

## Bazı pestisitlerin sebzelerdeki kalıntı davranışlarının belirlenmesi üzerine çalışmalar<sup>1</sup>

**Ergün CÖNGER<sup>2</sup> Pelin AKSU<sup>2</sup> Nuran YİĞİT<sup>2</sup>**  
**Suna DOKUMACI<sup>3</sup> Zehra BALOĞLU<sup>4</sup> A.Alev BURÇAK<sup>5</sup>**

### SUMMARY

#### Studies on residue behaviour of certain pesticides used in vegetables

In this study, residue trials for some pesticides on tomatoes, green peppers and cucumbers were established in Ayaş, Nallıhan and Çubuk districts of Ankara province for a period of two years. Plant protection products containing chlorpyrifos, chlorothalonil and lambda-cyhalothrin on tomatoes; chlorpyrifos and metalaxyl-m+mancozeb on cucumbers; cyprodinil+fludioxonil, acetamiprid and chlorpyrifos on green peppers were used. Pesticide residue analysis of samples, that were periodically taken from trials which were established according to the worst case scenario, were made, degradation and residue cases of studied pesticides were tried to be revealed and results were evaluated. Pesticide residues for all products and pesticides except chlorpyrifos on cucumber were not detected above MRLs in estimated harvest intervals.

**Key words:** Tomatoes, cucumber, green pepper, pesticide residue, supervised trial

### ÖZET

Bu çalışmada iki yıl süre ile Ankara ili Ayaş, Nallıhan ve Çubuk ilçelerinde domates, yeşil biber ve hıyarda bazı pestisitler için kalıntı denemesi kurulmuştur. Domateste chlorpyrifos, chlorothalonil ve lambda-cyhalothrin, hıyarda chlorpyrifos ve metalaxyl-m + mancozeb; yeşil biberde cyprodinil + fludioxonil, acetamiprid ve chlorpyrifos aktif maddeli bitki koruma ürünleri kullanılmıştır. En kötü durum senaryosuna göre kurulan denemelerden periyodik olarak alınan örneklerde pestisit kalıntı analizleri yapılmış,

<sup>1</sup> Bu Çalışma DPT tarafından desteklenen Ülkesel MRL Projesi kapsamında yürütülen “Meyve ve sebzelerde bazı aktif maddelerin maksimum kalıntı limitlerinin belirlenmesi amacıyla İç Anadolu Bölgesi’nde kalıntı çalışmaları” isimli alt projenin bir bölümüdür.

<sup>2</sup> Ziraî Mücadele Merkez Araştırma Enstitüsü Müdürlüğü-ANKARA

<sup>3</sup> İl Kontrol Laboratuvar Müdürlüğü-ANKARA

<sup>4</sup> Refik Saydam Hıfzısıhha Merkezi -ANKARA

<sup>5</sup> Tarımsal Araştırmalar ve Politikalar Genel Müdürlüğü

Sorumlu yazar (Corresponding author) e-mail: econger@zmmae.gov.tr

Yazının Yayın Kuruluna Geliş Tarihi (Received): 17.02.2012

çalışılan pestisitlerin kalıntı durumları ve degradasyonları ortaya konmuş, sonuçlar değerlendirilmiştir. Tüm ürün ve pestisitler için önerilen hasat aralıklarında, hıyarda chlorpyrifos dışında MRL'nin üzerinde kalıntı tespit edilmemiştir.

**Anahtar kelimeler:** Domates, hıyar, yeşilbiber, pestisit kalıntısı, denetimli deneme

## GİRİŐ

Tarımsal ürünlerde hastalık, zararlı ve yabancı otlardan dolayı önemli oranda ürün kaybı meydana gelmektedir. Her ülke; besin ihtiyacını karşılayabilmek, ürünlerin kalite ve miktarını artırabilmek amacıyla bu etmenlerle mücadele etmektedir. Gelişen dünya nüfusunu ve buna paralel olarak artan beslenme ihtiyacını karşılayabilmek için tarımsal üretimin artırılması gerekmektedir. Tarımsal ürünlerimize zarar veren hastalık, zararlı ve yabancı otlarla mücadele edilmemesi halinde üretim miktarında %65' lere varan kayıplar olabilmektedir (Öztürk 1990). Tarımsal ürünleri bu etmenlerin zararlarından koruyarak, birim alandan alınan ürünü kalite ve kantite yönünden arttırmak için en yaygın kullanılan mücadele yöntemi kimyasal mücadeledir. Bu etmenlerle mücadelede kullanılan kimyasal maddelere tarım ilacı (pestisit) ya da bitki koruma ürünü adı verilir. Pestisitlerin zehirlilik özellikleri sayesinde ürünlerimize zarar veren etmenlerle mücadele ederek daha fazla ürün almak mümkün olabilmektedir. Fakat yanlış uygulamalar nedeniyle insan ve çevre sağlığı olumsuz olarak etkilenebilmektedir.

Sürekli olarak yeterli miktarda ve kalitede ürün elde edilebilmesi için tarımsal ilaç kullanımı zorunlu iken, kullanılan ilaçların bir kısmının gıdalarda kalarak beslenme yoluyla insan bünyesine alınması bir takım sağlık risklerini beraberinde getirmektedir. Doğal olarak, tüketiciler, değinilen riskin kabul edilebilir düzeylerde tutulmasını; başka bir ifade ile ilaç kullanımının sağlıklarını olumsuz yönde etkilemeyecek miktarlarda olmasını talep etmektedirler. Bununla beraber, söz konusu miktarların belirlenmesi, kullanılan ilaçların çeşitli gıdalarda bıraktığı kalıntı miktarlarını, insan vücudunun zarar görmeksizin kabul edebileceği kalıntı miktarlarını ve gıda tüketim verilerini bilmeyi ve bu üç unsuru bir araya getirmeyi gerektirmektedir. Tüm bunların doğru şekilde yapılabilmesi ise çeşitli disiplinlerin bir araya geldiği, esasları iyi belirlenmiş, titiz bir çalışmayı zorunlu kılmaktadır.

Halihazırda ülkemizde pestisit kalıntı limitleri (MRL), Avrupa birliği ile uyum kapsamında değerlendirildikten sonra Türk Gıda Kodeksi- Pestisitlerin Maksimum Kalıntı Limitleri Yönetmeliği ile ortaya konulmakta, bu limitler yılda bir kez güncellenerek revize edilmektedir (Anonim 2011a ). Ancak maksimum kalıntı miktarları; ürünün yetiştirme şekli, mücadele metotları, ilaçlama sayıları, hasat edilen ürünü tüketen kitlenin beslenme alışkanlıkları, çevre şartları ve bunlara bağlı olarak ürünün gelişme süresiyle çok yakından ilgili olduğundan, mutlaka ülke şartlarında belirlenmesi gereklidir.

