

İzmir'de pazara sunulan domates ve hıyarlarda bazı organik fosforlu insektisit kalıntılarının saptanması üzerinde araştırmalar*

Enver DURMUŞOĞLU**

Summary

Studies on the residue of some organophosphorus insecticides in tomato and cucumber in market of Izmir province

Organophosphorus (OP) insecticides are widely used in fruits and vegetables against pests in Turkey. These insecticides are very effective chemicals, but they also have high characteristic toxicities. The extensive use of these compounds can cause contamination of fruits and vegetables. This trial was conducted during 1999-2000. Residue of some OP such as chlorpyrifos-ethyl, diazinon, dichlorvos, malathion and parathion-methyl in tomato and cucumber were investigated. The samples were taken from Menderes, Kemalpaşa, Seferihisar and Emiralem in Izmir. For the determination of organophosphorus insecticides multiresidue analysis method with GC/NPD detector was used. The finding for tomato and cucumber demonstrated that OP-insecticides residue are generally well below codex tolerances. Residues of OP-insecticides were detected in 12 out of 32 tomato samples analyzed in this study. Dichlorvos and chlorpyrifos-ethyl in one sample each and parathion-methyl in two samples were determined over their tolerance levels. Residues of OP-insecticides were detected in 14 out of 32 cucumber samples. Two of them had lower and one of them had residues slightly over tolerance value of dichlorvos, while residue of dichlorvos were detected three times more than codex tolerances in one sample. Although diazinon residue was detected in eight samples but the values were much lower than tolerances. Similarly malathion residues were detected in five samples and chlorpyrifos-ethyl in two samples but the values were lower than the tolerances.

Key words: Organophosphorus insecticides, residue, tomato, cucumber, Izmir

Anahtar s3zcükler: Organik fosforlu insektisitler, kalıntı, domates, hıyar, İzmir

* Bu araştırma TÜBİTAK tarafından desteklenen TARP-2344 no.'lu projenin bir kısmıdır.

** E.Ü. Ziraat Fakültesi Bitki Koruma Bölümü, 35100 Bornova, İzmir
e-mail: durmusoglu@ziraat.ege.edu.tr
Alınıő (Received): 15.12.2000

Giriş

Ülkemizde pestisitlerle ilgilenen uzmanlar sıkça, üreticilerin ilaçlama konusunda bilinçli davranmadıklarını ve bazen gereğinden fazla miktarda ilaç kullandıklarını, pestisit kullanımının yeterince denetlenemediğini, eğitim noksanlığının sorunu daha ciddi boyutlara taşıdığını dile getirmektedirler. Bilinçsizce ve denetimsiz kullanılan pestisitler en çok kalıntı sorunuyla insan ve hayvan sağlığını tehdit etmekte, çevrenin kirlenmesine neden olmakta, ayrıca organizmaların pestisitlere karşı dayanıklılık kazanmasına neden olmaktadır.

Dünyada pestisit kalıntıları üzerinde ilk olarak 1940'lı yıllarda, yurdumuzda ise 1950'li yılların sonunda çalışılmaya başlanmıştır. Durmuşoğlu & Çelik (2001) Türkiye'de 1959-1999 yılları arasında, kalıntı analizi üzerinde toplam 67 çalışma yapıldığını, bunların da çoğunun bekleme süresi tespitine yönelik ruhsatlandırma çalışmalarının gereği olduğunu bildirmektedir. Pestisit kalıntıları üzerine ilk pazar surveyi çalışmaları ise Otacı et al. (1971) ve Güvener et al. (1977) tarafından gerçekleştirilmiştir. Bugüne kadar yapılanlar da sadece bir elin parmakları kadar olmuştur. Zararlılara karşı mücadelede yaygın olarak kullanılan insektisitlerin çoğu organik fosforlu grubuna girmektedir. Organik fosforlu insektisitler, sıcak kanlılar için oldukça zehirli olan pek çok etkili maddeyi içermektedir. Durmuşoğlu et al. (1999) Türkiye'de ruhsatlı insektisitler içinde organik fosforlu insektisitlerin çoğunun toksikolojik olarak "çok zehirli" olduğunu bildirmektedir. Bu bileşiklerin gıdalarda kalıntı olarak alınması da insan sağlığı için tehlike oluşturabilmektedir. İşte bu nedenlerle bu çalışmada ürünlerimizdeki kalıntı probleminin boyutlarına bir ışık tutabilmek için bir kesit alınmış, halkımızın ne oranda ilaç kalıntıları içeren ürünler tükettiği, bunun sağlık açısından bir risk oluşturup oluşturmadığı, domates ve hıyar örneklerinde bazı organik fosforlu insektisit kalıntıları araştırılarak incelenmiştir.

