



Araştırma/Research

Anadolu Tarım Bilim. Derg./Anadolu J Agr Sci, 35 (2020)
ISSN: 1308-8750 (Print) 1308-8769 (Online)
doi: 10.7161/ omuanajas.646733

Farklı yıkama uygulamaları ile kapy biberlerde pirimiphos-methyl kalıntısının giderilmesi

Hayriye Çatak^a, Burak Polat^b, Osman Tiryaki^{b*}

^a Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Bitki Koruma Anabilim Dalı, Çanakkale, Turkey

^b Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Bitki Koruma Bölümü, Çanakkale, Turkey

*Sorumlu yazar/corresponding author: osmantiryaki@yahoo.com

Geliş/Received 14/11/2019

Kabul/Accepted 22/01/2020

ÖZET

Bu çalışmada pirimiphos-methyl kalıntısının kapy biberinde farklı yıkama uygulamaları ile azaltılması amaçlanmıştır. Çanakkale ili Çıplak köyünde 2018 yılında yetiştirilen kapy biberlerinde 3 defa pirimiphos-methyl etkili maddeli insektisit uygulanmıştır. Biberler, son insektisit uygulamasının 1., 2., ve 3. günlerinde hasat edilmiştir. Daha sonra biberler, çeşme suyu, sitrik asit, asetik asit çözeltileri ve ultrasonic banyo ile yıkama uygulamalarından (2 ve 5 dakika boyunca) geçirilmiştir. Kalıntı analizleri, QuEChERS analiz methodu ile gerçekleştirilmiştir. Her yıkama uygulaması için işleme faktörü (Pf) ve pestisit azalma oranları 3 farklı hasat zamanı ve 2 farklı uygulama süresi esas alınarak hesaplanmıştır. Pf değerleri, tüm uygulamalarda 1'den daha az bulunmuştur. Yıkama süreleri arttıkça (2 ve 5 dk) kalıntı miktarı azalmıştır. Aynı şekilde hasat zamanı arttıkça kalıntı azalma oranı da düşmüştür. Bu durumda Pf de artış göstermiştir. Yıkama uygulamalarının pirimiphos-methyl kalıntısını azaltma oranlarına göre etkinliklerinin sırasıyla ultrasonic yıkama> sitrik asit >asetik asit> çeşme suyu şeklinde olduğu belirlenmiştir. Pirimiphos-methyl için en düşük azalma; 2. günde alınan örneklerde 2 dakikalık çeşme suyu (%14.97) uygulaması ile, en yüksek kalıntı azalma ise 1. günde alınan örneklerde 5 dakikalık ultrasonic yıkamada (%87.16) elde edilmiştir.

Anahtar Sözcükler:
İşleme faktörü (Pf)
Pestisit kalıntısı
Ultrasonic yıkama
Yıkama solusyonları

Removal of pirimiphos-methyl residues from capia peppers by different washing application

ABSTRACT

Removal of pirimiphos-methyl residues from Capia peppers by different washing applications was investigated. Capia peppers, grown in the field located in Çıplak village of Çanakkale in 2018, were sprayed three times with pirimiphos-methyl. Peppers were harvested after 1st, 2nd and 3rd day of last pesticide application. Then, peppers were treated with tap water, acetic acid and citric acid solutions and ultrasonic cleaning applications (for 2 and 5 min.). Residue analyses were carried out with QuEChERS analytical method. Processing factors (Pf) and reduction rates were calculated for each washing application based on three different harvest times and two different application times. Pf values were less than 1 for all cases. The residues decreased during washing applications with increasing washing duration. Also, reduction rate of primphosmethyl residues decreased with the increased harvest times. This in turn corresponded to an increase in Pf. The order of washing applications, in terms of the reduction rates of the pirimiphos-methyl residue (from highest to lowest), is as follows; ultrasonic cleaning> sitric acid> acetic acid> tap water. The lowest reduction rate (14.97%) for pirimiphos-methyl was observed in 2 min tap water applications of 2nd -day samples. The higher reduction rate (87.16%) of pirimiphos-methyl was observed in 5 min ultrasonic cleaning applications of zero day samples.

Keywords:
Processing factor (Pf)
Pesticide residue
Ultrasonic cleaning
Washing solutions

© OMU ANAJAS 2020

1. Giriş

Tarımda pestisitler önemli girdi kaynaklarının başında ve tarımın en önemli bileşeni olarak gözükmektedir. Tarımsal ürünlerde olası kalıntılar izin verilen limitlerin altında olmalıdır. İlaçlamada önerilen pestisit uygulama dozları aşıldığında, insan sağlığı için potansiyel bir risk oluşturabilmektedir. Bundan dolayıdır ki son yıllarda pestisit kalıntılarının azaltılması yönünde çok büyük duyarlılık söz konusudur (EC, 1991; Randhawa ve ark., 2014a). Meyve ve sebzelerde pestisit kalıntılarını gidermenin en önemli ve ilk adımı yıkamadır. Yıkama uygulamalarının kalıntı üzerine etkisi pestisitlerin suda çözünürlüğüne, etki şekline, fizikokimyasal özelliklerine ve ürünün hasat zamanına göre değişmektedir (Holland ve ark., 1994; Randhawa ve ark., 2014b; Lazowicka ve ark., 2016; Acoğlu ve ark., 2018; Hassan ve ark., 2019). Son pestisit uygulaması ile hasat arasındaki süre (PHI) kalıntılarının giderilmesinde uygulanan yıkama uygulamasının etkinliğini etkilemektedir. PHI ne kadar az olursa, pestisit azalması o kadar az olmaktadır (Özel ve Tiryaki, 2019). Meyve ve sebzelerde pestisit kalıntılarının giderilmesinde, çeşme suyu, asitli su solüsyonu, ozonlu su ve ultrasonik yıkama ile birçok çalışma yapılmıştır (Lazowicka ve ark., 2013; Kentish ve ark., 2014; Polat ve Tiryaki, 2019a).

