

TÜTÜN MİLDİYÖSÜNDE DENENEN BAZI İLÂÇLARIN TÜTÜNLERDE BAKİYE MİKTARLARI ÜZERİNDE 1962 YILI ARAŞTIRMALARI

Ayten GÜNEVER¹

Cânâ OTACI²

GİRİŞ

Memleketimize 1960 yılı Haziran ayında Trakya bölgesinden girmiş bulunan Tütün Mildiyözü (Peronospora tabacina Adam) tütünlerimizde hasar yapmaya başlamış ve ertesi sene bu hastalıkla devlet mücadelesine ışık tutmak için Düzce Geçici Tütün Mildiyözü Araştırma İstasyonu kurulmuştur. Burada mütehassis elemanlar tarafından, muhtelif tütün cinslerine karşı Türkiye'de imal edilen ve dışardan ithal edilen birçok ilâçlar denenmiştir. Hastalığı önliyen ilâçlardan biolojik müessiriyeti aynı olanların tütün üzerinde bıraktığı bakiye miktarlarının tayini hazırlanan çalışma plânına uygun olarak yapılmıştır.

Araştırılan hususlar :

- 1 — İlâçlamaların mütecanis olup olmadığı.
- 2 — Muhtelif tütün tiplerinde, ilâç bakiyelerinin farklılık gösterip göstermediği.
- 3 — El'lerle ilâç bakiyeleri arasındaki münasebet.
- 4 — Hangi ilâcın daha az bakiye bıraktığı.
- 5 — Hangi ilâcın daha çabuk dekompoze olduğu.
- 6 — Aspirasyonun, bakiye miktarlarını azaltıcı bir tesiri olup olmadığı.

Bunlardan, bilhassa 4,5 ve 6 ncı maddelerin araştırılması sağlık bakımından önemlidir. Berkemeyer et al. (1962) tütünlerinde 1000 ppm den fazla ilâç bakiyesi kabul etmemektedirler. İlâçlı tütünlerin dumanlarında yaptıkları analizler sonunda dekompoze olmadan kalan dithiocarbamate tesbit etmedikleri halde, bunların yanması ile teşekkül eden carbon disulfide'in ilâcsız tütün dumanına nazaran artmış olduğunu, tütünün işlenmesi esnasında yapılan tozdan temizleme ameliyesinin ise ilâç bakiyelerinde bir azalma meydana getirmediğini, kurutma ve tabii fermantasyon sonunda ilâç miktarlarının 3/4 nisbetinde azaldığını bildirmişlerdir. Fermantasyon sonunda ilâç miktarlarında ne miktar azalma olacağı 1963 yılı mahsulü tütünlerde bize de araştırılacaktır.

Düzce Geçici Tütün Mildiyözü Araştırma İstasyonu tarla denemelerini üç tekerrürlü olarak hazırlamıştır. Bafra, Trabzon, İzmir, Bursa, Düzce

¹ Ankara Ziraî Mücadele İlâç ve Aletleri Enstitüsü Bakiye Analiz Lâb. Şefi

² İstanbul Ziraî Mücadele Enstitüsü Bakiye Analiz Lâb. Şefi.

CETVEL 1

Düzce Geçici Tütün Müdiyözü Araştırma İstasyonu tarafından gönderilen ve bakiye analizleri yapılan tütünlerin El'ler itibariyle kırım tarihleri ve ilâçlama adetleri

	BAFRA		TRABZON		İZMİR		BURSA		DÜZCE	
	Kırım tarihi	İlaçlama adedi	Kırım tarihi	İlaçlama adedi	Kırım tarihi	İlaçlama adedi	Kırım tarihi	İlaçlama adedi	Kırım tarihi	İlaçlama adedi
EL. I	25.7.1962	11	25.7.1962	11	26.7.1962	11	26.7.1962	11	26.7.1962	11
EL. II	7.8.1962	14	7.8.1962	14	7.8.1962	14	8.8.1962	14	8.8.1962	14
EL. III	15.8.1962	16	15.8.1962	16	15.8.1962	16	16.8.1962	16	16.8.1962	16
EL. IV	31.8.1962	20	31.8.1962	20	31.8.1962	20	1.9.1962	20	1.9.1962	20
EL. V	11.9.1962	22	11.9.1962	22	11.9.1962	22	11.9.1962	22	12.9.1962	22

tütün çeşitleri muhtelif ilaçlarla ilaçlandıktan sonra Cetvel 1 de gösterilen tarihlerde kırılmaları yapıp kurutulmuş bakiye analizleri için Enstitümüze gönderilmiştir. Analize tabi tutulan tütünlerin bir kısmı saklanarak Tekel Enstitüsünde içim tecrübelerine tabi tutulmuştur. İlaçlama tekniği ve neticeleri adı geçen Araştırma İstasyonunun raporlarında geniş şekilde izah edilmiştir. (Anonymus 1963).

