

## Isparta İli elma bahçelerinde yaygın kullanılan bazı ilaçların kalıntı düzeylerinin belirlenmesi\*

Recep AY\*\* Bülent YAŞAR\*\* Ozan DEMİRÖZER\*\* Baran ASLAN\*\* Sibel YORULMAZ\*\*  
Medine KAYA\*\* İsmail KARACA\*\*

### Summary

#### **The determination of the residue levels of some commonly used pesticides in Isparta apple orchards**

In this study, the residues of five commonly used pesticides were investigated with the Gas Chromatography (GC) and High Performance Liquid Chromatography (HPLC) in the newly stored apple samples at the harvesting time of 2006 obtained from the districts of Isparta with intensive apple production. With this aim, a total of 82 apple samples were collected from different producers including Eğirdir, Senirkent, Gelendost, Keçiborlu, Uluborlu, Gönen, Şarkikaraağaç and Atabey. The apple samples were taken from the storage houses right after harvesting and brought to the laboratory, stored in the -18 °C freezer until the analysis. The residue levels of the pesticides of diazinon, parathion-methyl and methidathion in these apple samples were determined using the GC. The NPD detector and TRB-5 column (30m X 0.32mm X 0.25µm) was used in GC. The residue levels of the pesticides of carbendazim and chlorpyrifos and chlorpyrifos metabolite 3,5,6-trichloro-2-pyridinol (TCP) in these apple samples were determined using the HPLC. Diode array detector (DAD) and Luna C8 column (150X4.6 mm) was used in HPLC. At least four of apple samples from the obtained ones were randomly selected and homogenized with the ultrahomogenator to determine the residues of the pesticides. The residue of pesticides from this homogenate was extracted with ethylacetate and given to the system as properly. Diazinon, parathion-methyl, methidathion, chlorpyrifos, 3,5,6-trichloro-2-pyridinol and carbendazim were found in 21, 24, 14, 29, 53 and 55 samples, respectively of 82 apple

\* Bu çalışma Süleyman Demirel Üniversitesi Alt Yapı Projeleri tarafından desteklenen 1387-M-06 nolu projenin bir bölümü olup, 27-29 Ağustos 2007 tarihinde Isparta'da düzenlenen Türkiye II. Bitki Koruma Kongresi'nde poster olarak sunulmuş ve özet olarak basılmıştır.

\*\* Süleyman Demirel Üniversitesi Ziraat Fakültesi Bitki Koruma Bölümü, 32260 Isparta  
e-posta: recepay@ziraat.sdu.edu.tr

Alınış (Received): 12.12.2007 Kabul ediliş (Accepted): 10.04.2008

samples evaluated in this study. While amount of diazinon was higher than the tolerance level of 0.3 mg/kg in 19 samples and the level of parathion-methyl was higher than the tolerance level 0.1 mg/kg in all samples, methidathion level was higher than the tolerance level of 0.3 mg/kg only in one sample. Chlorpyrifos level was higher than the tolerance level of 0.5 mg/kg in 24 samples; carbendazim level was higher than the tolerance level of 2 mg/kg in 40 samples.

**Key words:** Apple, pesticide residue, diazinon, parathion-methyl, methidathion, chlorpyrifos, carbendazim

**Anahtar sözcükler:** Elma, ilaç kalıntısı, diazinon, parathion-methyl, methidathion, chlorpyrifos, carbendazim

## Giriş

Pestisitler tarımda zararlıları, hastalıkları ve yabancı otları öldürmek amacıyla kullanılan kimyasal maddelerdir. Tarımsal savaşta kullanılan pestisitlerin, zararlılarda direnç gelişimi, hedef dışı organizmalara etkileri ve doğal dengeyi bozma gibi birçok olumsuz etkisi vardır. Bu ilaçların önemli olumsuz etkilerinden bir tanesi de tüketilen ürünlerdeki kalıntı problemidir. Üreticilerin tarım ilaçlarını uyguladıktan sonra bekleme süresine uymamaları ve sık aralıklarla yüksek dozlarda ilaç kullanmaları gibi nedenlerden dolayı ürünlerde ilaç kalıntısına rastlanmaktadır.