Domates, yeşilbiber ve hıyar hem sera da hem de açık alanda önemli miktarlarda

üretimi yapılan ve ülkemiz ihracatında önemli bir yere sahip olan ürünlerdir. 2010 yılı TÜİK verilerine göre Ülkemizde yaklaşık 10 000 000 ton domates, yaklaşık 1 800 000 ton hıyar, yaklaşık 2 000 000 ton biber üretimi gerçekleştirilmiştir (Anonim 2010a).

Ulusal MRL değerlerinin elde edilmesine olanak sağlamak amacıyla, yukarıda adı geçen tarımsal ürünlerin model olarak seçildiği ve en kötü senaryoda gerçekleştirilecek bir çalışmayla bu ürünlerde yaygın ve sıkça kullanılan bazı pestisitlerin MRL değerlerini belirlemek ve bu ilaçların kalıntı davranışlarını ortaya koymak bu çalışmanın temel amacı olmuştur.

Ayrıca denemeye alınan aktif maddelerin işlenmiş ürünlerdeki kalıntı durumlarını araştırmak amacıyla, domateste yürütülen denetimli denemelerden elde edilen örneklerden laboratuvar koşullarında salça üretimi yapılarak kalıntı analizleri yapılmış ve sonuçlar değerlendirilmiştir.

### **MATERYAL VE METOT**

Çalışmanın ana materyalini domates, yeşilbiber ve hıyar üretim alanları ile bu ürünlere uygulanan bitki koruma ürünleri oluşturmuştur. Domateste kullanılan chlorpyrifos (480g/l, EC), chlorothalonil (500g/l, SC) ve lambda-cyhalothrin (50g/l CS); yeşil biberde kullanılan chlorpyrifos (480g/l, EC), cyprodinil + fludioxinil (%37.5+%25, WG), acetamiprid (%20, SP); hıyarda kullanılan chlorpyrifos (480g/l, EC), metalaxyl-m + mancozeb (%8+%64, WG) aktif maddeli bitki koruma ürünleri (bkü) üretici firmalarından temin edilmiştir.

Agilent 6890 GC/ECD-NPD (Gaz Kromatograf/Elektron Yakalama Dedektörü-Alkali Alev İyonizasyon Dedektörü) ve Agilent 6890 GC/ 5973 MSD (Kütle Seçici Dedektör) cihazları ile uygun kolonlar, analitik terazi, vortex karıştırıcı, santrifüj, analitik saflıkta standartlar, sorbentler ve kimyasallar diğer materyalleri oluşturmaktadır. Çalışma kapsamında kullanılan kimyasallar ve standartlar, analitik ve kromatografik saflıkta olup, Merck, Sigma, Dr. Ehrenstorfer'den alınmıştır.

Bu çalışmada domateste chlorpyrifos, chlorothalonil ve lambda-cyhalothrin; hıyarda chlorpyrifos, metalaxyl-m+mancozeb; yeşil biberde chlorpyrifos, cyprodinil + fludioxinil, acetamiprid aktif maddeli bitki koruma ürünleri kullanılarak Ankara ili Ayaş, Nallıhan ve Çubuk ilçelerinde denetimli denemeler yürütülmüştür. İki yıl üst üste yapılan bu denemelerde son ilaçlama tarihlerinden itibaren periyodik örnekler alınmıştır. 2008 yılı çalışmaları Ankara'nın Ayaş ve Nallıhan, 2009 yılı çalışmaları ise Çubuk İlçesinde yürütülmüştür. Denemeler 20-35m<sup>2</sup> arasında değişen parsellerde kurulmuştur.

#### **Denetimli kalıntı denemelerinin kurulması**

Denemelerin planlanması, kurulması, yürütülmesi ve örneklerin alınması aşamalarında Avrupa Birliği'ndeki usul ve esaslar uygulanmıştır (Anonymous

1997a). Kalıntı denemeleri iyi tarım tekniği uygulamaları dikkate alınarak en kötü kalıntı durumunu verecek koşullarda yapılmıştır. Yani gerekli olabilecek en yüksek uygulama dozu, uygulama sayısı ve ilaçlama normu ile en kısa son ilaçlamayla hasat arası süreler (PHI) dikkate alınmıştır. İlaçlamalardan önce kalibrasyon yapılarak ilaçlama normu belirlenmiştir.

Örnek alımları, “Bitki veya Bitkisel Ürünlerde Bitki Koruma Ürünlerinin Kalıntı Denemelerinin Yapılması ile İlgili Standart Kalıntı Deneme Metodu”na göre yapılmıştır (Anonim 2011b). Son ilaç uygulaması yapıldıktan yaklaşık 3 saat sonra 0. gün örnekleri alınmıştır. Örnekler, etiketlenmiş polietilen ambalajlar içerisinde laboratuvara getirilerek hemen analize alınmıştır.

Denemelerde Çizelge 1’de verilen aktif maddeli bkü kullanılmıştır. Her bir bkü için en kötü durum senaryosuna göre; en yüksek uygulama dozu, en fazla uygulama sayısı, en kısa uygulama aralığı ve en yüksek ilaçlama normu kullanılmıştır. Buna göre Çizelge 1’deki kriterlere göre uygulamalar yapılmıştır (Anonim 2010b,c).

Çizelge 1. En kötü durum senaryosuna göre denemelerde kullanılan parametreler

Ürün	Aktif Madde	Uygulama Yapılan Etmen ve Uygulama Dozu	İlaçlama Sayısı	İlaçlama Aralığı (gün)	PHI (gün)
Domates	Chlorpyrifos	Beyaz sinek, 200 ml/da	3	10–14	7
	Chlorothalonil	Domateste mildiyö, 175 ml/100l su	5	7–10	3
	Lambda-cyhalothrin	Domateste yeşilkurt, 50 ml/100l su	1	-	3
Yeşil biber	Chlorpyrifos	Beyaz sinek, 200 ml/da	3	10–14	7
	Cyprodinil + fludioxonil	Kurşuni küf, 60 g/100l su	3	10–14	7
	Acetamiprid	Yaprak biti, 25 g/100l su	3	10–14	3
Hıyar	Chlorpyrifos	Beyaz sinek, 200 ml/da	3	10–14	7
	Metalaxyl-m + mancozeb	Kabakgillerde mildiyö, 250 g/100l su	5	7–10	10

Domates, yeşilbiber ve hıyarda chlorpyrifos aktif maddeli bkü ile 10 – 14 gün aralıklarla 200 ml/da dozunda 3 uygulama yapılmıştır. Domateste chlorothalonil içeren bkü ile 175 ml/100 l su dozunda 7 – 10 gün aralıklarla 5 uygulama, lambda cyhalothrin aktif maddeli bkü ile 50 ml/100 l su dozunda tek uygulama yapılmıştır.

Yeşil biberde cyprodinil+fludioxonil aktif maddeli bkü ile 60g/100 l su ve acetamiprid aktif maddeli bkü ile 25g/100 l su dozlarında 10–14 gün aralıklarla 3’er uygulama, hıyarda metalaxyl-m + mancozeb aktif maddelerini içeren bkü ile 250g/100 l su dozunda 7–10 gün aralıklarla 5 uygulama uygulanmıştır.

