



T.C.

TOKAT GAZİOSMANPAŞA ÜNİVERSİTESİ

LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

BİTKİ KORUMA ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS PROGRAMI

**ACETAMİPRİD, PYRİDABEN VE KARIŞIMLARININ BİBERDE
(*Capsicum annuum* L.) PARÇALANMA KİNETİĞİ, KURUTMA
İŞLEMİNİN KALINTIYA ETKİSİ VE SAĞLIK RİSK
DEĞERLENDİRMESİ ÜZERİNE ÇALIŞMALAR**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Özlem YILMAZ

Danışman: Doç. Dr. Tarık BALKAN

TOKAT- 2024



Bu tez çalışması Tokat Gaziosmanpaşa Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü tarafından 2022/95 numaralı proje ile desteklenmiştir.

ETİK SÖZLEŞME

Tokat Gaziosmanpaşa Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü tez yazım kılavuzuna göre, Doç. Dr. Tarık BALKAN danışmanlığında hazırlamış olduğum “**Acetamiprid, Pyridaben ve Karışımlarının Biberde (*Capsicum annuum* L.) Parçalanma Kinetiği, Kurutma İşleminin Kalıntıya Etkisi ve Sağlık Risk Değerlendirmesi Üzerine Çalışmalar**” adlı Yüksek Lisans bilimsel etik değerlere ve kurallara uygun, özgün bir çalışma olduğunu, aksinin tespit edilmesi halinde her türlü yasal yaptırımını kabul edeceğimi beyan ederim.

29/08/2024

Özlem YILMAZ

JÜRİ KABUL VE ONAY

Özlem YILMAZ tarafından hazırlanan “**Acetamiprid, Pyridaben ve Karışımlarının Biberde (*Capsicum annuum* L.) Parçalanma Kinetiği, Kurutma İşleminin Kalıntıya Etkisi ve Sağlık Risk Değerlendirmesi Üzerine Çalışmalar**” adlı tez çalışmasının savunma sınavı 29 Ağustos 2024 tarihinde yapılmış olup aşağıda verilen Jüri tarafından Oy Birliği ile Tokat Gaziosmanpaşa Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Bitki Koruma Anabilim Dalı’nda Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

İmzası

Üye (Başkan) : Prof. Dr. Osman TİRYAKİ

Üye : Prof. Dr. Kenan KARA

Üye (Danışman): Doç. Dr. Tarık BALKAN

ONAY

...../09/2024

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Müdürü

ÖNSÖZ

Yüksek lisans eğitimim boyunca akademik gelişimime katkı sağlayan, bilgisini ve tecrübesini benimle paylaşan, bana rehberlik eden tez danışmanım sayın Doç. Dr. Tarık BALKAN'a, eğitimim boyunca akademik gelişimime katkı sağlayan, yönlendirici tutumu ve değerli katkılarıyla bana yol gösteren jüri üyem sayın Prof. Dr. Kenan KARA'ya, değerli yorumlarıyla tezime katkı sağlayan jüri üyem sayın Prof. Dr. Osman TIRYAKI'ye, tez sürecinde benden desteklerinin esirgemeyen, arazi ve analiz çalışmalarında yardımcı olan çalışma arkadaşlarım Doktora öğrencisi Mehmet KIZILARSLAN ve Yüksek lisans öğrencisi Esra ÜZÜMLÜOĞLU'na, çalışmamım fide yetiştiricilik kısmında bilgi ve tecrübesinden yararlandığım Prof. Dr. Naif GEBOLOĞLU ve yardımlarını esirgemeyen lisans üstü öğrencilerine, çalışmayı 2022/95 numaralı proje numarası ile destekleyen, Tokat Gaziosmanpaşa Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonuna, tez çalışmamın Niksar lokasyonunda arazilerini kullanmama mücadele eden, her türlü desteği sağlayan Çiçek KIZILARSLAN ve Servet KIZILARSLAN'a, beni sevgi ve şefkatle büyüten, desteğini hiç bir zaman esirgemeyen, bu günlere gelmemde büyük emekleri olan annem Arife YILMAZ ve babam Emin YILMAZ'a, her zaman yanımda olan varlıkları bana güç veren ablalarım Ayşegül TÜRKMEN, Şeyma KARAYİĞİT ve kardeşim Eren YILMAZ'a, her zaman yanımda olup beni destekleyen, moral ve motivasyon kaynağım olan Harun Yöntem'e, beni hep destekleyen başarılarımı gururla karşılayan kıymetli akrabalarım ve canım arkadaşlarıma teşekkür ederim.

ÖZET

ACETAMİPRİD, PYRİDABEN VE KARIŞIMLARININ BİBERDE (*Capsicum annuum* L.) PARÇALANMA KİNETİĞİ, KURUTMA İŞLEMİNİN KALINTIYA ETKİSİ VE SAĞLIK RİSK DEĞERLENDİRMESİ ÜZERİNE ÇALIŞMALAR

Yılmaz, Özlem

Yüksek Lisans, Bitki Koruma Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Tarık Balkan

Ağustos 2024, xi + 48 sayfa

Bu çalışma, Tokat'ın Merkez ve Niksar ilçelerinde bulunan açık arazilerde acetamiprid ve pyridaben etken maddelerinin parçalanma kinetiğini belirlemek amacıyla yapılmıştır. Ayrıca çalışmada acetamiprid ve pyridaben kalıntılarının sağlık açısından riskini ortaya koyulmuş ve bu pestisitlerin biberde işleme faktörleri belirlenmiştir. Numuneler QuEChERS (Hızlı, kolay, ucuz, verimli, sağlam ve güvenli) yöntemi ile hazırlanarak, LC-MS/MS'de analiz edilmiştir. Bu yöntemde farklı spike seviyelerinden (10-50 ve 100 µg/kg) elde edilen ortalama geri kazanım oranları ve bağıl standart sapmalar SANTE /11312/2021 V2 gerekliliklerini karşılamıştır. Acetamiprid'in yarı ömrü ($t_{1/2}$) Merkez ilçede 4,13-5,21 gün, Niksar ilçesinde 5,29-6,36 gün arasında belirlenirken, pyridaben'in yarı ömrü Merkez ilçede 2,72-4,78 gün Niksar ilçesinde ise 4,68-8,87 gün arasında belirlenmiştir. Analiz sonuçları, doz aşımının biberde acetamiprid ve pyridaben'in yarılanma süresini olumsuz yönde etkilediğini göstermektedir. Çalışmamızda pyridaben için ilk kez işleme faktörü (3,37) (güneşte kurutma) belirlenmiş olup, bu sonuç pestisitlerin kalıntılarının değerlendirilmesinde kullanılan işleme faktörleri veritabanına katkı sağlayacaktır. Sağlık risk değerlendirmesi sonucunda biberde acetamiprid ve pyridaben kalıntılarının akut ve kronik risk teşkil etmediği görülmüştür.

Anahtar Kelimeler: Beslenme risk değerlendirmesi, Metot validasyonu, Parçalanma kinetiği, Pestisit, Ultra performanslı sıvı kromatografisi

ABSTRACT

STUDIES ON DISSIPATION KINETICS OF ACETAMIPRID, PYRIDABEN, AND THEIR MIXTURES IN PEPPER (*Capsicum annuum* L.), EFFECT OF DRYING PROCESS ON THE RESIDUES, AND HEALTH RISK ASSESSMENT

Yılmaz, Özlem

Master's Thesis, Department of Plant Protection

Advisor: Assoc. Prof. Dr. Tarık Balkan

August 2024, xi + 48 pages

This study was carried out to determine the dissipation kinetics of acetamiprid and pyridaben active ingredients in open fields in the Central and Niksar districts of Tokat province. In addition, the health risks of acetamiprid and pyridaben residues were investigated in the study, and the processing factors of these pesticides in pepper were determined. Peppers were prepared using the QuEChERS (Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged, and Safe) method and analyzed by LC-MS/MS. In this method, the mean recovery rates and relative standard deviations obtained from different spike levels (10-50 and 100 µg/kg) met the requirements of SANTE /11312/2021 V2. Dissipation kinetics were calculated using the first-order kinetic model. The half-life ($t_{1/2}$) of acetamiprid was determined between 4.13-5.21 days in the Central district and 5.29-6.36 days in the Niksar district, while the half-life of pyridaben was determined between 2.72-4.78 days in the Central district and 4.68-8.87 days in Niksar district. The analysis results show that overdose negatively affects the half-life of acetamiprid and pyridaben in pepper. In our study, the processing factor (3.37) (sun drying) was determined for the first time for pyridaben, and this result will contribute to the processing factor database used in the evaluation of pesticide residues. As a result of the health risk assessment, it was seen that acetamiprid and pyridaben in pepper did not pose an acute or chronic risk. As a result of the health risk assessment, it was observed that acetamiprid and pyridaben residues in pepper did not pose an acute or chronic risk.

Keywords: Degradation kinetic, Dietary risk assessment, Method validation, Pesticides, Ultra-performance liquid chromatography

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ETİK SÖZLEŞME.....	ii
JÜRİ KABUL VE ONAY	iii
ÖNSÖZ	iv
ÖZET.....	v
ABSTRACT	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ÇİZELGE LİSTESİ	ix
ŞEKİL LİSTESİ.....	x
SİMGE ve KISALTMALAR	xi
1. GİRİŞ	1
2. LİTERATÜR ÖZETLERİ	7
3. MATERYAL ve YÖNTEM	14
3.1 Arazi Çalışmaları	14
3.1.1 Biber fide yetiştirme	14
3.1.2 Denemenin kurulması	14
3.1.3 Pestisit uygulama	15
3.1.4 Biber numunelerinin toplanması.....	18
3.2 Kalıntı Tespiti	19
3.2.1 Kromatografik Analizler.....	19
3.2.2 Metot Validasyon.....	19
3.2.3 Kalıntı analizi.....	22
3.3 İstatistiksel Analiz.....	25
3.3.1 Yarılanma ömrünün hesaplanması.....	25
3.3.2 Hasat öncesi aralığın (PHI) hesaplanması	26
3.3.3 Sağlık risk değerlendirmesi	26
4. BULGULAR ve TARTIŞMA	29
4.1 LC–MS/MS parametrelerinin optimizasyonu.....	29
4.2 Metot Validasyon.....	29
4.3 Pestisitlerin Parçalanma Kinetiği.....	30
4.3.1 Acetamiprid Parçalanma Kinetiği.....	31
4.3.2 Pyridaben Parçalanma Kinetiği	32

4.4	Hasat öncesi aralığın (PHI) hesaplanması	36
4.5	Sağlık risk değerlendirilmesi	38
4.6	İşleme faktörü	39
5.	SONUÇ VE ÖNERİLER	40
6.	KAYNAKLAR.....	41



ÇİZELGE LİSTESİ

<u>Çizelge No</u>	<u>Sayfa</u>
Çizelge 1. Dünyada Biber Üretim verileri.....	1
Çizelge 2. Türkiye’de Biber Üretim verileri	2
Çizelge 3. Çalışmada kullanılan bitki koruma ürünleri ve bazı özellikleri	15
Çizelge 4. Çalışmada kullanılan pestisit uygulamaları ve dozları.....	16
Çizelge 5. Çalışma süresi boyunca günlük iklim parametreleri (Tokat-Merkez)	17
Çizelge 6. Çalışma süresi boyunca günlük iklim parametreleri (Tokat-Niksar).....	17
Çizelge 7. LC-MS/MS için analiz koşulları	19
Çizelge 8. MRM ESI modunda hedef analitlerin analizi için MS/MS parametreleri ..	29
Çizelge 9. Metot validasyon parametreleri.....	30
Çizelge 10. Acetamiprid ortalama kalıntı sonuçları (tek doz) (mg/kg).....	31
Çizelge 11. Acetamiprid parçalanma kinetiği (tek doz).....	31
Çizelge 12. Acetamiprid ortalama kalıntı sonuçları (çift doz) (mg/kg)	32
Çizelge 13. Acetamiprid parçalanma kinetiği (çift doz)	32
Çizelge 14. Pyridaben ortalama kalıntı sonuçları (tek doz) (mg/kg).....	32
Çizelge 15. Pyridaben parçalanma kinetiği (tek doz).....	33
Çizelge 16. Pyridaben ortalama kalıntı sonuçları (çift doz) (mg/kg)	33
Çizelge 18. Pyridaben ortalama kalıntı sonuçları (mg/kg).....	34
Çizelge 19. Acetamiprid hesaplanan PHI değeri.....	37
Çizelge 20. Pyridaben hesaplanan PHI değeri	37
Çizelge 21. Pyridaben sağlık risk değerlendirmesi	38
Çizelge 22. Acetamiprid sağlık risk değerlendirmesi.....	38
Çizelge 23.İşleme faktörleri	39

ŞEKİLLER LİSTESİ

<u>Şekil No</u>	<u>Sayfa</u>
Şekil 1. Türkiye’den biber ihraç edilen ülkeler	2
Şekil 2. Biber tohum ekimi.....	14
Şekil 3. Biber fide yetiştirme.....	14
Şekil 4. Tokat- Merkez fide dikimi	15
Şekil 5. Tokat-Niksar fide dikimi	15
Şekil 6. Pestisit uygulaması.....	16
Şekil 7. Belirlenen günlerde örneklerin toplanması	18
Şekil 8. Homojenizasyon (a) tartım işlemi (b)	22
Şekil 9. Asetonitril(a) magnezyum sülfat + sodyum asetat eklenmesi(b) el ile çalkalama (c), Santrifüj işleminden önce (d), santrifüj işleminden sonra (e).....	23
Şekil 10.Homojenizasyo (a), tartım işlemi (b)	24
Şekil 11. 8 ml’lik falkon tüplerine aktarma (a), el ile çalkalama (b).....	25
Şekil 12. Üst fazın alınması (a), filtrelenmesi ve viallerin cihaza koyulması (b), Viallerin cihaza yerleştirilmesi (c)	25
Şekil 13. kurutmadan önce (a), kurutmadan sonra (b)	28

SİMGE ve KISALTMALAR

Simge

MgSO₄

NH₄HCO₂

Açıklama

Magnezyum sülfat

Amonyum format

Kısaltma

AB-MRL

FAO

GC/MS

HAc

LC-MS/MS

MeCN

MRL

NaAc

PSA

TÜİK

UPLC-MS/MS

Açıklama

Avrupa Birliği- Maksimum Kalıntı Limitleri

Dünya Gıda ve Tarım Örgütü

Gaz Kromatografisi-Kütle Spektrometresi

Asetik Asit

Sıvı Kromatografisi-Kütle Spektrometresi

Asetonitril

Maksimum Kalıntı Limitleri

Sodyum Asetat

Primer Sekonder Amin

Türkiye İstatistik Kurumu

Yüksek Basıncılı Sıvı Kromatografisi-Kütle Spektrometresi

1. GİRİŞ

Sebze grubunun önemli ürünlerinden birisi olan ve tüm dünyada yaygın olarak kullanılan biber (*Capsicum annuum* L.) Solanaceae familyasından *Capsicum* cinsine ait bir bitkidir. Birleşmiş Milletler Gıda ve Tarım Örgütü (FAO) verilerine göre 2021 yılında dünyada 1.963.089 ha alanda 36.286.643-ton biber üretimi gerçekleştirilmiştir. Dünya biber üretiminde Çin 16.721.690-ton ile birinci sırada yer alırken bunu sırasıyla 3.091.295 tonla Türkiye, 2.747.018 tonla Endonezya ve 2.584.143 tonla Meksika takip etmektedir (Çizelge 1) (FAO, 2023).