Isparta, ülkemizin önemli elma üretim merkezlerinden birisidir. Türkiye İstatistik Kurumu 2005 yılı verilerine göre Türkiye'nin elma üretim miktarı 2.570.000 ton olmuştur. Bu üretimin yaklaşık 507.096 tonu, bir başka deyişle ülke üretiminin yaklaşık beşte biri Isparta'da gerçekleşmektedir (Anonymous, 2005). Elma üretiminde ekonomik kayba neden olan birçok zararlı ve hastalık vardır. Elma içkurdu [*Cydia pomonella* (L.) (Lepidoptera: Tortricidae)] ve elma karalekesi hastalığı (*Ventruria inaequalis* (Cke.) Wint)) elma bahçelerinde anahtar zararlı ve hastalıktır (Anonymous 2000). Bunlarla savaşım yapılmadığında yöredeki elma bahçelerinde % 100'e kadar bulaşma ve enfeksiyon olabilmektedir. Bölge üreticileri zararlı ve hastalıkların savaşımında daha çok kimyasal savaşım yöntemlerini tercih etmektedir (Boyras et al., 2005). Bölge üreticileri tarafından sıklıkla kullanılan ilaç aktif maddelerinden bazıları diazinon, parathion-methyl, methidathion, chlorpyrifos ve carbendazim'dir. Bunlardan ilk 4 adedi organik fosforlu insektisit ve en sonuncusu da fungusit olup, geniş etki spektrumlu ilaçlar içerisinde yer almaktadırlar.

Diazinon; kontakt, mide ve solunum sistemine etkili insektisit ve akarisit olup, ülkemizde 1973 yılından bu yana ruhsatlıdır. Elmada tolerans (izin verilen maksimum kalıntı miktarı, MRL) değeri 0.3 mg/kg'dır. Parathion-methyl de kontakt, mide ve solunum sistemine etkili insektisit ve akarisit olup, 1967 yılından bu yana ruhsatlıdır. Elmada tolerans değeri 0.1 mg/kg'dır. Methidathion ise kontakt ve mide etkili insektisit ve akarisit olup, 1985 yılında ruhsat almıştır. Elmada tolerans değeri 0.3 mg/kg'dır. Chlorpyrifos da kontakt, mide ve solunum sistemine etkili bir insektisit olup, 1981 yılından bu yana ruhsatlıdır. Elmada tolerans değeri 0.5 mg/kg'dır. Carbendazim ise sistemik bir fungusit olup ilk defa 1975 yılında ruhsatlandırılmıştır. Elmada tolerans değeri 2 mg/kg'dır (Anonymous, 2005).

Isparta Tarım İl Müdürlüğü yörede geniş bir ağa sahip erken uyarı sistemi kurmuş olmasına rağmen üreticiler uyarılara yeterli ilgiyi göstermemektedir. Demircan ve Yılmaz (2005)'in Isparta İlinde yaptıkları bir anket çalışmasına göre üreticilerin sadece % 11.01'i Tarım İl/İlçe Müdürlüğü teknik elemanlarının önerilerine göre ilaç seçimi yapmaktadır. Aynı çalışmada üreticilerin % 38.53'nün tarım ilaçlarının kalıntılarının yıkama ile kaybolacağını, % 22.02'sinin tarım ilaçlarının kalıntı bırakmayacağını, sadece % 29.36'sının bazı tarım ilaçlarının kalıntı bırakabileceğini düşündüklerini ve % 10.09'unun kalıntı hakkında bir düşüncesi olmadığını belirtmişlerdir.

Yukarıda sunulan bilgilerden görüleceği üzere, Isparta'da elma üreticileri yoğun bir şekilde ve bekleme sürelerine uymadan pestisit kullanmaktadırlar. Bu durumun elmada kalıntı sorununa neden olacağı ve bunun boyutlarının belirlenmesi amacıyla yürütülen bu çalışmada, Isparta İli'nin yoğun elma üretimi yapılan ilçelerden 2006 yılı hasat mevsiminden hemen sonra, soğuk hava deposuna konan elmalardan alınan örneklerde elma agrosisteminde yoğun kullanılan aktif maddelerden beş tanesinin kalıntısı olup olmadığı incelenmiştir.

### **Materyal ve Yöntem**

Çalışmanın ana materyalini Isparta İli ve ilçelerinden depolara yeni konan elma meyvelerinden alınan örnekler ile diazinon, parathion-methyl, methidathion, carbendazim, chlorpyrifos ve chlorpyrifos parçalanma ürünü 3,5,6-trichloro-2-pyridinol aktif maddelerinin standartları oluşturmuştur.

