



Araştırma Makalesi

www.ziraat.selcuk.edu.tr/ojs
Selçuk Üniversitesi
Selçuk Tarım ve Gıda Bilimleri Dergisi
25 (2): (2011) 81-88
ISSN:1309-0550



Bazı Tropikal ve Suptropikal Meyve Türlerinde Pestisit Kalıntıları

Nilda ERSOY^{1,2}, Öner TATLI³, Senar ÖZCAN⁴, Ebru EVCİL³, Leyla Şengül COŞKUN³, Esra ERDOĞAN⁵

¹Selçuk Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Bahçe Bitkileri Bölümü, Konya/Türkiye

³İzmir İl Kontrol Laboratuvar Müdürlüğü, İzmir/Türkiye

⁴Selçuk Üniversitesi, Mühendislik-Mimarlık Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Konya/Türkiye

⁵Konya İl Kontrol Laboratuvar Müdürlüğü, Konya/Türkiye

(Geliş Tarihi: 15.11.2010, Kabul Tarihi:02.02.2011)

Özet

Bu çalışmada, 2010 yılında Konya'da market ve yerel pazardan toplanan, 8 adet portakal, 17 adet mandarin, 4 adet limon, 4 adet altıntop, 7 adet muz, 5 adet kivi, 6 adet taze incir, 5 adet nar, 2 adet altın çilek, 2 adet pepino, 2 adet pasiflora meyve örneklerinde, 203 adet pestisit kalıntı düzeyleri araştırılmıştır. LC-MS/MS ve GC-MS cihazlarında analizlenen örneklerdeki kalıntı miktarları, Türk Gıda Kodeksi (TGK)'nin tolerans değerleri dikkate alınarak tespit edilmiştir.

Araştırmada yer alan narenciye meyveleri dikkate alındığında, kullanımı yasaklanmış Chlopyrifos'un (TGK tolerans değeri 10 µg/kg) bir portakal örneğinde 34 µg/kg; bir mandarin örneğinde 17 µg/kg; bir altıntop örneğinde 37 µg/kg düzeylerinde olduğu, yine aynı altıntop örneğinde kullanımı yasaklanmış Diazinon ve Pyrimiphos ethyl'in 3 ve 7 µg/kg düzeylerinde bulunduğu ve ayrıca, mandarin örneklerinden birisinde kullanımı yasak olan üç ayrı pestisit (Chlorpyrifos, Diazinon ve Pirimiphos ethyl) sırasıyla 23, 2 ve 5 µg/kg düzeylerinde olduğu bulunmuştur. Ele alınan muz örneklerinden üç tanesinde kullanımı yasaklanmış Thiabendazol'un sırasıyla 7, 31 ve 31 µg/kg düzeylerinde olduğu belirlenmiştir. Kivi, taze incir, nar, altın çilek, pasiflora ve pepino meyve türlerinde ise tespit edilebilir düzeyde herhangi bir pestisit kalıntısına rastlanmamıştır.

Anahtar Kelimeler: Pestisit, Kalıntı, Tropikal meyveler, Subtropikal meyveler, Konya.

Pesticide Residues in Some Tropical and Subtropical Fruit Species

Abstract

In this study, 203 pesticides' residue levels were investigated in 8 pieces of orange, 17 pieces of mandarin, 4 pieces of lemon, 4 pieces of grapefruit, 7 pieces of banana, 5 pieces of kiwi, 6 pieces of fresh figs, 5 pieces of pomegranates, 2 pieces of gold strawberries, 2 pieces of pepino, 2 pieces of pasiflora which taken from local markets and wholesale markets in Konya City in 2010. The amounts of pesticide residue in the samples were detected with LC-MS/MS and GC-MS by taking into consideration the values of tolerance of Turkish Food Codex (TGK).

According the results, chlopyrifos residue, which is prohibited, was determined at 34 µg/kg in a sample of orange, 17 µg/kg in a sample of mandarin and 34 µg/kg in a sample of grapefruit that the limit value given as 10 µg/kg in Turkish Food Codex. Diazinon and Pyrimiphos residues, which are prohibited, were also found in the same grapefruit sample as 3 µg/kg and 7 µg/kg levels, respectively. Chlorpyrifos, Diazinon ve Pirimiphos ethyl residues, which are prohibited, were determined at 23 µg/kg, 2 µg/kg and 5 µg/kg levels in a sample of mandarin, respectively. Thiabendazol, which is prohibited, was determined at 7 µg/kg, 31 µg/kg and 31 µg/kg levels in three pieces of examined banana samples. The pesticide residue was not detected in examined kiwi, fresh figs, pomegranates, gold strawberries, pepino, pasiflora samples.

Keywords: Pesticide, residue, tropical- subtropical fruits, Konya.

Giriş

Ülkemiz insanının gıda güvenliğinin sağlanması için, çevreyi ve dış ticaretimizi koruyabilmek amacıyla pestisit kullanımı çok bilinçli ve kontrollü yapılmalıdır. Avrupa Birliği (AB) ve Amerika Birleşik Devletleri (ABD)'nde çevreyi ve sağlığı olabildiğince az etkileme potansiyelindeki düşük riskli ya da çevre dostu pestisitlere öncelik verilmektedir. Ülkemizde ise hem ruhsatlandırmada hem de tüketimlerinin destek-

lenmesinde, çevre dostu pestisitlere öncelik verilmektedir (Durmuşoğlu ve ark. 2010).