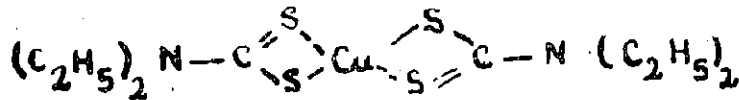
MATERYAL VE METOD

a) Bakiye analizleri yapılan ilaçlar :

Preparatın ismi	Firması	Aktif madde ve % si	Kullanma dozu
Dithane Z-78	Koruma	% 65 Zineb (Zinc ethylene bis-dithiocarmate)	% 0.4
Polyram combi	At-Aslan	% 80 Metiram (Zinc activated polyethylene thiram disulphide)	% 0.2
Polyram M	At-Aslan	% 80 Maneb (manganese ethylene bis-dithiocarbamate)	% 0.1 ve % 0.2
Polyram Z	At-Aslan	% 70 Zineb (Zinc ethylene bis-dithiocarbamate)	% 0.4
Lonacol	Bayer	% 72 Zineb (Zinc ethylenebis-dithiocarbamate)	% 0.4
B-5078	Bayer	% 50 Methyl-Zineb (Zinc-propylene bis - dithiocarbamate)	% 0.25

b) Analiz metodunun esası :

Dithiocarbamic acid'in metal tuzları olan bu tip ilaçlar asitle dekompoze edildiklerinde carbon disulfide verirler. Bu da VİLES reaktifinde absorbe edilerek sarı renkli cupric-diethyl-di-thiocarbamate



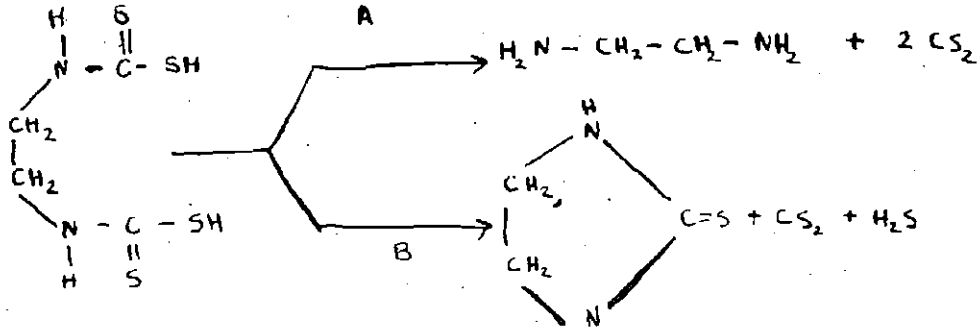
a dönüşür. Bu bileşiğin optik yoğunluğu 430 m μ da spektrofotometrede

CETVEL 2

1962 yılında ilaçlamaya tabi tutulan türünlerin ihtiva ettikleri ilaç bakiyeleri

Kullanılan preparat		Tütün Çeşitleri																								
İsmi	Dozu	DÜZCE					İZMİR					TRABZON					BAFRA					BURSA				
		E1 1	E1 2	E1 3	E1 4	E1 5	E1 1	E1 2	E1 3	E1 4	E1 5	E1 1	E1 2	E1 3	E1 4	E1 5	E1 1	E1 2	E1 3	E1 4	E1 5	E1 1	E1 2	E1 3	E1 4	E1 5
Dithan Z-78	% 04	6515	7635	7581	7350	2207	5391	5825	8522	7599	5066	2894	3337	3510	4779	1646	5898	5772	8413	3113	3221	5807	6441	5880	5681	2224
Lonacol	% 04	6513	7597	8068	7743	2189	5537	4645	7201	5843	3637	2659	2552	4315	4252	2261	5138	4234	5373	5862	2788	6108	5717	8503	6260	2370
Polyram Z	% 04	3184	4134	4870	4134	814	2288	2293	3437	4451	1987	1251	1233	1845	2406	810	2487	2641	3751	3582	1230	2361	2717	3491	3763	1737
Polyram Combi	% 02	1022	1327	1464	1165	171	868	986	1290	1482	722	343	307	515	641	170	886	1489	1103	1325	473	756	925	881	852	292
Polyram M	% 01	502	745	854	854	162	499	546	728	853	463	154	145	214	319	108	610	647	994	881	259	366	438	380	488	198
Polyram M	% 02	1395	1784	2423	1822	329	1447	1682	2162	3208	1177	482	446	948	1057	207	1399	1610	2422	2217	613	1375	1370	1709	1662	532
B-5078	% 02,5	304	811	587	1241	100	598	773	246	273	144	87	69	135	148	42	273	253	469	385	110	229	190	253	200	67

