

Ditiyokarbamat Pestisitleri ve Tayin Yöntemleri

Özlem KARAKOÇ^{1*}, Nuri NAKİBOĞLU²

¹Balıkesir Üniversitesi Necatibey Eğitim Fak. İlköğretim. Böl., Balıkesir.

²Balıkesir Üniversitesi Fen-Edebiyat Fak., Kimya Böl., Balıkesir.

Özet

Doğada insan, bitki ya da hayvanlara zarar veren varlıkların etkilerini önleme, yok etme, azaltma ya da bu varlıkları geri püskürtme amacıyla kullanılan kimyasal madde veya madde karışımlarına “pestisit” adı verilmektedir. Pestisitler, balık yemleri, dezenfektanlar gibi kullanımlarının yanı sıra tarımda verimi etkileyen zararlı bitki, hayvan ya da mikroorganizmalara karşı savaşta da önemli bir yere sahiptirler. Ancak bu faydalarına rağmen pestisitler insan sağlığına zararlı pek çok etkiye de sahiptirler. Bu nedenle su ve çeşitli gıda ürünlerinde (sebze, meyve vb.) pestisit kalıntılarının duyarlı bir şekilde tayin edilmesi ve bu tayin için amaca uygun ve güvenilir yöntemlerin kullanılması oldukça önemlidir. Bu çalışmada fungusit olarak kullanılan ditiyokarbamat pestisitlerinin (DC) literatürde verilen farklı tayin yöntemleri incelenmiş, yöntemlerin özellikleri ile iyi ve kötü yönleri karşılaştırılarak bu konuda toplu bir bilgi oluşması sağlanmaya çalışılmıştır.

Anahtar kelimeler: ditiyokarbamat pestisitleri, maneb, zineb, mankozep, thiram, ziram

Dithiocarbamate Pesticides and Determination Methods

Abstract

Chemicals or chemical mixtures used to prevent harmful influence of pests on human, animals or plants are called as pesticides. Besides their usage as fish feeds and disinfectants, they are used against various plants, animals or microorganisms that affect yield of agricultural products. However although they are beneficial for agriculture, they have many harmful effects on human health. For this reason, determination of pesticide residues in water and various food products (vegetables and fruits etc.) by sensitive methods and using reliable and convenient methods is quite important. In this study, different determination methods of dithiocarbamate pesticides (DC) was reviewed and compared with each other.

Keywords: dithiocarbamate pesticides, maneb, zineb, mancozep, thiram, ziram.

* Özlem KARAKOÇ, karakoc@balikesir.edu.tr, (Tel: (266) 241 27 62)

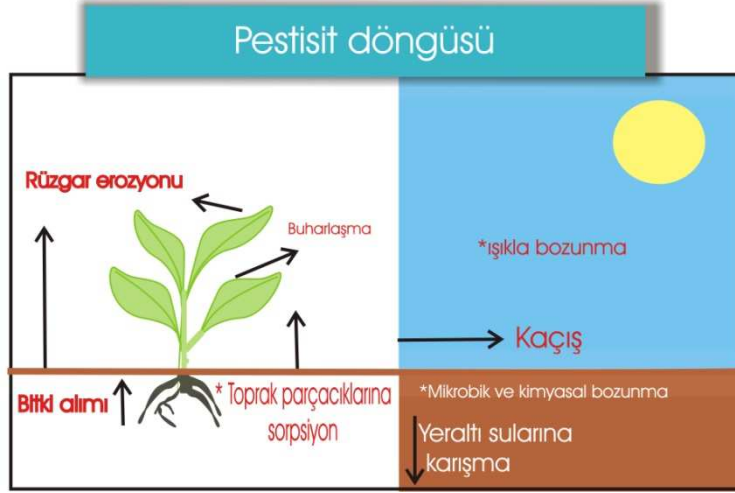
Giriş

Dünya nüfusunun hızla artmasıyla birlikte tarım ürünlerine duyulan ihtiyaç da artmakta [1]; fakat tarım arazileri amaç dışı kullanımlarla (yazlıklar, fabrikalar, otoyollar, yerleşimler v.b.) sürekli olarak azalmaktadır [2]. Tarım ürünlerinin verimli bir şekilde üretilmesi de her geçen gün çok daha önemli bir hale gelmektedir. Verimliliği etkileyen temel faktörlerden biri, ürünlerin ortaya çıkması ve gelişmesini engelleyen çeşitli bitki, hayvan ya da mikroorganizmalardır. Bu zararlıların önlenmesi için farklı yöntemler kullanılmaktadır ve en çok kullanılanı kimyasal yöntemdir [3].

Doğada insan, bitki ya da hayvanlara zarar veren varlıkların etkilerini önleme, yok etme, azaltma ya da bu varlıkları geri püskürtme amacıyla kullanılan kimyasal madde veya madde karışımlarına “*pestisit*” adı verilmektedir [4]. Bu tanımlama, günlük yaşamda kullandığımız dezenfektanları, mantar ilaçlarını, balık yemlerini ve böceksavar ilaçları kapsadığı gibi, tarım ürünlerine zarar veren organizmalara karşı kimyasal yöntemde kullanılan maddeleri de kapsamaktadır.

Pestisitlerin zararlı organizmalara karşı yüksek etkinliğe sahip olmaları, hızlı sonuç vermeleri, ürünü toksin salgılayan organizmalardan da koruyabilmeleri ve bilinçli ve kontrollü kullanıldıklarında ekonomik olmaları yaygın bir şekilde kullanılmalarına neden olmaktadır [3]. Tüm dünyada 3 milyon ton civarında pestisit üretilmektedir ve parasal değeri yaklaşık 30 milyon €’dur [5]. Pestisit kullanımı ülkeler göre değişim göstermektedir [6; 7]. Ülkemizde yılda yaklaşık 33 000 ton pestisit üretilmektedir ve maddi değeri 230-250 milyon \$’dır. 2008 yılında ülkemizde hektar başına 1209 g pestisit tüketildiği, tüketilen toplam pestisit miktarının 20 032 ton olduğu [8] ve tüketilen pestisitlerin bölgelere göre dağılımı incelendiğinde ise özellikle Marmara, Akdeniz ve Ege bölgelerindeki tüketimin tüm ülkedeki tüketimin zaman zaman % 50’sini bulduğu bildirilmektedir. Doğu ve Güneydoğu Anadolu bölgelerindeki tüketim ise % 10 dolaylarındadır [5].

Görüldüğü gibi pestisitler gerek dünyada, gerekse ülkemizde yaygın bir şekilde kullanılmaktadırlar ve ekonomik açıdan büyük bir öneme sahiptirler. Ancak bununla birlikte, bir bitkiye verildiklerinde sadece o bitki yüzeyinde ya da yapısında kalmazlar, farklı yollarla doğaya yayılırlar. Pestisitler özelliklerine göre, buharlaşarak, rüzgârla taşınarak, yağmurla birlikte yer altı sularına ya da yüzey sularına karışarak sadece uygulandığı bölgeye değil, çok daha uzak mesafelere taşınabilirler (Şekil 1.1). Pestisitlerin doğaya yayılmaları ve kalıcılıkları ışık, su, ortamın asitliği ya da toprağın özelliklerine bağlı olarak değişebilmekte, çok hızlı bir şekilde bozunabilmekte ya da aksine kalıcılıkları daha da artabilmektedir [9].



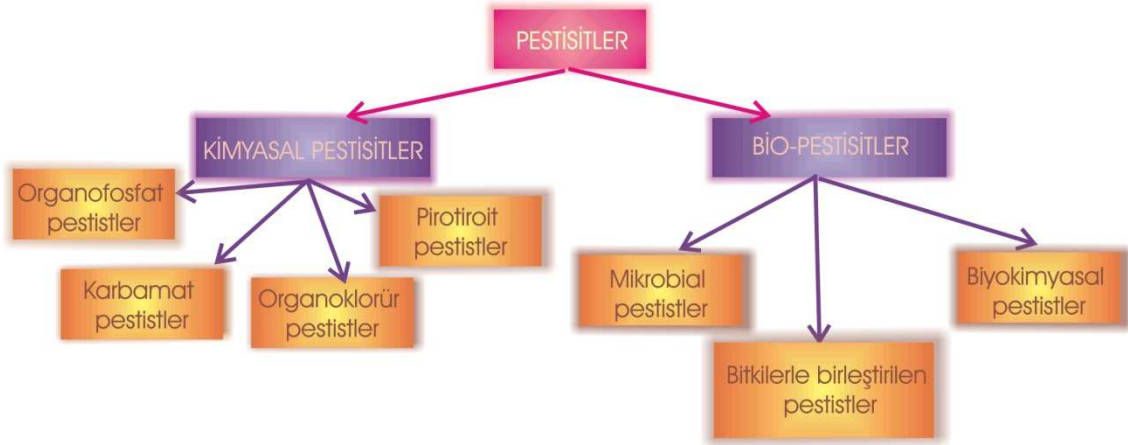
Şekil 1.1 Pestisitlerin doğadaki dönüşümleri (EXTOXNET web sayfasından uyarlanmıştır [9])

Çevreye yayılan bu pestisitler, su, bitki, hayvan ya da farklı organizmalarda birikerek besin zincirinin en üstünde olan insana yüksek dozlarda geçebilir [4]. Pestisitler, doğrudan cilt ile temas sonucu da insan vücuduna geçebilmektedir [2; 4; 10]. Alınan pestisitler, kan dolaşımı ile tüm vücuda yayılabilecekleri gibi iç organlar, yağlar ya da kemiklerde birikebilir veya kısa süre içinde idrar ya da dışkı yoluyla atılabilirler. Ancak pestisitlerin vücuda yayılması ile birlikte deri yanıkları, kolinesteraz inhibisyonu, zehirlenme ve kanser gibi çeşitli yan etkileri görülebilmektedir [10]. Gerek çevre, gerekse insanlar üzerindeki tüm bu yan etkilerinden dolayı pestisit kalıntılarının miktarlarının doğru ve duyar yöntemlerle belirlenmesi büyük önem taşımaktadır. Bu derlemede genel olarak pestisitler tanıtıldıktan sonra, ditiyokarbamat pestisitlerinin mevcut tayin yöntemleri üzerinde durulacaktır.