AB Hızlı Alarm Sistemi (Rapid Alert System-RASFF) ile AB'ye giden ürünlerde kalıntı açısından uygun olmayan ürünler ve hangi ülkeden gönderildikleri incelendiğinde; Türkiye uygun bulunmayan parti sayısı yönünden 125 ülke arasında 2. sırada yer almıştır (Tablo 1) (Anonymous, 2011).

²Sorumlu Yazar: nersoy@selcuk.edu.tr

AB ülkelerinin tüketecikleri gıdalar hususunda ne kadar duyarlı oldukları ve sıkı denetimler getirdikleri bilinmektedir. Türkiye birçok tarım ürününü dış ülkelere sağlamakta olup, ülkemize ithal edilen bu ürünlerde bu derece titiz denetimlerin olduğunu söylemek biraz güçtür. Dolayısıyla, ülkemiz insanının gıda güvenliğinin sağlanması üzerinde ciddiyele durulması gereken konulardandır.

Tablo 1. AB ülkelerine gıda ve yem ihraç eden ülkelerin gönderdikleri uygun olmayan parti sayıları

Ülkeler	Yıllar		
	2009	2008	2007
Çin	345	500	355
Türkiye	278	308	294
ABD	237	153	191
Hindistan	165	159	86
Almanya	163	137	122
Arjantin	124	58	48
Fransa	113	94	109
Tayland	110	106	93
İspanya	106	115	178
İtalya	103	104	74

AB ülkelerine ülkemizden giden bitkisel ürünlerde, AB standartlarına uymayan parti sayısı 2004 yılından 2008 yılına doğru sürekli artış göstermiş, buna karşın umut vaat edici olarak 2009 yılında azalma eğilimi göstermiştir. Ülkemizde yürütülen kalıntı analiz sonuçlarına göre pestisit kalıntısı açısından riskli ürün sayısının çok az olduğu bildiriliyorsa da, Hızlı Alarm Sistemi sonuçlarına göre AB'ye giden elit ürünlerimizde toksin ve pestisit kalıntısı bulunması dikkati çekmektedir. Tüm gelişmiş ülkeler toksin ve pestisit kalıntıları açısından oldukça duyarlı hale gelmişlerdir ve bu açıdan tüketecikleri gıda maddelerini ciddi biçimde incelemekte ve sonuçları resmi raporlar halinde yayınlamaktadırlar. Ülkemizden AB ülkelerine gönderilen bitkisel ürünlerin uygun bulunmamasındaki en önemli neden, ülkemizde tarımsal savaşımın gelişmiş ülkeler standartlarında yapılmamasıdır. Üreticilerin ürünün çekiciliğini, kalitesini ve verimini arttırmak gayesiyle, bitkiler üzerinde bu tehlikeli ürünleri yarılanma sürelerine ve önerilen kullanım dozlarına dikkat etmeden rastgele uygulamaları kalıntı sorununa neden olmaktadır. Bu tür maddelerin belirli limitlerin üzerinde kullanılması insan sağlığı için istenmeyen sonuçlara neden olabilmektedir. Pestisitlerin insan sağlığına olduğu kadar çevreye bıraktığı kalıntı düzeylerinin ölçülmesi, üzerinde durulması gereken önemli bir konudur. Son zamanlarda, kamuoyunda tüketilen ürünlere olan güvenin de sarsıldığını görmekteyiz. Bu araştırma Konya'da halkın tüketimine sunulan bazı tropikal ve subtropikal meyve türlerinde bazı pestisitlerin kalıntı düzeylerinin belirlenmesine yönelik olarak yapılmıştır.

Materyal ve Metot

Materyal

Çalışmanın ana materyallerini, 2010 yılında toplanan, 8 adet portakal, 17 adet mandarin, 4 adet limon, 4 adet altıntop, 7 adet muz, 5 adet kivi, 6 adet taze incir, 5 adet nar, 2 adet altın çilek, 2 adet pepino, 2 adet pasiflora ve bu ürünlerde aranan 203 adet pestisit oluşturmuştur. Çalışma materyalini oluşturan her bir ürün üreticinin talebini karşılayan semt pazarları ve marketlerden her bir meyve türü için numune sayıları farklılık göstermek üzere 3'er tekerrürlü olarak toplanmış, çalışma materyallerinin örneklenmesi yapılmıştır.

Materyalleri oluşturan tüm örneklerde Tablo 2 ve 3'de verilen pestisitler aranmıştır. Çalışma materyallerinin tümünde ekstraksiyon aşamaları Selçuk Üniversitesi Ziraat Fakültesi Bahçe Bitkileri ve Tarla Bitkilerine ait laboratuvarlarda, kalıntı analizleri ise Tarım ve Köyişleri Bakanlığı, İzmir İl Kontrol Laboratuvar Müdürlüğü bünyesindeki Organik Tarım Ürünleri ve Kalıntı Analiz Laboratuvarı'nda yapılmıştır.

Metot

Örneklerin ekstraksiyonunda ve mobil faz olarak kullanılan çözücü ve kimyasalların tamamı (su, asetonitril, metanol, formik asit, asetik asit, amonyum format) pestisit analizlerine uygun kalitede seçilmiştir. Pestisit standartları en az %90 saflıkta hazırlanmıştır. Örneklerin ekstraksiyon ve temizleme işlemleri, AOAC (Uluslararası Resmi Analiz Metotları)'a göre gerçekleştirilmiştir (Lehotay, 2007).

