



## Türkiye’de yapılan pestisit kalıntı analiz ve çalışmaları

\*Osman TİRYAKİ

Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Bitki Koruma Bölümü, 17020, Çanakkale, Türkiye

### ÖZET

Bu makalede Türkiye’de yapılan pestisit kalıntı çalışmaları derlenmiştir. Makale ve projeler; rutin pestisit kalıntı analizleri, orijinal tarla/laboratuvar denemesi ve proje örneklerinin kalıntı analizleri ve işlenmiş tarımsal ürünlerde kalıntılar şeklinde gruplandırılmıştır. 2000’li yılların başından itibaren uluslararası literatürde, metot validasyonu, örnek matrisi etkisi ve ölçüm belirsizliği gibi kalite parametrelerine sıkça rastlanmaktadır. Bu eserde de söz konusu kalite güvencesi ve kontrolü parametreleri konusunda ülkemizde yapılan çalışmalara ve bu parametrelerin laboratuvarında uygulanma zorunluluğundan ortaya çıkan akreditasyon konusuna da yer verilmiştir. Çalışmamızda 26 adet derleme makalesi, 50 adet de orijinal çalışma incelenmiştir.

#### Anahtar

#### Kelimeler:

Rutin kalıntı analizleri, pestisit kalıntı araştırmaları, işlenmiş ürünlerde kalıntı, akreditasyon

## Pesticide residue analyses and researches carried out in Turkey

### ABSTRACT

Pesticide residue studies in Turkey were reviewed in this article. Articles and projects were categorized as; routine pesticide residue analyses, residue analysis of supervised field experiment/projects samples and residues in processed agricultural product. The parameters such as method validation, matrix effect and uncertainty in residue analysis are important keywords of articles since 2000. Thus, this work included the articles or project in the field of quality assurance and quality control parameters in our country. Accreditation, which brought about these parameters, was also included in this article. Totally 76 articles were reviewed; 26 of them were review articles and 50 of them were original research articles.

#### Key Words:

Routine residue analyses, pesticide residue researches, residues in processed product, accreditation.

## 1. Giriş

Günümüz dünyasında pestisit kullanımı ve bu kullanımın akıbetleri hep gündemdedir ve gündemde kalacağı da benzemektedir. Çünkü geleneksel tarımda yoğun pestisit kullanımı olduğu gibi, “İyi Tarım Uygulamaları”nda (Good Agricultural Practice, GAP) kontrollü olarak pestisit kullanımı ve organik tarımda da doğal pestisit kullanımı mevcuttur. Birçok derleme çalışmalarında aşırı ve bilinçsiz pestisit kullanımı sonucu, pestisit kalıntılarının insan sağlığına toksikolojik riskleri ve çevresel riskleri ele alınmıştır. Bunlar burada tekrar edilmeyecektir.

Gerek ulusal tüketimimizde pestisitlerden arı gıda tüketmenin önemi, gerekse Avrupa Birliği (AB)’ne girmeye hazırlandığımız bu günlerde yaşadığımız çevrenin pestisitlerle bulaşık olmamasının önemi açısından, pestisitlerin uygulamadan sonraki akıbetleri iyi bilinmelidir. Bir ülkenin bu konuya önem vermesinin göstergesi kaliteli pestisit kalıntılarını çalışmalarının sayısıdır.

Gelişmiş ülkelerde pestisit kalıntı analizleri 1950’li yıllarda, bizde ise 1959 yılında başlamıştır. Ülkemizde ilk çalışma Otacı ve Güvener [1] tarafından Ankara Zirai Mücadele İlaç ve Aletleri Enstitüsü Kalıntı Laboratuvarı’nda yapılmıştır. Türkiye’de kalıntı analizleri ile ilgili çalışmalar Durmuşoğlu ve Çelik [2], Delen vd. [3] ve Durmuşoğlu vd. [4]’in eserlerinde geniş bir şekilde özetlenmiştir.

Ülkemizde pestisit kalıntı analizleri, özellikle Türk Akreditasyon Kurumu (TURKAK) akreditasyonuna haiz, kamu ve özel laboratuvarlarda rutin analiz olarak yapılmaktadır. Ancak kamu laboratuvarlarından bazıları araştırma proje yapma yetkisine haizdir. Az miktarda da olsa Sağlık Bakanlığı-Refik Saydam Hıfzıssıhha Merkezi’nde (RSHM) zehirlenme vakası olarak ve toptancı hallerin girişinde de pestisit kalıntı analizleri yapılmaktadır.

Rutin analizlerin dışında kamu ve özel kuruluşlarca yapılan projelerle kontrollü denemeler kurup ilaçlama yaparak bu ürünlerden kalıntı analizi yapılmaktadır. Bunların başında Gıda Tarım ve Hayvancılık Bakanlığı - Tarımsal Araştırmalar ve Politikalar Genel Müdürlüğü (TAGEM) bünyesindeki araştırma kurumları gelmektedir. Buraya bazı kamu araştırma kuruluşlarının projeleri de ilave edilebilir.

Tarımsal ürünlerin ülkelerin ihracatında önemli yer tutması, bu ürünlerin kalıntılardan arı olmasının doğrulanmasını beraberinde getirmiştir. Bundan dolayı pestisit kalıntı analizlerinde 90’lı yılların sonlarına doğru, analizlerin güvenilirliğinin bir göstergesi olan kalite kontrol ve kalite güvencesi parametreleri gündeme gelmiştir. Bunlardan en önemlileri; örnek işleme homojenliği, örnek matrisi etkisi, metot validasyonu ve ölçüm belirsizliği değerlendirmeleridir [5]. Nitekim 2000’li yılların başından itibaren uluslararası literatürde pestisit kalıntı makalelerinin başlıklarında, bu kavramları sıkça görmekteyiz. Bu parametrelerin uygulanmasından da akreditasyon kavramı doğmuştur. Bundan dolayı derlememizde akreditasyona ve rutin kalıntı analizlerinde/projelerinde kalite parametreleri konusunda ülkemizde yapılan çalışmalara da yer verilmiştir.

Bu çalışmada yukarıda adı geçen 3 derlemede yer almayan, yurtiçi/yurtdışı dergilerde yayınlanmış olanlar özetlenmiştir. Yalın bir literatür taramasını kronolojik sıralama ile vermek yerine, çalışmalar 4 gruba ayrılmıştır. Bunlar; (I) rutin pestisit kalıntı analizleri, (II) pestisit kalıntı projeleri, (III) kalıntı analizlerinde kalite kontrol ve kalite güvencesi çalışmaları ve (IV) işlenmiş tarımsal ürünlerde pestisit kalıntılarının akıbeti şeklindedir. Orijinal makaleler dışında, önemli derlemelere de yer verilmiştir. Bunlar pestisitlerle çalışacaklara ışık tutacak niteliktedir.

## 2. Pestisit Kalıntı Analizlerinde Akreditasyon ve Önemi

Tarımsal ürünlerin pestisit kalıntısı içermemesi iç tüketim ve dış ticarete çok önemlidir. Çünkü iletişim çok hızlıdır. AB’nin Hızlı Alarm sisteminde (Rapid Alert System for Food and Feed, RASFF) Avrupa’da dolaşan tarım ürünlerinde pestisit kalıntısından dolayı uygun bulunmayanlar günlük olarak duyurulmaktadır. Bu anlamda pestisit kalıntı analiz verilerinin doğruluğu, güvenilirliği çok önemli olup ulusal ve uluslararası kalite sistemleri ile doğrulanmalıdır. Bu ihtiyaçla akreditasyon kavramı ortaya çıkmıştır. Akreditasyon, bir laboratuvar, bir kuruluş ya da bir organizasyonun, belli bir analizi, araştırmayı ya da işi yapmadaki yeterliliğinin, bağımsız ulusal ya da uluslararası kalite sistemleri tarafından onaylanmasıdır [6]. Başka bir tanımla, belli işleri yapan bir kuruluş ya da kişinin yeterliliğine başka bir yetkili kuruluşun, resmi tanınırlık vermesi işlemidir [7].

Her ülkenin kendi akreditasyon sistemi vardır. Ülkemizde TURKAK, laboratuvarları ISO 17025 kalite sistemi ile akredite etmektedir. Bu kuruluş, Avrupa Akreditasyon Birliğinden (European Co-operation for Accreditation, EA) 2006 yılında onay almıştır. TURKAK, daha sonra Uluslararası Laboratuvar Akreditasyonu (International Laboratory Accreditation, ILAC) ve Uluslararası Akreditasyon Formu (International Accreditation Forum, IAF) ile karşılıklı tanınma imzalamıştır [8]. Rutin analiz yapan laboratuvarlar ISO 17025 ile akredite edilmektedir. Burada prosedür laboratuvarlara gelen örnek ile başlar, laboratuvar gelen örneğin içeriğinden sorumludur. Ülkemizde Eylül-2013 itibariyle 42 kamu, 83 özel olmak üzere toplam 125 adet kalıntı analiz laboratuvarı vardır. Bu laboratuvarlardan 21 kamu, 37 özel olmak üzere toplam 58 laboratuvarı TURKAK akredite etmiştir [9].