Yukarıda belirtilen kriterlere göre bkü uygulamaları yapılan sebzelerde yayınlanmış PHI’ları dikkate alınarak periyodik örneklemeler polietilen ambalajlara yapılmıştır (Anonim 2010a, b) Son uygulamadan 3 saat sonra (0. Gün) örnek alınmaya

başlanmış ve Anonymous (1997b) ve Anonim (2011b)'e göre örneklemeler yapılmıştır. Alınan örnekler, en kısa sürede analize alınmak üzere laboratuvara ulaştırılmış ve kalıntı analizleri yapılmıştır.

Kullanılan bitki koruma ürünleri için belirtilen PHI'da alınan domates örneklerinden laboratuvar koşullarında salça elde edilmiş ve bu örneklerde de kalıntı analizleri yapılmıştır.

#### **Salça örneklerinin hazırlanması**

Domates örneklerinden Cemeroğlu ve Acar (1982)'a göre modifiye edilerek laboratuvar koşullarında salça yapılmıştır. Bunun için parçalanmış domates örnekleri 5 dakika 90°C'de ısıtılma tabi tutulmuş, süzildikten sonra kuru madde içeriği 28-30° Briks arasında oluncaya kadar vakumlu döner buharlaştırıcıda 50-60°C'de suyu uçurulmuştur.

#### **Pestisit kalıntı analizleri**

Örneklerin kalıntı analizleri Aksu (2007) ve Lehotay et al. (2005)'a göre yapılmıştır.

Buna göre 50 ml'lik santrifüj tüpü içerisine tartılan 15 g örnek (salça örneği için 5 g örnek+10 g saf su) üzerine 15ml asetonyril ilave edilmiş ve 1 dakika boyunca vortex ile karıştırılmıştır. Üzerine 6 g MgSO<sub>4</sub> ve 1.5 g sodyum asetat eklendikten sonra 1 dakika boyunca vortex ile karıştırılmış, karıştırma işleminden sonra 5 dakika boyunca 5000 devir/dak santrifüj edilmiştir. 15 ml'lik santrifüj tüpüne üst fazdan 2 ml alınmış, üzerine 300 mg MgSO<sub>4</sub> ve 100 mg PSA tartılmış ve vortex ile 1 dak süreyle karıştırılmıştır. Daha sonra ekstrakt 5 dakika 5000 dev/dak santrifüj işlemine tabi tutulmuştur. Üst fazdan 2 ml viallere alınmış ve GC/ECD-NPD ve GC/MSD cihazlarına verilmiştir.

GC/ECD- NPD parametreleri aşağıda verilmiştir:

**Taşıyıcı gaz ve akış hızı:** He (%99.999 saflıkta), 2ml/dak (sabit basınç)

**Enjeksiyon bloğu sıcaklığı:** 250°C, ECD için 1 µl, NPD için 5µl, bölünmesiz enjeksiyon

**Kolon:** HP-5MS (30 m uzunluk \* 0.25mm iç çap \* 0.25µm film kalınlığı)

#### **Fırın sıcaklık programlaması**

	<u>Sıcaklık artışı</u>	<u>Sıcaklık</u>	<u>Bekleme süresi</u>
Başlangıç		60°C	
	15°C/dak	100°C	
	5°C/dak	200°C	
	3°C/dak	270°C	10 dak
Dedektör sıcaklığı:	ECD, NPD 300 °C		

GC/MS cihazı kolon ve enjeksiyon bloğu koşulları GC/ECD-NPD cihazı ile aynıdır. Fırın sıcaklık programlaması ve dedektör farklılığı bulunmaktadır. Bu bilgiler aşağıdaki gibidir.

#### **Fırın sıcaklık programlaması**

	<u>Sıcaklık artışı</u>	<u>Sıcaklık</u>	<u>Bekleme süresi</u>
Başlangıç		70°C	2 dak
	25°C/dak	150°C	-
	3°C/dak	200°C	-
	8°C/dak	280°C	10 dak

**İnterface sıcaklığı:** 280°C

**MS kaynağı:** 230°C

**MS Quadrupol:** 150°C

**EI mod:** 70 eV

**SCAN mode:** 40-450 amu

### **SONUÇLAR VE TARTIŞMA**

Bu çalışma Ankara ilinde bazı sebzelerde kullanılan pestisitlerin kalıntı durumlarının belirlenmesi amacıyla yürütülmüştür. Çalışmanın birinci aşamasında 2008 yılında Ayaş ve Nallıhan; ikinci aşamasında 2009 yılında Çubuk ilçelerinde sebze üretim alanlarında kalıntı denemeleri kurulmuş, bu alanlardan alınan örneklerde kalıntı analizleri yapılarak kalıntı davranışları ortaya konmuştur.

Kalıntı analizi yapılan pestisitlerin çalışıldığı dedektör ve bunlara ait alıkonma zamanları ile elde edilen tespit limitleri Çizelge 2’de verilmiştir. Çizelgeden de görüldüğü üzere mancozeb aktif maddesine ait herhangi bir değer bulunmamaktadır. Bunun nedeni analizler sırasında yaşanan problemlerden dolayı mancozeb için kalıntı analizleri yapılamamıştır. Acetamiprid, chlorothalonil, chlorpyrifos ve lambda-cyhalothrin GC/ECD ile cyprodinil, fludioxonil ve metalaxyl ise GC/NPD ile analiz edilebilmiştir. Chlorpyrifos ve lambda-cyhalothrin’in cihazda tespit limiti 0.020 mg/kg; cyprodinil, fludioxonil ve metalaxyl’in 0.03mg/kg; acetamiprid ve chlorothalonil için ise 0.05mg/kg’dır.

Domates, yeşil biber ve hıyar örneklerinin kalıntı analiz sonuçlarına göre her bir pestisite ait degradasyon grafiği çizilmiş ve kalıntı davranışı ortaya konulmuştur. Ayrıca elde edilen sonuçlar MRL değerleri ile de karşılaştırılmıştır (Anonim 2011a).

Çizelge2. Pestisitlerin Alıkonma Zamanları ve Tespit Limitleri

Aktif madde	Çalışılan dedektör	Alıkonma zamanı (t <sub>R</sub> , dak)	Tespit limiti (mg/kg)
Chlorpyrifos	ECD	26.04	0.020
Chlorothalonil	ECD	22.47	0.050
Acetamiprid	ECD	36.60	0.050
Lambda-cyhalothrin	ECD	39.67- 40.25	0.020
Metalaxyl	NPD	22.27	0.030
Cyprodinil	NPD	24.79	0.030
Fludioxonil	NPD	27.92	0.030
Mancozeb	-	-	-

Domates örneklerinden farklı günlerde alınan örneklerdeki kalıntı miktarları (mg/kg) Çizelge 3’de verilmiştir.