okunur. Dekompozisyon, asidin konsantrasyonuna ve reaksiyon esnasında tatbik edilen sıcaklığa bağlı olarak iki şekilde vuku bulur.



A dekompozisyonu seyreltik asitle ve 100°C ta kantitatif olarak, B dekompozisyonu ise oda sıcaklığında yavaş yavaş cereyan eder. Analiz için Clarke et al. (1951), Heuerman (1957), Keppel and Munsey (1957), Lowen (1951), Pease (1957) tarafından verilen metotlar incelenmiş ve J.T. Martin'in (*) tavsiye ettiği modifiye edilmiş şekli tercih edilmiştir.

Analiz Gidişi :

a) Reaktifler :

Sulfuric acid 2-N.

Lead acetate % 10 luk sulu çözeltisi.

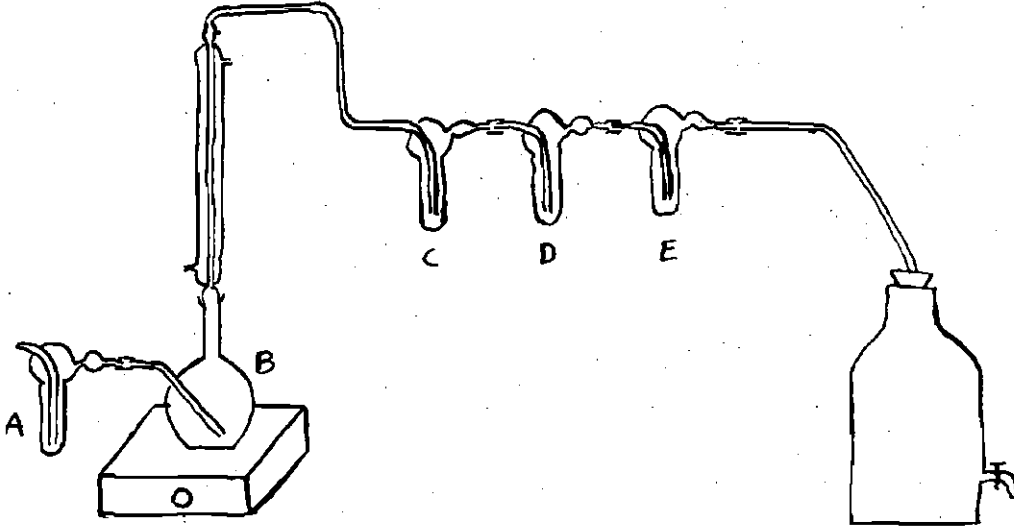
Viles reaktifi : 20 ml Triethanolamine, 1 ml Diethylamine önceden sodium sulphate anhydrous ile kurutulmuş ethyl alcohol'de çözülür. Buna kurutulmuş alcohol'de çözülen 0.050 gr. Cupric acetate ilâve edilerek alcohol ile litreye tamamlanır. Renkli şişede ağzı iyice kapatılarak saklanır. Reaktif uzun müddet dayanıklı değildir.

Şekil: 1 de gösterilen ve boyutları aşağıda verilen cihaz kullanılmıştır. A,C,D,E absorpsiyon şişeleri 100 ml kapasitededir. B dekompozisyon balonu 500 ml liktir. Soğutucu boyu 40 cm dir. Alttan musluklu şişe 5 litreliktir. Bağlantılar cam cama degecek şekilde yanaştırılıp polyethylene boru ile temin edilmiştir.

A absorpsiyon şişesine havada mevcut olabilecek eseri carbon disulfide'nin temizlenmesi için 25 ml, D ve E ye ise ilâcın asitle dekompozisyonu esnasında çıkan carbon disulfide'i absorbe edecek 50 şer ml viles reaktifi, C ye de hidrogen sulfide'i tutacak 40 ml lead acetate çözeltisi konur. Reaksiyon balonunun altına ayarlı bir elektrik ısıtıcısı yerleştirilir.

