



Araştırma Makalesi

www.ziraat.selcuk.edu.tr/ojs
Selçuk Üniversitesi
Selçuk Tarım ve Gıda Bilimleri Dergisi
25 (2): (2011) 70-80
ISSN:1309-0550



Üzüm ve Çilekte Pestisit Kalıntılarının LC-MS/MS ve GC-MS İle Belirlenmesi

Nilda ERSOY^{1,2}, Öner TATLI³, Senar ÖZCAN⁴, Ebru EVCİL³, Leyla Ş. COŞKUN³, Esra ERDOĞAN⁵, Gülüstan KESKİN²

¹Selçuk Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Bahçe Bitkileri Bölümü, Konya/Türkiye

³İzmir İl Kontrol Laboratuvar Müdürlüğü, İzmir/Türkiye

⁴Selçuk Üniversitesi, Mühendislik-Mimarlık Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, 42031, Konya/Türkiye

⁵Konya İl Kontrol Laboratuvar Müdürlüğü, Konya/Türkiye

(Geliş Tarihi: 15.11.2010, Kabul Tarihi:02.02.2011)

Özet

Bu araştırma, Konya yöresinde halkın tüketimine sunulan mahalli pazarlar ve marketlerden toplanan 101 adet yaş üzüm ve 10 adet çilek meyvelerinde 203 adet pestisit kalıntı düzeylerinin belirlenmesine yönelik olarak yapılmıştır. Meyve örneklerinin ekstraksiyon aşamaları Selçuk Üniversitesi Ziraat Fakültesi Bahçe Bitkileri ve Tarla Bitkileri Bölümlerine ait laboratuvarlarda, kalıntı analizleri ise T.C. Tarım ve Köyşeri Bakanlığı, İzmir İl Kontrol Laboratuvar Müdürlüğü'nün Organik Tarım Ürünleri ve Kalıntı Analiz Laboratuvarı'nda LC-MS/MS ve GC-MS cihazlarında yapılmıştır. Araştırmadan elde edilen bulgulara göre, 3 adet yaş üzüm numunesinde 34, 33 ve 47 µg/kg (tolerans değeri 20 µg/kg) düzeylerinde İmazalil, 2 adet yaş üzüm numunesinde 337 ve 433 µg/kg Benomyl-Carbendazim (tolerans değeri 300 µg/kg) bulunmuştur. Bir üzüm numunesinde Monocrotophos kalıntısı 1100 µg/kg olup, Türk Gıda Kodeksi (TGK)'nin limit değeri olan 20 µg/kg seviyesini 55 kat aşmıştır. Ayrıca, 3 yaş üzüm örneğinde kullanımı tamamen yasak olan Acetamipridin (TGK tolerans değeri 10 µg/kg) 4, 30 ve 37 µg/kg düzeylerinde olduğu tespit edilmiştir. Araştırmada ele alınan yaş üzüm numunelerinde pestisit kalıntısına rastlanmayan ürün, toplam ürünün %38'ini, bir adet pestisit kalıntısı bulunan %10'unu, 2 adet pestisit kalıntısı bulunan %20'sini, 3 adet pestisit kalıntısı bulunan %10'unu, 4 adet pestisit kalıntısı bulunan %11'ini, 5 adet pestisit kalıntısı bulunan %9'unu, 6 ve 7 adet pestisit kalıntısı bulunan %2'sini oluşturmuştur. İncelenen 10 adet çilek numunesinin 3 tanesinde ise kullanımı yasak olan Chlorpyrifos'un 5.0, 11.0, 10.0 µg/kg düzeylerinde kalıntısına rastlanmıştır. Çilek numunelerinde, kalıntısız örnek oranı %70, kalıntılı örnek, limit üzerinde kalıntılı örnek ve yasaklı kimyasal kullanılan örnek oranları %30'ar olarak tespit edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Pestisit, kalıntı, üzüm, çilek, Konya.

Determination of Pesticide Residues in Grape and Strawberry Using LC-MS/MS and GC-MS

Abstract

In this research, 203 different pesticides' residue levels were investigated in 101 pieces of fresh grape and 10 pieces of strawberry which taken from local markets and wholesale markets in Konya City. Sample extraction was performed in Selçuk University Agricultural Faculty Laboratories in departments of both Horticulture and Crop Sciences, while LC-MS/MS and GC-MS analysis were conducted in the Organic Agricultural Products and Residue Analysis Laboratory in Republic of Turkey Ministry of Agriculture and Rural Affairs İzmir Province Control Laboratory. According to conducted results, imazalil was determined at 34 µg/kg, 33 µg/kg and 47 µg/kg levels in three pieces of fresh grape samples that this value is over the limit value given (20 µg/kg) in Turkish Food Codex. Benomyl-Carbendazim was also determined at 337 µg/kg and 433 µg/kg in two pieces of fresh grape samples (limit value was 300 µg/kg). Monocrotophos was determined at 1100 µg/kg in a sample of grape that this value exceeds about 55 times the limit value given (20 µg/kg) in Turkish Food Codex. Acetamipridin pesticide residue, which is completely prohibited, was determined at 4 µg/kg, 30 µg/kg and 37 µg/kg levels in three pieces of fresh grape samples that the limit value given as 10 µg/kg in Turkish Food Codex. In the study, the pesticide residues were not detected in 38% of the total investigated grape samples, 1 type of pesticide residue was determined at 10% of examined grape samples, 2 types of pesticide residues were determined at 20% of examined grape samples, 3 types of pesticide residues were determined at 10% of examined grape samples, 4 types of pesticide residues were determined at 11% of examined grape samples, 5 types of pesticide residues were determined at 9% of examined grape samples, 6 and 7 types of pesticide residues were determined at 2% of examined grape samples. Chlorpyrifos pesticide residue was determined at 5 µg/kg, 11 µg/kg and 10 µg/kg in three strawberry samples. The pesticide residue was not detected in 70% of examined strawberry samples while in the remaining samples, the pesticide levels were found above the limit value and some of these samples contained completely prohibited chemicals.

Keywords: Pesticides, residue, grape, strawberry, Konya.

²Sorumlu Yazar: nersoy@selcuk.edu.tr

Giriş

Pestisitlerin kullanımı insan sağlığı ve çevre açısından birçok sorunu beraberinde getirmektedir. Bilinçsizce yoğun olarak kullanıldıklarında gıda, toprak, su ve hava dörtlüsünde kalıntı sorunu oluşturabilmekte yada dönüşüm geçirerek zararlı farklı maddeler olabilmektedirler. Kanser vakalarındaki artışlar, kronik böbrek rahatsızlıkları, bağışıklık sisteminin baskılanması, kadın ve erkeklerdeki kısırlıklar, hormonal bozukluklar, özellikle çocuklarda görülen nörolojik ve davranışsal bozukluklar kronik pestisit zehirlenmelerine dayandırılmaktadır (Agnihotri 1999). Bu tip maddelerin insan sağlığına olan zararları maruz kalma derecesine göre değişim göstermektedir. Pestisitlerin yanlış kullanımları sonucunda hafif baş ağrısı, grip, deride döküntü, bulanık görme ve diğer nörolojik bozukluklara sebep olmalarının yanında, insan sağlığını ağır düzeyde etkileyen felç, körlük ve hatta ölümlerle sonuçlanan durumlar söz konusu olabilmektedir (Abhilash ve Singh, 2009, Anonymous 2011). Pestisit kullanımı ile meydana gelen kirlilikten sadece insanlar değil, kuşlar, vahşi ve evcil hayvanlar, balık ve çiftlik hayvanları da olumsuz etkilenmektedirler (Anonymous 1991, Rekha ve ark. 2006, Berny 2007).

