

Bitki Koruma Bülteni / Plant Protection Bulletin

http://dergipark.gov.tr/bitkorb

Original article

Determination of imidacloprid and indoxacarb residues in apple and its processed products

Elma ve işlenmiş ürünlerinde imidacloprid ve indoxacarb kalıntılarının belirlenmesi

Ezgi ÖZEL^a, Osman TİRYAKİ^{b*}

^a Çanakkale Onsekiz Mart University, Graduate School of Natural and Applied Sciences, Plant Protection Department, 17020, Çanakkale, Turkey

^b Çanakkale Onsekiz Mart University, Faculty of Agriculture, Plant Protection Department, 17020, Çanakkale, Turkey

ARTICLE INFO

Article history:

DOI: [10.16955/bitkorb.465828](https://doi.org/10.16955/bitkorb.465828)

Received : 30.09.2018

Accepted : 05.02.2019

Keywords:

Pesticide residue, imidacloprid, indoxacarb, apple, QuEChERS, processing factor

* Corresponding author:

Osman TİRYAKİ

✉ osmantiryaki@yahoo.com

ABSTRACT

Pesticide residues are important in raw agricultural products and their processed products. In this study, imidacloprid and indoxacarb pesticides were applied to "Golden Delicious" apples. Residue analyses were performed by using QuEChERS method and LC-MS/MS. In apples, imidacloprid and indoxacarb residues (mean of sampled 3 days after the application and 14 days after the application), were 170.60 and 490.77 µg/kg, respectively. Imidacloprid residues in the peel, pulp, pre-juicing, full processed-juice and bagasse were 791.14, 104.17, 44.60, 47.41 and 262.57 µg/kg, respectively, as the mean of both harvest periods. For indoxacarb, residues were 2195.07 µg/kg in the peel, 197.84 µg/kg in the pulp, 82.26 µg/kg in the pre-juicing and 597.17 µg/kg in the bagasse. The processing factors (Pf) of each process were calculated as a reduction or concentration factor. Imidacloprid residues in the peel and bagasse were 4.67 and 1.55 times (mean of two harvesting time) higher than apple, respectively. The residues of pulp, pre-juicing, full processed-juice reduced by 39.75%, 73.54% and 70.62%, respectively. Indoxacarb residues in the peel and bagasse were increased 4.46 and 1.21 times, respectively. The mean reduction rates were 59.84% in pulp and 83.35% in pre-juicing. The difference between the decrease in residual reduction rates and the rate of residual degradation between the harvest process in the full process fruit juice was significant at 1% level. The residues of processes, calculated based on Pf, were below MRL (500 µg/kg) for both insecticides. Residues in peel and bagasse were increased regardless of harvest period and pesticide.

GİRİŞ

Ülkemizde 2017 yılı elma üretimi 3.032.164 ton civarındadır. Ülke üretiminin %4.5'i de Çanakkale iline aittir. 2000 yılı verilerine göre ülkemiz toplam meyve suyu üretiminin %1.5'i elma suyudur (Anonim 2017, Doyuran ve Gültekin 2002, TÜİK 2017). Elma yetiştiriciliğinde Elma karalekesi [*Venturia inaequalis* (Cke) Wint.], Elma küllemesi [*Podosphaera leucotricha* (Ell. & Ev.) Salm.], gibi hastalıklar ile Elma içkurdu [*Cydia pomonella*

Linnaeus (Lep: Tortricidae)], akarlar [*Tetranychus viennensis* Zacher (Acari: Tetranychidae), *T. urticae* Koch. (Acari: Tetranychidae), *Panonychus ulmi* Koch. (Acari: Tetranychidae)], yaprak bitleri [*Aphis pomi* de Geer (Hem: Aphididae), *Dysaphis plantaginea* (Passerini) (Hem: Aphididae), San Jose kabuklu [*Quadraspidiotus perniciosus* (Comstock) Hem: Diaspididae] gibi zararlılar kayıplara neden olmaktadır. Imidacloprid ve indoxacarb zararlılara

karşı kullanılan en önemli insektisitlerdendir. Bilinçsiz yapılan ilaçlamalar kalıntı problemine neden olabilmekte ve bu kalıntılar da elmalarda ve işlenmiş ürünlerinde karşımıza çıkabilmektedir (Acoğlu et al. 2018).

Imidacloprid neonicotinoid grubu insektisittir. Balıklarda toksisitesi düşüktür. Böceklerin merkezi sinir sisteminde postsinaptik nikotinerjik asetilkolin reseptörlerini bloke ederler. Indoxacarb ise oxadiazine grubundandır. Hedef olmayan organizmalara toksisitesi düşük, böcekler için ise yüksektir. Temas ve mide zehiridir. Etkilenen canlıların sodyum kanallarını bloke eder. Yarılanma ömürleri imidacloprid için toprakta 48-190 gün arasında, suda pH 5-9'da 31 gün; indoxacarb için ise toprakta 17 gün, suda pH 7'de 3 gündür (Buckingham et al. 1997, Lapied et al. 2001, PPDB 2018).

Kalıntı analizlerinin hızlı olması, kısa raf ömrüne sahip yaş meyve ve sebzeler için önemlidir. Anastasiades et al. (2003) tarafından geliştirilen meyve ve sebzelerde, fazla sayıda pestisit, farklı örneklerde analizlerine imkan veren hızlı, ucuz, etkin, sağlam ve güvenilir olarak tanımlanan "QuEChERS" metodu laboratuvarlarda en fazla kullanılan yöntemdir. Daha sonra bu metod asetat tamponlama (Lehotay et al. 2005) ve sitrat tamponlama (Anastasiades et al. 2007) ile modifiye edilmiştir. Kharandi et al. (2013)'de meyve suyu analizleri için QuEChERS yönteminde Na₂CO₃ ilavesi önermiştir.

Pestisitlerin ürünlerdeki lokalizasyonu molekül ve gıdanın tipine, çevresel faktörlere göre değişir. Bunların giderilmesi için bazı alternatif çözümler gerekmektedir. Bu amaçla bazı kimyasallar (tuz, klorin, hidrojen peroksit, asetik asit) ile yıkama işlemi, kabuk soyma ve traşlama uygulanabilir (Bajwa and Sandhu 2014). Bunlar da bir anlamda ürün işleme prosesleridir. Pestisitlerin fizyokimyasal özellikleri, suda çözünürlüğü, uçuculuğu, Kow sabitesi, işlenmiş ürünlerde kalıcılığını etkiler (Acoğlu et al. 2018, Martin et al. 2013).

Abdel Ghani et al. (2010) yıkama solüsyonlarının biber ve domateslerde pestisit kalıntılarının etkisini araştırmışlardır. Araştırmacılar çeşme suyu ile yıkamanın önemini vurgulayarak gliserol uygulamasının kalıntıları büyük ölçüde azalttığını belirtmişlerdir. Bonnechere et al. (2012a), yıkamanın, ıspanaklarda kalıntıyı %10-50 oranında azalttığını; havuçlarda ise yıkama, soyma, doğrama, haşlama, mikrodalga fırında pişirme, pastörizasyon ve sterilizasyon işlemlerinin toplam etkisinin kalıntıyı %90 azalttığını belirtmişlerdir. Bonnechere et al. (2012b) 6 adet pestisit kalıntısının kabuğu soyulan Mohican çeşidi kavunlarda %62-95, Pancha çeşidi kavunlarda ise %52-95 oranında azaldığını bulmuşlardır.