Materyal ve Metot

Materyal

Ege Üniversitesi (E.Ü.) Ziraat Fakültesi ve E. Ü. İlaç Araştırma Geliştirme ve Farmakokinetik Araştırma ve Uygulama Merkezi'nde 1999-2000 yılları arasında yürütülen bu proje kapsamında, gerek ihracat gerekse iç tüketimdeki önemleri bakımından sebzelerden domates ve hıyarda en yaygın kullanılan organik fosforlu insektisit kalıntıları araştırılmıştır. Bu amaçla İzmir'in bazı ilçelerinin pazarlarına gidilerek analiz edilecek örnekler alınmıştır (Cetvel 1). Söz konusu ürünlerde yaygın olarak kullanıldığı tespit edilen chlorpyrifos-ethyl, diazinon, dichlorvos, malathion ve parathion-methyl gibi etkili maddeler çoklu kalıntı analiz yöntemiyle araştırılmıştır.

Kullanılan Kimyasal Madde, Malzeme ve Cihazlar

Kimyasal maddeler olarak; aceton, dichlormetan, ethyl-acetat, toluen, n-hegzan, iso-octan, celit, florosil, susuz sodyum sülfat, sodyum klorür ve cam yünü kullanılmıştır. Malzeme ve cihazlar ise blendır, rotary evaporatör, ayırma hunisi, nuçe erleni ve porselen süzgeci, balon joje, cam kolonlar, pipetler ve kurutma

kağıdır. Kullanılan gaz kromatografisi cihazının özellikleri ve çalışma koşulları aşağıdaki gibidir:

Cihaz:	Hewlett Packard HP 6890 GC System
Otomatik enjektör:	HP GC 6890 Injector
İnlet sıcaklığı:	250°C
İnlet:	Splitless
Kolon:	HP-5 MS 5% Phenyl Methyl Siloxane (30.0 m x 250.0 µm), film kalınlığı 0,25 µm.
Gaz tipi:	Helyum
İnlet basıncı:	27.6 psi
Dedektör:	Nitrogen Phosphorous Dedector (NPD)
Dedektör sıcaklığı:	250°C
Hidrojen akışı:	3 ml/dk
Hava akışı:	60.0 ml/dk
Make up gaz:	Azot
Make up akışı:	5ml/dk
Fırın sıcaklığı:	25°C oranla 150°C'ye, 3°C oranla 200°C'ye ve 8°C oranla 280°C'ye çıkarılmış ve 10 dk bekletilmiştir.

Cetvel 1. Domates ve hıyar örneklerinin alındığı tarih ve yerler

Örnek no	Örneklerin alındığı	
	Tarih	Yer
1-2	02.06.2000	Menderes
3-4	05.06.2000	Emiralem
5-6	07.06.2000	Kemalpaşa
7-8	09.06.2000	Seferihisar
9-10	12.06.2000	Menderes
11-12	14.06.2000	Emiralem
13-14	16.06.2000	Kemalpaşa
15-16	19.06.2000	Seferihisar
17-18	21.06.2000	Menderes
19-20	23.06.2000	Emiralem
21-22	26.06.2000	Kemalpaşa
23-24	28.06.2000	Seferihisar
25-26	03.10.2000	Menderes
27-28	09.10.2000	Emiralem
29-30	16.10.2000	Kemalpaşa
31-32	23.10.2000	Seferihisar

Metot

Günümüzde pestisit kalıntı analizine yönelik çalışmalar gelişen teknoloji ve artan araştırmalar sayesinde daha detaylı ve hassas olarak gerçekleştirilmektedir. Pestisit kalıntı analizlerinde kullanılan pek çok metot bulunmaktadır. Bu metotların bazıları tek bir etkili maddenin tespitine özelleşirken bazıları da birden fazla etkili

maddenin analizini sağlayabilmektedir. Çeşitli ürünlerdeki birçok pestisit kalıntılarının aynı anda araştırılabilmesi için değişik çoklu kalıntı analizi metodu (multi residü) ortaya konmuştur (Luke et al., 1981; Anonymous, 1990, 1992, 1993). Bütün bu metotlarda tespit edilecek etkili maddelere göre farklı cihaz koşullarının kullanıldığı görülmektedir. Belirtilen tüm bu metotları organik fosforlu insektisitlerin analizinde kullanmak mümkündür. Tarım Bakanlığı tarafından ülkemizde kullanılmakta olan pestisit kalıntı analiz metotları 1998 yılında derlenmiştir (Anonymous, 1998). Bu eserde organik fosforlu insektisitlerin kalıntılarını tespit etmek için analiz metotları tek bir etkili madde için ya da çoklu gruplar için ayrı ayrı verilmiştir. Tarım Bakanlığı'nın hazırladığı bu kaynakta Anonymous (1973; 1975; 1993) ve Luke et al. (1981)'e göre organik fosforlu ve diğer gruplara ait bir çok etkili maddenin analiz edilebileceği çoklu kalıntı analiz metotları bulunmaktadır.