Aşırı ve bilinçsiz kullanım sonucu artan pestisit tüketimi çevre kirlenmesi ve insan sağlığı açısından çeşitli sorunların ortaya çıkmasına yol açmıştır (Karaca ve ark., 2005, Yıldız ve ark., 2005, Delen 2008). Pestisitler kanser, doğum anormallikleri, sinir sistemi zararları ve uzun dönemde oluşan yan etkilere neden olurlar. Pestisitler ve parçalanma ürünleri toksik maddeleri içerirler. Parçalanma ürünlerinden bazıları ana pestisitten daha toksik ve kalıcıdır. Uygulanan pestisite ve uygulama koşullarına bağlı olarak, çevre kirliliğine neden olurlar. Aşırı buharlaşabilenler soluduğumuz havayı kirletebilirler. Aşırı kullanımı organizmalarda ilaca karşı direnç oluşturur, bu durumda pestisit uygulaması başarısız olabilmektedir. Hedef alınan ve alınmayan zararlıların doğal düşmanlarını ve faydalı organizmaları da öldürerek yeni salgınlar oluşturmaktadır.

Üzerinde araştırmacıların önemle durması gereken konu, tarımsal sistemin ayrılmaz parçası olan bu maddelerin olumsuz etkilerinin neler olduğu ve bu etkilerinin azaltılabilesine yönelik olarak nelerin yapılabileceğidir. Son yıllarda tarımsal ürünlerde pestisit kalıntı düzeylerinin araştırılması oldukça önem kazanmıştır. Bu araştırmada Konya yöresinde halkın tüketimine sunulan mahalli pazarlar ve market gibi alanlardan toplanan yaş üzüm ve çilek meyve türlerinde pestisit kalıntı durumu değerlendirilmeye çalışılmıştır.

Materyal ve Metot

Materyal

Çalışmanın ana materyallerini, 2010 yılında toplanan, 101 adet yaş üzüm, 10 adet çilek ve bu ürünlerde aranan 203 adet pestisit oluşturmuştur. Çalışma ma-

teryalini oluşturan her bir ürün üreticinin talebini karşılayan semt pazarları ve marketlerden her bir meyve türü için numune sayıları farklılık göstermek üzere ürünler toplanarak, çalışma materyallerinin örneklenmesi yapılmıştır. Çalışma materyalini oluşturan her bir ürün üreticinin talebini karşılayan semt pazarları ve marketlerden her bir meyve türü için numune sayıları farklılık göstermek üzere 3'er tekerürlü olarak toplanmış, çalışma materyallerinin örneklenmesi yapılmıştır.

Materyalleri oluşturan tüm örneklerde Tablo 1 ve 2'de verilen pestisitler araştırılmıştır. Çalışma materyallerinin tümünde ekstraksiyon aşamaları Selçuk Üniversitesi Ziraat Fakültesi Bahçe Bitkileri ve Tarla Bitkilerine ait laboratuvarlarda, kalıntı analizleri ise Tarım ve Köyişleri Bakanlığı, İzmir İl Kontrol Laboratuvar Müdürlüğü bünyesindeki Organik Tarım Ürünleri ve Kalıntı Analiz Laboratuvarı'nda yapılmıştır.

Metot

Örneklerin ekstraksiyonunda ve mobil faz olarak kullanılan çözücü ve kimyasalların tamamı (su, asetonitril, metanol, formik asit, asetik asit, amonyum format) pestisit analizlerine uygun kalitede seçilmiştir. Pestisit standartları en az %90 saflıkta hazırlanmıştır. Örneklerin ekstraksiyon ve temizleme işlemleri, AOAC (Uluslararası Resmi Analiz Metotları)'a göre gerçekleştirilmiştir (Lehotay, 2007).

Örneklerin Analize Hazırlanması

2'şer kg olarak alınan tüm örnekler mekanik öğütücü-lerde iyice öğütülerek homojen hale getirilmiştir. Aynı numunenin diğer tekerürleri de aynı işlemlerden ayrı olarak geçirilmişlerdir. Ekstraksiyona alınan örnek miktarları homojenize edilen bu örneklerden tartılarak alınmıştır.

Örneklerin Ekstraksiyonu

Örneklerin tamamı paslanmaz çelik blendırlarda parçalanarak homojenize edilmiş ve bu örneklerden 15 g'lık analiz örnekleri tartılarak, üzerine 15 ml %1'lik asetik asitli asetonitril ilave edilip, 1 dakika kuvvetlice çalkalanmıştır. Ardından falkon tüplerine 6 g susuz Magnezyum Sülfat (MgSO₄) ve 1,5 g Sodyum Asetat (C₂H₃NaO₂.3H₂O) ilave edilip, 1 dk daha çalkalanarak 4000 rpm'de 5 dakika santrifüjlenmiştir. Sonra, örneklerin üst fazından 4'er ml alınarak, temizleme aşaması için 15 ml'lik falkon tüplerine aktarılmış, üzerine 1,2 g susuz MgSO₄ ile 0,4 g PSA (yağlı örneklerde ilave olarak 0,4 g C18) ilave edilerek 4000 rpm'de 5 dakika tekrar santrifüjlenmiştir. Daha sonra üst faz viallere aktarılarak cihaz okumalarına kadar derin dondurucuda muhafaza edilmiştir. En son olarak LC-MS/MS ve GC-MS cihazlarına enjeksiyonlar yapılmış ve pestisit kalıntı miktarları tespit edilmiştir. LC-MS/MS ve GC-MS cihazlarının kromatografi koşulları Tablo 3 ve Tablo 4' de ayrıntılı olarak açıklanmıştır.

Araştırma Sonuçları ve Tartışma

Araştırmada elde edilen kalıntı miktarları, “Türk Gıda Kodeksi (TGK) Gıda Maddelerinde Bulunmasına İzin Verilen Pestisitlerin Maksimum Kalıntı Limitleri

Tebliğ (Resmi Gazete: 21.01.2011-27822; Tebliğ No: 2011/2)”ne göre her örnekte 3 tekrerrün ortalaması şeklinde değerlendirilmiştir. Her bir pestisit numunesine ait TGK kalıntı limitleri, sunulan tablolarda ayrı ayrı belirtilmiştir.

