

KIRAZ VE MANDARINLERDE ROGOR BAKİYELERİ ÜZERİNDE ARAŞTIRMALAR

Ayten GÜVENER¹

Yücel GÜNAY²

GİRİŞ

1965 ve 1966 yıllarında kirazlarda kiraz sineği (*Rhagoletis cerasi* L.), portakallarda Akdeniz meyve sineği (*Ceratitiscapitate* Wiedeman) mücadelesinde kullanılan Rogor ilâcının bu mahsullerde kalan bakiye miktarlarının insan sağlığına zararlı seviyelerde bulunup bulunmadığını araştırmak maksadıyla çalışılmıştır. Kirazlarda son ilâçlama hasada yakın yani kirazlara ben düştüğü zaman mandarinlerde ise kesif ilâç kullanılarak kısmi yem metoduna göre yapıldığından, konu önemli görülmüş, önce literatürde mevcut muhtelif analiz metotları incelenmiştir.

Sebze ve meyvelerin bazılarında Rogor tayini için araştırmacılar tarafından verilmiş çeşitli metotlar mevcuttur.

Laws ve Webleyin (1961) bildirdiği metotta, organik fosfatlı insektisit, suda veya petrol eterinde çözüldüğüne göre muameleye tabi tutulur. Rogor suda çözülenler arasındadır. Karbon kolonundan geçirilerek bitkisel boyar maddelerden izole edilir ve sonra moleküldeki fosforu tayin ederek rogor miktarı bulunur.

Chilwel ve Beacham'ın (1960) metodunda pH 4 te Rogor suyla ekstrakte edilir, bunu takiben ekstraktın pH sı 7 ye ayarlanır, vakumda mikro destilasyon yaparak Rogor izole edilir, yağ yakmaya tabi tutularak moleküldeki organik fosfor, anorganik fosfor haline geçirilir ve Brenblum ve Chain (1938) metoduyla fosfor miktarı bulunarak rogor hesaplanır.

Giang ve Schecter (1963) sütte Rogor tayini için kolorimetrik bir metot vermişlerdir. Bu metotta Rogor kloroformla ekstrakte edilir, sonra Nuchar - Alumina - Cellit kolonundan geçirilerek temizlenir. Çözeltisi tamamen uçurulduktan sonra bakiyeye Amonyum klorür koagülasyon çözeltisi konup süzülür, gayri safiyetler n-hexanla ekstrakte edilerek alınır. Kloforma alınan rogor alkalik bir çözeltiyle muamele edilerek metilamin ve thioglycolic aside hidrolizlenir. Thioglycolic asit, sodyum phospho - 18 - tungstate ve üresiyantür çözeltisiyle karıştırıldığında mavimsi renkli bir bileşik verir. Bu çözeltinin renk dansitesi spektrofotometrik olarak ölçülür.

Henry Frear (1964) tarafından verilen metot ise Rogorun sebze ve hayvan yemlerinde tayini içindir. Burada Rogor uygun bir solventle ekstrakte edilip temizlenmesi yapıldıktan sonra, hexan çözeltisine alınır, hidrobromik asitle çalkalıyarak hexandan izole edilir. Dekompozisyon balonuna alınan hidrobromik asitli Rogor bakiyesi, azot akımında asıtılır ve Rogorun bozul-

¹ Ziraî Mücadele İlâç ve Aletleri Enstitüsü Bakiye Analiz (Residue) Laboratuvarı Şefi - Ankara.

² Ziraî Mücadele İlâç ve Aletleri Enstitüsü Bakiye Analiz (Residue) Laboratuvarı Başasistanı - Ankara.

masından meydana gelen H_2S , çinko asetat çözeltisi içine sürüklenir. Teşekkül eden çinko sülfür, ferric chlorid ve dimethyl-p-phenylenediamine reaktifleriyle muamele edildiğinde methylen mavisi yapar. Mavi rengin dansitesi spektrofometrik olarak ölçülür. Bahsedilen bu metod kirazlarda ve portakallarda Rogor tayini için uygun bulunmuş, bu metottat verilen reaktif miktarları yerine Gunther'in (1964) diazinon bakiyeleri tayininde kullandığı reaktif miktarlarının kullanılması daha iyi sonuç vermiştir.

MATERYAL VE METOD

a) Numuneler :

Cetvel 1 de gösterilen ilaçlarla ilaçlanmış kiraz ve portakallar analizlenmiştir.