Bu projede çoklu kalıntı analiz metotlarından en çok tercih edilenlerinden biri olan DFG (Deutsche Forschungs Gemeinschaft) 19 metodundan (Anonymous, 1992) yararlanılmıştır. Mevcut imkanlar, analiz edilecek ürünler ve kalıntıları araştırılacak organik fosforlu insektisitler gözönünde tutularak metotta bazı ayarlamalara gidilmiştir. Bu amaçla NPD dedektörlü bir gaz kromatografi cihazından yararlanılmıştır. Bu yöntemin detayları aşağıda verilmiştir.

Kalibrasyon Çalışmaları

Kalıntı analizleri yapılacak organik fosforlu etkili maddelerin standartlarından aseton içinde stok çözeltiler elde edilmiş, her bir etkili madde için 100, 200, 300, 400 ve 500 ppb'lik 5 standart çözeltisi hazırlanmış, bunlar içine eşit miktarda internal standart olarak ethion (500 ppb olacak şekilde) ilave edilmiştir. Standart çalışma çözeltilerinin kalibrasyon çalışmaları yukarıda detayları verilen cihazda ve analiz şartlarında gerçekleştirilmiştir. Beş farklı konsantrasyondaki her bir mix solüsyonunun üç kere analiziyle kalibrasyon eğrileri elde edilmiştir.

Geri Kazanım Çalışmaları

Domates ve hıyar örneklerinden organik fosforlu insektisit kalıntılarının ekstraksiyonu için yöntem saptandıktan sonra tespit edilebilirlik (ölçüm) sınırları ve geri kazanım (recovery) çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla ilaçlanmamış örneklerle üç farklı konsantrasyonda ve belirli miktarlarda standart ilave edilerek yukarıda detaylarıyla açıklanan yöntem ve cihaz şartlarında analiz yapılarak metot performansları hesaplanmıştır.

Örneğin hazırlanması

Analiz için alınan örnekler kapaklı saklama kaplarına konmuş ve soğuk zinciri ile laboratuvara getirilmiştir. Örnekler -18°C'deki derin dondurucularda analiz edilinceye kadar muhafaza edilmiştir.

Ekstraksiyon

Örnekler derin dondurucudan çıkarıldıktan sonra oda sıcaklığında çözünmeye kadar bekletilmiş ve sonra bunlardan 100 gr alınmıştır. Blendıra konulan örnek üzerine 150 ml aseton ve 5 ml internal standart (Ethion 500 ppb) eklenerek

3 dk yüksek hızda parçalanmıştır. Karışım üzerine 10 gr celit eklenerek tekrar 1 dk kadar karıştırılıp filtre kağıdı konmuş nuçe üzerinden vakum yardımıyla nuçe erlenine süzölmüştür. Blender içine 50 ml aseton eklenerek çalkalanmış ve nuçeden geçirilmiştir. Elde edilen bu süzöntü 500 ml'lik ayırma hunisine alınmış ve üzerine 20 gr tuz ilave edilip 10 sn çalkalanmıştır. Daha sonra ayırma hunisine 100 ml dicklorometan ilave edilip 10 sn çalkalanmıştır. Çalkalama işleminden sonra ayırma hunisindeki sıvı fazların ayrılması için sarsıntısız 10 dk bekletilmiştir.

Fazlar ayrılınca, alttaki sulu faz atılmış, üst faz ise cam yünü ve susuz sodyum sülfatla hazırlanan cam huniden geçirilerek süzölmüştür. Süzme işlemi bittikten sonra ayırma hunisi iki kez 20 ml etil asetatla çalkalanıp aynı huniden süzölüp diğer süzöntülerle bir balonda toplanmıştır. Bu süzöntüler evaporatörde 40-50°C'de tamamen uçurulmuştur. Bu balona 10 ml etil asetat eklendikten sonra sıvı aşğıdaki gibi hazırlanan florosil içeren cam kolondan geçirilmiştir.

Florosil kolonda temizleme

Pestisit analizleri için özel olarak hazırlanmış 60/100 mesh irilikte florosil etüvde 130°C'de en az 2 saat bırakılarak aktive edilmiş, soğuyan florosil desikatörde saklanmıştır.

