



## Natürel Sızma Zeytinyağlarında Bazı Pestisit Kalıntılarının GPC-GC Yöntemiyle Belirlenmesi

### Determination of Some Pesticide Residues in Extra Virgin Olive Oil by GPC-GC Method

Sema DEMİR<sup>1</sup>, Hakan TOSUNOĞLU<sup>2</sup>, Altan DENİZ<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Gıda Yük. Müh., Gıda ve Yem Kontrol Merkez Araştırma Enstitüsü Müdürlüğü, BURSA, TÜRKİYE-ORCID ID: 0000-0003-2610-7476

<sup>2</sup> Biyoloji Bilim Uzmanı, Gıda ve Yem Kontrol Merkez Araştırma Enstitüsü Müdürlüğü, BURSA, TÜRKİYE-ORCID ID: 0000-0003-2163-657X

<sup>3</sup> Ziraat Müh., Gıda ve Yem Kontrol Merkez Araştırma Enstitüsü Müdürlüğü, BURSA, TÜRKİYE-ORCID ID: 0000-0003-4358-5822

Geliş Tarihi : 19.12.2018

Kabul Tarihi : 11.03.2019

#### Özet

**Amaç:** Bu çalışmada Bursa ve çevresinde üretilen natürel sızma zeytinyağı örneklerinde bazı pestisit kalıntılarının Gel Permeation Chromatography-Gas Chromatography yöntemiyle belirlenmesi ve mevcut kalıntı durumunun ortaya konması amaçlanmıştır.

**Materyal ve Yöntem:** Bu amaçla Bursa ve çevresinde üretilen 36 adet natürel sızma zeytinyağı örneğinde azinphos-methyl, chlorpyrifos, cyfluthrin, cypermethrin, deltamethrin, diazinon, dimethoate, endosülfan (alfa, beta), fenitrothion, fenthion, formothion, lambda cyhalothrin, malathion, methidathion, parathion methyl, monocrotophos, omethoate, phenthoate, phosphamidone, tetradifon ve trichlorfon pestisit etken maddeleri analiz edilmiştir.

**Bulgular:** Analizler DFG-S19 metodu kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Jel Geçirgenlik Kromatografisi (Gel Permeation Chromatography, GPC) kullanılarak yağ molekülleri uzaklaştırıldıktan sonra örnekler GC-ECD ve GC-FPD koşullarında analiz edilmiş ve GC-MS' de doğrulama yapılmıştır.

**Sonuç:** Yapılan çalışmalardaki geri kazanım oranları %71,0-%118,9 aralığında bulunmuştur. Analiz edilen örneklerin 2 tanesinde hiçbir pestisit kalıntısı tespit edilmemiş iken diğer örneklerde yalnızca chlorpyrifos kalıntısı tespit edilmiştir. Chlorpyrifos kalıntısı 5 örnekte ölçüm limiti (Limit of Quantification, LOQ) olan 10 µg/kg'ın altında, 19 tanesinde 10-50 µg/kg aralığında, 10 tanesinde ise Türk Gıda Kodeksi Pestisitlerin Maksimum Kalıntı Limitleri Yönetmeliği'nde sofralık zeytin ve yağlık zeytin için belirtilen maksimum kalıntı limiti (Maximum Residue Limit, MRL) değeri olan 50 µg/kg'dan daha yüksek bulunmuştur.

**Anahtar Kelimeler:** Natürel Sızma Zeytinyağı, Pestisit, GPC, Kalıntı.

#### Abstract

**Objective:** In this study, performing residue analyses of some pesticides in extra virgin olive oil, produced in Bursa region, by applying Gel Permeation-Gas Chromatography method are aimed.

**Materials and Methods:** For this purpose, residue analyses of azinphos methyl, chlorpyrifos, cyfluthrin, cypermethrin, deltamethrin, diazinon, dimethoate, endosülfan (alfa, beta), fenitrothion, fenthion, formothion, lambda cyhalothrin, malathion, methidathion, parathion methyl, monocrotophos, omethoate, phenthoate, phosphamidone, tetradifon, trichlorfon were performed according to DFG-S19 method in 36 extra virgin olive oil samples.

**Results:** After removing lipid molecules by Gel Permeation Chromatography (GPC) samples were analysed in GC-ECD and GC-FPD conditions, then verification was made by GC-MS.

**Conclusion:** Recoveries of spiked extra virgin olive oil samples ranged from 71,0% to 118,9%. No pesticide residues were determined in two samples while only chlorpyrifos residue was determined in the rest of samples. Residue level of chlorpyrifos in 5 samples was found below 10 µg/kg, which is determined as LOQ, and between range of 10-50 µg/kg in 19 samples. In 10 samples chlorpyrifos residue level exceeded maximum residue limit (MRL) of 50 µg/kg defined in Turkish Food Codex for olives.