Çizelge 1. 2021 yılı Dünya’da biber üretim verileri

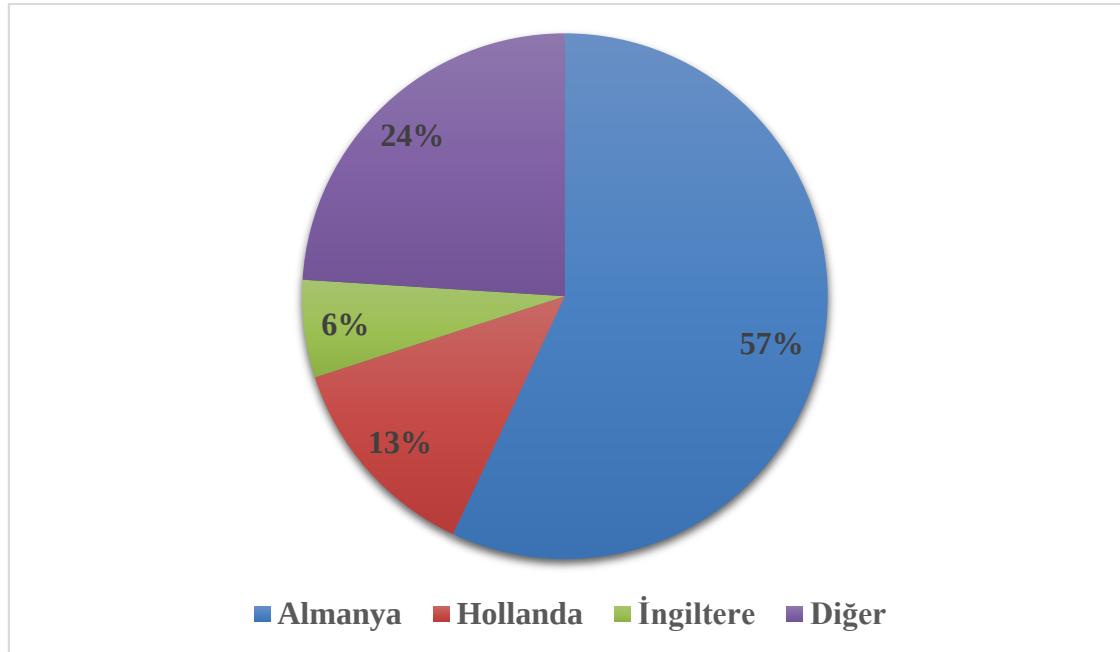
Ülke	Üretim Miktarı (ton)	Üretim Alanı (da)
Çin	16.721.691	7.521.210
Türkiye	3.091.295	802.390
Endonezya	2.747.018	3.219.230
Meksika	2.584.144	1.478.080
İspanya	1.511.560	222.400
Mısır	862.127	478.920
Nijerya	759.134	1.013.350
ABD	531.202	169.160
Hollanda	440.000	16.300
Tunus	430.000	189.960
Diğer	6.608.473	5.065.370
Toplam	36.286.644	20.553.100

2022 yılı Türkiye İstatistik Kurumu (TÜİK) verilerine göre Türkiye’de 802.389 dekar alanda 3.091.295-ton biber üretimi gerçekleşmiştir. Biber üretimi açısından, en önemli il 756.676-ton ile Antalya olurken bunu Çanakkale (353.577 ton), Mersin (277.659 ton), Adana (173.981 ton), Samsun (168.230 ton), Bursa (167.383 ton) ve Manisa (155.646 ton) takip etmektedir. Tokat ise 41.117 tonla 14. sırada yer almaktadır (Çizelge 2) (TÜİK, 2023).

Çizelge 2. 2022 yılı Türkiye biber üretim verileri

Şehir	Üretim Miktarı (ton)	Üretim Alanı (da)
Antalya	756.676	80.096
Çanakkale	353.577	82.396
Mersin	277.659	31.561
Adana	173.981	24.792
Samsun	168.230	46.087
Bursa	167.383	49.083
Manisa	155.646	45.482
İzmir	90.983	27.451
Balıkesir	85.042	30.428
Hatay	84.854	35.970
Diğer	777.264	349.043
Toplam	3.091.295	802.389

Biber bitkisinin ülke ekonomisine katkısı iç pazarla sınırlı kalmamaktadır. 2021 yılı verilerine göre Türkiye’de, yaklaşık 89—milyon \$ değerinde 312.213-ton biber dışsatımı gerçekleştirilmiştir. Bunun %57’si Almanya, %13’ü Hollanda, %6’sı İngiltere ve %24’ü diğer ülkelere yapılmıştır (Şekil 1) (TÜİK, 2023).



Şekil 1. Türkiye’den biber ihraç edilen ülkeler

Çeşitlilik açısından çok zengin olan biber bitkisinin en yaygın kullanılan çeşidi sivri biberdir. Bunun dışında dolmalık, kapyra, kurutmalık, demre sivrisi ve çarliston gibi geleneksel çeşitler ve macar biberi, yunan çarlisi, blok biberler (iri dolmalık-California Wonder), şili biberi ve jalapeno gibi çeşitler de mevcuttur (Akkaya, 2020).

Mutfağımızda önemli bir yere sahip olan biber taze, kuru, ısıtılmış, konserve, turşu, toz biber ve ilaç sanayisi gibi çeşitli alanlarda kullanılmakta olupbu çeşitlilik tüketimi artırmaktadır. Biberin, A ve C vitamini bakımından zengin olması, sinir, mide ve salgı bezlerine iyi gelmesi, acılık veren capsaicin maddesinin miktarına bağlı olarak iştah artırıcı özelliği de önemlidir. Bütün bunlara ilaveten sindirim sistemini dezenfekte etmesi, adale ağrısı ve romatizmaya iyi gelmesi, kan dolaşımı ve basıncını düzenlemesi gibi faydaları sebebiyle üretimi giderek artmaktadır (Duman ve Düzyaman, 2004; Şarkaya, 2015; Başaran ve Engindeniz, 2015; Akkaya, 2020)

Diğer bitkisel ürünlerde olduğu gibi biber üretiminde de kalite ve kantiteyi sınırlayan önemli bitki koruma etmenleri mevcuttur. İki noktalı kırmızı örümcek [(*Tetranychus urticae* Koch) (Acarina: Tetranychidae)], Buğday tripsi [(*Haplothrips distinguendus* Uzel) (Thysanoptera: Thripidae)], yaprakbitleri [*Aphis gossypii* Glover, *Myzus persicae* Sulzer (Hemiptera: Aphididae)], Pamuk beyazsineği (*Bemisia tabaci* Gennadius), Sera beyazsineği (*Trialeurodes vaporariorum* Westw.) (Hemiptera: Aleyrodidae), yaprak pireleri [*Asymmetrasca decedens* (Paoli), *Empoasca decipiens* (Paoli) (Hemiptera: Cicadellidae)] ile yaprak galerisinekleri [*Liriomyza bryoniae* (Kaltenbach) *L. trifolii* (Burgess), *L. huidobrensis* (Blanchard) (Diptera: Agromyzidae)] gibi zararlılar ile kök boğazı yanıklığı (*Phytophthora capsici* Leon), Bakteriyel kanser ve solgunluk (*Clavibacter michiganensis* subsp. *michiganensis* (Cmm)), Bakteriyel benek (*Pseudomonas syringae* pv. *tomato* (Pst)), Bakteriyel leke (*Xanthomonas vesicatoria* (Doidge)), Sebzelerde beyaz çürüklük (*Sclerotinia sclerotiorum* (Lib)), ve Sebzelerde kurşuni küf (*Botrytis cinerea* Pers) gibi hastalıklar üretimi ciddi şekilde sınırlamaktadır (Anonim, 2021; Can ve Ulusoy, 2022).

Üreticiler, tarımsal ürünü hastalık, zararlı ve yabancı otların zararından koruyabilmek ve verim ve kaliteyi artırabilmek adına kültürel, fiziksel, mekanik, biyolojik ve

biyoteknik mücadele yaklaşımları olmasına rağmen en fazla kimyasal mücadeleyi tercih etmektedirler. Çünkü kimyasal mücadele kapsamında kullanılan pestisitler, yüksek etkinliğe sahip olmaları, hızlı sonuç vermeleri ve iş gücünün az olması gibi avantajlarından dolayı üreticilere daha cazip gelmektedir. Ancak pestisitlerin, tavsiye edilen dozun üzerinde kullanılması, gereğinden fazla sayıda ilaçlama yapılması, gerekmediği halde birden fazla bitki koruma ürününün (BKÜ) karıştırılarak kullanılması veya son ilaçlama ile hasat dönemi arasında bırakılması gereken süreye (PHI) riayet edilmemesi durumunda, tüketilen gıdalar üzerinde, havada, suda ve toprakta fazla miktarda kalıntıya sebep olduğu bilinmektedir. Bu durum hem insan sağlığını hem de çevreyi olumsuz yönde etkilemekte, bunun yanı sıra zararlı organizmalarda dayanıklılık oluşturmaktadır (Delen ve ark., 2005; Tiryaki ve ark., 2010; Rasolonjatova, 2015).

Pestisitlerin üretimi, taşınması ve depolanması ve uygulanması esnasında insanların pestisitlerle temas etmesi ve ilaç kalıntısı içeren ürünlerin tüketimiyle de insan bünyesine geçmeleri oldukça önemli bir konudur (Gül, 2017). Pestisit kalıntısı içeren gıdaların tüketilmesiyle akut veya kronik zehirlenmeler, hafif tahrişten ölüme kadar değişebilen semptomlar meydana gelebilmektedir. Bu toksik kimyasallar farklı kanser türlerine neden olmaktadır. Bunun yanı sıra nörolojik dermatolojik ve solunum yolu hastalıkları, sinir ve bağışıklık sistemi üzerinde olumsuzluklar pestisitlerin neden olduğu komplikasyonlardandır (Solomon ve ark., 2000). Ayrıca pestisitler depresyon, parkinson, anksiyete ve nörodavranışsal bozukluklar gibi nörodejeneratif hastalıklarına da zemin hazırlayabilmektedir (Baldi ve ark., 2010). Deneysel ve epidemiyolojik çalışmalarla bu hastalıkların pestisitlerle ilişkisi ortaya konulmuştur (Musicco ve ark., 1988; Whyatt ve ark., 2007; Thongprakaisang ve ark., 2013; Ongono ve ark., 2020; Zhang ve Lu, 2022; Peñalver-Piñol ve ark., 2023; Zhao ve ark., 2023).

“Gıda ve Yem İçin Hızlı Uyarı Sistemi” (RASFF), pestisit kalıntılarının meydana getirdiği hastalıkları yok etmek veya azaltmak açısından önemli bir rol oynamaktadır. RASFF, gıda ve yemde pestisit kalıntıları gibi sağlık riskleri oluşturabilecek herhangi bir unsurun tespit edilmesi durumunda, bu riskin hızlı bir şekilde paylaşılmasını sağlamaktadır. Bu sayede, ilgililer tarafından gerekli önlemler alınabilir ve tüketicilerin sağlığı korunabilir. RASFF verileri incelendiğinde Türkiye’den ihraç

edilen biber numunelerinde yapılan pestisit kalıntı analiz sonuçlarının endişe verici olduğu görülmektedir (RASFF, 2024). 2020 yılından günümüze kadar olan zaman diliminde Türkiye orjinli biber numunelerinde, çeşitli pestisit etken maddelerinin MRL üstünde çıkması, bu etken maddelerden bir kısmının biberde ruhsatlı olmaması, bir kısmının ise yasaklı olması gönderilen biberlerin sınırdan ret (Border rejected) edilmesine sebep olmaktadır. Bu durum ülke ihracatını ekonomik açıdan olumsuz yönde etkileyerek tarımsal ihracat mamüllerimizin marka değerini de düşürmektedir.

2020-2024 yılı arasındaki RASFF verilerine göre biberde en çok rastlanan etken maddeler sırasıyla acetamiprid, pyridaben, chlorpyrifos-methyl ve formetanate hydrochloride'dir. Chlorpyrifos-methyl kullanımı yasaklı bir etken madde iken formetanate hydrochloride biberde ruhsatlı değildir (BKÜ, 2023). RASFF verilerine göre acetamiprid ve pyridaben çoğunlukla birlikte tespit edilmektedir. BKÜ bayileri, alanda çalışan ziraat mühendisleri ve çiftçilerle yapılan görüşmelerde bu iki etken maddenin karışım halinde kullanıldığı teyit edilmiştir.

Ayrıca, çeşitli araştırmacılar tarafından yapılan çalışmalarda pek çok pestisit etken maddesinin yanında en fazla rastlanılan etken maddeler acetamiprid ve pyridaben olarak kaydedilmiş ve bu etken maddelerin kalıntı sonuçlarının genelde Maksimum kalıntı limiti (Maximum Residue Limit-MRL) üstü olduğu görülmüştür (Walorczyk ve Drożdżyński, 2011; Ersoy ve ark., 2011; Sungur ve Tunur, 2012; Algharibeh ve Al Fararjeh, 2019; Ramaadan ve ark., 2020; Balkan ve Kara, 2022; Osaili ve ark., 2022; Polat ve Tiryaki, 2022; Yıldırım ve Çiftçi, 2022).

MRL, gıda maddelerinde bulunmasına izin verilen kalıntı seviyesini ifade etmekte olup (Tiryaki ve ark., 2010), ülkemizde bulunan MRL değerleri, Avrupa birliği ile uyum kapsamında değerlendirildikten sonra Türk Gıda Kodeksi-Pestisitlerin Maksimum Kalıntı Limitleri Yönetmeliği ile yayımlanmaktadır (Cönger ve ark., 2012; Şarkaya Ahat, 2015). Güncel (Ağustos 2024 itibariyle) olan Türk Gıda Kodeksi-Pestisitlerin Maksimum Kalıntı Limitleri Yönetmeliği 27 Eylül 2021'de resmî gazetede yayınlanmıştır. Son ilaçlama ile hasat arasındaki süre (PHI) ise, bitkide kullanılan pestisitlerin kalıntı seviyelerinin zamanla azalmasına izin vermek için bırakılması gereken süreyi ifade etmektedir. Bu süre pestisit kalıntılarını etkileyen

önemli bir faktördür. Pestisit etken maddelerinin bitkilerde MRL ve PHI değerleri mevcuttur. Pestisit, MRL değerinin altına düştüğü süre ve PHI süreleri; ekilen/dikilen türe (Lu ve ark., 2014), bitkinin çeşidine (İş, 2019), büyüme hızına ve metabolizmasına (Jacobsen ve ark., 2015), pestisitlerin karışım halde uygulanmasına (Andvord, 2019; Balkan ve Kara, 2023), uygulama sıklığına (Şarkaya Ahat, 2015), uygulandığı zamana, formülasyon çeşidine (Alister, 2016), buharlaşmasına (Jacobsen ve ark., 2015) ve yağış, sıcaklık, güneş ışığı, nem gibi abiyotik faktörlere (Malhat, 2013; Liu ve ark., 2014; Sharma ve ark., 2014), büyük ölçüde bağlıdır. Bu sebeple elde edilen sonuçların çalışmanın gerçekleştiği bölgeye ve şartlara özgü olduğu da görülmüştür.

Bu yüksek lisans çalışmasında biberde yoğun olarak kullanılan acetamiprid ve pyridaben etken maddelerinin parçalanma kinetiğini tespit etmek, önerilen PHI süreleriyle mukayesesini yapmak, bu süreler içerisinde MRL limitlerinin altına inip inmediğini belirlemek, çalışılan bölge şartlarında yarılanma ömrünü tespit etmek, karışım halinde ve önerilen dozun iki katı uygulandıktan sonraki akıbetlerini saptamak, tüketici sağlığı açısından riskini ortaya koymak amaçlanmıştır. Ayrıca bu pestisitlerin biberde işleme faktörleri de belirlenmiştir.

2. LİTERATÜR ÖZETLERİ

Cönger ve ark., (2012), domates, yeşil biber ve hıyarda bazı pestisit kalıntılarının değredasyonlarını ortaya koymayı amaçlamışlar, bu amaç doğrultusunda 3 farklı lokasyonda 2 yıl üst üste deneme kurulmuştur. Biber bitkileri üzerine chlorpyrifos, cyprodinil + fludioxinil ve acetamiprid etken maddeleri püskürtülmüş ve ilaçlamadan sonra 0-1, 2, 3, 4, 5, 7, 10. günlerde örnekler toplanarak analiz edilmiştir. Çıkan sonuçlar incelendiğinde dört etken maddenin de kalıntı miktarlarının günlere göre giderek azaldığı tespit edilmiş olup denemelerin kurulduğu 3 bölge içinde benzer sonuçlar elde edilmiştir. Önerilen hasat aralığında hiçbir etken madde için MRL değerinin aşılmadığı görülmektedir. PHI süresi 3 gün olan acetamiprid etken maddesinin 7. günün sonundaki kalıntı miktarı tespit limitinde (LOD) veya altında bulunmuştur.

Liu ve ark., (2014), biberde metalaxyl ve cymoxanil'in parçalanma kinetiğini 3 farklı lokasyonda deneme kurarak incelemişlerdir. Sonuç olarak metalaxy'in Guiyang, Changsha ve Tianjin'da yarılanma ömürleri sırasıyla 3,9, 3,2 ve 3,3 gün olarak tespit edilmiştir. Bunu da "metalaxyl'in ışık ve farklı sıcaklık üzerindeki stabilitesi nedeniyle biberdeki dağılımı hava koşullarından nispeten etkilenmemiştir" şeklinde açıklamaktadırlar. Cymoxanil ise Guiyang, Changsha ve Tianjin'daki başlangıç konsantrasyonları 0,45, 0,26 ve 0,37 mg/kg olarak tespit edilmiş olup 1. günün sonunda her üç lokasyonda da cymoxanil konsantrasyonu 0.01 mg/kg'dan daha düşük tespit edilmiştir. Sonuç olarak biber bitkisinin metalaxyl ve cymoxanilin ile tavsiye edilen dozda en fazla üç kez ve her uygulama arasında en az 7 gün ara ile güvenli olabileceğini tespit etmişlerdir.