Pestisit kalıntı araştırma projelerinin kalitesi ve güvenilirliği için OECD-GLP (Good Laboratory Practises, GLP-İyi Laboratuvar Uygulamaları, ILU) uygulanmaktadır. Bu sistem sadece laboratuvarla ilgili düzen/intizam/temizlik prensiplerine odaklı değildir. OECD’nin WEB sitesinde (<http://www.oecd.org/chemicalsafety/testing/vd.oecdseriesonprinciplesofgoodlaboratorypracticeglpandcompliance-monitoring.htm>) OECD-GLP kapsamında yayınlanan 16 adet kılavuz vardır. Bunlar; GLP prensiplerini, bir çalışma/analiz ya da proje ile ilgili denetimleri, tarla denemelerinde çalışma planını, veri arşivlemeyi ve GLP akreditasyonunu içerir. GLP’de sorumluluğun başlangıcı farklıdır, örnekleme ile başlar. Pestisit kalıntılarını ile ilgili projelerde orijinal tarla denemelerinden veya kontrollü ilaç denemeleri kuralarak elde

edilen ürünlerden örnekleme ile başlar. Bu sistemde araştırmacı ya da analizci tarladan alınan örneğin, tarlayı temsil etmesinden sorumludur. OECD-GLP proje ve araştırmalara yöneliktir [8].

Türkiye’de OECD-GLP sistemini ilk defa Sağlık Bakanlığı-RSHM gündeme almıştır. GLP yönetmeliği, 9 Mart 2011 tarih ve 27516 sayılı Resmi Gazete’de yayınlanmıştır. Sonra da 29/06/2012 tarihli kanunla (Değişik:29/6/2012-6337/3 md., f bendi) GLP konusunda ulusal izleme otoritesi olarak hizmet vermek TURKAK’ın yetki ve sorumlulukları içerisine alınmıştır. Ülkemizde özel uluslararası kuruluşlardan OECD-GLP akreditasyonu alan laboratuvarlar da vardır. Novagenix (Biyoanalitik İlaç Araştırma-Geliştirme Merkezi San. ve Tic. A.Ş. Ankara), MiS Group’dan ve Royal Cert kuruluşundan GLP Uygunluk Belgesi ve Sertifikası almıştır [8].

### 3. Pestisit Kalıntı Çalışmaları

Ülkemizde pestisit kalıntı analizleri konusunda çalışmalar 1959 yılında başlamıştır. Bu da konuya gerekli hassasiyetin verildiği anlamındadır. Yukarıda belirtilen Durmuşoğlu ve Çelik [2], Delen vd. [3] ve Durmuşoğlu vd. [4]’in eserlerinde yer alan çalışmaları; Buğrahan [10] Bitirme Tezi kapsamında literatür künyeleri ile birlikte bir çizelgede özetlemiştir. Bunlar haricindeki çalışmalar, yukarıda tanımlandığı üzere bu eserde 4 grupta verilmiştir.

Ayrıca pestisitlerin zararları ve yararları, çevresel ve toksikolojik riskleri, gıdaların pestisitlerle kirlenmesi, en uygun pestisit uygulama koşullarının (ürünü zararlı organizmalardan koruyan, üründe kalıntı bırakmayan, çevresel riski az olan, zararlı organizmada dayanıklılık oluşturmayan) verildiği derleme/inceleme şeklinde yayınlanan çalışmalar vardır. Bunları kronolojik sıralamalar ile vermek gerekirse; Karakaya ve Poyraz [11]; Yücel vd. [12]; Dağ vd. [13]; Delen vd. [3]; Karaca vd. [14]; Turabi [15]; Delen[16]; Durmuşoğlu ve ark [4]; Tiryaki ve Temur [17]; Tiryaki vd. [18]; Tiryaki ve Temur [19]; Yücel [20]; Delen [21]; Delen vd. ([22]; Tiryaki [23]; Yarsan [24] şeklinde sıralanabilir.

Pestisitlerin uygulamadan sonraki akıbetleri ile ilgili birçok derleme çalışması, tarım ilaçlarına özgü kongrelerde de sunulmuştur. Bunlardan birincisi, tarım ilaçları ve gıda güvenliği, pestisit risk analizi, çevreye karışmaları, kalıntı riskleri, topraktaki davranışları konularında sunuların yer aldığı “Tarım İlaçları Kongre ve Sergisi”dir [25]. Diğer sürdürülebilir pestisit kullanımı, pestisit kullanımının azaltılması, MRL belirlenmesine esas olan majör ve minör ürünlerin belirlenmesi sunularının yer aldığı “I. Bitki Koruma Ürünleri ve Makinaları Kongresi”dir [26].

#### 3.1.Rutin pestisit kalıntı analizleri

Ülkemizde rutin pestisit kalıntı analizleri Gıda Tarım Ve Hayvancılık Bakanlığı İl Gıda Kontrol Laboratuvarları tarafından yapılmaktadır. Buraya üretici /kurum/müşteri analiz ettirmek istediği örneği getirmektedir. Laboratuvar da burada gelen örnekten sorumludur. Yukarıda belirtildiği gibi laboratuvar, örneğin alındığı bölgeyi temsil etmesinden sorumlu değildir. Bu laboratuvarların çoğu TÜRKAK tarafından ISO 17025 kalite sistemi ile akredite edilmektedir.

Pestisit kalıntı analizleri zehirlenme vakası olarak RSHM Başkanlığı’nda da yapılmaktadır. Son yıllarda bazı belediyelerin

toptancı hallerinde kalıntı analiz laboratuvarı kurma girişimleri vardır.

Bu rutin pestisit kalıntı analizleri bölümünde sadece makale rapor vb şekilde yayınlananlara yer verilebilecektir. Yukarıda belirtildiği 58 adet akredite olan kamu ve özel laboratuvar da kalıntı analizleri titizlikle yürütülmektedir. Aslında analiz sonuçlarının her yıl sonunda duyurulup iç tüketimimizin kalıntı içerip içermediğini öğrenmek de çok iyi olacaktır.

Gıda Tarım ve Hayvancılık Bakanlığı Gıda ve Kontrol Genel Müdürlüğü’ne (GKGM) bağlı laboratuvarlarda 2007 ve 2008 yıllarında pestisit denetimleri yapılmıştır. Örnekler yurtiçi, ithalat ve ihracat ürünlerinden alınmıştır. 2007 yılında analize alınan 15921 örnekten 15647 adedi kalıntı içeriği yönünden olumlu bulunmuştur. Olumsuz bulunan örnek sayısı ise 274 (% 1.7) olmuştur. 2008 yılında ise 23322 örnekten, 22772 adedi olumlu, 550 (% 2.3) adedi ise olumsuz bulunmuştur [27].

1990-1994 yıllarında İl Gıda Kontrol Laboratuvarlarının ortaklaşa yaptıkları çalışmada, Antalya, Fethiye ve İzmir’den örneklenen domates, biber ve hıyar örnekleri ve toptancı hallerinden örneklenen üzüm, elma, şeftali ve armut örneklerinde kalıntı analizi yapılmıştır [28]. 1920 örnekten domates, hıyar ve biber örneklerinin % 89’unda insektisit kalıntıları Maksimum Kalıntı Limitleri (MRL)’ni aşmamıştır. Dithiocarbamate (DC) grubu fungusitlerde ise domates ve biber örneklerinin tümünde, hıyar örneklerinin ise % 96’sında MRL aşılanmıştır.

Özgün vd. [29]’nin çalışmalarında analize alınan 203 adet örneğin hiçbirinde karbamatlı ve organik fosforlu kalıntısı bulunmamış, 26 örnekte ise tamamı çok önceleri yasaklanmış olan klorlandırılmış hidrokarbonlu insektisitlerin kalıntıları tespit edilmiştir.

Ülkemizde 1996-2000 yıllarında tarımsal ürünlerde pestisit kalıntılarını belirlemek için survey yapılmıştır. Proje kapsamında 63 şeftali, 137 armut ve 429 adet elma örneğinde DC’lı pestisitler taranmıştır. 2 armut ve 6 elma örneğinde MRL üstü kalıntı bulunmuştur. 180 farklı yaş üzüm örneğinde MRL’yi aşan DC kalıntısı bulunamamıştır. 12 üzüm örneğinde vinclozolin, procymidon, bromoproplate, trichlorfon, diazinon, methyl paration, malathion, chlorpyrifos-ethyl, ethion kalıntıları MRL üzerinde bulunmuştur. Analize alınan sera domatesi, hıyar, biber örneklerinde ise malathion, diazinon, methyl-parathion, DDVP, bromoproplate, endosülfan kalıntıları MRL yi aşmamıştır. 2001/2002 yıllarında da yaş sebze ve meyvelerde kalıntı taraması yapılmıştır. 1 adet çilekte 2.18 mg/kg, 1 adet biber de 0.08 mg/kg methamidophos kalıntısı tespit edilmiştir. Bir adet domateste 0.16 mg/kg procymidon, 4 adet greyfurtta 1.17-1.20 mg/kg methyl-parathion bulunmuştur. Dört adet patates örneğinde MRL’yi aşmayan alfa-endosülfan kalıntısı saptanmıştır. Beş adet taze fasulye örneğinde MRLyi aşan malathion ve endosülfan bulunmuştur. Yedi adet asma yaprağı örneğinde bulunan chlorpyrifos-ethyl, endosülfan, bromoproplate kalıntıları MRL’yi aşmıştır. 2003 yılında ise 279 adet taze biber örneklerinde methamidopos kalıntısı araştırılmış, 5 adedinde MRL üstü kalıntı bulunmuştur. Benomyl+carbendazim kalıntıları 40 adet kiraz örneğinde araştırılmış ve 1 örnekte kalıntı MRL yi aşmıştır [4, 30].