Örneklerin Analize Hazırlanması

2'şer kg olarak alınan tüm örnekler mekanik öğütücü-lerde iyice öğütülerek homojen hale getirilmiştir. Aynı numunenin diğer tekerrürleri de aynı işlemlerden ayrı olarak geçirilmişlerdir. Ekstraksiyona alınan örnek miktarları homojenize edilen bu örneklerden tartılarak alınmıştır.

Örneklerin Ekstraksiyonu

Örneklerin tamamı paslanmaz çelik blendırlarda parçalanarak homojenize edilmiş ve bu örneklerden 15 g'lık analiz örnekleri tartılarak, üzerine 15 ml %1'lik asetik asitli asetonitril ilave edilip, 1 dakika kuvvetlice çalkalanmıştır. Ardından falkon tüplerine 6 g susuz Magnezyum Sülfat (MgSO₄) ve 1,5 g Sodyum Asetat (C₂H₃NaO₂.3H₂O) ilave edilip, 1 dakika daha çalkalanarak 4000 rpm'de 5 dakika santrifüjlenmiştir. Sonra, örneklerin üst fazından 4'er ml alınarak, temizleme aşaması için 15 ml'lik falkon tüplerine aktarılmış, üzerine 1,2 g susuz MgSO₄ ile 0,4 g PSA (yağlı örneklerde ilave olarak 0,4 g C18) ilave edilerek 4000 rpm'de 5 dakika tekrar santrifüjlenmiştir. Daha sonra üst faz viallere aktararak cihaz okumalarına kadar derin dondurucuda muhafaza edilmiştir. En son olarak LC-MS/MS ve GC-MS cihazlarına enjeksiyonlar

yapılmış ve pestisit kalıntı miktarları tespit edilmiştir. LC-MS/MS ve GC-MS cihazlarının kromatografi koşulları Tablo 4 ve Tablo 5' de ayrıntılı olarak açıklanmıştır.

Tablo 2. Meyve örneklerinde LC-MS/MS cihazında aranan pestisit etken maddeleri

No	Pestisit Etken Madde	Ölçüm Limiti (µg/kg)	No	Pestisit Etken Madde	Ölçüm Limiti (µg/kg)
1	3-Hidroksicarbofuran	29.0	51	Methidathion	37.0
2	Acephate	50.0	52	Methiocarb	50.0
3	Acetamiprid	4.0	53	Methomyl	50.0
4	Aldicarb	50.0	54	Metolachlor	10.0
5	Aldicarb Sulfone	50.0	55	Metribuzin	20.0
6	Aldicarb Sulfoxide	50.0	56	Molinate	25.0
7	Amitraz+Metabolitleri(DMF+DPMF)	5.0	57	Monocrotophos	22.0
8	Atrazine	13.0	58	Monolinuron	27.0
9	Azadirachtin	50.0	59	Myclobutanil	12.0
10	Azoxystrobin	3.0	60	Omethoate	4.0
11	Benfurocarb	20.0	61	Oxamyl	17.0
12	Benomyl+Carbendazim	2.0	62	Paraoxon ethyl	24.0
13	Boscalid	3.0	63	Parathion Ethyl	24.0
14	Butocarboxim	50.0	64	Parathion Methyl	16.0
15	Carbaryl	5.0	65	Phenhoate	33.0
16	Carbofuran	30.0	66	Phorate	29.0
17	Carbosulfan	10.0	67	Phosalone	10.0
18	Chlorfenvinfos	15.0	68	Phosmet	15.0
19	Chlorpyrifos	5.0	69	Phosphamidon	30.0
20	Clofentezine	18.0	70	Primingcarb	2.0
21	Cycloate	14.0	71	Primiphos-ethyl	5.0
22	Cymoxanil	50.0	72	Primiphos-methyl	17.0
23	Cyproconazole	18.0	73	Profenephos	23.0
24	Cyprodinil	12.0	74	Promecarb	27.0
25	Diazinon	2.0	75	Propamocarb	50.0
26	Dicrotophos	16.0	76	Propiconazole	15.0
27	Difenoconazole	16.0	77	Propoxur	50.0
28	Dimethoate	20.0	78	Propyzamide	18.0
29	Dimethomorph	19.0	79	Prothiophos	50.0
30	Diniconazole	10.0	80	Pymetrozine	20.0
31	Dodine	50.0	81	Pyridaben	4.0
32	Epoxiconazole	16.0	82	Pyridaphenthion	23.0
33	Etrifos	10.0	83	Pyriproxyfen	2.0
34	Famoxadone	7.0	84	Pyroazophos	10.0
35	Fenazaquin	10.0	85	Spinosad	20.0
36	Fenhexamid	24.0	86	Sulfotep	46.0
37	Fenoxycarb	10.0	87	Terbutryn	13.0
38	Fensulfothion	58.0	88	Thiacloprid	5.0
39	Fonofos	35.0	89	Thiamethoxam	28.0
40	Furathiocarb	5.0	90	Thiobendazole	3.0
41	Heptenophos	24.0	91	Thiodicarb	20.0
42	Hexythiazox	27.0	92	Thiophonate-methyl	19.0
43	Imazalil	5.0	93	Tolyfluanide	42.0
44	Imidacloprid	3.0	94	Triadimefon	21.0
45	Iprodione	16.0	95	Triadimenol	18.0
46	Kresoxim-Methyl	50.0	96	Triallate	31.0
47	Malaoxon	15.0	97	Triazophos	18.0
48	Malathion	30.0	98	Trifloxystrobin	17.0
49	Mecarbam	13.0	99	Triflumizole	14.0
50	Metalaxyl	9.0	100	Triflusalufuron methyl	15.0