İnce öğütülen ve iyice karıştırılan tütünden 2.5 gr hassas terazide tartılır. Reaksiyon balonuna kaynama taşı da ilâve edilerek konur. Soğutucunun çıkış borusu açılır. Çabukça 150 ml 2-N sulphuric acid konur. Hemen kapatılır ve polyethylene şişenin musluğu da aynı anda açılarak dakikada 8-10 ml su akacak şekilde musluk ayarlanır. Absorpsiyon şişelerinden gaz kabarcıkları muntazam olarak çıkmalıdır. Çünkü az gaz geçişi carbon disulfide'in reaksiyon kabından Viles reaktifine sürüklenmesini güçleştirir,

(*) Long Ashton Research Station Kimya bölümü şafi



ŞEKİL 1. Kullanılan cihaz

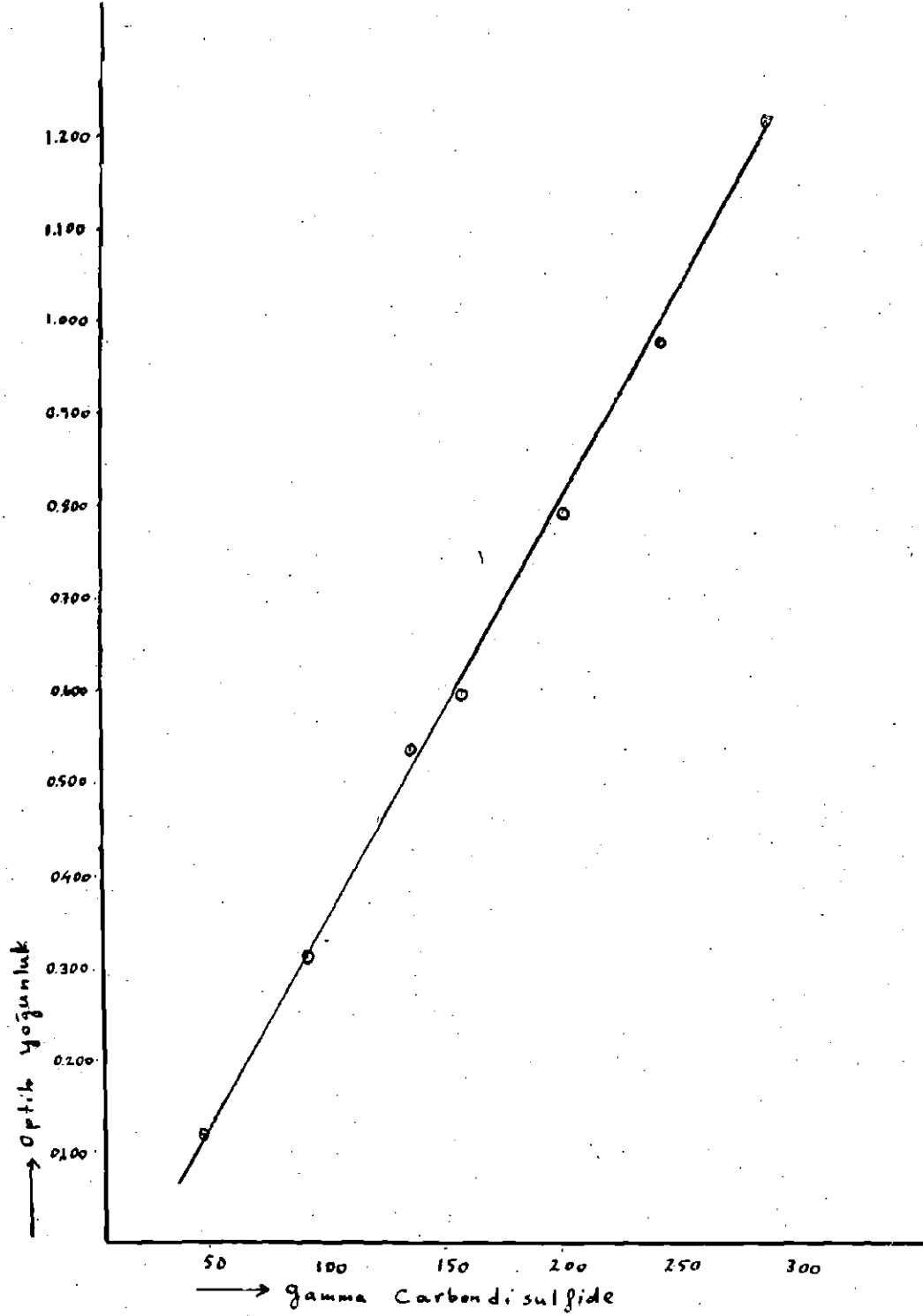
fazla süratli gaz geçişi ise carbon disulphid'in Viles'te tutulmamasına ve düşük neticeler alınmasına sebep olur. Cihaz bu şekilde hazırlandıktan sonra sıcak ısıtıcı cihazın altına sürülür. Kaynamanın başladığı an kritiktir. Reaksiyon balonundan A kabına doğru sifon olmaması için suyun akışını kontrol etmek gerekir. Kaynama başladıktan sonra, ön denemelerle tesbit edildiği gibi en uygun olarak 2 saat kaynatmağa devam etmek lâzumdur. Bu müddet sonunda bağlantılar açılarak D ve E de teşekkül eden sarı renkli cupric diethyldithiocarbamate çözümleri bir erlende birleştirilir. Renk spektrofotometrede okunamayacak kadar koyu ise muayyen miktar pipetlenerak 25 ml lik balon Jojede Viles reaktifiyle seyreltilip markaya tamamlanır. Bu seyreltmenin neticelere tesir etmediği kontrol edilmiştir. 4 cm lik cell'lere konan çözeltilerin optik yoğunluğu 430 m μ da alcohol'e karşı spektrofotometrede okunur.

