

ŞEFTALİ NEKTARI İŞLEME TEKNOLOJİSİ BASAMAKLARINDA DIAZİNON KALINTISI SAPTANMASI*

DETERMINATION OF DIAZINON RESIDUES DURING PEACH NECTAR PROCESSING TECHNOLOGY

Leman ÖZTEKİN¹, Fikri BAŞOĞLU²

¹Gıda Kontrol ve Merkez Araştırma Enstitüsü, Bursa

²Uludağ Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Gıda Mühendisliği Bölümü, Bursa

ÖZET: Bu çalışmada zirai mücadele teknik talimatında önerilen doz ve bu dozun iki katı doz ile şeftali ağaçları ilaçlanmıştır. İlaçlı şeftalilerden meyve suyu yapılarak, meyve suyu işleme teknolojisi basamaklarındaki kalıntı miktarlarının hangi düzeyde azaldığı tespit edilmiştir. Kalıntı analizlerinin yapılmasında GC/ MSD kullanılmıştır. Meyve suyu işleme teknolojisi ile diazinon kalıntılarının %99 düzeyinde azaldığı tespit edilmiştir.

Anahtar kelimeler: Şeftali, şeftali suyu, diazinon, pestisit kalıntısı, GC/MSD.

ABSTRACT: In this study , peach trees are sprayed with a dose suggested by agricultural preventative technical instruction and a dose twice as much. By making peach juices from this pesticided peaches it is determined at what level is the amount of decrease in residue during fruit juice processing technology steps. During residue analyses GC/MSD is used. It is determined that diazinon residue is decreased by % 99 percent during fruit juice processing technology.

Keywords: Peach, peach juice, diazinon, pesticide residues, GC/MSD.

GİRİŞ

Tarımsal verimi artırmak için tarımsal ürünlerde önemli kayıplara neden olan hastalık, zararlı ve otlarla savaşım zorunluluğu doğmuştur. Bu savaşımında, pestisit olarak bilinen kimyasal bileşikler kullanılmaktadır (1).

Şeftali, ülkemiz tarımı ve ekonomisinde önemli bir yere sahiptir. Marmara, Ege; Karadeniz ve Akdeniz Bölgeleri'nde yetiştirilmektedir. Yurdumuzda yaklaşık 13.920.000 adet şeftali ağacından, yılda ortalama 410.000 ton ürün elde edilmektedir. Türkiye'nin yıllık şeftali ihracatı ise 10.188 tondur (2). Geniş alanlarda yetiştiriciliği yapılan, iç tüketim ve ihracatımız için önemli bir yere sahip olan şeftali ağaçlarında tek başına yada birlikte zarar yapan pek çok hastalık, zararlı ve yabancı ot türü bulunmaktadır. Bu etmenler, şeftali ağaçlarında önemli ölçüde ürün kaybına neden olmaktadır. Bakımsız bir şeftali bahçesinde, hastalık ve zararlılar toplam olarak %50-60 oranında ürün kaybına sebep olabilmektedir (2). Şeftali zararlıları ile mücadele etmek için pek çok tarımsal ilaç kullanılmaktadır. Diazinon'da tarımsal ilaçlardaki etkin maddelerden birisidir (3).

Tarım ilacı kullanımının etkili bir şekilde denetlenmesi halinde bile gıdalarımız az yada çok pestisit kalıntısı içerebilir. Dünya'da pestisitlerin zararlı etkilerinden korunmak için araştırmacılar pestisit kalıntıları üzerine teknolojik işlemlerin etkilerini araştırmaya yönelmişlerdir. Bu araştırma ile diazinon 'nun şeftali suyu yapımı sırasında hangi aşamada ne düzeyde kalıntısı olduğu belirlenmiştir.

* Bu çalışma, Leman Öztekin'in Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 23/12/2005 tarihli kararı ile kabul edilen doktora tezinin bir bölümünden alınmıştır.

¹ E-posta: lemanoztekin@yahoo.com

MATERYAL ve YÖNTEM

Denemede kullanılan şeftali ağaçlarına diazinon etkin maddeli Basudin 60 EM ticari isimli tarım ilacı kullanılarak ilaçlama yapılmıştır . Normal doz ilaçlamada 0.75 mL preparat/L su (2), aşırı doz ilaçlamada 1.50 mL preparat /L su kullanılmıştır. Her bir ilaçlama grubu için 15 ağaç kullanılmış, 5' er ağaç birer parsel olarak değerlendirilmiştir. Ağaçların ilaçlanmasında yüksek basınçlı motorlu pülverizatör kullanılmıştır. Her bir ağacın ilaçlanması için 40 saniye zaman ayrılarak; 4.6 L/ağaç ilaç kullanılmıştır (Debi 7 L/dakika). Ağaçlar önce tacın içinden, sonra dışından kuru yer kalmayacak şekilde ilaçlanmıştır (4).