Kaushik et al. (2009) derleme çalışmasında; Lentza-Rizos and Balokas (2001)'in kabuk soyma ile chlorpropham kalıntısında %91-98 oranında azalma; Abou-Arab (1999)'un da meyve suyu çıkarma işlemi ile domateslerde HCB lindane, dimethoate, profenofos ve primiphos-M kalıntılarının %72.7-77.6 oranında azalma saptadıklarını bildirmişlerdir.

Burchat et al. (1998) yıkandıktan sonra 8 gün beklenen havuçlarda, tam havuçta 94 µg/kg, havuç suyunda 17 µg/kg ve posada 86 µg/kg endosülfan bulmuşlardır. Parathion kalıntısı ise, sırasıyla, 18, 7 ve 19 µg/kg olmuştur. Romeh et al. (2009) diazinon ve parathion kalıntısının domates posasında %49.7-95.4, havuç posasında ise %56.4-75.2 oranında azaldığını belirtmişlerdir. Pectinex ultra SP-L ve Benzyl M uygulanan domates ezemelerinde profenofos kalıntısının önemli derecede azaldığı saptanmıştır.

Kaya and Duru (2005) elma ve işlenmiş ürünlerinde chlorpyrifos-ethyl kalıntısını araştırmışlardır. Pestisit uygulamasından 3 gün sonra hasat edilen ürünlerde, elmada, yıkanmış elmada, kabuğu soyulmuş elmada ve elma püresinde, sırasıyla 0.47, 0.47, 0.01 ve 0.15 mg/kg kalıntı bulunmuştur. 14 gün sonra hasat edilen ürünlerde ise elmada, yıkanmış elmada ve elma püresinde, sırasıyla 0.39, 0.36 ve 0.09 mg/kg kalıntı bulunmuştur. Her iki hasat döneminde elma suyunda ve 14 gün sonra hasat edilen örneklerde kabuğu soyulmuş elmada kalıntılar tespit limiti (LOD) değerinin altında bulunmuştur.

İşlenmiş ürünlerde işleme faktörünün (*If*) belirlenmesinde en az 3 deneme yapılması gerekir (EFSA 2014, OECD 2008). *If*, işlenmiş üründeki kalıntının, işlenmemiş üründeki kalıntıya oranıdır. İşlenmiş ürünlerde kalıntılar ya azalmaktadır (*If* 1'den küçüktür) ya da konsantre olmaktadır (*If* 1'den büyüktür). *If*, 1'e eşit ise kalıntı değişmez (Dong 2012). Pestisit kalıntılarında maksimum kalıntı limitleri (MRL) ham ürünler için düzenlenmiştir. Mevcut Avrupa Birliği (AB) ve Kodeks düzenlemelerinde, işlenmiş ürünlerde MRL yoktur (Scholz et al. 2017). Ancak *If* 1'den küçük ise, ham üründe geçerli olan MRL işlenmiş ürüne uygulanır (Martin et al. 2013, Arpad Ambrus, Kişisel Konuşma, National Food Chain Safety Office, Budapest, Hungary, Emekli, 27.04.2018). Bu bir nevi güvenlik faktörü uygulamasıdır. TGK (2016)'ya göre LOD belirlenmiş ise işlenmiş ürün ve pestisit için belirlenmiş *If*'nin 1'den küçük olması durumunda işlenmiş gıda için MRL olarak LOD değeri kullanılır. *If* 1'den büyük ise işlenmiş üründeki kalıntı miktarı işleme faktörüne bölünerek elde edilen değer LOD değeri ile karşılaştırılarak değerlendirme yapılır. MRL veya LOD yok ise, işlenmiş üründe MRL olarak 10 µg/kg değeri alınır. Ayrıca "Pestisitlerin Kalıntı Limitlerinin Değerlendirilmesinde Kullanılacak İşleme

Faktörleri Veritabanı'nda belirtilen hesaplamalar ile işlenmiş ürünlerde MRL ile karşılaştırılacak değerler bulunmaktadır (Anonim 2018a).

Bu çalışma Çanakkale tarımında önemli bir yere sahip Golden Delicious (Golden D) elmalarında ve bunların elma kabuğu, kabuksuz meyve eti, elma suyu ve posa gibi ürünlerinde imidacloprid ve indoxacarb kalıntılarını tespit etmek amacıyla gerçekleştirilmiştir.

MATERYAL VE METOT

Kimyasallar, cihaz ve gereçler

Dr. Ehrenstorfer GmbH'dan imidacloprid (%99.0) ve indoxacarb (%98.5) standartları temin edilmiştir. Kullanılan kimyasallar; asetonitril, NaCl, MgSO₄·7H₂O, PSA (Primary Secondary Amin, 40 µm, 100 g), durultma enzimi (Pektinaz, Pektinex XXL 35 g/ton), disodyum karbonattır. İlaçlamalarda Efdal İmidrid 350 SC (imidacloprid) ve Derivate 150 SC (indoxacarb) kullanılmıştır. Analizlerde UPLC-MS/MS (Ultra Performance Liquid Chromatography, Tandem Mass Spectrometer), 50 ml'lik tüpe uygun santrifüj, mikrosantrifüj, hassas terazi, blender, vortex karıştırıcı, gaz kromatografi cihazı (GC) viyali, mikropipet, Hamilton şırınga ve diğer temel cam malzeme ve ekipmanlar kullanılmıştır (Özel 2018).

İlaçlama ve örnekleme

Deneme 2017 yılında Çanakkale-Aşağıokçular köyünde kiralanmış elma bahçesinde kurulmuştur. Bahçedeki GoldenD elma ağaçları dönem içerisinde 3 defa önerilen dozda Efdal İmidrid 350 SC ve Derivate 150 SC bitki koruma ürünleri ile ilaçlanmıştır. Son ilaçlamadan 14 gün sonra (ilaçlama ile hasat arasındaki bekleme süresine uyularak) ve 3 gün sonra (bekleme süresine uyulmadan) hasat edilen elmalar ile hiç ilaçlama yapılmamış kontrol elma örnekleri alınmıştır (Anonim 2011). Örnekler analiz edilinceye kadar Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi (ÇOMÜ), Ziraat Fakültesi, Bitki Koruma Bölümü, Pestisit Kalıntı Laboratuvarındaki derin dondurucuda muhafaza edilmiştir.

Elma örneklerinde kalıntı analizi

Hasat edilen elmalardan, bütün elma, kabuk ve kabuksuz meyve proseslerinin her biri için 1 kg (en az 10 adet) örnek alınarak (EC 2002) blender ile homojenize edilmiştir. Örneklerden 10'ar g alınıp (5 tekrarlı) 50 ml'lik Falcon tüplere konulmuştur. Analizlerde orijinal QuEChERS yöntemi (Şekil 1), bütün elma, kabuk ve kabuksuz meyve eti prosesleri ve posalar için uygulanmıştır (Anastassiades et al. 2007).