2004 yılında da sera ürünlerinde pestisit kalıntı düzeylerinin saptanması için bir çalışma yapılmıştır. Seracılığın çok yaygın

olduğu Antalya, Mersin, Adana ve Muğla İlleri'nden (sera, tarla, bahçe ve satış noktaları) ve açık alan yetiştiriciliği yapılan İzmir, Bursa, Samsun, Balıkesir, Manisa ve Tokat İlleri'nden sebze ve meyve örnekleri alınmıştır. Analizler çoklu pestisit kalıntı analiz metodu (Multi Residue Method, MRM) ile Ankara, Antalya, Mersin, Denizli, İzmir ve Samsun İl Kontrol Laboratuvar Müdürlüklerinde yapılmıştır. Toplanan 1532 sebze ve meyve örneğinden 23'ünde MRL üzerinde, 109'unda ise MRL altında kalıntı bulunmuştur. 1400 örnekte ise kalıntı seviyeleri LOD nin altında olmuştur. MRL yi aşan kalıntı içeren örnek oranı % 1.5 olarak bulunmuştur [31].

2004-2007 yıllarında İzmir Tarım İl Müdürlüğü, İzmir Merkez Hal ve süpermarketlerden toplanan yaş sebze ve meyve örneklerinde kalıntı taraması yapılmıştır. Marul, enginar, patates, çilek, sivri biber, dolmalık biber, börülce, erik, hıyar, kabak, kiraz, yenidünya, domates, patlıcan, taze fasulye, bezelye, karpuz, kavun, semizotu, şeftali ve kayısı ürünlerinden 666 örnekleme yapılarak, kalıntı analizleri yapılmıştır. 20 örnekte MRL üstü kalıntı bulunmuştur [32].

Bir yüksek lisans (YL) tezi çalışmasında Ege ve Akdeniz Bölgesinde yetiştirilen alanlardan toplanan 210 adet mandalina, portakal ve limonda pestisit kalıntıları araştırılmıştır. Çalışmada 107 adet pestisit, organik klorlu ve organik fosforlu pestisitlerden seçilmiştir. Kalıntı analizleri İzmir İl Kontrol Laboratuvar Müdürlüğü'nde yapılmıştır. 105 örnekte en az bir adet kalıntı tesbit edilmiştir. 5 örnekte ise Türk Gıda Kodeksi (TGK) ve AB MRL üzerinde kalıntı saptanmıştır [33].

### 3.2. Pestisit kalıntı araştırma ve projeleri

Bu bölümde de orijinal tarla/sera denemeleri yaparak ilaçlamanın da içinde yer aldığı pestisit kalıntısı projeleri ele alınmıştır. Bu çalışmaların bir kısmında kalıntı analizleri İl Gıda Kontrol Laboratuvarları'nda yapılmıştır. Bu bölümde önceki derleme çalışmalarında [2, 3, 4] yer almayan pestisit kalıntı projelerinden üretilen eserlere değinilmiştir. Daha öncede belirtildiği üzere, ilk çalışma Otacı ve Güvener [1] tarafından Ankara Zirai Mücadele İlaç ve Aletleri Enstitüsü Kalıntı Laboratuvarı'nda yapılmıştır.

2005-2009 yıllarında TAGEM tarafından "Tarımsal Ürünlerde Ülkesel Maksimum Kalıntı Limitlerinin Araştırılması" adlı bir proje yapılmıştır. Bu projenin hedefi ülkesel koşullarda yetiştirilen bazı tarım ürünlerinde MRL'nin saptanmasıdır. Çalışmaya Ankara ve Ege Üniversiteleri; Ankara, Adana ve İzmir Zir. Mücd. Araştırma Enst.'leri ve Ankara, Adana ve İzmir İl Kontrol Laboratuvar Müdürlüğü katılmıştır. Bu proje kapsamında 2005-2006 yıllarında çoklu kalıntı metodu (Multi Residue Method, MRM) adapte edilmiştir. Ayrıca yetiştirilen majör ve minör ürünler tesbit edilmiş ve ürünlerin ülkesel günlük tüketim miktarları belirlenmiştir. Analiz yöntemi olarak *QuEChERS* (Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged, and Safe) kullanılmıştır. 2007 yılında kalıntı izleme programı oluşturulmuş ve bazı meyve ve sebzelerde kalıntı analizleri yapılmıştır. Çalışmadaki örnek matrisleri, domates, biber, patlıcan, marul, hıyar, şeftali, çilek, yaş ve kuru üzüm ve kayısıdır. Bu ürünlerde 30 adet pestisit etkili maddesinin kalıntı analizleri yapılmıştır. Toplam 1300 adet veri değerlendirilmiştir. 2008 yılında saha denemeleri yapılmıştır. Arazi/saha denemeleri domates, biber, hıyar ve bağdaki zararlı organizmalara karşı kullanılan 11 adet pestisit ile gerçekleştirilmiştir. Bu proje kapsamında doktora ve yüksek lisans (YL) projeleri de

yürütülmüştür [34, 35].

Bu proje kapsamında yayınlanan çalışmalar ya da ulaşılabildiğimiz yayınlar, yukarıda belirtilen projenin genişliğine göre azdır. Üretilen yayınların özellikle YL eğitimi ile ilgili olduğu görülmektedir. Bu proje ile pestisit kalıntılarının tayininde GC/MS ile MRM geliştirilmesi, konusunda doktora tezi tamamlanmıştır [36]. Yine bu proje kapsamında bazı meyve ve sebzelerde pestisit kalıntılarının analizinde HPLC ile MRM geliştirilmesi konusunda YL tezi tamamlanmış ve sonuçları yayınlanmıştır [37]. İç Anadolu Bölgesinde yapılan kalıntı çalışmalarından da makale üretilmiştir [38]. Adı geçen çalışmada domateste chlorpyrifos, chlorothalonil ve lambda-cyhalothrin, hıyarda chlorpyrifos ve metalaxyl-m + mancozeb; yeşilbiberde cyprodinil + fludioxonil, acetamiprid ve chlorpyrifos pestisitleri ile ilaçlama yapılmıştır. Son ilaçlamadan 10 gün sonra yapılan analizlerde, Ayaş, Nallıhan ve Çubuk'tan örnekleme yapılan hıyar örneklerinde sırasıyla, 0.20, 0.08 ve 0.13 mg/kg chlorpyrifos kalıntısı bulunmuştur. Bu değerler 0.05 mg/kg olan MRL nin üstündedir. Diğer tüm ürün ve pestisitler için MRL üzerinde kalıntıya rastlanmamıştır. Aynı projeden üretilen başka bir çalışmada da, MRL değerleri hıyarda chlorpyrifos için 0.5 mg/kg, metalaxyl için 0.2 mg/kg; biberde cyprodinil için 0.5 mg/kg, fludioxonil için 0.5 mg/kg, acetamiprid için 0.4 mg/kg ve chlorpyrifos için ise 0.5 mg/kg olarak belirlenmiştir [39]. Turgut vd. [40] organik ve geleneksel tarım ile Entegre Mücadele (Integrated Pest Management, IPM) uygulayan sistemlerde üzümde pestisit kalıntıları üzerine çalışmışlardır. Pestisit kalıntılarında sadece geleneksel tarım uygulamasında rastlanmış, organik tarım veya IPM'de kalıntıya rastlanılmamıştır. Risk değerlendirmesinde geleneksel tarımda Lambda-cyhalothrin'e dikkat çekilmiştir.

Bir çalışmada Mustafakemalpaşa'da sanayi domateslerinde 9 adet organik fosforlu insektisit kalıntısı araştırılmıştır. Hasat başlangıcında ve sonunda alınan toplam 15 örnekten, sırasıyla 6' sında ve 4'ünde MRLyi aşmayan Dichlorvos kalıntısı bulunmuştur. On adet örnekte ise domateste ruhsatsız methamidophos saptanmıştır [41].

Tatlı [42] YL tez çalışmasında Ege Bölgesinde yetiştirilen yaş meyve-sebze örneklerinden ve kurutulmuş gıda örneklerinden örnekleme yaparak pestisit kalıntı analizleri yapmıştır. Örneklerde, organik klorlu, organik fosforlu insektisitler ile sentetik piretroit, strobilin ve benzimidazol grubu fungusitlerden 50 adet pestisit kalıntısı araştırılmıştır. Domates, enginar, taze incir, kuru incir ve patates örneklerinde kalıntılar LOD nin altında, diğer örneklerde ise en az 1 adet pestisit kalıntısı LOD düzeyinde bulunmuştur. Bulunan kalıntı miktarları TGK ve AB MRL'lerine göre değerlendirilmiştir. Analize alınan ürünlerin % 2.34'ünde MRL üzeri kalıntı bulunmuştur.