**Keywords:** Extra Virgin Olive Oil, Pesticide, GPC, Residue.

## 1.Giriş

Tarımsal üretimdeki sorunlarla mücadelede yüksek etkinlik göstermesi ve kullanımının kolay olması gibi nedenler ile pestisit uygulamaları günümüzde en çok tercih edilen zirai mücadele yöntemidir. Dünya genelinde fungusit, herbisit, insektisit vb. etkili 1000'in üzerinde kimyasal bileşik hastalık ve zararlılara karşı kullanılmaktadır. Zirai mücadelede yaygın ölçüde kullanımına karşın yüksek toksisite göstermeleri ve ortam koşullarına oldukça dirençli olmaları pestisitlerin çevre ve insan sağlığı açısından risk teşkil ettiğini göstermektedir (Fernandez-Alba ve Garcia-Reyes 2008, Beyer ve Biziuk 2008, Krueve ve ark. 2008).

Zeytin ağaçları, böcekler, funguslar ve yabancı ot gibi sebepler ile görülen çeşitli hastalıklara karşı oldukça hassastır. Fungusların neden olduğu tavuskuşu lekeli/gözü, siyah küf ve Verticillium solgunluğu hastalıkları ile zeytin sineği, zeytin güvesi, ağaç biti, kirpikcanatlılar, koşnil ve leopar güvesi gibi böceklerin neden olduğu zararlar ve kayıplar zeytin ağaçlarını etkiler. Bunlar arasında en sıklıkla rastlanılan hastalık etkeni zeytin sineği (*Bactrocera oleae*, Rossi)'dir. Zeytin sineği, zeytinlerin erken gelişimine sebep olarak üretim miktarlarının düşmesine ve dolayısıyla randıman kayıplarına yol açmaktadır (Hakme ve ark. 2018). Özellikle böcek zararından kaynaklanan hasat ve üretim kayıplarını önlemek için zeytin yetiştiriciliğinde en yaygın uygulanan kimyasallar başta insektisitler olmakla birlikte ayrıca herbisitler ve fungusitler de kullanılmaktadır (Garcia-Reyes ve ark 2007).

Zeytinyağındaki pestisit kalıntılarının analizi, yüksek matriks etkisine sebep olan lipitler ve pigmentler gibi fazla miktardaki ortak elüsyonlu bileşikler sebebiyle zordur. Bu durumun üstesinden gelmek için jel geçirgenlik kromatografisi, sıvı/sıvı ekstraksiyonu, katı faz ekstraksiyonu ve dispersive katı faz ekstraksiyonu gibi farklı ekstraksiyon ve ekstraktın istenmeyen bileşiklerden arındırılması (clean-up) yöntemleri tercih edilir (Anagnostopoulos ve Miliadis 2013). Gel Permeation Chromatography (GPC), Gel Filtration Chromatography (GFC) ve Size Exclusion Chromatography (SEC) olarak isimlendirilen ve esasında ekstraksiyonun clean-up aşaması olan bu kromatografi tekniğinde moleküler büyüklük esas alınarak bir ayırım yapılır. GPC kolonu içinde yer alan Bio-bead'ler üzerindeki, çalışılan gıda örneğine göre belirlenen gözenek çapına sahip porlarda büyük moleküllü bileşikler örneğin; serbest yağ asitleri kısa süre kalırken pestisitler gibi küçük moleküllü bileşikler daha uzun süre kalırlar. Büyük

moleküllü bileşikler analiz edilecek gıda örneğinden uzaklaştırıldıktan sonra elde edilen ekstraktlar uygun olan cihaz konfigürasyonunda analiz edilir (Anonim 1999, Tiryaki ve Aysal 2005).

## 2.Materyal ve Yöntem

Gemlik, Orhangazi, Mudanya ilçelerinde faaliyet gösteren zeytinyağı üreticisi firmalardan toplamda 36 adet natürel sızma zeytinyağı örneği alınmış ve laboratuvara getirilen örnekler bekletilmeden analiz edilmiştir.

DFG-S19 (Anonim 1999) metodu kullanılarak 2 tekerrür 3 paralel olarak gerçekleştirilen analiz basamakları şöyledir; 2-2,5 gram zeytinyağı örneği tartılarak üzerine 15 mL ethyl acetate-cyclohexane (1:1) eklenir ve zeytinyağının çözünmesi sağlanır, 0,22 µm gözenek çaplı filtreden geçirilerek GPC'de yağ molekülleri uzaklaştırılır ve örnekler GC-ECD, GC-FPD ile GC/MS cihazlarına enjekte edilir. Çizelge 1'de analiz edilen pestisit aktif maddelerinin saflıkları ve GC-MS ile yapılan doğrulamasında kullanılan iyonlar belirtilmiştir. Referans standart maddeler Almanya menşeli Dr. Ehrenstorfer GmbH firmasından satın alınmıştır.