Randhawa ve ark. (2014a), hıyar ve dolmalık biberde, imidacloprid kalıntılarını gidermek için sitrik asit ve asetik asit solüsyonlarının farklı konsantrasyonlarını uygulamışlardır. Biberde en yüksek pestisit giderimi; sitrik asit solüsyonunda (%9) %72.48 ve asetik asit solüsyonunda (%9) ise %68.78 oranında bulunmuştur. En düşük pestisit giderme sitrik asit ve asetik asit karşımlı solüsyonunda (%0.75) ise % 68.78 oranında olduğu bildirilmiştir.

Lozowicka ve ark. (2016), çilekte 16 farklı pestisit kalıntısını azaltmak için çeşme suyu ile yıkama, ozonlu su ile yıkama, ultrasonik yıkama ve kaynatma işlemlerini uygulamışlardır. Pestisit kalıntılarında, çeşme suyu ile yıkama işlemlerinde %19.8-68.1, ozonlu su ile yıkamada %36.1-75.1, kaynatma işlemlerinde %42.8-92.9 ve ultrasonik yıkamada %91.2 oranında azalma gözlemlenmiştir. Çilekteki pestisit kalıntılarını gidermek için ultrasonik yıkama ve kaynatma uygulamalarını en etkili yöntem olarak bildirmişlerdir.

Ghani ve ark. (2010), tatlı biber ve cherry domateslerinde, myclobutanil, fenhexamid, boscalid kalıntılarını gidermek için, %5'lik konsantrasyonda sodyum karbonat, sodyum hypoklorid, gliserol, asetik asit ile çeşme suyunu denemişlerdir. Hiçbir işleme tabii tutulmamış her iki üründe maksimum kalıntı limitinin (maximum residue limit, MRL) üzerinde kalıntı bulunmuştur. Sulu solüsyonların uygulanmasıyla çoğu durumda MRL'nin altına inecek şekilde pestisitinin giderilmesi sağlanmıştır.

Baltacı (2015) tarla koşullarında yetiştirilen domatesleri imidacloprid, fenazaquin ve lambda cyhalothrin ile ilaçlamış ve hasat edilen domateslerde yapılan suda yıkama ve ozonlama işleminin pestisit giderimine etkisini araştırmıştır. Ozonlu su ile yıkama işlemi sonucunda fenazaquin %57.8, imidacloprid %40.9 ve lambda cyhalothrinin %20.4 oranında azalmıştır. Doğrudan suda yıkama işlemi sonucunda ise; fenazaquin %57.9, imidacloprid %32.6 ve lambda cyhalothrinin %8.3 oranında azaldığı belirtilmiştir.

Başka bir çalışmada da acetamiprid, chlorpyrifos ve formatanate hydrochloride pestisitlerinin biberdeki kalıntılarının yıkama uygulamaları ile giderilmesinde ultrasonik yıkama ve %9'luk sitrik asit uygulaması diğer çeşme suyu, asetik asit uygulamalarına göre daha etkili bulunmuştur (Polat ve Tiryaki, 2019a).

Bu çalışma kapyra biberlerinde pirimiphos-metyl kalıntısını gidermek için, çeşitli yıkama işlemleri (çeşme suyu, asetik asit solüsyonu, sitrik asit solüsyonu, ultrasonik yıkama) farklı PHI aralıklarında (1., 2. ve 3. günlerde) ve farklı sürelerde (2 ve 5 dakika) uygulanmıştır. Analizlerde sebze ve meyvelerde pestisit kalıntı analizlerinde güvenle kullanılan QuEChERS-AOAC Official 2007.01 yöntemi kullanılmıştır (Omeroglu ve ark., 2012; Lehotay, 2017; Polat ve Tiryaki, 2019b).

2. Materyal ve Yöntem

2.1 Kimyasallar

Pirimiphos-methyl (%97.59 saflıkta), Dr. Ehrenstorfer Laboratuvarı'ndan temin edilmiş olup, bazı özellikleri Çizelge 1.'de verilmiştir. Analizlerde kullanılan magnezyum sülfat (MgSO₄*7H₂O-%99.5 saflıkta), sodyum asetat (%99.0), asetonitril (MeCN- % 99.9 saflıkta), toluen (%99.0 saflıkta) Merck Company'den ve Bondesil-PSA (Primary SecondaryAmin, 40 µm parçacık büyüklüğünde) Varian'dan tedarik edilmiştir. LC-MS/MS analizi için metanol (Merck'ten MeOH- %99.9 saflıkta) kullanılmıştır.

