

Orhan DİNÇAY¹
Hasan Sungur ÇİVELEK²
Emrah GÖRMEZ³

İzmir’de Yetiştirilen Satsuma (mandalina) ve Antalya’da Yetiştirilen Narlarda Akdeniz Meyve Sineği [*Ceratitis capitata* (Wiedemann) (Diptera: Tephritidae)] Mücadelesinde Kullanılan İnsektisitlerin Kalıntı Analizi

¹ Proanaliz Alaşehir Özel Gıda Kontrol Laboratuvarı, 45600, Alaşehir-Manisa / Türkiye
² Muğla Sıtkı Koçman Üniversitesi, Fen Fakültesi, Biyoloji Bölümü, 48000, Muğla / Türkiye
³ Pia Özel Gıda Kontrol Laboratuvarı, 45600, Alaşehir -Manisa / Türkiye
sorumlu yazar: chasan@mu.edu.tr

Residue analysis of insecticides used for control of Mediterranean Fruit Fly [*Ceratitis capitata* (Wiedemann) (Diptera: Tephritidae)] in İzmir’s satsuma (mandarin) and Antalya’s pomegranates

Alınış (Received): 09.11.2016

Kabul tarihi (Accepted): 24.02.2017

Anahtar Sözcükler:

Ceratitis capitata, satsuma, nar, insektisit, kalıntı

Key Words:

Ceratitis capitata, satsuma, pomegranate, insecticide, residue

ÖZET

Bu çalışma ile ülkemizde Akdeniz Meyve Sineği [*Ceratitis capitata* (Wiedemann) (Diptera: Tephritidae)]’ne karşı İzmir ilinde satsuma mandalinaları ve Antalya ilindeki narlarda uygulanan insektisitlerin kalıntılarının belirlenmesi hedeflenmiştir. Numuneler EN 15662 QuEChERS metoduna göre ekstrakte edilip LC/MSMS ve GC/MSMS cihazlarında analiz edilmiştir. Kalıntı analizlerinde numunelerde tespit limitleri üzerinde (0.005 mg/kg) malathion, spinosad, tau-fluvalinate, esfenvalerate ve deltamethrin etken maddelerine rastlanmıştır. Satsuma mandalina numunesi analiz sonuçlarından, 2013 yılında dört numunede, 2014 yılında yedi numunede malathion kalıntı değerleri MRL üzerinde bulunmuştur. Ayrıca 2014 verilerine göre satsuma numunelerinde kullanılan insektisitlerden tau-fluvalinate, esfenvalerate ve deltamethrinin turuncgilde Akdeniz Meyve Sineği’ne karşı ruhsatı bulunmamaktadır. Yine bu verilere göre deltamethrin haricinde kullanılmış bütün insektisitlerin de narda Akdeniz Meyve Sineği’ne karşı ruhsatı bulunmamaktadır.

ABSTRACT

This study aimed to determine insecticides residue levels used for control of Mediterrean Fruit Fly [*Ceratitis capitata* (Wiedemann) (Diptera: Tephritidae)] in satsuma mandarins in İzmir and pomegranates in Antalya. All samples were extracted according to QuEChERS EN 15662 method and analyzed with LC/MSMS and GC/MSMS. Active ingredients of malathion, spinosad, tau-fluvalinate, esfenvalerate and deltamethrin were detected above detection limits (0.005 mg/kg) in residue analysis. According to satsuma sample analysis results, malathion residue values were above the maximum residue limits in four samples in 2013 and seven samples in 2014. According to 2014 data tau-fluvalinate, esfenvalerate, and deltamethrin used in satsuma had no official registration for Mediterranean Fruit Fly. Similarly, none of the insecticides except for deltamethrin used in pomegranates were registered against the Mediterranean Fruit Fly.

GİRİŞ

Dünyada geniş bir üretim alanı olan turuncgiller; Asya’nın güneydoğusundan yayılmış ve bugün ılıman kuşak iklimine sahip birçok ülkede yetiştirilmektedir. 2010 yılı FAO verilerine göre, dünya turuncgil üretiminde ilk sırada Çin yer alırken onu Brezilya, Hindistan, ABD, Meksika ve İspanya

izler. Türkiye ise dünya narenciye üretiminin yılda yaklaşık %2.5’ini karşılayan yaklaşık 3.5 milyon ton üretim miktarı ile ilk 10 üretici arasında yer almaktadır (Anonim, 2013). 2014 yılında Türkiye’de toplam turuncgil üretimi 3,783,517 tondur. Bunun 1,046,899 tonunu mandalina oluşturmaktadır (Anonim, 2014).

Nar ise İran başta olmak üzere Türkiye'nin güney ve güneydoğusunu kapsayacak şekilde Ortadoğu, Kafkasya ve Hindistan'ın kuzeyinde yetiştirilebildiğine işaret edilmektedir. Türkiye'de nar yetiştiriciliği 2010 yılı verileri incelendiğinde toplam 208,502 tonluk üretim ile tamamlanmıştır. Bunun %60'ı (125,065 ton) Akdeniz Bölgesi'nde üretilmiştir (Kurt ve Güven, 2013). Ayrıca 2014 yılında nar üretimi 2010 yılına kıyasla %190'a varan artış göstererek 397,335 ton olmuştur (Anonim, 2014).