Florosil kolonuna alta cam yünü ve üste yukarıdaki gibi hazırlanan florosilden 1 gr konulmuştur. 10 ml etil asetatla çözülen örnek bu cam kolondan geçirilerek küçük şilifli balonda toplanmıştır. Bu, evaporatörde tamamen uçurulduktan sonra üzerine 2,5 ml etil asetat ve 5 ml izooktan eklenmiş ve evaporatörde yaklaşık 1 ml olana kadar 60-70°C'de uçurulmuştur.

Silikajel kolonda temizleme

Silikajel kullanılmadan önce 130°C'de 5 saat etüvde bırakılmış ve soğutulduktan sonra her 98.5 g silikajel için 1.5 ml distile su eklenerek en az 1 saat çalkalanmıştır. Bu şekilde hazırlanan silikajel de desikatörde saklanmıştır.

Sırasıyla en altta cam yünü, deaktive edilmiş 1 g silikajel, sodyum sülfat ve en üstte tekrar cam yünü ile hazırlanan cam kolondan önce 5-6 ml n-hekzan geçirilip atılmıştır. Böylece kolonun şartlanması sağlanmıştır. Ancak bu ve aşğıdaki işlemlerin gerçekleşmesi sırasında kolonun kurumamasına dikkat edilmiştir. Daha sonra evaporatörde uçurulup yaklaşık 1ml'ye getirilmiş olan solüsyon bu kolondan geçirilmiştir. Örneğin hemen ardından 4 ml Hekzan-Toluen (65:35) eluenti (Eluent 1) önce numune içeren balona konulmuş ve sonra oradan alınarak kolona verilmiştir. Kolona 4 ml daha Eluent 1 verilmiş ve çıkan sıvı 50 ml'lik bir balonda toplanmıştır. Sonra 4 ml Toluen (Eluent 2) sırasıyla örnek balonuna ve kolona verilmiştir. Kolona 4 ml daha Eluent 2 verilmiş ve çıkan sıvı aynı balonda toplanmıştır. Daha sonra yine aynı şekilde Eluent 3 (Toluen-Aseton 95:05) ve Eluent 4 (Toluen-Aseton 80:20) balondan geçirilerek kolona verilmiş ve çıkan sıvı balonda toplanmıştır. Dört eluentin kolondan geçirilmesi sonucunda 50 ml'lik balona toplanan solüsyon evaporatörde tamamen uçurulmuştur. Uçurma işlemi sonrasında balona 5 ml aseton eklenmiş ve gaz kromatografisi cihazına verilmek üzere viyale alınmıştır.

Hesaplama

Örneklerin içerdiği kalıntı miktarları, bilgisayar ile kontrol edilen cihaz Hewlett Packard HP 6890 GC System sayesinde pestisitlerin kalibrasyon grafikleri ve internal (iç) standart değerinin karşılaştırılması ile otomatik olarak hesaplanmıştır.

Araştırma Sonuçları

Kalibrasyon Çalışmaları

Yapılan kalibrasyon çalışmalarında 100, 200, 300, 400 ve 500 ppb'lik mix standart çözeltilerinin üç kez analizi sonucunda 15 noktalı kalibrasyon tamamlanmıştır. Her bir etkili maddenin farklı konsantrasyonları için kalibrasyon eğrileri oluşturulmuştur. Kalibrasyon eğrileri incelendiği zaman korelasyon değerleri sırasıyla chlorpyrifos-ethyl için 0.999; diazinon için 0.999; diclorvos için 0.995; malathion için 0.998 ve parathion-methyl için 0.996 bulunmuştur. Bu değerlerin ideal olan 1 değerine yakın olması, kalibrasyon çalışmalarının başarılı olduğunu göstermiştir.

Geri Kazanım Analiz Sonuçları

İlaçlanmamış domates ve hıyarda örneklerine aranacak insektisitlerin bilinen miktarlarda eklenmesiyle üç farklı konsantrasyonda yürütülen bu analizlerin sonuçları Cetvel 2 ve 3'de verilmiştir.

Cetvel 2. Domateste geri kazanım oranları (%)

Etkili Maddeler	100 ppb	500 ppb	1000 ppb
Dichlorvos	92	93	91
Diazinon	97	95	98
Parathion-methyl	99	98	99
Malathion	96	97	98
Chlorpyrifos-ethyl	99	99	98

Cetvel 3. Hıyarda geri kazanım oranları (%)

Etkili Maddeler	100 ppb	500 ppb	1000 ppb
Dichlorvos	85	82	86
Diazinon	96	98	96
Parathion-methyl	97	98	97
Malathion	96	97	99
Chlorpyrifos-ethyl	100	100	102

Cetvellerden görüleceği üzere gerek domateste gerekse hıyarda kalıntıları araştırılan organik fosforlu insektisitlerin mevcut yöntem ve koşullarda geri kazanım oranları yeterli olmuştur. Sadece dichlorvos'un hıyarda geri kazanım oranları diğerlerine nazaran daha düşük tespit edilmesine rağmen yeterli görülmüştür.