CETVEL 1

Denemeye alınan preparatlar

İlacın ticari adı	Firması	Formülasyon şekli	Aktif madde ve % miktarı	Kullanma dozu
Rogor L.	Koruma	Emülsiyon	0,0 dimethyl-S (N-methylcarbomoyl methyl) phosphorothiolothionate % 20	% 1.5
Rogor W. P.	Koruma	Islanabilir toz	» » % 20	% 1.5
Naciman			Protein	200 gr Rogor 40 + 500 gr. Naciman 10 litre suda

b) Cihazlar :

Özel hidroliz ve destilasyon cihazı,
150 ml. lik ayırma hunileri,
Blendor,
1 lt. lik balonlar,
Dereceli kaplar
İçi çukur elektrik ısıtıcısı ve regülatörü,
Döner vakum buharlaştırıcısı,
Spektrofotometre ve 1 cm. lik hücreleri,
Azot bombası.

c) Reaktifler :

— Susuz sodyum sülfat,
— 9 kısım kloroform + 1 kısım asetonitril karışımı,
— % 47,5 luk hidrobromik asit : % 48 lik olan hidrobromik aside, hacimce % 5 su ilâve edilir, fraksiyonlu destilemeye tabi tutulur. Destilatın

ilk ve son gelen fraksiyonlarının % 10 nu alınmaz. Ara fraksiyon, takriben ağırlıkça % 47,5 hidrobromik asit ihtiva eder. Kahverenkli şişede saklanır.

— Çinko asetat çözeltisi : 5 gr. çinko asetat 1 lt. destile suda çözülür.

— Demir (III) klorür çözeltisi : 1 ggr. $FeCl_3 \cdot 6 H_2O$ 5 ml. derişik hidroklorik asitte çözülür, su ile 100 ml. ye tamamlanır.

— Dimethyl - p - phenylendiamine çözeltisi : 0,15 gr. dimethyl - p - Phenylendiamine hydrochloride 30 ml. derişik hidroklorik asitte çözülür. Destile suyla 100 ml ye tamamlanır. Bu çözelti iki hafta kadar dayanıklıdır.

—N -Hexan.

— Reaktifleri hazırlamada ve kapları çalkalamada kullanılacak redistile su.

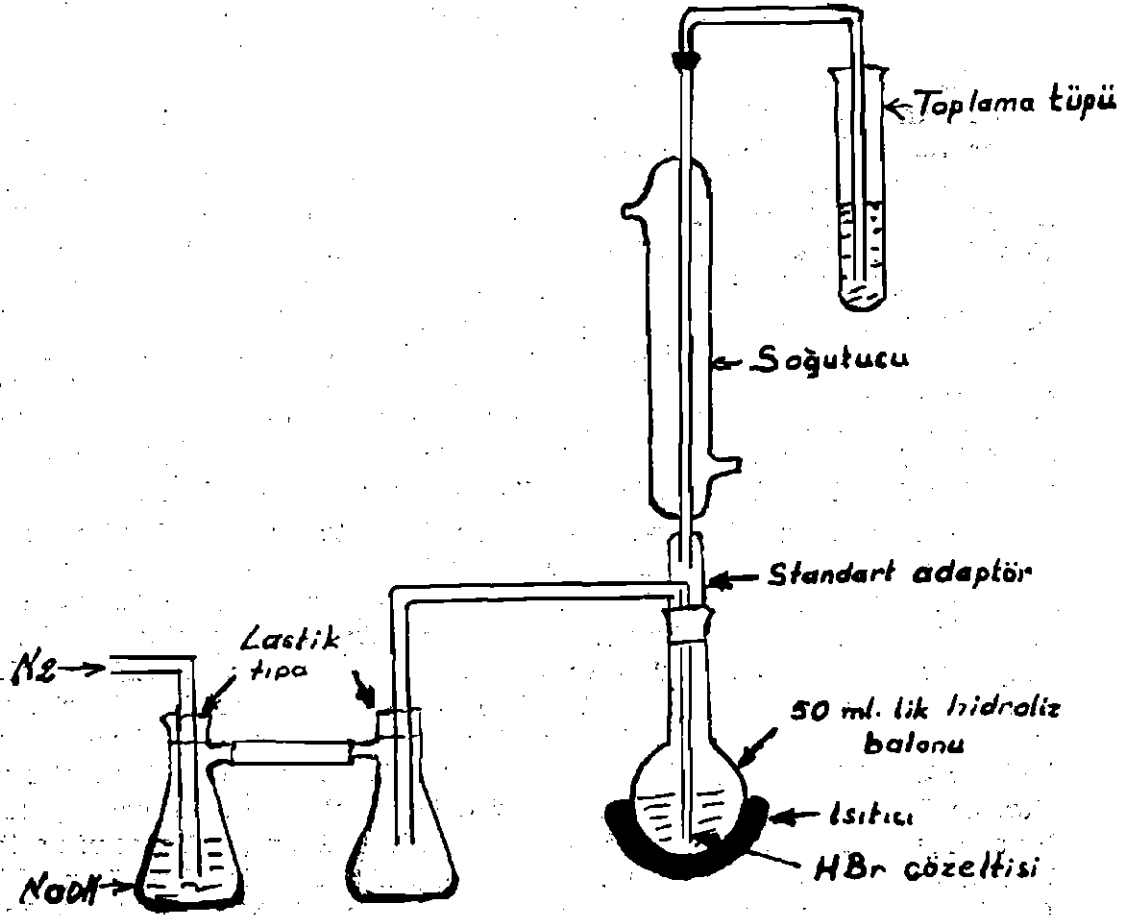
— Rogor standart çözeltisi : Rogorun chloroform içindeki çözeltisi hazırlanır 0-100 gamma arasında bilinen miktarlar alınarak çalşıılır.