Çizelge 3. Domates örneklerinin kalıntı analiz sonuçları (mg/kg) ile MRL (mg/kg) ve PHI (gün)’ları

Örnekleme zamanı <sup>1</sup>	Kalıntı miktarları (mg/kg)								
	Chlorpyrifos			Chlorothalonil			Lambda-cyhalothrin		
	A <sup>2</sup>	N <sup>3</sup>	Ç <sup>4</sup>	A	N	Ç	A	N	Ç
0. gün	0.75	0.58	0.16	1.15	5.01	2.69	0.04	0.11	0.07
1. gün	0.54	0.26	0.46	0.97	2.62	2.65	0.09	0.13	0.02
2. gün				0.82	2.36	2.04	0.06	0.12	0.05
3. gün	0.72	0.18	0.60	0.72	2.94	2.02	0.02	0.05	0.04
4. gün				1.11	2.66	1.48			
7. gün	0.46	0.18	0.22	1.15	2.14	1.56	0.01	0.07	0.04
10. gün	0.16	0.06	0.02						
<b>Salça</b>	0.030 (7. gün örneği)			0.195 (3. gün örneği)			0.031 (3. gün örneği)		
<b>MRL</b>	0.5 mg/kg			2.0 mg/kg			0.1 mg/kg		
<b>PHI</b>	7 gün			3 gün			3 gün		

<sup>1</sup> Son ilaçlamadan örneğin alındığı zamana kadar geçen gün sayısı

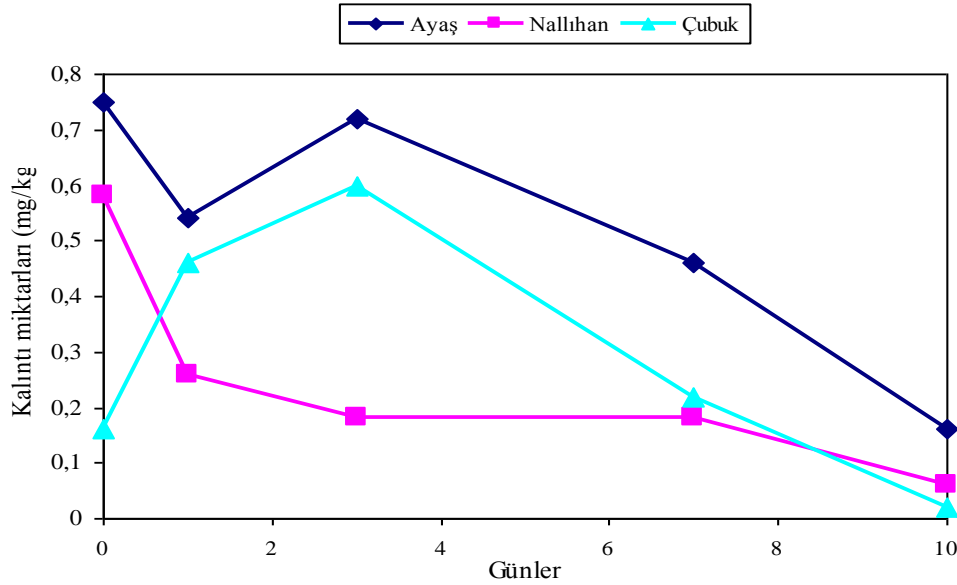
A<sup>2</sup>: Ayaş, N<sup>3</sup>: Nallıhan, Ç<sup>4</sup>: Çubuk

Çizelge 3 incelendiğinde chlorpyrifos ve lambda-cyhalothrinin kalıntı miktarlarının giderek azaldığı ve önerilen PHI sürelerinde domateslerde MRL değerlerini aşmamasına karşın, chlorothalonil için sadece bir alandan elde edilen değerlerin önerilen PHI’da MRL değerinin altında kaldığı görülmektedir.

Denemeye alınan aktif maddelerin işlenmiş ürünlerdeki kalıntı durumlarını araştırmak amacıyla, domateste yürütülen denetimli denemelerden, son ilaçlama ile hasat arasında geçmesi gereken sürelerde alınan örneklerden laboratuvar koşullarında salça üretilmiştir. Elde edilen salçaların kuru madde miktarının 28 ile 30° Briks aralığında olmasına dikkat edilmiştir. Salça örneklerinde de kalıntı analizleri yapılmış, chlorpyrifos ve chlorothalonilin aynı gün domates örneğinden daha düşük değerlerde kalıntı içerdikleri, her üç pestisit de MRL’nin altında olduğu görülmüştür.

Domateste ve domatesin işlenmesi ile elde edilen ürünlere uygulanan chlorpyrifos aktif maddesinin kalıntılarındaki değişimin incelenmesi için yapılan bir çalışmada hasattan önce, hasat döneminin ortasında ve geç dönemde alınan domates örneklerinde sırasıyla 0.27, 0.25 ve 0.18 ppm pestisit kalıntısı tespit edilmiştir. Bu kalıntı seviyesi domates için belirlenmiş olan kalıntı seviyesinden (0.5 ppm) düşük çıkmıştır. Hasat edilen domateslerin, domates suyu, salça ve ketçaba işlenmesi sırasında toplam kalıntı miktarındaki kayıp %21-39 olarak bulunmuştur. Pestisit kalıntılarının uzaklaştırılmasındaki en önemli işlem ezilmiş domateslerin süzülmesi olmuştur. Kayıp oranı domatesten uzaklaştırılan posaya paralel çıkmıştır. Diğer işlemlerin kalıntı miktarındaki azalmaya etkisi daha düşük olmuştur. Ketçap yapımı sırasında kalıntı miktarındaki azalmanın yüksek olmasının nedeni ise domates salçasının ağzı açık bir kapta kaynatılması sırasında buharlaşma kayıplarından kaynaklandığı düşünülmektedir. Domatesin, domates suyuna işlenmesi sırasında chlorpyrifos ve ilgili kalıntılar 0.97 kat, salçada ise 3.56 kat konsantre olmuştur. Buradaki kalıntı miktarında hiç azalma olmamıştır çünkü salça yapımı sırasında domates püresi 3-4 kat daha yoğunlaşmaktadır (Aysal ve ark. 1999).

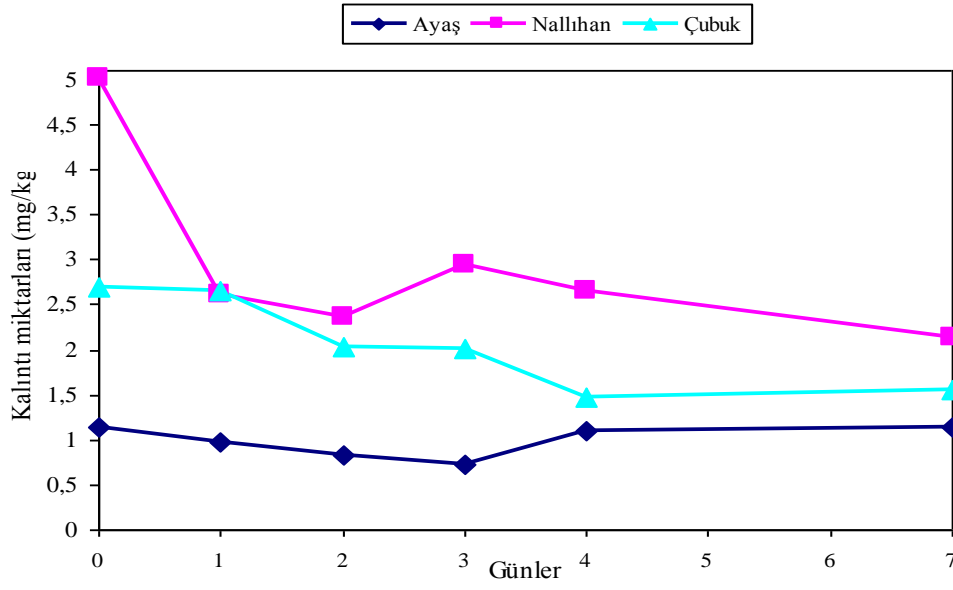
Chlorpyrifos, chlorothalonil ve lambda-cyhalothrin'in domatesteki degradasyonu sırasıyla Şekil 1- 3'te verilmiştir.



