

Isparta İlindeki elma bahçelerinde yaygın kullanılan chlorpyrifos ve diazinon'un kalıntı düzeylerinin HPLC ile belirlenmesi*

Recep AY** İsmail KARACA** Hale SEÇİLMİŞ***

Summary

Determination of the residue levels of some insecticide, commonly used in apple orchards in Isparta province, by HPLC

In this study, determination of some insecticides (chlorpyrifos, diazinon and diclorvos) and degradation products of chlorpyrifos (chlorpyrifos-oxon and 3,5,6-triklor-2-pyridinol) by HPLC was performed. Residue levels of chlorpyrifos and diazinon in apple samples, obtained from the orchards in Isparta province during harvest time, were also determined. With respect to their apple production amounts, 2-5 samples were taken from each district and a total of 35 samples were collected. Apple samples were immediately taken to the laboratory and kept at - 18°C until analysis .

The mobile phase was consisted of 60 % asetonitrile and 50 mM phosphoric acid. pH of the mobile phase was adjusted to 3,5 with 0,5 M NaOH. Column temperature was 30°C and flow rate was 1 mL/minute. Luna C8 column (150X4.6mm. I.D) was used. Spectrums of the peaks of the standarts and the samples were compared by using DAD dedector.

A randomly selected representative apple sample was homojenized and insecticides were obtained by ethyl acetate extraction. Organic phase was evaporated and the residue was diluted with 2 ml mobile phase and injected for HPLC analysis.

Elution order was dichlorvos, 3,5,6-triklor-2-pyridinol, chlorpyrifos-oxon, diazinon and chlorpyrifos. Chlorpyrifos residue was found on 22.86 % of the apple samples while diazinon residue was determined on 71.42 % of the samples.

Key words: Residue, apple, chlorpyrifos-oxon, 3,5,6- triklor-2-pyridinol (TCP), dichlorvos

Anahtar sözcükler: Kalıntı, elma, chlorpyrifos-oxon, 3,5,6- triklor-2-pyridinol (TCP), dichlorvos

* SDÜ APYB tarafından desteklenen 542 nolu projenin bir bölümüdür.

** SDÜ Ziraat Fakültesi, Bitki Koruma Bölümü, Isparta
e-posta: recepay@ziraat.sdu.edu.tr

*** SDÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Isparta

Alınış (Received): 03.11.2003

Giriş

Ülkemizde üretilen toplam 2 500 000 ton elmanın yaklaşık 500 000 tonu Isparta ve ilçelerinde üretilmektedir. Üretim sırasında yoğun ilaç uygulanmaktadır. Isparta Tarım İl Müdürlüğü'nden alınan verilere göre, 2002 yılında 92.97 ton insektisit, 36.32 ton akarisit, 62.55 ton fungusit ve 28.99 ton herbisit kullanılmıştır.

Geniş etki spektrumuna sahip organik fosforlu ilaçlardan chlorpyrifos (O,O-diethyl-[3,5,6-trichloro-2-pyridinyl] phosphorothioate) ve diazinon (O,O-diethyl-(6-methyl-2-(1-methylethyl)-4-pyrimidinyl) phosphorothioate), ısırcı – çiğneyici ve sokucu emici böceklerle karşı elma bahçelerinde tercih edilen insektisitlerin başında yer almaktadır.

Organik fosforlu ilaçların kimyasal yapıları benzerdir ve kükürt veya oksijene çift bağla bağlı bir merkezi fosfor atomu bulundurlar. Fosfat yapısındaki oksijenler üzerinde etil veya metil olmak üzere iki alkil grubu bulunur. Üçüncü oksijene bağlı ayrılan grup, organik fosforlulara özeldir. Chlorpyrifos, bulunduğu ortamda hidrolize olarak 3,5,6-triklor-2-pyridinol'e (TCP) dönüşür. Vücutta ise hem chlorpyrifos-oxon'a yükseltgenmesi, hem de hidrolize olması söz konusudur (Serrano et al., 1997).

Ülkemizde bu insektisitlerden chlorpyrifos, elma bahçelerinde 10 farklı zararlıya karşı; diazinon ise 11 farklı zararlıya karşı ruhsatlandırılmıştır (Anonymous, 2002). Serrano et al. (1997), organik fosforlu insektisitlerin Avrupa Birliği ülkelerinde ve Amerika Birleşik Devletleri'nde çok geniş alanlarda kullanıldığını, toprakta, içme sularında ve gıdalarda kalıntılarının belirlendiğini bildirmiştir. Organik fosforlu ilaçlar, sıcakkanlı organizma ve diğer canlılar üzerinde toksik etkiye sahiptir. Kullanıldıkları ürünlerde kalıcılıklarını çevre koşullarına bağlı olarak uzun süre devam ettirebilmektedirler. Ferizli et al. (1996) yaptıkları çalışmada chlorpyrifos'un kalıcılığının formülasyon tipine bağlı olarak değiştiğini belirtmişlerdir. Bu araştırmacılar, cam yüzey üzerine uygulanmış mikrokapsül, islanabilir toz ve emülsiyon konsantre formülasyonlarının Alman hamamböceği [(*Blattella germanica* L.) (Dictyoptera, Blattellidae)]'ne karşı 90 güne kadar toksisitesini sürdürdüğünü belirtmişlerdir.

