

ZİRÂİ MÜCADELE İLÂÇLARININ BAKIYE ANALİZLERİ

Cânâ OTACI

Son 20—25 Yıldanberi sentetik organik insektisit, fungusit, herbisit v.s. nin Zirai Mücadele de çok miktarda kullanılmasıyla ortaya çıkan bir problem mevcuttur. Bu; ilâcın kullanılmasından sonra mahsulde kalan az miktarlarıdır ki fazla olurlarsa insan veya hayvan sağlığına zararlı olabilirler Bunlara ilâcın bakiyesi «Residue» adı verilir.

Bakiye miktarları tayin edildikten sonra milyonda kısımlar olarak ifade edilir: ppm. Bunlar üzerinde insan ve hayvan sağlığına zararlı olmayacak miktarlarını bulmak için araştırmalar yapılır. Her ilâcın, birçok mahsulde zararlı olmayan ppm miktarı, bu ilâcın kabul edilmiş toleransları olarak alınır. Bunların, her memleketin kendi şartlarına göre tayin edilmiş olması lâzımdır. Bu miktarlardan fazla ihtiva eden kabul edilmez veya mümkünse düşmesi beklenir ve pazara sevk edilir. Bu hususlar ileri memleketlerde kanunlaşmıştır. Memleketimizde bakiye tayinleri başlamış durumda değildir ve memleketimiz şartlarında tesbit edilmiş toleranslar henüz yoktur. Enstitümüz bu yolda çalışmalara ilk adımı atmıştır.

Her hangi bir mahsulde bakiye analizine başlamadan önce ilk akla gelen şey nümunenin nasıl alınacağıdır.

NÜMUNE ALMAK :

Nümunenin ne şekilde alınacağı kullanılmış olan ilâca, mahsul veya maddenin mahiyetine bağlıdır. Alınacak nümune miktarında ise ilâcın kullanma dozunu ve tayinde kullanılacak mikro metodun hassasiyetini düşünmek icap eder. Nümunelerini soğuk hava depolarında veya freezer de muhafaza edecek lâboratuvarlarda fazla miktarda nümune almak; tekrar etme imkânı bakımından iyidir. Alınan nümunelerin derhal analizleri mümkün değilse kısa müddet için 5°—10 C° ta daha uzun müddet içinse —10° — —30°C da saklanmaları lâzımdır.

Amerika ve İngilterede ekseriyetle «Onlar kaidesi»ne göre nümune alınır da bunu bizim şartlarımızda tatbik etmek zordur. Bunun için nümune alınırken düşünülecek ilk şey nümunenin, alınan mahsuldeki ilâcı temsil edebilecek kabiliyette olabilmesidir. Bunun için kabil olduğu kadar çok

yerden azar azar nümune alıp karıştırmak lâzımdır. En iyi şekilde nümuneyi alabilmek için, alınması icap eden miktar ve alma şekli, önceden analizi yapacak ve nümuneyi alacak olanlarla kararlaştırılmalıdır.

Alınacak nümuneler mümkün olduğu kadar el değmeden, doğrudan doğruya kavanoz veya polietilen torbalara alınmalı ve derhal üzerlerine hangi bloktan, ne maksatla, hangi tarihte alındığı yazılı bir etiket konmalıdır. Buna ayrıca yapılan tatbikat (doz ve tekrarı) meteorolojik durum, haşere veya hastalık durumu, daha evvelki muameleler hakkında eklenecek malûmat neticelerin kıymetlendirilmesi bakımından faydalı olur. Umumiyetle ilâçlamadan sonra muhtelif zaman aralıklarıyla nümuneler alınır. Bu da mahsulün yenme veya kullanma durumuna bağlıdır.

Muhtelif bitkilerden nümune alma tekniği için aşağıdaki örnek vardır. Bunun her zaman tatbiki mümkün değildir, bilhassa alınan miktar fazladır, zira Avrupa ve Amerikada nümuneler tahlil için birçok laboratuvara birden gönderilmektedir. Fakat umumi olarak iyi bir fikir vermektedir.

A) Büyük ağaçlı meyvalardan nümune almak :

1 — 50 veya daha fazla meyva almak faydalıdır.

