

Adana'da örtüaltı hıyar yetiştiriciliğinde kullanılan metalaxyl+mancozeb ve procymidone etkili maddeli fungusitlerin kalıntılarının araştırılması

Meryem KAYA¹

Seral YÜCEL¹

SUMMARY

Investigation of residues of metalaxyl+mancozeb and procymidone used in greenhouse cucumbers in Adana

This study was carried out to determine metalaxyl + mancozeb and procymidone residues and pre-harvest intervals of these fungicides which are used against downy mildew (*Pseudoperonospora cubensis* Berkeley and Curtes) and white rot [*Sclerotinia sclerotiorum* (Lib.) De Bary] and also gray mold (*Botrytis cinerea* Pers.) diseases in greenhouse cucumbers in Adana between 1997- 1999.

After two applications of the metalaxyl + mancozeb at recommended dosage, the residues of metalaxyl were determined as 0.369, 0.190, 0.156, 0.037 ppm and mancozeb 1.645, 0.654, 0.330, 0.070 ppm, at 0, 3, 7 and 14 days after application (DAA), respectively.

After the application of procymidone twice in a week interval, procymidone residues were observed as 8.417, 4.914, 1.169, 0.572 and 0.140 ppm at 0, 3, 7, 14 and 21 DAA, respectively.

Degradation curves were drawn to show the relation between the residue amount of active ingredients in cucumber samples and days. Pre-harvest intervals of these fungicides were determined according to the degradation curves and maximum residue limits of these pesticides in cucumber in Turkey. The maximum residue limits of these fungicides in Turkey are 0.2 ppm for metalaxyl, 0.5 ppm for mancozeb and 0.5 ppm for procymidone. If the application was done according to technical instructions and tolerance values in Turkey for these active ingredients were taken into consideration, pre-harvest intervals were determined as 5 and 15 days for premix of metalaxyl + mancozeb and procymidone respectively.

Key words: Cucumber, fungicide, residue, pre-harvest interval

¹ Ziraî Mücadele Araştırma Enstitüsü, 01321, Adana
Makalenin Yayın Kurulu'na geliş tarihi (Received): 25.05.2001

ÖZET

Bu çalışma, Adana' da 1997-1999 yıllarında hıyarda mildiyö (*Pseudoperonospora cubensis* Berkeley and Curtes), beyaz çürüklük (*Sclerotinia sclerotiorum* (Lib.) De Bary) ve gri küf (*Botrytis cinerea* Pers.) hastalıklarına karşı kullanılan metalaxyl+mancozeb ve procymidone etkili maddeli ilaçların sera koşullarında hıyar meyve örneklerinde bıraktığı kalıntı miktarları ve bu etkili maddeler için son ilaçlama ile hasat arasındaki bekleme sürelerini belirlemek amacıyla yürütülmüştür.

İki kez yapılan ilaçlamadan 0, 3, 7 ve 14 gün sonra pestisit kalıntıları metalaxyl etkili madde için sırasıyla 0.369, 0.190, 0.156 ve 0.037 ppm, mancozeb için ise 1.645, 0.654, 0.330 ve 0.070 ppm olarak saptanmıştır. Metalaxyl ve mancozeb etkili maddelerinin bozunma seyirlerini ortaya koymak için çizilen degradasyon grafikleri değerlendirildiğinde; ilaçlamanın teknik talimata uygun yapılması ve Türkiye'nin kabakgillerde metalaxyl etkili maddesi için verdiği 0.2 ppm ve hıyarda mancozeb için verdiği 0.5 ppm tolerans değerlerinin göz önüne alınması durumunda, son ilaçlama ile hasat arasında 5 günlük bir süre bırakılması uygun bulunmuştur.