Meyve suyu elde etme

ÇOMÜ, Mühendislik Fakültesi, Gıda Mühendisliği Bölümü laboratuvarında, kontrol örnek (1150.74 g), bekleme süresine uyulan (1832.27 g) ve uyulmayan (1183.07 g) elmalardan Cemeroglu (2009)'un yöntemine göre meyve suyu çıkarılmıştır. Elmalar, yıkandıktan sonra katı meyve sıkacağından geçirilmiş posaları ve meyve suları ayrılmıştır. Ayrıca ev yapımı meyve sularına uyması amacıyla ilk sıkım meyve suyu olarak Falcon tüplere alınıp, posaları da analiz için ayrılmıştır. Her uygulamadan 150 ml ilk sıkım meyve suyu laboratuvar örneği olarak alınmış ve bundan 5 tekrarlı 5 ml analitik porsiyon analiz edilmiştir. Geriye kalan meyve suları bir tülbentten süzülükten sonra, 50'er ml'lik erlene alınıp her birine yaklaşık 35 mg durultma enzimi katılıp karıştırılmıştır. Bunu takiben elma suları, bir tanesi ısıyı kontrol etmek amaçlı olup, her uygulamadan 5 adet olacak şekilde 15 adet Falcon tüpe 30 ml olarak dağıtılmış ve 50 °C'deki su banyosuna konularak 1 saat bekletilmiştir. Daha sonra meyve suları kaba filtre kağıdından geçirilerek süzülüp ardından pastörizasyon işlemi için 90 °C'deki su banyosunda 2 dk bekletilmiştir. Yine her uygulamadan 150 ml tam proses meyve suyu laboratuvar örneği olarak alınmış ve bundan 5 tekrarlı 5 ml analitik porsiyon analiz edilmiştir. Meyve suyu analizleri için Kharandi et al. (2013) tarafından meyve suları için modifiye edilen QuEChERS yöntemi uygulanmıştır (Şekil 1).

QuEChERS yöntemi ile elde edilen ekstraktlardan, GC viyaline 200 µl alınıp üzerine 800 µl mobil faz eklenerek Çanakkale İl Gıda Kontrol Laboratuvarında bulunan LC-MS/MS cihazında kromatografik analizleri yapılmıştır. Her analitik porsiyondan 3 GC viyaline örnek alınmıştır.

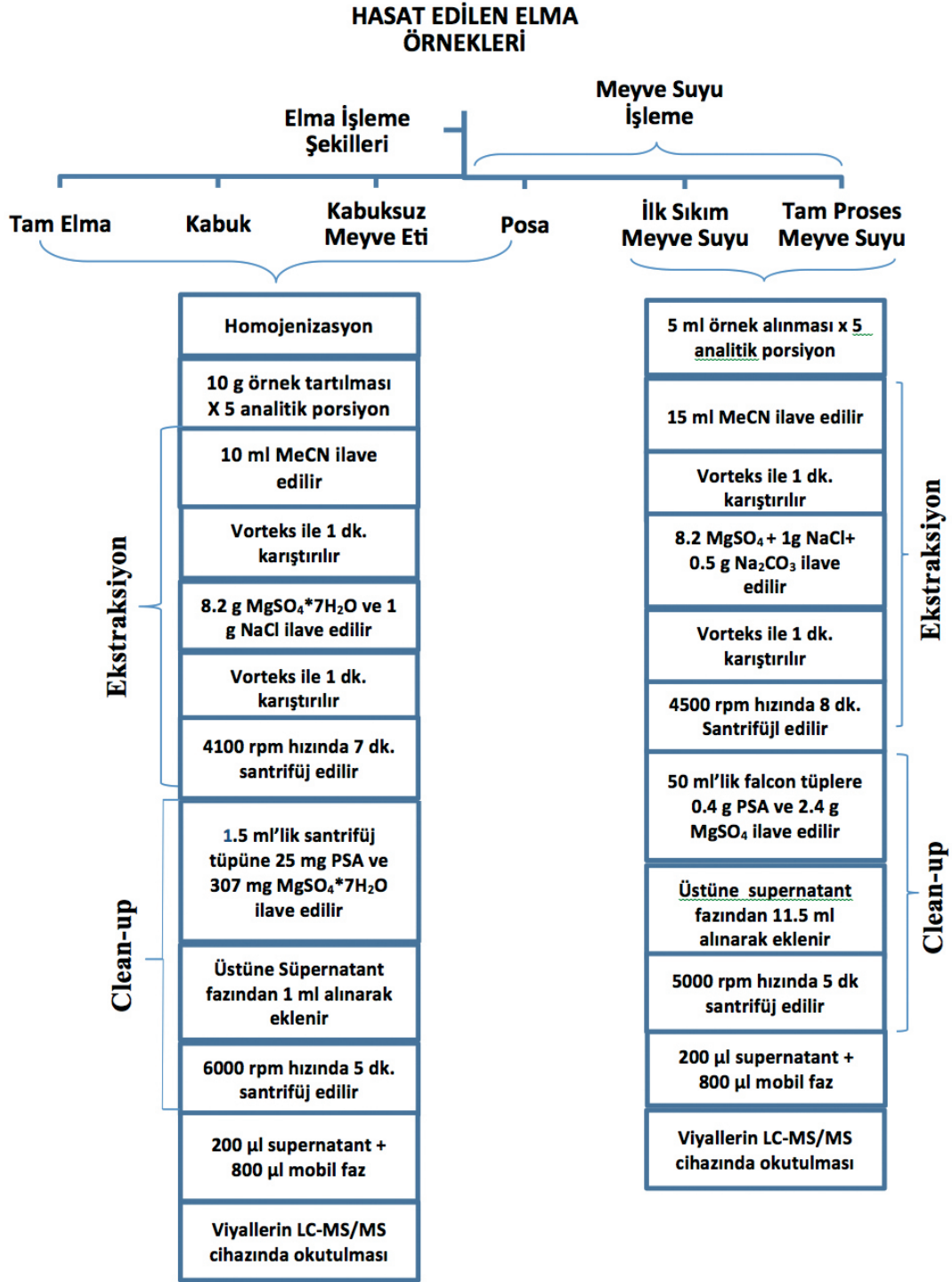
İşlemeler ile bulunan kalıntıların artış ve azalış oranları arasındaki farklılık da SAS V8 istatistik programı ile değerlendirilmiştir (SAS 1999).

SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Kalıntı analizlerinde uygulanan metodun önce validasyonu yapılmalıdır (SANTE 2017). GoldenD elmalarında imidacloprid ve indoxacarb analizleri için QuEChERS yöntemi ile metod validasyonu çalışması yapılmış ve metodun geri alımı %95.46 bulunmuştur (Tiryaki 2016).