2 — Muhtelif ağaçlardan nümune alırken bir kişi saat yönünde, diğeri aksi yönde dönerek toplarlarsa ferdi hatalar daha azalmış olur.

B) Salkım şeklinde olan meyvalardan nümune almak :

1 — 5—10 Kg. arasında nümune alınmalıdır.

2 — Bakiyesi tayin edilecek ilâç bunlarda ekseriya yüzeyde olduğu için salkım doğrudan doğruya alınacak kabın içine düşürülmelidir veya el değdirmeden pens, makas v.s. ile salkımın alt, orta ve üst kısımlarından taneler kaba alınmalıdır.

3 — Her sıradan 15—20 gram nümune alınmalıdır. Çok alçak ve çok yüksek salkımlardan nümune almaktan kaçınılmalıdır.

C) Ağaç yapraklarından nümune almak :

1 — Ağacın cinsine ve kullanılan ilâca çok dikkat edilmelidir.

2 — Rast gele altı ağaç nümune almak için seçilir. Bir kişi birinci ağaçta saat yönünde dönmek şartıyla her 1/4 dönüşte 5 yaprak olmak üzere bir ağaçtan 20 yaprak toplar. Bu esnada başka biri, aksi yönde dönerek 2 inci ağaçtan aynı şekilde 20 yaprak alır. Bu suretle 1,3 ve 5 inci ağaç birinci tarafından 2,4 ve 6 diğeri tarafından bu şekilde toplanır. Sonra yer değiştirilir ve yönler aynı olmak üzere diğelerinden alınır, nümuneler birleştirilir.

D) Yem bitkilerinden nümune almak :

1 — Balyalanmış bitkilerden nümune almak için rast gelen açılan 20 balyadan 1/2 Kg. lık olmak üzere pens, makas v.s. ile alınır.

2 — Tarladan alınacak nümuneler için 20 muhtelif yerin 10 dm.² lık sahalarından alınacak 1/2 Kg. lık nümuneler birleştirilir.

E) Fasulye, Bezelye gibi taneli sebzelerden nümune almak :

1 — 10 Kg. nümune alınır.

2 — İki toplayıcı aynı bitkiyi karşılıklı geçerek toplarlar ve diğesine geçerken toplama kaplarını değiştirirler.

F) Hıyar, kabak, kavun, karpuz gibi sebzelerden nümune almak :

Tarladaki vaziyetine göre her sıradan bir nümune alınır ve birinin ortasından alınırsa diğerinin üst veya alt tarafından alınarak yer değiştirilmiş olur. Toplanacak miktar mahsulün büyüklüğüne göre değişir.

G) Ispanak, marul, salatalık gibi yapraklı sebzelerden nümune almak :

Her sıradaki muhtelif bitkilerden 2 yapraktan fazla olmamak şartıyla alınır.

H) Lahana, karnabahar, kereviz gibi sebzelerden nümune almak :

Her sıradan nümune almak şartıyla toplanır, toplanan nümuneler hacim itibariyle çok olursa her biri dörde bölünerek, hepsinden 1/2 veya 1/4 ü alınarak birleştirilir.

I) Patates, havuç, pancar gibi sebzelerden nümune almak :

Her sıranın, çok kenar olmıyan yerlerinden hasattan evvel muhtelif zamanlarda alınır. Yumruların dışarda kalmamış olmasına bilhassa dikkat edilmelidir.

İ) Fındık, biber, domates, kiraz, çilek gibi ufak taneli bitkilerden nümune almak :

Mümkün olduğu kadar kenar kısımlarından olmamak üzere büyükçe tanelerden 10 Kg. küçük tanelilerden 5 Kg. nümune rast gele seçilen bitkilerden fakat her sıradan olmak şartıyla toplanır.

J) Fümige edilmiş maddelerden nümune almak :

Bunlardan nümune almak bilhassa dikkat ister. Fümigasyon esnasında nümune almak hususi tertibatla mümkündür. Fümigasyondan sonra alınacak nümune ya iyice kapalı bir kaba veya tartılarak doğrudan doğruya çözücüye (Solvente) alınmalıdır. Zira sıcaklık farkı, bilhassa yüzeyde olan fümigantın buharlaşmasına sebep olur. Meselâ tütünlerden nümune alırken kapalı bir teneke kutuya almak ve üzerini bir lâkla iyice kapatmak lâzım gelir. Ayrıca açık olarak alınan nümunedede de mukayese analizleri yapılır.