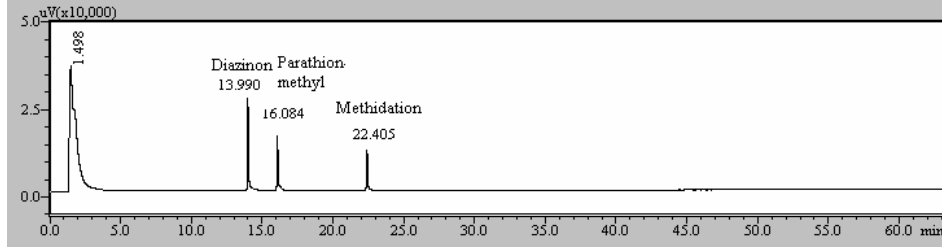
Isparta İli'nin yoğun elma üretimi yapılan ilçelerinden 2006 yılı hasat mevsiminde depolanan elmalardan alınan örneklerde, bölgede yoğun kullanılan 5 aktif maddenin kalıntısı gaz kromatografisi (GC) ve yüksek performanslı sıvı kromatografisi (HPLC) ile incelenmiştir. Bu amaçla Eğirdir'den 24, Senirkent'ten 19, Gelendost'tan 16, Keçiborlu'dan 10, Uluborlu'dan 5, Gönen'den 5, Şarkikaraağaç'tan 2, Atabey'den 1 adet olmak üzere toplam 82 elma örneği alınmıştır. Elma örnekleri hasattan hemen sonra bölgede bulunan depolara yeni konmuş elmalardan alınarak laboratuvara getirilmiş ve analize kadar derin dondurucuda -18°C'de saklanmıştır. Bu elma örneklerinde diazinon, parathion-methyl ve methidathion kalıntı düzeyleri GC ile; carbendazim, chlorpyrifos ve chlorpyrifos'un parçalanma ürünü 3,5,6-trichloro-2-pyridinol'ün kalıntı düzeyleri ise HPLC ile belirlenmiştir. Kalıntı analizleri Süleyman Demirel Üniversitesi, Deneysel ve Gözlemsel Öğrenci Araştırma ve Uygulama Merkezi'nde yapılmıştır.

### **GC'nin çalışma koşulları**

GC ile ilgili çalışma Shimadzu 17 A cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. GC'nin çalışma koşulları Çizelge 1'de verilmiştir. GC'de öncelikle ilaç aktif maddeleri toluende çözülerek doğrudan sisteme verilmiş ve kolondan çıkış sıraları ve alıkonma zamanları belirlenmiştir (Şekil 1). İncelenen aktif maddelerin GC'de alıkonma zaman sıraları diazinon, paration-methyl ve methidathion şeklinde olmuştur.

Çizelge 1. GC'nin çalışma koşulları

Enjeksiyon bloğu sıcaklığı	300 °C
Dedektör (NPD) sıcaklığı	300 °C
Taşıyıcı gaz ve hızı	Helyum ve 10 psi
Kullanılan kolon	TRB-5 (30mX0.32mmX0.25µm)
Kolon sıcaklığı programı	80 °C → 1 dk → 10 °C/dk → 160 °C → 5 dk 3 °C/dk → 240 °C → 25 °C/dk → 300 °C → 20dk



Şekil 1. Standarlara ait kromatogram ve alıkönma zamanları.

### GC için örnek ekstraksiyonu

Elma örneklerinin ekstraksiyonunda Stepan et al. (2004)'ün ekstraksiyon yöntemi değiştirilerek kullanılmıştır. İnsektisit aktif maddelerinin kalıntılarını belirlemek için toplanan elma örneklerinden en az dört tanesi tesadüfen seçilerek ultrahomogenatör ile homojenize edilmiştir. Bu homojenattan 5 g numune üzerine 0.5 g NaCl katılmış (suyu çekmesi açısından) 50 ml etil asetat ile ekstrakte edilmiş, ekstrakt kuruluğa kadar buharlaştırılmıştır. Daha sonra kalıntı 1 ml toluende çözülmüş ve sisteme bölünmesiz olarak verilmiştir. Standartlar toluende hazırlanmış ve -20 °C'de saklanmıştır.

Kalibrasyon çalışmalarında aktif maddelerin konsantrasyonları diazinon için 0.5- 2.5 mg/kg parathion-methyl için 0.15-1.5 mg/kg ve methidation için ise 0.1-1.2 mg/kg arasında değişmiştir. GC'nin diazinon için LOD (en düşük tespit limiti) değeri 0.004 mg/kg ve LOQ (en düşük hesaplama limiti) değeri 0.01 mg/kg, parathion-methyl için bu değerler sırası ile 0.08 mg/kg ve 0.24 mg/kg, methidation için ise 0.05 mg/kg ve 0.15 mg/kg olarak bulunmuştur.