Kalibrasyonun doğrusalılığı ve MC

Pestisitlerin LC-MS/MS sisteminde matrisli kalibrasyon (MC) eğrileri 1–50 pg/µl sınırlarında doğrusal olarak bulunmuştur (Çizelge 1). Doğrusallık için R₂ ≥ 99 olması gerekir (Tiryaki et al. 2008). MC'de kalibrasyon denklemi analitik fonksiyon olarak tanımlanmaktadır. MC pestisitlerin miktarsal hesaplamasında kullanılmıştır (Tiryaki 2017).



Şekil 1. Elma işleme şekilleri ve QuEChERS analiz yönteminin basamakları

QuEChERS yöntemi ile elde edilen ekstraktlardan, GC viyaline 200 µl alınıp üzerine 800 µl mobil faz eklenerek Çanakkale İl Gıda Kontrol Laboratuvarında bulunan LC-MS/MS cihazında kromatografik analizleri yapılmıştır.

Her analitik porsiyondan 3 GC viyaline örnek alınmıştır. İşlemler ile bulunan kalıntıların artış ve azalış oranları arasındaki farklılık da SAS V8 istatistik programı ile değerlendirilmiştir (SAS 1999).

Çizelge 1. Imidacloprid ve indoxacarbın elma matrisli (MC) standartlarla elde edilen 6 seviyeli kalibrasyon verileri (Doğrusal sınır; 1–50 pg/µl)

| Pestisit | Analitik fonksiyon, $y = a + bx$ | Korelasyon katsayısı R^2 |
|--------------|-------------------------------------|----------------------------|
| Imidacloprid | $y = (-0.706963) + 407.18x$ | 0.996 |
| Indoxacarb | $y = (-93.6809) + 874.16x$ | 0.991 |

Elmalardaki kalıntılar

Imidacloprid ve indoxacarb için dedeksiyon limiti (LOD) ve TKG MRL değerleri (TKG 2016) Çizelge 2 ve 3'ün son sütunlarında verilmiştir. Imidacloprid kalıntısı; son ilaçlamadan 3 gün sonra hasat edilen elmalarda 211.38 µg/kg [5 tekerrürün ortalaması, %9.31 oransal standart sapma (RSD)], son ilaçlamadan 14 gün sonra hasat edilen elmalarda ise 129.82 µg/kg (%11.55 RSD) olarak bulunmuştur. Her iki hasat döneminin ortalaması olarak da 170.60 µg/kg imidacloprid kalıntısı bulunmuştur (Çizelge 2). Oysa indoxacarb kalıntısı son ilaçlamadan 3 gün sonra hasat edilen elmalarda 563.7 µg/kg (%7.12 RSD), son ilaçlamadan 14 gün sonra hasat edilen elmalarda ise 417.84 µg/kg (%16.06 RSD) olarak bulunmuştur. Her iki hasat döneminin ortalaması olarak da 490.77 µg/kg

indoxacarb kalıntısı bulunmuştur (Çizelge 3). Indoxacarb kalıntıları Indoxacarb ve R enantiomer'i toplam olarak verilmiştir (Anonim 2018b). Imidacloprid ve indoxacarb için her iki hasat döneminin ortalaması olan kalıntı değerleri 500 µg/kg'lık MRL değerinin altındadır.

İşlenmiş ürünlerdeki kalıntılar

Elma ve işlenmiş ürünlerinde imidacloprid kalıntıları hasat zamanlarına göre Şekil 2'de, İf, azalma oranları ve konsantrasyon faktörleri de Çizelge 2'de verilmiştir. İf, işlenmiş üründeki kalıntının tam elma kalıntısına bölünmesi ile hesaplanmıştır (OECD 2008). Her iki hasat döneminde imidaclopridin kabuk ve posadaki kalıntıları tam elmaya göre fazla olup, tam elmadaki kalıntının, sırasıyla, ortalama 4.67 ve 1.55 katı bulunmuştur. Yine her iki hasatta kabuksuz meyve eti ile evlerdeki benzer ilk sıkım meyve suyunda ve tam proses meyve suyunda kalıntılar ortalama olarak, sırasıyla, %39.75 %73.54 ve %70.62 oranında azalmıştır (Çizelge 2).

Elma ve işlenmiş ürünlerinde indoxacarb kalıntıları da hasat zamanlarına göre Şekil 3'de, İf, azalma oranları ve konsantrasyon faktörleri de Çizelge 3'de verilmiştir. Yine her iki hasat döneminde indoxacarbın kabuk ve posadaki kalıntıları tam elmaya göre fazla olup, tam

Çizelge 2. Imidaclopridin elma ve işlenmiş ürünlerinde kalıntıları, işleme faktörleri (İf), azalma oranları, konsantrasyon faktörleri ve LOD ve MRL değerleri

| Son ilaçlamadan 3 gün sonra hasat | | | | | | | |
|------------------------------------|------------------------------|---------------------|-----------------|---------------|------------|------------|---|
| Proses | Kalıntı miktarı ± SD (µg/kg) | İf (İşleme faktörü) | Azalma oranı, % | Kons. faktörü | LOD, µg/kg | MRL, µg/kg | İşlemlerde MRL ile karşılaştırılacak değer, µg/kg |
| Tam elma | 211.38 ± 19.70 | - | - | - | 10 | 500 | - |
| Kabuk | 959.66 ± 89.43 | 4.54 | - | 4.54 | - | - | - |
| Meyve Eti | 134.52 ± 15.06 | 0.64 | 36.36 | - | - | - | - |
| İlk Sıkım MS | 53.18 ± 5.55 | 0.25 | 74.84 | - | - | - | - |
| Tam Proses MS | 48.08 ± 2.38 | 0.23 | 77.25 | - | - | - | - |
| Posa | 315.62 ± 62.23 | 1.49 | - | 1.49 | - | - | - |
| Son ilaçlamadan 14 gün sonra hasat | | | | | | | |
| Tam elma | 129.82 ± 14.99 | - | - | - | 10 | 500 | - |
| Kabuk | 622.62 ± 43.61 | 4.80 | - | 4.8 | - | - | - |
| Meyve Eti | 73.82 ± 15.59 | 0.57 | 43.14 | - | - | - | - |
| İlk Sıkım MS | 36.02 ± 4.33 | 0.28 | 72.25 | - | - | - | - |
| Tam Proses MS | 46.74 ± 6.20 | 0.36 | 63.99 | - | - | - | - |
| Posa | 209.52 ± 28.27 | 1.614 | - | 1.61 | - | - | - |
| Ortalama | | | | | | | |
| Tam elma | 170.60 ± 17.34 | - | - | - | 10 | 500 | - |
| Kabuk | 791.14 ± 66.52 | 4.67* | - | 4.668 | - | - | 169.41 |
| Meyve Eti | 104.17 ± 15.32 | 0.60* | 39.75 | - | - | - | 173.61 |
| İlk Sıkım MS | 44.60 ± 4.94 | 0.26 (0.66)** | 73.54 | - | - | - | 67,57 |
| Tam Proses MS | 47.41 ± 4.29 | 0.29 (0.66)** | 70.62 | - | - | - | 71,83 |
| Posa | 262.57 ± 45.25 | 1.55* | - | 1.5535 | - | - | 169.40 |

* Anonim (2018a)'daki veri tabanında imidaclopridin elma kabuğu, meyve eti (kabuğu soyulmuş elma) ve posa için İf olmadığından araştırmada bulduğumuz ortalama İf kullanılmıştır (791.14/4.67= 169.41).