Procymidone etkili maddesini içeren fungusit ile birer hafta ara ile iki kez yapılan ilaçlamadan 0, 3, 7, 14 ve 21 gün sonra kalıntı miktarları sırasıyla 8.417, 4.914, 1.169, 0.572 ve 0.140 ppm olarak belirlenmiştir. Procymidone'un hıyardaki kalıntı miktarları ile günler arasındaki kalıntı seyrini ortaya koymak için çizilen degradasyon grafiğine göre kalıntı, Türkiye toleransı olan 0.5 ppm'in altına son ilaçlamadan 15 gün sonra (0.417 ppm) düşmektedir. Teknik talimatta önerilen dozda procymidone ile ilaçlanan hıyarda, son ilaçlama ile hasat arasında 15 gün bırakılmasının uygun olacağı kanısına varılmıştır.

Anahtar kelimeler: Hıyar, fungusit, kalıntı, son ilaçlama ile hasat arasındaki süre

GİRİŞ

Türkiye'de toplam 401.325 da örtüaltı sebze alanı olduğu ve bunun 273.825 dekarının (yaklaşık %70'inin) Akdeniz Bölgesi'nde bulunduğu bildirilmektedir (Anonymous,1998).

Örtüaltı sebze yetiştiriciliğini sınırlayan önemli faktörlerden biri de sebze hastalıklarıdır. Sera ortamının gerek hastalık ve gerekse zararlılar açısından çok uygun koşullara sahip olması, diğer alanlara göre daha çok sayıda ilaçlama yapılması gereğini ortaya koymaktadır. Ürünlerin devamlı hasat edilmeleri ve uygulamadan kısa bir süre sonra tüketilmeleri nedeniyle bu ilaçlardan doğacak kalıntı sorunlarının araştırılması gerekmektedir. Ayrıca ülkemiz ihracatında tarım ürünleri önemli bir yer tutmaktadır. Türkiye ile ticaret yapan ülkeler ithal ettikleri tarım ürünlerindeki pestisit kalıntılarının kendi toleranslarının altında olmasını istemektedirler. Sera ürünlerinin ülkemiz ihracatındaki önemi de göz önüne alınarak kalıntı sorunlarının ortadan kaldırılması için kalıntı araştırmalarına ayrı bir önem verilmelidir. Adana' da sera ve tarla koşullarında en fazla üretilen ürünlerden biri olan hıyarda pek çok tarım ilacı kullanılmaktadır. Bu çalışma ile örtüaltı hıyar yetiştiriciliğinde sorun olan mildiyö ve beyaz çürüklük hastalıklarına karşı

kullanılan metalaxyl+mancozeb ve procymidone etkili maddeli ilaçların kalıntıları ve bu etkili maddeler için son ilaçlama ile hasat arasındaki bekleme süresinin saptanması amaçlanmıştır.

MATERYAL VE METOT

Çalışmanın başlıca materyalini Çizelge 1' de bazı özellikleri verilen fungusitler, serada yetiştirilen Ceren çeşidi hıyar, termohigrograf ve analizlerde kullanılan kimyasal maddeler oluşturmuştur.

ÇİZELGE 1. Denemede kullanılan fungusitlerin bazı özellikleri

İlacın Ticari Adı	Etkili Madde Adı ve Oranı (%)	Uygulama Dozları (Preparat) 100 l suya
Ridomil MZ 72 WP	Metalaxyl, %8 + Mancozeb, %64	250 g
Sumiscler 50 WP	Procymidone, % 50	75 g

Çalışma, Adana Zirai Mücadele Araştırma Enstitüsü seralarında yürütülmüştür. Ridomil MZ 72 WP preparatının etkili maddelerinin kalıntılarını belirlemek amacıyla; metalaxyl ile ilgili çalışmalar 1998 yılında, mancozeb ile ilgili çalışmalar ise 1999 yılında yapılmıştır. Ayrıca, 1999 yılında procymidone etkili maddenin kalıntıları da belirlenmiştir.