Kalibrasyon grafiklerinin oluşturulmasında matrix-matched yöntemi ve sertifikalı saf pestisit standartları kullanılmıştır. 1000 mg/kg olarak hazırlanan stok standart çözeltilerinden 100 ve 20 mg/kg olmak üzere 2 adet standart karışım çözeltisi oluşturularak 10, 25, 50, 100 ve 250 µg/kg konsantrasyon aralığındaki standart seri ile doğrusal kalibrasyon grafiği çizilmiştir. Sonuçların hesaplanmasında aşağıdaki eşitlik kullanılmıştır.

$$\text{Sonuç: } (C_n / (M_n / V_s)) * F_{gpc}$$

C<sub>n</sub>: Cihazda okunan konsantrasyon değeri (mg/kg)

M<sub>n</sub>: Örnek miktarı (g)

V<sub>s</sub>: Cyclohexane/Ethyl acetate (1:1) hacmi (15 mL)

F<sub>gpc</sub>: GPC faktörü (1.5/5)

Çalışma kapsamında kullanılan LCTech Freestyle GPC-SPE-EVA model GPC Almanya'da faaliyet gösteren LCTech GmbH firmasından, gaz kromatografi cihazları ise ABD merkezli Agilent firmasından temin edilmiş olup gaz kromatografisi cihaz koşulları Çizelge 2'te belirtilmiştir (Anonim 2007). Clean-up işlemi için LCTech GPC10010 model, 500x40 mm, 25 mm ölçülerindeki ve S-X3 Bio-Beads ile hazırlanmış GPC kolonu kullanılmıştır.

**Çizelge 1.** Pestisitlerin GC-MS' de SIM (Selected Ion Monitoring) iyonları

Pestisit	Safılık (%)	GC-MS SIM İyonları (m/z)
Azinphos methyl	98,5	160-132-77-105
Chlorpyrifos	99,5	197-199-314-97
Cyfluthrin	99,5	163-206-165-227
Cypermethrin	97,0	181-163-165-209
Deltamethrin	99,5	181-253-251-255
Diazinon	99,0	179-137-152-199
Dimethoate	98,0	87-93-125-143
Alfa Endosülfan	99,0	241-195-239-237
Beta Endosülfan	99,5	195-237-207-241
Fenithrothion	98,0	277-125-109-260
Fenthion	98,0	278-125-109-169
Formothion	73,5	125-93-126-170
Lambda cyhalothrin	98,5	181-197-208-209
Malathion	99,0	173-127-125-93
Methidathion	98,5	145-85-93-125
Monocrotophos	99,0	127-192-67-97
Omethoate	98,0	156-110-79-109
Parathion methyl	98,0	263-109-125-79
Phenthoate	97,0	274-125-121-93
Phosphamidon	99,0	127-264-72-138
Tetradifon	98,5	159-111-229-227
Trichlorfon	99,5	109-79-110-145

**Çizelge 2.** Cihaz Koşulları

Parametre	GC- $\mu$ ECD Agilent 6890	GC-FPD Agilent 6890	GC-MS Agilent 5973 Network Mass Selective Detector
Kolon	HP-5MS+Guard Column, 30+10 m uzunluk, 0.25 mm $\phi$ , 0.25 $\mu$ m film kalınlığı	DB-35, 30 m uzunluk, 0.25 mm $\phi$ , 0.25 $\mu$ m film kalınlığı	HP-5MS+Guard Column, 30+10 m uzunluk, 0.25 mm $\phi$ , 0.25 $\mu$ m film kalınlığı
Fırın sıcaklığı	50°C (başlangıç) 280°C (son)	50°C (başlangıç) 280°C (son)	50°C (başlangıç) 280°C (son)
Dedektör sıcaklığı	300°C	220°C	230°C
Gaz tipi	Helyum	Helyum	Helyum
Inlet	Splitless	PTV, solvent vent	PTV, solvent vent

### 3. Tartışma ve Sonuç

Çalışma kapsamında cleanup işleminde kullanılan GPC kolonunun kalibrasyonu, 5 mL enjeksiyon hacmi, 5 mL/dak. akış hızı ve 5 bar basınç koşullarında 25 mg/L mısır yağı, 1 mg/L bis-(2-ethylhexyl)-phthalate, 200 mg/L methoxychlor ve 20 mg/L perylene içeren standart karışımı ile yapılmıştır (Anonim 1994, Tiryaki ve Aysal 2005).