Ülkemiz için önemli ihracat ürünleri olan mandarin ve narda önemli bir dış karantina zararlısı ve polifag bir tür olan Akdeniz Meyve Sineği, bu ürünler haricinde de birçok meyve çeşidinde; kayısı, şeftali, nektarin, Trabzon hurması, incir, avokado ve yenidoğuda zarar yapıp meyve kalitesinin düşmesine ve ihrac sonrası karantina bildirimleri alınmasına neden olmaktadır (Kaygısız ve Aybak, 2005). Sınır kapılarında bu dış karantina zararlısı ile bulaşık olan bir tek vuruksu meyvenin bulunması tarımsal ihracatın zarar görmesine neden olmaktadır. İhracatta ülkemiz üreticilerinin rekabet gücünü koruyup arttırmak ve iç pazara sağlıklı ürün sunabilmek için Akdeniz meyve sineği ile etkin bir mücadele yapılmalıdır (Kahyaoglu ve Gürkan, 2010). Zararlının erginlerinin, turuncuğil meyvelerinin kabuk altına koydukları yumurtadan çıkan larvalarının meyve etinde beslenmeleri sonucunda bulaşık meyveler dökülür. Bu tip meyvelerin pazarlanma şansı yoktur. Tedbir alınmadığı takdirde, epidemiy yıllarında zarar oranı, özellikle mandalina ve portakallarda %80'lere yaklaşabilir. Limonlarda ise ciddi bir zararı söz konusu değildir (Kaygısız ve Aybak, 2005). Bunun sebebi ise limonun kabuklarında bulunan eterik yağlar nedeniyle yumurtaları açılmadığından zarar yapamamaktadır (Hekimoğlu ve Altındağ, 2006).

Günümüzde Akdeniz Meyve Sineği mücadelesinde birçok yöntem kullanılmaktadır. Bunlardan başlıca kullanılanlar kısır böcek salıverme tekniği, feromon tuzaklar ile kitle halinde yakalama ve kimyasal mücadele yöntemleridir. (Elekçioğlu, 2009).

Ülkemizde kalıntı bırakmaması ve Akdeniz Meyve Sineği'nde etkili bir yöntem olmasından dolayı kitlesel yakalama amaçlı feromon tuzaklarla biyoteknik mücadele yapılmaktadır. Ayrıca Akdeniz Meyve Sineği'ne karşı biyoteknik mücadele ile beraber kimyasal mücadele de yapılmaktadır. Akdeniz Meyve Sineği gibi zararlılara karşı kimyasal savaşta zehirli yem kısmi dal ilaçlaması yöntemi uygulanır. Bu şekilde hem ilaçlama masraflarından tasarruf sağlanır hem de ilaçlanmayan kısımlarda doğal düşmanlar yaşayabilme

fırsatı yakaladıklarından doğal denge büyük ölçüde korunabilir (Hekimoğlu ve Altındağ, 2006).

Uçan ve ark. (2009) yaptıkları bir çalışmada, elma, siyah ve beyaz üzüm, erik, armut, ayva, portakal, nar, muz, mandarin, altıntop, çilek, trabzon hurması, kivi, enginar ve muşmula, havuç, balkabağı gibi meyve sebze türlerinde 24 adet organoklorlu pestisit kalıntı analizlerini yaparak analizi yapılan numune sonuçlarının tamamının Avrupa Birliği MRL değerlerinin altında olduğunu bildirmişlerdir.

Görmez ve ark. (2016) yaptıkları bir çalışmada 2011 – 2014 yılları arasında Afyon, Konya, Çanakkale, Denizli, Isparta, İzmir, Bursa illerindeki kiraz bahçelerinde ana zararlı olan Kiraz Sineği [*Rhagoletis cerasi* L. (Diptera: Tephritidae)]'ne karşı kullanılan insektisitlerin kalıntı analizleri yapılarak uygunluğunun test edilmesi amaçlamışlardır. 3238 adet kiraz numunesi EN 15662 QuEChERS metoduna göre ekstrakte edilip LC/MSMS ve GC/MSMS cihazlarında analiz edilmiştir. Elde edilen sonuçlarda 213 adet numune maksimum kalıntı limitlerini aşması ve kullanımı sonlandırılan pestisitler içermesinden kaynaklı AB ihracatı için uygun bulunmamıştır.

Tağa ve Bilgin (2008) yaptıkları araştırmada, Ege ve Akdeniz bölgelerinde yetiştirilen mandalina, portakal ve limondan oluşan toplam 210 narenciye numunesinde 107 adet pestisit kalıntı düzeylerini araştırmıştır. Araştırmaya göre 105 numunede en az bir tane pestisit kalıntısına rastlanmış olup 5 adet numunede ise MRL limitleri üzerinde kalıntı tespit edilmiştir.

Turgut ve ark. (2011) yaptıkları bir çalışmada Ege Bölgesinde 3 farklı alandaki toplam 99 farklı çiftlikten sofralık üzümler toplamış ve pestisit kalıntılarını incelemişlerdir. Pestisit kalıntılarında sadece konvansiyonel tarım uygulaması yapılan çiftliklerde rastlanırken organik tarım ve entegre mücadele yapılan çiftliklerde pestisit kalıntılarında rastlanmamıştır.

