

## **Kemalpaşa (İzmir) İlçesi'nde Yetiştirilen Kirazlarda Bazı Organik Fosforlu İnektisit Kalıntıları Üzerinde Araştırmalar<sup>1</sup>**

**Canan ÇELİK<sup>2</sup> Enver DURMUŞOĞLU<sup>3</sup>**

### **SUMMARY**

#### **Investigations On Residue Analysis Of Some Organophosphorous Insecticides On Cherries In Kemalpaşa (Izmir, Turkey)**

In this study, the residue of some organophosphorous insecticides on Early Burlat, Napolyon and Salihli cherry varieties which were growed in Kemalpaşa were investigated by using multi residue method DFG S19. Six samples of every variety was taken and totally on 18 cherry samples were analyzed for residue of diazinon, dichlorvos, fenithrothion, fenthion, malathion phosalone and parathion-methyl. The residue was not found in 11 samples. One of the Napolyon variety sample and two of Salihli samples included phosalone residue more than tolerance limits. Malathion residue was determinated in four Salihli variety samples and it was found that one of these samples exceeded the tolerance limits.

**Key Words:** Cherry, residue analysis, organophosphorous insecticides.

### **Giriş**

Türkiye'de hemen hemen bütün bölgelerde kiraz üretimi yapılmakta olup, Ege Bölgesinde üretilen kiraz, toplam kiraz üretiminin %25'ini karşılamaktadır. Ege Bölgesi'nde kiraz üretiminin hızla geliştiği yer olan Kemalpaşa İlçesi'nde 1.150 hektar alanda 300.000

---

<sup>1</sup> Bu araştırma E.Ü. Araştırma Fonu'nca desteklenen 2000ZRF-019 nolu tez projesidir

<sup>2</sup> Zir.Yük.Müh., E.Ü. Ziraat Fakültesi Bitki Koruma Bölümü, 35100 İzmir

<sup>3</sup> Yard.Doç.Dr., E.Ü. Ziraat Fakültesi Bitki Koruma Bölümü, 35100 İzmir

adet kiraz ağacından 1996 yılında 7.000 ton kiraz üretimi gerçekleştirilmiştir (3). Yapılan birçok araştırmanın sonuçlarına göre Türkiye’de kiraz bahçelerinde 100’e yakın zararlı olduğu saptanmıştır (1). Kiraz zararlılarından *Archips rosanus* L. (Lep.: Tortricidae) ve *Rhagoletis cerasi* Loew (Dip.: Tephritidae), üzerinde dikkatle durulması gereken ana zararlı niteliğindeki türlerdir (12). Bu zararlılara karşı mücadelede yaygın olarak kullanılan insektisitlerin çoğu organik fosforlu grubuna girmektedir. Bu bileşiklerin gıdalarla kalıntı olarak alınması da insan sağlığı için tehlike oluşturabilmektedir.

Ülkemizde pestisit kalıntılarıyla ilgili kirazlarda yapılan ilk çalışma mikrobioassay yolu ile kirazlarda DDT tayini şeklinde olmuştur (11). Diğer çalışmalar ise; kirazlarda Kiraz sineği (*Rhagoletis cerasi* L., Dip.: Tephritidae) ve portakallarda Akdeniz meyve sineği (*Ceratitidis capitata* Wiedeman, Dip.: Tephritidae) mücadelesinde kullanılan Rogor ilacının kalıntı miktarının tespiti (7), Ege ve Marmara Bölgesi’nde kirazlarda Lebaycid (Fenthion)’in kalıntı analizleri (10), Karadeniz Bölgesinde, kiraz ve vişnelerde yaprak lekesi (*Blumeriella jaapii*) hastalığına karşı kullanılan ilaçların kalıntı miktarları tolerans değerleri ile karşılaştırılmasıdır (5). Türkiye’de 1959-1999 yılları arasında, kalıntı analizi üzerinde toplam 67 çalışma yapıldığı, ancak bunların çoğunun bekleme süresi tespitine yönelik rutin çalışmalar olduğu bildirilmektedir (6). Görüldüğü gibi kalıntı analizi konusunda yurdumuzda yapılmış çalışmalar oldukça yetersizdir. Bu çalışma ile kirazlardaki kalıntı probleminin boyutlarını gösterebilmek için bir kesit alınmış, halkımızın ne oranda ilaç kalıntıları içeren ürünler tükettiği, bunun sağlık açısından bir risk oluşturup oluşturmadığı kiraz örneğinde incelenmiştir.