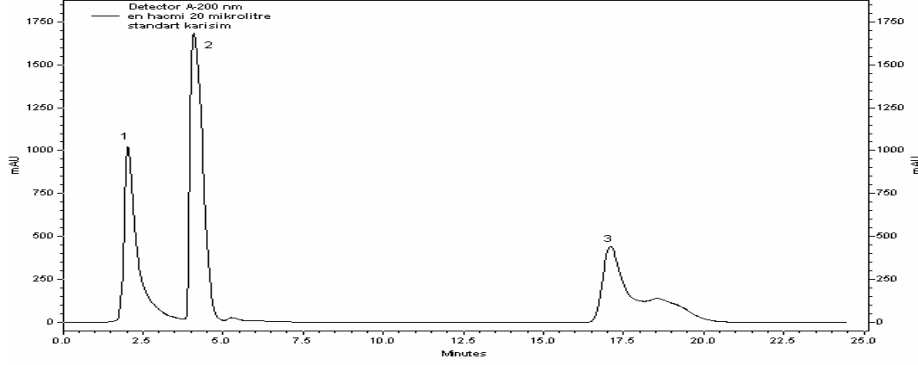
### HPLC'nin çalışma koşulları

HPLC ile ilgili çalışmalar, Shimadzu 10 A cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. HPLC'nin çalışma koşulları Çizelge 2'de verilmiştir.

Çizelge 2. HPLC'nin çalışma koşulları

Dedektör	SPD-M10 Avp diode array dedektör ( $\lambda_{max}$ 200 nm)
Kolon firması	CTO-10 ACvp
Kolon	Luna C8 (150X4.6 mmX5µm)
Taşıyıcı faz	%60 ACN pH 3.5
Akış Hızı	0.8 ml/dk
Kolon sıcaklığı	40 °C
Enjeksiyon hacmi	20 µl

Standartlara ait kromotogram ve alıkonma zamanları Şekil 2’de verilmiştir. İncelenen pestisitlerin HPLC’den alıkonma zamanları sırasıyla carbendazim, 3,5,6-trichloro-2-pyridinol ve chlorpyrifos şeklinde olmuştur.



Şekil 2. Standartlara ait kromotogram ve alıkonma zamanları (1; carbendazim, 2; 3,5,6-trichloro-2-pyridinol, 3; chlorpyrifos).

### HPLC için örnek ekstraksiyonu

Elma örneklerinin ekstraksiyonunda Taylor et al. (2002)’den alınan yöntem modifiye edilerek uygulanmıştır. Pestisitlerin kalıntılarını belirlemek için derin dondurucuda stoklanan elmalardan en az 4 adedinden, yaklaşık 200 g örnek homojenize edilmiştir. Bu homojenattan 4 g alınarak 3.5 g sodyum sülfat ve 1 g sodyum 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 fazda seyreltilmiş ve HPLC’ye uygulanmıştır. Çalışmada kullanılan mobil faz % 60 asetonitril ve % 40 su (v/v) içermekte olup pH HCl ile 3.5’e ayarlanmıştır. HPLC’nin carbendazim için LOD (en düşük tespit limiti) değeri 0.35 mg/kg ve LOQ (en düşük hesaplama limiti) değeri 1.06 mg/kg, chlorpyrifos için bu değerler sırası ile 0.87 mg/kg ve 2.64 mg/kg ve 3,5,6-trichloro-2-pyridinol içinse 0.07 mg/kg ve 0.22 mg/kg olarak belirlenmiştir.

### Araştırma Bulguları ve Tartışma

Isparta İli ve ilçelerinden hasattan hemen sonra soğuk hava depolarına konan elmalardan alınan örneklerden üç adet organik fosforlu ilaç aktif maddesi (diazinon, parathion-methyl ve methidathion) GC’de incelenmiştir. Geri kazanım çalışmaları sırasında her üç aktif madde için  $r = 0.999$  bulunmuştur. Carbendazim, chlorpyrifos ve chlorpyrifos parçalanma ürünü 3,5,6-trichloro-2-pyridinol kalıntıları ise HPLC ile belirlenmiş ve geri kazanım çalışmaları sırasında her üç aktif madde için  $r = 0.999$  bulunmuştur.

