



T.C.

HİTİT ÜNİVERSİTESİ

LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

GIDA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

**DEREOTU, MAYDANOZ VE ROKADA PESTİSİT
KALINTILARININ BELİRLENMESİ**

Yüksek Lisans Tezi

Bilge DEVECİ

Çorum - 2022

**DEREOTU, MAYDANOZ VE ROKADA PESTİSİT KALINTILARININ
BELİRLENMESİ**

Bilge DEVECİ

**Lisansüstü Eğitim Enstitüsü
Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı**

Yüksek Lisans Tezi

TEZ DANIŞMANI

Prof. Dr. Bülent KABAK

Çorum 2022

Bilge DEVECİ tarafından hazırlanan “Dereotu, Maydanoz ve Rokada Pestisit Kalıntılarının Belirlenmesi” adlı tez çalışması .../ .../ tarihinde aşağıdaki jüri üyeleri tarafından oy birliği/oy çokluğu ile Hitit Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Gıda Mühendisliği Anabilim Dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Bülent KABAK

.....

Doç. Dr. Özgür GÖLGE

.....

Dr. Öğr. Üyesi Nihal GÜZEL

.....

Hitit Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Yönetim Kurulunun .../ .../ tarih ve sayılı kararı ile Bilge DEVECİ'nin Gıda Mühendisliği Anabilim Dalında Yüksek Lisans derecesi alması onanmıştır.

Prof. Dr. Muhammed Asif YOLDAŞ
Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Müdürü

TEZ BİLDİRİMİ

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını beyan ederim.

Bilge DEVECİ



DEREOTU, MAYDANOZ VE ROKADA PESTİSİT KALINTILARININ BELİRLENMESİ

Bilge DEVECİ

ORCID: 0000-0002-2328-4128

HİTİT ÜNİVERSİTESİ

LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

Yüksek Lisans Tezi

Haziran 2022

ÖZET

Pestisitler yeşil yapraklı sebzelerde gıda güvenilirliğini olumsuz yönde etkileyen önemli bir problem olup, tehlike derecesine bağlı olarak sağlık problemlerine yol açabilmektedir. Bu araştırmada dereotu, maydanoz ve rokada 368 adet pestisit kalıntısının izlemesi gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla, Mayıs-Temmuz 2021 tarihleri arasında Çorum ilinde marketlerden, manavlardan ve semt pazarlarından birer demet olarak satın alınan 80 adet dereotu, 80 adet roka ve 40 adet maydanoz örnekleri hızlı, kolay, ucuz, etkili, sağlam ve güvenli (QuEChERS) ekstraksiyon yöntemi ile ekstrakte edilmiştir. Yeşil yapraklı sebzelerde pestisitlerin kalitatif ve kantitatif tespitinde gaz kromatografisi-kütle spektrometresi (GC-MS/MS) ve sıvı kromatografisi-kütle spektrometresi (LC-MS/MS) teknikleri kullanılmıştır.

Yeşil yapraklı sebze örneklerinin (n=200) 130'unda (%65) 43 farklı pestisit tespit edilmiştir. 80 adet dereotu örneğinin 46'sında 32 farklı pestisit kalıntısına rastlanmıştır. Dereotu örneklerinde en sık rastlanılan pestisit %22,5 bulunma sıklığı ile pendimethalindir (0,016-0,077 mg kg⁻¹). Roka örneklerinin (n=80) 61'inde en az bir adet ölçülebilir konsantrasyonda pestisit kalıntısına rastlanmıştır. Diuron (%38,7) ve acetamiprid (%30) roka örneklerinde en sık rastlanılan kalıntılardır. Rokada tespit edilen diuron ve acetamiprid konsantrasyonları sırasıyla 0,010-0,042 ve 0,010-0,471 mg kg⁻¹ arasında değişiklik göstermiştir. Maydanoz örneklerinin (n=40) ise 23'ünde en az bir adet ölçülebilir konsantrasyonlarda pestisit tespit edilmiştir. Pymetrozine maydanozlarda en sık rastlanılan (%52,5) kalıntı olup, örneklerde saptanan pymetrozine miktarı 0,016-2,437 mg kg⁻¹ arasında değişiklik göstermiştir.

Anahtar Kelimeler: Pestisit kalıntısı, yeşil yapraklı sebze, QuEChERS, GC-MS/MS, LC-MS/MS

Bilim Kodu: 90808

DETERMINATION OF PESTICIDE RESIDUES IN DILL, PARSLEY AND ROCKET

Bilge DEVECİ

ORCID: 0000-0002-2328-4128

HITIT UNIVERSITY

GRADUATE EDUCATION INSTITUTE

Master of Science of Thesis

June 2022

ABSTRACT

Pesticides are important problem that negatively affects food safety in green leafy vegetables and may cause health problems depending on the degree of danger. In this study, 368 pesticide residues were monitored in dill, rocket and parsley samples. Between May-July 2021, 80 pieces of dill, 80 pieces of rocket and 40 pieces of parsley were purchased from markets, greengrocer shops and bazaar in Çorum province. The extraction of pesticides was based on quick, easy, cheap, effective, rugged and safe (QuEChERS) method. The residues in dill, rocket and parsley were determined by gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS/MS) and liquid chromatography-mass spectrometry (LC-MS/MS).

A total of 43 different pesticides were detected in 130 (65%) green leafy vegetable samples (n=200). Residues of 32 different pesticides were found in 46 of 80 dill samples. The most common pesticide found in dill samples was pendimethalin (22.5%) with the ranges of 0.016-0.077 mg kg⁻¹. At least one pesticide residue in measurable concentrations was found in 61 rocket samples (n=80). Diuron (38.7%) and acetamiprid (30%) were the most common residues in rocket samples. The concentration range for diuron and acetamiprid in rocket samples varied from 0.010 to 0.042 and from 0.010 to 0.471 mg kg⁻¹, respectively. At least one pesticide detected in measurable concentrations was found in 23 of the parsley samples (n=40). Pymetrozine was the most common residue (52.5%) in parsley, with the levels of 0.016-2.437 mg kg⁻¹.

Keywords: Pesticide residues, green leafy vegetables, QuEChERS, GC-MS/MS, LC-MS/MS

Science Code: 90808

TEŞEKKÜR

Tezimin planlanması ve uygulanması aŐamalarında bilgi ve deneyimleri ile beni yönlendiren, tez çalıŐmam boyunca her konuda bana destek olan değerli hocam ve tez danıŐmanım Sayın Prof. Dr. Bülent KABAK'a teşekkür ederim.

Laboratuvar çalıŐmalarımnda bana destek olan değerli arkadaŐım Őule ASLANTAŞ'a, her konuda bana destek olan Emre KULA'ya, bilgi birikimi ile bana uzaktan yardımcı olan arkadaŐım Betül GÖKSÜN'e sonsuz teşekkür ederim.



Bu tez çalışmasına, MUH19004.20.001 numaralı proje kapsamında vermiş oldukları destekten dolayı, Hitit Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü'ne teşekkür ederiz.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	iv
ABSTRACT	v
TEŞEKKÜR.....	vi
İÇİNDEKİLER	viii
TABLolar DİZİNİ.....	x
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xi
RESİMLER DİZİNİ.....	xii
SİMGELER VE KISALTMALAR	xiii
GİRİŞ.....	1

1. BÖLÜM

LİTERATÜR ÖZETİ

1.1.Yeşil Yapraklı Sebzeler Hakkında Genel Bilgi.....	3
1.2. Dereotu.....	4
1.2.1. Dereotunun besinsel bileşimi.....	5
1.2.2. Dereotunun morfolojik özellikleri.....	5
1.2.3. Dereotunun yetiştirilme şartları.....	6
1.3. Roka.....	7
1.3.1. Rokanın besinsel bileşimi	8
1.3.2.Rokanın morfolojik özellikleri.....	8
1.3.3.Rokanın yetiştirilme şartları.....	9
1.4. Maydanoz.....	9
1.4.1. Maydanozun besinsel bileşimi.....	10

1.4.2. Maydanozun morfolojik özellikleri.....	11
1.4.3. Maydanozun yetiştirilme şartları	11
1.5. Pestisit.....	12
1.5.1. Pestisitlerin sınıflandırılması	15
1.5.2. Pestisitlerin insan sağlığına ve çevreye olan etkileri.....	17
1.5.3. Pestisitlerin tespitinde kullanılan yöntemler	19
1.5.4. Yeşil yapraklı sebzelerde pestisit varlığı konusunda yapılan çalışmalar.....	21

2. BÖLÜM

MATERYAL VE YÖNTEM

2.1. Materyal	23
2.1.1. Dereotu, roka ve maydanoz.....	23
2.1.2. Kullanılan kimyasallar.....	23
2.2. Yöntem.....	23
2.2.1. Ekstraksiyon.....	23
2.2.2. Pestisitlerin seçimi.....	24
2.2.3. LC-MS/MS analizi	31
2.2.4. GS-MS/MS analizi	32

3. BÖLÜM

ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

3.1. Dereotunda Pestisit Kalıntısı.....	34
3.2. Rokada Pestisit Kalıntısı.....	38
3.3. Maydanozda Pestisit Kalıntısı.....	42
SONUÇ VE ÖNERİLER.....	48
KAYNAKÇA.....	51

TABLolar DİZİNİ

Tablo	Sayfa
Tablo 1.1. Pestisit kullanımında ilk sırada yer alan ülkeler ve kullanım miktarları.....	13
Tablo 1.2. Türkiye’de pestisitlerin kullanım miktarları	13
Tablo 1.3. Pestisitlerin etki ettikleri zararlı grubuna göre sınıflandırılması.....	16
Tablo 1.4. Pestisitlerin tehlike derecelerine göre sınıflandırılması	18
Tablo 2.1. Dereotu, maydanoz ve rokada izlemesi yapılan pestisitler ve LOQ değerleri	24
Tablo 2.2. LC çalışma koşulları	31
Tablo 2.3. LC gradient programı	32
Tablo 2.4. MS çalışma koşulları	32
Tablo 2.5. GC çalışma koşulları.....	33
Tablo 2.6. İnlet sıcaklık programı.....	33
Tablo 2.7. Fırın sıcaklık koşulları.....	33
Tablo 2.8. MS çalışma koşulları	33
Tablo 3.1. Dereotu örneklerinde tespit edilen pestisitler ve miktarları.....	34
Tablo 3.2. Roka örneklerinde tespit edilen pestisitler ve miktarları	39
Tablo 3.3. Maydanoz örneklerinde tespit edilen pestisitler ve miktarları	42

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil	Sayfa
Şekil 1.1. Derotu üretim miktarları.....	4
Şekil 1.2.Roka üretim miktarları.....	8
Şekil 1.3. Maydanoz üretim miktarları.....	10
Şekil 1.4. Türkiye’de kullanılan pestisit çeşitleri.....	14
Şekil 3.1. Dereotunda tespit edilen pestisit kalıntısı verileri	35
Şekil 3.2. Rokada tespit edilen pestisit kalıntısı verileri	40
Şekil 3.3. Maydanozda tespit edilen pestisit kalıntısı verileri	43

RESİMLER DİZİNİ

Resim	Sayfa
Resim 1.1. Dereotu bitkisinin çiçekleri ve gövdesi	6
Resim 1.2. Dereotu bitkisinin demet halinde görüntüsü	6
Resim 1.3. Roka bitkisinin görüntüsü	9
Resim 1.4. Düz ve kıvrıkcık yapraklı maydanoz görüntüsü	11



SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

C_2H_3N	Asetonitril
$C_2H_3NaO_2$	Sodyum asetat
$C_6H_5Na_3O_7$	Sodyum sitrat
CH_2O_2	Formik asit
CH_3COOH	Asetik asit
CH_3OH	Metanol
cm	Santimetre
g	Gram
kg	Kilogram
l	Litre
m	Metre
mg	Miligram
$MgSO_4$	Magnezyum sülfat
ml	Mililitre
mm	Milimetre
NaCl	Sodyum klorür
v.a.	Vücut ağırlığı
μl	Mikrolitre

Kısaltmalar

AB	Avrupa Birliği
ABD	Amerika Birleşik Devletleri
ADI	Kabul edilebilir günlük alım
ARfD	Akut referans doz

ASE	Hızlandırılmış solvent ekstraksiyonu
BHC	Benzen heksaklorür
DDT	Dikloro difenil trikloroethan
EC	Avrupa Komisyonu
EFSA	Avrupa Gıda Güvenliği Otoritesi
EIA	Enzyme immuno assay
ELISA	Enzyme-linked immunosorbent assay
EPA	Çevre Koruma Ajansı
FAO	Birleşmiş Milletler Gıda ve Tarım Örgütü
FAOSTAT	Gıda ve Tarım Örgütü Kurumsal İstatistik Veritabanı
FIA	Flow injection analysis
GC	Gaz kromatografisi
GC-MS/MS	Gaz kromatografisi-Kütle spektrometresi
IRAC	İnsektisit Direnç Çalışmaları Komitesi
LC	Sıvı kromatografisi
LC-MS/MS	Sıvı kromatografisi-Kütle spektrometresi
LC ₅₀	Ortalama öldürücü konsantrasyon
LD ₅₀	Ortalama öldürücü doz
LOQ	Ölçüm limiti
MAE	Mikrodalga destekli ekstraksiyon
MAC	Maksimum kabul edilebilir konsantrasyon
MAP	Modifiye atmosfer paketlenme
MRL	Maximum residue limit (Maksimum kalıntı limiti)
MS	Kütle spektrometresi
MSPD	Matris katı faz dispersiyonu
NOAEL	İstenmeyen Etki Gözlenmeyen Değer
PLE	Basınçlı sıvı ekstraksiyonu

PSA	Primary-secondary amine
RASFF	Gıda ve Yem için Hızlı Uyarı Sistemi
RIA	Radio immuno assay
SFE	Süper kritik sıvı ekstraksiyonu
SHWE	Süper ısıtılmış su ekstraksiyonu
SPE	Katı faz ekstraksiyonu
SPME	Katı faz mikro ekstraksiyonu
QuEChERS	Hızlı, kolay, ucuz, etkili, sağlam, güvenli
TGK	Türk Gıda Kodeksi
TLV	Eşik Limit Değeri
TÜİK	Türkiye İstatistik Kurumu
USE	Ultrasonik ekstraksiyonu
WHO	Dünya Sağlık Örgütü

GİRİŞ

Yeşil yapraklı sebzeler, besin maddeleri açısından oldukça zengin olup, sağlıklı beslenme açısından önem taşıyan gıdalardır. Yeşil yapraklı sebzeler uçucu yağ, yağ asitleri ve vitaminlerin yanısıra, önemli miktarda mineral, protein ve lif kaynaklarıdır. Yeşil yapraklı sebzelerden dereotu %36 karbonhidrat, %15,7 protein, %14,8 lif ve %8,4 nem içeren bir bitkidir. Akdeniz ülkelerinde, Asya'nın orta ve güney kısımlarında yetiştiriciliği yapılan dereotunun en çok üretildiği ülkeler; Hindistan, Pakistan, Amerika Birleşik Devletleri (ABD), Meksika, İran, Almanya ve Hollanda'dır. Dereotu Türkiye'de çoğunlukla Akdeniz ve Marmara Bölgeleri'nde yetiştirilmektedir. Diğer bir yeşil yapraklı sebze olan roka karotenoidler, C vitamini, lif, polifenol ve glikozinolatlar açısından oldukça zengin bir besin kaynağıdır. Dünyanın pek çok ülkesinde yetiştiriciliği yapılan roka, özellikle ABD, İngiltere, İtalya, İspanya, Fas, İsrail, Hindistan ve Avustralya gibi ülkelerde yüksek miktarda üretilmektedir. Maydanoz ise tüm dünyada günlük beslenmenin bir parçası olan popüler yeşil yapraklı bir sebzedir. Lezzet ve aromasından dolayı maydanoz, Avrupa'da en çok tüketilen aromatik bitkidir. Maydanoz yaprakları bol miktarda A, C, K vitamini, potasyum, demir, kükürt, kalsiyum ve magnezyum içermektedir.

Yüksek metabolik aktivite ve yüksek yüzey/hacim oranı özelliklerine sahip olan yeşil yapraklı sebzelerde, klorofil bozulmasına bağlı sararma, hasat sonrasında yapraklarda gözlenen en önemli problemidir. Sıcaklık ve bağıl nem oranının iyi ayarlanmadığı depolarda depolanan yeşil yapraklı sebzelerde dehidrasyon nedeniyle ürünün raf ömrü kısalmaktadır. Bununla birlikte, yetiştirme sürecinde yabancı ot başta olmak üzere çeşitli zararlıların etkisiyle verimin düşmesi yeşil yapraklı sebzelerde görülen diğer önemli bir problemidir. Üretimde büyük riske yol açan zararlıların ve hastalıkların önüne geçmek için çeşitli koruyucu tedbirlerin alınması zorunlu hale gelmiştir. Ülkemizde ve dünyada tedbir olarak bitki ıslahı, tarımda gübre ve pestisit gibi kimyasalların kullanımı tercih edilmektedir. Pestisitler, yeşil yapraklı sebzeler ve diğer tarımsal ürünlerin üretiminde yüksek ürün kalitesi ve verim sağlamak, yabancı ot, zararlı ve hastalıkları kontrol etmek için sıklıkla kullanılmaktadır.

Pestisit kalıntılarının insan sağlığı üzerinde ciddi problemlere neden olması sebebiyle uluslararası kuruluşlar ve gelişmiş ülkeler, gıda ürünlerinde pestisit kullanımı ile ilgili yasal prosedürler oluşturmuş ve maksimum kalıntı limitleri (Maximum Residue Limit, MRL) belirlemişlerdir. Ülkemizde de pestisit kalıntı limitleri "Türk Gıda Kodeksi (TGK) Pestisitlerin Maksimum Kalıntı Limitleri Yönetmeliği"ne göre belirlenmiştir.

Pestisit kalıntılarının maruz kalma yolunun esas olarak gıdalardan kaynaklandığı, hatta bu yolla alımın hava ve su dahil olmak üzere diğer yollarla maruziyetten önemli ölçüde daha yüksek olduğu bilinmektedir. Pestisitler hem akut (anemi, mide bulantısı, terleme ve sık idrara çıkma) hem de kronik (diyabet, hipertansiyon, gastrit, bronşit hastalıkları ve kalp hastalığı) olarak insan sağlığını ciddi şekilde etkileyebilmektedir. Pestisitlere en yaygın maruz kalma belirtileri baş ağrısı, aşırı tükürük salgısı, mide bulantısı, ishal, nöbetler ve bilinç kaybıdır. Bu konuda

yapılan araştırmalarda çiftçilerin pestisit kullanımına bağlı baş dönmesi (%38), baş ağrısı (%31), bulantı ve kusma (%27) gibi farklı sağlık sorunları yaşadıkları belirtilmektedir.

Meyve ve sebze ürünlerinde pestisit varlığı ve miktarı ile ilgili dünyanın çeşitli ülkelerinde yapılmış çok sayıda çalışma bulunmaktadır. Ülkemizde yeşil yapraklı sebzelerde pestisit kalıntılarının varlığı/miktarı ile ilgili olarak ise sınırlı sayıda araştırma bulunmaktadır. Bu çalışmanın amacı, tüketime sunulan dereotu, roka ve maydanozda pestisit kalıntılarının belirlenmesi ve kalıntı miktarlarının TKG ve Avrupa Birliği (AB) MRL değerleri ile karşılaştırılmasıdır. Bu amaçla, Mayıs-Temmuz 2021 tarihleri arasında Çorum ilinde faaliyet gösteren çeşitli market, manav ve semt pazarlarından birer demet olarak satın alınan 80 adet dereotu, 80 adet roka ve 40 adet maydanoz örneklerinde 368 adet pestisit kalıntısının izlemesi gerçeleştirilmiştir. Yeşil yapraklı sebzelerden pestisit kalıntılarının ekstraksiyonunda hızlı, kolay, ucuz, etkili, sağlam ve güvenli (QuEChERS) ekstraksiyon yöntemi kullanılmıştır. Pestisitlerin kalitatif ve kantitatif tayininde ise gaz kromatografisi-kütle spektrometresi (GC-MS/MS) ve sıvı kromatografisi- kütle spektrometresi (LC-MS/MS) yöntemleri kullanılmıştır.

1.BÖLÜM

LİTERATÜR ÖZETİ

1.1. Yeşil Yapraklı Sebzeler Hakkında Genel Bilgi

Yeşil yapraklı sebzeler besin maddelerince zengin ve sağlık açısından büyük öneme sahip gıdalardır (Chenard ve ark., 2019; Li ve ark., 2021). Bu sebzeler karbonhidrat, protein, diyet lif, çeşitli mineral madde (K, Ca, Mg, P, Fe, Zn ve Mn), vitamin (A vitamini, B grubu ve C vitamini), karotenoidler ve renk maddelerini içeren iyi bir fitokimyasal kaynağıdır (Zhang ve ark., 2021). Özellikle koyu yeşil yapraklı sebzeler önemli C vitamini kaynağıdır. Örneğin 100 g maydanoz 180 mg C vitamini içermektedir. Karoten, maydanoz ve ıspanak başta olmak üzere koyu yeşil yapraklı sebzelerde bol miktarda bulunmaktadır (Sezgin, 2014). Yeşil yapraklı sebzeler aynı zamanda iyi bir demir kaynağıdır. Yaklaşık 100 g yeşil yapraklı sebze 5-10 mg demir bulunmaktadır (Kumari ve ark., 2004).

Yeşil yapraklı sebzelerin antibakteriyel, antikarsinojen ve antidiyabetik gibi tıbbi özelliklere sahip olduğunu gösteren çeşitli çalışmalar bulunmaktadır. Yeşil yapraklı sebzelerin sağlığa olan bu faydaları antioksidan içeriği ile ilişkilendirilmektedir. Yeşil yapraklı sebzelerde önemli bir rol oynayan antioksidan bileşikler polifenolik bileşikler ve karotenoidlerdir (Gunathilake ve Ranaweera, 2016).

Yeşil yapraklı sebzeler aynı zamanda iyi bir posa kaynağı olup, selüloz, hemiselüloz ve lignin gibi sindirilemeyen maddeler içermektedir. İçeriğinde bulunan selüloz ve su, kabızlığı önlemekte, peristaltik hareketi kolaylaştırmakta ve diğer besinlerin sindirilmesine yardımcı olmaktadır. Posa, bağırsakta bulunan karsinojen maddelerin dışarı atılmasında rol oynamaktadır ve böylece kolon kanseri riskinin azalmasına katkıda bulunmaktadır. Diyet lif ve flavanol içeriği açısından oldukça zengin olan lahana, brokoli, karnabahar gibi yaprağı yenen bitkilerin kolon kanseri riskine karşı koruyucu özelliği bulunmakta olup, kan şekerini, metabolizmayı ve kolesterolü düzenleyici etkileri bildirilmektedir (Sezgin, 2014).

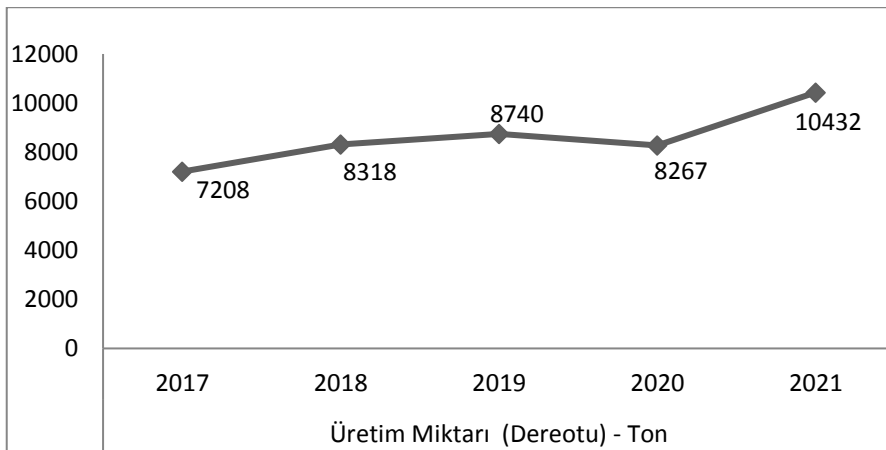
Yeşil yapraklı sebzeler, çiğ olarak tüketildiği gibi pişirilerek, salata ve baharat olarak da kullanılmaktadır. Son yıllarda sağlıklı yaşam için değişen tüketim alışkanlıklarından kaynaklı taze yeşil yapraklı sebzelere olan talep giderek artış göstermektedir (Losio ve ark., 2015). Diğer yandan, sağlık açısından yararlı olan bu tarımsal ürünler çiğ olarak tüketilmesine de bağlı olarak, bazı patojen mikroorganizmalara maruziyette önemli bir kaynak olabilmektedir (Hussain ve ark., 2019). Yeşil yapraklı sebzelerde gıda güvenilirliğini olumsuz yönde etkileyen en önemli kimyasal tehlike ise pestisit kalıntılarıdır.