d) Rogorun Kiraz ve Portakaldan ekstraksiyonu, ekstraktın temizlenmesi ve tayini.

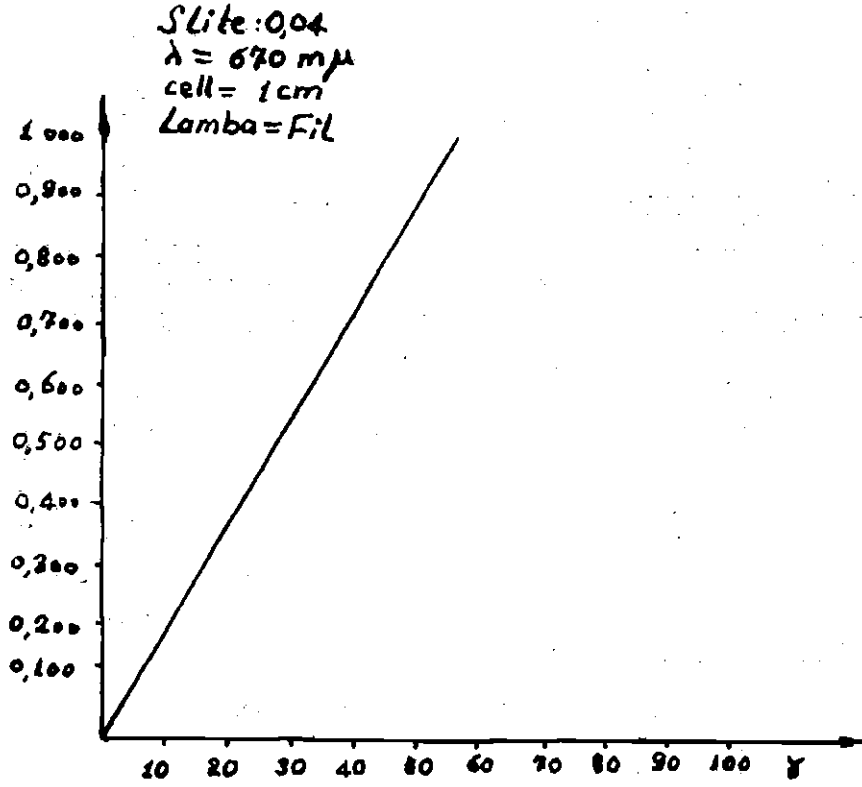
200 gr numune alınıp blendora konur. 200 gr susuz sodyum sulfat ve 350 ml kloroform - asetonitril karışımı ilâve edilir. Blendor çevrilir sonra ekstrakt cam pamuğundan süzülür, katı kısım iki defa daha 200 er ml lik chloroform asetonitril karışımıyla ekstrakte edilir. Ekstraktlar birleştirilir. Döner vakum buharlaştırıcısında 25 ml ye kadar buharlaştırılır. Buna 100 ml n-hexan ilâve edilir iyice karıştırılır yarım saat kadar bekletilir. Bulanık çözelti beyaz bant süzgeç kâğıdından süzülerek 250 ml lik ayırma hunilerine alınır. Balon 25 ml asetonitrille çalkalanır ve ayırma hunisine ilâve edilir. Ayırma hunisi 1 dakika kadar kuvvetle çalkalanır, fazların ayrılması beklenir. 30 ml destile su konur ve ayırma hunisi iki üç defa döndürülerek karıştırılır. Emülsiyon meydana geleceğinden kuvvetli çalkalamadan kaçınılır. Bazen ayırma hunisinde bekletme esnasında üç fazla teşekkül edebilir. O zaman alt faz 250 ml lik ayırma hunisine nakledilir ve geri kalan asetonitril fazı 15 ml lik suyla yıkanır. Ekstraksiyon ve yıkamalar iki defa daha 25 ve 30 ml asetonitril ve suyla zikredilen sıraya yöre tekrarlanır.