2.2 Alet ve ekipmanlar

Örneklerdeki, pirimiphos-methyl analizi için Waters Acquity UPLC+Acquity TQD cihazı kullanılmıştır. LC-MS/MS cihazı 20 µl enjeksiyon hacminde olup, ACQUITY UPLC® BEH C₁₈ kolonu (1.7 µm 2.1 mm x100 mm) kullanılmıştır. Akış hızı 0.3 mL dk⁻¹ ve 5 mM Amonyum asetat +%5 MeOH içeren su (A) ve 5 mM Amonyum asetat %95 MeOH içeren su (B)'dan oluşan bir gradient programı kullanılmıştır. Toplam koşum süresi 15 dakika olmakla beraber pirimiphos-methyl için çoklu reaksiyon izleme (MRM) modu kullanılmış olup, hesaplama iyonu olarak 306.15

/164.11 m/z; doğrulama iyonu olarak ise 306.15/108.05 m/z kullanılmıştır.

Bu çalışmada kullanılan diğer ekipmanları; santrifüj (Hettich EBA 280, 4500 rpm), 50 mL santrifüj tüpleri, hassas terazi (± 0.0001 g) (Shimadzu ATX224), blender, vorteks (VELP scientifica), cam GC viyalleri (Agilent technologies, 1.5 mL) ve diğer cam malzemeler oluşturmuştur.

2.3 Tarla denemesi ve örnekleme

Çıplak (Çanakkale ili, Merkez ilçe) köyünde, 2018 yılında kapyra çeşidi biberler (*Capsicum annuum* L. var. *capia*) kendi kontrolümüzde bulunan üretici tarlasında 1 da alanda yetiştirilmiştir. Biberler, Actellic 50 EC (pirimiphos-methyl) ile 100 ml 100 L⁻¹ su oranında 1 er hafta ara ile 3 kez ilaçlanmıştır.

Hasat işlemleri son ilaçlamadan, 4 saat sonra (1. gün), 2. gün ve 3. günde yapılmıştır. Her hasat periyot süresinde yaklaşık olarak 20 kg Kapyra biber örnekleri araziden toplanmıştır. Alınan biber örnekleri laboratuvara getirilmiştir. Biberler 5 litrelik yıkama solüsyonlarına (20 °C) 2 ve 5 dakika bandırılarak yıkanmış, sonra da laboratuvar koşullarında ıslaklığı kurutularak analize hazır hale getirilmiştir (Şekil 1).

2.4 Yıkama uygulamaları

Kapyra biberleri 4 farklı yıkama uygulamalarına (çeşme suyu, sitrik asit, asetik asit ve ultrasonik yıkama) tabi tutulmuştur. Pirimiphos-methyl kalıntılarının giderilmesi için uygulanan yıkama prosedürleri Şekil 2'de verilmiştir. Çeşme suyu ile yıkama uygulamaları için örnekler 2 ve 5 dk'lık sürelerde 5 L su içerisine (20°C) konulmuştur. Asit çözeltileri yıkama uygulamaları için biberler 2 ve 5 dk boyunca %9'luk sitrik asit solüsyonu ve asetik asit solüsyonu içeren 5 L yıkama çözeltilisine batırılmıştır (Randhawa ve ark., 2014a).

Ultrasonik banyoda yıkama uygulamasında ise, örnekler ultrasonik banyoda (Medisson 12UT, Türkiye) 2 ve 5 dk boyunca bekletilmiştir. Tüm yıkama işlem uygulamalarından sonra örnekler laboratuvar koşullarında herhangi bir hızlandırıcı kurutma işlemi olmadan normal hava koşulunda kurutulmuş ve analizler için hazır hale getirilmiştir. Homojenizasyon işlemi için her numuneden 1 kg örnek alınarak 3 tekrarlı olarak analize tabi tutulmuştur (EC, 2002). Hiç işlem görmemiş biberlerdeki pirimiphos-methyl kalıntılarını belirlemek için yıkanmamış numuneler kullanılmıştır. Üç hasat zamanına ve iki işleme süresine dayanan tüm yıkama uygulamaları Şekil 2'de verilmiştir.

Çizelge 1. Pestisitlerin fizikokimyasal-toksikolojik özellikleri ve etki şekli (PPDB, 2019).

Table 1. Physicochemical and toxicological parameters and mode of action of pesticides (PPDB, 2019).