1.2. Dereotu

Dereotu, Apiaceae familyasının *Anethum* cinsine ait olup, antik çağlara kadar uzun bir ekim geçmişine sahip, aromatik yenilebilir bir bitkidir. Apiaceae familyası içerisinde 434 cins ve yaklaşık 3700 tür bulunmaktadır. Dereotu, Avrupa dereotu (*Anethum graveolens*) ve Hint dereotu (*Anethum Sowa*) olmak üzere başlıca iki türden oluşmaktadır (Sadeghi ve ark., 2021).

Anethum graveolens L. veya diğer bilinen adıyla Avrupa dereotunun genellikle Avrupa'da Akdeniz'e kıyısı olan ülkelerde, Asya'nın orta ve güney kesimlerinde yetiştiriciliği yapılmaktadır. *Anethum* cinsinin adı güçlü kokulu anlamına gelen Yunanca *aneton* veya *aneson* kelimelerinden türetilmiştir. Dereotunun en çok üretildiği ülkeler; Hindistan, Pakistan, Amerika Birleşik Devletleri (ABD), Meksika, İran, Almanya ve Hollanda'dır. Dereotu farklı ülkelerde pirinç, sos, salata, garnitür ve çorba gibi çeşitli gıda ürünlerinin tatlandırılması için baharat olarak kullanılmaktadır (Sadeghi ve ark., 2021).

Türkiye'nin farklı yerlerinde dereotu ekimi yaygındır. Türkiye'de dereotu üretiminin en çok yapıldığı bölgeler Akdeniz ve Marmara Bölgesi, ardından Ege ve İç Anadolu Bölgesi, en az üretimin yapıldığı yerler ise Doğu ve Güneydoğu Anadolu Bölgeleridir. Ülkemizde bazı bölgelerde kış aylarında bitkinin yetiştirilmesi için uygun ortam koşullarının sağlanamaması sebebiyle yetiştirilemezken, Akdeniz ve Ege Bölgesinde kışların ılık geçmesinden dolayı yıl boyunca yetiştiriciliği yapılabilmektedir. Bu nedenle dereotu ülkemizde her mevsim pazarda bulunabilmektedir. Dereotu tüketiminin en fazla olduğu Akdeniz ve Marmara Bölgelerinde yıl bazında ekilen alanlarda ve üretim miktarlarında artış gözlenmektedir (Yaldız ve ark., 2018). Ülkemizde 2017-2021 yılları arasında üretilen dereotu miktarları Şekil 1.1'de gösterilmiştir (TÜİK, 2021a).



Şekil 1.1. Dereotu üretim miktarları

Tek yıllık yeşil yapraklı sebze grubunda yer alan dereotu gıda, kozmetik, sağlık ve tıbbi amaçlarla kullanılmaktadır. İçerisinde bulunan özel maddeler ve eterik yağlara bağlı olarak kullanıldığı yerde hoş koku yayması sebebi ile özellikle turşu sanayinde oldukça tercih edilen bir sebzedir. Dereotu ayrıca evlerde yapılan salata ve soslarda da tercih edilmektedir (Taddeo ve ark., 2017).

Dereotunun dayanıklılığını artırmak ve vejetatif dönem dışında bu ürüne olan talebi karşılamak için çeşitli muhafaza yöntemleri kullanılmaktadır. Dereotu çoğunlukla öğütüldükten sonra kurutularak baharat olarak kullanılmasına karşın, dondurularak çorba ve soslarda da kullanılabilir (Kmiecik ve ark., 2004).

1.2.1. Dereotunun besinsel bileşimi

Dereotu yaprakları, uçucu yağ, yağ asitleri ve vitaminlerin yanısıra büyük oranda mineral, protein ve lif kaynağıdır. Dereotu %36 karbonhidrat, %15,7 protein, %14,8 lif ve %8,4 nem içeren bir bitkidir. Yüksek miktarda uçucu yağ içermesine bağlı olarak aromatik koku ve tada sahiptir (Yaldız ve ark., 2018). Fenolik asitler (klorojenik asit, vanilik asit, siringik asit, kumarik asit, ferulik asit, benzoik asit), flavonol (kamferol, kuersetin ve rutin), flavon (apigenin, lutealin), flavanon (naringenin) gibi fenolik bileşikler, polifenoller, antioksidanlar, temel mineraller, folik asit, riboflavin, niasin, A vitamini ve C vitamini gibi önemli bileşenler açısından oldukça zengin bir besin kaynağıdır (Kalangi ve ark., 2016; Fincan ve Çiftçi, 2021).

Geleneksel bitkisel tıpta, dereotunun sindirim hastalıkları, mide ağrısı, solunum problemleri, laktasyon yetmezliği ve kolesterol ve glikozun azaltılması gibi çeşitli durumlarda kullanılması önerilmektedir (Goodarzi ve ark., 2016; Jalili ve ark., 2021). Dereotu, hazımsızlık ve şişkinlik giderici, süt salgısını uyarıcı ve antienflamatuar, antimikrobiyal, antioksidan ve analjezik bir ajan olarak da kullanılmaktadır (Manzuoerh ve ark., 2019). Dereotunun sulu ekstraktlarının *Staphylococcus aureus*, *Escherichia coli*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Salmonella Typhimurium* ve *Shigella flexneri* bakterilerine karşı geniş spektrumlu bir antibakteriyel bir etki gösterdiği bildirilmiştir (Kalangi ve ark., 2016).

1.2.2. Dereotunun morfolojik özellikleri

Dereotunun kökleri ve gövdesi yapısal olarak havuca benzemektedir. Kökler 60-70 cm derine inen etli kazık kök şeklindedir ve fazla miktarda yan saçak kök içermektedir. Gövde, ince ve yuvarlak olup, yeşil renkli uzun, içi boş ve üzeri çizgilidir. Dereotunun yaprakları oldukça ince, genişliği ise 1 mm'den daha az ve rengi koyu yeşildir. Üst yaprakları sapsız, alt yaprakları ise saplıdır. Bitkinin kökleri iğ şeklinde ve beyazımsıdır. Dereotu büyüdüğünde 50-150 cm boya, ince dallı gövdeye, ince bölünmüş yapraklara, küçük sarı çiçeklere sahiptir. Çiçekleri hermafrodit olup, ortalama çapı 20 cm olan daha büyük salkımlar meydana getirmektedir.

Dereotu meyveleri kahverengi, yassı, küçük ve oval şekillidir (Shyu ve ark., 2009; Goodarzi ve ark., 2016). Dereotu tohumlarının tadı kimyonu andırmasına karşın, kimyona göre daha düz, daha küçük, daha hafif ve hoş bir aromatik kokuya sahiptir (Jana ve Shekhawat, 2010). Dereotu bitkisinin çiçekleri ve gövdesi Resim 1.1'de, demet halindeki görüntüsü ise Resim 1.2'de gösterilmiştir.



Resim 1.1. Dereotu bitkisinin çiçekleri ve gövdesi



Resim 1.2. Dereotu bitkisinin demet halinde görüntüsü

1.2.3. Dereotunun yetiştirilme şartları

Dereotu bitkisi ılık ve sıcak iklimlerde daha iyi yetişme olanağı bulmaktadır. Birçok sebze olduğu gibi belli bir sıcaklığın altında zarar görmektedir. Havaaların ılıman olduğu ilkbahar ve sonbahar aylarında açıkta yetiştiriciliği tercih edilmektedir. Nem içeriği yüksek olan bölgeler dereotu yetiştiriciliği için uygun ortam oluşturmaktadır. Dereotu genellikle besin maddelerince zengin, iyi drene edilmiş gevşek toprak yapısını tercih etmektedir. 5,3 ile 7,8 pH değeri aralığında, kireç bakımından zengin topraklarda yetiştirilmesi aroma ve eterik yağ bakımından zengin dereotunun üretilmesine olanak sağlamaktadır (Jana ve Shekhawat, 2010).

Dereotu üretiminde, tohumların direkt olarak yetişeceği yere ekimleri gerçekleştirilmektedir. Tohum ekiminden önce toprak hazırlığının çok iyi bir şekilde yapılmış olması gerekmektedir. Tohum ekimi yapıldıktan sonra, 7-21 gün gibi bir sürede çimlenme gerçekleşerek toprak

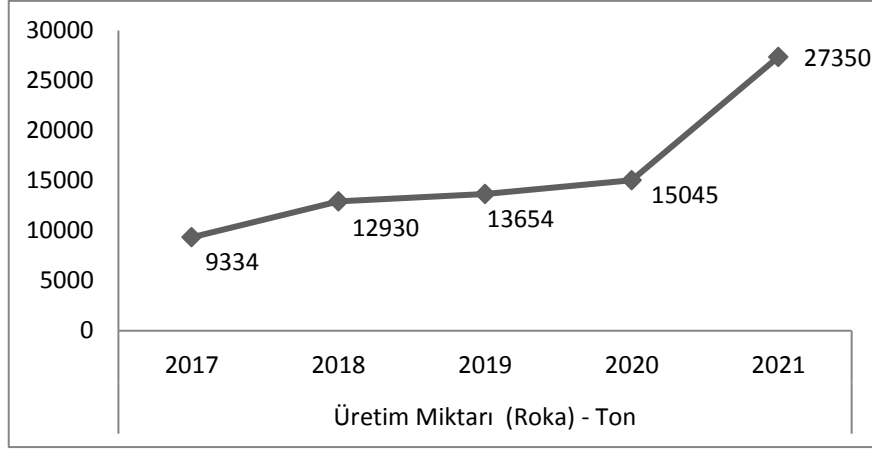
üstüne çıkışlar görülebilmektedir. Tohumlar 3-10 yıla kadar yaşayabilmektedir. Tohum olgunlaşmaya başladığında çiçek başları saplardan kesilerek hasat edilmektedir. Tohum ekiminden itibaren uygun koşulların sağlanması sonucunda birkaç ay içerisinde hasat işlemine başlanılabilmektedir. Bitkiler istenilen gelişime ulaştınca sap kısımları ile birlikte kesilmek suretiyle demetler haline getirilip pazara sunulmaktadır (Jana ve Shekhawat, 2010).

Dereotu üretimi boyunca çeşitli sorunlarla karşılaşılabilir. Toprakta çıkış esnasında danaburnu ve toprak kurtları önemli bir sorun oluşturmaktadır. Üretimde karşılaşılabilecek ciddi sorunların başında yabancı ot sorunu gelmekte olup, çözüm olarak herbisit kullanımı yaygın bir uygulamadır. Diğer yandan, dereotu ve kişnişin birlikte ekimi gerçekleştirildiğinde ciddi şekilde haşere kontrolü sağlandığı belirtilmektedir (Jana ve Shekhawat, 2010).

1.3. Roka

Roka (*Eruca vesicaria* veya *Eruca vesicaria* subsp. *sativa*) Brassicaceae familyasının bir üyesidir. Baharatlı keskin bir tada, açık yeşil ve az büyüyen yapraklara sahip, soğuk mevsimde de yetişebilen ve hızlı büyüyen bir bitkidir. Rokanın, Roma İmparatorluğu zamanından beri Akdeniz ülkelerinde varlığı bilinmektedir. Roka İtalya, Yunanistan ve Türkiye gibi ülkelerde genellikle salatalarda, pizzaların üzerinde ve garnitür olarak kullanılmaktadır. Roka, kapalı ve kontrollü ortamlarda kolayca yetiştirilebilmekte ve mutfakta kullanılmak üzere taze olarak hasat edilebilmektedir. Bu bitki özellikleri onu dikey tarım gibi gelecekteki bahçe bitkileri sistemleri için uygun bir araştırma türü haline getirmektedir (Acemi, 2022). Esas olarak salatalarda kullanılırken, yüksek C vitamini ve demir içeriği gibi birçok özelliğinden dolayı tıbbi bitki olarak da kullanılmaktadır (Egea-Gilabert ve ark., 2009).

Akdeniz ülkelerinde yetiştiği bilinen rokanın anavatanı hakkında net bir bilgi bulunmamakla birlikte, İngiltere, İtalya, İspanya, Fas, İsrail, Hindistan, Avustralya vb. pek çok ülkede yetiştiriciliği yapılmaktadır (Bell ve ark., 2015). Ülkemizde 2017-2021 yılları arasında gerçekleşen roka üretim miktarları Şekil 1.2'de gösterilmiştir (TÜİK, 2021a).



Şekil 1.2. Roka üretim miktarları

1.3.1. Rokanın besinsel bileşimi

Roka, karotenoidler, C vitamini, diyet lif, polifenoller ve glikozinolatlar açısından oldukça zengin bir besin kaynağıdır (Villatoro-Pulido ve ark., 2012). Roka, önemli miktarda esansiyel elementleri (P, K, Mg, Ca, Fe, Mg, Cu, Zn ve Na) içermektedir. Rokanın keskin aroma ve tadının içerdiği yüksek konsantrasyondaki glikozinolatlarla ilişkili olduğu bildirilmektedir (Inestroza-Lizardo ve ark., 2016). Rokada bulunan glikozinolatların hidrolizi sonucu oluşan izotiyosiyanatların antikarsinojen özellik taşıdığı belirtilmektedir (Villatoro-Pulido ve ark., 2013). Rokanın uzun süreli ve düzenli tüketiminin insan sağlığı üzerinde olumlu etkisi bilinmesine karşın, roka tüketiminin dünyada istenilen seviyelerde olmadığı vurgulanmıştır (Bell ve ark., 2015). Roka, hipertansiyon dahil kardiyovasküler hastalıkların önlenmesi ve tedavisinde, sindirim ve kabızlık gibi problemlerin giderilmesinde yardımcı bir bitki olarak kullanılmaktadır (Salma ve ark., 2018).

1.3.2. Rokanın morfolojik özellikleri

Roka bitkisi güçlü bir kazık kök ve bunun çevresinde 10-15 cm derinliğe inen zayıf saçak köklere sahiptir. Yetiştigi toprak yapısı ve tipine bağlı olarak kökler toprağın farklı derinliklerinde gelişebilmektedir. Esas sebze olarak adlandırılan yaprak kısımları rozet biçiminde olan gövdeden çıkmaktadır. Yaprakların yapısı, rengi, şekli iklim şartlarına bağlı olarak değişiklik göstermektedir. Roka, iklim koşullarındaki değişime oldukça duyarlı bir sebzedir. Özellikle sıcaklık değişimlerinden etkilenen rokanın, sıcaklığın 10°C'nin altına inmesiyle gelişiminde ve tohum çimlenmesinde yavaşlama meydana gelmektedir. Roka gelişimi düşük sıcaklıkta olduğu gibi yüksek sıcaklık değerlerinden de olumsuz etkilenmektedir (Villatoro-Pulido ve ark., 2013). Rokanın demet halindeki görüntüsü Resim 1.3'te gösterilmiştir.



Resim 1.3. Roka bitkisinin görüntüsü

1.3.3. Rokanın yetiştirilme şartları

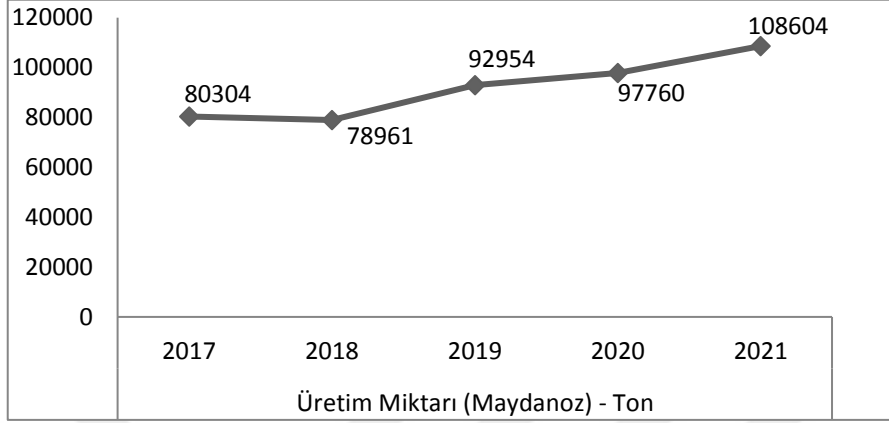
Diğer yeşil yapraklı sebzelere benzer şekilde roka da sahip olduğu yüksek metabolik aktivite ve yüksek yüzey/hacim oranı nedeni ile hızlıca bozulabilmekte ve kalite kayıpları görülebilmektedir. Klorofil bozulmasına bağlı sararma, hasat sonrasında roka yapraklarında görülen en ciddi değişikliktir. Sıcaklık ve bağıl nem oranının iyi ayarlanmadığı depolarda depolanan rokada dehidrasyon nedeniyle ürünün raf ömrü kısalmaktadır. Kaliteyi korumak ve 12-15 günlük raf ömrüne ulaşmak için rokanın 0°C ve %95-100 bağıl nemde muhafaza edilmesi gerekmektedir. Ancak ürünlerin genellikle 5-10°C'de saklandığı ticari durumlarda bu koşulların elde edilmesi zordur. Rokada sararmayı azaltmak, dehidrasyonu sınırlandırmak, kaliteyi korumak ve raf ömrünü uzatmak için modifiye atmosferde paketlenme (MAP) tekniği kullanılabilmektedir (Inestroza-Lizardo ve ark., 2016).

1.4. Maydanoz

Maydanoz (*Petroselinum crispum*) Apiaceae familyasına ait tıbbi ve aromatik bir bitkidir. Bu bitki modern ve geleneksel bir çok gıda ürününün lezzetini artırmak için baharat ve/veya aroma maddesi olarak yaygın olarak kullanılmaktadır. Maydanoz, tüm dünyada günlük beslenmenin bir parçası olan popüler bir yeşil yapraklı sebzedir (Ajebli ve Eddouks, 2019). Maydanoz tat ve aromasından dolayı Avrupa'da en çok tüketilen aromatik bitkidir (Cătunescu ve ark., 2017).

Maydanozun dünyada yaklaşık 300 cins ve 2500-3000 civarında farklı türü bulunmaktadır. Ülkemizde ise maydanozun 100'e yakın cinsi ve yaklaşık 400 türü vardır. Maydanoz, çok yıllık bir bitki olup, ılıman iklim seven, iştah açan, salatada kullanılan kokulu bir ot olarak bilinmektedir (Altunbaş ve Türel, 2009). Genellikle Akdeniz ülkelerinde yetişmekte olan maydanoz, Türkiye, Tunus, Yunanistan, Cezayir, İspanya gibi ülkelerde oldukça fazla miktarda

bulunduğu bilinmektedir (Cătunescu ve ark., 2017). Ülkemizde maydanoz üretiminin yıllara göre dağılımı Şekil 1.3'te gösterilmiştir (TÜİK, 2021a).



Şekil 1.3. Maydanoz üretim miktarları

1.4.1. Maydanozun besinsel bileşimi

Maydanozun bileşiminde %85-88 su ve %12-15 kuru madde bulunmaktadır (Bayraktarođlu ve ark., 2018). Maydanozda %3 oranında protein, %0,8 oranında lipit, %6,3 oranında karbonhidrat, %3,3 diyet lif ve %2,2 oranında kül bulunmaktadır. (USDA, 2019). Maydanoz yaprakları bol miktarda A, C, K vitamini, potasyum, demir, kükürt, kalsiyum ve magnezyum içermektedir (Altunbaş ve Türel, 2009). Fenolik madde açısından oldukça zengin olan maydanoz, antioksidan, antibakteriyel ve antifungal aktivite göstermektedir (Cătunescu ve ark., 2017). Maydanozda bulunan fenolik bileşikler arasında çeşitli fenolik asitler, özellikle kafeik asit, az miktarda kuersetin, luteolin ve apigenin yer almaktadır. Maydanoz, Apiaceae familyasının diğer üyeleri gibi küf, bakteri ve bazı kanser hücreleri için toksik olan poliasetilenler içermekte olup, antiinflamatuvar ve antitrombosit agregasyon aktivitesine sahiptir (Hedges ve Lister, 2007).

Maydanoz, mide-bağırsak bozuklukları, şeker hastalığı, cilt hastalıkları, ateş, ülser, romatizma ve hipertansiyon gibi bir dizi hastalığı önlemek için kullanımı yaygın olarak önerilen bitkilerden biridir (Ajebli ve Eddouks, 2019). Ayrıca, içerdđđi provitamin A ile görme gücüne, kılcal damar sistemine, adrenal ve tiroid bezine oldukça faydalı bir bitkidir. Yaprakları demlenerek saç bakımında kullanılabilirken, çiğ tüketildiğinde ağız kokusunu önlemeye ve cildi güzelleştirmeye de yardımcı olduğu belirtilmektedir. Maydanozun mide ve bağırsakta gaz oluşumunu önleme ve vücuttan toksinlerin uzaklaştırması amacıyla da kullanıldığı belirtilmektedir (Altunbaş ve Türel, 2009).

Maydanoz Hindistan'da hala geleneksel tıpta mide şikayetleri için, idrar söktürücü ve balgam söktürücü olarak kullanılmaktadır. Avrupa'da astım, öksürük, göz şikayetleri, sarılık, gut hastalığı, mesane enfeksiyonları ve veba tedavisinde kullanılmıştır. Maydanoz suyu, alerji semptomlarının tedavisinde ve böbrek taşlarının parçalanmasına yardımcı olmak için de kullanılmaktadır. Gözdeki yorgun görünümü azaltarak morlukların giderilmesine yardımcı olduğu ve göz çevresine aydınlık bir görünüm kazandırdığı ileri sürülmektedir. Ayrıca, maydanoz suyunun, böcek ısırıklarından kaynaklanan kaşıntı ve yanmaları giderdiği ve sivrisinek kovucu özelliğinin bulunduğu belirtilmiştir (Charles, 2012).

1.4.2. Maydanozun morfolojik özellikleri

Maydanoz ana gövdeden uzanan kümeler halinde büyüyen yeşil yapraklar ve sarı yeşilimsi çiçeklere sahip olup, 0,8 m yüksekliğe kadar ulaşan çok dallı bir bitkidir. Dik, tüysüz, köşeli, ince, iğ şeklinde köklere sahiptir. Alt yaprakları iki veya üçe bölünmüştür. Küçük yeşilimsi sarı çiçeklerin beş taç yaprağı bulunmaktadır. Taze kökler, havuç şeklinde, sarımsı beyaz ile kırmızımsı sarı enine kesitlidir. Maydanoz tohumları yuvarlak, oval, armut biçimli olup, üzeri çizgili ve tüylü yeşilimsi gri ile grimsi kahverengi renginde, 2 mm uzunluğa ve 1-2 mm genişliğinde merikarpa sahiptir. Maydanoz tohumlarının çimlenebilmesi için ideal sıcaklık değeri 20°C'dir. Maydanoz önemli derecede eterik yağ içermekte ve bu da tipik maydanoz kokusunu oluşturmaktadır. Bu koku, tohumların yaşlanmasıyla giderek azalış göstermektedir. Dünyanın farklı yerlerinde birçok çeşit maydanoz yetişmesine rağmen, düz ve kıvrıkcık yapraklı maydanozlar en yaygın görülen maydanoz tipleridir (Charles, 2012). Düz ve kıvrıkcık yapraklı maydanozların görüntüsü Resim 1.4'te verilmiştir.



Resim 1.4. Düz ve kıvrıkcık yapraklı maydanoz görüntüsü

1.4.3. Maydanozun yetiştirilme şartları

Çoğu şifalı bitki gibi maydanoz da bir miktar gölgeyi tolere edebilmesine rağmen, günde 6-8 saat güneş ışığı alan yerlerde iyi yetişmektedir. Yüksek ürün kalitesi ve verim elde etmek için

maydanozun organik maddece zengin, pH oranı 6-7 civarında olan, iyi drene edilmiş toprakta yetiştirilmesi gerekmektedir. Maydanoz, derin bünyeli topraklarda daha iyi gelişim göstermekte olup, hafif bünyeli topraklarda su ve besin maddeleri kaybı sebebiyle yapraklarında gelişim istenilen düzeyde olmamaktadır. Maydanoz mahsul kalitesine bağlı olarak makine veya el ile hasat edilebilmektedir. Marketlerde kullanılan taze maydanozların mahsul hasarını en aza indirmek için genelde el işçiliği tercih edilmektedir.

Maydanozda iyi bir verim elde etmek için ekimden sonra düzenli olarak bakımının yapılması gerekmektedir. Özellikle yabancı ot gelişimi maydanoz üretiminde istenmemekte olup, bu otların düzenli olarak temizlenmesi gerekmektedir. Yabancı otların uzaklaştırılması amacıyla ayrıca, herbisit uygulaması da yapılmaktadır. Maydanozun taze görünüm ve gevrekliğini koruması için buzda veya soğutucularda paketlenmesi ve satış noktalarına ulaştırılması önerilmektedir. Maydanozun %95 bağıl nem ve 0-2°C sıcaklıklarda depolanması önerilmektedir (Charles, 2012).

