

11730

T 1714

+

T.C.  
AKDENİZ ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ANTALYA'DA SERALARDA YAYGIN KULLANILAN BAZI TARIM  
İLAÇLARININ DOMATES VE HIYARDAKİ KALINTI MİKTARLARININ  
YIKAMA, SOYMA VE SÜREYE BAĞLI DEĞİŞİMİ

MEHMET FATİH CENGİZ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

GIDA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

AKDENİZ ÜNİVERSİTESİ  
MERKEZ KÜTÜPHANESİ

2004

**ANTALYA'DA SERALARDA YAYGIN KULLANILAN BAZI TARIM  
İLAÇLARININ DOMATES VE HIYARDAKİ KALINTI MİKTARLARININ  
YIKAMA, SOYMA VE SÜREYE BAĞLI DEĞİŞİMİ**

**MEHMET FATİH CENGİZ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**GIDA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**Bu tez 2003.02.0121.019 Proje numarasıyla Akdeniz Üniversitesi Araştırma  
Projeleri Birimi tarafından desteklenmiştir.**

**2004**

T.C.  
AKDENİZ ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ANTALYA'DA SERALARDA YAYGIN KULLANILAN BAZI TARIM  
İLAÇLARININ DOMATES VE HIYARDAKİ KALINTI MİKTARLARININ  
YIKAMA, SOYMA VE SÜREYE BAĞLI DEĞİŞİMİ

MEHMET FATİH CENGİZ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

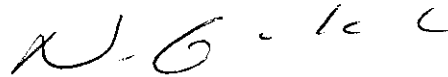
GIDA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

Bu tez 25/6/2004 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Doksanbeş (95) not takdir edilerek oy birliği / oy çokluğu ile kabul edilmiştir.

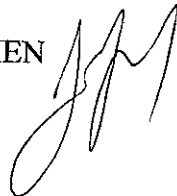
Prof. Dr. Muharrem CERTEL (Danışman)



Prof. Dr. Nalan GÖKOĞLU



Doç. Dr. Hüseyin GÖÇMEN



## ÖZET

### ANTALYA'DA SERALARDA KULLANILAN BAZI TARIM İLAÇLARININ DOMATES VE HIYARDAKİ KALINTI MİKTARLARININ YIKAMA, SOYMA VE SÜREYE BAĞLI DEĞİŞİMİ

**Mehmet Fatih CENGİZ**

**Yüksek Lisans Tezi, Gıda Mühendisliği Ana Bilim Dalı**

**Danışman: Prof. Dr. Muharrem CERTEL**

**Mayıs 2004, 97 sayfa**

Bu çalışmada, iki ayrı serada yetiştirilen domatesler üzerine kontrollü bir şekilde farklı zamanlarda Captan ve Procymidone ile iki ayrı serada yetiştirilen hıyarlar üzerine DDVP ve Diazinon uygulaması yapılmıştır. Kontrol örnekleri ilaç uygulamadan önce, birinci grup hemen ilaçlamayı takiben, ikinci grup domateslerde 14 gün, hıyarlarda 4 gün beklenerek alınmış, her iki grupta yıkamanın, soymanın ve buzdolabında +4 °C'de domateslerde 7 ve 14 gün, hıyarlarda 3 ve 6 gün depolamanın bu ilaçların örnekler üzerindeki kalıntı miktarı üzerine etkisinin tespiti amaçlanmıştır.

Araştırma sonuçları, kalıntı miktarı incelenen tüm tarım ilaçlarının prospektüslerinde belirtilen bekleme sürelerine uyulduğunda, kalıntı miktarlarının kabul edilebilir sınırlar içinde olduğunu, ayrıca yıkama, soyma gibi çeşitli mutfak uygulamalarının ve buzdolabında +4 °C'de belirli sürelerde depolamanın da kalıntı miktarlarını azaltıcı etkisinin bulunduğunu göstermiştir.

**ANAHTAR KELİMELELER** : Tarım ilacı, kalıntı, domates, hıyar, yıkama, soyma, depolama, hasat, Captan, Procymidone, DDVP, Diazinon

**JÜRİ**

:Prof. Dr. Muharrem CERTEL (Danışman)

Prof. Dr. Nalan GÖKOĞLU

Doç. Dr. Hüseyin GÖÇMEN



## ABSTRACT

### RESIDUE CONTENTS OF SOME PESTICIDES COMMONLY USED IN GREENHOUSES IN ANTALYA ON TOMATOES AND CUCUMBERS AND THEIR VARIATION DEPENDING ON WASHING PEELING AND TIME

Mehmet Fatih CENGİZ

M. Sc. Thesis in Food Engineering

Adviser: Prof. Dr. Muharrem CERTEL

May 2004, 97 pages

In this study, carried out controlled applications of Captan and Procymidone on growed tomatoes in two different greenhouses and of DDVP and Diazinon on growed cucumbers in two different greenhouses at different times. Control samples were collected before application, the first group of samples were collected immediately after the application and second group collected application 14 days later in tomatoes, 4 days later in cucumbers. The effects of washing, peeling and predetermined storage period at 4 °C 7 and 14 days in tomatoes, 3 and 6 days in cucumbers on the reduction of residue levels in the plant tissues were investigated in two groups.

Results showed that waiting the recommended post-application intervals indicated on the prospectuses of all the pesticides lowered the residue levels to within acceptable limits. Culinary applications such as washing and peeling and refrigeration storage were also effective in reducing the residue levels.

**KEY WORDS:** Pesticide, residue, tomato, cucumber, washing, peeling, storage, harvest, Captan, Procymidone, DDVP, Diazinon

**COMMITTEE:** Prof. Dr. Muharrem CERTEL (Adviser)

Prof. Dr. Nalan GÖKOĞLU

Assoc. Prof. Dr. Hüseyin GÖÇMEN

## ÖNSÖZ

Tarım ilaçları, bitki hastalık ve zararlılarına karşı kullanılan kimyasal maddelerdir. Bu maddeleri kullanılmaya başlamasıyla birim alandan daha fazla ürün elde etme imkanı ortaya çıkmış ve tarımsal üretimde artışlar kaydedilmiştir. Ancak bu maddeler, sağladıkları faydaların yanı sıra ciddi sağlık problemleri de dahil olmak üzere çevre kirliliği gibi pek çok sorunu da beraberinde getirmiştir. Tarım ilaçları sayesinde elde ettiğimiz ürün ve hizmetlerin verdiği heyecan, bunların uzun vadeli etkilerini göz ardı etmemize neden olmuştur.

Tarım ilacı kalıntısı sorunu, son yıllarda tarım ilaçlarının insan ve çevre sağlığı üzerine olumsuz etkilerinin gün ışığına çıkmaya başlamasıyla büyük bir ilgi odağı haline gelmiştir. Gerçekten de yapılan çalışmalar bu maddelerin pek çoğunun insan ve çevre sağlığı üzerinde uzun dönem etkilerinin göz ardı edilemez boyutlarda olduğunu sergilemektedir.

Dünyada ve ülkemizde çeşitli organizasyonlar, örgütler ve resmi kuruluşlar bu maddelerden kaynaklanabilecek zararları en aza indirmek için çeşitli talimatlar yayınlamaktadırlar. Ancak özellikle gelişmekte olan ülkelerde gerek denetim yetersizliği, gerekse kalıntı konusunda üreticinin bilinçsizliği nedeniyle bu sorun daha ciddi boyut kazanmaktadır. Bu maddeleri üreten veya satan kişilerin maddi beklentiler uğruna üreticileri yanlış yönlendirmeleri ise sorunu daha da karmaşıklaştırmaktadır.

Bu araştırma, Türkiye'nin örtü altı üretiminin önemli bir bölümünü karşılayan Antalya'da seralarda, kullanılan bazı tarım ilaçlarının domates ve hıyar örnekleri üzerindeki kalıntı miktarını azaltıcı etkisi bulunan hasat süresi, yıkama, soyma ve depolama gibi faktörlerin yeterliliğini ortaya koymayı amaçlamıştır. Araştırma sonuçlarının gıda bilimine ve halk sağlığına faydalı olmasını dilerim.

Bu çalışmanın gerçekleşmesi sırasında bana her türlü yardım ve desteğini esirgemeyen ve bu konuda çalışma imkanı sağlayan Sayın Hocam Prof Dr Muharrem CERTEL'e (Akdeniz Universitesi Ziraat Fakültesi), Antalya Bölge Hıfzısıhha Enstitüsü Müdürü Sayın Osman Ersegn YAŐAR'a ve şahsında tüm kurum personeline, tezin her aşamasında desteğini gördüğüm Arş Gör. Osman Kadir TOPUZ'a, Gıda Mühendisliği ğretim yeleri ve araştırma görevlilerine, hammadde ve çalışma yapabileceğim sera temini konusunda yardımlarını esirgemeyen Star Tarım ve Hanedan Tarım'a ve manevi desteklerini her zaman hissettiğim aileme sonsuz teşekkürü bir borç bilirim

## İÇİNDEKİLER

ÖZET .....	i
ABSTRACT .....	ii
ÖNSÖZ .....	iii
İÇİNDEKİLER .....	v
SİMGELER ve KISALTIMALAR DİZİNİ .....	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ .....	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ .....	viii
1. GİRİŞ .....	1
2. KURAMSAL BİLGİLER ve KAYNAK TARAMALARI .....	3
3. MATERYAL ve METOD .....	42
3.1. Materyal .....	42
3.2. Metod .....	44
3.2.1. Serada bitkilere ilaç uygulama yöntemi .....	44
3.2.2. Örneklerin analize alınması .....	45
3.3. Kalıntı Analizleri .....	49
3.3.1. Metodun prensibi, kalibrasyonu, geri kazanımı .....	49
3.3.2. Örneklerin analize hazırlanması .....	50
3.3.3. Tarım ilacının tür ve miktarlarının tanımlanması .....	51
3.3.4. İstatistiksel değerlendirme .....	52
4. BULGULAR ve TARTIŞMA .....	53
4.1. Captan'a ait kalıntı bulguları .....	53
4.2. Procymidone'a ait kalıntı bulguları .....	58
4.3. Diazinon'a ait kalıntı bulguları .....	64
4.4. DDVP'ye ait kalıntı bulguları .....	70
5. SONUÇ .....	75
6. KAYNAKLAR .....	77
7. EKLER .....	85
EK. 1. Çalışılan tarım ilaçlarının standart piklerini gösteren kromatogramlar .....	85
EK. 2. Çalışılan tarım ilaçlarının çeşitli işlemlerden sonra analiz edilmesiyle elde edilen pikleri gösteren kromatogramlar .....	87
ÖZGEÇMİŞ .....	

## SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

### Simgeler

ai	:aktif ingredient (etken madde)
bw	:vücut ağırlığı
ha	:hektar
ng	:nanogram
ppm	:milyonda bir kısım (mg/kg)
µl	:mikrolitre
amu	:atomic mass unit ( atomik kütle birimi $1.660538 \cdot 10^{-27}$ )

### Kısaltmalar

ADI	:Acceptable Daily Intake (Günlük Kabul Edilebilir Alım Dozu)
AOAC	:Association Official Analytical Chemistry
DAD	:Diode Array Dedector
EC	:Emulsifiable Consenrat (Emülsifiye Olabilir Konsenrat)
ELCD	:Electrolytic Conductivity Detector
ECD	:Electron Capture Detector (Elektron Yakalayıcı Dedektör)
EPA	:Enviromental Protection Agency (Çevre Koruma Ajansı)
FAO	:Food and Agriculture Organization (Birleşmiş Milletler Gıda ve Tarım Örgütü)
FPD	:Flame Photometric Detector
GC	:Gas Chromatography (Gaz Kromatografisi)
GLC	:Gas Liquid Chromatography (Gaz-Likit Kromatografisi)
HPLC	:High Performance Liquid Chromatography (Yüksek Performans Sıvı Kromatografisi)
MS	:Mass Spectrometry (Kütle Dedektörü)
MSPD	:Matriks Solid Faz Dispersiyonu
TLC	:Thin Layer Chromatography (İnce Tabaka Kromatografisi)
XSD	:Halogen Spesific Detector
WHO	:World Health Organization (Dünya Sağlık Örgütü)
WP	:Wettable Powder (Islanabilir Toz)

## ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1	Türkiye ve Antalya İli örtü altı alanları miktar karşılaştırması	8
Şekil 2.2	Tarım ilaçlarının organizmaya giriş ve atılma yolları	14
Şekil 2.3	Captan'ın kimyasal yapısı	20
Şekil 2.4	Diazinon'un kimyasal yapısı	21
Şekil 2.5	DDVP'nin kimyasal yapısı	23
Şekil 2.6	Procymidone'un kimyasal yapısı	25
Şekil 4.1	Captan uygulanan domateslerde belirli işlemler sonucunda saptanan kalıntı miktarı ortalamalarının değişimi	56
Şekil 4.2	Captan uygulanan 0 ve 14 günde hasat edilen domateslerde saptanan kalıntı miktarı ortalamalarının değişimi	57
Şekil 4.3	Captan uygulanan 0 ve 14 gün hasat edilen domateslere uygulanan işlemler sonucundaki kalıntı miktarı ortalamalarının değişimi	57
Şekil 4.4	Procymidone uygulanan domateslerde belirli işlemler sonucunda saptanan kalıntı miktarı ortalamalarının değişimi	61
Şekil 4.5	Procymidone uygulanan 0 ve 14 günde hasat edilen domateslerde saptanan kalıntı miktarı ortalamalarının değişimi	62
Şekil 4.6	Procymidone uygulanan 0 ve 14 gün hasat edilen domateslere uygulanan işlemler sonucundaki kalıntı miktarı ortalamalarının değişimi	63
Şekil 4.7	Diazinon uygulanan hıyarlarda belirli işlemler sonucunda saptanan kalıntı miktarı ortalamalarının değişimi	67
Şekil 4.8	Diazinon uygulanan 0 ve 4 günde hasat edilen hıyarlarda saptanan kalıntı miktarı ortalamalarının değişimi	68
Şekil 4.9	Diazinon'un hıyardaki ortalama kalıntı miktarının hasat süresine bağlı olarak değişimi	68
Şekil 4.10	Diazinon uygulanan 0 ve 4 gün hasat edilen hıyarlara uygulanan işlemler sonucundaki kalıntı miktarı ortalamalarının değişimi	69
Şekil 4.11	DDVP uygulanan hıyarlarda belirli işlemler sonucunda saptanan kalıntı miktarı ortalamalarının değişimi	73
Şekil 4.12	DDVP uygulanan 0 ve 4 günde hasat edilen hıyarlarda saptanan kalıntı miktarı ortalamalarının değişimi	74
Şekil 4.13	DDVP uygulanan 0 ve 4 gün hasat edilen hıyarlara uygulanan işlemler sonucundaki kalıntı miktarı ortalamalarının değişimi	74

## ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1.	FAO'ya göre tarım ilaçlarının sınıflandırılması	4
Çizelge 2.2.	EPA verilerine göre dünyada ve A B D.'de kullanılan etken madde (a i) olarak tarım ilaçlarının miktar ve payları	6
Çizelge 2.3	FAO verilerine göre dünyadaki tarım ilaçlarının ithalat ve ihracat tutarları	6
Çizelge 2.4.	FAO verilerine göre ülkemizde yıllara göre tüketilen tarım ilacı miktarlarının tarım ilacı gruplarına göre dağılımı	7
Çizelge 2.5.	Bazı sebze türlerinde, Türkiye ve Antalya'nın üretim miktarlarının karşılaştırılması	8
Çizelge 2.6	Antalya Yaş Meyve Sebze İhracatçıları Birliği mal grubu bazında yapılan ihracat raporu	9
Çizelge 2.7.	Yıllara göre Antalya ili tarım ilacı tüketim miktarları	10
Çizelge 2.8.	Çeşitli sağlık etkileri açısından tarım ilaçlarının sınıflandırılması	17
Çizelge 2.9.	Captan'ın bazı kimyasal ve fiziksel özellikleri	20
Çizelge 2.10	Diazinon'un bazı kimyasal ve fiziksel özellikleri	22
Çizelge 2.11.	DDVP (Dichlorvos)'un bazı kimyasal ve fiziksel özellikleri	24
Çizelge 2.12	Procymidone'un bazı kimyasal ve fiziksel özellikleri	25
Çizelge 2.13.	Captan'ın domates ve hıyar örneklerinde ilaç uygulamasından sonraki hasat süresi değişimine göre kalıntı düzeyleri	28
Çizelge 2.14.	Captan'ın bazı meyvelerde ilaç uygulamasından sonraki hasat süresi değişimine göre kalıntı düzeyleri	29
Çizelge2.15	Procymidone'un serada ve tarlada yetiştirilen domateslere farklı konsantrasyonlarda uygulanmasından sonraki hasat süresi değişimine göre kalıntı düzeyleri	29
Çizelge 2.16.	Procymidone'un domateslerde ilaç uygulamasından sonraki hasat süresi değişimine göre kalıntı düzeyleri	30
Çizelge 2.17.	Kiviler üzerine farklı dozlarda uygulanan Diazinon'un ilaç uygulamasından sonraki hasat süresi değişimine göre kalıntı düzeyleri	31
Çizelge 2.18.	Diazinon'un bazı sebzelerde ilaç uygulamasından sonraki hasat süresi değişimine göre kalıntı düzeyleri	31
Çizelge 2.19.	DDVP'nin bazı sebzelerde ilaç uygulamasından sonraki hasat süresi değişimine göre kalıntı düzeyleri	32

Çizelge 2 20	Belirli dozda Procymidone uygulanan kivilerin sabit depolama sıcaklığında kabukta ve pulpta bulunan kalıntı düzeylerinin zamana bağlı olarak değişimi	35
Çizelge 2 21	DDVP uygulanan, belirli zaman aralıklarında hasat edilen lahanalardaki kalıntı miktarındaki değişim	38
Çizelge 2 22	Çeşitli tahıl ürünlerine değişik dozlarda uygulanan DDVP'nin 0 °C, 20 °C ve 30 °C depolama sıcaklıklarında belirli sürelerde depolanmasıyla elde edilen kalıntı düzeyleri	40
Çizelge 3 1	İncelenen örneklerin temin edildiği seraların bulunduğu yerler ve özellikleri	42
Çizelge 3 2	Çalışmalarda kullanılan ticari tarım ilaçlarının özellikleri ve firmaları	42
Çizelge 3 3	Kromatografik analizlerde kullanılan referans standart tarım ilaçları	43
Çizelge 3 4	Analizlerde kullanılan kimyasal maddeler ve özellikleri	43
Çizelge 3 5	Denemelerde kullanılan bitki örneklerine uygulanan tarım ilacı dozları	44
Çizelge 3 6	İncelenen örneklere ait dikim, tarım ilacı uygulama ve hasat edilme tarihleri	45
Çizelge 3 7	Captan, Procymidone karışımı uygulanan domates örneklerine ait deneme planı	48
Çizelge 3 8	DDVP, Diazinon karışımı uygulanan hıyar örneklerine ait deneme planı	48
Çizelge 3 9	Tarım ilaçlarının tür ve miktar tanımlamasında kullanılan gaz kromatografisinde çalışma koşulları	51
Çizelge 4 1	Captan'ın 1 no'lu serada üretilen domates örneklerinde saptanan ortalama kalıntı miktarları	53
Çizelge 4 2	Captan'ın 2 no'lu serada üretilen domates örneklerinde saptanan ortalama kalıntı miktarları	54
Çizelge 4 3	Captan'ın domates örneklerinde bulunan kalıntı miktarlarına ait varyans analizi sonuçları	54
Çizelge 4 4	Captan'ın domateste saptanan kalıntı miktarı ortalamalarına ait Duncan Çoklu Karşılaştırma Testi sonuçları	55
Çizelge 4 5	Procymidone'un 1 no'lu serada üretilen domates örneklerinde saptanan ortalama kalıntı miktarları	58
Çizelge 4 6	Procymidone'un 2 no'lu serada üretilen domates örneklerinde saptanan ortalama kalıntı miktarları	59



Çizelge 4 7	Procymidone'un domates örneklerinde bulunan kalıntı miktarlarına ait varyans analizi sonuçları	60
Çizelge 4 8	Procymidone'un domateste saptanan kalıntı miktarı ortalamalarına ait Duncan Çoklu Karşılaştırma Testi sonuçları	60
Çizelge 4 9	Diazinon'un 3 no'lu serada üretilen hıyar örneklerinde saptanan ortalama kalıntı miktarları	64
Çizelge 4 10	Diazinon'un 4 no'lu serada üretilen hıyar örneklerinde saptanan ortalama kalıntı miktarları	65
Çizelge 4 11	Diazinon'un hıyar örneklerinde bulunan kalıntı miktarlarına ait varyans analizi sonuçları	66
Çizelge 4 12	Diazinon'un hıyarda saptanan kalıntı miktarı ortalamalarına ait Duncan Çoklu Karşılaştırma Testi sonuçları	66
Çizelge 4 13	DDVP'nin 3 no'lu serada üretilen hıyar örneklerinde saptanan ortalama kalıntı miktarları	70
Çizelge 4 14	DDVP'nin 4 no'lu serada üretilen hıyar örneklerinde saptanan ortalama kalıntı miktarları	71
Çizelge 4 15	DDVP'nin hıyar örneklerinde bulunan kalıntı miktarlarına ait varyans analizi sonuçları	72
Çizelge 4 16	DDVP'nin hıyarda saptanan kalıntı miktarı ortalamalarına ait Duncan Çoklu Karşılaştırma Testi sonuçları	72

## 1. GİRİŞ

Genel tanım olarak tarım ilaçları, insan ve hayvan vücudu ile bitki ve cansız cisimlerin üzerinde ya da çevresinde bulunan veya yaşayan ayrıca besin maddelerinin üretimi, hazırlanması, depolanması ve tüketimi sırasında onların besin değerini azaltan, hasara uğratan hastalık ve zararlıları (böcek, kemirici, yabancı ot, mantar, toprak kurdu vb) yok etmek veya etkisiz hale getirmek için kullanılan maddelerdir (Kaya 1996).

Dünya Sağlık Teşkilatı (WHO) ve Birleşmiş Milletler Gıda ve Tarım Örgütü (FAO) ise tarım ilacını "istenmeyen bitki ve canlıları kontrol altında tutmak veya önlemek için kullanılan maddelerle bitki gelişmesini düzenleyici (BGD), yaprak dökülmesini sağlayıcı (defoilant) ve rutubet alıcı (desikant) olarak kullanılan madde veya madde karışımıdır" şeklinde tanımlamıştır (Anonymous 1990a).

Dünya nüfusu, çok hızlı ve kontrolsüz bir şekilde artmaktadır. Buna rağmen bu artışı karşılayacak oranda ürün sağlanamamakta ve gıda ihtiyacı gittikçe artmaktadır. Bu sorunun giderilmesi, birim alanda verimi ve kalitesi yüksek ürünler elde etmeyi sağlayabilecek, maliyeti düşük, en önemlisi de çevre kirliliğine neden olmayacak önlemlerin alınması ile mümkündür. Bugün yurdumuzda ve dünyada ürün artışını sağlayabilmek için çeşitli zararlılarla mücadelede "pestisit" adı verilen kimyasal maddeler kullanılmaktadır. Bu maddelerin kullanılmasıyla gerçekten de ürün miktarında artışlar gözlenmektedir. Ancak bu tarım ilaçları, suda, toprakta, meyve ve sebzeler üzerinde uzun süre bozulmadan kalarak gıda ve çevre kirliliğine neden olmakta, dolayısıyla besin zinciri yoluyla insana kadar ulaşabilen çeşitli zararlar oluşturmaktadır (Toros ve Maden 1985, MacMahon 1994).

Tarım ilaçlarının beklenen amacı yerine getirmesi, ancak bunun karşılığında insan ve çevre sağlığına karşı olan zararlı etkilerinin en aza indirilmesini sağlamak amacı ile gerekli yasal düzenlemeler hükümetlerce getirilmiştir. Bu doğrultuda herhangi bir tarım ilacının bir zararlıyı öldüren veya zararlılardan koruyan en uygun kullanma dozu ve uygulama sayısı önceden belirlenmiştir. Bu çalışmaya İngilizce'de "Good Agricultural Practice" denilmekte olup bu deyim iyi tarım tekniği diye dilimize çevrilebilir. İyi tarım tekniğinin esprisinde ilacın insan ve hayvanlara en az riski

dokunacak şekilde kullanımı anlamı yatmakta ve bu konu başta gelmektedir (Öztürk 1990).

Ancak bugün bazı nedenlerden dolayı tarım ilacı sorunu ile yüz yüze gelmekteyiz. Bu nedenlerden birincisi üretim aşamasındaki sorunlardır. Üretici bazen tarım ilaçlarını tavsiye edilen amaç ve miktarlarını dışında kullanabilmektedir. Örneğin Antalya'da geçmiş senelerde pamuk ve tütüne ruhsat verilen bir ilacın bazı üreticiler tarafından biberlerde kullanılması problemlere neden olmuştur. Bazı üreticiler ise tarım ilaçlarının kullanımında, aşırı ilaç kullanımı ile daha fazla ürün elde edileceği kanısı ile çok miktarda ilaç kullanmaktadırlar. Bu düşünceden hareketle bu maddeler bazen bilinçsiz bir şekilde tüketilebilmektedir.

Belirlenen son ilaçlama tarihinden sonra yapılan ve hasat öncesi ilaçlamalar kalıntı riskini artırmaktadır. Ayrıca ilaçlamalarda uygun tekniklerin kullanılmaması ve deneyimli elemanlarla yapılmaması, üreticinin kalıntı düzeyi konusundaki bilgisizliği ve alet kalibrasyonunun doğru yapılmaması gibi faktörler de sorun oluşturmaktadır. Buna ilaveten bu maddeleri üreten ve satan bazı kişilerin maddi beklentiler uğruna çiftçileri yanlış yönlendirmeleri de buna katkıda bulunmaktadır.

Ülkemizde tarım ilacı sorununun ikinci boyutu ise denetim aşamasındaki problemlerdir. Tarım ilacı kalıntı analizlerinin pahalılığı ve zorluğu nedeni ile, bu konudaki denetimler yetersiz durumdadır.

Yaptığımız bu çalışmada, halk sağlığının korunması hedefi doğrultusunda domates örnekleri üzerine kullanılan Captan ve Procymidone isimli tarım ilaçları ile hıyar örnekleri üzerine kullanılan DDVP ve Diazinon isimli tarım ilaçlarının; hasat zamanı göz önünde bulundurulmadan ve ikinci grup olarak hasat zamanı göz önünde bulundurulmuş, her iki grupta yıkamanın soymanın ve buzdolabında +4 °C'de belirli sürelerde depolamanın bu ilaçların bitki örnekleri üzerindeki kalıntı miktarını azaltmadaki etkileri araştırılmıştır.

## 2. KURAMSAL BİLGİLER ve KAYNAK TARAMALARI

İnsanların tarım ilaçlarını tanımaları, yüzyıllar öncesine dayanmaktadır. Örneğin, kükürt'ün fungusit ve insektisit etkiye sahip olduğu 3000 yıl öncesinde bilinmekteydi. Tabii kaynaklı organik ve inorganik maddelerin bitki koruma alanında çeşitli zararlılara karşı kullanılmasına II. Dünya savaşı öncesine kadar devam edilmiştir. Sentetik pestisitlerin kitlesel üretimi ile bu maddelerin yoğun olarak kullanımına geçilmiştir. Kısa sürede etkili olan ve alternatifleri de pek bulunmayan bu sentetik pestisitlerden, ilk organik fosfatlı insektisit olan TEPP (tetraethylpyrophosphate) Bernard Shrader tarafından 1938'de, ilk organik klorlu insektisit olan DDT 1874'de sentezlenmiş ve Paul Muller tarafından 1939'da insektisit özelliği keşfedilmiştir. DDT Amerika'da ilk kez 1943 yılında sıtma eradikasyonu sırasında pestisit olarak insanlığın hizmetine girmiştir (Wolf vd 1993). Bu tarihten itibaren diğer tarım ilaçları peşpeşe keşfedilmiş ve kullanılmaya başlanmıştır. Pestisit sanayi dünyaya kapısını DDT ile açmıştır (Kurutaş ve Kılınç 2003). Ancak DDT ile ilgili ilk yayınlarda 1945'te DDT'nin hayvan sütünde, 1948 ve 1951'de insan adipoz dokusunda ve sütünde saptandığı bildirilmiştir (Dijordjeviç vd 1994). Sıçan ve farelerde DDT'nin, karaciğer, lenf ve akciğer kanserine neden olduğu gösterilmiştir (Kolayanova and Tarkowski 1981). 1993-1995 yıllarında yapılan çalışmalar DDT'nin meme kanseri riskini artırdığını göstermiştir (Falck vd 1992).

