); solunum yoluyla ortaya çıkabilecek akut etkiler ise LC_{50} (Lethal Konsantrasyon) olarak ifade edilmektedir. LD_{50} ve LC_{50} değerleri kobay hayvanları kullanılarak yapılan deneylerden elde edilir ve tek doz olarak

popülasyondaki canlılara uygulandığında %50'sini öldüren doz değeridir. Birim olarak LD_{50} mg/kg, LC_{50} ise mg/l olarak ifade edilir. Bu değerlerin rakamsal olarak küçülmesi pestisitlerin zehirliliğinin arttığını gösterir. Pestisitlerin alerjen, gözlerde ve deride tahrişe sebep olma durumları da akut toksisite olarak ifade edilir. Alerjen, gözlerde ve deride tahriş durumları deney hayvanlarında yapılan çalışmalara göre belirlenmekte olup, alerjen veya değil, tahriş edici veya değil olarak pestisitler sınıflandırılır (Ünal ve Gürkan, 2001).

Pestisitlerin bir kısmının kanserojen oldukları uzun yıllar kullanıldıktan sonra ortaya konulmuş ve bu pestisitlerin kullanımı yasaklanmıştır. Bazı pestisitlerin ise kullanılmaya başlanmadan önce hayvan deneyleri sırasında kanserojen oldukları kanıtlanmış ve piyasaya sunulmamıştır. Pestisit üretiminde çalışan işçiler üzerinde yapılan araştırmalarda pestisitlerin genel olarak kanser vakası sayısını artırdığı yönünde ortak bir görüşe varılamamıştır. Ancak çiftçiler üzerinde yapılan çalışmalarda belirli bir pestisit grubu olan böcek öldürücülere (insektisit) maruz kalan çiftçilerdeki kanser riskinin, maruz kalmayan insanlarla karşılaştırıldığında yüksek olduğu görülmüştür. Gıda tüketimi yolu ile pestisitlere dolaylı maruz kalanlar için yapılan çalışmalarda da bir uzlaşma sağlanamamıştır. Bazı çalışmalar kanser vaka sayısını veya yoğunluğunu (insidans) pestisitlerle ilgili bulurken, bazıları ilgisiz bulmuştur. Örneğin ülkemizde 1980 yılından beri yasaklı olan DDT ve DDD adlı kimyasalların kanser vakalarıyla ilişkili olduğu ortaya konulmuştur (Andersson ve ark., 2014).

Pestisitler, özellikle de insektisitler, hedef zararlının sinir sistemini hedef almaktadır. Böcekler ve insanların sinir sistemleri benzer olduğundan, böceklerin sinir sistemini hedef alan pestisitler insanları da olumsuz etkilemektedir. Standartlara uymayan koruyucu ekipmanların kullanılması, yiyecek ve içeceklerdeki pestisit kalıntıları insanlarda nörotoksik etkinin kaynağını oluşturmaktadır. Pestisit uygulamaları sırasındaki absorbe edici materyallerin pestisiti emmesi sunucu düşük hacim uygulamalarında (ultra low volüme, ULV) nörolojik bozuklukların meydana geldiği bilinmektedir. Vücuda uzun yıllar ve düşük miktarlarda alınan pestisitlerin toksik etkileri daha sonra ortaya çıkmakta ve bu etkiler çoğu zaman geri dönüşümsüz olmaktadır. Nörotoksik kimyasalların göz, solunum sistemi, kardiyovasküler sistem,

sindirim sistemi, kaslar, merkezi sinir sistemi üzerinde etkileri görülmektedir. Bu etkiler akut, kronik ve gecikmiş etkilerdir. Özellikle fumigantların (alüminyum fosfit, metil bromid vb.) kullanımında vücuttaki birçok mekanizma etkilenmektedir. Bazı fumigantlardan kaynaklanan zehirlenmelerde kalıcı sinir sistemi hasarları görüldüğüne dair vakalar mevcuttur. En yaygın kronik merkezi sinir sistemi hastalıklarından biri olan Parkinson hastalığının, kimi çalışmalarda pestisit maruziyeti ile ilgisi bulunurken, kimi çalışmalarda da herhangi bir ilgi bulunamamıştır (Keifer and Firestone, 2007).

Zirai ilaç üretiminde çalışanların sağlık durumlarının incelendiği çok sayıda araştırma bulunmaktadır. Hırvatistan'da zirai ilaç üretimi yapan bir işletmede gerçekleştirilen çalışmada, çalışanlarda akciğer fonksiyonu bozuklukları ve çalışma süreleri arasında güçlü bir bağlantıya rastlanmıştır. Lübnan'da piretroid ve karbamat aktif maddelerini içeren akışkan tarım ilaçlarının paketlemesinde çalışanlarda yapılan bir araştırmada ise çalışanların solunum fonksiyonlarında bozulma görülmüştür. ABD'nin dört eyaletinde, 1940-2005 tarihleri arasında geçmişte pentaklorofenol üretiminde çalışmış 2122 çalışan üzerinde yapılan araştırmada kronik obstrüktif akciğer hastalığına bağlı ölümlerin yüksek olduğu görülmüştür (Mamane ve ark., 2015).

Pestisitlere maruz kalan kişilerin ve özellikle çocukların kan veya idrar örneklerinde pestisitlere veya bunların metabolitlerine rastlanmaktadır. Özellikle çocuklar pestisitlerin zararlı etkilere karşı çok daha hassastır (Bouchard ve ark., 2011). İnsanların pestisitlere maruz kalmaları, gelişme geriliği ve bağışıklık sistemlerinde olumsuz etkilere neden olmaktadır (Curl ve ark., 2003). Doğum öncesi maruz kalma ise bilişsel gelişim ve davranışları etkileyebilir (EPA, 2012).

Bir genelleme yapmak gerekirse; insektisit, nematisit ve fumigantların önemli bir bölümü akut toksisitesi yüksek bileşiklerdir. Fungisitler ile herbisitler ise, kronik toksisite riskine sahiptirler. Pestisitlerin insan sağlığına olumsuz etkileri; sinir sistemi hastalıkları, doğum kusurları, kanser dahil diğer sağlık problemleri olarak sıralanabilir (Alavanja ark.,2004).

Pestisitler endokrin sistemini bozucu etkisinden dolayı üreme sistemini olumsuz etkilemektedir. Bazı pestisitlerin veya kimyasalların vücuda alındıklarında endokrin sisteme dahil olarak hormonları taklit edip, üreme sistemini bozdukları; cinsiyet bozukluklarına, cinsiyetsiz doğumlara, sperm sayılarında azalmaya, erkek organizmalarda dişilik, dişi organizmalarda erkeklik özelliklerinin artmasana sebep oldukları tespit edilmiştir (Colborn et all., 1993).

Pestisitlerin uygulanması sırasında bir kısmı buharlaşma ve sürüklenme nedeniyle hedef dışına giderken diğer kısmı bitki üzerinde ve toprak yüzeyinde kalmaktadır. Havaya karışan pestisit rüzgarla taşınabilir, yağmur, sis veya kar yağışıyla tekrar yeryüzüne dönebilir.

Bu yolla hedef olmayan diğer canlılara ulaşan pestisit, bu canlılarda kalıntı ve toksisiteye neden olabilir. Taban suyu ve diğer su kaynaklarına bulaşan pestisit kalıntıları balık ve diğer omurgasız su organizmalarının ölmesine; bu organizmalardaki pestisit kalıntısının insanların gıda zincirine girmesine ve kontamine olmuş suların içilmesiyle kronik toksisitenin oluşmasına neden olur. Ayrıca bazı pestisitler çiftlik hayvanlarının yağ, süt, et ve yumurta gibi ürünlerinde de birikebilme özelliğine sahiptir. Pestisitlerin birikimi sonucu, canlının yaşama kabiliyeti ve çoğalma potansiyeli azalabilir. Bal arıları ile faydalı böcekler (parazitoid ve predatörler) doğrudan pestisit uygulamalarından etkilenmektedirler. Kuşlar ve yaban hayvanları, ilaçlı yemleri yiyerek ya da çevreye uygulanmış pestisitlerle doğrudan temas ederek etkilenebilmektedir. Bu durum bazı hayvan türlerinin neslinin yok olmasına, bazılarının ise insanlar için faydalı olan faaliyetlerinin engellenmesine en önemlisi de doğal dengenin bozulmasına neden olmaktadır (Burçak ark.,2015).

2.2.4. Pestisit kalıntısı

Kimyasal mücadelede kullanılan pestisitler üretim amacı gereği yüksek toksisiteye sahip kimyasallardır ve hatalı kullanım sonucu insanlar için kuvvetli zehirlerdir. Pestisit kalıntısı; pestisit kullanımı sonucu tarımsal ürünlerde ve gıdalarda ürün üzerinde veya içinde belirlenen pestisit miktarıdır. Pestisit kalıntısı pestisitin türevlerini, yani dönüşüm ürünlerini, metabolitlerini, reaksiyon ürünlerini ve

toksikolojik öneme sahip olduğu kabul edilen diğer öğeleri kapsar. Pestisitin tanımı yapılırken tüm bu bileşenlere de dikkat edilir. Bu şekilde olası risklerin tamamı aynı anda değerlendirilmektedir (Aksu ve Yiğit, 2018).

Pestisitler uygun dozda kullanılmadığında, gerekmediği halde birden fazla ilaçlama yapıldığında ve birden fazla tarım ilacı karıştırıldığında, son ilaçlama ile hasat arası geçmesi gereken süreye uyulmadığında kalıntı bırakırlar. Tüm bu risklerin yanı sıra, doğru kullanıldıklarında bile üründeki kalıntıları sorun yaratabilmektedir. Bitkisel ürünlerde pestisit kalıntı miktarı; bitki çeşidi, uygulama dozu ve sayısı, pestisitin kimyasal yapısı, özellikleri iklim ve çevre koşulları ve tüketime kadar geçen süreçte uygulanan işlemler gibi birçok faktöre bağlı olarak değişiklik göstermektedir. Bu kalıntılar, tarım ürünü dış pazarını ve iç tüketimi de olumsuz etkilemektedir. Bilimin, üründeki kalıntı miktarlarını minimuma indirecek başarılı bir yöntem bulamamış olması, pestisitler açısından gıda güvenliğinin sağlanmasında izleme, risk yönetimi ve değerlendirilmesi gibi araçları önemli hale getirmiştir. Ayrıca pestisitlerin tarımda kullanılması sadece bitkisel ürünlerde değil, aynı zamanda hayvansal ürünlerde de kontamine olmuş su ve yemlerden veya hayvansal üretim alanlarında kullanılmalarından dolayı hayvansal ürünlerde de pestisit kalıntısına neden olmaktadır (Uygun ve Köksal, 2010).

Bazı ülkelerde insanların pestisite maruz kalmasında kümes hayvanları ve yumurtalar ana kaynak olarak görülmektedir. Otla beslenen diğer hayvanlarda olduğu gibi ineklerde de pestisit bulaşmış ot veya yem aracılığıyla pestisite maruz kalınabilir ve bu pestisitler sütü de içeren vücudun değişik bölümlerinde birikebilir. Sütün pestisitle bulaşık olması oldukça önemlidir, çünkü süt insan sağlığı için ana besin öğelerinden biridir ve yaşamın ilk yıllarında çok miktarda tüketilmektedir. Bu sebeple, küçük yaştaki çocuklar pestisite daha fazla maruz kalabilmekte ve yapıları gereği sağlık yönünden daha çok risk altında olabilmektedir. Tarımsal alanlarda pestisit kullanımı ve bunların çeşitli yollarla akarsu ve denizlere taşınması pestisitlerin denizlerdeki besin zincirine girmesine, balıklar ve kabuklu deniz hayvanlarının pestisiti bünyelerinde biriktirmelerine neden olmaktadır (Aksu ve Yiğit, 2018).

Pestisitlerin kalıntı durumlarını ortaya koyabilmek için kalıntı analizlerinin yapılarak, kalıntı miktarlarının tespit edilmesi gerekir. Kalıntı analiz metotları, geçerliliği uluslararası kabul görmüş metotlardır. Çiğ ve işlenmiş olarak tüketilen ürünlerdeki kalıntı miktarı mg/kg (kilogram üründeki miligram pestisit miktarı) şeklinde ifade edilir. Bu ifade genel olarak milyonda bir kısım (ppm) bazen de milyarda bir kısım (ppb) şeklinde de ifade edilebilir. Ruhsatlı pestisitlerin önerildiği üründe kullanımı sonucu gıdalarda, tarımsal ürünlerde veya hayvansal yemlerde yasal olarak bulunmasına izin verilen en yüksek pestisit kalıntı miktarı maksimum kalıntı limiti (MRL, tolerans) olarak tanımlanmakta olup MRL değerleri, ticarete konu olan ürünlerde yapılacak analiz ve kontrollerle pestisitin uygun kullanılıp kullanılmadığının göstergesidir. MRL değerleri toksikolojik bir kriter olmamakla birlikte, pestisitin toksikolojik bilgileri, kullanıldığı tarımsal ürünler ve bu ürünlerin tüketim miktarları, kalıntı izleme çalışmaları gibi veriler göz önünde bulundurularak belirlenir (Burçak ve ark., 2015).

MRL değerleri belirlenirken pestisitin toksikolojik bilgileri, kullanıldığı tarımsal ürünler ve bu ürünlerin tüketim miktarları, kalıntı izleme çalışmaları sonuçları gibi verilerin tamamı göz önünde bulundurulur. Dünya Sağlık Örgütü (World Health Organization, WHO) ve Birleşmiş Milletler Gıda ve Tarım Organizasyonu (Food and Agriculture Organization, FAO)'nun bünyesinde bulunan Kodeks Alimentarius Komisyonu (Codex Alimentarius Commission, CAC), ABD Çevre Koruma Ajansı (Environmental Protection Agency, EPA), AB Komisyonu gibi kurumlar tarafından limitler belirlenmekte ve yönetmelikler düzenlenmektedir. Ülkemizde de pestisit kalıntı limitleri Avrupa Birliği'ndeki limitler gözetilecek şekilde Gıda Tarım ve Hayvancılık Bakanlığı Gıda ve Kontrol Genel Müdürlüğü tarafından Türk Gıda Kodeksi (TGK) altında "Pestisitlerin Maksimum Kalıntı Limitleri (MRL) Yönetmeliği" olarak Resmî Gazetede yayınlanmaktadır. Uluslararası çalışmalar, Avrupa Birliği'nde risk değerlendirmeleri ve ülkemizdeki yeni ruhsatlar ve risk çalışmaları sonucunda elde edilen veriler ışığında ihtiyaca göre tüketici sağlığı gözetilerek güncellenmektedir.

Pestisitlerin özellikle bitkisel gıda örneklerinden ekstraksiyonunda Anastassiades ve arkadaşlarının 2003 yılında geliştirmiş olduğu Hızlı, Kolay, Ucuz,

Etkili, Sağlam, Güvenli (Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged, Safe, QuEChERS) yöntemi bu zamana kadar kullanılan analiz yöntemlerine kıyasla adeta çığır açmıştır. Orijinal QuEChERS metodu, çözücü (asetonitril) yardımıyla ekstraksiyon, bunu takiben sodyum klorür ve magnezyum sülfat gibi tuzlarla suyun uzaklaştırılması ve çeşitli adsorbanlar (primer/sekonder aminler, C18 vb.) ile temizleme aşamalarından oluşmaktadır. Kullanılan tuzlar yardımıyla oluşan organik çözücü- su faz ayrımı ile suda çözünenler (metamidofos gibi) dâhil olmak üzere birçok pestisitin ekstraksiyonu başarıyla sağlanmaktadır. QuEChERS metodunun en önemli avantajları çok farklı polaritedeki pestisitlerin yüksek geri kazanımlarına olanak sağlaması, yüksek verimli olması, daha az çaba, zaman ve organik çözücü kullanımı nedeniyle son derece basit ve ucuz bir yöntem olması ve tesadüfi veya sistematik hataların en aza indirilebilmesidir.

İlk geliştirilen metodun alkali ortama duyarlı pestisitlerde (kaptan, klorotalonil, folpet vb. fungisitler) stabilite problemine yol açması gibi problemleri formikasit eklenmesi, asetat ve sitrat tamponların kullanılması ile giderilmiş ve örnek hazırlama yönteminin standardize edildiği iki önemli geçerli versiyonu, AOAC Resmi Metot 2007.01 ve EN Metot 15662 yayınlanmıştır. QuEChERS yöntemi bugün için özellikle bitkisel gıda örneklerinde hem araştırma hem de kontrol laboratuvarları tarafından pestisitlerin analizi amacıyla en fazla kullanılan örnek hazırlama metodudur ve bilimsel yayınların %98'inde bu yöntemin kullanıldığı bildirilmektedir. Bunun yanında bal, polen gibi kompleks matrikslerde de kullanıma dair makaleler yayınlanmıştır. Önümüzdeki yıllarda da tespit spektrumunu geliştirmeye yönelik küçük değişiklikler yapılmak suretiyle çok tercih edilecek metot olacağı öngörülmektedir. QuEChERS metodunda tek tip çözgen ile hem polar hem de apolar karakterli pestisitlerin ekstraksiyonu gerçekleştirilmekte, aynı zamanda ilave bir konsantre etme işlemine ihtiyaç duyulmadan, hem GC/MS hem de LC/MS-MS ile analiz yapılabilmektedir. (Yavuz ve Aksoy, 2016).

Gıda işleme yöntemlerinin pestisit kalıntılarına etkileri üzerine elde edilen veriler, tüketicinin maruz kalacağı gerçek kalıntı düzeyini verdiğinden pek çok araştırıcı tarafından incelenmektedir. Depolama, haşlama, yıkama, kabuk soyma gibi proseslerin bazıları pestisit kalıntılarında azalmaya neden olurken kurutma, meyve

suyu ve yağ üretimi gibi işlemlerde bazı ürünlerde pestisit kalıntılarında artış olmaktadır.