Metalaxyl kalıntılarını saptamak amacıyla, 1998 Şubat ayında hıyar fideleri seraya şaşırtılmıştır. Seranın bir bölümüne ilaç uygulaması yapılırken diğer bölüm kontrol olarak değerlendirilmiştir. Metalaxyl etkili maddeli fungusitin ilaçlama sayısına bağlı olarak kümülatif bir birikim yapıp yapmadığını belirlemek amacı ile ilaçlama yapılacak parseller iki bölüme ayrılmıştır. Birinci bölüme metalaxyl+mancozeb ile 18.05.1998 tarihinde bir kez, ikinci bölüme ise 18.05.1998 ve 26.05.1998 tarihlerinde iki kez 250 g/100 l dozda ilaçlama yapılmış, ilaçlamalardan 0, 3, 7 ve 14 gün sonra ilaçlı ve kontrol parsellerden 1'er kg hıyar meyve örnekleri alınarak analizleri yapılncaya kadar -18 °C'de derin dondurucuda muhafaza edilmiştir.

Mancozeb ve procymidone etkili maddelerinin kalıntılarının belirlenmesi için ise hıyar fideleri 1999 Şubat ayında seraya şaşırtılmıştır. Sera üç bölüme ayrılarak, ilk bölüm procymidone etkili maddeli fungusit, ikinci bölüm metalaxyl+mancozeb etkili maddelerini içeren fungusit ile ilaçlama yapmak için ayrılırken, üçüncü bölüm kontrol olarak değerlendirilmiştir. Birinci bölüme procymidone ile 6.4.1999 ve 13.4.1999 tarihlerinde, ikinci bölüme ise yine aynı tarihlerde metalaxyl+mancozeb etkili maddeli ilaç ile iki kez ilaçlama yapılmış, ilaçlamalardan 0, 3, 7, 14 ve 21 gün sonra ilaçlı ve kontrol parsellerden 1'er kg hıyar meyve örnekleri alınarak analizleri yapılncaya kadar -18 °C' de derin dondurucuda muhafaza edilmiştir.

Örnekleme dönemi içinde seradaki sıcaklık ve orantılı nem değerleri, bir termohigrografla kaydedilmiştir.

Hıyar meyve örneklerindeki metalaxyl ve procymidone kalıntı analizleri Sawyer ve ark. (1995), mancozeb kalıntı analizleri ise Clark ve ark. (1961)'na göre yapılmıştır.

Ayrıca, kullanılan metotların güvenilirliği ve etkili maddenin ne kadarının geri alınabileceğini belirlemek amacı ile recovery çalışması yapılmıştır.

İnstrümental analizler, kapiler kolonlu CARLO ERBA HRGC 5300 gaz-sıvı kromatografî cihazında yapılmış; metalaxyl için NPD(azot-fosfor dedektörü), procymidone için ise ECD (elektron yakalama dedektörü) dedektörü kullanılmıştır. Metalaxyl çalışmalarında, sıcaklık programı 60°C 10°C/d. 110°C (5 d.) 5°C/d. 180°C (5 d.) 5°C/d. 260°C (20dk.), dedektör ve enjektör sıcaklıkları 270°C ve 250°C olarak ayarlanmış, taşıyıcı gaz olarak azot gazı kullanılmıştır. Procymidone ile yapılan çalışmalarda ise sıcaklık programı 90°C → 15°C/d 240°C, dedektör ve enjektör sıcaklıkları 240°C ve 230°C olarak ayarlanmış, taşıyıcı gaz olarak helyum gazı kullanılmıştır. Metalaxyl ve procymidone etkili maddeli fungusitlerin kalıntı analizinde kullanılan gaz kromatografik şartlar Çizelge 2 ve 3'te verilmiştir.

