

**EGE ÜNİVERSİTESİ BİLİMSEL
ARASTIRMA**

PROJE RAPORU

EGE UNIVERSITY SCIENTIFIC

RESEARCH PROJECT REPORT

Proje No: 2001 ZRF-04

**MUSTAFAKEMALPASA (BURSA)'DA YETİSTİRİLEN
SANAYİ DOMATESLERİNDE BAZI İNSEKTİSİT
KALINTILARI ÜZERİNDE ARASTIRMALAR**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Arastirmaci: Ars. Gör. Ali GÜNCAN

Yönetici: Yrd. Doç. Dr. Enver DURMUSOĞLU

**INVESTIGATIONS ON RESIDUE ANALYSIS
OF SOME INSECTICIDES ON PROCESSING TOMATO
IN MUSTAFAKEMALPASA (BURSA)**

Ziraat Fakültesi Bitki Koruma

Bölümü

Fac. Of Agric. Dept. of Plant

Protection

Bornova-İZMİR

2003

ÖZET

**MUSTAFAKEMALPASA (BURSA)'DA YETİSTİRİLEN SANAYİ
DOMATESLERİNDE BAZI İNSEKTİSİT KALINTILARI ÜZERİNDE
ARASTIRMALAR**

GÜNCAN, Ali

Yüksek Lisans Tezi, Bitki Koruma Bölümü

Tez Yöneticisi: Yrd. Doç. Dr. Enver DURMUSOĞLU

Haziran 2003, 40 sayfa

2002 yılında gerçekleştirilen bu çalışma kapsamında, Mustafakemalpaşa (Bursa) ilçesinde yetistirilen sanayi domateslerinden alınan örneklerde, organik fosforlu insektisitlerden, chlorpyrifos-ethyl, diazinon, dichlorvos, fenitrothion, formothion, malathion, methamidophos, parathion-methyl ve pirimiphos-methyl etkili maddelerinin kalıntıları araştırılmıştır. Örnekler, DFG (Deutsche Forschungsgemeinschaft) S19 çoklu-kalinti analiz metoduna göre hazırlanmış ve GC/NPD cihazında analiz edilmiştir.

Hasat dönemi başında alınan 15 örneğin altısında toleransı aşmayan miktarlarda dichlorvos kalıntısı tespit edilmiştir. Hasat döneminin sonlarına doğru alınan 15 örneğin ise dördünde yine toleransı aşmayan miktarlarda dichlorvos kalıntısına rastlanılmıştır. Ancak bu örneklerin 10 tanesinde domateste ruhsatlı olmayan methamidophos kalıntısına da rastlanılmış ve bunlardan sekizindeki değerler, %10-70 arasında değişen

II

oranlarda toleransin üzerinde bulunmustur. Sadece bir örnekte tespit edilen parathion-methyl kalintisi, toleransin yaklasik üç kati üzerinde bulunmustur.

Anahtar kelimeler: Sanayi domatesi, organik fosforlu insektisitler, kalinti

ABSTRACT

**INVESTIGATIONS ON RESIDUE ANALYSIS
OF SOME INSECTICIDES ON PROCESSING TOMATO
IN MUSTAFAKEMALPASA (BURSA)**

GÜNCAN, Ali

MSc in Department of Plant Protection

Supervisor: Ass. Prof. Dr. Enver DURMUSOGLU

June 2003, 40 pages

This study which was performed in 2002 presents investigations on residue analysis of some organophosphorus insecticides such as chlorpyrifos-ethyl, diazinon, dichlorvos, fenitrothion, formothion, malathion, methamidophos, parathion methyl and pirimiphos-methyl on samples of processing tomato which were grown in Mustafakemalpasa (Bursa). Samples were prepared according to DFG (Deutsche Forschungsgemeinschaft) S19 multi residue method and analyzed with GC/NPD.

Dichlorvos residues were determined at six of 15 samples which were collected at the beginning of harvest period. These values did not exceed maximum residue limit (MRL). Four of 15 samples that were collected at the end of harvest period contained also dichlorvos residues below the MRL. However 10 of these samples had methamidophos which was not registered on tomato crops, residues. Eight of them exceeded the MRL at rate of 10-70%. Only one sample was found to contain parathion-methyl residues approximately 3 times higher than MRL.

Keywords: Processing tomato, organophosphorus insecticides, residue

TESEKKÜR

Bu tez konusunun belirlenmesinde ve gereklesmesinde bilgi, tecrübe ve yardimlari ile bana destek veren sayin hocam Yrd. Doç. Dr. Enver DURMUSOGLU'na, projeye maddi destek saglayan Ege Üniversitesi Bilimsel Arastirma Projeleri Komisyonu'na, kalinti analizleri için laboratuvarlarında çalışma olanagi saglayip, çalışmam süresince yardım ve desteklerini esirgemeyen, basta sayin hocam Prof. Dr. Isık TUGLULAR, Yrd. Doç. Dr. Ercüment KARASULU olmak üzere tüm E.. İlaç Gelistirme ve Farmakokinetik Arastirma ve Uygulama Merkezi alışanlarına, E.. Ziraat Fakültesi Bitki Koruma Bölümü çalışanlarına, tezin hazırlanmasına ve basımına yardımcı olan Gıda Yüksek Mühendisi Ahmet Ugur DURU, Ziraat Mühendisi Hakan ÖRNEK'e, sevgi ve desteklerini ile yanımda olan aileme ve arkadaşlarıma tesekkr bir borç bilirim.

Ali GÜNCAN

İÇİNDEKİLER

| | <u>Sayfa</u> |
|--|--------------|
| ÖZET..... | I |
| ABSTRACT..... | II |
| TESEKKÜR | III |
| SEKİLLER DİZİNİ..... | V |
| ÇİZELGELER DİZİNİ..... | VI |
| KISALTMALAR DİZİNİ..... | VII |
| 1. GİRİŞ..... | 1 |
| 2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR | 3 |
| 2.1. Türkiye’de yapılan çalışmalar | 3 |
| 2.2. Yurtdisinda yapılan çalışmalar | 5 |
| 3. MATERYAL VE METOT..... | 10 |
| 3.1. Materyal..... | 10 |
| 3.1.1. Arastirmada Kullanilan Örnekler ve Alindiklari Yerler | 10 |
| 3.1.2. Arastirmada Kullanilan Kimyasal Maddeler | 11 |
| 3.1.3. Pestisit Standartlari | 11 |
| 3.1.4. Arastirmada Kullanilan Cihaz ve Cam Malzemeler | 13 |
| 3.2. Metot..... | 14 |
| 3.2.1. Kalibrasyon Çalışmaları | 14 |
| 3.2.2. Geri Kazanim (Recovery) Çalışmaları..... | 14 |
| 3.2.3. DFG S19 Çoklu Analiz Metodu..... | 14 |

| | |
|---|----|
| 3.2.4. Gaz Kromatografisi Cihazı ve Çalışma Şartları..... | 16 |
| 4. SONUÇLAR VE TARTISMA | 17 |
| 4.1. Metot Çalışmaları | 18 |
| 4.1.1. Kalibrasyon Çalışmaları..... | 18 |
| 4.2. Örnek Analiz Çalışmaları..... | 23 |
| KAYNAKLAR DİZİNİ..... | 27 |
| EKLER..... | 34 |
| ÖZGEÇMİŞ..... | 40 |

SEKILLER DIZINI

| <u>Sekil</u> | <u>Sayfa</u> |
|---|---------------------|
| 4.1. Chlorpyrifos-ethyl'e ait kalibrasyon egrisi..... | 19 |
| 4.2. Diazinon'a ait kalibrasyon egrisi..... | 19 |
| 4.3. Dichlorvos'a ait kalibrasyon egrisi..... | 20 |
| 4.4. Fenitrothion'a ait kalibrasyon egrisi..... | 20 |
| 4.5. Formothion'a ait kalibrasyon egrisi..... | 20 |
| 4.6. Malathion'a ait kalibrasyon egrisi..... | 21 |
| 4.7. Methamidophos'a ait kalibrasyon egrisi..... | 21 |
| 4.8. Parathion-methyl'e ait kalibrasyon egrisi..... | 21 |
| 4.9. Pirimiphos-methyl'e ait kalibrasyon egrisi..... | 22 |

ÇİZELGELER DİZİNİ

| <u>Çizelge</u> | <u>Sayfa</u> |
|---|---------------------|
| 3.1. Sanayi domatesi örneklerinin alındığı köyler ve örnek kodları..... | 10 |
| 3.2. Gaz Kromatografisi cihazının çalışma şartları..... | 16 |
| 4.1. Etkili maddelere göre alikonma zamanları..... | 22 |
| 4.2. Sanayi domates örneklerinde tespit edilen etkili maddeler ve kalıntı miktarları (ppb)..... | 24 |

KISALTMALAR DIZINI

| | |
|------------------|---------------------------------|
| ADI | Günlük Alinabilir Miktar |
| BHC | Benzen hegzanklorid |
| dak | dakika |
| DB | DURABOND |
| DDT | Diklorodifeniltrikloreten |
| DFG | Deutsche Forschungsgemeinschaft |
| ECD | Elektron Yakalama Dedektörü |
| EPA | ABD Çevre Koruma Kurumu |
| FDA | ABD Gıda ve İlaç Kurumu |
| GC | Gaz Kromatografisi |
| HCB | Hegzaklorobenzen |
| HP | Hewlett Packard |
| LD ₅₀ | Letal Doz (%50) |
| NPD | Azot Fosfor Dedektör |
| ppb | milyarda kısım |
| SFE | Superkritik sıvı ekstraksiyonu |
| SPE | Kati-faz ekstraksiyonu |

1. GIRIS

Hemen her çeşit tarımsal ürünün yetistirildiği ülkemizde en önemli ürünlerden biri de sanayi tipi domatestir. Türkiye, dünyada sanayi tipi domates üretimi ve islenmesinde önemli bir paya sahiptir. Ülkemiz, dünya sanayi tip domates üretiminde 1996-2000 yılları arasında, Amerika Birleşik Devletleri ve İtalya'dan sonra 1.080.000-2.050.000 ton arasında değişen üretim miktarı ile üçüncü sırada gelmektedir (Anonymous, 2002a).

Türkiye genelinde ise Bursa, Balıkesir, Çanakkale, Manisa gerek sanayi tipi domates üretimi, gerekse salça ve konserve işleme tesisleri ile önemli yere sahiptir. 1996 yılı verilerine göre, Bursa ilinde yaklaşık 30.000 ha alanda domates üretilmiş ve yaklaşık 1.300.000 ton ürün elde edilmiştir. İl sınırları içerisindeki domates üretiminde önemli bir yeri olan Mustafakemalpaşa ilçesinde ise aynı yıl yaklaşık 8.700 ha üretim alanından 420.000 ton domates elde edilmiştir (Anonymous, 1996a). Bu değerlerden de anlaşılacağı gibi il genelindeki sanayi tipi domates üretiminin yaklaşık üçte biri Mustafakemalpaşa ilçesine aittir. Yörede, çok sayıda sanayi tipi domates işleme tesisleri vardır.

Fakat her türlü tarımsal üründe olduğu gibi sanayi tipi domates yetistiriciliği de hastalık, zararlı ve yabancı otlar gibi problemlerle karşı karşıyadır. Uygun et al. (1998), domateste zararlı olan böcek türlerinin sayısını 55 olarak bildirmiştir. Öncüler et al. (1992), tarafından bu zararlıların yoğunluklarını tespit etmek amacıyla yapılan çalışmada ise, yoğunlukları bakımından *Macrosiphum euphorbiae* (Thom.) (Hom., Aphididae)'nin ilk sırada, *Empoasca decipiens* Paoli ve *Asymmetrasca decedens* (Paoli) (Hom., Cicadellidae)'in ikinci ve *Helicoverpa armigera* (Hbn.) (Lep, Noctuidae)'nin ise üçüncü sırada yer aldığı ortaya konulmuştur. Yurtdışında da, Türkiye'de olduğu gibi, domatesin çok sayıda zararlısının olduğu bilinmektedir (Lange & Bronson, 1981).

Bu zararlılarla mücadelede önerilen insektisitlerin yaklaşık yarısı, organik fosforlu insektisitler grubuna girmektedir (Anonymous, 2002b). Organik fosforlu grubuna giren insektisitlerin kullanımı, dünyada olduğu gibi ülkemizde de oldukça yaygındır. Bu durumun nedenlerini, EPA (Environmental Protection Agency), 1999 yılında

yayınladıkları raporda; organik fosforlu insektisitlerin diğer insektisit gruplarına göre daha ucuz, etki spektrumlarının daha geniş ve genel olarak dayanıklılık problemlerinin daha az olması şeklinde özetlemiştir (Anonymous, 1999).

Organik fosforlu insektisitler ise sıcak kanlılar için oldukça zehirli olan pek çok etkili maddeyi içermektedir. Durmusoglu et al. (1999), Türkiye'de ruhsatlı insektisitler içinde toksikolojik olarak organik fosforlu insektisitlerin çoğunun "çok zehirli" kategorisinde olduğunu bildirmektedir.

Üreticilerin ürünü garantiye almak gerekçesiyle, insektisitleri ekonomik zarar esigini göz önünde bulundurmadan rutin olarak belirli zaman aralıklarında uygulaması (örneğin haftada bir vb.) veya bitkinin fenolojik dönemlerine göre gelişigüzel kullanması, bekleme sürelerine ve tavsiye edilen dozlara uymaması sonucunda, üründe bu insektisitlerin kalıntılarının oluşmasına neden olmaktadır (Anonymous, 1998a). Bu bileşiklerin, gıdalarda kalıntı olarak alınması da insan sağlığı için tehlike oluşturmaktadır.