Araştırma Sonuçları ve Tartışma

Araştırmada elde edilen kalıntı miktarları, “Türk Gıda Kodeksi (TGK) Gıda Maddelerinde Bulunmasına İzin Verilen Pestisitlerin Maksimum Kalıntı Limitleri Tebliği (Resmî Gazete: 21.01.2011-27822; Tebliğ No: 2011/2)”ne göre her örnekte 3 tekerrürün ortalaması şeklinde değerlendirilmiştir. Her bir pestisit numunesine ait TGK kalıntı limitleri, sunulan tablolarda ayrı ayrı belirtilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre, narenciye ve muz örneklerinde bazı pestisit kalıntılarının rast-

lanırken, kivi (5 adet), taze incir (6 adet), nar (5 adet), altın çilek (2 adet), passiflora (2 adet) ve pepino meyve ve numunelerinde (2 adet) herhangi bir pestisit kalıntısı bulunmamıştır.

Araştırmada yer alan 8 adet portakal numunesinden 1 tanesinde (P7) kullanımı yasaklanmış Chlopyrifos'un (TGK tolerans değeri 10 µg/kg) 34 µg/kg olduğu; 17 adet mandarin numunesinden bir numunede (M5) kullanımı yasak olan üç ayrı pestisit (Chlorpyrifos, Diazinon ve Pirimiphos ethyl) sırasıyla 23, 2 ve 5

$\mu\text{g/kg}$ düzeylerinde olduğu; 4 limon numunesinden bir tanesinde (L3) kullanımı yasaklanmış Chlorpyrifos'un (TGK tolerans değeri $10 \mu\text{g/kg}$) $17 \mu\text{g/kg}$ düzeyinde olduğu; altıntop meyve numunelerinden de bir tane-

sinde (A4) kullanımı yasaklanmış üç farklı pestisit olan Chlorpyrifos, Diazinon ve Pyrimiphos ethylin sırasıyla 37, 3 ve $7 \mu\text{g/kg}$ düzeylerinde bulunduğu tespit edilmiştir (Tablo 6).

Tablo 3. Meyve örneklerinde GC-MS cihazında aranan pestisit etken maddeleri

No	Pestisit Etken Madde	Ölçüm Limiti ($\mu\text{g/kg}$)	No	Pestisit Etken Madde	Ölçüm Limiti ($\mu\text{g/kg}$)
1	1-3 Hexachlorobutadiene	10.0	53	Fenarimol	50.0
2	2-4 DDD	10.0	54	Fenchlorphos	16.0
3	2-4 DDE	3.0	55	Fenitrothion	58.0
4	2-4 DDT	6.0	56	Fenson	24.0
5	4-4 DDD	9.0	57	Fenthion	22.0
6	4-4 DDE	12.0	58	Flamproph methyl	50.0
7	4-4 DDT	7.0	59	Flusilazole	10.0
8	Acetochlor	10.0	60	Formothion	32.0
9	Alachlor	20.0	61	Heptachlor	24.0
10	Aldrin	48.0	62	Heptachlor endoepoxide(isomerA)	49.0
11	Alpha BHC	17.0	63	Heptachlor exoepoxide (isomerB)	41.0
12	Alpha Endosulfan	10.0	64	Hexachlorobenzene	16.0
13	Azinphos methyl	50.0	65	Hexaconazole	50.0
14	Azobenzene	50.0	66	Iodofenphos	50.0
15	Beta BHC	18.0	67	Lindane (G-HCH)	17.0
16	Beta Endosulfan	10.0	68	Linuron	50.0
17	Bitertanol	10.0	69	Methacrifos	10.0
18	Bromophos Ethyl	41.0	70	Methamidophos	47.0
19	Bromophos Methyl	38.0	71	Methoxychlor	35.0
20	Bromopropylate	9.0	72	Mevinphos	32.0
21	Bupirimate	50.0	73	Nuarimol	50.0
22	Buprofezin	50.0	74	Ofurace	50.0
23	Captan+Folpet	20.0	75	Oxadixyl	50.0
24	Chlorfenapyr	50.0	76	Oxy-Chlordane	50.0
25	Chlorfenson	16.0	77	Oxyfluorfen	29.0
26	Chlorpropham	50.0	78	Penconazole	50.0
27	Chlorpyrifos Methyl	13.0	79	Pendimethalin	50.0
28	Chlorthalonil	38.0	80	Pentachloraniline	24.0
29	Cis-Chlordane(Alpha)	15.0	81	Piperonyl Butoxide	50.0
30	Cis-heptachloroepoxide	50.0	82	Procymidone	10.0
31	Coumaphos(Asuntol)	50.0	83	Propargite	50.0
32	Delta HCH	45.0	84	Pyrimethanil	20.0
33	Demeton-S-Methyl	43.0	85	Quinalphos	50.0
34	Dichlofluanid	10.0	86	Quinomethionate	10.0
35	Dichlorvos	10.0	87	Quintozene (PCNB)	14.0
36	Dicofol	18.0	88	Resmethrin	50.0
37	Dieldrin	27.0	89	Simazine	8.0
38	Diethofencarb	20.0	90	Sulprofos	50.0
39	Dimefox	17.0	91	Tebuconazole (Raxil)	50.0
40	Dinobuton	100.0	92	Tebufenpyrad	10.0
41	Disulfoton sulfone	50.0	93	Tecnazene	21.0
42	Disulfoton sulfoxide	50.0	94	Tetraconazole	50.0
43	Ditalimfos	50.0	95	Tetradifon	17.0
44	Endrin	44.0	96	Tetrasul	16.0
45	Endrin Aldehit	100.0	97	Thiobencarb (Benthiocarb)	50.0
46	Endrin Ketone	66.0	98	Thiometon	10.0
47	Ethiofencarb	40.0	99	Tolclofos Methyl	50.0
48	Ethion	13.0	100	Trans-Chlordane(Gamma)	15.0
49	Ethofumesate	50.0	101	Trichlorfon	33.0
50	Ethoprophos	50.0	102	Trifluralin	3.0
51	Etoxazole	10.0	103	Vinclozolin	16.0
52	Fenamiphos	50.0			

