



T.C.

TOKAT GAZİOSMANPAŞA ÜNİVERSİTESİ

LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

BİTKİ KORUMA ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS PROGRAMI

**FARKLI BİBER ÇEŞİTLERİNDE PİRİMİCARB ETKEN
MADDESİNİN PARÇALANMA KİNETİĞİNİN ARAŞTIRILMASI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Esra ÜZÜMLÜOĞLU

Danışman: Doç. Dr. Tarık BALKAN

TOKAT- 2025



Bu tez çalışması Tokat Gaziosmanpaşa Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü tarafından 2023/54 numaralı proje ile desteklenmiştir.

ETİK SÖZLEŞME

Tokat Gaziosmanpaşa Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü tez yazım kılavuzuna göre, Doç. Dr. Tarık BALKAN danışmanlığında hazırlamıŐ olduğum “Farklı Biber Çeşitlerinde Pirimicarb Etken Maddesinin Parçalanma Kinetiğinin Araştırılması” adlı Yüksek Lisans bilimsel etik değerlere ve kurallara uygun, özgün bir çalışma olduğunu, aksinin tespit edilmesi halinde her türlü yasal yaptırımını kabul edeceğimi beyan ederim.

28/08/2025

Esra ÜZÜMLÜOĞLU

JÜRİ KABUL VE ONAY

Esra ÜZÜMLÜOĞLU tarafından hazırlanan “Farklı Biber Çeşitlerinde Pirimicarb Etken Maddesinin Parçalanma Kinetiğinin Araştırılması” adlı tez çalışmasının savunma sınavı 28 Ağustos 2025 tarihinde yapılmış olup aşağıda verilen Jüri tarafından Oy Birliği ile Tokat Gaziosmanpaşa Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Bitki Koruma Anabilim Dalı’nda Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

İmzası

Üye (Başkan): Prof. Dr. Kenan KARA

Üye (Danışman): Doç. Dr. Tarık BALKAN

Üye: Dr. Öğr. Üyesi Melis YALÇIN

ONAY

...../09/2025

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Müdürü

ÖNSÖZ

Yüksek lisans eğitimim boyunca bilgi, tecrübe ve desteğini esirgemeyen değerli tez danışmanım Sayın Doç. Dr. Tarık BALKAN'a, çalışmam boyunca değerli bilgileri ve fikirleriyle daima yol gösterici olan jüri üyem Sayın Prof. Dr. Kenan KARA'ya, tezimi değerlendirerek yorum ve katkıda bulunan jüri üyem Sayın Dr. Öğr. Üyesi Melis YALÇIN'a, arazi ve analiz çalışmaları esnasında bana her türlü konuda yardımcı olan ve manevi desteklerini esirgemeyen arkadaşlarım Doktora öğrencisi Mehmet KIZILARSLAN ve Yüksek Ziraat Mühendisi Özlem YILMAZ'a, yardımlarını esirgemeyen lisansüstü öğrencileri Kutay ERKEK ve Alperen SORUT'a, çalışmayı 2023/54 numaralı proje numarası ile destekleyen, Tokat Gaziosmanpaşa Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonuna, hayatımın her anında sevgilerini ve desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen, her daim arkamda varlıklarını hissettiğim, hem maddi hem de manevi olarak her zaman yanımda olan annem Gülsüm ÜZÜMLÜOĞLU ve babam Mehmet Semih ÜZÜMLÜOĞLU'na, varlığı bana güç veren beni harekete geçiren kardeşim Beyza ÜZÜMLÜOĞLU'na çok teşekkür ederim.

ÖZET

FARKLI BİBER ÇEŞİTLERİNDE PİRİMİCARB ETKEN MADDESİNİN PARÇALANMA KİNETİĞİNİN ARAŞTIRILMASI

Üzümlüoğlu, Esra
Yüksek Lisans, Bitki Koruma Anabilim Dalı
Tez Danışmanı: Doç. Dr. Tarık Balkan
Ağustos 2025, xi + 43 sayfa

Bu çalışma, 2023 yılında Tokat Merkez ilçede tarla koşullarında yetiştirilen beş farklı biber (*Capsicum annuum* L.) çeşidinde şeftali yaprakbitine (*Myzus persicae* (Sulzer)) karşı uygulanan pirimicarbın bozunma davranışlarını ortaya koymak amacıyla yürütülmüştür. Uygulama sonrası alınan biber numuneleri, QuEChERS (Hızlı, Kolay, Ucuz, Etkili, Sağlam ve Güvenli) yöntemiyle hazırlanmış; LC-MS/MS cihazında analiz edilmiştir. Yöntem SANTE kriterlerine göre doğrulanmış ve LOD/LOQ, geri kazanım ve RSD değerleri kabul edilebilir aralıklarda bulunmuştur. Kalıntı analiz sonuçları, tüm biber çeşitlerinde pirimicarb kalıntı düzeyinin uygulamadan 24 saat sonra Avrupa Birliği maksimum kalıntı limiti (AB-MRL, 0.5 mg/kg) seviyesinin altına düştüğünü göstermiştir. Çeşitlere göre pirimicarb'ın yarı ömür değerleri incelendiğinde, Üç burun biberde 1.99 gün, Dolmalık biberde 2.19 gün, Sivri biberde 2.30 gün, Çarliston biberde 2.51 gün ve Kapyra biberde 3.07 gün olarak hesaplanmıştır. Farklı biber çeşitleri arasında bozunma oranları ve yarı ömürler bakımından anlamlı farklılıklar gözlemlenmiştir. Bu farklılıkların, biber çeşitlerinin morfolojik ve fizyolojik özelliklerinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Elde edilen bulgular, farklı biber çeşitlerinde pirimicarbın bozunma hızı ve yarı ömür değerlerindeki varyasyonları ortaya koyarak, pestisit kalıntılarının çeşit bazında değerlendirilmesinin önemini vurgulamaktadır. Bu yönüyle çalışma, tüketici güvenliğinin sağlanması ve pestisit kullanımında daha bilinçli yaklaşımlar geliştirilmesi açısından önemlidir.

Anahtar Kelimeler: LC-MS/MS, Pirimicarb, QuEChERS, Parçalanma Kinetiği, Pestisit Kalıntısı

ABSTRACT

“INVESTIGATION OF THE DEGRADATION KINETICS OF PIRIMICARB IN DIFFERENT PEPPER (*CAPSICUM ANNUUM L.*) VARIETIES”

Üzümlüoğlu, Esra

Master's Thesis, Department of Plant Protection

Advisor: Assoc. Prof. Dr. Tarık Balkan

August 2025, xi + 43 pages

This study investigated the dissipation kinetics of pirimicarb in five different varieties of pepper (*Capsicum annuum L.*) under open-field conditions in the central district of Tokat during the 2023 growing season. Pirimicarb, a carbamate insecticide, was applied to control the green peach aphid (*Myzus persicae* (Sulzer)). Following application, plant samples were collected at predetermined intervals. The samples were prepared for analysis using the QuEChERS (Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged, and Safe) method, and pirimicarb residues were quantified by liquid chromatography-tandem mass spectrometry (LC-MS/MS). The analytical method was validated in accordance with SANTE/11312/2021 guidelines, with determined limits of detection (LOD) and quantification (LOQ), recovery, and relative standard deviation (RSD) values all falling within acceptable ranges. Residue analysis demonstrated that pirimicarb residues in all five pepper varieties declined below the European Union maximum residue limit (EU MRL, 0.5 mg/kg) within 24 hours post-application. The half-life of pirimicarb varied significantly among the varieties, calculated as follows: 1.99 days in Three-lobed pepper, 2.19 days in Bell pepper, 2.30 days in Long green pepper, 2.51 days in Charleston pepper, and 3.07 days in Capia pepper. The observed significant differences in dissipation rates and half-lives are likely attributable to variations in the morphological and physiological characteristics of the pepper varieties. These findings indicate that the dissipation kinetics of pirimicarb are variety-specific. This underscores the critical importance of considering varietal differences when evaluating pesticide residue behavior to ensure consumer safety and to develop science-based, sustainable pest management strategies. Consequently, this study addresses a significant knowledge gap in the field of agricultural toxicology.

Keywords: LC-MS/MS, Pirimicarb, QuEChERS, Dissipation Kinetics, Pesticide Residue

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ETİK SÖZLEŞME	ii
JÜRİ KABUL VE ONAY	iii
ÖNSÖZ.....	iv
ÖZET	v
ABSTRACT	vi
İÇİNDEKİLER.....	vii
ÇİZELGE LİSTESİ.....	viii
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	ix
SİMGE ve KISALTMALAR	x
1. GİRİŞ.....	1
2. LİTERATÜR ÖZETLERİ.....	8
3. MATERYAL ve YÖNTEM	12
3.1 Materyal.....	12
3.2 Metot.....	12
3.2.1 Biber numunelerinin toplanması ve saklanması	14
3.2.2 Numunelerin ekstraksiyonu ve clean up	15
3.2.3 Metot verifikasyonu	19
3.2.4. Cihaza ait bilgiler	20
3.2.5 Kalıntı analizleri.....	21
3.2.6 Yarılanma ömrünün hesaplanması.....	21
4. BULGULAR ve TARTIŞMA	22
4.1 LC–MS/MS parametrelerinin optimizasyonu.....	22
4.2 Metot doğrulama çalışmaları	22
4.3 Farklı biber çeşitlerinde pirimicarb’ın parçalanma kinetiği	23
4.3.1 Charlston biber çeşidinde pirimicarb’ın parçalanma kinetiği.....	25
4.3.2 Sivri biber çeşidinde pirimicarb’ın parçalanma kinetiği.....	26
4.3.3 Üçburun biber çeşidinde pirimicarb’ın parçalanma kinetiği.....	27
4.3.4 Kapyra biber çeşidinde pirimicarb’ın parçalanma kinetiği	28
4.3.5 Dolmalık biber çeşidinde pirimicarb’ın parçalanma kinetiği.....	29
4.3.6 Biber çeşitlerin pirimicarb’ın parçalanma kinetiği üzerine etkileri	30
5. SONUÇ VE ÖNERİLER	34
6. KAYNAKLAR.....	36

ÇİZELGE LİSTESİ

<u>Çizelge No</u>	<u>Sayfa</u>
Çizelge 1.1 2023 yılı Dünya’da biber üretim verileri.....	1
Çizelge 1.2 Türkiye biber üretim alanı ve miktarı (FAO, 2023).....	2
Çizelge 1.3 Türkiye’de Biber Üretim Miktarı (TÜİK, 2024b).....	2
Çizelge 3.1 Çalışmada kullanılan bitki koruma ürünleri ve bazı özellikleri	12
Çizelge 3.2 Çalışma süresi boyunca iklim parametreleri (Tokat-Merkez).....	13
Çizelge 3.3 LC-MS/MS için analiz koşulları	21
Çizelge 3.4 MRM ESI modunda hedef analitlerin analizi için MS/MS parametreleri	22
Çizelge 3.5 Metot doğrulama parametreleri	23
Çizelge 3.6 Pirimicarb etken maddesinin çeşitlere göre kalıntı miktarları (mg/kg) ve azalma oranları	24
Çizelge 3.7 Pirimicarb etken maddesinin çeşitlere parçalanma kinetiği	31

ŞEKİLLER LİSTESİ

<u>Şekil No</u>	<u>Sayfa</u>
Şekil 1.1 Çalışmada kullanılan çeşitler	6
Şekil 3.1 Belirlenen günlerde örneklerin toplanması	14
Şekil 3.2 QuEChERS analiz aşamaları.....	15
Şekil 3.3 Homojenizasyon (a), tartım işlemi (b)	16
Şekil 3.4 Asetonitril(a), magnezyum sülfat + sodyum asetat eklenmesi(b), el ile çalkalama(c) ve santrifüj işlemi(d).....	17
Şekil 3.5 Üst fazın pipetle alınması (a), el ile çalkalama (b), santrifüj işlemi (c)	18
Şekil 3.6 Üst fazın alınması (a), filtrelenmesi ve viallerin cihaza koyulması (b), viallerin cihaza yerleştirilmesi (c)	18
Şekil 4.1 Charleston biber çeşidinde pirimicarb'ın parçalanma eğrisi	25
Şekil 4.2 Sivri biber çeşidinde pirimicarb'ın parçalanma eğrisi	26
Şekil 4.3 Üçburun biber çeşidinde pirimicarb'ın parçalanma eğrisi	27
Şekil 4.4 Kopya biber çeşidinde pirimicarb'ın parçalanma eğrisi.....	28
Şekil 4.5 Dolmalık biber çeşidinde pirimicarb'ın parçalanma eğrisi	29
Şekil 4.6 Farklı biber çeşitlerinde pirimicarb'ın parçalanma kinetiği	30

SİMGE ve KISALTMALAR

Simge	Açıklama
MgSO ₄	Magnezyum sülfat
NH ₄ CH ₃ CO ₂	Amonyum Asetat

Kısaltma	Açıklama
AB	Avrupa Birliği
AB-MRL	Avrupa Birliği- Maksimum Kalıntı Limiti
FAO	Dünya Gıda ve Tarım Örgütü
GCB	Grafitize Karbon Siyahı
HAc	Asetik Asit
LC-MS/MS	Sıvı Kromatografisi-Tandem Kütle Spektrometresi
MeCN	Asetonitril
MRL	Maksimum Kalıntı Limiti
NaAc	Sodyum Asetat
PSA	Primer Sekonder Amin
RASSF	Gıda ve Yem için Hızlı Uyarı Sistemi
TÜİK	Türkiye İstatistik Kurumu

1. GİRİŞ

Biber bitkisi, dünya genelinde yaygın olarak tüketilen, Solanaceae familyası, *Capsicum* cinsi içerisinde yer alan bir sebze türüdür. Ilık ve sıcak iklim koşullarında, özellikle 20–30 °C sıcaklık aralığında gelişme göstermektedir (Anonim, 2022).

Biberin Anavatanı Orta ve Güney Amerika (Meksika, Şili, Peru) olup, birçok varyetesi bulunmakta ve dünyanın pek çok ülkesinde yetiştiriciliği yapılmaktadır (Çiftçi, 2019). Birleşmiş Milletler Gıda ve Tarım Örgütü (FAO) verilerine göre 2023 yılında dünyada 2 065 408 ha alanda 38 310 351 ton biber üretimi gerçekleştirilmiştir. Dünya biber üretiminde Çin 17.104.871 ton ile birinci sırada yer alırken bunu sırasıyla 3 681 061 tonla Meksika, 3 081 010 tonla Türkiye ve 3 061 260 tonla Endonezya takip etmektedir (Çizelge 1.1) (FAO, 2023).

Çizelge 1.1 2023 yılı Dünya’da biber üretim verileri

Ülke	Üretim Miktarı (ton)	Üretim Alanı (da)
Çin	17 104 871	7 624 800
Meksika	3 681 061	1 731 340
Türkiye	3 081 010	762 230
Endonezya	3 061 260	3 386 360
İspanya	1 389 830	216 700
Mısır	1 065 143	576 830
Nijerya	773 962	1 045 380
ABD	576 743	186 160
Diğer	7 576 471	5 124 280
Toplam	38 310 351	20 654 080

2023 yılı Birleşmiş Milletler Gıda ve Tarım Örgütü (FAO) verilerine göre, ülkemizde biber üretimi yıllara göre artış eğiliminde olup, 2018 yılında 2 554 974 ton, 2019 yılında 2 625 669 ton, 2020 yılında 2 636 905 ton, 2021 yılında 3 091 295 ton, 2022 yılında 3 018 775 ton, 2023 yılında ise 3 081 010 ton biber üretimi gerçekleştirilmiştir (Çizelge 1.2).