Sharma ve ark., (2014), flubendiamide etken maddesinin domatesteki dağılımını ve sağlık riskini değerlendirmek için 4 farklı lokasyonda deneme kurmuşlardır. Domatesler üzerine önerilen ve önerilen dozun iki katı şeklinde flubendiamide püskürttükten sonra 0, 1, 3, 5, 7, 10, 15 ve 20. günlerde örnek toplanmış ve analiz edilmiştir. Alan Bangalore, Rahuri, Ludhiana ve Durgapura önerilen dozda yarılanma ömürleri sırasıyla 3,28-0,97-0,33 ve 1,33 gün çift dozda ise sırasıyla 3,00-1,43-1,21 ve 1,80 gün olarak tespit edilmiştir. Dört farklı lokasyonda da farklı yarılanma ömürleri

tespit edilmiş olup bu da iklim faktörünün flubendiamide yarılanmasında etkili olduğunu ortaya koymaktadır. Uygulama dozu farklılıkları incelendiğinde ise alan Bangalore hariç diğer tüm alanlarda iki katı uygulanan flubendiamide'nin daha yavaş yarılandığını ortaya koymaktadır. Tüketici sağlık riski incelendiğinde ise bir risk teşkil etmediği tespit edilmiştir.

Gupta ve ark., (2015), chlorpyrifos, profenofos, triazophos, cypermethrin ve deltamethrinin farklı kombinasyonlardaki karışımlarının önerilen doz ve önerilen dozun iki katı uygulandığında lahanadaki parçalanma kinetiğini incelemişlerdir. Bunun için uygulamadan sonraki 0 (2.saat), 1, 3, 5, 8, 12 ve 15. günlerde örnekler toplayarak analiz edilmiştir. Çıkan sonuçlar incelendiğinde deltamethrin hariç diğer etken maddelerde yüksek dozlardaki uygulamaların düşük dozlara göre yarılanmalarının daha yavaş olduğu görülmektedir.

Hingmire ve ark., (2015), bamyadaki fipronil ve difenoconazole etken maddelerinin tek ve çift doz kullanımda yarılanma ömrünü ve PHI süresini nasıl etkilediklerini incelemişlerdir. Bamyaya numuneleri, pestisit uygulamasından sonra 0 (1 saat), 1, 2, 3, 4, 5, 7, 10, 15, 20 ve 25. günlerde rastgele toplanılarak analiz edilmiştir. Sonuç olarak iki pestisit iki uygulamasında da yarılanma ömrü 2,5 gün olarak hesaplanmıştır. PHI süreleri ise, fipronilin önerilen dozda 15 gün çift dozda ise 19,5 gün olarak tespit etmişlerdir. Difenoconazole ise PHI süresi önerilen dozda 4 gün çift dozda ise 6,5 gün olarak tespit etmişlerdir. Sağlık riski değerlendirilmesi, önerilen PHI süresinde toplanan bamyaya numunelerindeki sonuçlara göre yapılmış olup bamyaya ile birlikte tüketilen fibronil ve difenoconazole tüketici sağlığı açısından risk teşkil etmediği sonucu çıkarılmıştır.

Şarkaya Ahat (2015), biberde acetamiprid, deltamethrin, lambda cyhalothrin, spinosad ve indoxacarb etken maddelerinin domateste ise acetamiprid, chlorantraniliprole, lambda cyhalothrin ve deltamethrin etken maddelerinin parçalanma kinetiğini araştırmışlardır. Literatürde ardışık pestisit uygulamasının pestisitlerde ki parçalanma kinetiğini nasıl etkilediği ile ilgili veri eksikliğinin vurgulandığı bu çalışmada biber ve domates bitkileri üzerine belirtilen etken maddeler 10 gün arayla ikişer defa uygulama dozunda püskürtülmüştür. İlk uygulamadan sonra 0 (3. saat), 1, 3, 5, 7 ve 10. günlerde

ve ikinci uygulamadan 0 (3 saat), 4, 7, 11, 18 ve 25. günlerde örnekler toplanmış ve analiz edilmiştir. Sonuçlar incelendiğinde, biber bitkisine uygulanan acetamiprid ilk uygulama sonucunda tavsiye edilen hasat aralığında parçalandığı görülmektedir. Çıkan sonuçlar doğrultusunda ardışık pestisit uygulamasının pestisitlerin yarılanma ömrünü yavaşlattığı belirtilmiştir.

Varghese ve ark., (2015), imidacloprid ve acetamiprid'in biber üzerindeki yarılanma ömrünü ve bekleme süresini incelemişlerdir. Püskürtme işleminden 0, 1, 3, 5, 7, 15 ve 21 gün sonra alınan biber numuneleri analiz edilmiştir. Analiz sonucuna göre, imidacloprid kalıntıları 7 güne kadar varlığını sürdürürken, acetamiprid püskürtmenin ardından 15 güne kadar varlığını sürdürdüğü tespit edilmiştir. Acetamiprid ve imidaclopridin yarılanma ömrü sırasıyla 2,27 ve 2,08 gün olmuştur. Biberde acetamiprid ve imidacloprid için bekleme süresi 7,18 ve 11,26 gün olarak hesaplanmıştır. Buna göre imidacloprid ve acetamiprid için tespit edilen yarılanma ömürlerinin biber için hasat aralığına uyduğu sonucuna varılmıştır.

Sun ve ark., (2016), spirodiclofen ve pyridaben karışımının farklı dozlarda uygulandığında narenciyede ki parçalanma kinetiğini incelemişlerdir. Bunun için 3 farklı lokasyonda deneme kurulmuştur. Sonuç olarak spirodiclofen'in alan Chongqing, Guangdong ve Hubei'de ki yarılanma ömrü sırasıyla 4,56, 5,46 ve 8,79 gün iken pyridaben'in Chongqing, Guangdong ve Hubei'de ki yarılanma ömrü sırasıyla 13,1, 12,8 ve 12,6 gün olarak tespit edilmiştir. Ayrıca spirodiclofen ve pyridaben'in narenciye ile birlikte alınmasının tüketici sağlığı açısından bir risk teşkil etmediği görülmektedir.

Abdallah ve ark., (2017), maydanoz ve rokada acetamiprid ile imidacloprid'in açık alan koşullarındaki dağılımını ortaya koymayı amaçlamışlardır. Bu amaç doğrultusunda acetamiprid ve imidacloprid püskürtülen maydanoz ve roka örnekleri uygulamadan sonra 0, 1, 2, 3, 7, 11, 15, 21 ve 25. günlerde toplanmış ve analiz edilmiştir. Çıkan sonuçlar incelendiğinde acetamiprid için maydanozda 2,68 günde rokada ise 4,24 günde, imidacloprid için maydanozda 0,24 gün rokada ise 0,25 günde yarılandığı tespit edilmiştir. Buna göre imidacloprid'in dağılma hızının acetamiprid'den daha hızlı olduğu ortaya koyulmaktadır.

Chen ve ark., (2018), patlıcanda pyridaben, dinotefuran ve metabolitlerinin (UF ve DN) parçalanma kinetiğini iki farklı lokasyonda incelemişlerdir. Çıkan sonuçlara göre pyridabenin başlangıç konsantrasyonları iki lokasyonda da yakın olmasına rağmen zaman içerisindeki yarılanma ömürleri arasında fark olduğu görülmektedir. Pyridaben'in yarılanma ömrü alan Beijing ve Shandong'de sırasıyla 11,00 ve 3,65 gün Dinotefuranda yarılanma ömrü ise alan Beijing ve Shandong'de sırasıyla 9,37 ve 10,70 gün olarak tespit edilmiştir. Bu da özellikle pyridaben'nin yarılanmasında çevresel faktörlerin bir etkisi olduğunu ortaya koymaktadır.

Fan ve ark., (2019), elmada lambda-cyhalothrin ve thiamethoxam (thiamethoxam + clothianidin cinsinden) formülasyonunun parçalanma kinetiğini ve tüketiciler için sağlık riskini belirlemeyi amaçlamışlardır. Bu amaç doğrultusunda Çin'de 3 farklı lokasyonda deneme kurulmuştur. Elmalar istenilen olgunluğa geldiğinde çalışmada kullanılan etken maddeler ile muamele edilmiş ve ilaçlamadan sonra 0 (2. saat), 1, 3, 5, 7, 10, 14, 21 ve 30. günlerde örnekler toplanılarak analiz edilmiştir. Sonuç olarak iki pestisit yarılanma ömrü lokasyonlara göre farklılık gösterdiği görülmektedir. Lambda-cyhalothrin yarılanma ömrü alan Beijing, Shandong ve Anhui'da sırasıyla 10,3- 14,1 ve 17,3 gün thiamethoxam ise sırasıyla 11,09,- 10,2 ve 7,01 gün olarak tespit edilmiştir. Sağlık risk değerlendirme sonuçlarında tüm HQ 1'den düşük tespit edilmiştir. Bu da elma ile alınan lambda-cyhalothrin ve thiamethoxam tüketici sağlığı açısından bir risk teşkil etmediğini göstermektedir.

Chen ve ark., (2019), etoxazole ve pyridaben'nin goji meyvesindeki parçalanma kinetiğini üç farklı lokasyonda incelemişlerdir. Goji meyvesi üzerine önerilen dozun 1,5 katı pyridaben ve etoxazole püskürtüldükten 0(2. saat), 1, 2, 3, 5, 7, 10, 14, 21 ve 28. gün sonra numuneler toplanılarak analiz edilmiştir. Sonuçlar incelendiğinde pyridaben'nin başlangıç konsantrasyonları alan Qinghai, Gansu ve Ningxia'da sırasıyla 22,43- 39,37 ve 24,08 mg/kg yarılanma ömrü ise sırasıyla 0,67- 1,02 ve 1,02 gün olarak tespit edilmiştir. Etoxazole yarılanma ömrü ise Qinghai, Gansu ve Ningxia'da sırasıyla 5,98- 5,77 ve 7,13 gün olarak tespit edilmiştir. Tüketiciler için sağlık risk değerlendirme sonuçları, etoxazole ve pyridaben'nin neden olduğu potansiyel sağlık risklerinin ihmal edilebilir olabileceğini ortaya koymaktadır.

Lee ve ark., (2019), acetamiprid ve chlorantraniliprole etken maddelerinin kimchi lahanasında (Kore’de geleneksel bir besin) parçalanma kinetiğini Kore’de iki farklı lokasyonda kurulan açık alan denemesi ile incelemişlerdir. Çıkan sonuçlarda acetamiprid için iki farklı lokasyonda da benzer sonuçlar görülmüştür. Alan 1 ve 2’deki başlangıç konsantrasyonları 0,36 ve 0,41 mg/kg olan acetamiprid 14.günde 0,067 ve 0,11 mg/kg düşmüş ve yarı ömrü sırasıyla 5,2 ve 6,3 gün olarak tespit edilmiştir. Chlorantraniliprole yarı ömrü ise alan 1 ve 2’de sırasıyla 10,0 ve 15,2 gün olarak tespit edilmiştir. Bu da pestisitlerin yarılanmasında çevresel faktörlerin bir etkisi olabileceğini göstermektedir.

Ramírez-Bustos ve ark., (2019), armuttaki chlorothalonil, chlorpyrifos ve malathion etken maddesinin tek ve çift doz uygulamalarındaki parçalanmasını incelemişlerdir. Armut numuneleri uygulamadan 0 (1.saat), 3, 6, 10 ve 15 gün sonra toplanmış ve parçalanma kinetiği hesaplanmıştır. Çıkan sonuçlar doğrultusunda malathion ve chlorothalonil tek dozdaki parçalanmasının çift doza göre daha yavaş olduğu chlorpyrifos yarılanma ömrünün ise çift dozda tek doza göre daha yavaş olduğu gözlemlenmiştir.

Badawy ve ark., (2020), yeşil fasülyede abamectin, chlorfenapyr ve pyridaben etken maddelerinin parçalanma kinetiğini incelemişlerdir. Yarılanma ömrü 1,5 gün olarak tespit edilen pyridabenin PHI süresi ise 6 gün olarak tespit edilmiştir. Abamectin ve chlorfenapyr için PHI süresi sırasıyla 10 ve 13,5 gün olarak tespit edilmiştir. Sonuç olarak yeşil fasülye ile pyridaben, abamectin ve chlorfenapyr tüketilmesi halinde insan sağlığına olumsuz etki yapabileceğini ortaya koymuşlardır.

Fu ve ark., (2020), acetamiprid ve cyromazine etken maddelerinin tek ve karışım haldeki uygulamaların parçalanma kinetiğini nasıl etkilediğini araştırmışlar, bunun için hasat olgunluğuna gelen börülce bitkisi üzerine çalışmada kullanılan etken maddeler tek ve karışım halinde ayrı ayrı uygulanmıştır. Börülcenin meyve, yaprak ve sapından uygulamadan sonra 0, 5, 10 ve 15. günlerde, topraktansa 0, 5, 10, 15, 20 ve 25. günlerde örnekler toplayarak analiz edilmiş ve yarılanma ömürleri hesaplanmıştır. Ayrıca çıkan sonuçlar doğrultusunda sağlık risk değerlendirmesi yaparak insanlar açısından bir risk teşkil edip etmediği ortaya konulmuştur. Çıkan sonuçlara

bakıldığında acetamiprid'in yarılanma ömrü tekli ve karışım haldeki uygulamalarda börülce meyvesinde sırasıyla 2,34 ve 2,13 gün sapında 1,56 ve 2,37 gün, yaprakta 2,27 ve 2,73 gün ve toprakta 11,18 ve 10,35 gün olarak tespit edilmiştir. Cyromazine yarılanma ömrü ise meyvesinde sırasıyla 4,65 ve 3,87 gün sapında 4,13 ve 3,87 gün, yaprakta 4,92 ve 3,92 gün ve toprakta 10,50 ve 10,19 gün olarak tespit edilmiştir. Acetamiprid ve cyromazine karışım halde uygulandığındaki parçalanması, tek başına uygulamalara kıyasla daha hızlı olduğu veya benzer olduğu görülmekte olup börülce meyvesinde, gövdesinde ve yaprağında tek ve karışım uygulamalarında hem acetamiprid hem de cyromazine hızla bozunmuş, ancak toprakta bozunma yavaş olduğu görülmektedir. Yapılan sağlık risk değerlendirmesinde ise acetamiprid ve cypromazine' in tek ve karışım halde kullanımın sağlık açısından bir risk teşkil etmediği belirlenmiştir.

Lu ve ark., (2021), imidacloprid, acetamiprid ve thiamethoxam etken maddelerinin tek ve karışım halde uygulandığında Çin lahanasındaki yarılanma ömrünü nasıl etkilediğini incelemişlerdir. Bunun için iki farklı doz kullanarak tekli, ikili ve üçlü kombinasyonlar oluşturulmuştur. Meyve örnekleri ilaçlamadan 0 (2.saat), 1, 2, 3, 5, 7 ve 10.günlerde toplanmıştır. Acetamiprid için yarılanma ömrü önerilen dozun 5 katı ve 20 katı dozlardaki sonuçlar sırasıyla incelendiğinde ise tekli uygulamada 4,10 ve 4,66 gün, imidacloprid ile uygulandığında 4,22 ve 4,52 gün, thiamethoxam ile uygulandığında 4,45 ve 4,22 gün, imidacloprid ve thiamethoxam ile birlikte uygulandığında ise 5,83 ve 4,48 gün olarak hesaplanmıştır. Karışım haldeki uygulamalar tekli uygulamalar ile karşılaştırıldığında yarılanmalarının daha yavaş olduğu görülmekte olup imidacloprid ve thiamethoxam içinde benzer sonuçların elde edildiği görülmektedir. Bu da neonikotinoid pestisitler grubuna giren imidacloprid, acetamiprid ve thiamethoxam etken maddelerinin birlikte kullanıldığında etkileşime girdiklerini göstermektedir.

Sharma ve ark., (2021), lahanada novaluron ve lambda-cyhalothrin kombinasyonunun dağılma kinetiğini ve tüketici risk değerlendirmesini araştırmak için çok lokasyonlu denetimli alan denemesi yapmışlardır. Hasat olgunluğuna gelen lahanalar üzerine tek ve çift doz novaluron ve lambda-cyhalothrin püskürtülmüştür. Lahana örnekleri ilaçlamadan sonra 0(2. saat), 1, 3, 5, 7, 10, 15, 20, 25 ve 30. günlerde toplanmış ve

analiz edilmiştir. Sonuçlar incelendiğinde, novaluron ve lambda-cyhalothrin' in yarılanma ömrü sırasıyla tek dozda Bangalore, Vellayani, Solan ve Jaipur lokasyonlarında sırasıyla 2,13, 2,03, 1,36 ve 2,24 gün çift dozda ise 2,67, 3,02, 1,69 ve 2,51 olarak tespit edilmiştir. Kalıntı verilerine dayanarak, 3 günlük PHI'da her iki dozda da hem novaluron hem de lambda-cyhalothrin için 0,6 ve 1,5 mg/kg MRL hesaplanmıştır. Novaluron ve lambda-cyhalothrinin tüketici sağlığı açısından değerlendirildiğinde ise tüm lokasyonlarda ve dozlarda HQ değeri 1'den az tespit edilmiştir. Bu da kombinasyon formülasyonunun güvenli olduğunu ve tüketiciler için herhangi bir diyet riski oluşturmadığını göstermektedir.