Örneklerin Analiz Sonuçları

Domates örnekleri

Çalışmada 32 adet domates örneği organik fosforlu insektisitlerin kalıntıları açısından analiz edilmiş ve bunlardan 12 tanesinde organik fosforlu insektisit kalıntısına rastlanmıştır (Cetvel 4). Bu 12 örneğin de dört tanesinde tolerans üstü kalıntı tespit edilmiştir. Bunlar 2 nolu örnekte 943.6 ppb dichlorvos, 7 nolu örnekte 2175.3 ppb chlorpyrifos-ethyl'dir. Ayrıca 14 ve 23 nolu örneklerde sırasıyla 402.5 ve 407,4 ppb parathion-methyl kalıntısına rastlanılmış olup bu değerler parathion-methyl'in domates için tolerans değeri olan 100 ppb'nin (Anonymous, 1997) 4 kat fazlasıdır.

Hıyar örnekleri

Bu çalışma kapsamında analiz edilen 32 adet hıyar örneğinin 14 tanesinde aranan etkili maddelerin bazılarının kalıntısına rastlanılmıştır (Cetvel 5). Dichlorvos 15 ve 30 nolu örnekte tolerans değerinin altında, 18 nolu örnekte 210.9 ppb ile tolerans değerinin çok az üzerinde ve 27 nolu örnekte 599.3 ppb ile tolerans değerinin 3 kat üzerinde tespit edilmiştir. Diazinon ise 8, 11, 13, 15, 16, 18, 25 ve 31 nolu örneklerde bulunmasına rağmen tolerans değerinin oldukça altında tespit edilebilmiştir. Malathion kalıntısına sadece 5 hıyar örneğinde ve chlorpyrifos-ethyl kalıntısına da sadece iki örnekte rastlanılmış ancak tespit edilen değerler toleranslar dahilinde olmuştur. Hıyar örneklerinin hiç birinde parathion-methyl kalıntısına rastlanılmamıştır.

Tartışma

Türkiye'de 1959-1999 yılları arasında, kalıntı analizi üzerine yapılan toplam 67 çalışmanın olduğu, bunların da çoğunun pestisitlerin ruhsatlandırılmalarına yönelik rutin bekleme zamanı belirleme çalışmaları olduğu görülmektedir. Durmuşoğlu & Çelik (2001) et, süt, peynir, balık, yağ, meyve suyu, bal vb. gıdalarda da bazı pestisitlerin kalıntılarının araştırıldığı çalışmalar olmasına rağmen en riskli gıda ürünleri olarak nitelendirilebilecek taze sebze ve meyvelerdeki kalıntı sorunu üzerine sadece birkaç araştırma olduğuna dikkat çekmektedir. Bunlardan ilki Otacı et al. (1971) tarafından 1969 ve 1970 yıllarında gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada İstanbul'da çeşitli pazarlardan ve manavlardan alınan ve Adana'dan getirilen bazı sebzelerde parathion'un kalıntı analizleri yapılmış, bulunan kalıntı değerlerinin toleransların altında olduğu ve bu düzeydeki kalıntının da ani zehirlenmeye neden olmayacağı bildirilmiştir.

Pazar surveyi olarak yapılan en önemli çalışmalardan biri Güvener et al. (1977) tarafından gerçekleştirilmiştir. Yazarlar 1973-1977 yılları arasında satışa sunulan sebze, meyve, bitkisel yağ ve unlu gıdalar gibi ürünlerden 372 örnekte klorlandırılmış hidrokarbonlu ve organik fosforlu insektisit kalıntılarını araştırmışlardır. Araştırma bulgularına göre bu örneklerin 16 tanesinde aldrin ve dieldrin miktarları toleransların üzerinde bulunmuştur. Bazı örneklerde malathion, diazinon, dimethoat, parathion ve methyl parathion kalıntısına rastlanılmış ancak miktarları toleransın altında olmuştur. Araştırmacılar bu bulgulara dayanarak klorlandırılmış hidrokarbonlu bileşiklerin kalıntıları yönünden endişe verici bir durum bulunduğunu bildirmiş ve bu bileşiklerin kullanımının tamamen yasaklanmasını tavsiye etmişlerdir.