1.5. Pestisitler

Latince kökenli “pest” (zararlı) ve “cide” (öldüren) kelimelerinin birleşiminden türetilmiş olan pestisitler, bitkiyi çeşitli hastalık, zararlı ve yabancı otların zararından korumak amacıyla kullanılan kimyasal ve biyolojik kökenli bitki koruma ürünleridir (Altıkat ve ark., 2009; EFSA, 2021a). Başka bir ifadeyle pestisitler, böcekler, kemirgenler, küfler ve istenmeyen bitkiler (yabani otlar) dahil olmak üzere haşereleri öldürmek için kullanılan çoğunlukla kimyasal bazlı bileşiklerdir.

Pestisitler genel olarak tarımsal ürünlerde zararlıların neden olduğu kayıpların azaltılması, ürün kalitesinin ve veriminin artırılması ve hasat sonrası ürünün muhafaza süresinin uzatılması amacıyla kullanılmaktadır. Ayrıca ormancılık, su ürünleri yetiştiriciliği, gıda endüstrisi, odun ve diğer biyolojik ürünlerin işlenmesi, taşınması ve depolanması gibi farklı alanlarda da kullanılmaktadır. Diğer yandan, pestisitlerin aşırı kullanımı halk sağlığına ve ekosisteme zarar verebilmektedir. Pestisit kaynaklı zehirlenme insidansı gelişmekte olan ülkelerde, dünyadaki pestisit üretiminin %85'ini tüketen yüksek düzeyde sanayileşmiş ülkelere göre 13 kat daha fazladır. Gelişmekte olan ülkelerdeki pestisit kaynaklı zehirlenmelerin önemli bir kısmı pestisit kullanımı ile ilgili eğitim eksikliği, yetersiz yasal denetim ve uygulama sırasında vücuda koruma sağlamadaki dikkatsizlikten kaynaklanmaktadır (Akashe ve ark., 2018).

Kimyasal ajanlar yüzyıllardır haşere kontrolünde kullanılmasına karşın, özellikle 19. yüzyılın ikinci yarısında kullanımları önemli ölçüde artış göstermiştir (Bertomeu-Sánchez, 2019). Artan dünya nüfusuna ve buna bağlı artan gıda talebi ile birlikte pestisit pazarı katlanarak artmaktadır (Xia ve ark., 2022). Dünya Gıda ve Tarım Örgütü'nün (FAO) 2019 yılı verilerine göre dünyada yıllık toplam pestisit kullanım miktarı 4.168.778 tondur. Tarımsal üretimde

önemli bir ülke olan Çin, pestisit kullanımında dünyada ilk sırada (dünya pestisit tüketiminin %42'si) yer alırken, ABD (%9,7) ve Brezilya (%8,9) sırasıyla ikinci ve üçüncü sırada bulunmaktadır. Dünyada pestisit kullanımında ilk 10 sırada yer alan ülkeler ve yıllık pestisit kullanım miktarları Tablo 1.1'de özetlenmiştir (FAOSTAT, 2021).

Tablo 1.1. Pestisit kullanımında ilk sırada yer alan ülkeler ve kullanım miktarları

Ülke	Pestisit kullanım miktarı (ton)
Çin	1.763.000
ABD	407.779
Brezilya	377.176
Arjantin	204.559
Kanada	87.632
Fransa	85.072
Rusya	77.306
Kolombiya	69.862
Avustralya	63.416
Hindistan	61.702

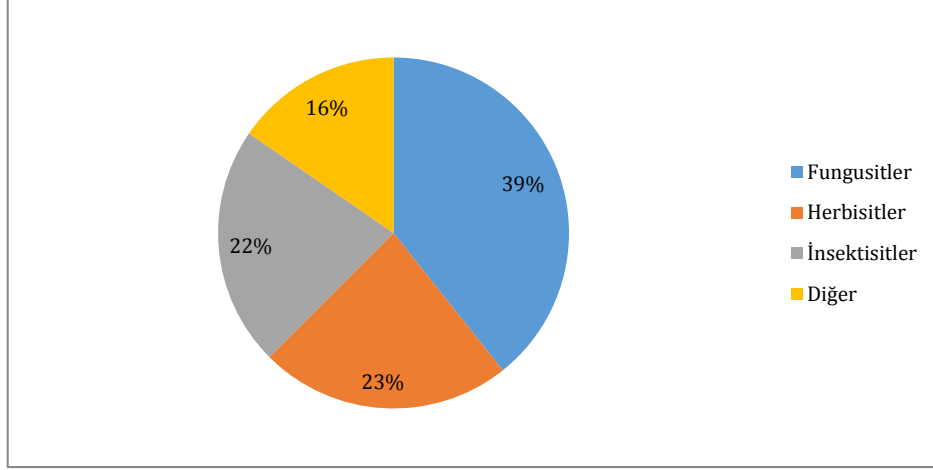
Ülkemizde ise yıllık pestisit kullanım miktarları 50.000 tonun üzerindedir. TÜİK 2021 yılı verilerine göre ülkemizde 2016-2020 yılları arasında kullanılan pestisit miktarları pestisit çeşitlerine de bağlı olarak Tablo 1.2'de özetlenmiştir.(TÜİK, 2021b).

Tablo 1.2. Türkiye'de pestisitlerin kullanım miktarları

Yıl	İnsektisitler	Fungusitler	Herbisitler	Akarisitler	Diğer*	Toplam
2016	10.425	20.485	10.025	2.025	9.119	50.054
2017	11.436	22.006	11.759	2.452	8.897	54.098
2018	13.583	23.047	14.794	2.486	8.596	60.020
2019	11.609	19.698	12.644	2.120	7.346	51.297
2020	12.347	20.600	13.250	2.200	7.475	53.672

*Rodentisitler, nematisitler bitki aktivatörü, bitki gelişim düzenleyici vb. kapsamaktadır.

Tablo 1.2'den de görülebileceği gibi Türkiye'de yıllık pestisit kullanım miktarı 50-60 bin ton arasında değişiklik göstermiştir. Ülkemizde kullanılan pestisit çeşitlerinin oransal dağılımı ise Şekil 1.4.'de verilmiştir.



Şekil 1.4. Türkiyede kullanılan pestisit çeşitleri

Ülkemizde kullanımı ilk sırada yer alan pestisit çeşidi fungusitler (%39) olup, 2016-2020 yılları arasında yıllık fungusit kullanım miktarı 19.698–23.047 ton arasında değişiklik göstermiştir. Ülkemizde herbisit kullanım miktarı yıllık 10.025–14.794 ton, insektisit kullanım miktarı ise 10.425–13.583 ton arasındadır.

Pestisitler, havadan ilaçlama, yerden ilaçlama, bitkiye enjeksiyon veya sürme yoluyla yapılan ilaçlama, sulama ve besleme sistemi ile yapılan ilaçlama, kapalı alan ilaçlaması ve tohum ilaçlaması şeklinde farklı uygulamalar ile yapılabilmektedir. Havadan ilaçlama yararlı böcekler ve istenmeyen diğer canlılara zarar vermesi, zararlılarla mücadelede istenilen sonucu vermemesi ve uygulama sırasında doğuracağı riskler sebebiyle 2005 yılında yasaklanmıştır. Fakat başka metodların kullanılmadığı yerlerde havadan ilaçlama yöntemi bakanlık izni doğrultusunda uygulanabilmektedir. Enjeksiyon ve sürme yoluyla yapılan ilaçlama ekonomik olmadığından, sulama ve besleme sistemi ile yapılan ilaçlamalar çok az miktarda zararlıya etki etmesi ve ciddi çevre problemi yaratması sebebiyle az tercih edilen yöntemlerdir. Ülkemizde zararlılarla mücadelede genel olarak yerden ilaçlama sistemi kullanılmaktadır (Birişik, 2018).

Pestisitler, yapısında yer alan aktif maddenin zararlı etkisini minimuma indirmek amacıyla genellikle çeşitli yardımcı maddelerle karıştırılarak formüle edilmekte ve toprağa/bitkiye uygulanmaktadır. Kullanılacak olan pestisit biyolojik olarak aktif olması, kararlı bir yapıya sahip olması, güvenilir olması, yararlı organizmalara karşı zararının bulunmaması ve çevre için kabul edilebilir olması gibi bazı kriterlere sahip olması gerekmektedir (Akdoğan ve ark., 2012). Günümüzde 1000'in üzerinde farklı pestisit tarımsal üretimde zararlılarla mücadelede kullanılmaktadır.

Bitkisel ve hayvansal orijinli gıda ürünlerinde yasal olarak bulunmasına izin verilen en yüksek pestisit kalıntı miktarı "Maksimum Kalıntı Limiti (MRL)" olarak tanımlanmaktadır ve birim olarak 1 kg üründe bulunan mg aktif maddeyi göstermektedir. Bu MRL değerleri, ilgili

ülkelerde yetkili Resmi Kuruluşlar, Birleşmiş Milletler Gıda ve Tarım Örgütü (FAO), ABD Çevre Koruma Ajansı (EPA), Avrupa Birliği (AB) Komisyonu gibi uluslararası kuruluşlar tarafından belirlenmektedir. Ülkemizde pestisit kalıntıları ile ilgili yasal düzenlemeler AB'deki limitleri gözetilecek şekilde Tarım ve Orman Bakanlığı Gıda ve Kontrol Genel Müdürlüğü tarafından Türk Gıda Kodeksi (TGK) altında "Pestisitlerin Maksimum Kalıntı Limitleri (MRL) Yönetmeliği" olarak Resmi Gazete'de yayımlanmaktadır.

Gıda ürünlerinden pestisit kalıntılarını uzaklaştırmak ve dolayısıyla pestisit maruziyetini azaltmak amacıyla yıkama, kabuk soyma, ısı işlem, ışığa maruz bırakma ve asidik ya da bazik ortamlarda bekletme gibi bazı teknolojik yöntemler uygulanabilmektedir. Yıkama ile pestisitlerin uzaklaştırılmasında, pestisit sistemik etkide bulunup bulunmaması, suda çözünürlüğünün az ya da çok olması gibi faktörler büyük önem taşımaktadır. Bununla birlikte, yıkama suyunda bekleme süresi, yıkama suyunun sıcaklığı ve yıkama şekli de pestisit uzaklaştırılmasında önemli etkenlerdir. Yıkama, kabuk soyma gibi işlemler pestisit miktarının azalmasını sağlarken kurutma, meyve suyu üretme gibi işlemler pestisit miktarında artışa neden olabilmektedir. Kurutmada nem kaybı ile ürünün kuru madde miktarı artmakta içerisinde pestisit miktarı da buna bağlı olarak artış göstermektedir. Pişirme işlemi esnasında kalıntı seviyesini zaman, sıcaklık, pH değeri, nem miktarındaki azalma ve sistemin açık ya da kapalı olması gibi faktörler etkilemektedir. Pişirme sırasındaki uygulanan ısı ile pestisitlerin bozunması ve buharlaşması dolayısıyla pestisit miktarının azalması sağlanabilmektedir (Birişik, 2018).

1.5.1. Pestisitlerin sınıflandırılması

Pestisitler, menşei, kimyasal bileşimi, etki ettiği canlı türü, etki şekli ve toksik etkisi gibi farklı kriterlere göre sınıflandırılabilir (Akashe ve ark., 2018). Pestisitlerin etki ettiği zararlı grubuna göre sınıflandırılması (Güler ve Çobanoğlu, 1997; Akdoğan ve ark., 2012) Tablo 1.3'de gösterilmiştir.

Tablo 1.3. Pestisitlerin etki ettikleri zararlı grubuna göre sınıflandırılması

Pestisit grubu	Etki ettiği organizma
Aphisitler	Yaprak biti
Akarisitler	Akarlar (keneler vb.)
Bakterisit	Bakteriler
Fungisitler	Küfler
Herbisitler	Yabani otlar
İnsektisitler	Böcekler
Larvasitler	Larvalar
Mollusisitler	Yumuşakçalar
Nematisitler	Yuvarlak solucanlar
Pisistler	Balıklar
Rodentisitler	Kemiriciler

Dünyada kullanımı en yüksek miktarda olan herbisitler, yabancı otların öldürülmesinde/gelişiminin engellenmesinde kullanılmaktadır. Yabancı otlar, ürünün verim ve kalitesini azaltan yetişmesi istenmeyen tüm bitkilerdir. Herbisitler genellikle iş gücünün pahalı olduğu yerlerde tercih edilmektedir. Herbisitler etki mekanizmalarına göre; aminoasit sentezini engelleyiciler, fotosentezi engelleyiciler, pigment sentezini engelleyiciler, fide kök, gövde gelişim engelleyiciler ve mitoz bölünme engelleyiciler olarak sınıflandırılmaktadır (Birişik, 2018).

Küf öldürücü olarak bilinen fungusitler, fungus ve benzeri organizmaların gelişimini engelleyen ya da öldüren kimyasallardır. Tohum, toprak, ağaçlarda gövdeye, yaralara ve hasat sonrası depolanan ürüne uygulanan bir bitki koruma ürünüdür. Hücre duvarı geçirgenliğini bozarak, solunum, protein ve enzim sentezi gibi metabolik faaliyetleri engelleyerek küf sporlarının çimlenmesini inhibe etmekte ve böylece enfeksiyon oluşturmaya engel olmaktadır. Fungusitler etki şekli ve mekanizmasına göre gruplara ayrılırlar. Fungusitler etki şekline göre koruyucu fungusitler ve sistemik (penetrant) fungusitler olarak, etki mekanizmalarına göre ise etki yerleri özelleşmemiş fungusitler (çok yer engelleyici) ve etki yerleri özelleşmiş (tek yer engelleyici) fungusitler olarak ikiye ayrılmaktadır (Birişik, 2018).

İnsektisitler ise tarımsal ürünlere zarar veren çeşitli böceklerin öldürülmesi amacıyla kullanılmaktadır. Birçok ülkede bitki koruma ürünlerinin etiketlerinde İnsektisit Direnç Çalışmaları Komitesi (IRAC)'nin gruplandırması kullanılmaktadır. IRAC'a göre insektisitlerin etki mekanizmaları sinir ve kas sistemi üzerine etki edenler, büyüme ve gelişmeyi etkileyenler, solunum sistemini etkileyenler, mideyi etkileyenler ve etki şekli açıklanamayan ya da herhangi bir hedef yerine özelleşmeyenler olmak üzere 5 grup ve 28 alt grupta değerlendirilmektedir (Birişik, 2018).

Pestisitler içerdikleri etken maddenin yapısına göre ise;

1- Organik klorlu bileşikler

- Diklordifenil triklor etan (DDT)
- Benzen heksaklorür (BHC)
- Siklodien grubu bileşikler: Klordan, heptaklor, aldrin, dieldrin, isodrin, endrin, endosulfan ve toksafen

2- Organik fosforlu bileşikler

3- Karbamatlar ve

4- Sentetik pyrethroidler(piretroidler) olmak üzere 4 gruba ayrılmaktadır (Akdoğan ve ark., 2012).

1.5.2. Pestisitlerin insan sağlığına ve çevreye olan etkileri

Güvenli gıdaya ulaşım günümüzün önemli problemlerinden biridir. Gıda güvenilirliğini etkileyen önemli kimyasal tehlikelerden biri de pestisit kalıntılarıdır. Pestisitlerin gıda güvenliği üzerinde olumsuz etkileri olmasına rağmen, yüksek ürün kalitesi ve verim sağlamak, zararlı ve yabancı ot ve hastalıkları kontrol etmek için kullanılan etkili yöntemdir (Wang ve ark., 2022).

Artan dünya nüfusuyla bağlantılı olarak gıda ihtiyacının artış göstermesi tarımda kalite ve verimin artırılması için pestisitlerin kullanımını yaygınlaştırmıştır. Pestisit kullanımındaki bu artış insan sağlığını ve çevreyi olumsuz yönde etkilemektedir. Pestisit kullanımında hava, toprak ve su dahil olmak üzere tüm ekosistem etkilenmekte olup, bu ortamda yaşayan insan ve diğer canlılar doğal yaşamsal faaliyetleri sonucunda pestisit kalıntısı ve birikimine maruz kalmaktadır. Suda kolay çözünebilen pestisitler suya çok rahat nüfus etmektedir. Toprakta biyokimyasal olarak parçalanmayan pestisitler ise toprakta kolaylıkla birikmektedir. Bu zararlı pestisitler zamanla canlıların vücudunda birikime yol açarak toksik etkileri yüzünden ciddi sağlık problemlerine neden olabilmektedir (Özcan ve Tongur, 2019).

Pestisitlere maruz kalma yolunun esas olarak gıdalardan kaynaklandığı, hatta bu yolla alımın hava ve su dahil olmak üzere diğer herhangi bir yoldan alındıktan sonra önemli ölçüde daha yüksek olduğu bilinmektedir. Pestisit kalıntıları tarımsal ürünlerin yanısıra hayvansal ürünlerde de bulunabilmektedir. Bazı hayvanlar pestisit içeren su ve yem maddelerini tüketerek veya pestisit uygulanmış alanlarda bulunarak pestisitlere maruz kalabilmekte ve buna bağlı olarak vücutta birikim olabilmektedir. Pestisitler hayvanların yağ dokularında, kaslarında, hatta beyin, böbrek ve karaciğerinde birikebilirler. Hatta yumurtada bile pestisit kalıntısı bulunabilmektedir (Birişik, 2018). Bazı ülkelerde insanların pestisite maruz kalmasında

kümes hayvanları ve yumurtalar ana kaynak olarak görülmektedir. Bu kapsamda, 2017 yılında Gıda ve Yem için Hızlı Uyarı Sistemi (Rapid Alert System for Food and Feed, RASFF)'nde Belçika tarafından “yumurtada fipronil pestisiti (0,003–1,2 mg kg⁻¹)” konusunda uyarı bildirimini yayımlanmıştır. Bu uyarı bildirimini takiben, ilerleyen birkaç hafta içerisinde Belçika, Hollanda ve Almanya'da marketlerden milyonlarca yumurta satıştan kaldırılmıştır (Golge ve ark., 2021). Aynı şekilde, pestisit içeren ot ve yemle beslenen süt veren hayvanların sütlerine pestisit kalıntısı geçebilmekte ve özellikle bağışıklık sistemi nispeten zayıf olan bebek/küçük çocuklar açısından risk oluşturabilmektedir (Birişik, 2018).

Pestisitlerin insan sağlığına karşı gösterdiği olumsuz etkiler formülasyonuna, maruz kalma miktarına, maruz kalma süresine, maruz kalma şekline (solunum, oral, deri, göz vb) ve yaş, cinsiyet, metabolizma gibi fizyolojik faktörlere bağlı olarak farklılık gösterebilmektedir. Pestisitler hem akut (anemi, mide bulantısı, terleme ve sık idrara çıkma) hem de kronik (diyabet, hipertansiyon, gastrit, bronşit hastalıkları ve kalp hastalığı) olarak insan sağlığını ciddi şekilde etkileyebilmektedir. En yaygın maruz kalma belirtileri baş ağrısı, aşırı tükürük salgısı, mide bulantısı, ishal, nöbetler ve bilinç kaybıdır. Yapılan araştırmalar çiftçilerin pestisit kullanımlarına bağlı baş dönmesi (%38), baş ağrısı (%31), bulantı ve kusma (%27) gibi farklı sağlık sorunları yaşadıklarını göstermiştir (Mubushar ve ark., 2019).

Akut zehirlenme, pestisitlere solunum, deri, ağız yolu veya göze temas ile maruz kalınması sonucu ortaya çıkmaktadır. Kısa süre içerisinde (24 saat içerisinde) bir veya birkaç defa aynı maddeye maruz kalma sonucunda 14. güne kadar ortaya çıkan bütün olumsuz etkilere “akut toksisite” denilmektedir. Akut toksisite, kısa süreli maruziyetten sonra bir pestisit, bir insan veya hayvan için ne kadar zehirli olduğunu ifade etmektedir. Yüksek akut toksisiteye sahip bir pestisit çok küçük bir miktarda emildiğinde bile ölümcül etki gösterebilir. Deri veya ağız yolu ile meydana gelen akut toksisite, maruziyetlerin engellenmesi veya uyarılması yönünden LD₅₀ (ortalama öldürücü doz), solunum yolu ile oluşan akut etkiler ise LC₅₀ (ortalama öldürücü konsantrasyon) olarak belirtilmektedir (Akashe ve ark., 2018, Birişik, 2018). Dünya Sağlık Örgütü (WHO) pestisitleri katı ve sıvı halde bulunmaları da dikkate alınarak LD₅₀ değerlerine bağlı olarak 4 gruba ayırmışlardır. Sınıflandırma sığana yönelik akut oral ve dermal maruziyet sonrası toksik etkiye dayanmaktadır. Pestisitlerin tehlike derecesine göre sınıflandırılması Tablo 1.4'te verilmiştir (WHO, 2020).

Tablo 1.4. Pestisitlerin tehlike derecelerine göre sınıflandırılması

Sınıf	Tehlike derecesi	Sığan için LD ₅₀ (mg kg ⁻¹ vücut ağırlığı)			
		Ağız yoluyla		Deri yoluyla	
		Katı	Sıvı	Katı	Sıvı
la	Son derece tehlikeli	<5	<20	<10	<40
lb	Yüksek derecede tehlikeli	5-50	20-200	10-100	40-400
II	Orta derecede tehlikeli	50-500	200-2000	100-1000	400-4000
III	Hafif derecede tehlikeli	>500	>2000	>1000	>4000

Belirli aralıklarla küçük dozlar halinde tekrar tekrar kullanılan maddeler sonucu meydana gelen bütün olumsuz etkilere kronik etki denilmektedir. Pestisitlerin kronik toksisitesi deney hayvanlarının etken maddelere 18-24 ay arasındaki sürelerde maruz bırakılması ile belirlenmektedir. Bu deneyler sonunda uzun süre maruziyette zararsız olabilecek en yüksek konsantrasyon (Maximum Acceptable Concentration, MAC), eşik limit değeri (Threshold Limit Value, TLV), kimyasal maddenin zararlı hiçbir etkisinin oluşmadığı en yüksek doz (No Observed Adverse Effect Level, NOAEL) gibi değerler belirlenerek insan ve diğer canlıların sağlığını korumak hedeflenmektedir (Akashe ve ark., 2018, Birişik, 2018). Pestisitler etken maddeye bağlı olarak genotoksik, karsinojenik, nörotoksik, teratojenik vb. etkiler gösterebilirler.

Pestisitlerin bilinçsiz ve gereğinden fazla kullanımı etki ettiği zararlı organizmada direnç oluşmasına yol açmakta olup, bu da kullanılan pestisit miktarında artışa neden olmaktadır. Bu dirence bağlı olarak artırılan pestisit miktarı ile doğru orantılı olarak kalite ve verim artışı elde edilememektedir. Diğer yandan, birim alanda pestisit kullanım miktarını artırdıkça hem maliyet hem de insan ve çevre sağlığı olumsuz etkilenmektedir (Güler ve Çobanoğlu, 1997).

1.5.3. Pestisitlerin tespitinde kullanılan yöntemler

Pestisit kalıntılarını izleme, gıdalarda bulunan pestisit miktarını kontrol etmenin ve insan sağlığına karşı potansiyel tehlikeleri azaltmaya yönelik girişimlerin önemli bir yolu olarak kabul edilmektedir (Ngo ve ark., 2021). Gıda güvenliğini sağlamak ve insan sağlığını korumak amacıyla dünya çapında birçok ülke ve uluslararası kuruluş, gıda ürünlerinde pestisitler için MRL değerlerini belirlemiştir (Jallow ve ark., 2017). Buna rağmen kontrolsüz ve bilinçsiz bir şekilde pestisit kullanımı devam etmektedir. Pestisitlerin insan ve çevre sağlığına verdiği zarar neticesinde pestisit kalıntı tayinlerine yönelik çalışmalar önem kazanmıştır (Gormez ve ark., 2021).

Yatırım maliyetindeki uygunluk, hızlı sonuç vermesi, uygulama kolaylığı sağlaması nedeniyle pestisit analizlerinde immünolojik yöntemler tercih edilebilmektedir. Bu yöntemler içerisinde, Radio Immuno Assay (RIA), Enzyme-Linked Immunosorbent Assay (ELISA), Enzyme Immunoassay (EIA) ve Flow Injection Analysis (FIA) gibi farklı yöntemler bulunmaktadır. Bu yöntemlerin hızlı sonuç vermesi ve yatırım maliyetlerinin düşük olması gibi avantajları bulunmasına karşın, tespit limitlerinin yüksek olması, doğrulamaya ihtiyaç duyulması, matriks etkisi ve çoklu pestisit kalıntılarını tayin edememesi nedeniyle kullanım alanları sınırlıdır (Aslantaş, 2022).