ÇİZELGE 2. Metalaxyl kalıntı analizinde gaz kromatografik şartlar

Gaz sıvı kromatografî	CARLO ERBA HRGC 5300
Dedektör	NPD
Kapiler kolon	Fused silica
Uzunluk	25 m
İç çap	0.25 mm
Sabit faz	SE-54
Film kalınlığı	0.25µm
Dedektör bloğu sıcaklığı	270°C
Enjektör sıcaklığı	250°C
Taşıyıcı gaz akış hızı(N ₂)	1,5 ml/d
Make - up gaz akış hızı(N ₂)	100 (206 ml/d)
Hava akış hızı	100 (330 ml/d)
H ₂ akış hızı	80 (25 ml/d)
Sıcaklık programı	60°C 10°C/d 110°C (5 d) 5°C/dk. 180°C (5 d) 5°C/d 260°C (20d)

ÇİZELGE 3. Procymidone kalıntı analizinde gaz kromatografik şartlar

Gaz sıvı kromatografi	CARLO ERBA HRGC 5300 -
Dedektör	ECD
Kapiler kolon	Permabond
Uzunluk	50 m
İç çap	0.25 mm
Sabit faz	OV 17
Film kalınlığı	0.5 µm
Dedektör bloğu sıcaklığı	240°C
Enjektör sıcaklığı	230°C
Taşıyıcı gaz (He)	140 kpa
Sıcaklık programı	90°C →15°C/d 240°C

Pestisitlerin bozunma seyrini ortaya koymak için; belirli günlerde alınan örneklerin analizleri sonucu elde edilen kalıntı miktarlarından yararlanarak degradasyon grafiği Walter ve ark. (1993)'e göre çizilmiştir.

SONUÇLAR ve TARTIŞMA

Bu çalışma, metalaxyl+mancozeb ve procymidone etkili maddeli ilaçların sera koşullarında hıyar meyve örneklerinde bıraktığı kalıntı miktarları ve bu etkili maddeler için son ilaçlama ile hasat arasındaki bekleme sürelerini belirlemek amacıyla yürütülmüştür.

Metalaxyl, mancozeb ve procymidone uygulanan örnekler analiz edilmeden önce ilaçsız hıyar örneklerine belli miktarlarda standart eklenerek ortalama verim sırasıyla %75.4, 81 ve 83 olarak bulunmuştur.

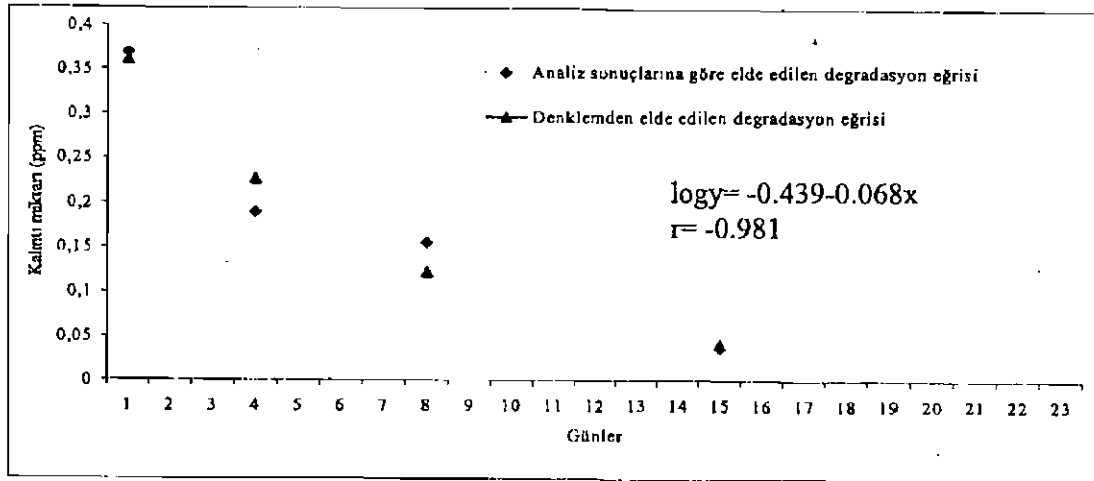
Metalaxyl ile çalışılan serada örneklemelerin yapıldığı dönem içerisindeki sıcaklığın 25.8 ile 34.2°C, orantılı nemin ise %54.7 ile 90.7 arasında değiştiği saptanmıştır.