Parametre	Pirimiphos-methyl	
Kimyasal formül	C ₁₁ H ₂₀ N ₃ O ₃ PS	
Grup	Organofosfat	
Etki şekli	Temas ve solunum etkisi ile geniş	
Fizikokimyasal Parametreler	logP Oktanol su bölme katsayısı (pH 7, 20 °C)	4.2
	Sw Suda çözünürlük 20 °C (mg L ⁻¹)	11
	Kaynama noktası	Kaynamadan önce ayrışır
	Buharlaşma noktası	162
	Moleküler kütle	305.33
Toksikolojik Parametreler	ADI Kabul edilebilir günlük alım (mg/kg/bw/gün)	0.004
	Memeliler – Akut LD ₅₀ (mg kg ⁻¹ vücut ağırlığı)	1414
	Memeliler-Deri LD ₅₀ (mg kg ⁻¹ vücut ağırlığı)	> 2000
	Memeliler- Solunum LC ₅₀	> 4.7
	ARfD:(Akut Referans Doz) (mg/kg bw /gün)	0.1
	Sağlığa etkileri	Cilt tahriş edici



Şekil 1. Tarla denemesi ve laboratuvar koşullarında yıkanmış biberlerin kurutulması.
Figure 1. Field trial and drying of washed peppers under laboratory conditions.

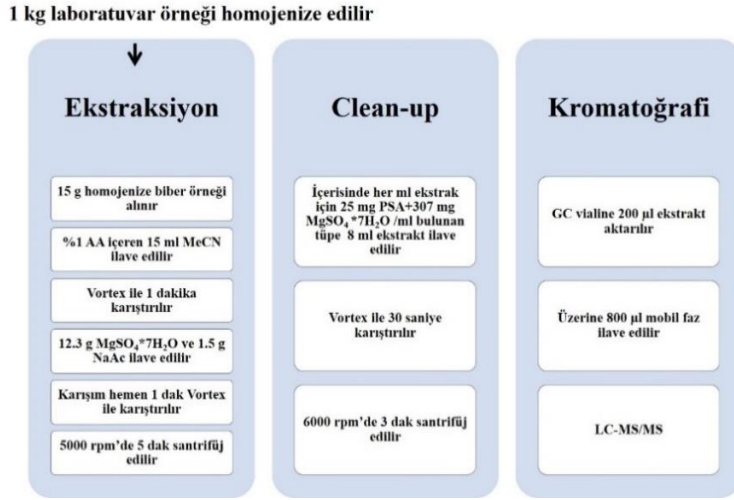


Şekil 2. Farklı yıkama uygulamalarının işleme basamakları ve örnekleme bilgileri.
Figure 2. Processing steps and sampling details of different washing treatments.

2.5 Ekstraksiyon ve ekstraktın temizlenmesi (clean-up)

Analizlerde resmi QuEChERS-AOAC Metodu 2007.01 kullanılmıştır (Lehotay, 2007). Yaklaşık 1 kg (EC 2002) örnek doğranılarak homojenize edilmiştir. Homojenize edilmemiş örnekler hata kaynağı olabileceğinden örnekler homojen hale getirilmiştir (Omeroglu ve ark., 2013).

50 mL santrifüj tüplerine 15 g homojenize edilmiş örnek konularak, üzerine 15 mL MeCN (%1 asetik asit içeren) eklenmiş ve tüpler 1 dk vortekslenmiştir. Şekil 3'de gösterilen analiz basamakları takip edilerek, her analitik porsiyon örneğinden 2 GC vialine örnek alınarak LC-MS/MS cihazı ile analiz edilmiştir.



Şekil 3. Pirimiphos-methyl analizi için QuEChERS-AOAC official metodu 2007.01'in analiz basamakları.

Figure 3. Analytical steps of the QuEChERS-AOAC official method 2007.01 for the analysis of pirimiphos-methyl.

2.6 İşleme faktörlerinin hesaplanması

Her yıkama prosedürünün işlem faktörü (Pf) Eşitlik 1 ile hesaplanmıştır (OECD, 2008). Pf<1 ise işlenmiş bir ürünlerdeki pestisit azaldığını, Pf>1 ise işlenmiş bir ürünlerdeki pestisit kalıntısının arttığını gösterir (Dong, 2012; Lozowicka ve ark., 2016).

$$Pf = \frac{\text{İşlenmiş ürünün kalıntı konsantrasyonu}}{\text{İşlenmemiş ürünün kalıntı konsantrasyonu}} \quad (1)$$

2.7 İstatistiksel analiz

Elde edilen verilerin analizi için SAS istatistik yazılımı kullanılmıştır (SAS, 1999). Veriler aşağıdaki istatistiksel modele göre varyans analizine (ANOVA) tabi tutulmuştur. Önemli bulunan ortalamalar, Tukey testi vasıtasıyla karşılaştırılmış ve işlemler ile hasat zamanlarına göre değerlendirilmiştir.

3. Bulgular ve Tartışma

Bu çalışmanın, doğrulama, tekrarlanabilirlik, dedeksiyon limiti, geri alım, kesinlik, gerçeğe yakınlık gibi metod validasyonu verileri; önceki bir çalışmada sunulmuştur (Çatak ve ark., 2019). Çalışmada ortalama geri alım değeri %8.95 RSD ile %81.24 (n = 36) olarak bulunmuştur. Bu değer SANTE limitlerine uygundur. Pirimiphos-methyl'in kalibrasyon eğrisi 1-50 µg µl⁻¹ sınırlarında doğrusal bulunmuştur (R≥0.999). Dedeksiyon limiti, primphos methyl'in AB MRL değeri olan 10 µg kg⁻¹'dan daha düşük olarak (1 µg kg⁻¹) belirlenmiştir. Kapa biberlerinde pirimiphos-methyl analizi için QuEChERS-AOAC Official Method

2007.01 yönteminin gerekli kriterleri sağladığı tespit edilmiştir (Çatak ve ark., 2019).

