

METHYL BROMİDE İLE FÜMİGE EDİLEN
ANTEP FISTIKLARINDA BAKİYE TAYİNİ.

Jülide KAYA
Baş Asistan

Adana Ziraat Mücadele Enstitüsünde 1957 senesi Mayıs ayında *Plodia interpunctella* (Hb) isimli zararlıya karşı Antep fıstıkları *methyl bromide* ile muhtelif şartlarda fümige edildiğinde fıstıklarda kalacak bakiyenin, insan sağlığı bakımından, ne kadar zaman sonra yenmesine müsaade edileceği hususu araştırılmış ve bir sıra bakiye tahlilleri yapılmasına ihtiyaç duyulmuştur.

O zamanki kimya lâbratuvarı şartlarında tatbik edilebilecek bir metod olarak Amerikada cevizlerdeki bakiye tayininde tatbik edilmiş olan DUDLEY (1939) metodu seçilmiştir.

Cedvellerde tarihleri gösterilen saatlerde yapılan her ilâçlamadan 24 saat sonra fıstık meyvelerindeki *methyl bromide* absorpsiyonunu tespit etmek için elli gramlık ikişer numune, kabukları soyulup küçük parçalara ayrılmak suretiyle KOH lı alkole alınıp şişelerin ağızları parafinlenerek tahlile, İlâç Lâbratuvarında devam etmek üzere ambalâjlanmıştır.

Her ilâçlamaya (dozu ilâçlamayı yapan elemanda mahfuz olmak üzere) bir numara verilerek fıstık numuneleri cedvellerde gösterilmiş olan zamanlarda tahlilleri yapılmak üzere kese kâğıtlara alınıp numaralanmış, ilâçlanmamış siftıklardan da kör deneme yapmak üzere numune alınmış, tahlilleri yapılmak üzere İlâç Tahlil Lâbratuvarına getirilmiştir.

İki seri tahlil neticeleri alınınca ilâçlama numaralarının tekabül ettiği dozlar Adana Ziraat Mücadele Enstitüsünden temin edilmiştir.

Metod; *methyl bromide* deki *brom*'un KOH la *bromür* halinde tespit edilip, *kromat* halindeki *krom*'un yükseltgen tesiri ile serbest hale geçirilerek tayinine dayanmaktadır.

50 şer gramlık fıstık numuneleri kabukları soyulduktan sonra ufak parçalara bölünerek % 95 lik alkoldeki % 1 lik KOH mahlulü ile muamele edilmek suretiyle absorbe edilmiş olan *methyl bromide* tespit edilmiştir. Sonra fıstık meyvaları 300 ml. lik porselen kapsüle nakledilmiştir. Kap iki defa su ve bir defa alkolle yıkanmıştır. Kapsül su banyosu üzerinde kuruluğa kadar bırakılmıştır.

Kurumuş olan meyvalar fırının 300 ml lik kapsülleri alamamasından hacimlerinin azaltılması gayesi ile bunzen beki üzerinde yakılıp, bakiye ufak kapsüllere nakledilerek fırında 500-550°C de kül edilmiştir. Kapsül soğuyunca 50 ml sıcak su ile alınıp Watman No: 42 süzgeç kâğıdından süzölmüştür. Kül ve süzgeç kâğıdı sıcak su ile yıkandıktan sonra kurutulup yeniden yakılmıştır. Soğutulduktan sonra 4.5 ml 2N H₂SO₄ ilâve edilmiştir. Karışım ıslatılmış süzgeç kâğıdı üzerinden boşaltılıp, süzöntü ilk süzöntü ile birleştirilmiştir. Bir ufak KOH parçası ilâve edilerek vasat alkali yapılmıştır. Kuruluğa kadar su banyosu üzerinde buharlaştırılmıştır. 25 ml H₂SO₄ (1400 ml H₂O + 650 ml kesif H₂SO₄) mahlülü ilâve edilmiştir. Elde edilen karışım 250 ml lik bir yıkama şişesine alınmıştır. Sonra 75 ml doymuş potasyum bikromat mahlülü ilâve edilip sıra ile her biri 50 ml % 2 lik KI mahlülü ihtiva eden iki yıkama şişesi ile birleştirilmiştir. Numuneden evvel içinden geçecek havayı temizlemek gayesi ile sıra ile kesif KOH ve H₂SO₄ ihtiva eden iki yıkama şişesi bağlanıp sistem su trompuna bağlanmıştır. Bir saat hava habbeleri sayılabilecek hızda hava geçirilmiştir. Bir saat sonunda KI çözeltilerini ihtiva eden yıkama şişeleri 500 ml lik bir erlene yıkanmıştır. 2 ml kesif HCl ilâve edilerek açığa çıkan iyot endikatör olarak nişasta çözeltisi kullanmak suretiyle 0.01 N NA₂S₂O₃ ile titre edilmiştir.