Tablo 1. Meyve örneklerinde LC-MS/MS cihazında aranan pestisit etken maddeleri

No	Pestisit Etken Madde	Ölçüm Limiti (µg/kg)	No	Pestisit Etken Madde	Ölçüm Limiti (µg/kg)
1	3-Hidroksicarbofuran	29.0	51	Methidathion	37.0
2	Acephate	50.0	52	Methiocarb	50.0
3	Acetamiprid	4.0	53	Methomyl	50.0
4	Aldicarb	50.0	54	Metolachlor	10.0
5	Aldicarb Sulfone	50.0	55	Metribuzin	20.0
6	Aldicarb Sulfoxide	50.0	56	Molinate	25.0
7	Amitraz+Metabolitleri(DMF+DPMF)	5.0	57	Monocrotophos	22.0
8	Atrazine	13.0	58	Monolinuron	27.0
9	Azadirachtin	50.0	59	Myclobutanil	12.0
10	Azoxystrobin	3.0	60	Omethoate	4.0
11	Benfurocarb	20.0	61	Oxamyl	17.0
12	Benomyl+Carbendazim	2.0	62	Paraoxon ethyl	24.0
13	Boscalid	3.0	63	Parathion Ethyl	24.0
14	Butocarboxim	50.0	64	Parathion Methyl	16.0
15	Carbaryl	5.0	65	Phenhoate	33.0
16	Carbofuran	30.0	66	Phorate	29.0
17	Carbosulfan	10.0	67	Phosalone	10.0
18	Chlorfenvinfos	15.0	68	Phosmet	15.0
19	Chlorpyriphos	5.0	69	Phosphamidon	30.0
20	Clofentezine	18.0	70	Primicarb	2.0
21	Cycloate	14.0	71	Primiphos-ethyl	5.0
22	Cymoxanil	50.0	72	Primiphos-methyl	17.0
23	Cyproconazole	18.0	73	Profenephos	23.0
24	Cyprodinil	12.0	74	Promecarb	27.0
25	Diazinon	2.0	75	Propamocarb	50.0
26	Diclotophos	16.0	76	Propiconazole	15.0
27	Difenoconazole	16.0	77	Propoxur	50.0
28	Dimethoate	20.0	78	Propyzamide	18.0
29	Dimethomorph	19.0	79	Prothiophos	50.0
30	Diniconazole	10.0	80	Pymetrozine	20.0
31	Dodine	50.0	81	Pyridaben	4.0
32	Epoxiconazole	16.0	82	Pyridaphenthion	23.0
33	Etrinfos	10.0	83	Pyriproxyfen	2.0
34	Famoxadone	7.0	84	Pyroazophos	10.0
35	Fenazaquin	10.0	85	Spinosad	20.0
36	Fenhexamid	24.0	86	Sulfotep	46.0
37	Fenoxycarb	10.0	87	Terbutryn	13.0
38	Fensulfothion	58.0	88	Thiacloprid	5.0
39	Fonofos	35.0	89	Thiamethoxam	28.0
40	Furathiocarb	5.0	90	Thiobendazole	3.0
41	Heptenophos	24.0	91	Thiodicarb	20.0
42	Hexythiazox	27.0	92	Thiophonate-methyl	19.0
43	Imazalil	5.0	93	Tolyfluanide	42.0
44	Imidacloprid	3.0	94	Triadimefon	21.0
45	Iprodione	16.0	95	Triadimenol	18.0
46	Kresoxim-Methyl	50.0	96	Triallate	31.0
47	Malaoxon	15.0	97	Triazophos	18.0
48	Malathion	30.0	98	Trifloxystrobin	17.0
49	Mecarbam	13.0	99	Triflumizole	14.0
50	Metalaxyl	9.0	100	Triflusalufuron methyl	15.0

Araştırmada yer alan 101 adet yaş üzüm numunesinde yapılan pestisit kalıntı analizleri sonucunda, Ü2, Ü5, Ü64 ve Ü85 numunelerinde sırasıyla 34, 18, 33 ve 47 µg/kg (tolerans değeri 20 µg/kg) düzeylerinde İmazalil; Ü3 ve Ü10 numunelerinde 337 ve 433 µg/kg Benomyl-Carbendazim (Tolerans değeri 300 µg/kg) bulunmuştur. Ü68 numunesinde Monocrotophos kalıntısı 1100 µg/kg olup, TGK'nın limit değeri olan 20

µg/kg seviyesini 55 kat aşmıştır. Ayrıca, Ü10, Ü78 ve Ü85 numunelerinde kullanımı tamamen yasak olan Acetamipridin (TGK tolerans değeri 10 µg/kg) 4, 30 ve 37 µg/kg düzeylerinde olduğu belirlenmiştir (Tablo 5). Şekil 1'de belirtildiği üzere, araştırmada ele alınan yaş üzüm numunelerinde pestisit kalıntısına rastlanmayan ürün, toplam ürünün %38'ini, bir adet pestisit kalıntısı bulunan %10'unu, 2 adet pestisit kalıntısı

bulunan %20'sini, 3 adet pestisit kalıntısı bulunan %10'unu, 4 adet pestisit kalıntısı bulunan %11'ini, 5 adet pestisit kalıntısı bulunan %9'unu, 6 ve 7 adet pestisit kalıntısı bulunan %2'sini oluşturmuştur.

Tablo 2. Meyve örneklerinde GC-MS cihazında aranan pestisit etken maddeleri

No	Pestisit Etken Madde	Ölçüm Limiti (µg/kg)	No	Pestisit Etken Madde	Ölçüm Limiti (µg/kg)
1	1-3 Hexachlorobutadiene	10.0	53	Fenarimol	50.0
2	2-4 DDD	10.0	54	Fenchlorphos	16.0
3	2-4 DDE	3.0	55	Fenitrothion	58.0
4	2-4 DDT	6.0	56	Fenson	24.0
5	4-4 DDD	9.0	57	Fenthion	22.0
6	4-4 DDE	12.0	58	Flamproph methyl	50.0
7	4-4 DDT	7.0	59	Flusilazole	10.0
8	Acetochlor	10.0	60	Formothion	32.0
9	Alachlor	20.0	61	Heptachlor	24.0
10	Aldrin	48.0	62	Heptachlor endoepoxide(isomerA)	49.0
11	Alpha BHC	17.0	63	Heptachlor exoepoxide (isomerB)	41.0
12	Alpha Endosulfan	10.0	64	Hexachlorobenzene	16.0
13	Azinphos methyl	50.0	65	Hexaconazole	50.0
14	Azobenzene	50.0	66	Iodofenphos	50.0
15	Beta BHC	18.0	67	Lindane (G-HCH)	17.0
16	Beta Endosulfan	10.0	68	Linuron	50.0
17	Bitertanol	10.0	69	Methacrifos	10.0
18	Bromophos Ethyl	41.0	70	Methamidophos	47.0
19	Bromophos Methyl	38.0	71	Methoxychlor	35.0
20	Bromopropylate	9.0	72	Mevinphos	32.0
21	Bupirimate	50.0	73	Nuarimol	50.0
22	Buprofezin	50.0	74	Ofurace	50.0
23	Captan+Folpet	20.0	75	Oxadixyl	50.0
24	Chlorfenapyr	50.0	76	Oxy-Chlordane	50.0
25	Chlorfenson	16.0	77	Oxyfluorfen	29.0
26	Chlorpropham	50.0	78	Penconazole	50.0
27	Chlorpyriphos Methyl	13.0	79	Pendimethalin	50.0
28	Chlorthalonil	38.0	80	Pentachloraniline	24.0
29	Cis-Chlordane(Alpha)	15.0	81	Piperonyl Butoxide	50.0
30	Cis-heptachloroepoxide	50.0	82	Procymidone	10.0
31	Coumaphos(Asuntol)	50.0	83	Propargite	50.0
32	Delta HCH	45.0	84	Pyrimethanil	20.0
33	Demeton-S-Methyl	43.0	85	Quinalphos	50.0
34	Dichlofluanid	10.0	86	Quinomethionate	10.0
35	Dichlorvos	10.0	87	Quintozene (PCNB)	14.0
36	Dicofol	18.0	88	Resmethrin	50.0
37	Dieldrin	27.0	89	Simazine	8.0
38	Diethofencarb	20.0	90	Sulprofos	50.0
39	Dimefox	17.0	91	Tebuconazole (Raxil)	50.0
40	Dinobuton	100.0	92	Tebufenpyrad	10.0
41	Disulfoton sulfone	50.0	93	Tecnazene	21.0
42	Disulfoton sulfoxide	50.0	94	Tetraconazole	50.0
43	Ditalimfos	50.0	95	Tetradifon	17.0
44	Endrin	44.0	96	Tetrasul	16.0
45	Endrin Aldehit	100.0	97	Thiobencarb (Benthiocarb)	50.0
46	Endrin Ketone	66.0	98	Thiometon	10.0
47	Ethiofencarb	40.0	99	Tolclofos Methyl	50.0
48	Ethion	13.0	100	Trans-Chlordane(Gamma)	15.0
49	Ethofumesate	50.0	101	Trichlorfon	33.0
50	Ethoprophos	50.0	102	Trifluralin	3.0
51	Etoxazole	10.0	103	Vinclozolin	16.0
52	Fenamiphos	50.0			