Cetvel 4. Domates örneklerinde saptanan organik fosforlu insektisit kalıntıları

Örnek no	Kalıntısı bulunan insektisitler ve miktarı (ppb)				
	Dichlorvos	Diazinon	Parathion	Malathion	Chlorpyrifos
1	<50	55,7	<50	<50	<50
2	943.6	<50	<50	<50	<50
3	<50	<50	<50	<50	<50
4	<50	<50	<50	<50	<50
5	<50	<50	<50	<50	<50
6	<50	<50	<50	<50	<50
7	<50	<50	<50	<50	2175.3
8	<50	<50	<50	<50	53.8
9	<50	58.2	<50	<50	<50
10	<50	56.3	<50	<50	<50
11	<50	<50	<50	<50	<50
12	<50	<50	<50	<50	<50
13	<50	53,2	<50	<50	<50
14	<50	55,3	402.5	<50	<50
15	<50	62,2	<50	<50	<50
16	<50	<50	<50	<50	59,6
17	<50	<50	<50	<50	<50
18	<50	<50	<50	<50	<50
19	<50	<50	<50	<50	<50
20	<50	<50	<50	<50	<50
21	<50	<50	<50	<50	<50
22	<50	<50	<50	<50	<50
23	<50	<50	407.4	<50	<50
24	<50	<50	<50	<50	<50
25	<50	<50	<50	<50	<50
26	<50	<50	<50	<50	<50
27	<50	<50	<50	<50	<50
28	<50	<50	<50	<50	<50
29	<50	<50	<50	<50	<50
30	<50	<50	<50	<50	<50
31	<50	<50	<50	120.5	<50
32	<50	<50	<50	<50	<50
Tolerans Değerleri	200	300	100	500	200

Çatvel 5. Hıyar örneklerinde saptanan organik fosforlu insektisit kalıntıları

Örnek no	Kalıntısı bulunan insektisitler ve miktarı (ppb)				
	Dichlorvos	Diazinon	Parathion	Malathion	Chlorpyrifos
1	<50	<50	<50	<50	<50
2	<50	<50	<50	<50	<50
3	<50	<50	<50	<50	<50
4	<50	<50	<50	<50	<50
5	<50	<50	<50	<50	74,1
6	<50	<50	<50	<50	<50
7	<50	<50	<50	<50	<50
8	<50	67,9	<50	<50	<50
9	<50	<50	<50	<50	<50
10	<50	<50	<50	<50	<50
11	<50	57,5	<50	<50	<50
12	<50	<50	<50	<50	<50
13	<50	53,6	<50	<50	<50
14	<50	<50	<50	<50	<50
15	53,6	60,9	<50	<50	<50
16	<50	54,7	<50	<50	<50
17	<50	<50	<50	<50	<50
18	210,9	58,7	<50	<50	<50
19	<50	<50	<50	<50	<50
20	<50	<50	<50	<50	<50
21	<50	<50	<50	186,5	<50
22	<50	<50	<50	<50	<50
23	<50	<50	<50	<50	<50
24	<50	<50	<50	137,5	<50
25	<50	61,6	<50	70,8	59,3
26	<50	<50	<50	144,6	<50
27	599,3	<50	<50	100,8	<50
28	<50	<50	<50	<50	<50
29	<50	<50	<50	<50	<50
30	194,8	<50	<50	<50	<50
31	<50	67,9	<50	<50	<50
32	<50	<50	<50	<50	<50
Tolerans Değerleri	200	300	100	500	200

Yiğit (1977) tarafından yapılan bir diğer pazar surveyinde Marmara Bölgesi'nde birçok meyve ve sebze de pestisit kalıntıları araştırılmıştır. Araştırma kapsamındaki örneklerin %83'ünde çeşitli ilaç kalıntılarına rastlanmıştır. Analize alınan meyve ve sebze örneklerinin ortalama %4'ünde, %10-16 arasında değişen miktarlarda tolerans üstü kalıntı hesaplanmıştır. Tespit edilen etkili maddelerden bazıları DDT, endosülfan, parathion, lindane ve aldrin'dir.

Güvener et al. (1984) İzmir ve Adana illerinden alınan bazı sebze ve meyve numunelerinde ilaç kalıntılarını araştırmışlardır. Genel olarak kalıntıya hiç rastlanmamış ya da tolerans değerlerinin altında bulunmuştur.

Hışıl & Tufan (1984) elma, erik, şeftali gibi meyveler ve biber, domates, bamyaya gibi sebzelerdeki bazı pestisit kalıntılarını tespit etmek için çalışmışlardır. Sonuç olarak araştırılan meyve ve sebzelerde 10 çeşit pestisit kalıntısı gözlenmiştir. Bunlar; BHC, diazinon, methyl parathion, heptachlor, malathion, parathion, chloranil, DDT, endosülfan, ve carbophenthion'dur. Araştırılan örneklerde üretimi ve kullanımı yasaklanmış olan BHC, DDT, aldrin, heptachlor, dieldrin, chlordane gibi klorlandırılmış hidrokarbonlu pestisitlerin kalıntıları tespit edilmiştir. Bu durumu, söz konusu ilaçların toprakta çok kalıcı oldukları ve belki de bu ilaçların üreticilerin elinde halen bulunduğu şeklinde açıklamışlardır.