Pestisit Türleri

Günümüzde pestisit olarak kullanılan pek çok kimyasal madde vardır. Bu kimyasallar; yabancı otlar gibi istenmeyen bitkilere karşı kullanıldıklarında **herbisit**, böcekleri öldürmek amacıyla kullanıldıklarında **insektisit**, küf ve mantar gibi fungusleri öldürmek amacıyla kullanıldıklarında **fungisit** gibi isimler alırlar [11].

İçerdikleri aktif maddelere göre ise pestisitler kimyasal pestisitler ve biyo-pestisitler olarak iki grupta incelenmektedir (Şekil 1.2). Bunlardan kimyasal pestisitler, zararlıları engellemeye ya da öldürmeye yönelik olarak sentezlenen kimyasal maddeleri içerirler. Şekil 1.2'de görüldüğü gibi kimyasal pestisitler de kendi içinde dört ayrı gruba ayrılmışlardır. Bu gruplardan biri de karbamat pestisitlerdir. Asetilkolin enzimini düzenleyen bir enzimin bozulmasına yol açarak sinir sistemini etkileyen karbamat pestisitlerin de birkaç alt grubu vardır ve bu gruplara göre fungusit ya da insektisit olarak kullanılmaktadırlar. Bu gruplardan biri de hem ülkemizde hem de diğer ülkelerde yaygın olarak kullanılan bir fungusit grubu olan ditiyokarbamat pestisitleridir [8;12].



Şekil 1.2 İçerdikleri etkin maddelerin özelliklerine göre pestisit türleri

Delen ve arkadaşları (2010), 2006-2008 yılları arasında en fazla satılan pestisitler arasında ditiyokarbamat pestisitleri olan mankozep, thiram ve propinebin bulunduğunu belirtmektedirler. Bu pestisitlerden mankozep, bir etilen bisditiyokarbamat (EBDC) pestisittir ve bu pestisitler mantar kaynaklı hastalıkların tedavisinde ve ayrıca hasat edilmiş, depolanmakta ya da taşınmakta olan ürünlerin bozulmasını önlemek amacıyla geniş spektrumlu fungusit olarak kullanılmaktadır [4; 13]. EBDC'ların yaygın olarak kullanılmasının en önemli nedeni aynı hastalıkların tedavisinde kullanılan diğer ilaçlara nazaran daha ekonomik olmalarıdır [13]. Ancak bu pestisitler, zehirli ya da kanserojenik etkilere sahiptirler [14-19]. Asidik ortamda bozunarak CS₂ ve ısı bozunmaları sonucunda da Etilen tiyo üre (ETU) oluşturmaktadırlar [13; 20- 22]. ETU pestisitinin saklanması sırasında bir miktar oluşabilir ve pestisit ile birlikte bitkiye verilebilir [23]. Bu durumda kalıcılığı oldukça düşüktür ve canlı organizmalara zarar vermesine imkân yoktur [24; 25]. Ne var ki EBDC'lar yüksek ısıya maruz kaldıklarında ETU'ya dönüşmektedirler [22] ve bu durumda pişirilen besin maddeleri ile birlikte bir miktar ETU'nun bozunmaya fırsat bulmadan vücudumuza girme riski oldukça yüksektir [21; 23; 26]. Tüm bu nedenlerden dolayı EBDC içeren fungusitlerin analizine duyarlı bir yöntem geliştirmek oldukça önemlidir.

Pestisit Kalıntı Tayinlerinin Önemi ve Ülkemizdeki Durum

Pestisitler tarımda hem verimi hem de mantar ve bakterilerin üründe oluşturdukları doğal zehirlerin azalmasını sağlayarak ürün kalitesini arttırmaktadırlar [27]. Bu nedenle pestisit kullanmadan modern anlamda bitkisel ürün yetiştirmek imkânsızdır. Ancak pestisit kullanımını sürekli arttırmanın verimi de sürekli arttıracaklarını düşünmek de hatalı olacaktır. Nitekim pestisitler, daha önce ifade edilen yollarla çevreye zarar vermektedirler [4; 28] ve ayrıca bilinçsiz ve kontrolsüz kullanıldıklarında zararlı organizmalarda dayanıklılık oluşmasına neden olmaktadır [3]. Ayrıca aktif bileşenlerinin insan sağlığına zararlı, zehirli ya da kanserojen etkileri de bulunmaktadır [1; 4; 29]. Bütün bu yan etkiler, pestisit kalıntılarının sürekli olarak izlenmesini gerekli kılmaktadır.

Dünyada pek çok ülke bu riskin farkına vararak, pestisit kullanımına izin verme ve kalıntıları izleme amacıyla hükümet nezdinde özel birimler kurmuşlardır. Bu birimler her yıl hangi bölgede, hangi pestisitinin ne kadar kullanıldığını düzenli olarak izlemektedirler [4; 29-31]. Ayrıca özellikle Avrupa birliği ülkeleri aynı zamanda ithal edilen tarım ürünlerini de denetleyerek piyasaya sunmakta, standartlara uymayan

ürünleri ise geri göndermektedirler. Ülkemizde de bu görevi Tarım ve Köy İşleri Bakanlığı'na bağlı olan Koruma ve Kontrol Genel Müdürlüğü yerine getirmekte ve bakanlığa bağlı 17 il kontrol laboratuvarı (Adana, Ankara, Çanakkale, Denizli, Isparta, İstanbul, Mersin, İzmir, Kocaeli, Konya, Samsun, Trabzon, Hatay, Tekirdağ ve Van) ile 15 özel laboratuvarında kalıntı analizleri gerçekleştirilebilmektedir [5]. Ancak ne yazık ki bu sayılar ülkemizdeki tarım alanlarının büyüklüğü dikkate alındığında yetersiz kalmaktadır. Nitekim 2005-2008 yılları arasında AB'ne yapılan ihracatlardan 2005 yılında 199, 2006 yılında 254, 2007 yılında ise 293 ve 2008 yılında ise 308 parti ürün için uyarı alınmıştır. Bu sayılar ile ülkemiz ne yazık ki ürünleri uygun bulunmayan ülkeler arasında ilk üç sırada yer almıştır [32]. AB ülkelerince kabul edilmeyen bu ürünlerin başlıca kabul edilmeme nedeni ürünlerde toksin ya da pestisit kalıntısı bulunmasıdır. Ayrıca, 2008 yılı sonuna doğru baş gösteren ekonomik krizin etkileri nedeniyle tekstil ve otomotiv ihracatında azalma görülmesine karşın, yaş sebze ve meyve ihracatında % 30'luk bir artışın meydana geldiği, buna karşın yaş sebze ve meyve ihracatındaki en önemli sorunun gıda güvenliğinin sağlanması olduğu ifade edilmektedir [33]. Sonuç olarak, ülkemizde de kalıntı analizlerinin sağlıklı bir şekilde gerçekleştirilebilmesi, hem halkımıza daha sağlıklı besinlerin sunulabilmesi hem de tarım ürünleri ile ilgili dış ticaretimizi geliştirebilmemiz açısından büyük önem taşımaktadır.

Bu çalışmada, bazı ditiyokarbamat pestisitlerin özellikle de EBDC pestisitleri ile bunların bozunma ürünü olan ETU'nun farklı tayin yöntemleri incelenerek birbirleri ile karşılaştırılmıştır. Çalışmada ele alınan pestisitler ve kimyasal yapıları Tablo 1.1' de verilmektedir.

Tablo 1.1 Çalışmada ele alınan DC pestisitler ve kimyasal yapıları

Pestisit	Kimyasal yapısı
Maneb	
Zineb	
Mancozeb	
Propineb	
Nabam	
Ziram	
Ferbam	
Thiram	
Etilen tiyüüre (ETU)	

DC Pestisitlerin Tayin Yöntemleri

DC pestisitlerin tayininde volumetrik, elektroforetik, spektroskopik, kromatografik ve voltammetrik yöntemler kullanılmıştır. Aşağıda bu yöntemler tanıtılacaktır.