Gündelik hayatımıza çok çeşitli şekillerde giren tarım ilaçlarının halihazırda birçok sınıflandırılma şekli vardır. Ancak en sık kullanılan sınıflandırılma şekli kullanıldıkları zararlılara göre; böcekleri öldürenler (İnsektisitler), fungusları öldürenler (Fungusitler), fungusların faaliyetini durduranlar (Fungistatikler), yabancı otları öldürenler (Herbisitler), akarları öldürenler (Akarisitler), bakterileri öldürenler (Bakterisitler), yaprak bitkilerini öldürenler (Afitler), kemiricileri öldürenler (Rodentisitler), nematodları öldürenler (Nematositler), salyangozları öldürenler (Mollusisitler), algleri öldürenler (Algisitler), kuşları öldüren veya kaçırınlar (Avenisitler), kaçırıcılar (Repellentler) ve çekiciler (Atraktantlar) şeklindedir.

FAO ise tarım ilaçlarını Çizelge 2 1'deki gibi sınıflandırmıştır (Anon 2004a).

Çizelge 2.1. FAO'ya göre tarım ilaçlarının sınıflandırılması

<p><b>1. İnsektisitler</b></p> <ul style="list-style-type: none"><li>• Klorlanmış hidrokarbonlar</li><li>• Organo-fosfatazlar</li><li>• Karbamatlar-insektisidler</li><li>• Pyrethroidler</li><li>• Bitkisel ve biyolojik ürünler</li><li>• Diğerleri</li></ul> <p><b>2. Herbisitler</b></p> <ul style="list-style-type: none"><li>• Phenoxy hormone ürünleri</li><li>• Triazinler</li><li>• Amidler</li><li>• Karbamatlar-herbisidler</li><li>• Dinitroanilinler</li><li>• Üre derivatları</li><li>• Sülfonil ureler</li><li>• Bipiridiller</li><li>• Urasiller</li><li>• Diğerleri</li></ul> <p><b>3. Fungusitler ve bakterisitler</b></p> <ul style="list-style-type: none"><li>• İnorganikler</li><li>• Dithiokarbamatlar</li><li>• Benzimidazoller</li><li>• Triazoles Diazoller</li><li>• Diazinler Morpholinler</li><li>• Diğerleri</li></ul>	<p><b>4. Tohum ilaçları - fungusitler</b></p> <ul style="list-style-type: none"><li>• Dithiokarbamatlar</li><li>• Benzimidazoller</li><li>• Triazoller ve Diazoller</li><li>• Bitkisel ve biyolojik ürünler</li><li>• Diğerleri</li></ul> <p><b>5. Tohum ilaçları - insektisitler</b></p> <ul style="list-style-type: none"><li>• Organo-fosfatazlar</li><li>• Karbamatlar-İnsektisidler</li><li>• Pyrethroidler</li><li>• Diğerleri</li></ul> <p><b>6. Rodentisitler</b></p> <ul style="list-style-type: none"><li>• Anti-koagulantlar</li><li>• Siyanid Jeneratörleri</li><li>• Hiperkalsemikler</li><li>• Narkotikler</li><li>• Diğerleri</li></ul> <p><b>7. Bitki gelişimi düzenleyiciler</b></p> <p><b>8. Mineral yağlar</b></p>
--	---

Tarım alanları her geçen gün sanayinin artması ve nüfusun çoğalmasına paralel olarak ev ve fabrikaların inşa edilmesi, ulaşım için yeni ve geniş yollar açılması sonucunda gittikçe daralmaktadır. Bunun doğal sonucu olarak da yetiştirilmesi gereken tarım ürünlerinin azalması ve buna bağlı olarak ise fiyat artışı, açlık gibi sorunlar baş göstermektedir. Bu sıkıntıların yanı sıra üretimin yapıldığı alanlarda bulunan zararlı böcekler, patojen canlılar ve yabancı otlar zaten az miktarda üretilen bu besin maddelerinin daha az ve sağlıklı yetişmesine neden olmaktadır. Bütün bu olumsuzlukların sonucunda bu tarım zararlıları ile etkili bir mücadeleye girmek kaçınılmaz bir zorunluluk halini almaktadır (Ceylan ve Şener 1977).

Zararlılara karşı kuvvetli bir öldürücü etkiye sahip olması ve sebze ve meyvelerin daha sağlıklı ve yüksek verimlilikle üretilmesini sağlaması, tarım ilaçlarının vazgeçilmez olmasını sağlamıştır (Edward 1986).

Tarım ilacı kullanılmadan üretim yapılması durumunda ürün miktarında ortalama %65 oranında kayıp olabileceği tahmin edilmektedir (Öztürk 1990). Ayrıca, insanları ve diğer canlıları rahatsız eden, hastalıkların taşınmasına aracılık eden dış parazit ve diğer canlıların yok edilmesinde mücadele aracı olarak kullanılan tarım ilaçları; tarım ürünlerinin sağlıklı bir şekilde ve yüksek verimlilikle yetişmesini sağlamanın dışında, çeşitli alanlara uygulanması ile birlikte insanların yaşam şartlarını üst seviyeye taşımış ve çeşitli zararlılarla yayılcı etkiye sahip hastalıkların kontrolünde ve yok edilmesinde büyük katkılar sağlamıştır (Anonymous 1981a).

Çizelge 2.2'de EPA (Çevre Koruma Ajansı) verilerine göre dünyada ve ABD'de kullanılan tarım ilaçlarının aktif madde olarak miktar ve payları, Çizelge 2.3'te FAO verilerine göre dünyadaki tarım ilaçlarının Amerikan doları cinsinden ithalat ve ihracat tutarları ve Çizelge 2.4'te FAO verilerine göre ülkemizde yıllara göre tüketilen tarım ilacı miktarlarının tarım ilacı gruplarına göre dağılımı verilmiştir. Bu çizelgelerden de anlaşılacağı üzere dünyada ve ülkemizde tarım ilaçlarının kullanımı oldukça yaygın ve ekonomik önemi büyüktür.

Çizelge 2.2 EPA verilerine göre dünyada ve A.B.D.'de kullanılan etken madde (a i) olarak tarım ilaçlarının miktar ve payları (Anonymous 2004a)

Tarım ilacı grubu	1998				1999			
	DÜNYA		A.B.D.		DÜNYA		A.B.D.	
	Tüketim (bin ton)	%	Tüketim (bin ton)	%	Tüketim (bin ton)	%	Tüketim (bin ton)	%
Herbisitler	974	38	251	46	925	36	242	26
İnsektisitler	646	25	47	9	643	25	57	9
Fungusitler	251	10	39	7	252	10	36	14
Diğer <sup>1</sup>	690	27	210	38	756	29	229	30
TOPLAM	2562	100	547	100	2576	100	564	22

1) Diğer pestisitler grubuna nematositler, fumigantlar, rodentisitler, molluscisitler, aquatik ve balık/kuş pestisitleri, çeşitli geleneksel pestisitler ve bunlara ilaveten pestisit olarak kullanılan diğerleri girmektedir.

Çizelge 2.3 FAO verilerine göre dünyadaki tarım ilaçlarının ithalat ve ihracat tutarları (x1000 \$) (Anonymous 2004b)

Yıllar	2002	2001	2000	1999	1998	1997
İthalat Tutarı	11,621,225	10,945,251	10,889,201	11,827,625	11,645,711	11,111,894
İhracat Tutarı	10,905,946	10,379,304	11,123,561	11,228,959	11,442,991	10,757,675

Çizelge 2.4 FAO verilerine göre ülkemizde yıllara göre tüketilen tarım ilacı miktarlarının tarım ilacı gruplarına göre dağılımı (Anonymous 2004b)

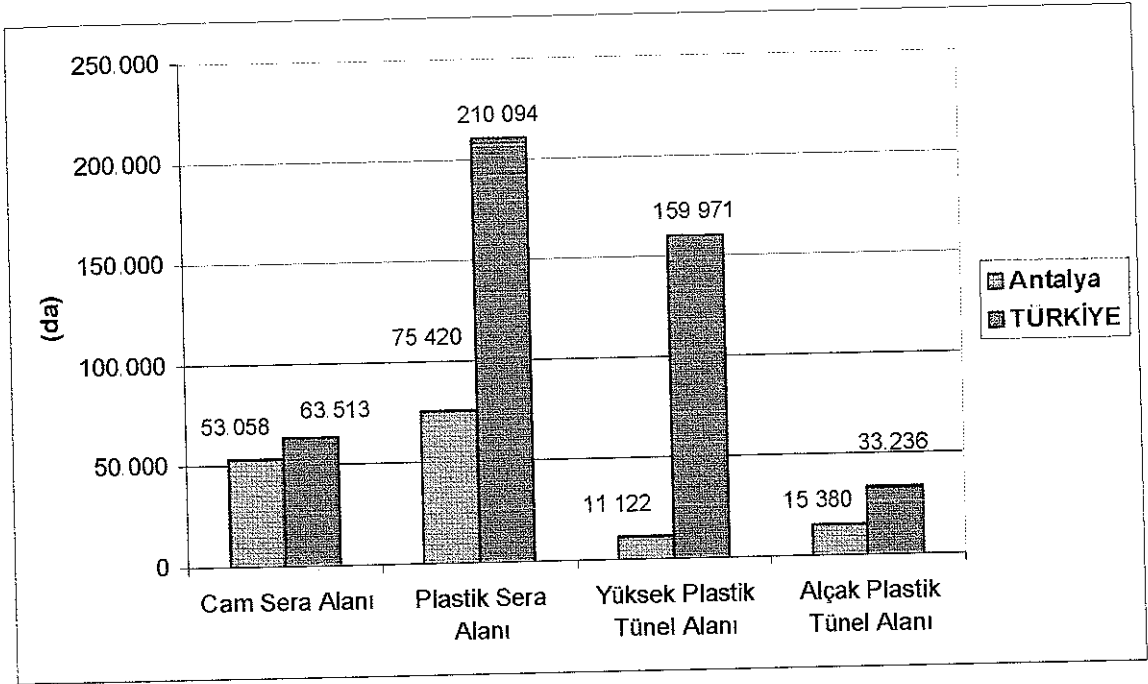
Tarım ilacı türü	Yıllar ve tüketim miktarları (ton)						
	2000	1999	1998	1997	1996	1995	1994
Fungusitler ve bakterisitler	7777	6706	7005	8336	6765	4937	4733
Herbisitler	6958	8851	5075	810	5955	4842	6342
Insektisitler	13923	13505	14325	15161	15138	14639	10871
Mineral yağlar	3572	2372	2342	2172	2299	2556	2124
Bitki gelişim düzenleyicileri	1319	1199	871	195	129	354	145

Türkiye'de ise, zirai ilaç kullanımı daha çok polikültür tarımın yapıldığı Akdeniz ve Ege bölgelerinde yoğunlaşmaktadır. Eldeki verilere göre Türkiye'de yıllık tarım ilacı tüketiminin % 40'ı Adana, İçel ve Antalya olmak üzere 3 ilde yoğunlaşmaktadır. (Dağ 2000) Antalya ili, Türkiye tarımsal ürün üretiminde önemli bir yere sahiptir ve fazla tarım ilacı tüketen illerimiz arasındadır. Çizelge 2.5'te bazı sebze türlerinde, Türkiye ve Antalya'nın üretim miktarları karşılaştırılmalı olarak verilmiştir. Bu üretimin önemli bir bölümü örtü altında gerçekleştirildiği için Şekil 2.1 'de Türkiye ve Antalya İli örtü altı alanları miktarları karşılaştırması da verilmiştir.



Çizelge 2.5 Bazı sebze türlerinde, Türkiye ve Antalya'nın üretim miktarlarının karşılaştırılması (Anonim 2004c)

Ürün	Türkiye (ton)	Antalya (ton)	Oran (%)
Sakız kabağı	305000	89679	29.40
Hıyar	1740000	464292	26.68
Patlıcan	945000	174888	18.50
Domates	8425000	1427803	16.94
Biber	1560000	162607	10.42
Taze fasulye	490000	39037	7.96



Şekil 2.1. Türkiye ve Antalya İli örtü altı alanları miktar karşılaştırması (Anonim 2004c)

Türkiye yaş meyve sebze üretimi içinde Antalya oldukça önemli bir paya sahiptir. Antalya'da üretilen bu ürünler iç piyasada tüketildiği gibi önemli bir bölümü de ihraç edilerek ekonomik anlamda önemli girdiler sağlanmaktadır. Bu nedenle Çizelge 2.6'da Antalya Yaş Meyve Sebze İhracatçıları Birliği'nce hazırlanan mal grubu bazında yapılan ihracat raporu verilmiştir

Çizelge 2 6 Antalya Yaş Meyve Sebze İhracatçıları Birliği mal grubu bazında yapılan ihracat raporu (Anonim 2004c)

Mal grubu	2000 Yılı		2001 Yılı		2002 Yılı		2003 Yılı (1. altı aylık dönem)	
	Miktar (ton)	Değer USD (000)	Miktar (ton)	Değer USD (000)	Miktar (ton)	Değer USD (000)	Miktar (ton)	Değer USD (000)
Yaş sebze	49155	27474	93650	38493	90368	40845	76264	46584
Turunçgil	12512	4457	32132	11012	32876	10882	8541	3359
Yaş meyve	10745	8381	26058	20885	23113	18247	8755	8264
TOPLAM	72412	40312	151841	70390	146359	69976	93560	58207

Tarımsal üretim bakımından önemli bir yere sahip olan Antalya, üretim miktarına paralel tarım ilacı kullanımında da ön sıralarda gelmektedir. Çizelge 2 7'de yıllara göre Antalya ili tarım ilacı tüketim miktarları verilmiştir.

Çizelge 2.7 Yıllara göre Antalya ili tarım ilacı tüketim miktarları (Anonim 2004c).