Chlorpyrifos ve diazinon, nörotoksik etkiye sahiptirler ve ciddi sağlık problemlerine neden olmaktadır (Anonymous, 2001). Chlorpyrifos, doğrudan veya solunum yoluyla alındığında havadaki miktarı ve etkileşme süresine bağlı olarak insan sağlığı üzerinde olumsuz etkilere sahiptir. Chlorpyrifos, gıdalarla veya temas yoluyla alındığında sinir sistemi bozukluklarına, baş ağrısına, görme bozukluklarına, göz sulanmalarına, burun akıntısına, baş dönmesine, kasların zayıflamasına, bulantıya, ishal ve kalp atışının birden hızlanmasına neden olmaktadır (Anonymous, 1997). Yüksek miktarda alımlarda ise aşırı terlemeye, bağırsaklarda kontrol kaybına, ciddi kas titremelerine, felce, bayılmaya veya ölüme neden olabilir. EPA (Environmental Protection Agency, USA), bu bileşiği

kanserojenik olarak sınıflandırılan grup içerisinde koymamıştır (Anonymous, 1997). Diazinon ise EPA tarafından insanlar, kuşlar ve diğer yaban hayatı için riskli grup içerisinde konmuştur (Anonymous, 2000). Görüldüğü gibi organik fosforlu insektisitler insanlar ve yaban hayatı üzerinde ciddi etkilere sahiptir. Bu nedenle bu ilaçların kullanılmasında çok dikkatli olunması ve bu ilaçların özellikle hasada yakın zamanda kullanılmaması gerekmektedir.

Bu çalışmada, chlorpyrifos ve diazinon'un ters faz sıvı kromatografi yöntemi ile ayrımları ve kantitatif tayinleri üzerinde durulmuştur. Çalışmada chlorpyrifos'un metabolitleri olan chlorpyrifos-oxon ve 3,5,6- triklor-2-pyridinol'ün ayrımları yapılarak, kantitatif tayinde hata getirmemeleri sağlanmıştır. Ayrıca dichlorvos'un bu bileşiklerden ayrımı da değerlendirilmiştir. Çalışmada, chlorpyrifos ve diazinon'un tayini esas alındığından metabolitlerin kantitatif yorumları yapılmamıştır.

Materyal ve Yöntem

Çalışma iki aşamalı olarak yürütülmüştür. Birinci aşamada gelecekteki çalışmalara alt yapı ve yöntem oluşturmak amacıyla ilaç aktif maddelerinin (chlorpyrifos, diazinon ve dichlorvos) ve chlorpyrifos'un parçalanma ürünlerinin (chlorpyrifos-oxon ve TCP) HPLC ile kromatografik ayrımları yapılmıştır. İkinci aşamada ise chlorpyrifos ve diazinon'un Isparta'da hasat sırasında alınan elma örneklerindeki kalıntı düzeyleri HPLC ile belirlenmiştir.

Materyal

Çalışma, Shimadzu HPLC cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Sistemde, sistem kontrol ünitesi (SCL 10 A VP), pompa (LC10 ADVP), dedektör (SPDM 10A VP Foto Diod Array), oto enjektör [(SIL 10 AD VP (70Vial model Rack 7)], kolon fırını (CTO 10 AVP) ve gaz giderme birimi (D GU 14 A) bulunmaktadır. Çalışmada, Phenomonex Luna C8 (5 m, 150 x 4.6) kolondan yararlanılmıştır. Mobil fazın pH ölçümlerinde Metleer Toledo MA 235 pH/iyon analiz cihazı kullanılmış ve Hanna HI 1332 Ag/AgCl kombine cam elektrottan yararlanılmıştır. pH ölçümlerinde sabit sıcaklık banyosu kullanılarak $30 \pm 0.1^\circ\text{C}$ sıcaklıkta çalışılmıştır.

İlaç aktif maddelerinden chlorpyrifos, % 99,6; dichlorvos, % 98,3 ve diazinon, % 98,6 saflıkta olup, Koruma Tarım A.Ş'den temin edilmiş ve bu şekilde kullanılmışlardır. Chlorpyrifos'un parçalanma ürünleri olan chlorpyrifos-oxon, % 98,0 ve TCP ise, % 98,8 saflıkta olup, Dr. Ehrenstorfer GmbH firmasından temin edilmiş ve bu şekilde kullanılmıştır. Çalışmada kullanılan etil asetat (Merck), asetonitril (Merck) kromatografik saflıkta; sodyum sülfat (Merck) ve sodyum hidrojen karbonat (Merck) ise analitik saflıktadır.

Yöntem

Bu çalışmada söz konusu insektisitlerin, metabolitlerin kromatografik ayrımları ve hasat sırasındaki elmalarda chlorpyrifos ve diazinon'un kalıntı miktar-

larının tolerans değerlerinin altında olup olmadığı incelenmiştir. Bu amaçla Isparta ve ilçelerinden 2002 yılında hasat sırasında elma üretim miktarına bağlı olarak her ilçeden 2-5 farklı bahçeden olmak üzere toplam 35 elma bahçesinden elma örnekleri alınmıştır. Elma örnekleri doğrudan laboratuvara getirilerek analize kadar derin dondurucuda -18°C 'de saklanmıştır.