Asetonitril vakum buharlaştırıcısında buharlaştırılır, bulanık çözelti 250 ml lik ayırma hunisine aktarılır. Balon 15 ml chloroformla çalkalanır ve bu da ayırma hunisine alınır. Huni muhtevası iyice karıştırılır ve fazların ayrılması beklenir. Alt faz, kırmalı beyaz bant süzgeç kâğıdı üzerine konmuş 8 gr susuz sodyum sulfat üzerinden süzülerek 50 ml lik erlene alınır. Sulu fazın ekstraksiyonu iki defa 15 er ml chloroformla tekrarlanır. Chloroform ekstraktı vakum buharlaştırıcısında takriben 10 ml ye kadar indirilir 25 ml lik balon jojeye alınarak chloroformla markaya tamamlanır. Bundan ölçülü miktarlar çekilerek iğnesinde 50 ml hexan bulunan 150 ml lik ayırma hunisine konur. İki defa 6 şar ml bir defa 2 ml hidrobromik asitle 1 er dakika kadar çalkalılarak ekstrakte edilir. Asit tabakası 50 ml lik (A) hidroliz balonuna aktarılır, balon şekil 1 de görüldüğü gibi derhal destilasyon cihazına (B) raptedilir. Dekompozisyon neticesi çıkan H_2S si absorbe etmesi için tutucuya (C) 8 ml çinko asetat çözeltisi konur. Traşlı kısımlar 1 er damla suyla nemlendirilir. Soğutucudan H_2S si azot gazıyla birlikte sevkeden ve ucunda poröz bir cam bulunan uç, tutucuya daldırılır.

Dekompozisyon balonunun altına sıcaklığı ayarlanabilen ısıtıcı yerleştirilmiştir. Azot gazı saniyede 1 kabarcık verecek şekilde ayarlanır. Havayı çıkarmak için 15 dk ısıtmaksızın, azot gazı geçirilir. Soğutucunun suyu açılır. Reaksiyon karışımını bir saat kaynatmaya ve azot gazı geçirmeye devam edilir. Bu zaman sonunda, dekompozisyon neticesi, roğordan çıkan H_2S çinko asetat çözeltisinde çinko sülfür olarak tutulmuş olur. Rogor miktarı fazla ise göken ZnS gözle görülebilir. O zaman daha az miktarlarla çalışmak lazımdır. Tutucu yerinden alınır ağzı kapalı olarak buzda soğutulur. Diğer bir tüpte reaktif hazırlanır. Bunun için amin reaktifinden 2 ml demir III klorür reaktifinden 2 ml alınıp tüpte karıştırılır. Bu karışım ancak bir saat dayanıklıdır. Hazırlanan reaktif buzda soğutulur. Soğuk bir pipetle tutucu içerisine 2 ml reaktif karışımı konur. Kapak kapatılarak karıştırılır. 10 dakika buz banyosunda tutulur. Tutucuya gaz sevkeden uç birkaç kere çözeltiliye daldırılarak üzerine yapışmış olan çinko sülfürlerin çözeltiliye geçmesi temin edilir. Yeniden karıştırılır. 20 dakika sonra oda sıcaklığına gelince, meydana gelen mavimsi renk spektrofotometrede 670 m μ da ve 1 cm lik hücreler kullanılarak ölçülür.



Sekil: 1 Hidroliz ve Destilasyon cihazı



Şekil 2 Rogor Grafiği

e) Standart eğrinin çizilmesi :

Standart eğri çizmek için, saf rogor chloroformda çözülmüş, standart rogor çözeltisi hazırlanmış, cetvel 2 de gösterilen miktarlar alınarak 50 ml hexan içine konmuş, hexandan hidrobromik asitle izole edilip metotta-ki gibi çalışılmıştır.

CETVEL 2

Standart eğrinin çizimi için Spektrofotometrede okunan optik dansiteler.

0	gamma	Rogor	0,015
12,5	»	»	0,205
25	»	»	0,420
32,5	»	»	0,485
50	»	»	0,740
62,5	»	»	0,880
76	»	»	1,075

Bulunan bu değerlerle çizilen eğri şekil 2 de gösterilmiştir.

f) Reaktiflerin kontrolü :

Enos at all. (1964) tarafından verilen metottaki gibi hazırlanan reaktiflerle renk reaksiyonu yapıldığında mavimsi yeşil bazen pembeimsi bir renk meydana geldiği müşahade edilmiştir. Gunther'un (1964) diazinon tayinlerinde kullandığı şekilde hazırlanan reaktiflerle daha sabit renkler elde edilmiştir. Yalnız buradaki reaktiflerin yarı miktarları kullanılmıştır.