3.1 Yıkanmamış örnekler

Yıkama işleminden önce biber örneklerinde başlangıç kalıntı miktarını değerlendirmek ve Pf değerini hesaplamak için yıkanmamış biber örneklerinde kalıntı belirlenmiştir. Yıkanmamış biberler üzerindeki pirimiphos-methyl kalıntıları, pestisit kalıntısını azaltmada yıkama uygulamalarının ne kadar etkili olduğunu göstermektedir. İşlenmemiş ürünlerdeki pirimiphos-methyl kalıntıları ve 3 farklı hasat zamanında 4 farklı yıkama uygulaması ile elde edilen kalıntı azalma oranı Çizelge 2'de verilmiştir.

3.2 Yıkama uygulamalarının etkileri

Üç hasat zamanında alınan biberler 2 ve 5 dk sürelerde farklı yıkama uygulamalarına tabi tutulmuş olup, farklı yıkama uygulamaları ile kalıntı seviyelerindeki değişiklikler değerlendirilmiştir. Uygulama süreleri arttıkça kalıntı miktarında azalma saptanmıştır. 1., 2. ve 3. günlerde alınan biber örneklerinde farklı yıkama uygulamaları sonucunda pirimiphos-methyl kalıntı değişimi Şekil 4'te verilmiştir.

Yıkama uygulamalarının biberdeki pirimiphos-methyl kalıntıları üzerindeki etkileri; Pf değerleri ve azalma oranları ile değerlendirilmiştir. Pf değerleri 4 yıkama uygulaması için 1'in altında bulunmuş olup, yıkama işlemleri sonrasında kalıntı seviyeleri ile istatistiksel değerlendirmeleri Çizelge 2'de verilmiştir.

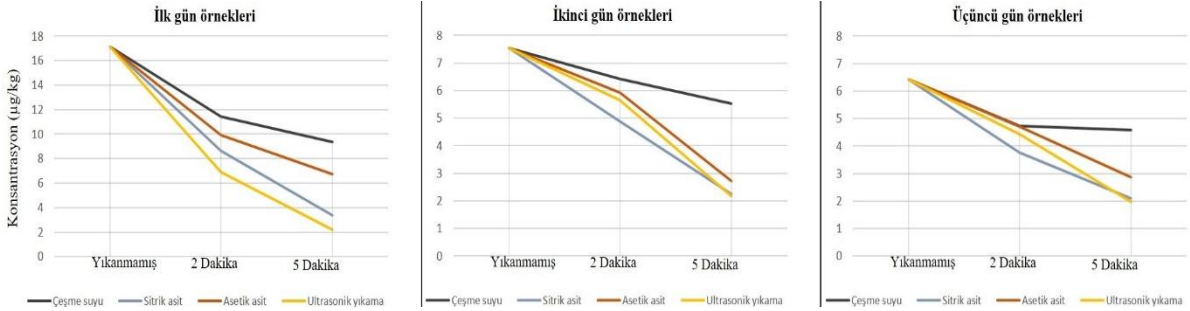
Çizelge 2. Pirimiphos-methyl'in kalıntı azalma oranları ve Pf değerleri ile uygulamalar arası istatistiki değerlendirmeler.

Table 2. Residual reduction rates and Pf values of pirimiphos-methyl and statistical evaluations between treatments.

Uygulama	Zaman dk	Hasat Zamanı								
		1. gün			2. gün			3. gün		
		Kalıntı ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	Azalma oranı %	Pf	Kalıntı ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	Azalma oranı %	Pf	Kalıntı ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	Azalma oranı %	Pf
Yıkanmamış	-	17.13 A a	-	-	7.55 A b	-	-	6.42 A b	-	-
Çeşme suyu	2	11.42 B a	33.33	0.66	6.42 AB b	14.97	0.85	4.72 B b	26.48	0.73
	5	9.38 BC a	45.24	0.55	5.53 AB a	26.75	0.73	4.57 B a	28.82	0.71
Sitrik asit	2	8.65 BC a	49.50	0.50	4.89 BC b	35.23	0.65	3.77 B b	41.28	0.59
	5	3.38 DE a	80.27	0.20	2.25 D a	70.20	0.30	2.10 C a	67.29	0.33
Asetik asit	2	9.90 BC a	42.21	0.58	5.93 AB a	21.46	0.78	4.70 B a	26.79	0.73
	5	6.75 CD a	60.60	0.39	2.72 CD b	63.97	0.36	2.87 C b	55.30	0.45
Ultrasonik	2	6.92 CD a	59.60	0.40	5.65 AB ab	25.17	0.75	4.42 B b	31.15	0.69
	5	2.20 E a	87.16	0.13	2.17 D a	71.26	0.29	1.97 C a	69.31	0.31

* Aynı sütundaki farklı büyük harfler ile gösterilen ortalamalar arasında fark vardır ($p \leq 0.05$).

* Aynı satırdaki farklı küçük harfler ile gösterilen ortalamalar arasında fark vardır ($p \leq 0.05$).



