



Araştırma Makalesi/Research Article

Çanakkale İli Açık Alan Domates Yetiştiriciliğinde Pestisit Kalıntılarının QuEChERS Yöntemi ile Araştırılması

Burak Polat

Osman Tiryaki*

Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Ziraat Fakültesi Bitki Koruma Bölümü, Çanakkale, TÜRKİYE
*Sorumlu Yazar: osmantiryaki@yahoo.com

Geliş Tarihi: 30.03.2018

Kabul Tarihi: 31.05.2018

Öz

Bu çalışmada, 2017 yılında açık alan domates yetiştiriciliği yapılan Çanakkale ilinde Entegre zararlı yöntemi gözetilerek mücadele ve geleneksel mücadele yapılan alanlardaki pestisit kalıntıları araştırılmıştır. Bu amaçla Dardanos, Dümrek ve Çıplak köyünde deneme parsellerinden TC Tarım Bakanlığı Standart Örnekleme metodu kullanılarak domates örnekleme yapılmıştır. Analizlerde uluslararası alanda başarıyla uygulanan QuEChERS analiz yöntemi uygulanmıştır. Kromatografik analizler LC-MS/MS (Sıvı Kromatografi/Kütle Spektrometresi) sisteminde yapılmıştır. Analiz sonuçlarına göre hiçbir pestisit kalıntısı MRL (Maksimum Kalıntı Seviyesi) düzeyini aşmamıştır. Sadece chlorpyrifos-methyl, fenamidone, propamocarb ve pyrimethanil'in kalıntı seviyesi tayin limitinin (LOQ) üzerinde çıkmıştır. Elde edilen bu değerlerde MRL'nin çok altındadır.

Anahtar kelimeler: Domates, pestisit kalıntısı, MRL, QuEChERS

Investigation of Pesticide Residues in Tomato Growing Open-Fields of Çanakkale Province by QuEChERS Method

Abstract

In this study, pesticide residues were investigated in open field tomato cultivation performed in Çanakkale province in 2017 by taking into account the IPM and traditional farming. For this purpose, tomatoes sampled from Dardanos, Dümrek and Çıplak villages the experimental parcels according to the Standard Sampling Method of TR-Ministry of Agriculture. QuEChERS analytical method, which is applied successfully on international level, has been used for the analyses. Chromatographic analyzes were performed on an LC-MS/MS (Liquid Chromatography/Mass Spectrometer). According to the results of analysis, no pesticide residues exceeded the MRL level. Only the residue level of chlorpyrifos-methyl, fenamidone, propamocarb and pyrimethanil is found above the limit of quantification (LOQ). The obtained values were found well below the MRL.

Keywords: Tomato, pesticide residue, MRL, QuEChERS

Giriş

Günümüzde Dünya nüfusunun beslenmesi için tarımsal üretimi nitel ve nicel yönünden artırmak gerekir. Bunu sağlamak için de pestisitlerin kullanımı kaçınılmazdır. Pestisitler insektisit, fungusit, herbisit, büyüme düzenleyici gruplarını içerirken çok farklı kimyasal yapılara, fiziksel özelliklere ve farklı etki mekanizmalarına sahiptirler (Tomlin, 2015). Pestisitlerin çoğu insan sağlığını olumsuz etkileyen toksik maddelerdir. Bundan dolayı etken madde ve formülasyonun toksikolojik ve biyolojik etkileri bilinmelidir. Bu anlamda günlük kabul edilebilir alım (ADI mg/kg vücut ağırlığı/gün) ve gerekirse akut referans doz (ARfD mg/kg bw) değerlendirmeleri yapılmalıdır (Hamilton ve ark., 2017).

Sebze ve meyveler insan mineral madde, mikroelement, vitamin, antioksidant ve fitosterol kaynağı olmalarıyla insan sağlığında önemli rol oynarlar. Domates insan beslenmesinde önemli rol oynamakta ve çoğunlukla tüketilen sebzelerin başında gelmektedir. Türkiye yıllık 1.806.703 da alandan 12,6 milyon ton domates üretimi yaparak Çin, Hindistan ve ABD'nin ardından dünyada 4. sırada yer almaktadır (TUİK, 2016). Domatesin % 4,6'sı Çanakkale ilinde üretilmekte olup 83.986 dekarlık bir alanda 579.100 ton ürün elde edilmektedir. Domates, Çanakkale ekonomisi için önemli olmakla birlikte son yıllarda tüm dünyada olduğu gibi, Çanakkale ilinde de Domates güvesi (*Tuta absoluta*) domatesin ana zararlısı haline gelmiştir. Zararlı ile mücadele yapılmaz ise üründe %100'e yaklaşan kayıplar olmaktadır. Bundan dolayı mücadelesinde hızlı ve etkili bir çözüm için kimyasal mücadele daha çok tercih edilmektedir (Polat ve ark., 2015; Polat ve ark., 2016). Domates üretiminde



hastalık ve zararlılardan meydana gelen zararı azaltmak amacıyla yoğun bir pestisit kullanımı tercih edilmektedir. Sebze ve meyvelere olan ihtiyaç nedeniyle tüketiciler ürünlerinde pestisit kalıntısı içermesini istemezler. Bundan dolayı günümüzde pestisit kalıntısını azaltıcı stratejilere ihtiyaç duyulmaktadır. Tarımsal ürünlerin pestisit kalıntılarında ari olması ulusal tüketim ve dış ticaret yönüyle özel bir öneme haizdir. Avrupa'da dolaşan ürünlerde pestisit kalıntısı nedeniyle uyarı alan ülkeler kalıntı uyarısı alan ülkeler RASFF (Hızlı Alarm Sistemi, Rapid Alarm System for Food and Feed) haftalık ilan edilmektedir. RASFF verilerine göre pestisit kalıntısı nedeniyle domateslerde 2017 yılında bir adet uyarı bulunmaktadır. Bu uyarı chlorpyrifos ve pirimiphos-methyl etkili maddelerine ait olduğu bildirilmiştir (RASFF, 2018).