Fizikokimyasal özelliklerine göre suda çözünürlüğü yüksek olan pestisitler, genellikle polar yapıya sahip olup, suda yıkama ile kolaylıkla uzaklaştırılırlar. Pestisitlerin polaritesi oktanol\su partisyon katsayısının (KOW) yardımıyla belirlenir. Katsayı ile fazların oranı ortaya konur. Bu fazlardan oktanol polar olmayan (apolar); su ise polar fazı ifade eder. Bu nedenle apolar pestisitler yıkama ile kolay kolay uzaklaştırılamazlar. KOW değeri, pestisitlerin polaritesiyle birlikte pestisitin yağ dokuda birikimi hakkında bilgi verir. Yüksek KOW değerine sahip ve yarılanma ömrü uzun pestisitler, hayvanların da yağ dokularında birikim yaparak gıda zincirine dâhil olurlar ve besin zinciri ile biyoakümülasyonları insan sağlığına daha riskli olur (Ötleş ve Evcil, 2008).

2.2.5. İşlenmiş ürünlerdeki pestisit kalıntıları ile ilgili yapılan çalışmalar

Holland ve ark. (1994), Bitkisel ürünlerde yıkama, kabuk soyma, rendeleme, meyve sıkma, karıştırma, pişirme, haşlama, öğütme ve yağ eldesi gibi işlemlerin pestisit kalıntılarına olan etkilerini araştırmışlardır. Yıkamanın pestisit kalıntılarını azaltmada etkili bir yöntem olmakla birlikte kalıntının ürünün neresinde bulunduğunun önemli olduğunu, pestisit kalıntısı ürünün yüzeyinde ise yıkamak suretiyle uzaklaştırılabileceğini, sistemik etkili bir pestisit kalıntısı ise yani ürünün dokularında bulunuyorsa yıkama suyunun etkili olmadığını tespit etmişlerdir. Ayrıca yıkama suyunun sıcaklığının ve yıkama şeklinin pestisit kalıntılarının uzaklaştırılmasını etkilediğini, pestisit kalıntılarının giderilmesinde sıcak suyla yıkamanın ve haşlayıp kabuğunu soymanın, soğuk suyla yıkamaktan daha etkili olduğunu söylemişlerdir. Yine kaynayan ıspanaktaki malathion'un %100'ü, pirinçtekinin %92'si, kaynayan domatesteki carbaryl'in %62'sinin kaybolduğu tespit edilmiştir. Fırınlanan patateslerdeki thiabendazole kalıntısında azalma olmamış, ürün içerisindeki suyun buharlaşması sonucunda yüksek ısıdan fazla etkilenmeyen bazı sentetik pyretroid grubu pestisitlerinin konsantrasyonu artmıştır. Bununla birlikte bazı özel durumlarda daha toksik yan ürünler veya metabolitler oluşmaktadır. Örneğin

fungisit etken maddesi olan etilenebis distiokarbamat, işleme sonrasında etilentiyoüreye dönüşmüştür.

Kuter (1994), "Sütlerde bazı organik fosforlu pestisitlerin ve bunların süt mamüllerine geçiş oranlarının belirlenmesi üzerine bir araştırma" konulu çalışmasında, Ege Bölgesindeki Bağarası, Germencik, Nazilli, Ödemiş'teki Süt Toplama Merkezlerinden ayda iki kez alınan sütler ve bu sütlerden imal edilen yoğurt ve peynir örnekleri; zirai ilaçlamada kullanılan pestisit etken maddeleri olan malathion, parathion-methyl, diazinon, dichlorvos, chlorpryphos-ethyl, pyrimiphos-methyl, fenthion ve fenithrothion, GC/FPD ve GC/MS cihazları kullanılarak analize alınmışlardır. 11 farklı analize alınan 96 adet süt örneğinin; 7 tanesinde dichlorvos (%8,3), 23 tanesinde diazinon (%23,9), 18 tanesinde chlorpyriphos (%18,75), 11 tanesinde pirimyphos-methyl (%11,4), 5 tanesinde fenithrothion (%5,2), 13 tanesinde fenthion (%13,5) saptanmıştır.

Çalışmada bulaşma kaynağı olarak, hayvan yemleri, yakın çevrelerin ilaçlanmalarında gerekli hassasiyetin gösterilmemesi, iç ve dış parazitlere karşı kullanılan insektisitler gösterilmiştir.

Cabras ve ark. (1995), üzümlerden şarap yapımıyla pestisit kalıntılarının değişimi araştırılmıştır. Yapılan çalışma sonucunda chlorpyriphos-methyl, parathion-methyl ve quinalphos %80 oranında, methidathion orta derecede azalmış ve fenthionda ise hiç azalma gözlenmemiştir.

Cabras ve ark. (1998a), bitertanol, diazinon, iprodione, phosalone ve procymidone aktif maddelerini kullanarak deneme bahçesinde ilaçlanan kayısıları, güneşte ve fırında kurutarak pestisit kalıntılarındaki değişimleri incelemişlerdir. Uygulamalardan sonra diazinon'un bir hafta sonra tamamen bozulup yok olduğunu, diğer pestisitlerin ise hasat öncesi MRL değerlerinin %50 altında kalıntı bulundurduğunu saptamışlardır. Güneşte veya fırında kurutmanın üründeki kalıntı miktarını konsantrasyon sebebiyle 4-6 katına çıkardığını, bununla beraber, pestisit kalıntıları miktarının kuru ürünlerde yaş ürünlere göre daha düşük olduğunu ayrıca güneşte kurutulan ürünlerde kalıntı miktarlarının daha az olduğunu tespit etmişlerdir.

Cabras ve ark. (1998b), erik meyvesinde yıkama işlemi ile pestisit kalıntılarındaki değişmeyi incelemişlerdir. Yıkama işleminde iki farklı süre (5 ve 25 dakika) denenmiştir. Yıkama ile iprodione ve phosolane kalıntıları önemli ölçüde (yaklaşık %55) azalırken, bitertanol ve procymidone kalıntılarında değişiklik olmamıştır. Uzun süreli yıkama işlemi ilgili pestisit kalıntı seviyelerini pek etkilememiştir.

Aysal ve ark. (1999), domatesten domates suyu, salça ve ketçap üretimi sırasında pestisit kalıntı durumunu araştırmışlardır. Domatesin ürünlere işlenmesi esnasında kalıntıların giderilmesindeki en önemli basamak, mayşenin değişik gözenek çapına sahip eleklerden geçirilmesi, yani palperleme aşaması olmuştur. Kalıntıdaki azalma oranı domatesten uzaklaştırılan posa ile orantılıdır ve en fazla etki domates pulpunun ağzı açık bir kapta kaynatılmasından dolayı ketçap üretiminde saptanmıştır. Toplam kalıntıdaki azalma %21-39 arasında değişmiştir. Clorpyriphos kalıntısı meyve suyunda 0,97 kat, domates salçasında 3,56 kat artmıştır.

Soliman, (2001), patatesin kabuk yüzeyinde bulunan pestisit ve kirliliklerin kabuk soyma işlemi ile uzaklaştırılabildiğini tespit etmiştir. Yıkamadan sonra kabuğu soyulan patateslerdeki organoklorlu ve organofosforlu pestisit kalıntıları %70-75 oranında azalmıştır.

Lee (2001), kırmızıbibere uygulanan klorpirifos ve fenitrothion kalıntılarının yıkama ve kurutma işlemleri sonrasındaki kalıntı durumunu incelemiştir. Yapay olarak kontamine olmuş kırmızıbiber meyvelerinde hasattan sonraki chlorpyrifos ve fanitrothion oranı, 5 dakika suda çalkalandıktan veya biberleri kuruttuktan sonra yaklaşık %30-40 oranında azalmıştır.

Teixeira ve ark. (2004), üzüm meyvesine uygulanan pestisitlerin suda bekletme ile pestisit miktarındaki değişimini araştırmışlardır. Üzüm örnekleri karanlık bir ortamda, içinde su bulunan beherde, 10 dakika bekletilerek yıkama işlemine tabi tutulmuştur. Yıkama ile çalışılan pestisitlerden metalaxyl %13,4, pyridaben %18,7, vinclozolin %29, cymoxanil %33,3, folpet %43,2, oxadixyl %46,9, pyrimethanil %54,8, fenhexamid %64,5 ve procymidone %69,7 oranında giderilebilmiştir.

Chavarri ve ark. (2005), işlemenin pestisit kalıntılarına etkisini incelemek amacıyla domates, biber, ıspanak, kuşkonmaz ve şeftali örneklerini üç insektisit (acephate, chlorpyrifos ve cypermethrin) ve dört fungusit (mancozeb, maneb, propineb, thiram) ile muamele etmişlerdir. Sonuçlar şeftali örneğindeki acephate ve thiram hariç, yıkamayı takiben yapılan haşlama işlemiyle tüm ürünlerdeki pestisit kalıntılarının %50'den fazla azaldığını göstermiştir. Domates ve ıspanakladaki fungisit kullanımından gelen ethylenebisdithiocarbamate ($EBDC_S$) kalıntıları yıkamayı takiben haşlama işlemi ile (domateslerde 98^0C'de 15 dakika, ıspanaklarda 98^0C'de 4 dakika) tamamıyla uzaklaştırılmıştır. Konserve yapım aşamalarının tümü ele alındığında domates, kuşkonmaz ve ıspanak örneklerindeki pestisit kalıntıları%90-100 azalmıştır.

Biber örneklerinde chlorpyrifos kalıntılarının %39'u uzaklaştırılmış, konservelerin üç ay muhafazasından sonra kalıntı miktarı tespit limitinin altına düşmüştür. Şeftali örneklerinde yapılan işlemler sonrasında acephate kalıntılarının azalmadığı, konservelerinin 2 yıl depolanmasından sonra bile örneklerde başlangıçtaki kalıntının %11'inin kaldığı tespit edilmiştir. Şeftali örneklerindeki thiram kalıntıları kimyasal soyma (90^0C'de 1 dak. %3 NaOH) işlemi ile %29, yıkama ve çekirdek çıkarma işlemi ile %41, pişirme (100^0C'de 15 dak.) ile %55 azalmış ve 12 ay depolamadan sonra tespit limitinin altına düşmüştür. Isıl işlem uygulandığı halde ürüne geçen tüm bu kalıntılar ancak yeterli saklama süresi sonunda tümüyle giderilebilmiştir.

Ruiz-Mêndez ve ark. (2005), zeytinden yağ eldesindeki farklı işlem basamaklarının pestisit kalıntılarına etkisini incelemişlerdir. Zeytin örnekleri endosulfane (α-endosulfane, β-endosulfane ve endosulfane sulfate), cymazine, oxyfluorfen ve diflufenican ile muamele edilmiş ve fiziksel rafinasyon (ağartma ve deodarizasyon) işlemine tabi tutulmuştur. Ağartma işleminde kullanılan topraklar, yanlızca cymazine'nin giderilmesinde etkili olmuştur. Deodarizasyon işleminin 240^0C'de ve farklı sürelerde diğer pestisitler (diflufenican, oxyfluoren ve α-endosulfane için 1 saat, β-endosulfane için 2 saat ve endosulfane sulfate için 3 saat uygulama) giderilebilmiştir.

Özbey ve Uygun (2006), nane bitkisinde organofosfatlı bazı pestisitlerin kalıntıları için doğal kurutma işleminin (20±2 ^{0}C) etkisini araştırmışlar ve kurutma işlemi için konsantrasyon faktörünü 8 olarak hesaplamışlardır. Bu durumda kurutma işlemi sonrasında tespit edilen kalıntı değeri, konsantrasyon faktörüne (sekize) bölünerek taze ürünün yasal kalıntı limitine göre değerlendirilir.

Ghani ve ark. (2010), tatlı kırmızıbiber ve çeri domateste yıkamanın pestisit kalıntısına olan etkisini araştırmışlardır. Kırmızıbiber ve çeri domatesleri hasat sonrası 3 dakika boyunca myclobutanil (kontak etkili), fenhexamid (kontak etkili), boscalid (yarı sistemik etkili) pestisitlere daldırarak kontamine etmişler, sonra 22 ^{o}C sıcaklık ve 3 dakika süre ile 5 farklı özellikteki suda (çeşme suyu, %5 sodyum karbonatlı su, %5 asetik asitli su, %5 sodyum hipokloritli su, %5 gliserollü su) yıkayarak bu çözeltilerin kalıntı uzaklaştırmadaki etkinliklerine bakmışlardır.

Domateste çeşme suyu ile yıkamanın; myclobutanil %36, fenhexamid %53, boscalid için %65 oranında azalma sağladığını bulmuşlardır. Tatlı kırmızıbiberde çeşme suyu ile yıkamanın myclobutanil'i %30 azalttığını, Fenhexamid için %53 lük azaltma oranıyla en etkili çözeltinin %5'lik asetik asit çözeltisi olduğunu boscalid için %52 azaltma oranı ile en etkili yıkama çözeltisinin ise %5 sodyum karbonat olduğunu belirtmişlerdir.

Dordevic ve ark. (2013), depolamanın buğday örneklerindeki bifentrin kalıntılarına etkisini belirlemek amacıyla yaptıkları çalışmada, 0.5 ve 2.5 mg\kg dozunda (MRL ve 5xMRL) bifenthrin ile zenginleştirilmiş örnekler 23^{0}C'de 24, 48 ve 72 saat aralıklarla analize alınmıştır. Bu sıcaklıkta depolamada bifenthrin kalıntılarında azalma olmadığını bildirmişlerdir.

Chowdhury ve ark. (2014), pestisit kalıntılarına radyasyonun etkisini incelemişlerdir. Bunun için hasat öncesi kırmızıbiber, salatalık ve domatese bitki koruma ürünleri uygulamışlardır. Kırmızıbiberde diazinon (sistemik etkili), salatalıkta chlorpyrifos (kontak etkili) ve domateste phosphamidon (sistemik etkili) pestisitleri üzerine 0.5 ve 1.0 kGy dozlarındaki gama ışınları, ön işlemlerden geçirilmiş ve polietilen poşetlerde yer alan örneklere uygulanmıştır. Örneklerde bulunan

chlorpyrifos, diazinon ve phosphamidon pestisitlerinin 0.5 kGy radyasyon dozunda azalma yüzdeleri sırası ile %35-43, %40-48, ve %30-45 olarak bulunmuştur. Radyasyon dozu iki katına çıkarıldığı zaman azalma yüzdeleri sırası ile %80-91, %85- 90 ve %90-95 olarak tespit edilmiş ve en uygun dozun 1 kGy olduğu sonucuna varmışlardır.

Öğüt ve ark. (2014), çalışmada yıkanmadan ve yıkandıktan sonra dondurulan kirazlardaki pestisit kalıntı miktarlarının zamanla değişiminin belirlenmesi amaçlanmıştır. Bu amaçla Isparta'nın Senirkent ilçesinden toplanan kirazlar yıkanmış ve yıkanmamış olmak üzere ikiye ayrılmıştır. Örnekler -20 °C'de altı ay boyunca depolanmıştır. Pestisit kalıntı analizleri, GC cihazı kullanılarak yapılmıştır. İlk pestisit kalıntı analizi kiraz numunelerinin toplandığı gün yapılmıştır. Analizler depolama süresinde (6 ay boyunca) ayda bir kez tekrarlanmıştır. Böylece dondurularak saklanan, yıkanmış ve yıkanmamış kirazlardaki pestisit kalıntı miktarlarındaki değişim belirlenmiştir.

Analiz sonuçlarına göre; yıkanmış ve dondurularak saklanan kiraz örneklerindeki pestisit kalıntı miktarlarında azalma kaydedilmiştir. Pestisit kalıntı miktarlarındaki azalmanın periyodik olduğu belirlenememiştir (ilk gün 0,6 mg/kg, 6. ay sonunda 0,2 mg/kg). Yıkanmayarak dondurulan kiraz örneklerindeki pestisit kalıntı miktarlarındaki azalmanın da dondurma süresi uzadıkça periyodik bir şekilde azaldığı belirlenmiştir (ilk gün 1,1 mg/kg, 6.ay sonunda 0,1 mg/kg).

Şarkaya (2015), domates ve biberde ardışık pestisit uygulamasının bekleme süresini nasıl etkilediği ve bu sonuçların modellenmesi ile benzer yapıdaki ilaçların davranışları tahmin edilmeye çalışılmıştır. Pestisit uygulamaları 10 gün ara ile ikişer defa yapılmış, domateste acetamiprid, chlorantraniliprole, deltamethrin, lambda-cyhalothrin aktif maddeli pestisitler, biberde acetamiprid, indoxacarb, deltamethrin, lambda-cyhalothrin ve spinosad aktif maddeli pestisitler önerilen dozda kullanılmıştır. Pestisit kalıntı analizleri GC-MS ve LC-MS/MS cihazlarında yapılmıştır. Analiz sonucunda elde edilen veriler yardımıyla "Dinamik Bitki Alınım Modeli" kullanılmış ve değerler karşılaştırılmıştır. Tavsiye edilen dozlarda ardışık iki uygulama sonucunda biber ve domatesde kullanılan pesitisitler için biberde kullanılan lambda cyhalothrin

haricinde bozunma sürecinde artışın olduğu gözlemlenmiştir. Biberde yapılan modellerin bulunan değerlerle %90 üzerinde uyum sağlandığı fakat domateste ise modele uyumun daha az olduğu tespit edilmiştir.