g) Metodun tahkiki ve recovery denemeleri :

a) Naciman, protein maddesi olduğu için, kükürtlü bileşikler de ihtiva edip reaksiyonu bozabileceği düşünülmüş ve temizleme ameliyesi esnasında reaksiyon sonuna kadar rogorela birlikte mi gittiği yoksa atılan ekstraktlarla mı uzaklaştığını kontrol için 0,5 cc Naciman ilâve edilen 200 gr portakal numunesiyle çalışılmıştır. Analiz gidişi aynen takip edilip en sonda reaktifler konmuş ve renk vermediği, bu suretle Naciman'ın, reaksiyonu bozucu tesir yapmayacağı anlaşılmıştır. Naciman ihtiva eden şahit numunede okunan optik dansite 0,004 Naciman ilâve edilmemiş şahit numunede 0,005 tir ki, ikisi arasında neticeye tesir edecek bir fark bulunmamıştır.

b) İlk çalışmaları yaptığımız mevsimde kiraz bulunmadığı için kiraz gibi renkli olan elmaya, bilinen miktar rogorela ilâve edilerek metod denenmiş ve aşağıdaki neticeler alınmıştır.

63	gamma	Rogor	konan	elma	numunesinde	34	gamma	
63	»	»	»	»	»	29	»	
63	»	»	»	»	»	32	»	
127	»	»	»	»	»	60	»	
126	»	»	»	»	»	59	»	bulunmuştur.

% 50 yakınlıkla netice alınmıştır.

c) Temizleme ameliyesi esnasında mı yoksa dekompozisyon esnasında mı kayıp olduğunu tespit için temizlenmiş ekstraktta muayyen miktar rogorela ilâve edildikten sonra tayin yapılmıştır.

63	gamma	rogorela	konan	elma	ekstraktında	55	gamma	
40	»	»	»	»	»	35	»	tespit edilmiştir.

İlaçlanmamış şahit kiraza 75 er gamma rogorela ilâve edilip çalışılmış, analiz sonu 35 ve 32 gamma tespit edilmiştir. 1966 yılında 87 gamma ilâve edilen şahit kirazda 44 gamma Rogorela tespit edilmiştir. Temizleme esnasında kayıp olduğu anlaşılmıştır.

Böylece, bilinen miktarlarla çalışıldığında % 50 yakınlıkla bir netice alındığı bulunmuştur ki, bu hassasiyet literatürde verilenlere uymaktadır.

S O N U Ç L A R

1965 ve 1966 yıllarında Göztepe Zirai Mücadele Enstitüsü tarafından Karabodur kiraz çeşitlerinde iki aplikasyonlu olarak yapılan ilaçlamalardan sonra alınan numuneler analizlenmiş neticeler Cetvel 3 ve 4 de gösterilmiştir.

CETVEL 3

1965 yılında Rogorla ilaçlanmış Karabodur. kiraz çeşidinde tespit edilen ilaç bakiyeleri

İlaçın adı	Dozu	İlaçlama tarihleri	Numunenin analize alındığı tarih	Bulunan Rogor bakiyesi (ppm)
Rogor L	% 01.5	28/5/1965 7/6/1965	8/6/1965 1. ci Numune)	2,80 3,08 3,32 3,04 3,68 Ortalama : 3.19
			19/6/1965 (2. ci Numune)	0,52 0,42 0,26 0,32 Ortalama : 0,37
Rogor W. P.	% 01.5	29/5/1965 8/6/1965	8/6/1965 (1. ci Numune)	1,00 1,12 1,78 1,94 1,12 1,16 1,04 Ortalama : 1.31
			19/6/1965 (2. ci Numune)	0,04 0,06 0,04 Ortalama : 0.05
İlaçlanmamış (Şahit)			8/6/1965	0,03 0,04

Cetvel 3 tetkik edildiğinde % 01,5 dozda tatbik edilen ilaçlardan emülsiyon olanın daha fazla, ıslanabilir toz olanın daha az bakiye bıraktığı görülmüştür. Metodun % 50 yakınlıkla sonuç verdiği dikkate alınıp, esas bulunacak miktarların cetvelde bildirilen neticelerin iki misli kadar olacağı düşünülürken 11 gün sonra alınan ikinci parti numunelerde ortalama olarak emin limitlere erişilmiştir.