Meyve ve sebzelerde pestisit kalıntılarının belirlenmesi için basit, hızlı ve ucuz bir yöntem getirilmiştir. Bu yöntem, 10 g numunenin 10 mL asetonitril ile başlangıçta tek fazlı ekstraksiyonunu ve akabinde 4 g susuz MgSO₄ artı 1 g NaCl ilavesiyle oluşan sıvı-sıvı bölümünü içerir. Artık suyun çıkarılması ve temizlenmesi, 150 mg susuz MgSO₄ ve 25 mg primer sekonder amin (PSA) sorbentinin sadece 1 mL asetonitril özü ile karıştırıldığı dispersif katı faz ekstraksiyonu (dispersive-SPE) adı verilen hızlı bir prosedürü kullanarak eşzamanlı olarak gerçekleştirilir (Anastasiades ve ark., 2003). Bu yöntem, gıdalardaki pestisit kalıntıları için hızlı, kolay, ucuz, etkili, sağlam ve

güvenli (QuEChERS) yöntem olarak bilinir (Lehotay ve ark., 2005)

Bu çalışma ile ülkemizde satsuma ve narda ana zararlı olan Akdeniz Meyve Sineği'ne karşı; önemli satsuma üretim merkezlerinden olan İzmir ilinin satsumaları ve nar da önemli üretim merkezlerinden olan Antalya ilinin narlarında kimyasal mücadelede kullanılmış olan insektisitlerin kalıntılarının belirlenmesi hedeflenmiştir.

MATERYAL ve YÖNTEM

Satsuma mandalina analizleri için 2013 ve 2014 yıllarında en çok satsuma üretimi yapılan İzmir (Gümüldür, Ürkmez, Seferihisar) ilinden, nar analizleri için en çok nar üretimi yapılan Antalya (Serik, Döşemealtı) ilinden Pia Özel Gıda Kontrol Laboratuvarı'na gönderilen Satsuma'lar ve Hicaz narları seçilmiştir. Satsuma için 2013 yılında 363, 2014 yılında 505 numune; nar için 2013 yılında 187, 2014 yılında 91 numune laboratuvara gönderilmiştir. Analizi yapılacak numunelerin Türk Gıda Kodeksi Gıdalarda Pestisit Kalıntılarının Resmi Kontrolü İçin Numune Alma Metotları Tebliği (Anonim, 2011) 'ne göre alınarak gönderilmesi için bahçelerden tüm bahçeyi temsil edecek şekilde homojen olarak yaklaşık 2'şer kg numune (Anonim, 2002), tarih, üretici adı, yer gibi önemli bilgileri içeren etiketlerle birlikte gönderilmesi sağlanmıştır.

Analizlerde pestisit standartları olarak "Dr. Ehrenstorfer" markalı malathion (%99 saflıkta), spinosad (%94 saflıkta), tau-fluvalinate (%94 saflıkta), esfenvalerate (%99 saflıkta) ve deltamethrin (%99.5 saflıkta) kullanılmıştır. Bu standartların çözdürülmesinde ve numunelerin ekstraksiyonunda %99.9 saflıkta asetonitril (Merck) kullanılmıştır. Ayrıca numune ekstraksiyonun da santrifüj (Nüve) ve analizlerde de Agilent 1290 LC/6460 MSMS (Jetstream+ESI) ve Agilent 7890A GC/7000B MSMS cihazları kullanılmıştır.

LC-MS/MS cihazında mobil faz olarak ultra saf su (Merck) ve %99.9 saflıkta metanol (Merck) kullanılmıştır.

Ekstraksiyon ve Clean-up

Laboratuvara gelen numunelerin kaydı yapıldıktan sonra homojenizasyon ve ekstraksiyon birimine gönderilmiş, homojenizasyon işleminden sonra numuneler EN 15662 QuEChERS (Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged, Safe) metoduna göre analiz edilmiştir. Bu metoda göre; homojenize edilmiş örnekten 50 ml'lik santrifüj tüpü içerisine 10 g tartılmıştır. 10 ml asetonitril ve 50 µl İSTD (10 mg/L 'lik standarttan) eklenip 1 dakika çalkalanmıştır. Tüp içerisine 4 g MgSO₄ (Susuz) 1 g NaCl 1 g sodyum sitrat dihidrat 0.5 g sodyum hidrojen sitrat sesquihidrat tuzları eklenip 1 dakika çalkalanmıştır. 3000 rpm de 5 dk. santrifüj edildikten sonra üst fazdan 6 ml alınarak clean-up (ekstraktın istenmeyen bileşiklerden arındırılması işlemi) aşamasına geçilmiştir. Bu aşamada yeni tüp içerisindeki 6 ml üst faza 0.9 g MgSO₄ ve 0.15 g PSA (Primer Seconder Amin) eklenip 30 sn. çalkalanmıştır. Santrifüj işlemi 3000 rpm 5 dk. yapıldıktan sonra üst faz alınıp 0.45 µm çapında PTFE (PoliTetraFloroEtilen) filtreden geçirilerek 1 ml'si vialle alınmıştır. LC-MS/MS cihazına verilmek üzere viallere 10 µl %5'lik asetonitrilde formik asit çözeltisi eklenmiştir. GC-MS/MS cihazı vialleri için ayrıca çözelti eklemeye gerek yoktur. Daha sonra LC-MS/MS ve GC-MS/MS cihazlarında enjeksiyonlar yapılarak analizler gerçekleştirilmiştir. Bu tür cihazlar çoklu kalıntı analizlerine (MRM) olanak sağladığı için her bir numune için cihazlara tek bir enjeksiyon yapmak yeterli gelmekte, yani bir enjeksiyonda birçok pestisit ayrımlar yapılarak tespit edilebilmektedir. Cihaz dedeksiyon limitleri (IDL) kullanılan bu cihazlarda her bir insektisit için 0.005 mg/kg'dır. Cihazlarda örnek matrisli kalibrasyonlar kullanılmıştır.