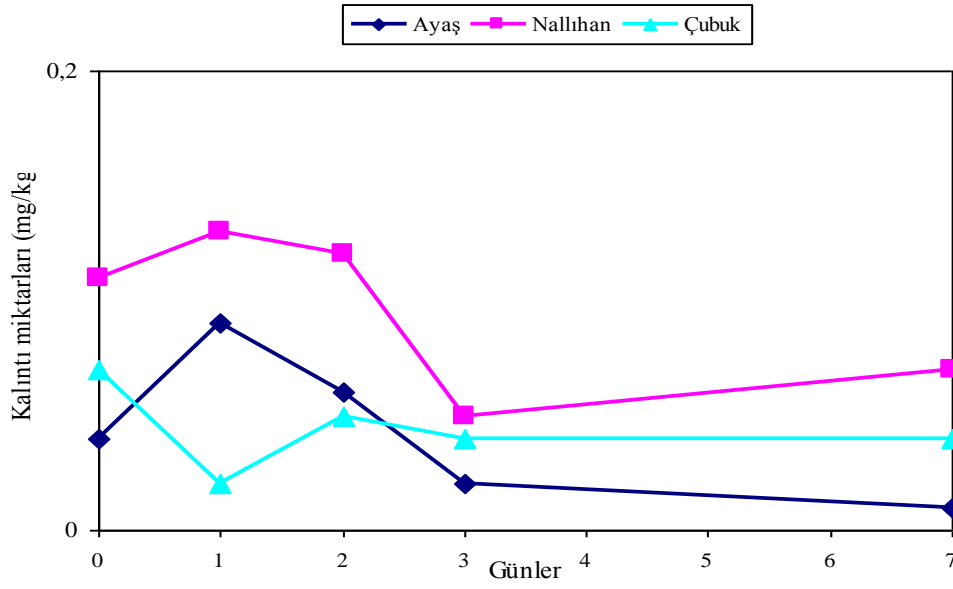
Şekil 2. Chlorpyrifos'un domatesdeki degradasyon seyri.

Chlorpyrifos için Ayaş ve Çubuk örneklerinin 0. gün hariç diğer gün sonuçlarının birbirleriyle paralel olduğu görülmektedir. Çubuk 0. gün örneğinin bu kadar düşük olmasının tarlada veya analiz sırasında yapılan örneklemeden kaynaklanabileceği düşünülmektedir. Nallıhan örnekleri diğer iki çalışmanın sonucundan tamamen farklı bir azalma seyri göstermiştir.





Şekil 3. Chlorothalonil'in domatesdeki degradasyon seyri.



Şekil 4. Lambda-cyhalothrin'in domatesdeki degradasyon seyri.

Şekil 2'den de görüldüğü gibi domatestede chlorothalonil ile ilgili yapılan çalışmada kalıntı miktarları yönüyle günler arasında azalma meydana gelmiştir.

Lambda-cyhalothrin denemesinde her üç bölgede de tüm günler için kalıntı sonuçları 0,11 ile 0,01 mg/kg arasında azalarak değişmiştir. Diğer aktif maddelerde olduğu gibi bu pestisit 1. ve 2. gün sonuçlarında da 0. gün örneğinden daha yüksek kalıntı bulunmuş, bu durum pestisit bitkinin yapısına 1. gün itibariyle tamamen nüfuz ettiğini göstermektedir.

Üç Şekil incelendiğinde chlorpyrifos, chlorothalonil ve lambda-cyhalothrin'in domatesdeki kalıntı miktarları ile zaman arasındaki kalıntı seyri ortaya koyabilmek için çizilen degradasyon grafiklerinden, bekleme süresinin artmasıyla kalıntı miktarında önemli bir azalma meydana geldiği açıkça görülmektedir. Ayrıca her aktif madde ve bölge için de kalıntı davranışının farklılık gösterdiği anlaşılmaktadır.

Domates için örnekleme yapılan tarihlere göre elde edilen kalıntı analiz sonuçlarına bakıldığında, domatestede Beyazsineğe karşı kullanılan chlorpyrifos'un kalıntı analiz sonuçlarının tüm günlerde MRL değeri olan 0.5mg/kg'dan, domatestede Yeşilkurta karşı kullanılan lambda-cyhalothrin'in kalıntı analiz sonuçlarının tüm günlerde MRL değeri olan 0.1mg/kg'dan, düşük olduğu görülmektedir. Chlorothalonil ile yapılan çalışmada önerilen PHI'da (3 gün) Ayaş ve Çubuk için 2.0mg/kg olan MRL değerine düşmüş, ancak Nallıhan için 7. günde bile MRL'nin üzerinde bulunmuştur.

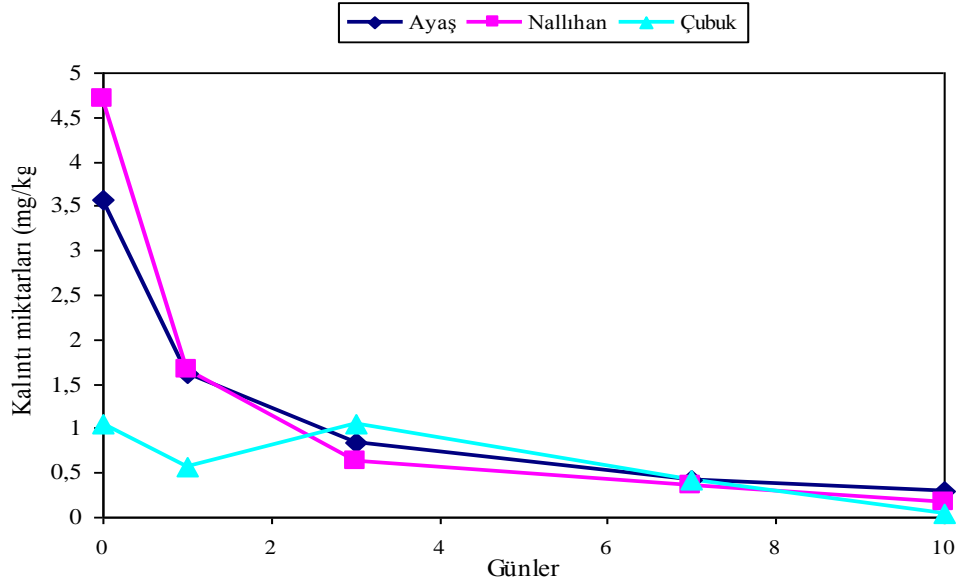
Gambacorta et al. (2005), yaptıkları bir çalışmada açık alanda yetiştirilen domateslere uygulanan benalaxyl, chlorothalonil ve methomyl aktif maddelerinin kalıntılarındaki azalmayı incelemişlerdir. İlaçlamayı üretici firmanın tavsiye ettiği dozda, domatesler olgunlaşmaya yakınken tek uygulama yapmışlardır. Tüm aktif maddeler için bozunma tespit etmişler ve pestisitlerin kalıntı seviyesinin hasat arası sürenin sonunda yasal limitlerin altına düşmekle birlikte; benalaxyl kalıntılarının diğer iki aktife göre daha yüksek çıktığını bildirmişlerdir.