Tufan (1984) tarafından yapılan bir diğer çalışmada ise, 1981-1982 yıllarında İzmir Santral Halinden temin edilen 19 meyve ve 35 sebze örneğinde insektisit kalıntıları araştırılmıştır. Analiz sonucu örneklerde BHC, dieldrin, heptachlor gibi klorlandırılmış hidrokarbonlu ve malathion, parathion, diazinon gibi organik fosforlu insektisit kalıntıları tespit edilmiştir. Bulunan kalıntı miktarlarının çeşitli ülkelerin tolerans değerlerinden düşük olduğu ifade edilmiştir.

Pek çok İl Gıda Kontrol Laboratuvarının ortaklaşa yürüttükleri bir proje kapsamında gıdalarda zirai ilaç kalıntı düzeylerinin saptanması amacıyla, 1990-1994 yılları arasında Antalya, Fethiye ve İzmir civarlarından domates, biber ve hıyar örnekleri, toptancı hallerinden ise üzüm, elma, şeftali ve armut örnekleri alınmıştır (Anonymous, 1996). Bu çalışma kapsamında toplam 1920 örnekte insektisit ve fungusit kalıntıları araştırılmıştır. Alınan sera domates, hıyar ve biber örneklerinin %89'u insektisitler açısından toleranslara uygun bulunmuştur. Bu örneklerin dithiocarbamatlı fungusitler açısından analizinde ise kalıntı miktarlarının domates ve biber örneklerinin %100'ü, hıyar örneklerinin ise %96'sı toleranslar dahilinde bulunmuştur.

Görüldüğü gibi pazar surveyleri olarak kalıntı sorunun boyutlarını ortaya koymak üzere yapılan az sayıdaki çalışmaların çoğunda, geçmişte yasaklanan klorlandırılmış hidrokarbonlu bileşikler incelenmiştir. Organik fosforlu insektisitleri de inceleyen çalışmalarda elde edilen sonuçlar bu çalışmada analiz edilen domates ve hıyar örneklerindeki durum ile paralellik göstermektedir. Ancak pazara sunulan diğer sebze ve meyvelerde konunun daha detaylı araştırmalarla irdelenmesinin ve sürekli rutin analizlerle kontrol altında tutulmasının gerekli olduğu, bu tip analizlerin sadece organik fosforlu insektisitler için değil sıkça kullanılan tüm pestisit grupları için yapılmasının gerekli ve yararlı olacağı düşünülmektedir.

Özet

Bazı organik fosforlu insektisitlerin kalıntıları domates ve hıyar örneklerinde, 1999-2000 yılları arasında E.Ü. Ziraat Fakültesi ve E.Ü. İlaç Araştırma Geliştirme ve Farmakokinetik Araştırma ve Uygulama Merkezi laboratuvarlarında araştırılmıştır. Bu amaçla İzmir'de Menderes, Emiralem, Kemalpaşa ve Seferihisar ilçelerinin pazarlarına değişik tarihlerde dörder kez gidilerek analiz edilecek örnekler alınmıştır.

Söz konusu ürünlerde yaygın olarak kullanıldığı tespit edilen chlorpyrifos-ethyl, diazinon, dichlorvos, malathion ve parathion-methyl gibi etkili maddeler çoklu kalıntı analiz yöntemiyle araştırılmıştır. Bu amaçla NPD dedektörlü bir gaz kromatografi cihazından yararlanılmıştır.

Bu çalışma kapsamında analiz edilen 32 adet domates örneğinden 12 tanesinde organik fosforlu insektisit kalıntısına rastlanmıştır. Sadece bir örnekte dichlorvos, bir başka örnekte de chlorpyrifos-ethyl, iki örnekte de parathion-methyl kalıntısı tolerans değerlerinin üzerinde tespit edilmiştir.

32 adet hıyar örneğinin 14 tanesinde aranan organik fosforlu insektisitlerin kalıntılarına rastlanılmıştır. Dichlorvos iki örnekte tolerans değerinin altında, bir örnekte tolerans değerinin çok az üzerinde ve bir örnekte de tolerans değerinin 3 kat üzerinde tespit edilmiştir. Diazinon ise sekiz adet örnekte bulunmasına rağmen tolerans değerinin oldukça altında tespit edilebilmiştir. Malathion kalıntısına sadece 5 hıyar örneğinde ve chlorpyrifos-ethyl kalıntısına da sadece iki örnekte rastlanılmış ancak tespit edilen değerler toleranslar dahilinde olmuştur.