DC Pestisitlerinin Volumetrik Tayini

DC analizine yönelik ilk çalışmalar, pestisitlerin asidik ortamda hidrolizi sonucu oluşan karbondisülfürün (CS_2) belirlenmesine dayanmaktadır. Clarke ve ark. (1951) DC pestisitlerden oluşan CS_2 'ün iyotla volumetrik titrasyonuna dayanan bir yöntem geliştirmişler ve geliştirdikleri yöntemi patates örneklerine uygulamışlardır. Araştırmacılar patates örneklerinde geri kazanımlarının %10-%20 civarında olduğunu ifade etmişlerdir [34]. Lowen, Clarke ve arkadaşlarının (1951) kullandığı reaksiyonla elde ettiği CS_2 'ü bakır-asetat-dietilamin çözeltisinden geçirerek sarı renkli bir çözelti elde etmiş ve bu çözeltideki CS_2 miktarını kolorimetrik olarak tayin etmiştir. Lowen bu yöntemle domates ve çeşitli sebzelerde zineb, ferbam ve ziram analizi gerçekleştirmiş ve domateste zineb geri kazanımını %75 olarak belirlemiştir [35]. Bu yöntemler çok fazla işlem basamağı içermektedirler. Bu da örneğin kirlenme riskini arttırmakta ve yöntemin doğruluğunu etkilemektedir. Ayrıca bu yöntemlerin duyarlılıkları da oldukça düşüktür.

DC Pestisitlerinin Kapiler Elektroforetik Yöntemle Tayini

Malik ve Faubel (2000), ziram ve zineb pestisitleri için bir kapiler elektroforetik yöntem geliştirmişlerdir. Yöntemde kapiler olarak silika kapiler, dedektör sistemi olarak ise UV absorbans dedektörü kullanılmıştır. Yöntemin belirtme sınırı ziram ve zineb için sırasıyla 1.88×10^{-6} M ve 2.48×10^{-6} M olarak bulunmuştur. Yöntem buğday örneklerine uygulanmış ve geri kazanım ziram için %97-99 aralığında, zineb için ise %96-98 aralığında bulunmuştur [36]

DC Pestisitlerinin Moleküler Spektroskopik Yöntemler ile Tayini

DC pestisitlerinin moleküler spektroskopik yöntemler ile tayininde ultraviyole-görünür bölge spektrofotometri (UV-Vis), kemilüminesans ve Fourier Transform İnfrared (FTIR) teknikleri kullanılmıştır.

UV-Vis spektrofotometrik yöntemlerle tayinde ilk etapta pestisitlerin bir kompleksi oluşturulmakta ve sonra tayini gerçekleştirilmektedir. Bu konuda yapılan çalışmalar incelendiğinde ise, kompleks oluşturma işleminin farklı şekillerde gerçekleştirilebildiği görülmektedir.

DC pestisitlerinin organik maddelerle kompleks oluşumuna dayalı çalışmalarda, pestisite, uygun çözücü varlığında ve pH'de organik bir madde eklenmekte ve oluşan ürünün spektrumundan yola çıkılarak pestisitlerin derişimi belirlenmeye çalışılmaktadır (Tablo 2.1).

Tablo 2.1 Bazı DC pestisitlerinin organik madde ile kompleksinin oluşturularak analiz edildiği spektrofotometrik yöntemler

Analit	Organik madde	Çalışma aralığı (µg/mL)	Örnek	Geri kazanım (%)	Ref.
Ziram	Hematin	0.2-0.6	Buğday Pirinç Patates Domates Lahana Su	95-98	[37]
	Rodamin 6G	0.05-1.0	Patates Lahana Buğday Su	95.2- 98.8	[38]
	Hidroksiamidin 4-(2- piridilazo)naftol	--	Ticari örnekler Besin maddeleri	--	[39]
	(1,2'- piridilazo)-2- naftol	0.2-2.2	Tahıl Patates Ticari örnekler	97.5- 100.8	[40]
	Fenilfluoron	0.2-3.0	Lahana Patates	-	[41]
Thiram	Hematin	0.2-3.4	Buğday Pirinç Patates Domates Lahana Su	95-98	[37]
Ferbam	1-10 fenantrolin	22.4-372.9 µg	Pirinç Buğday	-	[42]
	Fenilfluoron	0.3-10.0	Lahana Patates	-	[41]
Maneb	DBQ	2-14	Domates Salatalık	89-98	[43]
	DCQ	2-18			
Zineb	Hematin	0.6-4.8	Patates Domates Lahana Su	95-98	[37]
	DBQ	2-25			
	DCQ	2-35	Domates Salatalık	89-98	[43]

Analit	Organik madde	Çalışma aralığı (µg/mL)	Örnek	Geri kazanım (%)	Ref.
Zineb	(1,2'-piridilazo)-2-naftol	0.5-1.98	Tahıl Patates Ticari örnekler	97.5-100.8	[40]
	Fenilfluoron	0.2-2.7	Lahana Patates	-	[41]
ETU	DBQ	10-100	Domates Salatalık	89-98	[43]
	DCQ	10-120			

DBQ:2,6 Dibromkinon klorimid, DCQ: 2,6 Diklorokinon klorimid

Tablo 2.1'deki yöntemler incelendiğinde ziram için en düşük tayin sınırı değerinin Rodamin 6G metodunda elde edildiği görülmektedir. Yöntem yalnızca tiyosiyanat ve Rodamin 6G çözeltilerinin karıştırılmasını içermektedir. Basit olması yanında oldukça duyar ve gerçek örnekler uygulanan bir yöntem olduğu, ayrıca ferbam ve maneb yanında ziram tayini de yapılabildiği ifade edilmektedir [38]. Zineb için geliştirilen tayin yöntemleri incelendiğinde ise Malik ve arkadaşlarının (2000) geliştirmiş olduğu yöntemin diğerlerine nazaran daha duyar olduğu görülmektedir. Yöntemde zineb, ziram ve ferbamın, nabam, vapam, dipam ve sodyum dietilditiyokarbamat gibi ditiyokarbamatlar varlığında bile girişim olmaksızın kullanılabilirdiği vurgulanmaktadır.

Spektrofotometrik olarak tayin edilebilecek bir kompleks oluşturmanın bir diğer yolu da DC pestisitinin yapısındaki metalin bakır ya da molibden gibi başka bir metal ile yer değiştirmesinin sağlanmasıdır (Tablo 2.2). Bu yolla gerçekleştirilen çalışmalarda DC pestisitlerinin asidik ortamda hidrolizi sonucu oluşan CS₂ vasıtasıyla gerçekleştirilen yöntemlere göre daha duyar sonuçlar elde edildiği belirtilmektedir [44; 45].

Tablo 2.2 Metal iyonları ile kompleks oluşumuna dayanan spektrofotometrik yöntemler

Analit	Metal iyonu	Çalışma aralığı (mg/L)	Örnek	Geri kazanım (%)	Ref.
Thiram	Bakır (II)	0.44-13.25	--	--	[44]
		0.05-0.16	--	--	[39]
		1x10 ⁻³ -	Su	--	[46]
	Sodyum molibdat	0.3-24	Buğday	--	[47]
Zineb	Sodyum molibdat	2-40	Buğday Pirinç Lahana	97-100	[45]

CS₂ oluşumuna dayanan spektrofotometrik yöntemler ise iki gruba ayrılmaktadır. İlk gruptaki çalışmalarda DC pestisitinin asidik ortamda hidrolizi ile CS₂ oluşturulmakta ve oluşan CS₂ Cu(II) bileşikleri gibi bileşiklerle etkileştirilerek renk veren kompleksler oluşturulmaktadır. Diğer gruptaki çalışmalarda ise CS₂ alkolde çözülmüş NaOH ya da KOH ile etkileştirilerek metil ksantat oluşumu sağlanmakta ve bu bileşik üzerinden analiz gerçekleştirilmektedir (Tablo 2.3).

Tablo 2.3 DC pestisitlerinin CS₂ oluşumuna dayanan spektrofotometrik analiz yöntemleri

Analit	Reaktif	Çalışma aralığı (µg/mL)	Örnek	Geri kazanım (%)	Ref.
Thiram	Pb(CH ₃ COO) ₂ SnCl ₂ KOH	0.14-1.12	Domates	95-100	[48]
	KIO ₃ N- klorosüksinimid, Leuko kristal moru	0.02-0.20	Su Sebze Tahıl Biyolojik örnekler	93-98	[49]
Ziram	KIO ₃ N- klorosüksinimid, Leuko kristal moru	0.02-0.24	Su Sebze Tahıl Biyolojik örnekler	93-98	[49]
Zineb	KIO ₃ N- klorosüksinimid, Leuko kristal moru	0.04-0.32	Su Sebze Tahıl Biyolojik örnekler	93-98	[49]
Maneb	--	--	Elma Patates	86-99	[39]
	Pb(CH ₃ COO) ₂ SnCl ₂ KOH	--	Domates	--	[50]

Nakazawa ve arkadaşları, CS₂ ve metil esteri oluşumuna dayanan yöntemlerde verimin oldukça düşük olduğunu belirtmekte ve kemilüminesans dedektörünün kullanıldığı yeni bir yöntem önermektedirler. Yöntem, DC grubunun bazik ortamda ve hekzasiyanoferrat (III) ve hekzasiyanoferrat (II) iyonları varlığında luminol ile verdiği reaksiyona dayanmaktadır. Yöntem mankozep ve propineb tayini için uygulanmış ve belirtme sınırı ve tayin sınırı sırasıyla mankozep için 0.0899 ve 0.300 ppb, propineb için ise 0.423 ve 1.41 ppb olarak bulunmuştur. Ayrıca yöntem salatalık ve elma örneklerine uygulanmış ve geri kazanımlar mankozep için % 78-91 aralığında, propineb için ise % 88-109 aralığında bulunmuştur [51]. Paz ve Catalá-Icardo (2008) da ziram ve zineb tayini için kemilüminesansa dayanan bir yöntem geliştirmişlerdir. Yöntem, bazik ortamda hazırlanmış olan ziram ve zineb çözeltilerine Ce(IV) eklenmesine dayanmaktadır. Yöntemin doğrusal aralığı ziram ve zineb için sırasıyla 0.005-1 µg/mL ve 0.005-0.2 µg/mL'dir. Yöntem nehir suyu, yer altı suyu ve yüzey sularına

uygulanmış ve ziram için %95-101, zineb için ise % 95-99 aralığında geri kazanımlar elde edilmiştir [52].