Çalışma sonunda 82 elma örneğinin 21'inde (% 25.6) diazinon, 24'ünde (% 29.3) paration-methyl, 14'ünde (% 17.1) methidathion, 29'unda (% 35.4) chlorpyrifos, 53'ünde (% 64.6) 3,5,6-trichloro-2-pyridinol ve 55'inde (% 67.1) carbendazim kalıntısı bulunmuştur. Diazinon kalıntısı 19 örnekte (% 23.2) 0.3 mg/kg olan tolerans değerinin üzerinde, parathion-methyl kalıntısı belirlenen bütün örneklerde (% 17.1) 0.1 mg/kg olan tolerans değerinin üzerinde, methidathion kalıntısı 1 örnekte (% 1.2) 0.3 mg/kg olan tolerans değerinin üzerinde, chlorpyrifos'ta 24 örnekte (% 29.3) 0.5 mg/kg olan tolerans değerinin üzerinde ve carbendazim'de 40 örnekte (% 48.8) tolerans değeri olan 2 mg/kg olan tolerans değerinin üzerinde bulunmuştur (Çizelge 3). Sadece 7 elma örneğinde (% 8.5) herhangi bir aktif madde kalıntısı bulunamamıştır. Buna karşın, alınan elma örneklerinin 75'inde yani elma örneklerinin % 91.5'inde aktif maddelerden en az birinin kalıntısı belirlenmiştir. Aynı bölgede Ay et al. (2003), yapmış olduğu çalışmada hasat sırasında aldıkları elma örneklerinin % 22.86'sında chlorpyrifos, % 71'inde de diazinon kalıntısı belirlenmiştir. Eylül-Kasım 1990'da Ankara Toptancı Hali'nden alınan 20 elma örneğinde yapılan kalıntı araştırmasında organik fosforlu ve klorlandırılmış hidrokarbonlu insektisit kalıntıları tolerans değerinin altında bulunmuştur (Anonymous, 1996). Durmuşoğlu (2003), 1999-2001 yılları arasında gerçekleştirdiği bir araştırmada İzmir ve çevresindeki pazarlardan aldığı 32 elma örneğinin 13'ünde organik fosforlu insektisit kalıntıları belirlenmiştir. Bunlar içerisinde bir örnekte malathion, iki örnekte azinphos-methyl ve methidathion, üç örnekte de chlorpyrifos-ethyl kalıntısı tolerans değerinin üzerinde saptanmıştır. Bölgede Ay et al. (2003)'ün yapmış olduğu çalışma ile bu çalışma sonuçları paralellik göstermektedir. 2003 yılında yapılan bu çalışmada elma örneklerinin % 77.14'ünde chlorpyrifos ve diazinon aktif maddelerinin kalıntıları belirlenmiştir.

Bu çalışmada bazı örneklerde bazı aktif maddelerin kalıntısı çok yüksek oranda tespit edilmiştir. Örneğin 11, 58, 62 ve 69 nolu örneklerde sırasıyla 12.60, 23.50, 7.30 ve 8.87 mg / kg chlorpyrifos ve 29 nolu örnekte ise 5 mg / kg'ın üzerinde carbendazim kalıntısı bulunmuştur.

Bu sonuçlar üreticilerin ilaçların bekleme süresine uymadıklarını göstermektedir. Buna ilaveten bölgede bazı üreticilerin depo çürüklüklerine karşı bazı fungusitleri kullandıkları bilinmektedir. Ancak bu konuda bir çalışmamız olmamıştır. Carbendazim aktif maddesinin kalıntı miktarının yüksekliği depo ilaçlamalarından kaynaklanabilir. Türkiye'de sistematik olarak yürütülen kalıntı izleme "monitoring" programları yoktur (Karakaya, 2007). Kalıntı konusunda yapılan çalışmalar, sınırlı sayıda ve bir izleme programı çerçevesinde olmayan birbirinden bağımsız yürütülen spot analizlerdir (Delen et al., 2005). Durmuşoğlu (2002), 1959-1999 yılları arasında, kalıntı analizi üzerine toplam 67 çalışmanın olduğunu, bunların çoğunun pestisit ruhsatlandırmasına yönelik rutin bekleme zamanı belirleme çalışmaları olduğunu bildirmektedir.