Ersoy vd. [43] (2011a) tarafından Konya'da tarımsal ürünlerde 203 adet pestisit kalıntı seviyeleri araştırılmıştır. Toplanan, 63 adet elma, armut ve ayva örnek matrislerinde, 43 örnekte en az bir pestisit kalıntısı bulunmuştur. Analiz sonuçlarına göre, bir elma örneğinde kullanımı yasak olan Thiabendazol (TGK MRL= 10 µg/kg) pestisiti 15 µg/kg seviyede; başka bir elma örneğinde ise 6 µg/kg seviyesinde bulunmuştur. İki adet ayva örneğinde, ayvada kullanımı yasak olan Chlorpyrifos kalıntıları 8.0 ve 5.0 µg/kg olarak tesbit edilmiştir. Ayrıca 1 armut örneğinde de 147 µg/kg Amitraz

kalıntısı bulunmuştur. Bu değer TGK MRL değeri olan 50 µg/kg değerinin yaklaşık 3 katıdır. Aynı araştırmacıların diğer bir çalışmasında domates örneğinde kullanımı yasak olan Oxamyl kalıntısı, TGK MRL değeri olan 10.0 µg/kg'ın yaklaşık 7 katı olarak bulunmuştur. Bir adet biber örneğinde 112.0 µg/kg Ethion ve 75.0 µg/kg Triazophos kalıntısı bulunmuştur. Diğer bir biber örneğinde ise 120 µg/kg Benomyl-Carbendazim (TGK MRL= 100.0 µg/kg) kalıntısı bulunmuştur. 10 adet patlıcan örneğinde ise, kullanımı yasaklanmış olan Oxamyl kalıntısı TGK MRL nin yaklaşık 11 kat olarak, yani 107.0 µg/kg seviyesinde bulunmuştur. Ayrıca 3 farklı patlıcan örnek matrisinde Imidacloprid kalıntısı (TGK MRL=20.0 µg/kg) 49.0, 190.0 ve 64.0 µg/kg olarak belirlenmiştir [44].

Duru vd. [45] tarafından 2007-2008 yıllarında İzmir İli'nde örneklenen 145 adet sebze ve meyve örneğinde 33 adet pestisit kalıntısı araştırılmıştır. Analiz yapılan 145 örnekte 74 ünde kalıntı tesbit edilememiştir. Otuz adet örnekte toleransın altında, sadece 7 örnekte ise tolerans üstü kalıntı bulunmuştur. En fazla kalıntı da yaş ve kuru üzüm ile domates örneklerinde görülmüştür.

Türkiye Atom Enerjisi Kurumu- Sarayköy Nükleer Araştırma ve Eğitim Merkezi (TAEK SANAEM)- Nükleer Tarım ve Nükleer Kimya grubu araştırmacıları tarafından, 1990-1998 yılları arasında, pestisit kalıntıları konusunda, radyoizotop izleme tekniğinin kromatografik tekniklerle kombine edildiği Uluslararası Atom Enerjisi Kurumu (IAEA) destekli teknik yardım projesi (*Pesticide Residues in Turkish Foods and Agriculture*; IAEA-TC-TUR/5/015) yürütülmüştür [46]. Bu projeden üretilen ve yayınlanan çalışmaların çoğu ürün işleme üzerine olup bunlar bir sonraki bölümde verilecektir. Diğerleri ise aşağıda özetlenmiştir.

\* <sup>14</sup>C-Trifluralin ile kavun ürünlerinde çalışılmış ve havuçlarda 0.84 kg/ha dozundaki trifluralin'in uygulamasında, trifluralin'in köklerde biriktiği, meyve etinde kalıntının düşük oranda olduğu bildirilmiştir Kavun meyvesinin, çekirdeğinde 0.017 ppm, etli kısmında 0.003 ppm ve kabuk kısmında ise 0.007 ppm kalıntı bulunmuştur [47].

\* Fındıklarda <sup>14</sup>C-Carbaryl kalıntısının araştırıldığı çalışmada, uygulamadan 3 ay sonra yapılan analizlerde fındık ve fındık yağında kalıntıya rastlanmamıştır [48].

\* Başka bir çalışmada da Malathion ile kiraz meyveleriyle yürütülen çalışmada % 20'lik Malathion'un % 0.2'lik dozda uygulandığı meyvelerde yapılan analizlerde, 1. ve 2. günlerde sırasıyla 1.47 ve 0.95 mg/kg kalıntı saptanmış; 4. ve 5. günlerdeki analizlerde kalıntı bulunamamıştır [49].

\* Pestisit kalıntı analizlerinde toprak ve bitkide bağlı kalan kalıntılar üzerine değerlendirmeler yapılmış ve ekstraksiyon veriminin önemine değinilmiştir [50].

TAEK SANAEM- Nükleer Tarım bölümünde 1998-2003 yılları arasında IAEA destekli koordineli araştırma projesi de (IAEA-CRP/RC, TUR/9909) yürütülmüştür. Bu proje İnce Tabaka Kromatografisi'nin (Thin Layer Chromatography, TLC) hububatta pestisit kalıntı analizlerinde kullanılmasının gösterilmesi üzerinedir. Projeden TLC'nin hububatta çoklu kalıntı analiz metodu olarak kullanımı üzerine eser yayınlanmıştır [51]. Ayrıca TLC-fungus biyoassay dedeksiyon yöntemi ([52] ve TLC-enzim engellenmesi dedeksiyon yöntemi ([53] ile de yapılmış çalışmalar yayınlanmıştır.

Çanakkale Troja bölgesinde su ve topraklarda pestisit kalıntı analizlerinin yapıldığı bir çalışma sonucunda; kuş türlerinin azalmasının ve bu bölgeden göç etmesinin nedeni su ve toprak kaynaklarının pestisitlerle kirli olmasına bağlanmıştır [54].

Kayseri'de içme sularında organik klorlu pestisitlerin (endosulfan, pp-DDT, pp'-DDE ve op'-DDD kalıntısı araştırılmıştır. 5 ayrı su kaynağında herhangi bir kalıntıya rastlanılmamıştır [55].

Bu araştırmaların yanı sıra, üç çalışma ile üzümde chlorpyrifos, lambda cyhalothrin, pyrimethanil; domateslerde chlorpyrifos, lambda cyhalothrin, chlorothalonil; hıyarda chlorpyrifos, metalaxyl; biberde cyprodinil, fludioxonil, acetamiprid, chlorpyrifos için ulkesel MRL değerleri araştırılmıştır. Söz konusu araştırmalarda, Abay vd. [56] tarafından saptanan tüketim değerlerinden yararlanılmıştır. Bu araştırmalar sonucunda üzümde chlorpyrifos, lambda cyhalothrin ve pyrimethanil için belirlenen MRL değerleri sırasıyla 1.0, 0.2 ve 2.0 mg/kg'dır [57]. Domateste saptanan MRL değerleri chlorpyrifos için 0.5 mg/kg, lambda cyhalothrin için 0.1 mg/kg, chlorothalonil için ise 2.0 mg/kg olmuştur [58].

GKGM'nün açıklamalarına göre, ülkemizde 2007 yılında 15921 örnek analiz edilmiş ve % 1.7'sinde; 2008 yılında 23322 örnek analiz edilmiş ve % 2.3'ünde MRL değerleri üzerinde kalıntı saptanmıştır. 2009 yılındaki bir araştırmaya göre, 2007 Eylül ve 2008 Şubat aylarında Bursa'da pazarlardan toplanan 36 limon meyvesinden 30 tanesinde (% 83) çeşitli pestisitlerin kalıntılarına rastlanmıştır. 8 örnekte (% 22) ise, MRL değerleri üzerinde kalıntı saptanmıştır [59].

Karakoç ve Nakiboğlu [60] tarafından DC'lı pestisitlerinin farklı analiz metotları incelenmiş ve metotların avantaj ve dezavantajları karşılaştırılarak bu konudaki bilgiler derlenmiştir.

### 3.3 Pestisit kalıntı analizlerinde kalite control ve kalite güvencesi çalışmaları

Tarımsal ürünlerin ülkelerin ihracatında önemli yer tutması, bu ürünlerin kalıntılardan arı olmasının doğrulanması gerekliliğini de beraberinde getirmiştir. İşte bu gereklilikten dolayı pestisit kalıntı analizleri konusunda 90'lı yılların sonlarına doğru tüm dünyada analizlerin doğruluğu güvenilirliğinin bir göstergesi olan kalite control ve kalite güvencesi parametreleri gündeme gelmiştir. Bu konuda IAEA'nın "Food and Environmental Protection Section-The Agrochemicals Unit" birimi bu anlamda verdiği eğitim ve çalıştaylarla projelerle başı çekmiştir. Bu parametreler kromatografik analizler öncesi basamaklarla ilgilidir. Buradan da analizlerin kalitesinin her zaman yüksek hassasiyetteki kromatografi cihazlarına bağlı olmadığını söyleyebiliriz.