Çalışmada kullanılan mobil fazda % 60 (v/v) asetonitril bulunmaktadır. Bu mobil faz, 50 mM fosforik asit içerecek şekilde hazırlanmıştır. Mobil fazın pH'sı 0.5 M NaOH ilavesiyle 3.5'e ayarlanmıştır. Kolon sıcaklığı 30°C , akış hızı 1 mL/dakikadır. Bu çalışmada DAD dedektör kullanılarak standartlarla örneklerdeki piklerin spektrumlarının karşılaştırılması sağlanmıştır.

Örnek ekstraksiyonu

İnsektisitlerin kalıntılarını belirlemek için toplanan elma örneklerinden en az 4 adetten yaklaşık 200 gr'lık temsil edici örnek homojenize edilmiş (Valenzuela et al., 2001) ve bu homojen karışımdan 4 gram alınarak 3.5 g sodyum sülfat ve 1 g sodyum hidrojen karbonat bulunduran karışımın üzerine aktarılmıştır. Bu homojen karışımdan insektisitler, 50 mL etil asetat ekstraksiyonu ile alınmışlardır. Etil asetat fazı, Whatman 4 süzgeç kağıdı kullanılarak süzülüş ve buharlaştırılmıştır. Balondaki kalıntıya 15 mL metanol ilave edilmiş ve yeniden evapore edilmiştir. Kalıntı, 2 mL mobil fazla seyreltilmiş ve HPLC'ye uygulanmıştır. Çalışmalar 2 tekerürlü olarak yürütülmüştür.

Taylor et al. (2002)'dan alınan örnek hazırlama yöntemi modifiye edilerek kullanılmış ve geri kazanma kriterine dikkat edilmiştir. Önerilen örnek hazırlama yönteminde geri kazanma optimum düzeydedir.

Kalibrasyon çalışmalarında, kalıntı analizleri yapılacak organik fosforlu etkili maddelerin standartlarından stok çözeltiler hazırlanmıştır. Chlorpyrifos için 1.0, 2.0 ve 5.0 ppm düzeylerinde standartlar ikişer kez enjekte edilerek 6 noktalı kalibrasyon grafiği hazırlanmıştır. Böylece linear kalibrasyon fonksiyonu elde edilmiştir ($r=0.999$). Yine aynı şekilde diazinon 0.1; 1.0 ve 2.0 ppm düzeylerinde ikişer kez enjekte edilerek 6 noktalı kalibrasyon grafiği ve kalibrasyon fonksiyonu elde edilmiştir ($r=0.9999$). Elde edilen kalibrasyon fonksiyonları eğim ve kesimde standart sapmaları verecek şekilde ifade edilmiştir. Ayrıca yöntemin standart sapması ve varyasyon katsayısı Çizelge 1'de verilmiştir.

Araştırma Sonuçları ve Tartışma

İncelenen insektisitler ve chlorpyrifos parçalanma ürünlerinin sıvı kromatografik ayrımları, polarite parametresi ile alıkoyma parametresi arasındaki lineer ilişkiden yararlanılarak gerçekleştirilmiştir. Elüsyon sırası dichlorvos, 3,5,6- triklor-2-pyridinol, chlorpyrifos-oxon, diazinon ve chlorpyrifos şeklindedir. Bu bileşiklerle ilgili kromatogramlar ve örneklerin kromatogramları şekillerde görülmektedir (Şekil 1-5). Çalışmada, diazinon ve chlorpyrifos'un kantitatif çalışmaları da gerçek-

leştirilmiştir (Çizelge 1). Çizelge 1'de görüldüğü gibi kalibrasyon fonksiyonu analitik gereksinimlere uygundur. Örneklerle yapılarındaki chlorpyrifos ve diazinon'un 3 katı olacak ve kalibrasyon fonksiyonunun linear bölgesinde kalacak şekilde standart katkısı yapılmıştır (0.4 ppm için 1.2 ppm). Geri kazanımlar chlorpyrifos için % 89 ve diazinon için % 91'dir. Sonuçlar da geri kazanımlar için düzeltilerek verilmiştir. Kantitatif yorum sınırları chlorpyrifos için 0.1 mg/kg, diazinon için 0.05 mg/kg'dır (Çizelge 1).