Ağaçlardan örnekler toplanırken; ağacın etrafında dönülerek, ağacın her tarafından yukarıdan, aşağıdan, sağdan, soldan eldivenlerle meyveler toplanmıştır (5). İlaçlamadan 7 gün sonra ilaçlanmamış ağaçlardan ve ilaçlı ağaçların her bir grubundan 50'şer kg şeftali toplanarak içi kağıtla kaplanmış kasalara konularak hasar görmeden soğuk hava deposuna getirilerek 1 gün meyve suyu yapımına kadar (+5) °C'da saklanmıştır.

Meyve suyu yapımında kullanılacak şeftaliler 10 kg'lık delikli çelik sepetlere konulmuştur. Sepetlerin üzerine örtecek kadar su doldurulan çelik kazanlara iki sepet aynı anda daldırılmış böylece sepetler 3 dakika bekletilmiştir. Sonra sepetler 40 saniye daldırılıp çıkarılmıştır. Daha sonra kazandan çıkarılan sepetlere 20 saniye su püskürtülmüştür. Yıkanan meyveler 4'e bölünerek çekirdekleri çıkarılmış ve haşlamaya alınmıştır. Haşlama işlemi 85 °C' da 10 dakika süreyle yapılmıştır. Haşlanan şeftaliler palperden geçirilerek pulp elde edilmiştir. Meyve suyu yapımında %40 oranında şeftali pulpu, şeker ve asitliği düzenleyici kullanılmıştır (6). 300 mL'lik saydam şişelere konulan meyve sularına 100°C'da 30 dakika süreyle ısı işlem uygulanmıştır.

Meyve suyuna işlenen yıkanmamış ve yıkanmış şeftalilerden, haşlanan ve palperden geçen şeftalilerin her bir işlem basamağından numuneler alınarak polietilen torbalara konularak analiz yapılana kadar (-18) °C'da derin dondurucuda saklanmıştır. Meyve sularını temsilen alınan meyve suyu şişeleride (-18) °C'da derin dondurucuda muhafaza edilmiştir.

Diazinon (GmbH-L12210000CY) analitik standartı Dr. Ehrenstorfer firmasından sağlanmıştır. Uygulanan yöntemlerin hepsinde kromatografik saflık derecesinde maddeler kullanılmıştır. Numunelerden pestisit kalıntılarının ekstraksiyonu (7)'e göre yapılmıştır.

Diazinon'un tayin ve doğrulama işleminde Agilent 6890 N GC/5973 MSD kullanılmıştır. Gaz Kromatograf Agilent 7683 otoenjektör, Split/Splitless enjeksiyon bloğu ve Nitrojen Fosfor Dedektör (NPD) ile entegre edilmiştir.

GC/MSD çalışma koşulları ile ilgili detaylı bilgiler Çizelge 1' de verilmiştir.

Araştırma, tesadüf parselleri deneme desenine göre ve her uygulamada 3 tekerrürlü olarak planlanmıştır. Her tekerrürde birer paralel kalıntı miktarı analizi yapılmıştır. Elde edilen kalıntı miktarı sonuçlarına varyans analizi uygulanmış, önemli bulunan kriterler Duncan Multiple Range Testine göre ($p \leq 0.01$) seviyede gruplandırılmıştır (8).

SONUÇ ve TARTIŞMA

Normal doz ilaçlamalı şeftalilerde yıkama işleminden önceki kalıntı miktarı ortalaması 227.86 ± 12.78 µg/kg bulunmuştur. Yıkama işleminden sonra kalıntı miktarı ortalaması 35.34 ± 2.05 µg/kg olarak tespit edilmiştir. Yıkama işlemi ile kalıntı miktarının %84.49 oranında azaldığı saptanmıştır. Haşlanan şeftalilerdeki kalıntı miktarı ortalaması 22.66 ± 0.79 µg/kg olarak bulunmuştur. Yıkamamış şeftalideki kalıntı miktarına göre %90.05 oranında azalma olduğu gözlenmiştir. Pulptaki kalıntı miktarı ortalaması 4.84 ± 0.53 µg/ kg'dır. Bu basamakta da kalıntı miktarı %97.87 oranında azalmıştır. Meyve suyundaki kalıntı miktarı ortalaması tayin limiti (LOD) olan 3.12 µg/ kg altında bulunmuştur. Azalmanın %99 düzeyinde olduğu saptanmıştır.