Ortelli ve ark. (2005), Cenevre'deki farklı marketlerden 2003 yılında topladıkları 240 adet narenciye örneğinde (limon, portakal, mandarin, altıntop, misket limonu, şadok, kumkat) 200 farklı fungusit, insektisit ve akarisit kalıntı düzeylerini araştırmışlardır. Klasik yöntemlerle üretilen 164 muz örneğinin %95'inde 38 farklı pestisit kalıntısına rastlamışlardır. Kalıntının en yüksek olduğu pestisitler özellikle muhafaza sırasında

kullanılan imazalil ve thiabendazol olup, örneklerde bu pestisitlerin rastlanma oranları %70 ve %36 olarak belirlenmiştir. Sadece üç örnekte belirlenen kalıntılar MRL'nin üzerinde bulunmuştur. Hasat sonu uygulamalarının yapılmadığı belirtilmiş olan 53 muz örneğinin 18 (%34) tanesinde hasat sonu uygulamalarda geniş çaplı kullanımı olan penconazole ve chlorpyrifos fungusitlerinin kalıntılarında rastlanmış, bunlardan 3

tanesinde elde edilen değerler MRL üzerinde bulunmuştur. Ayrıca, organik ürün olarak sertifikalandırılmış 23 örnekten üç tanesinde çok düşük düzeylerde kalıntı bulunurken, diğer örneklerin kalıntı içermedikleri belirlenmiştir.

Tablo 4. LC-MS/MS Kromatografik Çalışma Koşulları

LC	Agilent 1200/Binary		
MS/MS	Agilent 6410		
Mobil Faz	5 mM Amonyum Format&Su + Asetonitril		
Mobil Faz Akış	0,6 ml/dk		
Kolon	Eclipse XDB-C18;	3,5µm;	
	Zaman (dk)	%A	%B
	0	85	15
Gradyen	5	85	15
	20	10	90
	30	0	100
Kolon Fırını	25°C		
Enjeksiyon Hacmi	3 µl		
MS Gaz Sıcaklığı	350°C		
MS Gaz Akışı	12 l/dk		
Nebulizer Basıncı	40 psi		
Kapiler	4000 V		
MS1/MS2 Sıcaklığı	100°C / 100°C		
Kaba Vakum	2,3 Torr		
Yüksek Vakum	8,79*10 ⁻⁶ Torr		
Delta EMV	400		

Tablo 5. GC-MS Kromatografik Çalışma Koşulları

Gaz	6890N		
Kromatografisi	5973 inert		
Kütle Dedektörü	HP-5MS, 30 m,250µm, 0.25µm		
Enjeksiyon	PTV Enjeksiyon, 5µl		
Bloğu, Enjeksiyon Hacmi	PTV Enjeksiyon, 5µl		
Taşıyıcı Gaz, Akış	Helyum (yüksek saflıkta)		
Çalışma Modu	SIM		
	Artış °C/dk	Sıcaklık (°C)	Süre (dk)
PTV Sıcaklık Programı	Başlangıç	60	0,5
	Seviye 1	250	10
	Seviye 2	50	4
	Artış °C/dk	Sıcaklık (°C)	Süre (dk)
Fırın Sıcaklık Programı	Başlangıç	50	0,75
	Seviye 1	25	0
	Seviye 2	3	0
	Seviye 3	8	15
Pressure	26,2 psi		
Vent Flow	100 ml/min		
Inlet	250°C		

Dogheim ve ark. (1996), Mısır'da yerel marketlerden topladıkları patates, narenciye ve balık numunelerinde organik klorlu ve organik fosforlu pestisitlerin kalıntı düzeylerini araştırmışlardır. Sonuç olarak 8 patates

numunesinde maksimum kalıntı limitleri (MRL)'nin üzerinde kalıntıların olduğunu ve 2 numunede DDT (Mısır'da kullanımı 1980 yılında yasaklanmıştır) kalıntısının olduğunu belirlemişlerdir. Fenitrothion (3.8 ppm)'nin yüksek kalıntı bırakmasının sebebinin patatesin hasattan önce ve sonra olmak üzere tekrarlanan şekilde ilaçlanmasının olabileceğini bildirmişlerdir. Narenciye meyvelerinde ise herhangi bir organik klorlu pestisit kalıntısı bulunmamıştır.