Standart curve'nin çizilmesi:

1 ml ethyl alcohol'de 88 gamma carbon disulfide ihtiva eden standart çözelti hazırlandı. 2,5 gr tütüne 0,5; 1,0; 1,5 4,0 ml carbondisulfide çözeltisi ilâve edilerek ve 50 ml Viles reaktifi kullanılarak metottaki gibi çalışıldı, optik yoğunluklar okundu, aşağıdaki neticeler alındı.

Alınan carbon disulfide miktarları	Spektrofotometrede okunan optik yoğunluklar
44 gamma	0,110
88 »	0,303
132 »	0,528
154 »	0,595
176 »	0,699
198 »	0,786
240 »	0,972
286 »	1,203

Bu değerlerle çizilen curve Şekil: 2 de gösterilmiştir. Nümuneler için spektrofotometrede okunan optik yoğunluklardan carbon disulfide miktarları bulunarak hesapla aktif madde miktarlarına geçilmiştir.



ŞEKİL 2. Standart curve

Yapılan recovery (**) tecrübeleri :

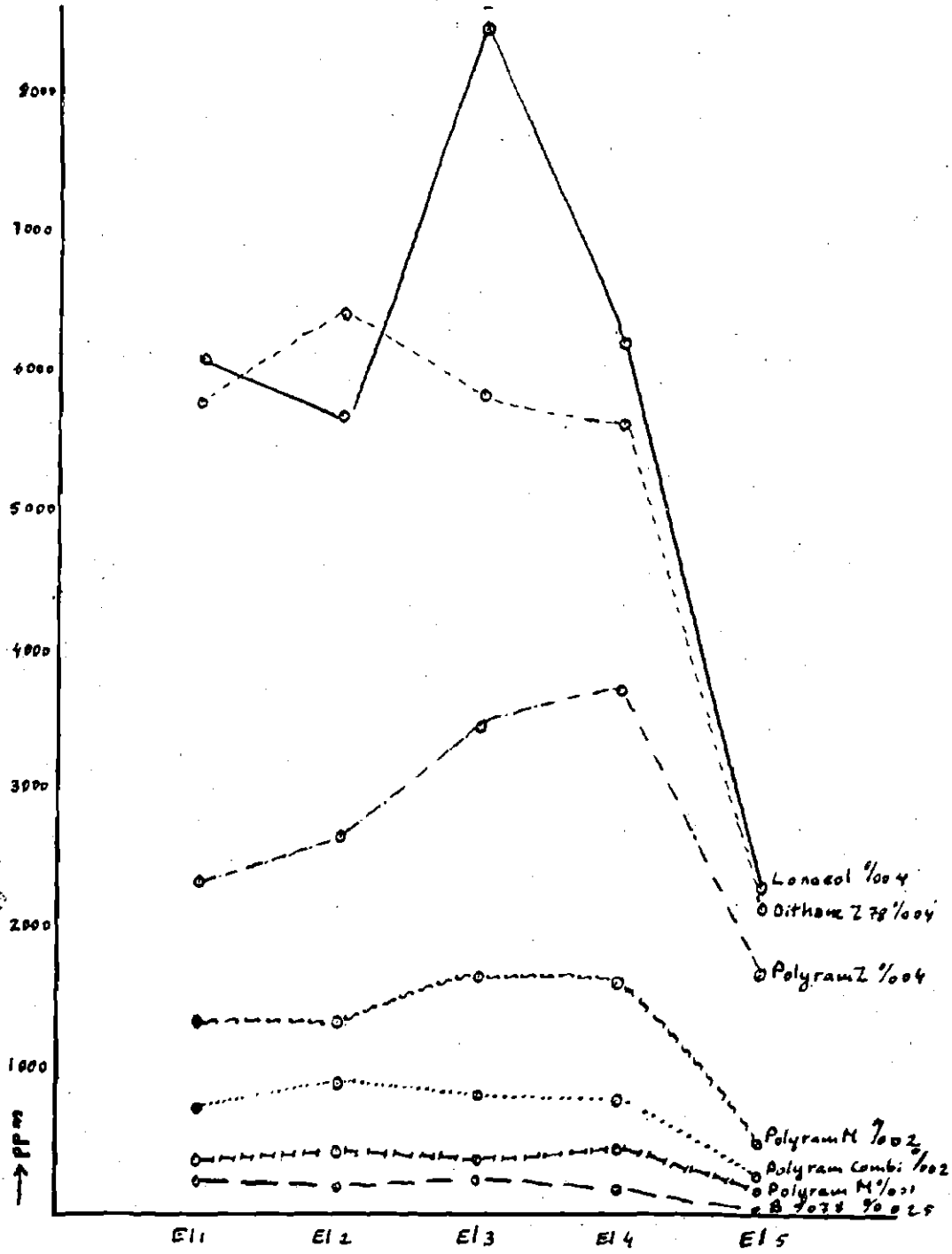
Muhtelif preparatlar alındı. Bunların muayyen miktarları pyridin'de çözüldü veya suda suspans edildi, veya doğrudan doğruya tütüne ilâve edilerek metottaki gibi çalışıldı, aşağıda gösterilen değerler alındı.

İlaç	Çözücü	Mahsul	İlâve edilen ilâçtaki CS ₂ miktarı Gamma	Bulunan CS ₂		Recovery
				hesapla Gamma	deney Gamma	
Polyram Z.	Pyridin	Tütün	269	86	40	% 45
Polyram Z.	Suda süspansiyon	»	118	65	46	% 70,5
Zineb (Sandoz)	Doğrudan doğruya	»	163	92	87	% 96
Polyram M.	»	»	161	90	84	% 90
Zineb (Koruma)	»	»	158	80	66	% 83
Zineb (Koruma)	»	»	316	160	142	% 90
Zineb (Koruma)	»	»	434	240	226	% 96
	»	»	278	154	150	% 99