Bütün bu yöntemlerin yanı sıra Moros ve ark. (2007) mankozepin FTIR ile analizini gerçekleştirmişler ve geliştirdikleri yöntemi HPLC ile kıyaslamışlardır. Geliştirilen yöntemin katı örneklerle uygulanabiliyor olması ve herhangi bir örnek hazırlama basamağı içermiyor olmasını da bir avantaj olarak vurgulamışlardır [53].

DC Pestisitlerinin Kromatografik Yöntemlerle Tayini

DC Pestisitlerinin Sıvı Kromatografisi ile Tayini

DC pestisitlerinin HPLC tayin yöntemleri incelendiğinde, pek çok çalışmada öncelikle uygun bir reaktif kullanılarak çözünebilir türlerinin oluşturulduğu ve ardından tayinin gerçekleştirildiği görülmektedir. Ters faz kromatografisine imkân veren kolonların kullanıldığı yöntemlerde Sodyumdodesilsülfat (SDS): su, formik asit: su, asetonitril (AcN): su karışımları elüsyon çözeltisi olarak kullanılmakta ve dedektör olarak ise DAD-UV, MS/MS ya da UV dedektörlerin kullanıldığı görülmektedir. Bu yöntemlere ilişkin bilgiler Tablo 2.4’de özetlenmektedir.

Tablo 2.4 DC pestisitlerin sıvı kromatografisi ile tayin yöntemleri

Analit	Reaktif	Kolon	Hareketli faz	Dedektör	Çalışma aralığı	Örnek	%R	Ref.
Zineb	EDTA, Tetrabütil amonyum hidrojen sülfat CH ₃ I	Licrosphere 60 RP (5 µm)	H ₂ O: AcN (3:2)	UV	-	-	-	[54]
	EDTA Tetrabütil amonyum hidrojen sülfat Metil iyodür	Spherisorp ODS 2 (5µm)	CH ₃ OH:H ₂ O (45:55) amonyum asetat tamponunda pH 5.0		4 ng-10 µg/mL	Elma	51.9	[55]
Maneb	-	LiChrosorb RP 18 (5 µm)	SDS: H ₂ O (95:5) SDS: CH ₃ OH: H ₂ O (30:33:37)	DAD-UV	0.1-5.0mg/L	Domates	-	[56]
	EDTA – Na ₄ (CH ₃ O) ₂ S O ₂	Thermohypersil gold C18	Formik asit:H ₂ O (%0.1) Formik asit:CH ₃ O H (%0.1)	MS/MS	-	Trabzon hurması Armut Çilek Mandalina Salatalık Yeşil salata Lahana Ispanak	71-101	[57]
Thiram		Spherisorp ODS 2 (5µm)	Asetat tamponu (pH 5.0) (metanold e)	EC (camsı karbon vs Ag/AgCl)	0.7 ng-10µg/mL	Elma Üzüm	79.3	[55]

Analit	Reaktif	Kolon	Hareketli faz	Dedektör	Çalışma aralığı	Örnek	%R	Ref.
Nabam Diram		Spherisorp ODS 2 (5µm)	CH ₃ OH: H ₂ O (55:45) (0.02 M orto fosforik asitte)	ED (camsı karbon vs Ag/AgCl)	0.7 ng-10µg/mL	Elma Üzüm	79.3	[55]
Metham		Spherisorp ODS 2 (5µm)	CH ₃ OH: H ₂ O (55:45) (0.02 M orto fosforik asitte)	ED (camsı karbon vs Ag/AgCl)	0.7 ng-10µg/mL	Elma Üzüm	79.3	[55]
Metham		Supelcogel ODP 50 (C ₁₈ -polivinil alkol) (5 µm)	CH ₃ OH: (TBAHS, Na ₂ H ₂ EDTA, Na ₂ HPO ₄) (10:90; 60:40)	UV	6 µg CS ₂ /L (LOD); 13 µg CS ₂ /L (LOQ)	-	-	[58]
Ziram		Supelcogel ODP 50 (C ₁₈ -polivinil alkol) (5 µm)	CH ₃ OH: (TBAHS, Na ₂ H ₂ EDTA, Na ₂ HPO ₄) (10:90; 60:40)	UV	7 µg CS ₂ /L (LOD); 13 µg CS ₂ /L (LOQ)	Erik Domates Üzüm	78±1 78±1 78±12	[58]
Thiram	EDTA	Phenomenex C18 (5µm)	AcN:H ₂ O (70:30)	UV	--	Nehir suyu	95.6±0.8	[59]
Mankozep		Supelcogel ODP 50 (C ₁₈ -polivinil alkol) (5 µm)	CH ₃ OH: (TBAHS, Na ₂ H ₂ EDTA, Na ₂ HPO ₄) (10:90; 60:40)	UV	7 µg CS ₂ /L (LOD); 14 µg CS ₂ /L (LOQ)	Erik Elma Domates	83±4 97±2 95±6	[58]
Propineb		Supelcogel ODP 50 (C ₁₈ -polivinil alkol) (5 µm)	CH ₃ OH: (TBAHS, Na ₂ H ₂ EDTA, Na ₂ HPO ₄) (10:90; 60:40)	UV	7 µg CS ₂ /L (LOD); 18 µg CS ₂ /L (LOQ)	Erik Domates	72±5 111±7	[58]

EDTA: Etilen diamintetraasetikası, EDTA -Na₄: Etilen diamintetraasetikası-tetrasodyum tuzu

DC Pesticitlerinin Gaz Kromatografik Yöntemlerle Tayini

Kazos ve ark. (2007) propinebin gaz kromatografisiyle ve aynı çalışmada ETU'nun da HPLC-UV ile tayinlerine yönelik iki ayrı yöntem geliştirmişlerdir. Çalışmanın propinebin gaz kromatografik tayinine yönelik olan kısmında propineb, hidroklorik asit (HCl) ve izooktan içeren kalay (II) klorür (SnCl₂) çözeltisi yardımı ile CS₂'e dönüştürülerek tayin edilmiştir. MS dedektörünün kullanıldığı sistemde kolon olarak 0.25 µm film kalınlığına sahip Supelco MDN-5 kolon, taşıyıcı gaz olarak ise 1.1 mL/dk akış hızına sahip helyum gazı kullanılmıştır. Enjektör ve taşıma yolu sıcaklıkları sırasıyla 250 ve 290 °C olarak ayarlanırken, fırın sıcaklığı 40 °C olarak belirlenmiştir. Yöntemin doğrusal aralığı 0.025-2.500 µg, belirtme sınırı 0.7 ng, bağıl standart sapması 0.5 µg propineb için % 4.0, 1 µg propineb için ise % 3.1 olarak belirlenmiştir. Yöntem hava örneklerine uygulanmış ve kullanılan filtrelere bağlı olarak geri kazanım % 86 ±7 (n=9) ve % 89 ±4 (n=9) olarak bulunmuştur [60].

ETU'nun Sıvı Kromatografik Yöntemlerle Tayini

DC pestisitlerin bozunma ürünü olan ETU'nun sıvı kromatografik tayin yöntemlerinde ise ETU'nun doğrudan ters faz kromatografisi ile tayin edildiği görülmektedir. Elüsyon çözeltisi olarak ise, asetonitril su karışımının yanı sıra bazı tampon çözeltiler, etil alkol (C₂H₅OH): amonyum hidroksit (NH₄OH): hekzan karışımı ya da metil alkol (CH₃OH)-su karışımı kullanılabilir. ETU tayinlerinde UV, DAD-UV ve MS dedektörlerinin yanı sıra elektrokimyasal dedektörlerin de kullanıldığı görülmektedir.