**Anonim (2018a)'daki veri tabanında imidaclopridin elma suyu için verilen İf hesaplamada kullanılmıştır (44.60/0.66= 67.57).

Çizelge 3. Indoxacarbın elma ve işlenmiş ürünlerinde kalıntıları ($\mu\text{g}/\text{kg}$), işleme faktörleri (\bar{f}), azalma oranları, konsantrasyon faktörleri ve LOD ve MRL değerleri

| Son ilaçlamadan 3 gün sonra hasat | | | | | | | |
|------------------------------------|--|----------------------------|-----------------|---------------|------------------------------|------------------------------|---|
| Proses | Kalıntı miktarı \pm SD ($\mu\text{g}/\text{kg}$) | \bar{f} (işleme faktörü) | Azalma oranı, % | Kons. faktörü | LOD, $\mu\text{g}/\text{kg}$ | MRL, $\mu\text{g}/\text{kg}$ | İşlemlerde MRL ile karşılaştırılacak değer, $\mu\text{g}/\text{kg}$ |
| Tam elma | 563.7 \pm 40.15 | - | - | - | 10 | 500 | - |
| Kabuk | 2559.20 \pm 182.29 | 4.54 | - | 4.54 | - | - | - |
| Meyve Eti | 232.28 \pm 26.36 | 0.41 | 58.79 | - | - | - | - |
| İlk Sıkım MS | 98.26 \pm 7.99 | 0.17 | 82.57 | - | - | - | - |
| Tam Proses MS | <LOD* | - | - | - | - | - | - |
| Posa | 696.18 \pm 158.80 | 1.23 | - | 1.24 | - | - | - |
| Son ilaçlamadan 14 gün sonra hasat | | | | | | | |
| Tam elma | 417.84 \pm 67.14 | - | - | - | 10 | 500 | - |
| Kabuk | 1830.94 \pm 127.07 | 4.38 | - | 4.38 | - | - | - |
| Meyve Eti | 163.40 \pm 11.58 | 0.39 | 60.89 | - | - | - | - |
| İlk Sıkım MS | 66.26 \pm 8.46 | 0.16 | 84.14 | - | - | - | - |
| Tam Proses MS | <LOD* | - | - | - | - | - | - |
| Posa | 498.16 \pm 78.14 | 1.19 | - | 1.19 | - | - | - |
| Ortalama | | | | | | | |
| Tam elma | 490.77 \pm 53.645 | - | - | - | 10 | 500 | - |
| Kabuk | 2195.07 \pm 154.68 | 4.46** | - | 4.46 | - | - | 492.17 |
| Meyve Eti | 197.84 \pm 18.97 | 0.40** | 59.84 | - | - | - | 494.60 |
| İlk Sıkım MS | 82.26 \pm 8.22 | 0.17** | 83.35 | - | - | - | 483.88 |
| Tam Proses MS | <LOD* | - | - | - | - | - | - |
| Posa | 597.17 \pm 118.47 | 1.21** | - | 1.21 | - | - | 492.11 |

*Kalıntılar LOD (10 $\mu\text{g}/\text{kg}$) değerinin altındadır.

** Anonim (2018a)'daki veri tabanında indoxacarbın elmanın işlenmiş ürünlerinde \bar{f} olmadığından araştırmada bulduğumuz ortalama \bar{f} değerleri kullanılmıştır (2195.07 / 4.46 = 492.17).

elmadaki kalıntının, sırasıyla, ortalama 4.46 ve 1.21 katı bulunmuştur. Her iki hasatta kabuksuz meyve eti ile ilk sıkım meyve suyunda ve tam proses meyve suyunda kalıntılar ortalama olarak, sırasıyla, %59.84 ve %83.35 oranında azalmıştır (Çizelge 3).

İşlenmemiş tam elma sonuçlarında olduğu gibi tüm işlemlerde hasata bağlı kalmaksızın indoxacarb kalıntısı imidacloprid göre daha fazla bulunmuştur. Hasat dönemine ve pestisite bağlı olmaksızın elma kabuğunda ve elma posasında kalıntılar artmıştır.

Her iki insektisit için her iki hasat dönemindeki elmaların işlenmesinde, sadece kabuk ve posada $\bar{f} > 1$ (konsantrasyon faktörü); kabuksuz meyve eti (pulp), ilk sıkım meyve suyu ve tam proses meyve suyu proseslerinde ise $\bar{f} < 1$ (azalma faktörü) olmuştur (Çizelge 2 ve 3).

MRL değerlendirmelerine esas olmak üzere Çizelge 2 ve 3'de ilgili insektisit için, her işleme prosesinin, ortalama \bar{f} değerleri verilmiştir. Daha önce belirtildiği üzere TGK (2016)'da yayınlanan yönetmelikte (II. Bölüm / Madde 7) MRL'lerin işlenmiş gıdalar için uygulama esaslarına göre ve Anonim (2018a)'da açıklanan veri tabanına göre gerekli hesaplamalar yapılmış ve imidacloprid ve indoxacarb için sırasıyla, Çizelge 2 ve 3'ün son kolonunda ürün işlemlerinde MRL karşılaştırılacak kalıntı değerleri

verilmiştir. Bu sonuçlara göre, elma ve işlenmiş ürünlerinde indoxacarb ve imidacloprid için kalıntı değerleri MRL değerinin altında bulunmuştur.

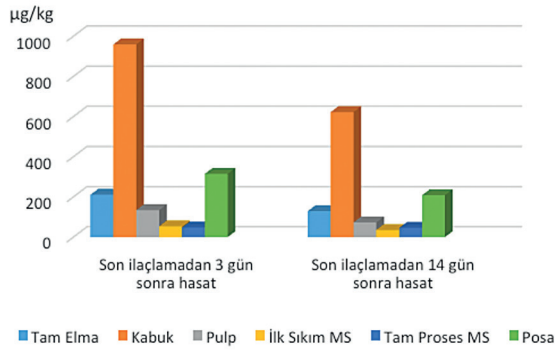
Saravi and Shokrzadeh (2016) hıyarlarda yaptıkları çalışmada kabuk soyma işleminin carbaryl kalıntısını %36.7, mancozeb kalıntısını ise %43.6 oranında azalttığı sonucuna varmışlardır. Bonnechere et al. (2012b), Mohican ve Pancha çeşidi kavunlarda yaptıkları araştırmada 6 pestisit (acetamiprid, carbendazim, cyromazin, imazalil, maneb, thiamethoxam) üzerine çalışmışlardır. Kabuğu soyulan Mohican çeşidi kavunlarda %62-95 oranında, Pancha çeşidi kavunlarda ise %52-95 oranında tüm pestisit kalıntılarının azaldığını gözlemlemişlerdir. Kaushik et al. (2009) ürün işleminin pestisit kalıntılarını etkilerini içeren yaptığı derleme çalışmasında; Lentza-Rizos and Balokas (2001)'in kabuk soyma işlemi ile %91-98 oranında chlorpropham kalıntısında azalma sağladığını vurgulamışlardır.