Domateslerde pestisit kalıntıları ile ilgili pek çok araştırma yapılmıştır. Baltacı (2015) domatesleri imidacloprid, fenazaquin ve lambda cyhalothrin ile ilaçlamış ve hasat edilen domatesleri çeşitli yıkama işlemlerine tabii tutmuştur. Domateslerin ozonlu su ile yıkanması ile imidacloprid %40,9 fenazaquin, %57,8 ve lambda cyhalothrinin %20,4 oranında azalırken bu oran su ile yıkama işleminde sırasıyla %32,6, %57,9 ve %8,3 oranında azaldığını bildirmiştir.

Şarkaya Ahat, (2015) tarafından yapılan başka bir çalışmada Domateslere acetamiprid, chlorantraniliprole, deltamethrin, lambda cyhalothrin aktif maddeli pestisitler 10 gün ara ile ikişer defa uygulanmıştır. Chlorantraniliprole, deltamethrin ve lambda cyhalothrin'in kalıntı seviyelerinin her iki uygulamada da Avrupa Birliği (AB) ve Türk Gıda Kodeksi (TGK) maksimum kalıntı limiti (MRL) değerlerine ulaşmadığını belirlemiştir. Acetamiprid'in ise birinci uygulamada AB (0,2 mg/kg) ve TGK (0,15 mg/kg) belirtilen MRL seviyesine ulaşmadığı, ancak ikinci uygulamadan 2 saat sonra alınan örneklerinde (0,154 mg/kg) ve ikinci uygulamadan 7 gün sonra alınan örneklerinde (0,192 mg/kg) TGK MRL seviyesinin üzerinde kalıntı tespit edilmiş olmasına rağmen bunun AB MRL değerine hiçbir şekilde ulaşmadığını bildirmiştir.

Ersoy ve ark. (2011)'nin yaptıkları bir çalışmada domateslerde ruhsatlı olmayan oxamyl'de, MRL değerinin (0,01 mg/kg) 7 katı seviyede kalıntı bulunmuştur. Başka bir çalışmada ise Mustafakemalpaşa'da sanayi domateslerinde 9 organik fosforlu (OP) pestisit kalıntıları araştırılmıştır. Hasatın başında ve sonunda 15 örnekte, MRL düzeyini geçmeyen dichlorvos'a rastlanılmıştır. Domates örneklerinin 10 adetinde ise domateslerde ruhsatlı olmayan methamidophos bulunmuştur (Güncan ve Durmuşoğlu, 2003). Domateste, Zengin ve Karaca (2017) tarafından yapılan başka bir çalışmada Uşak'da sera alanlarından alınan domates örnekleri LC/MS/MS ve GC/MS cihazlarında analiz edilmiştir. 60 domates örneğinin, %63'ü tayin limitinin (LOQ) altında kalıntı içermiştir. Kalıntı bulunan %37'lik dilimde ise MRL'nin aşılmadığı görülmüştür. Çoğunlukla da imidacloprid tespit edildiği bildirilmiştir. Tatlı (2006) Ege Bölgesinde yetiştirilen yaş meyve-sebze örneklerinde 50 adet pestisit kalıntısını araştırdığı çalışmada domates örneklerindeki kalıntıların LOQ'nun altında bulunmuştur.

Tiryaki ve ark. (2009) domateslerin analizinde örneklerin a homojenliğine dikkati çekmiş ve analizlerden önce örneğin homojenliğinin teste edilmesi gerektiğini vurgulamışlardır. 5 ve 50 g analitik porsiyon ile yaptıkları denemede ve analizlerde F testi ile örneğin homojen olarak karıştığını belirlemişlerdir. Örnekleme sabitesini de (K_s), hesaplayarak 1,24 kg olduğunu bildirmiştir.

Pestisit kalıntı analizlerinde son yıllarda en fazla kullanılan yöntem "QuEChERS" (Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged, Safe) yöntemidir. Yöntemi, meyve ve sebzelerde farklı yapıya sahip, fazla miktarda pestisit farklı örnek matrislerde analizlerine imkân veren hızlı, zor ve pahalı olmayan, etkin, sağlam ve güvenilir metot olarak Anastassiades ve ark. (2003) tanımlamışlardır. Bu metodun çok fazla geniş bir analitik kapsam içermemesi, gaz kromatografisi (GC) ve sıvı kromatografisinde (LC) analize uygun bir ekstraksiyon yöntemi olması nedeniyle, kalıntı analizi yapan laboratuvarların çoğu uygulamaktadır. Bu metot daha sonra farklı kimyasallar kullanılarak modifiye edilmiştir (Çetinkaya Açar, 2015). Lehotay ve ark. (2005) tarafından daha güçlü asetat tamponlama yaparak modifiye edilmiş ve Association of Official Analytical Chemists (AOAC) Official Method 2007.01 resmi analiz metodu olarak kabul edilmiştir (Anonim, 2007). Anastassiades ve ark. (2007)'nin keşfettiği zayıf sitrat tamponlama uygulaması ise "European Committee for Standardization (CEN) Standard Method EN 15662" resmi metodu olmuştur. Çalışmamızda QuEChERS yönteminin AOAC 2007.01 versiyonu uygulanmıştır.

Üreticiler hastalık ve zararlı mücadelesi için yaygın olarak ve aşırı miktarda pestisit kullanmaktadırlar. Aşırı ve bilinçsiz kullanımlar sonucu, tarım ürünleri üzerinde ciddi kalıntı



problemleri oluşabilmektedir. Bu sebeple ilimizde yoğun üretimi olan ve gerek il içinde gerekse ülke içinde birçok tüketici tarafından kullanılan domates meyvesindeki pestisit miktarlarının belirlenmesine ihtiyaç duyulmuştur. Entegre zararlı yönetimi (Integrated Pest Management, IPM) programlarında, zararlı türlerin popülasyon yoğunlukları ve çevre ile olan ilişkileri dikkate alınarak ekonomik eşik seviyelerine göre pestisitler uygulanmaktadır. Bu çalışmada, domateslerin kalıntı içeriğini izlemek için, hem IPM uygulanan alanlardan, hem de geleneksel tarım alanlarından domates meyveleri toplanarak varsa pestisit kalıntılarını belirlemek ve QuEChERS yöntemini kullanarak her iki domates üretim şeklinde de seviyelerini değerlendirmek amaçlanmıştır.