Pestisit kalıntılarının belirlenmesinde kromatografik teknikler sıklıkla kullanılmakta olup, özellikle çoklu pestisit kalıntılarının belirlenmesinde, kütle spektrometresi (MS) içeren sıvı (LC) ve gaz kromatografisi (GC) teknikleri ön plana çıkmaktadır. Bu yöntemlerin etkinliğinde kullanılacak ekstraksiyon yönteminin de önemli bir etkisi bulunmaktadır.

Çoklu pestisit kalıntılarının tayininde farklı ekstraksiyon yöntemleri kullanılmaktadır. Bunlar; soxhlet ekstraksiyonu, basınçlı sıvı ekstraksiyonu (PLE), süper ısıtılmış su ekstraksiyonu (SHWE), katı faz ekstraksiyonu (SPE), katı faz mikro ekstraksiyon (SPME), hızlandırılmış solvent ekstraksiyonu (ASE), süper kritik sıvı ekstraksiyonu (SFE), matris katı faz dispersiyonu (MSPD), mikrodalga destekli ekstraksiyon (MAE), ultrasonik ekstraksiyonu (USE) ve “hızlı, kolay, ucuz, etkili, sağlam, güvenli (quick, easy, cheap, effective, rugged and safe, QuEChERS)” ekstraksiyon yöntemleridir. Bu yöntemler arasında sağladığı birçok kolaylık açısından son dönemlerde en çok tercih edilen ekstraksiyon yöntemi QuEChERS olmuştur (Ridgway ve ark., 2007; Gölge ve ark., 2018; Wang ve ark., 2022).

Hızlı, kolay, ucuz, etkili, sağlam ve güvenli olarak nitelendirilen QuEChERS ekstraksiyon yöntemi ilk defa 2003 yılında Anastassiades ve ark. (2003) tarafından geliştirilmiş bir yöntem olup, günümüzde en çok kullanılan ve önerilen ekstraksiyon yöntemi konumunda yer almaktadır. Bu yöntem, numune miktarını, deney süresini ve kimyasal kullanımını azaltmaktadır. Filtrasyon, buharlaştırma, yoğunlaşma ve solvent değişimi gibi süreçleri içermemektedir. Yüksek miktarda su, asit veya yağ içeren gıda matrislerinde çoklu temel pestisitlerin belirlenmesi için verimli bir şekilde uygulanmaktadır. QuEChERS, bitkisel ve hayvansal orijinli gıda ürünleri, atık su, biyolojik numuneler gibi farklı matrislerden alınan numunelerdeki çözelti ekstraktının doğrudan analizine olanak sağlayan bir ekstraksiyon prosedürüdür. Verimliliği ve sağlamlığı kanıtlanmış hızlı ve basit bir tekniktir. Ekstraksiyon çözücüsü olarak genelde asetonitril kullanılmaktadır. Karışımdaki sıvı-sıvı ayrışmasını sağlamak için magnezyum sülfat ($MgSO_4$) tercih edilmektedir. pH seviyesini 4 ila 6 arasında tutmak kaydı ile baz duyarlı pestisitlerin stabilitesi için sodyum klorür (NaCl), sodyum sitrat ($C_6H_5Na_3O_7$) ve disodyum sitrat hidrojenat gibi tamponlama tuzları kullanılmaktadır. Ekstraksiyon gerçekleşikten sonra üstteki sıvı faz asetonitrilden suyu uzaklaştırmak için susuz $MgSO_4$ ve zayıf bir anyon değiştirici primary-secondary amine (PSA) ile karıştırılmakta ve istenilen maddeler çözeltide bırakılmaktadır. Kullanılan numunenin yapısına bağlı olarak farklı anyon değiştiriciler kullanılabilir. Çözeltideki su $MgSO_4$, organik asitler ise PSA tarafından uzaklaştırılmaktadır. Yüksek miktarda pigment içeren örneklerin ekstraksiyonunda $MgSO_4$ ve PSA'ya ek olarak aktif karbon ilavesi yapılabilir (Lehotay ve ark., 2005).

Günümüzde gıda ürünlerinde çoklu pestisitlerin izlenmesinde QuEChERS ekstraksiyon yöntemini takiben aranılan pestisitlerin özelliğine bağlı olarak kalitatif/kantitatif tayin için gaz kromatografisi-kütle spektrometresi (GC-MS/MS) ve sıvı kromatografisi-kütle spektrometresi (LC-MS/MS) teknikleri kullanılmaktadır.

1.5.4. Yeşil yapraklı sebzelerde pestisit varlığı konusunda yapılan çalışmalar

Özellikle gelişmiş ülkelerde gıda güvenilirliğinin sağlanması amacıyla tarımsal ürünlerde pestisit kalıntıları, rutin izleme programlarıyla izlenmektedir. Bununla birlikte, meyve-sebze ürünleri başta olmak üzere gıda ürünlerinde pestisit kalıntılarının varlığı/miktarının belirlenmesi ve risk değerlendirmesi amacıyla dünyada çok sayıda çalışma gerçekleştirilmiştir.

Şili'de 2014-2015 yılları arasında gerçekleştirilen bir çalışmada, 118 yeşil yapraklı sebze (pazı (n= 26), ıspanak (n= 18), marul (n= 74)) örneğinde 36 adet pestisit kalıntısının izlenmesi QuEChERS ekstraksiyonu takiben farklı detektörler (MS hariç) içeren GC ve LC yöntemleriyle yapılmıştır. Yeşil yapraklı sebzelerde en sık bulunan pestisit çeşitleri insektisitler ve herbisitlerdir. Analiz edilen örneklerin %65'i iki veya daha fazla kalıntı içerirken, bunların %27'sinde ise en az bir adet kalıntı izin verilen MRL değerlerinin üzerinde bulunan miktarlarda tespit edilmiştir (Elgueta ve ark., 2017).

Abdallah ve ark. (2017), Suudi Arabistan'da gerçekleştirdikleri bir çalışmada, 50 maydanoz ve 60 roka örneğinde acetamiprid ve imidacloprid pestisit kalıntılarının varlığını/miktarını QuEChERS-LC-MS/MS yöntemiyle araştırmışlardır. Örneklerin hiç birinin her iki pestisiti aynı anda içermediği belirlenmiştir. Analiz edilen 50 maydanoz örneğinin 7'sinde (%14) imidachloprid ve 2'sinde (%4) acetamiprid tespit edilmiştir. Bununla birlikte, 60 roka örneğinin 8'inde (%13,3) imidachloprid, 3'ünde (%5) ise ölçülebilir konsantrasyonlarda acetamiprid bulunmuştur. Yeşil yapraklı sebze örneklerinde tespit edilen acetamiprid ve imidachloprid miktarları sırasıyla 0,59-1,78 mg kg⁻¹ ve 0,31-1,33 mg kg⁻¹ arasında değişiklik göstermiştir.

İran'da yapılan bir çalışmada ise, chlorpyrifos-methyl, dimethoate, iprodione, metalaxyl, permethrin ve propargite pestisitleri tarladaki maydanozlara uygulanarak dağılım davranışı, maydanozlardaki kalıntı düzeyi ve tüketicinin maruz kalma miktarları araştırılmıştır. Hedeflenen pestisit kalıntılarının tayininde QuEChERS ekstraksiyon ve GC-MS/MS yöntemi kullanılmıştır. Pestisit uygulamasından iki saat sonra chlorpyrifos-methyl, dimethoate, permethrin, iprodione, metalaxyl ve propargite pestisitlerinin kalıntı miktarları sırasıyla 4,748; 0,259; 2,757; 2,098; 3,348 ve 0,474 mg kg⁻¹ olarak tespit edilmiştir (Heshmati ve ark. 2020).

İtalya'da gerçekleştirilen bir çalışmada, 602 adet yeşil yapraklı sebze pestisit kalıntıları araştırılmıştır. İtalya'nın 20 farklı bölgesinden satın alınan önceden kesilmiş ve kesilmemiş taze yeşil yapraklı sebze örneklerinin %53,3'ünde pestisit kalıntısı tespit edilmiştir. Önceden kesilmiş olan sebzelerde kesilmemişlere oranla daha sık pestisit kalıntısına rastlanmıştır. Örneklerin yalnızca 2'sinde (kesilmemiş marul) AB MRL değerinin aşıldığı gözlenmiştir. 329 örnekte tespit edilen pestisit kalıntılarının çoğunu fungusitler oluşturmuştur (Santarelli ve ark., 2018).

Ülkemizde yeşil yapraklı sebzelerde pestisit kalıntısı ile ilgili olarak sınırlı sayıda çalışma bulunmaktadır. Bu konuda ülkemizde Hatay ilinde yapılan bir çalışmada, çeşitli marketlerden satın alınan toplam 120 adet yeşil yapraklı sebze örneğinde (maydanoz, marul ve ıspanak) pestisit kalıntısı ve konsantrasyonları QuEChERS ekstraksiyon ve LC-MS/MS yöntemi kullanılarak belirlenmiştir. Analiz edilen maydanoz, marul ve ıspanak örneklerinin tamamında üç veya daha fazla pestisit kalıntısı tespit edilmiştir. Maydanozda carbendazim (%100), diclorvos (%100), pendimethalin (%95) ve fenarimol (%40) en sık rastlanılan kalıntılardır. Marul örneklerinde diclorvos %100 bulunma sıklığı ile ilk sırada yer alan kalıntı olurken, bunu sırasıyla pendimethalin (%92,5), diazinon (%30) ve phenthoate (%12,5) izlemiştir. Ispanak örneklerinde en sık tespit edilen pestisit kalıntıları ise diclorvos (%100), cymoxanil (%85), fenarimol (%85) ve carbendazim (%45)'dir. Araştırmada 38 maydanoz, 20 marul ve 40 ıspanak örneğinde tespit edilen en az bir adet kalıntının TKG tarafından belirlenmiş olan MRL değerlerini aştığı belirlenmiştir. Araştırmada ayrıca, Hatay ilinden alınan maydanoz, marul ve ıspanak örneklerinde Türkiye'de kullanımı yasak olan pestisit kalıntılarının yüksek oranda tespit edildiği de vurgulanmıştır (Estürk ve ark., 2014).

Kastamonu'da gerçekleştirilen bir çalışmada ise, sarımsak, patates, semizotundan oluşan toplam 35 adet sebze örneğinde 23 adet organoklorlu pestisit kalıntı düzeyleri GC-MS yöntemiyle belirlenmiştir. Analiz edilen 6 adet semizotunun 5'inde dieldrin tespit edilmiştir. Sarımsak ve patatesten en sık rastlanan pestisit ise DDT ve metabolitleri olmuştur (Aslan, 2019).

Bu konuda ülkemizde yapılan diğer bir çalışmada ise, çeşitli semt pazarlarından, seralardan, hallerden satın alınan yeşil yapraklı sebzelerde 260 adet pestisit kalıntısının izlemesi QuEChERS-LC-MS/MS yöntemi ile gerçekleştirilmiştir. Örneklerin %57,6'sında pestisit kalıntısı tespit edilmiş olup, 5 örnekte saptanan kalıntı miktarı TKG MRL değerlerinin üzerinde bulunmuştur. Analiz sonuçları kapsamında yapılan risk değerlendirmesine göre, yeşil yapraklı sebzelerin tüketiciler için güvenli olduğu vurgulanmıştır (Balkan ve Yılmaz, 2022).

2. BÖLÜM

MATERYAL VE YÖNTEM

2.1. Materyal

2.1.1. Dereotu, roka ve maydanoz

Araştırmada 80 adet dereotu, 80 adet roka ve 40 adet maydanoz demeti örneği 368 adet pestisit kalıntısı varlığı açısından incelenmiştir. Yeşil yapraklı sebze örnekleri Mayıs–Temmuz 2021 tarihleri arasında Çorum’da faaliyet gösteren farklı market, manav ve semt pazarlarından satın alınmıştır. Birer demet olarak satın alınan yeşil yapraklı sebze örnekleri hızlıca Hitit Üniversitesi Gıda Mühendisliği Bölüm Laboratuvarına getirilip aynı gün içerisinde analize alınmıştır. Yeşil yapraklı sebze örnekleri analize alınmaya kadar buzdolabı koşullarında muhafaza edilmiştir.

Dereotu, roka ve maydanozlara yıkama işlemi uygulanmamıştır. Yeşil yapraklı sebze örnekleri analize alınmadan önce, yenmeyen kısımlarından (saplarından) ayrılmış, yaprakları bıçak yardımıyla ince ince kıyılarak boyutları küçültülmüş ve homojen hale getirilmiştir. Analize alınan dereotu, roka ve maydanoz örnekleri sırasıyla D, R ve M harfleriyle ve analize alınma sırasına göre kodlanmıştır (örneğin D-12, R-5, M-1).

2.1.2. Kullanılan kimyasallar

Araştırmada kullanılan kimyasal maddeler ve çözenler piyasada yer alan çeşitli firmalardan temin edilmiştir. Asetik asit çözeltisi (CH_3COOH , %100 saflıkta), LC-MS saflığında asetonitril ($\text{C}_2\text{H}_3\text{N}$) ve metanol (CH_3OH) Sigma-Aldrich (St. Louis, MO, USA) marka kullanılmıştır. Benzer şekilde, analitik saflıktaki amonyum format ($\geq\%99$ saflıkta) Sigma-Aldrich (St. Louis, MO, USA) firmasından satın alınmıştır. Analitik saflıktaki susuz magnezyum sülfat (MgSO_4), sodyum asetat ($\text{C}_2\text{H}_3\text{NaO}_2$), formik asit (CH_2O_2 , %98-100) ve aktif karbon Merck (Darmstadt, Germany) marka kullanılmıştır. Primary-secondary amine (PSA) silica (52738-U) ise Supelco® (Bellefonte, PA, USA) marka kullanılmıştır. Çalışma kapsamında izlemesi gerçekleştirilen pestisit standartları ise çeşitli firmalardan temin edilmiştir.

2.2. Yöntem

2.2.1. Ekstraksiyon

Dereotu, roka ve maydanoz örneklerinde çoklu pestisit kalıntılarının izlenmesinde Anastassiades ve ark. (2003) tarafından önerilen QuEChERS ekstraksiyon yöntemi kullanılmıştır. Yeşil yapraklı sebzelerin QuEChERS ile ekstraksiyonunda orjinal yönteme göre minör değişiklikler yapılmış olup, işlem aşamaları aşağıda ayrıntılı bir şekilde açıklanmıştır:

- 50 ml'lik kapaklı dibi konik santrifüj tüplerinin içerisine 0,01 g hassasiyete sahip terazide 6 g MgSO₄ ve 1,5 g C₂H₃NaO₂ tartılmıştır.
- Hazırlanan bu santrifüj tüplerinin üzerine küçük parçalar haline getirilmiş dereotu, roka veya maydanoz örneklerinden 7,5 g ilave edilmiştir.
- Son olarak santrifüj tüplerinin içerisine 15 ml asetonitril-asetik asit (99:1, v/v) ekstraksiyon çözeltisi ilave edilmiştir.
- Santrifüj tüpleri ilk olarak elde 2 dk kadar çalkalandıktan sonra döndürerek karıştırma işlemi yapan Multi RS-60 (Biosan Ltd., Riga, Latvia) cihazında (40 rpm) 2 dk süreyle çalkalanmış ve 1 dk süreyle vortekslenmiştir (Heidolph, Germany).
- Solventin tüm numune ile etkileştiğinden emin olduktan sonra santrifüj tüpleri santrifüj cihazında (Sigma 3-30 K, Sigma laborzentrifugen GmbH, Osterode am Harz, Germany) 5000 rpm'de 5 dk santrifüj edilerek fazların birbirinden ayrılması sağlanmıştır.
- Santrifüj edilmiş olan örneklerin üst fazından (süpernatant) otomatik pipet yardımıyla 2 ml alınarak içerisinde 300 mg MgSO₄, 100 mg PSA ve 25 mg aktif karbon bulunan 15 ml'lik dibi konik santrifüj tüplerine aktarılmıştır.
- Bu karışım 2 dk süre ile elle karıştırıldıktan sonra iki taraflı ve vibrasyonla rotasyon gerçekleştiren Multi RS-60 marka çalkalayıcıda 2 dk ve sonra vorteks cihazında 1 dk süreyle vortekslenmiştir.
- 15 ml'lik santrifüj tüpleri 5000 rpm'de 3 dk santrifüj (Nüve NF200, Turkey) edilmiştir. Santrifüj sonunda üst fazdan 500 µl alınarak viallere aktarılmıştır.

2.2.2. Pestisitlerin seçimi

Araştırmada, yeşil yapraklı sebzelerin yetiştirilmesinde kullanımı onaylı veya yasaklı olan LC ile uyumlu 314 adet ve GC ile uyumlu 54 adet olmak üzere toplam 368 adet pestisit kalıntısının izlemesi gerçekleştirilmiştir. İzlemesi yapılan pestisitler ve ölçüm miktarları (LOQ) Tablo 2.1'de verilmiştir.

Tablo 2.1. Dereotu, maydanoz ve rokada izlemesi yapılan pestisitler ve LOQ değerleri

LC-MS/MS ile analiz edilen pestisit kalıntıları		
Sıra no	Etken madde	LOQ (µg kg ⁻¹)
1	2,4-D	8,43
2	Acephate	8,12
3	Acetamiprid	4,54
4	Acibenzolar-s-methyl	7,33

LC-MS/MS ile analiz edilen pestisit kalıntıları		
Sıra no	Etken madde	LOQ ($\mu\text{g kg}^{-1}$)
5	Aldicarb	9,27
6	Aldicarb-sulfone	5,42
7	Aldicarb-sulfoxide	7,13
8	Allidochlor	4,83
9	Aminocarb	6,41
10	Amitraz	5,55
11	Anilofos	4,97
12	Atrazine-desisopropyl	8,67
13	Atrazine-desethyl	3,80
14	Azaconazole	4,83
15	Azamethiphos	6,23
16	Azinphos-ethyl	6,72
17	Azinphos-methyl	7,17
18	Azoxystrobin	3,48
19	Benalaxyl	3,38
20	Benazolin	7,85
21	Bendiocarb	8,21
22	Benodanil	9,45
23	Benomyl	8,22
24	Benoxacor	5,63
25	Bensulfuron-methyl	5,79
26	Bentazone	3,98
27	Bitertanol	7,64
28	Bixafen	10,45
29	Boscalid	9,21
30	Bromacil	6,53
31	Bromoxynil	8,25
32	Bromuconazole	7,06
33	Bupirimate	4,11
34	Buprofezin	4,03
35	Butachlor	3,42
36	Butafenacil	7,87
37	Butamifos	4,96
38	Buturon	4,16
39	Butylate	6,15
40	Cadusafos	4,58
41	Carbaryl	4,15
42	Carbendazim	6,28
43	Carbofuran	5,09
44	Carboxin	3,83
45	Chlorbromuron	7,47
46	Chlorfluazuron	6,23
47	Chloridazon	3,14
48	Chloroxuron	5,44
49	Chlorpyrifos	6,75
50	Chlorsulfuron	3,51
51	Cinosulfuron	4,72
52	Clethodim	3,60
53	Clodinafop-propargyl	5,27
54	Clofentezine	10,13
55	Clomazone	4,33
56	Clopyralid	9,26
57	Clothianidin	9,18
58	Crimidine	4,53
59	Crotoxyphos	5,42
60	Cyanazine	4,99

LC-MS/MS ile analiz edilen pestisit kalıntıları		
Sıra no	Etken madde	LOQ ($\mu\text{g kg}^{-1}$)
61	Cyazofamid	7,65
62	Cycloate	3,37
63	Cyclohexamide	8,60
64	Cycloxydim	4,12
65	Cycluron	4,29
66	Cyflufenamid	3,18
67	Cyhalofop-butyl	6,37
68	Cymoxanil	6,91
69	Cyproconazole	9,58
70	Cyprodinil	3,64
71	Daimuron	4,42
72	Demeton-s (disulfoton oxon)	5,95
73	Demeton-s-methyl-sulfone	8,50
74	Demeton-s-methyl-sulfoxide	8,97
75	Desmedipham	4,05
76	Desmetryn	2,82
77	Diafenthiuron	5,01
78	Diazinon	3,43
79	Diazinon-oxon	3,58
80	Dichlormid	3,65
81	Dichlorprop	5,22
82	Dichlorvos	8,08
83	Diclobutrazol	7,13
84	Dicrotophos	5,78
85	Diethofencarb	5,25
86	Difenoconazole	5,19
87	Difenoxyuron	3,38
88	Diflubenzuron	7,27
89	Dimefuron	3,62
90	Dimethachlor	3,24
91	Dimethenamid	4,19
92	Dimethoate	3,52
93	Dimethomorph	3,47
94	Dimetilan	4,08
95	Dimoxystrobin	5,96
96	Diniconazole	6,78
97	Dinitramine	8,54
98	Dinocap	4,12
99	Dinotefuran	10,59
100	Dioxacarb	4,66
101	Diphenamid	3,21
102	Dipropetryn	3,75
103	Disulfoton sulfone	8,63
104	Disulfoton sulfoxide	9,45
105	Dithianon	7,13
106	Dithiopyr	5,59
107	Diuron	4,27
108	Dodine	3,88
109	Edifenphos	4,03
110	Epoxiconazole	3,85
111	Eprinomectin	9,68
112	Esprocarb	3,09
113	Etaconazol	4,55
114	Ethametsulfuron-methyl	3,22
115	Ethidimuron	4,03
116	Ethiofencarb	4,30

LC-MS/MS ile analiz edilen pestisit kalıntıları		
Sıra no	Etken madde	LOQ ($\mu\text{g kg}^{-1}$)
117	Ethiofencarb sulfone	3,15
118	Ethiofencarb sulfoxide	7,08
119	Ethiolate	4,78
120	Ethion	4,22
121	Ethirimol	3,35
122	Ethofumesate	7,16
123	Ethoprophos	3,23
124	Etofenprox	5,39
125	Etoxazole	3,06
126	Famoxadone	9,77
127	Fenamidone	4,51
128	Fenamiphos	3,69
129	Fenamiphos-sulfone	4,83
130	Fenamiphos-sulfoxide	4,58
131	Fenazaquin	4,61
132	Fenbuconazole	7,79
133	Fenhexamid	9,16
134	Fenobucarb	3,41
135	Fenothiocarb	3,76
136	Fenoxanil	7,17
137	Fenoxaprop-ethyl	4,66
138	Fenoxycarb	3,69
139	Fenpropathrin	10,18
140	Fenpropidin	4,43
141	Fenpropimorph	3,83
142	Fenpyrazamine	5,46
143	Fenpyroximate	7,34
144	Fensulfothion	3,10
145	Fenthion	6,64
146	Fenthion-oxon	3,32
147	Fenthion-oxonsulfone	4,49
148	Fenthion-oxonsulfoxide	3,37
149	Fenthion-sulfone	5,54
150	Fenthion-sulfoxide	4,46
151	Fenuron	2,69
152	Fipronil	5,85
153	Flamprop isopropyl	2,79
154	Flamprop-methyl	3,58
155	Florasulam	9,12
156	Fluazifop	7,14
157	Fluazifop-p-butyl	4,02
158	Fluazinam	4,29
159	Flubendiamide	5,70
160	Fludioxonil	3,83
161	Flufenoxuron	7,59
162	Flumetsulam	3,25
163	Fluometuron	4,11
164	Fluopyram	9,23
165	Fluoxastrobin	4,57
166	Fluridone	4,43
167	Flurochloridone	8,85
168	Flutolanil	4,20
169	Flutriafol	5,59
170	Fluxapyroxad	3,84
171	Fomesafen	7,59
172	Forchlorfenuron	6,98

LC-MS/MS ile analiz edilen pestisit kalıntıları		
Sıra no	Etken madde	LOQ ($\mu\text{g kg}^{-1}$)
173	Formothion	5,27
174	Furalaxyl	4,02
175	Furathiocarb	3,39
176	Haloxypop-etotyl	4,40
177	Haloxypop-methyl	3,86
178	Heptenophos	4,65
179	Hexaconazole	8,47
180	Hexaflumuron	6,09
181	Hexazinone	3,48
182	Hexythiazox	6,25
183	Imazalil	5,59
184	Imazapyr	9,63
185	Imazaquin	4,10
186	Imibenconazole	8,37
187	Imidacloprid	4,17
188	Indanofan	9,38
189	Indoxacarb	7,27
190	Iodosulfuron-methyl sodium	4,54
191	Ioxynil	8,28
192	Ipconazole	4,83
193	Iprobenfos	7,06
194	Isocarbamid	4,28
195	Isoprocarb	5,43
196	Isopropalin	5,51
197	Isopyrazam	3,67
198	Isoxaben	3,29
199	Isoxathion	4,04
200	Kresoxim-methyl	5,19
201	Lactofen	6,93
202	Lenacil	4,19
203	Linuron	5,22
204	Lufenuron	6,80
205	Malaoxon	4,07
206	Malathion	4,61
207	MCPA	7,53
208	Mecarbam	3,32
209	Mefenacet	7,44
210	Mepanipirim	3,29
211	Mepronil	3,86
212	Mesosulfuron-methyl	7,91
213	Metaflumizone	9,13
214	Metalaxyl-M	4,39
215	Metconazole	3,77
216	Methacrifos	6,41
217	Methamidophos	7,25
218	Methidathion	5,18
219	Methiocarb	4,63
220	Methiocarb-sulfone	3,86
221	Methiocarb-sulfoxide	5,19
222	Methomyl	7,26
223	Methoxyfenozide	5,48
224	Metobromuron	5,38
225	Metolachlor	6,47
226	Metosulam	5,30
227	Metoxuron	4,45
228	Metribuzin	9,24