Yıllar ve Tarım İlacı Tüketim Miktarları (lt/kg)						
Tarım ilacı grubu	1998	1999	2000	2001	2002	2003
Insektisitler	270.350	476.674	674.484	329.344	511.004	671.985
Akarisitler	132.753	68.270	106.311	73.528	92.196	118.019
Kış mücadele ilaçları ve yazlık yağlar	359.400	335.800	592.610	523.165	502.725	486.400
Fumigantlar, Nematositler	1.083.913	722.372	1.415.240	523.165	370.648	885.705
Fungusitler	684.048	640.376	958.906	522.201	710.231	790.011
Herbisitler	75.850	130.391	206.098	103.332	117.968	117.109
Bitki gelişim düzenleyicileri	37.620	31.196	93.059	40.129	71.100	57.000
Rodentisit, Mollusisitler	101	9.000	11.580	4.910	12.107	
Diğer	8.721	22.331				161.089
<b>TOPLAM</b>	<b>2.652.756</b>	<b>2.436.410</b>	<b>4.058.288</b>	<b>1.998.509</b>	<b>2.387.979</b>	<b>3.287.318</b>

(2003 yılı için yaklaşık toplam ciro = 46.6 trilyon TL'dir)

Dünya Sağlık Örgütü (WHO) ve Birleşmiş Milletler Gıda ve Tarım Örgütü (FAO)'ne bağlı "Codex Alimentarius Commission" bünyesinde bulunan "Codex Commites on Pesticide residues" ve "Joint FAO/WHO Meetings on Pesticide Residues (JMPR)" isimli komiteler tarafından, pestisit kalıntıları için maksimum limitler tespit ve tavsiye edilmekte ve bu bileşiklerin kabul edilebilirliği ve emniyeti ile ilgili kararlar alınmaktadır. Bu komisyon, yapılan bilimsel çalışmalarda elde edilen verileri kullanarak, pestisitlerin günlük alım dozlarını ve toksisite deneyleri sonuçlarına göre maksimum kabul edilebilir günlük alım dozu (ADI) değerlerini hesaplamaktadır (Cooper 1992)

Tolerans konulmasında, iyi tarım tekniği sonucunda bitkide kalan gerçek ilaç kalıntısı ile ilacın kronik toksisitesi dikkate alınmaktadır. Tolere edilebilir miktarın tespitinde etkili maddenin değişik miktarları kısa (3 ay) ve uzun süre (2 yıl) deney hayvanlarının besinlerine katılır, deney hayvanlarına histolojik ve patolojik yönden zararlı olmayan doz saptanmaktadır. Kuşkusuz bu çalışmalarda çeşitli dozlar kullanılarak bu dozlardan zararsız olanı belirlenir.

Örneğin deney hayvanlarının besinlerine A ilacından günde 5 ppm katıldığında zararlı etki görülmemiş olsun. Bu değere "etkili olmayan seviye = no effect level" denir.

İnsanlarda günlük güvenle alınabilir miktarı bulabilmek için bu miktar bir güven faktörüne bölünür. Güven faktörünün saptanmasında patolojik, fizyolojik ve histolojik etkiler göz önünde tutulur. Bu aşağıdaki şekilde formüle edilmiştir

$$\text{Günlük Alınabilir Miktar (mg/kg/gün)} = \frac{\text{Etkili Olmayan Seviye (no-effect level)}}{\text{Güven Faktörü (safety factor)}}$$

(Acceptable daily intake)

Ortalama insan ağırlığı genellikle 60 kg kabul edildiğinden izin verilen seviye aşağıdaki şekilde hesaplanır:

$$\text{İzin Verilen Seviye (permissible level)} = \frac{\text{Günlük Almabilir Miktar}}{\text{Besin Faktörü}} \times 60$$

İzin verilen seviye diğer bir anlamda tolerans olarak da kabul edilebilir. Diğer bir deyişle etkili bir madde bir insanın günlük besininde yer alan sebze, meyve, tahıl vb. maddelerle bünyeye alınabileceğinden, etkili maddenin bu besinlerden bünyeye geçecek miktarlarının izin verilen seviyeyi geçmemesi gerekir.

Burada güven faktörü, deney hayvanından insana geçiş için düşünülen bir faktördür. Besin faktörü üzerinde de titizlikle durulmalıdır. Çünkü her ülkede insanların günlük beslenmesinde almış oldukları gıdalar değişiktir. Örneğin bizim ülkemizde buğday ve ürünlerinden yapılan yiyecekler fazla iken Almanya'da ise patates ve ürünleri fazla tüketilmektedir. Bir üründen fazla yemek demek fazla ilaç kalıntısı alınması demektir. Bu nedenle Almanların çeşitli ilaçlar için patatese koyacakları tolerans ile bizim koymamız gereken tolerans arasında fark olacaktır. Hatta aynı ülkede bölgeler arası beslenme düzeyinde de farklılıklar söz konusu ise, bu konu da göz önünde bulundurulmalıdır. Örneğin memleketimizin güney ve batı bölgelerinde sebze, Doğu Anadolu'ya göre daha fazla tüketilmektedir. Bu nedenledir ki bütün dünya ülkeleri için geçerli tek bir tolerans listesi bulunmamaktadır. Kuşkusuz bir ilaç yalnız bir üründe kalıntı bırakmaz. Örneğin bir A ilacı hem sebzeler hem de meyvelere uygulanabilir. Biz A ilacının kalıntısını bir günde değişik bitkilerden alabildiğimiz gibi aynı gün başka ilaçlarla ilaçlanmış ürünlerden de alabiliriz. Bunun için tolerans sınırları saptanırken güven ve besin faktörleri çok iyi düşünülerek belirlenmelidir (Öztürk 1990).

Tarımsal ilaçların insan sağlığına olan etkileri iki ana grupta incelenmektedir

a) **Akut toksisite** : Akut toksisite pestisitlerin belirli dozlarının insan sağlığı üzerinde gösterdiği acil etkiler tablosudur. Belirtiler ilk 24 saatte ortaya çıkmaktadır. Etkiler; solunum sistemi, sindirim sistemi ve sinir sistemindeki bazı arazlar olarak ortaya çıkar.

Akut zehirlenmelerde ortaya çıkan belirtiler etken maddenin formülasyonuna, konsantrasyonuna, temas süresine, vücut içine absorbe olma oranına göre ve  $LD_{50}$  ve  $LC_{50}$  değerlerine göre hafif belirtilerden ölüme kadar değişebilmektedir.  $LD_{50}$  değeri bu tür kimyasal maddelerin toksisitesinin ölçülmesinde kullanılan bir değer niteliğindedir. Zehirlilik değeri ağız yoluyla  $LD_{50}$ , deri yoluyla  $LD_{50}$  ve solunum yoluyla  $LC_{50}$  olarak ifade edilmektedir.

$LD_{50}$  değerleri laboratuvar testlerinde bu maddelerin deney hayvanlarına ağız ve deri yoluyla uygulandıkları zaman onların yarısını öldürmek için gerekli maddenin vücut ağırlığının kilogramı başına düşen mg olarak miktarıdır. Solunum yoluyla toksisite ise  $LC_{50}$  olarak ifade edilir. Bu da bir süre (genellikle 4 saat) solunumdan sonra deney hayvanlarının %50'sini öldüren dozdur ve havanın her metreküpünde miligram olarak ifade edilir. Bir tarım ilacının  $LD_{50}$  ve  $LC_{50}$  değeri ne kadar küçükse zehirlilik derecesi o kadar yüksektir.

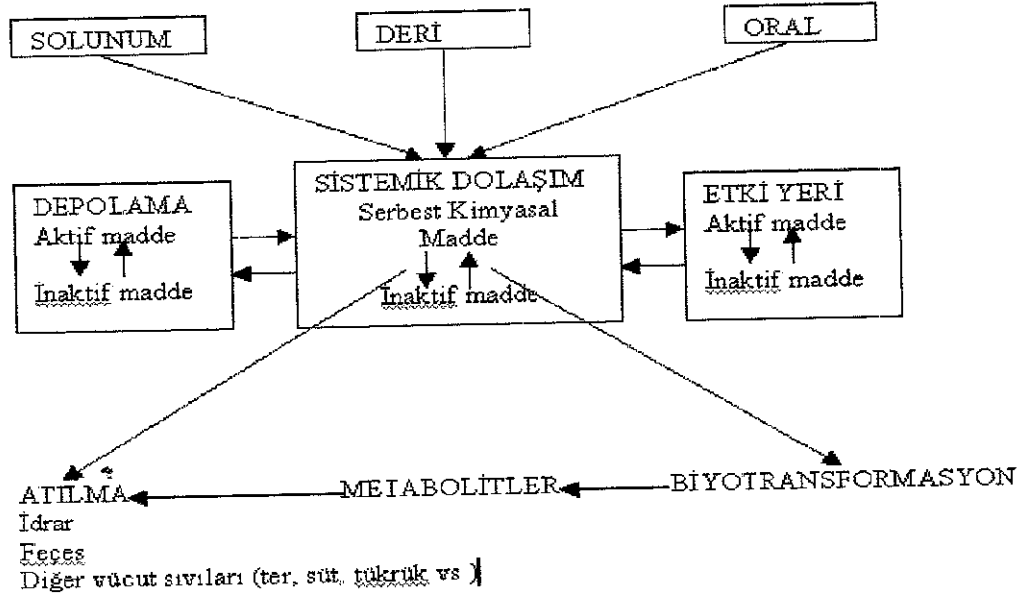
Akut zehirlenmeler dikkatsiz kullanımlar sonucunda olabildiği gibi, ilacının tarım dışı kullanılması ile de meydana gelebilmektedir. Örnek olarak Bursa'da 1963 yılında parathion'la ilaçlanmış şeftalileri yiyen 32 kişiden 7'si aynı gün ölmüştür (Anonim 1999).

Tarım ilaçlarının üretim veya kullanılışı sırasında meydana gelen iş kazaları, ilaçların insan sağlığına karşı olumsuz etkilerini derhal göstermektedir. Örneğin Hindistan'ın Bhopal kentinde 3 aralık 1984 tarihinde ABD'ye ait Union Carbide Şirketinin bir böcek ilacı fabrikasından çevreye yayılan yaklaşık 45 ton methyl-izosiyanat gazı civardaki 2500 kişiyi uykularında öldürmüştü ve fabrika çevresindeki çok

geniş bir alanı yaşanmaz hale getirmiştir. Aradan 4 yıl geçtikten sonra bile fabrika çevresindeki köylülerden her yıl ortalama 500 kişinin ölmesi, tehlikenin boyutlarını göstermesi açısından önemlidir (Anonim 1999)

**b)Kronik toksisite :** Zirai mücadele için kullanılan ilaçların öldürücü dozlarının çok altındaki dozlarda ve zamanla insan vücudunda belirli bir konsantrasyona gelmesi sonucu görülen zehirlenme ve hastalık tablolarıdır. Bitki hastalık ve zararlılarının mücadelesinde kullanılan bu ilaçların çok düşük dozlardaki bu kalıntıları çoğu zaman gözden kaçmaktadır. Bu maddelerin gıda örneklerinde renk aroma ve diğer özellikler bakımından bir farklılık oluşturmaması nedeniyle bu ilaç kalıntılarında çoğu insan payına düşeni almakta ve yavaş yavaş zehirlenmektedirler. Ayrıca bu düşük dozların gelecek kuşaklarda neler meydana getirebileceğini de şimdiden kestirmek zordur. Ayrıca pestisitlerin bazılarının teratojenik ve mutajenik etkilere sahip oldukları da saptanmıştır (Kolayanova ve Tarkowski 1981)

Tarım ilaçları organizmaya çeşitli şekillerde girebilmekte ve farklı yollarla atılmaktadır. Bu giriş ve atılma yolları Şekil 2.2 'de belirtilmiştir.



Şekil 2.2 Tarım ilaçlarının organizmaya giriş ve atılma yolları

Tarım ilaçlarının organizmaya dahil olduktan sonraki biyolojik etkileri, bunların, yaşamın bağlı olduğu biyokimyasal olayları yürüten enzimlerle etkileşmesi neticesinde görülür. Hücrenin süregelen kompleks reaksiyonlarında önemli rol oynayan enzimlerin bir veya birkaçının aktivitesinin, herhangi bir kimyasal madde tarafından ortadan kaldırılmasıyla yani enzim inhibisyonu ile organizmadaki denge bozulur ve meydana gelen fizyolojik değişim sonucu çeşitli arazlar görülebilir. Enzimatik olaylar kimyasal değişimin türüne göre 4 ana grupta toplanır. Bunlar; oksidasyon, redüksiyon, kopma ve konjugasyondur. Bunlardan ilk üçü faz I aşaması iken, konjugasyon faz II aşamasıdır. Pestisitler, faz I aşamasında karaciğerde sitokrom P450 monooksijenazlar tarafından oksidasyona uğratarak biyolojik yarı ömrü kısa olan polar bileşiklere dönüşmektedir. Faz II aşamasında ise değişime uğrayan pestisitler sudaki polariteleri yüksek olan glukuronik asitle ya da glutasyon (GSH) ile konjuge edilmektedir. Pestisit biyotransformasyonu sonucunda biyoaktivasyona uğrayan pestisit metabolitleri doku makromoleküllerine (DNA, protein) kovalent olarak bağlanarak biyolojik yarı ömürlerini artırır. Pestisit metabolitlerinin DNA gibi önemli hücresel makromoleküle ya da nörolojik önemi olan esterazlara bağlanmasıyla onkojenik ya da nörotoksik anormallikleri hızlandırdıkları bildirilmektedir (Kitchin 1984).

Tarım ilaçları mutajenik etkiyi hücrenin genetik özelliklerini değiştirerek göstermektedir. DNA molekülünün tarım ilaçlarından kaynaklanan bir kimyasal değişikliğe uğratılması hücre bölünmesi sonucu oluşan yeni hücrelerin genetik özelliklerini değiştirebilir. Fakat mutasyonlar resesif olup, ancak aynı mutasyonlu iki bireyin çaprazlanması sonucu gün ışığına çıkarlar. Latent periyodu çok uzun olduğu için ve bu tip toksik etkiler ancak sonraki jenerasyonlarda görülebileceğinden mutajenik etkilerle ilgili problemlerin araştırılması oldukça güçtür. Bu tip araştırmalarda mikroorganizmalardan ve doku kültürlerinden yararlanılmaktadır. Buna ilaveten eğer mutajen madde, organizmaya uzun süre etki ederse çok düşük konsantrasyonları dahi genetik materyalde değişmelere yol açabilir. Bu açıdan sürekli tüketilen ve üzerinde belirli miktarlarda kalıntı barındıran gıda maddelerinin tüketilmesi de risk oluşturmaktadır. Mutajen bozuklukların çoğu halihazırda var olup fakat jenerasyonlar boyu bilinmeden kalacağından bu tip toksisiteler insan için ciddi bir tehdittir.