CETVEL 4

1966 yılında Rogorla ilâçlanmış Karabudur kiraz çeşidinde tespit edilen ilâç bakiyeleri

İlâcın adı	Dozu	İlâçlama tarihleri	Numunenin analize alındığı tarih	Bulunan rogor bakiyesi
Rogor L	% 01,5	16/5/1966 25/5/1966	26/5/1966 (1. ci numune)	0.4 0.2 0.2 Ortalama : 0.26
			4/6/1966 (2. ci numune)	0.11 0.10 0.10 Ortalama : 0,10
Rogor W. P.	% 01,5	16/5/1966 25/5/1966	26/5/1966 (1. ci numune)	1.1 0.9 1.25 Ortalama : 1.08
			4/6/1966 (2. ci numune)	0.12 0.15 Ortalama : 0.13
İlâçlanmamış (Şahit)				0.01

Cetvel 4 tetkik edildiğinde son ilâçlamadan 10 gün sonra alınan kiraz numunelerinde rogor bakiyelerinin sağlığa zarar vermiyecek miktarlarda olduğu görülmüştür. 4/6/1966 tarihinde analizlenen kirazların ilk el hasadı 6/6/1966 Nühai hasadı 12/6/1966 tarihinde yapılmıştır. İlâçlamalar esnasında havanın açık, sakın ve ısının 19-27° C olduğu bildirilmiştir.

1965 ve 1966 yıllarında Bornova Ziraî Mücadele Enstitüsü tarafından kısmi yemleme metoduna göre Rogor + Naciman ile ilâçlanmış mandarinlerden alınan numunelerde tespit edilen Rogor bakiyeleri Cetvel 5 de gösterilmiştir.

CETVEL 5

Bornova Ziraî Mücadele Enstitüsünün 1965 yılında kısmî yemleme metoduna göre ilâçladığı mandarinlerde tespit edilen Rogor bakiyeleri

İlâcın adı ve dozu	İlâçlama tarihleri	Numune- nin alın- dığı tarih	Tespit edilen rogor miktarı	
			Kabukta (ppm)	İçte (ppm)
200 gr. Rogor 40+500 gr. Na- ciman+10 lt. su	15/9/1966	25/10/1966	92,5	9,75
	25/9/1966		94,5	11,56
	5/10/1966		Ortalama : 93,5	11,87
	15/10/1966		Ortalama : 11,03	
» »	15/10/1966	25/10/1966	62,5	1,37
			66,2	1,03
Ortalama : 64,35	Ortalama : 1,2			
İlâçsız	İlâçsız	25/10/1966	0,35	0,12
200 gr. Rogor 40+500 gr. Na- ciman+10 lt. su	15/9/1966	4/11/1966	91,25	8,62
	25/9/1966		87,50	6,27
	5/10/1966		Ortalama : 89,37	Ortalama : 7,44
	15/10/1966			
» »	15/10/1966	4/11/1966	39,38	1,50
			45,00	1,33
Ortalama : 42,19	Ortalama : 1,41			
İlâçsız (Şahit)	İlâçsız	4/11/1966	0,30 ppm.	0,10

Cetvel 5 tetkik edildiğinde 4 defa ilâçlı mandarinlerin iç kısmında, bir ve dört defa ilâçlananların kabuklarında çok fazla ilâç bakiyesi bulunduğu anlaşılır.

CETVEL 6

Bornova Zirai Mücadele Enstitüsünün 1966 yılında kısmî yemleme metoduna göre ilaçladığı mandarinlerde tespit edilen Rogor bakiyeleri

İlacın adı ve dozu	İlaçlama tarihleri	Numune- nin alın- dığı tarih	Tespit edilen rogor miktarı	
			Kabukta (ppm)	İçte (ppm)
200 gr. Rogor 40+500 gr. Na- cimman+10 lt. su	17/10/1966	27/10/1966	17.5	0.42
		(1. num.)	14.4	0.62
			Ortalama : 16	Ortalama : 0.52
		8/11/1966	7.5	0.08
		(1. num.)	8.1	0.10
			Ortalama 7.8	Ortalama : 0.09
200 gr. Rogor 40+500 gr. Na- cimman+10 lt. su	17/9/1966 27/9/1966 7/10/1966 17/10/1966	27/10/1966	21.64	3.19
		(1. num.)	18.75	3.13
			18.50	Ortalama : 3.16
			Ortalama : 19.63	
		8/11/1966	15.62	0.85
		(2. num.)	14.37	0.85
			Ortalama : 14.99	Ortalama : 0.85

Cetvel 6 nun tetkikinden anlaşılacağı üzere 1966 yılında mandarinlerin iç ve kabuklarında bulunan bakiyeler, 1965 yılında bulunanlardan daha düşüktür. Fakat dört defa ilaçların iç kısmında yine de toleransın üstünde bakiye kalmıştır. İlaçlamayı yapan Enstitü elemanlarının ifadelerine göre 1966 yılındaki ilaçlamalar, dalı daha az ıslatacak şekilde yapılmıştır. İlaç dozlarında fark olmadığı halde 1965 ve 1966 yıllarında alınan neticelerin farklı oluşu ilaçlama şeklinin farklı oluşundan ileri gelmiştir.