Güvener ve ark. (1986), toplam 152 örnek üzerinde (23 adet elma, 25 adet narenciye, 12 adet şeftali, 21 adet kiraz, 14 adet üzüm, 16 adet domates, 13 adet hıyar, 10 adet patlıcan, 14 adet biber ve 4 adet taze fasulye) parathion-methyl, azinphos-methyl, chlorpyrifos-methyl, chlopyrifos-ethyl, cypermethrin, deltamethrin, dichlorvos, dimethoate, diazinon, endosulfan, dithiocarbamate, fenthion, fenitrothion, formothion, malathion, methidathion, bromopropylate, pirimiphos-methyl, triazophos, bromophos, methamidophos ve organik bakır'ın kalıntı analizlerini yapmışlardır. İki adet domates örneğinde methamidophos, bir adet biber örneğinde methidathion ve bir adet üzüm örneğinde de parathion-methyl kalıntısının toleransın üzerinde olduğunu kaydetmişlerdir.

1998 yılında AB komisyonunun direktifleri doğrultusunda pestisit kalıntı izleme programı çerçevesinde üye ülkeler portakal (1592 numune), şeftali (1240 numune), havuç (1429 numune), ıspanak (913 numune) olmak üzere toplam 5174 numunede çalışmalar yapmışlar, sonuç olarak, toplam örneğin %61'ini kalıntı tespit edilemeyen örnek miktarı, %36'sını MRL değerinde veya altında kalıntı tespit edilen örnek miktarı ve %3,3 ünü ulusal ve uluslar arası MRL değerinin üzerinde kalıntı tespit edilen örnek miktarı oluşturmuştur (Anonymous 2000).

Tağa ve Dağlıoğlu (2007), toplam 110 narenciye örneğinde (45 mandarin, 35 limon ve 30 portakal) organik klorlu, organik fosforlu, organik klorlu ve fosforlu ile sentetik pyretroit grubu pestisitlerden 120 pestisit kalıntısına bakmışlardır. Sonuç olarak, 96 adet numunede en az bir adet pestisit kalıntısına rastlamışlardır. Analiz yapılan narenciye ürünlerinin %12,73'ünde kalıntı görülmemiş, %82,73'ünde TGK ve AB MRL değerlerinin altında kalıntı ve %4,54'ünde ise TGK ve AB MRL tolerans değerlerinin üzerinde kalıntı tespit etmişlerdir.

Yedi adet muz meyve numunelerinden Muz1, Muz2 ve Muz7'de kullanımı yasaklanmış Thiabendazol'un sırasıyla 7, 31 ve 31 µg/kg düzeylerinde olduğu belirlenmiştir (Tablo 10).

Anwar ve ark. (2011), yerel marketlerden topladıkları yedi farklı meyve örneğinde (elma, guava, portakal, üzüm, armut, Trabzon hurması, muz) Gaz Kromatografisi (GC) ile dichlorvos, fenvalerate, dimethoate, methyl parathion, fenitrothion, cypermethrin, endosulfan, deltamethrin, mevinphos,

chlorpyrifos, profenofos ve dicofol pestisitlerinin kalıntılarını araştırmışlar ve muzun haricinde tüm meyve örneklerinde pestisit kalıntılarının bulunduğunu belirlemişlerdir.

Tablo 6. Portakal, mandarin, limon ve altıntop meyve numunelerinde pestisit kalıntı miktarları

Örnek No	Bulunan Kalıntı	Kalıntı Miktarı (µg/kg)	Türk Gıda Kodeksi (TGK) Tolerans Değeri (µg/kg)
P1	İmazalil	23.0	5000.0
P2	TEDB		
P3	Thiabendazol	3.0	5000.0
P4	TEDB		
P5	TEDB		
P6	Benomyl-carbendazim	37.0	500.0
P7	Chlorpyrifos	34.0	10.0 (YASAK)
P8	TEDB		
M1	TEDB		
M2	TEDB		
M3	TEDB		
M4	TEDB		
M5	Chlorpyrifos	23.0	10.0 (YASAK)
	Diazinon	2.0	10.0 (YASAK)
	Pirimiphos ethyl	5.0	10.0 (YASAK)
M6	TEDB		
M7	TEDB		
M8	TEDB		
M9	TEDB		
M10	Acetamiprid	5.0	1000.0
M11	İmazalil	16.0	5000.0
	Thiabendazol	19.0	5000.0
M12	TEDB		
M13	TEDB		
M14	TEDB		
M15	TEDB		
M16	TEDB		
M17	İmazalil	7.0	
	İmidocloprid	3.0	1000.0
	Thiabendazol	7.0	5000.0
L1	Benomyl-carbendazim	105.0	700.0
L2	TEDB		
L3	Chlorpyrifos	17.0	10.0 (YASAK)
L4	Benomyl-carbendazim	7.0	5000.0
	Thiabendazol	7.0	5000.0
A1	Thiabendazol	6.0	5000.0
A2	TEDB		
A3	TEDB		
A4	Chlorpyrifos	37.0	10.0 (YASAK)
	İmazalil	17.0	5000.0
	Diazinon	3.0	10.0 (YASAK)
	Pirimiphos ethyl	7.0	10.0 (YASAK)
	Thiabendazol	6.0	5000.0

TEDB: Tespit Edilebilir Düzeyde Bulunmamıştır.

Nagayama ve ark. (1995), 109 muz örneğinde Bitertanol kalıntısı üzerine çalışmışlardır. Örneklerin çoğunda bulunmasına izin verilen miktarların altında kalıntı olduğunu belirlemişlerdir. İki muz örneğinde ise bitertanol kalıntısının maksimum limit değeri olan

0,5 ppm'den daha yüksek olduğunu, bunun çok az bir kısmının meyve etine taşındığını tespit etmişlerdir. Bitertanol kalıntı düzeyleri muz salkımları hatta tek bir muzda bile büyük değişiklikler göstermiştir, dolayısıyla araştırmacılar örnekleme miktarının önemli olduğunu vurgulamışlardır. Ayrıca, bitertanolün muz meyvelerinin ithal edilmesinden olgunlaşana ve satışa sunulana kadar olan süreçte kalıntı miktarının azalmasını da bildirmişlerdir.