Tablo 2.5 ETU'nun kromatografik tayininde UV dedektörlerin kullanıldığı çalışmalar

Kolon	Hareketli faz	Dedektör	Çalışma aralığı	Örnek	%R	Ref.
LiChrosorp RP 18 (5 µm)	SDS: AcN (95:5) SDS:CH ₃ OH :AcN (30:33:37)	DAD-UV	0.025-5 mg/l	Domates	-	[56]
LiChrosorp Si 60 (10 µm)	C ₂ H ₅ OH: NH ₄ OH: Hekzan (15:0.5:84.5)	UV	-	Fare idrarı	-	[61]
LiChrosorp RP 18 (5 µm)	H ₂ O:AcN (95:5) H ₂ O:AcN (30:70)	DAD-UV	0.012-0.300 mg/kg	Badem	75	[62]
Nucleosil 100 C18	H ₂ O: CH ₃ OH (95:5)	PDA	0.005-1.000 mg/kg	Domates Domates suyu Domates püresi	79.2-86.7 80.0-87.6 78.5-88.5	[63]
Lichrospher RP 8 (5µm)	H ₂ O:AcN (95:5)	UV	0.025-10000 µg/mL	Hava	100±1	[60]

Elektrokimyasal dedektörlerin kullanıldığı çalışmalarda, çalışma elektrotu olarak cıva damla, altın, bakır ya da camsı karbon elektrotlar, referans elektrot olarak genellikle Ag/AgCl elektrot kullanılmıştır (Tablo 2.6)

Tablo 2.6 ETU'nun kromatografik tayininde elektrokimyasal dedektörlerin kullanıldığı çalışmalar

Kolon	Hareketli faz	Elektrot (referans elektrot)	Çalışma aralığı	Örnek	%R	Ref.
Supelcosil LC8 (5 µm)	AcH:Ac ⁻ (pH 6.9)	Kulometrik dedektör (0.60 V)	0.3-50 ng	Domates	68-87	[64]
OmniPacPax 500	%5 AcN (25 mM KH ₂ PO ₄ 'de)	Altın elektrot (Ag/AgCl)	0.5-100 ng	Kavun ağacı-yüzey suyu	80-112	[65]
	a. pH 7.0 0.025 M fosfat tamponu					
SeperonSIG C18	b. pH 7.3 0.02 M asetat çözeltisi			Bira		
Seperon HEMA Bio-100 DEAE anyon değiştirici	c. pH 7.3 0.04 M asetat çözeltisi	Bakır elektrot (Ag/AgCl)	0.4-1500 ng	Şarap Meyve suyu	90-98	[66]
	d. 0.02 M asetat:metanol (85:15)					
Supelco LC 18	0.1 M KNO ₃ (pH 3.0)	Cıva damla elektrot	-	Fare idrarı	90	[61]
	CH ₃ OH:H ₂ O (5:95)					
Nükleosil C 18 (5 µm)	0.05 M NH ₄ CH ₃ COO	Camsı karbon (Ag/AgCl)	0.3-5.0 ng	Domates Salatalık	84	[67]

AcH: asetik asit, Ac⁻: asetat iyonu

ETU'nun MS dedektörünün kullanıldığı bir sıvı kromatografik yöntemle tayininde ise Hypersil C₈ kolon (5 µm film kalınlığına sahip) kullanılmıştır. Hareketli faz olarak da formik asit-su karışımı kullanılmış ve karışımın başlangıçtaki oranı 90:10 (v/v) iken oran daha sonra 30:70 (v/v) olacak şekilde gradient elüsyon gerçekleştirilmiştir. Doğrusal aralık 0-50 µg/L bulunurken, yöntem insan idrarına uygulanmış ve %97-101 aralığında geri kazanım elde edilmiştir [68]. MS dedektörünün kullanıldığı başka bir yöntem ise Genesis AQ HPLC kolon kullanılarak geliştirilmiştir. Yöntemde ETU ve propilen tiyoüre (PTU) tayinleri, 1 mL/dk akış hızında % 90 su ve %10 metanol kullanılarak gerçekleştirilmiştir. İç standart olarak da ²H₄-ETU ve n-PTU kullanılmıştır. Yöntemin doğrusal aralığı iç standart kullanıldığında 0.005-0.05 mg/kg, bağıl standart sapma ise ETU için %12 olarak verilmiştir. Yöntem sebze, meyve ve et içeren bebek mamaları, pizza, patates ve yoğurt örneklerine uygulanmış ve ETU için geri kazanımlar % 94-101 aralığında, i-PTU için ise % 91-101 aralığında bulunmuştur [69].

ETU'nun Gaz Kromatografik Yöntemlerle Tayini

ETU'nun sıvı kromatografik yöntemlerle tayininin yanı sıra gaz kromatografik yöntemlerle tayini de mevcuttur (Tablo 2.7). Bu yöntemlerde ETU direkt olarak tayin edilebildiği gibi, türevlendirilerek de tayin edilebilmektedir. Bu yöntemlerde MS, alev fotometrik, elektron yakalama ya da azot-fosfor dedektörleri kullanılmıştır.

Tablo 2.7 Gaz kromatografik ETU tayin yöntemleri

Analit	Reaktif	Kolon	Taşıyıcı gaz	Dedektör	Çalışma aralığı	Örnek	Geri kazanım (%)	Ref.
ETU PTU	NaOH KF	Stabilwax polietilen glikol	He	Alev fotometrik	-	Ketçap, doğranmış domates, Domates püresi	76.2-96.2 89.4- 100.5	[64]
ETU	1 brom bütan	%5 carb Wax, 80-100 mesh, Chromosorp W (HP)	He	Alev fotometrik	-	Domates Patates Kabak Salatalık	96 79 74 103	[70]
ETU	Benzil klorür (%95 etanolde)	Fused-silika kolon (0.17 µm film kalınlığı)	He	Elektron yakalama/Azot fosfor	--	Elma Domates Armut Bebek maması	89±4.4 85±2.8 92±4.5 82±1.6	[71]

DC Pestisitlerinin Tayininde Spektroskopik ve Kromatografik Yöntemlerin Kullanılmasında Karşılaşılan Sorunlar

Pek çok pestisit türünde olduğu gibi DC pestisitlerin tayinlerinde de yaygın bir şekilde kullanılan kromatografik ve spektrofotometrik yöntemlerin avantajları yanında bazı olumsuz yanları da mevcuttur: öncelikle bu yöntemlerin çoğu zaman alıcıdır ve tamamıyla kontrol edilemeyen basamaklar içerirler ve birçoğunu farklı örneklerle uygulamak mümkün olamamaktadır [72].

Spektrofotometrik yöntemler, genellikle renkli bileşiklerin oluşumuna dayanmaktadır. Oluşan rengin örnekteki metalin türü ve derişimine bağlı olması ise doğruluğu etkileyebilmektedir [54]. CS₂ oluşumuna dayanan yöntemler ise DC'ların ayrı ayrı belirlenmesini mümkün kılmamaktadır [73]. Bu yöntemler ditiyokarbamat ligandlarını ayırt edememektedirler, çünkü kükürt içeren aminoasitler de DC'lar gibi CS₂ oluşturabilmektedir ve girişim etkisinde bulunma ihtimalleri ortaya çıkmaktadır [40; 74]. Ayrıca DC pestisitler ile birlikte fungusit olarak kullanılan bazı bakır tuzları da geri kazanımın düşmesine neden olabilmektedir [73].

HPLC yöntemleri ise hem zehirli hem de pahalı çözücülerin kullanılmasını gerektirmekte [40] ve ayrıca bu yöntemlerle Zineb, maneb ve mancozebin ayrı ayrı tayin edilmesi mümkün olmamaktadır [54].

DC Pestisitlerinin Tayininde Voltammetrik Yöntemler

DC pestisitlerin yapısında -SH gruplarının bulunması, voltammetrik yöntemlerle tayin edilmelerini mümkün kılmaktadır.

Mathew ve arkadaşları (1996) ziramın diferansiyel puls anodik sıyırma voltammetrisi (DPASV) ile tayinini gerçekleştirmişler ve yöntemi pirinç örneklerine uygulamışlardır. Yöntemin doğrusal aralığını 10-600 ppb olarak bulurlarken pirinç örneklerindeki ziramın geri kazanımını da %95-99 aralığında bulmuşlardır [75].

Rao ve Verma (1990) zineb ve manebin diferansiyel puls polarografik olarak tayini için bir yöntem geliştirmişlerdir. Bu yöntemin doğrusal aralığı 0.09-0.72 mM olarak verilmiş iken, aynı grup tarafından asetronitril-su karışımı kullanılarak gerçekleştirilen başka bir çalışmada doğrusal aralık 0.085-0.75 mM olarak bulunmuştur [76; 77]

Zinebin voltammetrik olarak tayinine yönelik başka bir çalışmada ise Lin ve arkadaşları (1999) adsorptif sıyırma voltammetrisini kullanarak bir yöntem geliştirmişlerdir. Yöntemde, Zineb pH'si 5.0 olan asetat tamponunda çözülmüş ve voltammogramlar yine pH'si 5.0 olan asetat tamponunda alınmıştır. 10 mL asetat tamponundaki Zineb çözeltisinden 10 dk. boyunca argon gazı geçirildikten sonra 400 rpm'de karıştırılarak -300 mV'da biriktirme yapılmış ve biriktirilen madde katodik sıyırma ile elektrottan uzaklaştırılmıştır. Bu yöntemin gözlenebilme sınırı 1 nM, doğrusal sınıarı ise 1µM olarak verilmiştir. Girişim denemelerinde, bakır (II), kurşun (II), kadmiyum (II), demir (II), hemoglobin, sodyum dodesil sülfat, jelâtin, humik asit ve kamforun girişim yaptığı belirlenmiştir [78].