### **Materyal ve Metot**

Bu çalışmada mevcut alet, ekipman, kiraz örneği ve diğer imkanlar düşünülerek multi residü kalıntı analiz metodu DFG S19 metodu (2) baz alınmış ve analizler Azot-Fosfor (NPD) detektörlü bir Gaz Kromatografi cihazı kullanılarak yapılmıştır. Standart olarak kirazlarda yaygın olarak kullanılan organik fosforlu insektisitlerden diazinon, dichlorvos, fenitrothion, fenthion, malathion, phosalone ve parathion-methyl seçilmiş diğer bazı organik fosforlu bileşikler ise temin edilmesindeki zorluklar nedeniyle çalışma kapsamına dahil edilmemiştir.

## **Kalibrasyon Çalışmaları**

Araştırılacak etkili maddelerin standartlarından aseton içinde stok çözeltiler elde edilmiştir. 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. Beş farklı konsantrasyondaki her bir mix solüsyonunun üç kere analiziyle kalibrasyon eğrileri elde edilmiştir. Sonuçlara göre korelasyon değerleri sırasıyla şöyledir; diclorvos 0.995, diazinon 0.999, fenitrothion 0.998, fenthion 0.999, malatihon 0.998, phosalone 0.998 ve parathion-methyl 0.996. Bu değerlerin ideal olan 1 değerine yakın olması kalibrasyon çalışmalarının başarılı olduğunu göstermiştir.

## **Geri Kazanım (Recovery) Çalışmaları**

Kalibrasyon çalışmalarından sonra mevcut alet ve metot ile yapılan ön çalışmalar sonucunda minimum tespit edilebilirlik sınırının 50 ppb olduğu bulunmuştur. Metodun işlerliğini ortaya koymak amacıyla geri kazanım çalışmalarına başlanmış ve ilaçlanmamış örneklerle belirli miktarlarda standart ilave edilerek metot performansları hesaplanmıştır. Geri kazanım sonuçlarının %90'ın üzerinde olması araştırılan etkili maddeler için ekstraksiyon yöntemi ve cihaz koşullarının uygun olduğunu göstermektedir. Yalnız fenthion % 20-25 arasında bir geri kazanım göstermiş ve bu metot ile fenthion analizinin sağlıklı olmadığı anlaşılmıştır. Ancak araştırılan diğer etkili maddeler için metodun verimli çalışması nedeniyle analizlerde aynı metodun kullanımına devam edilmiştir.

## **Örnek Seçimi ve Hazırlanması**

Analiz için İzmir' in Kemalpaşa ilçesinde pazara sunulan 3 farklı kiraz çeşidinden farklı zamanlarda olgunlaşan Early Burlat çeşidi erkenci olarak, Napolyon çeşidi ortacı olarak ve Salihli çeşidi de geççi çeşit olarak seçilmiştir. Her çeşitten 6 adet olmak üzere toplam 18 örnek alınmıştır. Her bir örnek için aynı üreticiye ait kirazlardan birer kiloluk 3 farklı numune çeşitli kasalardan amacına uygun olarak alınmış, karıştırılmış ve bu karışımdan bir örnek elde edilmiştir. Alınan örnekler soğuk zinciri ile laboratuara getirilmiş ve -18 °C'taki derin dondurucularda analiz edilinceye kadar saklanmıştır. Örnekler aşağıda detayları verilen ekstraksiyon yöntemi ile ekstrakte edilmiştir.

## Ekstraksiyon

Örnekler derin dondurucudan çıkarıldıktan sonra oda sıcaklığında bekletilmiş ve daha sonra bunlardan 100 gr alınarak çekirdekleri çıkartılmaksızın blendıra konulmuştur. 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 süzümüştür. Blendır içine 50 ml aseton eklenerek çalkalanmış ve aynı 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 dichlorometan 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 huniden geçirilerek süzümüştür. 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'ta tamamen uçurulmuştur. Bu balona 10 ml etil asetat eklendikten sonra sıvı aşağıdaki gibi hazırlanan florosil içeren cam kolondan geçirilmiştir.