LC-Tech FW-20 model UV-fotometrede 254 nm'de yapılan ölçümlere göre karışım içinde bulunan her bir bileşimin kromatografik ayrımı %85 olurken 10-14 dakika aralığında mısır yağı, 16-20 dakika aralığında bis-(2-ethylhexyl)-phthalate, 22-28 dakika aralığında methoxychlor ile 40-46 dakika aralığında perylene'e ait pikler gözlenmiştir.

**Çizelge 3.** Validasyon çalışmasında 10-250 µg/kg kalibrasyon aralığında gözlenen bazı değerler

Pestisit Adı	Cihaz/Dedektör	Alıkonma Zamanı (Rt)	Kalibrasyon Aralığı (µg/kg)	Korelasyon Katsayısı, R <sup>2</sup>	LOQ (µg/kg)
Azinphos methyl	GC-FPD	30,5	10-250	0,9963	50
Chlorpyrifos	GC-FPD	19,4	10-250	0,9991	10
Cyfluthrin	GC-ECD	33,1	10-250	0,9957	10
Cypermethrin	GC-ECD	34,2	10-250	0,9987	10
Deltamethrin	GC-ECD	37,1	10-250	0,9989	10
Diazinon	GC-FPD	15,0	10-250	0,9986	10
Dimethoate	GC-FPD	14,2	10-250	0,9992	15
Alfa Endosülfan	GC-ECD	24,0	10-250	0,9991	10
Beta Endosülfan	GC-ECD	26,1	10-250	0,9994	10
Fenithrothion	GC-FPD	19,0	10-250	0,9970	10
Fenthion	GC-FPD	20,3	10-250	0,9965	10
Formothion	GC-FPD	16,5	10-250	0,9980	10
Lambda cyhalothrin	GC-ECD	30,8	10-250	0,9994	10
Malathion	GC-FPD	19,8	10-250	0,9992	10
Methidathion	GC-FPD	23,4	10-250	0,9990	10
Monocrotophos	GC-FPD	12,2	10-250	0,9991	10
Omethoate	GC-FPD	10,6	10-250	0,9993	10
Parathion methyl	GC-FPD	17,7	10-250	0,9962	10
Phenthoate	GC-FPD	23,0	10-250	0,9980	10
Phosphamidon	GC-FPD	17,0	10-250	0,9975	10
Tetradifon	GC-ECD	30,1	10-250	0,9900	10
Trichlorfon	GC-MS	6,2	10-250	0,997	25

Metot validasyonu, SANTE/11813/2017 “Guidance document on analytical quality control and method validation procedures for pesticide residues and analysis in food and feed” referans alınarak hassasiyet/doğrusallık, matriks etkisi, LOQ, spesifiklik, gerçeklik (sistemik hata), kesinlik, iyon oranı ve alıkonma zamanı parametreleri üzerinden yapılmış ve Çizelge 3’te bazı parametrelere ait değerler verilmiştir (Anonim 2017). Buna göre beş noktadan hazırlanan kalibrasyon ile yapılan

doğrusallık kontrolünde hesaplanan konsantrasyonun gerçek konsantrasyondan sapması  $\leq \pm 20\%$  olarak gözlenmiştir. Gerçeklik kontrolü için yapılan geri kazanım çalışmaları pestisit kalıntısı içermeyen natürel sızma zeytinyağı örneklerine standart ilave edilerek her bir pestisit için ölçüm limitlerinde ve 250 µg/kg seviyelerinde olmak üzere iki farklı seviyede 10’ar defa gerçekleştirilmiş ve elde edilen geri kazanım oranları %71,0-%118,9 olarak belirlenmiştir.

**Çizelge 4.** Örneklerde tespit edilen chlorpyrifos kalıntı seviyeleri

Örnek Kodu	Kalıntı Seviyeleri ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	Sıkım Sıcaklığı ( $^{\circ}\text{C}$ )
1	33	35-40
2	12	35-40
3	30	40
4	24	40
5	5 (<LOQ)	40
6	51	40
7	19	40
8	9 (<LOQ)	40
9	5 (<LOQ)	40
10	12	40
11	9 (<LOQ)	40
12	133	35-40
13	89	25
14	72	35-38
15	53	40
16	14	35-38
17	145	35-40
18	201	35-40
19	64	35-40
20	9 (<LOQ)	25
21	11	60
22	65	40
23	29	35
24	24	45-60
25	115	35-40
26	33	36
27	30	35
28	17	40
29	12	40
30	Tespit edilemedi.	Paketli ürün
31	Tespit edilemedi.	Paketli ürün
32	18	Paketli ürün
33	18	Paketli ürün
34	36	25
35	33	25
36	27	25