Şekil 4. Çeşitli yıkama uygulamalarında pirimiphos-methyl kalıntısının seyri.

Figure 4. Fate of pirimiphos-methyl residues during different washing procedure.

Çeşme suyu ile 2 ve 5 dk sürelerde yıkanması ile pirimiphos-methyl kalıntısı üzerine etkileri Çizelge 2'de gösterilmiştir. İşlenmemiş örneklerin 1. gün örnekleri kalıntı seviyesi ile 2. ve 3. gün örnekleri arasındaki fark önemli bulunmuştur. Çeşme suyu ile yapılan ilk gün uygulamaları diğer günlere göre istatistiksel olarak farklı gruplarda yer almıştır. 2 ve 5 dk'lık yıkama uygulamalarında kalıntı seviyelerinde değişiklikler gözlenmiştir (Şekil 4). 1., 2. ve 3. gün çeşme suyu ile yapılan 5 dk uygulamalarında Pf değerleri sırasıyla

0.55, 0.73 ve 0.71 bulunurken, azalma oranları sırasıyla %45.24, %26.75 ve %28.82 olarak tespit edilmiştir.

Çeşme suyu yıkama uygulaması, pirimiphos-methyl kalıntılarında önemli azalmalar sağlamıştır. Artan uygulama süreleri ile azalma oranlarında artış gözlenmiştir. Benzer şekilde, artan hasat günlerinde azalma oranında düşüş belirlenmiştir. Bu bulgular Lazowicka ve ark. (2016)'nın ve Polat ve Tiryaki (2019a)'nin çalışmalarında, artan uygulama süresi ile daha düşük bir Pf değeri elde edilmesi sonuçları ile benzerlik göstermektedir.

Holland ve ark. (1994), pestisitlerin suda çözünürlüğü ve oktanol/su katsayısını kalıntı açısından önemli parametre olarak belirtmişlerdir. Pestisitlerin suda yüksek oranlarda çözünürlüğünün tarımsal ürünlerden kolayca giderilmesi ile doğru orantılı olduğu, düşük oktanol/su katsayısına sahip ve suda yüksek çözünürlüğe sahip pestisitlerin yıkama uygulaması ile kolayca giderilebileceği belirtilmiştir (Kong ve ark., 2012; Randhawa ve ark., 2014b; Zhao ve ark., 2014; Lozowicka ve ark., 2016).

Çalışmada; 1. günde alınan örneklerin 5 dk'lık çeşme suyu ile yıkanması uygulamasından sonra pirimiphos-methyl, düşük bir logP (4.2) değeri ve düşük suda çözünürlük (11 mg L^{-1}) değerine (PPDB, 2019) sahip olduğundan Pf değeri 0.55 olarak bulunmuştur. Bu bulgular göstermiştir ki logP ve suda çözünürlük, pestisit kalıntıları üzerine yüksek düzeyde etkileri olan birincil parametrelerdir. Pestisit yüksek çözünürlüğe sahip olması pestisit gideriminde her zaman için aynı etkiye sahip değildir, pestisit etki mekanizmasının da kalıntıların tarımsal ürünlerden uzaklaştırılmasında rol oynadığı unutulmamalıdır.

Sitrik asit ve asetik asitli solusyonlar ile yıkama uygulamaları, pestisit kalıntılarının meyve ve sebzelerden uzaklaştırılmasında tercih edilen yöntemlerdir (Osman ve ark., 2014). Birinci gün örneklerinde 5 dk'lık asit solusyonu yıkama uygulaması ile işlenmemiş örneklerde pirimiphos-methyl kalıntı seviyelerinde önemli farklılıklar bulunmuştur (Çizelge 2). Sitrik asit ve asetik asit ile yıkamanın; 2. ve 3. günlerinde 2 ve 5 dk'lık uygulama sürelerindeki farklılıklar önemli ($p < 0.05$) bulunmuştur.

Bu çalışmada, 5 dk'lık sitrik asit yıkama uygulamasında (3. gün örneklerde) pirimiphos-methyl için %67.29 (Pf: 0.33) azalma oranı bulunmuştur. Benzer şekilde asetik asit uygulaması ile %55.30 (Pf: 0.45) oranında azalma tespit edilmiştir (Çizelge 2). Pirimiphos-methyl sitrik asit ve asetik asit solusyonları ile yıkanması sırasındaki 3 hasat süresine ilişkin kalıntı miktarları Şekil 4'te gösterilmiştir.

Pestisit kalıntılarının giderilmesinde çeşme suyu yıkama uygulamalarına kıyasla asetik asit ve sitrik asit yıkama uygulamalarının daha etkili olduğu tespit edilmiştir. Mevcut çalışmadaki bulgulara benzer şekilde, Randhawa ve ark. (2014a), sitrik asit (%9) ve asetik asit (% 9) uygulamaları için %72.48 ve %68.78 azalma oranlarının olduğunu bildirmiştir.