Bu kalite kontrol ve kalite güvencesi parametreleri; örnek işleme homojenliği, ekstraksiyon verimi, örnek matrisi etkisi, pestisit analiz sürecinde stabil kalması, metot validasyonu ve son olarak da örnek işleme ekstraksiyon ve clean-up işlemlerinin ölçüm belirsizliği şeklinde sıralanabilir [5]. Örnekteki pestisit ekstraksiyon öncesi homojen bir dağılımı sağlanmaz ise, ekstraksiyon verimi düşük olup kalıntının çoğu bağlı olarak kalıyorsa, kalibrasyona örnek matrisinden gelen kirlilikler etki ediyorsa, analiz sürecindeki işlemlerde pestisit stabil kalmayıp parçalanıyorsa, analiz metodunun kendi laboratuvarımızda doğru olarak işlediği validasyon çalışması ile gösterilmemiş ise kalıntı analizlerin güvenilirliğinden şüphelenmek her zaman olasıdır.

Özellikle 2000'li yılların başından itibaren uluslararası literatürde pestisit kalıntı makalelerinin başlıklarında, ölçüm belirsizliği, matris etkisi, metot validasyonu kavramları bulunmaktadır. Önceki bölümde açıklandığı üzere bu parametrelerin laboratuvarlarca uygulanmasının bir göstergesi olarak da akreditasyon kavramını ortaya çıkmıştır. Gerçekte TURKAK akreditasyonuna haiz olan laboratuvarlar akredite olma sürecinde tüm bu parametrelerle çalışıp bunları dökümente ederler. Bu gerekçelerle ülkemizde pestisit kalıntı analizleri ile ilgili kalite kontrol ve kalite güvencesi parametrelerini içeren çalışmaları burada zikretmek doğru olacaktır.

Yukarıda bahsedilen, IAEA-CRP/RC, TUR/9909 projesi kapsamında üretilen bir makalede [61] tahıllarda pestisit kalıntılarının analizi için adapte edilen farklı TLC dedeksiyon metotlarının geçerli kılınması üzerine metot validasyonu parametreleri ile çalışılmıştır.

IAEA-Agrochemicals and Residue Unit tarafından onaylanan "Validation of multi-residues analytical method for Chlorpyrifos-ethyl, Malathion and Dichlorvos in cucumber" projesinden, hıyar örneği ile örnek işleme belirsizliği, stabilite testi ve matrisi etkisi konularında makaleler üretilmiştir;

\* Tiryaki ve Baysoy [62] tarafından hıyarlarda pestisit kalıntısı analizlerinde örnek işlemeden kaynaklanan belirsizliği  $^{14}\text{C}$ -chlorpyrifos kullanarak hesaplanmıştır. Analiz belirsizliği % 2'den az bulunmuştur. Ayrıca örnekleme sabitesi ( $K_s$ ); örnek işleme belirsizliği ( $CV_{sp}$ ) ve analitik porsiyonun kütlelerinden ( $m$ ),  $K_s = m \times CV_{sp}^2$  denklemi ile hesaplanmış ve 1.03 kg olarak tesbit edilmiştir.

\* Tiryaki vd. [63] hıyar örneklerinde Chlorpyrifos ve Malathion kalıntılarının analizinde örnek işleme sürecinde pestisit stabil kalmadığını bulmuşlar ve örnek işleminin kuru buzla yapılmasını önermişlerdir.

\* Yine bu proje ile hıyar örneklerinde  $^{14}\text{C}$ -carbaryl kullanılarak ekstaksiyon ve clean-up etkinliğinin ve belirsizliği saptanmıştır. Standart belirsizlik ana kaynağının cleanup belirsizliği olduğu ortaya çıkmıştır [64].

\* Ayrıca domateslerde pestisit kalıntısı analizlerinde örnek işlemeden kaynaklanacak belirsizliğin  $^{14}\text{C}$ -chlorpyrifos kullanarak hesaplanmıştır. Analiz belirsizliği % 2'den daha az bulunmuştur. Örnekleme sabitesi ( $K_s$ ); örnek işleme belirsizliği ( $CV_{sp}$ ) ve analitik porsiyonun kütlelerinden ( $m$ ),  $K_s = m \times CV_{sp}^2$  denklemi ile hesaplanmış ve 1.24 kg olarak bulunmuştur [65].

\* Aynı araştırmacılar, analit ile kromatografi uyumuna (system suitability test, SST) dikkat çekmişler ve GC-NPD dedeksiyonunda SST parametrelerini limitler içinde bulmuşlardır [66].

Aysal vd. [67] ethyl acetate ile modifiye edilmiş QuEChERS yöntemi ile meyve sebzelerde pestisit kalıntı analiz metodunu valide etmişlerdir. 22 pestisit için geri alımları domates elma ve yeşil fasulye için ortalama olarak % 93 bulmuşlardır. LOD değerleri ise 0.005-0.01 mg/kg arasında değişmiştir. Başka araştırmacılar da yaş sebze ve meyvelerde pestisit kalıntı analizlerinde güvenle kullanılan QuEChERS analiz yönteminin, toprak örneklerine uygulanmasını içeren metod, trifluralin herbisiti kullanılarak valide edilmiştir [68].

Bunların dışında analizlerin kalite güvencesi ve kalite kontrolü konularında; kalibrasyon [69], temel laboratuvar işlemlerinin belirsizlikleri [70], ekstaksiyon ve clean up belirsizliği [71], matris etkisi sorunu ve çözüm yolları [72], OECD-GLP, pestisit kalıntı analizlerinde kalite sistemleri [8] konularında derleme inceleme şeklinde yayınlanan veya kongrelerde sunulan çalışmalar da vardır.

Tüm bu pestisit kalıntı analizlerinde kalite kontrol (QC) ve kalite güvencesi (QA) parametreleri ile ilgili ulusal/uluslararası orijinal ve derleme makaleleri bir kitapta toplanarak bu konuda çalışanların hizmetine sunulmuştur [7].

### 3.4. İşlenmiş ürünlerde pestisit kalıntı analizlerinin akıbeti ile ilgili çalışmalar

Son yıllarda salça, meyve suyu gibi işlenmiş tarımsal ürünlerdeki pestisit kalıntıları üzerine uluslararası literatürde birçok makale vardır. İşlenmiş olan tarımsal ürünlerde kalıntılarının akıbeti, işlenmiş üründe azaldığı/arttığı, ya da metabolitlerine parçalanma durumu konuları çok önemlidir. Bundan dolayı bu ürünlerin MRL değerlendirmeleri farklı olabilmektedir. Makalenin son bölümünde bu konudaki çalışmalara yer verilmiştir. İl Gıda Kontrol Laboratuvarlarında işlenmiş ürünlerde pestisit kalıntı analizleri de son yıllarda yapılmaktadır.

TAGEM tarafından "Tarımsal Ürünlerde İşleminin Pestisit Kalıntıları Üzerine Etkisi Projesi" yürütülmektedir. Bu kapsamda domates biber, üzüm, maydanoz ve nane bitki ve ürünlerinde farklı ürün işlemlerinin pestisit kalıntıları üzerine etkileri konusunda projeler yapılmaktadır [35]. Bu çalışma konularından üretilen ve yayımlanan eser olarak da sadece Turgut vd. [73] tarafından yayınlanmıştır. Kurutulmuş üzümde chlorpyrifos methyl, chlorpyrifos ethyl, deltamethrin, lambda-cyolathrin, dichlofluanid, iprodione, and procymidone kalıntısı bulunmuştur. Sadece 7 örnekte MRL nin üstünde kalıntı tesbit edilmiştir.

Yukarıda belirtilen UAEA destekli teknik yardım projesi (IAEA-TC-TUR/5/015) kapsamında işlenmiş ürünlerde pestisit kalıntılarıyla ilgili olarak yayınlanan makaleler şöyle özetlenebilir;

\*  $^{14}\text{C}$ -Trifluralin ile havuç ürünü ile yapılan çalışmada; havuçlarda 0.84 kg/ha dozundaki trifluralin'in uygulamadan 4 ay sonra yapılan analizlerde, kabukta yoğunlaştığı (0.689 ppm), yıkamanın kalıntıyı azalttığı bulunmuştur. Havuç suyunda tüm havuçtan 1.71 kat; kaynatılmış havuçta tüm havucun 0.47 kat ve kızartılmış havuç da tüm havuçtan 1.4 kat daha fazla trifluralin kalıntısı bulunmuştur [74].

\*  $^{14}\text{C}$ -Chlorpyrifos ile domates ve işlenmiş ürünlerinde çalışılmış ve domateslerde yapılan çalışmada, bitkilere 2 kez chlorpyrifos uygulaması yapılmıştır. Ağustos, eylül ve ekimde hasat edilen meyvelerde sırasıyla 0.27, 0.25 ve 0.18 ppm kalıntı, saptanmıştır. İşlenen domateslerde kalıntı % 21-39 düzeyinde azalırken, salçada 3-4 kat artmıştır [75].  $^{14}\text{C}$ -Chlorpyrifos ile mısır ve mısır ürünlerinde çalışılmış ve ham yağa mısır danesindeki kalıntının % 3.5'inin (0.364 ppm) geçtiği görülmüştür. Daha sonra ham yağa rafinasyon işlemi uygulanmıştır. Rafine yağın, kalıntının % 65'ini (0.238 ppm) ihtiva ettiği görülmüştür. TLC ile analizler de yapılmış, chlorpyrifosun rafinasyon sırasında önemli ölçüde parçalanarak TCP'e dönüştüğü gözlenmiştir [76].