Cönger (2001), domateslerde lambda-cyhalothrin aktif maddeli farklı formülasyonlara sahip bkü'lerinin formülasyon farklılığının kalıntı üzerine etkisini araştırmıştır. 0 ile 10. günler arasında altı örnekleme yapılmış ve tüm kalıntı sonuçları 0,1 mg/kg'ın altında tespit edilmiş; lambda-cyhalothrin'in degradasyon seyri bu çalışmada elde edilen degradasyon seyrine paralellik göstermiştir.

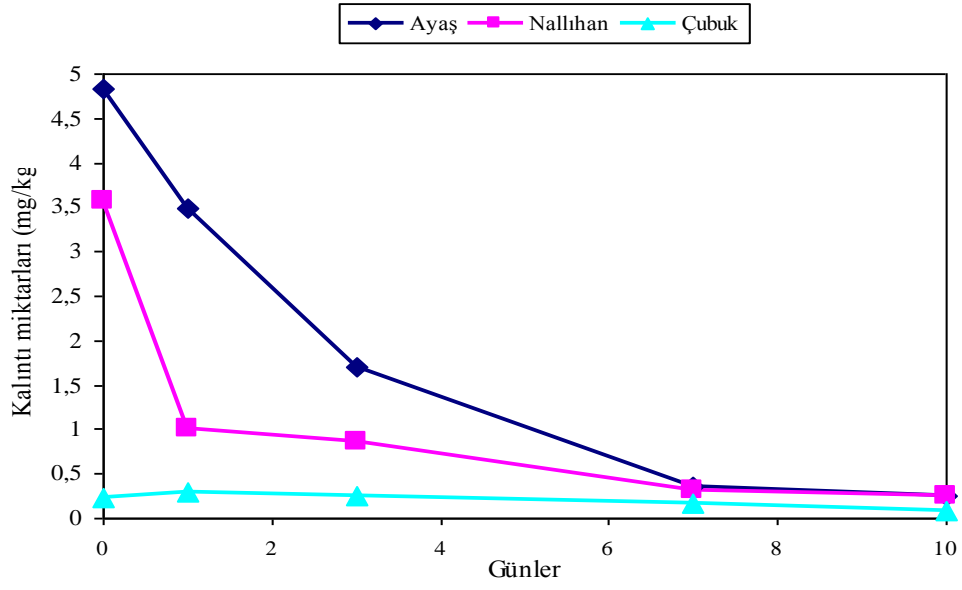
Yeşil biber örneklerinde, farklı günlerde alınan örneklerdeki kalıntı miktarları (mg/kg) çizelge 4'de verilmiştir. Chlorpyrifos, cyprodinil + fludioxonil ve aetamiprid'in yeşil biberdeki degradasyonu Şekil 4-7 arasında verilmiştir.

Çizelge 4. Yeşil biber örneklerinin kalıntı analiz sonuçları (mg/kg) ile MRL (mg/kg) ve PHI (gün)'ları

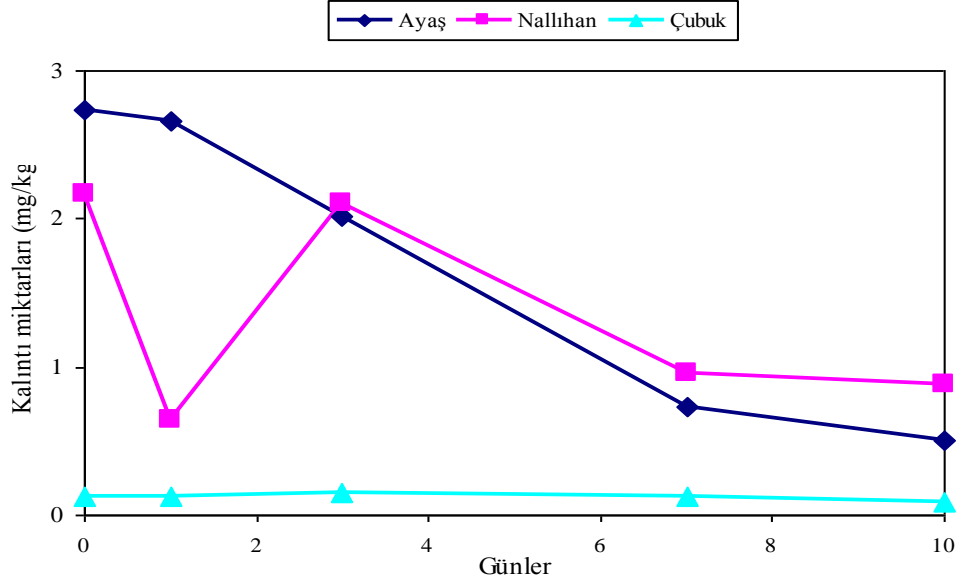
Örn (gün)	Kalıntı miktarları (mg/kg)											
	Chlorpyrifos			Cyprodinil			Fludioxonil			Acetamiprid		
	A	N	Ç	A	N	Ç	A	N	Ç	A	N	Ç
0.	3.58	4.70	1.04	4.84	3.58	0.24	2.73	2.17	0.13	0.51	0.14	0.32
1.	1.61	1.65	0.57	3.48	1.00	0.29	2.66	0.64	0.13	0.50	0.10	0.19
3.	0.84	0.64	1.04	1.70	0.87	0.25	2.02	2.10	0.15	0.10	0.05	0.08
7.	0.43	0.36	0.42	0.36	0.31	0.16	0.73	0.96	0.13	0.05	0.05	0.05
10.	0.29	0.17	0.04	0.25	0.26	0.08	0.50	0.88	0.09	<0.05	<0.05	<0.05
MRL	0.5			0.5			1.0			0.3		
PHI	7 gün			7 gün			7 gün			3 gün		