Çizelge 1. Chlorpyrifos ve diazinon'un kantitatif verileri

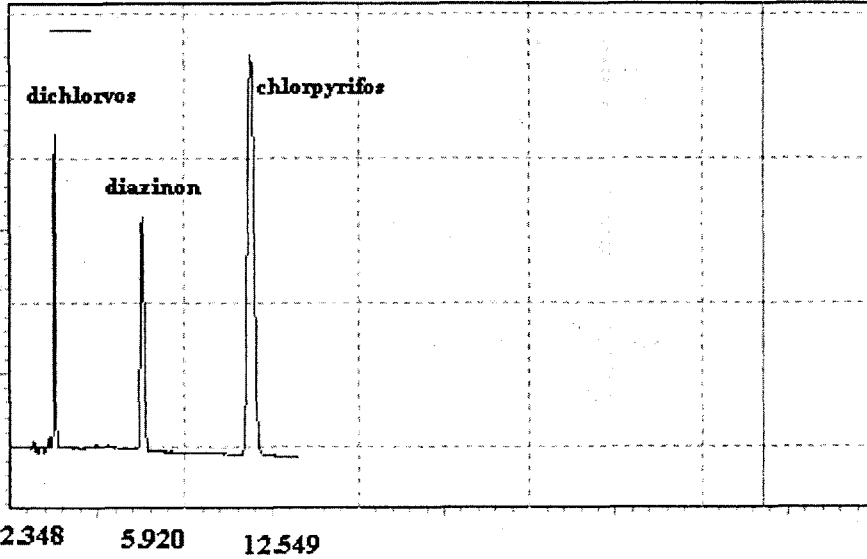
Aktif madde	Kalibrasyon fonksiyonu ($y=(b\pm s_b)C+(a\pm s_a)$)	R*	s_{x0} **	CV***
Chlorpyrifos	$y= (5158 \pm 94,6)C + (699 \pm 299)$	89	0,076	2,9
Diazinon	$y= (14579 \pm 101)C + (-43,6 \pm 130)$	91	0,013	1,3

* R = geri kazanma (%)

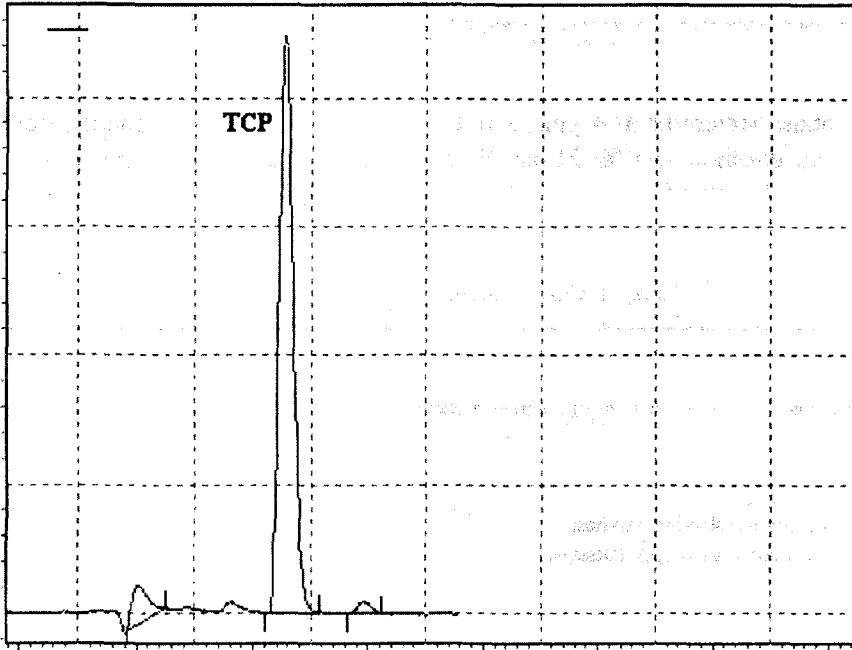
** s_{x0} = yöntemin standart sapması

*** CV = yöntemin varyasyon katsayısı

Tarım ilaçlarının bilinçsiz ve kontrolsüz kullanımı sonucu insan ve çevre sağlığı olumsuz etkilenmektedir. Bu çalışmada ülkemizde birçok üründe yoğun kullanımı olan organik fosforlu insektisitlerden chlorpyrifos ve diazinon'un Isparta ve ilçelerinden hasat sırasında alınan elma örneklerindeki kalıntı düzeyleri HPLC ile belirlenmiştir. Geri kazanım değerlerine göre düzeltilmiş sonuçlar Çizelge 2'de verilmiştir.

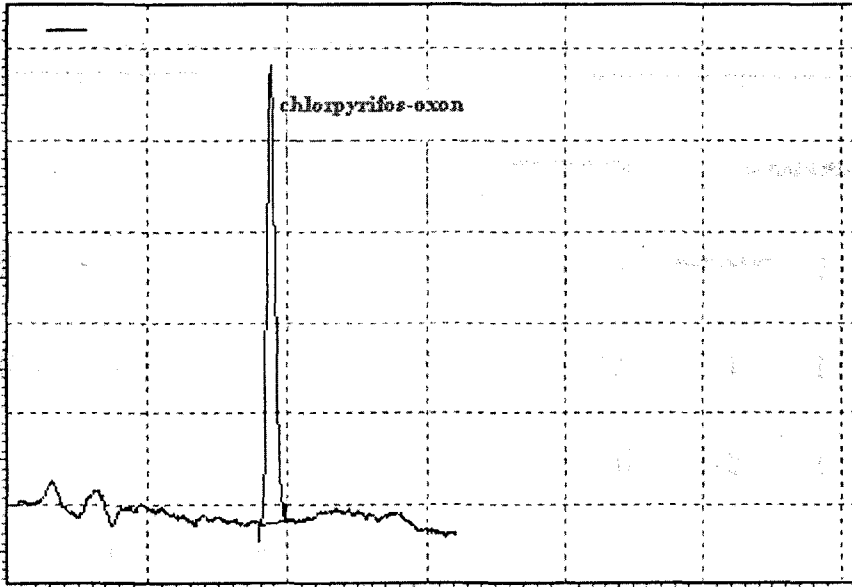


Şekil 1. HPLC'de chlorpyrifos, diazinon ve dichlorvos karışımının kromatogramı (223 nm).