LC-MS/MS ile analiz edilen pestisit kalıntıları		
Sıra no	Etken madde	LOQ ($\mu\text{g kg}^{-1}$)
229	Metsulfuron-methyl	4,58
230	Mevinphos	4,91
231	Molinate	6,27
232	Monocrotophos	9,11
233	Monolinuron	4,78
234	Monuron	3,83
235	Myclobutanil	4,58
236	Neburon	8,04
237	Nicosulfuron	3,62
238	Nitenpyram	8,79
239	Nuarimol	4,12
240	Omethoate	9,79
241	Orto (2) phenil phenol	9,18
242	Oxadixyl	9,85
243	Oxamyl	8,29
244	Penconazole	4,47
245	Pendimethalin	7,00
246	Phenmedipham	4,53
247	Phenthoate	5,08
248	Phosalone	7,62
249	Phosmet	4,82
250	Phosphamidon	3,61
251	Phoxim	4,37
252	Phthalide	9,28
253	Pirimicarb	5,05
254	Pirimiphos-ethyl	4,90
255	Pirimiphos-methyl	5,14
256	Primisulfuron-methyl	8,33
257	Prochloraz	5,71
258	Profenofos	3,58
259	Profoxydim	4,32
260	Prometryn	4,80
261	Propachlor	3,17
262	Propanil	9,15
263	Propaquizafop	7,38
264	Propargite	4,12
265	Propazine	6,35
266	Propham	9,79
267	Propiconazole	5,73
268	Propoxur	9,09
269	Propyzamide	7,34
270	Pymetrozine	7,67
271	Pyrazophos	6,21
272	Pyridaben	4,89
273	Pyridaphenthion	6,40
274	Pyridate	6,15
275	Pyrifenox	4,38
276	Pyrimethanil	3,65
277	Pyriproxyfen	4,11
278	Quizalofop-p	9,59
279	Rimsulfuron	4,37
280	Sethoxydim	5,38
281	Simetryn	4,18
282	Spinosad A	9,45
283	Spinosad D	4,38
284	Spirodiclofen	9,29

LC-MS/MS ile analiz edilen pestisit kalıntıları		
Sıra no	Etken madde	LOQ ($\mu\text{g kg}^{-1}$)
285	Spiroxamine	3,35
286	Sulfluramid	4,78
287	Sulfosulfuron	5,58
288	Tebuconazole	5,84
289	Tebufenozide	4,36
290	Tebufenpyrad	5,13
291	Teflubenzuron	6,20
292	Terbutryn	4,18
293	Tetrachlorvinphos	9,89
294	Tetraconazole	6,08
295	Thiabendazole	5,32
296	Thiacloprid	4,73
297	Thiamethoxam	9,10
298	Thiobencarb	5,00
299	Thiodicarb	7,71
300	Tolyfluanid	6,29
301	Tralkoxydim	6,35
302	Triadimefon	5,27
303	Triadimenol	7,54
304	Triallate	9,12
305	Triasulfuron	7,83
306	Trichlorfon	8,19
307	Trifloxystrobin	4,68
308	Triflumizole	5,95
309	Triflumuron	8,05
310	Triticonazole	5,27
311	Tritosulfuron	8,51
312	Oaxamyl	8,69
313	Vamidotion	7,43
314	Zoaxamide	5,37

GC-MS/MS ile analiz edilen pestisit kalıntıları		
315	Acetochlor	11,28
316	Alachlor	10,69
317	Aldrin	11,47
318	Atrazine	12,06
319	Benfluralin	9,39
320	Bifenazate	9,15
321	Bifenthrin	10,54
322	Biphenyl	9,86
323	Butralin	9,17
324	Captafol	10,05
325	Captan	10,33
326	Carbosulfan	9,19
327	Chlorothalonil	9,75
328	Chlorpropham	10,28
329	Chlorpyrifos-methyl	10,10
330	Cyanophos	8,69
331	Cyhalothrin-gamma	8,45
332	Cyhalothrin-lambda	8,67
333	Cypermethrin	9,29
334	Dazomet	11,53
335	Deltamethrin	12,28
336	Dichlofluanid	9,12
337	Dicofol	8,58

GC-MS/MS ile analiz edilen pestisit kalıntıları		
338	Dieldrin	9,41
339	Dimethipin	9,34
340	Dinobuton	10,65
341	Disulfoton	10,32
342	Endrin	12,58
343	Esfenvalerate	10,70
344	Fenarimol	11,23
345	Fenvalerate	10,88
346	Flumetralin	10,35
347	Flutriafol	9,56
348	Folpet	8,72
349	Fonofos	10,31
350	Heptachlor	9,43
351	Iprodione	11,05
352	Metamitron	12,23
353	Nitrapyrin	10,39
354	Oxyfluorfen	8,26
355	Parathion-ethyl	9,84
356	Parathion-methyl	10,78
357	Permethrin, cis-	10,37
358	Permethrin, trans-	10,21
359	Phorate	9,28
360	Propamocarb	10,56
361	Prothiofos	9,69
362	Pyrimidifen	11,09
363	Simazine	11,35
364	Tau-fluvalinate	10,48
365	Terbufos	8,27
366	Tetramethrin	9,65
367	Trifluralin	10,40
368	Vinclozolin	9,89

2.2.3. LC-MS/MS analizi

Dereotu, maydanoz ve rokada izlemesi yapılan toplam 368 pestisit kalıntısından 314'ünün tespitinde LC-MS/MS cihazı (Thermo Fisher Scientific, Bremen, Germany) kullanılmıştır. LC çalışma koşulları Tablo 2.2'de verilmiştir.

Tablo 2.2. LC çalışma koşulları

Parametre	Kromatografik koşullar
LC sistem	Ultimate 3000 (Thermo Fisher Scientific Bremen, Germany)
Kolon	Accucore Vanquish C-18 (2,1x100 mm; 1,5 µm, Thermo Scientific)
Kolon sıcaklığı	35°C
Enjeksiyon miktarı	10 µl
Akış hızı	0,6 ml dk ⁻¹
Hareketli faz A	%0,1 formik asit, 5 mM amonyum format, su-metanol (98:2, v/v)
Hareketli faz B	Methanol

Likit kromatografisinde uygulanan gradient koşullar Tablo 2.3'te sunulmuştur.

Tablo 2.3. LC gradient programı

Zaman (min)	Hareketli faz		Akış hızı (ml dk ⁻¹)
	%A	%B	
0,0	80	20	0,6
0,2	80	20	0,6
1,5	30	70	0,6
6,0	5	95	0,6
7,5	5	95	0,6
7,6	80	20	0,6
10,0	80	20	0,6

Pestisit analizinde uygulanan MS koşulları ise Tablo 2.4'te sunulmuştur.

Tablo 2.4. MS çalışma koşulları

Parametre	Kromatografik koşullar
MS sistemi	Thermo Scientific Q-Exactive Focus Orbitrap MS (Thermo Fisher Scientific, Bremen, Germany)
Ionizasyon modu	ESI+/ESI-
Resolution	70,00
Scan range	75-1100 m/z
Sheath gas pressure	32 psi
Auxiliary gas akış hızı	7 l dk ⁻¹
Spray voltage	+2800 V/-2500 V
Capillary temp.	320°C
Vaporizer temp.	295°C

2.2.4. GS-MS/MS analizi

Yeşil yapraklı sebzelerde GC ile uyumlu 54 adet pestisit kalıntısının izlenmesinde GC-MS/MS (Shimadzu, Tokyo, Japan) cihazı kullanılmıştır. Araştırmada kullanılan GC koşulları Tablo 2.5'te verilmiştir.

Tablo 2.5. GC çalışma koşulları

Parametre	Kromatografik koşullar
GC sistemi	GC-MS TQ8050 NX (Shimadzu, Tokyo, Japan)
Kolon	HP-5MS (30 m X 0,25 mm X 0,25 µm)
Kolon sıcaklığı	40°C
Inlet mode	Pulsed splitless
Taşıyıcı gaz	Helyum, 2,4 ml dk ⁻¹
Enjeksiyon miktarı	2 µl

GC'de uygulanan inlet sıcaklık koşulları Tablo 2.6'da sunulmuştur.

Tablo 2.6. Inlet sıcaklık programı

Başlangıç	Artış oranı (°C/dk)	Sıcaklık (°C)	Tutulma süresi (dk)
1	0	55	0,21
2	600	325	18,5

GC'de uygulanan fırın sıcaklık koşulları Tablo 2.7'de sunulmuştur.

Tablo 2.7. Fırın sıcaklık koşulları

Rate (°C dk ⁻¹)	Sıcaklık (°C)	Bekleme (dk)
-	50	0
50	150	0
20	230	1
8	290	3
0	290	18,5

Pestisit analizinde uygulanan MS koşulları ise Tablo 2.8'de sunulmuştur.

Tablo 2.8. MS çalışma koşulları

Parametre	Kromatografik koşullar
MS sistemi	Shimadzu TQ8050 NX Mass Spectrometer (Shimadzu, Tokyo, Japan)
Ionizasyon modu	EI
MS transfer line sıcaklığı (°C)	280
Ion kaynağı sıcaklığı(°C)	200

3. BÖLÜM

ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

3.1. Dereotunda Pestisit Kalıntısı

Yeşil yapraklı sebzelerde çoklu pestisit kalıntılarının izlenmesi amacıyla yürütülen bu çalışmada, Çorum ilinde Mayıs-Temmuz 2021 tarihleri arasında çeşitli market, manav ve semt pazarlarından satın alınan 80 dereotu örneğinde 368 adet pestisit kalıntı miktarı LC-MS/MS ve GC-MS/MS yöntemleriyle belirlenmiştir. Dereotu örneklerinde tespit edilen pestisitler ve kalıntı miktarları Tablo 3.1’de verilmiştir.

Tablo 3.1. Dereotu örneklerinde tespit edilen pestisitler ve miktarları

Pestisit	Pestisit tipi	EU MRL (mg kg ⁻¹)	<LOQ örnek (%)	LOQ - MRL örnek (%)	>MRL örnek (%)	Miktar (mg kg ⁻¹)	
						Min.-Maks.	Ortalama
Acetamiprid	IN ^a	0,05	77(96,3)	1(1,2)	2(2,5)	0,021-1,179	0,430
Azoxystrobin	FU ^b	0,3	74(92,5)	2(2,5)	4(5)	0,013-2,744	1,092
Chlorpyrifos*	IN	0,01	76(95,0)	-	4(5)	0,010-0,023	0,014
Chlorpyrifos-methyl*	IN/AC ^c	0,01	79(98,8)	-	1(1,2)	0,867	0,867
Cyflufenamid	FU	0,05	77(96,3)	2(2,5)	1(1,2)	0,018-0,569	0,204
Deltamethrin	IN	0,1	78(97,5)	1(1,2)	1(1,3)	0,044-0,305	0,175
Difenoconazole	FU	0,3	74(92,5)	5(6,2)	1(1,3)	0,015-0,525	0,188
Dimethomorph	FU	30	79(98,8)	1(1,2)	-	0,017	0,017
Diuron	HB ^d	0,05	77(96,3)	3(3,7)	-	0,010-0,020	0,014
Ethofumesate	HB	0,06	79(98,8)	1(1,2)	-	0,010	0,010
Fipronil*	IN	0,005	79(98,8)	1(1,2)	-	0,013	0,013
Fludioxonil	FU	0,05	79(98,8)	1(1,2)	-	0,018	0,018
Fluopyram	FU	6	71(88,8)	9(11,2)	-	0,016-3,915	0,780
Hexaconazole*	FU	0,05	79(98,8)	1(1,2)	-	0,012	0,012
Indoxacarb*	IN	0,05	77(96,3)	2(2,5)	1(1,2)	0,023-0,068	0,039
Lambda cyhalothrin	IN	0,3	79(98,8)	1(1,2)	-	0,042	0,042
Malathion	FU	0,02	77(96,3)	-	3(3,7)	0,030-0,374	0,170
Metaxyl-M	FU	0,05	75(93,8)	4(5)	1(1,2)	0,015-0,195	0,060
Methiocarb*	IN	0,01	79(98,8)	-	1(1,2)	0,155	0,155
Methoxyfenozide	IN	0,05	79(98,8)	-	1(1,2)	0,057	0,057
Metribuzin	HB	0,01	78(97,5)	-	2(2,5)	0,026-0,030	0,028
Metolachlor*	HB	0,05	79(98,8)	1(1,2)	-	0,015	0,015
Penconazole	FU	0,05	76(95,0)	1(1,25)	3(3,75)	0,030-0,590	0,188
Pendimethalin	HB	0,05	62(77,5)	14(17,5)	4(5)	0,016-0,077	0,037
Pirimicarb	IN	5	78(97,5)	2(2,5)	-	0,011-0,615	0,313
Pyrimethanil	FU	0,05	79(98,8)	1(1,2)	-	0,033	0,033
Tebuconazole	FU	1,5	69(86,3)	10(12,5)	1(1,2)	0,010-2,077	0,523
Thiacloprid*	IN	0,08	77(96,3)	3(3,7)	-	0,018-0,063	0,034
Thiamethoxam*	IN	0,05	78(97,5)	2(2,5)	-	0,012-0,017	0,015
Triadimenol*	FU	0,05	77(96,3)	1(1,2)	2(2,5)	0,023-0,156	0,086
Tri-allate	HB	0,1	75(93,8)	5(6,2)	-	0,010-0,022	0,014
Triflumizole*	FU	0,1	77(96,3)	-	3(3,7)	0,017-0,583	0,207

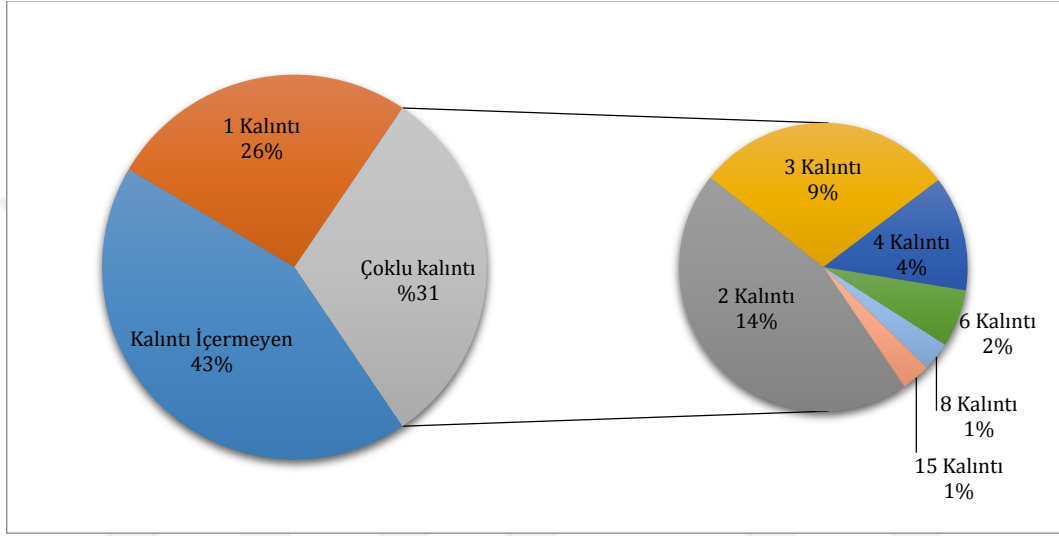
^aIN: insektisit, ^bFU: fungusit, ^cAC: akarisit, ^dHB: herbisit

*AB'ye göre yasal olmayan aktif madde

Analiz edilen 80 adet dereotu örneğinin 34'ünde (%42,5) ölçülebilir miktarda herhangi bir pestisit kalıntısı bulunmazken, 16 örnekte (%20) en az bir adet ölçülebilir miktarda pestisit kalıntısı yasal değerlere uygun olarak bulunmuştur. 30 dereotu örneğinde (%37,5) ise tespit

edilen pestisit kalıntı miktarı ilgili kalıntı için AB tarafından belirlenmiş olan MRL değerlerinin üzerinde bulunmuştur.

Analiz edilen dereotu örneklerinin 21'inde yalnızca bir adet pestisit kalıntısı tespit edilirken, 25 dereotu örneğinde birden fazla pestisit kalıntısı bulunmuştur (Şekil 3.1). Birden fazla kalıntı içeren dereotu örneklerinin 11'inde 2 adet, 7'sinde 3 adet, 3'ünde 4 adet, 2'sinde 6 adet, birinde 8 adet ve birinde 15 adet pestisit kalıntısı saptanmıştır.



Şekil 3.1. Dereotunda tespit edilen pestisit kalıntısı verileri

Dereotu örneklerinde ölçülebilir miktarlarda 32 farklı pestisit kalıntısı tespit edilmiştir. Bu pestisitlerin 20'si AB tarafından yeşil yapraklı sebzeler için onaylı pestisit iken, 12'si yasaklı durumdadır. Dereotu örneklerinde tespit edilen pestisitlerin 14'ü fungusit, 12'si insektisit, 6'sı ise herbisit niteliği taşımaktadır.

Analiz edilen 80 adet dereotu örneğinde, %22,5 bulunma sıklığı ile en sık rastlanılan pestisit pendimethalin herbisiti olmuştur. Pendimethalin 18 dereotu örneğinde 0,016 ile 0,077 mg kg⁻¹ değerleri arasında (ortalama 0,037 mg kg⁻¹) tespit edilmiştir. Pendimethalin TGK ve AB'ye göre kullanımı onaylanmış bir pestisittir. Dereotu örneklerinin dördünde tespit edilen pendimethalin miktarı TGK MRL (0,05 mg kg⁻¹) değerinin üzerinde bulunmuştur.

Pendimethalin, meyve ve sebzeler, tahıllar, bakliyatlar, yağlı tohumlar, kök bitkileri ve süs bitkilerinin yetiştirilmesinde sorun yaratan geniş yapraklı yabancı otları kontrol altına almak için kullanılan seçici bir herbisittir. Pendimethalinin, oral, dermal ve solunum yoluyla alındığında düşük akut toksisite gözlendiği, cilt hassasiyeti için ise orta derecede bir risk oluşturduğu bildirilmiştir. Pendimethalinin hedef organları test edilen tüm türlerde karaciğer ve tiroid olarak bulunmuştur. Pendimethalin için "Kabul Edilebilir Günlük Alım" (ADI) değeri

0,125 mg kg⁻¹ vücut ağırlığı (v.a.) gün⁻¹ “Akut Referans Doz” (ARfD) değeri ise 0,3 mg kg⁻¹ v.a. olarak belirlenmiştir (EFSA, 2016b).

Dereotu örneklerinde %13,7 oranla ikinci en sık rastlanılan pestisit ise tebuconazole fungusiti olmuştur. Tebuconazole 11 adet dereotu örneğinde 0,011 ile 2,077 mg kg⁻¹ arasında (ortalama 0,523 mg kg⁻¹) değişen miktarlarda tespit edilmiştir. Tebuconazole TGK ve AB’ye göre onaylı bir pestisit olup, dereotunda TGK MRL ve AB MRL değerleri sırasıyla 2 ve 1,5 mg kg⁻¹ olarak belirlenmiştir. Tebuconazole saptanan 11 adet dereotu örneğinin yalnızca birinde tespit edilen miktar (2,077 mg kg⁻¹) hem TGK hem de AB MRL değerlerinin üzerinde bulunmuştur.

Tahıl (buğday, arpa, yulaf, çavdar), üzüm (şarap ve sofralık) ve diğer tarımsal ürünlerde küf zararlılarına karşı kullanılan tebuconazole, aynı zamanda yağlı tohum kolzasında bitki büyüme düzenleyicisi olarak kullanılmaktadır. Tebuconazole’nin, oral yolla orta derecede akut tosisiteye yol açtığı, dermal ve solunum yoluyla ise düşük toksik etkiye neden olduğu bildirilmiştir. Göz ve cilde karşı tahriş edici etkisi belirlenmemiştir. Avrupa Gıda Güvenliği Otoritesi (EFSA), tebuconazole kalıntısına uzun süre maruz kalındığında tüketici sağlığı için risk oluşturma olasılığının düşük olduğunu bildirmiştir. Tebuconazole’nin ADI değeri 0,03 mg kg⁻¹ v.a. gün⁻¹ ve ARfD değeri 0,03 mg kg⁻¹ v.a. olarak belirlenmiştir (EFSA, 2014b).

Dereotu örneklerinde üçüncü sırada en sık tespit edilen pestisit kalıntısı ise flopyram fungusitidir. Fluopyram dereotu örneklerinin 9’unda (%11,5) 0,016 ile 3,915 mg kg⁻¹ arasında değişen miktarlarda (ortalama 0,78 mg kg⁻¹) tespit edilmiştir. Örneklerde tespit edilen fluopyram miktarı TGK ve AB tarafından dereotu için belirlenmiş olan 6 mg kg⁻¹ MRL değerinin altında bulunmuştur.

Flopyram bitkilerde mantar ilacı olarak kullanılmaktadır. Oral, dermal ve solunum yoluyla alındığında herhangi bir akut tosisite göstermediği, cilt ve gözü tahriş edici özelliğinin bulunmadığı bildirilmektedir. Fluopyram’ın genotoksik ve nörotoksik potansiyelinin bulunmadığı ve sağlık açısından düşük risk teşkil ettiği bildirilmiştir. Fluopyram için belirlenmiş olan ADI değeri 0,012 mg kg⁻¹ v.a. gün⁻¹, ARfD değeri ise 0,5 mg kg⁻¹ v.a’dır (EFSA, 2013).

Azoxystrobin ve difenoconazole fungusitleri dereotu örneklerinin %7,5’inde tespit edilmiştir. Her iki pestisit de 6 adet dereotu örneğinde bulunmuş olup, örneklerde saptanan azoxystrobin ve difenoconazole miktarları sırasıyla 0,013–2,744 mg kg⁻¹ (ortalama 1,092 mg kg⁻¹) ve 0,015–0,525 mg kg⁻¹ (ortalama 0,188 mg kg⁻¹) arasında değişiklik göstermiştir. Dereotu örneklerinin 4’ünde saptanan azoxystrobin miktarı ilgili TGK ve AB MRL değerinin (0,3 mg kg⁻¹) üzerinde bulunmuştur. Diğer yandan, yalnızca bir adet dereotu örneğinde tespit edilen difenoconazole miktarı ilgili TGK ve AB MRL değerinin (0,3 mg kg⁻¹) üzerindedir.

Azoxystrobin brokoli, karnabahar, Brüksel lahanası, lahana, arpa ve buğday gibi tahıllar başta olmak üzere pek çok tarımsal ürüne uygulanan onaylı, yaygın bir fungusittir. Oral veya deri yoluyla maruz kalındığında düşük derecede toksisite gözlenirken, solunum yoluyla maruz

kalındığında toksik etki görülmektedir. Hedef organı karaciğer ve safra kanalı olup, deney hayvanlarında gözlenen en önemli etki vücut ağırlığı artışında azalmadır. Sıçanlarda yapılan çalışmalarda azoxystrobinin genotoksisiteye neden olmadığı belirlenmiştir. Diğer yandan, tavşan ve sıçanlarda doğurganlık ve üreme performansında azalmaya neden olduğu bildirilmektedir. ADI değeri $0,02 \text{ mg kg}^{-1} \text{ v.a. gün}^{-1}$ olan azoxystrobin için ARfD değeri belirlenmemiştir (EFSA, 2010).

Dereotu örneklerinin %7,5'inde saptanan diğer onaylı bir kalıntı olan difenoconazole, meyve, sebze, tahıl ve diğer tarımsal ürün gruplarına uygulanan geniş spektrumlu bir fungusittir. Hedef organı karaciğer olan difenoconazole'nin oral maruziyet sonrası vücut dokularında birikme potansiyelinin zayıf olduğu ve deri ve solunum yoluyla maruziyette akut toksik etkinin gözlenmediği bildirilmiştir. Diğer yandan, yutulması halinde zararlı olarak nitelendirilmiştir. Difenoconazolenin ciltte ve gözde tahrişe neden olmadığı belirtilirken, deney havanlarında (köpek ve tavuklarda) yapılan bir çalışmada yüksek doza maruz bırakılan hayvanlarda katarakt oluşumunun gözlendiği vurgulanmıştır. Difenoconazole'nin nörotoksik, genotoksik ve karsinojenik etkisinin bulunmadığı belirtilmektedir. ADI değeri $0,01 \text{ mg kg}^{-1} \text{ v.a. gün}^{-1}$ olan difenoconazole için ARfD değeri $0,16 \text{ mg kg}^{-1} \text{ v.a.}$ olarak belirlenmiştir. (EFSA, 2011).