Elmalarda yapılan bir çalışmada da bizim bulgularımıza paralel olarak ilaçlamadan 3 gün sonra hasat edilen örneklerde elma ve işlenmiş ürünlerinde bulunan chlorpyrifos kalıntısı, uygulamadan 14 gün sonraki örneklerde göre daha fazla bulunmuştur (Kaya and Duru 2005). Araştırmamızda meyve eti kalıntıları imidacloprid için uygulamadan 3 gün sonra hasat edilen örneklerde ve

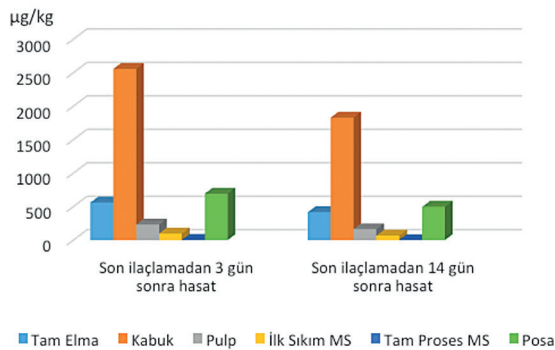
Çizelge 4. Varyans analizi tablosu verileri

| Kaynak | Serbestlik Derecesi | Kareler Ortalaması | | | | |
|-------------------|---------------------|--------------------|---------|-----------|---------------|--------------|
| | | Kabuk | Posa | Meyve Eti | Tam Proses MS | İlk Sıkım MS |
| Tekerrür | 4 | 0.210 | 0.148 | 0.006 | 0.001 | 0.0003 |
| Pestisit | 1 | 0.214 | 0.578** | 0.202** | 0.414** | 0.0481** |
| Hasat Tarihi | 1 | 0.012 | 0.008 | 0.010 | 0.022** | 0.0001 |
| Pest*Hasat tarihi | 1 | 0.214 | 0.033 | 0.003 | 0.022** | 0.0022 |
| Hata | 12 | 0.134 | 0.054 | 0.007 | 0.001 | 0.0009 |

** p=%1 düzeyinde farklılık önemlidir.



Şekil 2. Hasat zamanlarına göre elma ve işlenmiş ürünlerinde imidacloprid kalıntıları



Şekil 3. Hasat zamanlarına göre elma ve işlenmiş ürünlerinde indoxacarb kalıntıları

14 gün sonra hasat edilen örneklerde, sırasıyla 134.52 ve 73.82 µg/kg bulunmuştur. Indoxacarb için ise bu değerler sırasıyla 232.28 ve 163.40 µg/kg olmuştur. Kaya and Duru (2005)'in çalışmasında ise chlorpyrifos-ethyl kalıntısı 3 gün sonra hasat edilen örneklerde ve 14 gün sonra hasat edilen örneklerde, sırasıyla 156 ve 96 µg/kg olarak bulunmuştur.

Burchat et al. (1998)'in havuçlar üzerine yaptıkları çalışmada ilaçlama uygulaması yapılmış yıkanmış ve yıkandıktan sonra 8 gün beklenen havuçlarda carbofuran kalıntısını işlenmemiş havuçta 11 µg/kg, havuç suyunda 5 µg/kg, havuç suyundan arta kalan posada 11 µg/kg olarak bulunmuşlardır. Aynı şekilde diazinon kalıntısını,

sırasıyla 7, 3 ve 7 µg/kg, endosülfan kalıntısını, sırasıyla 94, 17 ve 86 µg/kg ve parathion kalıntısını, sırasıyla 18, 7 ve 19 µg/kg olarak bulmuşlardır. Yine Kaushik et al. (2009) yaptığı derleme çalışmasında; Abou-Arab (1999)'un meyve suyu çıkarma işleminin, domateslerdeki HCB (hexachlorobenzene), lindane, dimethoate, profenofos ve primiphos-methyl kalıntılarını %72.7-77.6 oranında azalma saptadıklarını belirtmişlerdir. Romeh et al. (2009) domates ve havuç posasındaki diazinon ve parathion kalıntısı üzerine çalışmışlardır. Sudaki çözünürlükleri düşük olan bu pestisitlerin kalıntıları domates posasında %49.7-95.4, havuç posasında ise %56.4-75.2 oranında bulunmuştur. Ayrıca bu çalışmada Pectinex ultra SP-L ve Benzime M uygulanan domates ezmelerinde profenofos kalıntısının ciddi şekilde azaldığı saptanmıştır. Bizim sonuçlarımızda da pektinaz enziminin tam proses meyve suyunda kalıntıyı azalttığı bulunmuştur.

Bekleme süresine uyulmayan örneklerinde indoxacarb kalıntı miktarları tam elma, kabuk ve posada daha fazla bulunmuştur. Bu durum hasat zamanının, bekleme süresine uyulmadığı taktirde ortaya çıkan sıkıntıyı göstermektedir.

Söz konusu prosesler ile pestisit kalıntılarının artış ve azalış oranları (Çizelge 2 ve 3) arasındaki farklılığın önemi istatistiksel olarak araştırılmıştır (Çizelge 4). Çizelge incelendiğinde pestisitlerin kabuk ve posadaki artış oranları farklılığı %1 düzeyinde önemli bulunmuştur. Kabuksuz meyve eti (pulp), ilk sıkım meyve suyu ve tam proses meyve suyu işlemlerinde azalış oranları farklılığı da %1 düzeyinde önemli bulunmuştur. Yine tam proses meyve sıkımı ile hasat tarihleri arasındaki kalıntı azalış oranı %1 düzeyinde önemli bulunmuştur. Ayrıca tam proses işleminde pestisit hasat tarihi etkisi de önemlidir.

Bu çalışmadan ortaya çıkan sonuçlar şöyle özetlenebilir: Pestisit kalıntılarını azaltmaya yönelik ikinci önemli proses kabuk soymadır ve yıkama işlemi kadar azaltıcı etkiye sahiptir (Bonnehère et al. 2012b). Imidacloprid ve indoxacarb kalıntıları kabukta konsantre olmuş ve etli kısım pestisit kalıntılarında büyük oranda

temizlenmiştir. Bu pestisit fizikokimyasal özelliklerine bağlıdır. Meyvenin içerisine nüfuz edebilen bir pestisit kalıntısının kabukta konsantrasyonun az olması ya da aksine meyve yüzeyinden içeri nüfuz edemeyen pestisit kalıntısının kabuktaki konsantrasyonu çok yüksek olabilir.