Cesnik ve ark. (2008), 47 adet üzüm numunesinde yürüttükleri denemelerinde, 67 adet pestisit kalıntı analizlerini yapmışlardır. Analizlerde gaz kromatografisi kütle spektroskopisi (GC-MS) tekniğini kullanmışlardır. Araştırma sonuçlarına göre, bir üzüm örneğinde (%2.1) herhangi bir pestisit kalıntısına rastlanmamış yada maksimum kalıntı limiti altında (MRL) değerler vermiştir. 18 üzüm örneğinin (%38.3), ulusal MRL'yi aştığını; cyprodinil etken maddesi için konsantrasyon aralığının 0.03-0.40

mg/kg ve fludioxonil etken maddesi için ise konsantrasyonun 0.03 mg/kg olduğunu tespit etmişlerdir. 41 numunede (% 87.2) çoklu kalıntı belirlemişlerdir. En yüksek pestisit kalıntı sayısı numune başına 7 adet etken madde şeklinde olmuştur. Folpet (%97.9), cyprodinil (%51.1), dithiocarbamates (%44.7), chlorothalonil (%23.4), chlorpyriphos (%19.1) ve pyrimethanil (%14.9) etken maddeleri üzümde en sık rastlanan pestisitler olmuştur. Cyprodinil ve fludioxonil etken maddelerinin aşırı dozlarının halk

sağlığı açısından herhangi bir risk teşkil etmediğini bildirmişlerdir. Benzer şekilde bu çalışmada da üzüm numunelerinde en fazla pestisit kalıntı sayısı numune başına 7 adet olarak bulunmuştur. 8 adet üzüm numunesinin TGK limit değerlerini aştığı ve tehlikeli boyutta kullanımı tamamen yasaklanmış olan bir pestisit etken maddesinin 3 adet numunede rastlanmış olmasıdır.

Tablo 3. LC-MS/MS Kromatografik Çalışma Koşulları

LC	Agilent 1200/Binary		
MS/MS	Agilent 6410		
Mobil Faz	5 mM Amonyum Format&Su + Asetonitril		
Mobil Faz Akış	0,6 ml/dk		
Kolon	Eclipse XDB-C18;	3,5µm;	
	4,6*150mm		
	Zaman (dk)	%A	%B
	0	85	15
Gradyen	5	85	15
	20	10	90
	30	0	100
Kolon Fırını	25°C		
Enjeksiyon Hacmi	3 µl		
MS Gaz Sıcaklığı	350°C		
MS Gaz Akışı	12 l/dk		
Nebulizer Basıncı	40 psi		
Kapiler	4000 V		
MS1/MS2 Sıcaklığı	100°C / 100°C		
Kaba Vakum	2,3 Torr		
Yüksek Vakum	8,79*10 ⁻⁶ Torr		
Delta EMV	400		

Tablo 4. GC-MS Kromatografik Çalışma Koşulları

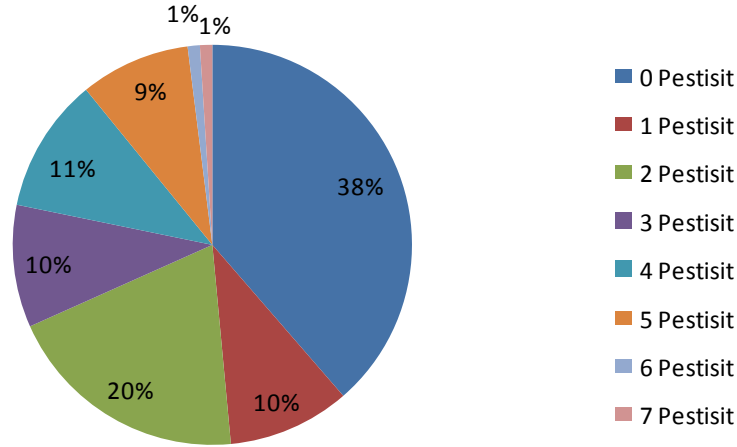
Gaz	6890N		
Kromatografisi			
Kütle Dedektörü	5973 inert		
Kolon	HP-5MS, 30 m,250µm, 0.25µm		
Enjeksiyon			
Bloğu, Enjeksiyon Hacmi	PTV Enjeksiyon, 5µl		
Taşıyıcı Gaz, Akış	Helyum (yüksek saflıkta)		
Çalışma Modu	SIM		
	Artış	Sıcaklık	Süre
	°C/dk	(°C)	(dk)
PTV Sıcaklık Programı	Başlangıç	60	0,5
	Seviye 1	200	250
	Seviye 2	50	60
	Artış	Sıcaklık	Süre
	°C/dk	(°C)	(dk)
Fırın Sıcaklık Programı	Başlangıç	50	0,75
	Seviye 1	25	150
	Seviye 2	3	200
	Seviye 3	8	280
Pressure	26,2 psi		
Vent Flow	100 ml/min		
Inlet	250°C		

Tablo 5. Yaş üzüm meyve numunelerinde tespit edilen pestisit kalıntı miktarları

Örnek No	Bulunan Kalıntı	Kalıntı Miktarı (µg/kg)	Türk Gıda Kodeksi (TGK) Tolerans Değeri (µg/kg)
Ü1	Chlorpyrifos	192.0	500.0
	Triadimenol	28.0	2000.0
Ü2	Chlorpyrifos	17.0	500.0
	Boscalid	18.0	1000.0
	İmazalil	34.0	20.0
Ü3	Triadimenol	60.0	2000.0
	Chlorpyrifos	25.0	500.0
	Benomyl-carbendazim	337.0	300.0
Ü4	TEDB		
Ü5	Chlorpyrifos	14.0	500.0
	Benomyl-carbendazim	98.0	300.0
Ü6	Boscalid	3.0	1000.0
	İmazalil	18.0	20.0
	Azoxystrobin	4.0	2000.0
Ü7	TEDB		
Ü8	Chlorpyrifos	38.0	500.0
	Boscalid	19.0	1000.0
Ü9	Chlorpyrifos	27.0	500.0
	Boscalid	99.0	1000.0
Ü10	Chlorpyrifos	17.0	500.0
	Acetamiprid	4.0	10.0
	Benomyl-carbendazim	433.0	300.0
	Boscalid	36.0	1000.0
	İmazalil	11.0	20.0
Ü11	Chlorpyrifos	150.0	500.0
	Metalaxyl	9.0	2000.0
Ü12	Myclobutanil	12.0	1000.0
	Chlorpyrifos	70.0	500.0
	Benomyl-carbendazim	28.0	300.0
	Boscalid	9.0	1000.0
	Metalaxyl	34.0	2000.0
	Myclobutanil	14.0	1000.0
Ü13	Dimethomorph	19.0	3000.0
Ü14	TEDB		
Ü15	Fenhexamid	24.0	5000.0
Ü16	Boscalid	18.0	1000.0
Ü17	TEDB		
Ü18	TEDB		
Ü19	TEDB		
Ü20	TEDB		
Ü21	Benomyl-Carbendazim	5.0	300.0
	Boscalid	100.0	1000.0
	Azoxystrobin	3.0	2000.0
	İprodion	699.0	10000.0
Ü22	Triadimenol	61.0	2000.0
	Cyprodinil	28.0	5000.0
Ü23	TEDB		
Ü24	TEDB		
Ü25	TEDB		
Ü26	TEDB		
Ü27	TEDB		
Ü28	Boscalid	23.0	1000.0
	Azoxystrobin	283.0	2000.0
	İprodion	16.0	10000.0
Ü29	Triadimenol	18.0	2000.0
	Famoxadon	7.0	2000.0
	Fenhexamid	232.0	5000.0
Ü30	Boscalid	161.0	1000.0
Ü31	Boscalid	67.0	1000.0
Ü32	Boscalid	133.0	1000.0
	Dimethomorph	272.0	3000.0
Ü33	Chlorpriphos	14.0	500.0
	Metalaxyl	135.0	2000.0
	Triadimenol	29.0	2000.0
Ü34	Metalaxyl	47.0	2000.0