Materyal ve Yöntem

Çözücü ve Kimyasallar

Çizelge 1’de özellikleri verilen pestisit standartları Dr. Ehrenstorfer’dan temin edilmiş olup chlorpyrifos-methyl, propamocarb, pyridaben ve pyrimethanil %98,5 fenamidone %99,6 azoxystrobin ve chlorpyrifos ise %99,9 saflıktadır. Analizlerde asetonitril (saflık: %99,9, MeCN, LiChrosolv, Merck), NaCl (sodyum klorür, Merck), analitik saflıkta MgSO₄*7H₂O (Merck) ve PSA (Primary Secondary Amine, 40 µm, Analitik saflıkta, Varian) çözücü ve kimyasallar kullanılmıştır. LC-MSMS analizinde kullanılmak üzere Methanol (MeOH %99,9 saflıkta Merck) mobil faz olarak kullanılmıştır.

Çizelge 1. Etkili maddelerin bazı özellikleri (PPDB, 2018)

	ADI-Kabul edilebilir günlük alım miktarı (mg/kg/bw/day)	Memeliler - Akut LD ₅₀ (mg/kg)	ARfD - Akut referans doz (mg/kg bw /day)	Koc değeri	Sağlık sorunları
Azoxystrobin	0,2	> 5000	-	589	Cilt tahriş edici Göz tahriş edici
Chlorpyrifos	0,001	66	0,005	5509	Üreme/gelişme etkileri Kolinesteraz inhibitörü Nörotoksik
Chlorpyrifos-methyl	0,01	5000	0,1	4645	Kolinesteraz inhibitörü Cilt tahriş edici Cilt sensitizörü Nörotoksik
Fenamidone	0,03	2028	-	-	Göz tahriş edici
Propamocarb	0,29	-	1,0	-	Cilt tahriş edici
Pyridaben	0,01	161	0,05	-	-
Pyrimethanil	0,17	4150	-	-	-

Cihaz ve Gereçler

Örneklerdeki pestisit içerikleri ve miktarları Çanakkale Gıda Kontrol Laboratuvar Müdürlüğü’nde bulunan LC-MS/MS (Waters Acquity UPLC+Acquity TQD) sistemi kullanılarak belirlenmiştir. LC’de ACQUITY UPLC® BEH C18 (1,7 µm 2,1 mm x 100 mm) kolonu kullanılmıştır. Enjeksiyon hacmi 20 µl olarak uygulanmıştır. 5 mM Amonyum asetat + %5 methanol (MeOH) (A) ve 5 mM Amonyum asetat %95 MeOH (B)’dan oluşan gradient çözücü karışımı kullanılmıştır. Gradient akış formatı Çizelge 2.’de verilmiştir. Akış oranı 0,3 ml/dak ve toplam koşum süresi 15 dakikadır.

Ayrıca 50 ml’lik santrifüj tüpüne uyan rötarlı santrifüj (Hettich EBA 280, 4500 rpm), hassas terazi (Shimadzu ATX224, ±0,0001 g), blender (Waring blender), Vortex karıştırıcı (Velp scientifica), cam GC viyali (Agilent technologies, 1,5 ml), N₂ kullanılmıştır. Ayrıca mikropipet, cam şırınga (Hamilton), Falkon tüpü (50 ml), ölçü silindiri, balon joje, tek kullanımlık pipet ve tartım kapları da kullanılan cam malzeme ve ekipmanlar arasındadır.

Çizelge 2. Gradient çözücü akış programı (A= 5mM AA % 5 MeOH; B=5mM AA % 95 MeOH)

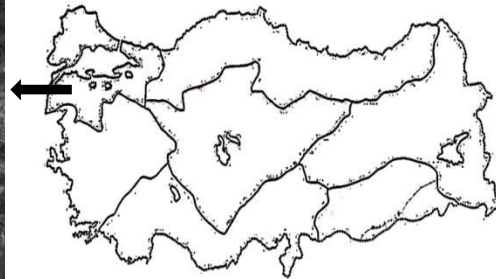
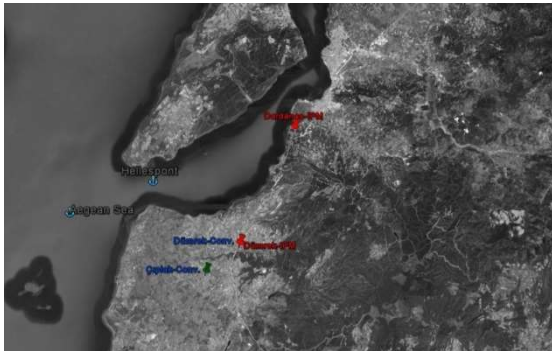
	Zaman (dak.)	Akış (mL/dak)	%A	%B
1		0,30	99,9	0,1
2	0,50	0,30	99,9	0,1
3	10,00	0,30	0,1	99,9
4	12,50	0,30	0,1	99,9
5	12,60	0,30	99,9	0,1
6	15,00	0,30	99,9	0,1

Kalibrasyon Çözeltilerinin Hazırlanması

Çizelge 1.'de verilen pestisit standartlarından kalibrasyon solüsyonları 1-50 pg/µl kalibrasyon sınırlarında MeCN ile matrisli kalibrasyon olarak hazırlanmıştır. Kalibrasyon 6 seviyeli yapılmıştır. Matrisli kalibrasyon için Kodeks sınıflandırılmasında verilen ürünlerden temsili matris seçilmiştir. Elma matrisi Sınıf II'yi (yüksek oranda su içeren ve düşük ya da hiç klorofil içermeyen) domates yerine temsilen kullanılmıştır (CAC, 2003; SANTE, 2017).