\*  $^{14}\text{C}$ -Dimethoate ile domateste yapılan çalışmada ise salçada 2.12 ppm, domates suyunda ise 0.49 ppm kalıntı belirlenmiştir. Salçadaki dimethoate kalıntısı işlenmemiş ham domateste olandan 3.96 kat, domates suyunda ise 1.04 kat daha fazla saptanmıştır [77].  $^{14}\text{C}$ -Dimethoate ile zeytinlerle yapılan çalışmalarda zeytin sineğine karşı pratiğe uygun biçimde dimethoate uygulanmış ve zeytin tanelerinde 1.82 mg/kg, ham yağda 0.67 mg/kg kalıntı saptanmıştır [78].  $^{14}\text{C}$ -

Aldicarb'ın pamuk yağında kalıntısı araştırılmış ve ham yağda 0.19 ppm kalıntı bulunurken rafine edilmiş yağda 0.007 ppm kalıntı bulunmuştur [79].

Cyprodinil+Fludioxonil'in önerilen dozda bağlarda çiçeklenme, salkımların oluşmasından önce, ben düşme dönemlerinde ve hasada 21 gün kala olmak üzere 4 kez uygulandığı programın, üzümde 0.62 mg/kg cyprodinil ve 0.45 mg/kg fludioxonil kalıntısına neden olduğu; şarapta ise cyprodinil ve fludioxonil kalıntılarının sırasıyla 0.07 mg/kg ve 0.3 mg/kg olarak saptandığı bildirilmiştir [80].

Yapılan başka bir çalışmada domates salçası yapımında Endosulfan ve Deltamethrin kalıntılarının akıbeti araştırılmıştır. Yıkama işlemi Endosulfan kalıntısını % 30.62, Deltamethrin kalıntısını ise % 47.58 oranında azaltmıştır. Yıkamadan sonraki, ön ısıtma, pulp yapma, buharlaştırma ve yarı pastörizasyon proseslerinin kombine etkisinde ise Deltamethrin kalıntısını % 2.33 oranında artırırken, Endosulfan kalıntısı % 66.5 oranında azalmıştır [81].

#### 4. Sonuç

Bu derleme makalesinde Türkiye'de pestisit kalıntıları konusunda yapılan çalışmaların bir değerlendirilmesi yapılmıştır. Çalışmamızda 26 adet inceleme makalesi, 50 adet de orijinal çalışma derlenmiştir. Orijinal araştırma makalelerinin sonuçları da kısaca özetlenmiştir. En fazla makale, sırasıyla, 2007 (8 adet), 2009 (7 adet), 2010 (6 adet) ve 2013 (6 adet) yıllarına aittir.

Ülkemizde pestisit kalıntıları konusunda yapılan çalışmaların sayısı gelişmiş ülkelerdeki seviyede olmalıdır. Bizde araştırma ve proje sonuçlarının makaleye dönüşmüş sayısı da azdır. Özellikle bu kamu araştırma kuruluşlarında çok belirgindir. Yapılan projelerin sonuçları raporlanıp kaldırılmamıştır. Oysa bilimsel çalışmaların tamamlandığının bir göstergesi de, bulguların bir bilimsel dergide yayınlanmasıdır. Gerçekleştirilen araştırma/analiz sonuçlarının aynı konuda çalışan bilim insanları tarafından değerlendirilmesi ya da yorumlanması, sonra da yayınlanması gerekir. Bu aynı konuda çalışan bilim insanlarının yapılan çalışmaya ulaşabilmesinin de bir yoludur [82]. Bu derlemede YL yapan araştırmacıların katıldığı proje sonuçlarının bir şekilde hakemli dergilerde yayımlandığı ortaya çıkmıştır.

AB'ne girmeye hazırlandığımız bulunduğumuz süreçte, pestisit kalıntısı konusundaki çalışmalara daha fazla önem verilmelidir. Bu, pestisit, kalıntı ve diğer yollarla insan ve hayvanlara toksik olması ve çevrenin korunması anlamında üzerinde titizlikle durulması gereken bir konudur. Tarımsal ürünlerin kalıntılardan arı olması da ihracatımızda önemli bir gerekliliktir. Ülkemiz kalıntı analiz laboratuvarlarında yapılan analizlerin sonuçlarının kamuya açıklanması da gerekir. Çünkü zaten bu kalıntı nedeniyle uyumsuzluklar AB internet sayfasında ülke bazında duyurulmaktadır.

#### Kaynaklar

1. Otacı, C.ve Güvener, A., Hexachlorbenzenle ilaçlanmış tohumluk buğdaylarda hexachlorbenzen tayini. Bit. Kor. Bül., 1 (2): 26-29, 1959.
2. Durmuşoğlu, E.,Çelik, C., Türkiye'de pestisit kalıntıları üzerinde yapılan çalışmalar. Türk. Entomol. Derg. 25(1):65-80,2001.
3. Delen, N., Durmuşoğlu, E., Güncan, A., Güngör, N., I.

Turgut, C. ve Burçak, A., Türkiye'de pestisit kullanımı, kalıntı ve organizmalarda duyarlılık azalışı sorunları. Türkiye Ziraat Mühendisliği VI. Teknik Kongresi, 3-7 Ocak, Ankara, Cilt 2. 629-248, 2005.

4. Durmuşoğlu, E., Tiryaki, O. ve Canhilal, R., Türkiye de pestisit kullanımı, kalıntı ve dayanıklılık sorunları. TMMOB-Ziraat Mühendisleri Odası, Türkiye Ziraat Mühendisliği 7. Teknik Kongresi,, 11-15 Ocak 2010, Ankara, Bildiriler Kitabı 2: 589-607, 2010.
5. Tiryaki, O., Baysoy, D., The Use of Radiotracer Techniques for QA/QC Principles in Pesticide Residue Analysis. Ankara Üniversitesi Ziraat Fakültesi, Tarım Bilimleri Dergisi 13 (2):108-113, 2007.
6. ISO/IEC, International Organization For Standardization, ISO/IEC 17025:2005. General requirements for the competence of testing and calibration laboratories, Geneva, 2005.
7. Tiryaki, O., Pestisit kalıntı analizlerinde kalite kontrol (QC) ve kalite güvencesi (QA). Nobel Yayın Nu:1635, Nobel Yayınları, Yardımcı Kitap, Ankara,2011.
8. Tiryaki, O. ve Temur, C., Pestisit kalıntı analizlerinde kalite sistemleri: ISO 17025 ve OECD-GLP. Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 28(4):270-279, 2012.
9. Tiryaki, O., Pestisit Kalıntıları, Analitik Kalite Güvence ve Gıda Güvenliği. ÇOMÜ Ziraat Fakültesi Amfisi, Konferans, 26 Kasım, Saat: 10.00, ÇOMÜ Ziraat Fakültesi Amfisi, Çanakkale, 2013
10. Buğrahan, E., Pestisit Kalıntılarının Önemi ve Türkiyedeki Pestisit Kalıntı Çalışmaları. Lisans mezuniyet ezi, ÇOMÜ Ziraat Fakültesi Bitki Koruma Bölümü, Çanakkale, 2016
11. Karakaya, M., Poyraz, N., Gıda kirlenmesinde pestisitler ve korunma yolları. Ekoloji Çevre Derg. 1.4:11-15, 1992.
12. Yücel, U., İlim, M., Gözek, K., Helling, C. S. ve Sarıkaya, Y., Chlorpyrifos degradation in Turkish soil. J. Environ. Sci. Health, B34 (1), 75-95, 1999.
13. Dağ, S. S., Aykaç, V. T., Gündüz, A., Kantarcı, M. ve Şişman, N., Türkiye de tarım ilaçları endüstrisi ve geleceği. TMMOB-Ziraat Mühendisleri Odası, V. Türkiye Ziraat Mühendisliği Teknik Kongresi, 2. Cilt, 17-21 Ocak, Sayfa 933-958, Milli Kütüphane, Ankara, 2000.
14. Karaca, İ., Ay, R. ve Karaca, G., Pestisitlerin çevre ve insan sağlığı üzerindeki etkileri. Hasad, Bitkisel Üretim, 21(245): 86-89, 2005.
15. Turabi, M. S., Bitki Koruma Ürünlerinin Ruhsatlandırılması. Tarım İlaçları Kongre ve Sergisi, TMMOB Zir. Müh Odası ve TMMOB Kimya Müh Odası, Bildiriler Kitabı, 25-26 Ekim, s:50-61,2007.
16. Delen, N., Fungisitler. Nobel Yayın No: 1360, Ankara,2008.
17. Tiryaki, O. ve Temur, C. The fate of pesticide in the environment. Journal of Biological and Environmental Sciences,4(10), 29-38, 2010.
18. Tiryaki, O., Canhilal, R. ve Horuz, S., Tarım ilaçları kullanımı ve riskleri. Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 26 (2): 154-169, 2010.
19. Tiryaki, O. ve Temur, C, Tarım ilaçları ve gıda güvenliği (Pesticides and food safety). Uluslararası Katılımlı 1. Ulusal Ali Numan Kıracı Tarım Kongresi. Osmangazi Üniversitesi, Kongre ve Kültür Merkezi. 27-30 Nisan 2011 Eskişehir, Bildiriler 2 pp. 1031-1042, 2011.
20. Yücel, Ü, Pestisit Nedir? Etkileri Nelerdir? Ankara Nükleer Araştırma ve Eğitim Merkezi, Nükleer Kimya Bölümü, <http://www.rehberim.net/forum/soru-cevap-575/269633-pestisit-nedir-etkileri-nelerdir.html> Eri: 16.02.2012