Ü35	Chlorpyrifos	16.0	500.0	Ü71	TEDB		
	Metalaxyl	147.0	2000.0	Ü72	Esfenvalerate	37.0	
	Cyprodinil	95.0	5000.0		Pyrimethanil	87.0	5000.0
	Fludioxonil	82.0	2000.0		Boscalid	73.0	1000.0
Ü36	Metalaxyl	13.0	2000.0		Chlorpyrifos	7.0	500.0
Ü37	TEDB			Ü73	Pyrimethanil	149.0	5000.0
Ü38	Cypermethrin	10.0	500.0		Imidacloprid	856.0	1000.0
	Benomyl + Carbendazim	8.0	300.0		Azoxystrobin	432.0	2000.0
Ü39	TEDB				Metalaxyl	101.0	2000.0
Ü40	Lambda cyalotrin	42.0	200.0		Boscalid	430.0	1000.0
Ü41	Chlorpyrifos	10.0	500.0	Ü74	Trifloxystrobin	18.0	100.0
Ü42	Pyrimethanil	57.0	5000.0		Azoxystrobin	489.0	2000.0
	Diniconazole	56.0	500.0	Ü75	TEDB		
	Chlorpyrifos	8.0	500.0	Ü76	Lambda – cyhalothrin	35.0	200.0
Ü43	Propargite	119.0	2000.0		Diniconazole	25.0	500.0
	Azoxystrobin	256.0	2000.0		Triadimenol	86.0	2000.0
	Metalaxyl	114.0	2000.0	Ü77	Pyrimethanil	22.0	5000.0
Ü44	TEDB				Metalaxyl	31.0	2000.0
Ü45	TEDB			Ü78	Lambda – cyhalothrin	35.0	200.0
Ü46	TEDB				Acetamiprid	30.0	10.0
Ü47	TEDB						(YASAK)
Ü48	Boscalid	229.0	1000.0		Azoxystrobin	294.0	2000.0
Ü49	Pyrimethanil	112.0	5000.0		Metalaxyl	16.0	2000.0
	Chlorpyrifos	14.0	500.0	Ü79	Lambda – cyhalothrin	70.0	200.0
	Benomyl + Carbendazim	10.0	300.0		Pyrimethanil	63.0	5000.0
	Boscalid	155.0	1000.0		Diniconazole	62.0	500.0
	Myclobutanil	20.0	1000.0		Metalaxyl	15.0	2000.0
Ü50	Lambda – cyhalothrin	46.0	200.0		Benomyl + Carbendazim	79.0	300.0
	Chlorpyrifos	7.0	500.0	Ü80	TEDB		
	Triadimenol	61.0	2000.0	Ü81	TEDB		
Ü51	Lambda – cyhalothrin	65.0	200.0	Ü82	TEDB		
	Pyrimethanil	85.0	5000.0	Ü83	Pyrimethanil	87.0	5000.0
	Triadimenol	61.0	2000.0		Azoxystrobin	70.0	2000.0
	Trifloxystrobin	44.0	100.0		Chlorpyrifos	30.0	500.0
	Metalaxyl	24.0	2000.0	Ü84	Lambda – cyhalothrin	54.0	200.0
Ü52	Pyrimethanil	76.0	5000.0		Trifloxystrobin	17.0	5000.0
	Boscalid	149.0	1000.0		Triadimenol	132.0	2000.0
Ü53	TEDB				Metalaxyl	12.0	2000.0
Ü54	TEDB			Ü85	Lambda – cyhalothrin	56.0	200.0
Ü55	TEDB				Pyrimethanil	95.0	5000.0
Ü56	TEDB				Acetamiprid	37.0	10.0
Ü57	Pyrimethanil	51.0	5000.0				(YASAK)
	Boscalid	119.0	1000.0		Metalaxyl	14.0	2000.0
Ü58	Pyrimethanil	52.0	5000.0	Ü86	Pyrimethanil	64.0	5000.0
	Boscalid	38.0	1000.0		Azoxystrobin	175.0	2000.0
Ü59	Pyrimethanil	64.0	5000.0		Triadimenol	25.0	2000.0
	Chlorpyrifos	8.0	500.0		Metalaxyl	15.0	2000.0
	Boscalid	129.0	1000.0	Ü87	Pyrimethanil	90.0	5000.0
	Myclobutanil	56.0	1000.0		Cyprodinil	419.0	5000.0
Ü60	TEDB				Chlorpyrifos	9.0	500.0
Ü61	Lambda – cyhalothrin	48.0	200.0		Azoxystrobin	427.0	2000.0
	Pyrimethanil	119.0	5000.0		Triadimenol	367.0	2000.0
	Diniconazole	22.0	500.0		Fludioxonil	600.0	2000.0
	Triadimenol	211.0	2000.0		Metalaxyl	12.0	2000.0
	Chlorpyrifos	16.0	500.0	Ü88	TEDB		
Ü62	TEDB			Ü89	TEDB		
Ü63	Boscalid	112.0	1000.0	Ü90	TEDB		
	Azoxystrobin	34.0	2000.0	Ü91	TEDB		
Ü64	Pyrimethanil	152.0	5000.0	Ü92	TEDB		
	İmazalil	33.0	20.0	Ü93	Pyrimethanil	180.0	5000.0
	Chlorpyrifos	37.0	500.0		Diniconazole	27.0	500.0
	Triadimenol	267.0	2000.0		Triadimenol	66.0	2000.0
Ü65	Pyrimethanil	48.0	5000.0		Chlorpyrifos	6.0	500.0
	Metalaxyl	34.0	2000.0	Ü94	Pyrimethanil	21.0	5000.0
Ü66	Pyrimethanil	45.0	5000.0		Boscalid	39.0	1000.0
	Boscalid	72.0	1000.0		Metalaxyl	12.0	2000.0
Ü67	Boscalid	90.0	1000.0		Myclobutanil	65.0	1000.0
	Azoxystrobin	24.0	2000.0	Ü95	Lambda – cyhalothrin	34.0	200.0
Ü68	Monocrotophos	1100.0	20.0		Pyrimethanil	167.0	5000.0
	Chlorpyrifos	7.0	500.0		İmazalil	47.0	20.0
Ü69	Thiophanate – Methyl	37.0	100.0		Chlorpyrifos	29.0	500.0
	Boscalid	64.0	1000.0		Metalaxyl	14.0	2000.0
	Chlorpyrifos	9.0	500.0		Triadimenol	457.0	2000.0
Ü70	TEDB			Ü96	Lambda – cyhalothrin	26.0	200.0

Ü97	Pyrimethanil	71.0	5000.0	Ü98	Chlorpyriphos	131.0	500.0
	Diniconazole	14.0	500.0	Ü99	TEDB		
	Metalaxyl	14.0	2000.0	Ü100	TEDB		
	Triadimenol	158.0	2000.0	Ü101	TEDB		
	Pyrimethanil	41.0	5000.0	<i>TEDB: Tespit Edilebilir Düzeyde Bulunamamıştır.</i>			
	Boscalid	158.0	1000.0				



Şekil 1. Pesticit kalıntısı tespit edilen üzüm numuneleri % oranı

Uçan ve ark. (2009) Konya'da yaptıkları çalışmalarında, siyah ve beyaz üzüm numunelerinin de bulunduğu elma, erik, armut, ayva, Trabzon hurması, portakal, nar, muz, mandarin, altıntop, çilek, kivi, enginar ve muşmula gibi meyve; havuç, balkabağı gibi sebze türlerinde 24 adet organoklorlu pestisit kalıntı analizlerini yapmışlar ve elde ettikleri tüm değerlerin Avrupa Birliğinin Mevzuatında yer alan değerlerin altında olduğunu bildirmişlerdir. Konya'da halkın tüketimine sunulan 101 üzüm numunesinde yürütülen bu araştırmada ise, 8 adet numunede TGK limit değerlerinin üzerinde kalıntıya rastlanmıştır.