Florosil kolonda temizleme; Florosil kolonuna alta cam yünü ve üste hazırlanan florosilden 1 gr konulmuştur. 10 ml etil asetatla çözölen örnek bu cam kolondan geçirilerek küçük şilifli balonda toplanmıştır. Bu, evaporatörde tamamen uçurduktan sonra üzerine 2.5 ml etil asetat ve 5 ml iso-octan eklenmiştir. Bu solüsyon da evaporatörde yaklaşık 1 ml olana kadar 60-70 °C'ta uçurulmuştur.

Silika jel kolonda temizleme; Silika jel kolon sırasıyla en altta cam yünü, deaktive edilmiş silika jel, sodyum sülfat ve en üstte tekrar cam yünü konularak hazırlanmıştır. Bu cam kolondan önce 5-6 ml n-hekzan geçirilip atılmıştır. Böylece kolonun şartlanması sağlanmıştır. Daha sonra evaporatörde uçurularak yaklaşık 1 ml'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 aynı işlem aynı şekilde Eluent 2 (Toluen), Eluent 3 (Toluen-Aseton 95:05) ve Eluent 4 (Toluen-Aseton 80:20) ile tekrar edilmiş ve

çıkan sıvı aynı 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. Temizlenmiş ve uygun hacme kadar konsantre edilmiş eluat Gaz kromatografisi cihazına enjekte edilerek kromatogramlar alınmıştır. Bilgisayarca idare edilen cihaz Hewlett Packard HP 6890 GC System sayesinde pestisitlerin kalibrasyon grafikleri ve internal (iç) standart değerinin karşılaştırılması ile kalıntı miktarları otomatik olarak hesaplanmıştır.

### Araştırma Bulguları

Çizelge 1'de her üç kiraz çeşidinden alınan örneklerin analiz sonuçları bütün etkili maddeler için bir arada verilmektedir.

Çizelge-1: Kiraz örneklerinde saptanan insektisit kalıntıları

Örnek No	Kalıntısı bulunan insektisitler ve miktarı (ppm)						
	Diazinon	Dichlorvos	Fenitrothion	Fenthion	Malathion	Phosalone	Parathion
E 1	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
E 2	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
E 3	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
E 4	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
E 5	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
E 6	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
N 1	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
N 2	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<b>0,50</b>	<0,05
N 3	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
N 4	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
N 5	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<b>0,10</b>	<0,05
N 6	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
S 1	<b>0,06</b>	<0,05	<b>0,06</b>	<0,05	<b>0,06</b>	<0,05	<0,05
S 2	<b>0,06</b>	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<b>0,08</b>
S 3	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<b>0,07</b>	<0,05	<0,05
S 4	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<b>0,30</b>	<0,05	<0,05
S 5	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
S 6	<b>0,06</b>	<0,05	<0,05	<0,05	<b>0,06</b>	<b>0,20</b>	<0,05
T	0,30	0,10	0,30	0,50	0,20	0,05	0,10

E: Early Burlat, N: Napolyon, S: Salihli, T: Tolerans değerleri (Saptama sınırı 0,05 ppm)

Çizelge 1'de görüldüğü gibi, erkenci çeşit olan Early Burlat çeşidinden analiz edilen örneklerin hepsinde de aranan etkili maddelerden hiç birinin kalıntısına rastlanmamıştır.

Ortacı çeşit olan Napolyon çeşidinde ise altı örnekten sadece ikisinde phosalon'a ait 0.5 ppm ve 0.1 ppm'lik kalıntılar tespit edilmiştir (Çizelge 1). Bu değerler 0.05 ppm'lik tolerans değerlerini 2 ile 10 kat aşmaktadır.

Geççi çeşit olan Salihli çeşidinde üç örnekte diazinon, bir örnekte fenitrothion ve bir başka örnekte de parathion-methyl kalıntısı saptanmasına rağmen bütün değerler toleransın oldukça altında bulunmuştur. Altı örneğin dördünde malathion kalıntısına rastlanmış ancak sadece birinde (0.3 ppm) 0.2 ppm'lik tolerans değerinin üzerinde bulunmuştur. 6 nolu örnekte ise phosalone kalıntı miktarı 0.2 ppm olup tolerans değerinin dört kat üzerinde tespit edilmiştir.