Çizelge 1.2 Türkiye biber üretim alanı ve miktarı (FAO, 2023)

Yıl	Üretim Alanı (ha)	Üretim Miktarı (ton)
2018	78 652	2 554 974
2019	79 267	2 625 669
2020	77 786	2 636 905
2021	80 239	3 091 295
2022	76 398	3 018 775
2023	76 223	3 081 010

Yurt içi pazarların ötesinde, biber üretimi ulusal ekonomiye önemli katkıda bulunmakta olup, Türkiye 2021 yılında yaklaşık 89 milyon dolar değerinde 312 213 ton biber ihraç etmiştir. Başlıca ihracat pazarları arasında Almanya (%57), Hollanda (%13) ve Birleşik Krallık (%6) yer almıştır (TÜİK, 2024a). Bu nedenle biber yetiştiriciliği hem açık hem de örtü altı (seralarda) koşullarda yoğun biçimde yapılmaktadır. Özellikle Ege, Akdeniz ve Marmara bölgeleri, biber üretiminin en yoğun olduğu merkezler olup, Antalya, Çanakkale, Mersin, Adana, Samsun, Bursa, Manisa, İzmir, Balıkesir ve Hatay gibi önde gelen üretici iller başta olmak üzere, hemen her bölgede yaygın olarak gerçekleştirilmektedir (Yılmaz, 2024).

Yüzeysel kök sistemi nedeniyle biber, kuraklık stresine son derece dayanıklıdır (Tezcan ve Kaman, 2018). Biberin meyve şekli, rengi ve iriliği çeşitlere göre önemli farklılıklar göstermektedir. Meyve morfolojisi itibarı ile dolmalık, sivri, kapyra gibi biber tiplerine göre ince uzun, konik veya yuvarlak formlarda olabilir (Binbir, 2010; Doğan ve Ünlü, 2023; Baktemur, 2023).

Çizelge 1.3 Türkiye’de Biber Üretim Miktarı (TÜİK, 2024b)

Biber Çeşitleri	Üretim Miktarı (ton)
Salçalık, Kapyra	1 941 156
Dolmalık	421 267
Sivri	933 090
Çarliston	132 525

Biber hem dünyada hem de Türkiye’de farklı şekillerde yoğun olarak tüketilen önemli bir sebzedir (Anonim, 2022). İnsan beslenmesi açısından oldukça önemli olan biber,

içerdiği vitaminler bakımından da oldukça zengindir (Çınar, 2022). Yeşil tatlı biber, A ve C vitaminleri yönünden zengin olup, sinir sistemi, mide ve salgı bezleri üzerinde olumlu etkiler göstermesi ile dikkat çekmektedir. Ayrıca, acı biberde bulunan capsaicin maddesi, miktarına bağlı olarak iştah artırıcı etki göstermektedir (Anonim, 2022). Türkiye’de ağırlıklı olarak sofralık tüketim amacıyla yetiştirilen biberler; taze tüketiminin yanı sıra konserve, salça, turşu, sos, közlenmiş ürün, pul biber ve toz biber gibi işlenmiş formlarda da yaygın olarak değerlendirilmektedir (Şeker, 2018). Ülkemizde en yaygın tüketilen biber türü ise *Capsicum annuum* L.’dir (Demirkaya ve Gerçek, 2013).

FAO (2023) verilerine göre dünya genelinde biber ihracat miktarı; 2018 yılında 3 762 738 ton, 2019 yılında 3 747 492 ton, 2020 yılında 4 094 571 ton, 2021 yılında 4 252 335 ton, 2022 yılında 3 874 668 ton ve 2023 yılında 3 891 365 ton olarak gerçekleşmiştir.

Türkiye’de dört mevsim boyunca en çok tüketilen sebzelerden biri olan biberde, üretim miktarını ve ürün kalitesini sınırlayan birçok bitki koruma etmeni bulunmaktadır. Biber üretiminde karşılaşılan hastalıklar, zararlılar, zamanında ve etkin bir şekilde kontrol altına alınmadığında önemli ekonomik kayıplara neden olabilmektedir (Anonim, 2022; Can ve Ulusoy, 2022). Özellikle zararlılar açısından bakıldığında; iki noktalı kırmızı örümcek (*Tetranychus urticae* Koch) (Acarina: Tetranychidae), buğday tripsi (*Haplothrips distinguendus* Uzel) (Thysanoptera: Thripidae), yaprakbitleri [*Aphis gossypii* Glover, *Myzus persicae* Sulzer (Hemiptera: Aphididae)], pamuk beyazsineği (*Bemisia tabaci* Gennadius), sera beyazsineği (*Trialeurodes vaporariorum* Westwood) (Hemiptera: Aleyrodidae), yaprak pireleri [*Asymmetrasca decedens* (Paoli), *Empoasca decipiens* (Paoli) (Hemiptera: Cicadellidae)] ve yaprak galeri sinekleri [*Liriomyza bryoniae* (Kaltenbach), *L. trifolii* (Burgess), *L. huidobrensis* (Blanchard) (Diptera: Agromyzidae)] gibi türler biberde zarara neden olan önemli arthropodlardır.

Hastalık etmenleri arasında ise kök boğazı yanıklığına neden olan *Phytophthora capsici* Leon, bakteriyel kanser ve solgunluk hastalığına neden olan *Clavibacter michiganensis* subsp. *michiganensis* (Cmm), bakteriyel benek hastalığı etmeni *Pseudomonas syringae* pv. *tomato* (Pst), bakteriyel leke etmeni *Xanthomonas vesicatoria* (Doidge), beyaz

çürüklük hastalığı etmeni *Sclerotinia sclerotiorum* (Lib.), ve kurşuni küf hastalığına neden olan *Botrytis cinerea* Pers. gibi birçok fungal ve bakteriyel patojen yer almaktadır. Bu zararlı ve hastalık etmenleriyle mücadele edilmediği takdirde, ürün kalitesi düşmekte, pazar değeri azalmakta ve ciddi boyutlarda verim kayıpları olmaktadır.

Günümüzde bitkisel üretimde zararlı organizmaların neden olduğu verim ve kalite kayıplarını önleme adına çeşitli bitki koruma yöntemleri uygulanmaktadır. Bunlar arasında, uygulanabilirliğinin kolaylığı, etkisinin hızlılığı ve geniş alanlara uygulandığında daha az iş gücü ve sermaye gerektirmesi gibi avantajları nedeniyle kimyasal mücadele en yaygın tercih edilen yöntem olarak öne çıkmaktadır (Yiğit ve ark., 2020). Ancak kimyasal mücadelenin kısa vadede sağladığı bu avantajlara rağmen, bilinçsiz ve kontrolsüz pestisit uygulamalarının çevre kirliliğine ve hedef dışı faydalı organizmalara ciddi zararlar verebilme potansiyeli olduğu önemli bir gerçektir (Efecan, 2014; Yiğit ve ark., 2020; Polat, 2022). Bunun yanında mükerrer uygulamalar ve doz aşımaları nedeniyle gıda maddelerinde MRL üzeri kalıntı birikebilmektedir.

Pestisit kalıntısı içeren gıdaların tüketimi, insan sağlığı üzerinde akut veya kronik toksik etkiler oluşturabilmektedir. Bunlar, hafif tahrişlerden ölüme kadar uzanabilen geniş bir semptom aralığıyla kendini gösterebilmektedir (Solomon, 2000). Özellikle kısa vadede baş ağrısı, mide bulantısı, grip benzeri belirtiler, deri döküntüleri ve görme bozuklukları gibi hafif komplikasyonlar gözlenebilirken; uzun vadede ise nörolojik bozukluklar, felç, körlük ve ölüm gibi ciddi sağlık problemleri meydana gelebilmektedir (Singh ve ark., 2006). Ayrıca bilimsel çalışmalar, pestisit maruziyetinin kanser, üreme sistemi hasarları ve endokrin sistem bozuklukları gibi ciddi hastalıklarla da ilişkili olduğunu ortaya koymuştur (Musicco ve ark., 1988; Whyatt ve ark., 2007; Thongprakaisang ve ark., 2013; Donkor, 2016).

Pestisitlerin bitkilerdeki dağılım ve bozunma davranışlarının araştırılması, gıdalarda oluşabilecek kalıntı miktarlarının değerlendirilmesi açısından büyük önem taşımaktadır. Pestisitlerin bitki dokularındaki hareketi ve kalıcılığı; uygulandıkları bitki türü (Lu ve ark., 2014), çeşidi (İş, 2019), büyüme hızı ve metabolik özellikleri (Jacobsen ve ark.,

2015) gibi biyotik faktörlerin yanı sıra; uygulama sıklığı (Şarkaya Ahat, 2015), zamanlaması, formülasyon tipi (Cönger, 2001; Alister ve ark., 2017), uygulama öncesi karışımlar (Balkan ve Kara, 2023; Balkan ve ark., 2025; Balkan ve Kızıllarslan, 2025), uçuculuk özellikleri (Jacobsen ve ark., 2015) ve çevresel koşullar (yağış, sıcaklık, güneşlenme süresi, nem vb.) gibi abiyotik faktörlerden de önemli ölçüde etkilenmektedir (Malhat, 2013; Liu ve ark., 2014; Sharma ve ark., 2014; Balkan ve Kara, 2023). Bu nedenle, pestisit kalıntılarına ilişkin yapılan analizlerin sonuçları yalnızca kullanılan etken maddeye değil, aynı zamanda çalışmanın yürütüldüğü coğrafi bölgeye ve çevresel koşullara özgü özellikler taşımaktadır.

Biber bitkisinde pestisitlerin parçalanma (dissipation) kinetiği üzerine dünyada birçok çalışma gerçekleştirilmiştir (Antonious, 2004; Feng-shoul ve ark., 2008; Hem ve ark., 2011; Lu ve ark., 2014; Feng ve ark., 2021). Ancak Türkiye'de bu konudaki araştırmalar oldukça sınırlıdır ve mevcut çalışmaların çoğu belirli bir biber çeşidi ile sınırlı kalmıştır (Cönger ve ark., 2012; Şarkaya Ahat, 2015; Yılmaz, 2024). Hem ulusal hem de uluslararası literatürde, farklı biber çeşitlerinde pestisit bozunma kinetiğini karşılaştırmalı olarak ele alan araştırmaların sayısı oldukça azdır (İş, 2019). Oysa bitki çeşidi, pestisitlerin kalıcılığı ve bozunma hızını etkileyen önemli bir faktördür. Bu durum farklı biber çeşitlerinde pestisitlerin çevresel ve fizyolojik faktörlere karşı gösterdiği tepkilerin ortaya konulmasını gerekli kılmaktadır.

Günümüzde ticari biber üretiminde kullanılan çeşitlerin büyük çoğunluğu hibrit tohumlardan elde edilmektedir. Bu çeşitler; meyve eti rengi, şekli ve büyüklüğü gibi morfolojik özellikler bakımından önemli farklılıklar göstermektedir. Bitki çeşidine bağlı olarak biber meyvesinin büyüklüğü, şekli, et kalınlığı, tadı ve diğer duyuşal özelliklerinde değişiklikler gözlenebilmektedir. Özellikle meyve et kalınlığı, farklı biber tiplerini birbirinden ayırt etmede temel belirleyici faktörlerden biri olarak kabul edilmektedir (Doğan ve Ünlü, 2023).

Bu çalışmada beş farklı biber çeşidi kullanılmıştır. Kullanılan çeşitler, morfolojik özellikleri ve kullanım amaçlarına göre birbirinden farklılık göstermektedir (Şekil 1). Dolmalık biber çeşitleri meyve rengi açısından açık yeşilden koyu yeşile kadar

değişiklik göstermekte olup, meyve eni 4–8 cm, boyu ise 8–10 cm arasında değişmektedir (Duman ve ark., 2020). Kapyra biber, uzun konik şekli ve kırmızı renge ulaştığında tüketilmesiyle bilinen bir çeşittir; salçalık ya da yağlık biber olarak da adlandırılmaktadır (Şahiner, 2019). Charleston biber, sivri biberlere kıyasla daha kalın bir meyve yapısına sahiptir. Ortalama meyve uzunluğu 20–22 cm, çapı ise 5–6 cm olup endüstriyel olgunluk rengi sarı, açık yeşil veya yeşil tonlarındadır. Etlı yapısı nedeniyle taze tüketiminin yanı sıra haşlanarak turşu yapımında da yaygın olarak kullanılmaktadır (Doğan ve Ünlü, 2023). Demre tipi, Türkiye genelinde uzun yıllardır açıkta ve örtü altında yetiştirilen bir sivri biber çeşididir. Hastalıklara hassas olan bu çeşitte meyveler kalın, etli, sivri şekilli ve parlak yeşil renklidir. Sap kısmı lifsiz, çekirdek sayısı az olup, uzunluğu 17–22 cm'dir. Taze tüketimde ilk dökümde tatlı, sonrasında ise hafif acılaşma eğiliminde olup yüksek verim potansiyeline ve güçlü kök sistemine sahiptir (Demirkaya ve Gerçek, 2013; Çelik ve ark., 2017). Üç burun biber çeşidi ise hem örtü altı hem de açık tarla yetiştiriciliğine uygun olup, meyveleri 10–12 cm uzunluğunda, gevrek, tatlı, düzgün şekilli, koyu yeşil renktedir. Genellikle sofralık tüketim amacıyla yetiştirilmektedir (Anonim, 2019).



Şekil 1.1 Çalışmada kullanılan çeşitler

Çalışma kapsamında farklı biber çeşitlerinde parçalanma kinetiği araştırılacak olan pirimicarb, şeftali yaprakbiti [*Myzus persicae* (Sulzer) (Hemiptera: Aphididae)]'ne karşı ruhsatlandırılmış bir insektisit olup özellikle biberde yaygın olarak kullanılmaktadır (BKÜ, 2023). Pirimicarb, sistemik, insan vücuduna solunum, deri teması (dermal) ya da ağız yoluyla (oral) girebilmektedir (Archibald ve ark., 1994; Zhou ve ark., 1996). Ayrıca, bu etken maddenin kanserojenik ve mutajenik potansiyele sahip olabileceğine dair bilimsel çalışmalar mevcuttur (Piel ve ark., 2019). Bu durum, bozunma (dissipasyon) davranışı ve kalıntı dağılımı hakkında detaylı çalışmalar yapılmasını zorunlu kılmaktadır. Pirimicarbın bitkideki dağılım oranı; uygulama yöntemi, çevresel koşullar ve hedef ürünün morfolojik özellikleri gibi birçok faktörden etkilenmektedir (Jacobsen ve ark., 2015; Alister ve ark., 2017).

Pestisit kalıntılarının güvenli aralıklarda olup olmadığının belirlenebilmesi için, pestisitlerin bitki üzerindeki parçalanma kinetiklerinin araştırılması büyük önem taşımaktadır. Bu tür çalışmalar, tarımsal ürünlerde zamanla değişen kalıntı düzeyleri hakkında bilimsel öngörülerin geliştirilmesine olanak sağlar. Bu bağlamda ülkemizde üretimi yapılan bitki çeşitlerine yönelik yürütülecek araştırmalar, elde edilecek verilerin hem pratik uygulamalarda hem de ulusal gıda güvenliği politikalarında daha etkin kullanılmasına katkı sunacaktır. Bitki morfolojisi ve fizyolojisindeki farklılıklar, pestisit kalıntılarının bitki dokuları üzerindeki birikim ve bozunma hızını doğrudan etkileyebilmektedir. Bu nedenle, aynı etken madde uygulandığında dahi farklı bitki çeşitlerinde kalıntı seviyeleri ve yarılanma ömürleri farklılık gösterebilir. Ancak mevcut literatürde, farklı biber (*Capsicum annuum* L.) çeşitlerinde pirimicarb etken maddesinin parçalanma kinetiğine yönelik herhangi bir çalışmaya rastlanmamıştır. Şeftali yaprak bitine, *Myzus persicae* (Sulzer, 1776) (Hemiptera: Aphididae) karşı tescilli bir insektisit olan pirimicarb, biber, domates, şeker pancarı ve turunçgillerde yaygın olarak kullanılmaktadır. Pirimicarb zararlı kontrolünde etkili olmasına rağmen asetilkolinesterazı inhibe ederek hedef ve hedef olmayan organizmalar için nörotoksik riskler oluşturur. Uzun süreli maruziyet endokrin bozulmasına ve oksidatif strese yol açabilir, bu da gıda güvenliği için kalıntı izlemeyi zorunlu hale getirir. Bu araştırma, çeşit farklılıklarının pestisitlerin akıbeti üzerindeki etkisini ortaya koyarak, pestisit uygulama stratejilerini optimize etmek ve tüketici güvenliğini sağlamak için değerli veriler sağlayarak kritik bir boşluğu doldurmaktadır.