Otaç (1974), 1971-1973 yılları arasında Ege ve Güney Anadolu Bölgelerinde Salkım güvesi'ne karşı kullanılan parathion ve carbaryl içerikli ilaçların analizlerini yapmıştır. Ege Bölgesi'nde Sultani çekirdeksiz üzüm, Güney Anadolu Bölgesi'nde ise Dımışkı üzümünde uygulanan parathion, aziphos methyl, carbaryl ve methyl parathion kalıntıları saptamıştır. Sonuçları Almanya ve pestisit kalıntı kodeks komitesi toleranslarıyla karşılaştırdığında, carbaryl içerikli ilaçlar hariç diğer ilaçların verilen dozlarının her iki bölgede de analizi yapılan üzüm çeşitlerinde kullanılabilceği sonucuna varmıştır.

Güvener ve ark. (1986), toplam 152 örnek üzerinde (23 adet elma, 25 adet narenciye, 12 adet şeftali, 21 adet kiraz, 14 adet üzüm, 16 adet domates, 13 adet hıyar, 10 adet patlıcan, 14 adet biber ve 4 adet taze fasulye) parathion-methyl, azinphosmethyl, chlorpyriphos-methyl,

cypermethrin, deltamethrin, diclorvos, dimethoate, diazinon, endosulfan, dithiocarbamate, fenthion, fenitration, formothion, malathion, methidathion, bromopropylate, pirimiphos-methyl, triazophos, bromophos, methamidophos ve organik bakır'ın kalıntı analizlerini yapmışlardır. İki adet domates örneğinde methamidophos, bir adet biber örneğinde methidathion ve bir adet üzüm örneğinde de parathion-methyl kalıntısının toleransın üzerinde olduğunu kaydetmişlerdir.

1996 yılında AB (Avrupa Birliği) komisyonunun direktifleri doğrultusunda pestisit kalıntı izleme programı çerçevesinde üye ülkeler elma, üzüm, domates, çilek ve marul ürünlerinde çalışmalar yapmışlar, sonuç olarak, toplam örneğin %60'ını kalıntı tespit edilemeyen örnek miktarı, %37'sini MRL değerinde veya altında kalıntı tespit edilen örnek miktarı ve %3'ünü ulusal ve uluslararası MRL değerinin üzerinde kalıntı tespit edilen örnek miktarı oluşturmuştur (Anonymous 1998).

Kaya ve Altındışli (1998), yuvarlak çekirdeksiz üzüm çeşidinde kullandıkları parathion-methyl içerikli bir preparatın kalıntı düzeylerini araştırmışlardır. Araştırmacılar, kalıntı analizlerini son ilaçlamadan sonra farklı günlerde aldıkları örnekler üzerinde yapmışlar ve 10. günde kalıntının tolerans değerinin altına düşüğünü saptamışlardır.

Cabras ve Conte (2001), İtalya'da üzümler üzerine yaptıkları çalışmada 84'ü fungusit, 88'i insektisit ve

29'u herbisitten oluşan toplam 201 pestisit tescil etmişlerdir. Şaraplar üzerinde yaptıkları çalışma sonucunda, 16 fungusit ve 5 insektisit MRL'lerini belirlemişlerdir. İtalya'da Sağlık Bakanlığının manav ve hipermarketlerde satılan meyve ve sebzeler üzerinde yaptığı kalıntı incelemeleri neticesinde; 1996 yılında %1,0; 1997 yılında %0,9; 1998 yılında %1,8; 1999 yılında ise %1,9 kalıntı seviyeleri tespit edilmiştir. Bunun üzerine Ulusal Kalıntı İzleme Programının bir parçası olarak Tarım Bakanlığı gözlemlenen düzensizlikleri belirlemek ve gerekli önlemleri almak için kalıntı incelemeleri yapmıştır. Tarladan direkt olarak toplanan, 1996 yılında 481 adet, 1998 yılında 1195 adet ve 1999 yılında 1949 adet üzüm numunelerinde kalıntı incelemesi yapılmıştır. 1996 yılında %7,9; 1998 yılında %6,5; 1999 yılında ise %2,5 oranlarında numunelerde kalıntı tespit edilmiştir. 259 şarap numunesinde ise kalıntı bulunamamıştır. Ayrıca 1998 ve 1999 yıllarında farklı enstitülerde yapılan çalışmalarda toplam 846 üzüm numunesi ve 190 şarap numunesi analize alınmış, üzüm numunesinde, 1998 yılında %6,1 ve 1999 yılında %2,1 oranında kalıntı tespit edilmiş ve şarap numunelerinde kalıntı tespit edilememiştir.

Dogheim ve ark. (2001), 6 ilden ve 8 yerel marketten en çok tüketilen sebze ve meyvelerden topladıkları 1579 örneği organik fosforlu, organik nitrojen bileşikler ve bazı sentetik pyrethroidler içeren 53 farklı pestisit kalıntılarını yönünden incelemişlerdir. Analiz ettikleri 1579 örneğin 510 adedinde sadece dithiocarbamate kalıntı analizi yapmışlardır. Analize aldıkları örneklerin %76,1'inde tespit edilebilir kalıntı olmadığını, kalıntı tespit ettikleri örneklerin ise %2,59'unda MRL'nin aşıldığını bildirmişlerdir. Meyve ve sebzelerde ihlal edici pestisit olarak chlorpyrifos, carbaryl, dimethoate, bromopropylate, profenofos kalıntılarının bulunduğunu ve dithiocarbamate kalıntısı için inceledikleri 510 örneğin %9,4'ünde (bir üzüm ve bir şeftali ile temsil edilen) dithiocarbamate kalıntısı tespit etmişler, bu oranın kalıntı tespit edilen örneklerin tümünün %0,39'lük kısmını teşkil ettiğini bildirmişlerdir.

Ankara, İzmir İl Kontrol Laboratuvar Müdürlükleri ve Bursa Gıda Kontrol ve Merkez Araştırma Enstitüsü'nün birlikte yürüttükleri proje kapsamında 1996-2000 yılları arasında toplam 999 adet örnekle çalışılmış, sonuç olarak 429 adet elma örneğinin 6 adedinde tolerans üstü dithiocarbamat grubu pestisit saptanmıştır. İnsektisitler bakımından sorun görülmemiştir. 180 adet yaş üzüm örneğinde dithiocarbamat grubu pestisit aranmış ve bulunmamıştır. İnsektisit grubundan ise 12 adet örnekte limit üzerinde değer bulunmuştur. Yapılan çalışma sonucunda, yaş üzüm örneklerinde %6,6 oranında tolerans üzerinde değerlere rastlanmıştır (Anonim 2002).

2001 yılında AB komisyonunun direktifleri doğrultusunda pestisit kalıntı izleme programı çerçevesinde üye ülkeler elma (2641 numune), domates (2016 nu-

nume), marul (1838 numune), çilek (1652 numune), üzüm (1721 numune) olmak üzere toplam 9868 numunede çalışmalar yapmışlar, sonuç olarak, toplam örneğin %59'unu kalıntı tespit edilemeyen örnek miktarı, %37'sini MRL değerinde veya altında kalıntı tespit edilen örnek miktarı ve %4,3'ünü ulusal ve uluslararası MRL değerinin üzerinde kalıntı tespit edilen örnek miktarı oluşturmuştur (Anonymous 2003).