Cihazların çalışma koşulları Çizelge 1'de, LC-MS/MS parametreleri Çizelge 2'de, GC-MS/MS parametreleri Çizelge 3'de verilmiştir.

Çizelge 1. Kullanılan cihazların çalışma koşulları

Table 1. Working conditions of the sampling devices

	LC-MS/MS		GC-MS/MS
Fırın sıcaklığı (°C)	40	Enjeksiyon Sic. (°C)	70
Solvent A	5 mM Amonyum Format (% 0.1 lik formik asitte (saf su ile) hazırlanmış)	Enjeksiyon Şekli	PTV
Solvent B	Metanol	Kolon	HP 5 MS, 15 m; 0.25 mm; 0.25 mm
Gaz Sıcaklığı (°C)	300	Fırın Sic. (°C)	70
Gaz Akışı (l/min)	15	İyon Kaynağı Sic. (°C)	230
Nebulizatör (psi)	200	Giriş Sic. (°C)	280
Kurutma Gazı Sic.(°C)	400	Dedektör Sic. (°C)	150
Kurutma Gazı Akışı (l/min)	10	Taşıyıcı Gaz	He
Kapiler Voltaj (mA)	3000	Metot	MRM

Çizelge 2. LC-MS/MS parametreleri**Table 2.** LC-MS/MS parameters

LC pompa gradient programı				
Akış Hızı (ml/dakika)	Zaman (dakika)	%A	%B	
0.6	0	70	30	
0.6	0.5	70	30	
0.6	8	5	95	
0.6	11	5	95	
0.6	11.1	70	30	
0.6	15	70	30	
İyon listesi (MRM)				
	Ana İyon	Ürün İyon	Fragman Voltajı	Çarpışma Enerjisi
Malathion	331	127	80	5
Malathion	331	99	80	10
Spinosyn A	732.5	142.1	140	35
Spinosyn A	732.5	98	140	55
Spinosyn D	746.5	142.1	140	35
Spinosyn D	746.5	98	140	55

Çizelge 3. GC-MS/MS parametreleri**Table 3.** GC-MS/MS parameters

İnlet sıcaklık programı				
	Oran (°C/min)	Değer (°C)	Tutulma süresi (dk)	Koşum süresi (dk)
Başlangıç	0	70	0,75	0,75
Basamak1	720	300	19.033	19.033
GC kolon fırın sıcaklık programı				
	Oran (°C/min)	Değer (°C)	Tutulma süresi (dk)	Koşum süresi (dk)
Başlangıç	0	70	1	1
Basamak1	50	150	0	2.6
Basamak2	6	200	0	10.933
Basamak3	16	280	3.1	19.033
Sabit kolon basıncı: 18.123 psi				
İyon listesi				
	Ana İyon	MS1	Ürün İyon	MS2
Deltamethrin	253	Geniş	93	Geniş
Deltamethrin	253	Geniş	172	Geniş
Esfenvalerate	125	Geniş	99.2	Geniş
Esfenvalerate	125	Geniş	89.1	Geniş
Tau-Fluvalinate	250	Geniş	200	Geniş
Tau-Fluvalinate	250	Geniş	55.2	Geniş

ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

2013 ve 2014 yıllarında satsuma ve narda yapılan analiz sayıları Çizelge 4'de; Akdeniz Meyve Sineği [*Ceratitıs capitata* (Wiedemann)] (Diptera: Tephritidae)] mücadelesinde kullanılmış insektisitler ve kullanılan numune sayıları Çizelge 5'de verilmiştir.

Çizelge 4. 2013 ve 2014 yıllarında satsuma ve narda yapılan analiz sayıları**Table 4.** Number of pesticide residue analysis of satsumas and pomegranates in 2013 and 2014

Ürün	2013	2014	Toplam
Satsuma	363	505	868
Nar	187	91	278
Toplam	550	596	1146

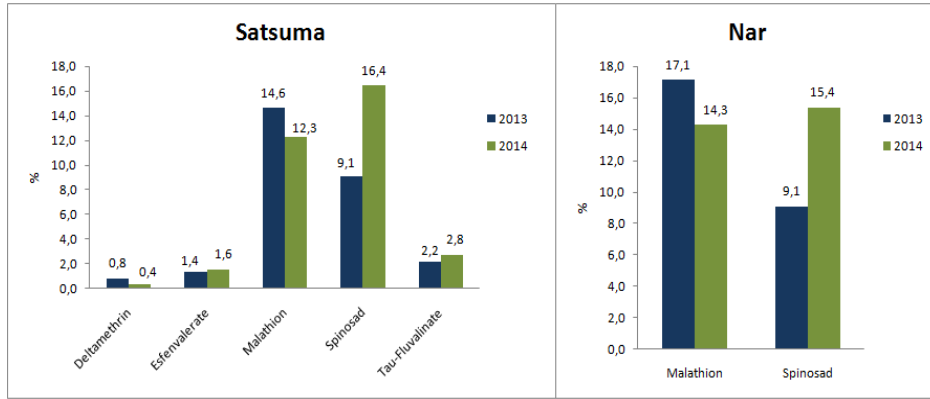
Çizelge 5. 2013 ve 2014 yıllarında satsuma ve narda Akdeniz Meyve Sineği (*Ceratitıs capitata*) mücadelesinde kullanılmış insektisitler ve bu insektisitlerin uygulandığı numune sayıları**Table 5.** Number of the samples that contained insecticides, used for control of the Mediterranean Fruit Fly (*Ceratitıs capitata*) in 2013 and 2014