Duru ve Örnek (2016), İzmir İlinde yetiştirilen domates ve biberde kullanılan bazı pestisitlerin işlemeyle kalıntı seyrinin belirlenmesine yönelik olarak yaptıkları çalışmada hasat süresi, yıkama, kurutma ve depolama gibi faktörlerin kalıntıya etkisini araştırmışlardır. Domateste chlorpyriphos, chlorothalonil ve lambda- cyhalothrin, biberde acetamiprid ve chlorpyriphos aktif maddeli pestisitler ile denetimli denemeler kurulmuş ve deneme alanlarından alınan ürünlerde kalıntı analizleri yapılarak işleme faktörü tespiti yapılmıştır. Seçilen aktif maddeler domates ve biberde yıkamanın etkisiyle üründen uzaklaşırken buzdolabında saklama süresince degradasyonuna devam ederek azaldığı görülmüştür. Biberde kurutma işlemi ile chlorpyriphos ve acetamiprid aktif maddeleri %10 ve %20 oranında arttığı görülmüştür. Domateste kurutma işlemi ile chlorpyriphos aktif maddesinin %50 arttığını, chlorothalonil aktif maddesinin %50 ve lambda-cyhalothrin aktif maddesinin %30 oranında azaldığı görülmüştür.

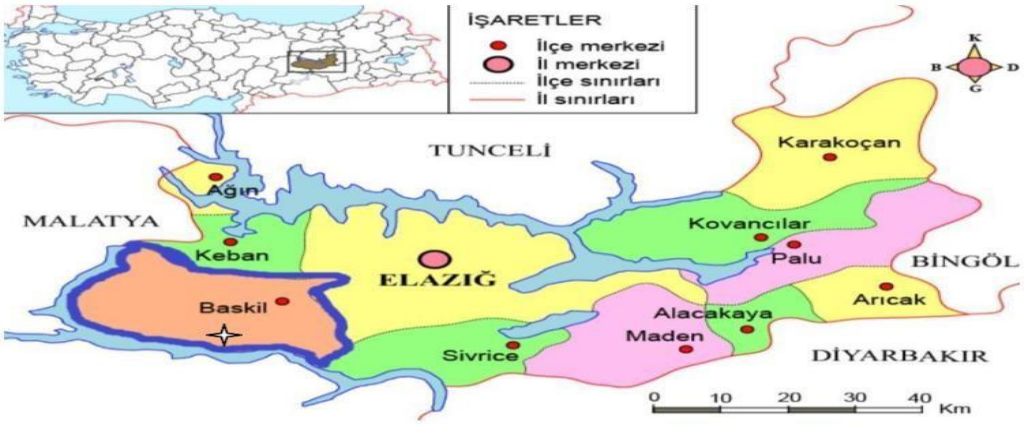
Yapılacak olan bu çalışma ile kayısıya uygulanan zirai mücadele ilaçlarının meyvenin güneşte ve kükürtlenerek kurutulması işlemleri sonrasındaki kalıntı durumundaki değişimi tespit edilecektir. Böylelikle yaş meyvenin işlenmesi sonucunda işleme prosesine bağlı olarak pestisit kalıntısının akıbeti ortaya konmuş olacak, her aktif ve proses için işleme faktörleri hesaplanacaktır. İşleme faktörleri MRL değerlerinin işlenmiş ürünler için hesaplanmasında kullanılabilir. Ayrıca farklı bir üründe ve farklı etken maddelerle mevcut literatüre katkı sağlanması hedeflenmektedir. Son yıllarda sağlıklı ve güvenilir gıda tüketimi üzerine yoğun bir ilgi bulunmaktadır. Yapılan bu çalışma ile tarladan sofraya gelene kadarki süreçte kayısı meyvesindeki kalıntının durumu ortaya konarak toplumun bu noktada doğru verilerle bilgilendirilmesi de hedef çıktılarımızdan biridir.

3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1. Materyal

3.1.1. Çalışmada kullanılan örnekler

Bu çalışmanın arazi denemesi 2016 yılında Elâzığ İli Baskil İlçesi Kuşsarayı Köyü üretici bahçesinde iki dönümlük arazi üzerinde kurulmuştur (Şekil 3.1). Denemede kullanılan kayısı çeşidi Hacıhaliloğlu olup, ortalama olarak 20-25 yaşındaki kayısı ağaçlarıdır. 4 ağaç 1 parsel olacak şekilde her bir aktif için 3 tekerrürlü olarak parseller ayrılmış, her bir aktif için ağaçlar, farklı renkteki rafya şeritlerle işaretlenmiştir. Meyvelerin büyüme ve gelişmesi takip edilmiş, Zirai mücadele ilaçlaması Kayısı Entegre Mücadele Teknik Talimatında belirtildiği şekilde tarafımızdan yapılmıştır (Anonim, 2017). Ayrıca 3 parsel kontrol amacıyla ilaçlanmamıştır. Yaş kayısı örnekleri bütün uygulama alanının kalıntı durumunu temsil edecek şekilde Tarım Bakanlığı Bitki veya bitkisel ürünlerde bitki koruma ürünlerinin kalıntı denemelerinin yapılması ile ilgili standart deneme metodu Ek1'deki sistematik örnekleme metoduna ve çizelge 14'de belirtilen son ilaçlama ile hasat arası süredeki günler göz önüne alınarak tarafımızdan toplanmıştır (Anonim, 2011).



Şekil 3.1. Elâzığ Baskil Kuşsarayı ✧) köyü haritası

3.1.2. Çalışmada kullanılan kimyasallar ve malzemeler

Çalışmada tebuconazole, pirimicarb ve malathion etken maddelerini içeren bitki koruma ürünleri çiftçilerin ulaşabildiği bayilerden temin edilmiştir. Çalışmada ayrıca; toluen (%99.0 saflıkta), asetonitril (%99.9 saflıkta), sodyum klorür (NaCl), magnezyum sülfat heptahidrat ($MgSO_4 \times 7H_2O$) ve PSA (Primary Secondary Amine, 40 µm, analitik saflıkta) kimyasalları kullanılmıştır. Ayrıca çeşitli hacimlerde mikropipet, hamilton enjektör, 50 mL'lik santrifüj tüpü, 1.5 mL'lik mikrosantrifüj tüpü ve diğer temel cam malzeme ve ekipmanlar analizlerin çeşitli basamaklarında kullanılmıştır.

3.1.3. Çalışmada kullanılan aletler ve cihazlar

Sırt Pulverizatörü: Benzinli, yüksek basınçlı, 25 L hacimli, meyve ağaçları ve diğer alçak bitki ilaçlamalarında kullanılan motorlu sırt pülverizatörü kullanılmıştır. Pulverizatöre ait özellikler Çizelge 3.1'de verilmiştir.

Çizelge 3.1. Denemede kullanılan pulverizatörün özellikleri

Pulverizatörün Marka ve Modeli	**Palmera OS-768 Yüksek Basınçlı Motorlu İlaçlama Makinası**
Güç	1,9 hp – 1,5 kW
Silindir Hacmi	25,6 cm³
Sıvı Atış Debisi	8 -10 lt/dak
Maksimum Basınç	25 bar
Sıvı Atış Mesafesi Minimum	1 m
Sıvı Atış Mesafesi Maksimum	12 m
İlaç Kapasitesi	25 lt
Yakıt Depo Kapasitesi	0,6 lt
Ağırlık	9 kg

Terazi: Tartım işlemlerinde, 0.0001g hassasiyetli ve 0.01g hassasiyetli teraziler kullanılmıştır.

Homojenizatör: Numunelerin parçalanması ve homojenizasyonunda 5 litre hacimli paslanmaz çelik parçalayıcı kullanılmıştır.

Vorteks: Örneklerin ekstraksiyonu sırasında karıştırmayı kolaylaştırmak amacıyla kullanılmıştır.

Yüksek Devirli Santrifüj: Hem ekstraksiyon aşamasında hem de temizleme işleminden sonra, faz ayrımını sağlamak amacıyla 50 ml'lik ve 10 ml'lik santrifüj tüpleri için santrifüj kullanılmıştır.

LC-MS/MS: Binary likit kromatografi ile desteklenmiş triple quadrupole LC-MS/MS sistem kullanılmıştır. Özellikleri ve çalışma şartları Çizelge 3.2'de verilmiştir.

GC-MS/MS : Gaz kromatografisi ve kütle dedektörü kullanılmıştır. Özellikleri ve çalışma şartları Çizelge 3.3'de verilmiştir.

3.1.4. Cihazların çalışma koşulları

3.1.4.1. LC-MS/MS şartları

Çizelge 3.2. LC-MS/MS çalışma koşulları

LC	Agilent 1200/Binary	
MS/MS	Agilent 6460	
Mobil Faz	5 mM Amonyum Format &Su + Asetonitril	
Mobil Faz Akış	0,6 ml/dk	
Kolon Eclipse	XDB-C18; 3,5µm; 4,6*150mm	
Gradyen Zaman	(dk)	%B
	0	15
	5	15
	20	90
	30	100
Enjeksiyon Hacmi	3 µl	
MS Gaz Sıcaklığı	400°C	
MS Gaz Akışı	12.0 l/dk	
Nebulizer Basıncı	45 psi	



Şekil 3.2. Analizlerde kullanılan Agilent 1200/Binary 6460 LC-MS/MS cihazı (soldaki) ve Schimadzu AOC-5000 Plus markalı GC-MS/MS Cihazı

3.1.4.2. GC-MS/MS şartları

Uzunluğu 15 metre, kalınlığı 0.25 mikro metre, çapı 0.25 mm olan, %95 metil %5 fenil polysiloxane özelliğindeki kapiler kolonu kullanılarak analizler yapılmıştır.

Çizelge 3.3. GC-MS/MS çalışma koşulları

Enjeksiyon Portu	OPTIC-4	
Enjeksiyon Sıcaklık Portu	INJ1	
Sütun Fırın Sıcaklığı	90°C	
Enjeksiyon Sıcaklığı	250°C	
Enjeksiyon Modu	MRM	
Taşıyıcı Gaz	He	
Akış Kontrol Modu	Basınç	
Prim. Basıncı	500-900	
Basınç	62,7 kPa	
Toplam Akış	50.0 mL/dk	
Lineer Hız	71.3 cm/sn	
Tasviye Akışı	5 mL/dk	
Bölünme Oranı	(-1)	
İyon Kaynak Sıcaklığı	200°C	
Arayüz Sıcaklığı	280°C	
Çözücünün Kesilme Süresi	2.35 dk	
Mikro Tarama Genişliği	0 dk	
Dedektör Voltajı	0,3 kV	
Eşik Değer	150	
Oran	**Son Sıcaklık(°C)**	**Tutma Süresi (dk)**
-	90	0.20
50	150	0.00
10	200	0.00
15	300	3.00

3.1.5. Örneklerde aranan aktifler ve özellikleri

Bitki koruma ürünlerinin seçiminde Tarım ve Orman Bakanlığı Tarımsal Araştırmalar ve Politikalar Genel Müdürlüğü Bitki Sağlığı Araştırmaları Daire Başkanlığınca hazırlanan Kayısı Entegre Mücadele Teknik Talimatı'nda, kayısı ağaçlarında en büyük problem olarak görülen, ana zararlı ve hastalık olarak bildirilen Şeftali Güvesi (*Anarsia lineatella*) ve Çiçek Monilyası (*Monilinia laxa*) ile yine zararlılar listesinde olan Erik unlu yaprakbiti (*Hyalopterus pruni*)'ne karşı kullanılan pestisitler tercih edilerek uygulanmıştır (Anonim, 2017).

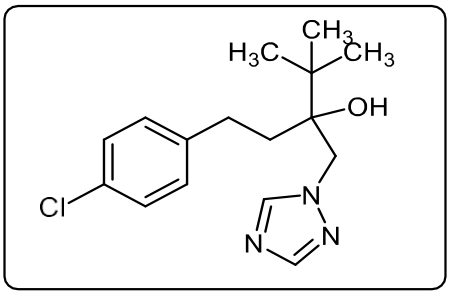
Kullanılan pestisitlerin etki şekilleri ile bazı özellikleri Çizelge 3.4'de açıklanmıştır (Öncüer ve Durmuşoğlu, 2008; Anonim, 2018).

Çizelge 3.4. Denemede kullanılan pestisitlere ait bilgiler

Pestisit	Ticari Adı	Firma Adı	Etki şekli	Kimyasal Grubu
Tebuconazole	Folicur ® WP 25	Bayer Türk Kimya San. Ltd. Şti.	Sistemik etkili Fungisit	Triazol 3 G1
Pirimicarb	Panzher WP	Doğal Kimyevi Mad. ve Zir. İlaç. San. ve Tic. A.Ş.	Kontakt, mide zehiri, solunum ve sistemik etkili Afisit	Karbamatlar 1 A
Malathion	%65 Malathion EM	Koruma Klor Alkali San. ve Tic. A.Ş.	Kontakt, mide zehiri ve buhar etkili İnsektisit, Akarisit	Organofosfatlar 1 B

3.1.5.1. Tebuconazole

Molekül formülü Şekil 3.3'de gösterilen aktifin kimyasal açılımı; $C_{16}H_{22}CIN_3O$ [alfa- (2- (4-Klorofenil) etil) -alfa- (1,1-dimetiletil) -1H-1,2,4-triazol-1-etanol]'dur. Kendine has hafif bir kokusu olan, renksiz veya beyaz renkte, kristal formunda katı bir hammaddedir. Triazol grubu fungisitlerdendir. Sistemik olarak etki yapan bir fungisittir. Bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri Çizelge 3.5'de verilmiştir (FAO, 2015).



Şekil 3.3. Tebuconazole'nin kimyasal yapısı

Çizelge 3.5. Tebuconazole'nin kimyasal ve fiziksel değerleri

Akut LD_{50} Değeri	1700-4000 mg/kg
Moleküler ağırlığı	307,82 g mol -1
Oktanol- su ayrılım katsayısı	Kow log P = 3.7
Suda Çözünürlük	36 mg/l
Buhar Basıncı	$1,7 * 10^{-3}$ m Pa

Tebuconazole içeren bitki koruma ürünleri için; son ilaçlama ile hasat arası geçmesi gereken süre, Avrupa Birliği'nin pestisit veri tabanı esasına göre kayısıda kabul edilebilir maksimum kalıntı limiti değeri (Anonymous, 2018c) ve Türk Gıda Kodeksi Pestisitlerin Maksimum Kalıntı Limitleri Yönetmeliğinde de kabul edilebilir maksimum kalıntı limiti değeri (Anonim, 2016) Çizelge 3.6'da verilmiştir.

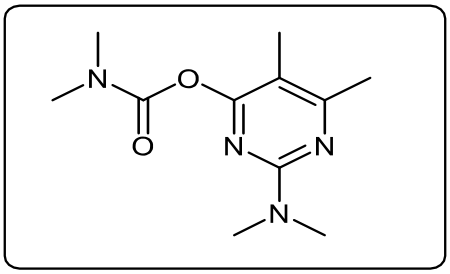
Çizelge 3.6. Tebuconazole'un etki grubu, aktif madde oranı, MRL, doz, ve PHI süresi

Aktif Madde	**Tebuconazole**
Ruhsatlı Olduğu Hastalık ya da Zararlı Etmeni	Monilya (*Monilia Laxa*)
Aktif madde oranı (g/L veya%)	%25 WP
Kullanım Dozu	60gr/100L su
Hasat Öncesi Bekleme Süresi	14 Gün
MRL (AB ve Türk Gıda kodeksi)	0.6 mg/kg* 0.6 mg/kg**

* Avrupa Birliği Pestisit Veri Tabanı
** Türk Gıda Kodeksi Pestisitlerin Maksimum Kalıntı Limitleri Yönetmeliği

3.1.5.2. Pirimicarb

Molekül formülü Şekil 3.4'de gösterilen aktifin kimyasal açılımı; $C_{11}H_{18}N_4O_2$ (2-dimethylamino-5,6-dimethylpyrimidin-4-dimethylcarbamate)'dir. Zararlıda asetilkolinesteraz enzimini bloke etmek suretiyle çalışır. 1A grubu kimyasallarındandır. Oldukça geniş konukçu dizisinde yaprak bitlerine karşı kullanılır. Bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri çizelge 3.7'de verilmiştir (WHO, 2006).



Şekil 3.4. Pirimicarb'ın kimyasal yapısı

Çizelge 3.7. Pirimicarb'ın kimyasal ve fiziksel değerleri

Akut LD_{50} Değeri	40-1805 mg/kg
Moleküler ağırlığı	238.39 g mol -1
Oktanol-su ayrılım katsayısı	Kow log P = 1.7
Suda Çözünürlük	2700 mg/l
Buhar Basıncı	$7,28 * 10^{-6}$ m Pa

Pirimicarb içeren bitki koruma ürünleri için; son ilaçlama ile hasat arası geçmesi gereken süre, Avrupa Birliği'nin pestisit veri tabanı esasına göre kabul edilebilir maksimum kalıntı limiti değeri (Anonymous, 2018c) ve Türk Gıda Kodeksi Pestisitlerin Maksimum Kalıntı Limitleri Yönetmeliğinde de kabul edilebilir maksimum kalıntı limiti değeri (Anonim, 2016) Çizelge 3.8'de verilmiştir.