Kanserojenik etkiler mutajenik etkiler olarak da yorumlanabilir. Bu etkilerde kanserojenik bir maddeye maruz kalan bireyde uzun bir bekleme periyodundan sonra ortaya çıkar. Çok defa aynı zamanda mutajenik etkiye de sahip olan karsinojen madde hücrenin genetik özelliklerini bozar. Böylece hücre proliferasyonu kontrolsüz olarak devam eder.

Pestisit kullanımı ile kanser görülme oranı arasında önemli bir ilişki saptanmıştır. Son yıllarda tarım işçilerinde spesifik kanser tiplerinin riski artmaktadır. Bu spesifik kanser tipleri lösemi, Hodkin's hastalığı, non-Hodkin's lenfoma, multiple myeloma ile dudak, mide, prostat, beyin ve meme kanserleridir. Pestisitlerin karsinojenik etkilerini araştırmak için sıçan diyetine karışım halinde 19 organik fosforlu pestisit ve 1 organik klorlu pestisit karıştırılarak 8 hafta verilmiştir. Bu şekilde oluşturulmak istenen karaciğer modelinde pestisitlerin, daha önceden dietilnitrozamin tarafından oluşturulan preneoplastik lezyonların alanını ve sayısını arttırdığı bildirilmiştir (Blair vd 1985).

Bazı grup tarım ilaçlarının ise organizmada sinir sistemi üzerine olumsuz etkileri vardır. Buna örnek olarak organofosfatların asetilkolinestrazi dönüşümsüz olarak inhibe etmeleri sonucu sinir sistemine vermiş oldukları arazlar gösterilebilir. Asetilkolinin fonksiyonu sinir hücreleri taşıyan tüm canlılarda, sinir impulslarını sinir hücreleri arasında ve sinir hücresi ile etki organı arasında iletmektir. Bu sinir impulslarının iletilmesi esnasında asetilkolinin çabuk olarak eliminasyonu sinir sisteminin normal fonksiyonu için gereklidir. Postsinaptik membranda bol miktarda bulunan asetilkolinesteraz bu işi görmektedir. Bu enzimin inhibe olması ise bazı sinir fonksiyonlarının blokajına neden olmaktadır. Yani organofosfat içeren tarım ilaçları bu şekilde asetilkolini inhibe ederek sinir sisteminde rahatsızlıklara neden olmaktadır.

Tarım ilaçlarının sağlık üzerine çeşitli etkileri açısından pestisitlerin gruplandırılması Çizelge 2.8'de verilmiştir.

Çizelge 2.8 Çeşitli sağlık etkileri açısından tarım ilaçlarının sınıflandırılması (Artık ve Ekşi 1993)

Kanser Etkiye Tarım İlaçları	Yapıcı Sahip	Teratojen Etkili İlaçları	Tarım	Mutajen Etkili İlaçları	Tarım	Alerji Etkiye Tarım İlaçları	Yapıcı Sahip
Aldrin		Aldrin		Aldicarb		Benomyl	
Benomyl		Benomyl		Aldrin		Captafol	
Captafol		Captafol		Aldrazine		Captan	
Captan		Captan		Benomyl		Chlorothalomil	
Carbofuran		2 4-D		Captafol		Lindane	
Chlorothalonil		Dinoseb		Carbofuran		Maneb	
2 4-D		Diquat		Chlorfenvinphos		Paraquat	
Lindane		Lindane		Cyanizine		Propachlor	
Thiram		Maneb		Dichlofluanid		Thiram	
Trifluralin		MCPA		Dimethoate		Zineb	
Zineb		Paraquat		Disulfaton			
		Propachlor		Paraquat			
		Thiram		Simazine			
		Zineb		Thiram			

Zirai ilaçların temel kullanım amacı; belirlenen dozda kullanılarak insan ve doğal hayata zarar vermeden, bitkinin tabii halini koruyarak birim alandan maksimum verimi sağlamaktır. Bu maddeler, tarımda istenmeyen ikincil türler için kullanılan maddelerdir ve genellikle belirli bir organizmayı hedefler. Bu organizmalar ise böcekler, funguslar, yabancı otlar, akarlar, bakteriler ve kemiricilerdir. İdeal durum sadece hedeflenen organizmayı veya türü zehirleyip diğerlerine zarar vermeyecek spesifik tarım ilacı kullanılmasıdır. Ancak belli derişimde istenmeyen türler öldürülürken diğer canlılara ve çevreye zarar vermeleri engellenememektedir.

Tarım ilaçları, kullanılmaları gereği doğrudan çevreye, toprak ve bitki örtüsüne, su sistemlerine, açık ve kapalı alan ve barınaklar ile hayvanlara uygulanır. Böylece çevreye su ve bitki örtüsüne yansıyan artıkları, kısa veya uzun süre etkin kalarak,

önemli bir çevre kirliliğine neden olur Buna bağlı olarak insanlar da besin zincirine etkisinden dolayı bu tarım ilaçlarından etkilenirler Bu ilaçların devamlı bir şekilde kullanılmaları sonucu, kalıcılık veya parçalanmaya dayanıklı olmaları sebebiyle, biyosfere girdikleri andan itibaren çevre, bitki ve canlılarda giderek artan miktarlarda birikim gösterirler (Kaya 1996)

Bugün milyonlarca ton tarım ilacı, milyonlarca dönüm tarım alanına uygulanmaktadır Bunların büyük bir kısmı uygulama alanlarından değişik yollarla başka yerlere gitmekte veya taşınmaktadır Japonya'da anne sütünde yapılan araştırmalara göre kentte yaşayan kadınların sütlerinde köyde yaşayan kadınlarınkine göre daha fazla tarım ilacı tespit edilmiştir. Araştırmacılar bunu kentte yaşayanların hayvansal gıdalardan çok bitkisel gıdaları tüketmesine bağlamışlardır Organik klorlu tarım ilaçları toprakta ve çevrede uzun süre parçalanmadan kalabilmektedirler Et, balık, kümes hayvanları, süt ve mamullerinde önemli miktarda zirai ilaç kalıntısı bulunabilmektedir Hayvansal ürünlere tarım ilaçlarının doğrudan uygulanması az olduğuna göre, bu ürünlerdeki tarım ilacı kalıntılarının varlığı bu maddelerin çevreye bulaşmalarının sonucudur (Dağ 2000) Tarımsal savaşta kullanılan pestisitler hedef organizmaları yok ederek ürün artışına neden olabildikleri gibi, hedef olmayan canlılarda da hasarlara yol açmaktadır (MacMahon 1994, Vural 1984)

Dünya Sağlık Örgütü'nün tespitlerine göre tarım ilacı sorunu gelişmekte olan ülkelerde daha barizdir Dünya Sağlık Örgütü'nün raporunda gelişmekte olan ülkelerde her yıl yaklaşık 500 000 kişinin tarım ilaçlarından zehirlendiği, 5000 kişinin de hayatını kaybettiği bildirilmektedir (Anonymous 1985)

Pestisiter, canlılara zarar vermek veya öldürmek amacıyla üretildiklerinden zehirli etkiye sahiptir. Hava, yağmur, kar, toprak, yeraltı suyu, yüzey suları, sis ve hatta kutuplardaki buz parçalarında saptanmışlardır. Test edilen kuşlar, balıklar, vahşi hayvanlar, ev hayvanları, çiftlik hayvanları, ve yeni doğan bebekler dahil insanda varlığı gösterilmiştir (Moses 1989)

Halihazırdaki çalışmada kalıntı miktarları araştırılan tarım ilaçlarından biri olan **Captan**'ın 1949'da Standart Oil Development Company tarafından üretilmiş, sonradan Chevron Chemical Company firmasıca "Sı 406" kod numarası ve Orthocide 406 ve Orthocid ticari isimleri ile piyasaya sürüldüğü bildirilmiştir (Öztürk 1990). Captan Chloroalkyl thio fungicide grubundandır. Meyve, sebze ve süs bitkilerinde fungusit olarak kullanılır. Toz şeklindeki diğer fungusitlerle karıştırılabilmektedir ancak alkali formdaki diğer tarım ilaçları ile karıştırılmamalıdır. Fare denemelerinde LD<sub>50</sub> değerleri: 7000 mg/kg (oral), 462 mg/kg (karın içi), LC<sub>50</sub> 5000 mg/m<sup>3</sup>/2 saat (solunum) olarak bildirilmektedir (Anonymous 1987).

Captan normal şartlarda kuru tozdur. Ancak sulu solüsyonlarda pH'a bağlı olarak hidrolize olur. Yüksek oranda hidrolize olması ve biyoakümülyasyonu yüzünden çevresel kirlenmelere neden olabilir. Sudaki yarı ömrü 12 °C'de 7 saat, 23 °C'de 1 saattir. Ancak yüksek toksisitesi nedeniyle aquatik organizmalar açısından tehlikelidir (Anonymous 1990b).

Captan'ın alkilleşen bir ajanının *in vitro* sistemlerde genotoksik özelliklerinin olduğu tespit edilmiştir (Anonymous 1990b).

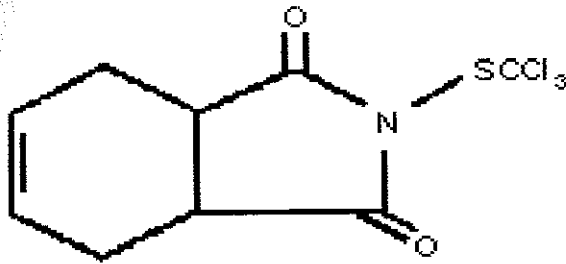
Kısa dönem etkileri açısından alerjik dermatite ve konjunktivite neden olduğu bildirilmiştir (Hayes ve Laws 1991).

Hesegawa vd (1993) folpet, propioneb, captan, fosmet ve diaminozid gibi pestisidlerin kanserojenik olup olmadıklarını araştırmak için, söz konusu pestisitleri erkek F344 türü sıçanlara uyguladıklarında, sadece captan ve propioneb etkisinde (başlangıca kıyasla), vücut ağırlıklarının değişmediği, karaciğer ağırlığında artma ve HSI indekslerinde anlamlı artışlar olduğu, karaciğer neoplastik lezyon sayısında artış olduğu, bu nedenle söz konusu pestisitlerin kanserojenik olabileceğini bildirmişlerdir.

Yüksek günlük alım miktarı ile beslenen farelerin ince barsaklarında iyi huylu ve kötü huylu tümörlere rastlanmıştır (Anonymous 1990b).

Türk Gıda Kodeksine göre captan'ın çeşitli meyve ve sebzelerdeki kalıntı limiti turunçgillerde 5 0 ppm, armut, elma, kuru üzümde 3 0 ppm, domates, biber, patates, şeftali, erik, kiraz, vişnede 2.0 ppm, kayısı, yeni dünya, üzüm, marul, soğan, pamuk tohumunda 1 0 ppm 'dir (Anonim 2001)

Captan'ın kimyasal yapısı Şekil 2.3.'te, bazı kimyasal ve fiziksel özellikleri Çizelge 2.9.'da verilmiştir.



Şekil 2.3 Captan'ın kimyasal yapısı

Çizelge 2.9 Captan'ın bazı kimyasal ve fiziksel özellikleri (Anonymous 2004d)

Kimyasal Formülü	1,2,3,6-Tetrahydro-N-(trichloromethylthio) phthalamine	3a,4,7,7a-Tetrahydro-2-((trichloromethylthio)-1H-isoindole-1,3(2H)-dione	C <sub>9</sub> H <sub>8</sub> Cl <sub>3</sub> NO <sub>2</sub> S
Molekül Ağırlığı	300.6		
Erime noktası (dekompoze)	178 °C		
Bağıl yoğunluk (su=1)	1.74		
Fiziksel durum, görünüm	Beyaz kristaller		
ADI	0-0.1 mg/kg bw (FAO/WHO Meeting on Pesticide Residues)		
Suda çözünürlüğü (25° C'de)	3.3 mg/l		

**Captan'ın ticari isimleri :** Aacaptan, Agrasol S, Amercide, Bangton, Bean seed protectant, Captaf, Captan 50 WP, Potatoseed pice protectant, Captex, Esso fungicide 406, Flit 406, Fungus ban type 2, glyodex 37-22, Granox PFM, Gustafson captan 30-DD, Hexacap, Osocide, Isotoxseed transfer D ve F, Kaptan, Malipur, Merpan,

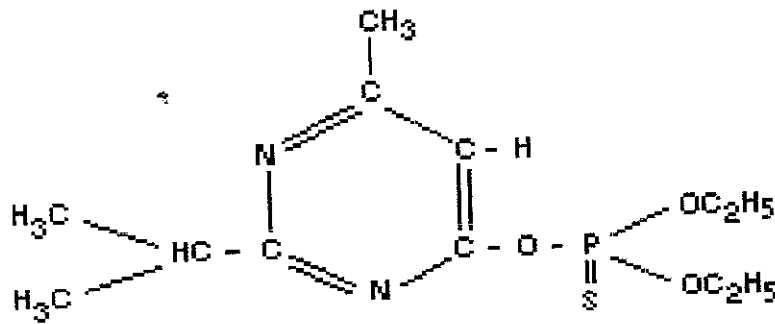
Mikrocheck 12, Neracid, Norat, Orthocide, Rhoncaptan, Santhane, SR 406, Stauffer captan, Vancide P-75, 89 & 89 RE, Valcaptan, vanguard K, Vangard K, Vanicide, Vondcaptan.