Pestisit kalıntılarını tespit edecek metotların geliştirilmesi, bu çalışmaların ucuz ve basit hale getirilmesi amacıyla dünyada ilk olarak 1940'li yıllarda kalıntı analizleri yapılmaya başlanmıştır (Walker et al., 1954). Ülkemizde ise bu tür çalışmalar 1950'li yıllarda başlamıştır (Durmusoglu & Çelik, 2001). Fakat kalıntı analizi konusunda ülkemizde yapılmış çalışmaların kapsamı oldukça yetersizdir. Yetmiş eleman ve rutin kalıntı analizleri yapabilecek laboratuvar yetersizliği nedeniyle bir çok ürünümüzde olduğu gibi ülkemiz ihracatında önemli bir yere sahip olan sanayi domatesinde de kalıntı sorunun boyutları ortaya yeterince konulamamıştır.

Bu çalışma ile sanayi domatesinde kalıntı probleminin boyutlarına bir isik tutabilmek için bir kesit alınmış ve alınan örnekler üzerinde organik fosforlu insektisitler grubuna giren, bazı etkili maddelerinin kalıntıları araştırılmıştır.

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Daha önce de söz edildiği gibi dünyada pestisit kalıntıları ile ilgili çalışmalar 1940'li yıllarda, ülkemizde ise 1959 yılında Ankara Ziraî Mücadele İlaç ve Aletleri Enstitüsü Kalıntı Analiz Laboratuvarının kurulmasıyla başlamıştır. Ülkemizde pestisit kalıntıları ile ilgili yapılan ilk çalışma, Otacı & Güvener (1959), tarafından gerçekleştirilmiş bir metot deneme çalışmasıdır. Daha sonraki zamanlarda gerek ülkemizde ve gerekse de yurtdışında pestisit kalıntılarını izlemek için çeşitli çalışmalar yapılmıştır.

2.1. Türkiye'de yapılan çalışmalar

Türkiye'de 1959-1999 yılları arasında kalıntı analizi üzerinde toplam 67 çalışmanın yapıldığını ve bunlarında büyük bir çoğunluğunun, ruhsatlandırma çalışmalarının gereği olan bekleme süresinin tespitine yönelik çalışmalar olduğu belirtilmektedir (Durmusoglu & Çelik, 2001).

Ülkemizde sanayi domatesinde pestisit kalıntısı izleme çalışmasına rastlanmamasına rağmen, çeşitli sebze ve meyvelerde bu tip çalışmalar mevcuttur.

Tüketime sunulmuş tarımsal ürünler üzerindeki pestisit kalıntısı izleme çalışmaları ilk olarak, Otacı et al. (1972), tarafından 1969-1970 yılları arasında İstanbul ve Adana'da bulunan çeşitli pazarlardan getirilen domates, sivribiber, patlıcan, hiyar, kabak ve dolmalık biberden oluşan sebze örneklerinde parathion'un kalıntı analizinin yapılmasıyla başlamıştır. Alınan örneklerde bulunan kalıntıların tolerans değerinin altında olduğu bildirilmiştir.

Güvener et al. (1977), 1973-1977 yılları arasında pazara sunulan çeşitli sebze, meyve, bitkisel yağ ve unlu gıdalardan alınan 372 örnekte klorlandırılmış hidrokarbonlu ve organik fosforlu insektisitlerin kalıntısı üzerinde araştırmalar yapmışlardır. Malathion, diazinon, dimethoat, parathion-ethyl ve parathion-methyl gibi bazı organik fosforlu insektisitler örneklerde bulunmuş, fakat kalıntı miktarı toleransın altında kalmıştır.

Yigit (1977), tarafından Marmara Bölgesi'nde birçok sebze ve meyvede çeşitli pestisit kalıntılarını araştırılmış ve örneklerin %83'ünde çeşitli ilaç kalıntılarında

rastlanmıştır. Analize alınan örneklerin ortalama %4,6 'sında, %10-16 arasında değişen oranlarda tolerans üstü kalıntı saptanmıştır.

Güvener et al. (1981), 1978 yılında Adana ve Antalya'daki bahçelerden alınan 14 örnekte, primiphos-methyl ve methamidophos kalıntıları üzerinde çalışmışlardır. Yine aynı araştırmacılar, 1979 ve 1980 yılları arasında Ankara'da yaptıkları deneylerle sözü edilen etkili maddelerin bazı ticari preparatlarının bekleme sürelerini tespit edebilmek için salatalık, biber, domates ve taze fasulye örneklerinde kalıntı analizleri yapmışlardır. Sözü edilen etkili maddelerin miktarları toleransların altında bulunmuştur.

Güvener et al. (1984), 1982 ve 1983 yılları arasında İzmir ve Adana yöresindeki bahçelerden alınan çeşitli sebze ve meyvelerden oluşan 51 örnekte bazı pestisit kalıntıları incelenmişlerdir. Analizler sonucunda bir asma yaprağı örneğinde parathion-methyl miktarı, bir domates ve bir maydanoz örneğinde methamidophos miktarı ve bir hiyarörneğinde ise endosulfan miktarı tolerans değerlerinin üzerinde bulunmuştur.

Hisil & Tufan (1984), çeşitli sebze ve meyvelerde bazı klorlandirilmiş hidrokarbonlu ve organik fosforlu insektisitlerin kalıntıları üzerinde araştırma yapmışlar ve örneklerde çoğu organik fosforlu olan 10 çeşit pestisit kalıntısının tespit edildiğini belirtmişlerdir.

Diğer taraftan Tufan (1984), İzmir Merkez Hali'nden 1981 ve 1982 yıllarında alınan 19 meyve ve 35 sebze örneğinde yine çeşitli klorlandirilmiş hidrokarbonlu ve organik fosforlu insektisitlerin kalıntıları üzerinde çalışma yapmıştır. Örneklerin analizi sonucunda BHC, dieldrin, heptachlor gibi klorlandirilmiş hidrokarbonlu ve malathion, parathion, diazinon gibi organik fosforlu insektisitlerin kalıntıları tespit edilmiştir. Bulunan kalıntı miktarlarının çeşitli ülkelerin tolerans değerlerinden düşük olduğu ifade edilmiştir.

Gidalarda zirai ilaç kalıntı düzeylerinin saptanması amacıyla ülkemizde bir çok İl Gıda Kontrol Laboratuvarlarının ortaklaşa yürüttükleri bir proje kapsamında, 1990-1994 yılları arasında Antalya, Muğla (Fethiye) ve İzmir'den alınan toplam 1.920 örnek, çeşitli gruplara ait insektisit ve fungusit kalıntıları yönünden incelenmiştir. Insektisit kalıntıları

bakimından sera domatesi örnekleri %89,36, hiyar örnekleri %89,3 ve biber örnekleri ise %88,5 oranında toleranslara uygun bulunmuştur (Anonymous, 1996b).

Aysal et al. (1999), domates ve domates ürünlerindeki chlorpyrifos kalıntılarının durumunu incelemek için radyoizotop izleme tekniği ile çeşitli denemeler yapmışlardır. Denemeler sonucunda, bulunan kalinti miktarları Codex Alimentarius Komisyonunun belirlediği tolerans değerinin altında olduğu bildirilmiştir.

Durmusoglu (2002), 1999-2001 yılları arasında İzmir'de Menderes, Kemalpaşa, Seferihisar ve Emiralem ilçeleri pazarları ile İzmir Sebze ve Meyve Hali'nden alınan, 32 domates ve 32 hiyar olmak üzere toplam 64 örnekte bazı organik fosforlu insektisitlerin kalinti analizini yapmıştır. Domates örneklerinin 12 tanesinde organik fosforlu insektisit kalıntısına rastlandığı, bir örnekte dichlorvos, bir başka örnekte chlorpyrifos-ethyl ve iki örnekte ise parathion-methyl kalıntısının tolerans değerlerinin üzerinde tespit edildiği ve hiyar örneklerinde ise dichlorvosun iki örnekte tolerans üstü kalinti miktarı gösterdiği bildirilmiştir.

2.2. Yurtdışında yapılan çalışmalar

Yurtdışında yapılan çalışmalar ülkemizdeki yapılan çalışmalara oranla daha kapsamlı çalışmalardır. Gelişmiş ülkeler, pestisit kalıntıları ile ilgili çalışmalarını bir devlet politikası haline getirmişlerdir. İlgili kurumlar, yaptıkları pazar araştırmalarında, pestisit kalıntılarını, bir program dahilinde rutin olarak her yıl yapmaktadırlar. Ülkemiz gibi gelişmekte olan ülkelerde ise bu çalışmalar bağımsız projeler halinde yürütülmektedir (Durmusoglu, 2003).

Frank et al. (1987), 1980 ve 1985 yılları arasında, Kanada'nın Ontario kentindeki pazarlardan kuskonmaz, fasulye, havuç, lahana, hiyar, soğan, patates, misir ve domatesten oluşan toplam 354 örnekte çeşitli insektisit, fungusit ve herbisit kalıntıları yönünden inceleme yapmışlardır. Araştırma sonucunda örneklerin çok az bir kısmının, toleransı geçen kalinti seviyelerine sahip olduğunu ve bunların, patatada aldicarb ve linuron, havuçta ise chlorobromuron etkili maddelerinin olduğu belirtilmiştir.

Avustralya'da, 1961'den beri her sene rutin olarak yapılan Ulusal Kalinti Surveyi (National Residue Survey) kapsamında yürütülen bir çalışma da 95.185 örnekte, insektisit, fungusit ve antibiyotik gibi üretiminde tarımsal girdi olarak kullanılan kimyasalların kalintisi izlenmiştir. Analiz edilen örneklerin sadece %1'inde (809) tolerans değerini geçen kalinti miktarlarına rastlanmıştır (Anonymous, 1996c).

Dejonckheere et al. (1996), 14 çeşit meyve, 22 çeşit sebze ve 7 çeşit diğer grup gıda ürünlerinde 2 yıllık (Nisan 1991-Mart 1993) bir zaman diliminde 3.689 örnekte çeşitli pestisitlerin kalinti izleme çalışmasını yapmışlardır. Elde edilen sonuçlara göre, yapraklı sebzelerin %31,1'inde, diğer sebzelerin %72,3'ünde, meyvelerin %51,4'ünde ve diğer örneklerin % 67,2'sinde pestisit kalıntılarına rastlanılmadığı ve yapraklı sebzelerde bulunan bazı kalinti miktarlarının toleransın üstünde olduğu vurgulanmıştır.

Neidert & Saschenbrecker (1996), Ocak 1992 ve Mart 1994 arasındaki 27 aylık periyotta Kanada'nın muhtelif bölgelerinden toplanan 21.982 sebze ve meyve örneğinde, 200'ün üzerinde pestisit kalinti izleme çalışmasını yapmışlardır. Kanada'da üretilen ürünlerden alınan 5.784 örneğin 32 (%0,55)'inde, ithal edilen ürünlerden alınan 16.198 örneğin ise 464 (%2,86)'ünde ise toleransı geçen kalinti miktarlarına rastlanmıştır.

Plowman (1996) ise, Avustralya'da 1992-1994 yılları arasındaki zamanda alınan, toplam 1.057 taze sebze ve meyve örneğinde, 6 organik klorlu, 13 organik fosforlu, 2 sentetik piretroit, 1 karbamatlı ve çeşitli fungusitlerden oluşan toplam 25 tane etkili maddenin kalıntıları üzerinde çalışmıştır. Analizi yapılan örneklerin %98,9'unda tolerans değerinin üzerinde kalinti miktarına rastlanılmadığı belirtilmiştir.

Mısır'da yürütülen iki ayrı çalışmada ülkenin yerel pazarlarından toplanan 1995'te 397 ve 1996'da ise 1.579 örnekten oluşan çeşitli sebze ve meyveler üzerinde pestisit kalinti izleme çalışması yapılmıştır. 1995 yılında örneklerin %1,76'si, 1996 yılında ise %2,59'un toleransların üzerinde kalinti içerdiği belirtilmiştir (Dogheim et al., 1999, 2001).

Diger taraftan Juhler et al. (1999), Danimarka'da 1995-1996 yillari arasinda alinan 4.182 örnek üzerinde kullanimi yasak olan fakat gida ve çevre de hala kalintisine rastlanan lindane, DDT ve HCB gibi pestisitlerin kalintilari üzerinde izleme çalismasi yapmislardir. 2.515 meyve ve sebze örneğinin %10'unda kalintiye rastlanmis, bunların da %0,6'si tolerans degerinin üzerinde bulunmustur.

Yen et al. (1999), Ekim 1996 ve Mayıs 1997 aylarında ikiz ada ülkeleri Trinidad ve Tobago'dan, Trinidad'ta yaptıkları pazar sürveyinden aldıkları örnekler üzerinde organik fosforlu insektisitlerin kalintisi üzerinde çalisa yapmislar ve o bölgedeki organik fosforlu insektisitlerin kullanma oranlari ve durumunu degerlendirmislerdir. Yapılan analizler sonucunda örneklerin %10'nunun ulusal tolerans degerlerini asan kalinti miktarina sahip oldugunu ve en sik kalintisine rastlanan etkili maddelerin methamidophos, triazophos, prophenphos ve diazinon oldugunu bildirmislerdir.

Ayrica Wang et al. (1999), Çin'in Qianjiang bölgesinde bulunan 2 kasaba ve Hubei bölgesinden 6 grup tarimsal ürün üzerinde organik klorlu ve organik fosforlu insektisitlerin kalintilarina rastlamislardir. Alinan sebze örneklerinde phoxim ve methamidophos etkili maddelerinin kalinti miktarlari toleransin üzerinde bulunmustur.

Ripley et al. (2000), 1991'den 1995'e kadar olan 5 yillik bir zaman içerisinde Ontario (Kanada)'da üretilen çeşitli sebze ve meyvelerden olusan toplam 2.338 örnek üzerinde pestisit kalintisi izleme çalismasi yapmislardir. Sebze örneklerinin %3,2'si ve meyve örneklerinin %3,1'inde tespit edilen kalinti miktarlari ulusal tolerans degerlerinin üzerinde bulunmustur.