2. LİTERATÜR ÖZETLERİ

Fenoll ve ark. (2009), biber bitkisinde üç insektisit (pirimicarb, pyriproxyfen ve buprofezin) ile üç fungusitin (cyprodinil, fludioxonil ve tebuconazole) parçalanma kinetiklerini incelemiştir. Çalışmada, nitrojen fosfor algılamalı gaz kromatografisi (NPD-GC) yöntemi kullanılarak pestisit kalıntıları belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar, önerilen maksimum dozlarda ve iki uygulama sonrası, tüm insektisitler ile fungusitlerin kalıntı seviyelerinin MRL altında kaldığını göstermiştir.

Hem ve ark. (2011), Kore Cumhuriyeti'nde sera koşullarında yetiştirilen biberlere önerilen dozda fenhexamid uygulaması yapmış ve kalıntı analizlerini 0., 1., 2., 4., 6., 8., 11. ve 14. günlerde rastgele örnekleme yöntemiyle gerçekleştirmiştir. Elde edilen sonuçlara göre, fenhexamid'in biberde yarılanma ömrü (DT₅₀) 4,7 gün olarak belirlenmiştir.

Cönger ve ark. (2012), Ankara'da domates, hıyar ve yeşil biber denemelerinde çeşitli aktif maddeler içeren bitki koruma ürünlerinin kalıntı analizlerini yapmışlardır. Domateste chlorpyrifos, chlorothalonil ve lambda-cyhalothrin; hıyarda chlorpyrifos ile metalaxyl-M + mancozeb; yeşil biberde ise cyprodinil + fludioxonil, acetamiprid ve chlorpyrifos uygulanmıştır. Örnekler uygulamadan sonra 0., 1., 2., 3., 4., 7. ve 10. günlerde toplanmış ve analiz edilmiş, çalışma sonucunda, hıyardaki chlorpyrifos kalıntısı dışında, tüm pestisitlerin önerilen hasat aralığında kalıntı problemi oluşturmadığı bildirilmiştir.

Şarkaya Ahat (2015), domates ve biber bitkilerinde yaygın olarak kullanılan bazı pestisitlerin parçalanma kinetiklerini incelemiş, domateste acetamiprid, chlorantraniliprole, deltamethrin ve lambda-cyhalothrin; biberde ise acetamiprid, indoxacarb, deltamethrin, lambda-cyhalothrin ve spinosad aktif maddeleri önerilen dozlarda uygulanmıştır. Uygulamalar sonrasında örnekler belirlenen zamanlarda toplanmış, pestisit ekstraksiyon işlemleri gerçekleştirilmiş ve analizler GC-MS ile LC-MS/MS cihazlarında yapılmıştır. Biberde lambda-cyhalothrin dışındaki spinosad, deltamethrin, indoxacarb ve acetamiprid'in ardışık ve tavsiye edilen dozlarda uygulanmasının, pestisitlerin parçalanma süresini uzattığı bildirilmiştir.

Mörtl ve ark. (2018), kırmızı biber yetiştiriciliğinde pestisit uygulamalarının baharatlı kırmızı biber ürün kalitesi üzerindeki etkilerine bakmışlardır. Araştırmada üç insektisit (pirimicarb, chlorpyrifos ve cypermethrin) ile bir fungusit (penconazole) içeren karışım farklı dozlarda ve 1-3 kez uygulanmıştır. Hasat sonrası alınan kırmızı biber ve baharatlı kırmızı biber örneklerinde pestisit kalıntıları ve biyoaktif bileşen içerikleri analiz edilmiştir. Sonuçla pestisit kalıntı seviyelerinin uygulama dozları ve sayısı ile doğrusal korelasyon gösterdiğini ortaya koymuştur. Chlorpyrifos, cypermethrin ve penconazole kalıntı konsantrasyonları sırasıyla 0.125–1.75 µg/g, 0–0.339 µg/g ve 0–0.763 µg/g arasında değişirken, pirimicarb ise tespit sınırında bulunmuştur. Ayrıca pestisit uygulamalarının biyoaktif bileşen içeriği üzerinde etkili olduğu bildirilmiştir.

Podbielska ve ark. (2017), Red Jonaprince, Lobo ve Gala elma çeşitlerinin hasattan hemen önceki dönemlerinde tespit edilen fluopyram, tebuconazole, captan, tetrahydrophthalimide (THPI), pirimicarb, spirodiclofen ve boscalid kalıntılarının dağılımı ile toksikolojik değerlendirmesini bir modelleme ile gerçekleştirmiştir. Hasata gelmiş elma örnekleri uygulamadan sonraki 14 gün içinde toplanmış ve analiz edilmiştir. Yapılan gözlemlerde pestisit kalıntı seviyelerinin sabit oranlarda değiştiği ve hasat öncesinde tüm çeşitlerdeki maksimum kalıntı limitlerinin (MRL) altında kaldığı belirlenmiştir. Günlük elma tüketimine göre hesaplanan pestisit maruziyeti, pirimicarb için %0.02 ADI'den, captan için %0.72 ADI'ye kadar değişmiş ve bu değerlerin sağlık açısından kabul edilebilir olduğu sonucuna varılmıştır. Ayrıca pirimicarb için modelde çok iyi, captan ve spirodiclofen için iyi bir korelasyon tespit edilirken, THPI için korelasyon gözlenmemiştir. Bu çalışma farklı elma çeşitlerinde pestisit kalıntılarının dağılımı ve sağlık risklerinin değerlendirilmesi açısından önemli bulgular sunmaktadır.

Çelik ve ark. (1995), Elâzığ bölgesinde meyve ve sebzelerde yaygın olarak kullanılan pestisitlerin kalıntı seviyelerini incelemişlerdir. Araştırmada diazinon, azinphos-methyl, pirimicarb, methidathion, ethion ve phosalone etken maddeleri kullanılmıştır. Elma, domates, biber ve üzümde farklı pestisit uygulamaları yapılmış, özellikle pirimicarb kalıntılarının domates, biber ve elma yüzeylerinde hızla azaldığı gözlemlenmiştir. Pirimicarb kalıntıları domateste 8 günde, biberde 5 günde, elmalarda ise 6 günde yasal tolerans sınırlarının altına inmiştir. Çalışmada ayrıca güneş ışınlarının pirimicarb'ın parçalanmasında belirgin bir rol oynadığı belirlenmiştir. Doğal arazi koşullarında

pestisit azalmasının büyük ölçüde buharlaşma kaynaklı olduğu, ancak güneş radyasyonunun pirimicarb ayrışmasında %85 gibi yüksek bir orana sahip olduğu tespit edilmiştir. Diğer pestisitlerin güneş ışığı ile ayrışma oranı ise pirimicarb dışındaki maddelerde oldukça düşük bulunmuştur.

Hrynko ve ark. (2023) yaptıkları çalışmada 11 pestisit (9 sistemik: acetamiprid, bupirimate, cyprodinil, flonicamid, fluopyram, pirimicarb, pyrimethanil, thiacloprid; 2 sistemik olmayan: deltamethrin ve fludioxonil) elma kabuğundan posasına dağılımını ilk kez incelemiştir. Ayrıca termal ve farklı teknolojik işlemlerin pestisit kalıntıları üzerindeki etkilerini değerlendirmiştir. Sonuçlar elma posasında flonicamid ve pirimicarb içeriklerinin yüksek olduğunu ve bu durumun bu bileşiklerin bitki üzerindeki sistemik etkisini güçlendirdiğini göstermiştir. Özellikle pirimicarb, posaya ortalama %83 transfer oranı ile en fazla geçen pestisit olarak saptanmıştır. Buna karşın elma kabuğunda en fazla kalan pestisitler ise boscalid ve deltamethrin olup, kalıntı oranları sırasıyla %97 ve %98 olarak tespit edilmiştir. Pirimicarb'ın bitki üzerinde sistemik etkiye sahip olması ve yüksek suda çözünürlüğü, bu kalıntı dağılımındaki önemli faktörler arasında gösterilmiştir.

Ssemugabo ve ark. (2022), Uganda'nın Kampala Metropol Alanı'nda gerçekleştirdikleri çalışmada, "çiftlikten sofraya" yaklaşımıyla meyve ve sebzelerdeki pestisit kalıntı konsantrasyonlarını değerlendirmiştir. Çiftliklerden, pazarlardan, sokak satıcılarından, restoranlardan ve evlerden toplanan toplam 160 örnek üzerinde analiz yapılmış, pestisit kalıntı analizleri için sıvı kromatografi-tandem kütle spektrometresi (LC-MS/MS) ve dithiokarbamatlar için gaz kromatografisi-kütle spektrometresi (GC-MS) kullanılmıştır. Analizler sonucunda örneklerin %95.6'sında birden fazla pestisit kalıntısı tespit edilmiştir. En yaygın tespit edilen pestisit sınıfları; organofosfatlar (%91.3), karbamatlar (%67.5), piretrinler (%60.0), dithiokarbamatlar (%48.1) ve neonikotinoidler (%42.5) olarak tespit edilmiştir. Özellikle karbamat grubu pestisitlerden aminocarb (%20.6), methomyl (%21.3) ve pirimicarb (%19.4) sık tespit edilmiştir. Ayrıca propetamphos, acephate, fonofos, monocrotophos, dichlorvos, imidacloprid ve lambda-cyhalothrin gibi çeşitli aktif maddeler insan tüketimine hazır ürünlerde yaygın olarak bulunmuştur. Bu durum tüketiciler açısından potansiyel sağlık risklerine işaret etmektedir.

Varghese ve ark. (2015), imidacloprid ve acetamiprid etken maddelerinin biber üzerindeki kalıntı davranışını belirlemek amacıyla araştırma yapmışlardır. Bu kapsamda, pestisit uygulamasından sonra 0., 1., 3., 5., 7., 15. ve 21. günlerde biber örnekleri toplanarak analiz edilmiştir. Analiz sonuçlarına göre imidacloprid kalıntılarının biber üzerinde 7 gün boyunca tespit edilebildiği, acetamiprid kalıntılarının ise 15 güne kadar varlığını sürdürdüğü belirlenmiştir. Her iki etken madde için hesaplanan yarı ömür değerleri sırasıyla imidacloprid için 2.08 gün, acetamiprid için 2.27 gün olarak tespit edilmiştir. Bu verilere dayanarak biber için önerilen bekleme süresi (PHI) acetamiprid için 7.18 gün, imidacloprid için ise 11.26 gün olarak hesaplanmıştır. Bu sonuçlar her iki insektisit bitki üzerindeki kalıcılık düzeylerinin ve bozunma hızlarının farklı olduğunu göstermektedir.

3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1 Materyal

Çalışmada üçburun (Köylüm F1), çarliston (Tufan F1), istek dolma (İstek F1), demre (Forte F1) ve kapyra (Nefer F1) biber çeşitleri ve Çizelge 3.1’de özellikleri verilen pirimicarb etken maddesi kullanılmıştır.

Çizelge 3.1 Çalışmada kullanılan bitki koruma ürünleri ve bazı özellikleri

Etken madde	Ticari adı	Firma adı	Grubu	Kullanıldığı zararlı organizma	Etki şekli	MRL değeri (mg/kg)	PHI süresi (gün)
Pirimicarb	Panzher (İmal)	Doğal Kimyevi Mad. ve Zir. İlaç. San. Ve Tic. A.Ş.	İnsektisit	Şeftali yaprakbiti (<i>Myzus persicae</i> (Sulzer))	Sistemik	0.5	7

Yapılan kalıntı analizlerinde 10, 100, 1000 µL’lik pipetler ve pipet uçları, hassas terazi, tartım kabı, lateks eldiven, sanayi tipi öğütücü, 15 ve 50 mL’lik falkon tüpleri, 2 mL’lik vida kapaklı vialler, 5 mL’lik şırıngalar, 45/25 mm’lik şırınga filtreleri, metanol, asetonitril, asetik asit, susuz magnezyum sülfat (MgSO₄), susuz sodyum asetat (NaAc), primer sekonder amin (PSA), distile su ve LC-MS/MS (Shimadzu, LCMS-8050 modeli) cihazı kullanılmıştır.

3.2 Metot

Çalışma, Tokat Gaziosmanpaşa Üniversitesi Tarımsal Uygulama ve Araştırma Merkezi’nin 40°19'56.7" Kuzey enlemi ve 36°28'24.3" Doğu boylamında, ortalama deniz seviyesinden yaklaşık 600 m yükseklikte bulunan deneysel arazisinde yürütülmüştür. Denemeler, Tesadüf Parselleri Deneme Deseni’ne göre düzenlenmiştir. Biber bitkileri, her uygulama için sıra arası 140 cm, sıra üzeri 25 cm olacak şekilde, üç tekerrürlü olarak dikilmiştir. Her bir deneme parseli 5 m uzunluğunda ve 2,8 m eninde planlanmış; her parselde, ilgili çeşide göre 20 adet fide dikilmiştir. Biberler hasat olgunluğuna yaklaştığında pestisit uygulamasına başlanmıştır. Kalibrasyon yapılarak

ilaçlama normu belirlendikten sonra çalışmada kullanılan aktif madde (%50 pirimicarb) önerilen dozda 50 g/100 L su şeklinde konik hüzmeli meme ile donatılmış sırt pülverizatörü kullanılarak uygulama yapılmıştır. Her uygulama 3 tekerrürlü olarak gerçekleştirilmiştir. Çalışma süresi boyunca iklim parametreleri [atmosferik sıcaklık (minimum ve maksimum), nem (minimum ve maksimum), güneşlenme süresi, güneşlenme şiddeti ve yağış gibi parametreler] Meteoroloji Genel Müdürlüğü'nden alınmıştır (Çizelge 3.2).

Çizelge 3.2 Çalışma süresi boyunca iklim parametreleri (Tokat-Merkez)

Parametre Gün	Maksimum sıcaklık (°C)	Minimum sıcaklık (°C)	Ortalama sıcaklık (%)	Ortalama nispi nem (%)	Güneşlenme süresi (saat)
19.08.2023*	34.8	15.5	24.5	56.0	12.3
20.08.2023*	34.0	13.5	23.4	58.2	12.3
21.08.2023	33.1	13.8	23.2	58.2	12.2
22.08.2023*	33.5	12.6	23.1	51.0	12.0
23.08.2023	33.4	11.4	22.7	48.3	12.2
24.08.2023*	31.7	11.3	22.0	53.5	11.6
25.08.2023	30.5	12.4	21.7	56.3	11.5
26.08.2023*	30.9	9.8	20.4	55.9	12.1
27.08.2023	32.7	11.6	21.9	57.7	12.1
28.08.2023	29.6	16.6	21.6	61.3	2.3
29.08.2023*	30.0	18.8	23.0	55.0	6.1

*Numune alınan günler

3.2.1 Biber numunelerinin toplanması ve saklanması

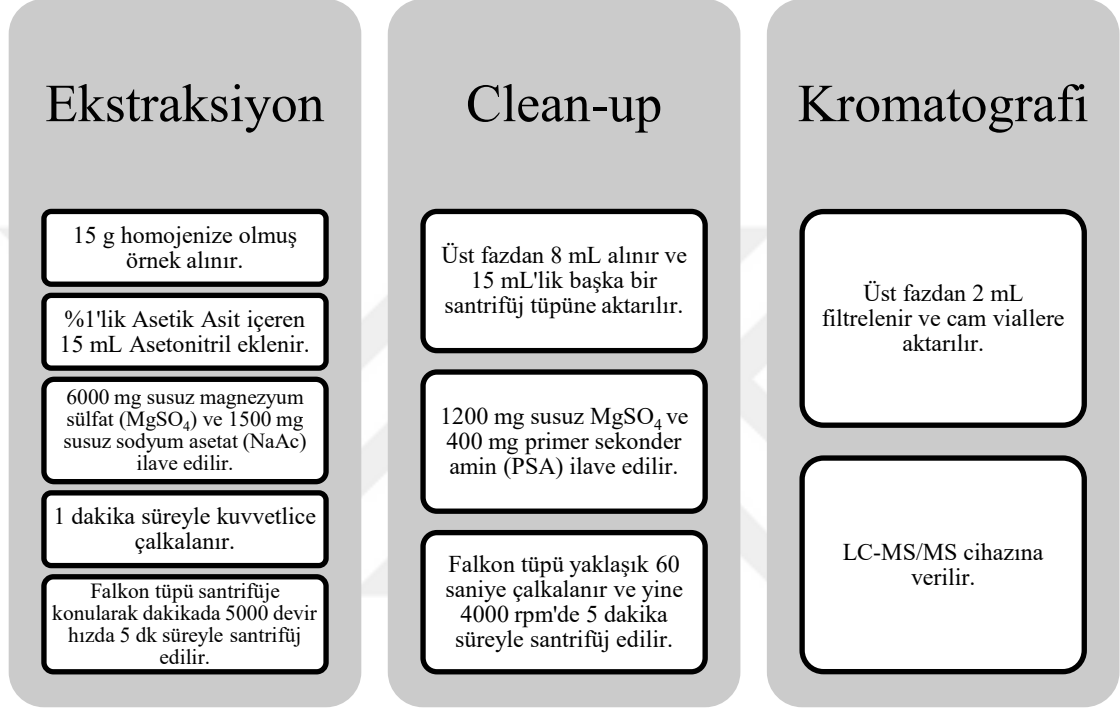
Numuneler, PHI süreleri göz önüne alınarak 0. (2 saat sonra), 1., 3., 5., 7.,10. Ve 14. günlerde toplanmıştır (OECD, 2021). Örneklerin toplanmasında sistematik örnekleme metodu (X şekli) kullanılarak yapılmıştır (Anonim, 1997) (Şekil 3.1). Parsellerin kenar kısımlarından örnekler alınmamıştır. Bitki ve hayvan kökenli gıda ürünlerinde pestisit kalıntılarının resmi kontrolü için numune alma yöntemleri talimatına göre her bir örnek 12-24 adet (2 kg) olacak şekilde laboratuvara getirilmiştir (Tagem, 2020). Laboratuvara getirilen örnekler bir öğütücü yardımıyla homojenize edildikten sonra 50 mL'lik santrifüj tüplerine 15 g olarak tartılmıştır. Örnekler analiz edilinceye kadar $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ ' de muhafaza edilmiştir. Alınan örnekler belirli bir sistem dâhilinde kodlanmış, alındığı tarihler kaydedilmiştir.