İnsektisit	Satsuma		Nar	
	2013	2014	2013	2014
Deltamethrin	3	2	-	-
Esfenvalerate	5	8	-	-
Malathion	53	62	32	13
Spinosad	33	83	17	14
Tau-Fluvalinate	8	14	-	-

Bu sonuçlara göre; satsumada 2013 yılında yapılan 363 analizin %14.6'sında malathion, %9.1'inde

spinosad, %2.2'sinde tau-fluvalinate, %1.4'ünde esfenvalerate, %0.8'inde deltamethrin saptanmışken, 2014 yılında yapılan 505 analiz için %12.3'ünde malathion, %16.4'ünde spinosad, %2.8'inde tau-fluvalinate, %1.6'sında esfenvalerate, %0.4'ünde deltamethrin etken maddeleri saptanmıştır. Narda 2013 yılında yapılan 187 analiz için %17.1'inde malathion, %9.1'inde spinosad saptanmışken, 2014 yılında yapılan 91 analiz için %14.3'ünde malathion, %15.4'ünde spinosad saptanmıştır. Sonuçlar Şekil 1'de gösterilmiştir.

Kruve ve ark. (2008) yaptıkları bir çalışmada Luke metodu (AOAC 985.22), QuEChERS metodu (AOAC 2007.01) ve matris-katı faz dağılım (MSPD) metodu olmak üzere 3 ayrı metodla çeşitli sebze ve meyvelerde 14 adet pestisit kalıntısını LC/MS de analiz ederek, matris etkisi ve geri alım değerleri farklılığını araştırmışlardır. Luke ve QuEChERS metodu tüm sonuçlarda iyi ve yeterli bulunmuştur. Luke metodu iyon baskılamasında QuEChERS metoduna göre daha az etki yapmasına rağmen, geri alım değeri QuEChERS' da çok yüksek olduğu için tercih nedeni olmuştur.



Şekil 1. 2013 ve 2014 yıllarında satsuma ve narda yapılan analiz sonuçlarına göre tespit edilen insektisitler ve ürünlerdeki dağılımı.

Figure 1. Distribution ratio of insecticides which were determined according to analysis reports in satsumas and pomegranates between 2013 and 2014.

Tiryaki (2009) örnek matrisi etkisini elimine etmek için en iyi yolun örnek matrisli standartlarla kalibrasyon olduğu ve matrisli kalibrasyonlarda da çözücü kalibrasyonunda olduğu gibi, kalibrasyonun doğrusallığının kontrol edilmesi gerektiği bazı araştırmacıların yaptıkları çalışmalarda ve çeşitli AB direktif ve kılavuzlarında belirtildiğini söylemiştir.

Tiryaki (2016) yaptığı bir çalışmada, dört pestisit (chlorpyrifos, dimethoate, indoxacarb ve imidacloprid) ile 0.1 MRL, 1 MRL ve 10 MRL seviyelerinde kirletilmiş Golden ve Starking elma matrisleri kullanarak, "hızlı, kolay, ucuz, etkili, dayanıklı ve güvenli" (QuEChERS) yönteminin geçerliliğini doğrulamayı amaçlamıştır. Yapılan T testine göre, matris etkisi her iki numune matrisinde de chlorpyrifos için önemli değilken, her iki numune matrisinde de dimethoate, indoxacarb ve imidacloprid için önemli olduğu belirlenmiştir. Böylece, matris etkisini telafi etmek için matris uyumlu kalibrasyon (MC) kullanılmış ve ölçümler MC kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Böylece metodun toplam geri kazanım oranı, % 13.27 (n = 330) göreceli standart sapma ile % 90.15 olduğu bulunmuştur.

Ersoy ve ark. (2011) yaptıkları çalışmada, 2010 yılında Konya'da market ve yerel pazardan alınan, meyve örneklerinde, LC-MS/MS ve GC-MS cihazlarında

203 adet pestisit kalıntı düzeylerini araştırmıştır. Araştırmada narenciye meyvelerinde kullanımı yasaklanmış Chlorpyrifos'un üç numune de sırasıyla 34 ppb, 17 ppb, 37 ppb düzeylerinde olduğu saptanmıştır. Bir diğer yasaklanmış Diazinon ve Pyrimiphos ethyl 3 ve 7 ppb düzeylerinde bulunmuştur. Mandarin örneklerinden birisinde de kullanımı yasak olan üç farklı pestisiti (Chlorpyrifos, Diazinon ve Pirimiphos ethyl) sırasıyla 23, 2 ve 5 ppb seviyelerinde raporlamışlardır.