36 adet natürel sızma zeytinyağı örneğinin analizleri sonucunda sadece chlorpyrifos kalıntısı tespit edilirken diğer pestisit kalıntıları tespit edilememiştir. Chlorpyrifos, örneklerin 5 tanesinde LOQ değeri olan  $10 \mu\text{g}/\text{kg}$ 'nin altında, 19 tanesinde  $10\text{-}50 \mu\text{g}/\text{kg}$  aralığında, 10 tanesinde Türk Gıda Kodeksi Pestisitlerin Maksimum Kalıntı Limitleri Yönetmeliği'nde sofralık zeytin ve yağlık zeytin için belirtilen MRL değeri  $50 \mu\text{g}/\text{kg}$ 'dan daha yüksek bulunmuş iken 2 örnekte ise tespit edilememiştir. Çizelge 4'te chlorpyrifos kalıntı seviyeleri ve zeytinyağlarının sıkım sıcaklıkları belirtilmektedir.

EPA (U.S. Environmental Protection Agency) gözetiminde 1998-2009 yılları arasında yapılan toksikolojik çalışmalar sonucunda, chlorpyrifos aktif maddesinin memelilerde asetil kolinesteraz enzimini inhibe ederek gösterdiği nörotoksik etkinin toplum sağlığını olumsuz etkileyebilecek düzeye ulaştığı belirlenmiştir (Anonim 2002). Ayrıca 2014 yılında EFSA (European Food Safety Authority) tarafından yayımlanan raporda chlorpyrifos aktif maddesinin insan sağlığı üzerindeki risk değerlendirme raporunda bu aktif maddenin toksikolojik etkilerinin ve insan sağlığı üzerine risklerinin olduğu



vurgulanmıştır (Anonim 2014a). Avrupa Birliği'nde 19 Ocak 2016 tarihinde yayımlanan ve 10 Ağustos 2016 tarihinde yürürlüğe giren 2016/60 sayılı direktif ile chlorpyrifos aktif maddesi için MRL değerleri özellikle elma, armut, şeftali, sofralık üzüm, patates, biber, baş lahanası, şeker pancarı vb. birçok üründe 10 µg/kg olarak güncellenmiş olup 8 Nisan 2016 tarihi itibarıyla Gıda ve Kontrol Genel Müdürlüğü tarafından meyve ve sebzelerdeki kullanım ruhsatı iptal edilmiştir (Anonim 2016, Durmaz ve Tiryaki 2018). Çalışma konusu zeytinyağının üretim hammaddesi olan yağlık/sofralık zeytin için Türk Gıda Kodeksi'nde belirlenmiş MRL değeri 50 µg/kg iken Avrupa Birliği mevzuatında 10 µg/kg'dır (Anonim 2018a).

2005 yılında yapılan benzer bir çalışmada aynı metot kullanılarak yapılan çalışmanın sonuçları incelendiğinde; 15 adet rafine zeytinyağı örneğinde 26 tane pestisit kalıntısı incelendiği ve tüm örneklerde 10 farklı pestisit kalıntısı tespit edildiği bununla birlikte 25 tane natürel sızma zeytinyağı örneğinde aynı sayıda pestisit kalıntısı incelendiği ve örneklerin tümünde 15 farklı pestisit kalıntısı belirlendiği görülmektedir (Sanchez ve ark. 2005). Yine aynı çalışmada natürel sızma zeytinyağlarının 2 tanesinde 23,5 µg/kg ve 24,7 µg/kg seviyelerinde chlorpyrifos kalıntısı tespit edilmiştir. Ballesteros ve ark. (2006)'nın GPC ile cleanup işlemini uyguladıkları çalışmada 15 adet sızma ve rafine zeytinyağı örneğinde 26 adet pestisit aktif maddesi analiz edilmiş olup sızma zeytinyağı örneklerinde terbuthylazin (5,3–175,5 µg/kg), endosülfan sülfat (11,2–59,1 µg/kg) ve oxyfluorfen (1,7–21,0 µg/kg) tespit edilmiştir. Söz konusu aktif maddelerin rafine zeytinyağı örneklerindeki konsantrasyon seviyeleri ise sırasıyla 1,3–9,2 µg/kg, 2,0–11,5 µg/kg, ve 1,2–4,3 µg/kg olarak belirlenmiştir. Aynı çalışmada 8 adet sızma ve 3 adet rafine zeytinyağı örneklerinde chlorpyrifos kalıntısı sırasıyla 1,3–11,6 µg/kg ve 1,3–2,2 µg/kg olarak tespit edilmiştir. Rafine zeytinyağı örneklerinde tespit edilen pestisit kalıntı seviyelerinin sızma zeytinyağı örneklerine kıyasla daha yüksek olması uygulanan rafinasyon işlemi sırasında pestisit aktif maddelerinin kısmen ya da tamamen parçalandıkları ihtimalini düşündürmektedir. Bununla birlikte çalışmalar arasında gözlenen farklı sonuçlar; zeytinin türü, tarımsal uygulamalar, hasat zamanı, uygulanan pestisitler, kullanım dozları ve uygulama teknikleri, depolama koşulları, işleme teknolojileri gibi çok sayıda etken ile açıklanabilir.