Ultrasonik yıkama uygulaması işlenmemiş örneklere göre etkili bulunmuş olup, pirimiphos-methyl için 2 ve 5 dk'lık ultrasonik yıkama uygulamaları arasında önemli farklılıklar gözlenmiştir (Çizelge 2). Ultrasonik yıkamanın 5 dk'lık uygulamasında pirimiphos-methylin azalma oranı %69.31 (Pf: 0.31) olarak bulunmuştur. Ultrasonik yıkamada 1., 2. ve 3. gün örnekleri için kalıntı azalma oranı sırasıyla %87.16, %71.26 ve %69.31 olarak tespit edilmiştir. Ultrasonik yıkama uygulaması, pestisit azaltılması uygulamaları arasında en başarılı bulunmuştur. Benzer sonuçlar diğer

çalışmalarda da tespit edilmiştir (Lazowicka ve ark., 2016; Polat ve Tiryaki, 2019a).

Pirimiphos-methyl kalıntılarını azaltmada ultrasonik yıkama, çeşme suyu uygulamasına kıyasla daha fazla azalma sağlamıştır. Ultrasonik temizleme işleminin etkinliği birçok faktöre bağlı olmakla birlikte büyük oranda pestisit etki mekanizmasına bağlıdır. Ultrasonik yıkama uygulamasında kontak etki mekanizmasına sahip pestisitler sistemik etki mekanizmasına sahip pestisitlerle karşılaştırıldığında daha etkili pestisit giderimi sağlamaktadır (Buakham ve ark., 2012). Pirimiphos-methylin kontak etkili bir pestisit olması sebebiyle, çalışmada ultrasonik temizleme uygulamasının bu pestisit kalıntısının giderilmesinde daha etkili olduğu görülmüştür (Çizelge 2).

4. Sonuç

Tüm yıkama uygulamalarında Pf değerleri 1'in altında bulunmuştur. Bu da kalıntının uygulamalar ile azaltıldığını göstermektedir. Pirimiphos-methyl kalıntısının giderilmesinde en fazla başarı ultrasonik yıkama ile 5 dk uygulamasında bulunmuştur (%87.16). Bunu sitrik asit 5 dk uygulaması izlemiştir. En düşük azalma oranı 2. gün örneklerinde 2 dk'lık çeşme suyu uygulaması ile %14.97'dir. Genel olarak uygulamaların pestisit kalıntılarını azaltma oranları (yüksekten düşüğe doğru); ultrasonik yıkama> sitrik asit> asetik asit> çeşme suyu şeklinde bulunmuştur. Pestisit kalıntılarının giderilmesinde pestisit etki mekanizması büyük bir rol oynamıştır. Bu şekilde kontak etkili pestisit olan pirimiphos-methylin yıkama uygulamaları ile giderilmesi daha etkili ve kolay olmuştur.

Pirimiphos-methylin AB MRL değeri $10 \mu\text{g kg}^{-1}$ 'dir. İlk gün örneğinde yani ilaç uygulamasından 4 saat sonraki örneklerde kalıntı MRL nin üzerinde ($17.13 \mu\text{g kg}^{-1}$) bulunmuştur. Buradan da PHI aralıklarının önemi ortaya çıkmaktadır. 2dk'lık çeşme suyu uygulaması haricindeki bütün yıkama işlemleri pirimiphos-methyl kalıntısını MRL altına düşürmüştür.

Teşekkür

Bu çalışmadaki verilerin istatistiki değerlendirilmesinde katkıları için Doç. Dr. Fatih Kahrıman'a teşekkür ederiz.

Kaynaklar

Acoğlu, B., Yolcu Omeroğlu, P., Copur, Ö., 2018. Gıda işleme süreçlerinin pestisit kalıntıları üzerine etkisi ve işleme faktörleri. Gıda ve Yem Bilimi Teknolojisi Dergisi, 19(1): 42-54. <https://dergipark.org.tr/tr/pub/bursagida/issue/40169/477821>