21. Delen, N, Türkiye’de tarım ilacı sorunu ve bu sorunun kaynakları. Dünden Yarına Entegre Mücadele Çalıştayı. Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Ziraat Fakültesi Çanakkale, 2014.
22. Delen, N.,Tiryaki, O., Türkseven, S. ve Temur, C, Türkiye’de pestisit kullanımı, kalıntı ve dayanıklılık sorunları. TMMOB-Ziraat Mühendisleri Odası, Türkiye Ziraat Mühendisliği 8. Teknik Kongresi,12-16 Ocak, Ankara. Bildiriler Kitabı 2:758-778, 2015.
23. Tiryaki, O, Tarım İlaçları Kullanımına Farklı Bakışlar. Kayseri Ticaret Borsası Dergisi, 7 :34-37, 2015.
24. Yarsan, E, Pestisitlerin insan ve hayvan sağlığına olumsuz etkileri, Ordu’da Gıda Güvenliği, 9(25): 2-8, 2015.
25. Tarım İlaçları Kongre ve Sergisi, TMMOB Kimya Mühendisleri Odası ve Ziraat Mühendisleri Odası, Bildiriler Kitabı, 25-26 Ekim 2007, Ankara, 2007
26. Tarım ve Köyişleri Bakanlığı, İlaç-Alet Hizmetleri Dairesi Başkanlığı Kayıtları, TC Tarım ve Köyişleri Bakanlığı, Koruma Kontrol Genel Müdürlüğü, 2009.
27. Gıdalarda Katkı-Kalıntı ve Bulaşanların İzlenmesi Bölüm: Gıdalarda zirai ilaç kalıntı düzeylerinin tespiti. Uludağ Üniversitesi Basımevi, Bursa, 9-27, 1996.
28. Özgün, O., Boncuk, H., Sarıgül, A., Atamer, P., Yüksel, L., Salcı, B. ve Şenöz, B., Meyve sularında bazı pestisit kalıntıları üzerine araştırmalar TAGEM İl Kontrol Laboratuvar Müdürlüğü, Ankara. Genel Yay. No: 35, Özel Yay. No: 31, 25 s, 1997.
29. Güngör, T., Urkun, T., Er, E., Gıdalarda katkı kalıntı ve bulaşanların izlenmesi. Bursa Gıda Kontrol Araştırma Enstitüsü Yayını, Bursa, 2002.
30. Tarımsal ürünlerimizde kullanılan ilaçların kalıntılarının araştırılması KKGGM Projesi. TC. Tarım ve Köyişleri Bakanlığı, Koruma ve Kontrol Genel Müdürlüğü (Yayınlanmamış veriler),2004.
31. <http://www.izmirtarim.gov.tr/bitki/kalinti/kalinti.asp> Erişim:06.09.2009.
33. Tağa, Ö., Ege ve akdeniz bölgelerinde yetişen narenciye ürünlerindeki pestisit kalinti düzeylerinin belirlenmesi. YL tezi, NKÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı, Tekirdağ, 2007.
34. Burçak, A. A., Abay C. F., Cönger E., Duru, A. U., Polat, Ö., Kaya, M., Şenöz, B., Tatlı, Ö., Tarımsal Ürünlerde Ülkesel Maksimum Kalıntı Limitlerinin Araştırılması Projesi. Gelişme Raporu. Tarımsal Araştırmalar Genel Müdürlüğü, Ankara 20 sayfa, 2008.
35. T.C. Gıda, Tarım Ve Hayvancılık Bakanlığı Tarımsal Araştırmalar ve Politikalar Genel Müdürlüğü Bitki Sağlığı Araştırmaları Daire Başkanlığı - İlaç, Alet ve Toksikoloji Araştırmaları Program Değerlendirme Toplantı Gündemleri : 2010 Yılı (22-27 Mart 2010 Kemer/ Antalya) , 2011 Yılı (28 Şubat - 4 Mart 2011 Kemer/ Antalya), 2012 Yılı (27 Şubat – 01 Mart 2012/ Antalya), 2013 yılı (18-20 Mart 2013 / Antalya) , 2015 Yılı (2-4 Mart 2015/ Antalya) ve 2016 yılı (8-11 Şubat 2016/Antalya).
36. Aksu, P., Meyve ve sebzelerdeki pestisit kalıntılarının tayininde Gaz Kromatografisi/Kütle Spektrometresi (GC/MS) ile Çoklu kalıntı analiz yönteminin geliştirilmesi, E.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Gıda Müh. A.B.D., Doktora Tezi, (yayınlanmamış), 389 s. İzmir, 2007.
37. Yiğit, N., Öktem, A. B. ve Yentür, G., Bazı meyve ve sebzelerdeki pestisit kalıntılarının analizinde yüksek basınçlı sıvı kromatografisi (HPLC) ile çoklu kalıntı analiz metodunun geliştirilmesi Bitki Koruma Bülteni, 52(4):375-394, 2012.
38. Cönger, E., Aksu, P., Yiğit, N., Dokumacı, S., Baloğlu, Z. ve Burçak, A. A., Bazı pestisitlerin sebzelerdeki kalıntı davranışlarının belirlenmesi üzerine çalışmalar. Bitki Koruma Bülteni, 52(3):273-288, 2012.
39. Burçak, A. A., Duru, A. U., Kaya, M., Cönger, E., Tatlı, Ö., Gölge, Ö. ve Dokumacı, S., Biber ve hıyarda bazı pestisitlerin ülkesel maksimum kalıntı limitlerinin belirlenmesi. V. Bitki Koruma Kongresi Bildiri Özetleri, 3-5 Şubat, Antalya. s. 15, 2014.
40. Turgut, C., Örnek, H., Teresa, J. C., Determination of pesticide residues in Turkey’s table grapes: the effect of integrated pest management, organic farming, and conventional farming. Environ Monit Assess 173:315–323, 2011
41. Güncan, A., Durmuşoğlu, E., Mustafakemalpaşa (Bursa)’da yetiştirilen sanayi domatesinde bazı organik fosforlu insektisit kalıntıları üzerinde araştırmalar. Türk. Entomol.Derg., 27(3):223-230, 2003.
42. Tatlı, Ö., Ege Bölgesine özgü bazı yaş meyve, sebze vekerutulmuş gıda ürünlerinde pestisit kalıntı düzeylerinin tespiti. YL tezi, ÇÜ. Fen Bilimleri Enstitüsü – Toprak ABD (Basılmamış), Adana, 2006.
43. Ersoy, N., Tatlı, Ö., Özcan, S., Evcil, E., Coşkun, L. Ş., Erdoğan, E., Konya’da Halkın Tüketimine Sunulan Bazı Yumuşak Çekirdekli Meyve Türlerinde Pestisit Kalıntı Düzeyleri . Selçuk Tarım ve Gıda Bilimleri Dergisi 25 (1): 84-89, 2011.
44. Ersoy, N., Tatlı, Ö., Özcan, S., Evcil, E., Coşkun, L.Ş., Erdoğan, E., LC-MS/MS ve GC-MS’ le Bazı Sebze Türlerinde Pestisit Kalıntılarının Tespiti. Selçuk Tarım ve Gıda Bilimleri Dergisi 25 (3): 79-85, 2011.
45. Duru, A.U., Örnek, H., Burçak, A.A., İzmir İli’nde satışa sunulan bazı meyve ve sebzelerde pestisit kalıntılarının araştırılması. I. Bitki Koruma Ürünleri ve Makinaları Kongresi, Bitki Koruma Ürünleri (Cilt I, Pestisitler), Bildiriler Kitabı: 59-69, 2-5 Nisan 2013. Antalya, 2013.
46. Gözek, K., Halitligil, M. B., Yücel, Ü., Tiryaki, O., İlim, M. ve Aysal, P., Gıda Maddelerinde Pestisit Kalıntılarının Araştırılması, UAEA-TUR/5/015, DPT-92K120130, TAEEK, Sonuç raporu, s 42, 1996.
47. Tiryaki, O., Maden, S. ve Tuncbilek, A. S., <sup>14</sup>C-residues of trifluralin in a soil and melon. Bull. of Environ. Contamination and Toxicology, 59 (5), 750-756, 1997.
48. Yücel, Ü., M. İlim and N. Aslan, <sup>14</sup>C-carbaryl residues in hazelnut. J. Environ. Sci. Health, B. 41, 5,: 585-593, 2006.
49. Aslan, N., Analysis of pesticide residues in cherries from Afyonkarahisar, Turkey. Fresenius Environmental Bulletin;2011, 20(8): 2002-2006.
50. Tiryaki, O., Aysal, P., Bound pesticide residues in soil and plant and their determination. The Turkish Journal of Nuclear Sciences, 26 (2), December, 43-60, 1999.
51. Tiryaki, O. ve Aysal, P., Applicability of TLC in multiresidue methods for the determination of pesticides in wheat grain. Bull.of Environ. Contam. Toxicol., 75(6), 1143-1149 , 2005.
52. Tiryaki, O., Aysal, P., ve Seçer, E., Applicability of TLC in pesticide residue analysis using bioassay with fungi spores. The Journal of Turkish Phytopathology 32 (2), 71-79 , 2003,
53. Tiryaki, O., Aysal, P., ve Özyardımcı, B., TLC analysis of some pesticide residues using enzyme inhibition techniques. The Journal of Turkish Phytopathology 32 (3), 123-133 , 2003.
54. Yıldırım, İ., Özcan, H., Determination of pesticide residues in water and soil resources of Troia (Troy) Fresenius Environmental Bulletin, FEB, 16:63-70, 2007.