Meyve sularındaki pestisit kalıntısı ise pestisit sudaki çözünürlüğü ve meyve suyu yapım işleminde uygulanan ısı işlemlere göre değişir. Suda çözünürlüğü düşük olan pestisitler pestisit kimyasal özelliğine göre posaya çökeller ve kalıntı oranı posada daha fazla bulunur. Burchat et al. (1998) domates ve havucun meyve eti ve suyu 9 adet pestisit kalıntısını araştırmışlardır. Araştırmacılar yüksek su çözünürlüğündeki pestisitler meyve suyu daha fazla kalır genellemenin yapılması birlikte, diazinon, parathion ve mancozeb kalıntılarını meyve etinde meyve suyu göre daha fazla bulmuşlardır. Çalışmamızda da suda çözünürlüğü düşük olan indoxacarbın posadaki ortalama kalıntısı fazla olmuş, tam proses meyve suyu kalıntı bulunmamıştır (Çizelge 3). Suda çözünürlüğü yüksek olan imidaclopridin ise az da olsa meyve suyu kalıntısı bulunmuştur (Çizelge 2).

Meyve suyu üretiminde ısı işlemler kalıntıları etkilemektedir. Çalışmamızda ilk sıklım meyve suları ile evde sıklım meyve sularındaki pestisit kalıntılarının hangi oranda azaldığı öğrenilmek istenmiştir. Tam proses meyve suyu yapımındaki su banyosu ve pastörizasyon işlemlerinin imidacloprid ve indoxacarb kalıntılarını azalttığı görülmüştür (Çizelge 2 ve 3).

Araştırmamızda bekleme süresine uyulmadan hasat edilen elmalardan elde edilen işlenmiş ürünlere kalıntılar, bekleme süresine uyularak hasat edilenlere göre daha fazla bulunmuştur. Tam proses meyve sıklım prosesinde hasat tarihleri arasındaki azalış oranı da %1 düzeyinde önemli bulunmuştur. Buradan da bekleme süresine uyulmadığı takdirde işlenmiş ürünlere kalıntı seyrinin önemi ortaya çıkmaktadır. Çalışma ile meyve suyu üretim tesislerinde arta kalan posanın herhangi bir şekilde hayvan yemi olarak değerlendirilmesinde olası pestisit kalıntılarının dikkat çekilebilir. Kabuk soyma işlemi ile elmalarda pestisit kalıntısı büyük oranda azalmıştır.

TEŞEKKÜR

Bu çalışma Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimince Desteklenen Yüksek Lisans tez projesinden (Proje Numarası: FYL-2016-857) üretilmiştir.

ÖZET

Tarım ürünlerinde ve bunların işlenmiş ürünlerinde pestisit kalıntıları önemlidir. Bu çalışmada "Golden

Delicious" çeşidi elmalar imidacloprid ve indoxacarb etkili maddeli bitki koruma ürünleri ile ilaçlanmıştır. QuEChERS metodu ve LC-MS/MS ile kalıntı analizleri yapılmıştır. Elmalarda imidacloprid ve indoxacarb kalıntıları (pestisit uygulamasından 3 gün sonra ve 14 gün sonra hasat edilen örneklerin ortalaması), sırasıyla, 170.60 ve 490.77 µg/kg olarak bulunmuştur. Imidacloprid kalıntıları iki hasat döneminin ortalaması olarak elma kabuklarında 791.14 µg/kg, meyve etinde 104.17 µg/kg, ilk sıklım meyve suyu 44.60 µg/kg, tam proses meyve suyu 47.41 µg/kg ve posada 262.57 µg/kg olarak bulunmuştur. Indoxacarb için bu kalıntılar kabukta 2195.07 µg/kg, meyve etinde 197.84 µg/kg, ilk sıklım meyve suyu 82.26 µg/kg ve posada 597.17 olarak bulunmuştur. İşleme faktörleri (*İf*) azalma ya da konsantrasyon faktörü olarak hesaplanmıştır. Kabuk ve posada imidacloprid kalıntıları elmaya göre sırasıyla, ortalama 4.67 ve 1.55 katı daha fazla bulunmuştur. Kabuksuz meyve eti, ilk sıklım meyve suyu ve tam proses meyve suyu kalıntıları, elmaya göre ortalama olarak, sırasıyla, %39.75, %73.54 ve %70.62 oranında azalmıştır. Indoxacarb için ise kabuk ve posada kalıntı, sırasıyla, ortalama olarak 4.46 ve 1.21 kat artmıştır. Ortalama azalma oranları meyve etinde %59.84, ilk sıklım meyve suyu %83.35 olarak bulunmuştur. Kabuksuz meyve, ilk sıklım ve tam proses elma suyu, kalıntı azalma oranları arasındaki fark ile tam proses meyve suyu hasat dönemleri arasındaki azalma oranları arasındaki fark %1 düzeyinde önemlidir. İşlenmiş elmalarda *İf*'ye bağlı olarak yapılan hesaplamalarda bulunan kalıntı değerleri her iki insektisit için MRL'nin (500 µg/kg) altında bulunmuştur. Hasat dönemine ve pestisite bağlı olmaksızın kabukta ve elma posasında kalıntılar artmıştır.

Anahtar kelimeler: Pestisit kalıntısı, imidacloprid, indoxacarb, elma, QuEChERS, işleme faktörü

KAYNAKLAR

Abdel Ghani S.B., Hanafi A., Nasr N., 2010. Non-toxic washing solutions for decreasing myclobutanil, fenhexamid and boscalid residues in sweet pepper and cherry tomatoes. Australian Journal of Basic and Applied Sciences, 4 (8), 3360-3365.

Abou-Arab A.A.K., (1999). Behavior of pesticides in tomatoes during commercial and home preparation. Food Chemistry, 65, 509-514.

Acoğlu B., Ömeroğlu Y.P., Çopur U.Ö., 2018. Gıda işleme süreçlerinin pestisit kalıntıları üzerine etkisi ve işleme faktörleri. Gıda ve Yem Bilimi Teknolojisi Dergisi, 19, 42-54.