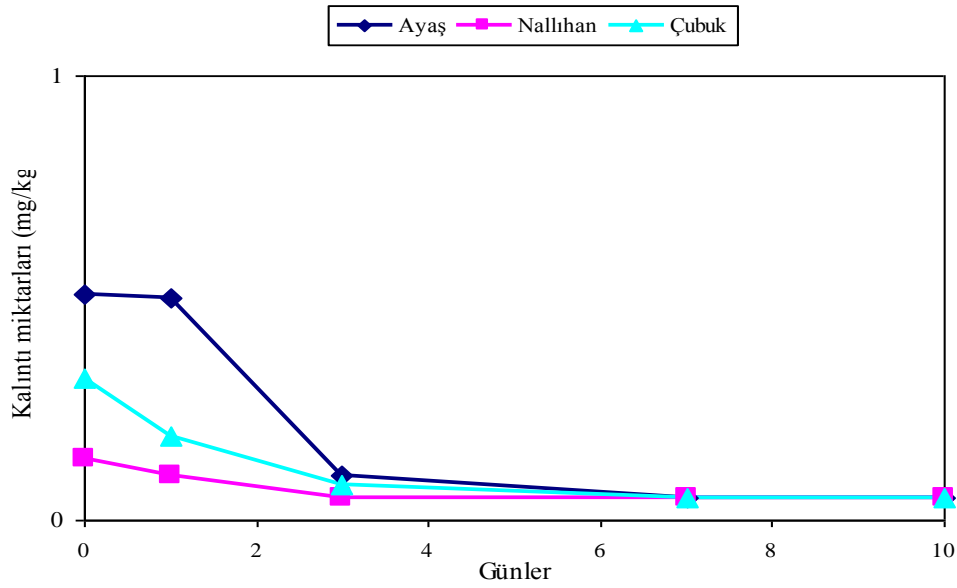
Şekil 5. Chlorpyrifos'un yeşil biberde degradasyon seyri.



Şekil 6. Cyprodinil'in yeşil biberde degradasyon seyri.



Şekil 7. Fludioxonil'in yeşil biberde degradasyon seyri.



Şekil 8. Acetamiprid'in yeşil biberde degradasyon seyri.

Çizelge 4 ve Şekil 4-7'ye bakıldığında dört pestisit de kalıntı miktarlarının günlere göre giderek azaldığı ve önerilen PHI sürelerinde yeşil biberlerde MRL değerlerini aşmadığı görülmektedir. Her üç bölge için 0. günden itibaren tüm pestisitlerin kalıntı miktarlarında hızlı bir azalma meydana gelmiş, önerilen hasat aralıklarında hiçbir örneğin MRL değerini aşmadığı tespit edilmiştir. Çalışılan pestisitlerin kalıntı miktarlarının azalma seyri her üç bölge için birbirleriyle benzerlik göstermiş, hatta acetamiprid 7. günden itibaren tespit limitinde veya altında bulunmuştur. Liu et al. (2011) yaptıkları bir çalışmada, tarla koşullarında yaptıkları ilaçlamalarda, cyprodinil (%50 WG)'in yeşil biber ve pırasadaki kalıntı değişimini incelemişlerdir. Farklı deneme parsellerinden elde ettikleri sonuçlar, cyprodinil aktif maddesinin yeşil biber ve pırasada aynı şekilde azaldığını göstermiştir.

Şekil 6'da fludioxonil'e ait degradasyon grafiğinde 1. gün Nallıhan örneğinde 0.64 mg/kg kalıntı bulunmuştur. Diğer gün ve bölgelerin sonuçlarına bakıldığında bu değerin analizden kaynaklanabileceği düşünülmektedir. Fenoll et al. (2009)'ları biberde, üç tane insektisit (pirimicarb, pyriproxyfen ve buprofezin) ve üç tane fungusitin (cyprodinil, fludioxonil ve tebuconazole) kalıntı durumundaki değişimi hem sera hemde soğuk saklama koşullarında inceleyerek, analizlerde GC/NPD, doğrulamada ise GC/MS "SIM" modunu kullanmışlardır. Çalışılan aktif maddelerin kalıntıları hasat aralığında, İspanya'nın yasal limitlerinin altında bulunmuştur.

Hıyar örneklerinde farklı günlerde alınan örneklerdeki kalıntı miktarları (mg/kg) Çizelge 5'te verilmiştir.

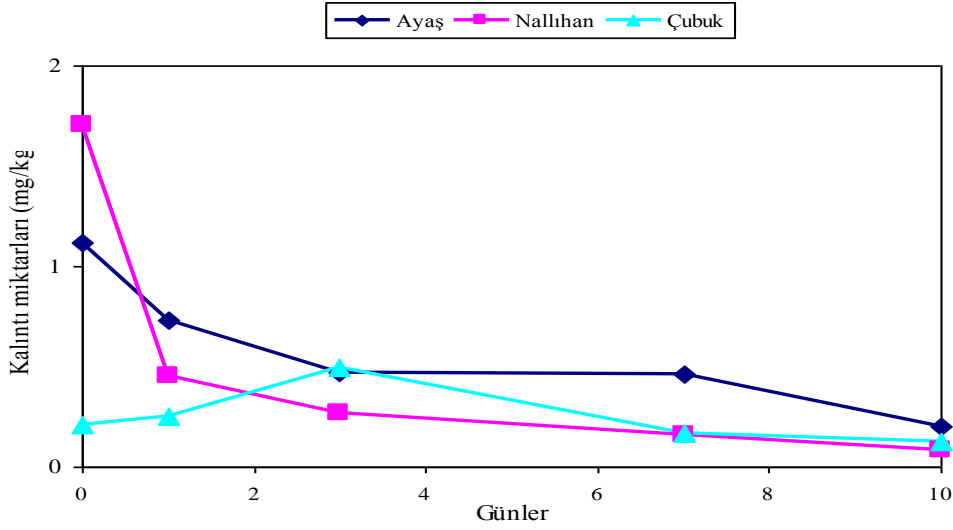
Çizelge 5. Hıyar örneklerinin kalıntı analiz sonuçları (mg/kg) ile MRL (mg/kg) ve PHI (gün)'leri

Örnekleme zamanı	Kalıntı miktarları (mg/kg)					
	Chlorpyrifos			Metalaxyl		
	Ayaş	Nallıhan	Çubuk	Ayaş	Nallıhan	Çubuk
0. gün	1.12	1.71	0.21	0.07	0.19	0.11
1. gün	0.73	0.45	0.25			
3. gün	0.47	0.27	0.50	0.07	0.10	0.07
7. gün	0.46	0.16	0.17	0.10	0.09	0.06
10. gün	0.20	0.08	0.13	0.06	0.06	< 0.03
14. gün				0.05	0.05	< 0.03
MRL	0.05			0.5		
PHI	7 gün			10 gün		