Zidan et al. (2000), Misir'da kis ayında yetisen bitkiler için Aralık 1998 ve Ocak 1999 aylari, yazın yetisenler içinse 1999 yilinin Haziran, Temmuz aylari boyunca alinan, toplam 18 sebze ve meyve örneklerinde çeşitli grup pestisitlerin kalintilarini izleme çalismasi gerçeklestirmislerdir. Yapılan analizler sonucunda örneklerin çok az bir kismindaki kalinti seviyeleri tolerans degerinin üzerinde bulunmustur.

Abbassy (2001), Misir'in Alexandria sehrinde Haziran 1997 ve Agustos 1998 yillari arasindaki zaman diliminde toplanan domates, patlican, hiyar, patates gibi 78 sebze

ve elma, üzüm, portakal gibi 44 meyve örneğinde bazı pestisit kalintilari üzerinde çalismalar yapmistir. Kalinti bulunan örnekler yıkama, dilimleme gibi çeşitli asamalardan geçirilip tekrardan analize edilmislerdir. Elde edilen sonuçlara göre önceden kalinti içeren örneklerin, sözü edilen asamalari geçirdikten sonra kalinti seviyelerinin asagiya çekildigi gözlenmistir.

Andersen & Poulsen (2001), 1998 ve 1999 yıllarında Danimarka'daki bazı gıda fabrikalarından aldıkları 4.150 örnekte çeşitli pestisitlerin kalinti izleme çalismasi yapmışlardır. Meyve örneklerinin %4'ünde ve sebze örneklerinin %1'inde toleransın üstünde kalinti miktarının bulunduğu belirtilmiştir.

Akiyama et al. (2002), Japonya'nın Hyogo bölgesinde Nisan 1995 ve Mart 2000 tarihleri arasındaki 5 yıllık bir periyotta 765 tane (478 yerel, 287 ithal) örnek üzerinde pestisit kalinti izleme çalismasi yapmışlardır. Yaptıkları analizler sonucunda yerel ürünlerin %55'inde, ithal ürünlerin ise %38'inde tolerans değerini aşan miktarlarda kalinti bulmuşlardır.

Safi et al. (2002), Filistin'nin Gazze ilindeki 15 bölgeden aldıkları 45 tane domates, hiyar ve çilek örneklerinde çeşitli pestisit kalintilari üzerinde çalismalar yapmış ve çilek örnekleri hariç diğer örneklerin kalinti seviyelerinin toleransın altında olduğunu belirtmişlerdir.

Singh & Gupta (2002), 1999-2000 yılları arasında Jaipur (Hindistan)'un yarı kurak ve sulanabilir alanlardan toplanan ve çeşitli sebzelerden oluşan 162 örnekte organik klorlu, organik fosforlu ve sentetik piretroit grubuna ait insektisitlerin kalintilerini araştırmışlardır. Analizler sonucunda sadece 4 örnekte kalintilerin ulusal tolerans değerini aştığı belirtilmiştir.

Avrupa Birliği'ne bağlı 15 üye ülke (Belçika, Danimarka, Almanya, Yunanistan, İspanya, Fransa, İrlanda, İtalya, Luksemburg, Hollanda, Avusturya, Portekiz, Finlandiya, İsveç, ve İngiltere) ve henüz üye olmayan Norveç, İzlanda ve Liechtenstein'da, 1996'dan beri her sene düzenli olarak Avrupa Birliği'nce kurulmuş bir komisyon yönetiminde çeşitli gıda grupları üzerinde pestisit izleme çalismaları

yapılmaktadır. Örneğin, 2000 yılında yapılan çalışmada, bu ülkelerden toplanan yaklaşık 45.000 ürün üzerinde 151 çeşit pestisit kalıntıları araştırılmıştır. Araştırma sonucunda, örneklerin %61'inde pestisit kalıntısı tespit edilememiş, %35'inde toleransların altında değerler bulunmuş ve %4'ünde ise hem Avrupa Birliği hem de ulusal tolerans değerlerini aşan miktarlarda pestisit kalıntıları tespit edilmiştir (Anonymous, 2002c).

Yine, Amerika Birleşik Devletleri'nde 1992 yılından beri FDA (Food and Drug Administration) tarafından her sene üretilen ve ithal edilen çeşitli tarımsal ürünlerde pestisit kalıntı izleme çalışmaları sürdürülmektedir. En son olarak, 2000 yılında yapılan kalıntı izleme çalışması dahilinde 6.523 yerli (2.525) ve ithal (3998) üründe 400'e yakın pestisit kalıntıları araştırılmıştır. Analiz edilen yerli ürünlerin %0,7'sinin, ithal ürünlerin ise %3,8'inin ulusal tolerans değerlerini aşan miktarlarda pestisit kalıntısı içerdiği belirtilmiştir (Anonymous, 2002d).

3. MATERYAL VE METOT

3.1. Materyal

3.1.1. Arastirmada Kullanilan Örnekler ve Alindiklari Yerler

Analiz için, Mustafakemalpaşa (Bursa) ilçesindeki TAT KONSERVE A.S. fabrikasından alınan bilgiler ışığında ilçeyi temsil edebilecek 15 farklı köyden, 05.08.2002 (hasat sezonu başı) ve 25.08.2002 (hasat sezonu sonu) tarihlerinde olmak üzere toplam iki kere sanayi domateslerinden örnekler alınmıştır. Bu köyler; Adaköy, Aralık, Azatlı, Çeltikçi, Demireli, Derecik, Durumtay, Güllüce, Kavaklı, Kosubogazi, Mustafakemalpaşa Merkez, Ocaklı, Orhaniye, Yalintas, Yumurcaklı'dır (Çizelge 3.1). Örnekler, Anonymous (2000)'e göre her biri en az 1 kg (yaklaşık 10 tane) olmak üzere fabrikaya domates getiren römorklardan rasgele alınmıştır.

Çizelge 3.1. Sanayi domatesi örneklerinin alındığı köyler ve örnek kodları

| Köyler | Örnek Kodu | |
|------------|--------------------------|---------------------------|
| | I. Dönem (05.08.2003) | II. Dönem (25.08.2003) |
| Adaköy | ADA1 | ADA2 |
| Aralık | ARA1 | ARA2 |
| Azatlı | AZA1 | AZA2 |
| Çeltikçi | ÇEL1 | ÇEL2 |
| Demireli | DEM1 | DEM2 |
| Derecik | DER1 | DER2 |
| Durumtay | DUR1 | DUR2 |
| Güllüce | GÜL1 | GÜL2 |
| Kavaklı | KAV1 | KAV2 |
| Kosubogazi | KOS1 | KOS2 |
| Merkez | MER1 | MER2 |
| Ocaklı | OCA1 | OCA2 |
| Orhaniye | ORA1 | ORA2 |
| Yalintas | YAL1 | YAL2 |
| Yumurcaklı | YUM1 | YUM2 |

Alınan örnekler soğuk zinciri ile laboratuara getirilip -18 derecedeki derin dondurucuda analiz edinceye kadar muhafaza edilmiştir.

3.1.2. Arastirmada Kullanilan Kimyasal Maddeler

Çözücüler: Analiz için kullanılan çözücüler, aseton, diklormetan, etil asetat, n-hegzan, izooktan, toluen (LabScan) olup her biri analitik ve kromatografik saflıktadır.

Celite 545 (Merck)

Sodyum Klorür (Merck)

Susuz Sodyum Sülfat (Merck)

Florosil (Merck): 60/100 mesh irilikteki Florosil, etüvde 130 °C'de en az 2 saat bırakıldıktan sonra desikatörde sogutulmuş ve muhafaza edilmistir.

Silika Jel (Merck): Kullanmadan önce 130 °C'de en az 5 saat etüvde bırakıldıktan sonra desikatörde sogutulmustur. Deaktive etmek için her 98,5 g silika jel için 1,5 ml distile su eklenerek en az 2 saat çalkalanmistir.

Cam yünü, filtre kagidi, kurutma kagidi

Eluentler:

Eluent 1: n-hegzan + toluen 65 : 35 v/v

Eluent 2: toluen

Eluent 3: toluen + aseton 95 : 05 v/v

Eluent 4: toluen + aseton 8 : 2 v/v

3.1.3. Pestisit Standartları

Çalışma için domates zararlıları ile kimyasal savasta yaygın olarak kullanılan organik fosforlu insektisitlerden, chlorpyrifos-ethyl, diazinon, dichlorvos, fenitrothion, formothion, malathion, methamidophos, parathion-methyl ve pirimiphos-methyl (Dr. Ehrenstorfer GmbH) seçilmistir. Ancak diger bazı organik fosforlu bileşiklerin standartlarının temin edilmesindeki zorluklar nedeniyle çalışma kapsamına alınmamistir.

Söz konusu olan etkili maddelere ait özellikler, Öncüer (2000), Anonymous (2002b) ve Tomlin (2000)'den derlenerek aşağıda verilmistir.

Chlorpyrifos-ethyl: Kontakt, mide zehiri ve gaz etkili bir insektisittir. Balarilari ve balıklara çok zehirlidir. Zehirlilik sinifi 2 olan bu insektisitte LD₅₀: agizdan 270-914 mg/kg, deriden 2.000 mg/kg'dir. ADI ise 0,01 mg/kg'dir. Bekleme süresi, 15-20 gündür. Domatesin ana zararlılardan bir olan *H. armigera*' ya karsi ruhsatlıdır. Ayrıca toprakalti zararlıları için zehirli yem hazırlamada da kullanılır.

Diazinon: Kontakt ve mide zehiri etkilidir. Akarisit etkiye de sahiptir. Balarilari ve balıklara zehirlidir. Parazitoit böceklerise etkisi düşüktür. Zehirlilik sinifi 3'dür. LD₅₀: agizdan 300-850 mg/kg, deriden 3.600 mg/kg'dir. Bekleme süresi 7-15 gündür. Günlük alınabilir miktarı (ADI): 0,002 mg/kg'dir. Kullanım alanı oldukça geniş bir insektisit olup domateslerde yaprakbitleri (Hom., Aphididae), thripsler (Thy., Thripidae) ve yaprak pireleri (Hom., Cicadellidae) gibi yaygın olarak görülen zararlılara karsi kullanılır.

Dichlorvos: Gaz ve kontakt etkilidir. Akarisit etkisi de vardır. Yurdumuzda üretilen etkili maddelerdendir. Balarilari ve balıklara zehirlidir. Zehirlilik sinifi 1 olup, LD₅₀: agizdan 514-580 mg/kg, deriden 75 mg/kg'dir. Bekleme süresi 3-5 gündür. ADI: 0,004 mg/kg'dir. Gaz etkili olması nedeniyle seralarda çok kullanılan bir insektisittir. Yine yukarıda bahsedilen zararlılar için yaygın olarak kullanılmaktadır.

Fenitrothion: Kontakt ve mide zehiri etkilidir. Balarisi, parazitoit ve predatör böcekler, balıklar ve kuşlara etkisi düşüktür. Zehirlilik sinifi 2'dir. LD₅₀: agizdan 250-500 mg/kg, deriden 1.300 mg/kg'dir. Bekleme süresi 15 gündür. ADI: 0,001 mg/kg'dir. Sebzelede yaprakbitleri gibi zararlılara karsi önerilmektedir.

Formothion: Kontakt, mide zehiri ve gaz etkilidir. Penetrasyon yeteneği de iyidir. Balarilari ve balıklara zehirlidir. Zehirlilik sinifi 2 olup LD₅₀: agizdan 255-290 mg/kg, deriden 1.680-2.830 mg/kg'dir. ADI ise 0,001 mg/kg'dir. Bekleme süresi 15-20 gündür. Sebzelede beyazsinek gibi zararlılara karsi ruhsatlıdır.

Malathion: Kontakt, mide zehiri ve buhar etkilidir. Akarisit özelliği de vardır. Balarilari, parazitoit ve predatör böceklerise etkisi düşüktür. Zehirlilik sinifi 3 olan bu insektisitte LD₅₀: agizdan 2800 mg/kg, deriden 4100 mg/kg'dir. ADI: 0,02 mg/kg'dir. Bekleme süresi 7 gündür. Domates zararlılarının çoğuna karsi ruhsatlıdır.

Methamidophos: Kontakt ve mide zehiri etkilidir. Akarisit etkisi de vardır. Yurdumuzda üretilen etkili maddelerdendir. Balarilari, parazitoit ve predatör böcekler için zehirlidir. Zehirlilik sinifi 1 olan bu insektisitte LD₅₀: agizdan 18-21 mg/kg, deriden 118 mg/kg'dir. ADI: 0,0006 mg/kg, bekleme süresi 21 gündür. Genel olarak yaprakbitlerine karsi kullanilir. Domateste ruhsatli degildir.

Parathion-methyl: Kontakt, mide zehiri ve gaz etkilidir. Balarilari, parazitoit ve predatör böcekler; baliklar ve av hayvanlari için çok zehirlidir. Zehirlilik sinifi 1'dir. LD₅₀: agizdan 9-25 mg/kg, deriden 300-400 mg/kg'dir. Günlük alinabilir miktar 0,02 mg/kg'dir. Bekleme süresi 15 gündür. Danaburnu (*Gryllotalpa gryllotalpa* L. [Ort., Gryllotalpidae]) için ruhsatlidir.

Pirimiphos-methyl: Kontakt ve fümigant etkilidir. Akarisit etkisi de vardır. Zehirlilik sinifi 3 olup LD₅₀: agizdan 2.000 mg/kg, deriden 4.592 mg/kg'dir. ADI ise 0,01 mg/kg'dir. Yaprakbiti ve beyazsinek gibi zararlılara karsi kullanilmaktadir.