Araştırma konusu olarak seçilen diğer pestisit **Diazinon** ise; 1952 yılında Geigy firması tarafından keşfedilmiştir. Diazinon pek çok uygulamada geniş spektrumlu bir insektisit olarak kullanılır. Tarlalarda meyve bahçelerinde otlaklarda ve meralarda zararlılara karşı, hayvan ektoparazitlerine karşı, toprak kaynaklı böceklerin kontrolünde, endüstriyel, evsel ve halk sağlığı zararlılarının mücadelesinde kullanılır (Öztürk 1990). Dünya Sağlık Örgütü tarafından orta (moderatetaly) derecede tehlikeli olarak sınıflandırılmıştır (Anonymous 1992). Diazinon'un biyokimyasal olarak bozunma ürünleri kolinesterazı ciddi şekilde inhibe eden diaoxon ve tetraethylmonothiopyrophosphate'dir (Schrader 1963).

LD<sub>50</sub> değeri oral yolla erkek sıçanlarda 250, dişi sıçanlara 285 mg/kg . vücut ağırlığı olarak tespit edilmiştir (Gaines 1969).

Türk Gıda Kodeksine göre Diazinon'un çeşitli meyve ve sebzelerdeki kalıntı limiti; şeftali, erik, kiraz, kavun için 0.3 ppm, domates, hıyar, marul, lahana, elma, armut, üzüm için 0.2 ppm, zeytin için 0.5 ppm, nohut, soya, pamuk tohumu için 0.1 ppm, şeker pancarı, fındık, biber, buğday, soğan için 0.05 ppm, süt için 0.02 ppm olarak belirlenmiştir (Anonim 2001).

Diazinon'un kimyasal yapısı Şekil 2.4 'te, bazı kimyasal ve fiziksel özellikleri Çizelge 2.10 'da verilmiştir.



Şekil 2.4 Diazinon'un kimyasal yapısı

Çizelge 2 10. Diazinon'un bazı kimyasal ve fiziksel özellikleri (Anonymous 2004e)

Kimyasal Formülü	O,O- Diethyl-O-(2-isopropyl-6-methylpyrimidin-4-yl)phosprothioate	Phosphorothhiotic acid O, O-diethyl O-(methyl-2-(1-methylethyl)-4-pyrimidinyl)ester	C <sub>12</sub> H <sub>21</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> PS / (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHC <sub>4</sub> N <sub>2</sub> H(CH <sub>3</sub> )OPS(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>
Molekül Ağırlığı	304.4		
Kaynama noktası (dekompoze)	120 °C		
Bağıl yoğunluk (su=1)	1.1		
ADI	0-0,002 mg/kg/bw (FAO/WHO Meeting on Pesticide Residues)		
Fiziksel durum, görünüm	Yağlı renksiz sıvı, karakteristik kokulu		

**Diazinon'un ticari isimleri** :Basudin, Diatizol, Neocidol, Nucidol, Bazinon, Hezudin, Hezudin, Diazol, Fluzinon, Polinon, Dazinon, Diazudin, Adizon, Dekzinon, Bazimidol, Akzinon, Dart

**DDVP (Dichlorvos)** birincil etkisiyle insektisit, ikincil etkisiyle de akarisit ve nematosit olarak kullanılmaktadır

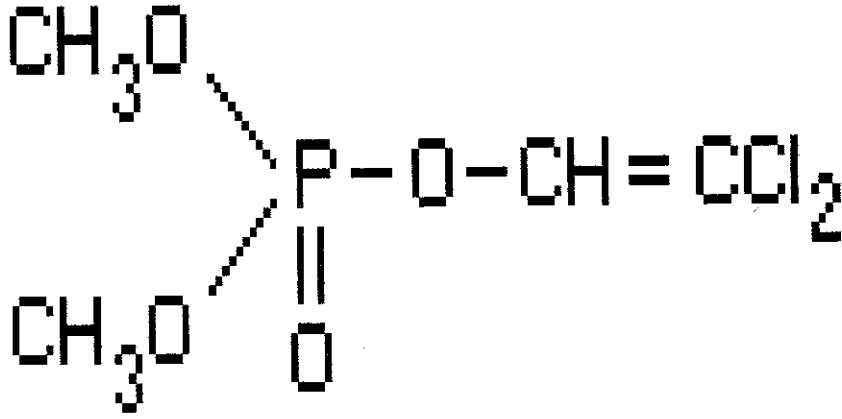
Testereli arılara, ısırıcı ve emici böceklere, yaprak bitlerine, kabuklu bitlere, beyaz sineklere, thripsler ve kırmızı örümceklere etkilidir. Ayrıca seraların gazlanmasında ve ambar zararlılarına karşı mücadelede de kullanılır. Teneffüs, değme ve penetrasyon etkilidir. Suda yavaş, asit ve alkalilerle çabuk hidrolize olur. Su içermeyen ve alkali ortamda bulunmayan tarım ilaçları ile karıştırılabilir (Öztürk 1990). LD<sub>50</sub> değerleri sıçanlarda yapılan çalışmayla; 30-110 mg/kg bw (oral), 75-107 mg/kg bw (dermal 24 saat), 18 mg/kg (karınici) 72 mg/kg bw(derialtı) olarak bulunmuştur (Anonymous 1989)

DDVP Asetil kolinesterazı inhibe eder. DDVP'yi Dünya Sağlık Örgütü yüksek derecede toksik olarak sınıflandırmıştır (Anonymous 1992).

Elde edilen datalardan insanlarda solunum yoluyla günlük olarak 0.01 mg/kg alındığında herhangi bir toksikolojik etkinin görülmediği ortaya konulmuş ancak 0.1 mg/m<sup>3</sup> alındığında ise plazma kolinestraz aktivitesinin depresyonu görülmüştür (Anonymous 1969a)

Türk Gıda Kodeksine göre DDVP'nin çeşitli meyve ve sebzeler için kalıntı limitleri; şeftali, erik, kiraz, elmada 0.1 ppm, armut, çilek, domates, biber, hıyar, marulda 0.2 ppm, lahana, kurutulmuş meyveler, mercimek, mısır, hububatta 1.0 ppm, sütte 0.01 ppm, ette 0.05 ppm olarak belirlenmiştir (Anonim 2001)

DDVP'nin kimyasal yapısı Şekil 2.5'te bazı kimyasal ve fiziksel özellikleri Çizelge 2.11'de verilmiştir



Şekil 2.5. DDVP'nin kimyasal yapısı



Çizelge 2.11. DDVP (Dichlorvos)'un bazı kimyasal ve fiziksel özellikleri(Anonymous 2004f)

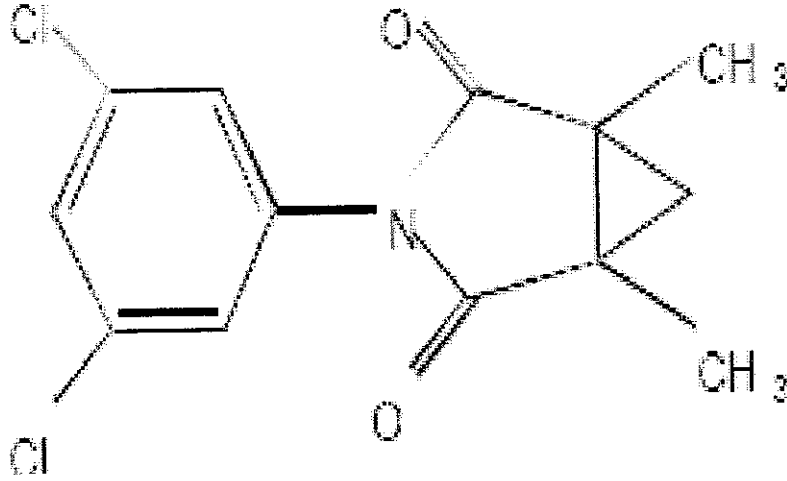
Kimyasal Formülü	2,2-Dichlorovinyl dimethyl phosphate	Phosphoric acid, 2,2-dichloroethenyl dimethyl ester	$C_4H_7Cl_2O_4P$ / $CCl_2=CHOPO(OCH_3)_2$
Molekül Ağırlığı	220 98		
Kaynama noktası (2 7kPa)	140 °C		
Bağıl yoğunluk (su=1)	1.4		
ADI	0-0,004 mg/kg bw (FAO/WHO Meeting on Pesticide Residues)		
Fiziksel durum, görünüm	Renksiz sıvı, karakteristik kokulu		

**DDVP'nin ticari isimleri:** Dede vap, Nogas, Nu van, Phosvit, Vapona, Bay 19149, Didifos, Hedefos, Denkovepan

**Procymidone** Sumitomo Chemical Co. tarafından geliştirilmiştir. Sistemik ve kontakt etkili bir fungusittir. Çeşitli sebze ve meyvelerde süs bitkilerinde özellikle *Botrytis* ve *Sclerotinia* türlerinin kontrolünde kullanılmaktadır. Bağ ve domateslerde kurşuni küf, hıyar patlıcan, biber, fasulye ve marulda beyaz çürüklük; kayısı, vişne, erik, badem ve şeftalilerde çiçek monilyası, ayvalarda monilya hastalığına karşı kullanılmaktadır. Alkali özelliktekiler hariç, diğer insektisit ve fungusitlerle karıştırılarak kullanılabilir (Öztürk 1990). LD<sub>50</sub> değerleri sıçanlarda yapılan çalışmayla; 6800 mg/kg (oral) erkek sıçanlarda, 7700 mg/kg (oral) dişi sıçanlarda, >2500 mg/kg (karın içi) olarak bulunmuştur. Balıklara zehirlidir.

Türk Gıda Kodeksine göre Procymidone'nin çeşitli meyve ve sebzeler için kalıntı limiti; kayısı ve üzümde 10 ppm, domates, hıyar, marul, biberde 0.5 ppm, patlıcan, soğanda 0.2 ppm, ayvada 0.05 ppm olarak bildirilmektedir (Anonim 2001).

Procymidone'un kimyasal yapısı Şekil 2 6 'da, bazı kimyasal ve fiziksel özellikleri Çizelge 2 12 'de verilmiştir



Şekil 2 6 Procymidone'un kimyasal yapısı

Çizelge 2 12 Procymidone'un bazı kimyasal ve fiziksel özellikleri (Anonymous 1981)

Kimyasal Formülü	N- (3,5-dichlorophenyl)1,2 - dimethylcycloprop anedicarboximide	N- (3,5-dichlorophenyl)1,5 -dimethyl-3-azabicyclo(3 1 0) hexane-2,4-dione	C <sub>13</sub> H <sub>11</sub> Cl <sub>2</sub> NO <sub>2</sub>
Molekül Ağırlığı	284.13		
Suda çözünürlüğü (25 °C'de)	4.5 mg/l		
Bağıl yoğunluk (su=1)	1.42-1.46		
ADI değeri	0-0,2 mg/kg bw (FAO/WHO Meeting on Pesticide Residues)		
Fiziksel durum, görünüm	Hafif kahverengiye çalar beyaz renkte katı		

**Procymidone'un ticari isimleri:** Sumisclex, Toranago, Hockey, Basmidon, Procylex, Stalex, Progress, Sonsalex, Koruma Sumisclex

Tarım ilaçlarının kalıntı düzeylerinin tespit edilmesi amacıyla, geliştirilmiş çeşitli yöntem ve cihazlar mevcuttur. Bunların arasında TLC (İnce tabaka kromatografisi), HPLC (Yüksek Performans Sıvı Kromatografisi), GC (Gaz Kromatografisi), NMR (Nükleer manyetik Rezonans), Labelling (Radyoizotop etkileme), MS (Kütle spektrometresi) sayılabilir. Bu tekniklerin kullanımı gittikçe artmakta, bilinmeyen metabolitlerin ve bozunma ürünlerinin teşhisi ve doğrulanması sağlanmaktadır. Tarım ilaçlarının analizleri için en ayrıntılı ve en duyarlı yöntem şüphesiz gaz kromatografisidir (Hışıl ve Tufan 1984).

Stan ve Goebel (1984) gıda maddelerindeki tarım ilacı analizleri için kapiler kolonlu gaz kromatografisi kullanarak, otomatik bölünmesiz, direkt kolona enjeksiyon teknikleri geliştirmişler ve kalıntı analizlerini bu teknik ile yapmışlardır.

Tarım ilacı kalıntı miktarlarının tespitinde incelenen analitlerin kimyasal yapısına bağlı olarak çeşitli kromatografik analiz metodları geliştirilmiştir. Ancak düşük tanımlama limitlerine ihtiyaç vardır. Sonuç olarak tarım ilaçlarının tam ve net olarak tespit edilmesi gerekmektedir. Tarım ilacı analizleri için GC-MS sistemleri önerilmektedir (Navarro vd 2000, Soleas vd 2000, Sandra vd 2001).

Elgar vd (1970) tarla ürünlerinde DDVP kalıntısını solvent ekstraksiyonu ile (diklorometan kullanarak) GC sisteminde ECD dedektör kullanarak analiz etmişlerdir. Çalışmadaki geri kazanım oranı %80-100 ve dedeksiyon limiti ise 0,01 ng olarak tespit edilmiştir.

Gilbert vd (1985) yaptıkları çalışmada gıda maddelerinde, pikogram seviyesinde bulunan kirleticileri, özellikle pestisit ve aflatoksinleri, gaz kromatografisi-kütle spektrometresi (GC-MS) ile tanımlamayı başarmışlardır.

James vd (1984), yaptıkları çalışmada kontrollü yetiştirdikleri sebzeleri böceklere karşı Dursban ile ilaçladıktan sonra kalıntı miktarlarını belirlemeye çalışmışlardır. Chlorpyrifos (Dursban'ın etkili maddesi) kalıntılarını içeren sebze, önce aseton ile özütlenmiş, sonra %5'lik sodyum sülfat çözeltisi ve hekzan çözücüsü ile

partisyon işlemine tabii tutulmuştur. Açık yeşil renkli özütler silika kartuşlardan, koyu renkli özütler ise aktif karbon ve silika-jel kolonlardan geçirilerek temizleme işlemi uygulanmıştır. Özütteki Chlorpyrifos kalıntısı ECD detektörü bulunan gaz kromatografisinde analiz edilmiştir.

Blahe ve Jackson (1989), tarafından Food and Drug Administration'ın yöntemi kullanılarak 41 farklı üründe nicel sonuçlara varılmıştır. Onyeddi organofosforlu tarım ilacı için %80-118'e varan geri kazanım sonuçları elde edilmiştir.