Lonacol (Bayer)	»	»	258	143	132	% 94
Metiram (At-Aslan)	»	»	250	148	153	% 91
B-5078 (Bayer)	»	»	210	112	103	% 92

Bundan anlaşıldığı gibi pyridin'de çözülen ve suda suspans edilerek hazırlanan miktarlarla yapılan «recovery» tayinlerinden düşük neticeler alınmıştır. Preparattan tartı alınarak tütüne ilâveden sonra alınan neticeler bütün ilâçlar için % 85-95 tir.

Ön denemelerimizde ve kontrol nümunesi olarak, Tekel Enstitüsü tarafından gösterilen ve hiç ilâç ihtiva etmeyen tütünler kullanılmıştır. Bundan sonra gönderilen 549 nümunenin analizi yapılmıştır. Her ilâçlamaya ait üç tekerrür ve beşer el mevcuttur. Bu nümunelerin her tekerrürünün aynı

(**) Recovery-geri kazanma - Bakiye analizlerinde metodun tatbiki için yapılan ön çalışmalarda konulan miktarlarla analiz sonunda bulunan, bahis konusu maddenin yüzde miktarı.



ŞEKİL 3. Bursa tütünlerinde ilaç bakiyelerini ve el'lerle bakiyeler arasındaki münasebeti gösteren grafik

elleri kendi aralarında ikişer ikişer aynı miktarlarda karıştırılarak tahlil edilmiştir. Farklı telâkki edilen neticeler alındığında her tekerrür ve elleri ayrı olarak tahlile alınmıştır. İlk tahlile alınan kontrol nümunelerinin az da olsa ilâç ihtiva ettikleri tesbit edilmiş onun civar parseller ilâçlanırken bunlara da sıçramasından ileri geldiği müşahede edilmiştir. Tesbit edilen carbon disulfide her ilâç cinsine göre hesaplanıp neticeler Cetvel: 2, 3 ve 4 de gösterilmiştir.