Xu ve ark., (2021), pymetrozine ve clothianidin karışımının çilekteki yarılanma ömrünü araştırmışlardır Bunun için 4 farklı lokasyonda deneme kurulmuştur. Sonuç olarak pymetrozine yarılanma ömrü alan Jurong, Liaoyang, Qingdao ve Tianjin'de sırasıyla 10,83, 10,19, 11,36 ve 6,79 gün, clothianidin yarılanma ömrü ise alan Jurong, Liaoyang, Qingdao ve Tianjin'de sırasıyla 13,86, 13,59, 9,9 ve 7,53 gün olarak tespit edilmiştir. Lokasyonlar arasındaki bu farklılığın güneş ışığı, ultraviyole radyasyon, hava koşulları ve/veya termal ayrışmayla ortadan kalkan buharlaşmadan kaynaklanabileceğine vurgu yapmışlardır.

Balkan ve Kara (2023), yaptıkları çalışmada bazı etken maddelerin üzüm yapraklarına tek tek ve karışım halinde uygulanmasından sonra pestisit kalıntılarının yarılanma sürecindeki farklılıkları incelemeyi amaçlamışlar, bu doğrultuda çalışmada kullanılan etken maddelerin üzüm yapraklarına tek ve karışım halde uygulandıktan 0(3.saat), 1, 3, 5, 7, 10, 14 ve 21 gün sonra numuneler toplanılarak analiz edilmiştir. Analiz sonucuna göre karışımlarda pestisit kullanımı bazı etken maddeler için daha yavaş bozunmaya ve daha yüksek kalıntıya, diğer etken maddeler için ise daha hızlı bozunmaya ve daha az kalıntıya yol açmaktadır. Karışım halde uygulamada boscalid, cymoxanil, deltamethrin ve metalaxyl-M'nin yarılanması hızlanırken cypermethrin, kresoxim-metil ve lambda cyhalothrin'in yarılanmasının yavaşladığı tespit edilmiştir.

3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1 Arazi Çalışmaları

3.1.1 Biber fide yetiştirme

Denemede sivri biber (*Capsicum annum* L.) Anemon F1 çeşidi kullanılmıştır. Biber tohumları, otomatik tohum ekme makinesi yardımıyla yetiştirme ortamı %70 torf + %30 perlit karışımından oluşan 384 gözlü viyollere (25*25 mm genişlik, 45 mm yükseklik) tohum makinesiyle ekilmiştir (Şekil 2). Tohum ekiminden sonra çimlenmeleri hızlandırmak adına 25 ± 2 °C sıcaklıkta 2 gün bekletilmiş olan viyoller daha sonra buradan alınarak dikim zamanı gelene kadar fide bençlerine yerleştirilmiş ve düzenli olarak sulanmıştır (Şekil 3).



Şekil 2. Biber tohum ekimi



Şekil 3. Biber fide yetiştirme

3.1.2 Denemenin kurulması

Tokat, Merkez ilçedeki çalışma 2022 yılında, Tokat Gaziosmanpaşa Üniversitesi, Tarımsal Uygulama ve Araştırma Merkezinin 40° 19' 56.7" Kuzey enlemi ve 36° 28' 24.3" Doğu boylamında yer alan, ortalama deniz seviyesinden yaklaşık 600 m yükseklikte bulunan deneysel arazide (Şekil 4), Niksar ilçesindeki çalışma ise

40°31'42.4", Kuzey Enlemi 36°54'46.4" Doğu boylamında yer alan, ortalama deniz seviyesinden yaklaşık 300 m yükseklikte bulunan tarımsal arazide (Şekil 5) tesadüf parselleri deneme desenine göre düzenlenmiştir.



Şekil 4. Tokat- Merkez fide dikimi



Şekil 5. Tokat-Niksar fide dikimi

3.1.3 Pestisit uygulaması

Çalışmada kullanılacak olan bitki koruma ürünlerine ait bazı bilgiler Çizelge 3'te mevcuttur.

Çizelge 3. Çalışmada kullanılan bitki koruma ürünleri ve bazı özellikleri

Etken madde	Ticari adı	Firma adı	Grubu	Kullanıldığı zararlı organizma	Etki şekli	MRL değeri (mg/kg)	PHI süresi (gün)
Acetamiprid	Mospilan 20 SP	Sumiagro	İnsektisit	Şeftali yaprakbiti (<i>Myzus persicae</i> (Sulzer)) Tütün beyazsineği (<i>Bemisia tabaci</i> (Gennadius)) Sera beyazsineği (<i>Trialeurodes vaporariorum</i> (Westwood))	Sistemik	0,3	7*
Pyridaben	Puzzle 20 WP	Hektaş	Akarisit-İnsektisit	Tütün beyazsineği (<i>Bemisia tabaci</i> (Gennadius)), İki noktalı kırmızı örümcek (<i>Tetranychus urticae</i> Koch.)	Kontak	0,3	3

*Acetamiprid etken maddesinin PHI süresi, Bitki Koruma Ürünleri Veri Tabanında (BKÜ) çalışmaya başladığımız tarihte biber bitkisinde 7 gün olarak belirtilmiş olmasına rağmen bu değer daha sonraki zamanda tarla için 14 gün sera için ise 3 gün olarak revize edilmiştir.

Biberler hasat olgunluğa geldikten sonra pestisit uygulamasına başlanmıştır. Kalibrasyon yapılarak ilaçlama normu belirlendikten sonra çalışmada kullanılan bitki koruma ürünleri Çizelge 4'te belirtilen şekillerde ve dozlarda konik hüzmeli meme ile donatılmış sırt pülverizatörü kullanılarak uygulanmıştır (Şekil 6). Her uygulama 3 tekerrürlü olarak gerçekleştirilmiştir. Çalışma süresi boyunca iklim parametreleri (güneşlenme süresi, atmosferik sıcaklık (minimum ve maksimum), ortalama nem ve güneşlenme şiddeti gibi çevresel parametreler Meteoroloji Genel Müdürlüğünden alınmıştır. Tokat-Merkez için 40°19'34.0" Kuzey Enlemi, 36°27'00.0" Doğu boylamında bulunan Tokat/Toprak ve Su Arş. (TAGEM) istasyonundan, Tokat-Niksar için 40°35'52.0" Kuzey Enlemi, 36°56'07.0" Doğu boylamında bulunan Niksar istasyonundan alınan veriler Çizelge 5 ve 6'da verilmiştir.



Şekil 6. Pestisit uygulaması

Çizelge 4. Pestisit uygulamaları ve dozları

Uygulama	Kodları	Kullanım dozu	Örnek alım günleri
Kontrol	C	Saf su	0(2.saat)-1-3-7-10-14
Acetamiprid	A	Önerilen doz	0(2.saat)-1-3-7-10-14
	2A	Önerilen dozun iki katı	0(2.saat)-1-3-7-10-14
Pyridaben	P	Önerilen doz	0(2.saat)-1-3-4-7
	2P	Önerilen dozun iki katı	0(2.saat)-1-3-4-7
Karışım (acetamiprid+pyridaben)	A+P	Önerilen doz	0(2.saat)-1-3-7-10-14
	2A+2P	Önerilen dozun iki katı	0(2.saat)-1-3-7-10-14

Çizelge 5. Çalışma süresi boyunca iklim parametreleri (Tokat-Merkez)

Parametre Gün	Maksimum sıcaklık (°C)	Minimum sıcaklık (°C)	Ortalama sıcaklık (%)	Ortalama nispi nem (%)	Güneşlenme süresi (saat)	Günlük güneşlenme şiddeti (cal÷cm ²)
02.08.2022	32,3	19,2	25,4	58,1	12,8	654,20
03.08.2022	31,2	21,4	25,1	60,1	10,3	633,90
04.08.2022	33,7	17,6	25,4	58,6	13,0	658,80
05.08.2022	31,6	19,9	25,4	57,8	11,6	606,80
06.08.2022	32,1	17,7	25,3	57,1	12,9	651,70
07.08.2022	30,6	18,7	23,5	62,5	6,6	427,50
08.08.2022	31,4	18,0	24,0	60,5	10,8	586,50
09.08.2022	31,4	16,7	24,0	58,8	10,6	614,20
10.08.2022	31,8	17,7	24,3	61,6	8,9	513,70
11.08.2022	32,6	16,2	24,6	52,1	12,5	619,30
12.08.2022	29,6	19,9	24,4	58,5	10,5	572,00
13.08.2022	31,1	20,7	24,9	59,8	7,6	526,90
14.08.2022	32,9	17,7	25,3	59,8	12,7	626,30
15.08.2022	32,8	19,1	26,0	59,3	12,3	601,30
16.08.2022	33,7	21,4	27,0	59,3	10,3	563,60

Çizelge 6. Çalışma süresi boyunca günlük iklim parametreleri (Tokat-Niksar)

Parametre Gün	Maksimum sıcaklık (°C)	Minimum sıcaklık (°C)	Ortalama sıcaklık (%)	Ortalama nispi nem (%)	Güneşlenme süresi (saat)	Günlük güneşlenme şiddeti (cal÷cm ²)
05.08.2022	32,8	16,0	24,5	69,3	10,4	558,70
06.08.2022	33,2	15,4	24,7	68,5	12,6	646,60
07.08.2022	31,2	15,2	22,8	74,7	8,2	455,50
08.08.2022	31,7	15,6	23,3	71,7	12,2	615,50
09.08.2022	33,2	13,8	23,3	71,3	12,1	615,90
10.08.2022	33,5	15,4	23,7	72,2	12,3	613,90
11.08.2022	33,1	13,4	23,4	65,0	12,4	624,30
12.08.2022	30,4	17,7	23,8	69,9	7,4	362,30
13.08.2022	32,1	19,4	24,5	72,0	9,4	535,60
14.08.2022	35,4	15,4	24,5	70,7	12,4	614,30
15.08.2022	34,7	16,7	25,9	69,0	12,3	600,80
16.08.2022	36,0	19,0	26,9	67,6	11,6	600,60
17.08.2022	35,4	16,8	25,7	70,4	11,3	594,40
18.08.2022	32,1	17,4	24,5	73,5	9,3	465,90
19.08.2022	31,9	15,4	23,5	72,6	10,4	480,50

3.1.4 Biber numunelerinin toplanması

Numuneler, PHI süreleri göz önüne alınarak çizelge 4'te belirtilen günlerde toplanmıştır (OECD, 2021). Örneklerin toplanmasında sistematik örnekleme metodu (X şekli) kullanılmıştır (Anonim, 1997). Parsellerin kenar kısımlarından örnek alınmamıştır. Her bir deneme yeri örneği 12-24 adet (2 kg) olacak şekilde toplanmış ve hemen laboratuvara götürülmüştür (Şekil 7). Laboratuvara getirilen örnekler bir öğütücü yarımıyla homojenize edildikten sonra 50 ml'lik santrifüj tüplerine 15 g tartılmış ve analiz edilinceye kadar -20 °C de muhafaza edilmiştir.



Şekil 7. Belirlenen günlerde örneklerin toplanması

3.2 Kalıntı Tespiti

3.2.1 Kromatografik Analizler

Numunelerdeki kalıntı miktarları LC-MS/MS (Shimadzu LC-MS/MS 8050 Shimadzu, Tokyo, Japan) sistemi kullanılarak belirlenmiştir. Bu sistem DGU-20A3R gaz giderici, LC-30AD pompası, SIL-20A otomatik örnekleyici, CTO-10AS VP kolon fırını ve elektrosprey iyonizasyon (ESI) ile donatılmış LCMS-8050 triple-quadrupole kütle spektrometresinden oluşmaktadır. Kromatografik ayırma, Inertsil ODS-4; (50 x 2.00 mm, 3 µm) boyut ve özelliğe sahip kolon kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Çizelge 7. LC-MS/MS için analiz koşulları

LC koşulları (Nexera X2)		MS koşulları (LCMS-8050)	
Kolon	Inertsil (ODS-4), C18 column (50 x 2.00 mm, 3 µm)	İyonlaşma modu	ESI (Pozitif)
Fırın sıcaklığı	40 °C	Çözünme hattı sıcaklığı	250 °C
Mobilfaz A	10 mmol/L amonyum format/saf su	Arayüz sıcaklığı	300 °C
Mobilfaz B	metanol	Blok ısıtıcı sıcaklığı.	400 °C
Gradyan program	30%B. (0 min) - 95%B. (3 min) - 95%B. (4,80 min) - 30%B. (4,81-6,25 min)	Nebulizatör gaz akışı	2,9 L/min.
Akış hızı	0,40 mL/min	Kurutma gazı akışı	10,0 L/min.
Enjeksiyon hacmi	5 µL	Isıtma gazı akışı	15,0 L/min.
Durulama solüsyonu	R0: 50% metanol	Bekleme süresi	1-33 msec

3.2.2 Metot Verifikasyonu

Metot validasyonu/verifikasyonu, kalite güvencesinin (QA) ve kalite kontrolünün (QC) önemli bir bileşenidir. QuEChERS yöntemi genel olarak iyi donanımlı laboratuvarlarda kullanıldığından yerel laboratuvarlarda validasyon/verifikasyon yapılmasına ihtiyaç duyulmaktadır (Dülger ve Tiryaki, 2021). Analitik yöntem, SANTE/11312/2021 Yönergesinde belirtilen doğrusalılık, tespit limiti (LOD), hesaplama limiti (LOQ), doğruluk, kesinlik (tekrarlanabilirlik ve laboratuvar içi tekrarüretilebilirlik), gerçeklik, ölçüm belirsizliği ve matris etkisi parametrelerine göre değerlendirilmiş ve doğrulanmıştır (Eurachem, 2014; SANTE, 2021; Balkan ve Yılmaz, 2022).

Doğrusallık: Metodun doğrusallığı için 7 noktalı (0- 2.5-5-10-25-50 ve 100 µg/kg) ve 3 tekrarlı, matris etkisini dengelemek üzere “matrix-matched kalibrasyon” enjeksiyonları gerçekleştirilmiştir. Her kalibrasyonun işlevini tanımlamak için regresyon analizi uygulanmıştır. 0.99’dan yüksek doğrusal regresyon katsayısı (R^2) kabul edilmiştir.

Kalibrasyon eğrisini tanımlayan fonksiyon Formül 1’de verilmiştir.

$$y = A(x) + B \quad (1)$$

(y; standart çözeltinin tepe alanı ve x; standart çözeltinin konsantrasyonu) (SANTE, 2021).

Tespit limiti (LOD) ve hesaplama limiti (LOQ): Pestisitten ari matrix (biber), 10 µg/kg seviyesinde etken maddeler çalışma solüsyonu ile zenginleştirilerek (spike) 10 tekrarlı analiz gerçekleştirilmiştir ve çıkan sonuçların standart sapması (SD) hesaplanmıştır. LOD'ler, hesaplanan SD değerinin üç katı, LOQ'lar ise 10 katı olarak hesaplanmıştır (Eurachem, 2014; SANTE, 2021).

Doğruluk: Eurachem Kılavuzunda, bir dizi test sonucundan elde edilen ortalama değer ile kabul edilen bir referans değer arasındaki uyumun yakınlığı olarak ifade edilir. Geri kazanım, 10, 50 ve 100 µg/kg olmak üzere üç konsantrasyon seviyesinde pestisitlerle güçlendirilmiş beş temsili matrisin analiziyle belirlenmiştir.

Nispi geri kazanım değeri Formül 2 ile hesaplanmıştır.

$$R\% = \frac{\bar{x}}{x_{ref}} \times 100 \quad (2)$$

($\bar{x}$; ölçülen konsantrasyonun ortalaması, x_{ref} ; referans değeri ve R%; nispi geri kazanım) (Eurachem, 2014).

Kesinlik: Tekrarlanabilirlik ve tekrarüretilebilirlik verilerini içeren kesinlik, ölçülen miktarın tekrarlanabilirliğini gösterir. Yöntemin kesinliği, beş tekrar halinde üç farklı konsantrasyon seviyesinde 10, 50 ve 100 µg/kg zenginleştirilmiş numunelerin analizleriyle belirlenmiştir. Tekrarlanabilirlik aynı gün iki farklı analist tarafından çalışılarak değerlendirilmiştir. Laboratuvar içi tekrar üretilbilirlik ise ardışık beş hafta boyunca iki analist tarafından gerçekleştirilmiştir. Kesinlik değerleri, bağıl standart

sapma (RSD) olarak ifade edilmiştir. %RSD değerleri hesaplanarak, bu değerlerin ≤ 20 koşulunu sağlayıp sağlamadığı kontrol edilmiştir (SANTE, 2021).