Şekil 3.1 Belirlenen günlerde örneklerin toplanması

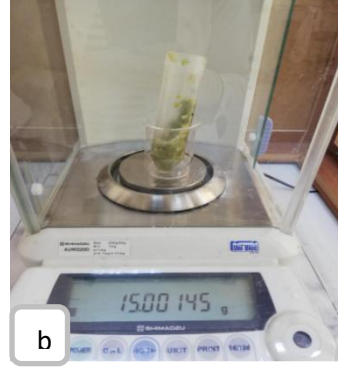
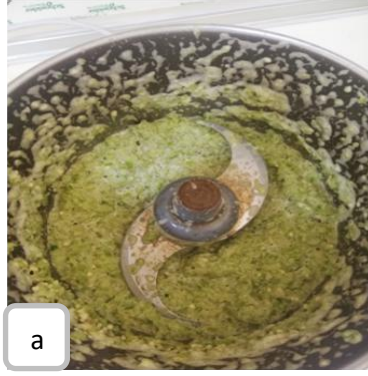
3.2.2 Numunelerin ekstraksiyonu ve clean up

Belirlenen günlerde toplanan her bir biber numunesi QuEChERS AOAC 2007:01 metoduna göre ekstrakte edilmiştir (Lehotay, 2007). Bu metod temel olarak ekstraksiyon ve clean-up aşamasından oluşmaktadır (Şekil 3.2). Bu yöntemle gerçekleştirilen adımlar aşağıdaki gibidir.



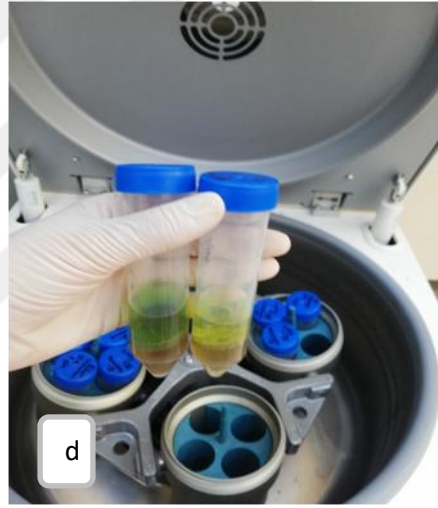
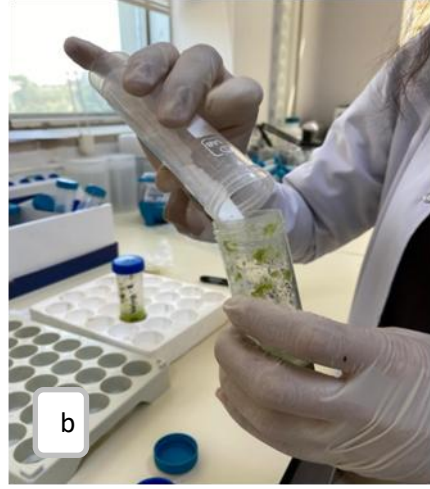
Şekil 3.2 QuEChERS analiz aşamaları

Laboratuvara getirilen örnekler bir öğütücü yardımıyla homojenize edildikten sonra 50 mL'lik santrifüj tüplerine 15 g tartılmıştır. Üzerine 15 mL %1'lik asetik asit (HAc) içeren asetonitril (MeCN), santrifüj tüpüne eklenmiş ve tüpler 1 dk kuvvetlice çalkalanmıştır (Şekil 3.3a.b).



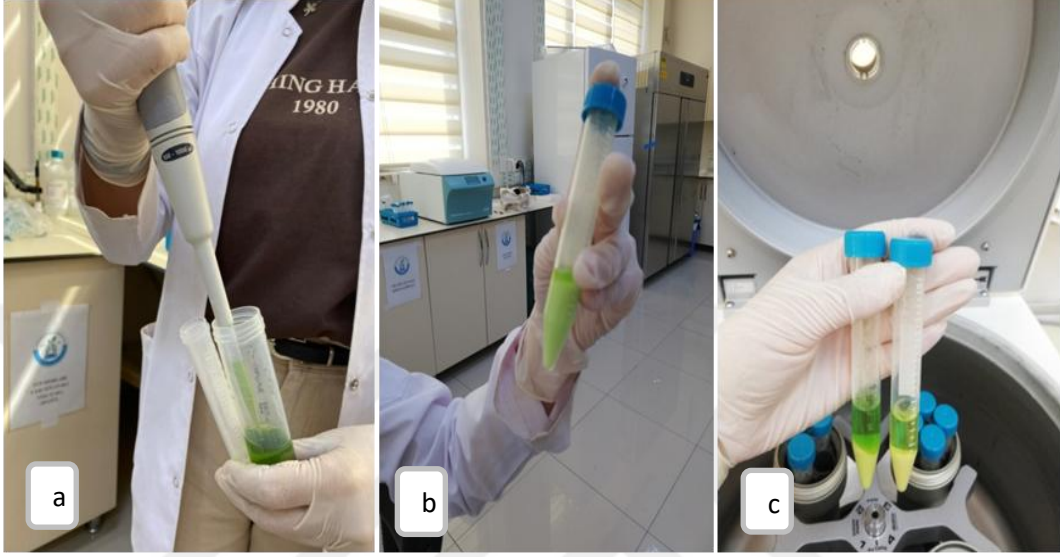
Şekil 3.3 Homojenizasyon (a), tartım işlemi (b)

Daha sonra 6 g susuz magnezyum sülfat ($MgSO_4$) ve 1.5 sodyum asetat ($NaAc$) tüpe eklenip tekrar 1 dk boyunca çalkaladıktan sonra falkon tüp santrifüj cihazına konularak 5000 rpm hızda 5 dakika boyunca santrifüj edilerek ekstraksiyon işlemi tamamlanmıştır (Şekil 3.4a.b.c.d.).



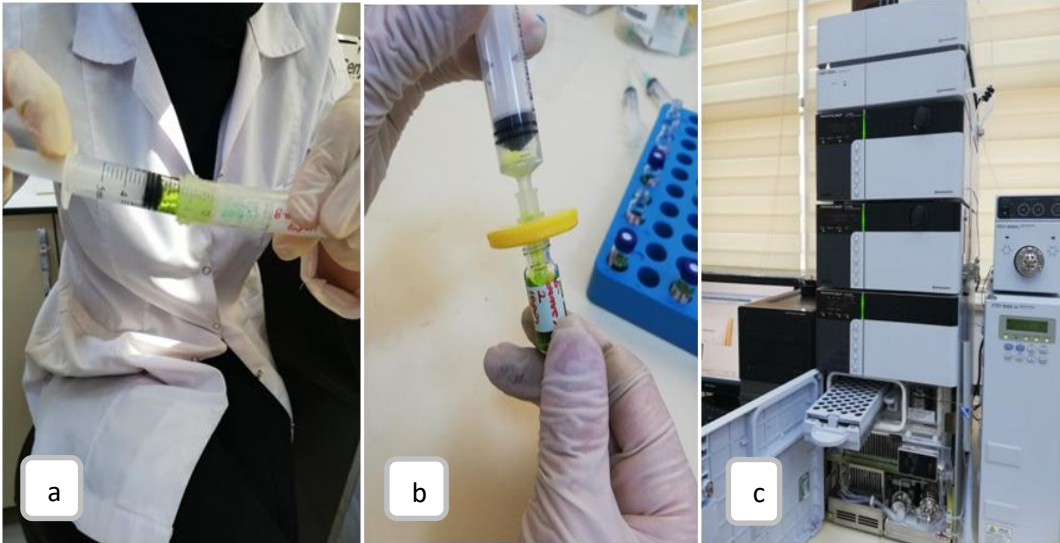
Şekil 3.4 Asetonitril(a), magnezyum sülfat + sodyum asetat eklenmesi(b), el ile çalkalama(c) ve santrifüj işlemi(d)

Santrifüj işlemi sonrasında 8 mL'lik sıvı faz, içerisinde 1.2 g susuz magnezyum sülfat, 0.4 g primer sekonder amin (PSA) 15 mL'lik santrifüj tüplerine aktarılarak ve 1 dk kuvvetlice çalkalanmıştır. Ardından 5000 rpm'de 5 dk santrifüj edilmiştir (Şekil 3.5a.b.c).



Şekil 3.5 Üst fazın pipetle alınması (a), el ile çalkalama (b), santrifüj işlemi (c)

Elde edilen üst organik faz 2 mL'lik viallere filtrelenerek ve LC-MS/MS cihazında analizi gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.6a.b.c).



Şekil 3.6 Üst fazın alınması (a), filtrelenmesi ve viallerin cihaza koyulması (b), viallerin cihaza yerleştirilmesi (c)

3.2.3 Metot verifikasyonu

Metot validasyonu/verifikasyonu, kalite güvencesi (QA) ile kalite kontrolünün (QC) temel unsurlarından biridir. QuEChERS yöntemi genellikle iyi donanımlı laboratuvarlarda tercih edildiği için, yerel laboratuvarlarda da validasyon ve verifikasyon çalışmalarına ihtiyaç duyulmaktadır (Dülger ve Tiryaki, 2021). Bu analitik yöntem, SANTE/11312/2021 Yönergesinde tanımlanan doğrusallık, tespit limiti (LOD), hesaplama limiti (LOQ), doğruluk, kesinlik (tekrarlanabilirlik ve laboratuvar içi tekrarüretilebilirlik), gerçeklik, ölçüm belirsizliği ve matris etkisi gibi parametreler doğrultusunda değerlendirilmiş ve uygunluğu doğrulanmıştır (Magnusson ve Örnemark, 2014; SANTE, 2021; Balkan ve Yılmaz, 2022).

Doğrusallık: Yöntemin doğrusallığını belirlemek amacıyla, 7 farklı konsantrasyon seviyesinde (0, 2.5, 5, 10, 25, 50 ve 100 µg/kg) ve her bir seviye için 3 tekrar olacak şekilde "matrix-matched kalibrasyon" enjeksiyonları gerçekleştirilmiştir. Kalibrasyon fonksiyonunu belirlemek için regresyon analizi uygulanmış ve 0.99'un üzerinde bir doğrusal regresyon katsayısı (R^2) kabul edilmiştir.

Kalibrasyon eğrisine ait matematiksel model Formül 1'de verilmiştir:

$$y = A(x) + B \quad (1)$$

Burada y, standart çözeltinin tepe alanını; x ise standart çözeltinin konsantrasyonunu ifade etmektedir (SANTE, 2021).

Tespit Limiti (LOD) ve Hesaplama Limiti (LOQ): Pestisitten arındırılmış matris (biber) numuneleri, 10 µg/kg seviyesinde çalışma solüsyonuyla zenginleştirilerek (spike) 10 kez analiz edilmiştir. Elde edilen sonuçların standart sapması (SD) hesaplanmıştır. LOD, SD'nin üç katı, LOQ ise on katı olarak belirlenmiştir (Eurachem, 2014; SANTE, 2021).

Doğruluk: Eurachem Kılavuzu'na göre doğruluk, test sonuçlarının ortalama değeri ile kabul edilen referans değer arasındaki uyumun ölçüsüdür. Geri kazanım, 10, 50 ve 100 µg/kg seviyelerinde pestisitlerle zenginleştirilmiş beş farklı matrisin analizi ile hesaplanmıştır.

Geri kazanım oranı Formül 2 ile belirlenmiştir:

$$R\% = \frac{x}{x_{ref}} \times 100 \quad (2)$$

Burada x ; ölçülen konsantrasyonun ortalamasını; x_{ref} , referans değerini ve R%; nispi geri kazanımı ifade etmektedir (Eurachem, 2014).

Kesinlik: Kesinlik, tekrarlanabilirlik ve laboratuvar içi tekrarüretilebilirlik verilerini içerir ve ölçüm sonuçlarının tutarlılığını gösterir. Beş tekrar halinde, 10, 50 ve 100 µg/kg seviyelerinde zenginleştirilmiş numuneler analiz edilmiştir. Tekrarlanabilirlik, aynı gün içinde iki farklı analist tarafından değerlendirilmiş, laboratuvar içi tekrarüretilebilirlik ise beş hafta boyunca gerçekleştirilmiştir. Kesinlik, bağıl standart sapma (%RSD) ile ifade edilmiş ve %RSD değerlerinin ≤%20 olması gerektiği doğrulanmıştır (SANTE, 2021).

Gerçeklik: Geri kazanım değerlerinin %70-120 aralığında olması, yöntemin gerçekliğini ortaya koymaktadır (SANTE, 2021).

Ölçüm belirsizliği: Ölçüm belirsizliği, bir sonucun gerçek değeri belirli bir güven aralığı içinde içermeye olasılığını ifade eder. Belirsizlik değeri Formül 3 ile hesaplanmıştır:

$$u' = \sqrt{u'(RSDwR)^2 + u'(bias)^2} \quad (3)$$

Burada u' , toplam ölçüm belirsizliğini; $u'(RSDwR)$, laboratuvar içi tekrar üretilirlik belirsizliğini; $u'(bias)$ ise yöntem ve sistematik hatalardan kaynaklanan belirsizlik bileşenini temsil eder (SANTE, 2021).

3.2.4. Cihaza ait bilgiler

Numunelerdeki pestisit kalıntı düzeyleri, Shimadzu LC-MS/MS 8050 cihazı (Tokyo, Japonya) kullanılarak analiz edilmiştir. Bu sistem; gaz giderici (DGU-20A3R), yüksek performanslı sıvı kromatografisi pompası (LC-30AD), otomatik örnekleme ünitesi (SIL-20A), kolon fırını (CTO-10AS VP) ve elektrosprey iyonizasyon (ESI) destekli üçlü dört kutuplu kütle spektrometresinden oluşmaktadır. Cihaza ait çalışma parametreleri Çizelge 3.3'te sunulmuştur.