Dereotu örneklerinde metalaxy-M ve tri-allate pestisitlerine %6,25'er bulunma sıklığında rastlanılmıştır. Dere otu örneklerinde saptanan metalaxyl-M (n=5)'in en düşük miktarı $0,015 \text{ mg kg}^{-1}$, en yüksek miktarı $0,195 \text{ mg kg}^{-1}$ iken, pozitif örneklerin ortalaması $0,06 \text{ mg kg}^{-1}$ olarak bulunmuştur. Dereotu örneklerinin dördünde saptanan metalaxyl-M miktarı TGK ve AB MRL değerlerinin ($0,05 \text{ mg kg}^{-1}$) altında iken, bir örnekte ($0,195 \text{ mg kg}^{-1}$) yasal limitin üzerinde bulunmuştur. Benzer şekilde, 5 dereotu örneğinde saptanan tri-allate (n=5) miktarı $0,010\text{--}0,022 \text{ mg kg}^{-1}$ (ortalama $0,014 \text{ mg kg}^{-1}$) arasında değişiklik göstermiştir. Örneklerin hiçbirinde saptanan tri-allate miktarı TGK ve AB tarafından ilgili ürün için belirlenmiş olan MRL ($0,1 \text{ mg kg}^{-1}$) değerinden yüksek bulunmamıştır.

Metalaxyl-M, marul, ıspanak gibi yeşil yapraklı sebzeler, domates, üzüm gibi meyve-sebzeler ve ayçiçek tohumu başta olmak üzere çeşitli tarımsal ürünlere sprey şeklinde uygulanan bir fungusittir. Oral maruziyet sonrası neredeyse tamamının emildiği, geniş çapta dağılım göstererek tamamen metabolize olduğu ve idrar yoluyla hızlı bir şekilde vücuttan atıldığı belirtilmektedir. Deri veya solunum yoluyla maruz kalındığında düşük veya orta derecede akut toksisite göstermektedir. Ciltte tahrişe neden olmazken, gözlerde tahrişe neden olduğuna dair raporlar bulunmaktadır. Nörotoksik, genotoksik ve karsinojenik potansiyeli bulunmayan metalaxyl-M'in, doğurganlık ve üreme potansiyeli üzerine de olumsuz herhangi bir etkisine rastlanılmamıştır. Metalaxyl-M'in ADI değeri $0,08 \text{ mg kg}^{-1} \text{ v.a. gün}^{-1}$, ARfD değeri ise $0,5 \text{ mg kg}^{-1} \text{ v.a.}$ olarak belirlenmiştir (EFSA, 2015a).

Dereotu örneklerinde metalaxy-M ile aynı sıklıkta (%6,25) saptanan diğer bir kalıntı olan tri-allate tahıl ve bakliyat ürünleri başta olmak üzere çeşitli bitkisel ürünlerde yabancı ot gelişimini engellemek amacıyla uygulanan bir herbisittir. *In vivo* koşullarda yapılan kısa süreli

toksosite çalışmalarında düşük akut toksisite gösterdiği kaydedilmiştir. ADI değeri 0,025 mg kg⁻¹ v.a. gün⁻¹ olarak belirlenen tri-allate kalıntısının ARfD değeri 0,6 mg kg⁻¹ v.a.'dır (EFSA, 2020a).

Dereotu örneklerinde tespit edilen diğer pestisit kalıntıları arasında chlorpyrifos ve penconazole yer almaktadır. Hem chlorpyrifos hem de penconazole kalıntıları dörder adet dereotu örneğinde bulunmuştur. Dereotu örneklerinde tespit edilen chlorpyrifos ve penconazole kalıntı miktarları sırasıyla 0,010–0,023 mg kg⁻¹ (ortalama 0,014 mg kg⁻¹) ve 0,030–0,590 mg kg⁻¹ (ortalama 0,188 mg kg⁻¹) arasında değişiklik göstermiştir. Penconazole tespit edilen 4 örneğin 3'ünde saptanan miktar dereotu için belirlenmiş olan MRL değerinin (0,05 mg kg⁻¹) üzerinde bulunurken, chlorpyrifos miktarı tespit edilen 4 örnekte de ilgili MRL değerinin (0,01 mg kg⁻¹) üzerinde bulunmuştur.

Araştırmada 3'er dereotu örneğinde ise acetamiprid (0,021–1,179 mg kg⁻¹, ortalama 0,43 mg kg⁻¹), cyflufenamid (0,018–0,569 mg kg⁻¹, ortalama 0,204 mg kg⁻¹), diuron (0,010–0,020 mg kg⁻¹, ortalama 0,014 mg kg⁻¹), indoxacarb (0,023–0,068 mg kg⁻¹, ortalama 0,039 mg kg⁻¹), malathion (0,030–0,374 mg kg⁻¹, ortalama 0,17 mg kg⁻¹), thiacloprid (0,018–0,063 mg kg⁻¹, ortalama 0,034 mg kg⁻¹), triadimenol (0,023 – 0,156 mg kg⁻¹, ortalama 0,086 mg kg⁻¹) ve triflumizole (0,017–0,583 mg kg⁻¹, ortalama 0,207 mg kg⁻¹) tespit edilmiştir.

Deltamethrin, metribuzin, pirimicarb ve thiamethoxam kalıntıları ikişer dereotu örneğinde saptanmıştır. Örneklerde saptanan deltamethrin miktarları 0,044 ve 0,305 mg kg⁻¹, metribuzin miktarları 0,026 ve 0,03 mg kg⁻¹, pirimicarb miktarları 0,011 ve 0,615 mg kg⁻¹ ve thiamethoxam miktarları 0,012 ve 0,017 mg kg⁻¹'dir.

Araştırmada ayrıca, yalnızca birer dereotu örneğinde chlorpyrifos-methyl (0,867 mg kg⁻¹), dimethomorph (0,017 mg kg⁻¹), ethofumesate (0,010 mg kg⁻¹), fipronil (0,013 mg kg⁻¹), fludioxonil (0,018 mg kg⁻¹), hexaconazole (0,012 mg kg⁻¹), lambda-cyhalothrin (0,042 mg kg⁻¹), methiocarb (0,155 mg kg⁻¹), methoxyfenozide (0,057 mg kg⁻¹), metolachlor (0,015 mg kg⁻¹) ve pyrimethanil (0,033 mg kg⁻¹) kalıntıları tespit edilmiştir.

3.2. Rokada Pestisit Kalıntısı

Roka örneklerinde (n= 80) LC-MS/MS ve GC-MS/MS yöntemleri kullanılarak 368 pestisit kalıntısının izlemesi gerçekleştirilmiş olup, örneklerde tespit edilen pestisitler ve kalıntı miktarları Tablo 3.2'de verilmiştir.

Tablo 3.2. Roka örneklerinde tespit edilen pestisitler ve miktarları

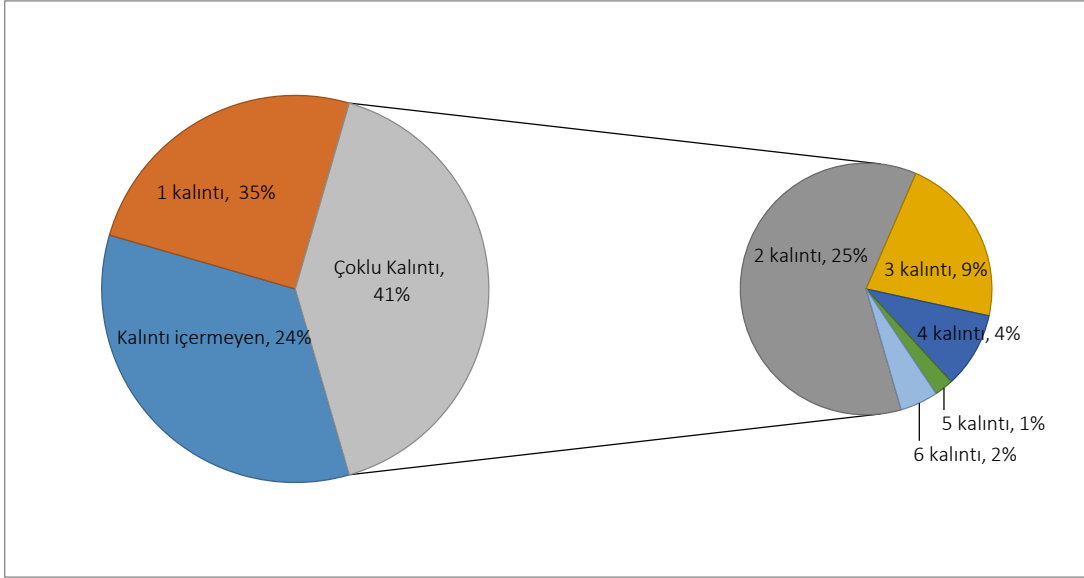
Pestisit	Pestisit tipi	EU MRL (mg kg ⁻¹)	<LOQ örnek (%)	LOQ -MRL örnek (%)	>MRL örnek (%)	Miktar (mg kg ⁻¹)	
						Min.-Maks.	Ortalama
Acetamiprid	IN ^a	3	56(70)	24(30)	-	0,010-0,471	0,180
Azoxystrobin	FU ^b	15	75(93,7)	5(6,3)	-	0,011-0,021	0,016
Bifenthrin*	IN	0,01	78(97,5)	-	2(2,5)	0,012-0,013	0,013
Clothianidin*	IN	0,01	78(97,5)	-	2(2,5)	0,032-0,033	0,032
Cypermethrin	IN	2	75(93,7)	5(6,3)	-	0,028-0,921	0,313
Deltamethrin	IN	2	72(90)	8(10)	-	0,005-0,07	0,028
Dimethomorph	FU	10	79(98,7)	1(1,3)	-	0,089	0,089
Dinocap*	FU	0,02	76(95)	-	4(5)	0,032-0,058	0,041
Diuron*	HB ^c	0,01	49(61,3)	-	31(38,7)	0,010-0,042	0,036
Fluopyram	FU	20	77(96,3)	3(3,7)	-	0,015-0,022	0,018
Hexythiazox	AC ^d	0,01	79(98,7)	-	1(1,3)	0,018	0,018
Imidacloprid*	IN	0,01	79(98,7)	-	1(1,3)	0,058	0,058
Indoxacarb*	IN	2	77(96,3)	2(2,4)	1(1,3)	0,728-2,615	1,615
Lambda cyhalothrin	IN	0,7	75(93,7)	5(6,3)	-	0,014-0,029	0,020
Metalaxyl-M	FU	3	74(92,5)	6(7,5)	-	0,017-0,297	0,081
Penconazole	FU	0,01	79(98,7)	-	1(1,3)	0,013	0,013
Pirimicarb	IN	15	79(98,7)	1(1,3)	-	0,51	0,51
Pyridaben	AC	0,01	77(96,3)	-	3(3,7)	0,013-0,681	0,236
Tebuconazole	FU	0,5	79(98,7)	1(1,3)	-	0,028	0,028
Thiamethoxam*	IN	0,01	73(91,3)	-	7(8,7)	0,019-0,614	0,202
Triadimenol*	FU	0,01	79(98,7)	-	1(1,3)	0,061	0,061
Trifloxystrobin	FU	15	79(98,7)	1(1,3)	-	0,012	0,012
Oxamyl	N ^e	0,01	79(98,7)	-	1(1,3)	0,04	0,04

^aIN: insektisit, ^bFU: fungusit, ^cHB: herbisit, ^dAC: akarisit, ^eN: nematisit

*AB'ye göre yasal olmayan aktif madde

Analiz edilen 80 adet roka örneğinin 19'unda ölçülebilir herhangi bir pestisit kalıntısı saptanmazken, 20 örnekte en az bir tane ölçülebilir pestisit kalıntısı yasal değerlere uygun olarak bulunmuştur. Bununla birlikte, 41 roka örneğinde tespit edilen pestisit kalıntı miktarı AB MRL değerlerinin üzerinde bulunmuştur.

Roka örneklerinin 28'inde (%35) yalnızca 1 adet kalıntıya rastlanırken, 33 dereotu örneğinde (%41,25) birden fazla pestisit kalıntısı tespit edilmiştir (Şekil 3.2). Çoklu kalıntı içeren roka örneklerinin 20'sinde 2 adet, 7'sinde 3 adet, 3'ünde 4 adet, 2'sinde 6 adet ve birinde 5 adet pestisit kalıntısı bulunmuştur. Roka örneklerinde toplamda 23 farklı pestisit kalıntısı tespit edilmiş olup, bu kalıntıların 12'si insektisit (bunlardan pyridaben akarisit ve oxamyl nematisit özellik de göstermektedir), 9'u fungusit, biri herbisit ve biri akarisitir. Roka örneklerinde tespit edilen 23 kalıntının 15'i AB tarafından onaylı pestisit iken, 8'inin kullanım onayı bulunmamaktadır.



Şekil 3.2. Rokada tespit edilen pestisit kalıntısı verileri

Roka örneklerinde, diuron %38,7 oranla en sık saptanan kalıntıdır. Diuron, 31 roka örneğinde 0,011–0,0412 mg kg⁻¹ (ortalama 0,036 mg kg⁻¹) arasında değişen miktarlarda tespit edilmiştir. Diuron pestisitinin AB’de Ekim 2020 tarihinden itibaren kullanım onayı bulunmamaktadır. Diuron saptanan tüm roka örneklerinde (n=31) tespit edilen miktar TGK MRL (0,01 mg kg⁻¹)değerinin üzerinde bulunmuştur.

Diuronun düşük ve orta derecede akut oral toksisiteye sahip olduğu belirtilmektedir. Dermal (LD₅₀>5.000 mg kg⁻¹ v.a.) ve solunum (LD₅₀>7.1 mg L⁻¹) yoluyla maruziyette düşük akut toksisite göstermektedir. Yapılan çalışmalar sonucunda deri ve gözler için tahriş edici bir özelliği bulunmadığı belirlenmiştir. Kısa süreli tekrarlanan diuron maruziyeti sonrası birincil toksikolojik etkinin kan sistemindeki değişikliğe, hemolitik anemiye neden olduğu belirtilmektedir. Diuronun genotoksik ve nörotoksik aktivite göstermediği belirlenmiştir. Diurona uzun süreli maruziyet sonucunda gözlenen toksikolojik etkiler kan ve ürotelyal sistemdeki değişikliklerdir. ADI değeri 0,07 mg kg⁻¹ v.a. gün⁻¹ olarak belirlenen diuron kalıntısının ARfD değeri 0,016 mg kg⁻¹ v.a.’dır (EFSA, 2005).

Roka örneklerinde %30 oranla ikinci en sık bulunan pestisit ise acetamiprid insektisittir. Analiz edilen 80 roka örneğinin 24’ünde 0,010–0,471 mg kg⁻¹ (ortalama 0,180 mg kg⁻¹) arasında değişen miktarlarda acetamiprid tespit edilmiştir. Acetamiprid, AB ve ülkemizde kullanılması onaylı bir pestisit olup, MRL değeri 3 mg kg⁻¹ olarak belirlenmiştir. Tüm roka örneklerinde saptanan acetamiprid miktarı ilgili MRL değerinin altındadır.

Yapılan toksikokinetik çalışmalarda acetamipridin oral yolla maruziyet sonrası hızlı bir şekilde emildiği, idrar yoluyla atılmadığı ve en çok tiroid, karaciğer ve böbreklerde biriktiği tespit edilmiştir. Kısa süreli çalışmalarda hedef organın karaciğer olduğu görülmüştür. Uzun süreli

çalışmalar sıçanlar ve fareler üzerinde gerçekleştirilmiş olup, dişilerde vücut ağırlığında azalmaya, erkeklerde ise karaciğerde histopatolojik değişikliklere bağlı olarak NOAEL değeri günde 7,1 mg kg⁻¹ v.a. olarak belirlenmiştir. Acetamipridin ADI değeri 0,025 mg kg⁻¹ v.a. gün⁻¹ ve ARfD değeri 0,025 mg kg⁻¹ v.a. olarak belirlenmiştir.

Roka örneklerinde üçüncü en sık rastlanılan pestisit ise %10 oranla deltamethrin olmuştur. Deltamethrin 8 roka örneğinde 0,005–0,07 mg kg⁻¹ (ortalama 0,028 mg kg⁻¹) arasında değişen miktarlarda saptanmıştır. AB ve ülkemizde kullanım onayı bulunan deltamethrin, roka örneklerinde ilgili MRL değerinin (2,0 mg kg⁻¹) altında bulunmuştur.

Deltamethrin, zeytin, sert çekirdekli meyveler, sert kabuklu meyveler, çilek vb. meyve, çeşitli sebzeler, çiçekler, süs bitkileri gibi pek çok zirai üründe böcek öldürücü olarak kullanılmaktadır. Deltamethrin, oral (LD₅₀ 87 mg kg⁻¹ v.a.) ve dermal (LD₅₀ >2000 mg kg⁻¹ v.a.) maruziyette düşük akut toksisite göstermektedir. Genotoksik ve karsinojenik potansiyeli bulunmayan deltamethrin özellikle sinir sistemini hedef almaktadır. Deltamethrin kalıntısının ADI değeri 0,01 mg kg⁻¹ v.a. gün⁻¹ ve ARfD değeri 0,01 mg kg⁻¹ v.a. olarak belirlenmiştir (EC, 2002).

Thiamethoxam %8,75 oranla rokada dördüncü en sık rastlanılan kalıntıdır. Roka örneklerinin 7'sinde 0,019–0,614 mg kg⁻¹ arasında değişen miktarlarda (ortalama 0,202 mg kg⁻¹) thiamethoxam tespit edilmiştir. AB'de kullanım ruhsatı bulunmayan thiamethoxam kalıntısının MRL değeri 0,01 mg kg⁻¹ olup, roka örneklerinde tespit edilen miktarlar ilgili MRL değerinin üzerinde bulunmuştur.

Metalaxyl-M kalıntısı 6 adet roka örneğinde (%7,5) 0,017–0,297 mg kg⁻¹ arasında değişen miktarlarda (ortalama 0,081 mg kg⁻¹) tespit edilmiş olup, bu miktarlar TGK ve AB'nin belirlediği MRL değerini (3,0 mg kg⁻¹) aşmamaktadır.

Roka örneklerinin %6,25'inde (n= 5) azoxystrobin, cypermethrin ve lambda-cyhalothrin kalıntıları tespit edilmiştir. Roka örneklerinde saptanan azoxystrobin, cypermethrin ve lambda-cyhalothrin miktarları sırasıyla 0,01–0,021 mg kg⁻¹, 0,276–0,921 mg kg⁻¹ ve 0,014–0,029 mg kg⁻¹ arasında değişiklik göstermiştir. Her üç pestisit için de roka örneklerinde saptanan miktarlar ilgili MRL değerlerinin altında bulunmuştur.

Analiz edilen roka örneklerinin 4'ünde (%5) 0,032–0,058 mg kg⁻¹ arasında değişen miktarlarda dinocap kalıntısına rastlanmış olup, bu miktarlar AB ve TGK'da, rokada dinocap için belirlenmiş olan MRL değerinin (0,02 mg kg⁻¹) üzerindedir.

Fluopyram, indoxacarb ve pyridaben kalıntıları ise 3'er roka örneğinde bulunmuştur. Roka örneklerinde saptanan fluopyram, indoxacarb ve pyridaben pestisit miktarları sırasıyla 0,015–0,022 mg kg⁻¹, 0,728–2,615 mg kg⁻¹ ve 0,013–0,681 mg kg⁻¹ arasında değişiklik göstermiştir. İki örnekte tespit edilen indoxacarb miktarları ilgili MRL değerinin (2,0 mg kg⁻¹) altında iken, bir örnekte tespit edilen miktar üzerinde bulunmuştur. Dereotu örneklerinde saptanan pyridaben

(n= 3) miktarları ilgili MRL değerin (0,01 mg kg⁻¹) üzerinde iken, 3 örnekte de saptanan fluopyram miktarı yasal limitin (20 mg kg⁻¹) altında bulunmuştur.

Bifenthrin kalıntısı 2 adet roka örneğinde 0,012 ve 0,013 mg kg⁻¹ miktarlarında bulunmuştur. Benzer şekilde roka örneklerinin 2'sinde 0,032 ve 0,033 mg kg⁻¹ miktarlarında clothianidin kalıntısına rastlanmıştır. Her iki kalıntı için de tespit edilen miktarlar ilgili MRL değerlerinin üzerinde bulunmuştur.

Diğer yandan, analiz edilen roka örneklerinin yalnızca birer adedinde dimethomorph (0,089 mg kg⁻¹), hexythiazox (0,018 mg kg⁻¹), imidacloprid (0,058 mg kg⁻¹), oxamyl (0,04 mg kg⁻¹), penconazole (0,013 mg kg⁻¹), primicarb (0,51 mg kg⁻¹), tebuconazole (0,028 mg kg⁻¹), triadimenol (0,061 mg kg⁻¹) ve trifloxystrobin (0,012 mg kg⁻¹) kalıntıları saptanmıştır.

3.3. Maydanozda Pestisit Kalıntısı

Maydanoz örneklerinde (n= 40) LC-MS/MS ve GC-MS/MS yöntemleri kullanılarak 368 pestisit kalıntısının izlemesi gerçekleştirilmiş olup, örneklerde tespit edilen pestisitler ve kalıntı miktarları Tablo 3.3'te verilmiştir.

Tablo 3.3. Maydanoz örneklerinde tespit edilen pestisitler ve miktarları

Pestisit	Pestisit tipi	EU MRL (mg kg ⁻¹)	<LOQ örnek (%)	LOQ – MRL örnek (%)	>MRL örnek (%)	Miktar (mg kg ⁻¹)	
						Min.-Maks.	Ortalama
Acetamiprid	IN ^a	3	35(87,5)	5(12,5)	-	0,014-0,074	0,044
Chlorpyrifos Methyl*	IN/AC ^b	0,01	39(97,5)	-	1(2,5)	0,899	0,899
Cypermethrin	IN	2	37(92,5)	3(7,5)	-	0,019-0,029	0,024
Ethoprophos*	IN/AC	0,02	39(97,5)	1(2,5)	-	0,018	0,018
Fluopyram	FU ^c	6	38(95)	2(5)	-	0,027-0,158	0,093
Hexaconazole*	FU	0,02	39(97,5)	-	1(2,5)	1,501	1,501
Imidacloprid*	IN	0,05	36(90)	4(10)	-	0,012-0,04	0,027
Indoxacarb*	IN	2	39(97,5)	1(2,5)	-	0,068	0,068
Malathion	FU	0,02	39(97,5)	-	1(2,5)	0,991	0,991
Methiocarb*	IN	0,06	39(97,5)	1(2,5)	-	0,030	0,030
Pendimethalin	HB ^d	2	38(95)	2(5)	-	0,013-0,02	0,016
Pymetrozine*	IN	0,05	19(47,5)	1(2,5)	20(50)	0,016-2,437	1,351
Pyrimethanil	FU	20	39(97,5)	1(2,5)	-	0,02	0,02
Tebuconazole	FU	2	39(97,5)	1(2,5)	-	0,207	0,207

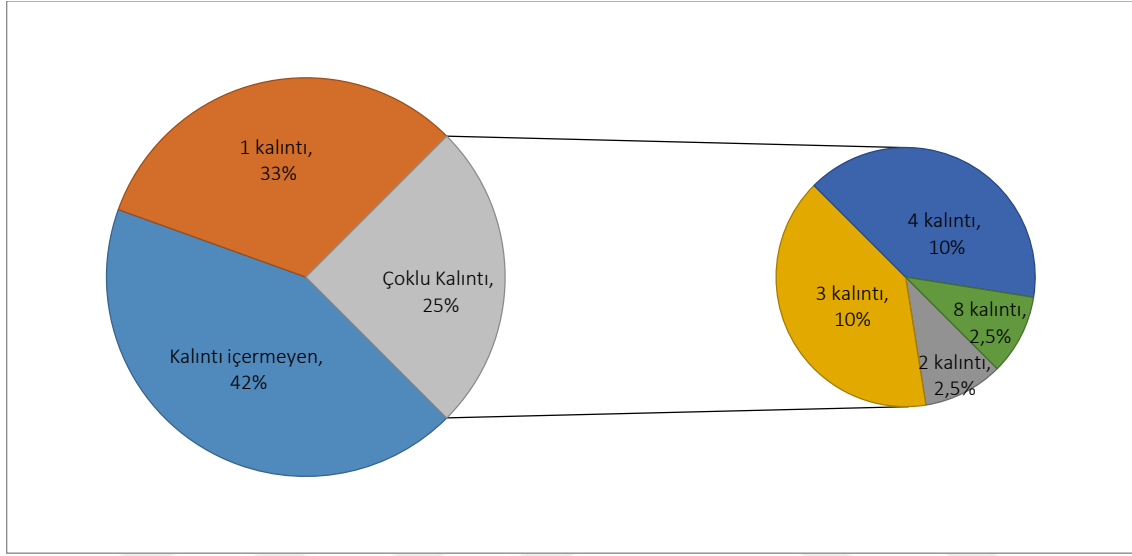
^aIN: insektisit, ^bAC: akarisit, ^cFU: fungusit, ^dHB: herbisit

*AB'ye göre yasal olmayan aktif madde

Analiz edilen 40 maydanoz örneğinin 17'sinde pestisit kalıntısına rastlanmazken, 23'ünde farklı konsantrasyonlarda en az bir adet izlemesi yapılan pestisit tespit edilmiştir. Maydanoz örneklerinde 14 farklı pestisit kalıntısı saptanmış olup, en sık rastlanılan pestisit tipinin insektisit olduğu belirlenmiştir. Tespit edilen kalıntıların 8'i insektisit (bunlardan ikisi akarisit özellik de göstermektedir), 5'i fungusit ve 1'i herbisittir. Maydanoz örneklerinin yalnızca

2'sinde yasal kalıntı limitlerine uygun miktarlarda pestisit bulunurken, 21 örnekte tespit edilen kalıntı miktarları ilgili AB MRL değerlerinin üzerinde bulunmuştur.