Metalaxyl ile bir kez yapılan ilaçlamadan 0, 3, 7 ve 14 gün sonra sırasıyla 0.292, 0.212, 0.128 ve 0.073 ppm, iki kez yapılan ilaçlamadan sonra ise sırasıyla 0.369, 0.190, 0.156 ve 0.037 ppm kalıntı saptanmıştır. Metalaxyl ile yapılan birinci ve ikinci ilaçlamalardan 7 gün sonra alınan örneklerde kalıntı değerleri arasında önemli bir farklılık görülmemiştir. Büyükkurvey ve ark (1988), hıyarlarda metalaxyl ile 250 gr/100 l dozunda birer hafta ara ile üç kez ilaçlama yapmışlar ve üçüncü ilaçlamadan 7 gün sonra aldıkları örneklerde metalaxyl kalıntısını 0.126 ppm olduğunu bildirmişlerdir. Bu sonuç, bu çalışmada elde edilen sonuçlarla benzerlik göstermiş olup, üründe tespit edilen metalaxyl kalıntı miktarının, ilaçlama sayısı arttıkça yükselmediğini, ilaçlamalar arasındaki sürede önemli oranda dekompoze olduğunu göstermiştir. Metalaxyl'in hıyarlardaki kalıntı miktarları ile günler

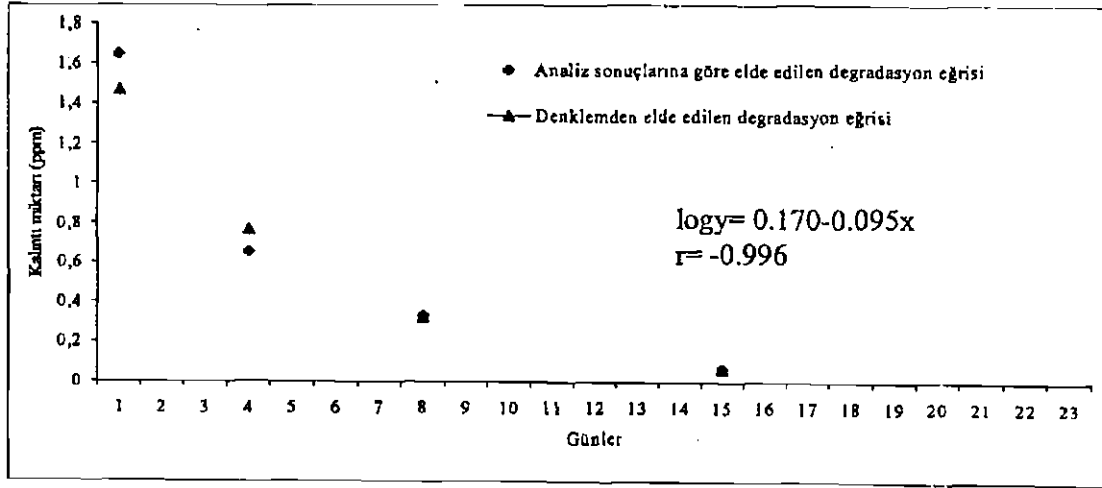
arasındaki kalıntı seyrini ortaya koymak için çizilen degradasyon grafiğinden (Şekil 1) $\log y = -0.439 - 0.068x$ ($y =$ ppm olarak kalıntı, $x =$ gün olarak zaman) denklemi elde edilmiş ve bu denklemden metalaxyl kalıntısının tolerans değeri olan 0.2 ppm'in altına (0.195 ppm) 4 gün sonra indiği görülmüştür.

Mancozeb ve procymidone kalıntılarını saptamak amacı ile çalışılan serada örnekleme yapıldığı dönem içerisindeki sıcaklığın 21°C ile 28.6°C, orantılı nemin ise % 56.2 ile 89.7 arasında değiştiği saptanmıştır.