NÜMUNELERİN ÇÖZÜCÜYE (SOLVENTE) ALINMASI

Buradaki iş tamamen analizi yapacak olana düşmektedir. Tayin için kullanılacak metod ve çekmek (Extraction) için kullanılacak çözücü gerek mahsul gerekse laboratuvar şartlarına bağlıdır. İdeal olarak, kullanılan Zirai Mücadele ilâcının aktif maddesinin en çok ve en saf olarak geçeceği çözücü aranır. Fakat umumiyetle bu çözücüye pigmentler, proteinler v.s. de geçer ki bunlardan da ayırmak ayrı bir safhayı icap ettirir.

Nümune, tayinin yüzey ve iç kısımlarında, bir arada veya ayrı ayrı yapılacağına göre bir muameleye tabi tutulur. Bunun için bir çok aletlere ihtiyaç vardır; Muhtelif tipte bıçaklar, bisturiler, dilme makineleri, el değirmenleri, parçalayıcı makineler (blendor, macerator) usare çıkaracak, karıştırarak makineler (mixer) kıyma makineleri, bilyeli ve taşlı değirmenler, santirfüjler çalkalayıcı cihazlar, çözücüye almak için extraction cihazları v.s. gibi.

Burada mahsulün cinsine göre alet kullanılır ve istenilen büyüklükte parçalar haline getirilir. Meselâ: Kaysılar bıçakla dörde bölünür, kerevizler et dilme makinesinde 1/4 cm. lik dilimlere ayrılır, üzümmler doğrudan doğruya alınır

İhtiyaç gösteren yoldan geçirilen materyal çözücü ile gereken tarzda muamele ettirilir: Extraction, çalkalama, karıştırma v.s. teknikleri kullanılır.

Bu suretle çözücüye alınmış olan ilaç mahsul bakiyesinden ayrılma- mışsa; süzme, santirfuj pipetleme v.s. ile alınır. Bunun, analiz için çok fazla bekletilmemesi icap etmektedir. Bazı ahvalde soğuk hava depoların- da dahi bekletmek yanlış neticelere sebep olmaktadır. Buna mukabil hid rokarbon bileşikleri çözücü içinde 3°C de uzun müddet muhafaza edilebi- lirler.

TEMİZLEME (CLEAN—UP)

Buraya kadar yapılan işlemlerden aktif maddeyi ihtiva eden çözelti (Stripping solution) elde edilmiştir. Fakat bu ekseriyetle çözücüde çözünen diğer maddeleri de ihtiva ettiğinden koyu renklidir. Tayin için kullanılacak metod «Mikro Metod» ekseriyetle colorimetric (Renk ölçülmesine dayanan) spectrophotometric (Spectrum ölçülmesine dayanan) olacağı ve diğer maddelerin aktif madde tayinine tesiri olacağı için bunlardan tama- men temizlenmesi icap etmektedir. Bu ekseri fiziki veya kimyevi bir ayır- ma şeklinde olur. Buna başlamak için önce elde edilmiş çözeltinin (Strip- ping solution'un) kesifletirilmesi lâzımdır. Buda rast gele yapılamaz, gene aktif maddeye, çözücüye ve kullanılacak metoda bağlıdır. Fiziki ayır- manın, chromatography (Absorbsiyon tekniği) kısmında absorpsiyon kabiliyeti fazla olan maddeler kullanılır. Bunlar; aktif kömür, silika, alumina, sakkaroz, diatoma toprağı, ion değıştiricileri (ion exchanger) v.s. gibi mad- delerdir. Bu maddelerin tayin edilecek maddeyi absorbe etmeyip diğerleri- ni absorbe etmesi istenir. Bu yolla temizleme ekseriyetle bir kolon (Column) kullanılarak yapılır. Elverişli çap ve uzunlukta bir kolona absorbent mad- de konur, bu hareketsiz fazı teşkil eder, üzerine kolondan maddeyi alacak çözücü konur ki bu da hareketli fazı (Mobile solvent) teşkil eder. Burada kullanılan solvent ilkinin aynı olmayabilir. Solventin, kolondan akması için icap ederse basınç kullanılır; eğer kullanılıyorsa bunun her çalışma da aynı olması maddenin homogen dağılmasını temin eder. Bu suretle hazır- lanmış olan kolondan aktif madde ihtiva eden çözelti geçirilir. Kolonda istenmiyen maddeler tutulur ve renksiz olan aktif madde çözeltisi (G'uent) alınır. Burada kullanılacak absorbent madde, kolonun ebatları, geçirilen solvent, icap eden basınç için bir çok tecrübeler yapmak lâzım gelir. Me- selâ; «Pateteste Brestan bakiye analizleri» çalışmam da 24 muhtelif absorbent; 4 ayrı solvent, 2 muhtelif basınç ve 2 değışik çapla, ayrı ayrı denenerek en iyisi seçilmiştir.