3.1.4. Arastirmada Kullanilan Cihaz ve Cam Malzemeler

a) Cihazlar:

- Yüksek hizli blendir (Waring Commercial Blendor)
- Vakumlu rotary evaporator (Heidolph LABOROTA 4000)
- Gaz kromatografisi (HP 6890 GC System)

b) Cam Malzemeler:

-Nuçe erleni ve porselen süzgeci, 250 ve 500 ml'lik silifli balon, 500 ml'lik musluklu ayirma hunisi, 100 ve 250 ml'lik mezür, cam kolon (90 mm uzunluk, 20 mm çap), cam huni, 5 ve 10 ml'lik pipet, 25 ml'lik balon joje, cam vial.

3.2. Metot

Ülkemizde kullanilmakta olan pestisit kalinti analiz metotlari Tarim Bakanligi tarafından 1998 yilinda derlenmistir (Anonymous, 1998b). Bu derlemede domateslerde

uygulanabilecek organik fosforlu insektisitlerin kalintilarini tespit etmek için kullanılan analiz metotlari, tek bir etkili madde ya da çoklu bir gruba göre verilmiştir.

Yurtdisinda yaygin olarak kullanılan tek bir etkili madde ya da çoklu analiz metotlari ise Anonymous (2000)'de toplanmıştır.

Bu çalışmada mevcut olan cihaz, malzeme, domates örneği ve diğer imkanlar düşünülerek çoklu kalinti analiz metotlarından biri olan DFG (Deutsche Forschungsgemeinschaft) S19 çoklu-kalinti analiz metodu (Anonymous, 1992) baz alınarak analizler yapılmıştır.

3.2.1. Kalibrasyon Çalışmaları

Kalinti analizleri yapılacak organik fosforlu etkili maddelerin standartlari, aseton içinde çözülerek stok çözeltiler elde edilmiştir. Her bir etkili madde için 100, 200, ve 500 ppb'lik 3 standart çözelti hazırlanmıştır. Standart çözeltilerinin kalibrasyon çalışmaları ileride detaylari verilen cihaz ve analiz sartlarında gerçekleştirilmiştir. Üç farklı konsantrasyondaki her bir karışım (mix) solüsyonunun analiziyle kalibrasyon eğrileri elde edilmiştir.

3.2.2. Geri Kazanım (Recovery) Çalışmaları

Domates örneklerinden organik fosforlu insektisitlerin kalintilarinin ekstraksiyonu için metot belirlendikten sonra geri kazanım (recovery) çalışmaları gerçekleştirilmelidir. Ancak bu çalışmanın yürütüldüğü laboratuvar ve cihaz kosullarında domates için geri kazanım çalışmaları yapıldığından (Durmusoglu, 2002) kısıtlı proje bütçesi nedeniyle tekrar edilmemiştir.

3.2.3. DFG S19 Çoklu Kalinti Analiz Metodu

Metot, standart olarak ekstraksiyon (aseton), sıvı/sıvı ayırma (diklormetan) ve temizleme (clean-up) safhalarından oluşmuştur.

a) Ekstraksiyon

100 g örnek 200 ml aseton eklenerek blendirda 3 dakika yüksek hızda homojenize edilmistir. Karisim üzerine 10 g celite eklenerek tekrar 10 saniye daha homojenize edilmistir.

b) Sivi/Sivi Ayirma

Karisim filtre kagidi konulmus nuçe üzerinden düşük vakum altinda nuçe erlenine süzülmüştür. Elde edilen süzüntü, 500 ml'lik ayirma hunisine konulmus ve üzerine 20 g sodyum klorür eklenerek 3 dakika kuvvetlice çalkalanmistir. Sonra üzerine 100 ml diklormetan ekleyerek 2 dakika daha çalkalayip, fazlarin ayrilmasi için yaklasik 10 dakika bekletilmistir. Fazlar ayrilince alttaki sulu faz atilmis, üstteki organik faz ise sirasiyla cam yünü ve susuz sodyum sülfat kullanilarak hazirlanmis huniden 500 ml'lik balona süzülmüştür. Süzme islemi bittikten sonra ayirma hunisi iki kez etil asetat ile çalkalanip ayni huniden yine ayni balona toplanmistir. Süzüntü evaporatörde, 40-50 °C'de yaklasik 2 ml kalana kadar konsantre edilmistir.

c) Temizleme

Florosil kolonda temizleme

Florosil kolon, cam kolonun altina cam yünü ve üzerine 1 g florosil eklenerek, olusturulmustur. Daha önceki asamada elde edilen konsantrasyon 10 ml etil asetat ile çözümlü hazirlanan bu kolondan geçirilerek 250 ml'lik balona toplanmis ve evaporatörde yaklasik 2 ml kalana kadar konsantre edilmistir. Elde edilen konsantrasyon 5 ml izooktan ile çözümlü, 60-70 °C'de evaporatörde 1 ml kalana kadar konsantre edilmistir.

Silika jel kolonda temizleme

Silika jel kolon sirasiyla, en altta cam yünü, 1 g önceden deaktive edilmiş silika jel, susuz sodyum sülfat ve en üstte tekrar cam yünü kullanilarak hazirlanmistir. Bu kolondan önce 5 ml n-hegzan geçirilerek kolonun sartlanmasi saglanmistir. Daha sonra konsantre edilmiş örnek kolona konulup üzerine 1 ml n-hegzan konularak örneğin kolondan geçirilmesi saglanmistir. Bu asamadaki çıkan sivi atilmistir. Sonra, 5 ml eluent 1, önce örneği içeren balonuna konulup yavasça çalkalanmis ve hemen ardından kolondan geçirilerek 25 ml'lik balon jojeye toplanmistir. Ayni islem sirasiyla 5'er ml eluent 2, eluent

3 ve eluent 4 ile yapılarak yine aynı balon jöjeye toplanmıştır. Bu solüsyon vialle alınarak cihaza verilmiştir.

3.2.4. Gaz Kromatografisi Cihazı ve Çalışma Şartları

Temizlenmiş ve uygun hacme kadar seyreltilmiş eluat gaz kromatografisi cihazına, cihaza entegre olarak bulunan otomatik enjektör tarafından enjekte edilmiştir. Analizin yapıldığı gaz kromatografisinin çalışma şartları Çizelge 3.2’de verilmiştir. Kalıntı miktarları Hewlett Packard HP GC ChemStation yazılımı tarafından otomatik olarak hesaplanmıştır.

Çizelge 3.2. Gaz Kromatografisi cihazının çalışma şartları

| | |
|---------------------------|---|
| Cihaz | HP 6890 GC System |
| Otomatik enjektör | HP GC 6890 Injector |
| Dedektör | Nitrogen Phosphorous Detector (NPD) |
| Dedektör sıcaklığı | 300 °C |
| Inlet | Splitless |
| Inlet sıcaklığı | 250 °C |
| Inlet basıncı | 10,90 psi |
| Kolon | J&W DB-1 (% 100 Dimethylpolysiloxane) 30,0 m x 320,00µm çap - 0,25µm film kalınlığı |
| Tasiyici gaz | Helyum |
| Make up gaz | Azot |
| Hidrojen akis hızı | 3,0 ml/dak |
| Hava akis hızı | 60,00 ml/dak |
| Kolon + Make up akis hızı | 2,7 ml/dak |
| Firin sıcaklığı | 70 °C (2dak) $\xrightarrow{25^{\circ}C/dak}$ 150°C 150°C $\xrightarrow{3^{\circ}C/dak}$ 200 °C 200 °C $\xrightarrow{8^{\circ}C/dak}$ 280 °C (10 dak). |

4. SONUÇLAR VE TARTISMA

4.1. Metot Çalışmaları

Pestisit kalinti analizlerinde kullanılan pek çok ekstraksiyon metodu bulunmaktadır. Gelisen teknoloji beraberinde bu tür çalışmaların sonuçlarını daha kolay, daha hassas ve daha çabuk elde edilmesini sağlamıştır. Bu yüzden gerek metot ve gerekse de araştırma sayıları hızla artmaktadır (Sherma, 2001). Bu metotların bazıları tek bir etkili maddenin tespitine özellesirken bazıları da birden fazla etkili maddenin (çoklu-kalinti) analizi de kullanılabilir. Yaygın olarak kullanılan metotlar, ülkemizde Tarım ve Köyisleri Bakanlığı tarafından 1998'de (Anonymous, 1998b), dünyada ise Anonymous (2000) ve Motohashi et al. (1996) tarafından derlenmiştir.

Son yıllarda yapılan metot geliştirme çalışmalarının paralelinde çok sayıda yeni ekstraksiyon metotları geliştirilmiştir. Bunların arasında katı-faz (solid-phase) ekstraksiyonu (SPE), superkritik sıvı (supercritical fluid) ekstraksiyonu (SFE) ve katı-faz mikroekstraksiyonu en gözde olan yöntemlerdir. Bu yöntemlerin geliştirme amaçları, ekstraksiyonda kullanılan kanserojen riski yüksek olan çözücülerin kullanımını azaltmak, ekstraksiyon aşamasındaki süreyi azaltıp daha hızlı bir otomasyon sağlamak ve daha etkili, hassas sonuçlar elde etmek şeklinde özetlenebilir (Wan & Wong, 1996).

Fakat sözü edilen yöntemler halen oldukça maliyetli metotlardır. Bu çalışmada, eldeki imkanlar değerlendirildiğinde klasik ekstraksiyon aşamalarını içeren DFG S19 çoklu kalinti analiz metodu kullanılmıştır (Anonymous, 1992). Metot, temel olarak ekstraksiyon (aseton), sıvı/sıvı ayırma (diklormetan) ve temizleme (clean-up) safhalarından oluşmaktadır.

DFG S19 çoklu-kalinti analiz metodunun en olumsuz yani, sıvı/sıvı ayırma aşamasında kullanılan ve yüksek derecede toksik olan diklormetan çözücüsünün kullanılmasıdır. Koinecke et al. (1994)'in yaptığı bir çalışmada bu çözücünün yerine sikloheksan, tertiary-butil-metil-eter gibi daha az toksik olan çözücülerin kullanılmasının daha uygun olacağını belirtmiştir. Diğer taraftan Specht et al. (1995) ise diklormetanin

yerine etil asetat/siklohegzan (1/1) karışımının en uygun olacağına karar vermişlerdir. Bu çalışma kapsamında ise çözücü olarak diklormetan kullanılmıştır.

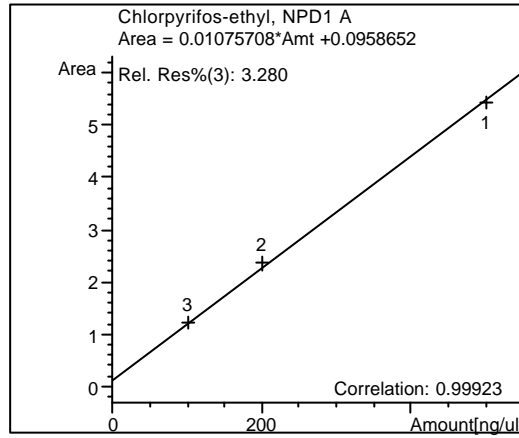
Temizleme aşamasının birincisinde, hazırlanan küçük cam kolona florosil, ikincisinde ise silika jel maddeleri kullanılmıştır. Tekel & Hatik (1996) yaptıkları derlemede çeşitli temizleme aşamalarını kıyaslamışlardır. Aynı derlemede gidalar ve bitkisel materyaller için uygulanan temizleme tekniklerinde, florosil, alumina ve silika jel gibi adsorbant maddelerin uygun olduğu belirtilmiştir.

Elde edilen ekstraktalar 50 ppb'lik tespit edilme limiti ile gaz kromatografisi cihazı ile analiz edilmiştir. Torres et al. (1996), meyve ve sebzelerde pestisit kalıntılarının belirlenmesi hakkında yaptıkları derlemede, çeşitli pestisit gruplarının kalıntılarını belirlemek için tavsiye edilen bazı dedektör tiplerinden bahsetmişlerdir. Sözü edilen derlemede, NPD dedektörün, organik fosforlu insektisitlerin kalıntılarını araştırmada önemli bir yere sahip olduğu belirtilmiştir. Yine aynı derlemede, çeşitli dedektör tiplerinin çeşitli insektisit gruplarının kalıntılarının analizinde kullanıldığını ve NPD dedektörün genellikle diğer selektif dedektörlerle birlikte pestisit kalıntı izleme çalışmalarında kullanıldığı belirtilmiştir. Benzer bir çalışmada, maliyet ve performans açısından düşünüldüğünde ECD (Electron Capture Detector) ve NPD dedektörlerinin kombinasyonu olan bir gaz kromatografisi cihazın, bitkisel materyalde pestisit kalıntı izleme çalışmaları için uygun olduğu belirtilmiştir (Tekel & Hatik, 1996). Bu çalışmada ise mevcut imkanlara dahilinde NPD dedektör kullanılarak organik fosforlu insektisitlerden bazı etkili maddelerin kalıntısı araştırılmıştır.

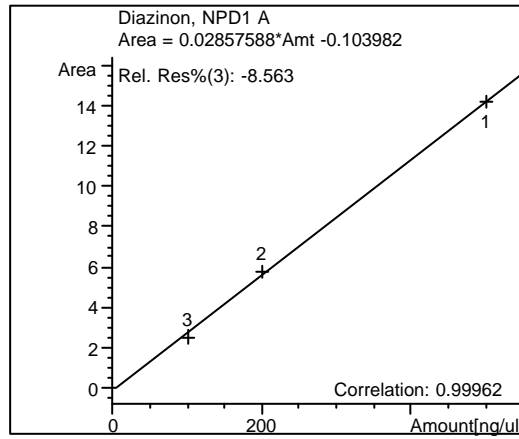
4.1.1. Kalibrasyon Çalışmaları

Materyal ve metod kısmında belirtildiği gibi kalıntı analizleri yapılacak organik fosforlu etkili maddelerin standartları, aseton içinde çözülerek stok çözeltiler elde edilmiştir. Her bir etkili madde için 100, 200, ve 500 ppb'lik 3 standart çözelti hazırlanmıştır. Üç farklı konsantrasyondaki her bir karışım solüsyonunun analiziyle elde edilen kalibrasyon eğrileri aşağıda görülmektedir (Şekil 4.1 - 4.9).