Wenta vd (1991), farklı ürünlerde tarım ilacı kalıntılarının tanımlanmaları amacıyla gaz kromatografisi-kütle spektrometresinin kullanıldığı bir yöntem geliştirmişlerdir. Bu yöntemde, örnekler asetonitril ile özütlendikten sonra, doygun sodyumklorür çözeltisi yardımıyla bir organik faza alınmışlardır. Aranılan pestisitler kısa ve dar bir kapiler kolon ile ayrıldıktan sonra 100-400 amu aralığında tarama modu ile, elektron iyonizasyonu sonucu oluşan iyonlar yardımıyla tanımlanmışlar ve molekülün temel iyonuna dayanarak, iç standart yöntemi ile nicel olarak tayin edilmişlerdir. Bu yöntemin doğruluğu, 143 bileşik için %92'ye varan geri kazanım değerleri ile 13 farklı üründe ispatlanmıştır.

Torres vd (1997) tarafından yapılan çalışmada elma, portakal, armut, domates, biber ve hıyarlarda 14 fungusit ve insektisit kalıntısı aranmıştır. Kalıntı ekstraksiyonunda matris solid faz dispersiyonu (MSPD) ve geleneksel polar çözelti ekstraksiyonunu takip eden sıvı-katı faz partisyonu kullanılmıştır. En iyi sonuçlar %70 ile %105 arasında geri kazanım sağlayan MSPD ve C18 kullanılarak elde edilmiş ve tüm bileşiklerde 5 ve 50 µg/kg arasında tanımlama limitleri belirlenmiştir. Valencia marketlerinden alınan örneklerde yapılan kalıntı analizlerinde 10 tane tarım ilacı kalıntısı belirlenmiş ve uygulanan metoda göre kalıntı düzeylerinin 0.02 ila 20.50 mg/kg arasında olduğu tespit edilmiştir.

Columbe vd (1999) tarafından soğan, hıyar, havuç, yeşil biber, domates, ıspanak, patates ve patlıcan üzerinde yapılan bir çalışmada 23 adet organoklorlu tarım ilacı kalıntısı araştırılmıştır. Doğranmış ürünlerden tarım ilacı kalıntıları distile su ve petrol

eteri karışımı kullanılarak ekstrakte edilmiştir. Fazların ayrışmasından sonra analitleri içeren sulu faz konsantrasyon için RP\_C18 kolondan geçirilmiş, temizlenmiş ve daha sonra 150 µl etil asetatla elüe edilmiştir. Tarım ilaçlarını içeren 1µl ekstrakt ECD detektörü bulunan gaz kromatografi cihazına verilmiş ve sonuç olarak 0.04 ila 10 ng/ml arasında tanımlama limitleri tespit edilmiştir. Çalışmada Captan için tanımlama limiti 0,3 ng/ml belirlenirken Procymidone için 0,4 ng/ml belirlenmiştir.

Cardenas vd (2001) tarafından liyofilize zirai ürünler üzerine yapılan çalışmada ise 17 adet sentetik pyrethroid kalıntısı araştırılmıştır. Örnekler n-hekzan ile ekstrakte edilmiş ve silika sorbent kolonlarda temizlenerek ECD detektörü bulunan gaz kromatografi cihazına verilmiştir. Sonuç olarak 1 ila 100 ng/ml arasında tanımlama limitleri tespit edilmiştir.

Kaya (2000) tarafından hıyarlarda yapılan, son ilaçlama ile hasat arasındaki bekleme sürelerinin saptanması amacı ile yürütülen bir çalışmada, Procymidone kalıntılarını ilaç uygulamasından 0, 3, 7, 14 ve 21 gün sonra sırasıyla 8 417, 4.914, 1 169, 0.572 ve 0.140 ppm olarak belirlenmiştir.

Captan'ın domates ve hıyar örneklerindeki kalıntı seviyesinin hasat süresine göre değişimi FAO/WHO tarafından bildirildiği şekilde Çizelge 2 13'te verilmiştir.

Çizelge 2 13. Captan'ın domates ve hıyar örneklerinde ilaç uygulamasından sonraki hasat süresi değişimine göre kalıntı düzeyleri (Anonymous 1978a).

Çalışılan Örnek	Uygulama miktarı Kg a.i./ha	Formülasyon	Uygulamadan sonraki hasat süresi(gün) ve kalıntı miktarları (ppm)		
			2. gün	7.gün	21.gün
Hıyar	3 7	%50WP	-	0 016	0 005
Domates	4	%50WP	0.5	0 35	-

Captan kalıntı seviyesinin hasat süresine bağlı değişim seviyeleri Kanada'da bazı meyvelerde araştırılmış ve araştırma sonuçları çizelge 2 14'te verilmiştir

Çizelge 2 14 Captan'ın bazı meyvelerde ilaç uygulamasından sonraki hasat süresi değişimine göre kalıntı düzeyleri (Frank vd 1984, Ritcey vd 1984)

Çalışılan Örnek	Uygulam a miktarı Kg a.i./ha	Formülasyon	Uygulamadan sonraki hasat süresi (gün) ve kalıntı miktarları (ppm)					
			0. gün	1. gün	3. gün	5. gün	7. gün	10. gün
Elma	3 4	%50 WP	5 1	2 8	2 6	3	3 5	2 3
Kayısı	3 4	%50 WP	7 8	5 5	4 7	5 9	3 8	2 1
Üzüm	2 8	%50 WP	8 3	7 3	-	-	4 9	4 1
Çilek	3 4	%80 wp	4 1	4 1	3	0 91	0 8	0 26

Yapılan bir araştırmada cam serada ve tarlada yetiştirilen domates örnekleri üzerine farklı dozlarda Procymidone uygulaması gerçekleştirilmiş, daha sonra bu kalıntının hasat süresine göre değişimi incelenmiştir. Çalışmadan elde edilen veriler Çizelge 2 15'te verilmiştir.

Çizelge 2 15 Procymidone'un serada ve tarlada yetiştirilen domateslerde farklı konsantrasyonlarda uygulanmasından sonraki hasat süresi değişimine göre kalıntı düzeyleri (Anonymous 1981)

Uygulama			Uygulamadan sonraki hasat süresi (gün) ve kalıntı miktarları (ppm)					
Yeri	Miktarı kg a.i. /ha	Formülasyonu	0./1. gün	3./4. gün	7./9. gün	10./11. gün	13./14. gün	21. gün
Cam sera	1 0-1 25	%50 wp	2 0	0 9	0 9	-	1 0	-
Cam sera	1 5	%50wp	4 7	3 7	2 6	-	2 3	-
Tarla	0 75	%50 wp	2 0	1 7	1 5	-	1 4	0 7

Fransa'da domateslerdeki Procymidone kalıntısı üzerinde yapılan bir çalışmada, Çizelge 2 16'da verilen sonuçlar elde edilmiştir

Çizelge 2.16. Procymidone'un domateslerde ilaç uygulamasından sonraki hasat süresi değişimine göre kalıntı düzeyleri (MacDonalds vd 1992).

Uygulama oranı (kg a.i./ha)	Formülasyon	Uygulamadan sonraki hasat süresi (gün) ve kalıntı miktarları (ppm)				
		0.-1. gün	3. gün	7. gün	14. gün	21. gün
0,5	WP	0.48	0.45	0.51	0.43	0.27
0,5	WP	0.93	1.08	0.32	0.46	1.58
0,5	WP	0.56	0.40	0.19	0.14	0.06
0,5	WP	0.78	0.67	0.28	0.12	0.08
0,5	WP	0.38	0.11 <sup>1</sup>	0.15	0.12 <sup>2</sup>	-
0,5	WP	0.35	0.46	0.32	0.17 <sup>2</sup>	-

1) örnekler son ilaç uygulamasından 4 gün sonra alındı

2) örnekler son ilaç uygulamasından 10 gün sonra alındı

Pardue vd (1970) belirli bir miktar Diazinon'u karalahana bitkisine uygulamışlar 2, 7, 11 ve 15 gün hasat edilen örnekler üzerindeki Diazinon kalıntı düzeylerini GLC yöntemi kullanarak sırasıyla 88, 29, 20 ve 16 ppm olarak tespit etmişlerdir

Love ve Ferguson (1977) kıviller üzerine uygulanan farklı dozlardaki Diazinon'un hasat süresine göre değişimini gaz kromatografisi yöntemi ile araştırmışlardır. Araştırmada 0.3-1.7 ppm'de %100-110 geri kazanım elde etmişlerdir Çalışmadaki bulgular Çizelge 2.17'de verilmiştir

Çizelge 2.17 Kiviler üzerine farklı dozlarda uygulanan Diazinon'un ilaç uygulamasından sonraki hasat süresi değişimine göre kalıntı düzeyleri (Love ve Ferguson 1977).

Uygulama oranı (kga.i./ha)	Uygulamadan önceki kalıntı (ppm)	Uygulamadan sonraki hasat süresi (gün) ve kalıntı miktarları (ppm)								
		1. gün	2. gün	5. gün	8. gün	11. gün	15. gün	21. gün	28. gün	35. gün
2,9	0,09	1.3	1.3	1.2	0.61	0.48	0.51	0.24	0.27	-
2,0	0,09	1.5	0.8	0.8	0.91	0.56	0.46	0.35	0.35	-
4,3	0,09	3.0	1.9	1.3	0.92	0.74	0.38	0.38	0.29	0.12
4,3	0,13	2.4	1.5	1.2	0.54	0.61	0.62	0.28	0.23	0.16
5,7	0,16	4.6	2.7	1.9	1.3	1.2	0.66	0.36	0.40	0.21
5,7	0,11	1.2	1.9	1.3	0.53	0.41	0.43	0.24	0.27	0.19

Geigy Chemical Corp tarafından yapılan bir çalışmada Diazinon'un çeşitli bitkiler üzerindeki kalıntısının hasat süresine göre değişimi Çizelge 2.18'de verilmiştir.

Çizelge 2.18 Diazinon'un bazı sebzelerde ilaç uygulamasından sonraki hasat süresi değişimine göre kalıntı düzeyleri (Anonymous 1971).

Çalışılan örnek	Başlangıç kalıntı düzeyi (ppm)	Hasat süresi (gün)	Hasat kalıntı düzeyi (ppm)
Hıyar	1.0-2.5	7	<0.1
Biber	0.6-0.8	5	<0.1-0.2
Taze fasulye	1-2	7	<0.1

Shell Chemical Company tarafından yaptırılan bir araştırmada bazı bitki türlerindeki DDVP kalıntısının hasat süresine göre değişimi ECD'ye sahip gaz kromatografisi sisteminde analiz edilmiştir. Bu çalışmada dedeksiyon limiti 0,01 ppm olarak belirlenmiş ve Çizelge 2.19'da verilen sonuçlar elde edilmiştir.



Çizelge 2.19. DDVP'nin bazı sebzelerde ilaç uygulamasından sonraki hasat süresi değişimine göre kalıntı düzeyleri (Anonymous 1974a)

Çalışılan örnek	Uygulamadan sonraki hasat süreleri ve kalıntı miktarları (ppm)		
	1 saat	3 gün	7 gün
Hıyar	6.1	3.9	2.6
Lahana	3.6	0.9	-
Ispanak	6.5	2.0	1.0
Domates	5.1	2.4	1.3

Captan kalıntı miktarının yıkama işlemiyle değişiminin incelendiği bir araştırmada, vişne örnekleri 15 ve 120 saniye suyla yıkanmış ve kalıntı düzeyinin %70-97 oranında azaldığı aynı şekilde 10 sn elle yıkanan kayısılardaki başlangıç kalıntısının ise %50 azaldığı sıkı fırçayla yıkandığında ise %70 azaldığı görülmüştür (Frank vd 1984)

Teixeira vd (2002) üzümde Azoxistrobin, Cymoxanil, Fenhexamid, Flusilazole, Folpet, Metalaxyl, Ofurace, Oxadixyl, Procymidone, Pyrimethanyl, Tebuconazol, Trifloxystrobin and Vinclozolin, Flufenoxuron, Phosalone and Pyridaben isimli tarım ilaçlarının kalıntı düzeylerini yıkamadan önce ve sonra analiz etmişlerdir. Bu amaçla yıkama prosesi şu şekilde gerçekleştirilmiştir. 600 ml bir kaba 200 ml su konulmuş ve içine 100 gram üzüm konulmuştur. Bu şekilde kap 10 dakika karanlıkta bekletilmiştir. Daha sonra solvent ve solid faz ekstraksiyonu gerçekleştirilmiş ve kalıntı düzeyleri HPLC-DAD sisteminde belirlenmiştir. Çalışmada Procymidone seviyesi yıkamadan önce ve sonra sırasıyla 17,24 ppm ve 5,22 olarak tespit edilmiştir. Dolayısıyla Procymidone üzerine yıkama prosesinin etkisi % 69,72 olarak belirlenmiştir.

Krol vd (2000) çeşitli 12 türde 98 çift bitki örneği üzerindeki bazı kontak etkili tarım ilaçlarının (Bifentrin, Methoxychlor, Iprodion, Diazinon, DDE, Malathion, Vinchlozin, Chlorpyrifos, Permethrin, Endosulfan, Captan, Chlorothalonil) kalıntı miktarlarının bitkinin şebeke suyu ile yıkanmasından sonraki düzeylerini gaz

kromatografisi sistemiyle analiz etmişlerdir. Kalıntı düzeyi araştırılacak tarım ilaçları 0.5 veya 1 galon su içine gerektiği kadar konularak karıştırılmış ve tarım ilaçlarının tanktaki konsantrasyonlarının 300 µg/ml ile 2000 µg/ml arasında olması sağlanmıştır. Hasat edilen bitki örnekleri laboratuara getirilmiş ve örnekler eşit olarak 2 gruba ayrılmıştır. 1 gruba herhangi bir işlem uygulanmazken 2. grup 15-30 sn şebeke suyu altında elle yıkanarak analize alınmıştır. Çalışmada HP 5890 gaz kromatografi cihazı, SPB-5 kolon (30m, 0.32mm, 0.25 µm) ve dedektör olarak ECD, FPD, ELCD, XSD dedektörleri kullanılmıştır. Sonuç olarak araştırılan tarım ilaçlarının kalıntı düzeylerinin tarım ilacının suda çözünürlüğüne göre değiştiği tespit edilmiştir.