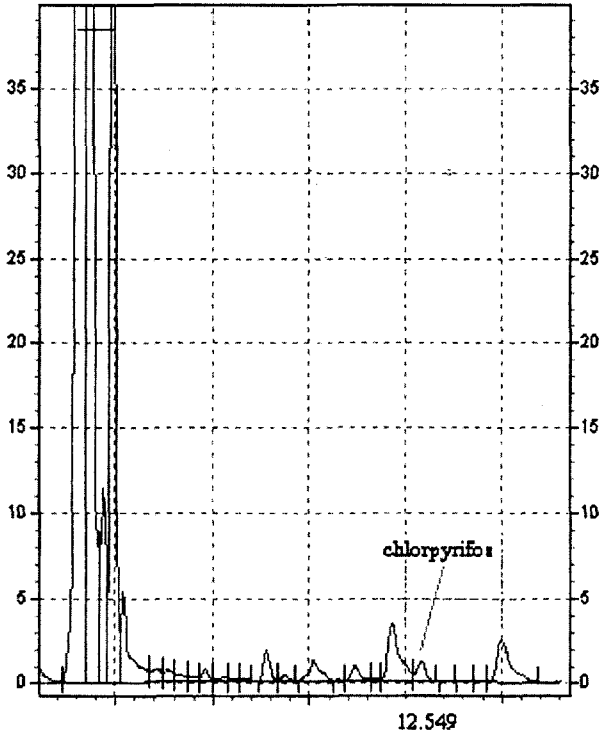
2.753

Şekil 2. HPLC'de TCP'nin kromatogramı (223 nm).

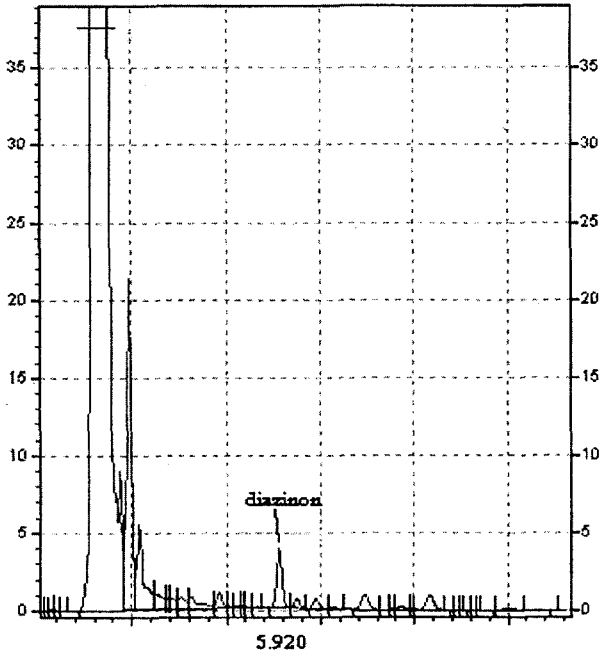


3.733

Şekil 3. HPLC'de chlorpyrifos - oxon'nun kromatogramı (223 nm).



Şekil 4. Chlorpyrifos'un örnekten geri kazanım kromatogramı (223 nm).



Şekil 5. Diazinon'un örneklerden geri kazanım kromatogramı (242 nm).

Sonuçlardan da görüldüğü gibi Isparta İlinin farklı üretim alanlarından toplanan toplam 35 elma örneğinin 8 tanesinde chlorpyrifos kalıntısı belirlenmiştir (Çizelge 2). Chlorpyrifos'un Türk Gıda Kodeksine göre maksimum kalıntı sınırı (MRL) armut, elma, şeftali, üzüm gibi doğrudan tüketilen ürünlerde 0.5 ppm'dir ve günlük alınabilir miktarı ise 0.01 mg/kg'dir. Chlorpyrifos kalıntısı belirlenen tüm örneklerdeki kalıntı miktarı bu sınırın üzerindedir.

Diazinon'un Türk Gıda Kodeksinde yer alan maksimum kalıntı sınırına göre armut, elma, domates, hıyar, lahana, marul, üzüm gibi doğrudan tüketilen ürünlerde kalıntı toleransı 0.2 ppm'dir ve günlük alınabilir miktarı ise 0.002 mg/kg'dir. Analiz edilen 35 elma örneğinin 25'inde diazinon kalıntısı belirlenmiş olup, diazinon kalıntısı belirlenen elma örneklerinin 24'ündeki kalıntı miktarı maksimum rezidü sınırının üzerinde bulunmuştur (Çizelge 2).