Denemenin Kurulması ve Örnekleme

Çalışma, 2017 (Mayıs-Eylül) üretim sezonu boyunca açık alanda domates yetiştiriciliğinin yapıldığı Çanakkale İli Dardanos beldesi, Çıplak ve Dümrek köyünde gerçekleştirilmiştir (Şekil 1.). Çalışmada Çizelge 3.'de belirtildiği üzere *Lycopersicon esculentum* Mill. cv. Troy F₁ domates çeşitleri kullanılmıştır. Her biri 2 da olan dört adet deneme parselinin ikisinde (Dümrek ve Çıplak köyü) geleneksel mücadele uygulanmalarında üreticiye herhangi bir tavsiyede bulunulmamıştır. Dardanos (ÇOMÜ Ziraat Fakültesi Uygulama Alanı) parselinde uygulamalar ve diğer kültürel işlemler tarafımızdan yapılmış olup Dümrek köyü deneme alanlarında ise uygulamalar ve ilaçlar tamamen bizim denetimimizde üretici tarafından yapılarak Entegre mücadele uygulanmıştır. Herbir parselden domates örnekleri Eylül 2017 de hasat edilmiştir. Örnek alma, Tarım Bakanlığı'nın Standart Deneme Metodu (Anonim, 2011) adlı dokümanda yer alan esaslar dikkate alınarak yapılmıştır. Örneklerin toplanmasında X şeklindeki sistemik örnekleme metodu kullanılmıştır. Her parselden en az 3 kg domates içeren 10 adet örnek torbası alınarak numuneler analiz edilene kadar derin dondurucuda etiketlenerek saklanmıştır. Analizler Şekil 2.'de verilen işlem akış şemasına göre yapılmıştır. Her deneme parselinden alınan laboratuvar örneklerinden üç analitik porsiyon analize alınarak LC-MS/MS'de üç tekrarlı ölçüm yapılmıştır.



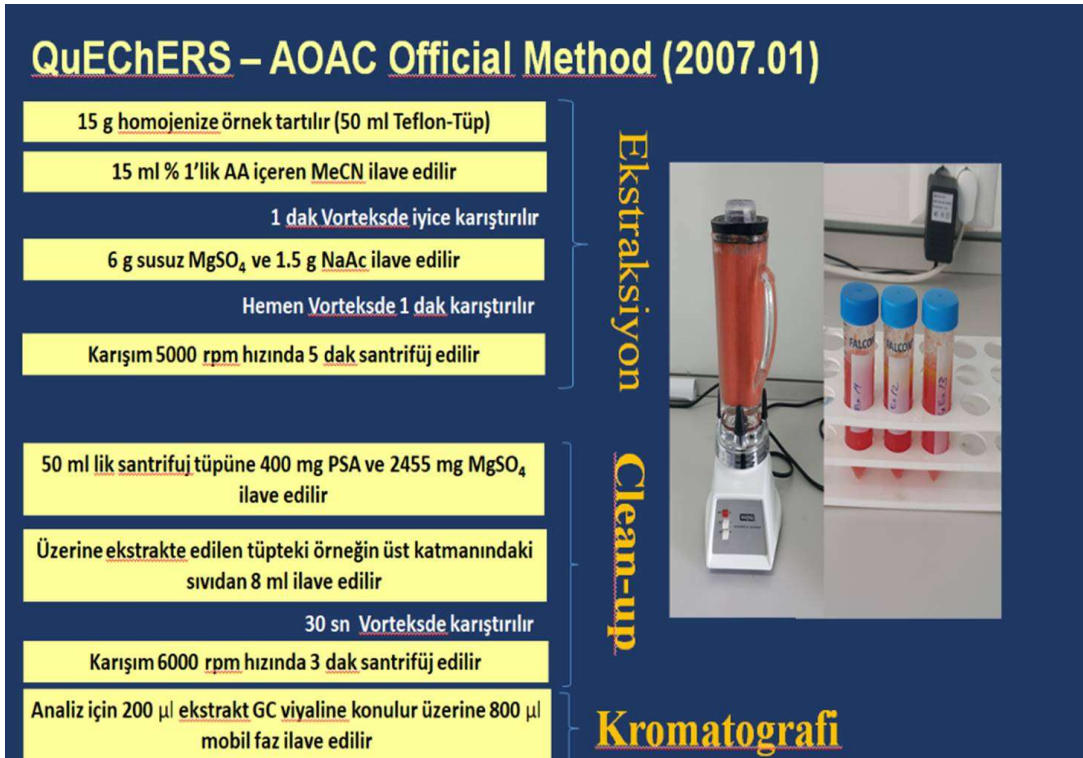
Şekil 1. Çalışmada kullanılan deneme alanları

Çizelge 3. Çalışma alanı ve parsel bilgileri

Çalışma Alanı	Yer	Çeşit	Koordinat
Entegre mücadele	Dardanos	<i>L. esculentum</i> Mill. cv. Troy F1	40° 4'28.68"K 26°21'51.48"D
	Dümrek	<i>L. esculentum</i> Mill. cv. Troy F1	39°58'16.72"K 26°18'4.52" D
Geleneksel mücadele	Dümrek	<i>L. esculentum</i> Mill. cv. Troy F1	39°58'19.46"K 26°18'5.50" D
	Çıplak	<i>L. esculentum</i> Mill. cv. Troy F1	39°56'49.00"K 26°15'46.04" D