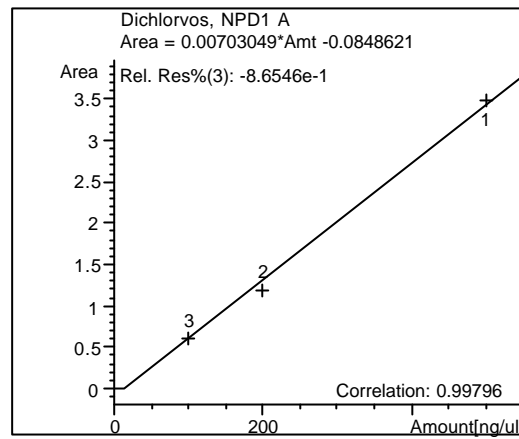
Kalibrasyon egrileri incelendiği zaman korelasyon degerleri sirasiyla chlorpyrifos-ethyl için 0,99923, diazinon için 0,99962, dichlorvos için 0,99796, fenitrothion için 0,99886, formothion için 0,99954, malathion için 0,99824, methamidophos için 0,9913, parathion-methyl için 0,99919 ve pirimiphos-methyl için 0,99951'dir. Bu degerlerin ideal olan 1 degerine yakin olmasi kalibrasyon çalismalarinin basarili oldugunu göstermistir (Green, 1996).



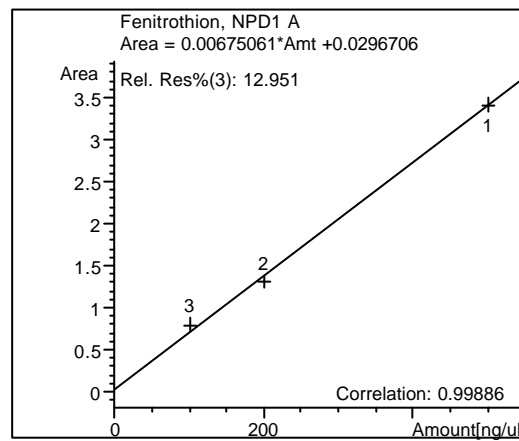
Sekil 4.1. Chlorpyrifos-ethyl'e ait kalibrasyon egrisi.



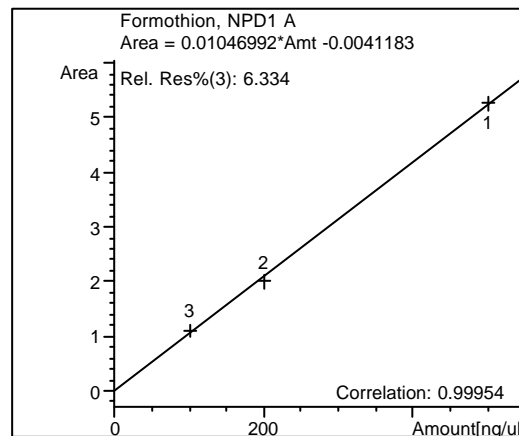
Sekil 4.2. Diazinon'a ait kalibrasyon egrisi.



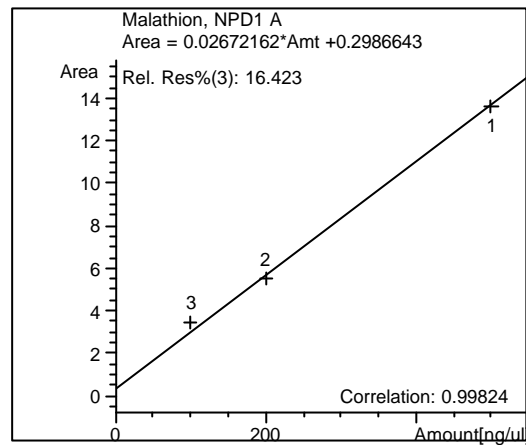
Sekil 4.3. Dichlorvos'a ait kalibrasyon egrisi.



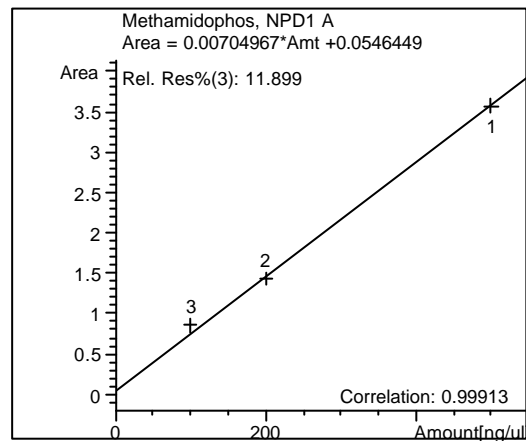
Sekil 4.4. Fenitrothion'a ait kalibrasyon egrisi.



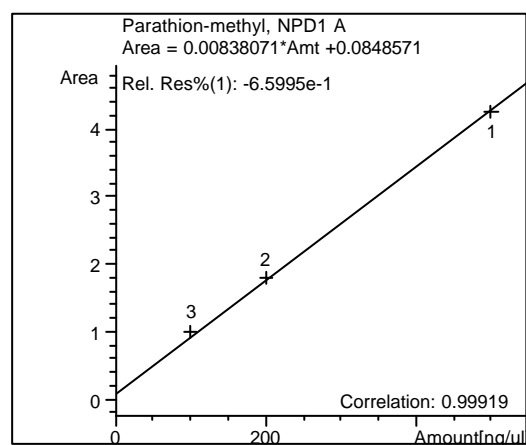
Sekil 4.5. Formothion'a ait kalibrasyon egrisi.



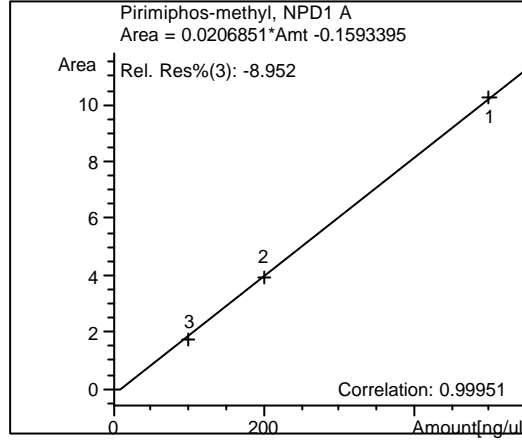
Sekil 4.6. Malathion'a ait kalibrasyon egrisi.



Sekil 4.7. Methamidophos'a ait kalibrasyon egrisi.



Sekil 4.8. Parathion-methyl'e ait kalibrasyon egrisi.



Şekil 4.9. Pirimiphos-methyl'e ait kalibrasyon egrisi.

Kalibrasyon çalışmalarından sonra mevcut alet ve metot ile yapılan ön çalışmalar sonucunda minimum tespit edilebilirlik limitinin 50 ppb olduğu bulunmuştur.

İncelenen domates ekstraktinin gaz kromatografisi analizinde iyi bir ayırım sağlanmıştır. Ekstraksiyon sırasında girişim yapan maddelerin büyük bir bölümü ortadan kaldırıldığı için pestisit kalıntılarının çıkış sürelerinde matriks etki oluşmamıştır.

Araştırılan etkili maddenin sözü edilen cihaz koşullarında alikonma zamanları ise Çizelge 4.1.'de verilmiştir.

Çizelge 4.1. Etkili maddelere göre alikonma zamanları

| Etkili Madde | Alikonma Zamanları (dak.) |
|--------------------|---------------------------|
| Chlorpyrifos-ethyl | 19.251 |
| Diazinon | 14.465 |
| Dichlorvos | 5.789 |
| Fenitrothion | 18.080 |
| Formothion | 15.680 |
| Malathion | 18.816 |
| Methamidophos | 5.200 |
| Parathion-methyl | 16.583 |
| Pirimiphos-methyl | 20.086 |

4.2. Örnek Analiz Çalışmaları

Çalışma kapsamında, hasat dönemi basında 15 adet ve hasat döneminin sonlarına doğru da 15 adet olmak üzere toplam 30 adet sanayi domates örneği DFG S19 çoklu analiz metodu ile organik fosforlu insektisitlerden chlorpyrifos-ethyl, diazinon, dichlorvos, fenitrothion, formothion, malathion, methamidophos, parathion-methyl ve pirimiphos-methyl kalıntıları açısından incelenmiştir. NPD dedektör ile elde edilen kromatogramlar Ek 1-30'da verilmiştir.

Sözü edilen etkili maddelerin domatesteki tolerans değerleri Türk Gıda Kodeksi'nden alınmıştır (Anonymous, 1997).

Örneklerin tümünde chlorpyrifos-ethyl, diazinon, fenitrothion, formothion, malathion ve pirimiphos-methyl kalintisi tespit edilememiştir.

Hasat dönemi basında alınan 15 örneğin altısında toleransi aşmayan miktarlarda dichlorvos kalintisi tespit edilmiştir (Çizelge 4.2). Hasat döneminin sonlarına doğru alınan 15 örneğin ise dördünde yine toleransi aşmayan miktarlarda dichlorvos kalintisine rastlanılmıştır. Ancak bu örneklerin 10 tanesinde domateste ruhsatlı olmayan methamidophos kalintisine de rastlanılmış ve bunlardan sekizindeki değerler toleransın üzerinde bulunmuştur.

Sadece bir örnekte (YAL1) dichlorvos ile birlikte parathion-methyl'in kalintisine rastlanmıştır ve parathion-methyl kalintisi toleransi yaklaşık üç kat aşmış belirlenmiştir.

Gerek hasat başlangıcı ve gerekse de hasat sonlarına rastlayan dönemde alınan örneklerin tamamı dikkate alındığında; örneklerin %33,3'ünde dichlorvos kalintisi tespit edilmiş ve bu değerlerin tamamının toleransın altında olduğu görülmüştür.

Durmuşoğlu (2002)'nin yaptığı çalışma sonucu 32 domates örneğinin 12 tanesinde organik fosforlu insektisit kalintisine rastladığını, bir örnekte dichlorvos, bir başka örnekte chlorpyrifos-ethyl ve iki örnekte ise parathion-methyl kalıntılarının tolerans değerlerinin üzerinde tespit ettiğini bildirmiştir.

Çizelge 4.2. Sanayi domates örneklerinde tespit edilen etkili maddeler ve kalıntı miktarları (ppb)

| Örnek Kodu | Etkili Maddeler | | | | | | | | |
|------------------------|-----------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|
| | CE | DZ | DC | FE | FO | MA | MS | PA | PM |
| ADA1 | t.e. | t.e. | t.e. | t.e. | t.e. | t.e. | t.e. | t.e. | t.e. |
| ADA2 | t.e. | t.e. | 195 | t.e. | t.e. | t.e. | t.e. | t.e. | t.e. |
| ARA1 | t.e. | t.e. | t.e. | t.e. | t.e. | t.e. | t.e. | t.e. | t.e. |
| ARA2 | t.e. | t.e. | t.e. | t.e. | t.e. | t.e. | 194 | t.e. | t.e. |
| AZA1 | t.e. | t.e. | 147 | t.e. | t.e. | t.e. | t.e. | t.e. | t.e. |
| AZA2 | t.e. | t.e. | 73 | t.e. | t.e. | t.e. | t.e. | t.e. | t.e. |
| ÇEL1 | t.e. | t.e. | 117 | t.e. | t.e. | t.e. | t.e. | t.e. | t.e. |
| ÇEL2 | t.e. | t.e. | t.e. | t.e. | t.e. | t.e. | 247 | t.e. | t.e. |
| DEM1 | t.e. | t.e. | t.e. | t.e. | t.e. | t.e. | t.e. | t.e. | t.e. |
| DEM2 | t.e. | t.e. | 165 | t.e. | t.e. | t.e. | t.e. | t.e. | t.e. |
| DER1 | t.e. | t.e. | t.e. | t.e. | t.e. | t.e. | t.e. | t.e. | t.e. |
| DER2 | t.e. | t.e. | t.e. | t.e. | t.e. | t.e. | 220 | t.e. | t.e. |
| DUR1 | t.e. | t.e. | t.e. | t.e. | t.e. | t.e. | t.e. | t.e. | t.e. |
| DUR2 | t.e. | t.e. | t.e. | t.e. | t.e. | t.e. | 273 | t.e. | t.e. |
| GÜL1 | t.e. | t.e. | 75 | t.e. | t.e. | t.e. | t.e. | t.e. | t.e. |
| GÜL2 | t.e. | t.e. | t.e. | t.e. | t.e. | t.e. | 132 | t.e. | t.e. |
| KAV1 | t.e. | t.e. | t.e. | t.e. | t.e. | t.e. | t.e. | t.e. | t.e. |
| KAV2 | t.e. | t.e. | t.e. | t.e. | t.e. | t.e. | 538 | t.e. | t.e. |
| KOS1 | t.e. | t.e. | t.e. | t.e. | t.e. | t.e. | t.e. | t.e. | t.e. |
| KOS2 | t.e. | t.e. | 92 | t.e. | t.e. | t.e. | t.e. | t.e. | t.e. |
| MER1 | t.e. | t.e. | t.e. | t.e. | t.e. | t.e. | t.e. | t.e. | t.e. |
| MER2 | t.e. | t.e. | t.e. | t.e. | t.e. | t.e. | 361 | t.e. | t.e. |
| OCA1 | t.e. | t.e. | 106 | t.e. | t.e. | t.e. | t.e. | t.e. | t.e. |
| OCA2 | t.e. | t.e. | t.e. | t.e. | t.e. | t.e. | 300 | t.e. | t.e. |
| ORA1 | t.e. | t.e. | 125 | t.e. | t.e. | t.e. | t.e. | t.e. | t.e. |
| ORA2 | t.e. | t.e. | t.e. | t.e. | t.e. | t.e. | 370 | t.e. | t.e. |
| YAL1 | t.e. | t.e. | 84 | t.e. | t.e. | t.e. | t.e. | 325 | t.e. |
| YAL2 | t.e. | t.e. | t.e. | t.e. | t.e. | t.e. | 423 | t.e. | t.e. |
| YUM1 | t.e. | t.e. | t.e. | t.e. | t.e. | t.e. | t.e. | t.e. | t.e. |
| YUM2 | t.e. | t.e. | t.e. | t.e. | t.e. | t.e. | t.e. | t.e. | t.e. |
| Tolerans Degeri | 200 | 200 | 200 | 200 | 100 | 500 | 200 | 100 | 500 |

t.e: tespit edilememistir ya da tespit edilebilirlik limitinin altındadır (50 ppb).