Çizelge 3. Çalışılan aktif maddelerin elma örneklerindeki kalıntı miktarları (mg/kg)

Numune No	Diazinon	Parathion-Methyl	Methodathion	Chloropryrifos	TCP	Carbendazim
1	-	-	-	-	-	-
2	0.87 ± 0.05	0.64 ± 0.01	0.20 ± 0.01	-	0.20±0.01	7.47±0.88
3	-	-	-	-	0.02±0.01	24.3±0.97
4	-	-	-	-	-	1.04±0.03
5	-	-	-	0.91±0.08	-	-
6	-	-	-	-	0.37±0.01	0.80±0.03
7	-	0.57 ± 0.01	-	-	-	-
8	0.78 ± 0.05	0.39 ± 0.01	-	1.43±0.08	1.51±0.32	-
9	-	-	-	-	0.11±0.01	3.01±0.03
10	-	-	-	-	0.03±0.01	-
11	-	-	-	12.60±0.0	0.47±0.01	1.64±0.03
12	-	-	-	-	-	-
13	0.77 ± 0.05	0.64 ± 0.01	0.17 ± 0.01	-	0.05±0.01	-
14	0.56 ± 0.03	0.18 ± 0.01	-	-	-	10.00±0.8
15	-	-	-	-	2.01±0.32	3.82±0.04
16	-	0.57 ± 0.01	0.09 ± 0.01	3.32±0.08	0.21±0.01	21.90±0.9
17	-	-	-	-	-	1.44±0.03
18	0.71 ± 0.05	0.58 ± 0.01	0.06 ± 0.01	-	3.91±0.32	-
19	0.40 ± 0.03	0.23 ± 0.01	-	-	0.14±0.01	1.78±0.03
20	0.34 ± 0.02	0.32 ± 0.01	-	-	0.10±0.01	5.52±0.90
21	-	-	-	1.50±0.08	-	-
22	-	-	-	-	0.10±0.01	1.89±0.03
23	0.44 ± 0.04	0.32 ± 0.01	0.11 ± 0.01	0.54±0.08	-	12.90±0.8
24	-	-	-	0.41±0.08	-	-
25	-	-	-	-	-	1.41±0.03
26	-	-	-	3.66±0.08	0.04±0.01	22.60±0.9
27	-	-	-	0.72±0.08	0.04±0.01	0.91±0.03
28	-	-	-	-	-	-
29	-	-	-	-	4.64±0.32	-
30	-	-	-	-	-	0.98±0.03
31	-	-	-	0.04±0.04	-	-
32	-	-	-	-	-	3.49±0.03
33	-	-	-	-	0.05±0.01	12.20±0.8
34	-	-	-	-	-	1.03±0.03
35	-	-	-	-	-	-
36	-	-	-	-	-	-
37	-	-	-	-	0.63±0.01	2.01±0.03
38	-	-	-	2.09±0.08	-	14.20±0.8
39	0.32 ± 0.02	1.51 ± 0.01	0.06 ± 0.01	-	-	1.50±0.03
40	-	-	-	-	0.20±0.01	11.30±0.8
Tolerans değerleri	0.30	0.10	0.30	0.50	-	2.00

Çizelge 3'ün devamı

Numune No	Diazinon	Parathion-Methyl	Methodathion	Chloropryrifos	TCP	Carbendazim
41	-	-	-	-	4.77±0.32	2.11±0.03
42	-	-	-	1.40±0.08	0.03±0.01	22.70±0.9
43	-	-	-	-	-	-
44	-	-	-	-	-	-
45	-	-	-	0.76±0.08	0.11±0.01	12.20±0.8
46	1.39 ± 0.05	-	-	-	-	13.40±0.8
47	-	-	-	3.63±0.08	4.94±0.32	-
48	0.63 ± 0.04	1.74 ± 0.01	0.63 ± 0.01	-	1.12±0.33	13.75±0.8
49	-	-	-	-	0.08±0.01	-
50	0.43 ± 0.02	-	0.07 ± 0.01	-	3.38±0.32	10.90±0.8
51	0.21 ± 0.02	0.42 ± 0.01	-	0.88±0.08	0.59±0.01	3.95±0.04
52	-	-	-	1.84±0.08	-	-
53	0.30 ± 0.02	0.14 ± 0.01	0.23 ± 0.01	-	0.47±0.01	12.30±0.8
54	-	0.11 ± 0.01	-	-	-	10.60±0.8
55	-	-	-	-	0.02±0.01	2.32±0.03
56	-	-	-	-	5.07±0.32	-
57	-	0.54 ± 0.01	-	-	-	9.03±0.88
58	-	-	-	23.50±0.0	0.43±0.01	6.60±0.89
59	-	0.16 ± 0.01	0.09 ± 0.01	0.48±0.08	0.23±0.01	4.80±0.04
60	-	-	-	-	1.35±0.32	19.30±0.9
61	-	-	-	0.09±0.04	0.13±0.01	1.49±0.03
62	0.68 ± 0.05	0.59 ± 0.01	-	-	0.11±0.01	5.09±0.90
63	-	-	-	7.30±0.08	0.05±0.01	12.30±0.8
64	-	-	-	-	-	-
65	-	-	-	0.11±0.08	1.32±0.32	-
66	0.58 ± 0.03	0.13 ± 0.01	-	0.55±0.08	0.17±0.01	1.58±0.03
67	-	-	-	0.84±0.08	0.49±0.01	10.10±0.8
68	-	-	-	-	-	-
69	0.38 ± 0.02	0.28 ± 0.01	-	8.87±0.08	0.02±0.00	-
70	-	-	-	3.91±0.08	5.63±0.33	2.07±0.03
71	0.75 ± 0.05	0.62 ± 0.01	-	0.97±0.08	0.37±0.01	7.30±0.88
72	0.51 ± 0.03	0.33 ± 0.01	0.09 ± 0.01	-	0.11±0.01	-
73	-	-	-	-	1.76±0.32	6.58±0.89
74	-	-	-	3.65±0.08	0.20±0.01	1.78±0.03
75	-	-	-	-	1.25±0.33	3.48±0.03
76	-	-	0.13 ± 0.01	-	1.51±0.32	2.24±0.03
77	0.78 ± 0.05	0.61 ± 0.01	0.11 ± 0.01	3.55±0.08	0.20±0.32	16.70±0.8
78	-	-	-	0.63±0.08	0.25±0.01	5.07±0.90
79	-	-	-	-	3.92±0.32	21.70±0.9
80	-	-	0.11 ± 0.01	-	1.63±0.32	-
81	0.33 ± 0.02	0.16 ± 0.01	-	-	0.13±0.01	13.00±0.8
82	-	-	-	-	-	1.80±0.03
Tolerans değerleri	0.30	0.10	0.30	0.50	-	2.00