Teşekkür

Bu çalışmayı bir proje çerçevesinde destekleyen Türkiye Bilimsel Teknik Araştırma Kurumu - Tarım Orman ve Gıda Teknolojileri Araştırma Grubu Yürütme Komitesi'ne, analizler için laboratuvar, alet ve ekipmanlarıyla destek veren Ege Üniversitesi İlaç Araştırma Geliştirme ve Farmakokinetik Araştırma ve Uygulama Merkezi'ne, insektisit standartlarından bazılarını ücretsiz olarak sağlayan Hektaş Tic. A.Ş., Novartis Sağlık Gıda ve Tarım Ürünleri San. ve Tic. A.Ş. ve Bornova Ziraat Mücadele Araştırma Enstitüsü'ne teşekkür ederim.

Literatür

- Anonymous, 1973. Pesticide Analytical Manual, Vol. I Revised. Department of Health Education and Welfare, Public Health Service, Food and Drug Administration, Rockville Maryland 20852, U.S.A.
- Anonymous, 1975. A.O.A.C. Methods, 29.001-29.161, Association of Official Analytical Chemists, Box 540, Benjamin Franklin, Washington DC 20044, U.S.A.
- Anonymous, 1990. Organochlorine and Organophosphorous Pesticide Residues, Metod 970, 52 in A.O.A.C.
- Anonymous, 1992. Organohalogen, Organophosphorous and Triazine Compounds in DFG Manual of Pesticide Residue Analysis. VCH Weinheim Vol. 2, 313 pp.
- Anonymous, 1993. Multiresidue methods for the determination of pesticide residues which are detected by gas-chromatography using selective detectors. Association Francaise de. doc. CEN/TC 275/WG 4 N 50 rev. 2.
- Anonymous, 1996. Gıdalarda Katkı-Kalıntı ve Bulaşanların İzlenmesi. Bölüm: Gıdalarda zirai ilaç kalıntı düzeylerinin tespiti, Uludağ Üniversitesi Basımevi, Bursa, 9-27.
- Anonymous, 1997. Türk Gıda Kodeksi Yönetmeliği, Ek-17. T.C. Resmi Gazete 16 Kasım 1997, Sayı: 23172, 133-141.
- Anonymous, 1998. Ülkemizde Kullanılmakta Olan Pestisit Kalıntı Analiz Metodları. Tarım ve Köyüşleri Bakanlığı Tarımsal Araştırmalar Genel Müdürlüğü, 70 s.

- Durmuşoğlu, E., H.S. Savař, Ö. Yılmaz & C. Çelik, 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, Antalya, p. 284.
- Durmuşoğlu, E. & C. Çelik, 2001. Türkiye'de pestisit kalıntıları üzerindeki araştırmalar. **Türk. entomol. derg.**, **25** (1): 65-80.
- Güvener, A., F. Çifter, O. Türker & G. Körtimur, 1977. Gıda maddelerinde tarımsal ilaç bakiyelerinin araştırılması. VI. Bilim Kongresi Tarım ve Ormancılık Araştırma Grubu Tebliđleri, TÜBİTAK Yayınları No: 407, 229-237.
- Güvener, A., F. Küçükkalıpçı, K. Nurlu, A. Dayı & C. Karaca, 1984. İzmir ve Adana yöresinden alınan bazı sebze ve meyve numunelerinde tarım ilacı bakiyelerinin tetkiki. **Zir. Müc. A. Yıll.**, 11-12.
- Hışıl, Y. & G. Tufan, 1984. Meyve ve sebzelerde bazı pestisit kalıntılarının gaz kromatografik tayini. **E. Ü. Müh. Fak. Gıda Müh. Yayınları**, **2** (1): 29-41.
- Luke, M. A., J.E. Froberg, G.M. Doose & H.T. Masumoto, 1981. Improved multiresidue gas chromatographic determination of organophosphorous, organonitrogen, organohalogen in produce, using flame photometric and electrolytic detectors. **J. Assoc. Off Anal. Chem.**, **64** (5): 1187-1195.
- Otaçı C., P. Tuđlulular, K. Turhan, S. Barkın & G. Ertuđrul, 1971. Sebzelerde parathion bakiyeleri. **Bit. Kor. Bül.**, **12** (2): 124-128.
- Tufan, G., 1984. Ege Bölgesi bazı önemli meyve ve sebzelerinde pestisit kalıntılarının saptanması. İzmir Gıda Kont. Arařt. Enst. Müd. 131/16 İzmir.
- Yiğit, V., 1977. Türkiye'de meyve ve sebzelerde bulunan pestisit kalıntıları üzerine araştırmalar. TÜBİTAK Marmara Bil. Arař. Ens., Yayın No: 21, 70 s.