CE= Chlorpyrifos-ethyl, DZ= Diazinon, DC= Dichlorvos, FE= Fenitrothion,

FO= Formothion, MA= Malathion, MS= Methamidophos,

PA= Parathion-methyl, PM= Pirimiphos-methyl

Gidalarda zirai ilaç kalinti düzeylerinin saptanması amacıyla ülkemizde bir çok İl Gıda Kontrol Laboratuvarlarının ortaklaşa yürüttükleri bir proje kapsamında, 1990-1994 yılları arasında Antalya, Muğla (Fethiye) ve İzmir'den alınan toplam 1.920 sebze ve meyve örneği çeşitli insektisit ve fungusit kalıntıları yönünden incelenmiştir. Analiz edilen 255 sera domates örneğinin %89,36'si toleranslara uygun bulunurken, organik fosforlu etkili maddelerden; 3 örnekte malathion, 4 örnekte parathion-methyl, 11 örnekte diazinon ve 3 örnekte dichlorvosun kalıntısı, tolerans değerlerinin üzerinde tespit edilmiştir (Anonymous, 1996b).

Benzer şekilde Yigit (1977), tarafından Marmara Bölgesi'nde birçok sebze ve meyvede çeşitli pestisit kalıntılarını araştırılmış ve örneklerin %83'ünde DDT, lindane, aldrin ve malathion kalıntılarına rastlanmıştır. Analize alınan örneklerin ortalama %4,6'sında, %10-16 arasında değişen oranlarda tolerans üstü kalinti saptanmıştır.

Bu çalışma kapsamında analiz edilen örneklerin %33,3'ünde methamidophos kalıntısı bulunmuş ve bunların da %80'inde, %10-70 arasında değişen oranlarda tolerans üstü kalinti saptanmıştır. Daha önceden de sözü edildiği gibi methamidophos, domates bitkisinde herhangi bir zararıya karşı ruhsatlı değildir. Pamuk ve tütünde emici böceklerle karşı önerilen bu ilacın emsallerine göre nispeten ucuz, etkili ve yaygın bulunması gibi faktörlerden dolayı yetiştiricilerce ruhsatlı olmadığı kültür bitkilerinde de özellikle yaprakbitlerine karşı yaygın bir şekilde kullanıldığı bilinmektedir. Basında, 2002 yılında ihraç edilen biberlerde bu etkili maddenin kalıntıları nedeniyle önemli sorunlar yaşandığı gündeme gelmiştir. Bu çalışmanın sonuçları, domates için benzer bir duruma işaret etmektedir. Güvener et al. (1981) de methamidophos etkili maddeli preparatların hiyar, biber, domates gibi bazı sebzelerde kullanıldığını bildirmiştir. Diğer yandan Güvener et al. (1984), 1982 ve 1983 yılları arasında İzmir ve Adana yöresindeki bahçelerden alınan çeşitli sebze ve meyvelerden oluşan 51 örnekte bir domates ve bir maydanoz örneğinde methamidophos kalinti miktarını toleransların üzerinde bulmuştur.

Buna karşın tüketime sunulmuş tarımsal ürünler üzerindeki pestisit kalıntısı izleme çalışmalarından ilki olan ve Otacı et al. (1972) tarafından 1969-1970 yılları arasında İstanbul ve Adana'da bulunan çeşitli pazarlardan getirilen domates, sivribiber, patlıcan,

hiyar, kabak ve dolmalık biberden olusan sebze örneklerinde parathion kalintilarin tolerans seviyesinin altinda oldugu bildirilmistir. Yine çeşitli zamanlarda Türkiye'nin çeşitli yörelerinde yapılan çalışmalarda bulunan kalintilarin çoğu tolerans limitlerinin altinda oldugu gözlenmistir (Güvener et al., 1977, 1981; Tufan, 1984; Hisil & Tufan, 1984; Aysal et al., 1999; Duru, 2002).

Mustafakemalpaşa ilçesindeki domateste uygulanan kimyasal mücadele genel olarak fide üretim asamasında Nisan ayında iki kez, domates üretiminde ise Mayıs-Haziran aylarında bir kez, Haziran-Temmuz aylarında bir kez ve Temmuz ayında yine bir kez olmak üzere toplam üç kez ilaçlama yapılırken hasat zamanı genelde Ağustos ayına rastlamaktadır (Darga, 1998). Bütün bunlar değerlendirildiğinde yetistiricilerin hasat zamanına yakın dönemlerde dahi kimyasal mücadeleye devam ettikleri ve bekleme sürelerine genelde uymadıkları yönündeki düşünce ve yargılar güçlenmektedir.

Görüldüğü gibi sebzelerdeki çok az sayıdaki pestisit kalinti izleme çalışmalarında çeşitli gruplardan pek çok etkili maddenin kalıntilarına rastlamak mümkündür. Bu çalışmada ise analiz edilen 30 adet sanayi domates örneği sonuçlarına bakarak sanayi domateslerinde kalinti sorununun boyutlarını tam olarak yansıtmak ve kesin yargılarda bulunmak doğal olarak mümkün değildir. Ancak bu çalışma sanayi domateslerindeki kalinti problemine az da olsa ışık tutmuş ve ilk verileri ortaya koymuştur. Konunun daha kapsamlı araştırmalarla irdelenmesinin ve sürekli rutin analizlerle gelişmiş ülkelerde olduğu gibi (Anonymous, 1996c, 2002c, 2002d) kontrol altında tutulmasının gerekli olduğu, bu tip analizlerin sadece organik fosforlu insektisitler için değil sıkça kullanılan diğer tüm pestisit grupları için yapılmasının gerekli ve yararlı olacağı düşünülmektedir.

KAYNAKLAR DIZINI

- Abbassy, M.S.**, 2001, Pesticide residues in selected vegetables and fruits in Alexandria City, Egypt, 1997–1998, *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 67:225-232.
- Akiyama, Y., Yoshioka, N. & Tsuji, M.**, 2002, Pesticide residues in agricultural products monitored in Hyogo Prefecture, Japan, FYs 1995–1999, *J. AOAC Int.*, 85(3):692-703.
- Andersen, J.H. & Poulsen, M.E.**, 2001, Results from the monitoring of pesticide residues in fruit and vegetables on the Danish market, 1998-99, *Food Addit. Contam.*, 18(10):906-931.
- Anonymous**, 1992, Manual of Pesticide Analysis, Deutsche Forschungsgemeinschaft, Vol. II, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 313p.
- Anonymous**, 1996a, T.C. Tarım ve Köyisleri Bakanlığı, Bursa İl Müdürlüğü Brifing Raporu.
- Anonymous**, 1996b, Gıdalarda Katkı-Kalinti ve Bulasanların İzlenmesi. Bölüm: Gıdalarda zirai ilaç kalinti düzeylerinin tespiti, Uludağ Üniversitesi Basımevi, Bursa, 9-27.
- Anonymous**, 1996c, Report on the National Residue Survey: 1991-1992, Bureau of Resource Science (BRS), Department of Primary Industries and Energy, Parkes, Australia, 77p.
- Anonymous**, 1997, Türk Gıda Kodeksi, T.C. Resmi Gazete, 16 Kasım 1997, 23172 sayılı Yönetmeliği.
- Anonymous**, 1998a, Integrated Pest Management, IPM case studies of GCPF member companies and associations, Global Crop Protection Federation Publications, Belgium, 43p.

Anonymous, 1998b, Ülkemizde Kullanılmakta Olan Pestisit Kalinti Analiz Metotlari, Tarim ve Köyisleri Bakanligi Tarimsal Arastirmalar Genel Müdürlüğü, Ankara, 70s.

KAYNAKLAR DIZINI (devam)

Anonymous, 1999, Organophosphate Pesticides in Food, A Primer on Reassessment of Residue Limits, EPA Fact Sheets No: 735-F-99-014, 3p.

Anonymous, 2000, Codex Alimentarius: Vol. 2A Part 1 - Pesticide Residues in Food - Methods of analysis and sampling. 2nd ed., 99p.

Anonymous, 2002a, Processed Tomato Products Situation & Outlook, Horticultural and Tropical Products Division, FAS Attache Reports, July 2002 Issue, USDA, 15p.

Anonymous, 2002b, Bitki Koruma Ürünleri 2002, T.C. Tarim ve Köyisleri Bakanligi, Koruma ve Kontrol Genel Müdürlüğü, Ankara, 336s.

Anonymous, 2002c, Monitoring of Pesticide Residues in Products of Plant Origin in the European Union, Norway, Iceland and Liechtenstein, 2000 Report, European Commission, Health & Consumer Protection Directorate - General, Directorate F - Food and Veterinary Office, Unit 4, 24 April 2002, 196p.

Anonymous, 2002d, Food and Drug Administration (FDA) Pesticide Monitoring Program, Residue Monitoring 2000, U. S. Food and Drug Administration, Center for Food Safety and Applied Nutrition, May 2002, 24p.

Aysal, P., Gözek, N., Artik, A. & Tunçbilek, S., 1999, ¹⁴C-Chlorpyrifos residues in tomatoes and tomato products, *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 62:377-382.

Darga, A., 1998, Mustafakemalpaşa ilçesinde tarimi yapılan sanayi tipi domates mekanizasyonunda islem zinciri ve makine-insan isgücü zamani gereksinimi, *Ulud. Üniv. Zir. Fak. Derg.*, 13:133-144.

KAYNAKLAR DIZINI (devam)

- Dejonckheere, W., Steurbaut, W., Drieghe, S., Verstraeten R. & Braeckman, H.**,1996, Monitoring of pesticide residues in fresh vegetables, fruits, and other selected food items in Belgium, 1991-1993, *J. AOAC Int.*, 79(1):97-110.
- Dogheim, S.M., Gad Alla, S.A., El-Marsafy, A.M. & Fahmy, S.M.**, 1999, Monitoring pesticide residues in egyptian fruits and vegetables in 1995, *J. AOAC Int.*, 82(4):948-955.
- Dogheim, S.M., Gad Alla, S.A. & El-Marsafy, A.M.**, 2001, Monitoring pesticide residues in egyptian fruits and vegetables during 1996, *J. AOAC Int.*, 84(2):519-531.
- Durmusoglu, E.**, 2002, Izmir'de pazara sunulan domates ve hiyarlarda bazi organik fosforlu insektisit kalintilarinin saptanmasi üzerinde arastirmalar, *Türk. entomol. derg.*, 26(2):93-104.
- Durmusoglu, E.**, 2003, Market basket monitoring of some organophosphorus pesticides on apple and strawberry in Izmir province, Turkey, *Archiv für Lebensmittelhygiene*, 54(1):16-19.
- Durmusoglu, E. & Çelik C.**, 2001, Türkiye'de pestisit kalintilari üzerindeki arastirmalar, *Türk. entomol. derg.*, 25(1):65-80.
- Durmusoglu, E., Savas, H. S., Yilmaz, Ö. & Çelik, C.**, 1999, Review of the toxicology of the registered pesticides used against pest in Turkey, The 4th Congress of Toxicology in Developing Countries Abstracts, 6-10 November, 1999, Antalya, 284p.
- Duru, A.U.**, 2002, Ege bölgesinde örtü altında yetistirilen domateslerde yaygin olarak kullanılan bazi pestisitlerin kalintilari ve ekstraksiyon yöntemlerinin arastirilmasi, Yüksek Lisans Tezi, Ege Üniversitesi, Fen Bilimleri Enst., 113s (yayinlanmamis).

KAYNAKLAR DIZINI (devam)

- Frank, R. Braun, H.E. & Ripley B.D.**, 1987, Residues of insecticides, fungicides, and herbicides on Ontario-grown vegetables, 1980-1985, *J. AOAC Int.*, 70(6):1081-1086.
- Green, J.M.**, 1996, A practical guide to analytical method validation, *Analytical Chemistry*, 68:305A-309A.
- Güvener, A., Çifter, F., Türker, O. & Körtimur, G.**, 1977, Gıda maddelerinde tarımsal ilaç bakiyelerinin araştırılması, VI. Bilim Kongresi, Tarım ve Ormancılık Araştırma Grubu Tebliği, 17-21 Ekim 1977, TÜBİTAK Yayınları No: 407, 229-237.
- Güvener, A., Küçükkalipçi, K., Candas, K. & Dayi, A.**, 1981, Tamaron (methamidophos) ve Actellic (primiphos-methyl)'in sebzelerde kalıntılarının tetkiki, *Zir. Müc. Ar. Yill.*, 20-21.
- Güvener, A., Küçükkalipçi, F., Nurlu, K., Dayi, A. & Karaca, A.**, 1984, İzmir ve Adana yöresinden alınan bazı sebze ve meyve numunelerinde tarım ilacı bakiyelerinin tetkiki, *Zir. Müc. A. Yill.*, 11-12.
- Hisil, Y. & Tufan, G.**, 1984. Meyve ve sebzelerde bazı pestisit kalıntılarının gaz kromatografik tayini, *E. Ü. Müh. Fak. Gıda Müh. Yayınları*, 2(1): 29-41.
- Juhler, R.K., Lauridsen, M.G., Christensen, M.R. & Hilbert G.**, 1999, Pesticide residues in selected food commodities: results from the Danish National Pesticide Monitoring Program 1995-1996, *J. AOAC Int.*, 82(2):337-358.
- Koinecke, A., Kreuzig, R., Bahadır, M., Siebers, J. & Nolting, H.G.**, 1994, Investigations on the substitution of diklormetan in pesticide residue analysis of plant materials, *Fresenius's J. Anal. Chem.*, 349(4):301-305.