2003 yılında AB komisyonunun direktifleri doğrultusunda pestisit kalıntı izleme programı çerçevesinde üye ülkeler karnabahar 631 numune, biber 1754 numune, buğday 1021 numune, patlıcan 706 numune, pirinç 635 numune, üzüm 2163 numune, salatalık 1150 numune ve bezelye 519 numune olmak üzere toplam 8579 numunede çalışmalar yapmışlar, sonuç olarak, toplam örneğin %65'ini kalıntı tespit edilemeyen örnek miktarı, %32'sini MRL değerinde veya altında kalıntı tespit edilen örnek miktarı ve % 'ünü ulusal ve uluslararası MRL değerinin üzerinde kalıntı tespit edilen örnek miktarı oluşturmuştur (Anonymous 2005).

Otteneder ve Majerus (2005), Almanya, Lüksemburg ve Ahr bölgesinden hasat edilen 82 adet üzüm ve bunlardan elde edilen şaraplardaki pestisit kalıntı düzeylerini incelemişlerdir. Yapılan çalışmada üzüm örneklerinde toplam 22 aktif madde; şaraplarda ise pyrimethanil, metalaxyl, azoxystrobin, cyprodinil ve fenhexamid aktif maddeleri tespit etmişlerdir.

Tatlı (2006), 11 adet kuru üzüm örneklerinde yaptığı pestisit kalıntı analizleri sonucunda, 3 numunede (Kü1, Kü2 ve Kü10) tespit edilebilir düzeylerde pestisit kalıntısına rastlanmamıştır. Diğer numunelerde ise değişik düzeylerde pestisit kalıntısının bulunduğunu belirlemiştir. Elde ettiği sonuçlara göre, Kü3 örneğinde, chlorpyrifos-ethyl 9, Lambda-cyhalotrin 26 µg/kg, pyrimethanil 10 µg/kg; Kü4 örneğinde, chlorpyrifos-methyl 51 µg/kg, deltamethrin 32 µg/kg, dichlofluanid 113 µg/kg, kresoxim-methyl 22 µg/kg, Lambda-cyhalothrin 61 µg/kg, procymidone 51 µg/kg; Kü5 örneğinde, Lambda-cyhalotrin 32 µg/kg, procymidone 82 µg/kg, pyrimethanil 50 µg/kg; Kü6 örneğinde, chlorpyrifos-ethyl 38 µg/kg, procymidone 174 µg/kg; Kü7 örneğinde, cypermethrin 56 µg/kg, monocrotophos 94 µg/kg, procymidone 96 µg/kg, pyrimethanil 10 µg/kg; Kü8 örneğinde, cypermethrin 60 µg/kg; Kü9 örneğinde, cypermethrin 96 µg/kg, chlorpyrifos-ethyl 32 µg/kg, Lambda-cyhalotrin 21 µg/kg, procymidone 13 µg/kg; Kü11 örneğinde, cypermethrin 18 µg/kg, chlorpyrifos-ethyl 10 µg/kg, Lambda-cyhalotrin 10 µg/kg, procymidone 44 µg/kg pestisit kalıntısı bulunmuştur. Ayrıca araştırmacı, kuru üzümün Türk Gıda Kodeksi ve AB MRL tolerans değerlerinin mevcut olmaması nedeniyle değerlendirmen yapılamadığını belirtmiştir.

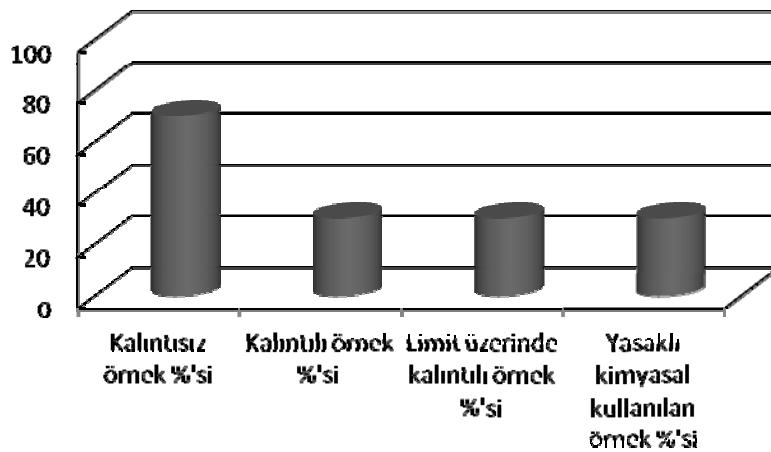
Tatlı (2006), 15 adet yaş üzüm örneklerinde yaptığı maksimum kalıntı analizleri sonucunda ise, 4 adet numunede (Tü2, Tü13, Tü14 ve Tü15) tespit edilebilir düzeylerde pestisit kalıntısının bulunmadığını, kalan diğer numunelerde kalıntıların olduğunu bildirmiştir. Araştırma sonuçlarına göre, Tü1 örneğinde, procymidone 250 µg/kg; Tü3 örneğinde azoxystrobin 48 µg/kg, cypermethrin 65 µg/kg, procymidone 12 µg/kg; Tü4 örneğinde, deltamethrin 10 µg/kg, lambda-cyhalothrin 56 µg/kg, procymidone 50 µg/kg; Tü5 örneğinde, chlorpyrifos-ethyl 35 µg/kg, deltamethrin 10 µg/kg, lambda-cyhalothrin 54 µg/kg, procymidone 129 µg/kg; Tü6 örneğinde, chlorpyrifos-ethyl 17, deltamethrin 10, iprodione 500, lambda-cyhalothrin 47, procymidone 68 µg/kg, quinalphos 23 µg/kg; Tü7 örneğinde, bifenthrin 23 µg/kg, chlorpyrifos-ethyl 24

µg/kg, cypermethrin 110 µg/kg, deltamethrin 33 µg/kg, lambda-cyhalothrin 55 µg/kg, procymidone 448 µg/kg, Tü8 örneğinde, cypermethrin 38 µg/kg, lambda-cyhalothrin 19 µg/kg, procymidone 30 µg/kg, 10, quinalphos 11 µg/kg; Tü10 örneğinde, cypermethrin 32 µg/kg, lambda-cyhalothrin 28 µg/kg, procymidone 25 µg/kg; Tü11 örneğinde, cypermethrin 17 µg/kg, lambda-cyhalothrin 26 µg/kg, procymidone 10 µg/kg; Tü12 örneğinde, cypermethrin 44 µg/kg, iprodione 358 µg/kg, lambda-cyhalothrin 60 µg/kg, procymidone 11 µg/kg, propargite 730 µg/kg pestisit kalıntılarında rastlanmıştır. Örneklerde tespit edilen pestisitlerden quinalphos hariç diğerlerinin kalıntı miktarları TGK ve AB MRL tolerans değerlerinin altında bulunmuştur.

Tablo 6. Çilek meyve numunelerinde tespit edilen pestisit kalıntı miktarları

Örnek No	Bulunan Kalıntı	Kalıntı Miktarı (µg/kg)	Türk Gıda Kodeksi (TGK) Tolerans Değeri (µg/kg)
Ç1	TEDB		
Ç2	Chlorpyrifos	5.0	10.0 (YASAK)
Ç3	TEDB		
Ç4	TEDB		
Ç5	TEDB		
Ç6	Chlorpyrifos	11.0	10.0 (YASAK)
Ç7	TEDB		
Ç8	TEDB		
Ç9	TEDB		
Ç10	Chlorpyrifos	10.0	10.0 (YASAK)

TEDB: Tespit Edilebilir Düzeyde Bulunamamıştır.