- Baltacı, M.H., 2015. Ozonla pestisit giderimi uygulamasının domateste renk ve c vitaminine etkileri. Yüksek Lisans Tezi. Ankara Üniversitesi Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Buakham, R., Songsermpong, S., Eamchotchawalit, C., 2012. Kinetics of the reduction of pesticide residues in vegetables by ultrasonic cleaning. *Asian Journal of Food and Agro-Industry*, 5(5): 364-373.
- Çatak, H., Polat B., Tiryaki O., 2019. Method validation for determination of pirimiphos-methyl residue in, pepper by QuEChERS method. 1st International Symposium on Biodiversity Research, the book of Abstracts and Fulltexts of the ISBR 2019. 238-243.
- Dong, F., 2012. The pesticide residue changes during food processing and storage. https://www.wur.nl/upload_mm/9/0/9/f1f3d226-b38f-49fb-9d1e-f7eccfe34797_ma6.pdf
- EC, 1991. Council Directive 91/414/EEC of 15 July 1991 concerning the placing of plant products on the market. *Off J Eur Commun L* 230 (19/08/1991) 1-32.
- 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. *Direc.79/700/EEC. Off. J. E. Comm. L* 187/30, 1–14 (Erişim tarihi: 12 Şubat 2019).
- Ghani, B.A., Hanafi, A., Nasr, I.N., 2010. Non-toxic washing solutions for decreasing myclobutanil, fenhexamid and boscalid residues in sweet pepper and cherry tomatoes. *Journal of Basic and Applied Sci-ences*, 4(8): 3360-3365.
- Hassan, H.Ü., Elsayed, E., El-Raouf AE-RA., Salman, S.N., 2019. Method validation and evaluation of household processing on reduction of pesticide residues in tomato. *Journal of Consumer Protection and Food Safety*, 14(1): 31-39. DOI: 10.1007/s00003-018-1197-2.
- Holland, P. T., Hamilton, D., Ohlin, B., Skidmore, M.W. 1994. Effects of storage and processing on pesticide residues in plant products. *Pure and Applied Chemistry*, 66: 335-356. DOI: 10.1351/pac199466020335.
- Kentish, S., Feng, H., 2014. Applications of power ultrasound in food processing. *Annual Reviews of Food Science and Technology*. 5, 263-284. DOI: 10.1146/annurev-food-030212-182537.
- Kong, Z. Q., Dong, F. S., Xu, J., Liu, X. G., Li, J., Li, Y. B., 2012. Degradation of acephate and its metabolite methamidophos in rice during processing and storage. *Food Control*. 23, 149-153. DOI: 10.1016/j.foodcont.2011.07.001.
- Lozowicka, B., Kaczyński, P., Rutkowska, E., Jankowska, M., Hryenko, I., 2013. Evaluation of pesticide residues in fruit from Poland and health risk assessment. *Agricultural Science*, 4, 106-111. DOI: 10.4236/as.2013.45B020.
- Lozowicka, B., Jankowska, M., Hryenko, I., Kaczynski, P., 2016. Removal of 16 pesticide residues from strawberries by washing with tap and ozone water, ultrasonic cleaning and boiling. *Environmental Monitoring and Assessment*, 188(1): 51-69. DOI: 10.1007/s10661-015-4850-6.
- Lehotay, S.J., 2007. Determination of pesticide residues in foods by acetonitrile extraction and partitioning with magnesium sulfate: collaborative study. *J. AOAC Int.* 90, 485-520.
- OECD, 2008. Magnitude of the pesticide residues in processed commodity. 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: 20 Şubat 2019).
- Omeroglu, P.Y., Boyacioglu, D., Ambrus, A., Karaali, A., Saner, S., 2012. An Overview on steps of pesticide residue analysis and contribution of the individual steps to the measurement uncertainty. *Food Analytical Methods*, 5(6): 1469-1480. DOI: 10.1007/s12161-012-9396-4.
- Omeroglu, P.Y., Ambrus, Á., Boyacioglu, D., 2013. Estimation of sample processing uncertainty of large-size crops in pesticide residue analysis. *Food Analytical Methods*, 6(1): 238-247. DOI: 10.1007/s12161-012-9436-0.
- Osman, K.A., Al-Humaid, A.I., Al-Redhaiman, K.N., El-Mergawi, R.A., 2014. Safety methods for chlorpyrifos removal from date fruits and its relation with sugars, phenolics and antioxidant capacity of fruits. *J of Food Sci and Technology*, 51(9): 1762-1772. DOI:10.1007/s13197-012-0693-0.
- Özel, E., Tiryaki, O., 2019. Elma ve işlenmiş ürünlerinde imidacloprid ve indoxacarb kalıntılarının belirlenmesi. *Bitki Koruma Bülteni*, 59, 23-32. DOI: 10.16955/bitkorb.465828.
- Randhawa, M. A., Anjum, M.N., Butt, M.S., Yasin, M., Imran, M., 2014a. Minimization of imidacloprid residues in cucumber and bell pepper through washing with citric acid and acetic acid solutions and their dietary intake assessment. *International*

- Journal of Food Properties, 17(5): 978-986. DOI: 10.1080/10942912.2012.678532.
- Randhawa, M., Anjum, F., Asi, M., Ahmed, A., Nawaz, H., 2014b. Field incurred endosulfan residues in fresh and processed vegetables and dietary intake assessment. International Journal of Food Properties, 17(5): 1109-1115. DOI: 10.1080/10942912.2012.69409.
- Polat, B., Tiryaki, O., 2019a. Assessing washing methods for reduction of pesticide residues in Capia pepper with LC-MS/MS. Journal of Environmental Science and Health, Part B, DOI: 10.1080/03601234.2019.1660563.
- Polat, B., Tiryaki, O., 2019b. Determination of some pesticide residues in conventional-grown and IPM-grown tomato by using QuEChERS method. Journal of Environmental Science and Health, Part B, 54(2): 112-117. DOI: 10.1080/03601234.2018.1531663.
- PPDB, 2019. Pesticides Properties Data Base 2019. <https://sitem.herts.ac.uk/aeru/footprint/es/atoz.htm> (Erişim tarihi: 3 Mart 2019).
- SAS, 1999. SAS Institute. SAS/STAT 9.1 User's Guide, 1999, Cary, NC.
- Zhao, L., Ge, J.; Liu, F., Jiang, N., 2014. Effects of storage and processing on residue levels of chlorpyrifos in soybeans. Food Chemistry, 150, 182-186. DOI: 10.1016/j.foodchem.2013.10.124.