NETİCE VE KANAAT

I) Kirazın olgunlaşma devresinde, kiraz sineğine karşı 10 - 15 gün ara ile yapılan iki ilaçlamadan sonra ve son ilaçlamadan 10-11 gün geçince 1965 ve 1966 yılı mahsüllerinden alınan numunelerde Rogor bakiyeleri eseri miktarlarda bulunmuştur.

Son ilaçlamadan sonra, sebze ve meyveler için tavsiye edilen bekleme zamanları Almanya ve Hollanda'da 21 gün, İtalya ve Belçika'da 14 gün, İngiltere ve Kanada'da 7 gün, İsviçre'de ise meyve ve üzümde 42 gündür.

Kirazlarda % 01,5 dozda Rogor W. P. veya Rogor L ile iki ilaçlama yapmak şartı ile, memleketimiz şartlarında son ilaçlama ile hasat arasında bekleme müddeti 14 gün kabul edilebilir.

II) 1965 yılı mahsulü mandarinlerinde,

a) Rogor + Naciman kullanarak kısmi yem metodu ile dalı iyice ıslatarak yapılan dört ilâçlamadan sonra alınan mandarin numunelerinin içlerinde 11.03 ppm gibi çok yüksek miktarlarda ilâç bakiyesi bulunmuştur. Numuneler ilâçlı dallardan alınmıştır.

b) Bir defa ilâçlanmış ve son ilâçlamadan 10 gün sonra alınmış numunelerin içlerinde 1,2 ve 1,41 ppm gibi tolerans sınırına yakın ilâç bakiyesi bulunmuştur.

c) Bir defa ilâçlanmış mandarinlerin iç kısımlarında bulunan bakiye miktarı sağlık bakımından tehlike teşkil etmemekle beraber, dört defa ilâçlanmışların iç ve kabukları (kabuklar da limonata vs. içine rendelenip gıda olarak alınabilir.) tehlike teşkil edebilir.

1966 yılı mahsulü mandarinlerde kısmi yemleme metoduna göre bir ve dört defa ilâçlanmış, ilâçlamayı yapan Bornova Ziraî Mücadele Enstitüsü elemanlarının ifadelerine göre, 1965 yılı ilâçlamalarından farklı olarak, dallar ilâçla hafifçe ıslatılmıştır. Bu sebepten dolayı dört defa ilâçlı mandarinlerde son ilâçlamada 10 gün sonra içte ortalama 3,16 ppm, kabukta 19,63 ppm 21 gün sonra içte ortalama 0,85 ppm kabukta ise 14,89 ppm rogor bakiyesi bulunmuştur.

Biyolojik müesseriye için asgari 4 ilâçlamanın lüzumlu olduğu ve bakiye analiz metodunun % 50 yakınlıkla netice verdiği nazarı dikkate alınır sa, kısmi yemleme metodu ile, *Ceratitıs Capitata* mücadelesinde Rogor ilâcını kullanmanın sağlığa zarar vereceği kanaatine varılmıştır.

Bir ağaçtan elde edilen 14 kg mandarinin 4 kg mı ilâçlı olduğuna göre, harman yapma halinde, bakiye miktarlarının düşeceği düşünülse bile 11 ppm gibi çok yüksek bir miktarın yine de toleransın altına düşmeyeceği hesaplanabilir. Tesadüfen hep ilâçlı mandarinlerin yenmesi halinde bir kg mandarininden 11 mg ilâç alınacak demektir. Bu sebepten mandarin ve diğer narenciyelerde kısmi yemleme metodu ile, *Ceratitıs Capitata* mücadelesinde rogor ilâcının kullanılmaması uygundur.

Ö Z E T

Kirazlarda kiraz sineği (*Rhagoletıs cerası*), mandarinlerde Akdeniz meyve sineğine (*Ceratitıs Capitata*) karşı rogorla yapılan ilâçlamalardan sonra alınmış numuneler analizlenmiştir. Kirazlar % 0,5 dozda hazırlanan Rogor L. ve Rogor W. P. çözeltileri ile 10-15 gün aralıklı olarak ve son tatbikat hasattan takriben iki hafta önce yapılmak üzere, ilki defa, mandarinler ise 200 gr. Rogor L. 40 + 500 gr. Naciman + 10 lt. su ile bir ve dört defa ilâçlanmışlardır.