2009 yılında yapılmış bir başka çalışmada 5 farklı tür zeytinyağı örneğinde 36 pestisit etken maddesi taranmıştır. Toplamda 100 tane zeytinyağında pestisit analizi yapılmış, 10 örnekte hiç pestisit kalıntısına rastlanmamış ancak 90 örnekte taranan 36 pestisit etken maddesinin 20 tanesi bulunmuştur. Bizim çalışmamız ile paralellik gösterir şekilde 10 örnekte

chlorpyrifos kalıntısına rastlanmış ve natürel sızma zeytinyağlarında 11,8-19,6 µg/kg, sızma zeytinyağlarında ise 51,3 µg/kg seviyelerinde tespit edilmiştir. Örneklerde en fazla dimethoate, fenthion ve endosülfan kalıntılarında rastlanmış ayrıca endosülfan ve chlorpyrifos kalıntılarının izin verilen MRL değerlerinin üzerinde olduğu belirlenmiştir. Organik sertifikalı ürünlerin de pestisit kalıntısı içerebildiği görülmüştür. Zeytinin yağa işlenmesi sonucunda zeytinyağında zeytinden daha fazla pestisit kalıntısı bulunabildiği, bu nedenle zeytinyağı tüketimindeki pestisit kalıntısı risklerinin değerlendirilmesi ve doğru şekilde yönetilmesi için zeytin yetiştiriciliğinde kullanılan ruhsatlı ve ruhsatsız etken maddeleri içeren mevcut izleme programının yeni bir stratejiye ihtiyaç duyduğu sonucuna varılmıştır (Amvrazi ve Albanis 2009).

Zeytinyağı, 2012 yılı itibarıyla Avrupa Birliği izleme programına dahil edilmiş olup aynı yıl 794 örnekte pestisit kalıntıları analizi yapılmış ve %78'inin mevzuata uygun olduğu belirlenmiştir. 175 örneğin bir ya da birkaç tane pestisit kalıntısı, 39 örneğin (%4,9) ise beş adete kadar değişen sayılarda pestisit kalıntısı içerdiği bildirilmiştir. Bu çalışma ile benzerlik gösterir şekilde en çok tespit edilen aktif madde chlorpyrifos olmuş ve örneklerin %14,1'inde bulunmuştur. En sık raporlanan ikinci aktif madde ise örneklerin %12'sinde belirlenen ve 4 örnekte MRL değeri üzerinde tespit edilen terbuthylazine olmuştur. Bu iki aktif dışında buprofezin, carbaryl, carbendazim, chlorpyrifos-methyl, cyfluthrin, cypermethrin, deltamethrin, dimethoate, endosülfan, famoxadone, fenoxycarb, fenthion, formetanate, lambda-cyhalothrin, methidathion, methomyl, pendimethalin, phosmet, procymidone, propiconazole, propyzamide, pyraclostrobin, tebuconazole ve thiabendazole de belirlenmiştir. Endosülfan ve famoxadone birer örnekte, fenthion üç örnekte belirlenmiş iken diğer pestisit kalıntılarının MRL değerlerini aşmadığı gözlenmiştir (Anonim 2012).

TGK Pestisitlerin Maksimum Kalıntı Limitleri Yönetmeliği'nde "İşlenmiş ürünlerdeki pestisit kalıntı miktarının o işleme tabi tutulacak ürünlerdeki kalıntı miktarına oranı" olarak tanımlanan işleme faktörü bazı pestisit aktif maddeleri için çoğunlukla meyve suyu, kurutulmuş meyve ve sebze ürünlerinde belirlenmiş olsa da henüz zeytinyağında herhangi bir pestisit için tanımlanmış bir işleme faktörü yoktur (Anonim 2018b). İlk defa 2014 yılında Avrupa Komisyonu tarafından yapılan resmi kontrollerde kullanılmak üzere, zeytinin zeytinyağına işlenmesinde genel olarak kabul edilen %20 verimlilik oranından yola çıkarak işleme faktörü 5 olarak kabul edilmiştir (Anonim 2014b). Ancak her bir aktif madde için doğru işleme faktörü, o aktifin zeytinyağı üretimi esnasında yağ veya sulu faz içindeki oransal çözünürlüğü ve afinitesine göre