Çizelge 3.3 LC-MS/MS için analiz koşulları

LC koşulları (Nexera X2)		MS koşulları (LCMS-8050)	
Kolon	Raptor Biphenyl (2.1 mm x 100 mm, 2.7 µm)	İyonlaşma modu	ESI (Pozitif)
Fırın sıcaklığı	50 °C	Çözünme hattı sıcaklığı	250 °C
Mobilfaz A	10 mmol/L amonyum format/saf su	Arayüz sıcaklığı	300 °C
Mobilfaz B	metanol	Blok ısıtıcı sıcaklığı	400 °C
Gradyan program	50%B. (0 dk) - 95%B. (3.20 dk) - 50%B. (3.21-4.75 dk)	Nebulizatör gaz akışı	3 L/min.
Akış hızı	0.50 mL/min	Kurutma gazı akışı	10.0 L/min.
Enjeksiyon hacmi	5 µL	Isıtma gazı akışı	10.0 L/min.
Durulama solüsyonu	R0: 50% metanol	Bekleme süresi	1-33 msec

3.2.5 Kalıntı analizleri

Ekstraksiyon ve temizleme işlemleri tamamlanmış olan numunelerdeki farklı yapılardaki pestisitlerin tespit edilebilmesi amacıyla LC-MS/MS cihazı kullanılmıştır. Örneklerde saptanan pestisitler Avrupa Birliği Maksimum Kalıntı Limitleri (AB-MRL) dikkate alınarak değerlendirilmiştir.

3.2.6 Yarılanma ömrünün hesaplanması

Biberdeki pestisitlerin zaman içinde parçalanma kinetiği, formül 4'te birinci dereceden kinetik (Single first order kinetic model) modeli ile ortaya konulmuştur. Yarı ömür ise formül 5'teki gibi hesaplanmıştır (EPA, 2022).

$$C_t = C_0 x e^{-kt} \quad (4)$$

$$t_{1/2} = \frac{\ln(2)}{k} \quad (5)$$

burada C_0 , C_t ve k , sırasıyla arazi deneylerinden elde edilen pestisitlerin başlangıç kalıntı konsantrasyonunu, t zamanındaki pestisit kalıntı miktarını ve parçalanma kat sayısını gösterir. Yarı ömür ($t_{1/2}$) ilaçlamadan sonra pestisit kalıntı düzeyinin birincil kalıntı düzeyinin yarısına düşmesi için gereken süreyi ifade eder.

4. BULGULAR ve TARTIŞMA

4.1 LC–MS/MS parametrelerinin optimizasyonu

MS' deki her pestisit optimizasyonu, 1000 µg/kg konsantrasyonunda standart maddelerin doğrudan enjeksiyonu ile gerçekleştirilmiştir. MS başlangıçta öncü (ana) iyonların seçimi için tam tarama modunda çalıştırılmış, daha sonra, her ana iyonun bozunması kontrol edildikten sonra her pestisit için iki ürün (çocuk) iyon seçilmiştir. Seçilen her ürün iyonu için çarpışma enerjisi (CE) voltajları optimize edilmiştir. Pirimicarb ve metabolitlerinin optimizasyon parametreleri Çizelge 3.4'te verilmiştir.

Çizelge 3.4 MRM ESI modunda hedef analitlerin analizi için MS/MS parametreleri

Pestisit	Alınma zamanı (dk)	İyon modu	Ana iyon (m/z)	Ürün iyon (m/z)	Bekleme süresi (msec)	Q1 Pre Bias (V)	CE (V)	Q3 Pre Bias (V)
Pirimicarb	2.407	Pozitif	239.2	72.1	100.0	-11.0	-22.0	-13.0
				182.2	100.0	-12.0	-15.0	-19.0
Pirimicarb-desmethyl	1.689	Pozitif	225.1	72.1	100.0	-21.0	-23.0	-29.0
			224.9	168.1	100.0	-27.0	-15.0	-29.0
Pirimicarb-desmethyl-formamido	2.395	Pozitif	253.1	72.1	100.0	-20.0	-22.0	-30.0
				225.1	100.0	-20.0	-10.0	-14.0

4.2 Metot doğrulama çalışmaları

Çalışmada kullanılan pirimicarb, pirimicarb-desmethyl ve pirimicarb-desmethyl-formamido etken maddelerine ait metot doğrulama parametreleri Çizelge 3.5'te yer almaktadır. Bu etken maddelerin kalibrasyonlarına ait korelasyon katsayıları (R^2) 0.998'den daha büyüktür. LOD ve LOQ değerleri incelendiğinde pirimicarb için

sırasıyla 1.90 ve 6.34 µg/kg, pirimicarb-desmethyl için 1.84 ve 6.13 µg/kg ve pirimicarb-desmethyl-formamido için 2.01 ve 6.69 µg/kg bulunmuştur. Bu değerler AB tarafından biber için belirlenen MRL'lerden çok daha küçüktür. Tekrarlanabilirlik ve tekrar üretilebilirlik koşulları altında elde edilen geri kazanım değerleri sırasıyla %90.66 ile %109.83 ve %89.30 ile %108.76 arasında değişmektedir. Tekrarlanabilirlik koşulları altında RSD değerleri %5.82 ila %10.82 arasında değişirken laboratuvar içi tekrar üretilebilirlik koşulları altında RSD değerleri %4.39 ila %8.83 arasında değişmektedir. SANTE dokümanına göre metot performans kriterlerinin sağlanması için her bir etken maddenin %70-120 geri kazanım ve ≤%20 RSD değerlerini sağlaması gerekmektedir. Genişletilmiş ölçüm belirsizliği pirimicarb için %18.14, pirimicarb-desmethyl için %14.01 ve pirimicarb-desmethyl-formamido için %23.79 olarak bulunmuştur (Çizelge 3.5).

Çizelge 3.5 Metot doğrulama parametreleri

Pestisit	R ²	LOD (µg/kg)	LOQ (µg/kg)	Tekrarlanabilirlik						Tekrar üretilebilirlik						U' (%)
				Spike Seviyesi (µg/kg)												
				10		50		100		10		50		100		
				Geri alım(%)	RSD (%)	Geri alım(%)	RSD (%)	Geri alım(%)	RSD (%)	Geri alım(%)	RSD (%)	Geri alım(%)	RSD (%)	Geri alım(%)	RSD (%)	
Pirimicarb	0.99977	1.90	6.34	98.52	8.09	103.53	7.42	109.83	7.77	99.95	7.51	104.10	8.27	105.61	5.08	18.14
Pirimicarb-desmethyl	0.99989	1.84	6.13	90.66	9.35	105.33	7.75	104.94	6.87	93.67	8.83	103.40	6.13	104.11	4.39	14.01
Pirimicarb-desmethyl-formamido	0.99848	2.01	6.69	94.22	10.82	99.49	5.82	105.25	6.75	89.30	8.19	108.76	6.64	103.35	4.78	23.79

4.3 Farklı biber çeşitlerinde pirimicarb'ın parçalanma kinetiği

2016/71 nolu Eu-Commission Regulation'unda pirimicarb kalıntıları, pirimicarb ve pirimicarb-desmethyl'in toplamı olarak ifade edilmektedir (EU, 2016). Bu çalışmada pirimicarb, pirimicarb-desmethyl ve pirimicarb-desmethyl-formamido toplamı, pirimicarb olarak ifade edilmiştir. Pirimicarb'ın farklı biber çeşitlerinde kalıntı miktarları Çizelge 3.6'da verilmiştir. Pirimicarb ihtiva eden bitki koruma ürünlerinin biberdeki bekleme süresi 7 gün olup, Türk Gıda Kodeksinde belirtilen maksimum kalıntı limiti (MRL)ve Avrupa Birliği maksimum kalıntı limiti (AB-MRL) 0.5 mg/kg'dır (EU-MRL, 2025). Bu, pestisit uygulamasından sonra kalıntı seviyelerinin

yeterince azaldığından emin olmak için biberlerin hasat edilebilmesi için en az 7 gün geçmesi gerektiği anlamına gelir. Bu sınır, gıda güvenliğini sağlamak için nihai üründe izin verilen en yüksek yasal olarak izin verilen pestisit kalıntısı konsantrasyonunu temsil eder (EU-MRL, 2025).

Çizelge 3.6 Pirimicarb etken maddesinin çeşitlere göre kalıntı miktarları (mg/kg) ve azalma oranları

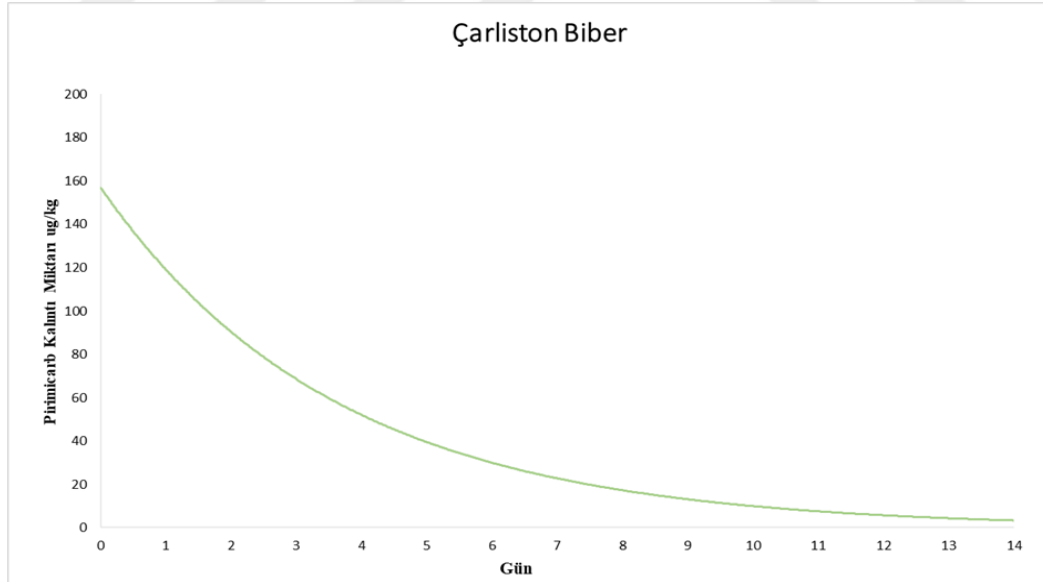
Uygulamadan sonraki süre (gün)	Üç burun biber	Azalma oranı (%)	Dolmalık biber	Azalma oranı (%)	Sivri biber	Azalma oranı (%)	Çarliston biber	Azalma oranı (%)	Kapya biber	Azalma oranı (%)
Başlangıç*	829.55		870.57		947.37		247.68		581.69	
1	376.75	54.58	456.38	44.99	353.07	57.44	113.55	86.31	183.31	77.90
3	201.15	75.75	283.23	65.86	127.05	84.69	51.23	93.82	93.20	88.77
5	128.79	84.47	95.95	88.43	75.90	90.85	26.96	96.75	72.29	91.29
7	78.25	90.57	87.88	89.41	49.88	93.99	23.09	97.22	62.66	92.45
10	39.13	95.28	54.43	93.44	28.42	96.57	12.11	98.54	40.30	95.14
14	3.43	99.59	6.38	99.23	8.73	98.95	3.48	99.58	12.61	98.48

* uygulamadan 2 saat sonra

Başlangıç kalıntı seviyeleri biber çeşitleri arasında değişiklik göstermiştir. Üçburun, dolmalık, sivri, çarliston ve kapya biber çeşitleri için pirimicarb kalıntılarının başlangıç konsantrasyonları sırasıyla 829.55, 870.57, 947.37, 247.68 ve 581.69 mg/kg olarak belirlenmiştir. İlk 24 saat içinde (1.günde), tüm çeşitlerdeki kalıntılar MRL'nin altına düştü, bu da pirimicarb için MRL dikkate alındığında biberlerin uygulamadan bir gün sonra güvenle tüketilebileceğini göstermektedir. Ancak dolmalık biberin ilk günlük kalıntı seviyesi (456.38 mg/kg) MRL'ye yakındı ve bu da bu çeşitte kalıntı dağılımının izlenmesinin önemini vurgulamıştır. Bozunma oranlarındaki farklılıkların öncelikle biber çeşitlerinin morfolojik (örneğin, meyve rengi, boyutu, şekli, et kalınlığı ve yüzey yapısı), fizyolojik ve biyokimyasal özelliklerinden etkilendiği düşünülmektedir. Bu doğal özellikler farklı biber türleri arasında gözlemlenen kalıntı seviyelerindeki çeşitliliği muhtemelen açıklamaktadır.

4.3.1 Çarliston biber çeşidinde pirimicarb'ın parçalanma kinetiği

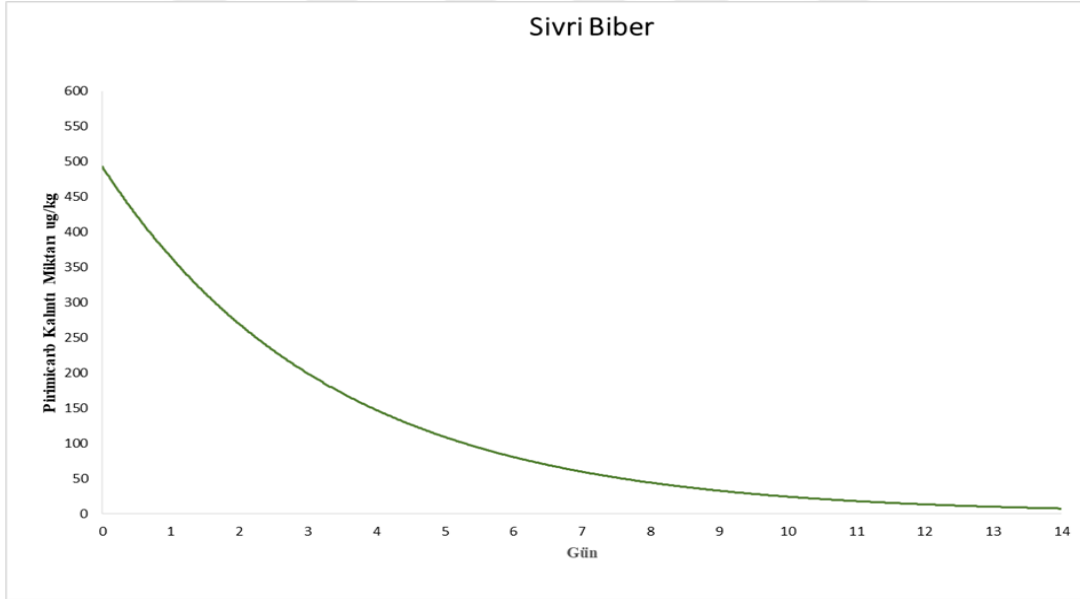
Çizelge 3.6'da görüldüğü gibi pirimicarb'ın çarliston biber çeşidinde kalıntı miktarları farklı bekleme sürelerinde değişiklik göstermiştir. Uygulamadan 2 saat sonra alınan çarliston biber örneklerinde, pirimicarb kalıntı düzeyi 247.68 µg/kg olarak tespit edilmiştir. Bu çeşitte kalıntı miktarı 0. günde en düşük değerdedir. Uygulama sonrası 1. günde azalma oranı ise %86.31'dir. 1. gün sonunda kıyaslama yapıldığında en hızlı yarılanma gösteren çeşittir. Çarliston biber çeşidinde pirimicarb insektisiti ruhsatındaki bekleme süresi (7 gün) sonuna kadar yüksek oranda (%97.22) azalmış ve bu oran 14. günde %99.58'e ulaşmıştır. Bekleme süresi 7 gün olan pirimicarb aktif maddesinin bu süre sonunda meyvedeki kalıntı miktarı (23.09 mg/kg) en düşük olarak tespit edilmiştir. Bu çeşitte pirimicarb'ın parçalanma dinamiği, birinci dereceden kinetik modele göre değerlendirilmiş ve denklem: $C_t = 157e^{-0.276x}$, korelasyon katsayısı $R^2 = 0.8955$ ve yarı ömür $t_{1/2} = 2.51$ gün olarak hesaplanmıştır. Ayrıca Şekil 4.1'de tarla koşullarında çarliston biberde pirimicarb kalıntısının zamana bağlı olarak parçalanma eğrisi gösterilmektedir.