Metodda yükseltgen olarak CrO₃ çözeltisi (200 g CrO₃ + 1400 ml H₂O + 600 ml kesif H₂SO₄) kullanılması kayıtlı olduğu halde temin edilemediği için yerine doymuş potasyum bikromat çözeltisi kullanılmıştır. Potasyum bikromat'ın erirliğı asitli vasatta krom trioksit nazaran az olduğu için numuneye ilâve edilmesi icap eden miktar daha seyreltik olarak ilâve edilmiştir. (25 ml yerine 75 ml olarak) Bu sebepten de hava geçirme müddeti yani yükseltme müddeti bir saate çıkarılmıştır.

Aynı zamanda saf sülfirik asit temin edilemediği için teknik sülfirik asitle hazırlanan bu konsantrasyondaki yükseltgen çözeltinin tesiri bir saat müddetle bilinen KBr mahlülleri ile denendiğinde elde edilen faktör nazarı itibare alınarak numunelerdeki Br miktarı hesaplanmıştır. Bu Br miktarından da tekabül ettiği metyl bromide miktarına geçilmiştir. Ayrıca ilâçlanmamış fıstık meyvaları ile de çalışılıp kör deneme yapılmıştır.

Neticeler iki cedvel halinde gösterilmiştir.

Cedvellerin tetkikinde görölen sapmalara sebep yani beklenen neticelerin alınmaması fıstıkların ihtiva ettiği yağ miktarlarının muhtelif olabileceğı ve bu sebepten de absorbe edebileceğı metyl bromide miktarlarının farklı olabileceğı düşünölmüştür. Bazı tekerrürler arasında da farkların görölməsi bu kanaati kuvvetlendirmiştir.

Amerika Birleşik Devletlerince muhtelif gıda maddelerinde müsaade edilen metyl bromide bakiye miktarı 5-75 ppm arasında değışmektedir, (HANNA 1958).

Cedvellerde, sapmalar nazarı itibare alınmazsa, ortalama olarak ilâçlamadan yedi gün sonra Amerika Birleşik Devletlerince müsaade edilen hudutlar içine girildiğı görölmektedir.

Cedvellerdeki ilâçlama müddeti, doz, fümigatuvar içindeki hararet dereceleri ve rutubet sütunları Adana Ziraat Mücadele Enstitüsü mütehassıslarından Mehmet Ali AMBAROĞLU'na aittir. Bu çalışmayı yapmama vesile oldukları için Adana Ziraat Mücadele Enstitüsüne teşekkür etmeyi borç bilirim.

Ayrıca Dudley metodunu temin eden Doçent Dr. Zeliha DÜZGÜNEŞ'e de teşekkür ederim.

THE MICRO DETERMINATION OF RESIDUAL METHYL BROMIDE IN THE FUMIGATED PISTACHIO

(Summary):

In 1957, some fumigation experiments have been carried out on the dried fruits of pistachio with methyl bromide at the rate of 32,4 and 64,8 gr per cubic meter under the atmospheric and vacuum conditions, against *Plodia interpunctella*.

The residue of methyl bromide in the treated dried fruits was determined by DUDLEY's method used for the residue on walnuts in U. S. A., with some modification.