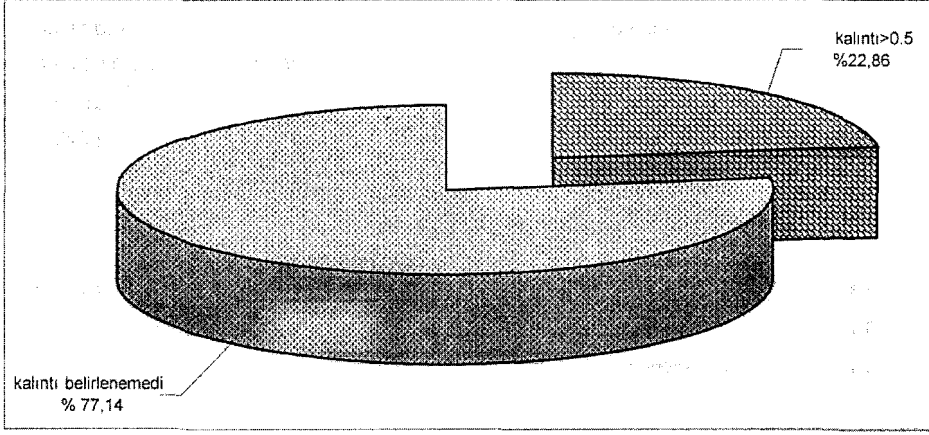
Elde edilen bulgulara göre elma örneklerinin % 22.86'ında chlorpyrifos, % 71.42'inde de diazinon kalıntısı belirlenmiştir (Şekil 6 ve 7). Chlorpyrifos kalıntısı diazinon'a göre daha az örnekte belirlenmiştir. Literatürde chlorpyrifos'un zaman içerisinde metabolitlere dönüştüğü belirtilmektedir (Serrano et al., 1997; Abu-Quare & Abou-Donia, 2001). Muhtemelen chlorpyrifos metabolitlerine dönüştüğü için daha az örnekte belirlenebilmiştir.

Analiz sonuçlarından da görüldüğü gibi, üreticiler üretim sırasında ve hasata yakın dönemde insan sağlığı açısından riskli olan ilaçları yoğun olarak kullanmaktadır. Türkiye'de tarım ürünlerinde ilaç kalıntılarını belirlemeye yönelik çalışmalar oldukça sınırlıdır ve yeterli miktarda denetleyici laboratuvar yoktur. Hasat edilen elmaların büyük bir kısmı doğrudan pazara sunulmakta veya soğuk ortamlara sahip depolarda depolanmaktadır. Bu tür ortamlarda ilaçlar genelde yapılarını değiştirmeden kalmaktadır. Bunun sonucunda tüketici doğrudan ilaç kalıntısıyla karşılaşmaktadır. Ferizli et al. (1996) yaptıkları çalışmada chlorpyrifos uyguladıkları cam plakaları 23-25°C sıcaklık ve % 45-50 oranlıklı nem ve 12:12 saat aydınlık-karanlık koşullarında saklamışlar ve 90 gün'e kadar cam plakalar üzerindeki chlorpyrifos kalıntısının Alman hamamböceğine karşı toksisitesinin sürdüğünü ortaya koymuşlardır. 1990 yılında Eylül-Kasım ayları arasında Ankara Toptancı Halinden alınan 20 elma örneğinde yapılan bir kalıntı araştırmasında organik fosforlu ve klorlan-dırılmış hidrokarbonlu insektisit kalıntıları tolerans değerlerinin altında bulunmuştur (Anonymous, 1996). Durmuşoğlu (2003), 1999-2001 yılları arasında gerçekleştirdiği bir çalışmada İzmir ve çevresindeki pazarlardan aldığı 32 elma örneğinin 13'ünde organik fosforlu insektisit kalıntıları saptamıştır. Bunlar içerisinde bir örnekte malathion, iki örnekte azynphos-methyl ve methidathion, üç örnekte de chlorpyrifos-ethyl kalıntısı tolerans değerlerinin üzerinde saptanmıştır. Durmuşoğlu (2002) İzmir'de pazara sunulan domates ve hıyarda yaptığı çalışmada 32 domates örneğinin 12'sinde organik fosforlu insektisit kalıntısı belirlemiş ve bunlardan dördünün tolerans değerinin üzerinde olduğunu ve bunlardan birisinin chlorpyrifos-

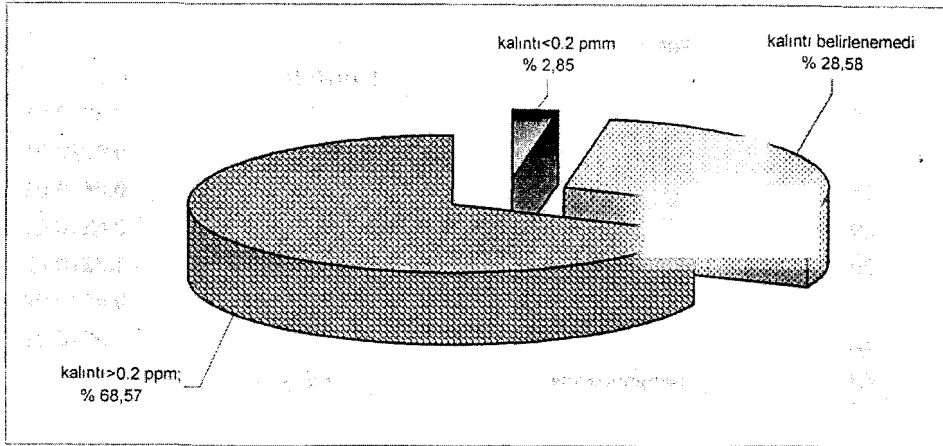
Çizelge 2. Elma örneklerinin toplandığı ilçelere göre chlorpyrifos ve diazinon'un kalıntı düzeyleri (ppm)