Şekil 4.1 Çarliston biber çeşidinde pirimicarb'ın parçalanma eğrisi

4.3.2 Sivri biber çeşidinde pirimicarb'ın parçalanma kinetiği

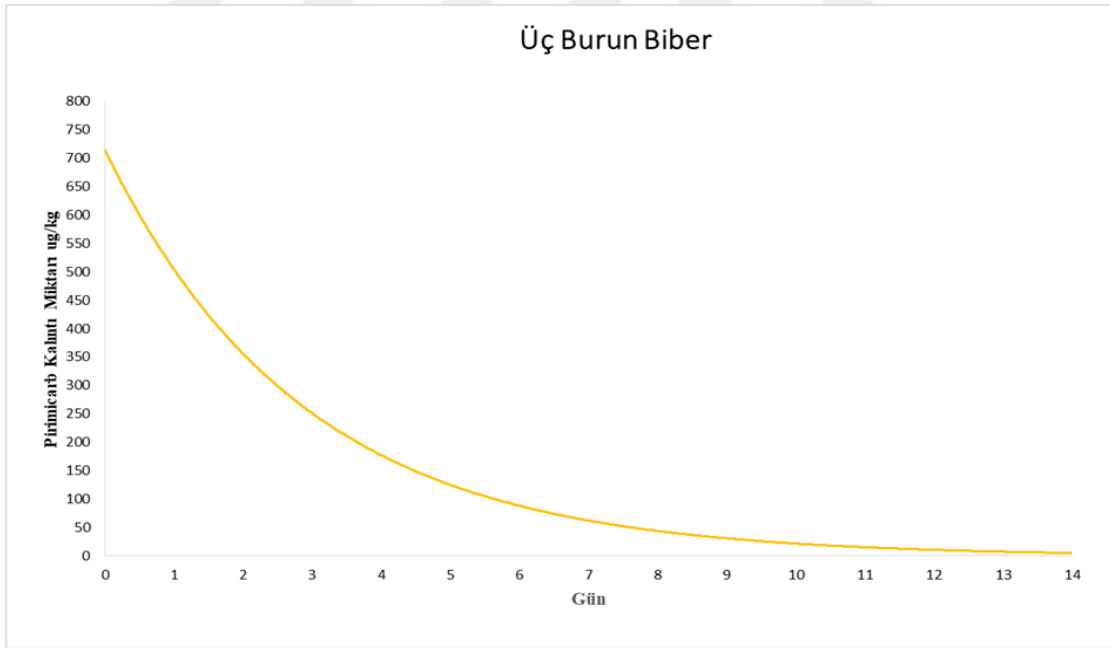
Sivri biberde, 0. günde (uygulamadan 2 saat sonra) alınan sivri biber örneklerinde, pirimicarb kalıntı düzeyi 947.37 µg/kg olarak tespit edilmiştir. Bu durum diğer biber çeşitlerine kıyasla daha yüksek bulunmuştur. 1. ve 3. günler arasındaki çeşitlerin sırasıyla kalıntı değerlerine bakıldığında azalma oranı farkları (%57.44 ve %84.69) kıyaslandığında en yüksek çeşit olduğu görülebilmektedir. Aktif maddenin sivri biber çeşidinde farklı bekleme sürelerinde (1., 3., 5., 7., 10. ve 14. günler) kalıntı miktarları Çizelge 3.6'da verilmiştir. Sivri biber çeşidinde yapılan kalıntı analizinde pirimicarb'ın yedi günlük bekleme süresinde yüksek oranda (%93.99) azaldığı görülmüştür. Bu çeşitte pirimicarb'ın kalıntı dinamiği, birinci dereceden kinetik modele göre ifade edilmiş ve denklem: $C_t = 492.76e^{-0.302x}$, korelasyon katsayısı $R^2 = 0.8543$ ve yarı ömür $t_{1/2} = 2.30$ gün olarak hesaplanmıştır. Ayrıca Şekil 4.2'de sivri biberde pirimicarb'ın parçalanma eğrisi gösterilmektedir.



Şekil 4.2 Sivri biber çeşidinde pirimicarb'ın parçalanma eğrisi

4.3.3 Üçburun biber çeşidinde pirimicarb'ın parçalanma kinetiği

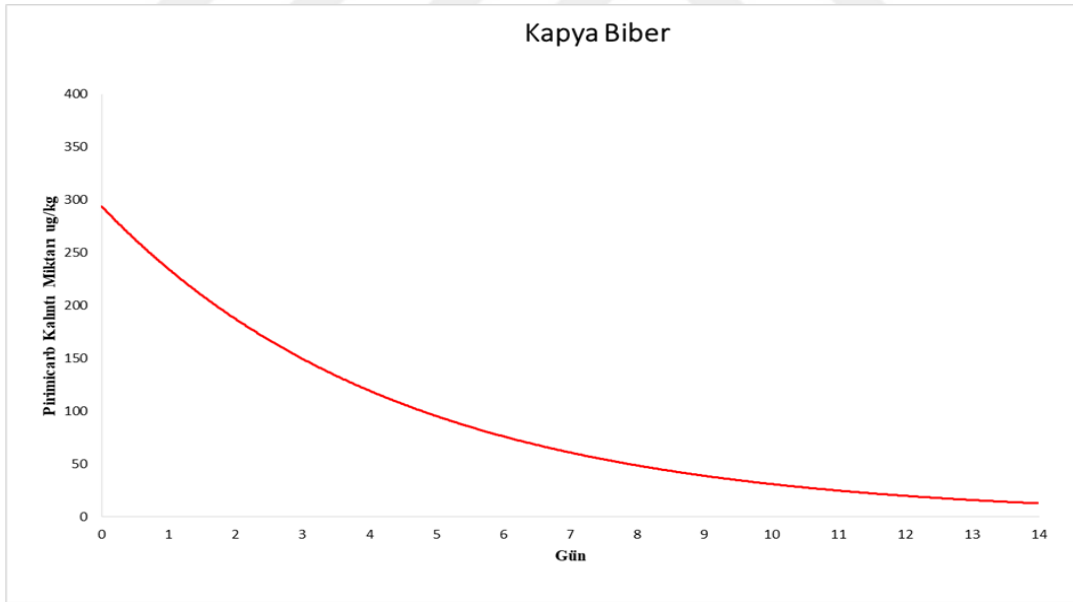
Uygulamadan 2 saat sonra üç burun biber örneklerinde pirimicarb kalıntısı 829.55 ug/kg olarak tespit edilmiştir. Günlere göre ise bu kalıntı miktarının giderek azaldığı görülmüştür. Bekleme süresi 7 gün olan pirimicarb aktif maddesinin bu süre sonunda meyvedeki kalıntı miktarının (0.078 mg/kg) MRL değerinin (0.5 mg/kg) altında kaldığı tespit edilmiştir. Bu çeşitte 1., 3., 5., 7. ve 10. günlerde kalıntı değerlerine bakıldığında sırasıyla %54.58, %75.75, %84.47, %90.57 ve %95.28 azalma oranları saptanmıştır. 14. gün sonunda, çeşitler arasında yapılan karşılaştırmada, üçburun biber çeşidinin azalma oranının en yüksek (%99.59) olduğu belirlenmiştir. Bu çeşitte pirimicarb'ın dağılımı birinci dereceden kinetik modele uygunluk göstermekte olup, bu modele ait denklemin: $C_t=713.55e^{-0.348x}$ şeklinde olduğu, korelasyon katsayısının $R^2 = 0.9361$ ve yarı ömrün $t_{1/2} = 1.99$ olarak hesaplanmıştır. Ayrıca Şekil 4.3'te tarla koşullarında üçburun biberde pirimicarb kalıntısının zamana bağlı parçalanma eğrisi gösterilmektedir.



Şekil 4.3 Üçburun biber çeşidinde pirimicarb'ın parçalanma eğrisi

4.3.4 Kapy biber çeşidinde pirimicarb'ın parçalanma kinetiği

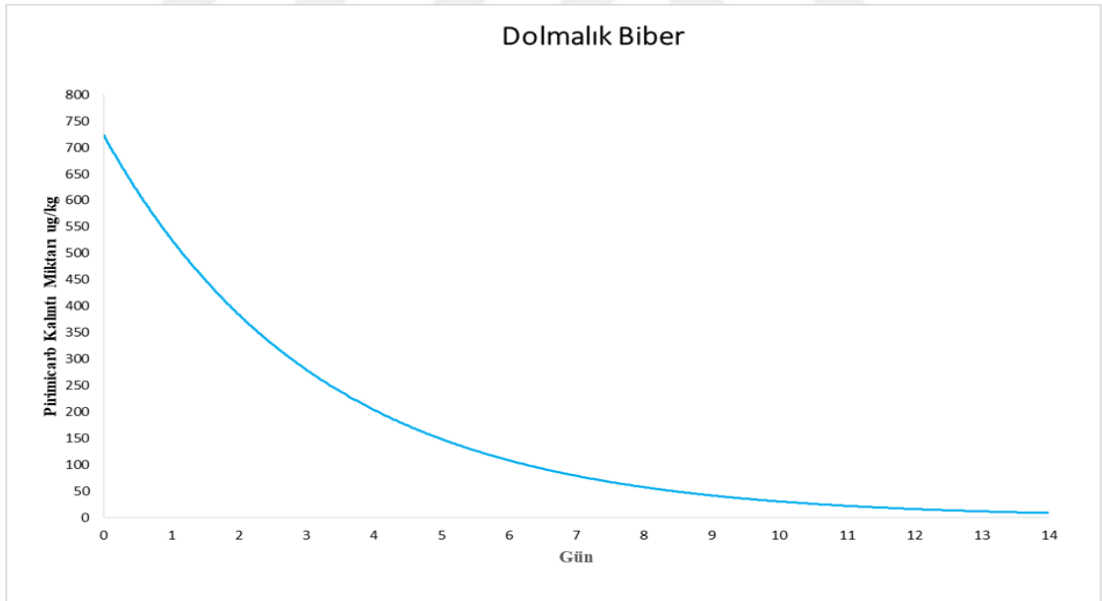
Başlangıçta (uygulamadan 2 saat sonra) alınan kapy biber örneklerinde pirimicarb etken maddesinin kalıntı miktarı 581.69 µg/kg olarak belirlenmiştir. Kalıntı miktarının ilerleyen günlerde azalarak 14 günlük bekleme süresi sonunda kalıntı düzeyinin 12.61 mg/kg seviyesinde olduğu gözlemlenmiştir. Ayrıca 14. gün sonunda bakıldığında toplam %98.95 azalma görülmüştür (Çizelge 3.6). Kapy biberin diğer çeşitler arasında 14. gün sonunda en yüksek kalıntı miktarına sahip olduğu tespit edilmiştir. Kapy biberde pirimicarb dağılımı birinci dereceden kinetik modele uymakta olup, bu modele ilişkin denklem: $C_t=293.98e^{-0.225x}$ şeklindedir. Bu denklem doğrultusunda korelasyon katsayısı (R^2) = 0.8448 ve yarı ömür $t_{1/2} = 3.07$ gün olarak hesaplanmıştır. Pirimicarb'ın farklı biber çeşitleri arasında yapılan yarı ömür karşılaştırmasında, 3.07 gün ile en uzun yarı ömre sahip olan çeşidin kapy biber olduğu belirlenmiştir. Şekil 4.4'de kapy biberde pirimicarb kalıntısının zamana bağlı parçalanma eğrisi gösterilmiştir.



Şekil 4.4 Kapy biber çeşidinde pirimicarb'ın parçalanma eğrisi

4.3.5 Dolmalık biber çeşidinde pirimicarb'ın parçalanma kinetiği

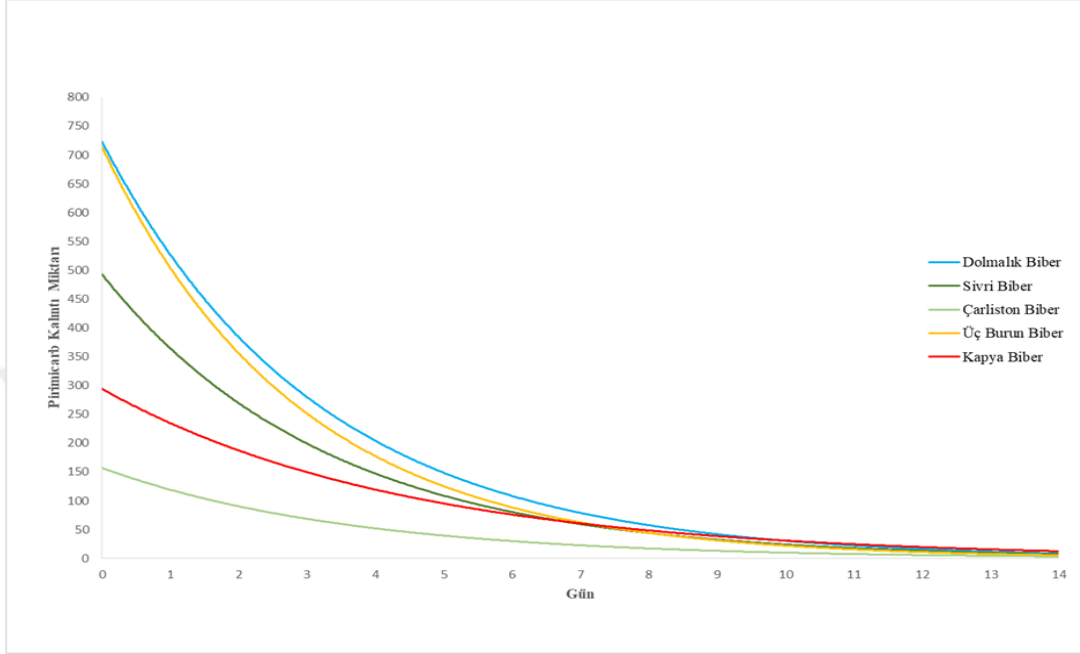
0. günde alınan dolmalık biber örneklerinde pirimicarb kalıntı düzeyi 870.57 µg/kg olarak tespit edilmiştir. Birinci gün sonunda azalma oranı %44.99 olarak tespit edilmiştir. Çeşitler arasında yapılan kıyaslamada, 1. gündeki örneklerde en düşük azalma dolmalık biberde gözlenmiştir. 7. Günde (87.88 µg/kg) tüm çeşitler karşılaştırıldığında en yüksek pirimicarb kalıntı düzeyine sahip çeşidin dolmalık biber olduğu görülmektedir. Ruhsatlı bekleme süresi sonunda, dolmalık biberdeki pirimicarb kalıntı miktarının, MRL değerinin 0.5 mg/kg'ın altında kaldığı tespit edilmiştir. Bu çeşitte pirimicarb kalıntı miktarının zamana bağlı değişimi, birinci dereceden kinetik modele uygunluk göstermekte olup, bu modele ait denklem: $C_t = 722.64e^{-0.316x}$ şeklinde hesaplanmıştır Buna göre korelasyon katsayısı (R^2) = 0.9577 ve yarı ömür $t_{1/2} = 2.19$ gün olarak bulunmuştur. Şekil 4.5'de tarla koşullarında dolmalık biberde pirimicarb'ın parçalanma eğrisi grafiksel olarak verilmiştir.



Şekil 4.5 Dolmalık biber çeşidinde pirimicarb'ın parçalanma eğrisi

4.3.6 Biber çeşitlerin pirimicarb'ın parçanma kinetiği üzerine etkileri

Pirimicarb etken maddesinin biber çeşitlerindeki yarılanma ömürleri Şekil 4.6'da gösterilmiştir.



Şekil 4.6 Farklı biber çeşitlerinde pirimicarb'ın parçalanma kinetiği

Başlangıç kalıntı seviyeleri biber çeşitleri arasında farklılık göstermiş ve dolmalık biber en yüksek, çarliston biberi ise en düşük konsantrasyona sahip olmuştur. Kalıntılar ilk 24 saat içinde hızla azalmış ve yedinci güne gelindiğinde tüm çeşitlerin kalıntı seviyeleri 0.5 mg/kg MRL'nin altına düşmüştür. Şekil 4.6'da görüldüğü gibi parçalanma eğrisinin doğrusal bir şekilde 0. günden (uygulamadan 2 saat sonra) 14. güne kadar azalma gösterdiği tespit edilmiştir.