Başka bir DC pestisit olan nabamın kobalt (II) ftalosiyanın modifiye karbon mürekkep elektrodunda (CoFS-MKIE) tayininde ise karbon mürekkebine CoFS karıştırılmış ve karışım camsı karbon elektrot üzerine damlatılmıştır. Elektrot açık havada 15 dakika kurutulduktan sonra Nabama ait voltammogramlar alınmıştır. Ölçümler pH'si 9.0 olan 0.1 M fosfat tamponunda ve % 2 CoFS içeren mürekkep elektrotta gerçekleştirilmiştir. Yöntemin gözlenebilme sınırı 28.8 nM, doğrusal aralığı ise 2.5-36 µM olarak verilmiştir. Yönteme SDS, kamfor ve humik asidin girişimde bulunduğu belirtilmiştir ayrıca bu yolla ETU ve Nabamın birlikte tayininin mümkün olduğu gösterilmiştir [79].

Karakoç (2010), zinebin asılı cıva damla elektrotta adsorptif katodik sıyırma gerçekleştirildiğinde elde edilen sinyalinin, persülfat ($S_2O_8^{2-}$) varlığında yaklaşık 8 katlık bir artış gösterdiğini belirlemiş ve buradan yola çıkarak zinebin asılı cıva damla elektrodunda adsorptif katalitik katodik sıyırma voltammetrisi ile tayin yöntemi geliştirmiştir. Yöntemin doğrusal aralığı 0.028-7µM olarak bulunmuştur. Ayrıca yöntemin domates örneklerine uygulanabileceği gösterilmiştir. Aynı çalışmanın ikinci kısmında nabamın CoFS modifiye karbon pasta elektrotta (CoFS-MKPE) tayini incelenmiş ve yöntemin doğrusal aralığı 0.28-20 µM olarak bulunmuştur. Yöntem içme suyu örneklerine uygulanmış ve geri kazanımlar ortalama %100.52 olarak bulunmuştur. Bu yöntemle ayrıca karbon pasta elektrotlarda sinyal vermediği bilinen zinebin EDTA ile etkileşimi sonucu nabama dönüştürülmesi ile dolaylı tayini gerçekleştirilmiştir. Zinebin içme sularında dolaylı tayini için ortalama geri kazanım %109.09 bulunurken, yöntemin domates örneklerinde zineb tayini için de kullanılabileceği gösterilmiştir. Çalışmanın son kısmında da ETU'nun CoFS-MKPE'ta tayini için bir yöntem geliştirilmiş ve yöntemin doğrusal aralığı 0.0078-40 µM olarak belirlenmiştir. Yöntem içme suyu örneklerine uygulandığında ortalama geri kazanım %101.80 olarak bulunmuştur. Çalışmada ayrıca bu pestisitlerin birlikte tayinleri incelenmiş ve nabam ve ETU'nun birlikte tayin edilebilecekleri gösterilmiştir.

DC pestisitlerin voltammetrik tayin yöntemleri Tablo 2.8'de özetlenmektedir.

Tablo 2.8 DC Pestisitlerinin voltammetrik Tayin Yöntemleri

Analit	Yöntem	Çalışma Elektrodu	Referans Elektrot	Biriktirme potansiyeli	Biriktirme süresi	Çalışma aralığı	Örnek	Geri kazam (%)	Ref.
Ziram	DPASV	Durgun cıva damla	Ag/AgCl	-1.4 V	4 dk	10-600 ppb	Pirinç	95-99	[75]
	Klasik polarografi	Damlayan Cıva	Doğun kalomel elektrot	-	-	0.09-0.72 mM	Ticari pestisitler	-	[76]
	Klasik polarografi	Damlayan cıva	Doğun kalomel elektrot	-	-	0.085-0.75 mM	Ticari pestisitler	74	[77]
Zineb	AdKSV	Asılı cıva damla	Ag/AgCl	-300 mV	120 s	1×10^{-3} -1 μ M	-	-	[78]
	AdKKS	Asılı cıva damla	Ag/AgCl	-100 mV	60s	0.028-7 μ M	Domates	-	[80]
	SWV	CoFS-MKPE	Ag/AgCl	-	-	0.28-20 μ M	domates İçme suyu	- %109.09	[80]
Maneb	-	Cıva damla	Doğun kalomel elektrot	-	-	0.085-0.76 mM	Ticari pestisitler	-	[76]
	Klasik polarografi	Damlayan cıva	Doğun kalomel elektrot	-	-	0.082- 0.81×10^{-3} M	Ticari pestisitler	88	[77]
Nabam	-	CoFSMKIE	Ag/AgCl	-	-	2.5-36 μ M	Çeşme suyu	97.3	[79]
	SWV	CoFS-MKPE	Ag/AgCl	-	-	0.028-20 μ M	İçme suyu	100.52	[80]
ETU	DPV	CoFS-MKPE	Ag/AgCl	-	-	0.0078-40 μ M	İçme suyu	101.80	[80]

AdKSV: Adsorptif katodik sıyırma voltammetrisi, AdKKS: Adsorptif katalitik katodik sıyırma voltammetrisi, SWV: kare dalga voltammetrisi, DPV: Diferansiyel puls voltammetrisi

Sonuç

Gerek ülkemizde gerekse dünyada yaygın bir şekilde kullanılan ditiyokarbamat pestisitlerinin klasik yöntemlerle tayinlerinin yanı sıra spektrofotometrik, kromatografik ve voltammetrik tayin yöntemleri mevcuttur. Bu yöntemler incelendiğinde ise, spektrofotometrik yöntemlerin genellikle DC pestisitlerinin türevlerinin oluşturulmasını gerektirdiği ve hem işlem basamağının artmasına hem de oluşan renk farklanmalarının net ayrılabilmesi durumunda duyarlılığın azalmasına neden olabileceği belirtilmektedir. Ayrıca CS₂ oluşumuna dayanan spektrofotometrik yöntemlerde farklı DC pestisitleri bir arada tayin etmek mümkün olamamaktadır. DC pestisitler kromatografik yöntemlerle tayin edildiklerinde çoğunlukla herhangi bir türev oluşumunu gerektirmemektedir. Ancak bu yöntemler de maliyeti yüksek olan yöntemlerdir. Bu pestisitlerin diğer yöntemlere kıyasla çok daha düşük bir maliyete sahip olan, çok daha az örnekle çalışmanın mümkün olduğu ve çok daha duyarlı tayinlerin gerçekleştirilebildiği, seçicilik ve doğruluklarının iyi olduğu voltammetrik yöntemlerle de tayin edilmesi mümkündür. Voltammetrik tayin yöntemleri, maliyetlerinin düşük olmasının yanında farklı DC pestisitlerin aynı anda tayinine imkân verebilmekte ve ayrıca bozunma ürünleri olan ETU'nun da yine eş zamanlı tayini mümkün olabilmektedir. Ancak bu konuda yapılan çalışmalar incelendiğinde, spektrofotometrik ve kromatografik yöntemlerle gerçekleştirilen çalışmaların gerçek örneklerle uygulamaları mevcut iken, voltammetrik tayin yöntemlerinin vurgulandığı çalışmalarda gerçek örnek uygulamalarına

rastlanmamıştır. Voltammetrik yöntemlerle tayinde katalitik etkinin de bulunması durumunda oldukça duyar analizlerin çok hızlı bir şekilde gerçekleştirilmesi mümkün olabilmektedir. Bu nedenle DC pestisitlerin voltammetrik tayin yöntemlerinin geliştirilmesi ve bu yöntemlerin doğal örneklerle uygulanabilirliğinin gösterilmesi büyük önem taşımaktadır.

Daha önce de ifade edildiği gibi Marmara bölgesindeki toplam sebze üretiminin yarısına yakın bir kısmı Balıkesir ilinde gerçekleşmektedir. Buna rağmen ne yazık ki ilimizde üretilen tarım ürünlerindeki pestisit kalıntılarının güvenilir ve amaca uygun tayin edilebileceği bir laboratuvar yoktur. Bu nedenle ilimizde pestisit kalıntılarının tayin edilebileceği laboratuvar koşullarının sağlanması büyük önem taşımaktadır. Ancak gelişmiş ülkeler pestisit kalıntı tayinlerini oldukça duyarlı yöntemler kullanarak gerçekleştirmektedirler. Bu nedenle pestisit tayinlerini gerçekleştirmeye yönelik olarak geliştirilen yöntemlerin incelenmesi ve mevcut laboratuvarlarda ya da kurulacak olan yeni laboratuvarlarda bu yöntemlere de yer verilmesi oldukça önemlidir. Bu çalışmada pek çok pestisit türü olduğu göz önünde bulundurularak, ditiyokarbamat pestisitlerin, özellikle de Balıkesir’de en fazla tüketilen maneb, zineb, mankozep gibi DC pestisitlerin farklı tayin yöntemleri ele alınarak karşılaştırılmıştır.