Yurt dışına ihraç ettiğimiz ürünlerde zaman zaman tarım ilacı kalıntısı nedeniyle sorunlar yaşanmaktadır. Bergmüller (2003), 2002-2003 yıllarında Türkiye'den Almanya'ya ihraç edilen biberlerden alınan 271 örneğin 78'inde tarım ilacı kalıntılarının tolerans değerlerini aştığını, bu numunelerden 70 tanesinin piyasaya sürülmeyecek durumda olduğunu, yine 2002-2003 yıllarında Türkiye'den Almanya'ya ihraç edilen üzümlerden alınan 79 örnekten 44'ünde tarım ilacı kalıntısının tolerans değerlerini aştığını, bu örneklerden 30 tanesinin piyasaya sürülmeyecek durumda olduğunu bildirmiştir.

Bu çalışma ve daha önceki çalışmaların sonuçlarına göre ülkemizde üreticilerin zararlı ve hastalıkların savaşımında bilinçli olmadıkları ve modern savaşım yöntemlerini kullanmadıkları görülmektedir. Bu nedenle ülkemizde üreticilerin eğitilmesine ve kimyasal savaş yöntemlerine alternatif yöntemlere (biyoteknik, biyolojik savaşım, erken uyarı vb.) önem verilmelidir. Yurdumuzda henüz başlatılan kalıntı izleme programları daha kapsamlı olarak planlanmalı, market ve pazarda satılan tarım ürünlerinde ilaç aktif maddelerinin kalıntıları düzenli olarak denetlenmelidir.

## Özet

Bu çalışmada Isparta İli'nin yoğun elma üretimi yapılan ilçelerinden 2006 yılı hasat mevsiminde depoya yeni konan elmalardan alınan örneklerde, bölgede yoğun olarak kullanılan 5 ilacın kalıntısı GC ve HPLC ile incelenmiştir. Bu amaçla Eğirdir, Senirkent, Gelendost, Keçiborlu, Uluborlu, Gönen, Şarkikaraağaç ve Atabey ilçelerinden toplam 82 elma örneği alınmıştır. Elma örnekleri hasattan hemen sonra bölgede bulunan depolardan alınarak laboratuvara getirilmiş ve analize kadar -18 °C'deki derin dondurucuda saklanmıştır. Bu elma örneklerinde diazinon, parathion-methyl ve methidathion ilaçlarının kalıntı düzeyleri GC ile belirlenmiştir. GC'de NPD dedektör ve TRB-5 kolon (30mX0.32mmX0.25µm) kullanılmıştır. Chlorpyrifos, chlorpyrifos parçalanma ürünü 3,5,6-trichloro-2-pyridinol (TCP) ve carbendazim'in kalıntı düzeyleri HPLC ile belirlenmiştir. HPLC'de Luna C8 (150X4.6 mm) kolon ve DAD dedektör kullanılmıştır. İnsektisitlerin kalıntılarını belirlemek için toplanan elma örneklerinden en az dört tanesi rastgele seçilerek ultrahomojenatör ile homojenize edilmiştir. Bu homojenattan pestisitlerin kalıntıları etil asetat ile alınmış ve uygun şekilde cihazlara verilmiştir. Çalışma kapsamında incelenen 82 adet elma örneğinden 21 tanesinde (19'unda tolerans değerinin üzerinde) diazinon, 24 tanesinde (tümünde tolerans değerinin üzerinde) paration-methyl, 14 tanesinde (sadece bir tanesinde tolerans değerinin üzerinde) methidathion, 29 tanesinde (24'ünde tolerans değerinin üzerinde) chlorpyrifos, 53 tanesinde (14'ünde tolerans değerinin üzerinde) 3,5,6-trichloro-2-pyridinol ve 55 tanesinde (40'ünde tolerans değerinin üzerinde) carbendazim bulunmuştur.