Çizelge 3.8. Pirimicarb'ın etki grubu, aktif madde oranı, MRL, doz, ve PHI süresi

Aktif Madde	**Pirimicarb**
Ruhsatlı Olduğu Hastalık ya da Zararlı Etmeni	Yaprak Bitleri (*Aphis spp.*)
Aktif madde oranı (g/L veya%)	50 %WG
Kullanım Dozu	50 gr/100 L su
Hasat Öncesi Bekleme Süresi	21 Gün
MRL (AB ve Türk Gıda kodeksi)	3 mg/kg* 3 mg/kg**

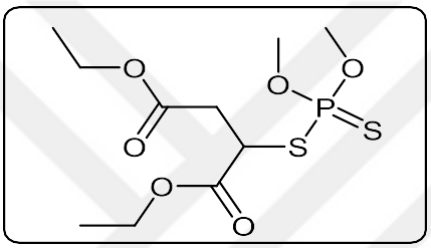
* Avrupa Birliği Pestisit Veri Tabanı

** Türk Gıda Kodeksi Pestsitlerin Maksimum Kalıntı Limitleri Yönetmeliği

Pirimicarb ve tebuconazole; sistemik etkili pestisitlerdir. Shinzo Kagabu'nun imidacloprid'i keşfi ve 1991' de piyasaya sürülmesi, neonikotinoid insektisit sınıfı dönemini başlatmıştır (Tomizawa ve Casida, 2011). İmidacloprid'i 1999 yılında titamorfam (Maienfisch ve ark., 2001a) ve thiamethoxam metaboliti olan bezianidin takip etmiştir (Meredith ve ark., 2002). Takip eden yirmi yılda, neonikotinoidler, küresel pazardaki beş ana kimyasal sınıfının (diğerleri organofosfatlar, karbamatlar, fenil-pirazoller ve piretroidler olmak üzere) en yaygın olarak kullanılan pestisitler olmuştur (Jeschke ve Nauen, 2008; Casida ve Durkin, 2013).

3.1.5.3. Malathion

Molekül formülü Şekil 3.5'de gösterilen aktifin kimyasal açılımı; $C_{10}H_{19}O_6PS_2$ 2-[(dimethoxyphosphorothioyl)sulfanyl] butanedioate, diethyl'dir. Etkili madde renksiz ve yağ kıvamında sıvı haldedir. Kontakt, mide zehiri ve buhar etkili insektisit ve akarisittir. 1B grubu organotrifosfat kimyasallarındandır. Oldukça geniş konukçu dizisindeki birçok zararlıya karşı kullanılır Bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri Çizelge 3.9'da verilmiştir (Anonymous, 2004).



Şekil 3.5. Malathion'un kimyasal yapısı

Çizelge 3.9. Malathion'un kimyasal ve fiziksel değerleri

Akut LD_{50} Değeri	0.16-306 mg/kg
Moleküler ağırlığı	330.36 g mol -1
Oktanol-su ayrılım katsayısı	Kow log P = 2.75
Suda Çözünürlük	145 mg/l
Buhar Basıncı	$5,3 * 10^{-5}$ m Pa

Malathion içeren bitki koruma ürünleri için; son ilaçlama ile hasat arası geçmesi gereken süre, Avrupa Birliği'nin pestisit veri tabanı esasına göre kayısıda kabul edilebilir maksimum kalıntı limiti değeri (Anonymous, 2018c) ve Türk Gıda Kodeksi Pestisitlerin Maksimum Kalıntı Limitleri Yönetmeliğinde kabul edilebilir maksimum kalıntı limiti değeri (Anonim, 2016) Çizelge 3.10'da verilmiştir.

Çizelge 3.10. Malathion'un etki grubu, aktif madde oranı, MRL, doz, ve PHI süresi

Aktif Madde	Malathion
Ruhsatlı Olduğu Hastalık ya da Zararlı Etmeni	Şeftali Güvesi (*Anarsia lineatella*)
Aktif madde oranı (g/L veya%)	650 g/L
Kullanım Dozu	150 ml/100 L su
Hasat Öncesi Bekleme Süresi	7 Gün
MRL (AB ve Türk Gıda kodeksi)	0.02 mg/kg*, 0.02 mg/kg**

* Avrupa Birliği Pestisit Veri Tabanı
** Türk Gıda Kodeksi Pestisitlerin Maksimum Kalıntı Limitleri Yönetmeliği

Organofosfatlar, II. Dünya Savaşı sırasında sinir gazı zehirleri üzerine yapılan araştırmalarda Almanya'da keşfedilmiştir. Hala bu şekilde kullanılmaktadırlar (örneğin sarin). Genellikle omurgalılar için klorlu hidrokarbonlardan daha toksiktirler, fakat çevrede daha az kalıcı olma eğilimindedirler. Sık kullanılan organofosfatlardan bazıları klorpirifos, diazinon, malathion ve parathion'dur. 2015 Mart ayında, 11 ülkeden 17 uzman, Dünya Sağlık Örgütü'ne bağlı Uluslararası Kanser Araştırma Enstitüsünde (IARC, Lyon, Fransa) birtakım pestisitlerin kanserojen etkilerini değerlendirmek üzere bir araya gelmiştir. Bu değerlendirmeler, IARC Monografisi 112. Bölüm olarak yayınlanmıştır. Malathion ve diazinon maddeleri 2A düzeyinde "insanlarda muhtemelen kanserojen" olarak sınıflandırılmıştır. Malathion, tarım, kamu sağlığı ve yaşam alanlarının böcekten arındırılmasında kullanılmaktadır ve dünya üzerinde, azımsanmayacak miktarlarda üretilmektedir. Yasal olarak korunan nesli tükenmekte olan türlerin %97'sinin malathion tarafından zarar göreceği açıklanmıştır. Arılar için son derece zehirlidir. İnsanlar üzerindeki kanserojen etkisi hakkında kısıtlı kanıtlar mevcuttur. Malathion'un prostat kanseri riskini arttırdığına dair çalışmalar bulunmaktadır (IARAC, 2017; Sritharan ve ark., 2018).

3.2. Yöntem

3.2.1. Denetimli denemenin kurulması

Her bir aktif madde için 4'er ağaçtan oluşan 3 deneme parseli oluşturulmuş, aynı bahçedeki en dış kısımda bulunan 12 kök kayısı ağacı da kontrol parseli olarak ayrılmıştır. Her renk bir aktifi temsil edecek şekilde ağaçlar renkli rafya ipleriyle işaretlenmiştir.



Şekil 3.6. Denemenin kurulduğu bahçe ve deneme parsellerinin oluşturulması

Denemelerin planlanması, kurulması, yürütülmesi ve örneklerin alınması aşamalarında Bitki veya Bitkisel Ürünlerde Bitki Koruma Ürünlerinin Kalıntı Denemelerinin Yapılması ile İlgili Standart Kalıntı Deneme Metodu kullanılmıştır (Anonim, 2011).

3.2.2. Bitki koruma ürünlerinin uygulanması

İlaçlamalar ruhsatlı bitki koruma ürünleriyle, tavsiye edilen dozda ve sayıda, tavsiye edilen ilaçlama normu ile asgari son ilaçlamayla hasat arası süreler dikkate

alınarak en kötü kalıntı durumunu verecek şekilde yapılmıştır. İlaçlama normları çiftçi koşullarında kalibrasyon yapılarak belirlenmiştir. Çalışmamızda malathion ve pirimicarb etken maddeleri ile 21 Haziran'da 1 uygulama, tebuconazole etken maddesi ile 19 Nisan, 21 Haziran tarihlerinde olmak üzere 2 uygulama yapılmıştır. Son ilaçlama (21 Haziran) öncesinde 0. Gün kontrol örnekleri alınmış tespit edilebilir düzeyde kalıntı bulunamamıştır (Anonim, 2017).



Şekil 3.7. Bitki koruma ürünlerinin uygulanması

Denemede; 650 g/L malathion aktif maddesine sahip EC (Emülsiye olabilen konsantre) formülasyonlu bitki koruma ürünü; 100 ml/100 L su tavsiye dozunda, % 50 pirimicarb aktif maddesine sahip WP (Suda ıslanabilir toz) formülasyonlu bitki koruma ürünü; 50 gr/ 100 L su tavsiye dozunda, %25 tebuconazole aktif maddesine sahip WP (Suda ıslanabilir toz) formülasyonlu bitki koruma ürünü; 60 g/100 L tavsiye dozunda belirtildiği şekilde kullanılmıştır (Şekil 3.7).

3.2.3. Örneklerin Hazırlanması

3.2.3.1. Yaş kayısı örneklerinin toplanması

Yaş kayısı örnekleri bütün uygulama alanının kalıntı durumunu temsil edecek şekilde Tarım Bakanlığı Bitki veya bitkisel ürünlerde bitki koruma ürünlerinin kalıntı denemelerinin yapılması ile ilgili standart deneme metodu Ek1'deki sistematik

örnekleme metoduna ve çizelge 14'de belirtilen son ilaçlama ile hasat arası süredeki günler göz önüne alınarak belirtilen günlerde toplanmıştır (Anonim, 2011).



Şekil 3.8. Kayısı örneklerinin toplanması

Örnekler, ağacın alt, üst ve iç kısımlarından, yapraklarla örtülü veya açıkta kalan kısımlarından ağacın tamamını temsil edecek şekilde alınmıştır (Şekil 3.8). Hemen analize alınmayacaksa -20 ºC'ye konarak ekstraksiyon ve analiz işlemlerine kadar saklanmıştır (Anonim, 2011).

Çizelge 3.11. Yaş kayısıda örneklemelerin yapıldığı günler

Örnekleme Günü	Tebuconazole PHI:14	Malathion PHI:7	Pirimicarb PHI:21
0. GÜN	21.06.2016	21.06.2016	21.06.2016
1. GÜN	22.06.2016	22.06.2016	22.06.2016
3. GÜN	24.06.2016	23.06.2016	
5. GÜN		26.06.2016	26.06.2016
7. GÜN	28.06.2016	28.06.2016	28.06.2016
10. GÜN	01.07.2016	01.07.2016	01.07.2016
14. GÜN	05.07.2016		01.07.2016
21. GÜN	12.07.2016		12.07.2016
28. GÜN			19.07.2016

3.2.3.2. Gün kurusu kayısı örneklerinin hazırlanması

Son ilaçlama ile hasat arası süreleri göz önünde bulundurularak toplanan yaş kayısı örneklerinden bir kısmı gün kurusu olarak elde edilmek üzere sergi yerlerinde güneşte kurutmaya bırakılmıştır. Kısmen kurutulan kayısıların çekirdekleri, tek tek elle çıkarılarak (Şekil 3.11), kayısılara şekil verilmiştir (patik işlemi).

Şekil verilen kayısıların nem içeriği yaklaşık olarak %20'ye düşene kadar yeniden güneşte kurutmaya devam edilmiştir (Şekil 3.9). Kayısı çekirdekleri hesaplamalarda kullanılmak üzere saklanmıştır (Asma, 2011).

Kurutma işlemi tamamlanan kayısılardan en az 0,5 kg alınarak, aynı gün içinde işlenen örnekler laboratuvarda homojenize edildikten sonra analiz edilinceye kadar plastik kapaklı kaplarda -20 ^{o}C'de derin dondurucuda tutulmuştur (Anonim, 2011).



Şekil 3.9. Yaş kayısı örneklerinin kurutulması ile gün kurusu kayısı eldesi

3.2.3.3. Kükürtlenmiş kayısı örneklerinin hazırlanması

Taze kayısı örneklerinin bir kısmı kükürtlü kayısı elde etmek üzere islim odası adı verilen gaz sızdırmayan bir odada (Şekil 3.10) kasalara konularak yaklaşık 2 kg/ton hesabı ile toz kükürt yakılarak oluşturulan SO_2 gazı atmosferinde 12-14 saat tutularak kükürtleme işlemi yapılmıştır (Asma, 2011).



Şekil 3.10. Kayısı islim odası ve elementer kükürt

Kükürtlenen kayısılar sergi yerlerine (kurutma alanı) alınarak naylon sergiler üzerinde güneşte kurutmaya bırakılmıştır. Kısmen kurutulan kayısıların çekirdekleri, tek tek elle çıkarılarak, kayısılara şekil verilmiş (Şekil 3.11) ve şekil verilen kayısıların nem içeriği yaklaşık %20'ye düşüne kadar yeniden güneşte kurutulmuştur (Asma, 2011).



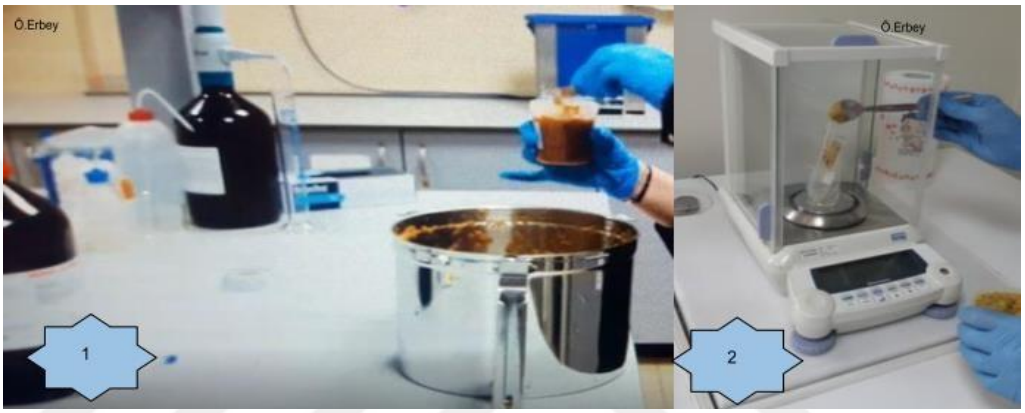
Şekil 3.11. Patik işlemi ve kükürtlenmiş kayısı örnekleri

Kükürtlenmiş kayısılarından en az 0,5 kg olarak alınarak, aynı gün içinde işlenen örnekler laboratuvarda homojenize edildikten sonra analiz edilinceye kadar cam kavanozlarda -20 ºC'de derin dondurucuda saklanmıştır (Anonim, 2011).

3.2.4. Pestisit kalıntılarının belirlenmesi

3.2.4.1. Örneklerin homojenizasyonu

Laboratuvara gelen örnekler sap kısımları ayrıldıktan sonra partikül boyutu 250 µm'den küçük olacak şekilde parçalayıcıda homojenize edilmiştir. Daha sonra 100 ml'lik steril numune kaplarına alınmıştır. Üzerine tarih ve numarası yazılarak her numune için aynı işlemler uygulanarak tartım birimine götürülmüştür.



Şekil 3.12. Örneklerin homojenizasyonu ve tartılması işlemi

3.2.4.2. Ekstraksiyon aşaması

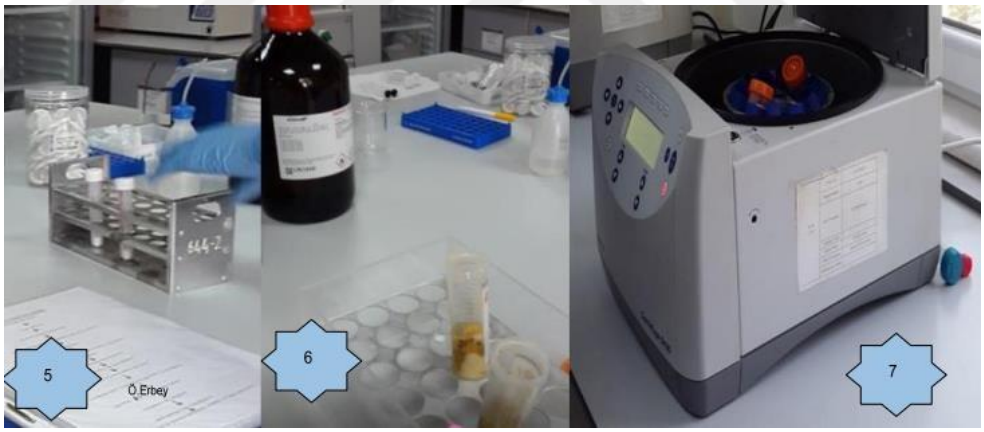
Yaş sebze ve meyvelerde pestisitlerin ekstraksiyonu için EN 15662 QuEChERS (Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged and Safe) metodu kullanılmıştır.

Bu metoda göre; homojenize edilmiş örnekten 50 ml'lik santrifüj tüpü içerisine 15 g tartılmıştır. Üzerine 15 ml. %1 asetik asitli asetonitril ilave edilmiştir. Örnek vortekste 1 dakika çalkalanmıştır.



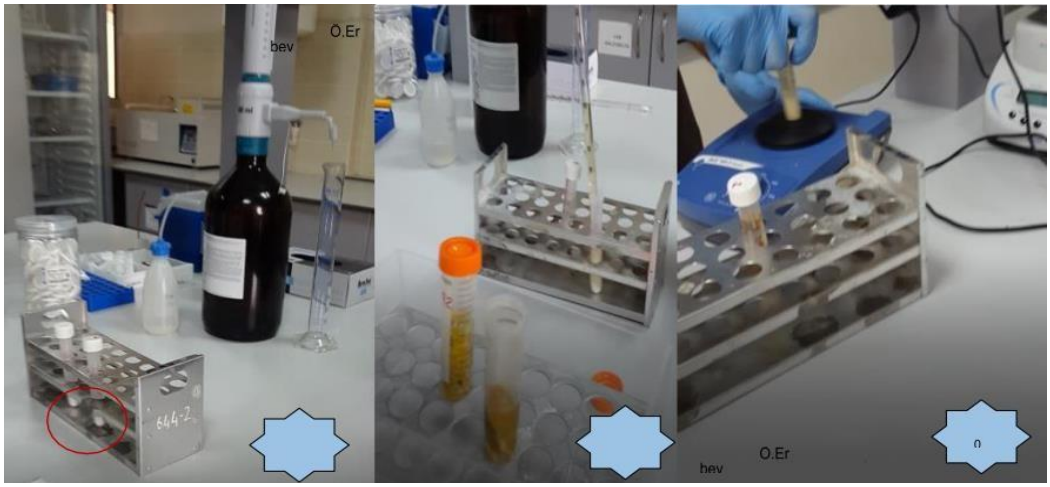
Şekil 3.13. %1 Asetik asitli asetonitril ilave edilmesi ve vortekste karıştırılması

Ardından tüplere 6 g Susuz Magnezyum Sulfat (MgSO4) ve 1,5 g Sodyum Asetat ($C_2H_3NaO_2.3H_2O$) ilave edilmiştir. Vortekste 1 dk daha çalkalanmış ve 4000 rpm'de 5 dakika santrifüj edilmiştir.