$K_2Cr_2O_7$ solution was used as an oxidizing agent instead of CrO_3 originally used in the method. As a result $K_2Cr_2O_7$ dissolves in water less than the other, the oxidation time was increased from 25 minutes to 1 hour because of weak solution of the oxidizing agent.

The results obtained are shown in two tables above.

The residue of CH_3Br found was between 0.66-12.80 mgr in 100 g of the pistachio fruit.

Literatür:

Dudley, H. C., 1939. Bromide content of fruits and vegetables following fumigation with methyl bromide. Ind. Eng. Chem., 11: 259-261. Reprinted from Jour Econ. Entomology 44, (3): 384.

Lester W. Hanna, 1958. Handbook of Agricultural Chemicals. Oregon, U. S. A. 493.

C e d v e l : I

Antep fıstıklarında zararlı *Plodia interpunctella* (Hb) ye karşı Metil Bromidle Vakumsuz seyyar Fümügatuvarda yapılan ilâçlamadan muayyen zaman sonra alınan numunelerde kalan bakiye miktarlarını gösterir cedvel.

Numune No.	İlâçlama tarihi	İlâçlama saatleri			100 gr. kabuksuz fıstıkta kalan bakiye miktarları mgr. CHBr.				Fümügatuvarda içinde hararet derecesi		Rotubet	
		Giriş	Çıkış	Müddet Saat	Doz gr/M ³	24 saat	7 gün	45 gün	3 ay	Azami C°		Asgari C°
	9.5.957	15.25	17.25	2	32,4	0.66	1.38	—	1.83	36	30	55—56
16	12.5.957	15.15	17.15	2	32,4	1.83	1.94	1.12	1.06	41	34	42—44
5	10.5.957	8.10	16.10	8	32,4	5.97	6.32	4.20	5.92	41	20	80—45
14	12.5.957	4.50	12.50	8	32,4	4.27	3.94	4.20	—	39	18	82—45
9	11.5.957	11.—	13.—	2	64,8	4.63	3.46	2.96	4.53	41	21	44—42
15	12.5.957	13.—	15.—	2	64,8	3.40	2.22	2.32	2.96	41	40	43—42
10	13.5.957	13.30	21.30	8	64,8	11.68	7.41	8.26	12.80	20	20	42—57
17	13.5.957	8.—	16.—	8	64,4	11.37	8.95	—	9.77	41	22	80—55

Cedvel : II

Antep fıstıklarında zararlı *Plodia interpunctella* (Hb) ye karşı Metil Bromidle Vakumlu seygar Fümügatuvarda yapılan ilâçlamadan muayyen zaman sonra alınan numunelerde kalan bakiye miktarlarını gösterir cedvel.

Numune No.	ilâçlama tarihi	ilâçlama saatleri			100 gr. kabuksuz fıstıkta kalan bakiye miktarları mgr. CH ₂ Br.				Fümügatuvarda içinde hararet derecesi			
		Giriş	Çıkış	Müddet Saat	Doz gr/M ³	24 saat	7 gün	45 gün	3 ay	Azami C°	Asgari C°	Rutubet
I	9.5.957	14.54	15.54	1	32.4	0.86	0.70	0.85	1.20	30	27	58—56
II	11.5.957	13.35	14.35	1	32.4	1.36	1.52	0.94	1.14	29	29	42—40
6	10.5.957	11.40	13.40	2	32.4	2.16	2.63	2.28	2.32	26.5	20	48—46
4	11.5.957	10.40	12.40	2	32.4	1.76	1.22	1.43	1.81	33	27,5	50—48
7	10.5.957	14.22	15.22	1	64.8	2.38	2.45	1.56	2.49	26	26	46—46
12	11.5.957	14.35	15.35	1	64.8	3.22	2.20	1.85	2.69	30	30	42—40
8	10.5.957	15.30	17.30	2	64.8	2.62	2.31	2.94	2.27	33,5	26,5	46—47
13	11.5.957	15.45	17.45	2	64.8	3.61	2.61	1.47	4.00	28	28	38—40