Çizelge 2'de şeftalilerden yapılan meyve sularının işlem basamaklarındaki kalıntı miktarları verilmektedir.

Çizelge 1. GC/MSD çalışma koşulları

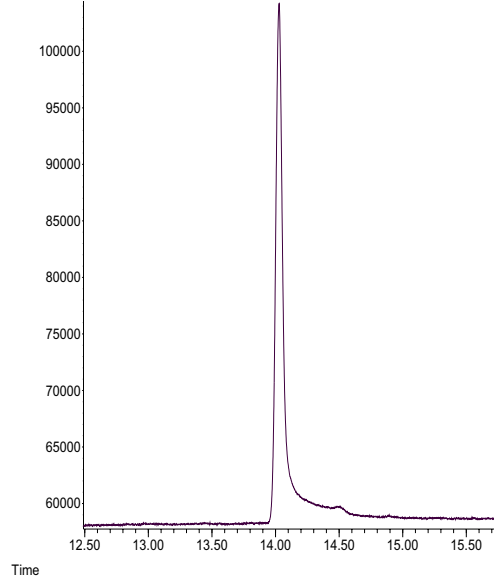
Gaz Kromatograf	Agilent 6890 N GC
Dedektör	NPD (Nitrojen Fosfor Dedektör) MSD (Kütle Seçici Dedektör)
Kolon	HP 5 MS (30m, 0.25 mm çap, 0.25 µm film kalınlığı)
Enjeksiyon bloğu	Split / Splitless
Enjeksiyon bloğu sıcaklığı	225 °C(Ön İnlet)/ 250 °C(Arka İnlet)
Dedektör sıcaklığı	325 °C (NPD)/ 280 °C (MSD)
Taşıyıcı gaz	Helyum (%99.999 saflıkta)
Toplam gaz akışı	55.5 mL/ dakika
	3 mL/ dak.(Helyum) (NPD)
Gaz akış hızı	60 mL/ dak.(Kuru Hava) 3 mL/ dak.(Hidrojen) 1 mL/ dak.(Helyum) (MSD)
Enjeksiyon hacmi	1µL
	50°C (1 dak.)
Fırın sıcaklık programı	50°C → 160 °C (30°C/ dak) 160°C (2 dak.) → 230°C (2.5°C/ dak) 230°C (2 dak)

Çizelge 2. Meyve suyu işlem basamaklarındaki diazinon kalıntı miktarları (µg/kg)

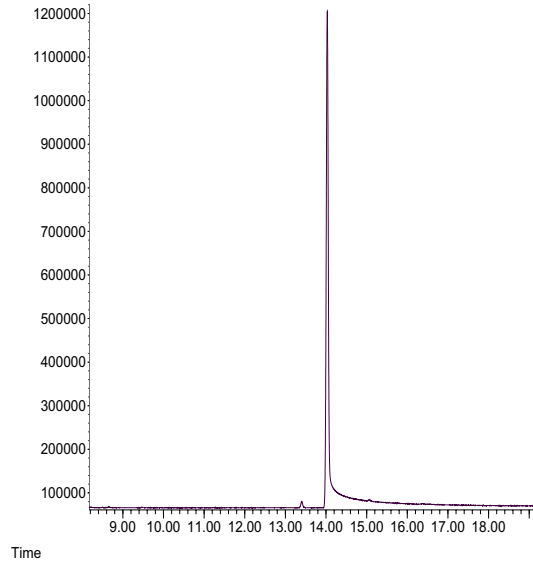
Uygulamalar	Normal Doz İlaçlama			Aşırı Doz İlaçlama		
	En düşük	En yüksek	Ortalama	En düşük	En yüksek	Ortalama
Yıkama Öncesi	204.68	239.69	227.86±12.78	296.74	349.00	323.18±21.05
Yıkama Sonrası	32.84	37.94	35.34±2.05	193.79	202.43	197.93±3.48
Haşlama	22.09	23.78	22.66±0.79	90.46	101.75	93.22±4.26
Pulp	4.36	5.50	4.84±0.53	22.82	25.95	24.79±1.35
Meyve Suyu	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD

Aşırı doz ilaçlamalı şeftalilerdeki yıkama işleminden önceki kalıntı miktarı ortalaması 323.18± 21.05 µg/kg tespit edilmiştir. Yıkama işlemi ile kalıntı miktarı ortalaması 197.93± 3.48 µg/kg olmuştur. Yıkama işlemi ile kalıntı miktarının %38.75 oranında azaldığı saptanmıştır. Haşlanan şeftalilerdeki kalıntı miktarı ortalaması 93.22± 4.26 µg/kg olarak saptanmıştır ve haşlama işlemi ile yıkanmamış şeftalilerdeki kalıntı miktarına göre %71.15 oranında azalma olduğu belirlenmiştir. Pulpdaki kalıntı miktarı ortalaması 24.79±1.35 µg/kg

bulunmuştur. Bu basamakta da azalmanın %92.32 oranında olduğu belirlenmiştir. Meyve suyundaki ortalama kalıntı miktarı tayin limiti altında bulunmuştur ve azalmanın %99 düzeyinde olduğu tespit edilmiştir. Şekil 1'de diazinon standardına, Şekil 2'de diazinon kalıntısına ait kromatogram görülmektedir.



Şekil 1. Diazinon standart kromatogramı



Şekil 2. Diazinon kalıntı kromatogramı

Türk Gıda Kodeksi ve diğer ülkelerin pestisit kalıntı tolerans listelerinde meyve suları için verilen bir değer bulunmadığı için bulduğumuz sonuçların tolerans değerleri içinde olup olmadığı konusunda bir değerlendirme yapılamamıştır.

Yapılan kaynak taramasında şeftali suyu yapım basamaklarında diazinon kalıntısı aranmasına yönelik bir araştırmaya rastlanmamıştır; ancak benzer çalışmalar olduğu görülmüştür.

Musluk suyu ile yıkamayla taze meyve ve sebzelerdeki pestisit kalıntılarını uzaklaştırmanın etkilerinin araştırıldığı çalışmada; ürünler hasat edilmişler ve eşit alt gruplara ayrılmışlardır. Bir alt grup yıkanmamış, diğeri musluk suyunda yıkanmıştır. Bu çalışmada diazinon'un yıkamayla uzaklaştırıldığı rapor edilmiştir (9).

Normal doz ilaçlaması yapılan şeftalilerden meyve suyu yapılırken yıkama aşamasında %84.49 oranında kalıntı miktarı azalması olduğu belirlenmiştir. Aşırı doz ilaçlaması yapılan şeftalilerden meyve suyu yapılırken yıkama aşamasında %38.75 oranında kalıntı miktarı azalması olmuştur. Çalışmamızda elde edilen sonuçlar araştırmacıların pestisitlerin yıkama ile azaldığını belirtmiş oldukları çalışmalarla uyumlu bulunmuştur.

İspanak ve kayısıdaki diazinon kalıntısının sterilizasyon işlemi ile %58-100 oranında azaldığı belirtilmiştir (10). Bu bilgiyle uyumlu olarak araştırmamızda şişelenip ısı işlem uygulanan meyve suyundaki diazinon kalıntısı azalması ısının da etkisi ile %99 düzeylerinde olmuştur.

Frank ve ark. (11), yaptıkları çalışmada domates suyunda diazinon kalıntısının 0.01 mg/ kg altına indiğini bildirmişlerdir.

50 adet elma suyu, 53 adet vişne suyu, 50' şer adet kayısı ve şeftali nektarında çeşitli organik klorlu ve fosforlu pestisit ve dithiocarbamat kalıntıları araştırılmıştır. İncelemeye alınan organik fosforlu pestisitlerden olan diazinon kalıntısına rastlanmadığı ifade edilmiştir (12).

MI Gyung ve MI Wha (13), doğal olarak ya da suni olarak kontamine olan kıvrıkcık yapraklı lahananın suyunun yapımı boyunca pestisitlerin oranını araştırmışlardır. Yıkanan kıvrıkcık yapraklı lahana suyunda 10 pestisitini analizini yapmışlar, diazinon'un lahana suyuna geçiş oranının %41.1 olduğunu bildirmişlerdir.

Yukarıda bahsedilen ve değişik işlem basamaklarında diazinon kalıntılarının azaldığını bildiren literatür bilgileri çalışma sonuçlarımızla uyum içindedir.

Meyve suyu kalıntı çalışmalarında bahsedildiği gibi meyve suyu işleme teknolojisinin değişik basamaklarında pestisit kalıntılarının çeşitli oranlarda azaldığı rapor edilmiştir(14, 15). Bizim araştırmamızda da meyve suyu teknolojisi ile diazinon kalıntılarının %99 düzeylerinde azaldığı belirlenmiştir.