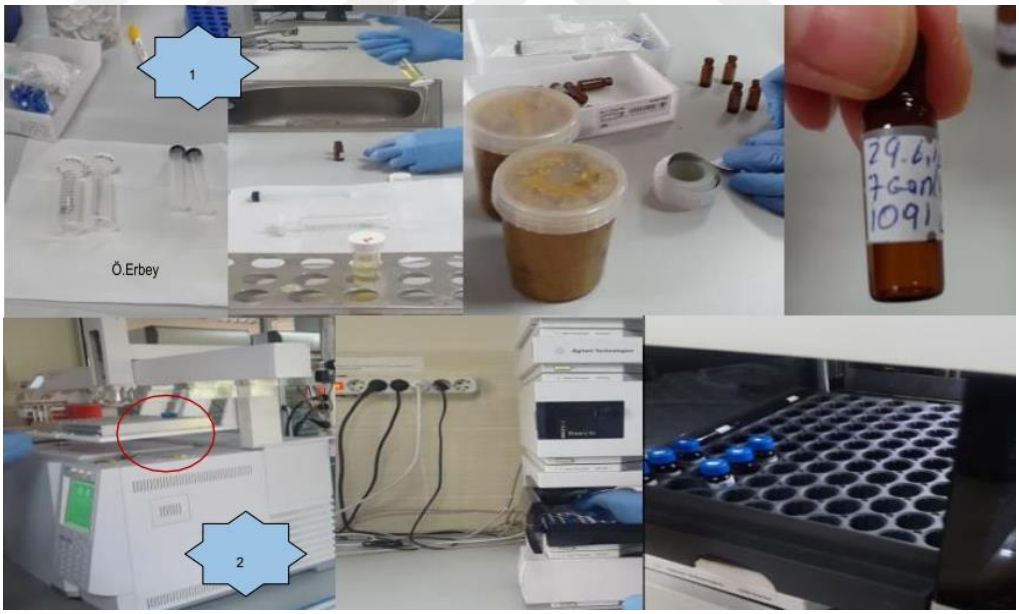
Şekil 3.14. Tüplere 6 g susuz Magnezyum Sülfat ve 1.5 g Sodyum Asetat ilave edilmesi

Santrifüjden alınan örneklerin üst fazından 8'er ml alınarak, temizleme aşaması için 15 ml'lik falcon tüplere aktarılmış, üzerine 1,2 g Susuz $MgSO_4$ ile 0,4 g PSA ilave edilmiştir. Vortekste 1 dk daha çalkalanmış ve 4000 rpm'de 5 dakika santrifüj edilmiştir.



Şekil 3.15. Temizlenme (clean up) aşaması

Üst faz 0.45 µl'lik filtreden geçirilerek enjektörle viallere alınan örnekler, hem GC/GCMS'e hem de LC-MS/MS'e analizlenmek üzere verilmiştir. PTV enjeksiyon sistemi kullanılarak 3 µl'lik enjeksiyonlar yapılmıştır.



Şekil 3.16. Örneğin viallere alınması ve cihazlara verilmesi

3.2.4.3. İşleme faktörünün hesaplanması

İşlenmiş üründeki pestisit kalıntı miktarının o işleme tabi tutulacak üründeki kalıntı miktarına oranı İşleme faktörü ($İ_f$) olarak tanımlanmaktadır (OECD, 2008).

$$İf = \frac{\text{İşlenmiş Ürünün Pestisit Miktarı (mg/kg)}}{\text{İşlenmiş Üründeki Pestisit Miktarı (mg/kg)}}$$

Toplanan yaş kayısı örneklerindeki pestisit kalıntı miktarları tespit edildikten sonra gün kurusu olarak kurutulan ve kükürtlenerek kurutulan kayısı örneklerindeki pestisit kalıntı miktarları tespit edilmiş daha sonra işleme faktörü her proses için ayrı ayrı hesaplanmıştır.

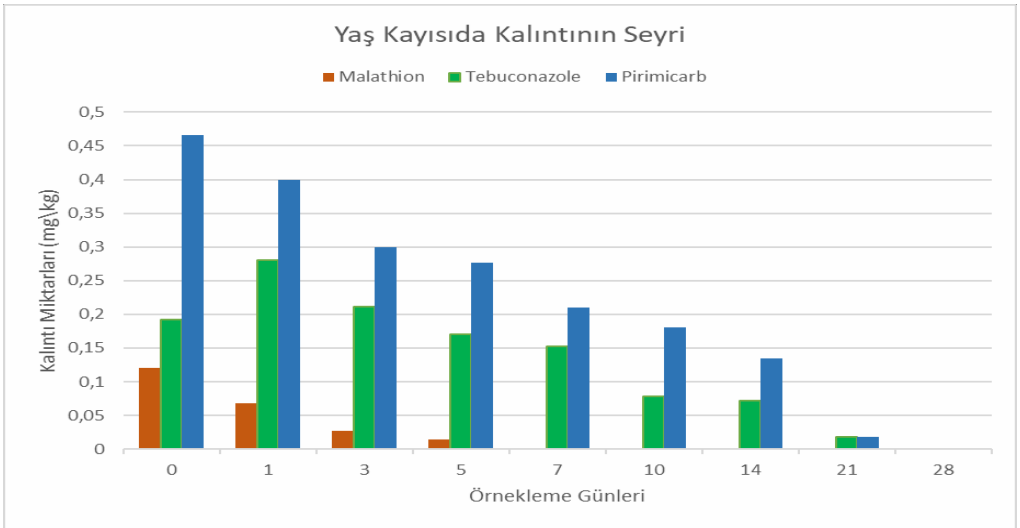
4. BULGULAR ve TARTIŞMA

4.1. Pestisit Kalıntılarının Belirlenmesi

İlk ilaçlamadan hemen önce kayısı bahçesinden toplanan örneklerin analizleri yapılmış, tespit edilebilir limitin üzerinde herhangi bir pestisit kalıntısına rastlanılmamıştır. Son ilaçlamadan önce alınan örneklerde tespit edilebilir düzeyde kalıntıya rastlanılmamıştır.

Yaş kayısı örneklerinde son ilaçlamanın yapıldığı günden itibaren belirlenen günlerde örneklemeler yapılmış, yapılan analizlerinde tüm örneklerde MRL değerinin altında kalıntı bulunmuştur. Yaş kayısıda sayısal olarak en fazla kalıntı bırakan aktif pirimicarb, en az kalıntı bırakan aktif ise malathion olmuştur. 1. gün örneklerinde pirimicarb 0,4 mg/kg, tebuconazole 0,28 mg/ kg ve malathion 0,12 mg/kg kalıntı bırakmıştır. PHI' den bir hafta sonra alınan kontrol örneklerinde; tebuconazole grubundaki örneklerde 0.018 mg/kg düzeyinde kalıntı tespit edilirken pirimicarb ve malathion grubundaki örneklerde kalıntı tespit edilebilir limitin altındadır. Bu duruma tebuconazole etken maddesi ile iki defa ilaçlama yapılmış olmasının etkisi olmuş olabilir. En çabuk degrade olan pestisit ise malathion olarak bulunmuştur.

Bitki koruma ürünlerinin yaş kayısıdaki zamana bağlı değişim grafiği şekil 4.1'de verilmiştir.



Şekil 4.1. Yaş kayısıda bitki koruma ürünleri kalıntılarının zamanla değişimi

4.1.1. Tebuconazole için deneme sonuçları

Tebuconazole için belirlenen parsellerde, belirlenen günlerde iki defa bitki koruma ürünü uygulaması yapılmıştır. İlk ilaçlama yapıldıktan yaklaşık olarak 2 ay sonra ikinci ilaçlama yapılmıştır. Son ilaçlama öncesi alınan örneklerde tespit edilebilir düzeyde kalıntı tespit edilmemiştir. Son ilaçlamadan 3 saat sonra sıfırıncı gün örnekleri toplanmış, 21. güne kadar alınan örneklerdeki kalıntı sonuçları çizelge 4.1' de verilmiştir.

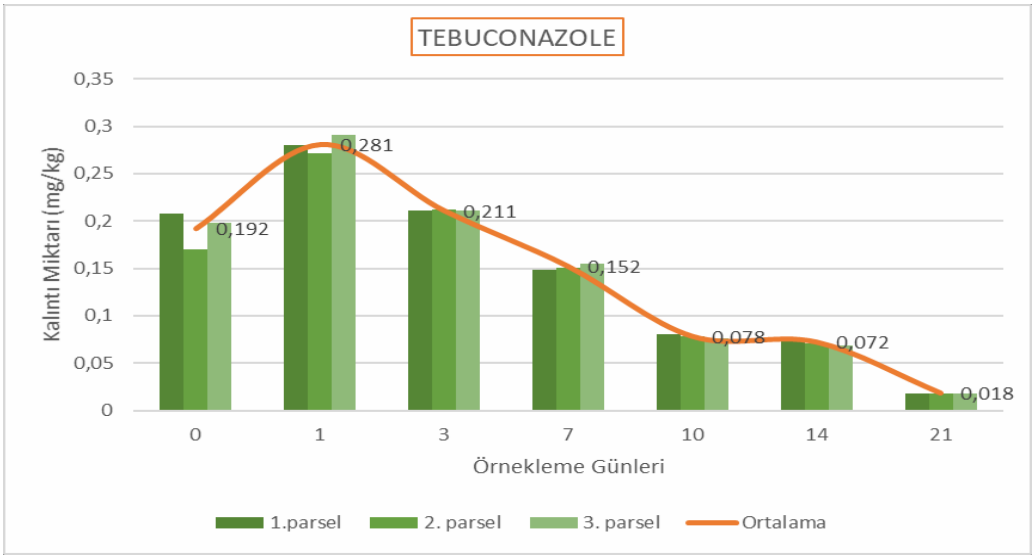
Çizelge 4.1. Yaş kayısıda tebuconazole aktif maddesi için kalıntı sonuçları

Örnekleme Günü	1. parsel (mg/kg)	2. parsel (mg/kg)	3. parsel (mg/kg)	Ortalama (mg/kg)
0. GÜN	0,208	0,170	0,198	,192
1. GÜN	0,280	0,271	0,291	,281
3. GÜN	0,211	0,212	0,211	,211
7. GÜN	0,149	0,151	0,155	,152
10. GÜN	0,080	0,078	0,076	,078
14. GÜN	0,075	0,071	0,069	,072
21.GÜN	0,018	0,018	0,018	,018

Tebuconazole ile ilgili yapılan çalışmada kalıntı miktarları yönüyle günler arasında azalma meydana gelmiştir (Şekil 4.2). Her üç parselde de tüm günler için kalıntı sonuçları ortalama olarak 0,28 ile 0,02 mg/kg arasında azalarak değişmiştir. Bu pestisitin 1. gün sonuçlarında 0. gün örneğinden daha yüksek kalıntı bulunmuştur.

Bu duruma pestisitin kayısının yapısına 1. gün itibariyle tamamen nüfuz etmiş olması sebep olmuş olabilir. İlacın atıldığı ilk gün tüm parsellerden toplanan yaş kayısılardaki ortalama pestisit kalıntısı 0.2 mg/kg olarak tespit edilmiştir. Bu değer 0.6 mg/kg olan MRL ile izin verilen miktarın yaklaşık 1\3 'ü kadardır. Tebuconazole'nin insan diyetinde kanserojenik etkisinin düşük olduğu bildirilmekle birlikte insanlar için kabul edilebilir günlük tahmini alım miktarı vücut kg ağırlığı başına 0 - 0,03 mg'dır

(Anonymous, 2005). PHI için kalıntı miktarı bu değerin yaklaşık 2,5 katı olan 0.072 mg/kg bulunmuştur. Ancak ilaçlamadan 21 gün sonra kalıntı değeri azalmış ve 0,018 mg/kg olarak tespit edilmiştir.



Şekil 4.2. Yaş kayısıda tebuconazole'un kalıntı değişimi

4.1.2. Pirimicarb için deneme sonuçları

Pirimicarb için belirlenen parsellerde, belirlenen günlerde zirai ilaç uygulaması yapılmış, kalıntı analizleri yapılarak çizelge 4.2' deki sonuçlar elde edilmiştir

Çizelge 4.2. Yaş kayısıda pirimicarb aktif maddesi için kalıntı sonuçları

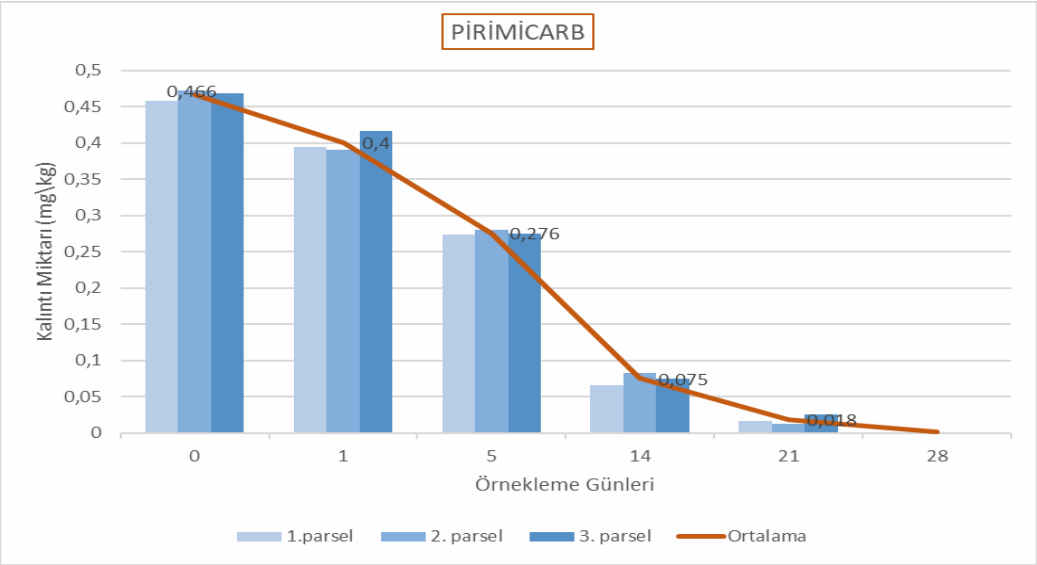
Örnekleme Günü	1.parsel	2.parsel	3.parsel	Ortalama
0. GÜN	0,458	0,472	0,468	0,466
1. GÜN	0,394	0,390	0,416	0,400
5. GÜN	0,273	0,280	0,275	0,276
14. GÜN	0,066	0,083	0,075	0,075
21. GÜN	0,017	0,012	0,025	0,018
28. GÜN	TE	TE	TE	TE

Pirimicarb kalıntı miktarı günler ilerledikçe azalmıştır (Şekil 4.3). Bununla birlikte pirimicarb sistemik etkili bir pestisittir ve degradasyonu yavaş olmaktadır. Sistemik karakterli pestisitler bitkinin dış tabakasını geçerek dolaşım sistemiyle farklı doku ve bölgelere taşınırlar. İklim koşullarından çok az etkilenmeleri kalıcılıklarının uzun süreli olmasını sağlar (Cremlyn, 1991). Her üç parselde de tüm günler için kalıntı sonuçları yaklaşık 0,5 ile 0,02 mg/kg arasında azalarak değişmiştir. İlacın atıldığı ilk gün tüm parsellerden toplanan yaş kayısılardaki ortalama pestisit kalıntısı 0.47 mg/kg olarak tespit edilmiştir. Bu değer yasal olarak gıdalarda bulunmasına izin verilen MRL değerinin yaklaşık 6,5 kat daha altındadır. PHI'da tespit edilen kalıntı miktarı 0,02 mg/ kg ile izin verilen miktardan çok düşük düzeyde, neredeyse tespit limitine yakın bir değerdir. Bununla birlikte ilaçlama yapıldıktan 21 gün sonra bile üründe tespit edilebilir limitte kalıntı bulunmuştur. İlaçlamadan sonraki 28. günde kalıntı miktarı tespit edilebilir limitin altına düşmüştür.

Buhar basıncı bir pestisitin saf haldeki uçuculuk derecesinin göstergesidir. Buhar basıncı azaldıkça pestisitlerin buharlaşma potansiyeli de azalmaktadır. Buhar basıncı yüksek bileşikler, bitki dokularına püskürtüldüklerinde hızla bozunarak pestisit düzeylerinde azalmaya imkân sağlar (Sood ve ark., 2004).

Buhar basınçları açısından bakıldığında bu çalışmada kullanılan pestisitler en yüksekten en düşüğe doğru Tebuconazole> Malathion> Pirimicarb şeklinde

sıralanmıştır. Bu durumda pirimicarb'ın diğer iki pestisite göre daha az çözünmesi beklenir. Nitekim ilaçlamanın yapıldığı günden itibaren sayısal değer olarak en çok kalıntı bırakan bitki koruma ürünü pirimicarb olmuştur.