Tablo 10. Muz meyve numunelerinde pestisit kalıntı miktarları

Örnek No	Bulunan Kalıntı	Kalıntı Miktarı (µg/kg)	Türk Gıda Kodeksi (TGK) Tolerans Değeri (µg/kg)
Muz1	İmazalil	5.0	2000.0
	Thiabendazol	7.0	10.0 (YASAK)
Muz2	İmazalil	9.0	2000.0
	Thiabendazol	31.0	10.0 (YASAK)
Muz3	TEDB		
Muz4	TEDB		
Muz5	TEDB		
Muz6	TEDB		
Muz7	İmazalil	12.0	2000.0
	Thiabendazol	31.0	10.0 (YASAK)

TEDB: Tespit Edilebilir Düzeyde Bulunmamıştır.

Hernández-Borges ve ark. (2009), Kanarya adalarında bulunan marketlerden topladıkları 57 adet muz numunesinde 11 adet pestisit (ethoprofos, dimethoate, diazinon, malaoxon, chlorpyrifos-methyl, fenitrothion, malathion, chlorpyrifos, fenamiphos, buprofezin ve phosmet) kalıntı düzeylerini araştırmışlardır. Chlorpyrifosu 50 örnekte (%88) 0.03-0.65 mg/kg; malathionu 5 örnekte (%8.8) 0.16-0.17 mg/kg; fenitrothionu 4 örnekte (%7.0) 0.02-0.10 mg/kg aralıklarında ve buprofezini ise bir örnekte (%1.0) 0.15 mg/kg olarak tespit etmişlerdir. Fenitrothion kalıntısı bulunan iki örnek haricinde elde edilen değerler MRL'nin altında bulunmuştur. Ele alınan pestisitler arasında chlorpyrifosun muz örneklerinde en sık rastlanan pestisit olduğunu bildirmişlerdir. Bununla birlikte, chlorpyrifos için elde edilen değerler AB'nin düzenlemelerine bağlı olarak halk sağlığını tehlikeye sokabilecek düzeylerde bulunmamıştır. Araştırmacıların elde ettikleri sonuçlar göstermiştir ki, pestisitlerin çoğu meyve kabuğunda kalmaktadır. Meyve etinde elde edilen değerler 0.07-0.12 mg/kg iken, meyve kabuğunda bu değer 0.87 mg/kg düzeylerine kadar artış göstermiştir.

Veneziano ve ark. (2004), Ekvator, Panama ve Kosta Rika'dan İtalya'ya 2002-2003 yılları arasında ihraç edilen 50 muz örneğinde, benzimidazole fungusitlerinin (benomyl ve metabolitleri, carbendazim, thiabendazole ve thiophonate-methyl) kalıntı düzeylerini araştırmışlardır. Onbir örnekte, thiabendazole fungusitinin 0.050-2.510 mg/kg aralığında olduğunu; yine beş örnekte carbendazim

fungusitinin 0.140-1.100 mg/kg aralığında olduğunu, thiophonate-methyl fungusitinin ise hiçbir örnekte bulunmadığını tespit etmişlerdir. Sadece iki örnekte elde edilen değerlerin halk sağlığı için tehlike oluşturabileceğini bildirmişlerdir.

Güvener ve ark. (1992), 1982 ve 1986 yıllarında Spiral, Kök-ur ve Turunçgil nematodlarına karşı fenamiphos etkili maddeli ilaçların uygulandığı sahadan aldıkları muz, mandarin ve limon örnekleri ile, isazophos etkili maddeli ilaçların uygulandığı sahadan aldıkları limon ve muz örneklerinde kalıntı analizleri yapmışlardır. Muzlarda tespit ettikleri fenamiphos miktarı tolerans değerlerinin altında iken, mandarin ve limonlarda fenamiphos kalıntısına rastlamamışlardır. Isazophos etkin maddeli ilaçlarla ilaçlanmış sahadan aldıkları muzlarda hiç kalıntı bulunmamış, limonlarda da çok düşük miktarda ya da hiç kalıntıya rastlamadıklarını bildirmişlerdir.

1997 yılında AB komisyonunun direktifleri doğrultusunda pestisit kalıntı izleme programı çerçevesinde üye ülkeler mandarin (1037 numune), bezelye (1354 numune), muz (1193 numune), taze fasulye (779 numune) ve patates (1658 numune) olmak üzere toplam 6021 numunede çalışmalar, sonuç olarak, toplam örneğin %61'ini kalıntı tespit edilemeyen örnek miktarı, %36'sını MRL değerinde veya altında kalıntı tespit edilen örnek miktarı ve %5,5'ini ulusal ve uluslararası MRL değerinin üzerinde kalıntı tespit edilen örnek miktarı oluşturmuştur (Anonymous 1999).

2002 yılında AB komisyonunun direktifleri doğrultusunda pestisit kalıntı izleme programı çerçevesinde üye ülkeler armut (1330 numune), muz (883 numune), taze fasulye (896 numune), patates (1502 numune), havuç (1457 numune), portakal-mandarin (2144 numune), şeftali (1190 numune) ve ıspanak (644 numune) olmak üzere toplam 10046 numunede çalışmalar yapmışlar, sonuç olarak, toplam örneğin %56'sını kalıntı tespit edilemeyen örnek miktarı, %38'ini MRL değerinde veya altında kalıntı tespit edilen örnek miktarı ve %5,5'ini ulusal ve uluslararası MRL değerinin üzerinde kalıntı tespit edilen örnek miktarı oluşturmuştur (Anonymous 2004).