### **Sonuç ve Tartışma**

Bu çalışmada DFG 19 Multi residü metodu ile analizleri yapılan Early Burlat, Salihli ve Napolyon kiraz çeşitlerine ait 18 örneğin analizi sonucunda 7 örnekte farklı miktarlarda organik fosforlu insektisit kalıntısına rastlanmıştır. Kirazlarda analizi yapılan etkili maddelere ait tolerans değerleri Türk Gıda Kodeksi Yönetmeliği'nde; diazinon için 0.3 ppm, dichlorvos için 0.1 ppm, fenitrothion için 0.3 ppm, fenthion için 0.5 ppm, malathion için 0.2 ppm, phosalone için 0.05 ppm, ve parathion-methyl için de 0.1 ppm olarak verilmektedir (4).

Erkenci Early Burlat çeşidine ait hiçbir örnekte aranan insektisitlere rastlanmamıştır. Bu durum analiz edilen Early Burlat çeşidinden seçilen örneklerde hiç insektisit bulunmaması ya da minimum tespit edilme sınırının altında kalıntı içermeleri nedeniyle tespit edilememeleri şeklinde açıklanabilir. Ayrıca çiftçilerin erkenci çeşitlerde fazla insektisit kullanmamalarının bu sonuçta etkili olduğu düşünülmektedir. Örneğin ana zararlılardan biri olan *R. cerasi* biyolojisi ile erkenci çeşit olan Eraly Burlat kiraz çeşidinin fenolojisi birbirine uymamaktadır. Bu nedenle kiraz zararlıdan hiç ya da az etkilenmesi nedeniyle kimyasal mücadeleye gerek kalmadan hasat edilebilir. Ancak yine de erkenci kiraz çeşitlerinde kalıntı sorununun hiç olmayacağını söylemek mümkün değildir.

Napolyon çeşidine ait sadece iki örnekte phosalone kalıntısına rastlanılmış ancak söz konusu etkili maddenin kalıntı miktarları 0.3 ile 0.5 ppm arasında bulunmuştur ki bu değerler tolerans değeri olan 0.05 ppm'i iki ile on kat aşmaktadır. İran'da yapılan bir çalışmada kirazlarda phosalone ve etrimfos'un kalıntı analizleri yapılmış, yıkanmış ve

yıkılmamış kiraz örneklerinde phosalone miktarları sırasıyla 0.38 ve 1.57 ppm olarak bulunmuştur (9).

Geççi Salihli çeşidinde bir örnekte phosalone kalıntısına rastlanılmasına rağmen, tespit edilen kalıntı miktarı (0.2 ppm) tolerans değerinin üzerinde bulunmuştur. Yine aynı çeşide sadece bir örnekte malathion kalıntısı (0.3 ppm) 0.2 ppm'lik tolerans değerinin biraz üzerinde bulunmuştur.

Napolyon ve Salihli kiraz çeşitlerinde insektisit kalıntısına rastlanmış olması o dönemlerde kirazlardaki ana zararlılar olarak bilinen *A. rosanus* ve *R. cerasi* mücadelesinde kullanılan ilaçlardan kaynaklandığını düşündürmektedir. Kemalpaşa yöresinde kiraz üreticileri ile yapılan bir ankete göre (8) üreticilerin %97.3'ü kimyasal mücadele yapmaktadır. Ayrıca üreticilerin % 83.6'sı *A. rosanus* ve *R. cerasi*'ye karşı, zararlı görülse de görülmesede ilaçlı savaşım yaptıklarını belirtmişlerdir. Üreticilerin %72.6'sının tavsiye edilen dozlara uymadığı ve hatta %62.2'sinin dozu %10 ila %50 oranında artırarak uyguladığı bildirilmektedir.

Sadece bu çalışma sonuçlarına bakarak kalıntı sorununun boyutlarını tam olarak yansıtmak ve kesin yargılarda bulunmak mümkün değildir. Ancak kiraz üreticilerinin çoğunun yanlış, gereksiz, yüksek dozda ve bekleme süresine uymadan pestisit kullandıkları bilinmektedir. Analiz edilen örneklerde tolerans üstü kalıntı değerlerine rastlanması, özellikle yaş meyve olarak tüketilen ve ihracatımızda önemli yeri olan kiraz meyvesinin kalıntı ile ilgili sorunlarının olduğunu ya da olabileceğini göstermektedir. Bu nedenle konunun daha detaylı araştırmalarla irdelenmesinin ve sürekli rutin analizlerle kontrol altında tutulmasının gerekli olduğu düşünülmektedir.