Gerçeklik: Tekrarlanabilirlik ve tekrarüretilebilirlik çalışmalarından elde edilen geri kazanım değerlerinin %70-120 aralığına uygunluğu ile kontrol edilmiştir (SANTE, 2021).

Ölçüm belirsizliği: Ölçüm belirsizliği gerçek değer belirlenir bir olasılıkla (güven düzeyi) içinde yer almasının beklendiği, raporlanan veya deneysel olarak elde edilen bir sonucun etrafında yer alan aralığı ifade eder. Ölçüm belirsizliği değeri Formül 3 ile hesaplanmıştır.

$$u' = \sqrt{u'(RSDwR)^2 + u'(bias)^2} \quad (3)$$

u' = belirsizlik ölçümü

$u'(RSDwR)$; laboratuvar içi tekrar üretilirlik,

$u'(bias)$; Yeterlilik testi verilerinden tahmin edilip, yöntem ve laboratuvar sistematik hatasından meydana gelen belirsizlik bileşenidir (SANTE, 2021).

Matriks etkisi: Standart çözeltide elde edilen pestisitlerin tepkisini, güçlendirilmiş biber numunesindeki tepkiyle karşılaştırmak için matriks etkisi değerlendirilmiştir. Matris etkisi (%ME) formül 4 ile hesaplanmıştır.

$$ME\% = \left(\frac{\text{matris standardının pik alanı}}{\text{solvent standardının pik alanı}} - 1 \right) \times 100 \quad (4)$$

Denklem sonucunda elde edilen değerlerin negatif olması matrisin analit tepkisini baskıladığı, pozitif olması ise matrisin analit tepkisini arttırdığı anlamına gelir (SANTE, 2021).

3.2.3 Kalıntı analizi

Belirlenen günlerde toplanan her bir biber numunesi QuEChERS AOAC 2007:01 ekstraksiyon metoduna göre ekstrakte edilmiştir.

Taze biber ekstaksiyonu

Bu metoda göre, numuneler 2-3 dk yüksek hızda öğütülmüş, 15 g'lık homojenatlar 50 ml'lik santrifüj tüplerine alınmıştır (Şekil 8a.b).



Şekil 8. Homojenizasyon (a)

tartım işlemi (b)

15 mL %1'lik asetik asit (HAc) içeren asetonitril (MeCN), tüplere eklenmiş ve tüpler 1 dk kuvvetlice çalkalanmıştır. Ardından 6 g susuz magnezyum sülfat ($MgSO_4$) ve 1.5 sodyum asetat (NaAc) tüpe eklenip tekrar 1 dk çalkalandıktan sonra 5000 rpm'de 5 dk santrifüj edilmiştir (Şekil 9a.b.c.d.e).



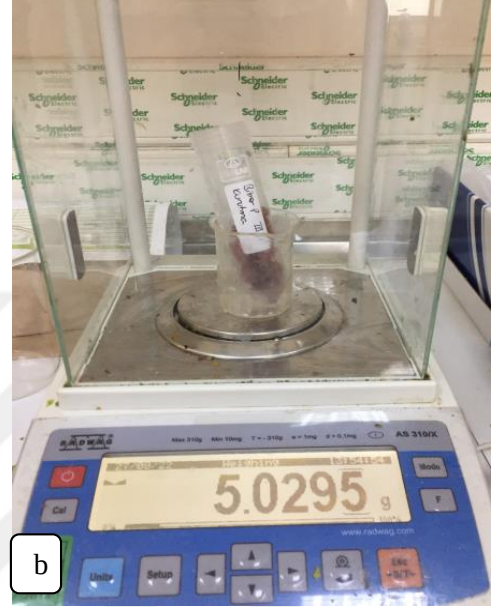
Şekil 9. Asetonitril(a) magnezyum sülfat + sodyum asetat eklenmesi(b) el ile çalkalama (c), Santrifüj işleminden önce (d), santrifüj işleminden sonra (e)

Kurutulmuş biber ekstraksiyonu

Kurutulmuş biber numuneleri 2-3 dk yüksek hızda öğütülmüş, 5 g'lık homojenatlar 50 ml'lik santrifüj tüplerine alınmıştır (Şekil 10a.b).



Şekil 10.Homojenizasyon (a)



Tartım işlemi (b)

Tüplerin içerisine 10 ml deiyonize su ilave edilmiş ve 1 saat beklenilmiştir. Daha sonra 15 ml %1'lik asetik asit (HAc) içeren asetonitril (MeCN), tüplere eklenmiş ve tüpler 1 dk kuvvetlice çalkalanmıştır. Ardından 6 g susuz magnezyum sülfat ($MgSO_4$) ve 1,5 g sodyum asetat (NaAc) tüpe eklenip tekrar 1 dk çalkalandıktan sonra 5000 rpm'de 5 dk santrifüj edilmiştir (Cönger ve ark., 2012).

Clean-up aşaması

Santrifüj işlemi sonrasında 8 ml 'lik sıvı faz, içerisinde 1,2 g susuz magnezyum sülfat, 0,4 g primer sekonder amin (PSA), 0,4 g C18 ve 0,4 g grafitleştirilmiş karbon siyah (GCB) bulunan 15 ml'lik santrifüj tüplerine aktarılmış ve 1 dk kuvvetlice çalkalanmıştır. Ardından 5000 rpm'de 5 dk santrifüj edilmiştir (Şekil 11 a ve b).



Şekil 11. Sekiz mL’lik falkon tüplerine aktarma (a) el ile çalkalama (b)

Elde edilen üst organik faz 2 mL’lik viallere filtrelenerek alınmış ve LC-MS/MS cihazında analiz edilmiştir (Şekil 12a.b.c) (Lehotay, 2007).



Şekil 12. Üst fazın alınması (a), filtrelenmesi ve viallerin cihaza koyulması (b), Viallerin cihaza yerleştirilmesi (c)

3.3 İstatistiksel Analiz

3.3.1 Yarılanma ömrünün hesaplanması

Biberdeki pestisitlerin zaman içinde parçalanma kinetiği, formül 5’de birinci dereceden kinetik (Single first order kinetic model) modeli ile ortaya koyulmuştur. Yarı ömür ise formül 6’deki gibi hesaplanmıştır (EPA, 2022).

$$C_t = C_0 \times e^{-kt} \quad (5)$$

$$t_{1/2} = \frac{\ln(2)}{k} \quad (6)$$

burada C_0 , C_t ve k , sırasıyla arazi deneylerinden elde edilen pestisitlerin başlangıç kalıntı konsantrasyonunu, t zamanındaki pestisit kalıntı miktarını ve parçalanma katsayısını gösterir. Yarı ömür ($t_{1/2}$) ilaçlamadan sonra pestisit kalıntı düzeyinin birincil kalıntı düzeyinin yarısına düşmesi için gereken süreyi ifade eder.

3.3.2 Hasat öncesi aralığın (PHI) hesaplanması

PHI, bir pestisitın tarım ürünlerine uygulandıktan sonra hasat edilmesi veya tüketilmesi için geçmesi gereken minimum süreyi ifade eder. Bu süre, pestisit kalıntılarının güvenli bir seviyeye düşmesi ve insan sağlığına veya çevreye olası etkilerin minimize edilmesi için belirlenir. PHI Formül 7 ile hesaplanmıştır.

$$PHI = \left\lceil \frac{\ln\left(\frac{MRL \text{ değeri}}{C_0}\right)}{-k} \right\rceil \quad (7)$$

burada C_0 ve k sırasıyla arazi deneylerinden elde edilen pestisitlerin başlangıç kalıntı konsantrasyonunu ve parçalanma katsayısını gösterir (Heshmati ve ark., 2020).

3.3.3 Sağlık risk değerlendirmesi

Kronik/uzun vadeli tüketici sağlığı riski (HQ_C), ADI ve EDI değerlerine göre hesaplanmaktadır. ADI, kabul edilebilir günlük alım miktarı, herhangi bir tüketici için kayda değer bir kronik, uzun vadeli risk olmaksızın, yaşam boyunca günlük olarak alınabilecek, vücut ağırlığı bazında ifade edilen, gıdadaki bir maddenin tahmini miktarıdır. EDI ise, tahmini günlük alım miktarını ifade etmektedir. HQ_C ve EDI değerleri formül 8 ve 9 ile hesaplanmıştır.

$$EDI = \left\lceil \frac{\text{Ortalama kalıntı seviyesi} \times \text{Besin tüketimi}}{\text{Vücut ağırlığı}} \right\rceil \quad (8)$$

$$HQ_C = \left\lceil \frac{EDI}{ADI} \right\rceil \times 100 \quad (9)$$

Akut/kısa vadeli tüketici sağlığı riski (HQ_a), ESTI ve ARfD değerlerine göre hesaplanmaktadır. ARfD, bir maddenin kısa süreli yüksek maruziyeti durumlarında insan sağlığına zarar verme potansiyelini değerlendirmek için kullanılan bir toksikoloji terimidir. ESTI ise, tahmini kısa vadeli alım miktarıdır. HQ_a ve ESTI değerleri formül 10 ve 11 ile hesaplanmıştır.

$$ESTI = \left[\frac{\text{Yüksek kalıntı seviyesi} \times \text{Besin tüketimi}}{\text{Vücut ağırlığı}} \right] \quad (10)$$

$$HQ_a = \left[\frac{ESTI}{ARfD} \right] \times 100 \quad (11)$$

Hesaplamalar sonucunda HQ>100 olduğunda; ilgili gıda tüketiciler için bir risk olarak kabul edilir. HQ <100 olduğunda, ilgili gıda kabul edilebilir olarak kabul edilir (Pang ve ark., 2023).

3.3. İşleme Faktörü (PF)

Tarım ve Orman bakanlığınca yayınlanan; ‘‘Bitki veya Bitkisel Ürünlerde Bitki Koruma Ürünlerinin Kalıntı Denemelerinin Yapılması ile İlgili Standart Deneme Metoduna’’ göre son ilaçlama ile hasat arası sürenin belirlenmesine yönelik kalıntı çalışmalarında açık alanda gerçekleştirilen biber denemelerinde kurutma, yapılması zorunlu bir işlemdir (Anonim, 2020).

Kurutma işlemi için güneşte kurutma (doğal yollardan) yöntemi tercih edilmiştir. Bunun için PHI süresinde alınan biber numuneleri ikiye ayrılmıştır. Yarıları işlem görmemiş halde analiz edilirken diğer yarıları ise kurutulmak üzere güneşte bekletilmiştir (Şekil 13a.b). Biber numuneleri 8 gün süren kurutma işleminin ardından laboratuvara getirilerek analiz edilmiştir (Görmez, 2019). Bu süre zarfında en yüksek sıcaklık 33,7 °C en düşük sıcaklık ise 16,2°C, günler arası ortalama nisbi nem ise en yüksek %62,5 en düşük %52,1 olarak kaydedilmiştir.

İşleme faktörü (PF) Formül 12 ile hesaplanmıştır (Feng ve ark., 2021; Xavier ve ark., 2014).

$$PF = \frac{\text{İşlenmiş ürünün kalıntı konsantrasyonu}}{\text{İşlenmemiş ürünün kalıntı konsantrasyonu}} \quad (12)$$



Şekil 13. kurutmadan önce (a)



kurutmadan sonra (b)

4. BULGULAR ve TARTIŞMA

4.1 LC–MS/MS parametrelerinin optimizasyonu

MS'deki her pestisit optimizasyonu, 1000 µg/kg konsantrasyonunda standart maddelerin doğrudan enjeksiyonu ile gerçekleştirilmiştir. MS başlangıçta öncü (ana) iyonların seçimi için tam tarama modunda çalıştırılmış, daha sonra, her ana iyonun bozunması kontrol edildikten sonra her pestisit için dört ürün (çocuk) iyon seçilmiştir. Seçilen her ürün iyonu için çarpışma enerjisi (CE) voltajları optimize edilmiştir. Acetamiprid ve pyridaben'in optimizasyon parametreleri çizelge 8'de verilmiştir.

Çizelge 8. MRM ESI modunda hedef analitlerin analizi için MS/MS parametreleri

Pestisit	Alınma zamanı (dk)	İyon modu	Ana iyon (m/z)	Ürün iyon (m/z)	Bekleme süresi (msec)	Q1 Pre Bias (V)	CE (V)	Q3 Pre Bias (V)
Acetamiprid	1,753	Pozitif	223	126	10,0	-17,0	-20,0	-22,0
				90	10,0	-16,0	-33,0	-16,0
				99	10,0	-16,0	-37,0	-17,0
				56	10,0	-16,0	-15,0	-23,0
Pyridaben	3,976	Pozitif	365	309	25,0	-14,0	-13,0	-14,0
				147	25,0	-28,0	-23,0	-30,0
				132	25,0	-28,0	-43,0	-23,0
				105	25,0	-15,0	-41,0	-19,0

4.2 Metot Verifikasyonu

Çalışmada kullanılan acetamiprid ve pyridaben etken maddelerine ait metot doğrulama parametreleri Çizelge 9'da yer almaktadır. Acetamiprid ve pyridaben etken maddelerinin kalibrasyonlarına ait korelasyon katsayıları (R^2) sırasıyla 0.997 ve 0.999 olarak bulunmuştur. LOD ve LOQ değerleri incelendiğinde acetamiprid için sırasıyla 0,85 ve 2,84 µg/kg pyridaben için sırasıyla 0,99 ve 3,31 µg/kg bulunmuştur. Bu değerler AB tarafından biber için belirlenen MRL'lerden çok daha küçüktür. Tekrarlanabilirlik ve tekrar üretilebilirlik koşulları altında elde edilen geri kazanım değerleri sırasıyla %96,2 ile %104,60 ve %102,72 ile %106,77 arasında değişmektedir. Tekrarlanabilirlik koşulları altında RSD değerleri %1,15 ila %3,60 arasında değişirken laboratuvar içi tekrar üretilebilirlik koşulları altında RSD değerleri %1,30 ila %4,29 arasında değişmektedir. SANTE dokümanına göre metot performans

kriterlerinin sağlanması için her bir etken maddenin %70-120 geri kazanım ve $\leq$ %20 RSD değerlerini sağlaması gerekmektedir. Genişletilmiş ölçüm belirsizlikleri acetamiprid için %11,20, pyridaben için %9,26 olarak hesaplanmıştır. Acetamiprid ve pyridaben için çizelge 9'daki matris etkileri göz önüne alındığında, kalıntı sonuçlarının fazla veya az tahmin edilmesini önlemek için matris uyumlu kalibrasyonlar kullanılmıştır.

Çizelge 9. Metot validasyon parametreleri

Pestisit	R ²	LOD (µg/kg)	LOQ (µg/kg)	Tekrarlanabilirlik						Tekrarüretilebilirlik						U' (%)	ME(%)
				Spike Seviyesi (µg/kg)													
				10		50		100		10		50		100			
				Geri alım(%)	RSD(%)	Geri alım(%)	RSD(%)	Geri alım(%)	RSD(%)	Geri alım(%)	RSD(%)	Geri alım(%)	RSD(%)	Geri alım(%)	RSD(%)		
Acetamiprid	0,997	0,85	2,84	104,60	3,46	96,33	3,60	104,64	2,72	105,26	1,61	102,72	3,19	105,21	4,29	11,20	-73,16
Pyridaben	0,999	0,99	3,31	103,67	1,15	96,23	1,74	102,34	2,16	106,77	1,71	102,25	1,30	105,47	2,41	9,26	-43,60

4.3 Pestisitlerin Parçalanma Kinetiği

Kontrolsüz bir şekilde kullanılan pestisitler ürünlerde yüksek konsantrasyonda kalıntı oluşturarak insan ve çevre sağlığını tehdit etmektedir. Pestisit dağılım çalışmalarının yapılması gıdalardaki kalıntı miktarları ile ilgili yaklaşımlar açısından önemlidir. Pestitlerde parçalanma kinetiği, ekilen/dikilen türe, bitki çeşidine, büyüme hızına ve metabolizmasına, pestisitlerin uygulanma şekline, uygulama sıklığına, uygulandığı zamana, formülasyon çeşidine, buharlaşmasına ve yağış, sıcaklık, güneş ışığı, nem gibi iklim faktörlerine büyük ölçüde bağlı olduğundan yapıldığı bölgeye özgü sonuçlar ortaya çıkmaktadır. Yapılan bu çalışma pestisitlerin uygulanma şekli (yüksek dozda uygulanması ve karışım halde uygulanması) ve iklim faktörleri dikkate alınarak gerçekleştirilmiştir.