Şekil 2. Çilekte kalıntılı, kalıntısız, Türk Gıda Kodeksi toleransının üzerinde kalıntılı ve yasaklı kimyasal kullanılan örneklerin yüzdeleri

İncelenen 10 adet çilek numunesinden 3 tanesinde kullanımı tamamen yasaklanan Chlorpyrifos'un 5.0, 11.0, 10.0 µg/kg düzeyinde kalıntısına rastlanmıştır (Tablo 6). Kalıntısız örnek oranı %70, kalıntılı örnek, limit üzerinde kalıntılı örnek ve yasaklı kimyasal

kullanılan örnek oranları %30'ar olarak bulunmuştur (Şekil 2). Tatlı (2006), 15 adet çilek örneği ile yürütüğü denemesinde 4 adet çilek numunesinde herhangi bir pestisit kalıntısına rastlamazken kalan 11 örnekte değişik düzeylerde pestisit kalıntıları tespit etmiştir.

Araştırma sonuçlarına göre, Ç3 örneğinde, 64 µg/kg procymidone; Ç5 örneğinde 90 µg/kg procymidone; Ç2 örneğinde, 20 µg/kg dichlorvos; Ç8 örneğinde 490 µg/kg dichlorvos pestisit kalıntısı bulunmuştur. Tespit edilen kalıntılardan dichlorvosun, Ç2 örneğinde miktarı TGK ve AB MRL tolerans değerlerinin altında kalırken, Ç8 örneğinde bu etken maddenin elde edilen kalıntısı tolerans değerlerinin üzerinde olmuştur.

Sonuç ve Öneriler

Bu çalışmada, üzüm meyve türlerinden 101 adet yaş üzüm ve 10 adet çilek numune sonuçlarına göre Konuya ilinde halkın tüketimine sunulan bu türlerdeki kalıntı sorununun boyutlarını tam olarak yansıtmak ve kesin yargılarda bulunmak doğal olarak mümkün değildir. Ancak mevcut çalışma bu tarımsal ürünlerdeki kalıntı problemlerine az da olsa ışık tutmuş ve verileri ortaya koymuştur.

Pestisitlerin çevre ve kalıntı açısından en uygun kullanım koşulları ve dikkat edilmesi gereken noktalar açısından gözlemlenen eksiklikler bulunmaktadır. Bunlar; kimyasal isim-ticari isim ilişkisinin bilinmemesi nedeniyle ilaç satın alınırken zorluklar yaşanması, bayinin insafına kalınması; bayii ve komşu tavsiyesi ile uygulama yapılması; eksik veya fazla doz kullanılması; depoların ve uygularken zorunlu güvenlik tedbirlerine uyulmaması; ilaçlama aleti kalibrasyonunun gerektiği gibi yapılmaması; son ilaçlama ile hasat arasındaki zorunlu "bekleme süresi" kavramının yeterince bilinmemesi ve bu süreye gereken önemin verilmemesi; bekleme süresine uyulmamasından ve fazla doz gibi nedenlerden kaynaklanan, ürünlerdeki pestisit kalıntısı konusunun yeterince bilinmemesi; ilaç etiketinde mevcut olan diğer birçok uyarı ve açıklamanın anlaşılabilmesi veya dikkate alınmaması gibi hususlardır. Tüm bu sorunların çoğunluğunun kontrolsüz ve bilinçsiz kullanımdan ortaya çıktığı görülmektedir. Sonuç olarak, pestisit uygulayacak kişilerin mutlaka eğitilmiş ve yetkilendirilmiş olmaları, pestisitlerden kaynaklanan pek çok sorunun çözümüne katkı sağlayacaktır.

Kaynaklar

Abhilash P.C., Singh, N., 2009. Pesticide use and application: An Indian scenario. *Journal of Hazardous Materials*, 165(1-3): 1-12.

Agnihotri, N.P., 1999. Pesticide Safety and Monitoring, All India Coordinated Research Project on Pesticides Residues, Indian Council of Agricultural Research, New Delhi, India.

Anonim, 2002. Tarım ve Köy İşleri Bakanlığı, Koruma ve Kontrol Genel Müdürlüğü, Gıdalarda Katkı-Kalıntı Bulaşanların İzlenmesi-2 Yayın Kitabı, Bursa-2002. 99s.

Anonymous, 1991. Survey of the Environment, The Hindu.

Anonymous, 1998. Monitoring of Pesticide Residues in products of plant origin in the E.C., Report 1996, Annexes to the document XXIV/1774/98, Annex III.

Anonymous, 2003. European agchem market declines. *Agrow*, 416:9.

Anonymous 2005. Monitoring of pesticide residues in products of plant origin in the E.C., Report 2003. Commission Staff Working Document, Brussels, 26.10.2005, SEC(2005) 1399.

Anonymous 2011. ICAR, Report of the Special Committee on Harmful Effects of Pesticides, ICAR, New Delhi, 1967, p. 78.

Berny P., 2007. Pesticides and the intoxication of wild animals. *Journal of Veterinary Pharmacology and Therapeutics*, 30(2): 93-100.

Cabras, P. and Conte, E., 2001. Pesticide residues in grapes and wine in Italy Food Additives and Contaminants, 18(10):880-885.

Cesnik H.B., Gregorcic A., Cus F., 2008. Pesticide residues in grapes from vineyards included in integrated pest management in Slovenia. Food Additives and Contaminants Part A-Chemistry Analysis Control Exposure & Risk Assessment, 25(4): 438-443.

Delen, N., 2008. Fungusitler. Nobel Yayınevi, İzmir.

Dogheim, S. M., Alla, S. A. G., El-Marsafy, A. M., 2001. Monitoring of pesticide residues in Egyptian fruits and vegetables during. *Journal of AOAC International* 84 (2):519-531 MAR-APR 2001.

Güvençer, A., Küçükkalıpcı, F., Koçer, F., Nurlu, K., 1986. Gıda maddelerinde tarımsal ilaç bakiyelerinin araştırılması. TUBİTAK, TOAG/497, 1-71.

Karaca, İ., R. Ay ve G. Karaca, 2005. Pestisitlerin çevre ve insan sağlığı üzerindeki etkileri. *Hasad, Bitkisel Üretim*, 21(245): 86-89.

Kaya, Ü. ve Altındişli A., 1998. Omcanın gelişme kriterlerinin zirai mücadele ve kalıntı açısından incelenmesi üzerinde bir araştırma. 4. Bağcılık Sempozyumu Bildirileri, 20-23 Ekim, Yalova, 222-227.

Lehotay, S. J., 2007. Determination of pesticide residues in foods by acetonitrile extraction and partitioning with magnesium sulphate collaborative study, *Journal of AOAC International*, vol:90, no:2.

Otaç, C., 1974. Ege ve Güney Anadolu bölgesinde zarar yapan salkım güvesine (*Lobesia botrana* Schiff) karşı ilaç denemelerinde kullanılan bazı ilaçların bakiye durumları üzerinde araştırmalar. *Zir. Müc. A. Yıll.*, 30-31.

- Otteneder H., Majerus P., 2005. Pesticide residues in wine, transfer from grapes. *Bulletin O.I.V.*, 78, 889-890, pp. 173-181.
- Rekha, B., Naik, S. N. and Prasad, R., 2006. Pesticide residue in organic and conventional food-risk analysis. *J. Chem. Hlth. Saf.* 13 , pp. 12-19.
- Tatlı Ö., 2006. Ege bölgesine özgü bazı yaş meyve, sebze ve kurutulmuş gıda ürünlerinde pestisit kalıntı düzeylerinin tespiti. Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Toprak Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi, 120s.
- Uçan HN, Dursun S., Gür K., Aktümsek A. 2009. Organochlorine Pesticide Residue Analyses in Some Fruit Samples Collected from Konya City Supermarkets. *Asian Journal of Chemistry*, 21(6): 4843-4855.
- Yıldız M., Gürkan O., Turgut C., Ünal G., 2005. Tarımsal Savaşımında Kullanılan Pestisidlerin Yolaçtığı Çevre Sorunları. TMMOB Ziraat Mühendisleri 6. Teknik Kongresi 3-7 Ocak, Ankara.