Muğla ili Ortaca bölgesinde yetiştirilen turunçgillerde yapılan bir çalışmada Ortaca bölgesini temsilen seçilen 54 bahçeden numuneler alınmış ve QuEChERS metodu ile analiz edilmiş; LC-MS/MS ve GC/MS cihazlarında toplamda 198 adet insektisit etken maddesi aranmıştır. Analiz sonuçlarına göre; turunçgillerde ruhsatlı insektisit kalıntı düzeylerinin %92.59'unun MRL değerlerini aşmadığı, %7.41'inin MRL değerlerini ortalama 1-20 µg/kg düzeyinde aştığı bulunmuştur. Bu bölgede analiz edilen insektisitlerin %52'sinin turunçgilde ruhsatlı, %26'sının turunçgilde ruhsatsız ve %22'sinin ise ülkemizde kullanımı sonlandırılmış ve yasaklanmış insektisitler olduğu görülmektedir. En fazla kullanılan ilk beş insektisit arasında turunçgilde ruhsatsız olan Chlorpyrifos Ethyl %35.2'lik kullanım oranı ile 3. sırada yer almaktadır (Dinçay, 2015).

SONUÇ

Yapılan bu çalışmada Türk gıda kodeksi maksimum kalıntı limitlerine (MRL) göre 2013 yılı satsuma numunesi analiz sonuçlarından 4 tanesinde, 2014 yılı satsuma numunesi analiz sonuçlarından 7 tanesinde malathion MRL değerleri üzerinde bulunmuştur (Çizelge 6). Ayrıca 2014 verileri baz alındığında 2013 ve 2014 yılı satsuma numunelerinde kullanılan insektisitlerden tau-fluvalinate, esfenvalerate ve deltamethrinin turunçgilde Akdeniz Meyve Sineği'ne karşı ruhsatı bulunmamaktadır. 2013 ve 2014 yıllarında narda kullanılmış deltamethrin haricinde hiçbir insektisit Akdeniz Meyve Sineği'ne karşı narda ruhsatı bulunmamaktadır. Ruhsatsız insektisit kullanılmış numune sayıları Şekil 2'de verilmiştir.

Gölge ve Kabak (2015) Adana, Mersin ve Hatay illerindeki pazarlardan topladığı 400 portakal

örneğinde 115 farklı pestisit etken maddesi taramışlardır. QuEChERS metoduna göre LC-MS/MS cihazında analiz edilmiş numunelerin 30 tanesinde 3 farklı pestisite rastlanmıştır. Chlorpyrifos 0.010 – 0.090 mg/kg aralığında her numunede tespit edilirken, 3 numunede imazalil (0.090 – 0.480 mg/kg aralığında) ve 2 numunede azoxystrobin (0.020 ve 0.030 mg/kg) tespit edilmiştir.

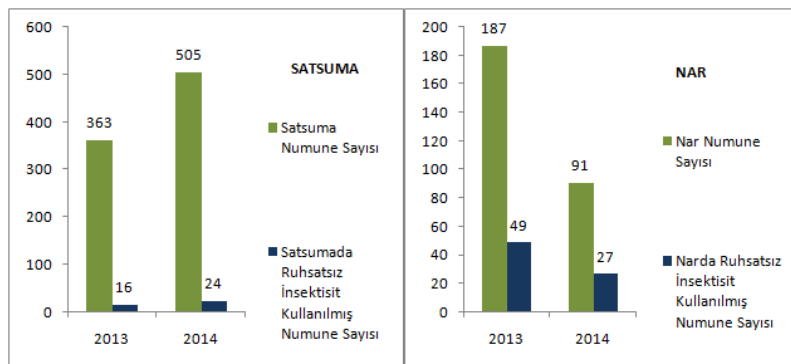
MRL değerleri üzerinde çıkan sonuçların muhtemel sebepleri hasat öncesi bekleme sürelerine uyulmaması ya da insektisitlerin bitki koruma ürün ruhsatlarında belirtilen dozlarının aşılması olabilir. Ayrıca satsuma ve nar numunelerinde ruhsatsız ilaç kullanıldığı gözlenmiştir. MRL değerleri aşımının ve ruhsatsız ilaç kullanımının üretici hatalarından kaynaklı olduğu aşikârdır. Bu noktada üreticiler bilgilendirilmeli ve eğitilmelidir.

Çizelge 6. 2013 ve 2014 yıllarında satsuma ve narda yapılan analizlerin MRL değerlendirmesi

Table 6. Evaluation of MRL for satsumas and pomegranates analysis in 2013 and 2014

SATSUMA						
	TGK MRL (mg/kg) (ppm)	AB MRL (mg/kg) (ppm)	2013		2014	
			AB MRL'ni 0-100 µg/kg (ppb) aşan numune sayısı	AB MRL'ni 101-250 µg/kg (ppb) aşan numune sayısı	AB MRL'ni 0-100 µg/kg (ppb) aşan numune sayısı	AB MRL'ni 101-250 µg/kg (ppb) aşan numune sayısı
Deltamethrin	-	0.050	0	0	0	0
Esfenvalerate	-	0.020	0	0	0	0
Malathion	0.020	2.000	4	0	7	0
Spinosad	0.300	0.300	0	0	0	0
Tau Fluvalinate	-	0.100	0	0	0	0

NAR						
	TGK MRL (mg/kg) (ppm)	AB MRL (mg/kg) (ppm)	2013		2014	
			AB MRL'ni 0-100 µg/kg (ppb) aşan numune sayısı	AB MRL'ni 101-250 µg/kg (ppb) aşan numune sayısı	AB MRL'ni 0-100 µg/kg (ppb) aşan numune sayısı	AB MRL'ni 101-250 µg/kg (ppb) aşan numune sayısı
Deltamethrin	0.050	0.050	0	0	0	0
Esfenvalerate	-	0.020	0	0	0	0
Malathion	-	0.020	0	0	0	0
Spinosad	-	0.020	0	0	0	0
Tau Fluvalinate	-	0.010	0	0	0	0



Şekil 2. 2013-2014 yıllarında ruhsatsız insektisit kullanılmış satsuma ve nar numune sayıları.