Ekstraksiyon ve Clean up

Yaş tarımsal ürünlerde kalıntı analizleri için kullanılan QuEChERS metodunun, Lehotay ve ark. (2005) tarafından modifiye edilen AOAC Official Method 2007.01 versiyonu kullanılmıştır (Anonim, 2007). Derin dondurucudaki örneklerden her parsel için yaklaşık 1 kg (en az on adet) laboratuvar örneği alınmış, blender ile homojenize edilmiştir (EC, 2002). Ekstraksiyon ve clean-up (ekstraktın istenmeyen bileşiklerden arındırılması) için yaklaşık 15 g iyi homojenize edilmiş domates örnekleri 50 mL santrifüj tüplerine yerleştirilmiş ve % 1 asetik asit içeren 15 mL MeCN ilave edilmiştir. Tüpler daha sonra 1 dakika vorteksle karıştırılmıştır. Karışım üzerine 12,30 g $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ ve 1,5 g sodyum asetat ile ilave edilmiş ve $MgSO_4$ 'ün topaklanmasını önlemek için hemen tüp 1 dakika vortekslenmiştir. Sonra 5000 rpm'de 5 dakika santrifüjlenmiştir. Üstten 8 mL süpernatant alınarak, içinde 200 mg PSA ve 2455 mg $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ bulunan ile 50 mL'lik Falcon tüpüne aktarılmıştır. Bir mL ekstraktın clean-up işlemi için 25 mg PSA ve 307 mg $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ gereklidir. Tüpteki karışım tekrar 30 saniye vortekslenmiş ve sonrasında 6000 rpm'de 3 dakika santrifüjlenmiştir. Karışımın üzerindeki süpernatantan GC viyallerine 3 tekrarlı 200 µl ekstrakt konulmuş ve üzerine 800 µl mobil faz ilave edilerek LC-MS/MS cihazında analiz yapılmıştır. Yöntemin tüm analitik basamakları (ekstraksiyon, clean-up ve kromatografi) Şekil 2.'de özet olarak şematize edilmiştir.



Şekil 2. Uygulanacak QuEChERS - AOAC 2007.01 versiyonu analiz yönteminin işlem basamakları (Lehotay ve ark., 2005)

Bulgular ve Tartışma

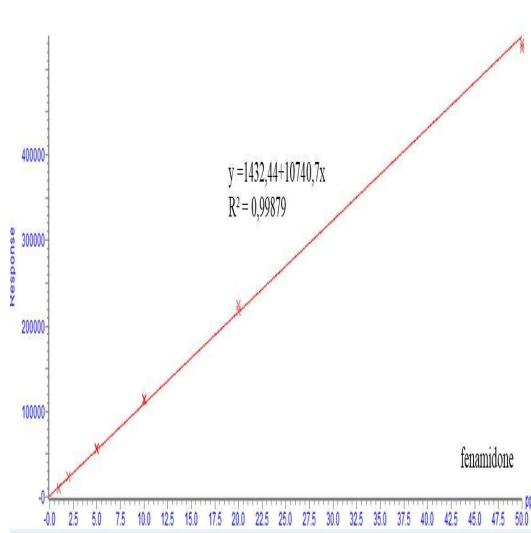
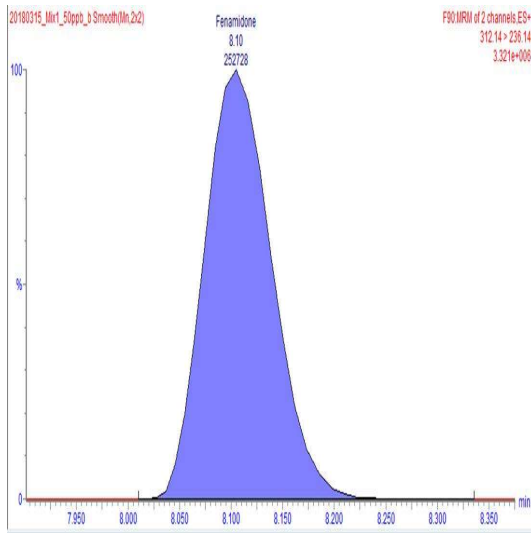
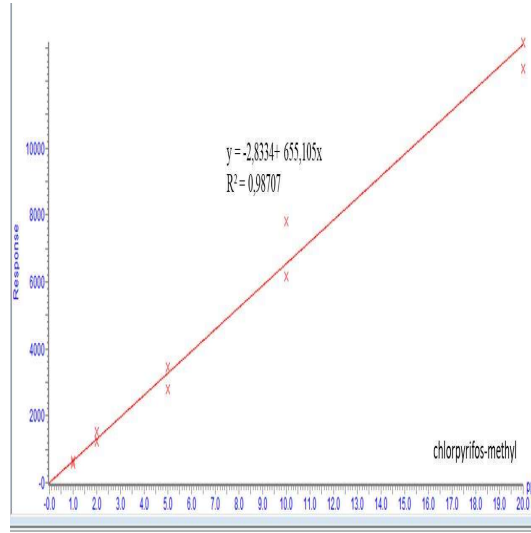
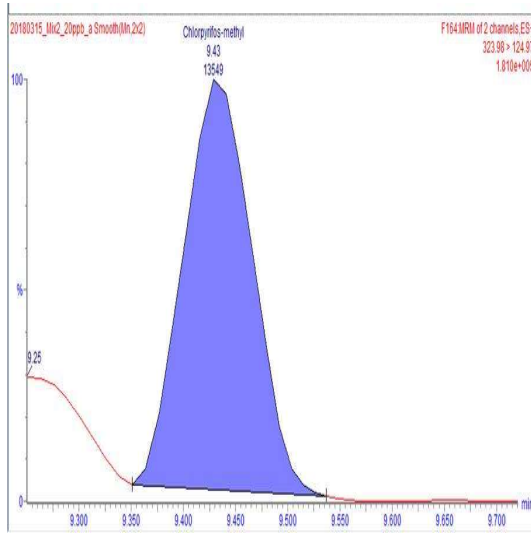
Tüm pestisitlerin LC-MS/MS sisteminde matrisli kalibrasyon eğrileri ve kalibrasyon denklemleri 1–50 pg/µl kalibrasyon sınırlarında doğrusal ($R \geq 99$) olarak bulunmuştur. Matrisle kalibrasyonlarda kalibrasyon denklemi analitik fonksiyon olarak tanımlanmaktadır (Yolcu Omeroglu ve ark. 2018). Doğrusallık için gerekli kriterlerin en önemlisi korelasyon katsayısının $R \geq 99$ olması gerekir (Tiryaki, 2006; Tiryaki ve ark., 2008). Pestisitlerin analitik fonksiyonları analizlerde pestisit miktarı hesaplamasında kullanılmıştır (Çizelge 4.).