Muhtelif ilâçlarla ilâçlanmış olan Düzce, İzmir, Trabzon, Bafra, Bursa tütün çeşitlerinin ihtiva ettikleri ilâç bakiye miktarlarını gösterir 2 No.lu cetvel incelendiğinde

- a) İlâçlamaların mütecanis yapıldığı, aynı ellerin tekerrürlerinde olan farkın tütünlerin yaprak adeçinin, büyümesinin ve rutubet miktarlarının tekerrürlerde biraz farklı olmasından ileri gelebileceği,
- b) Bakiye miktarlarının 3-4 üncü ele doğru yükselme sonra düşme gösterdiği (Şekil: 3),
- c) Tütünlerin azami ve asgari rutubet miktarları hesaba katıldığında en rutubetli olanın en az rutubetli olana nazaran % 5 bir fazlalık göstereceği,
- d) Kullanılan ilâç nisbetleri aynı olan tütünlerden Düzce tütünlerinin en fazla Trabzon tütünlerinin en az bakiye ihtiva ettiği, bunun da tütün cinslerinin kendi hususiyetlerinden ileri geldiği,
- e) Bakiye miktarlarının oldukça yüksek bulunuşunun bunların 22 defa ilâçlanmış olmasından ileri geldiği, tatbikatta ise ancak 6-10 ilâçlanmanın yapılacağı.

Tütünlerin beş el ortalaması olarak ihtiva ettiği ilâç bakiyelerini gösteren 3 No.lu cetvel incelendiğinde en az bakiye bırakan ilâcın % 0.25 dozda kullanılan B-5078 (methyl-Zineb) bundan sonra sırasıyla % 0.1 lik dozda kullanılan Polyram M (maneb) ve % 0.2 lik dozda kullanılan Polyram Combi (Metiram) en çok bakiye bırakanların ise azdan çoğa doğru % 0.4 lük dozlarda kullanılan Polyram Z (Zineb), Dithan Z-78 (Zineb) ve Lonacol (Zineb) olduğu.

Aspirasyona tabi tutulan tütünlerin ihtiva ettikleri ilâç bakiyelerini gösteren 4 No.lu cetvel incelendiğinde aspirasyona tabi tutulan tütün bakiyelerinde bir azalma olmadığı, husule gelen az bir düşmenin ise aspirasyonun ilk analizden 6-7 ay sonra yapılması ve bu müddet zarfında ilâçların dekompoze olması ve tütünlerin rutubet miktarlarının değişmesinden ileri geldiği anlaşılır.

Ayrıca ilâç dekompozisyonunun aynı müddet zarfında en çabuk Methyl-Zineb sonra Maneb ve en geç Zineb esaslı ilâçlarla ilâçlanmış olan tütünlerde olduğu tesbit edilmiştir. 1963 yılı tütünlerinde analizler yapılmaktadır. Neticeler alındığında neşredilecektir.

CETVEL 3

Tütünlerin 5 el ortalaması olatak ihtiva ettiği ilaç bakiyeleri

Kullanılan ilâcın		Tütün cinsleri				
İsmi	Dozu	Düzce	İzmir	Trabzon	Bafra	Bursa
		ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
Lonacol	% 04	6422	6287	3208	4678	5206
Dithane Z-78	% 04	6258	5390	3113	5283	5791
Polyram Z	% 04	3427	2765	1437	2783	2813
Polyram M	% 02	1551	1935	625	1652	1330
Polyram combi	% 02	1030	1069	395	1035	801
Polyram M	% 01	627	618	188	666	374
B-5078	% 02,5	610	405	96	298	187