Figure 2. Number of satsuma and pomegranate samples that contained unregistered insecticides in 2013 and 2014.

2010-2012 yılları arasında Polonya'da yapılan bir araştırmada meyve ve sebzelerdeki pestisit kalıntılarının belirlenmesi amaçlanmıştır. Analiz edilen 1026 örnekten 376 örnekte (test edilen örneklerin %36.6'sı) pestisit kalıntısına rastlanmamıştır. 18 örnekte (test edilen örneklerin %1.8'i) pestisit kalıntıları maksimum kalıntı limitlerini aşmıştır ve 28 örnekte (test edilen örneklerin %2.7'si) tavsiye dışı kullanımlara rastlanmıştır (Szpyrka ve ark., 2015).

Bakırcı ve ark. (2014) yaptıkları bir çalışmada 2010-2012 yılları arasında Ege Bölgesi'ndeki sebze ve meyvelerdeki pestisit kalıntılarını araştırmışlardır. Toplamda 1423 adet taze sebze ve meyve numunesinde LC-MS/MS ve GC-ECD cihazlarıyla 186 adet pestisit etken maddesi aranmıştır. 754 numunede MRL limitlerinde veya daha altında kalıntılar rastlanırken, meyve numunelerinin 48'inde (%8.4) ve sebze örneklerinin 83'ünde (%9.8) MRL limitlerinin üzerinde pestisit kalıntıları bulunmuştur. MRL değerlerinin çoğunlukla roka, salatalık, limon ve üzüm ürünlerinde aşıldığı görülmüştür.

Ülkemizde 2014 yılında narenciyede Akdeniz Meyve Sineği (*Ceratitis capitata*) mücadelesinde malathion (Hidrolyze protein ile beraber), spinosad ve feromonların ruhsatlı olduğu bilinmektedir. Ayrıca Tau-fluvalinate, esfenvalerate ve deltamethrin etken maddelerinin de ruhsatsız olarak kullanıldığı görülmektedir. 2015 yılında ise narenciyede Akdeniz Meyve Sineği (*Ceratitis capitata*) mücadelesine karşı deltamethrin ve cypermethrin etken maddelerinin ruhsatlandığı bilinmektedir. Narda ise Akdeniz Meyve Sineği (*C. capitata*)'ne karşı 2014 yılına kadar sadece

deltamethrin etken maddesinin ruhsatı bulunmaktadır. Yapılan analizler sonucunda narda deltamethrin etken maddesine hiç rastlanmamasının sebebi; deltamethrin'in narda bekleme süresinin üç gün olması ve bu sebeple parçalanmış olması ya da üreticilerin bu etken maddeli preparatları kullanmaması olabilir. Ayrıca 2015 yılında narda Akdeniz Meyve Sineği mücadelesine karşı malathion etken maddesi de ruhsatlanmıştır. Bu noktada önemli bir karantina zararlısı olan Akdeniz Meyve Sineği'ne karşı ruhsatlandırma çalışmaları devam etmeli, çiftçilerin etkili ve ruhsatlı ilaç preparatları hakkında bilgilendirilerek bilinçli zirai ilaç uygulamaları yapabilmeleri sağlanmalıdır.

AB ülkelerine yapılan ihracatta birçok partinin kalıntılı olduğu ve bundan dolayı uygunsuz bulunan parti sayısının 125 ülke arasında 2. sıralara kadar ilerlediği bilinmektedir. Ülkemizde Akdeniz Meyve Sineği'ne karşı bir doğal düşmana henüz rastlanmamıştır. Bu sebeple birçok üreticinin uyguladığı gibi feromon tuzaklarla biyoteknik mücadele yöntemlerinin uygulanması hem kalıntısız ürün yetiştirilmesine hem de çevrede pestisitlerden kaynaklı zararın minimuma indirilmesine olanak sağlamaktadır. Bu konuda bakanlığın vermiş olduğu destekler üreticileri bu tür mücadele yöntemlerine teşvik etmektedir. Kalıntısız ürün yetiştirilmesi hem ihracatta partilerin uygun bulunmaması sorununu ortadan kaldıracığı hem de insan sağlığı açısından faydalı olacağı düşünüldüğünde biyoteknik mücadele yöntemleri Akdeniz Meyve Sineği (*Ceratitis capitata*) mücadelesinde tavsiye edilmektedir.