LOQ nun üzerinde kalıntı tespit edilen chlorpyrifos-methyl, fenamidone, propamocarb ve pyrimethanil'in matrisli standartlarla kromatogramları (50 pg/µL) ve matrisli kalibrasyon eğrileri çizilmiştir (Şekil 3 ve 4).

Çizelge 4. Pestisitler için 6 seviyeli matrisli kalibrasyon ile elde edilen analitik fonksiyon ve korelasyon katsayısı

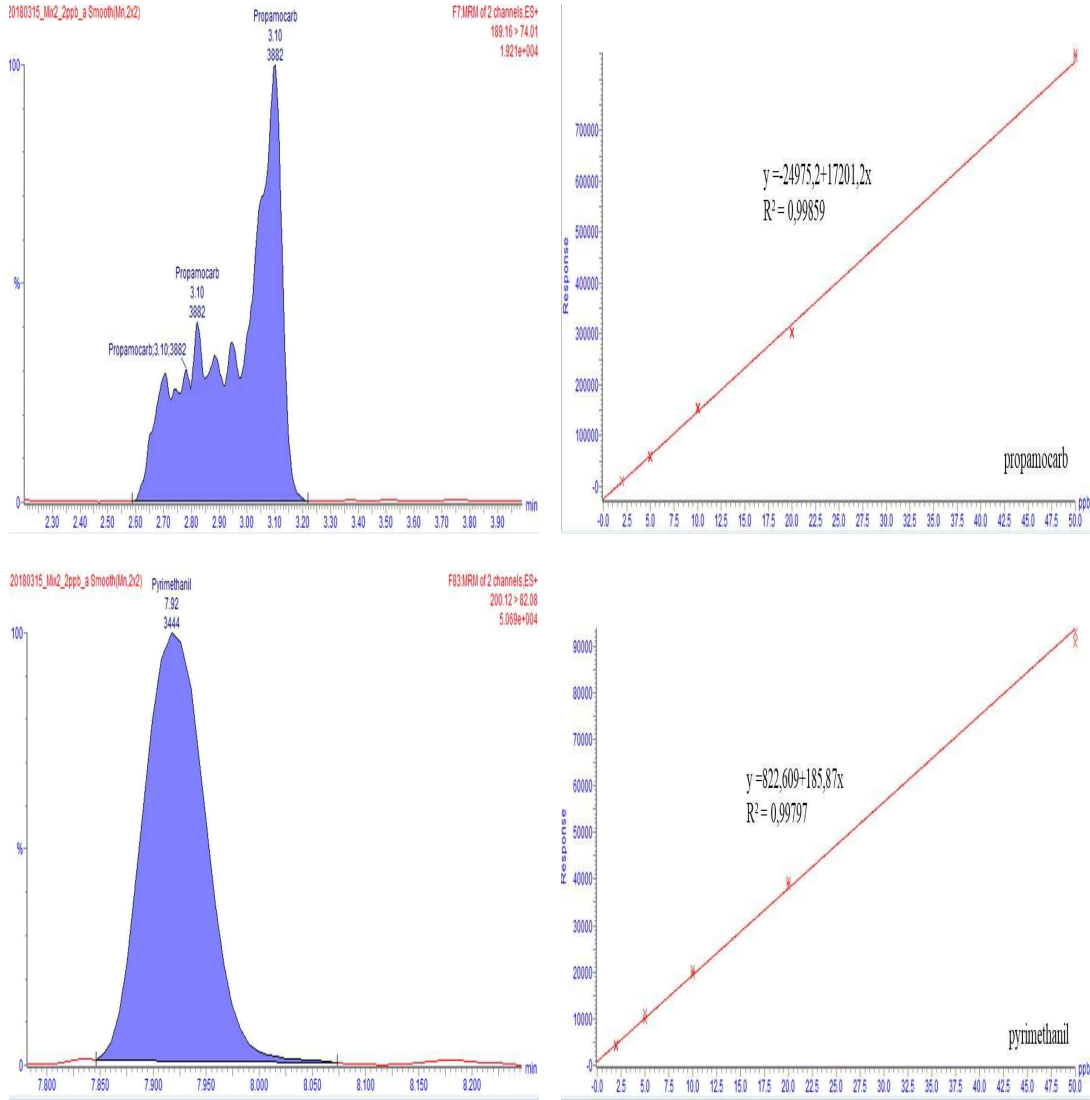
Pestisit	Doğrusal sınır pg/µl	Analitik faonjsiyon (Doğrusal denklem) $y=a+bx$	Korelasyon katsayısı R^2
Chlorpyrifos-methyl	1–50	$y = -2,8334 + 655,105x$	0,98707
Fenamidone	1–50	$y = 1432,44 + 10740,7x$	0,99879
Propamocarb	1–50	$y = -24975,2 + 17201,2x$	0,99859
Pyrimethanil	1–50	$y = 822,609 + 185,87x$	0,99797

^a x= LC-MS/MS sistemine injekte edilen miktar, y= detektör tepkisi



(a) Matrisli standartlarla chlorpyrifos-methyl ve fenamidone kromatogramları (50 pg /µl) (b) Matrisli kalibrasyonlarda chlorpyrifos-methyl ve fenamidone'un kalibrasyon eğrileri

Şekil 3. Chlorpyrifos-methyl ve fenamidone'nin kromatogramları ve kalibrasyon eğrileri



(a) Matrisli standartlarla propamocarb ve pyrimethanil (b) Matrisli kalibrasyonlarda propamocarb ve pyrimethanil'in kromatogramları (50 pg / μ l) kalibrasyon eğrileri