Diazinon'nun şeftalideki tayin limiti 1.26 µg/ kg, şeftali suyundaki tayin limiti 3.12 µg/ kg olarak tespit edilmiştir. Ekstraksiyon yönteminin performans testleri diazinonun geri kazanma oranlarının belirlenmesi yolu ile gerçekleştirilmiştir. İlaçsız örneğe diazinon standartı ilave edilerek 6 paralel olarak analiz yürütülmüş ve sonuçlar değerlendirilerek metodun %kaç verimle çalıştığı tespit edilmiştir. Böylece diazinon için %geri alma faktörü (%recovery) ve %RSD (Relative Standart Deviation) hesaplanmıştır. Diazinonun şeftali ve şeftali suyundaki geri kazanım çalışmasının yapılmasında ilaçsız örneğe 100 µg/ kg miktarda diazinon standardı ilave edilmiştir. Şeftalide geri kazanım oranı %101.36± 0.93 ve %RSD 0.92 olarak bulunmuştur. Şeftali suyunda geri kazanım %86.22± 2.29 ve %RSD 2.66 olarak tespit edilmiştir.

KAYNAKLAR

1. Özay G. 1993. Gıdalarda Tarımsal İlaç Kalıntıları ve İnsan Sağlığı Açısından Taşıdığı Riskler. Gıda San, 2: 19-28
2. Anonim. 2001. Şeftali Bahçelerinde Entegre Mücadele Teknik Talimatı. T.C. Tarım ve Köy İşleri Bakanlığı TAGEM, 116 s. Ankara.
3. Yücer M. 2002. Tarım İlaçları. Hasad Yayıncılık Ltd. Şti, İstanbul. 280 s.
4. Anonim. 1995. T.C.Tarım ve Köy İşleri Bakanlığı Koruma ve Kontrol Genel Müdürlüğü Ziraî Mücadele Teknik Talimatları. Cilt 3, 444 s, Ankara.
5. Anonim. 1997. Commission of the European Communities. Directorate General for Agriculture. 7029/VI/95 rev.5.22/7/97. Annex I.72 p.
6. Anonim. 1998. Türk Gıda Kodeksi(Meyve Suyu ve Benzeri Ürünler). Tebliğ No:98/9. T.C. Resmi Gazete, 09 Haziran 1998-08-22, Sayı:23367.
7. PAM. 2000. Pesticide Analytical Manual .1(10/1999). Volume I: Multiresidue Methods. Section 302, 7-8.
8. Turan Z M. 1991. Araştırma ve Deneme Metotları. T.C. Tarım Orman ve Köy İşleri Bakanlığı Gıda Teknolojisi Araştırma Enstitüsü, Bursa. 302 s.

9. Krol WJ, Arsenault TL, Pylypiw HM ve Jr., Incorvia – Mattina MJ. 2000. Reduction of Pesticide Residues on Procedure by Rinsing. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 48(10): 4666- 4670.
10. Artık N , Ekşi A. 1993. Gıdalarda Pestisit Kalıntıları ve Limitleri. *Gıda Teknolojisi Derneği*. Yayın No:16.22 s.
11. Frank R , Braun HE, Ribley BD ve Pıblado R. 1991. Residues of Nine Insecticides and Two Fungicides in Raw and Processed Tomatoes *Journal of Food Protection*, 54(1): 41-46.
12. Özgün O , Boncuk H , Sarıgül A , Atamer P, Yüksel L , Salcı B. 1997. Meyve Sularında Bazı Pestisit Kalıntıları Üzerine Araştırmalar. *Tarım ve Köy İşleri Bakanlığı Tarımsal Araştırmalar Genel Müd., İl kontrol Lab. Müd. Ankara. Genel Yayın No: 35. 25 s.*
13. Mi Gyung L, Mi Wha C . 2003. Leaching of Pesticide Residues During Juicing of Kale Crop. *Food Sciens and Biotechnology*, 12(6): 603-606.
14. Yiğit V. 1975. Şeftali Sularında Bazı Organik Fosforlu Pestisit Kalıntıları Üzerine Araştırmalar. T.B.T.A.K. Marmara Bilimsel ve Endüstriyel Araştırma Enstitüsü. *Beslenme ve Gıda Teknolojisi Proje No: 2803, Yayın No: 6, Gebze. 63 s.*
15. Çolakoğlu M, Hışıl Y. 1987. Elma Suyu İmalı Sırasında Uygulanan İşleme Basamaklarının Carbarly Kalıntısına Etkileri. *Ege Ün. Müh. Fak. Seri:b. Gıda Mühendisliği*, 5(1): 7-17.