Çalışma süresi boyunca her iki lokasyonda da yağış kaydedilmemiştir. Merkez' de en düşük sıcaklık 16,7 °C en yüksek sıcaklık 33,7 °C, ortalama nisbi nem % 52,1 ile 62,5, güneşlenme süresi 6,6 ile 13,0, güneşlenme şiddeti ise 427,50 ile 654,20 arasında değişmektedir. Niksar'da ise en düşük sıcaklık 13,8 °C en yüksek sıcaklık 36,8 °C, ortalama nisbi nem % 65,0 ile 74,7, güneşlenme süresi 7,4 ile 12,6, güneşlenme şiddeti ise 362,30 ile 624,30 arasında değiştiği kaydedilmiştir (Çizelge 6-7). Bu veriler

doğrultusunda Niksar'ın Tokat merkezden daha sıcak ve nemli olduğu görülmekte olup bu durumun yarılanma ömrü üzerinde etkili olduğu düşünülmektedir.

4.3.1 Acetamiprid Parçalanma Kinetiği

Tek doz acetamiprid (A) başlangıç kalıntı miktarları (0. gün) her iki lokasyonda da 0,76 mg/kg tespit edilmiştir. Bu miktar 14. günün sonunda Merkezde 0,06 mg/kg, Niksar'da ise 0,10 mg/kg seviyesine düşmüştür (Çizelge 10). Her iki lokasyonda da başlangıç kalıntı miktarları MRL üstünde tespit edilmiş olup, MRL limitinin altına Merkezde 4. günden, Niksar'da ise 8. günden sonra inmiştir. Bu veriler Merkezde PHI süresinde acetamiprid konsantrasyonunun MRL altında olduğunu, Niksar'da ise MRL üstünde kaldığını göstermektedir. Yarılanma ömürleri ise Merkezde ve Niksar'da sırasıyla 4,13 ve 5,29 gün olarak tespit edilmiştir (Çizelge 11).

Çizelge 10. Acetamiprid ortalama kalıntı miktarları (tek doz) (mg/kg)

Örnek alım zamanı, (gün)	Merkez	Niksar
	A	A
0.	0,76	0,76
1.	0,39	0,57
3.	0,34	0,50
7.	0,19	0,37
10.	0,10	0,21
14.	0,06	0,10
MRL: 0,3 mg/kg		
PHI: 7 gün		

Çizelge 11. Acetamiprid parçalanma kinetiği (tek doz)

Lokasyon	Uygulama	Formül	k	R ²	t _{1/2} (gün)	PHI'deki kalıntı konsantrasyonu (mg/kg)
Merkez	A	$0,588e^{-0,168x}$	0,168	0,9689	4,13	0,19
Niksar	A	$0,7478e^{-0,131x}$	0,131	0,9662	5,29	0,37

Çift doz acetamiprid (2A) başlangıç kalıntı miktarları Merkezde 1,02 mg/kg, Niksar'da ise 1,11 mg/kg olarak tespit edilmiş olup bu değerler MRL limitinin çok üstündedir (Çizelge 12). Bu konsantrasyon 14. günün sonunda Merkezde 0,13 mg/kg, Niksar'da ise 0,22 mg/kg tespit edilmiştir. MRL limitinin altına Merkezde 8. günden sonra Niksar'da ise 11.günden sonra inmiştir. Bu da her iki lokasyonda da PHI süresindeki acetamiprid konsantrasyonunun MRL üstünde olduğunu göstermektedir.

Yarılanma ömürleri ise Merkez ve Niksar’da sırasıyla 4,99 ve 5,98 gün olarak tespit edilmiştir (Çizelge 13).

Çizelge 12. Acetamiprid ortalama kalıntı miktarları (çift doz) (mg/kg)

Örnek alım zamanı, (gün)	Merkez	Niksar
	2A	2A
0.	1,02	1,11
1.	0,69	0,94
3.	0,64	0,77
7.	0,32	0,57
10.	0,24	0,32
14.	0,13	0,22
MRL: 0,3 mg/kg		
PHI: 7 gün		

Çizelge 13. Acetamiprid parçalanma kinetiği (çift doz)

Lokasyon	Uygulama	Formül	k	R ²	t _{1/2} (gün)	PHI’deki kalıntı konsantrasyonu (mg/kg)
Merkez	2A	$0,9141e^{-0,139x}$	0,139	0,9868	4,99	0,32
Niksar	2A	$1,1064e^{-0,116x}$	0,116	0,9806	5,98	0,57

4.3.2 Pyridaben Parçalanma Kinetiği

Tek doz pyridaben (P) uygulamasının başlangıç kalıntı miktarları her iki lokasyonda da 0,46 mg/kg olarak tespit edilmiş olup bu değerler MRL değerinin üstündedir (Çizelge 14). Merkezde MRL altına 1. günde düşerken Niksar’da 4. günde düşmektedir. Bu da Merkezde PHI süresinde pyridaben konsantrasyonunun MRL altında olduğunu Niksar’da ise PHI süresinde MRL üstünde kaldığını göstermektedir. Merkezde 1. günde başlangıç konsantrasyonundan %54,34’lük bir azalma görülürken Niksar’da ise sadece %6,52’lik bir azalma görülmüş olup bu da pyridaben’in Niksar şartlarında yavaş bir şekilde yarılandığını ortaya koymaktadır. Yarılanma ömürleri ise sırasıyla 2,72 ve 4,68 olarak tespit edilmiştir (Çizelge 15).

Çizelge 14. Pyridaben ortalama kalıntı miktarları (tek doz) (mg/kg)

Örnek alım zamanı, (gün)	Merkez	Niksar
	P	P
0.	0,46	0,46
1.	0,21	0,43
3.	0,14	0,39
4.	0,11	0,20
7.	0,06	0,11
MRL: 0,3 mg/kg		
PHI: 3 gün		

Çizelge 15. Pyridaben parçalanma kinetiği (tek doz)

Lokasyon	Uygulama	Formül	k	R ²	t _{1/2} (gün)	PHI'deki kalıntı konsantrasyonu (mg/kg)
Merkez	P	$0,34e^{-0,255x}$	0,255	0,9126	2,72	0,14
Niksar	P	$0,6802e^{-0,148x}$	0,148	0,9168	4,68	0,39

Çift doz pyridaben (2P) başlangıç kalıntı miktarları Merkezde ve Niksar'da sırasıyla 0,97 ve 1,04 mg/kg olarak tespit edilmiş olup bu değerler MRL limitinin çok üstündedir (Çizelge 16). PHI süresinde alınan numuneler incelendiğinde her iki lokasyonda da MRL üstünde pyridaben kalıntısı tespit edilmiştir. MRL altına Merkezde 6. günden sonra indiği tespit edilmiş olup Niksar'da ise alınan son gün (7.gün) örneğinde dahi pyridaben kalıntı miktarı MRL üstünde tespit edilmiştir. Yarılanma ömürleri ise Merkezde 3,89 Niksar'da ise 5,17 gün olarak tespit edilmiştir (Çizelge 17).

Çizelge 16. Pyridaben ortalama kalıntı miktarları (çift doz) (mg/kg)

Örnek alın zamanı, (gün)	Merkez	Niksar
	2P	2P
0.	0,97	1,04
1.	0,69	0,92
3.	0,47	0,53
4.	0,43	0,48
7.	0,26	0,44
MRL: 0,3 mg/kg		
PHI: 3 gün		

Çizelge 17. Pyridaben parçalanma kinetiği (çift doz)

Lokasyon	Uygulama	Formül	k	R ²	t _{1/2} (gün)	PHI'deki kalıntı konsantrasyonu (mg/kg)
Merkez	2P	$0,8792e^{-0,178x}$	0,178	0,9757	3,89	0,47
Niksar	2P	$0,9549e^{-0,134x}$	0,134	0,84	5,17	0,53

Acetamiprid'in pyridaben ile kullanıldığı tek doz (A+P) ve çift doz (2A+2P) karışım uygulamalarında da Niksar'da Merkeze göre her iki etken maddede degradasyonun daha yavaş olduğu belirlenmiştir. Acetamiprid için tek dozda yarılanma ömürleri Merkezde 4,39 gün, Niksar'da 6,24 gün, çift dozda Merkezde 5,21 gün, Niksar'da ise 6,36 olarak hesaplanmıştır. Pyridaben'de tek dozda yarılanma ömürleri Merkezde 3,14 Niksar'da 5,25 gün, çift dozda Merkezde 4,78 gün, Niksar'da 5,87 gün olarak tespit edilmiştir (Çizelge 18).

Çizelge 18. Pyridaben ortalama kalıntı sonuçları (mg/kg)

Lokasyon	Pestisit	Uygulama	Formül	k	R ²	t _{1/2} (gün)	PHI'deki kalıntı konsantrasyonu (mg/kg)
Merkez	Acetamiprid	A+P	$0,5948e^{-0,158x}$	0,158	0,9393	4,39	0,19
		2A+2P	$1,0552e^{-0,133x}$	0,133	0,9531	5,21	0,50
	Pyridaben	A+P	$0,4515e^{-0,221x}$	0,221	0,9725	3,14	0,25
		2A+2P	$1,0779e^{-0,145x}$	0,145	0,9536	4,78	0,72
Niksar	Acetamiprid	A+P	$0,7544e^{-0,111x}$	0,111	0,9806	6,24	0,38
		2A+2P	$1,1394e^{-0,109x}$	0,109	0,9891	6,36	0,59
	Pyridaben	A+P	$0,5139e^{-0,118x}$	0,132	0,9689	5,25	0,38
		2A+2P	$1,0168e^{-0,118x}$	0,118	0,919	5,87	0,61

Pestisitlerin degradasyonu ile ilgili yapılan daha önceki çalışmalarda iklimin etkisinin oldukça önemli olduğu kanaatine varılmıştır. Sharma ve ark., (2014), yaptıkları çalışmada domateste flubendiamide etken maddesinin parçalanma kinetiğini 4 farklı lokasyonda deneme kurarak incelemişlerdir. Sonuçlara bakıldığında 4 farklı lokasyonda da farklı yarılanma ömürleri tespit edilmiştir. Alan Bangalore, Rahuri, Ludhiana ve Durgapura'da önerilen dozda yarılanma ömürleri sırasıyla 3,28- 0,97- 0,33 ve 1,33 gün çift dozda ise sırasıyla 3,00-1,43- 1,21 ve 1,80 gün olarak tespit edilmiştir. Liu ve ark., (2014), yaptıkları çalışmada biberde metalaxyl ve cymoxanil' in parçalanma kinetiğini 3 farklı lokasyonda deneme kurarak incelemişlerdir. Sonuç olarak 3 lokasyonda yarılanma ömürleri sırasıyla 3,9-3,2 ve 3,3 gün olarak tespit edilmiştir. Cymoxanil ise alan Guiyang, Changsha ve Tianjin'daki başlangıç konsantrasyonları sırasıyla 0,45- 0,26 ve 0,37 mg/kg olarak tespit edilmiş olup 1. günün sonunda her üç lokasyonda da cymoxanil konsantrasyonu 0.01 mg/kg'dan daha düşük tespit edilmiştir. Fan ve ark., (2018), yaptıkları çalışmada elmada lambda-cyhalothrin ve thiamethoxam etken maddelerinin parçalanma kinetiğini incelemek için 3 farklı lokasyonda deneme kurmuşlar, sonuçlar incelendiğinde lambda-cyhalothrin' in yarılanma ömrü Beijing, Shandong ve Anhui'da sırasıyla 10,3- 14,1 ve 17,3 gün thiamethoxam de ise sırasıyla 11,9-10,2 ve 7,01 gün olarak tespit edilmiştir. Lee ve ark., (2019), yaptıkları çalışmada kimçi lahanasında acetamiprid ve chlorantraniliprole etken maddelerinin parçalanma kinetiğini incelemek için 2 farklı lokasyonda deneme kurmuşlardır. Çıkan sonuçlara göre acetamiprid yarılanma ömürleri alan 1 ve 2 de sırasıyla 5,3 ve 6,3 gün chlorantraniliprole' de ise sırasıyla 10,0 ve 15,2 gün olarak tespit edilmiştir. Çalışmamızın sonuçları incelendiğinde tüm uygulamaların her iki lokasyonda benzer başlangıç kalıntı miktarına sahip olmasına rağmen yarılanma

ömürlerinde farklılıklar olduğu görülmekte, bu farklılığın iklim faktörlerinden kaynaklandığı düşünülmektedir.

Bitki üzerindeki pestisit konsantrasyonu, pestisitlerin zamana bağlı olarak kalıcılığını etkileyen önemli bir faktördür (Yiğit ve Velioğlu, 2020). Cabizza ve ark., (2007), yaptıkları çalışmada, cyprodinil, fludioxonil, cyfluthrin ve pymetrozine etken maddelerinin kemigasyon ile tek ve çift doz olarak uygulamanın marul bitkisi üzerindeki parçalanmasına olan etkisini incelemişlerdir. Sonuçta cyprodinil ve pymetrozine çift dozunun tek doza göre daha yavaş yarılandığını, fludioxonil ve cyfluthrin ise tam tersi çift dozun tek doza göre daha yavaş yarılandığını ortaya koymaktadırlar. Gupta ve ark., (2015), yaptıkları çalışmada chlorpyrifos, profenofos, triazophos, cypermethrin ve deltamethrinin tek ve çift doz uygulamalarının yarılanma ömürlerini incelemişlerdir. Sonuç olarak deltamethrin dışındaki tüm pestisitlerde yüksek dozdaki yarılanmanın düşük doza göre daha yavaş olduğunu tespit etmişlerdir. Ramírez-Bustos ve ark., (2019), yaptıkları çalışmada, armuttaki chlorothalonil, chlorpyrifos ve malathion etken maddesinin tek ve çift doz uygulamalarındaki parçalanmasını incelemişlerdir. Sonuç olarak sadece chlorpyrifos etken maddesindeki çift doz uygulamasının tek doza göre daha yavaş yarılandığını ortaya koymuşlardır. Sharma ve ark., (2020), yaptıkları çalışmada lambda-cyhalothrin tek ve çift doz uygulamasının lahanadaki yarılanmasını incelemişler, çift dozun tek doza kıyasla daha yavaş yarılandığını tespit etmişlerdir. Çalışmamızdan elde edilen veriler incelendiğinde, iki lokasyonda da çift doz uygulamalarındaki yarılanma ömürlerin önerilen doza kıyasla daha uzun olduğu görülmüştür.

Pestisitlerin yarılanmasına ilişkin verilerin çoğu, pestisitlerin tek başına uygulanmasıyla elde edilmiştir. Ancak pratikte birden fazla pestisit karışım halde de uygulanmaktadır. Çizelge 18’de gösterildiği gibi, acetamiprid ve pyridaben karışım halde uygulandığında tekli uygulamaya kıyasla olduğundan daha yavaş bir yarılanma gerçekleşmektedir. Fu ve ark., (2020), yaptıkları çalışmada, börülce meyvesi, sap, yaprak ve topraktaki cyromazine ve acetamiprid etken maddelerinin tek ve karışım halde uygulandığında yarılanma ömrünü nasıl etkilediğini incelemişlerdir. Çıkan sonuca göre, acetamipridin cyromazine ile uygulamanın tek uygulanması ile karşılaştırıldığında börülcenin sapı ve yaprağında daha yavaş yarılandığı, meyve ve

toprakta ise daha hızlı yarılındığı tespit edilmiştir. Cyromazine etken maddesinin acetamiprid ile uygulamanın tek uygulamayla karşılaştırıldığında ise tüm kısımlarda daha hızlı yarılındığı tespit edilmiştir. Lu ve ark., (2021), yaptıkları çalışmada, Çin lahanasındaki imidacloprid, acetamiprid ve thiamethoxam etken maddelerinin tek ve karışım halde uygulamanın yarılanma ömürlerini nasıl etkilediğini incelemiştir. Sonuç olarak hepsinde tekli uygulamaların karışım haldeki uygulamalara kıyasla daha hızlı bir şekilde yarılındığını tespit etmişlerdir. Balkan ve Kara., (2023), yaptıkları çalışmada, birkaç etken maddenin tek ve çeşitli kombinasyonlarla karıştırılarak uygulandığında bağ yaprağındaki parçalanma kinetiğini nasıl etkilediğini incelemişler, Sonuç olarak cypermethrin, metrafenone ve triadimenol etken maddelerinin tüm karışımlarda tekli kullanıma göre daha yavaş yarılındığını, deltamethrin ve lambda-cyhalothrin etken maddelerinde ise tekli uygulamaların karışım halde uygulamalara göre daha yavaş yarılındığını tespit etmişlerdir. Aynı yazarlar boscalid, cymoxanil, kresoxim-methyl ve metalaxyl-M etken maddeleri ise birlikte kullanıldığı etken maddeye göre farklı sonuçlar elde edilmesine neden olmuşlardır.