Anastassiades M., Lehotay S.J., Stajnbaher 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, 412–431.
- Anastassiades M., Scherbaum E., Tassdelen B., Stajnbauer D., 2007. Crop protection, public health, environmental safety. In: H. Ohkawa, H. Miyagawa, P.W. Lee (Eds.). Wiley-VCH, Weinheim, Germany, 439 pp.
- Anonim 2011. T.C. Tarım ve Köyişleri Bakanlığı, Tarımsal Araştırmalar Genel Müdürlüğü, Bitki veya Bitkisel Ürünlerde Bitki Koruma Ürünlerinin Kalıntı Denemelerinin Yapılması ile İlgili Standart Deneme Metodu [https://www.tarim.gov.tr/TAGEM/Belgeler/yayin/22.pdf], (Erişim tarihi: 01.03.2018).
- Anonim 2017. Türkiye Cumhuriyeti Çanakkale Valiliği, Tarım. http://www.canakkale.gov.tr/tarim (Erişim tarihi: 22.11.2018).
- Anonim 2018a. Pestisitlerin Kalıntı Limitlerinin Değerlendirilmesinde Kullanılacak İşleme Faktörleri Veritabanı. İşleme faktörleri Veri tabanı https://www.tarimorman.gov.tr/Konu/1757/Pestisit_Kalinti_Limit_Degerlendirmesi_Isleme_Faktor (Erişim tarihi: 27.11.2018).
- Anonim 2018b. MRL Aktif Madde Detay. https://bku.tarim.gov.tr/MRLAktifMadde/Details/139 (Erişim tarihi: 27.11.2018).
- Bajwa U., Sandhu K.S., 2014. Effect of handling and processing on pesticide residues in food-A Review. *Journal of Food Science and Technology*, 51 (2), 201–220.
- Bonnechère A., Hanot V., Jolie R., Hendrickx M., Bragard C., Bedoret T., Loco J.V., 2012a. Effect of household and industrial processing on levels of five pesticide residues and two degradation products in spinach. *Food Control*, 25, 397-406.
- Bonnechère A., Hanot V., Bragard C., Bedoret T., Loco J.V., 2012b. Effect of household and industrial processing on the levels of pesticide residues and degradation products in melons. *Food Additives & Contaminants*, 29 (7), 1058-1066.
- Buckingham S., Lapied B., Corronc H., Sattelle F., 1997. Imidacloprid actions on insect neuronal acetylcholine receptors. *The Journal of Experimental Biology*, 200, 2685-2692.
- Burchat C.S., Ripley B.D., Leishman P.D., Ritcey G.M., Kakuda Y., Stephenson G.R., 1998. The distribution of nine pesticides between the juice and pulp of carrots and tomatoes after home processing. *Food Additives & Contaminants*, 15 (1), 61-71.
- Cemeroğlu B., 2009. Meyve suyu üretim teknolojisi, meyve ve sebze işleme teknolojisi, 1. Cilt, Gıda Teknolojisi Derneği Yayınları, No: 38, 615-626.
- Dong F., 2012. The pesticide residue changes during food processing and storage https://selamat.net/upload_mm/9/0/9f1f3d226-b38f-49fb-9d1e-f7eccfe34797_ma6.pdf (Erişim tarihi: 03.06.2018).
- Doyuran S.D., Gültekin M., 2002. Türkiye’de meyve suyu sektörü, TMMOB Gıda Mühendisliği Dergisi, 13 Aralık 2002, 35-39.
- EC 2002. Commission establishing community methods of sampling for the official control of pesticide residues in and on products of plant and animal origin and repealing. Directive 2002/63/EC of 11 July 2002.
- EFSA 2014. Scientific report of EFSA. The 2012 European Union Report on Pesticide Residues in Food. *EFSA Journal* 2016, 14 (10), 4611.
- Kaushik G., Satya S., Naik S.N., 2009. Food processing a tool the pesticide residue dissipation – A Review. *Food Research International*, 42, 26–40.
- Kaya U., Duru A.U., 2005. The fate of chlorpyrifos-ethyl during processing procedures in apples. 4th MGPR International Symposium of Pesticides in Food and the Environment in Mediterranean Countries and MGPR Annual Meeting, 21-24 September Kuşadası, Aydın, Turkey, Book of Abstracts, F-15, 67 p.
- Kharandi N., Babri M., Azad J., 2013. A novel method for determination of patulin in apple juices by GC-MS. *Food Chemistry*, 141 (3), 1619-1623.
- Lapied B., Grolleau F., Sattelle D.B., 2001. Indoxacarb, an oxadiazine insecticide, blocks insect neuronal sodium channels. *British Journal of Pharmacology*, 132 (2), 587-95.
- 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.
- Lentza-Rizos C., Balokas A., 2001. Residue levels of chlorpropham in individual tubers and composite samples of postharvest treated potatoes. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 49, 710–714.
- Martin L., Mezcuca M., Ferrer C., Gil Garcia M.D., Malato O., Fernandez-Alba A.R., 2013. Prediction of the processing factor for pesticides in apple juice by principal component analysis and multiple linear regression. *Food Additives and*

Contaminants, 30 (3), 466-476.

OECD 2008. Magnitude of the pesticide residues in processed commodities. OECD Guideline for the Testing of Chemicals. http://www.oecd-ilibrary.org/environment/test-no-508-magnitude-of-the-pesticide-residues-in-processed-commodities_9789264067622-en (Erişim tarihi: 25.07.2018).

Özel E., 2018. Elma ve işlenmiş ürünlerinde imidacloprid ve indoxacarb kalıntılarının araştırılması. Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Basılmamış Yüksek Lisans Tezi, 58 s., Çanakkale.

PPDB 2018. PPDB: Pesticide Properties Database. Retrieved March 18, 2018. <http://Sitem.Herts.Ac.Uk/Aeru/Ppdb/En/Reports/154.htm> (Erişim tarihi: 03.06.2018).

Romeh A.A., Mekky T.M., Ramadan R.A., Hendawi M.Y., 2009. Dissipation of profenofos, imidacloprid and penconazole in tomato fruits and products. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, 83 (6), 812–817.

SANTE 2017. Guidance document on analytical quality control and method validation procedures for pesticides residues analysis in food and feed. SANTE/11813/2017. https://ec.europa.eu/food/sites/food/files/plant/docs/pesticides_mrl_guidelines_wrkdoc_2017-11813.pdf (Erişim tarihi: 26.03.2018).

Saravi S., Shokrzadeh M., 2016. Effects of washing, peeling, storage and fermentation on residue contents of carbaryl and mancozeb in cucumbers grown in greenhouses. Toxicology and Industrial Health, 32 (6), 1135–1142.

SAS 1999. SAS V8 User Manual. SAS Institute, Cary NC.

Scholz R., Herrmann M., Michalski B., 2017. Compilation of processing factors and evaluation of quality controlled data of food processing studies. Journal of Consumer Protection and Food Safety, 12, 3–14.

TGK 2016. Türk Gıda Kodeksi Pestisitlerin Maksimum Kalıntı Limitleri Yönetmeliği. Resmi Gazete, 25 Kasım 2016, <http://www.resmigazete.gov.tr/eskiler/2016/11/20161125M1-1.htm> (Erişim tarihi: 26.03.2018).

Tiryaki O., 2016. Validation of QuEChERS method for the determination of some pesticide residues in two apple varieties. Journal of Environmental Science and Health, Part B-Pesticides Food Contaminants and Agricultural Wastes, 51 (10), 722-729.

Tiryaki O., 2017. Analiz metodunun validasyonu ve metot performans kriterleri. Pestisit kalıntı analizlerinde kalite

kontrol (QC) ve kalite güvencesi (QA). Nobel Yayın, No: 1697, Fen Bilimleri: 129, 2. Basım, 121-156.

Tiryaki O., Baysoyu D., Seçer E., Aydın G., 2008. Testing the stability of pesticides during sample processing for the chlorpyrifos and malathion residue analysis in cucumber, including matrix effects. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, 80 (1), 38-43.

TÜİK 2017. Bitkisel Üretim İstatistikleri. http://www.tuik.gov.tr/PreTablo.do?alt_id=1001 (Erişim tarihi: 22.11.2018).