### Özet

Bu çalışmada Kemalpaşa (İzmir) İlçesi'nde yaygın olarak yetiştirilen Early Burlat, Napolyon ve Salihli kiraz çeşitlerinden alınan örnekler DFG S19 multi rezidu metodu kullanılarak analiz edilmiştir. Her çeşitten altışar adet olmak üzere alınan 18 kiraz örneğinde diazinon, dichlorvos, fenitrothion, fenthion, malathion phosalone ve parathion-methyl kalıntıları araştırılmıştır. Sonuç olarak; 11 örnekte organik fosforlu insektisit kalıntısına rastlanmamıştır. Napolyon çeşidine ait bir, Salihli çeşidine ait iki örnekte tespit edilen phosalone kalıntısı tolerans değerinin üzerinde bulunmuştur. Malathion kalıntısı ise Salihli çeşidinden alınan dört adet örnekte tespit edilmesine rağmen sadece bir tanesinde tolerans değerini aşmıştır.

**Anahtar kelimeler:** Kiraz, kalıntı analizi, organik fosforlu insektisitler

## Kaynaklar Dizini

1. Aktürk A., 1997. Türkiye'nin önemli kiraz zararlıları üzerinde bir değerlendirme. E. Ü. Ziraat Fak. Diploma Tezi, 20 s (Yayımlanmamış).
2. Anonymous, 1992. Organohalogen, Organophosphorous and Triazine Compounds in DFG Manual of Pesticide Residue Analysis. VCH Weinheim Vol. 2, 313 pp.
3. Anonymous, 1996. Kemalpaşa Tarım İlçe Müdürlüğü İcraat Raporları.
4. Anonymous, 1997. Türk Gıda Kodeksi, T.C. Resmi Gazete 16 Kasım 1997 23172 sayılı Yönetmeliği.
5. Büyükurvay, S. ve Karaca, C., 1996. Karadeniz bölgesinde kiraz ve vişnelerde yapraklekesi (*Blumeriella jaapii* (Rehm)) hastalığına karşı kullanılan ilaçların kalıntılarının araştırılması. Tar. Ar. Özetleri No:1, 74 s.
6. Durmuşoğlu, E. ve Çelik C., 2001. Türkiye'de pestisit kalıntıları üzerindeki araştırmalar. **Türk. entomol. derg.**, 2001, **25**(1):65-80.
7. Güvener, A. ve Günay, Y., 1967. Kiraz ve mandarinlerde Rogor bakiyeleri üzerine araştırmalar. **Bit. Kor. Bült.**, **7**(1): 17-29.
8. Kepekçi, F., 1997. Kemalpaşa (İzmir) yöresi kiraz üreticilerinin kiraz zararlılarıyla savaş uygulamaları üzerinde bir değerlendirme. E.Ü. Ziraat Fakültesi, Bitki Koruma ABD, Yüksek Lisans Seminer Notları, 20 s. (Yayımlanmamış).
9. Madani, S. and Talebi, Kh, 1998. Residues of phosalone and etrimfos in cherries. **Iranian Journal of Agricultural Sciences**, **29**(3): 501-507.
10. Otacı C., 1973. Ege ve Marmara bölgelerinde kirazlarda Kiraz sineği (*Rhagoletis cerasi* L.)'ne karşı kullanılan Lebaycid'in bakiye tayinleri. Zir. Muc. Ar. Yıll., 37 s.
11. Öden T., Şentürk, İ. ve Genç, B., 1959. Memleketimizde mikrobioassay ile kirazlarda DDT tayini üzerinde bir çalışma. **Bit. Kor. Bült.**, **1**(1): 17-19.
12. Tezcan, S., Çetinkaya N. ve Demirkan, H., 1998. Ege Bölgesi kiraz üreticilerinin karşılaştıkları bitki koruma sorunları üzerinde bir değerlendirme. Ege Bölgesi 1. Tarım Kongresi, 7-11 Eylül 1998, Aydın, 1. Cilt, 387-393.