Şekil 4. Propamocarb ve pyrimethanil'nin kromatogramları ve kalibrasyon eğrileri

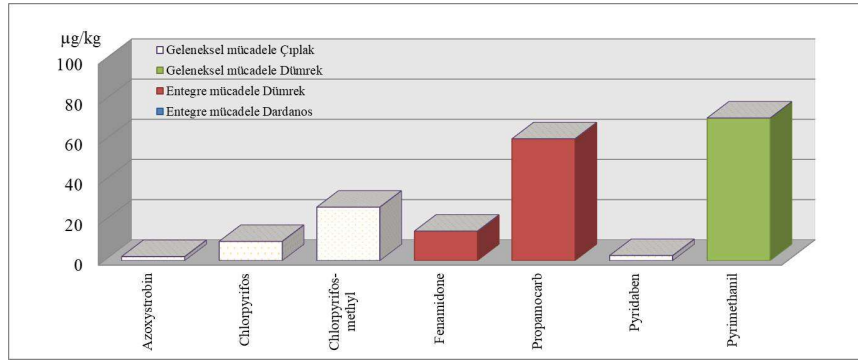
Analizlerde elde edilen 7 pestisit in dedeksiyon limiti (LOQ) ve MRL değerleri Çizelge 5.'de verilmiştir. Domateslerde bulunan kalıntı seviyeleri 2,0-71,0 μ g/kg arasında olduğu tespit edilmiştir. Bu kalıntı seviyelerinin hiç birinin MRL'nin üzerinde değildir.

Geleneksel mücadele yapılan parsellerden Çıplak köyünde domateslerde 26,6 μ g/kg chlorpyrifos-methyl kalıntısı bulunmuştur, bu değer 500 μ g/kg MRL değerinin çok altındadır. Diğer 3 parselde bu pestisit in kalıntısına rastlanmamıştır. Benzeri durum azoxystrobin, chlorpyrifos ve pyridaben etkili maddeleri içinde geçerlidir. Geleneksel mücadele yapılan Dümrek köyünde domateslerde 71 μ g/kg pyrimethanil kalıntısı bulunmuş olup MRL'nin çok altındadır. Diğer 3 parselde bu pestisit in kalıntısına rastlanmamıştır.

IPM- uygulanan Dardanos parselindeki domates örneklerinde iz değerinde de olsa pestisite rastlanılmamıştır. Dümrek köyündeki IPM parselinde fenamidone ve propamocarb kalıntıları bulunmuştur. İki etkili madde için de kalıntı seviyesi LOQ'nun üzerindedir ancak MRL'nin 67'de biridir. Bu kalıntının da daha önceki yıllardan kalan veya komşu tarla ve bahçelerde yapılan ilaçlamalardan kaynaklandığı düşünülmektedir. Şekil 5.'de tüm parsellerde domates örneklerindeki kalıntı durumları görsel olarak görülmektedir.

Çizelge 5. Domates örneklerinde belirlenen kalıntı, LOQ ve MRL değerleri ($\mu\text{g}/\text{kg}$)

Pestisit	LOQ $\mu\text{g}/\text{kg}$	AB MRL $\mu\text{g}/\text{kg}$	Entegre mücadele		Geleneksel mücadele	
			Dardanos	Dümrek	Dümrek	Çıplak
Azoxystrobin	3	3000	<LOQ	<LOQ	<LOQ	2,0
Chlorpyrifos	10	10	<LOQ	<LOQ	<LOQ	9,6
Chlorpyrifos-methyl	20	500	<LOQ	<LOQ	<LOQ	26,6
Fenamidone	3	1000	<LOQ	14,7	<LOQ	<LOQ
Propamocarb	3	4000	<LOQ	60,6	<LOQ	<LOQ
Pyridaben	3	300	<LOQ	<LOQ	<LOQ	2,5
Pyrimethanil	5	1000	<LOQ	<LOQ	71,0	<LOQ



Şekil 5. Domates örneklerinde belirlenen pestisit kalıntıları

Sonuç ve Öneriler

Bu çalışmada 2017 (Mayıs-Eylül) üretim sezonu boyunca açık alanda domates yetiştiriciliğinin yapıldığı Çanakkale ili Dardanos beldesi, Çıplak ve Dümrek köylerinde domateslerdeki pestisit kalıntı durumları ortaya çıkartılmıştır. Entegre mücadele uygulanan ve geleneksel tarım yapılan hiçbir parselde MRL ye eşit ya da AB-MRL üstü kalıntı tespit edilmemiştir. Sadece chlorpyrifos-methyl, fenamidone, propamocarb ve pyrimethanil'in kalıntı seviyesi dedekte edilebilir seviyenin (LOQ) üzerinde çıkmıştır. Ancak bu değerlerde MRL'nin çok altındadır. Bu verilere göre, Çanakkale ilinde açık alanlarda domates yetiştiriciliği yapan üreticilerin pestisit uygulamaları ve bekleme süresi gibi konularda bilinçli olduğu söylenebilir.

Teşekkür

LC-MS/MS analizlerindeki yardımlarından dolayı Çanakkale Gıda Kontrol Laboratuvar Müdürlüğü'nde görevli Ziraat Mühendisi Uğur Çiftçi'ye teşekkür ederiz.