KAYNAKLAR

- Anastassiades M., S.J. Lehotay, D. Stajnbaher & F.J. Schenck, 2003. Fast and easy multiresidue method employing acetonitrile extraction/partitioning and "dispersive solid-phase extraction" for the determination of pesticide residues in produce. J AOAC Int. 86(2): 412-31.
- Anonim, 2002. Commission Directive 2002/63/EC of 11 July 2002 establishing Community methods of sampling for the official control of pesticide residues in and on products of plant and animal origin and repealing Directive 79/700/EEC
- Anonim, 2011. Türk Gıda Kodeksi Gıdalarda Pestisit Kalıntılarının Resmî Kontrolü İçin Numune Alma Metotları Tebliği (Tebliğ No:2011/34). 15 Ağustos 2011 tarih, 28026 sayılı Resmî Gazete. <http://www.resmigazete.gov.tr/eskiler/2011/08/20110815-6.htm> Erişim: Şubat, 2017.
- Anonim, 2013. Muğla ili narenciye yatırım raporu. T.C. Güney Ege Kalkınma Ajansı, Muğla, 64s.
- Anonim, 2014. Türkiye İstatistik Kurumu. Ankara. http://www.tuik.gov.tr/PreTablo.do?alt_id=1001. Erişim: Şubat, 2015.
- Bakırcı, G.T., D.B. Acay, F. Bakırcı & S. Ötleş, 2014. Pesticide residues in fruits and vegetables from the Aegean region, Turkey. Food Chemistry, 160: 379-392.
- Diñçay, O., 2015. Muğla İli Turunçgil Ekosistemlerinde Kullanılan İnsektisitlerin Tayini. Muğla Sıtkı Koçman Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Muğla, 163s.
- Elekçioğlu, N. Z., 2009. Akdeniz Meyvesineği. Biyoloji Bilimleri Araştırma Dergisi, 2 (1): 61-65.
- Ersoy, N., Ö. Tatlı, S. Özcan, E. Evcil, L.Ş. Coşkun & E. Erdoğan, 2011. Bazı tropikal ve subtropikal meyve türlerinde pestisit kalıntıları. Selçuk Tarım ve Gıda Bilimleri Dergisi, 25 (2): 81-88.
- Gölge, Ö. & B. Kabak, 2015. Determination of 115 pesticide residues in oranges by high-performance liquid chromatography-triple-quadrupole mass spectrometry in combination with QuEChERS method. Journal of Food Composition and Analysis, 41: 86-97.
- Görmez, E., H.S. Civelek & O. Diñçay, 2016. Kiraz Sineği, *Rhagoletis cerasi* L. (Diptera: Tephritidae)'ne karşı kullanılan insektisitlerin kalıntı analizlerine göre uygunluğunun değerlendirilmesi. Türkiye Entomoloji Bülteni, 6 (4): 311-320.
- Hekimoğlu, B. & M. Altundeger, 2006. Organik Tarım ve Bitki Koruma Açısından Organik Tarımda Kullanılacak Yöntemler. T.C. Samsun Valiliği Gıda Tarım ve Hayvancılık İl Müdürlüğü, Samsun, 200s.

- Kahyaoglu, M. & M. O. Gürkan, 2010. Akdeniz meyvesineği [*Ceratitis capitata* Wiedemann, 1824 (Diptera: Tephritidae)] için yeni hazır yem formülasyonlarının geliştirilmesi. *Türkiye Entomoloji Dergisi*, 35 (3): 485-494.
- Kaygısız, H. & H. Ç. Aybak, 2005. Narenciye Yetiştiriciliği. Hasad Yayıncılık, İstanbul, 224s.
- Kruve A., A. Künnapas & K. Herodes, 2008. Matrix effects in pesticide multi-residue analysis by liquid chromatography–mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 1187, 58–66.
- Kurt, H. & G. Şahin, 2013. Bir ziraat coğrafyası çalışması: Türkiye’de nar (*Punica granatum L.*) tarımı. *Marmara Coğrafya Dergisi*, 27: 551-574.
- Lehotay S.J., A. De Kok, M. Hiemstra & P. Van Bodegraven, 2005. Validation of a fast and easy method for the determination of residues from 229 pesticides in fruits and vegetables using gas and liquid chromatography and mass spectrometric detection. *J AOAC Int.* 88(2): 595-614.
- Szpyrka, E., A. Kurdziel, A. Matyaszek, M. Podbielska, J. Rupa & M. Slowik-Borowiec, 2015. Evaluation of pesticide residues in fruits and vegetables from the region of south-eastern Poland. *Food Control*, 48: 137-142.
- Taga, Ö. & B. Bilgin, 2008. Ege ve Akdeniz bölgelerinde yetiştirilen narenciye ürünlerindeki pestisit kalıntı düzeylerinin belirlenmesi, 265-268. *Türkiye 10. Gıda Kongresi (21-23 Mayıs 2008, Erzurum) Bildirileri*, 1104 s.
- Tiryaki, O., 2009. Pestisit kalıntı analizlerinde örnek matrisi sorunu ve çözüm yolları. *Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 25 (1-2): 456 – 478.
- Tiryaki, O., 2016. Validation of QuEChERS Method for the Determination of Some Pesticide Residues in Two Apple Varieties. *J Environ Sci Health B*, 51(10): 722-729.
- Turgut C., H. Örnek & T.J. Cutright, 2011. Determination Of Pesticide Residues In Turkey’s Table Grapes: The Effect Of Integrated Pest Management, Organic Farming And Conventional Farming. *Environ. Monit. Assess.*, 173, 315-323.
- Uçan H. N., S. Dursun, K. Gür & A. Aktümsek, 2009. Organochlorine Pesticide Residue Analyses in Some Fruit Samples Collected from Konya City Supermarkets. *Asian Journal of Chemistry*, 21(6): 4843-4855.