Şekil 4.3. Yaş Kayısıda pirimicarb'ın kalıntı değişimi

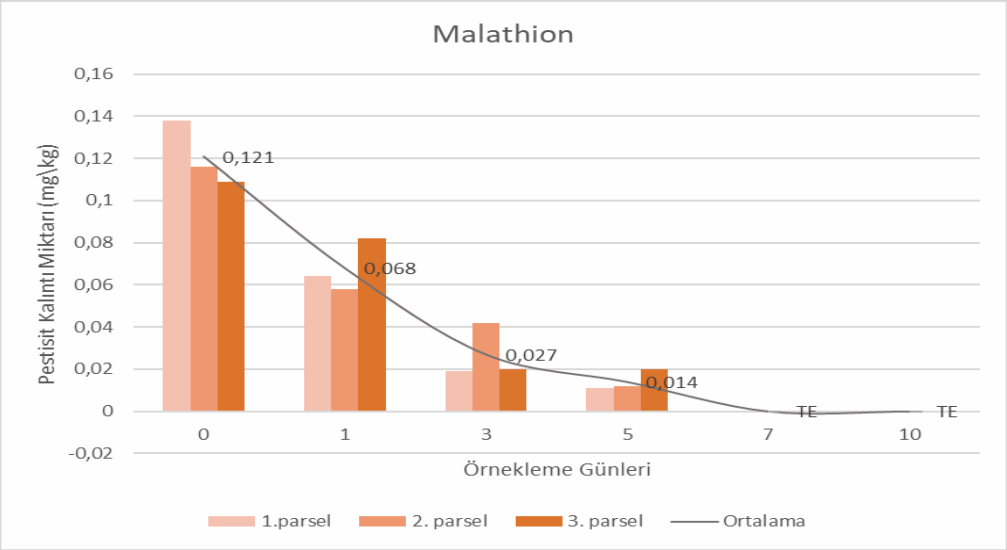
4.1.3. Malathion için deneme sonuçları

Malathion için belirlenen parsellerde, belirlenen günlerde zirai ilaç uygulaması yapılmış, kalıntı analizleri yapılarak çizelge 4.3' deki sonuçlar elde edilmiştir

Çizelge 4.3. Yaş kayısıda malathion aktif maddesi için kalıntı sonuçları

Örnekleme Günü	1.parsel (mg/kg)	2. parsel (mg/kg)	3. parsel (mg/kg)	Ortalama (mg/kg)
0. GÜN	0,138	0,116	0,109	0,121
1. GÜN	0,064	0,058	0,082	0,068
3. GÜN	0,019	0,042	0,020	0,027
5. GÜN	0,011	0,012	0,020	0,014
7. GÜN	T.E	T.E.	T.E	T.E
10. GÜN	T.E	T.E	T.E	T.E

Malathion için ilaçlamanın yapıldığı ilk gün tüm parsellerden toplanan yaş kayısılardaki ortalama pestisit kalıntısı 0,12 mg/ kg olarak tespit edilmiş olup, MRL değerinin altında bulunmuştur. Bir gün sonra kalıntı miktarı yaklaşık olarak yarı yarıya azalarak 0.068 mg/kg' a gerilemiştir. PHI'da ise kalıntı miktarı tespit edilebilir limitin altında kalmıştır.



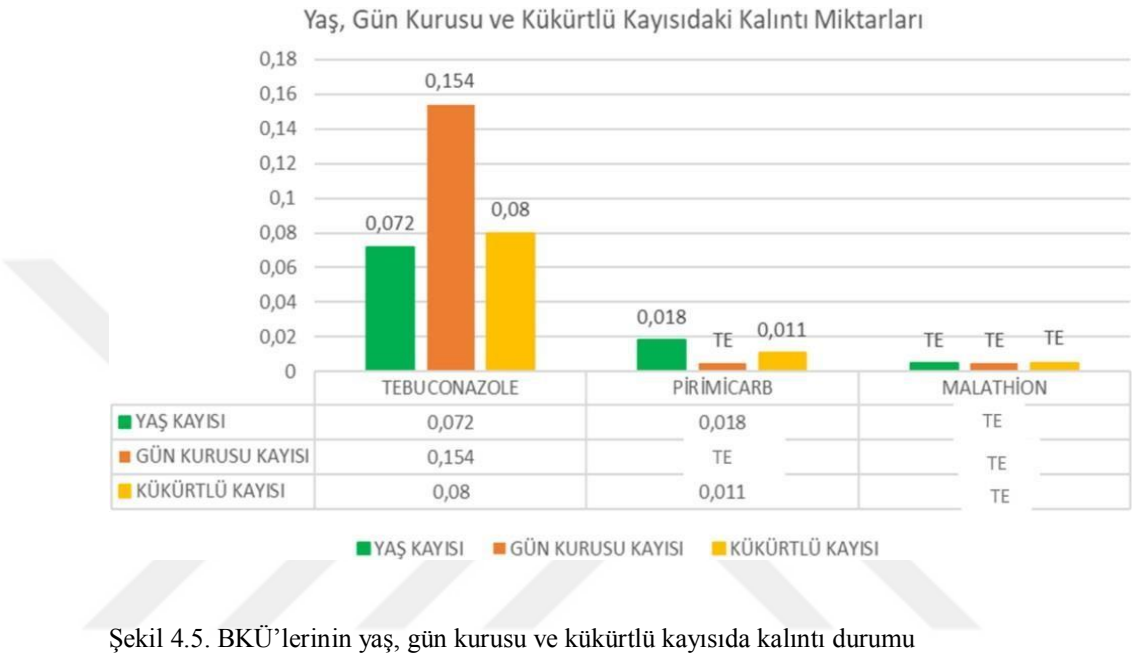
Şekil 4.4. Yaş kayısıda Malathion'un kalıntı değişimi

4.2. İşleme Faktörünün Hesaplanması

İşleme faktörü belirlenmiş ürünlerde; işlenmiş gıda için bulunan analiz sonucu, listedeki işlenmiş ürün ve pestisit için belirlenmiş 'işleme faktörü'ne bölünerek işlenmiş gıdanın elde edildiği ürünler için hesaplanmış pestisit değeri bulunur. Böylece bu değer üzerinden; işlenmiş ürünün yasal olarak kabul edilebilir maksimum kalıntı limitlerine uygun olup olmadığı tespit edilebilir.

Kayısıların belirli proseslerden geçirilmesi sonucu elde edilen işlenmiş ürünlerde sayısal değer olarak en fazla kalıntı bırakan aktif tebuconazole olmuştur. Güneşte kurutulan kayısılardaki tebuconazole kalıntısı kükürtlenerek kurutulan kayısılardan yüksek çıkmıştır. Pirimicarb'de ise kükürtlü kayısılarda gün kurusu

kayısılara göre daha fazla pirimicarb kalıntısı saptanmıştır. Malathion işlenmesi sonunda durumu değişmeyen bir aktif olmuştur. Her üç pestisit işleme sonrasında kalıntı açısından farklı davranışlar göstermiştir. Bu durum her aktifin yapısına ve kullanılan prosese bağlı olarak kendine has tepkiler verdiğini göstermektedir (Şekil 4.5).



Şekil 4.5. BKÜ'lerinin yaş, gün kurusu ve kükürtlü kayısıda kalıntı durumu

Kalıcılığı etkileyen faktörlerden biri biyokonsantrasyon faktörüdür (BCF). BCF maddenin suda çözünürlüğü ile ters orantılıdır. Bilimsel çalışmalar hidrofobik maddelerin BCF değerlerinin daha yüksek olduğunu ortaya koymuşlardır. Hidrofobisite genelde maddenin oktanol-su ayrılma katsayısı (K_{OW}) ile ifade edilir. Oktanol toprakta, sedimanda, yağ dokuda ya da bitkilerin salgılarında bulunan doğal organiklerin yapısına çok benzer yapıda bir organik maddedir (Mackay, 2001).

Kullandığımız pestisitlerin BCF değerleri (Mackay, 2001) tarafından BCF ve K_{OW} arasındaki matematiksel ilişki aşağıdaki formülle açıklanmıştır;

$$BCF = 0.048 \times K_{OW}$$

Bu durumda her üç pestisit için BCF değerleri hesaplanırsa; BCF (Tebuconazole) = 0,17

BCF (Pirimicarb) = 0,08

BCF (Malathion) = 0,13 olarak bulunur.

4.2.1. Tebuconazole için işleme faktörünün hesaplanması

Son ilaçlama ile hasat arası geçmesi gereken süre olan 14. gün toplanan yaş kayısılar gerekli proseslerden geçirilerek gün kurusu ve kükürtlü kuru kayısılar elde edilmiş, analizleri yapılarak kalıntı durumları araştırılmıştır.

Çizelge 4.4. Tebuconazole için işlenmiş ürünlerde tespit edilen kalıntı sonuçları

Tebuconazole	1. Parsel	2. Parsel	3. Parsel	Ortalama
Gün kurusu	0,160	0,153	0,149	0,154
Kükürtlenmiş	0,078	0,086	0,076	0,080

Gün kurusu olarak işlenen kayısılarda tebuconazole kalıntı değeri 0.154 mg/kg bulunmuştur. Bu değer yaş kayısıda PHI'da bulunan kalıntı miktarının (0,072 mg /kg) yaklaşık iki katı kadardır. Kurutma sırasında gerçekleşen nem kaybı üründeki pestisit kalıntı miktarının artmasına yol açabilir. Kalıntıların bu prosesle konsantre olması pestisitlerin fizikokimyasal özelliklerine bağlıdır. Genellikle güneşte kurutma, hassas pestisitlerin fotolizine veya transformasyonuna neden olur (Toshiyuki, 2004).

Tebuconazole diğer iki pestisite göre daha az oranda kayba uğramıştır. Sudaki çözünürlüğü fazla olduğu için buharlaşma ile daha fazla kayba uğraması beklenebilir ancak tebuconazole sistemik etkili bir pestisittir ve kromofor içermediği için fotolize uğraması pek olası görünmemektedir (Toshiyuki, 2004).

Cabras ve ark., (1998) üzümlerin güneşte kurutulmaları işlemi ile diazinon, methidathion, dimethoate ve ipradione'nin kalıntı durumu üzerine yapmış oldukları çalışmada bizim çalışmamızla benzer bir sonuç elde etmişlerdir. Kullandıkları pestisitlerden dimethoate'ın diğer pestisitlere göre yüksek su çözünürlüğüne sahip olduğunu ve diğer üç pestisite göre daha az oranda azaldığını saptamışlardır.

Dimethoate sistemik etkili bir pestisittir ve kromofor içermemektedir. Bizim çalışmamızda da benzer bir durum söz konusudur.

Tebuconazole için güneşte kurutmada işleme faktörü;

$$\text{İf} = \frac{0{,}154\ \text{mg/kg}}{0{,}072\ \text{mg/kg}} = 2{,}14$$

Kükürtlenerek kurutulan kayısılarda kalıntı değeri 0.080 mg/ kg olup kalıntı miktarı PHI'da bulunan kalıntı miktarına kıyasla %11 oranında artış göstermiştir. Bu artışa tebuconazole'nin fizikokimyasal stabilitesinin ve güneşte kurutma kısmında açıklanan diğer durumların neden olduğu düşünülmektedir. Bununla birlikte artış miktarı gün kurusu kurutulan kayısılara oranla çok daha düşük gerçekleşmiştir. Literatür taramalarında pestisit kalıntılarının tarımsal ürünlere veya gıdalara uygulanan yıkama, ısıtma, pişirme, depolama, ışığa maruz bırakma ve asidik\bazik ortamlarda bekletme vb işlemler arttıkça genellikle azaldığı görülmektedir. Çalışmamızda da kayısıya uygulanan kükürtleyerek kurutma prosesi ile güneşte kurutma prosesi mukayese edildiğinde kükürtleme işleminin kalıntının azalmasında güneşte kurutmaya oranla daha başarılı olduğu görülmektedir.

Bu duruma SO_4 gazının pestisitin kimyasal yapısında meydana getirdiği degradasyon ve işlem basamakları sırasında artan bekleme süresinin neden olduğu tahmin edilmektedir. Fakat yine de yaş kayısı ile mukayese edildiğinde kükürtleyerek kurutma işlemi sonrasında da pestisit kalıntı miktarı bir miktar artış göstermiştir.

Tebuconazole için kükürtleyerek kurutmada işleme faktörü;

$$\text{İf} = \frac{0{,}080\ \text{mg/kg}}{0{,}072\ \text{mg/kg}} = 1{,}11$$

Kayısıya uygulanan kükürtleyerek kurutma işlemi sonrasında tebuconazole kalıntı miktarı yaklaşık olarak 1,11 kat artmaktadır.

Yani kayısıya uygulanan güneşte kurutma işlemi sonrasında tebuconazole kalıntı miktarı yaklaşık olarak 2,14 kat, kükürtlenerek kurutmada ise 1,11 kat artmaktadır.

Büyükten küçüğe doğru sonuçlar sayısal olarak sıralandığında tebuconazole'nin biyobirikim değeri diğer iki pestisitten daha yüksektir. Dolayısıyla organik faza tutunma eğilimi diğer pestisitlere göre daha yüksek olmalıdır (Mackay, 2000). Yapmış olduğumuz çalışmada da yaş kayısının gerek kükürtlenerek kurutulması gerek gün ışığında kurutulması işlemleri sonucunda, elde edilen kuru kayısı ürünlerinde kalıntı stabilitesi en yüksek aktif tebuconazole olmuştur.

FAO'nun yayınladığı tebuconazole ait kalıntı çalışmalarında kurutulmuş üzüm için işleme faktörü 1,2 olarak hesaplanmıştır. Aynı raporda kurutulmuş elmadaki işleme faktörü 0,61, kurutulmuş biber de ise işleme faktörü 5 bulunmuştur (JMPR, 2008). Bizim çalışmamızda bulduğumuz işleme faktörü değerleri Çizelge 4.5'de verilmiştir.

Çizelge 4.5. Tebuconazole için işleme faktörleri

Etken Madde	Tebuconazole
Yaş Kayısı Kalıntı Miktarı (mg/kg)	0,072
Gün Kurusu Kayısı Kalıntı Miktarı (mg/kg)	0,154
Kükürtlenmiş Kayısı Kalıntı Miktarı (mg/kg)	0,080
İf Gün Kurusu	0,14
İf Kükürtlenmiş	1,11
RL mg/kg	0,6

Gün kurusu kayısıda tebuconazole için MRL değeri; MRL değeri 0,6 ppm x 2,14 = 1,3 ppm

Aynı şekilde kükürtlenmiş kayısı için tebuconazole MRL değeri; MRL değeri 0,6 ppm x 1,11 = 0,7 ppm olarak uygulanabilir.

4.2.2. Pirimicarb için işleme faktörünün hesaplanması

Son ilaçlama ile hasat arası geçmesi gereken süre olan 21. gün toplanan yaş kayısılar gerekli proseslerden geçirilerek gün kurusu ve kükürtlü kuru kayısılar elde edilmiş, analizleri yapılarak kalıntı durumları araştırılmıştır.

Çizelge 4.6. Pirimicarb için işlenmiş ürünlerde tespit edilen kalıntı sonuçları

Pirimicarb	1. Parsel	2. Parsel	3. Parsel	Ortalama
Gün kurusu	0,01	T.E.	0,009	T.E.
Kükürtlenmiş	0, 011	0,010	0,012	0,011

Yaş kayısıda pirimicarb için örneklemenin yapıldığı 21. gün kalıntı değeri yaklaşık olarak 0.02 mg/ kg iken gün kurusuna işlenen kayısıdaki kalıntı miktarı tespit edilebilir limitin altında bulunmuştur. Kükürtlenerek kurutulan kayısılarda ise kalıntı değeri 0.011 mg/kg olup kalıntı miktarı %38 oranında azalmıştır.

Pirimicarb için güneşte kurutmada işleme faktörü;

$$\text{İf} = \frac{\text{T. E.}}{0{,}018\ \text{mg/kg}} = 1$$

Pirimicarb için kükürtleyerek kurutmada işleme faktörü;

$$\text{İf} = \frac{0{,}11\text{mg/kg}}{0{,}018\ \text{mg/kg}} = 0{,}61$$

Proses faktörünün 1'den küçük olması pestisitin azaldığının göstergesidir. 1'den yüksek olması işlenmiş gıda için ağırlığı ve hacmindeki değişimlere bakılmaksızın düzenleyici uygulamalardaki bir konsantrasyonun göstergesidir (Bonnechere ve ark., 2012).

Pirimicarb aktif maddesi için güneşte kurutma sonrası işleme faktörü 1'den küçük olarak tespit edilmiş olup kükürtleme işlemi sonrasında kalıntı miktarında

yaklaşık olarak %40 oranında bir azalma söz konusu olmuştur. Dolayısıyla güneşte kurutma ve kükürtleme işlemlerinin kayısıda pirimicarb için pestisit kalıntı miktarını azalttığı saptanmıştır.

Güneş ışığı fotonlar şeklinde yayılır. Bu ışın demeti enerjileri pestisitler tarafından absorplandığında kimyasal bağlar kırılmaktadır. Pestisitlerin parçalanmaları genellikle güneşten gelen %4 oranındaki 290-400 nm dalga boylu ışınlar tarafından gerçekleştirilmektedir. 290 nm'nin altındaki dalga boyları ozon tarafından filtre edilirken, 400 nm üzerindekiler ise bu bağları kırabilecek enerji yoğunluğuna sahip değillerdir. İkinci tip bozunma reaksiyonu da fotonların havada bulunan diğer moleküller ile etkileşimlerinin ardından oluşan serbest radikallerin pestisitlerle reaksiyona girmeleri şeklindedir (Aslansoy, 2012).

Pirimicarb'ın son ilaçlama ile hasat arası geçmesi gereken süre 21 gündür. Kayısılar bu sürenin sonunda işlendiğinden kalıntı miktarı bekleme süresince azalmıştır. Dolayısıyla pestisit yükü büyük ölçüde azalan meyve, ürüne işlendiğinden son üründeki kalıntı miktarı yaş meyveden daha düşük çıkmıştır.