## Yararlanılan Kaynaklar

- Anonymous, 1996. Gıdalarda Katkı-Kalıntı ve Bulaşanların İzlenmesi. T.C. Tarım ve Köyişleri Bakanlığı, Koruma ve Kontrol Genel Müdürlüğü, Uludağ Üniversitesi Basımevi, Bursa, 196 s.
- Anonymous, 2000. Elma Bahçelerinde Entegre Mücadele Teknik Talimatı. T. C. Tarım ve Köyişleri bakanlığı, Tarımsal Araştırmalar Genel Müdürlüğü. <http://www.tagem.gov.tr/YAYINLAR/KITAP1/icindekiler.html> (9 Nisan 2007).

- Anonymous, 2005. Gıdalarda Maksimum Bitki Koruma Ürünleri Kalıntı Limitleri Tebliği. Tebliğ No 2004/42. Resmi Gazete 11.01.2005-25697.
- Ay, R., İ. Karaca & H. Seçilmiş, 2003. Isparta ilindeki elma bahçelerinde yaygın kullanılan chlorpyrifos ve diazinon'un kalıntı düzeylerinin HPLC ile belirlenmesi. **Türkiye Entomoloji Dergisi**, **27** (4): 293-304.
- Bergmüller, W., 2003. Türk ürünlerinin laboratuvar analizleri ve bu konudaki tecrübeler. "Almanya'da Türk Yaş Meyve Sebze Ürünlerinde Zirai İlaç Kalıntıları Nedeniyle Yaşanan Sorunlar" 11 Aralık 2003, Antalya. Toplantı notları, 6-7.
- Boyraz, N., S. Kaymak & F. Yiğit, 2005. Eğirdir ilçesi elma üreticilerinin kimyasal savaşım uygulamalarının genel değerlendirilmesi. **Selçuk Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi**, **19** (36): 37-51.
- Delen, N., E. Durmuşoğlu, A. Günçan, N. Güngör, C. Turgut & A. Burçak, 2005. Türkiye'de pestisit kullanımı, kalıntı ve organizmalarda duyarlılık azalışı sorunları. Türkiye Ziraat Mühendisliği 6. Teknik Kongresi, 3-7 Ocak 2005, Ankara, 21 s.
- Demircan, V. & H. Yılmaz, 2005. Isparta İli elma üretiminde tarımsal ilaç kullanımının çevresel duyarlılık ve ekonomik açıdan analizi. **Ekoloji**, **14** (57): 15-25.
- Durmuşoğlu, E., 2002. İzmir'de pazara sunulan domates ve hıyarda bazı organik fosforlu insektisit kalıntılarının saptanması üzerine araştırmalar. **Türkiye Entomoloji Dergisi**, **26** (2): 93-104.
- Durmuşoğlu, E., 2003. Market basketmonitoring of some organophosphorus pesticides on apple and strawberry in İzmir province, Turkey. **Archiv für Lebensmittelhygiene**, **54** (1): 16-19.
- Karakaya, A. E., 2007. Gıdalardaki tarım ilacı kalıntıları ve insandaki sağlık riskleri. Tarım İlaçları Kongre ve Sergisi, 25-26 Ekim 2007, Ankara. Bildiri Kitabı, 273-276.
- Stepan, R., J. Hajslova, V. Kocourek & J. Ticha, 2004. Uncertainties of gas chromatographic measurement of troublesome pesticide residues in apples employing conventional and mass spectrometric detectors. **Analytica Chimica Acta**, **520**: 245-255.
- Taylor, M. J., K. Hunter, 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. **Journal of Chromatography**, **982**: 225-236.