55. Tunçbilek, A. Ş., Tiryaki, O. ve Gedikli, S., Determination of organochlorine pesticide residues in drinking water in Kayseri, Turkey. *Fresenius Environmental Bulletin*, FEB, 19(7):1283-1289, 2010.
56. Abay, C., Karahan, U. Ö., Miran, B., Saner, G., Olhan, E., Kenanoğlu, B. Z., Türkekul, B., Günden, C., Bayraktar, Ö. V., Maksimum kalıntı limitlerinin belirlenmesi çalışmalarında kullanılmak üzere Türkiye’de yetiştirilen tarımsal ürünlerin majör ve minör olarak sınıflandırılması. 1. Bitki Koruma Ürünleri ve Makineleri Kongresi, 2 – 5 Nisan 2013, Antalya. Cilt 1, s. 71 – 85, 2013
57. Burçak, A. A., Duru, A. U., Kaya, M., Çönger, E., Tatlı, Ö., Gölge, Ö. ve Dokumacı, S., Establishment of national maximum residue limits of pesticides used in grapes. *IOBC-WPRS Bulletin*, 91: 557-558, 2013a
58. Burçak, A. A., Duru, A. U., Kaya, M., Çönger, E., Tatlı, Ö., Gölge, Ö. ve Dokumacı, S., Establishment of national maximum residue limits of some pesticides used in tomato Crop. 8. MGRP International Symposium of Pesticides in Food and the Environment in Mediterranean Countries, Sept., 12-14, 2013. Book of Abstracts. 58p, 2013b.
59. Azar, İ. ve Kıvan, M., Bursa’da pazardan alınan limonlarda bazı insektisit kalıntılarının belirlenmesi. Türkiye III. Bitki Koruma Kongresi Bildirileri, 15-18 Temmuz 2009, Van. s.16, 2009.
60. Karakoç, Ö., Nakboğlu, N., Ditiyokarbamat pestisitleri ve tayin yöntemleri. *BAÜ FBE Derg.* 12(1):112-135, 2010.
61. Tiryaki, O., Method validation for the analysis of pesticide residues in grain by this-layer chromatography. *Accreditation and Quality Assurance*, 11: 506-514, 2006.
62. Tiryaki, O. ve Baysoyu, D., Estimation of of sample processing uncertainty for chlorpyrifos residue in cucumber. *Accreditation and Quality Assurance (ACQUAL)*, 10(10):550-553, 2006.
63. Tiryaki, O., Baysoyu, D., Seçer, E. ve Aydın, G., Testing the stability of pesticides during sample processing for the chlorpyrifos and malathion residue analysis in cucumber, including matrix effects. *Bull. of Environ. Contam. Toxicol.* 80 (1): 38-43, 2008.
64. Tiryaki, O. ve Baysoyu, D., Estimation of efficiencies and uncertainties of the extraction and cleanup steps of the pesticide residue determination in cucumber using <sup>14</sup>C-carbaryl. *ACQUAL*, 13(2):91-99, 2008.
65. Tiryaki, O., Seçer, E., Aydın, G., Baysoyu, D., Uncertainty measurement of sample processing of tomato by using <sup>14</sup>Cchlorpyrifos for pesticide residue analysis *Fresenius Environmental Bulletin*, FEB., 18(5a):770-775, 2009.
66. Tiryaki, O., Baysoyu, D., Aydın, G., Seçer, E., Setting system suitability parameters for performance optimization of GC-NPD detection for pesticide residue analysis. *G.Ü. Fen Bilimleri Derg.* 22(3):149-155, 2009.
67. Aysal, P., Lehotay, S. J., Cannavan, A., Validation of an efficient method for the determination of pesticide residues in fruits and vegetables using ethyl acetate for extraction. *J Environ Sci Health B.* 42(5):481-90, 2007.
68. Temur, C., Tiryaki, O., Uzun, O. ve Basaran, M., Adaptation and validation of QuEChERS method for the analysis of trifluralin in wind-eroded soil. *J. Environ Sci. and Health. Part B.* 47 (9):842-850, 2012.
69. Tiryaki, O., Pestisit kalıntı analizlerinde analitik standartlar, kalibrasyon, tartılı ve tartılı olmayan doğrusal regresyon. Çukurova Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi 22(4):71-80, Basım yılı: Ekim 2009, 2007.
70. Tiryaki, O., Bitki koruma ürünlerinin kalıntı analizlerinde temel laboratuvar işlemlerinin ölçüm belirsizlikleri, *Anadolu Tarım Bilim. Derg.*, [Anadolu J. Agric. Sci.], 24(2):124-132, 2009a.
71. Tiryaki, O., Pestisit kalıntı analizlerinde örnek işleme, ekstraksiyon, cleanup ve kromatografik işlemlerin ölçüm belirsizliği değerlendirmeleri. *U. Ü. Ziraat Fakültesi Dergisi*, (Journal of Agricultural Faculty of Uludag University), 24(1):55-69. CAB, 2010.
72. Tiryaki, O., Pestisit kalıntı analizlerinde örnek matrisi sorunu ve çözüm yolları. *Erciyes Üniversitesi Fen B. Enstitüsü Dergisi*, 25(1-2):456-478, 2009b
73. Turgut, C., Örnek, H., Teresa, J. C., Pesticide residues in dried table grapes from the Aegean region of Turkey. *Environ Monit Assess* 167:143-149, 2010.
74. Tiryaki, O., Gözek, K., Yücel, Ü. ve İlim, M., The effect of food processing on <sup>14</sup>C-trifluralin residues in carrot. *Toxicological and Environmental Chemistry*, 53, 227-233, 1996.
75. Aysal, P., Gözek, N., Artık, A. ve Tunçbilek, A.S., <sup>14</sup>C-Chlorpyrifos Residues in Tomatoes and Tomato Products. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 62:377-382, 1999.
76. İlim, M., “Mısır ve Mısır Yağında Pestisit Kalıntısının İzotop İzleme Tekniği ile Araştırılması”, Murat İlim, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, (yayınlanmamış) Ankara, 1995.
77. Aysal, P., Tiryaki, O. ve Tunçbilek, A. S., <sup>14</sup>C-Dimethoate residues in tomatoes and tomato products. *Bull. of Environ. Contam. Toxicol.*, 73(2), 351-357, 2004.
78. Gözek, K., Yücel, Ü., İlim, M., Aysal, P. ve Tunçbilek, A. Ş., <sup>14</sup>C- Dimethoate residues in olive oil during oil processing. *Journal of Environmental Science and Health: Part A*, 34(3): 413-430, 1999.
79. Tunçbilek, A. Ş., Aysal, P., ve Halitgil, M. B., Loss of Label During Processing Cotton Oil Grown with <sup>14</sup>C-Aldicarb *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 58: 213-218, 1997.
80. Köycü, N. D., Özer, N. ve Delen, N., Bağlarda kurşuni küf hastalığı etmeni (*Botrytis cinerea* Pers. Ex. Fr.)’nin kullanılan fungusitlere karşı duyarlılık düzeyinin belirlenmesi ve kimyasal mücadelesi üzerinde çalışmalar. Türkiye III. Bitki Koruma Kongresi Bildirileri, 15-18 Temmuz, Van. s.150, 2009.
81. Uysal Pala, Ç., Bilişli, A., “Fate of Endosulfan and Deltamethrin Residues During Tomato Paste Production”, *Journal of Central European Agriculture*, 7 (2) 343-348, 2006.
82. Tiryaki, O., Bilimsel Yayın Hazırlama Teknikleri, ÇOMÜ Ziraat Fakültesi Dergisi (COMU Journal of Agriculture Faculty), 2 (1): 143-155, 2014.

--	--