Analiz için, kiraz ve portakallar, Cloroform - Asetonitril karışımıyla ekstrakte edilmiş, solvent vakumda 25 ml ye kadar destillendikten sonra, bakiye hexan, Asetonitril ve su ile ayırma hunisinde çalkalanmış, gayri safi-

yetlerin bir kısmı, hexan fazına geçirilerek uzaklaştırılmıştır. Asetonitril vakumla buharlaştırılarak sulu fazdan ayrılmış, bunu takiben Rogor cloroforma alınmıştır. Tekrar vakumda destillenerek cloroform ölçülmüş miktara getirilmiş, bundan belirli miktarlar çekilerek içinde hexan bulunan ayırma hunisine konmuş, hidrobromik asit ilâve edilip çalkalanmış, böylece Rogor asit fazına geçirilmiştir.

Dekompozisyon balonuna alınan asit fazı, ısıtıldığında rogorun bozulmasıyla meydana gelen H_2S azot gazı yardımı ile çinko asetat çözeltisi içine sevk edilmiş, orada çinko sülfür olarak tutulmuştur. Sonra demir III klorür ve dimethyl -p- phenylenediamine reaktifleriyle muamele edilerek mavi renkli bileşik elde edilmiş, bunun renk dansitesi spektrofotometrede 670 m μ da 1 cm lik hücreleri kullanarak okunmuştur.

Kiraz ve portakallarda tespit edilen ilâç bakiyeleri cetvel 3, 4, 5, 6 da gösterilmiştir. Netice olarak;

a) Kirazlarda ikinci ilâçlamadan 10 gün sonra bakiyelerin eseri miktarlara düştüğü ve bu bakımdan hasat zamanında sağlığa zararlı bir bakiye ihtiva etmeyeceği tespit edilmiştir. Yalnızca son ilâçlama ile hasat arasında 14 günlük bir zaman geçmesi şart koşulmalıdır.

b) Bilhassa dört defa ilâçlanmış olan mandarinlerin iç ve kabuklarında toleransın çok üstünde bakiye kaldığı bulunmuştur. Bundan dolayı kısmi yem metoduna göre Rogor'la yapılacak *Ceratitıs Capitata* mücadelesinde kullanılmaması uygun görülmüştür.

S U M M A R Y

INVESTIGATION OF THE ROGOR RESIDUES ON CHERRIES AND MANDARINS

We have used Rogor L. % 0.15 and Rogor W.P. % 0.15 solutions in order to control *Rhagoletıs cerası L* on the Cherries which have been sprayed two times before 10 - 15 days last application. Mandarins were sprayed one and four times with 200 gr. Rogor 40 + 500 gr. Naciman + 10lt. water.

For the residue determination, cherries and mandarins were extracted with chloroform and acetonitril mixture. Then Solvent was evaporated on vacuum until 25 ml. To this solution was added hexan, acetonitril and water and impurities were taken in hexan by shaking in a separating funnel, than hexan discarded.

Acetonitril - water layer was taken in flask and distilled by vacuum to evaporate acetonitril, then rogor extracted from water solution by the chloroform. From this solution, samples were taken in a separating funnel which contain hexan. Following this it was shaken with hydrobromic acid. Acid layer was taken in a decomposition flask and heated to decompose rogor to hydrogen disulphide. Hydrogen disulphide was swept by the nitrogen gas into zinc acetate solution. Ferric Chlorid and dimethyl -p- phenylen

diamine reagents were used for colour reaction. The density of the blue colour was read using the spectrophotometer in 670 m μ by 1 cm cells. The residues of the rogor on cherries and mandarins were shown in table 3-6 As a results :

a) Residues of the rogor on the cherries were very little levels 10 days after last application and it can be used against to the *Rhagoletis cerasi* L.

b) After four applications of Rogor by the bait sprays method, against to the *Ceratitis capitata* on mandarins, much rogor residues was determined. For this reason, it will not be recommended to use on mandarins.

L I T E R A T Ü R

- BRENBULUM, J., E. CHAIN, 1938. *Biochem. J.* **32**, 295.
- CHILWELL, E. D., P. T. BECHAM, 1960. Residues of O,O-Dimethyl S. (N. Methylcarbamoyl methyl) phosphorothiolothionate (Dimethoate) in sprayed crops. *J. Sci. Food Agric.* **11**, 400-407.
- GIANG A. PAUL, M. S. SCHECHTER, 1963. Colorimetric method for the estimation of dimethoate residues. *Ag. and Food*, **11**, 1, 63.
- GUNTHER ZWIG, 1964. *Pesticide, Plant growth regulators and food additives.* Academic Press, New-york, London, Vol. II.
- HANRY F. ENOS, D. FREAR, 1964. Determination of residues of Dimethoate in fruits and forage. *Ag. and Food* **12**, 2, 175.
- LAWS E. Q., D. J. WEBLEY 1961. The determination of organo - phosphorus insecticides in vegetables. *Analyst*, **86**, 1021, 249 - 255.