KAYNAKLAR DIZINI (devam)

- Lange, W.H. & Bronson, L.**, 1981, Insect pests of tomatoes, *Annu. Rev. Entomol.*, 26:345-371.
- Motohashi, N., Nagashima, H., Parkanyi, C., Subrahmanyam, B. & Zang G.**, 1996, Official multiresidue methods of pesticide analysis in vegetables, fruits and soil, *J. Chromatogr. A.*, 754:333-346.
- Neidert, E. & Saschenbrecker, P.W.**, 1996, Occurrence of pesticide residues in selected agricultural food commodities available in Canada, *J. AOAC Int.* 79(2):549-566.
- Otaci, C. & Güvener, A.**, 1959, Hexachlorbenzenle ilaçlanmış tohumluk bugdaylarda hexachlorbenzen tayini, *Bit. Kor. Bül.* 1(2): 26-29.
- Otaci, C., P. Tuğlular, K. Turhan, S. Barkin & Ertugrul, G.**, 1972, Sebzelelerde parathion bakiyeleri, *Bit. Kor. Bül.*, 12(2):124-128.
- Öncüer, C.**, 2000, Tarımsal Zararlılarla Savaş Yöntemleri ve İlaçları, Adnan Menderes Üniv. Ziraat Fak., Bitki Koruma Böl., Adnan Menderes Üniversitesi Yayınevi, Aydın, 380s.
- Öncüer, C., Karsavuran, Y., Yoldas, Z. & Durmusoglu, E.**, 1992, Sanayi domateslerinde görülen zararlılar, yayılış ve bulaşma oranları üzerinde araştırmalar, Türkiye II. Entomoloji Kongresi, 28-31 Ocak 1992, Adana, 705-713.
- Plowman, T.**, 1996, Monitoring pesticide residues in fresh fruit and vegetables: 1992-1994, Proceedings of the Australasian postharvest horticulture conference, 18-22 September 1995, Melbourne, Australia, 323-327.
- Ripley, B.D., Lissemore, L.I., Leishman, P.D., Denomme, M.A. & Ritter, L.**, 2000, Pesticide residues on fruits and vegetables from Ontario, Canada, 1991-1995, *J. AOAC Int.*, 83(1):196-213.

KAYNAKLAR DIZINI (devam)

- Safi, J.M., Abou-Foul, N.S., El-Nahhal, Y.Z. & El-Sebae, A.H.**, 2002, Monitoring of pesticide residues on cucumber, tomatoes and strawberries in Gaza Governorates, Palestine, *Nahrung-Food*, 46(1):34-39.
- Sherma, J.**, 2001, Pesticide residue analysis (1999-2000): A review, *J. AOAC Int.*, 84(5):1303-1312.
- Singh, B. & Gupta, A.**, 2002, Monitoring of pesticide residues in farmgate and market samples of vegetables in a semiarid, irrigated area, *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 68:747-751.
- Specht, W., Pelz, S. & Gilsbach, W.**, 1995, Gas-chromatographic determination of pesticide residues after clean-up by gel-permeation chromatography and mini-silica gel-column chromatography 6. Communication*: Replacement of dichloromethane by ethyl acetate/cyclohexane in liquid-liquid partition and simplified conditions for extraction and liquid-liquid partition, *Fresenius`s J. Anal. Chem.*, 355(2):183-190.
- Tekel, J. & Hatrik, S.**, 1996, Pesticide residue analyses in plant material by chromatographic methods: clean-up procedures and selective detectors, *J. Chromatogr. A.*, 754:397-410.
- Tomlin, C. D. S.**, 2000, The Pesticide Manual, Twelfth Edition, British Crop Protection Council Publications, 1250p.
- Torres, C.M., Pico, Y. & Manes, J.**, 1996, Determination of pesticide residues in fruit and vegetables, *J. Chromatogr. A.*, 754:301-331.
- Tufan, G.**, 1984, Ege Bölgesi bazı önemli meyve ve sebzelerinde pestisit kalıntılarının saptanması, İzmir Gıda Kont. Arast. Enst. Müd., 131/16, İzmir.

Uygun, N., Ulusoy, M.R. & Baspinar, H., 1998, Sebze Zararlilari, Çukurova
Üniversitesi Ziraat Fakültesi, Genel yayin No: 213, Ders Kitaplari Yayin No: A-
68, Adana, 168s.

KAYNAKLAR DIZINI (devam)

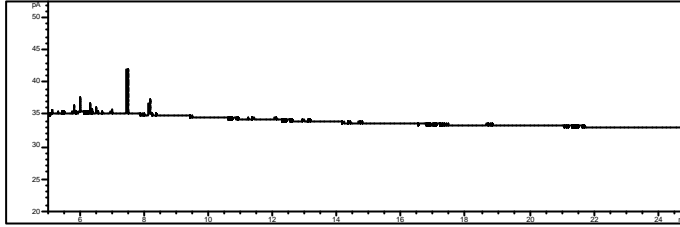
- Walker, K.C., Goette, M. B. & Batchelor, G. S.**, 1954, Pesticides residues in foods of plant origin, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2: 1634-1645.
- Wan, H.B. & Wong, M.K.**, 1996, Minimization of solvent consumption in pesticide residue analysis, *J. Chromatogr. A.*, 754:43-47.
- Wang, J., Yang, J.B., Han, C.R., Cai, L.W., Li, X.B., Bukkens, S.G.F. & Paoletti, M.G.**, 1999, Pesticide residues in agricultural produce in Hubei province, PR China, *Critical Reviews in Plant Sciences*, 18(3):403-416.
- Yen, C.I., Bekele, I. & Kalloo, C.**, 1999, Use patterns and residual levels of organophosphate pesticides on vegetables in Trinidad, West Indies, *J.AOAC Int.*, 82(4):991-995.
- Yigit, V.**, 1977, Türkiye’de meyve ve sebzelerde bulunan pestisit kalintilari üzerine arastirmalar, TÜBİTAK Marmara Bil. Aras. Enst., Yayin No: 21, 70s.
- Zidan, Z.H., Mohamed, K.A. & Bayoumi, A.E.**, 2000, Market basket monitoring of pesticides residues on vegetables and fruits from Kalubia governorate, Egypt, Ain Shams University, *Annals of Agricultural Science*, 45(2):743-756.

EKLER

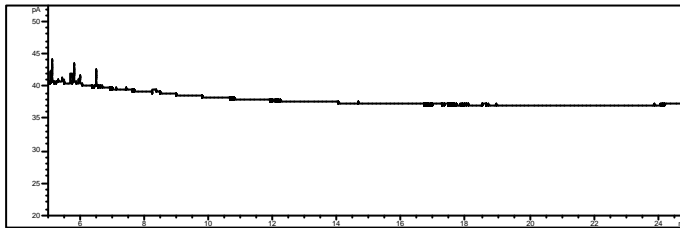
- Ek 1** ADA1 örneğinin GC/NPD kromatogramı
- Ek 2** ADA2 örneğinin GC/NPD kromatogramı
- Ek 3** ARA1 örneğinin GC/NPD kromatogramı
- Ek 4** ARA2 örneğinin GC/NPD kromatogramı
- Ek 5** AZA1 örneğinin GC/NPD kromatogramı
- Ek 6** AZA2 örneğinin GC/NPD kromatogramı
- Ek 7** ÇEL1 örneğinin GC/NPD kromatogramı
- Ek 8** ÇEL2 örneğinin GC/NPD kromatogramı
- Ek 9** DEM1 örneğinin GC/NPD kromatogramı
- Ek 10** DEM2 örneğinin GC/NPD kromatogramı
- Ek 11** DER1 örneğinin GC/NPD kromatogramı
- Ek 12** DER2 örneğinin GC/NPD kromatogramı
- Ek 13** DUR1 örneğinin GC/NPD kromatogramı
- Ek 14** DUR2 örneğinin GC/NPD kromatogramı
- Ek 15** GÜL1 örneğinin GC/NPD kromatogramı
- Ek 16** GÜL2 örneğinin GC/NPD kromatogramı
- Ek 17** KAV1 örneğinin GC/NPD kromatogramı
- Ek 18** KAV2 örneğinin GC/NPD kromatogramı
- Ek 19** KOS1 örneğinin GC/NPD kromatogramı
- Ek 20** KOS2 örneğinin GC/NPD kromatogramı
- Ek 21** MER1 örneğinin GC/NPD kromatogramı
- Ek 22** MER2 örneğinin GC/NPD kromatogramı
- Ek 23** OCA1 örneğinin GC/NPD kromatogramı
- Ek 24** OCA2 örneğinin GC/NPD kromatogramı
- Ek 25** ORA1 örneğinin GC/NPD kromatogramı
- Ek 26** ORA2 örneğinin GC/NPD kromatogramı
- Ek 27** YAL1 örneğinin GC/NPD kromatogramı
- Ek 28** YAL2 örneğinin GC/NPD kromatogramı

Ek 29 YUM1 örneğinin GC/NPD kromatogramı

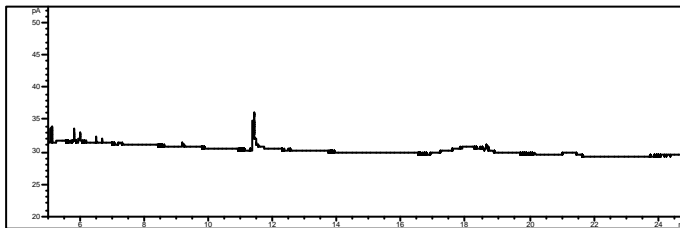
Ek 30 YUM2 örneğinin GC/NPD kromatogramı