büyük ölçüde değişmektedir. Zeytinyağı üretim prosesinde ekstraksiyon aşamasında su ilavesinin zeytinyağına geçen pestisitlerin konsantrasyonunu iki şekilde etkilediği bilinmektedir. Birincisi, yağ verimini ve dolayısıyla yağda biriken deltamethrin ve lambda cyhalothrin gibi aktiflerin zeytinyağına transferini nihai konsantrasyonlarını değiştirmeden arttırmak, ikincisi ise chlorpyrifos, diazinon ve dimethoate gibi suda yüksek çözünürlük gösteren ve/veya hidrolitik reaksiyonlara duyarlı pestisitlerin işleme faktörü değerlerini düşürmektir (Amvrazi ve Albanis 2008). Bununla birlikte işleme prosesi ve veriminin yanısıra pestisit etken maddesinin fizikokimyasal özellikleri de işleme faktörünü büyük ölçüde değiştirmektedir (López-Blanco ve ark. 2018). Bu doğrultuda Avrupa Birliği 2015 yılında işleme faktörünü yağda çözünen bileşikler için 5, yağda çözünmeyen bileşikler için 1 olarak belirleme yoluna gitmiştir (Anonim 2015). Ancak halen zeytinyağında herhangi bir aktif için belirlenmiş bir işleme faktörü yoktur. Esasen 396/2005 No'lu EC Tüzüğü'nün

VI. Ek'inde, her bir pestisit aktif maddesi için çeşitli ham ürünlerdeki işleme faktörlerinin yayınlanması beklenmektedir.

Yapılan çalışmada 115, 133, 145, 201 µg/kg konsantrasyon seviyeleri chlorpyrifos kalıntısı için işleme faktörü 5 kabul edildiğinde sırasıyla 23, 27, 29, 40 µg/kg olarak hesaplanmaktadır. Bu değerler ise TGK Pestisitlerin Maksimum Kalıntı Limitleri Yönetmeliği'nde yağlık zeytin için en düşük ölçüm limiti olarak belirlenmiş 50 µg/kg limit değerinin altında kalmaktadır. Ancak söz konusu en düşük ölçüm limiti değeri yapılacak çalışmalar doğrultusunda değiştirilebilir nitekim Avrupa Birliği mevzuatında aynı değer 10 µg/kg olarak kabul edilmektedir (Anonim 2018a).

Sağlıklı beslenmede önemli yeri olan zeytinyağının kalitesini ve gıda güvenliğini direkt olarak etkileyen zeytin yetiştiriciliği, zeytin ve zeytinyağı üretimi aşamalarında daha fazla özen ve hassasiyet gösterilmesinin toplum sağlığı ve ülke ekonomisi açısından faydalı olacağı düşünülmektedir.

#### 4.Kaynaklar

Amvrazi, E.G. and Albanis, T.A., 2008. Multiclass Pesticide Determination in Olives and Their Processing Factors in Olive Oil: Comparison of Different Olive Oil Extraction Systems. *J. Agric. Food Chem.* 56: 5700–5709.

Amvrazi, E.G. and Albanis, T.A., 2009. Pesticide Residue Assessment in Different Types of Olive Oil and Preliminary Exposure Assessment of Greek Consumers to The Pesticide Residues Detected, *Food Chemistry* 113, 253–261.

Anagnostopoulos, C. and Miliadis, G.E., 2013. Development and Validation of an Easy Multiresidue Method for the Determination of Multiclass Pesticide Residues Using GC–MS/MS and LC–MS/MS in Olive Oil and Olives. *Talanta* 112: 1–10.

Anonim, 1994. Gel-Permeation Cleanup. American Regulation USEPA SW-846 Method 3640A.

Anonim, 1999. Collection of Official Methods under Article 35 of the German Federal Act, DFG Method S19, L00.00.34-Modular Multiple Analytical Method for the Determination of Pesticide Residues in Foodstuffs (Extended and Revised Version of the DFG Method S19).

Anonim, 2007. AOAC Official Method 2007.01 “Pesticide Residues in Foods by Acetonitrile Extraction and Partitioning with Magnesium Sulfate”.

Anonim, 2002. U.S. Environmental Protection Agency. 2002. Interim Reregistration Eligibility Decision for Chlorpyrifos. Washington, DC: U.S. EPA, Office of Prevention, Pesticides, and Toxic Substances. EPA 738-R-01-007. [http://www.epa.gov/oppsrrd1/REDs/chlorpyrifos\\_ir\\_ed.pdf](http://www.epa.gov/oppsrrd1/REDs/chlorpyrifos_ir_ed.pdf).

Anonim, 2012. Scientific Report of EFSA. The 2012 European Union Report on Pesticide Residues in Food.

Anonim, 2014a. EFSA 2014. Conclusion on the Peer Review of the Pesticide Human Health Risk Assessment of the Active Substance Chlorpyrifos. *EFSA Journal*; 12(4):3640.