4.4 Hasat öncesi aralığın (PHI) hesaplanması

Acetamiprid etken maddesinin PHI süresi, Bitki Koruma Ürünleri Veri Tabanında (BKÜ) çalışma başlangıcında biber bitkisi için 7 gün olarak bildirilmiştir. Ancak bu değer ilerleyen zamanlarda tarlada 14 gün serada 3 gün olarak revize edilmiştir. Bu doğrultuda çalışma sonucunda elde edilen veriler değerlendirilmiştir. Acetamiprid, merkezdeki A, 2A, A+P ve 2A+2P uygulamalarındaki PHI süreleri sırasıyla 5,55- 8,77- 6,44 ve 10,89, Niksar’da ise sırasıyla 7,09- 11,28- 8,80 ve 12,36 gün olarak tespit edilmiştir (Çizelge 19). Bekleme süresini 7 gün olarak kabul ettiğimizde Merkezde A ve A+P uygulamalarında PHI daha az bir sürede hasata imkân tanırken, diğer uygulamalar 7 günün üzerinde bekleme süresine sahiptir. Niksar’da ise tüm uygulamaların PHI’si 7 günün üzerinde bulunmuştur. Merkezdeki A ve A+P uygulamaları dışındaki tüm uygulamalardaki biberlerin hasat edilebilmesi için 7 günden daha uzun bir süre beklenmesi gerektiği görülmektedir. Çalışmamız sırasında BKÜ tarafından 14 gün olarak güncellenen PHI’ye göre ise her iki lokasyondaki tüm uygulamaların bu sürenin altında kaldığı görülmektedir (Çizelge 19). Bu sonuçlar 14 gün olarak belirlenen yeni PHI’nin uygun olduğunu doğrulamaktadır.

Çizelge 19. Acetamiprid için hesaplanan PHI değeri

Lokasyon	Uygulama	k değeri	Başlangıç konsantrasyonu	Hesaplanan PHI değeri, (gün)
Merkez	A	0,168	0,76	5,55
	2A	0,139	1,02	8,77
	A+P	0,158	0,83	6,44
	2A+2P	0,133	1,28	10,89
Niksar	A	0,131	0,76	7,09
	2A	0,116	1,11	11,28
	A+P	0,111	0,80	8,80
	2A+2P	0,109	1,18	12,59

Pyridaben etken maddesinin PHI süresi BKÜ’de 3 gündür. Çalışmadaki sonuçlar incelendiğinde Merkezdeki P, 2P, A+P ve 2A+2P uygulamalarındaki PHI süreleri sırasıyla 1,68- 6,61- 2,29 ve 7,67 gün Niksar’da ise 2,82- 9,31- 4,48 ve 10,70 gün olarak tespit edilmiştir (Çizelge 20). Bu sonuçlara göre, Merkezde önerilen dozda pyridaben kullanarak gerçekleştirilen uygulamalarda PHI süresini aşmadığı ancak önerilen dozun iki katı kullanıldığında PHI süresini aştığı görülmektedir. Niksarda ise önerilen dozda tek başına pyridaben kullanımının PHI süresini aşmadığı ancak diğer tüm uygulamalarda bu süreyi aştığı görülmektedir.

Çizelge 20. Pyridaben için hesaplanan PHI değeri

Lokasyon	Uygulama	k değeri	Başlangıç konsantrasyonu	Hesaplanan PHI değeri (gün)
Merkez	P	0,255	0,46	1,68
	2P	0,178	0,97	6,61
	A+P	0,221	0,50	2,29
	2A+2P	0,145	1,08	7,57
Niksar	P	0,148	0,46	2,82
	2P	0,134	1,04	9,31
	A+P	0,132	0,54	4,48
	2A+2P	0,118	1,06	10,70

Sonuçlar genel olarak incelendiğinde, önerilen dozun iki katı uygulamalarında tek dozlara göre daha uzun bir bekleme süresi olduğu görülmektedir. Bu durum daha önceki yapılan çalışmalarla benzerlik göstermektedir. Hingmire ve ark., (2015), bamyada yaptıkları çalışmada fipronil’in PHI süresi önerilen dozda 15 gün, çift dozda ise 19,5 gün olarak tespit etmişlerdir. Difenonazole’ün PHI süresi önerilen dozda 4 gün, çift dozda ise 6,5 gün olarak tespit etmişlerdir. Ayrıca çalışmamızda acetamiprid ve pyridaben’in karışım halde uygulanmasının tek halde uygulamasına kıyasla bekleme süresini uzattığı görülmüştür. Niksar ve Merkez lokasyonları

karşılaştırıldığında iklim faktörlerinin ise PHI üzerinde önemi ortaya çıkmaktadır. Niksardaki tüm bekleme süreleri Merkezdekilere göre daha uzundur.

4.5 Sağlık risk değerlendirilmesi

Sağlık risk değerlendirmeleri PHI süresindeki kalıntı miktarı baz alınarak, 3 tekerrürlü gerçekleştirilen analiz sonucundaki verilerin ortalamaları ile hesaplanmıştır. TUİK ortalama yetişkin vücut ağırlığını 73,7, biberin günlük ortalama tüketimini ise 0,079 kg olarak rapor etmiştir (TUİK, 2023). Acetamiprid'in MRL değeri 0,03 mg/kg, ADI ve ARfD değerleri ise 0,025 mg kg⁻¹ bw day⁻¹, pyridaben'in ise MRL, ADI ve ARfD değerleri sırasıyla 0,03 mg/kg, 0,01 ve 0,05 mg kg⁻¹ bw day⁻¹ 'dır (IUPAC, 2023). Bu değerler kullanılarak acetamiprid ve pyridabenin her uygulama ve lokasyon için HQ_c ve HQ_a değerleri hesaplanmış olup sonuçlar çizelge 21 ve 22'de verilmiştir.

Çizelge 21. Pyridaben sağlık risk değerlendirmesi

Lokasyon	PHI süresi	Uygulama kodları	EDI (mg/kg ⁻¹ d ⁻¹)	ESTI (mg/kg ⁻¹ d ⁻¹)	HQ _c (%)	HQ _a (%)
Merkez	3 gün	P	1,53E-04	1,53E-04	1,53	0,31
		2P	5,08E-04	5,08E-04	5,08	1,02
		A+P	2,68E-04	2,68E-04	2,68	0,54
		2A+2P	7,77E-04	7,77E-04	7,77	1,55
Niksar		P	4,16E-04	4,16E-04	4,16	0,83
		2P	5,72E-04	5,72E-04	5,72	1,14
		A+P	4,05E-04	4,05E-04	4,05	0,81
		2A+2P	6,54E-04	6,54E-04	6,54	1,31

Çizelge 22. Acetamiprid sağlık risk değerlendirmesi

Lokasyon	PHI süresi	Uygulama kodları	EDI (mg/kg ⁻¹ / d ⁻¹)	ESTI (mg/kg ⁻¹ / d ⁻¹)	HQ _c (%)	HQ _a (%)
Merkez	7 gün	A	2,02E-04	2,02E-04	0,81	0,81
		2A	3,47E-04	3,47E-04	1,39	1,39
		A+P	2,01E-04	2,01E-04	0,81	0,81
		2A+2P	5,38E-04	5,38E-04	2,15	2,15
Niksar		A	4,03E-04	4,03E-04	1,61	1,61
		2A	6,13E-04	6,13E-04	2,45	2,45
		A+P	4,13E-04	4,13E-04	1,65	1,65
		2A+2P	6,33E-04	6,33E-04	2,53	2,53
Merkez	14 gün	A	6,40E-05	6,40E-05	0,26	0,26
		2A	1,41E-04	1,41E-04	0,57	0,57
		A+P	8,43E-05	8,43E-05	0,34	0,34
		2A+2P	1,79E-04	1,79E-04	0,72	0,72
Niksar		A	1,12E-04	1,12E-04	0,45	0,45
		2A	2,33E-04	2,33E-04	0,93	0,93
		A+P	1,82E-04	1,82E-04	0,73	0,73
		2A+2P	2,57E-04	2,57E-04	1,03	1,03

Her iki pestisit içinde HQ_c ve HQ_a değerlerinin oldukça düşük olduğu çizelge 21 ve 22’de görülmektedir. Bu durum biberde acetamiprid ve pyridaben’in akut ve kronik risk teşkil etmediğini göstermektedir. Konuyla ilgili daha önceki çalışmalarda da benzer sonuçlar görülmektedir. Sun ve ark., (2016), yaptıkları çalışmada narenciye meyvesindeki pyridaben’in sağlık açısından herhangi bir risk oluşturmadığını ifade etmişlerdir. Fu ve ark., (2020), börülce meyvesine tek ve karışım halinde acetamiprid uygulamışlar, her iki uygulama sonucunda da kalıntıların sağlık açısından bir riski oluşturmadığını bildirmişlerdir. Dong ve Hu (2023), lahanada yaptıkları çalışmada acetamiprid ve pyridaben risk değerlendirmesini araştırmışlar, Çinli yetişkinler için acetamiprid ve pyridaben riskinin, kabul edilebilir seviyede olduğunu belirtmişlerdir.

4.6 İşleme faktörü

Bu bölümde, biberdeki acetamiprid ve pyridaben’in kurutulduğundaki akıbeti araştırılmıştır. Numunelerin işlenmiş ve işlenmemiş halinde ki pestisit kalıntı miktarları Çizelge 23’de verilmiştir.

Çizelge 23. Kurutmanın kalıntıya etkisi

Pestisit	Kurutulmamış biberlerde kalıntı konsantrasyonu (mg/kg)	Kurutulmuş biberlerde kalıntı konsantrasyonu (mg/kg)	PF değeri
Acetamiprid	0,19	0,27	1,47
Pyridaben	0,14	0,53	3,72

Yaptığımız bu çalışma sonucunda acetamiprid için PF değeri 1,47, pyridaben için 3,72 olarak tespit edilmiştir (Çizelge 23). Pestisitlerin kalıntı limitlerinin değerlendirilmesinde kullanılan işleme faktörleri veri tabanında kurutulmuş biberin işleme faktörü acetamiprid için 5 olarak belirtilmiştir (Anonim, 2024). Pyridaben için işleme faktörü olmadığından, çalışmamız sonuçları veri tabanına katkı sağlayacaktır.

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada, SANTE/11312/2021'a göre LC-MS/MS kullanılarak biberde acetamiprid ve pyridabenin eşzamanlı tespiti için 7 dakikalık güvenilir bir analitik yöntem geliştirilmiş ve doğrulanmıştır. Yöntem, kabul edilebilir özgüllüğe, doğrusalığa ($R^2 > 0,99$), LOD/LOQ'ya, kesinliğe ($RSD < \%20$) ve doğruluk değerlerine (%70-120) sahiptir.

Gerçekleştirilen bu yüksek lisans çalışmasında biberde acetamiprid ve pyridaben karışımının parçalanma kinetiğini araştırmak için iki lokasyonlu denetimli alan denemeleri yapılmıştır. Merkez ve Niksar' da yetiştirilen biber bitkilerine acetamiprid ve pyridaben etken maddeleri ayrı ayrı ve karışım halinde önerilen ve önerilen dozun iki katı şeklinde uygulanmış ve belirli aralıklarda biber numuneleri toplanarak analiz edilmiştir. Analiz sonuçları, biberde acetamiprid ve pyridabenin karışım halinde ve önerilen dozun iki katı uygulamanın pestisitlerin yarılanma süresini olumsuz yönde etkilediğini göstermektedir. Karışım halinde uygulanan pestisitlerin fiziksel ve kimyasal olarak birbirleriyle etkileşime girebileceği ve yarılanma ömürlerini yavaşlatabileceği söylenebilir. Bitki üzerinde ki pestisit kalıntı miktarı, pestisit yarılanma ömrünü etkileyebilir. Bu sebeple fazla miktarda uygulanan pestisitlerin zaman içerisinde ki yarılanması da başlangıç konsantrasyonuna bağlı olarak yavaşlayabilmektedir (Yiğit ve Velioğlu, 2020). Ayrıca Niksar'daki yarılanmanın Merkez lokasyonuna göre daha yavaş olduğu görülmektedir. Bunun sebebi Niksar' ın Merkeze göre daha sıcak ve daha nemli olması olabilir. Çünkü daha yüksek nem seviyeleri, pestisit daha az uçucu olmasına ve bu nedenle daha uzun süre çevrede kalmasına neden olmaktadır. Çıkan sonuçlar değerlendirildiğinde, pestisit kullanımının insan sağlığı üzerinde ki olumsuz etkilerini en aza indirmek için önerilen uygulama talimatlarına riayet edilmesi gerekmektedir. Pestisit uygulamaları yapılırken uygulandığı bölgenin iklim koşulları dikkate alınarak ilaçlama planı yapılmalıdır. Bu çalışma Türkiye'de ilk kez gerçekleştirilmiş, olup, konuyla ilgili ilerde yapılacak çalışmalara ışık tutacaktır. Gelecekte kimyasal özellikleri ve grubları farklı olan pestisitlerle, farklı bitkiler üzerinde araştırmalar yapılmalı ve pestisitlerin parçalanma kinetikleri ortaya konulmalıdır.

6. KAYNAKLAR

- Abdallah, O., Ghani, S.A. ve Hrouzková, S., 2017. Development of validated LC-MS/MS method for imidacloprid and acetamiprid in parsley and rocket and evaluation of their dissipation dynamics. *Journal of Liquid Chromatography & Related Technologie*, 40 (8), 392-399.
- Akkaya, S., 2020. Organik ve Konvansiyonel Sivri Biber Üretiminin Ekonomik Yönden Karşılaştırılması. (Y.Lisans Tezi), Bursa Uludağ Üniversitesi. Tarım Ekonomisi Anabilim Dalı, Bursa.
- Algharibeh, G.R ve AlFararjeh, M.S., 2019. Pesticide residues in fruits and vegetables in Jordan using liquid chromatography/tandem mass spectrometry. *Food Additives & Contaminants: Part B*, 12(1), 65-73.
- Alistar, C., Araya, M., Becerra, K., Saavedra, J. ve Kogan, M., 2016. Preharvest Interval Periods and Their Relation to Fruit Growth Stages and Pesticide Formulations. *Food Chemistry*. 221, 548-554.
- Andvord, C.M., 2019. Dissipation of some pesticides from greenhouse tomatoes applied alone or in combination treatment. (Doktora Tezi), University of Veterinary. Medicine Department of Food Hygiene.
- Anonim, 1997. General Recommendations For The Design, Preparation And Realization Of Residue Trials. <https://citeseerx.ist.psu.edu/viewdoc/download?doi=10.1.1.360.4171&rep=rep1&type=pdf> (07.08.2022).
- Anonim, 2020. Bitki veya Bitkisel Ürünlerde Bitki Koruma Ürünlerinin Kalıntı Denemelerinin Yapılması ile İlgili Standart Deneme Metodu. <https://www.tarimorman.gov.tr/TAGEM/Belgeler/yayin/Yeni%20Kal%C4%B1n%C4%B1%20Deneme%20Metodu.pdf> (01.08.2022).
- Anonim, 2021. Biber Hastalık ve Zararlılar ile Mücadele. https://www.tarimorman.gov.tr/GKGM/Belgeler/Uretici_Bilgi_Kosesi/Dokumanlar/biber_hastalik_ve_zararlilari_ile_mucadele.pdf (07.08.2022).
- Anonim, 2024. Pestisitlerin Kalıntı Limitlerinin Değerlendirilmesinde Kullanılacak İşleme Faktörleri Veritabanı. [Pestisitlerin Kalıntı Limitlerinin Değerlendirilmesinde Kullanılacak İşleme Faktörleri Veritabanı](https://www.tarimorman.gov.tr/Pestisitlerin_Kalinti_Limitlerinin_Değerlendirilmesinde_Kullanılacak_Işleme_Faktörleri_Veritabanı) ([tarimorman.gov.tr](https://www.tarimorman.gov.tr))

- Badawy, M. E. I., Mahmoud, M.S. ve Khattab, M.M., 2020. Residues and dissipation kinetic of abamectin, chlorfenapyr and pyridaben acaricides in green beans (*Phaseolus vulgaris* L.) under field conditions using QuEChERS method and HPLC. *Journal of Environmental Science and Health, Part B*, 55 (6), 517-524.
- Baldi, I., Gruber, A., Rondeau, V., Lebailly, P., Brochard, P. ve Fabrigoule, C., 2015. Neurobehavioral effects of long-term exposure to pesticides: results from the 4-year follow-up of the PHYTONER Study.
- Balkan, T. ve Kara, K., 2022. Determination of pesticide residues and risk assessment in some vegetables grown in Tokat province. *Bitki Koruma Bülteni / Plant Protection Bulletin*, 62(2), 26-35.
- Balkan, T. ve Yılmaz, Ö., 2022. Method validation, residue and risk assessment of 260 pesticides in some leafy vegetables using liquid chromatography coupled to tandem mass spectrometry. *Food Chemistry*, 384, 132516.
- Balkan, T. ve Kara, K., 2023. Dissipation kinetics of some pesticides applied singly or in mixtures in/on grape leaf. *Pestmanagementscience*, 79(3), 1234–1242.
- Başaran, C. ve Engindeniz, S., 2015. Sivri Biber Üretiminde Girdi Kullanım Etkinliğinin Analizi: İzmir Örneği. *Tarım Ekonomisi Dergisi*, 21 (2), 77-84.
- BKÜ, 2023. Bitki koruma ürünleri veritabanı. <https://bku.tarimorman.gov.tr/> (17.06.2023).
- Can, E. ve Ulusoy, M.R., 2022. Adana İli Açık Alan Biber Yetiştiriciliğinde Sorun Olan Arthropoda Şubesine Bağlı Zararlı ve Yararlı Türlerin Saptanması. *Çukurova Tarım Gıda Bilimleri Dergisi*, 37 (1), 79-87.
- Chen, X., Liu, X., Dong, B. ve Hu, J., 2018. Simultaneous determination of pyridaben, dinotefuran, DN and UF in eggplant ecosystem under open-field conditions: Dissipation behaviour and residue distribution. *Chemosphere*, 195, 245-251.
- Chen, H., Li, W., Guo, L., Weng, H., Wei, Y. ve Guo, Q., 2019. Residue, dissipation, and safety evaluation of etoxazole and pyridaben in Goji berry under open-field conditions in the China's Qinghai-Tibet Plateau. *Environ Monit Assess* 191, 517.
- Cönger, E., Aksu, P., Yiğit, N., Dokumacı, S., Baloğlu, Z. ve Burçak, A.A., 2012. Bazı pestisitlerin sebzelerdeki kalıntı davranışlarının belirlenmesi üzerine çalışmalar. *Bitki Koruma Bülteni*, 52 (3), 273-288.