Örnek no	Örneğin toplandığı ilçe	Kalıntı düzeyleri	
		Chlorpyrifos (ppm)	Diazinon (ppm)
1	Atabey	1.30+0.10	0.15+0.01
2	Atabey	2.04+0.10	0.90+0.01
3	Atabey	-	-
4	Uluborlu	-	0.57+0.01
5	Uluborlu	-	0.47+0.01
6	Uluborlu	-	0.32+0.01
7	Yalvaç	1.30+0.10	0.54+0.01
8	Yalvaç	1.01+0.10	0.56+0.01
9	Yalvaç	-	0.27+0.01
10	Yalvaç	1.28+0.10	0.71+0.01
11	Senirkent	-	0.23+0.01
12	Senirkent	-	0.55+0.01
13	Senirkent	-	0.45+0.01
14	Senirkent	-	-
15	Merkez	-	-
16	Merkez	-	0.29+0.01
17	Merkez	-	-
18	Gelendost	-	0.41+0.01
19	Gelendost	-	-
20	Gelendost	-	-
21	Gelendost	-	-
22	Gelendost	-	-
23	Eğirdir	2.67+0.11	0.75+0.01
24	Eğirdir	-	-
25	Eğirdir	1.10+0.10	0.72+0.01
26	Eğirdir	-	0.69+0.01
27	Eğirdir	-	0.47+0.01
28	Gönen	-	0.28+0.01
29	Gönen	-	0.42+0.01
30	Keçiborlu	1.62+0.10	1.32+0.02
31	Keçiborlu	-	0.41+0.02
32	Keçiborlu	-	0.53+0.02
33	Yenişerbademli	-	0.49+0.00
34	Yenişerbademli	-	-
35	Yenişerbademli	-	0.39+0.01
Tolerans değerleri		0.5	0.2

ethyl olduğunu bildirmiştir. Aynı araştırmacı 32 hıyar örneğinin 14 tanesinde organik fosforlu insektisit olduğunu ve bunların da sekizinde tolerans değerinin altında diazinon kalıntısı içerdiğini bildirmiştir. Özgün et al. (1996) yaptıkları çalışmada 103 adet meyve suyu örneğinin 17'sinde tolerans değerinin altında farklı ilaçların kalıntısını belirlemişlerdir. Ülkemizde kalıntı çalışmaları 1950'li yıllarda başlamış olup, günümüze kadar yapılan bu çalışmaların sayısı son derece azdır. 1959-1999 yılları arasında yapılan çalışma sayısı 67'dir ve bunların da çoğu özgün bir çalışma değildir (Durmuşoğlu & Çelik, 2001).



Şekil 6. Toplanan elma örneklerinde chlorpyrifos kalıntısı bulunan örneklerin oranı.



Şekil 7. Toplanan elma örneklerinde diazinon kalıntısı bulunan örneklerin oranı.

Tarım ürünlerinde ilaç kalıntılarının oluşmasını önlemek için zararlı ve hastalıklarla savaşıma entegre savaşım felsefesiyle yaklaşılmalı ve zorunlu olmadıkça ilaç kullanılmamalıdır. Mümkün olduğu ölçüde ilaçlara alternatif olabilecek savaşım yöntemleri uygulanmalıdır. Özellikle hasada yakın zamanda ilaç kullanılmamalı, zorunlu ise kalıcılığı kısa sürede ortadan kalkan ilaçların yanı sıra bitkisel kökenli ilaçlar veya biopreparatların seçilmesine özen gösterilmelidir.

Özet

Bu çalışmada bazı insektisit aktif maddelerinin (chlorpyrifos, diazinon ve dichlorvos) ve chlorpyrifos'un parçalanma ürünlerinin (chlorpyrifos-oxon ve TCP) HPLC ile kromatografik ayrımları yapılmıştır. Chlorpyrifos ve diazinon'un Isparta'da hasat sırasında alınan elma örneklerindeki kalıntı düzeyleri HPLC ile belirlenmiştir. Bu amaçla Isparta ve ilçelerinden hasat sırasında elma üretim miktarına bağlı olarak her ilçenin 2 ile 5 farklı bahçesinden olmak üzere toplam 35 elma bahçesinden elma örnekleri alınmıştır. Elma örnekleri doğrudan laboratuvara getirilerek analize kadar derin dondurucuda -18°C 'de saklanmıştır.

Analizlerde kullanılan mobil fazda % 60 (v/v) asetonitril bulunmaktadır. Bu mobil faz, 50 mM fosforik asit içerecek şekilde hazırlanmıştır. Mobil fazın pH'sı 0.5 M NaOH eklenerek 3.5'e ayarlanmıştır. Kolon sıcaklığı 30°C , akış hızı 1 mL/dakikadır. Kolon olarak luna C8 (150 X 4.6 mm. I.D) kullanılmıştır. Bu çalışmada DAD dedektör kullanılarak standartlarla örneklerdeki piklerin spektrumlarının karşılaştırılması sağlanmıştır.