Metalaxyl+mancozeb etkili ilaç ile 1999 yılında birer hafta ara ile iki kez yapılan ilaçlamadan 0, 3, 7 ve 14 gün sonra mancozeb kalıntı miktarları sırasıyla 1.645, 0.654, 0.330, 0.070 ppm olarak tespit edilmiştir. Mancozeb'in hıyarlardaki kalıntı miktarları ile günler arasındaki kalıntı seyrini ortaya koymak için çizilen degradasyon grafiğinden (Şekil 2) $\log y = 0.170 - 0.095x$ denklemi elde edilmiş, bu degradasyon denklemine göre ise mancozeb kalıntısının Türkiye toleransı olan 0.5 ppm'in altına son ilaçlamadan 5 gün sonra (0.496 ppm) düştüğü görülmüştür. Büyükurvey ve ark. (1996), hıyarlarda mancozeb etkili maddeli ilaç ile birer hafta ara ile üç kez ilaç uygulaması yapmışlar ve hıyar örneklerinde mancozeb kalıntısını son ilaçlamadan 0, 3, 5 ve 7 gün sonra sırası ile 1.663, 0.769, 0.126 ve 0.078 ppm olarak saptamışlardır. Bu çalışmada da son ilaçlamadan 5 gün sonra mancozeb kalıntısının 0,5 ppm'in altına düştüğü görülmüştür.



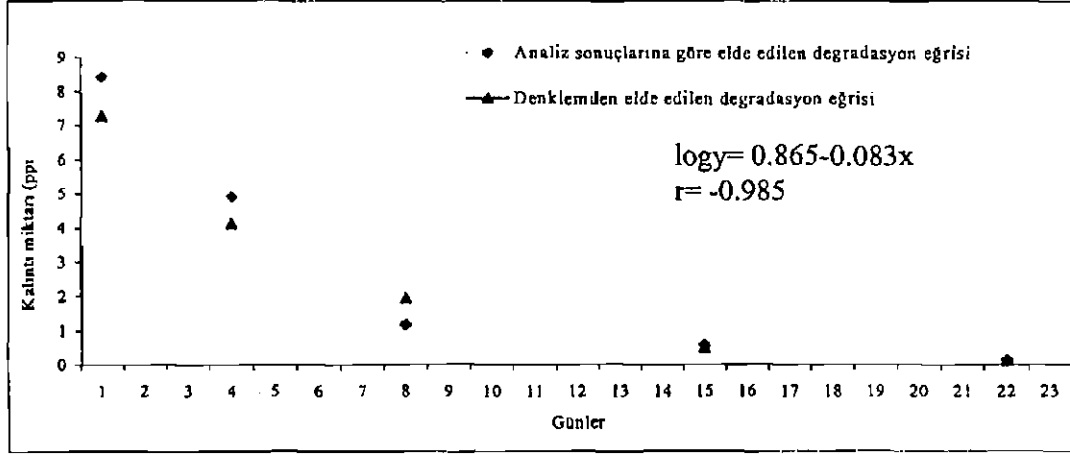
ŞEKİL 1. Metalaxyl' in hıyarlardaki degradasyon seyrini



ŞEKİL 2. Mancozeb' in hıyarlardaki degradasyon seyri

Kabakgillerde metalaxyl için Türkiye toleransı 0.2 ppm, dithiocarbamate grubundan olan mancozeb için ise 0.5 ppm olarak verilmektedir (Anonymous, 1997). Metalaxyl+mancozeb'in hıyarlardaki kalıntı miktarları ile günler arasındaki kalıntı seyrini ortaya koyan degradasyon denklemlerinde kalıntının son ilaçlamadan metalaxyl için 4, mancozeb için ise 5 gün sonra Türkiye toleransının altına düştüğü görülmüştür. Bu sonuçlara göre metalaxyl+mancozeb etkili maddeli ilaç ile ilaçlamanın teknik talimata uygun yapılması ve Türkiye tolerans değerlerinin ışığında son ilaçlama ile hasat arasında 5 günlük bir süre bırakılması uygun olacaktır.