Kaynaklar

- [1] Ni, Y., Qiu, P. ve Kokot, S., Simultaneous determination of three organophosphorus pesticides by differential pulse stripping voltammetry and chemometrics, **Analytica Chimica Acta**, 516, 7–17, (2004).
- [2] Kozak, B., Pestisit kullanımı ve sorunları, www.tarim.gen.tr, (26. 02. 2009).
- [3] Delen, N., Durmuşoğlu, E., Günçan, A., Güngör, N., Turgut, C., Burçak, A., Türkiye’de pestisit kullanımı, kalıntı ve organizmalarda duyarlılık azalışı sorunları, **Türkiye Ziraat Mühendisliği 6. Teknik Kongre**, Ankara, (2005).
- [4] EPA, <http://www.epa.gov/pesticides/>, (26.02.2009).
- [5] Durmuşoğlu, E., Tiryaki, O. ve Canhilal, R., Türkiye’de pestisit kullanımı, kalıntı ve dayanıklılık sorunları, **Ziraat Mühendisliği VII. Teknik Kongresi**, Ankara (2010), http://www.zmo.org.tr/yayinlar/kitap_goster.php?kodu=82.
- [6] PUS STATS, Pesticide Usage Statistics, (2009), <http://pusstats.csl.gov.uk/myindex.cfm>, (11. 03. 2010).
- [7] National Agricultural Statistics Service, NASS: Agricultural Chemical Use Database, <http://www.pestmanagement.info/nass/>, (11. 05. 2010).
- [8] Delen, N., Kınay, P., Yıldız, F., Yıldız, M., Altınok, H. H., Uçkun, Z., Türkiye tarımında kimyasal savaşımın durumu ve entegre savaşım olanakları, **Türkiye Ziraat Mühendisliği 7. Teknik Kongre**, Ankara, (2010). http://www.zmo.org.tr/yayinlar/kitap_goster.php?kodu=83.

- [9] Exttoxnet, Movement of pesticides in the environment, <http://exttoxnet.orst.edu/tibs/movement.htm>, (06. 06. 2009)
- [10] Exttoxnet, Entry and fate of chemicals in Humans, <http://pmep.cce.cornell.edu/profiles/exttoxnet/TIB/entry.html>, (06..06.. 2009)
- [11] EPA, Types of pesticides, <http://www.epa.gov/pesticides/about/types.htm>, (17. 03 . 2010).
- [12] Beyond Pesticides, California's Pesticide Use Declined, Yet Millions of Pounds of Toxic Pesticides Continue, (2010),
<http://www.beyondpesticides.org/dailynewsblog/?p=3019>, (11. 03. 2010).
- [13] Ripley, B. D. ve Cox, D. F., Residues of ethylenebis(dithiocarbamate) and ethylenethiourea in treated tomatoes and commercial tomato products, **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, **26**, 1137-1143, (1978).
- [14] Guven, K., Deveci, E., Akba, O., A., Onen, Pomerai, D., The accumulation and histological effects of organometallic fungicides Propineb and Maneb in the kidneys of fetus and female rats during pregnancy, **Toxicology Letters**, **99**, 91–98, (1998).
- [15] Belpoggi, F., Soffritti, M., Guariono, M., Lambertini, L., Cevolani, D., Malton, C., Results of long-term experimental studies on the carcinogenicity of ethylene-bis-dithiocarbamate (Mancozeb) in rats annals, **New York Academy of Sciences**, **982**, 123–136, (2002).
- [16] Exttoxnet, Exttoxnet-PIP zineb, <http://exttoxnet.orst.edu/pips/zineb.htm>, (06. 06. 2009).
- [17] EPA, EPA R.E.D. Facts,
<http://www.epa.gov/oppsrrd1/REDS/factsheets/0641fact.pdf>, (07. 06. 2009).
- [18] Nabam, <http://sitem.herts.ac.uk/aeru/footprint/en/Reports/479.htm>, (07. 06. 2009).
- [19] Osaba, L., Rey, M. J., Aguirre, A., Alonso, A., Graf, U., Evaluation of genotoxicity of captan, maneb and zineb in the wing spot test of *Drosophila melanogaster*: role of nitrosation, **Mutation Research**, **518**, 95–106, (2002) .
- [20] Humeres, E., Debacher, N. A. ve Sierra, M.M. de S., Mechanisms of acid decomposition of dithiocarbamates. 2. efficiency of the intramolecular general acid catalysis, **Journal of Organic Chemistry**, **64**, 1807-1813, (1999).
- [21] Marshall, W. D. ve Jarvis, W.R., Procedures for the removal of field residues of ethylenebis(dithiocarbamate) (EBDC) fungicide and ethylenethiourea (ETU) from tomatoes prior to processing into juice, **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, **27**, 4, 766-769, (1979).

- [22] Wang, G-J., Yin, C-M., Wang, Y., Kong, Y-H., Wang, G-H., Wu, C-Y., Zhang, L-F., Liu, Z-R., The thermal behaviour of ethylene-bis dithiocarbamates maneb, zineb and mancozeb. Part 1. The mechanism of the thermal decomposition, **Thermochimica Acta**, **220**, 213-227, (1993).
- [23] Nash, R. G., Uptake of ethylenebis(dithiocarbamate) fungicides and ethylenethiourea by soybeans, **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, **24**, 3, 596-601, (1976).
- [24] Rhodes, R. C., Studies with manganese [¹⁴C]ethylenebis(dithiocarbamate) ([¹⁴C]maneb) fungicide and [¹⁴C]ethylenethiourea ([¹⁴C]ETU) in plants, soil, and water, **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, **25**, 3, 528-533, (1977).
- [25] Knio, K. M., Dagher, S. ve Saad, A., The fate and persistence of zineb, maneb, and ethylenethiourea on fresh and processed tomatoes, **Food Additives & Contaminants**, **17**, 5, 393 – 398, (2000).
- [26] Marshall W. D., Thermal decomposition of ethylenebis(dithiocarbamate) fungicides to ethylenethiourea in aqueous media, **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, **25**, 2, 357-361, (1977).
- [27] ECPA, <http://www.ecpa.be/website/page.asp?mi=2>.
- [28] Yıldız, M., Gürkan, M. O., Turgut, C., Kaya, Ü, Ünal, G., Tarımsal savaşımında kullanılan pestisitlerin yol açtığı çevre sorunları, **Türkiye Ziraat Mühendisliği 6. Teknik Kongre**, Ankara, (2005).
- [29] Chun, O. K. ve Kang, H. G., Estimation of risks of pesticide exposure, by food intake, to Koreans, **Food and Chemical Toxicology**, **41**, 1063-1076, (2003).
- [30] CSL, <http://www.csl.gov.uk/science/organ/pvm/puskm/pusg.cfm>, 2006.
- [31] DOAF, <http://www.agriculture.gov.ie/publicat/pesticides/PESTICID.PDF>, 2006,
- [32] RASFF, http://ec.europa.eu/comm/food/food/rapidalert/resources/publications_en.htm, 2006.
- [33] Uludağ İhracatçı Birlikleri, http://www.uib.org.tr/haber_v1/devami1.asp?id=310, 2009, (16. 04. 2009).
- [34] Clarke, D. G., Baum, H., Stanley, E. I., Hester, W. F., Determination of dithiocarbamates, **Analytical Chemistry**, **23**, 1842-1846, (1951).
- [35] Lowen, W. K., Determination of dithiocarbamate residues on food crops, **Analytical Chemistry**, **23**, 12, 1846-1850, (1951).
- [36] Malik, A. K., Faubel, W., Capillary electrophoretic determination of zincdimethyldithiocarbamate (Ziram) and zinc ethylenebisdithiocarbamate (Zineb), **Talanta**, **52**, 341-346, (2000).

- [37] Sastry, C. S. P., Satyanarayana, P., Rao, A. R. M., Singh, N. R., Spectrophotometric determination of thiram, ziram and zineb in formulations, water, grains and vegetables using oxidised hematoxylin, **Journal of Food Science and Technology**, **25**, 377-378, (1988).
- [38] Mathew, L., Rao, P., Iyer, C. S. P., Damodaran, A. D., Spectrophotometric determination of ziram (dithiocarbamate fungicide) by thiocyanate and rodamine 6 G method, **Talanta**, **42**, 41-43, (1995).
- [39] Malik, A. K. ve Faubel, W., Methods of analysis of dithiocarbamate pesticides: a review, **Pesticide Science**, **55**, 965-970, (1999).
- [40] Malik A. K. Sharma, V., Sharma, V. K. ve Rao, A. L. J, Column Preconcentration and Spectrophotometric Determination of Ziram and Zineb in Commercial Samples and Foodstuffs Using (1,2'-Pyridylazo)-2-naphthol (PAN)-Naphthalene as Adsorbate, **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, **52**, 26, 7763-7767, (2004).
- [41] Malik, A. K., Kapoor, J. ve Rao, A. L. J., Simple and sensitive spectrophotometric determination of ziram, zineb and ferbam in commercial samples and foodstuffs using phenylfluorone, **Journal of Environmental Monitoring**, **2**, 367-371, (2000).
- [42] Malik, A. K. ve Rao, A. L. J., Spectrophotometric determination of iron(III) dimethyldithiocarbamate (ferbam), **Talanta**, **44**, 177-183, (1997).
- [43]. Walsh, M. I., Belal, F., Metwally, M. E., Hefnawy, M. M., Spectrophotometric determination of maneb, zineb and their decomposition products in some vegetables and its application to kinetic studies after greenhouse treatment, **Food Chemistry**, **47**, 4, 411-416, (1993).
- [44] Malik, A. K., Kaul, K. N., Lark, B. S., Rao, A. L. J., Simple and sensitive spectrophotometric determination of tetramethylthiuram disulphide (Thiram), **Pesticide Science**, **53**, 104-106, (1998).
- [45] Kaur, M., Kaur, V., Malik, A. K., Verma, N., Singh, B., Rao, A. L. J., Development of a derivative spectrophotometric method for the determination of fungicide zinc ethylenebisdithiocarbamate using sodium molybdate, **Journal of Brazilian Chemical Society**, **20**, 993-998, (2009).
- [46] Sharma, V. K., Aulakh, J. S. ve Malik, A. K., Thiram: degradation, applications and analytical methods, **Journal of Environmental Monitoring**, **5**, 717-723, (2003).
- [47] Sharma, V. K., Aulakh, J. S. ve Malik, A. K., Fourth derivative spectrophotometric determination of fungicide thiram (tetramethyldithiocarbamate) using sodium molybdate and its application, **Talanta**, **65**, 375-379, (2005).
- [48] Schwack, W. ve Nyanzi, S., Second-Derivative UV Spectrometric microdetermination of dithiocarbamate residues as methyl xanthate, **Journal of AOAC International**, **78**, 2 , 458-462, (1995).