Analiz edilen maydanoz örneklerinin 13'ünde yalnızca 1 adet pestisit kalıntısına rastlanırken, 10 örnekte birden fazla kalıntı tespit edilmiştir (Şekil 3.3). Birden fazla pestisit kalıntısı tespit edilen 10 adet maydanoz örneğinin 4'ünde 2 adet, 4'ünde 3 adet, 1'inde 4 adet ve 1'inde 8 adet pestisit kalıntısı bulunmuştur.



Şekil 3.3. Maydanozda tespit edilen pestisit kalıntısı verileri

Maydanoz örneklerinde %52,5 oranla (n=21) en sık saptanan kalıntı pymetrozine insektisitidir. Pymetrozine, 21 maydanoz örneğinde 0,016 ile 2,437 mg kg⁻¹ arasında değişen miktarlarda (ortalama 1,351 mg kg⁻¹) tespit edilmiştir. Pymetrozine kullanımı ülkemizde 31.12.2021 tarihine kadar ruhsatlı olup, bu tarihten sonra kullanımı yasaklanmıştır. Pymetrozine pestisitinin AB'de de kullanımı yasaklı olup, 21 maydanoz örneğinin 20'sinde tespit edilen miktar AB MRL değerinin (0,05 mg kg⁻¹) üzerindedir.

Pymetrozine, domates, patlıcan, patates ve kolza gibi yağlı tohumlu bitkilerde böcek öldürücü olarak kullanılan bir pestisittir. Sıçan ve farelerde yapılan çalışmalarda pymetrozine kalıntısının düşük akut toksisite gösterdiği, tahriş edici ve hassaslaştırıcı bir özelliğe sahip olmadığı bildirilmiştir. Hedef organları arasında karaciğer, eritrositler ve testisler bulunan pymetrozine kalıntısının mutajenik ve genotoksik herhangi bir etki göstermediği belirlenmiştir. Diğer yandan, uzun süreli yapılan çalışmalarda sıçanlarda karaciğerde, farelerde karaciğer ve akciğerde tümör oluşumuna neden olduğu gözlenmiştir. Sıçanlarda uzun süreli yapılan toksisite çalışmaları verilerine dayanarak, NOAEL değeri 3,7 mg kg⁻¹ v.a.

gün⁻¹ olarak belirlenmiştir. Pymetrozine kalıntısının ADI değeri 0,03 mg kg⁻¹ v.a gün⁻¹, ARfD değeri ise 0,1 mg kg⁻¹ v.a. olarak belirlenmiştir (EFSA, 2014a).

Maydanoz örneklerinde analiz edilen kalıntılar arasında ikinci en sık saptanan pestisit %12,5 oranla (n=5) acetamiprid insektisittir. Acetamiprid, 5 maydanoz örneğinde 0,014–0,074 mg kg⁻¹ arasında değişen miktarlarda (ortalama 0,044 mg kg⁻¹) tespit edilmiştir. Maydanoz örneklerinde saptanan acetamiprid miktarları AB ve TGK MRL değerinin (3 mg kg⁻¹) altında bulunmuştur.

Maydanoz örneklerinde üçüncü en sık rastlanılan pestisit ise imidacloprid kalıntısıdır. Imidacloprid, 40 maydanoz örneğinin 4'ünde (%10) 0,012–0,04 mg kg⁻¹ (ortalama 0,027 mg kg⁻¹) arasında değişen miktarlarda tespit edilmiştir. AB'de kullanım ruhsatı bulunmayan imidacloprid kalıntısının maydanoz örneklerinde saptanan miktarları AB MRL (0,05 mg kg⁻¹) ve TGK MRL (2 mg kg⁻¹) değerlerinin altında bulunmuştur.

Imidacloprid, tahıl, pancar, patates ve yapraklı sebzelerde böcek öldürücü olarak kullanılan bir pestisittir. Imidacloprid, sıçanlarda düşük oral akut toksite gösterirken, farelerde yüksek oral akut toksite göstermiştir. Dermal ve solunum yoluyla maruziyet sonrasında imidaclopridin toksik etki göstermediği görülmüştür. Gözde ve ciltte tahrişe yol açmayan imidaclopridin, genotoksik bir potansiyeli de bulunmamaktadır. Imidaclopridin ADI değeri 0,06 mg kg⁻¹ v.a. gün⁻¹, ARfD değeri ise 0,08 mg kg⁻¹ v.a. olarak belirlenmiştir (EFSA, 2008).

40 maydanoz örneğinin 3'ünde 0,019, 0,029 ve 0,025 mg kg⁻¹ miktarlarında cypermethrin pestisiti bulunmuştur. AB ve ülkemizde kullanım ruhsatlı bulunan cypermethrin kalıntısının maydanoz örneklerinde saptanan miktarları yasal limitlerin altında bulunmuştur.

Fluopyram kalıntısı 2 adet maydanoz örneğinde 0,027 ve 0,158 mg kg⁻¹ miktarlarında bulunmuştur. Benzer şekilde, pendimethalin kalıntısı da 2 farklı maydanoz örneğinde 0,013 ve 0,02 mg kg⁻¹ miktarlarında saptanmıştır. Örneklerde bulunan fluopyram ve pendimethalin miktarları ilgili MRL değerlerinin altında bulunmuştur.

Ayrıca, analiz edilen maydanoz örneklerinin birer adedinde chlorpyrifos-methyl (0,899 mg kg⁻¹), ethoprophos (0,018 mg kg⁻¹), hexaconazole (1,501 mg kg⁻¹), indoxacarb (0,068 mg kg⁻¹), malathion (0,991 mg kg⁻¹), methiocarb (0,030 mg kg⁻¹), pyrimethanil (0,02 mg kg⁻¹) ve tebuconazole (0,207 mg kg⁻¹) kalıntılarına rastlanmıştır.

EFSA, AB ülkelerinde tüketime sunulan dereotlu, roka ve maydanoz gibi yeşil yapraklı sebzeler dahil olmak üzere birçok tarımsal ve hayvansal ürünlerde pestisit kalıntıları izleme programı sonuçlarını her yıl yayımlamaktadır.

“2012 yılı Gıdalarda Bulunan Pestisit Kalıntıları”na ilişkin AB raporu'na göre 785 adet yeşil yapraklı sebze örneğinin 387'sinde (%49,3) tespit edilen kalıntı miktarları AB MRL değerlerinin altında bulunurken, 113'ünde (%14,4) ilgili MRL değerlerinin üzerinde farklı kalıntılara rastlanmıştır. Bu kapsamda, roka örneklerinin (n=296) 232'sinde (%78,4) ilgili

MRL değerlerinin altında, 24'ünde (%8,1) ise MRL değerlerinin üzerinde farklı kalıntılar bulunmuştur. Roka örneklerinin 41'i (%13,8) yalnızca 1 adet, 215'i ise çoklu pestisit kalıntısı içermiştir. Bu çoklu pestisit kalıntılarının %13,5'ini 2 adet, %15,2'sini 3 adet, %15,2'sini 4 adet, %10,5'ini 5 adet ve %18,2'sini 5'ten fazla pestisit kalıntısı oluşturmaktadır. Maydanoz örneklerinin (n= 170) 83'ünde (%48,8) AB MRL değerlerinin altında, 19'unda (%11,2) ise MRL değerlerinin üzerinde farklı kalıntılar bulunmuştur. Maydanoz örneklerinin 22'si (%13) yalnızca 1 adet pestisit kalıntısı içerirken, 80'i (47) birden fazla pestisit kalıntısı içermektedir. Bu çoklu kalıntıların %13,5'ini 2 adet, %12,4'ünü 3 adet, %8,2'sini 4 adet, %6,5'ini 5 adet ve %6,5'ini 5'ten fazla kalıntı oluşturmaktadır. (EFSA, 2014c).

EFSA "2013 yılı Gıdalarda Bulunan Pestisit Kalıntıları" AB raporu'na göre 155 adet maydanoz örneğinin 66'sında (%42,6) MRL'in altında, 23'ünde (%14,8) ise MRL değerlerinin üzerinde farklı kalıntılar tespit edilmiştir. Maydanoz örneklerinin 22'sinde (%14,1) yalnızca 1 adet pestisit kalıntısına rastlanırken, 67'sinde (%4,2) çoklu pestisit kalıntısı tespit edilmiştir. Bu çoklu pestisit kalıntısının %13,5'ini 2 adet, %8,4'ünü 3 adet, %5,2'sini 4 adet, %5,8'ini 5 adet, %10,3'ünü 5'ten fazla pestisit kalıntısı oluşturmaktadır. Vietnam'dan ithal edilen 9 maydanoz örneğinin 7'sinde (%77,8) ilgili MRL değerlerinin üzerinde kalıntı bulunmuştur. Maydanoz örneklerinde tespit edilen chlorpyrifos, profenofos, hexaconazole ve phenthoate miktarları sırasıyla 0,053–0,43 mg kg⁻¹, 0,17–1,1 mg kg⁻¹, 0,029–0,16 mg kg⁻¹ ve 0,04–0,58 mg kg⁻¹ arasında değişiklik göstermiştir. Roka örneklerinin (n= 252) 195'inde MRL değerinin altında, 11'inde ise ilgili MRL değerinin üzerinde farklı kalıntılar bulunmuştur. Roka örneklerinin 43'ü (%17) yalnızca 1 adet pestisit kalıntısı içerirken, 163'ü (%64,6) çoklu kalıntısı içermiştir. Bu çoklu kalıntıların %14,3'ünü 2 adet, %20,6'sını 3 adet, %12,3'ünü 4 adet, %10,3'ünü 5 adet, %7,1'ini 5'ten fazla pestisit kalıntısı oluşturmaktadır (EFSA, 2015b).

EFSA tarafından yayımlanan "2014 yılı Gıdalarda Bulunan Pestisit Kalıntıları"na ilişkin AB raporu'na göre 183 adet maydanoz örneğinin 102'sinde (%55,7) AB MRL değerlerinin altında, 24'ünde (%13,1) ise ilgili MRL değerlerinin üzerinde farklı kalıntılar tespit edilmiştir. Maydanoz örneklerinin 57'sinde herhangi bir pestisit kalıntısına rastlanmazken, 39'unda 1 adet, 87'sinde ise birden fazla pestisit kalıntısı saptanmıştır. Bu çoklu kalıntıların %10,9'unu 2 adet, %11,5'ini 3 adet, %7,7'sini 4 adet, %5,5'ini 5 adet ve %12'sini 5'ten fazla pestisit kalıntısı oluşturmaktadır. Roka örneklerinin (n=213) 151'inde (%70,9) MRL'nin altında, 8'inde ise (%3,8) MRL'nin üzerinde farklı kalıntılar tespit edilmiştir. Roka örneklerinin 54'ünde pestisit kalıntısı bulunmazken, 38'inde 1 adet, 121'inde ise çoklu pestisit kalıntısı bulunmuştur. Bu çoklu pestisitlerin %16,4'ünü 2 adet, %13,1'ini 3 adet, %14,1'ini 4 adet, %6,6'sını 5 adet ve %6,6'sını 5'ten fazla pestisit kalıntısı oluşturmaktadır (EFSA, 2016c).

EFSA tarafından yayımlanan 2015 yılı AB raporuna göre 196 adet maydanoz örneğinin 102'sinde (%52) AB MRL değerinin altında, 33'ünde (%16,8) ise ilgili MRL değerlerinin üzerinde farklı kalıntılar bulunmuştur. Maydanoz örneklerinin 61'inde herhangi bir pestisit kalıntısına rastlanmazken, 43'ünde 1 adet pestisit kalıntısı, 92'sinde ise birden fazla kalıntı

bulunmuştur. Birden fazla kalıntı içeren maydanoz örneklerinin %15,8'inde 2 adet, %10,2'sinde 3 adet, %8,7'sinde 4 adet, %7,1'inde 5 adet ve %5,1'inde 5'ten fazla pestisit kalıntısı bulunmuştur. 392 roka örneğinin 321'inde (%81,9) MRL'nin altında, 13'ünde (%3,3) ise MRL'nin üzerinde farklı kalıntılar tespit edilmiştir. Roka örneklerinin 58'inde pestisit kalıntısı bulunmazken, 68'inde yalnızca 1 adet, 266'sında ise çoklu pestisit kalıntısı tespit edilmiştir. Bu çok kalıntılıların %15,1'ini 2 adet, %13,3'ünü 3 adet, %15,1'ini 4 adet, %11'ini 5 adet ve %13,5'ini 5'ten fazla kalıntı oluşturmaktadır (EFSA, 2017).

EFSA tarafından yayımlanan "2016 yılı Gıdalarda Bulunan Pestisit Kalıntıları"na ilişkin AB raporu'na göre 216 adet maydanoz örneğinin 117'sinde (%54,2) AB MRL değerlerinin altında, 31'inde (%14,4) ise MRL değerlerinin üzerinde farklı kalıntılar tespit edilmiştir. Maydanoz örneklerinin 43'ünde (%20) 1 adet pestisit kalıntısına rastlanırken, 105'inde (%48,6) birden fazla pestisit kalıntısı bulunmuştur. Bu çoklu kalıntılıların %11,1'inde 2 adet, %11,1'inde 3 adet, %10,2'sinde 4 adet, %4,2'sinde 5 adet ve %12'sinde 5'ten fazla pestisit kalıntısı tespit edilmiştir. Roka örneklerinin (n=111) 72'sinde (%64,9) MRL'nin altında, 12'sinde (%10,8) ise ilgili MRL değerlerinin üzerinde farklı kalıntılar bulunmuştur. Roka örneklerinin 17'si yalnızca 1 adet pestisit kalıntısı içerirken, 67'si çoklu kalıntı içermektedir. Bu çoklu kalıntılıların %15,3'ünü 2 adet, %15,3'ünü 3 adet, %9,9'ünü 4 adet, %5,4'ünü 5 adet ve %14,4'ünü 5'ten fazla pestisit kalıntısı oluşturmaktadır (EFSA, 2018).

EFSA tarafından 2019 yılında yayımlanan "2017 yılı Gıdalarda Bulunan Pestisit Kalıntıları"na ilişkin AB raporu'na göre 314 maydanoz örneğinin 56'sında (%17,8) yalnızca 1 adet pestisit kalıntısına rastlanırken, 164'ünde (%52,2) çoklu pestisit kalıntısı saptanmıştır. Çoklu kalıntılıların %12'sini 2 adet, %10'unu 3 adet, %12'sini ise 5'ten fazla kalıntı oluşturmaktadır (EFSA, 2019).

EFSA tarafından 2020 yılında yayımlanan "2018 yılı Gıdalarda Bulunan Pestisit Kalıntıları"na ilişkin AB raporu'na göre 469 adet maydanoz örneğinin 318'inde (%67,8) AB MRL'nin altında, 61'inde (%13) ise MRL değerlerinin üzerinde farklı kalıntılar bulunmuştur. Maydanoz örneklerinin 89'unda (%19) 1 adet pestisit kalıntısı bulunurken, 290'ında (%61,8) çoklu pestisit kalıntısı saptanmıştır. Bu çoklu kalıntılıların %17'sini 2 adet, %12'sini 3 adet, %10'unu 4 adet, %8'ini 5 adet ve %14'ünü 5'ten fazla kalıntı oluşturmaktadır. 325 adet roka örneğinin 275'inde (%84,6) MRL'nin altında, 22'sinde (%6,8) ise ilgili MRL değerlerinin üzerinde farklı kalıntılar tespit edilmiştir. Roka örneklerinin 83'ünde (%25,5) 1 adet pestisit kalıntısı bulunurken, 214'ünde (%65,8) çoklu kalıntı saptanmıştır. Bu çoklu kalıntılıların %18'ini 2 adet, %16'sını 3 adet, %12'sini 4 adet, %9'unu 5 adet ve %10'unu 5'ten fazla pestisit kalıntısı oluşturmaktadır (EFSA, 2020b).

EFSA tarafından 2021 yılında yayımlanan "2019 yılı Gıdalarda Bulunan Pestisit Kalıntıları" raporuna göre 245 roka örneğinin 27'sinde (%11) yalnızca 1 adet pestisit kalıntısı bulunurken, 166'sında (%67,7) çoklu pestisit kalıntısı tespit edilmiştir. Tespit edilen bu çoklu kalıntılıların %16,7'sinde 2 adet, %13,9'unda 3 adet, %15,5'inde 4 adet, %9'unda 5 adet ve %12,7'sinde

5'ten fazla kalıntı oluşturmuştur. Maydanoz 6rneklerinin (n=277) 51'inde (%18,4) yalnızca 1 adet pestisit kalıntısına rastlanırken, 138'inde (%49,8) 6oklu pestisit kalıntısı saptanmıştır. 6oklu kalıntılarının %12,6'sında 2 adet, %9'unda 3 adet, %8,3'ü nde 4 adet, %9,7'sinde 5 adet ve %10,1'inde 5'ten fazla kalıntı bulunmaktadır (EFSA, 2021b).



SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada, Çorum ilinde çeşitli satış noktalarında tüketime sunulan 80 dereotu, 80 roka ve 40 maydanoz olmak üzere toplam 200 yeşil yapraklı sebze örneğinde 368 adet pestisit kalıntısının izlemesini gerçekleştirmek amaçlanmıştır. Analiz edilen 80 dereotu örneğinin 34'ünde ölçülebilir herhangi bir pestisit kalıntısı bulunmazken, 16 örnekte en az bir tane ölçülebilir pestisit kalıntısı yasal değerlere uygun olarak bulunmuştur. 30 dereotu örneğinde bulunan pestisit kalıntı miktarı AB MRL değerlerinin üzerinde tespit edilmiştir. Dereotu örneklerinin 21'inde yalnızca 1 adet kalıntı tespit edilirken, 25'inde çoklu pestisit kalıntısı saptanmıştır. Pendimethalin %22,5 oranla dereotunda en sık rastlanılan kalıntı olup, örneklerde 0,016–0,077 mg kg⁻¹ (ortalama 0,037 mg kg⁻¹) arasında değişen miktarlarda bulunmuştur. Dereotu örneklerinde %13,75 oranla ikinci en sık saptanan pestisit ise tebuconazole'dir. 11 dereotu örneğinde saptanan tebuconazole miktarı 0,011–2,077 mg kg⁻¹ (ortalama 0,523 mg kg⁻¹) arasında değişiklik göstermiştir. Fluopyram %11,25 bulunma oranıyla dereotunda üçüncü en sık rastlanılan kalıntıdır. 9 dereotu örneğinde tespit edilen flopyram miktarı 0,016–3,915 mg kg⁻¹ (ortalama 0,78 mg kg⁻¹) arasında değişen miktarlarda bulunmuştur.

Dereotu örneklerinde tespit edilen diğer kalıntılar arasında azoxystrobin (%7,5 bulunma sıklığı; 0,013–2,744 mg kg⁻¹), difenoconazole (%7,5; 0,015–0,525 mg kg⁻¹), metalaxyl-M (%6,25; 0,015–0,195 mg kg⁻¹), tri-allate (%6,25; 0,010–0,022 mg kg⁻¹), chlorpyrifos (%5; 0,010–0,023 mg kg⁻¹), penconazole (%5; 0,030–0,590 mg kg⁻¹), acetamiprid (%3,75; 0,021–1,179 mg kg⁻¹), cyflufenamid (%3,75; 0,018–0,569 mg kg⁻¹), diuron (%3,75; 0,010–0,020 mg kg⁻¹), indoxacarb (%3,75; 0,023–0,068 mg kg⁻¹), malathion (%3,75; 0,030–0,374 mg kg⁻¹), thiacloprid (%3,75; 0,018–0,063 mg kg⁻¹), triadimenol (%3,75; 0,023–0,156 mg kg⁻¹), triflumizole (0,017–0,583 mg kg⁻¹), deltamethrin (%2,5; 0,044–0,305 mg kg⁻¹), metribuzin (%2,5; 0,026–0,030 mg kg⁻¹), pirimicarb (%2,5; 0,011–0,615 mg kg⁻¹) ve thiamethoxam (%2,5; 0,012–0,017 mg kg⁻¹) yer almaktadır. Ayrıca, birer dereotu örneğinde chlorpyrifos-methyl (0,867 mg kg⁻¹), dimethomorph (0,017 mg kg⁻¹), ethofumesate (0,010 mg kg⁻¹), fipronil (0,013 mg kg⁻¹), fludioxonil (0,018 mg kg⁻¹), hexaconazole (0,012 mg kg⁻¹), lambda-cyhalothrin (0,042 mg kg⁻¹), methiocarb (0,155 mg kg⁻¹), methoxyfenozide (0,057 mg kg⁻¹), metolachlor (0,015 mg kg⁻¹) ve pyrimethanil (0,033 mg kg⁻¹) kalıntıları tespit edilmiştir.

Araştırma kapsamında analiz edilen roka örneklerinin (n=80) 19'unda (%23,75) pestisit kalıntısı bulunmazken, 20 örnekte (%25) en az 1 adet kalıntı yasal değerlere uygun olarak, 41 örnekte (%51,25) ise AB MRL değerlerinin üzerinde farklı kalıntılar tespit edilmiştir. Pestisit tespit edilen roka örneklerinin 28'inde yalnızca bir adet kalıntı bulunurken, 33 örnekte çoklu kalıntıya rastlanmıştır. Diuron, %38,75 oranla roka örneklerinde en sık saptanan kalıntıdır. Analiz edilen roka örneklerinin 31'inde bulunan diuron miktarı 0,011–0,0412 mg kg⁻¹ (ortalama 0,036 mg kg⁻¹) arasında değişiklik göstermiştir. Acetamiprid, %30 bulunma oranı ile roka örneklerinde ikinci en sık (n=24) saptanan kalıntıdır. Roka örneklerinde saptanan

acetamiprid miktarı 0,010–0,471 mg kg⁻¹ (ortalama 0,180 mg kg⁻¹) arasında değişiklik göstermiştir. Deltamethrin ise üçüncü en sık tespit edilen kalıntı olup, roka örneklerinde saptanan miktar 0,005–0,07 mg kg⁻¹ (ortalama 0,028 mg kg⁻¹) arasında değişiklik göstermiştir.

Roka örneklerinde tespit edilen diğer kalıntılar arasında thiamethoxam (%8,75 bulunma sıklığı; 0,019–0,614 mg kg⁻¹), metalaxyl-M (%7,5; 0,017–0,297 mg kg⁻¹), azoxystrobin (%6,25; 0,01–0,021 mg kg⁻¹), cypermethrin (%6,25; 0,276–0,921 mg kg⁻¹), lambda-cyhalothrin (%6,25; 0,014–0,029 mg kg⁻¹), dinocap (%5; 0,032–0,058 mg kg⁻¹), fluopyram (%3,75; 0,015–0,022 mg kg⁻¹), indoxacarb (%3,75; 0,728–2,615 mg kg⁻¹), pyridaben (%3,75; 0,013–0,681 mg kg⁻¹), bifenthrin (%2,5; 0,012–0,013 mg kg⁻¹) ve clothianidin (%2,5; 0,032–0,033 mg kg⁻¹) yer almaktadır. Ayrıca, birer roka örneğinde dimethomorph (0,089 mg kg⁻¹), hexythiazox (0,018 mg kg⁻¹), imidacloprid (0,058 mg kg⁻¹), oxamyl (0,04 mg kg⁻¹), penconazole (0,013 mg kg⁻¹), primicarb (0,51 mg kg⁻¹), tebuconazole (0,028 mg kg⁻¹), triadimenol (0,061 mg kg⁻¹) ve trifloxystrobin (0,012 mg kg⁻¹) kalıntıları tespit edilmiştir.