Çizelge 4.7. Pirimicarb için işleme faktörleri

Etken Madde	Pirimicarb
Yaş Kayısı Kalıntı Miktarı (mg/kg)	0,018
Gün Kurusu Kayısı Kalıntı Miktarı (mg/kg)	TE
Kükürtlenmiş Kayısı Kalıntı Miktarı (mg/kg)	0,011
İf Gün Kurusu	1
İf Kükürtlenmiş	0,61
RL mg/kg	3

Gün kurusu kayısıda pirimicarb için MRL değeri; 3 ppm x 1 = 3 ppm olarak alınmalıdır.

Aynı şekilde kükürtlenmiş kayısı için MRL değeri;

3 ppm x 0,61 = 1,83 ppm olarak uygulanması gerektiği bulunmuş olur.

4.2.3. Malathion için işleme faktörünün hesaplanması

Son ilaçlama ile hasat arası geçmesi gereken süre olan 7. gün toplanan kayısılar güneşte kurumaya bırakılmış ve nem içeriği ortalama %20 civarında oluncaya kadar naylon sergiler üzerinde kurutulmuştur. Bu şekilde gün kurusu olarak tabir edilen kayısılar elde edilmiştir. Aynı şekilde 7. gün toplanan kayısıların bir kısmı da gerekli proseslerden geçirilerek kükürtlü kuru kayısılar elde edilmiş, analizleri yapılarak kalıntı durumlarına bakılmıştır.

Çizelge 4.8. Malathion için işlenmiş ürünlerde tespit edilen kalıntı sonuçları

Malathion	1. Parsel	2. Parsel	3. Parsel	Ortalama
Gün kurusu	TE	TE	TE	TE
Kükürtlenmiş	TE	TE	TE	TE

Yaş kayısıda malathion için; örneklemenin yapıldığı 7. gün kalıntı değeri tespit limitinin altında olup gün kurusu ve kükürtlenerek kurutulan kayısılarda da kalıntı miktarı tespit limitinin altında bulunmuştur.

Dolayısıyla kayısıya uygulanan güneşte kurutma ve kükürtleyerek kurutma işlemleri malathion kalıntısında herhangi bir değişikliğe neden olmamıştır. Her iki durum için işleme faktörü 1 olarak kabul edilir.

Çizelge 4.9. Malathion için işleme faktörleri

Etken Madde	Malathion
Yaş Kayısı Kalıntı Miktarı (mg/kg)	TE
Gün Kurusu Kayısı Kalıntı Miktarı (mg/kg)	TE
Kükürtlenmiş Kayısı Kalıntı Miktarı (mg/kg)	TE
İf Gün Kurusu	1
İf Kükürtlenmiş	1
MRL (mg/kg)	0,02

Kayısıda malathion etken maddeli pestisit kullanıldığında ürün gün kurusu ve kükürtlenmiş olarak değerlendirilmişse; işlenmiş üründe MRL değeri 0,02 ppm olarak alınır.

Malathion etken maddesi kullandığımız diğer bitki koruma ürünlerine göre en az kalıntı bırakan ve işleme faktörleri sonrasında da bu durumu değişmeyen bir aktiftir. Malathion kontakt etkili bir pestisittir. Kontakt veya yüzey pestisitleri bitki dokularına nüfuz etmedikleri için bitki dolaşım sistemiyle taşınmazlar. İlk kullanılan pestisitler genellikle bu türdeki pestisitlerdir. Yağmur, rüzgâr ve güneş ışığı gibi atmosferik koşulların etkisiyle kalıcılıklarını koruyamadıkları için etkileri kısa sürelidir (Cremlyn, 1991). Çalışmamızda güneşte kurutma ve kükürtleme işlemleri malathion'un kalıntı durumunda herhangi bir değişiklik yapmamıştır.

5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER

Çalışmamızda araştırdığımız her üç bitki koruma ürünü zamanla degradasyona uğramış ve kalıntı miktarları azalmıştır. Her bir bitki koruma ürünü aynı meyvede aynı proseslerde farklı davranışlar göstermiştir.

İlaçlamanın yapıldığı ilk gün en yüksek kalıntı bırakan aktif pirimicarb, en az kalıntı bırakan aktif malathion olmuştur. Son ilaçlama ile hasat arası geçmesi gereken süreler sonunda her üç aktifin kalıntı seviyesi Maksimum Kalıntı Limiti (MRL-Maximum Residue Level) değerinin altında ve malathion için tespit edilebilir limitin (LOD-Limit of Determination) altında bulunmuştur. Son İlaçlama ile hasat arası geçmesi gereken süreden (PHI- Pre Harvest Interval) bir hafta sonra yapılan analizlerde tebuconazole ve pirimicarb için MRL değerinin altında fakat tespit limitinin üzerinde kalıntı tespit edilmiştir. Malathion için bu değer tespit edilebilir düzeyde bulunmamıştır.

Kayısının güneşte kurutulması ile elde edilen gün kurusu kayısılardan sadece tebuconazole tespit edilebilir limitin üzerinde bulunmuştur. Diğer iki aktif güneşte kurutma sonrasında tespit edilebilir limitin altında kalmıştır.

Kayısının kükürtlenerek kurutulması ile elde edilen kükürtlü kayısılarda malathion tespit edilebilir limitin altında kalmıştır. Tebuconazole ve pirimicarb kalıntıları ise artmıştır.

Tebuconazole kalıntı miktarı gün kurusu kayısıda kükürtlenmiş kayısıya oranla daha fazladır. Kayısıya uygulanan kükürtleme işlemi tebuconazole kalıntı miktarını yaklaşık olarak iki kat azaltmıştır. Pirimicarb kalıntı miktarı ise kükürtlü kayısılarda gün kurusu kayısıya oranla bir miktar daha fazla tespit edilmiştir. Kayısıya uygulanan kükürtleme işlemi pirimicarb'ın kayısıda az miktarda da olsa bağlanmasına sebep olmuştur. Malathion kalıntıları kurutma ve kükürtleme işlemleri sonrasında herhangi bir artma ya da azalma göstermemiştir.

Tarımsal ürünlerin hasadından sonra uygulanan her türlü işlem, hasat öncesi uygulanmış ve ürüne bulaşmış olan pestisitleri olumlu ya da olumsuz anlamda etkilemektedir. Bu etkilenim, pestisitin kimyasal yapısına, uygulandığı tarımsal ürüne ve uygulanan işleme bağlı olarak değişiklik göstermektedir. Bu zamana kadar bu konu ile ilgili olarak yapılan çalışmalar her bir pestisit ve uygulanan her işlem için ayrı ayrı değerlendirme yapılmasını, herhangi bir genellemeye gidilmemesi gerektiğini ortaya koymuştur. İşlenmiş ürünlerdeki pestisit kalıntılarının tespitine yönelik çalışmalar tüketicinin maruz kalacağı gerçek kalıntı düzeyinin bilinmesi açısından gereklidir.

Ülkemizde de Tarım ve Orman Bakanlığı bu konuda çalışmalar yapmaktadır. İşlenmiş ürünlerle ilgili verilerin de yer aldığı Maksimum Kalıntı Limitleri tebliği sürekli güncellenmekte ve bakanlık veri tabanında işlenmiş ürünlerle ilgili olarak işleme faktörleri yayınlanmaktadır. Kayısı meyvesinde sık kullanılan tebuconazole, malathion ve pirimicarb için işleme faktörü listede bulunmamaktadır. Bu çalışmada elde edilen veriler Tarımsal Araştırmalar ve Politikalar Genel Müdürlüğü'ne sonuç raporu olarak iletilmiştir.

Yapılan bu çalışmada seçilen pestisitler kalıntıları açısından değerlendirilmiş olsa da bitki koruma ürünleri insanla, çevreyle ve çevredeki diğer canlılara etkileri ile birlikte multidisipliner açıdan ele alınmalıdır. Örneğin malathion çalışmamızdaki diğer iki pestisite nazaran daha az kalıntı bırakmış ve daha hızlı degradasyona uğramış olsa da çevreye ve diğer canlılara verebileceği potansiyel zarar riski yüksek olduğundan yasaklanması düşünülen bir pestisittir. Çünkü pestisitlerin sadece hedef alınan organizmaya karşı zararlı ve toksik olması istenir.

Pestisitler canlılar üzerinde öldürücü, hayati organlar ve sistemler üzerinde yıkıcı etkileri olan kimyasallardır. Pestisitlerin seçiminde; suda ve topraktaki kalıcılığı az, güvenli, seçici (spesifik) ve kısa ömürlü olması gibi kriterler son derece önemlidir. Kimyasal mücadele için pestisit kullanımından önce diğer entegre mücadele yöntemleri kullanılmalıdır. Entegre mücadele; tüm mücadele metotlarının birbiriyle uyumlu bir şekilde kullanılmasına dayanan bir zararlı yönetimi sistemidir.

İnsan sağlığı, çevre ve doğal dengeyi dikkate alan sürdürülebilir bir mücadele amaçlanmalıdır ve kültürel mücadele, biyolojik mücadele, biyoteknik mücadele gibi yöntemler öncelikle tercih edilmelidir. Ancak bu şekilde pestisitlerin çevre, insan ve diğer canlıların sağlığı üzerine olan olumsuz etkileri azaltılmış olur.

Gıda güvenilirliğinin amacı insanlarda gıda kaynaklı hastalıklara sebep olan biyolojik, fiziksel ve kimyasal etmenleri önleyecek şekilde işlenmesi, hazırlanması, depolanması ve son tüketiciye sunulmasıdır. Tüm gıdalarımızın kaynağı tarımsal (bitkisel ve hayvansal) üretime dayanmaktadır. Tarımsal üretimde bitki koruma ürünlerinin kullanımı verim açısından kaçınılmazdır. Ruhsatlı ürün kullanmak, tavsiye dışı pestisit kullanmamak, tavsiye edilen dozda ve tekerrürde kullanmak, ilaçlama sırasında, öncesinde ve sonrasında gerekli prosedürlere uymak ve son ilaçlama ile hasat arası bekleme süresinden önce ürünleri hasat etmemek kalıntı yükünü en başından azaltacak hayati önemlidir.

KAYNAKLAR

AKSU, P. ve YİĞİT, N., 2018. Pestisit Kalıntıları. Teoriden Pratiğe Kimyasal Mücadele, Gıda ve Kontrol Genel Müdürlüğü Yayınları, Matsa Basımevi, 257-280.

ALAVANJA, M., HOPPIN, J., and KAMEL, F., 2004. Health Effects of Chronic Pesticide Exposure: Cancer and Neurotoxicity. Annu. Rev. Public Health, 25: 155-97.

ANASTASSIADES, M., LEHOTAY, S.J., ŠTAJNBAHER, D. and SCHENCK, F.J., 2003, Fast and Easy Multiresidue Method Employing Acetonitrile Extraction/Partitioning and "Dispersive Solid-Phase Extraction" for the Determination of Pesticide Residues in Produce. Journal of AOAC International, 86(2): 412-431.

ANDERSSON, H.D., TAGO, B., and TREICH N., 2014. Pesticides And Health: A Review Of Evidence On Health Effects, Valuation Of Risks, And Benefit-Cost Analysis. Advances In Health Economics And Health Services Research,203-295. https://www.tse fr.eu/sites/default/files/medias/doc/by/andersson/pesticides_wtp_health_2014. pdf. (Erişim Tarihi:11.09.2018).

ANONİM, 2011. T.C. Gıda Tarım ve Hayvancılık Bakanlığı Tarımsal Araştırmalar ve Politikalar Genel Müdürlüğü Bitki veya Bitkisel Ürünlerde Bitki koruma ürünlerinin Kalıntı Denemelerinin Yapılması ile İlgili Standart Deneme Metodu, Ankara, Ocak 2011, 107s.

ANONİM, 2013. Maddelerin ve Karışımların Sınıflandırılması, Etiketlenmesi ve Ambalajlanması Hakkında Yönetmelik, T.C. Çevre ve Şehircilik Bakanlığı. http://www.resmigazete.gov.tr/eskiler/2013/12/20131211M1-1.htm (Erişim Tarihi: 10.04.2018).

ANONİM, 2014. Kuru Üzüm ve Kayısı Örneklerinde Bazı Fungusitlerin HPLC/UV Metodu ile Tayini. III. Eser Analiz Çalıştayı, 15-18 Mayıs, Gaziosmanpasa Üniversitesi, Tokat, s.125-126.

ANONİM, 2015. Ulusal Kayısı Çalıştayı. Malatya, Gıda Tarım ve Hayvancılık Bakanlığı Eğitim Yayım ve Yayınlar Dairesi Başkanlığı, Ankara, 80s.

ANONİM, 2016. Türk Gıda Kodeksi Pestisitlerin Maksimum Kalıntı Limitleri Yönetmeliği, Resmî Gazete, 25.11.2016. Mükerrer:29899, http://www.resmigazete.gov.tr/eskiler/2016/11/20161125M1-1.htm. (Erişim Tarihi:12.09.2018).

ANONİM, 2017a. Kayısı Entegre Mücadele Teknik Talimatı. Gıda Tarım ve Hayvancılık Bakanlığı Tarımsal Araştırmalar ve Politikalar Genel Müdürlüğü Bitki Sağlığı Araştırmaları Daire Başkanlığı Yayınları, Ankara, 122s.

ANONİM, 2017b. Kuru Kayısı Sektör Raporu, T.C. Ekonomi Bakanlığı İhracat Gn. Müdürlüğü Tarım Ürünleri Daire Başkanlığı, Ankara. https://ticaret.gov.tr/data/5b8700a513b8761450e18d81/Kuru_Kayisi.pdf (Erişim Tarihi: 13.05.2018).

ANONİM, 2017c. Dünyada ve Türkiye'de Yaş Sebze ve Meyve Üretimi Raporu, Ankara Ticaret Borsası Raporu, Ankara, 7s.

ANONİM, 2018. Tebuconazole WP 25 İçeren Folicur Bitki Koruma Ürünü Prospektüsü, https://www.tarim.bayer.com.tr/tr/products/products-a-z/folicur-wp-25.php. (Erişim Tarihi:08.10.2018).ANONYMOUS, 2007. Method Validation and Quality Control Procedures for Pesticide Residue Analysis in Food and Feed, http://ec.europa.eu/food/plant/protection/resources/qualcontrol_en.pdf.

ANONYMOUS, 2004. Malathion. FAO Specifications And Evaluations For Agricultural Pesticides: Malathion, 80 s.

ANONYMOUS, 2005. FAOstat database [Online] JMPR 2005-FAO, Report 10, Tebuconazole(049),307312,http://www.fao.org/fileadmin/templates/ agphome /documents/ Pests Pesticides/JMPR/Report10/Tebuconazole.pdf (Erişim Tarihi: 03.10.2018).

ANONYMOUS, 2007. Method Validation and Quality Control Procedures for Pesticide Residue Analysis in Food and Feed, http://ec.europa.eu/food/plant/protection/resources/qualcontrol_en.pdf. (Erişim Tarihi: 03.10.2018).

ANONYMOUS, 2008. Guidance on the Application of the CLP Criteria, European Chemicals Agency, Helsinki, Finland, 1-539.

ANONYMOUS, 2015. Health Dangers of Pesticide Drift Warrants Action. The Stand. Your Internet Newsstand in Washington State. http://www.thestand.org/2015/04/health-dangers-of-pesticide-drift-warrants-action-experts-say. (Erişim Tarihi: 23.04.2018).

ANONYMOUS, 2017. Health Dangers of Pesticide Drift Warrants Action, The Stand The Washington Post, http://www.washingtonpost.com/blogs/wonkblog/wp/2013/0 8/18/the-world-uses-billions-of-pojnds-of-pesticides-each-year-is-that-a- problem (Erişim Tarihi: 20.04.2017).

ANONYMOUS, 2018a. Kitabalfilaha. http://www.filaha.org/author_ibn_al_awwam. html. (Erişim tarihi:27.08.2018).

ANONYMOUS, 2018b. RASFF. European Commission Food, Farming, Fisheries Food Safety. https://ec.europa.eu/food/safety/rasff_en. (Erişim Tarihi: 01.08.2018)

ANONYMOUS, 2018c. Europan Commission Pesticide Database http://ec.europa.eu/food/plant/pesticides/eu-pesticides-database/public/?event=activesubstance.selection&language=EN. (Erişim Tarihi:12.09.2018).

ASLANSOY, Z., 2012. Ozonlama İşleminin Limondaki Pestisit Kalıntıları Üzerine Etkisi Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi, Adana, 82 s.

ASMA, B., M., 2000. Kayısı Yetiştiriciliği. Evin Ofset Baskı Organizasyonu, İnönü Üniversitesi, Malatya, 243s.

ASMA, B., M., 2011. Her Yönüyle Kayısı, Uyum Ajans Baskı, Ankara, 52 s.

BANASZKIEWICZ, T., 2010. Evolution of pesticide use, Contemporary Problems of Management and Environmental Protection, 5: 7-18.

BASSI, D. and AUDERGON, J. M., 2001. Apricot breeding: update and perspectives, Acta Horticulture. Proceeding of the twelfth ISHS Symposium on Apricot Culture and Decline, Avignon, 10-14 September, France,701: 1-286.

BİRİŞİK, N., 2018. Teoriden Pratiğe Kimyasal Mücadele ve Gelecek Stratejisi, Teoriden Pratiğe Kimyasal Mücadele. Gıda ve Kontrol Genel Müdürlüğü, Matsa Basımevi, 17-50.

BONMATIN JM, GIORIO C, GIROLAMI V, GOULSON D, KREUTZWEISER DP, KRUPKE C, LIESS M, UZUN E, MARZARO M, MITCHELL EA, NOOM DA, SIMON-DELSO N and TAPPARO A., 2015. Environmental fate and exposure; neonicotinoids and fipronil, Environ Sci Pollut Res Int., Jan; 22 (1): 35-67.