Kaynaklar

- 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 Inter.* 86: 412-431.
- Anastassiades, M., Scherbaum E., Tassdelen, B., Stajnbaher D., 2007. Wiley-VCH, Weinheim. İn: Ohkawa H., Miyagawa H., Lee P.W. (Eds.). *Crop protection, public health, environmental safety.* Germany. 439 p.
- Anonim, 2007. AOAC Official Method 2007.01 Pesticide Residues in Foods by Acetonitrile Extraction and Partitioning with Magnesium Sulfate Gas Chromatography/Mass Spectrometry and Liquid Chromatography/Tandem Mass Spectrometry First Action 2007. https://nucleus.iaea.org/fcris/methods/AOAC_2007_01.pdf (Erişim Tarihi:16.02.2018).
- Anonim, 2011.T.C. Tarım ve Köyişleri Bakanlığı Tarımsal Araştırmalar Genel Müdürlüğü.Bitki veya Bitkisel Ürünlerde Bitki Koruma Ürünlerinin Kalıntı Denemelerinin Yapılması İle İlgili Standart Deneme Metodu (<https://www.tarim.gov.tr/TAGEM/Belgeler/yayin/22.pdf>), Erişim Tarihi: 01.03.2018.
- Baltacı, M.H., 2015. Ozonla pestisit giderimi uygulamasının domateste renk ve C vitaminine etkileri. Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisan Tezi. Ankara.



- CAC, 2003. Codex Alimentarius Commission Guidelines on good laboratory practice in pesticide residue analysis. CAC/GL 40-1993 http://www.fao.org/input/download/standards/378/cxg_040e.pdf Erişim 15 Mart 2018
- Çetinkaya Açar, Ö., 2015. Pestisit analizleri eğitim notu. T.C: Gıda Tarım ve Hayvancılık Bakanlığı Ulusal Gıda Referans Laboratuvarı Kalıntı/Pestisit Birimi.
- EC, 2002. Commission Directive 2002/63/EC of 11 July 2002 Establishing Community Methods of Sampling for the Official Control of Pesticide Residues in and on Products of Plant and Animal Origin and Repealing Directive 79/700/EEC. Offi. J. Euro. Comm. 2002, L 187/30, 1-14.
- EC, 2018. EU Pesticide Database. <http://ec.europa.eu/food/plant/pesticides/eu-pesticidesdatabase/public/?event=pesticide.residue.selection&language=EN> Erişim Tarihi 1 Şubat 2018
- Ersoy, N., Tatlı, Ö., Özcan, S., Evcil, E., Coşkun, L.Ş., Erdoğan, E., 2011. LC-MS/MS ve GC-MS' le bazı sebze türlerinde pestisit kalıntılarının tespiti. Selçuk Tarım ve Gıda Bil. Der. 25(3):79-85.
- Güncan, A., Durmuşoğlu, E., 2003. Mustafakemalpaşa (Bursa)'da yetiştirilen sanayi domatesinde bazı organik fosforlu insektisit kalıntıları üzerinde araştırmalar. Türk. Entomol.Derg., 27(3):223-230.
- Hamilton, D., Yoshida, M., Wolterink, G., Solecki, R., 2017. Evaluation of pesticide residues by FAO/WHO JMPR". In Ambrus A and Hamilton D (Eds.). Food safety assessment of pesticide residues, World Scientific, New Jersey, 113-196.
- 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 Inter. 88(2):615-629.
- Polat, B., Özpınar, A., Şahin, A.K., 2015. Çanakkale ilinde domates güvesi (Meyrick 1917), (Lepidoptera: Gelechiidae)'nin konukçuları ve bulaşma oranının belirlenmesi. Bit Kor Bull, 55(4):331-339.
- Polat, B., Özpınar, A., Şahin, A.K., 2016. Studies of selected biological parameters of tomato leafminer *Tuta absoluta* (Meyrick), (Lepidoptera: Gelechiidae) under natural conditions. Phytoparasitica 44(1):192-202.
- PPDB (2018): Pesticides Properties Data Base <https://sitem.herts.ac.uk/aeru/footprint/es/atoz.htm>. Accessed 1 March 2018.
- RASFF, 2018. Rapid Alert System for Food and Feed. <https://webgate.ec.europa.eu/rasffwindow/portal/?event=SearchForm&cleanSearch=1#>. Erişim: 29.03.2018.
- 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 Mart 2018
- Şarkaya Ahat, C., 2015. Domates ve biberde ardişık pestisit uygulamasının pestisitlerin parçalanma kinetiğine olan etkisi. Adnan Menderes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Bitki Koruma Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, 63 s.
- Tatlı, Ö., 2006. Ege Bölgesine özgü bazı yaş meyve, sebze vektörleşmiş gıda ürünlerinde pestisit kalıntı düzeylerinin tespiti. YL tezi, ÇÜ. Fen Bilimleri Enstitüsü – Toprak ABD, Adana, 2006.
- Tiryaki, O., 2006. Method validation for the analysis of pesticide residues in grain by thin-layer chromatography. Accreditation and Quality Assurance, 11(10):506-514
- Tiryaki, O., Baysoy, 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. Bull of Environ Contam Toxicol 80(1):38-43.
- Tiryaki, O., Seçer, E., Aydın, G., Baysoy, D., 2009. Uncertainty measurement of sample processing of tomato by using ¹⁴C-chlorpyrifos for pesticide residue analysis. Fresenius Environmental Bulletin FEB., ISSN: 1018-4619, 18(5a):770-775.
- Tiryaki, O., 2017. Pestisit kalinti analizlerinde kalite kontrol (QC) ve kalite güvencesi (QA) , Geliştirilmiş ve Güncelleştirilmiş 2. Basım, Sayfa 18, Yayın N0: 1697, ISBN 978-605-320-604-0. Nobel Yayınevi, Mart 2017.
- Tomlin, C.D.S., 2015. The Pesticide Manual 17th ed.. British Crop Protection Council, Hampshire, UK.
- TUİK, 2016. Türkiye İstatistik Kurumu Verileri. <https://biruni.tuik.gov.tr/medas/?kn=92&locale=tr> Erişim Tarihi 10 Mart 2017
- Yolci Omeroglu, P., Ambrus, A., Boyacioglu, D., 2018. Uncertainty of pesticide residue concentration determined from ordinary and weighted linear regression curve. Accepted for publication into Food Additives and Contaminants: Part A. DOI: 10.1080/19440049.2018.1449256.
- Zengin, E., Karaca, İ., 2017. Uşak ilinde örtü altı üretimi yapılan domateslerdeki pestisit kalıntılarının belirlenmesi. Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 21:(2)554-559.