- [49] Kesari, R. ve Gupta, V. K., A sensitive spectrophotometric method for the determination of dithiocarbamate fungicide and its application in environmental samples, **Talanta**, **45**, 1097-1102, (1998).
- [50] Dias, M. C., de Queiroz, M. E. L. R., Reis, E. L., Neves, A. A., de Oliveira, T. T., Nagem, T. J., Determination of Maneb residues in tomatoes, by spectrophotometric method of acid hydrolysis, through multivariate calibration, **Analytical Letters**, **33**, 1857-1868, (2000).
- [51] Nakazawa, H., Tsuda, Y., Ito, K., Yoshimura, Y., Kubo, H., Homma, H. Determination of dithiocarbamate fungicides by reversed-phase ion pair liquid chromatography with chemiluminescence detection, **Journal of Liquid Chromatography & Related Technologies**, **27**, 4, 705-713, (2005).
- [52] Paz, J. L. L. ve Catalá-Icardo, M., Flow injection-photoinduced-chemiluminescence determination of ziram and zineb, **Analytica Chimica Acta**, **625**, 173-179, (2008).
- [53] Moros, J., Armenta, S., Garrigues, S., de la Guardia, M., Comparison of two vibrational procedures for the direct determination of mancozeb in agrochemicals, **Talanta**, **72**, 72-79, (2007).
- [54] Lo, C-C., Ho, M-H. ve Hung, M-D., Use of high performance liquid chromatographic and atomic absorption methods to distinguish propineb, zineb, maneb and mancozeb fungicides, **Journal of Agricultural Food Chemistry**, **44**, 2720-2723, (1996).
- [55] Silva, M. del Pilar, Procopio, J. R. ve Hernandez, L., Electrochemical detection in the determination of several dithiocarbamates by reverse-phase liquid chromatography, **Journal of Liquid Chromatography and Related Technologies**, **22**, 3, 463-475, (1999).
- [56] Garcinuno, R. M., Fernandez-Hernando, P. ve Camara, C., Simultaneous determination of maneb and its main metabolites in tomatoes by liquid chromatography using diode array ultraviolet absorbance detection, **Journal of Chromatography A**, **1043**, 225-229, (2004).
- [57] Hayama, T. ve Takada, M., Simple and rapid method for the determination of ethylenebisdithiocarbamate fungicides in fruits and vegetables using liquid chromatography with tandem mass spectrometry, **Annali Bioanalytical Chemistry**, **392**, 969-976, (2008).
- [58] van Lishaut, H. ve Schwack, W., Selective trace determination of dithiocarbamate fungicides in fruits and vegetables by reversed-phase ion-pair liquid chromatography with ultraviolet and electrochemical detection, **Journal of AOAC International**, **83**, 3, 720-727, (2000).
- [59] Filipe, O. M. S., Vidal, M. M., Duarte, A. C., Santos, E. B. H., Influence of fulvic acids and copper ions on thiram determination in water, **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, **56**, 7347-7354, (2008).

- [60]. Kazos, E. A., Constantine, D. S., Nanos, C. G., Konidari, C. N., Determination of dithiocarbamate fungicide propineb and its main metabolite propylenethiourea in airborne samples, **Chemosphere**, **68**, 2104-2110, (2007).
- [61] Lawrance, J. F., Iverson, F., Hanekamp, H. B., Bos, P., Frei, R. W., Liquid chromatography with UV absorbance and polarographic detection of ethylenethiourea and related sulfur compounds, **Journal of Chromatography**, **212**, 245-250, (1981).
- [62] Garcinuno, R. M., Ramos, L., Fernandez-Hernando, P., Camera, C., Optimization of a matrix solid-phase dispersion method with subsequent clean-up for the determination of ethylenebisdithiocarbamate residues in almond samples, **Journal of Chromatography A**, **1041**, 35-41, (2004).
- [63] Kontou, S., Tsipi, D., Oreopoulou, V., Tzia, C., Determination of ETU in tomatoes and tomato products by HPLC-PDA. Evaluation of cleanup procedures, **Journal of Agricultural Food Chemistry**, **49**, 1090-1097, (2001).
- [64] Bolzoni, L., Sannino, A. ve Bandini, M., Determination of ethylenethiourea and propylenethiourea in tomato products and in fruit purees, **Food chemistry**, **47**, 299-302, (1993).
- [65] Doerge, D. R. ve Yee, A. B. K., Liquid chromatographic determination of ethylenethiourea using pulsed amperometric detection, **Journal of Chromatography**, **586**, 158-160, (1991).
- [66] Wang, H., Pacakova, V. ve Stulik, K., Determination of ethylenethiourea in beverages without sample pretreatment using high-performance liquid chromatography and amperometric detection on a copper electrode, **Journal of Chromatography**, **Cilt 457**, 398-402, (1988).
- [67] Maruyama, M., Residue analysis of ethylenethiourea in vegetables by high performance liquid chromatography with amperometric detection, **Fresenius Journal of Analytical Chemistry**, **348**, 324-326, (1994).
- [68] Sottani, C., Bettinelli, M., Fiorentino, M. L., Minoia, C., Analytical method for the quantitative determination of urinary ethylenethiourea by liquid chromatography/electrospray tandem mass spectrometry, **Rapid Communications in Mass Spectrometry**, **17**, 2253-2259, (2003).
- [69] Startin, J. R., Hird, S. J. ve Sykes, M. D., Determination of ethylenethiourea (ETU) and propylenethiourea (PTU) in foods by high performance liquid chromatography-atmospheric pressure chemical ionisation-medium-resolution mass spectrometry, **Food Additives and Contaminants**, **22**, 3, 245-250, (2005).
- [70] Pease, H. L. ve Holt, R. F., Manganese ethylene (bisdithiocarbamate) (maneb)/ethylenethiourea (ETU) residue studies on five crops treated with ethylenebis(dithiocarbamate) (EBDC) fungicides, **Journal of Agricultural Food Chemistry**, **25**, 3, 561-567, (1977).

- [71] Dubey, J. K., Heberer, T. ve Stan, H-J., Determination of ethylenethiourea in food commodities by a two step derivatization method and gas chromatography with electron-capture and nitrogen-phosphorus detection, **Journal of Chromatography A**, Cilt **765**, 31-38, 1997.
- [72] Vryzas, Z., Papadakis, E. N. ve Papadopoulou-Mourkidou, E., Micro-wave-assisted extraction (MAE)-acid hydrolysis of dithiocarbamates for trace analysis in tobacco and peaches, **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, **50**, 8, 2220-2226, (2002).
- [73] Gustafsson, K. H. ve Thompson, R. A., High-pressure liquid chromatographic determination of fungicidal dithiocarbamates, **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, **29**, 4, 729,732, (1981).
- [74] Weissmahr, K. W., Houghton, C. L. ve Sedlak, D. L., Analysis of the dithiocarbamate fungicides ziram, maneb and zineb and the flotation agent ethylxanthogenate by ion-pair reversed-phase HPLC, **Analytical Chemistry**, **70**, 22, 4800-4804, (1998).
- [75] Mathew, L., Reddy, M. L. P., Rao, T. P., Iyer, C. S. P., Damodaran, A. D., Differential pulse anodic stripping voltammetric determination of Ziram (a dithiocarbamate fungicide), **Talanta**, **43**, 73-76, (1996).
- [76] Rao, A. L. J. ve Verma, N., Polarographic determination of zineb and maneb pesticides, **Bulletin of Electrochemistry**, **6**, 4, 439-441, (1990).
- [77] Malik, A. K. ve Rao, A. L. J., Polarographic determination of zineb and maneb, **Journal of Indian Chemical Society**, **75**, 491-492, (1998).
- [78] Lin, M. S., Jan, B. I., Leu, H-J., Lin, J. S., Trace measurement of dithiocarbamate based pesticide by adsorptive stripping voltammetry, **Analytica Chimica Acta**, **388**, 111-117, (1999).
- [79] Lin, M. S. ve Wang, J. S., Determination of an ethylene bisdithiocarbamate based pesticide (Nabam) by cobalt phthalocyanine modified carbon ink electrode, **Electroanalysis**, **16**, 11, 904-909, (2004).
- [80] Karakoç, Ö., Bazı etilen bis(ditiyokarbamat) pestisitlerinin voltammetrik tayini, Doktora Tezi, Balıkesir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Balıkesir, (2010).