- Delen, N., Durmuşoğlu, E., Güncan, A., Güngör, N., Turgut, C. ve Burçak, A., 2005. Türkiye’de Pestisit Kullanımı, Kalıntı ve Organizmalarda Duyarlılık Azalışı Sorunları. Türkiye Ziraat Mühendisliği VI. Teknik Kongresi, 629-648.
- Duman, İ. ve Düzyaman, E., 2004. Türkiye’de yetiştirilen bazı önemli biber genotiplerinin morfolojik varyabilitesi üzerinde bir araştırma. Ege Üniv. Ziraat Fak. Dergisi, 41(3), 56-66.
- Dülger, H. ve Tiryaki, O., 2021. Investigation of pesticide residues in peach and nectarine sampled from Çanakkale, Turkey, and consumer dietary risk assessment. Environ Monit Assess, 193, 561
- Ersoy, N., Tatlı, Ö., Özcan, S., Evcil, E., Coşkun, L.Ş., ve Erdoğan, E., 2011. LC-MS/MS ve GC-MS’ le Bazı Sebze Türlerinde Pestisit Kalıntılarının Tespiti. Selçuk Tarım ve Gıda Bilimleri Dergisi, 25 (3), 79-85.
- EPA, 2022. Standard Operating Procedure for Using the NAFTA Guidance to Calculate Representative Half-life Values and Characterizing Pesticide Degradation. https://www.epa.gov/sites/default/files/2015-08/documents/ftt_sop_using_nafta_guidance_version2.pdf (09.10.2023).
- Fan, X., Zhao, S. ve Hu, J., 2019. Dissipation behavior and dietary risk assessment of lambda-cyhalothrin, thiamethoxam and its metabolite clothianidin in apple after open field application. Regulatory Toxicology and Pharmacology, 101, 135-141.
- Feng, Y., Zhang, A., Bian, Y., Liang, L. ve Zuo, B., 2021. Determination, residue analysis, dietary risk assessment, and processing of flupyradifurone and its metabolites in pepper under field conditions using LC–MS/MS. Biomedical Chromatography, 1-10.
- Fu, D., Zhang, S., Wang, M., Liang, X., Xie, Y., Zhang, Y. ve Zhanga, C., 2020. Dissipation behavior, residue distribution and dietary risk assessment of cyromazine, acetamiprid and their mixture in cowpea and cowpea field soil. Journal of the Science of Food and Agriculture, 100 (12), 4540-4548.
- Görmez, E., 2019. Ekonomik Öneme Sahip Endüstriyel Gıdalardan Üzüm, Domates ve Biberde Kullanılan Pestisitlerin Gıda Prosesleri Sonrası Kalıntı Miktarlarının Karşılaştırılması. (Doktora Tezi), Muğla Sıtkı Koçman Üniversitesi, Biyoloji Anabilim Dalı, Muğla.

- Gupta, S., Sharma, R.K., Gajbhiye, V.T. ve Gupta, R.K., 2015. Residue behavior of combination formulations of insecticides in/on cabbage and their efficacy against aphids and diamondback moth. *Environ Monit Assess*, 187:4076.
- Gül, H., 2017. Türkiye'de Kullanılan Zirai İlaçların Sağlığa Etkileri. (Y Lisans Tezi), Nevşehir Hacı Bektaş Veli Üniversitesi. Sağlık Yönetimi Anabilim Dalı, Nevşehir.
- Heshmati, A., Komaki, H.A., Nazemi, F. ve Khaneghah, A.M., 2020. Persistence and dissipation behavior of pesticide residues in parsley (*Petroselinum crispum*) under field conditions. *Quality Assurance and Safety of Crops & Foods*, 12 (3), 55–65.
- Hingmire, S., Oulkara, D.P., Utturea, S.C., Shabeera, T.P.A., Banerjee, K., 2015. Residue analysis of fipronil and difenoconazole in okra by liquid chromatography tandem mass spectrometry and their food safety evaluation. *Food Chemistry*, 176, 145-151.
- İş, M., 2019. Bazı şeftali çeşitlerinde kresoximmethyl, boscalid ve tetraconazole'ün bekleme sürelerine göre kalıntı miktarlarının belirlenmesi. (Y.lisans tezi), Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi. Bitki Koruma Anabilim Dalı, Çanakkale.
- Jacobsen, R. E., Fantke, P., Trapp, S., 2015. Analysing half-live for pesticide dissipation in plants. *SAR and QSAR in Environmental Research*, 26(4), 325–342.
- Lee, J., Kim, B.J., Kim, E.ve Kim, J.H., 2019. Dissipation Kinetics and the Pre-Harvest Residue Limits of Acetamiprid and Chlorantraniliprole in Kimchi Cabbage Using Ultra-Performance Liquid Chromatography-Tandem Mass Spectrometry. *Analysis of Residues in Food and Environment*, 24 (14), 2616.
- Lehotay, S., 2007. Determination of Pesticide Residues in Foods by Acetonitrile Extraction and Partitioning with Magnesium Sulfate: Collaborative Study. *Residues and Trace Elements*, 90(2), 485-520.
- Liu, X., Yang, Y., Cui, Y., Zhu, H., Li, X., Li, Z., Zhang, K., ve Hu, D., 2014. Dissipation and residue of metalaxyl and cymoxanil in pepper and soil. *Environ Monit Assess*, 186: 5307–5313.
- Lu, M., Jiang, W.W., Wang, J., Jian, Q, Shen, Y., Liu, X., Yu, X., 2014. Persistence and Dissipation of Chlorpyrifos in Brassica Chinensis, Lettuce, Celery, Asparagus Lettuce, Eggplant, and Pepper in a Greenhouse. *Plos One*, 9(6), 1-8.

- Lu, Y., Rao, Q., Zhang, Q., Liu, X., Song, W., Guan, S., Chen, S. ve Song, W., 2021. Study on the Dynamic Difference between Single and Mixed Residues of Three Neonicotinoids in *Brassica chinensis* L. *Molecules*, 26, 6495.
- Malhat, F.M., 2013. Persistence of metalaxyl residues on tomato fruit using high performance liquid chromatography and QuEChERS methodology. *Arabian Journal of Chemistry*.
- Musicco, M., Sant, M., Molinaki, S., Filippini, G., Gatta, G. ve Berrino, F., 1988. A Case-Control Study of Brain Gliomas and Occupational Exposure to Chemical Carcinogens: The Risk to Farmers. *American Journal of Epidemiology*, 128(4), 778-785.
- OECD, 2021. Oecd Guideline for The Testing Of Chemicals. <https://www.oecd-ilibrary.org/docserver/9789264076457en.pdf?expires=1659995763&id=id&ccname=guest&checksum=1EC1D467AA58C6A193FD30212478E862> (02.03.2022).
- Ongono, J.S., Bérangerc, R., Baghdadli A. ve Mortamaise, M., 2020. Pesticides used in Europe and autism spectrum disorder risk: can novel exposure hypotheses be formulated beyond organophosphates organochlorines, pyrethroids and carbamates?- A systematic review. *Environmental Research*, 187-109646.
- Osaili, T.M., Al Sallagi, M.S., Dhanasekaran, .K., Bani Odeh, W.A.M., Al Ali, H.J., Al Ali, A.A.S.A., Radwan, H., Obaid, R.S., Holley, R., 2022. Pesticide residues in fresh vegetables imported into the United Arab Emirates. *Food Control*, 133, 1-12.
- Pang, N., Jiang, X., Xie, T., Liu, L. ve Hu, Ji., 2023. Residue monitoring and dietary risk assessment of chlorantraniliprole and tolfenpyrad in Chinese kale under open-field conditions. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 1-17
- Peñalver-Piñol, A., Benavente, Y., Frias-Gomez, J., Alguacil, J., Santibañez, M., Contreras-Llanes, M., Peremiquel-Trillas, P., López-Quero, M ., Paytubi, S., Pelegrina, B., Onieva, I., Martínez, J.M., Fernandez-Gonzalez, S., Francisco, J., Caño, J., Brunet, J., Pineda, M., Ponce,J., Matias-Guiu, X., Bosch, F.X., Sanjosé, S., Alemany, L.ve Costas, L., 2023. Occupational exposure to

- pesticides and endometrial cancer in the Screenwide case-control study. *Environmental Health*, 22:77.
- Polat, B. ve Tiryaki, O., 2022, Determination of insecticide residues in soils from Troia agricultural fields by the QuEChERS method. *Türkiye Entomoloji Dergisi*, 46 (3), 251-261.
- Ramadan, M.F.A., Abdel-Hamid, M.M.A., Altorgoman, M.M.F., AlGaramah, H.A. Alawi, M.A., Shati, A.A., Shweeta, H.A. ve Awwad, N.S., 2020. Evaluation of Pesticide Residues in Vegetables from the Asir Region, Saudi Arabia. *Molecular*, 25 (205), 1-20.
- Ramírez-Bustos, I.I., Saldarriaga-Noreña, H., Fernández-Herrera, E., Juárez-López, P., Alia-Tejacal, I., Guillén-Sánchez, D., Rivera-León, I. ve López-Martínez, V., 2019. Dissipation Behavior of Three Pesticides in Prickly Pear (*Opuntia ficus-indica* (L.) Mill.) Pads in Morelos, Mexico. *Environmental Research and Public Health*, 16 (16), 2922.
- RASFF, 2024. Rapid Alert System for Food and Feed. https://food.ec.europa.eu/safety/rasff-food-and-feed-safety-alerts_en (20.08.2024).
- Rasolonjatovo, M.A., 2015. Domateste Bulunan Pestisit Kalıntılarının Giderilmesinde Doğal ve Kimyasal Çözücülerin Etkinliğinin Araştırılması. (Y. Lisans Tezi), Yıldız Teknik Üniversitesi. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- SANTE, 2021. Main changes introduced in Document N° SANTE/11312/2021 with respect to the previous version (Document N° SANTE 12682/2019). https://food.ec.europa.eu/system/files/202202/pesticides_mrl_guidelines_wrk_doc_2021-11312.pdf (03.08.2022).
- Sharma, K. K., Mukherjee, I., Singh, B., Sahoo, S.K., Parihar, N.S., Sharma, B. N., Kale, N. D., Nakat, R.V., Walunj, A. R. Mohapatra, S., Ahuja, A.K., Sharma, D., Singh, G., Noniwal, R. ve Devi, S., 2014. Residual behavior and risk assessment of flubendiamide on tomato at different agro-climatic conditions in India. *Environ Monit Assess*, 186:7673–768.
- Sharmaa, K.K., Tripathya, V., Mohapatrab, S., Matadhab, N.Y., Pathanc, A.R.K, Sharmac, B.N., Dubeyd, J.K., Katnad, S., Georgee, T., Tayadea, A., Sharmaa, K., Guptaa, R. ve Waliaa, S., 2021. Dissipation kinetics and consumer risk

- assessment of novaluron + lambda-cyhalothrin co-formulation in cabbage. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 208, 111494.
- Sungur, Ş., ve Tunur, Ç., 2012. Investigation of pesticide residues in vegetables and fruits grown in various regions of Hatay, Turkey. *Food Additives and Contaminants: Part B*, 5(4), 265-267.
- FAOSTAT, (2023). Food and agriculture organization of the United Nations (FAO). <https://www.fao.org/faostat/en/#home> (16.05.2023).
- Thongprakaisang, S., Thiantanawa, A., Rangkadilok, N., Suriyo, T. ve Satayavivad, J., 2013. Glyphosate induces human breast cancer cells growth via estrogen receptors. *Food and Chemical Toxicology*, 59, 129-136.
- Tiryaki, O., Canhilal, R. Ve Horuz, S., 2010. Tarım İlaçları Kullanımı ve Riskleri. Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü. *Fen Bilimleri Dergisi*, 26(2), 154-169.
- TÜİK, 2021. Türkiye İstatistik Kurumu. <https://www.tuik.gov.tr/> (08.08.2022).
- Solomon, G., 2000. Pesticides and Human Health A Resource for Health Care Professionals. <https://escholarship.org/content/qt1kh1m1z8/qt1kh1m1z8.pdf> (30.05.2022).
- Suna, D., Zhua, Y., Panga, J., Zhou, Z., Jiaoa, B., 2016. Residue level, persistence and safety of spirodiclofen–pyridaben mixture in citrus fruits. *Food Chemistry*, 194, 805-810.
- Şarkaya Ahat, C., 2015. Domates ve Biberde Ardışık Pestisit Uygulamasının Pestisitlerin Parçalanma Kinetiğine Olan Etkisi. (Y. Lisans Tezi), Adnan Menderes Üniversitesi. Bitki Koruma Anabilim Dalı, Aydın.
- Varghese, T.S., Mathew, T.B., George, T., Beevi, S.N. ve Xavier, G., 2015. Persistence and dissipation of neonicotinoid insecticides on chilli fruits. *Quality Assurance and Safety of Crops & Foods*, 7 (4), 487-491.
- Walorczyk, S. ve Drożdżyński, D., 2011. Development and Validation of a Routine Multiresidue Method for Determining 140 Pesticides in Fruits and Vegetables by Gas Chromatography/Tandem Quadrupole Mass Spectrometry. *Journal of aoac international*, 95 (5), 1625-1642.
- Whyatt, R. M., Garçenkel, R., Hoepner, L. A., Holmes, D., Borjas, M. Ve Williams, M. K., 2007. Within- and Between-Home Variability in Indoor-Air Insecticide Levels

- during Pregnancy among an Inner-City Cohort from New York City. *Environmental Health Perspectives*, 115(3), 383-389.
- Xavier, G., Chandran, M., George, T., Beevi, S.N., Mathew, T.B., Paul, A., Arimboor, R., Vijayasree, V., Pradeepkumar, G.T. ve Rajith, R., 2014. Persistence and effect of processing on reduction of fipronil and its metabolites in chilli pepper (*Capsicum annum* L.) fruits. *Environ Monit Assess*, 186 (9), 5429-37.
- Xu, F., Ren, W., Fang, X., Chen, L. ve Zha, X., 2021. Residues, dissipation, and safety evaluation of pymetrozine-clothianidin mixture in strawberry. *Environmental Science and Pollution Research*, 8, 22641–22650.
- Yıldırım, İ ve Çiftçi, U., 2022. Monitoring of pesticide residues in peppers from Çanakkale (Turkey) public market using QuEChERS method and LC–MS/MS and GC–MS/MS detection. *Environ Monit Assess*, 194(570), 1-14.
- Zhao, L., Liu, Q., Jia, Y., Lin, H., Yu, Y., Chen, X., Liu, Z., Li, W., Fang, T., Jiang, W., Zhang, J., Cui, H., Li, P., Li, H., Hou, S. ve Guo, L., 2023. The Associations between Organophosphate Pesticides (OPs) and Respiratory Disease, Diabetes Mellitus, and CardiovascularDisease: A Review and Meta-Analysis of Observational Studies. *Toxics*, 11,741.
- Zhang, D ve Lu, S., 2022. Human exposure to neonicotinoids and the associated health risks: A review. *Environment International*, 163-107201.