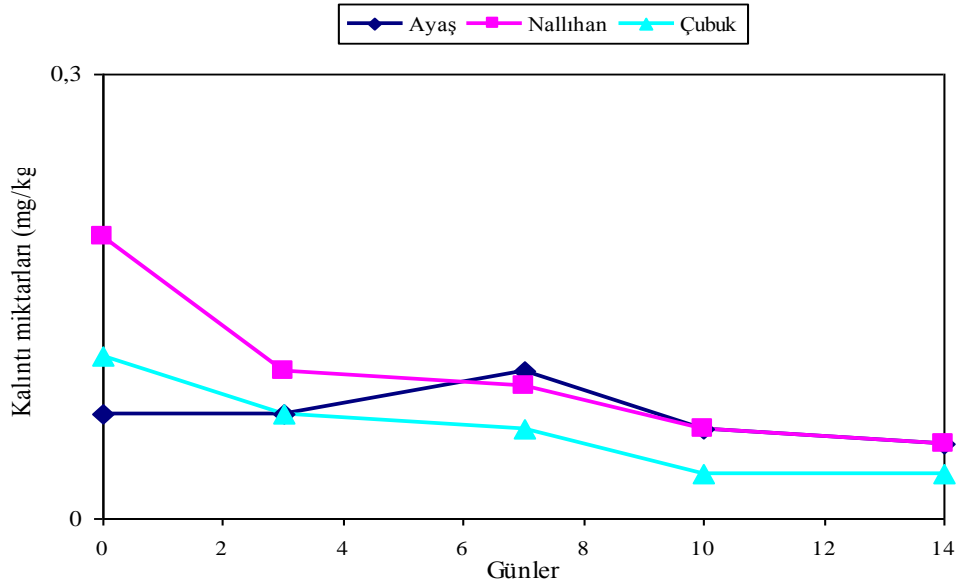
Chlorpyrifos ve metalaxyl'in hıyardaki degradasyonu Şekil 8 ve Şekil 9'da verilmiştir.

Çizelge 5 incelendiğinde chlorpyrifos için bulunan kalıntı sonuçlarının 10. gün örneğinde bile yasal limit olan 0.05 mg/kg'dan fazla olduğu görülmektedir. En kötü durum göz önüne alınarak yapılan bkü uygulaması ile önerilen hasat aralığında, bu aktif madde ile ilgili kalıntı problemi olduğu ortaya çıkmaktadır. Ülkemizde sebzelerde Beyazsineğe 200ml/da dozda tavsiyesi bulunan 480g/l aktif madde içerikli ve EC formülasyonlu bkü'lerinin hıyarda bu dozda kullanılması yasal mevzuatımız açısından değerlendirildiğinde uygun olmamaktadır.

Metalaxyl'in sonuçlarına bakıldığında ise ilaçlama günü bile MRL değerinin altında kalıntı içerdiği görülmektedir.



Şekil 9. Chlorpyrifos'un Hıyarda degradasyon seyri.



Şekil 10. Metalaxyl'in hıyarda degradasyon seyri.

Şekil 8 ve 9'a bakıldığında her üç bölge için iki aktif maddenin de benzer oranda azalma seyri gösterdiği görülmektedir.

Sonuç olarak, denemeye alınan domates, yeşilbiber ve hıyar örneklerinde bazı pestisitler için en kötü durum senaryosuna göre değerlendirmesi yapılarak kurulan denetimli deneme sonuçlarında, hıyarda chlorpyrifos dışındaki hiçbir pestisit için önerilen hasat aralığında kalıntı problemi bulunmamaktadır. Ayrıca aynı il için farklı iklim ve coğrafik koşulların da kalıntı üzerinde etkisinin olabileceği ancak bu durumun yasal limitleri aşmasında etken olmayacağı düşünülmektedir. MRL'ye esas kalıntı denemeleri kurulurken farklı coğrafik bölgeleri ve iklim koşullarını da kapsayacak şekilde planlanmakta; çalışmalar bu sonuçlara göre değerlendirilmektedir (Anonymous 1997a, Anonim 2011b).

## KAYNAKLAR

- Aksu P. 2007. Meyve ve sebzelerdeki pestisit kalıntılarının tayininde Gaz Kromatografisi/Kütle Spektrometresi (GC/MS) ile Çoklu Kalıntı Analiz Yönteminin geliştirilmesi. Doktora Tezi, E.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir, 389s.
- Anonymous 1997a. <http://ec.europa.eu/food/plant/protection/resources/app-b.pdf> (Erişim tarihi: 12.09.2009 )
- Anonymous 1997b. <http://ec.europa.eu/food/plant/protection/resources/app-i.pdf> (Erişim tarihi:12.09.2009).
- Anonim 2010a. <http://www.tuik.gov.tr>. (Erişim tarihi:10.02.2012).

- Anonim 2010b. Ruhsatlı bitki koruma ürünleri, TKB, KKGM, Ankara, 398 s.
- Anonim 2010c. Ruhsatlı tarım ilaçları. Hasat Yayıncılık Ltd. Şti, İstanbul, 237 s.
- Anonim 2011a. 29.12.2011 tarih ve 28157 sayılı Resmi Gazete’de yayımlanan Türk Gıda Kodeksi Pestisitlerin Maksimum Kalıntı Limitleri Yönetmeliği, Ankara.
- Anonim 2011b. Bitki veya bitkisel ürünlerde bitki koruma ürünlerinin kalıntı denemelerinin yapılması ile ilgili standart deneme metodu. Tarım ve Köyişleri Bakanlığı, Tarımsal Araştırmalar Genel Müdürlüğü, Ankara, 107 s.
- Aysal P., Gözek K., Artık N. ve Tunçbilek A.S. 1999. 14 C- Chlorpyrifos residues in tomatoes and tomato products. *Bull Environ Contam Toxicol*, 62, 377-382.
- Cemeroğlu B. ve Acar J. 1982. Meyve ve sebze işleme teknolojisi. Gıda Teknolojisi Derneği, 6, 496 s.
- Cönger E. 2001. Domateste yeşilkurt (*Helicoverpa armigera* (Hübner))’a karşı kullanılan lambda-cyhalothrin’in farklı formülasyonlarının kalıntıya olan etkilerinin araştırılması. Yüksek Lisans Tezi, A. Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 65 s.
- Fenoll J., Ruiz E., Hellín P., Lacasa A. and Flores P. 2009. Dissipation rates of insecticides and fungicides in peppers grown in greenhouse and under cold storage conditions. *Food Chemistry*, 113, 727-732.
- Gambarcorta G., Faccia M., Lamacchia C., Di Luccia A. and La Notte E. 2005. Pesticide residues in tomato grown in open field. *Food Control*, 16, 629-632.
- Lehotay S.J., Mařtovská K. and Lightfield A.R. 2005. Use of buffering and other means to improve results of problematic pesticides in a fast and easy method for residue analysis of fruits and vegetables. *J of AOAC International*, 88 (2), 615–629.
- Liu C., Wang S., Li L., Zhao H., Jiang S. and Liu F. 2011. Analysis of cyprodinil in leek and pepper and its decline under field conditions. *Environ Monit Assess*, 179, 209-215.
- Öztürk S. 1990. Tarım ilaçları. Hasat Ofset Hazırlık ve Baskı Organizasyonu, İstanbul, 532s.