Procymidone etkili maddesini içeren fungusit ile birer hafta ara ile iki kez yapılan ilaçlamadan 0, 3, 7, 14 ve 21 gün sonra kalıntı miktarları sırasıyla 8.417, 4.914, 1.169, 0.572 ve 0.140 ppm olarak belirlenmiştir. Procymidone'un hıyarlardaki kalıntı miktarları ile günler arasındaki kalıntı seyrini ortaya koymak için çizilen degradasyon grafiğinden (Şekil 3) $\log y = 0.865 - 0.083x$ denklemi elde edilmiş olup, bu degradasyon denklemine göre kalıntı Türkiye toleransı olan 0.5 ppm' in altına son ilaçlamadan 15 gün sonra (0.417 ppm) düşmüştür. Bu nedenle teknik talimatta önerilen dozda procymidone ile ilaçlanan hıyarlarda, son ilaçlama ile hasat arasında 15 gün bırakılması uygun görülmüştür. Fakat procymidone etkili maddesi için saptanan bekleme süresine, hıyar gibi sık sık hasat edilmesi gereken bir üründe üreticinin uyması mümkün olmadığından dolayı, bu ilacın sebzelerdeki kullanım tavsiyesinin gözden geçirilmesi yerinde olacaktır. Aplada Sarlis ve ark. (1994), Yunanistan'da sera domateslerinde yaptıkları benzer bir çalışmada procymidone ile yapılan tekrar uygulamalarının domateslerde kayda değer oranda kalıntı birikimine yol açması nedeniyle, procymidone için önerilen son ilaçlama ile hasat arasındaki bekleme süresinin, birden fazla ilaç uygulaması yapıldığı durumlarda gözden geçirilmesi gerektiğini bildirmişlerdir.



ŞEKİL 3. Procymidone'un hıyarlardaki degradasyon seyri

Bu çalışma sonucunda; ilaçlamaların teknik talimata uygun yapılması ve Türkiye toleranslarının göz önüne alınması durumunda, hıyarda son ilaçlama ile hasat arasındaki bekleme süresi metalaxyl+ mancozeb etkili maddeli ilaç için 5, procymidone etkili maddeli ilaç için ise 15 gün olarak belirlenmiştir.

LİTERATÜR

- Anonymous, 1997. Türk Gıda Kodeksi Yönetmeliği, Ek -17 Pestisit Kalıntı Limitleri, 16 Kasım 1997 tarih ve 23172 mükerrer sayılı resmi gazete, 133-141.
- Anonymous, 1998. Türkiye'de tarımda kullanılan metilbromür (MeBr) eylem planı. TKB, TÜGEM.
- Aplada Sarlis P., K. S. Liapis and G. E. Milliadis, 1994. Study of procymidone and propargit residue levels resulting from application to greenhouse tomatoes. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. **42(7)**:1575-1577.
- Büyükurvay S, F. Koçer ve C. Karaca, 1988. Bağlarda külleme, elmalarda kara leke, hıyarlarda yalancı mildiyöye karşı kullanılan ilaçların kalıntıları üzerinde araştırmalar. KKA-B-U2/01-İ-29 No'lu proje sonuç raporu (yayınlanmamıştır).
- Büyükurvay S., C. Karaca ve S. Kocatürk 1996. Domates ve hıyarlarda ethylenebis (dithiocarbamates) (EBDCs) ve ethylenethiourea (ETU) kalıntılarının araştırılması. Proje Sonuç Raporu (yayınlanmamıştır).
- Clark, D.G., H. Baum, E. Stanleyand and W.F. Hester, 1961. Determination of dithiocarbamates, *Anal. Chem.* **23**: 1842-1846.
- Sawyer L.D., B.M. Mahon and W. H. Newsome, 1995. AOAC Official Method 985.22 organochlorine and organophosphorus pesticide residues gas chromatographic method. *Pesticide and Industrial Chemical Residues*. Chapter 10, page 10.
- Walter, H., F., H. Frehse, and G. Timme, 1993. Statistical interpretation and graphic representation of the degradational behaviour of pesticide residues. Extension of formal description of degradation. *Pflanzenschutz- Nachrichten Bayer* **46, 3**: 265-288.