CETVEL 4

Aspirasyonla ilâç Bakiyeleri Arasındaki Münasebet

İlaçlar	Eller	Tütün aspire edilmeden ihtiva ettiği bakiye	Tütün aspire edildikten sonra ihtiva ettiği bakiye
		ppm	ppm
Bafra Polyram Z % 04 (Zineb)	El 3	3872	3655
Bafra Polyram M % 02 (Maneb)	El 3	3430	3438
Bafra polyram combi % 02 (Metiram)	El 3	2389	2290
Bafra B-5078 (Methyl-Zineb)	El 3	2455	1961
Bafra polyram combi % 02 (Metiram)	El 3	905	1103
Bafra B-5078 (Methyl-Zineb)	El 3	1103	1226
Bafra B-5078 (Methyl-Zineb)	El 3	454	384
Bafra B-5078 (Methyl-Zineb)	El 3	485	367
Düzce Dithan Z (78) (Zineb)	El 3	7599	5247
Düzce Dithan Z (78) (Zineb)	El 3	7563	6043
Düzce polyram M % 02 (Maneb)	El 3	2145	2266
Düzce polyram M % 02 (Maneb)	El 3	2702	1301
Düzce polyram combi % 02 (Metiram)	El 3	1550	1512
Düzce polyram combi % 02 (Metiram)	El 3	1379	1512
Düzce B-5078 (Methyl-Zineb)	El 3	410	494
Düzce B-5078 (Methyl-Zineb)	El 3	765	473

Ö Z E T

Tütünlerde *Peronospora tabacina* Adam'a karşı kullanılan Dithiocarbamate'lı ilaçların bıraktığı bakiyeleri tesbit etmek için bunların, 2-N Sulphuric Acid'le dekompozisyonlarından sonra çıkan carbon disulfide Viles reaktifinde absorbe edilmiş, meydana gelen sarı renkli cupric diethyldithiocarbamate'in optik yoğunluğu Hilger and Watts spektrofotometresinde 430 m μ da ölçülmüştür. Analizler sonucu muhtelif tütün cinslerinin ihtiva ettiği ilaç miktarları, ellerle ilaç bakiyeleri arasındaki münasebet hangi ilacın daha çabuk dekompoze olduğu ve aspirasyonun ilaç bakiyelerine etkileri tesbit edilmiştir. Çalışmalara 1963 ve 1964 yılında ilçlenen tütünlerde de devam edilecektir.

S U M M A R Y

INVESTIGATION ON THE RESIDUAL AMOUNTS OF SOME CHAMICALS WHICH ARE USED ON TOBACCO AGAINST BLUE MOLD IN 1962

Spraying is done on the field with some dithiocarbamates. The number of the treatment is shown on the Table I. The leaves of the tobacco is picked up five times. The analyzing method depends on the carbon disulphide evaluation after decomposition of dithiocarbamates with 2-N sulfuric acid. Microquantities of carbon disulphide forms yellow cupricdiethyldithiocarbamate when it is absorbed in Viles's reagent. From the results on the table I, and Table 2 can be seen that.

- 1 — The Residue amounts are very high for some fungicides.
- 2 — The Residue amounts are highest on the third picking of the leaves.
- 3 — The Residue amounts of B-5078 (Methyl-Zineb) (% 0.25) is less than the others. Than come Polyram M (% 0.1) and Polyram Combi (% 0.2), at the end Polyram Z (% 0.4), Dithan Z-78 (% 0.4) and Lonacol (% 0.4).
- 4 — B-5078 (Methyl-Zineb) decomposed much more than Maneb and Zineb, when they are kept in the room temperature during the same time.
- 5 — From the Table 4 are shown that aspiration did not do any difference on the residue amounts.

The residual amounts of the chemicals will be investigated on the tobacco samples which is harvested in the year 1963.

L İ T E R A T Ü R

- BARKEMEYER, H. BOROWSKI, R. SCHRÖDER und F. SEEHOFER, (1962). Beitrage zur Tabakforschung, 10, 385.
- CLARKE D.G., H. BAUM, E. STANLEY and W.F. HESTER, (1951), Determination of dithiocarbamates. Anal. Chem. 23, 1842-6.
- ANONYMUS, (1963) Düzce Geçici Tütün Mildiyözü Araştırma İstasyonu 1962 yılı Çalışma Raporu Tarım Bakanlığı Zirai Mücadele ve Zirai Karantina Genel Müdürlüğü.
- HEUERMAN R. F., (1957). Determination of residue quantities of dialkyl dithiocarbamates by amine evaluation. AOAC, 40, 264-70.
- KEPPEL G.E. AND V.E. MUNSEY, (1927) A second adaptation of Lowen's dithiocarbamates method. AOAC, 40, 171.
- LOWEN W. K., (1951). Determination of dithiocarbamate residues on Food crops. Anal. Chem. 1846.
- PEASE, (1957). Determination of dithiocarbamate fungicide residues AOAC, 40, 1113-8