BONNECHERE, A., HANOT, V., JOLIE, R., HENDRICKX, M., BRAGARD, C., BEDORET, T., and VAN LOCO, J., 2012. Processing Factors of Several Pesticides and Degradation Products in Carrots by Household and Industrial Processing. Journal of Food Research, 1(3): 68-83.

BOUCHARD, M., 2011. Prental Exposure to Organophosphate Pesticides and IQ in 7-Year-Old Children. Environ., Health Perspect, 119 (8): 1189-1195.

BURÇAK, A. A., DURU, A., U., ÖRNEK, H., 2015. Bitki Koruma Ürünleri ve Pestisit Kalıntıları Kitabı. Gıda Tarım ve Hayvancılık Bakanlığı Tarımsal Araştırmalar ve Politikalar Genel Müdürlüğü Bitki Sağlığı Araştırmaları Daire Başkanlığı, Ezgi Ofset Matbaacılık, Ankara,187 s.

CABRAS, P., GARAU, V.L, PIRISI, F.M., CABITZA, F., CUBEDDU, M. and SPANEDDA, L., 1995. Fate of Some Pesticides from Vine to Wine, J. Agric.Food Chem., 43:2613-2615.

CABRAS, P., ANGIONI, A., GARAU, V.L, MELIS, M., PIRISI, F.M., CABITZA,F. and CUBEDDU, M., 1998. Pesticide Residues on field-sprayed apricots and in apricot drying Processing, J. Agric. Food Chem., 46 (6), 2306-2308.

CABRAS, P., ANGIONI, A., GARAU, V.L, MELIS, M., PIRISI, F.M., BRANDOLINI, V., CABITZA, F., and CUBEDDU, M., 1998. PesticideResidues in Prune Processing, J. Agric. Food Chem., 46 (9), 3772-3774.

CASIDA, J.E. and DURKIN, K.A., 2013.Neuroactive insecticides: targets, selectivity resistance, and secondary effects. Annual Review of Entomology, 58:99-117.

COLBORN, T., VON SAAL, F.S. and SOTO, A.M., 1993. Development effect of endocrine disrupting chemicals in wildlife and humans. Environmental Health Perspectives, 101,378-384.

CREMLYN, R.J., 1991. Agrochemicals Preparation and Mode of Action, John Wiley ve Sons, pp. 105-140.

CURL, C., FENSKE, R. and ELGETHUN, K., 2003. Organophosphorus Pesticide Exposure of Urban and Suburban Preschool Children with Organic and Convertional Diets. Environmental Health Perspectives, 111(3):377-382.

EKŞİ, A., 1992. Türkiye'de Gıda Sanayinin Durumu ve Geleceği, Gıda/The Journal of Food, 17(1): 3-6.

EPA, 2012. Pesticide Residues in Foods. Environmental Protection Agency. https://www.epa.gov/pesticide-tolerances/setting-tolerances-pesticide-residues-foods#more-info. (Erişim Tarihi: 01.08.2018).

ERTÜRK, S., ALKAN, M., ÇAKIR, E., ELİBÜYÜK, A. ve KOCA, E., 2018. Etki Mekanizmalarına Göre Pestisitlerin Sınıflandırılması. Teoriden Pratiğe Kimyasal Mücadele, Gıda ve Kontrol Genel Müdürlüğü Yayınları, Matsa Basımevi, 99-122.

FAUST, M., SURANYI, D. and NYUJTO, F., 1998. Origin and Dissemination of Apricot. Horticultural Reviews, 22:248-249.

FAO, 2015. Tebuconazole. Joint FAO/WHO Meeting on Pesticide Residues, Report, 307-312.

FIDEGHELLI, C. and DELLA STRADA, G., 2010. The Breeding Activity on

Apricot In the World From 1980 Through Today. XIV International Symposium on Apricot Breeding and Culture, 10-17 September, Matera, Italy. 762-766.

GARDNER, P. T., WHITE, T. A., MCPHAIL, D. B., and DUTHIE, G., 2000. The Relative Contributions Of Vitamin C, Carotenoids And Phenolics To The Antioxidant Potential Of Fruit Juices. Food Chemistry, 68: 471–474.

GEZER, İ., PEKTEKİN, T., AYGÜL, H. ve POLAT, H., 2009. Malatya Kayısı Raporu, Bilgi Yolu Eğitim Kültür ve Sosyal Araştırmalar Derneği Yayınları Medipres Matbaacılık, Malatya,122 s.

GÜLCAN, R, MISIRLI, A., SAGLAM, H. ve YORGANCIOĞLU, U., 2006. Properties of Turkish Aprıcot Land Races. Journal Article, 1: 191-197.

HANSON, J. D., HENDRICKSON J. and ARCHER D., 2008. Challenges for Manita-inning Sustainable Agricultural Systems in The United States. Renewable Agriculture and Food Systems, 23, 325-334.

HEKİMOĞLU, B. ve ALTINDEĞER, M., 2017. Samsun İlinde Sebze Üretim Sektörü, Samsun Valiliği İl Gıda Tarım ve Hayvancılık Müdürlüğü Koordinasyon ve Tarımsal Veriler Şube Müdürlüğü Strateji Geliştirme Birimi Yayınları, Samsun, 36 s.

HOLLAND, D., HAMILTON, B., OHLİN and M. W., SKIDMORE, 1994. Effects Of Storage and Processing on Pesticide Residues in Plant Products. Pure & Appl. Chem., IUPAC, Britain. 66(2): 335-356.

IARAC, 2017. International Agency for Research on Cancer. List of classifications by cancer sites with sufficient or limited evidence in humans, Lyon, France. 1-117. (Erişim tarihi:20.04.2017).

JESCHKE, P. and NAUEN, R., 2008. Neonicotinoids-from zero to hero in insecticide chemistry., Pest Manag. Sci. Nov; 64(11):1084-98.

JMPR, 2012. Tebuconazole. JMPR Report, Residue and Analytical Aspects.http://www.fao.org/fileadmin/templates/agphome/documents/Pests_Pesticides/JMPR/Report08/Tebuconazole.pdf. (Erişim Tarihi: 08.10.2018).

KARAKAYA, A.E., 2007. Gıdalardaki Tarım İlacı Kalıntıları ve İnsandaki Sağlık Riskleri. Tarım İlaçları Kongre ve Sergisi, 26-27 Ekim, Ankara, 273-276.

KARAKAYA, M. ve BOYRAZ, N., 1992. Gıda Kirlenmesinde Pestisitler ve Korunma Yolları, Ekoloji Dergisi ,1(4): 11-15.

KAYMAK, S., ÖZDEM, A., KARAHAN, A., ÖZERCAN, B., AKSU, P., AYDAR, A., KODAN, M., YILMAZ, A., BAŞARAN, M.S., ASAV, Ü., ERDOĞAN, P. ve GÜLER, Y., 2015. Ülkemizde Zirai Mücadele Girdilerinin Değerlendirilmesi, Tarımsal Araştırmalar ve Politikalar Genel Müdürlüğü, Zirai Mücadele Merkez Araştırma Enstitüsü Yayınları, Ankara, 83s.

KEIFER, M.C. and FIRESTONE J., 2007. Neurotoxicity of pesticides, J. Agromedicine, 12(1):17-25.

KOÇAL, H., 2011. Kayısı Yetiştiriciliği, Meyvecilik Araştırma İstasyonu Müdürlüğü Yayınları, Eğirdir, Isparta, 47s.

KUTER, U., 1994. Sütlerde Bazı Organik Fosforlu Pestisitlerin Ve Bunların Süt Mamüllerine Geçiş Oranlarının Belirlenmesi Üzerine Bir Araştırma. Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktara Tezi, İzmir, 96 s.

LÖKER, G. B., AÇKURT, F., AMOUTZOPOULOS, B., GÜÇLÜ, K., ALTUN, M.,ÖZYÜREK, M., KARADEMİR, S. E. ve APAK, R., 2008. Yaş ve Güneşte Kurutulmuş ve Kükürtlenerek Kurutulmuş Malatya Kayısısının Türevlerinin (Prunus Armeniaca) Cuprak Abts/Teac ve Folin Yöntemleri İle Antioksidan Kapasitelerinin Belirlenmesi, Kayısının İnsan Sağlığına Etkileri

Konusunda Yapılmış Bilimsel Araştırmalar, Malatya Valiliği Yayınları, Malatya, 9-47.

MACKAY, D., 2001. Multimedia environmental models: the fugacity approach, Lewis Publishers. CRC Press, Lewis Publishers London, Newyork, Washington D.C., 257s.

MAIENFISCH, P., ANGST, M., BRANDL, F., FISCHER, W., HOFER, D., KAYSER, H., KOBEL, W., RINDLISBACHER, A., SENN, R., STEINEMANN, A., and WIDMER, H., 2001., Chemistry and biology of thiamethoxam: a second-generation neonicotinoid. Pest Manag Sci. Oct; 57(10):906-13.

MAMANE, A., BALDI, I., TESSIER, J., RAHERISON C. and BOUVIER G., 2015. Occupational exposure to pesticides and respiratory health, Review Occupational Exposure. European Respiratory Society, 24: 306-319.

MC EVEN, F.L. and STEPHENSON, G.L., 1979. The Use And Significance Of Pesticides In The Environment, John Wiley & Sons Pub., New York, pp.538

MEREDITH, R.H., HEATHERINGTON, P.J. and MORRIS, D.B., 2002. Clothianidin A New Chloronicotinyl Seed Treatment For Use On Sugar Beet And Cereals: Field Trial Experiences From Northern Europe. The BCPC Conference: Pests and diseases, British Crop Protection Council, Brighton, UK, 18–21 November. Vol 1(2): 691–696.

MOURE, A., CRUZ, J.M., FRANCO, D., DOMINGUEZ, M., SINEIRO, J., DOMINGUEZ, H., NUNEZ, M. and PARAJO, J J.C., 2001. Natural Antioxidants From Residual Sources. Food Chemistry,72: 145-171.

OECD, 2008. Magnitude of the Pesticide Residues in Processed Commodities. Oecd Guideline For the Testing of Chemicals, http://www.oecd-ilibrary.org/environment/test-no-508-magnitude-of-the-pesticide-residues-in-processed-commodities_9789264067622-en. (Erişim tarihi: 01.08.2018).

OLMUŞ, M., 2016. Malatya İlinde Kayısı Üretim Ekonomisi ve Pazarlama Yapısının İncelenmesi, Akdeniz Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tarım Ekonomisi Anabilim Dalı Dönem Projesi, Antalya, 34s.

OMAR, T. F. T., KUNTOM, A. and BAHARI, M. M. 2012. Food Safety Challenges in the Malaysian Oil Palm Industry. Oil Palm Bulletin, 64: 41-52.

ÖNCÜER, C., DURMUŞOĞLU, E., 2008. Tarımsal Zararlılarla Savaş Yöntemleri ve İlaçları, Adnan Menderes Üniversitesi Yayınları, Aydın,472 s.

ÖTLEŞ, S. ve EVCİL, E., 2008. Gıdaların İşlenmesi ve Depolanması Sırasında Pestisitlerde Meydana Gelen Değişimler. 1. Gıda Bilimi ve Teknolojisi, 9(41): 20-29.

ÖZBEY, A., UYGUN, U., 2006. Effect of Drying on Organophosphorus Pesticide Residues in Peppermint (Mentha pipperita L.). Bull Environ, Contam, Toxicol, 77:638-642.

ÖZTÜRK, F., VARDİ, N., GÜL, M., ÖZTÜRK, İ. Ç., ÇETİN, A., OTLU, A. ve ATEŞ, B., 2008. Sıçanlarda Karbontetraklorür İle Oluşturulmuş Karaciğer Hasarı Üzerine Kayısının Koruyucu Etkileri. Kayısının İnsan Sağlığına Etkileri Konusunda Yapılmış Bilimsel Araştırmalar, Malatya Valiliği Yayınları, Malatya, 49-65.

RADI, M., MAHROUZ, M. and JAOUAD, A., 1997. Phenolic Content, Browning Susceptibility, And Carotenoid Content Of Several Apricot Cultivars At Maturity. Horticultural Science, 32: 1087–1.

SAYGI, B., 2016. Gıda ve İçecek Sanayinde 2016 Trendleri. Gıda Türk Dergisi, Mayıs-Haziran, 13: 35-36.

SEZGİN CEYHUN, A., 2014. Meyve, Sebze ve Sağlığımız. Gazi Üniversitesi Turizm Fakültesi Gastronomi ve Mutfak Sanatları Bölümü, Journal of Tourism and Gastronomy Studies Journal, 2(2) 46-51.

SOOD, C., JAGGI, S., KUMAR, V., RAVINDRANATH, S.D., and SHANKER, A., 2004, Leaching Of Pesticides In Tea Brew. Journal Of Agricultural And Food Chemistry, 49(11):5479-83.

SRITHARAN, J., MACLEOD, J.S., HARRIS, S.A., COLE, D.C., HARRIS, A.J., TJEPKEMA, M., PETERS, P., and DEMERS, P.A., 2018. Prostate Cancer Surveillance by Occupation And Industry: The Canadian Census Health And Environment Cohort (CanCHEC). Cancer Medicine, 7(4): 1468–1478.

TAYFUR, D., 2016. Zirai Mücadele Üretiminde Risk Değerlendirmesi. Çalışma ve Sosyal Güvenlik Bakanlığı İş Sağlığı ve Güvenliği Genel Müdürlüğü İş Sağlığı ve Güvenliği Uzmanlık Tezi, Ankara, 71 s.

TEIXEIRA, M. J., AGUIAR, A., AFONSO, C. M. M., ALVES, A. and BASTOS, M., 2004. High Performance Liquid Chromatographic Determination Of Pesticides In Grape Skin. In XII Symposium of Pesticide Chemistry,3-6 March, Italy (pp. 897-906).

TOMIZAWA, M. and CASIDA J., 2011. Neonicotinoid Insecticides: Highlights Of A Symposium On Strategic Molecular Designs, Agric Food Chem. Apr 13; 59(7):2883-6.

TOSHIYUKI, KATAGI, 2004. Photodegradation of Pesticides on Plant and Soil Surfaces. Reviews Of Environmental Contamination And Toxicology. 182: 1-195.

TÜİK, 2017. Bitkisel Üretim İstatistikleri, Sert Çekirdekli Meyveler. http://www.tuik.gov.tr/PreTablo.do?alt_id=1001. (Erişim tarihi: 06.10.2017)

TÜİK, 2018. Bitkisel Üretim İstatistikleri, Meyveler, içecek ve baharat bitkileri üretim miktarları, https://biruni.tuik.gov.tr/medas/?kn=92&locale=tr. (Erişim tarihi: 01.08.2018).

UYGUN Ü. ve KÖKSAL H., 2010. Gıda Güvenliğini Tehdit Eden Kimyasallar. Hacettepe Üniversitesi Gıda Mühendisliği Bölümü Ders Notları, Beytepe, Ankara, 7s. http://yunus.hacettepe.edu.tr (Erişim tarihi: 03.06.2012).

ÜNAL G. ve GÜRKAN O.M., 2001. İnsektisitler: Kimyasal Yapıları, Toksikolojileri ve Ekotoksikolojileri, Ankara Üniversitesi Ziraat Fakültesi Bitki Koruma Bölümü Yayınları, Ethemoğlu Ofset Matbacılık, Ankara, 159 s.

ÜNAL, M., R., 2010. Kayısı Araştırma Raporu. Fırat Kalkınma Ajansı, 7-10 Eylül, Malatya, 63 s.

WHO, 2006., Joint FAO/WHO Meeting on Pesticide Residues, Report, (Pirimicarb-101) 555-717. Fao Plant Production And Protection, 2517: 229-259.

YAVUZ, O., ve AKSOY, A., 2016. Pestisit Analizlerinde Kullanılan Metotlar. Türkiye Klinikleri J Vet Sci Pharmacol Toxicol-Special Topics 2(2):89- 100.

YILDIZ, F., 1994. Kayısı İşlemede Yeni Teknolojiler, Standart Dergisi Kayısı Özel Sayısı, 67-69.

YILMAZ, A., KODAN, M. ve GÜLER, Y., 2018. Pestisitlerin İnsan Sağlığına ve Çevreye Olan Etkileri, Teoriden Pratiğe Kimyasal Mücadele Kitabı. Gıda ve Kontrol Genel Müdürlüğü, Matsa Basımevi, 336 s.

YÜCEL, Ü., 2007. Pestisitlerin İnsan ve Çevre Üzerine Etkileri. Ankara Nükleer Araştırma ve Eğitim Merkezi Nükleer Kimya Bölümü Ders notları, 5s. http://www.dogainsanisbirligidernegi.org.tr/makaleler/pestisitler.doc. (Erişim Tarihi: 22.04.2018).

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Öznur ERBEY
Uyruğu : T.C.
Doğum Yeri ve Tarihi : Ankara- 06.05.1980
Telefon : +9(0) 412 326 1106- 120
Faks : +9(0) 412 326 12 03
E-mail : oznur.erbey@tarimorman.gov.tr

EĞİTİM

Derece	Adı, İlçe, İl	Bitirme Yılı
Lise	: Fatih Lisesi / Trabzon	1998
Üniversite	: İnönü Üniversitesi/ Malatya	2006
Yüksek Lisans	: Harran Üniversitesi / Şanlıurfa	2018
Doktora		

İŞ DENEYİMLERİ

Yıl	Kurum	Görevi
2007- 2008	: Tokay Catering	Sorumlu Yönetici
2008- 2012	: Adalet Bakanlığı	Memur
2012- 2014	: Kayapınar İlçe Tarım Müdürlüğü	Mühendis
2014 –	: Diyarbakır Zirai Mücadele Araştırma	Mühendis