Insektisitlerin kalıntılarını belirlemek için toplanan elma örneklerinden bir tanesi tesadüfen seçilerek homojenize edilmiş ve bu homojen karışımdan insektisitler etil asetat ekstraksiyonu ile alınmışlardır. Organik faz buharlaştırılmış ve kalıntı 2 ml mobil fazla seyreltilip HPLC'ye uygulanmıştır. Çalışmalar 3 tekerrürlü olarak yürütülmüştür.

Elüsyon sırası dichlorvos, 3,5,6-triklor-2-pyridinol, chlorpyrifos-oxon, diazinon ve chlorpyrifos şeklindedir. Analiz edilen elma örneklerinin % 22.86'ında chlorpyrifos, % 71'inde diazinon kalıntısı belirlenmiştir.

Teşekkür

Çalışmanın yürütülmesi ve yazımı sırasında değerli katkılarını esirgemeyen Prof. Dr. Güleren ALSANCAK (SDÜ, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Isparta)'a teşekkürü borç biliriz.

Yararlanılan Kaynaklar

- Abu-Qare, A.W. & Abou-Donia M.B., 2001. Quantification of nicotine, chlorpyrifos and their metabolites in rat plasma and urine using high-performance liquid chromatography. **Journal of Chromatography B.**, 295-300.
- Anonymous, 1996. Gıdalarda zirai ilaç kalıntı düzeylerinin tespiti, s. 9-27. Gıdalarda Katkı-Kalıntı ve Bulaşanların İzlenmesi. T. C. Tarım ve Köyişleri Bakanlığı, Koruma ve Kontrol Genel Müdürlüğü, Uludağ Üniversitesi Basımevi, Bursa, 196 s.
- Anonymous, 1997. Chlorpyrifos. Department of Healty and Human Services, Public Healty Service. Agency for toxic substances and diease registry. U.S. Cas., 2921-88-2.
- Anonymous, 2000. Diazinon revised risk assessment and risk mitigation measures. Prevention, pesticides and toxic substances. EPA.<http://www.epa.gov/pesticides/op/diazinon/questions.pdf>.

- Anonymous, 2001. Illinois Schools Disregard State Pesticide Laws, Survey Finds Many Schools Pose Risks to Children. Pesticides and You. Volume 21, <http://www.beyondpesticides.org/infoservices/pesticidesandyou/Spring%2001%20Vol.%2021%20no.%201.pdf>.
- Anonymous, 2002. Bitki Koruma Ürünleri. T. C. Tarım ve Köyişleri Bakanlığı, Koruma ve Kontrol Genel Müdürlüğü. TİSİT-Tarım İlaçları Sanayi, İthalatçı ve Temsilcileri Derneği, İstanbul, 336 s.
- Durmuşoğlu, E., 2002. İzmir'de pazara sunulan domates ve hıyarda bazı organik fosforlu insektisit kalıntılarının saptanması üzerinde araştırmalar. **Türk. Entomol. derg.**, **26** (2): 93-104.
- Durmuşoğlu, E., 2003. Market basket monitoring of some organophosphorus pesticides on apple and strawberry in İzmir province, Turkey. **Archiv für Lebensmittelhygiene**, **54** (1): 16-19.
- Durmuşoğlu, E. & C. Çelik, 2001. Türkiye'de pestisit kalıntıları üzerindeki araştırmalar. **Türk Entomol. Derg.**, **25** (1): 65-80.
- Ferizli, A.G., R. Ay & M.O. Gürkan, 1996. Farklı chlorpyrifos formülasyonlarının Alman Hamamböceği (*Blattella germanica* (L.)), (Dictyoptera: Blattellidae)'ne etkileri. Türkiye 3. Entomoloji Kongresi Bildirileri, (24-28 Eylül 1996) 623-629. Ankara.
- Özgün, O., H. Boncuk, A. Sarıgül, P. Atamer, L. Yüksel, & B. Salcı, 1996. Meyve sularında bazı pestisit kalıntıları üzerine araştırmalar. <http://www.tagem.gov.tr/projeler96/gy/gyl4.html>.
- Serrano, R., A. F. J. Lopez, A. Roig-Navarro & F. Hernandez, 1997. Automated sample clean-up and fraction of chlorpyrifos, chlorpyrifos-methyl and metabolites in mussels using normal-phase liquid chromatography. **Journal of Chromatography**, **778**: 151-160.
- Taylor, M. J., K. Hunter, K. B. Hunter, D. Lindsay & S. LeBouhellee, 2002. Multi-residue method for rapid screening and confirmation of pesticides in crude extracts of fruits and vegetables using isocratic liquid chromatography with electrospray tandem mass spectrometry. **J. Chromatog.**, **982**: 225-236.
- Valenzuela, A. I., M. J. Popa, M. J. Redondo & J. Manes, 2001. Comparison of various liquid chromatographic methods for the analysis of avermectin residues in citrus fruits. **Journal of Chromatography**, **918**: 59-65.