Maydanoz örneklerinin (n=40) 17'sinde pestisit kalıntısı tespit edilemezken, 2'sinde AB MRL değerlerinin altında, 21'inde ise AB MRL değerlerinin üzerinde farklı kalıntılar saptanmıştır. Maydanoz örneklerinin 13'ünde yalnızca 1 adet pestisit kalıntısına rastlanırken, 10 örnekte çoklu kalıntı tespit edilmiştir. Maydanoz örneklerinde tespit edilen pestisitler arasında %52,5 oranla en sık rastlanılan kalıntı pymetrozine insektisiti olmuştur. Pymetrozine, 21 maydanoz örneğinde 0,016–2,437 mg kg⁻¹ (ortalama 1,351 mg kg⁻¹) arasında değişen miktarlarda tespit edilmiştir. Maydanoz örneklerinde ikinci en sık saptanan kalıntı %12,5 oranla acetamiprid insektisitidir. Acemiprid, maydanoz örneklerinde 0,014–0,074 mg kg⁻¹ (ortalama 0,044 mg kg⁻¹) arasında değişen miktarlarda saptanmıştır. Imidacloprid ise maydanoz örneklerinde %10 bulunma oranı ile üçüncü en sık saptanan kalıntıdır. Maydanoz örneklerinde saptanan imidacloprid miktarı 0,012–0,04 mg kg⁻¹ (ortalama 0,027 mg kg⁻¹) arasında değişiklik göstermiştir.

Maydanoz örneklerinde saptanan diğer pestisitler arasında fluopyram (%5; 0,027–0,158 mg kg⁻¹), pendimethalin (%5; 0,013–0,02 mg kg⁻¹) ve cypermethrin (%3,75; 0,019–0,029 mg kg⁻¹) kalıntıları yer almaktadır. Ayrıca, birer maydanoz örneğinde chlorpyrifos-methyl (0,899 mg kg⁻¹), ethoprophos (0,018 mg kg⁻¹), hexaconazole (1,501 mg kg⁻¹), indoxacarb (0,068 mg kg⁻¹), malathion (0,991 mg kg⁻¹), methiocarb (0,030 mg kg⁻¹), pyrimethanil (0,02 mg kg⁻¹) ve tebuconazole (0,207 mg kg⁻¹) kalıntıları tespit edilmiştir.

Bu sonuçlar, dereotu, roka ve maydanozda pestisit kalıntılarının önemli bir problem olduğunu göstermektedir. Bu nedenle, ülkemizde yaşayan insanların güvenilir gıdaya erişmelerini sağlamak amacıyla tarım ürünlerinin kalıntı izlemelerinin Tarım ve Orman Bakanlığı Gıda ve Kontrol Genel Müdürlüğü başta olmak üzere yetkili otoritelerce düzenli olarak yapılması oldukça önemlidir. Bununla birlikte, pestisit kalıntıları kaynaklı tehlikelerin bertaraf edilmesi ve sağlık açısından olumsuz etkilerinin en aza indirilmesi amacıyla;

- Pestisitlerin insan sağlığını tehdit eden bir problem olduğu konusunda üreticiler eğitilmeli ve kişisel koruyucu malzemelerin kullanımı teşvik edilmelidir.
- Pestisitlerin güvenli bir şekilde kullanımı konusunda üreticilere eğitim verilmelidir.
- Pestisit kullanımı ile hasat zamanı arasında olması gereken süre her pestisit ve her ürün grubu için özel olarak tespit edilmeli ve bu konuda üreticiler bilgilendirilmelidir.
- Zararlılarla mücadelede pestisitlerin yanısıra alternatif biyolojik mücadele yöntemleri araştırılmalı ve kullanımı yaygınlaştırılmalıdır.
- Farklı yaş grupları için pestisit kalıntılarına maruz kalma ve risk değerlendirmeleri çalışmaları yapılmalıdır.
- Pestisit kalıntılarına maruz kalma miktarlarının azaltılması için tüketicilerin bilgilendirilmesi gerekmektedir.
- Çoklu pestisit kalıntılarında analiz yöntemleri araştırılmalı ve geliştirilmelidir.



KAYNAKÇA

- Abdallah, O., Abdel, G.S., 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 Technologies*, 40(8), 392-399.
- Acemi, A. (2022). Monitoring the effects of chitosan on the profile of certain cell wall and membrane biomolecules in the leaves of *Eruca vesicaria* ssp. *sativa* through FT-IR spectroscopy. *Plant Physiology and Biochemistry*, 173, 25-32.
- Ajebli, M., Eddouks, M. (2019). Antihypertensive activity of *Petroselinum crispum* through inhibition of vascular calcium channels in rats. *Journal of Ethnopharmacology*, 242, 112039.
- Akashe, M.M., Pawade, U.V., Nikam, A.V. (2018). Classification of pesticides: A review. *International Journal of Research in Ayurveda and Pharmacy*, 9(4), 144-150.
- Akdoğan, A., Divrikli, Ü., Elçi, L. (2012). Pestisitlerin önemi ve ekosisteme etkileri. *Akademik Gıda*, 10(1), 125-132.
- Altıkat, A., Turan, T., Torun, F.E., Bingül, Z. (2009). Türkiye’de pestisit kullanımı ve çevreye olan etkileri. *Atatürk Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi*, 40(2), 87-92.
- Altunbaş, M., Türel, İ. (2009). *Petroselinum crispum* (maydanoz) tohumu uçucu yağ özütünün letal doz düzeyleri ve antienflamatuvar aktivitesinin deney hayvanları üzerinde araştırılması. *Yüzüncü Yıl Üniversitesi Veteriner Fakültesi Dergisi*, 20(1), 21-25.
- Anastassiades, M., Lehotay, S.J., Štajnbaher, D., Schenck, F.J. (2003). Fast and easy multiresidue method employing acetonitrile extraction/partitioning and “dispersive solid-phase extraction” for the determination of pesticide residues in produce. *Journal of AOAC international*, 86(2), 412-431.
- Aslan, Ş. (2019). *Kastamonu Merkez Köylerinde Üretilen Bazı Sebzelerin Yasaklı Organoklorlu Pestisit Düzeylerinin Belirlenmesi*, (Yüksek Lisans Tezi), Kastamonu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Aslantaş, Ş. (2022). Limonlarda Pestisit Kalıntı Miktarlarının GC-MS/MS ve LC-MS/MS ile Belirlenmesi, (Yüksek Lisans Tezi), Hitit Üniversitesi Lisans Üstü Eğitim Enstitüsü.
- Balkan, T., 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.
- Bayraktaroğlu, Ö.Y., Saatçi, M.N., Bayız, O. (2018). Demirli gübrelerin maydanoz bitkisinin demir içeriği üzerine etkileri. *Ege Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi*, 55(4), 463-470.
- Bell, L., Oruna-Concha, M.J., Wagstaff, C. (2015). Identification and quantification of glucosinolate and flavonol compounds in rocket salad (*Eruca sativa*, *Eruca vesicaria* and *Diplotaxis tenuifolia*) by LC-MS: Highlighting the potential for improving nutritional value of rocket crops. *Food Chemistry*, 172, 852-861.
- Bertomeu-Sánchez, J.R. (2019). Introduction. Pesticides: past and present. *HoST-Journal of History of Science and Technology*, 13(1), 1-27.

Birişik, N. (2018). Teoriden pratiğe kimyasal mücadele. Gıda Tarım ve Hayvancılık Bakanlığı. Gıda ve Kontrol Genel Müdürlüğü, 1. baskı, Ankara.

Cătunescu, G.M., Rotar, I., Vidican, R., Bunghez, F., Rotar, A.M. (2017). Gamma radiation enhances the bioactivity of fresh parsley (*Petroselinum crispum* (Mill.) Fuss Var. Neapolitanum). *Radiation Physics and Chemistry*, 132, 22-29.

Charles, D.J. (2012). Parsley. In *Handbook of Herbs and Spices*, 430-451.

Chenard, C.A., Anderson, M.M., Brooks, L.L., Zimmerman, M.B. (2019). Measured cup weights of ten raw leafy vegetables are lower than weights previously reported. *Journal of Food Composition and Analysis*, 84, 103279.

Cho, S.K., Abd El-Aty, A.M., Rahman, M.M., Choi, J.H., Shim, J.H. (2014). Simultaneous multi-determination and transfer of eight pesticide residues from green tea leaves to infusion using gas chromatography. *Food Chemistry*, 165, 532-539.

Egea-Gilabert, C., Fernández, J.A., Migliaro, D., Martínez-Sánchez, J.J., Vicente, M.J. (2009). Genetic variability in wild vs. cultivated *Eruca vesicaria* populations as assessed by morphological, agronomical and molecular analyses. *Scientia Horticulturae*, 121(3), 260-266.

Elgueta, S., Moyano, S., Sepúlveda, P., Quiroz, C., Correa, A. (2017). Pesticide residues in leafy vegetables and human health risk assessment in North Central agricultural areas of Chile. *Food Additives & Contaminants: Part B*, 10(2), 105-112.

Esturk, O., Yakar, Y., Ayhan, Z. (2014). Pesticide residue analysis in parsley, lettuce and spinach by LC-MS/MS. *Journal of Food Science and Technology*, 51(3), 458-466.

European Commission. (2002). Review report for the active substance deltamethrin. 6504.

European Food Safety Authority (EFSA). (2005). Conclusion on the peer review of the pesticide risk assessment of the active substance diuron. *EFSA Journal*, 25, 1-58.

European Food Safety Authority (EFSA). (2008). Conclusion regarding the peer review of the pesticide risk assessment of the active substance imidacloprid. *EFSA Journal*. 148, 1-120.

European Food Safety Authority (EFSA). (2010). Conclusion on the peer review of the pesticide risk assessment of the active substance azoxystrobin. *EFSA Journal*, 8(4), 1542.

European Food Safety Authority (EFSA). (2011). Conclusion on the peer review of the pesticide risk assessment of the active substance difenoconazole. *EFSA Journal*, 9(1), 1967.

European Food Safety Authority (EFSA). (2013). Conclusion on the peer review of the pesticide risk assessment of the active substance fluopyram. *EFSA Journal*, 11(4), 3052.

European Food Safety Authority (EFSA). (2014a). Conclusion on the peer review of the pesticide risk assessment of the active substance pymetrozine. *EFSA Journal*, 12(9), 3817.

European Food Safety Authority (EFSA). (2014b). Conclusion on the peer review of the pesticide risk assessment of the active substance tebuconazole. *EFSA Journal*, 12(1), 3485.

European Food Safety Authority (EFSA). (2014c). The 2012 European Union report on pesticide residues in food. *EFSA Journal*, 12(12), 3942.

European Food Safety Authority (EFSA). (2015a). Conclusion on the peer review of the pesticide risk assessment of the active substance metalaxyl-M. *EFSA Journal*, 13(3), 3999.

European Food Safety Authority (EFSA). (2015b). The 2013 European Union report on pesticide residues in food. *EFSA Journal*, 13(3), 4038.

European Food Safety Authority (EFSA). (2016a). Peer review of the pesticide risk assessment of the active substance acetamiprid. *EFSA Journal*, 14(11), 4610.

European Food Safety Authority (EFSA). (2016b). Peer review of the pesticide risk assessment of the active substance pendimethalin. *EFSA Journal*, 14(3), 4420.

European Food Safety Authority (EFSA). (2016c). The 2014 European Union report on pesticide residues in food. *EFSA Journal*, 14(10), 4611.

European Food Safety Authority (EFSA). (2017). The 2015 European Union report on pesticide residues in food. *EFSA Journal*, 15(4), 4791.

European Food Safety Authority (EFSA). (2018). The 2016 European Union report on pesticide residues in food. *EFSA Journal*, 16(7), 5348.

European Food Safety Authority (EFSA). (2019). The 2017 European Union report on pesticide residues in food. *EFSA Journal*, 17(6), 5743.

European Food Safety Authority (EFSA). (2020a). Peer review of the pesticide risk assessment for the active substance tri-allate in light of confirmatory data submitted. *EFSA Journal*, 18(9), 6244.

European Food Safety Authority (EFSA). (2020b). The 2018 European Union report on pesticide residues in food. *EFSA Journal*, 18(4), 6057.

European Food Safety Authority (EFSA). (2021a). Pesticides. Erişim tarihi: 25.05.2022. <https://www.efsa.europa.eu/en/topics/topic/pesticides>.

European Food Safety Authority (EFSA). (2021b). The 2019 European Union report on pesticide residues in food. *EFSA Journal*, 19(4), 6491.

Fincan, M., Çiftci, Y. (2021). Vurgulu elektrik alan ön işleme ile dereotundan fenoliklerin ekstraksiyonu: dondurup çözündürme, ısı işlem, mikrodalga ön işlemleri ve solvent ekstraksiyonu ile karşılaştırılması. *Gıda*, 46(6), 1343-1357.

Food And Agriculture Organization Statistics (FAOSTAT). (2021). FAO Statistical Databases and Datasets. Erişim tarihi: 15,04,2022. <https://www.fao.org/faostat/en/#data/QC/visualize>.

Golge, O., Koluman, A., Kabak, B. (2018). Validation of a modified QuEChERS method for the determination of 167 pesticides in milk and milk products by LC-MS/MS. *Food Analytical Methods*, 11(4), 1122-1148.

- Golge, O., Liman, T., Kabak, B. (2021). Determination of more than 500 pesticide residues in hen eggs by liquid chromatography-tandem mass spectrometry (LC-MS/MS) and gas chromatography-tandem mass spectrometry (GC-MS/MS). *Food Science of Animal Resources*, 41(5), 816-825.
- Goodarzi, M.T., Khodadadi, I., Tavilani, H., Abbasi, O.E. (2016). The role of *Anethum graveolens* L.(dill) in the management of diabetes. *Journal of Tropical Medicine*, 2016, 1098916.
- Gormez, E., Golge, O., Kabak, B. (2021). Quantification of fosetyl-aluminium/phosphonic acid and other highly polar residues in pomegranates using Quick Polar Pesticides method involving liquid chromatography-tandem mass spectrometry measurement. *Journal of Chromatography A*, 1642, 462038.
- Gözükara, G., Altunbaş, S., Sönmez, N.K., Maltaş, A.Ş., Kaplan, M. (2019). Roka (*Eruca sativa* L.) yetiştiriciliğinde katı ve sıvı organik gübre uygulamalarının spektral yansıma üzerine etkisi. *Yüzüncü Yıl Üniversitesi Tarım Bilimleri Dergisi*, 29(4), 641-651.
- Gunathilake, K.D.P.P., Ranaweera, K.K.D.S. (2016). Antioxidative properties of 34 green leafy vegetables. *Journal of Functional Foods*, 26, 176-186.
- Güler, Ç., Çobanoğlu, Z. (1997). Pestisitler. *Çevre Sağlığı Temel Kaynak Dizisi*, 52, 1-169.
- Hedges, L.J., Lister, C.E. (2007). Nutritional attributes of herbs. *Crop and Food Research Confidential Report*, (1891).
- Heshmati, A., Komacki, H.A., Nazemi, F., 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.
- Hussain, M.S., Kwon, M., Park, E.J., Seheli, K., Huque, R., Oh, D.H. (2019). Disinfection of *Bacillus cereus* biofilms on leafy green vegetables with slightly acidic electrolyzed water, ultrasound and mild heat. *LWT*, 116, 108582.
- Inestroza-Lizardo, C., Silveira, A.C., Escalona, V.H. (2016). Metabolic activity, microbial growth and sensory quality of arugula leaves (*Eruca vesicaria* Mill.) stored under non-conventional modified atmosphere packaging. *Scientia Horticulturae*, 209, 79-85.
- Jalili, C., Moradi, S., Mirzababaei, A., Mohammadi, H., Heydarzadeh, F., Miraghajani, M., Lazaridi, A.V. (2021). Effects of *Anethum graveolens* (dill) and its derivatives on controlling cardiovascular risk factors: A systematic review and meta-analysis. *Journal of Herbal Medicine*, 30, 100516.
- Jallow, M.F.A., Awadh, D.G., Albaho, M.S., Devi, V.Y., Ahmad, N. (2017). Monitoring of pesticide residues in commonly used fruits and vegetables in Kuwait. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 14(8), 833.
- Jana, S., Shekhawat, G.S. (2010). *Anethum graveolens*: An Indian traditional medicinal herb and spice. *Pharmacognosy Reviews*, 4(8), 179.
- Kalangi, S.K., Dayakar, A., Gangappa, D., Sathyavathi, R., Maurya, R.S., Rao, D.N. (2016). Biocompatible silver nanoparticles reduced from *Anethum graveolens* leaf extract augments the antileishmanial efficacy of miltefosine. *Experimental Parasitology*, 170, 184-192.

- Kmiecik, W., Lisiewska, Z., Słupski, J. (2004). Effects of freezing and storing of frozen products on the content of nitrates, nitrites, and oxalates in dill (*Anethum graveolens* L.). *Food Chemistry*, 86(1), 105-111.
- Kumari, M., Gupta, S., Lakshmi, A.J., Prakash, J. (2004). Iron bioavailability in green leafy vegetables cooked in different utensils. *Food Chemistry*, 86(2), 217-222.
- Lehotay, S.J., Maštovská, K., Lightfield, A.R. (2005). Use of buffering and other means to improve results of problematic pesticides in a fast and easy method for residue analysis of fruits and vegetables. *Journal of AOAC International*, 88(2), 615-629.
- Li, N., Wu, X., Zhuang, W., Xia, L., Chen, Y., Wang, Y., Wu, C., Zhiyong, R., Du, L., Zhao, R., Yi, M., Wan, Q., Zhou, Y. (2021). Green leafy vegetable and lutein intake and multiple health outcomes. *Food Chemistry*, 360, 130145.
- Losio, M.N., Pavoni, E., Bilei, S., Bertasi, B., Bove, D., Capuano, Farneti, S., Blasi, G., Comin, D., Cardamone, C., Decastelli, L., Delibato, E., De Santis, P., Di Pasquale, S., Gattuso, A., Goffredo, E., Fadda, A., Pisanu, M., De Medici, D. (2015). Microbiological survey of raw and ready-to-eat leafy green vegetables marketed in Italy. *International Journal of Food Microbiology*, 210, 88-91.
- Ly, T.K., Ho, T.D., Behra, P., Nhu-Trang, T.T. (2020). Determination of 400 pesticide residues in green tea leaves by UPLC-MS/MS and GC-MS/MS combined with QuEChERS extraction and mixed-mode SPE clean-up method. *Food Chemistry*, 326, 126928.
- Manzuoerh, R., Farahpour, M.R., Oryan, A., Sonboli, A. (2019). Effectiveness of topical administration of *Anethum graveolens* essential oil on MRSA-infected wounds. *Biomedicine & Pharmacotherapy*, 109, 1650-1658.
- MEGEP. (2011). Aromatik Bitkilerin Yetiştiriciliği. Erişim tarihi: 25.05.2022. http://megep.meb.gov.tr/mte_program_modul/moduller_pdf/Aromatik%20Bitkilerin%20Yeti%20C5%9Ftiricili%20C4%9Fi.pdf
- Mubushar, M., Aldosari, F.O., Baig, M.B., Alotaibi, B.M., Khan, A.Q. (2019). Assessment of farmers on their knowledge regarding pesticide usage and biosafety. *Saudi Journal of Biological Sciences*, 26(7), 1903-1910.
- Ngo, V.D., Hoang, L.T.A., Pham, V.C., Ngo, V.H., Tran, P.H. (2021). Estimation of pesticide residues on leafy vegetables using a developed handheld spectrometer. *Biointerface Research in Applied Chemistry*, 12(6), 8163-8173.
- Özcan, Z., Tongur, S. (2019). Pestisitlerin toksisitesinin *Lepidium sativum* test moduyla çevre ve insan sağlığı açısından değerlendirilmesi. *Ulusal Çevre Bilimleri Araştırma Dergisi*, 2(4), 144-150.
- Ridgway, K., Lalljie, D.P.S., Smith, M.R. (2007). Sample preparation techniques for the determination of trace residues and contaminants in foods, *Journal of Chromatography A*, 1153, 36-53.
- Sadeghi, M., Kabiri, S., Amerizadeh, A., Heshmat-Gahhdarijani, K., Masoumi, G., Teimouri-Jervekani, Z., Amirpour, A. (2021). *Anethum graveolens* L.(Dill) effect on human lipid profile: An updated systematic Review. *Current Problems in Cardiology*, 101072.

- Salma, U., Khan, T., Shah, A.J. (2018). Antihypertensive effect of the methanolic extract from *Eruca sativa* Mill., (Brassicaceae) in rats: Muscarinic receptor-linked vasorelaxant and cardiotoxic effects. *Journal of Ethnopharmacology*, 224, 409-420.
- Santarelli, G.A., Migliorati, G., Pomilio, F., Marfoglia, C., Centorame, P., D'Agostino, A., D'Aurelio, R., Scarpone, R., Battistelli, N., Di Simone, F., Aprea, G., Iannetti, L. (2018). Assessment of pesticide residues and microbial contamination in raw leafy green vegetables marketed in Italy. *Food Control*, 85, 350-358.
- Sezgin, A.C. (2014). Meyve, sebze ve sağlığımız (Fruit, vegetables and our health). *Journal of Tourism and Gastronomy Studies*, 2, 46-51.
- Shyu, Y.S., Lin, J.T., Chang, Y.T., Chiang, C.J., Yang, D.J. (2009). Evaluation of antioxidant ability of ethanolic extract from dill (*Anethum graveolens* L.) flower. *Food Chemistry*, 115(2), 515-521.
- Taddeo, V.A., Genovese, S., de Medina, P., Palmisano, R., Epifano, F., Fiorito, S. (2017). Quantification of biologically active O-prenylated and unprenylated phenylpropanoids in dill (*Anethum graveolens*), anise (*Pimpinella anisum*), and wild celery (*Angelica archangelica*). *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 134, 319-324.
- Türkiye İstatistik Kurumu (TÜİK). (2021a). Bitkisel Üretim İstatistikleri: Sebze ürünleri üretim miktarları. Erişim tarihi: 12.04.2022. <https://www.tuik.gov.tr>.
- Türkiye İstatistik Kurumu (TÜİK). (2021b). Bitkisel Üretim İstatistikleri: Tarımsal ilaç kullanımı. Erişim tarihi: 16.04.2022. <https://www.tuik.gov.tr>.
- U.S. Department of Agriculture (USDA). (2019). FoodData Central, Parsley, fresh. Erişim tarihi: 06.06.2022. <https://fdc.nal.usda.gov/fdc-app.html#/food-details/170416/nutrients>.
- Villatoro-Pulido, M., Font, R., Obregón-Cano, S., Moreno-Rojas, R., Amaro-López, M.Á., Anter, J., Muñoz-Serrano, A., De Haro Bailón, A., Alanso-Moraga, A., Del Río-Celestino, M. (2013). Cytotoxic and genotoxic effects of metal(oid)s bioactivated in rocket leaves (*Eruca vesicaria subsp. sativa* Miller). *Chemosphere*, 93(10), 2554-2561.
- Villatoro-Pulido, M., Font, R., Saha, S., Obregón-Cano, S., Anter, J., Muñoz-Serrano, A., De Haro-Bailón, A., Alanso-Moraga, A., Del Río-Celestino, M. (2012). In vivo biological activity of rocket extracts (*Eruca vesicaria subsp. sativa* (Miller) Thell) and sulforaphane. *Food and Chemical Toxicology*, 50(5), 1384-1392.
- Wang, R., Yang, Y., Deng, Y., Hu, D., Lu, P. (2022). Multiresidue analysis and dietary risk assessment of pesticides in eight minor vegetables from Guizhou, China. *Food Chemistry*, 380, 131863.
- World Health Organization (WHO). (2020). WHO Recommended Classification of Pesticides by Hazard and Guidelines to Classification, 2019 edition, Geneva.
- Xia, J., Xu, W., Li, Y., Yun, W., Wang, X., Xiong, Y., Min, S. (2022). Quality control of pesticide using infrared spectroscopic coupled with fingerprint analysis. *Infrared Physics & Technology*, 104052.
- Yaldiz, G., Çamlıca, M., Özen, F. (2018). Evaluation of yield and quality characteristics of dill (*Anethum graveolans* L.) in Turkey and the world. *Anadolu Ege Tarımsal Araştırma Enstitüsü Dergisi*, 28(1), 89-93.

Zhang, Q., Ying, Z., Tang, T., Guo, B., Gu, S., Fu, L., Dai, W., Lin, S. (2021). Residual characteristics and potential integrated risk assessment of synthetic pyrethroids in leafy vegetables from Zhejiang in China—Based on a 3-year investigation. *Food Chemistry*, 365, 130389.