Çalışmada, PHI süresi (7 gün) sonunda en düşük pirimicarb kalıntısı 23.09 µg/kg ile çarliston biberde tespit edilmiştir; bu değer diğer çeşitlere göre anlamlı derecede düşüktür. Çarliston biberi, istatistiksel olarak 49.88 µg/kg kalıntı ile sivri biber ve 62.99 µg/kg kalıntı ile kapyra biber takip etmektedir. Çarliston biber meyve yapısı bakımından parlak, daha kalın, daha etli ve genellikle acı değildir (Doğan ve Ünlü, 2023). Ucu yuvarlak veya hafif küt olup, iç kısmında daha fazla tohum bulundurmaktadır (Anonim, 2024). Kapyra biber, parlak kırmızı renge sahip, etli yapısıyla tanımlanan bir biber çeşididir. Bol miktarda güneş ışığı gerektiren kapyra biber, bu ışıklardan faydalı enerjiyi

bünyesinde depolayabilmektedir (Şahiner, 2019). Üçburun biber meyveleri koyu yeşil renkte olup, adını şekline veren üç burun yapısına sahiptir. Tatlı ve gevrek yapısıyla dikkat çeken bu çeşitte, dolmalık biber çeşidinde ise meyve renkleri açık yeşilden koyu yeşile doğru değişmekte olup, ince etli ve 3-4 loplu şekilde meyveleri aşağıya doğru yöneliktir (Duman ve ark., 2020). Demre tipi biber orta ve koyu yeşil renk tonunda, acılık içermezler. Sivri biber örtü altı ve açık tarla yetiştiriciliğine uygun olduğu için meyve özellikleri açısından geniş bir varyasyon gösterebilmektedir (Başak, 2019).

Biber çeşitleri karşılaştırıldığında, 7. gün sonunda en yüksek pirimicarb kalıntısı 87.88 µg/kg ile dolmalık biberdedir. Ayrıca, istatistiksel analizlerde dolmalık biberden sonra 78.25 mg/kg ile üçburun biber de yüksek kalıntı miktarı içermektedir. Çizelge 3.6'daki değerlere bakıldığında biber çeşitlerinde pirimicarb kalıntılarının farklı oranlarda bozdukları görülmektedir.

Pestisit uygulaması sonrası tarımsal ürünlerin, belirlenen bekleme süresine uygun olarak hasat edilmesi insan sağlığı açısından büyük önem taşımaktadır. Çalışmada incelenen tüm biber çeşitlerinde, uygulamanın 7. günündeki (PHI) pirimicarb kalıntı seviyeleri, MRL değerlerinin altında tespit edilmiştir. Ancak pestisitlerin yarılanma oranları ve PHI'deki kalıntı miktarları istatistiksel olarak anlamlı farklılıklar göstermiştir. Bu durum özellikle MRL değeri düşük olan pestisitler için kritik öneme sahiptir. Düşük MRL değerine sahip pestisitlerin farklı biber çeşitleri veya genel olarak farklı bitki türleri üzerinde detaylı araştırmalarının yapılması, pestisit kalıntılarının yönetimi açısından oldukça faydalı olacaktır. Ayrıca doz aşımı riskine karşılık farklı doz uygulamalarının da değerlendirilmesi yararlı olabilir.

Çizelge 3.7 Pirimicarb etken maddesinin çeşitlere parçalanma kinetiği

Çeşit	Formül	k	R ²	t _{1/2} (gün)	7. günde (PHI) kalıntı miktarı (ug/kg)
Üç burun biber	713.55e ^{-0.348x}	0.348	0.9361	1.99 a	77.92 c
Dolmalık biber	722.64e ^{-0.316x}	0.316	0.9577	2.19 a	87.89 c
Sivri biber	492.76e ^{-0.302x}	0.302	0.8543	2.30 a	49.88 b
Çarliston biber	157e ^{-0.276x}	0.276	0.8955	2.51 ab	23.09 a
Kapya biber	293.83e ^{-0.226x}	0.226	0.8448	3.07 b	62.99 b

a-c—aynı harflerle işaretlenen sütundaki ortalamalar arasında anlamlı bir fark yoktur. p=0.05; anlamlılık düzeyi

Çizelge 3.7'ye göre, pirimicarb'ın yarılanma ömürleri biber çeşitleri arasında önemli farklılıklar göstermiştir. Bu farklılıkların, biberlerin fiziksel ve biyokimyasal özelliklerinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Bu çeşitlerin yarı ömürleri sırasıyla 1.99, 2.19, 2.30, 2.51 ve 3.07 gündür. Bu değerlere bakıldığında yarılanma ömrü en uzun kapyra bibere (3.07 gün), en kısa ise üçburun bibere (1.99 gün) aittir. Ancak istatistiksel olarak dolmalık ve sivri biber çeşitleri, en kısa yarılanma ömre sahip olan üçburun biberle aynı gruptadır. Bu farklılıkların yüzey dokusu, kütikül bileşimi, mum içeriği, meyve boyutu ve yüzey alanı-hacim oranındaki farklılıklar gibi faktörlerin rol oynadığı düşünülmektedir. Konunun daha iyi anlaşılması için daha ayrıntılı araştırmalara ihtiyaç vardır.

Çeşitlerin pestisitlerin parçalanma kinetiği üzerindeki etkisine yönelik önceki araştırmalar incelendiğinde, bu konuda sınırlı sayıda çalışma bulunduğu görülmektedir. İş (2019) bazı şeftali çeşitlerinde kresoxim-methyl, boscalid ve tetraconazole kalıntı miktarları incelenmiştir. Sonuçlar, şeftali çeşitleri arasında aktif maddelerin azalma oranlarında farklılıklar olduğunu göstermiştir. Özellikle tetraconazole dışındaki pestisitlerde, tüylülüğün kalıntı miktarları üzerinde etkili olabileceği belirtilmiştir. Ayrıca çalışmada, aktif maddelerin kalıntı miktarları ve parçalanma oranlarının, hasat öncesi bekleme süreleri ve şeftali çeşitlerine bağlı olarak değiştiği saptanmıştır. Alister ve ark. (2017) ise yaptıkları çalışmada, acetamiprid, buprofezin ve fenhexamid kalıntılarının, üzümün çapına göre dağılım gösterdiğini bildirmişlerdir.

Pirimicarb aktif maddesinin azalma grafiği incelendiğinde, 0. gün analiz sonuçları dolmalık biber, sivri biber, çarliston biber, üçburun biber ve kapyra biber çeşitleri arasında farklılıklar göstermektedir. Dolmalık biberde 1. gün azalma oranının en düşük (%47.58) olduğu tespit edilmiştir. Çarliston (%54.15) ve üçburun biber (%54.18) çeşitlerinde azalma oranları birbirine yakın olmakla birlikte, diğer çeşitlere göre daha düşük bulunmuştur. Azalmanın, yüzey alanları birbirine yakın olan çeşitlerde daha az olduğu görülürken; renk ve boyut özelliklerinden dolayı sivri biberde azalma oranı daha yüksek (%62.73) olarak belirlenmiştir. Kapyra biberinde ise diğer çeşitlere kıyasla en yüksek azalma oranı (%68.49) gözlenmiştir. Pirimicarb kalıntı miktarları, resmi bekleme süresi olan 7 gün sonunda tüm çeşitlerde MRL değeri (0.5 mg/kg) altında

kalmıştır (0. gün hariç). Çalışmada tek doz uygulaması yapılmıştır. Parçalanma oranları günlere göre kıyaslandığında oldukça düşük seviyelerde kalmıştır. Sonuç olarak, meyve boyutu arttıkça kalıntı miktarının arttığı sonucuna varılmıştır; ancak renk ve şekil gibi morfolojik özelliklerin de kalıntı üzerinde etkili olabileceği göz ardı edilmemelidir. Bu sonuçlar, üzüm meyvesinde yapılan ve meyve boyutu büyüdükçe yarılanma ömrünün uzadığını belirten Alister ve ark. (2017), çalışmasıyla paralellik göstermektedir.

Tüm biber çeşitlerinde pirimicarb kalıntıları, 7 ve 14 günlük bekleme sürelerinde belirgin oranda azalma göstermiştir. Çeşitlere göre 7 ve 14. günlerdeki azalma oranları sırasıyla; kapy biberde %89.17 ve %97.83, dolmalık biberde %89.90 ve %99.27, üçburun biberde %90.61 ve %99.59, çarliston biberde %90.68 ve %98.59, sivri biberde ise %94.73 ve %99.08 olarak belirlenmiştir. Resmi bekleme süresi sonunda, etkili madde pirimicarb'ın biberlerdeki kalıntı miktarının maksimum kalıntı limiti değerinin altında kaldığı tespit edilmiştir. Çalışmada tek doz uygulaması yapılmasına rağmen, pirimicarb kalıntısının 7 günlük bekleme süresinden önce bile MRL değerinin altına inmiş olması dikkat çekici bulunmuştur.

Kontrolsüz pestisit kullanımı, ürünlerde yüksek konsantrasyonlarda kalıntı oluşumuna yol açarak hem insan sağlığını hem de çevreyi tehdit etmektedir. Pestisitlerin gıdalardaki kalıntı dağılımına yönelik çalışmalar, bu kalıntıların değerlendirilmesi ve yönetimi açısından büyük önem taşımaktadır (Yılmaz, 2024). Bu çalışma, dikilen tür ve biber çeşitleri, pestisitlerin uygulanma şekli (tek doz uygulama) ile iklim faktörleri dikkate alınarak gerçekleştirilmiştir.

Pestisitlerin tehlike düzeyi, toksisitesi ve maruz kalma miktarı ile doğru orantılıdır. İnsan sağlığı açısından, hayat boyu sürekli düşük dozlara maruz kalmak kronik etkilenimlere neden olabilir. Pestisitlere maruz kalmayı önlemek ve olası sağlık risklerini en aza indirmek için, uygulama sırasında kimyasalın etiketinde belirtilen kişisel koruyucu donanımların eksiksiz kullanılması zorunludur (Gül, 2017).

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada, farklı biber çeşitlerinde pirimicarb aktif maddesinin kalıntı düzeyleri, parçalanma kinetiği ve yarılanma ömürleri incelenmiştir. Elde edilen bulgulara göre; biber çeşitleri arasında 0. gün yani uygulamadan hemen sonra alınan örneklerde pirimicarb kalıntı miktarları anlamlı farklılıklar göstermiştir. En yüksek başlangıç kalıntısı sivri biberde (947.37 µg/kg) tespit edilirken, en düşük kalıntı çarliston biberde (247.68 µg/kg) bulunmuştur. Bu farklılıkların, biberlerin morfolojik (meyve rengi, boyut, şekil, et kalınlığı, yüzey özellikleri) ve fizyolojik özelliklerine bağlı olduğu düşünülmektedir. Çeşitler arasında pirimicarb'ın birinci dereceden kinetik modele göre dağılımı ve yarılanma ömürlerinde belirgin farklılıklar saptanmıştır. En hızlı yarılanma üçburun biberde (1.99 gün) gerçekleşirken, en yavaş yarılanma kapyra biberde (3.07 gün) gözlenmiştir. Bu durum pestisitlerin bitki dokusundaki metabolik aktivite, yapısal farklılıklar ve çevresel faktörlerle ilişkili olabilir. Uygulamanın ardından 7 ve 14. günlerde pirimicarb kalıntılarında tüm çeşitlerde yüksek oranda azalma gerçekleşmiştir. 7. gün sonunda tüm örneklerde kalıntı miktarları EU-MRL sınırı olan 0.5 mg/kg'ın altında bulunmuş, 14. gün sonunda ise çoğu çeşitte kalıntı seviyesi 10 µg/kg'ın altına düşmüştür. Bu sonuçlar önerilen bekleme süresine uyulduğunda tüketici sağlığı açısından risk oluşturmayacak düzeyde kalıntıların kalacağını göstermektedir. Morfolojik ve biyokimyasal çeşitliliklerin pestisit kalıntılarının dağılımı ve bozunma hızını etkilediği, bu nedenle pestisit kalıntı analizlerinde sadece aktif madde ve dozun değil bitki çeşidinin de göz önünde bulundurulması gerektiği ortaya konmuştur. Çalışmanın yapıldığı dönemdeki iklim koşulları, sıcaklık ve güneş ışığı gibi faktörlerin pestisit bozunmasına etkisi olduğu düşünülmektedir. Farklı iklim koşullarında yapılacak çalışmalar kalıntı akıbetinin daha iyi anlamaya yardımcı olacaktır. Bu çalışma sonucunda farklı biber çeşitlerinde pestisit kalıntı düzeylerinin ve yarılanma ömürlerinin bazı çeşitlerde belirgin farklılıklar gösterdiği tespit edilmiştir. Bu nedenle pestisit kalıntı analizlerinde sadece aktif madde ve uygulama dozu değil aynı zamanda bitki çeşidi de mutlaka dikkate alınmalıdır. Pestisit uygulamalarında etiket bilgilerine uygun hareket edilmesi, üreticilerin bilinçlendirilmesi ve kişisel koruyucu donanımların kullanılması büyük önem taşımaktadır. Ayrıca pestisitlerin farklı doz ve uygulama zamanlarında gösterdiği kalıntı davranışları, çevresel faktörlerin etkisi ve iklim

koşullarına bağlı olarak değişebileceği için bu parametreler detaylı biçimde araştırılmalıdır. Kimyasal pestisitlerin etkili ve güvenli kullanımı için entegre zararlı yönetimi, biyolojik ve kültürel mücadele yöntemlerinin yaygınlaştırılması da teşvik edilmelidir. Gıda güvenliğinin sağlanması ve halk sağlığının korunması açısından, düzenli kalıntı analizleri ile denetimlerin artırılması özellikle MRL değeri düşük pestisitler ve hassas tüketici grupları için büyük önem taşımaktadır.

Sonuç olarak pestisit kalıntılarının çeşitler arasındaki farklılıkları göz önünde bulundurarak, uygun doz ve bekleme süreleriyle kontrollü kullanımının hem üreticiler hem de tüketiciler açısından önem taşıdığı belirlenmiştir. Bu çalışma bitkisel üretimde pestisit kalıntılarının azaltılması ve güvenilir gıda tüketiminin desteklenmesi amacıyla yapılacak ilerideki çalışmalar için temel oluşturmaktadır.

6. KAYNAKLAR

- Alister, C., Araya, M., Becerra K., Saavedra J. ve Kogan, M., 2017. Pre-Harvest Interval Periods and Their Relation to Fruit Growth Stages and Pesticide Formulations. *Food Chemistry*, 221, 548-554.
- Anonim, 1997. General Recommendations For The Design, Preparation And Realization Of Residue Trials <https://citeseerx.ist.psu.edu/viewdoc/download?doi=10.1.1.360.4171&rep=rep1&type=pdf> (15.06.2023).
- Anonim, 2019. Biber Mazamort Üçburun. <https://www.sunagritohumculuk.com/urun/biber-mazamort-ucburun> (05.07.2024)
- Anonim, 2020. Bitki veya Bitkisel Ürünlerde Bitki Koruma Ürünlerinin Kalıntı Denemelerinin Yapılması ile İlgili Standart Deneme Metodu. <https://www.tarimorman.gov.tr/TAGEM/Belgeler/yayin/Yeni%20Kal%C4%B1nt%C4%B1%20Deneme%20Metodu.pdf> (17.06.2023)
- Anonim, 2022. Biber Hastalık ve Zararlılar ile Mücadele. https://www.tarimorman.gov.tr/GKGM/Belgeler/Uretici_Bilgi_Kosesi/Dokumanlar/biber_hastalik_ve_zararilari_ile_mucadele.pdf (16.06.2023).
- Anonim, 2024. Acibiber.gen.tr. <https://www.acibiber.gen.tr/sivri-biber-ile-carliston-biber-arasindaki-farklar-nelerdir.html> (13.06.2025)
- Antonious, G.F., 2004. Residues and Half-Lives of Pyrethrins on Field Grown Pepper and Tomato. *Journal of Environmental Science and Health Part B*. 39(4), 491-503.
- Archibald, B.A., Solomon, K.R. ve Stephenson, G.R., 1994. Estimating Pirimicarb Exposure to Greenhouse Workers Using Video Imaging. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 27, 126-129.
- Balkan, T. ve Kara, K., 2023. Dissipation kinetics of some pesticides applied singly or in mixtures in/on grapeleaf. *Pestmanagement science*, 79(3), 1234–1242.
- Balkan, T., Kara, K., ve Kızıllarslan, M. 2025. Dissipation Behavior and Dietary Risk Assessment of Acetamiprid, Boscalid, and Pyraclostrobin Applied Individually and in Mixtures in Sweet Cherries. *Journal of Food Composition and Analysis*, 2025, 108213.