Hussain ve arkadaşları (2002) tarafından yapılan bir çalışmada, Mutlan bölgesindeki tarlalardan toplanan tropikal meyve türlerinden olan mangoların üç farklı çeşidindeki Cypermethrin, Methamedophos, Monocrotophos, Cyfluthrin, Dieldrin ve Methyl Parathion gibi yaygın olarak kullanılan pestisitlerde kalıntı düzeylerini araştırmışlar, sonuç olarak, örneklerde tespit ettikleri değerlerin halk sağlığı referanslı FAO/WHO tarafından belirlenen izin verilebilir sınırlar içerisinde olduğunu bildirmişlerdir.

Sonuçlar ve Öneriler

Bugün için tarımda pestisit kullanımından tamamen vazgeçmek mümkün değildir. Ancak sıcakkanlıklar üzerinde mutajenik, teratojenik veya kanserojenik

etkileri olduğu bilinen pestisitlerin bu zararlarını mümkün olduğunca azaltacak önlem ve uygulamalara önem verilmelidir. Bilinçli bir tarımsal savaşım ve ilaçların yan etkilerinden korunmak için, uygun zamanda ve uygun dozda pestisit kullanımına yönelik olarak üreticiler; ürünlerin kalitesi yanında içerdikleri toksik kalıntıların önemi hakkında tüketiciler; teknik elemanlar, ilaç kullanıcıları ve ilaç bayileri eğitilmelidir. Ayrıca pestisit kalıntı analizlerine gereken önem verilmelidir.

Kaynaklar

- Anonymous 1999. Monitoring of Pesticide Residues in products of plant origin in the E.C., Report 1997.
- Anonymous, 2000. Monitoring of Pesticide Residues in products of plant origin in the E.C., Report 1998. Annex to SANCO/2597/00-Final.
- Anonymous 2004. Monitoring of Pesticide Residues in products of plant origin in the E.C., Report 2002. Annex to SANCO/17/04-Final.
- Anonymous 2011. http://ec.europa.eu/food/food/rapid-alert/index_en.htm, Erişim Tarihi: 01.04.2011.
- Anwar, T., Imtiaz, A., Seema, T., 2011. Determination of pesticide residues in fruits of Nawabshah district, Sindh, Pakistan. *Pakistan Journal of Botany*, 43(2):1133-1139.
- Dogheim SM, Alla SAG, ElSyeh SMA, Almaz MM, Salama EY, 1996. Organochlorine and organophosphorus pesticide residues in food from Egyptian local markets. *Journal of AOAC International*, 79(4):949-952.
- Durmuşoğlu, E., Tiryaki O. ve Canhilal, R., 2010. Türkiye'de Pestisit Kullanımı, Kalıntı ve Dayanıklılık Sorunları. Türkiye Ziraat Mühendisliği 7. Teknik Kongresi, 11-15 Ocak 2010, Ankara. Bildiriler Kitabı 2, 589-607.
- Güvener, A., Küçükkalıpcı, F., Koçer, F., Nurlu, K., 1986. Gıda maddelerinde tarımsal ilaç bakiyelerinin araştırılması. TUBİTAK, TOAG/497, 1-71.
- Güvener, A., Koçer, F., Karaca C., 1992. Muz, mandarin ve limonlarda fenamiphos ve isazophos bakiyelerinin tetkiki. *Zir. Müc. A. Yıll.*, s. 191.
- Hernández-Borges J., Cabrera J.C., Rodríguez-Delgado M.A, Hernández-Suárez, E.M. and Saúco, V.G. 2009. Analysis of pesticide residues in bananas harvested in the Canary Islands (Spain). *Food Chemistry*, 113(1):313-319.
- Hussain S., Masud T., Ahad K., 2002. Determination of Pesticides Residues in Selected varieties of Mango. *Pakistan Journal of Nutrition* 1 (1): 41-42.
- Lehotay, S. J., 2007. Determination of pesticide residues in foods by acetonitrile extraction and parti-

- tioning with magnesium sulphate collaborative study, *Journal of AOAC International*, vol:90, no:2.
- Nagayama T., Kobayashi M., Shioda H., Ito M., Tamura Y, Tamura Y., 1995. Bitertanol residues in banana and effect of ripening on the residues. *Journal of the Food Hygienic Society of Japan*, 36(3):400-403.
- Ortelli D, Edder P, Corvi, C, 2005. Pesticide residues survey in citrus fruits. *Food Additives and Contaminants*, 22(5):423-428.
- Tağa, Ö., Dağhoğlu, F., 2007. Determination of Pesticide Residue Levels of Citrus Samples in İzmir Region. PETET 5. International Congress on Food Technology. 1, 446-455, Thessaloniki, Greece.
- Veneziano A., Vacca G., Arana S., De Simone F., Rastrelli L., 2004. Determination of carbendazim, thiabendazole and thiophonate-methyl in banana (*Musa acuminata*) samples imported to Italy. *Food Chemistry*, 87(3):383-386.
- Ortelli D, Edder P, Corvi, C, 2005. Pesticide residues survey in citrus fruits. *Food Additives and Contaminants*, 22(5):423-428.