Anonim, 2014b. European Commission (EC) 2014. Commission Implementing Regulation (EU) No 400/2014 Of 22 April 2014 Concerning a Coordinated Multiannual Control Programme of the Union for 2015, 2016 and 2017 to Ensure Compliance with Maximum Residue Levels of Pesticides and to Assess the Consumer Exposure to Pesticide Residues in and on Food of Plant and Animal Origin. *The Official Journal of the European Union*, L119, 44–56.

Anonim, 2015. European Commission (EC) 2015. Commission Implementing Regulation (EU) 2015/595 of 15 April 2015 Concerning a Coordinated Multi Annual Control Programme of the Union for 2016, 2017 and 2018 to Ensure Compliance with Maximum Residue Levels of Pesticides and to Assess the Consumer Exposure to Pesticide Residues in and on food of Plant and Animal Origin. *The Official Journal of the European Union*, L99, 7–20. EU Reference Laboratories for R

Anonim, 2016. Manisa Ticaret Borsası. <https://manisatb.org.tr/518/Haber/chlorpyrifos-ethyl-aktif-maddesi-ve-bu-aktif-maddeyi-iceren-bitki-koruma-urunleri-yasaklanmistir>. Erişim tarihi: 15.02.2018.

Anonim, 2017. SANTE/11813/2017, Guidance Document on Analytical Quality Control and Method Validation Procedures for Pesticide Residues and Analysis in Food and Feed. European Commission Directorate General for Health and Food Safety.

Anonim, 2018a. EU Pesticides database. <http://ec.europa.eu/food/plant/pesticides/eu-pesticides-database/public>. Erişim tarihi: 01.12.2018.

Anonim, 2018b. İşleme Faktörleri (İf) Veritabanı. [www.tarimorman.gov.tr/Konu/1757/Pestisit\\_Kalinti\\_Limit\\_Degerlendirmesi\\_Isleme\\_Faktor](http://www.tarimorman.gov.tr/Konu/1757/Pestisit_Kalinti_Limit_Degerlendirmesi_Isleme_Faktor). Erişim Tarihi: 15.03.2018.

Ballesteros, E., Sanchez, A.G. and Martos, N.R., 2006. Simultaneous Multidetermination of Residues of Pesticides and Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Olive and Olive-Pomace Oils by Gas Chromatography/Tandem Mass Spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 1111: 89–96.

Beyer, A. and Biziuk, M., 2008. Applications of Sample Preparation Techniques in The Analysis of Pesticides and PCBs in Food. *Food Chemistry*, 108, 669-680.

Durmaz, A. ve Tiryaki, O., 2018. Elmalarda Chlorpyrifos'un QuEChERS Analiz Yöntemi ile Metot Validasyonu. *Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 4:2: 33-45.

Fernandez-Alba, A.R. and Garcia-Reyes, J.F., 2008. Large-Scale Multi-Residue Methods for Pesticides and Their Degradation Products in Food by Advanced LC-MS, *Trends in Analytical Chemistry*, 27, 973-990.

Garcia-Reyes, J.F., Ferrer, C., Gomez-Ramos, M.J., Molina-Diaz, A. and Fernandez-Alba, A.R., 2007. Determination of Pesticide Residues in Olive Oil and Olives, *Trends in Analytical Chemistry*, 26, 239-251.

Hakme, E., Lozano, A., Ferrer, C., Díaz-Galiano, F.J. and Fernandez-Alba, A.R., 2018. Analysis of Pesticide Residues in Olive Oil and Other Vegetable Oils. *Trends in Analytical Chemistry* 100: 167-179.

Kruve, A., Kunnapas, A., Herodes, K. and Leito, I., 2008. Matrix Effects in Pesticide Multi-Residue Analysis by Liquid Chromatography- Mass Spectrometry, *J Chromatography A*, 1187, 58-66.

López-Blanco, R., Moreno-González, D., Nortes-Méndez, R., García-Reyes, J.F., Molina-Díaz, A. And Gilbert-López, B., 2018. Experimental and Theoretical Determination of Pesticide Processing Factors to Model Their Behavior During Virgin Olive Oil Production. *Food Chemistry* 239: 9–16.

Sanchez, A.G., Martos, N.R. and Ballesteros, E. 2005. Multiresidue Analysis of Pesticides in Olive Oil by Gel Permeation Chromatography Followed by Gas Chromatography–Tandem Mass-Spectrometric Determination, *Analytica Chimica Acta*, 558, 53–61.

Tiryaki, O. and Aysal, P., 2005. Applicability of TLC in Multiresidue Methods for the Determination of Pesticides in Wheat Grain, *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 75:1143–1149. DOI: 10.1007/s00128-005-0868-8.