- Balkan, T. ve Kızılarlan, M. 2025. Effect of Adjuvants on the Degradation Rate of Formetanate Hydrochloride in Tomatoes and Cucumbers under Greenhouse and Field Conditions in Turkey. *Journal of Food Composition and Analysis*, 2025, 107830.
- Balkan, T. ve Yılmaz, Ö., 2022. Method validation, residue and risk assessment of 260 pesticides in some leafy vegetables using liquid chromatography couple to tandem mass spectrometry. *Food chemistry*, 384, 132516.
- Baktemur, G., 2023. Biber (*Capsicum annum L.*) Yetiştiriciliği. *Sebze Yetiştiriciliği*. Ankara, s. 29-56.
- Binbir, S. 2025. Bazı Yerel Biber (*Capsicum annum L.*) Populasyonlarında Karakterizasyon Çalışmaları. Yüksek Lisans Tezi, Adnan Menderes Üni. Fen Bilimleri Enstitüsü, Aydın.
- BKÜ, 2023. Bitki koruma ürünleri veritabanı. <https://bku.tarimorman.gov.tr/AktifMadde/Details/629csrt=10084584482181513680> (17.06.2024).
- Başak, H., 2019. Kırşehir Yerel Sivri Biber (*Capsicum annum L. var. longum*) Populasyonlarının Agronomik ve Morfolojik Karakterizasyonu. *KSÜ Tarım ve Doğa Dergisi*, 22(2), 202-216.
- Can, E. ve Ulusoy, M.R., 2022. Adana İli Açık Alan Biber Yetiştiriciliğinde Sorun Olan Arthropoda Şubesine Bağlı Zararlı ve Yararlı Türlerin Saptanması. *Çukurova Tarım Gıda Bilimleri Dergisi*, 37(1), 79-87.
- Çelik, İ., Özalp, R., Çelik, N., Polat, İ. ve Süslü, G., 2017. Domates Lekeli Solgunluk Virüsü (TSWV)'ne dayanıklı sivri biber hatlarının geliştirilmesi. *Derim*, 35(1), 27-36.
- Çelik, S., Kunç, Ş. ve Aşan, T., 1995. Degradation of some pesticides in the field and effect of processing. *Analyst*, 120(6), 1739-1743.
- Cönger, E., 2001. Domateste Yeşilkurt (*Helicoverpa armigera* (Hüb.))'a Karşı Kullanılan Lambda-cyhalothrin'in Farklı Formülasyonlarının Kalıntıya Olan Etkilerinin Araştırılması. Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üni. Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.

- Cönger, E., Aksu, P., Yiğit, N., Dokumacı, S., Baloğlu, Z. ve Burçak, A.A., 2012. Bazı pestisitlerin sebzelerdeki kalıntı davranışlarının belirlenmesi üzerine çalışmalar. Bitki Koruma Bülteni, 52 (3), 273-288.
- Çınar, M., 2022. Çanakkale İlinde Kapya Biber Üretiminde Ekonomik Analizi. Yüksek Lisans Tezi, Tarım Ekonomisi Anabilim Dalı, Çanakkale.
- Çiftci, U., 2019. Çanakkale Pazarında Satılan Domates ve Biberlerde Pestisit Kalıntılarının Araştırılması. Yüksek Lisans Tezi, Çanakkale Onsekiz Mart Üni. Bitki Koruma Anabilim Dalı, Çanakkale.
- Demirkaya, M. ve Gerçek, S., 2013. Farklı Renkli Su Yastıklarının Sera Koşullarında Biberin (*Capsicum annum* L.) Verimi ve Su Kullanma Etkinliği Üzerine Etkileri. Tarım Bilimleri Dergisi, 19, 281-288.
- Donkor, A., Osei-Fosu, P., Dubey, B., Kingsford-Adaboh, R., Ziwu, C. ve Asante, I., 2016. Environ Sci Pollut Res, 23, 1896–1898.
- Doğan, B. ve Ünlü, H., 2023. Bazı Çarliston Tipi Biber Hatlarının Morfolojik Özelliklerinin Belirlenmesi. Türk Bilim ve Mühendislik Dergisi, 5(2), 129-137.
- Duman, İ., Tüzel, Y. ve Appelman, D. J., 2020. Vegetable Type and Variety Preference in Turkey, Ege Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi, Özel Sayı, 169-178.
- Dülger, H. ve Tiryaki, O., 2021. Investigation of pesticide residues in peach and nectarine sampled from Çanakkale, Turkey, and consumer dietary risk assessment. Environmental monitoring and assessment, 193(9), 561.
- Efecan, H., 2014. Halfenprox pestisitinin mutajenik aktivitesinin Ames testi ile belirlenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Afyon Kocatepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü. Afyon.
- EPA, 2022. Standard Operating Procedure for Using the NAFTA Guidance to Calculate Representative Half-life Values and Characterizing Pesticide Degradation. https://www.epa.gov/sites/default/files/2015-08/documents/ftt_sop_using_nafta_guidance_version2.pdf (17.06.2023).
- EU, 2016. Commission Regulation (EU) 2016/71 of 26 January 2016 amending Annexes II, III and V to Regulation (EC) No 396/2005 of the European Parliament and of the Council as regards maximum residue levels for 1-methylcyclopropene, flonicamid, flutriafol, indolylacetic acid, indolylbutyric

- acid, pethoxamid, pirimicarb, prothioconazole and teflubenzuron in or on certain products. <http://data.europa.eu/eli/reg/2016/71/oj>
- EU-MRL, 2025. European Union Pesticide residues MRLs. Directorate General for Health & Consumers. EU-MRL Pesticides Database. <https://ec.europa.eu/food/plant/pesticides/eu-pesticides-database/start/screen/mrls>
- FAO, 2023, Faostat, <https://www.fao.org/faostat/en/#data/QCL> (14.05.2025)
- Feng-shoul, D., Shuang, Y., Xin-gang, L., Jim-peng, Yong-quan, Z., Chong-jiu, L. ve Jim-ren, Y., 2008. Fate of Fluazinam in Pepper and Soil After Application. *Agricultural Sciences in China*, 7(2), 193-199.
- Feng, Y., Zhang, A., Bian, Y., Liang, L. ve Zuo, B., 2021. Determination, residue analysis, dietary risk assessment, and processing of flupyradifurone and its metabolites in pepper under field conditions using LC–MS/MS. *Biomedical Chromatography*, 36(4), e5312.
- Fenoll, J., Ruiz, E., Hellín, P., Lacasa, A., ve Flores, P., 2009. Dissipation rates of insecticides and fungicides in peppers growing in green house and under cold storage conditions. *Food Chemistry*, 113, 727–732.
- Gül, H., 2017. Türkiye'de Kullanılan Zirai İlaçların Sağlığa Etkileri. Yüksek Lisans Tezi, Nevşehir Hacı Bektaş Veli Üniversitesi. Sağlık Yönetimi Anabilim Dalı, Nevşehir.
- Hem, L., Choi, J., Park, J., Mamun, M., Cho, S., Abd El-Aty, A.M. ve Shim, J., 2011. Residual pattern of fenhexamid on pepper fruits grown under green house conditions using HPLC and confirmation via tandem mass spectrometry. *Food Chemistry*, 126, 1533-1538.
- Hrynko, I., Kaczynski, P., Pietruszynska, M. ve Łozowicka, B., 2023. The effect of food thermal processes on the residue concentration of systemic and non-systemic pesticides in apples. *Food Control*, 143(2023), 109267.
- İş, M., 2019. Bazı şeftali çeşitlerinde kresoxim-methyl, boscalid ve tetraconazole'ün bekleme sürelerine göre kalıntı miktarlarının belirlenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Bitki Koruma Anabilim Dalı, Çanakkale.

- Jacobsen, R. E., Fantke, P. ve Trapp, S., 2015. Analysing half-live for pesticide dissipation in plants. *SAR and QSAR in Environmental Research*, 26(4), 325–342.
- Lehotay, S., 2007. Determination of Pesticide Residues in Foods by Acetonitrile Extraction and Partitioning with Magnesium Sulfate: Collaborative Study. *Residues and Trace Elements*, 90(2), 485-520.
- Liu, X., Yang, Y., Cui, Y., Zhu, H., Li, X., Li, Z., Zhang, K. ve Hu, D., 2014. Dissipation and residue of metalaxyl and cymoxanil in pepper and soil. *Environmental Monitoring and Assessment*, 186, 5307–5313.
- Lu, M., Jiang, W. W., Wang, J., Jian, Q, Shen, Y., Liu, X. ve Yu, X., 2014. Persistence and Dissipation of Chlorpyrifos in Brassica Chinensis, Lettuce, Celery, Asparagus Lettuce, Eggplant, and Pepper in a Greenhouse. 9(6), 1-8.
- Magnusson, B. ve Örnemark, U. (eds.) (2014). *Eurachem Guide: The Fitness for Purpose of Analytical Methods – A Laboratory Guide to Method Validation and Related Topics*, (2nd ed. 2014). ISBN 978-91-87461-59-0.
- Malhat, F.M., 2013. Persistence of metalaxyl residues on tomato fruit using high performance liquid chromatography and QuEChERS methodology. *Arabian Journal of Chemistry*, 10(1), 765-768.
- Mörzl, M., Klátyik, S., Molnár, H., Tömösközi-Farkas, R., Adányi, N. ve Székács, A., 2018. The effect of intensive chemical plant protection on the quality of spice paprika. *Journal of Food Composition and Analysis*, 67, 141-148.
- Musicco, M., Sant, M., Molinari, S., Filippini, G., Gatta, G. ve Berrino, F., 1988. A case control study of brain gliomas and occupation alex posureto chemical carcinogens: the risk to farmers. *American Journal of Epidemiology*, 128, 778–785.
- OECD, 2021. *Oecd Guideline For The Testing Of Chemicals*. https://www.oecd-ilibrary.org/docserver/9789264076457en.pdf?expires=1659995763&id=id&ac_name=guest&checksum=1EC1D467AA58C6A193FD30212478E862
(17.06.2023)
- Podbielska, M., Szpyrka, E., Piechowicz, B., Zwolak, A. ve Sadło, S., 2017. Behavior of fluopyram and tebuconazole and some selected pesticides in ripe apples and

- consumer exposure assessment in the applied crop protection framework. *Environmental Monitoring and Assessment*, 189(79), 350.
- Polat, A., 2022. Tarımda Pestisitler: Dünya'da ve Türkiye'de Kullanımları-Pesticides in Agriculture: Pesticide's Use in the World and in Turkey. Bingöl Üniversitesi. Bitkisel ve Hayvansal Üretim Bölümü, <https://www.researchgate.net/publication/362182809> (17.06.2023)
- Piel, C., Pouchieu, C., Migault, L., Béziat, B., Boulanger, M., Bureau, M. ve Baldi, I., 2019. Increased Risk of Central Nervous System Tumours with Carbamate Insecticide Use in the Prospective Cohort AGRICAN. *International Journal of Epidemiology*, 48(2), 512-526.
- SANTE, 2021. Main changes introduced in Document N° SANTE/11312/2021 with respect to the previous version (Document N° SANTE 12682/2019). https://food.ec.europa.eu/system/files/202202/pesticides_mrl_guidelines_wrk_doc_2021-11312.pdf (13.06.2023).
- Ssemugabo, C., Bradman, A., Ssempebwa, J. C., Sillé, F. ve Guwatudde, D., 2022. Pesticide Residues in Fresh Fruit and Vegetables from Farm to Fork in the Kampala Metropolitan Area, Uganda. *Environmental Health Insights Volume*, 16, 1–17.
- Şahiner, A., 2019. Bursa ve Çevresinde Kapa Tipi Biber (*Capsicum annum. L. var. Conoides* (Mill.) Irish) Yetiştiriciliğinde Farklı Çeşitlerin Verim ve Kalite Özelliklerinin Değerlendirilmesi. Yüksek Lisans Tezi, Bahçe Bitkileri Anabilim Dalı, Bursa.
- Şarkaya Ahat, C., 2015. Domates ve Biberde Ardışık Pestisit Uygulamasının Pestisitlerin Parçalanma Kinetiğine Olan Etkisi. Yüksek Lisans Tezi, Adnan Menderes Üni. Bitki Koruma Anabilim Dalı, Aydın.
- Şeker, A., 2018. Bazı Biber (*Capsicum annum L.*) Çeşitlerinin SSR markerlar ile moleküler karakterizasyonu. Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üni. Bahçe Bitkileri Anabilim Dalı, Ankara.
- Sharma, K.K., Mukherjee, I., Singh, B., Sahoo, S.K., Parihar, N.S., Sharma, B.N., Kale, V.D., Nakat, R.V., Walunj, A.R., Mohapatra, S., Ahuja, A.K., Sharma, D., Singh, G., Noniwal, R. ve Devi, S., 2014. Residual behavior and risk assessment of flubendiamide on tomato at different agro-climatic conditions in India. *Environ Monit Assess*, 186, 7673–7682.

- Singh, R., Naik, N.N. ve Prasad, R. 2006. Pesticide residue in organic and conventional food-risk analysis. *Journal of Chemical Health and Safety*, 13(6), 12-19.
- Solomon, G., 2000. Pesticides and Human Health A Resource for Health Care Professionals, <https://escholarship.org/content/qt1kh1m1z8/qt1kh1m1z8.pdf> (30.05.2023).
- Tezcan, A. ve Kaman, H., 2018. Türkiye'de Çiftçi Koşullarında Örtü Altında Yetiştirilen İki Farklı Biber Çeşidinin Su- Verim İlişkisi. *Çukurova Tarım Gıda Bilimleri Dergisi*, 33(2), 73-82.
- Thongprakaisang, S., Thiantanawa, A., Rangkadilok, N., Suriyo, T. ve Satayavivad, J. 2013. Glyphosate in duces human breast cancer cells growth via estrogen receptors, *Food and Chemical Toxicology*, 59, 129-136.
- TÜİK, 2024a. Türkiye İstatistik Kurumu. <https://data.tuik.gov.tr/Kategori/GetKategori?p=dis-ticaret-104> (12.12.2024).
- TÜİK, 2024b. Türkiye İstatistik Kurumu. <https://biruni.tuik.gov.tr/medas/?kn=92&locale=tr> (08.06.2024).
- Yılmaz, Ö., 2024. Acetamiprid, pyridaben ve karışımlarının biberde (*Capsicum annuum* L.) parçalanma kinetiği, kurutma işleminin kalıntıya etkisi ve sağlık risk değerlendirmesi üzerine çalışmalar. Yüksek Lisans Tezi, Tokat Gaziosmanpaşa Üni. Bitki Koruma Anabilim Dalı, Tokat
- Yiğit, N. ve Velioglu, Y.S., 2020. Effects of processing and storage on pesticide residues in foods. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 60(21), 3622-3641.
- Zhou, K., Kerr, N., Armour, M.A., Rigakis, K. ve Crown, B., 1996. Loss of Pirimicarb Residues from Contaminated Fabrics. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 57, 29-33.
- Varghese, T.S., Mathew, T.B., George, T., Beevi, S.N. ve Xavier, G., 2015. Persistence and dissipation of neonicotinoid insecticides on chilli fruits. *Quality Assurance and Safety of Crops and Foods*, 7(4), 487-491.
- Whyatt, R.M., Garcnkel, R., Hoepner, L.A., Holmes, D., Borjas, M. ve Williams, M.K. 2007. Within- and between-home variability in indoor air insecticide levels during pregnancy among an inner-city cohort from New York City. *Environmental Health Perspectives*, 115(3), 383-389.