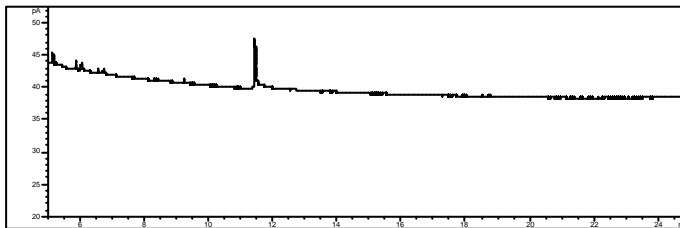
Ek 1 ADA1 örneğinin GC/NPD kromatogramı



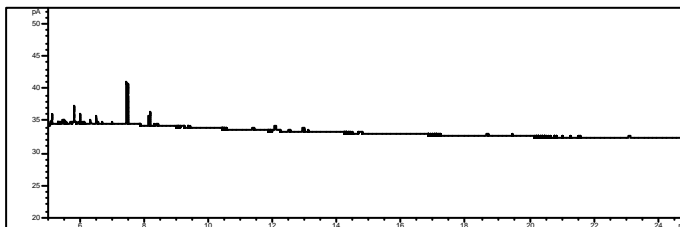
Ek 2 ADA2 örneğinin GC/NPD kromatogramı



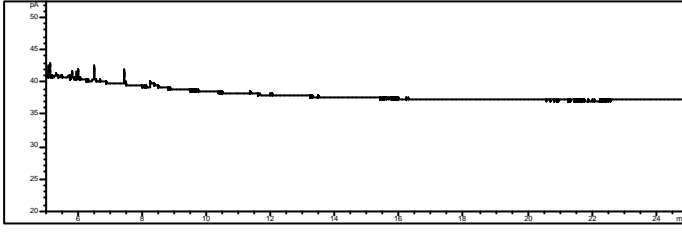
Ek 3 ARA1 örneğinin GC/NPD kromatogramı



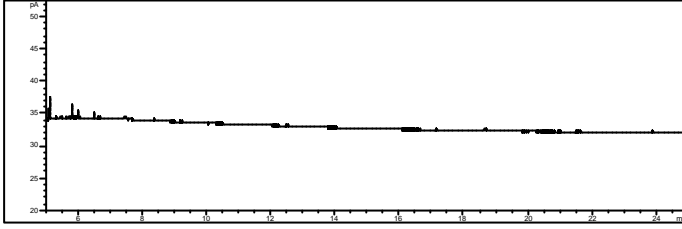
Ek 4 ARA2 örneğinin GC/NPD kromatogramı



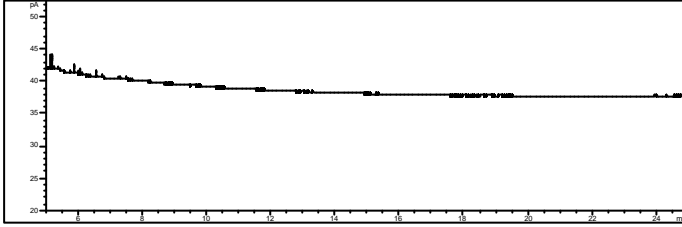
Ek 5 AZA1 örneğinin GC/NPD kromatogramı



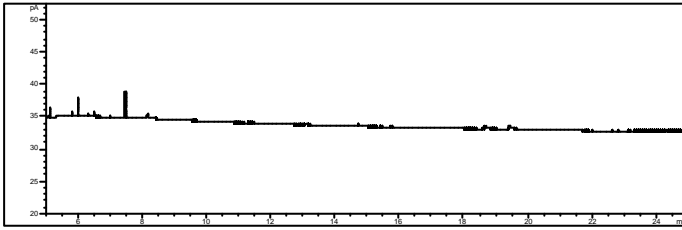
Ek 6 AZA2 örneğinin GC/NPD kromatogramı



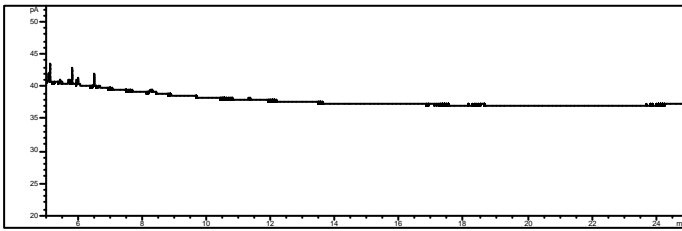
Ek 7 ÇEL1 örneğinin GC/NPD kromatogramı



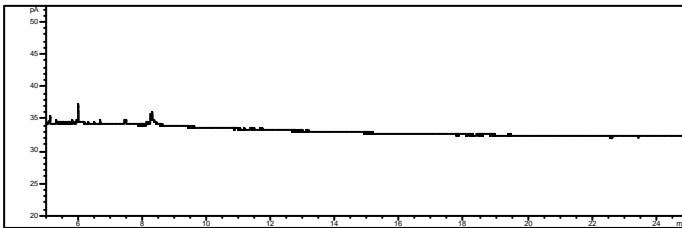
Ek 8 ÇEL2 örneğinin GC/NPD kromatogramı

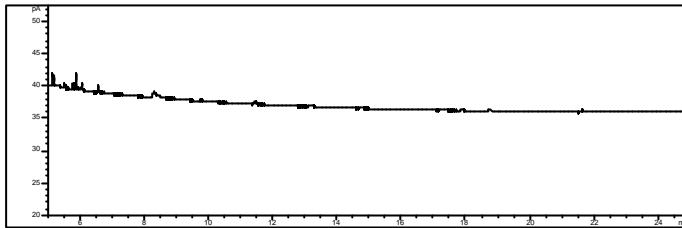
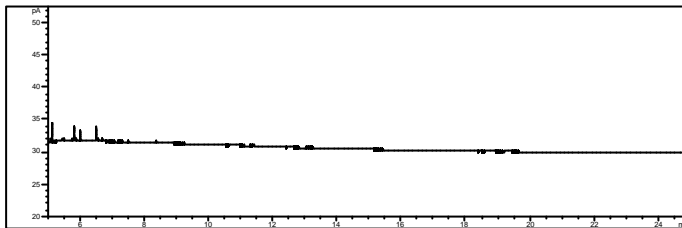
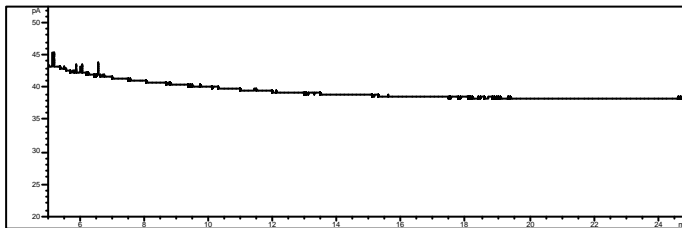
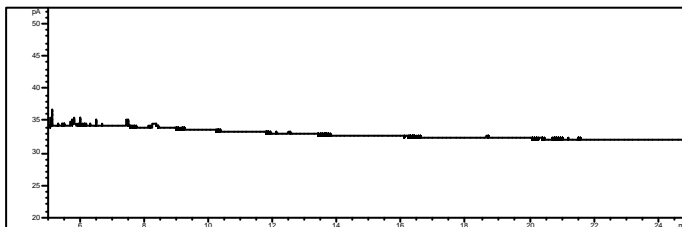
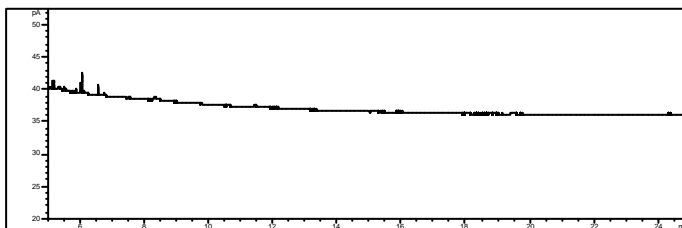


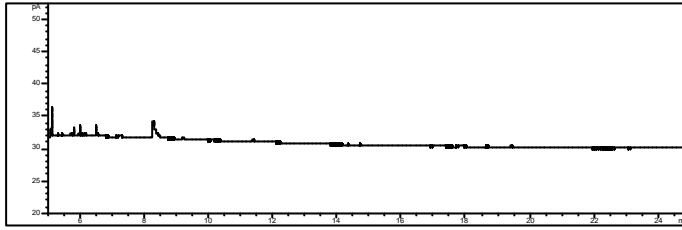
Ek 9 DEM1 örneğinin GC/NPD kromatogramı



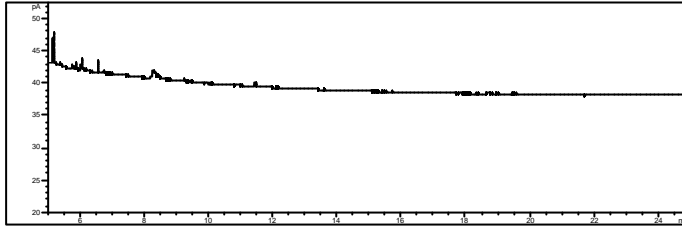
Ek 10 DEM2 örneğinin GC/NPD kromatogramı



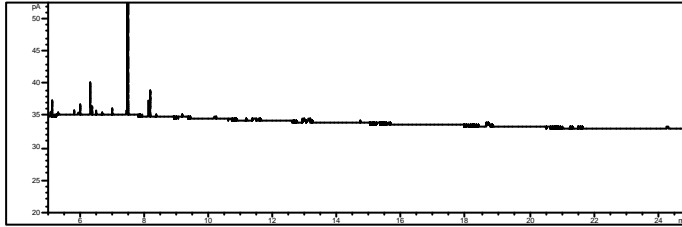
Ek 11 DER1 örneğinin GC/NPD kromatogramı**Ek 12** DER2 örneğinin GC/NPD kromatogramı**Ek 13** DUR1 örneğinin GC/NPD kromatogramı**Ek 14** DUR2 örneğinin GC/NPD kromatogramı**Ek 15** GÜL1 örneğinin GC/NPD kromatogramı**Ek 16** GÜL2 örneğinin GC/NPD kromatogramı



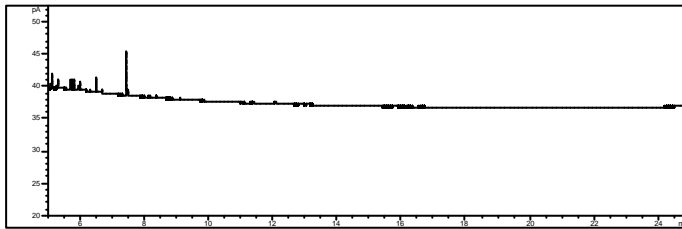
Ek 17 KAV1 örneğinin GC/NPD kromatogramı



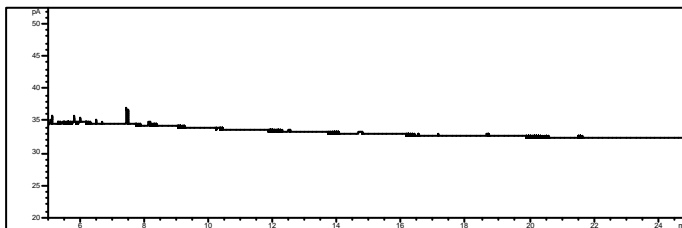
Ek 18 KAV2 örneğinin GC/NPD kromatogramı



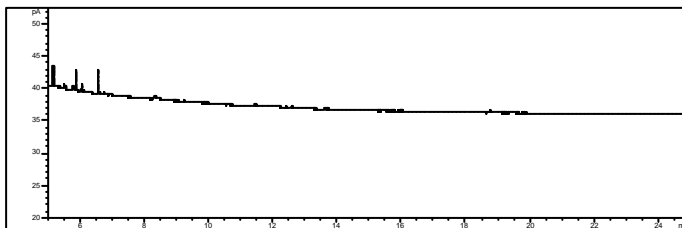
Ek 19 KOS1 örneğinin GC/NPD kromatogramı

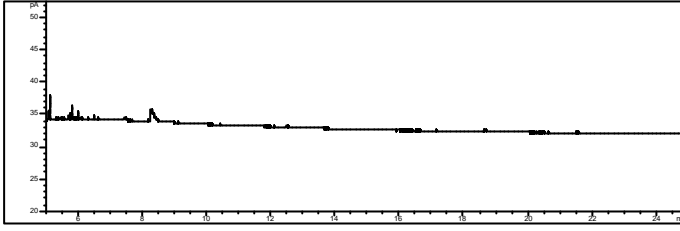
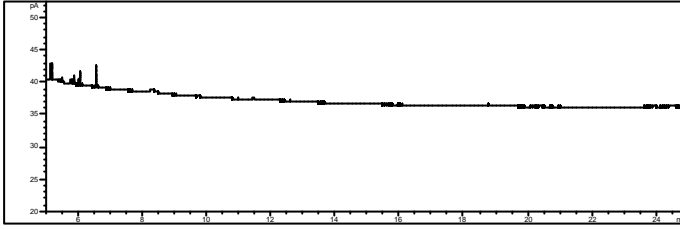
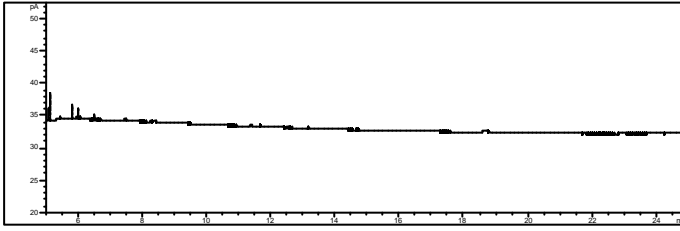
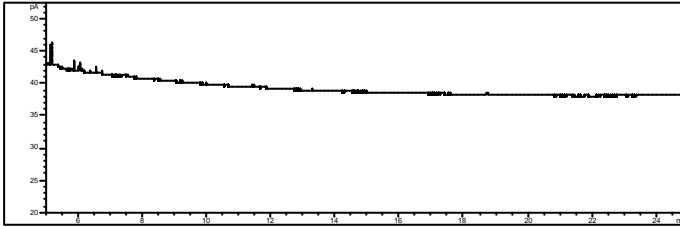
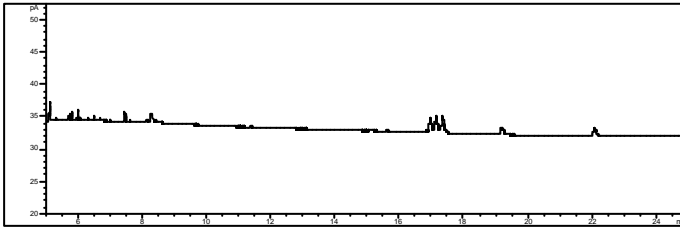


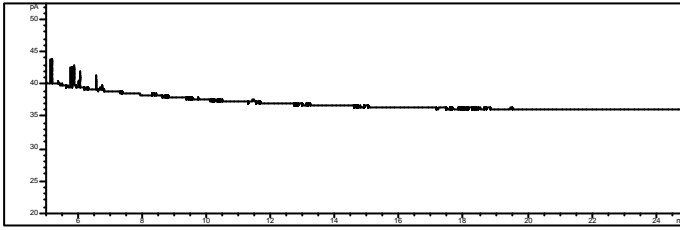
Ek 20 KOS2 örneğinin GC/NPD kromatogramı



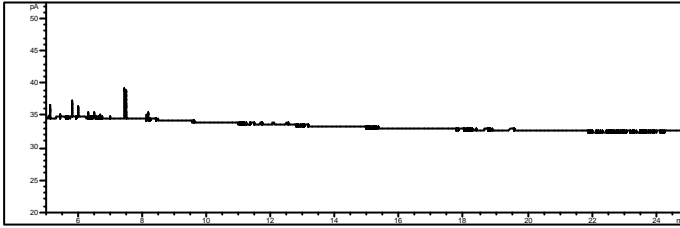
Ek 21 MER1 örneğinin GC/NPD kromatogramı



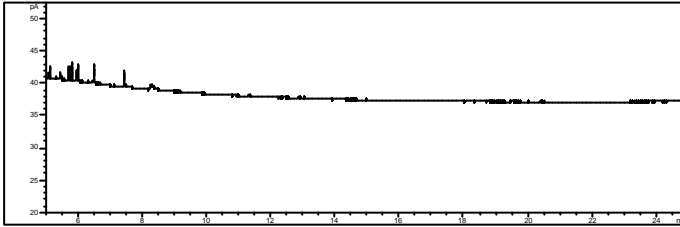
Ek 22 MER2 örneğinin GC/NPD kromatogramı**Ek 23** OCA1 örneğinin GC/NPD kromatogramı**Ek 24** OCA2 örneğinin GC/NPD kromatogramı**Ek 25** ORA1 örneğinin GC/NPD kromatogramı**Ek 26** ORA2 örneğinin GC/NPD kromatogramı**Ek 27** YAL1 örneğinin GC/NPD kromatogramı



Ek 28 YAL2 örneğinin GC/NPD kromatogramı



Ek 29 YUM1 örneğinin GC/NPD kromatogramı



Ek 30 YUM2 örneğinin GC/NPD kromatogramı

ÖZGEÇMİS

Arastirici, 04.02.1978 yilinda Erzurum'da dogdu. İlk öğrenimini Van ve Konya, orta ve lise öğrenimini ise 1989-1996 yillarinda Konya Karatay Anadolu Lisesi'nde tamamladi. Ayni yil girdigi Selçuk Üniversitesi Ziraat Fakültesi Bitki Koruma Bölümünü 2000 yilinda tamamlayarak Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Entomoloji Anabilim Dalı'nda yüksek lisans egitimine basladi. 2001 yilinda Karadeniz Teknik Üniversitesi Ordu Ziraat Fakültesi Bitki Koruma Bölümü'ne arastirma görevlisi olarak atandi. Halen bu görevine devam etmektedir.