Ayrıca fiziki yolla temizlemek için; destilasyon, su buharı destilasyo- nu, vakum destilasyonu, kristalizasyon v.s. teknikleri kullanılır.

Kimyevi yolla temizlemede ise geçen maddenin cinsine göre oksidas- yon, redüksiyon, hidroliz, sabunlaştırma, dehidroklorizasyon, esterleştirme v.s. teknikleri kullanılır.

Burada ortaya bir problem çıkmaktadır: Temizleme de hangi yol kul- lanılırsa kullanılsın bunun maddeye de muhakkak bir tesiri vardır. Bunun ne kadar olduğunun tesbiti çok önemlidir. Bunun için de ayrıca yapılacak «geri kazanma» (Recovery) tecrübelerine buna göre bir ilâve yapmak lâ-

zım gelir: Hem aktif maddenin doğrudan doğruya kendisi; hem de müşahit çözeltilinin bir kısmına ilâve edilen aktif madde hangi temizleme yolu kullanılıyorsa onunla - Meselâ kolondan geçirilerek-analiz edilir ve böylece temizlemede olacak kaybın yüzdesi tayin edilir.

ANALİZ :

Bu suretle temiz ve kesif hale gelmiş olan ve yalnız aktif maddeyi ihtiva eden çözeltili de (eluent) evvelce kararlaştırılmış metodla tayin yapılır. Daha evvelde belirtildiği gibi bu hassas bir mikro analiz metodu olmalıdır. Mümkünse çift paralel çalışılır ve ortalama alınır. Burada da ilk safhadan başlayarak müşahite ilâve edilen aktif madde ile geri kazanma (**Recovery**) tecrübeleri yapılmalıdır. Ayrıca müşahit üzerinde de yapılacak tayin metodun bu madde üzerindeki hassasiyetini de belirtir. Metodlar ekseriyetle saf maddeden hazırlanmış bir grafik icap ettirmektedirler.

DEĞERLENDİRİLMESİ :

Bulunan neticeler, recovery tecrübeleri göz önüne alınarak kullanılan miktara göre hesaplanır ve ppm olarak ifade edilir. Bunlar daha evvelce denenmiş olan değerlerle mukayese edilerek ve ayrıca kendi şartlarımıza göre çalışmalar yapılır.

L İ T E R A T Ü R

- 1 — Blanck. F.C. 1955. Handbook of Food and Agriculture. Reinhold publishing corporation. Chapman and Hall Ltd. London.
- 2 — Fahey. J. E. 1952. Relating to sampling of crops for spray residue Analysis U.S. Dept. Agr. 59 pp. Mimeo. 1953.
- 3 — Frear. D.E.H. 1955. Chemistry of the pesticides. D. Van Nostrand Company. Inc. Toronto, Newyork, London.
- 4 — Gunther. J.E. and Blinn R.C. 1955 Inter Science publishers Inc. Newyork.
- 5 — Zechmeister and Cholnoky: 1954 principles and proctice of Chromatography. Translated from second german edition by A.L. Bachajeck and F.A. Robinson. Chapman and Hall Ltd. London.

S U M M A R Y

This article gives, the steps of residue analysis process and sampling of crops for this scope and details for clean-up methods.