Cömert (1992) yılında İçel ili bölgesinde örtü altında yetiştirilen sebzelerde tarım ilacı kalıntılarını araştırmışlardır. Çalışmada DDVP, Fenamifos, Procymidone, Bifentrin, Bromopropylate, Hexaconazole, Iprodion, Parathion-methyl ve Pyrazaphos isimli tarım ilaçlarının kalıntıları domates, salatalık, kabak, biber, patlıcan ve fasulye örneklerinde uluslararası kabul gören Association Official Analytical Chemistry (AOAC) yöntemi kullanılarak gaz kromatografisi-kütle dedektöründe analiz edilmiştir. Analizi yapılan domates örneklerinde; Procymidone kalıntısı yıkama işlemi yapılmadan 0.083-0.289 ppm arasında tespit edilmiş ve bu örnekler yıkandıktan sonra ise 0.055-0.113 ppm arasında tespit edilmiştir. Patlıcan örneklerinde ise 0.130 ppm DDVP ve 0.079 ppm Procymidone tespit edilmiş olup, patlıcanın kabuğu soyulduğunda ise bu değerlerin sırasıyla 0.099 ppm ve 0.013 ppm olduğu tespit edilmiştir. Yeşil fasulye örneklerinde yıkama işlemi yapılmadan 0.044-0.054 ppm Procymidone kalıntısı tespit edilmiş, yıkandıktan sonra ise bu değerlerin 0.012-0.033 ppm arasında olduğu görülmüştür. Kabak örneklerinde soyma prosesi gerçekleştirilmiş olup soyma öncesi Procymidone bakiyesi 0.046 ppm'ken soymadan sonra bu değer 0.023 ppm'dir. Bu araştırmada salatalık ve biber örneklerinde yıkama işlemi gerçekleştirilmiştir. Yıkamadan önce Procymidone salatalıkta 0.056 ppm, biberde 0.037-0.404 ppm aralığında belirlenirken yıkamadan sonra salatalıkta 0.039 ppm biberdeki kalıntının ise %50 azaldığı belirlenmiştir.

Ritcey vd (1984), çilek örneklerinde hasattan sonra yapılan bazı işlemlerdeki Captan kalıntı seviyesini araştırmışlardır. Hasat edilen çileklerdeki başlangıç Captan kalıntı yükünün 2 4 mg/kg olduğu tespit edilmiş ve 20 dk soğuksuda yıkama ile %14 azaldığı klorin dioksitle muamele (calyx) işlemiyle %36 azaldığı ve calyxten sonra sıcak su ve soğuksu ile yıkanması ile %63 azaldığı, calyxten sonra 5 dakika pişirilmesi ile %95 azaldığı saptanmıştır. -20 derecede 3 ay depolanması ile de herhangi bir azalma olmadığı görülmüştür

Yoskhikawa vd (1998), bazı tarım ilaçlarının (Captan, Chlorpyrifos, Diazinon, Endosulfan, EPN, Fenitrothion, Propanil) meyve ve sebzelerde soyma, kaynatma, marmelat haline getirme, kavurma ve kızartma gibi bazı proses aşamalarından sonra kalıntılarını araştırmışlardır. Elde edilen bulgulara göre elmada ve kiwide Captan, Chlorpyrifos ve Fenitrothionun soyma prosesi ile neredeyse tamamen kalıntısının uzaklaştığını marmelat haline getirme işleminde çileklerden Captan, Endosulfan ve Propanilin %11,4-88,2 sinin uzaklaşırken elmada Captan ve Chlorpyrifos' un %59,1-100 uzaklaştığı görülmüştür

Keskin (1996) İzmir seralarında yetiştirilen sebzelerde Bromopropylate, Captan, Cypermethrin, Diazinon, Dichlorvos, Dicofol, Endosulfan, Formothion, Triklorfon, Cyproconazole, Tau-fluvalinate ve Thiocyclam hydrogen oxalat isimli tarım ilaçlarının kalıntılarını gaz kromatografisi sistemiyle araştırmıştır. Çalışmada ürünlerde bulunan non-sistemik tarım ilaçlarının yıkama ve kabuk soyma prosesleri ile kalıntı miktarlarının azaldığı tespit edilmiştir.

Şaraba işlenen üzümde araştırılan Captan kalıntı düzeyleri, üzümde ilaç uygulamadan 8 gün sonra 2 2 mg/kg olarak kalıntı tespit edilmiş, sapları ayrıldıktan sonra 1.9 mg/kg bulunmuş ve fermente edilen meyve suyunda ve şarapta ise 0,01 mg/kg'dan daha az kalıntı tespit edilmiştir (Frank vd 1984)

Lentza-Rizos ve Balokas (2001) üzüm üzerine yaptığı bir çalışmada Vinchlozin ailesinden Chlozolate, Dicarboxamide isimli fungusitlerin ve Procymidone'un yıkama işlemi ile %42-80 oranında azalttığını belirtmişlerdir.

Provot ve Massenot (1997) Procymidone uygulandıktan 13-15 gün sonra hasat edilen bezelyelerde yaptıkları çalışmada tüm bezelye bünyesinde (kabuk ve iç) 0.26 ppm'den 0.83 ppm'e kadar kalıntı tespit ederlerken iç bezelyede 0.07 ppm'den 0.20 ppm'e kadar kalıntı belirlemişlerdir. Dolayısıyla tüm bezelyedeki kalıntının sadece % 13-30'unun iç bezelyede olduğu anlaşılmıştır.

Gandolfi ve Collina (1989) yaptıkları araştırmada 3.25 'ten 25 g ai/100 litreye kadar çeşitli dozlarda Procymidone uygulanan kivi meyvelerini %90 bağıl nemde ve 0 °C'de 117 gün depolamışlardır. Depolama seyri sırasında kabukta ve pulptaki kalıntı düzeyi değişimi 6,25 g ai/100 litre Procymidone uygulanan kivide Çizelge 2.20'deki gibi gerçekleşmiştir.

Çizelge 2.20. Belirli dozda Procymidone uygulanan kivilerin sabit depolama sıcaklığında kabukta ve pulpta bulunan kalıntı düzeylerinin zamana bağlı olarak değişimi (Gandolfi ve Collina 1989).

Depolama süresi (gün)	Kabuktaki kalıntı (ppm)	Pulptaki kalıntı (ppm)	Oran pulp/kabuk
0	7.76-7.94-8.13	0.008-0.008	0.01
30	7.08-7.17-7.27	0.006-0.006	0.008
57	4.29-4.89-5.50	0.004-0.004	0.008
91	4.40-4.90-5.40	0.004-0.004	0.008
117	4.37-4.47-4.57	0.002-0.002	0.004

Sumitomo Chemical Co. Ltd tarafından yapılan ve FAO tarafından kabul gören bir çalışmada Procymidone kalıntı seviyesi şaraba işlenen üzümde incelenmiş ve hasatta üzüm üzerinde 2.9 ppm bulunurken, sıkılmış meyve suyunda 1.7 ppm ve şarapta ise 0.9 ppm olarak tespit edilmiştir. Aynı firma tarafından patatesteki yapılan bir çalışmada ise ilaç uygulamasından 19/22 gün sonra hasat edilen patatesin üzerindeki Procymidone kalıntı yükü 0.08 ppm iken soyulduktan sonra 0.03 ppm'e düşmüştür. 28/31 gün sonra hasat edilen patatesteki Procymidone kalıntı yükünün 0.03 ppm soyulduktan sonra ise 0.01 ppm olduğu tespit edilmiştir (Anonymous 1981b).

Roberts vd (1992) 5 0 ppm, 0 50 ppm ve 0 05 ppm Procymidone kalıntısı içeren taze üzümüleri -20 °C 'de saklamışlar 12 ay süre geçtikten sonra kalıntı seviyelerinde bir değişikliğin olmadığını gözlemişlerdir. Aynı şekilde Halasz -Laky (1992) de 0,5 ppm ve 0 05 ppm Procymidone kalıntısı içeren çilekleri -26 ° C'de 6 ay ve 1 sene bekletmişler, sonuçta kalıntı düzeyinde önemli bir değişikliğin olmadığını açıklamışlardır. Çalışmalarda ECD veya Nitrogen/phospore thermionic dedektöre sahip GLC sistemi kullanılmıştır. Tanımlama limiti 0,01- 0,02 ppm, % geri kazanım ise %70-120 arasında değişmektedir.

Bognar (1977) yaptığı çalışmada yeşil fasulye ve karnabahardaki Diazinon ve Dimethoat kalıntı düzeyleri üzerine mutfak işlemlerinin etkisini araştırmıştır. Çalışmada adı geçen tarım ilaçları bu bitkiler üzerine tavsiye edilen seviyede kullanılmıştır. Bitkilerin normal yetiştirme koşullarında kullanılan Diazinon ve Dimethoat düzeyi bitki hasat edildiğinde sırasıyla 0 076-0 130 ppm Diazinon ve 0 060-0 290 ppm Dimethoat olarak tespit edilmiştir. Mutfak işleme teknikleri (temizleme, yıkama, soyma ve pişirme) Diazinon kalıntı düzeyini %40-77 azaltırken, Dimethoat düzeyini %37-82 oranında azaltmıştır.

Farrow vd (1969) Diazinon'un taze fasulye, ıspanak ve domates örneklerinde belirli işlemler neticesindeki kalıntı seviyesini araştırmışlardır. Ispanağa Diazinon sprey şeklinde uygulanıp 4 gün sonra bitki hasat edilip analize alınmış, Diazinon kalıntı seviyesi 1,8 ppm olarak bulunmuştur. Daha sonra uygulanan yıkamanın kalıntı seviyesini önemli miktarda azaltmadığı ortaya çıkmıştır. Temizleyici madde kullanarak yapılan yıkama işleminde ise kalıntı seviyesi 0,77 ppm olarak bulunmuş ve buharla yapılan haşlama işleminde ise başlangıç kalıntı düzeyinin %30 oranında azaldığı gözlenmiştir. Taze fasulye ve domates örneğindeki kalıntılar ilaç uygulamasından 8 gün sonra hasat edilerek, belirlenmiş ve 0,1 ppm 'den az bulunmuştur. Domateslerin suda deterjansız yıkanması ile de toplam kalıntının %88 azaldığı gözlenmiştir. Ispanakta yıkamanın daha az etkili oluşunun sebebi ise ıspanağın geniş yüzey alanlı bitki olmasına ve bu yüzden suda çözünür katıların buradan daha iyi nüfuz edebilmesine bağlanmıştır. Ayrıca ıspanakta yıkama prosesinin fazla etkili olmamasına rağmen sıcak suda haşlamayla Diazinon'un başlangıç kalıntı düzeyinin %60 azaldığı ortaya çıkarılmıştır.

Wen vd (1985) Çin lahanası, patates, yeşil bezelye ve havuç üzerine yaptıkları bir çalışmada adı geçen sebzeleri 1000 µ/ml Dimethoat içeren su içinde 30 dakika bekletmişlerdir. Daha sonra bu sebzeler yıkanmış, kaynatılmış, kızartılmış, fırında pişirilmiş ve sirkeyle veya alkolle muamele edildikten sonra Dimethoat kalıntıları analiz edilmiştir. Daha sonra bu çalışma aynı şekilde Chlorfenvinphos-E, S-benzyl Diisopropyl Phosphorothiolate, Monocrotophos-E, Diazinon, Dieldrin, fenitrothion, Dichlorvos, ve Chlorothalonil etken maddeli tarım ilaçları kullanılarak tekrarlanmıştır. Yapılan çalışmada sadece Chlorfenvinphos-E, S-benzyl diisopropyl phosphorothiolate, ve Monocrotophos-E düzeyleri yalnız yıkama işlemiyle yeterli bir şekilde uzaklaşırken diğer tarım ilaçlarının kalıntılarının bu prosesle yeterli şekilde uzaklaşmadığı görülmüştür.

Sugibayashi vd (1996) beyaz patatesten ve havuçta kullanılan DDVP, Dimethoat ve diğer tarım ilacı kalıntıları üzerine yıkamanın, soymanın ve pişirmenin etkilerini karşılaştırmak için araştırmışlardır. Bu çalışmada sebzelerin dış yüzeylerine deneysel olarak tarım ilaçları uygulanmıştır. Tarım ilacı seviyesinde basit yıkamadan sonra ve temizleyici madde kullanarak yıkamadan sonra önemli bir farkın olmadığı ancak sebzelerden tarım ilacı kalıntısının kaldırılmasının en etkili yolunun soymak olduğu ve ikinci etkili yol olarak kızartmanın olduğu ortaya konulmuştur. Bunlara ilaveten kaynatmanın ise suda çözünen tarım ilaçlarının düzeyini etkileyici bir şekilde azalttığı ve pişirme sırasında yağ kullanımının yağda çözünen tarım ilacı düzeyini önemli derecede azalttığı açıklanmıştır.

Blucher vd (1962) DDVP'nin evsel uygulamalardaki kalıntı düzeyini araştırmışlardır. Bu amaçla DDVP pirinçe 4.5 ve 19 ppm ayrıca unu 4.5 ve 14 ppm eklenmiş ve bu gıdalar kapaklı bir kutuda oda sıcaklığında 65 saat bekletilmiştir. Daha sonra pirinç soğuk suyla yıkanmış ve 20-30 dakika yenilebilir hale gelene kadar pişirilmiş ve DDVP kalıntısı GLC yöntemiyle analiz edilmiştir. Pirinçteki başlangıç DDVP kalıntı düzeyinin %98 oranında azaldığı gözlemlenmiştir. Undan yapılan bisküvide ise %80 azaldığı sonucuna varılmıştır.

Ciba Laboratories Ltd tarafından seralarda yetiştirilen lahanalardaki DDVP kalıntı seviyesinin hasat süresine göre değişimini inceleyen ve GC sisteminde yapılan araştırmada Çizelge 2 21'de verilen bulgular elde edilmiştir.

Çizelge 2 21 DDVP uygulanan belirli zaman aralıklarında hasat edilen lahanalardaki oluşan miktarındaki değişim (Anonymous 1967b).

Oran ve uygulama metodu	Uygulamadan sonraki hasat süresi (saat) ve kalıntı miktarları (ppm)				
	1. saat	2. saat	24. saat	48. saat	72. saat
141 mg/m <sup>3</sup> (sprey tabanca ile)	78	53	4 9	-	-
71 mg/m <sup>3</sup> (mikrosol jenerator ile)	-	-	2 1	0 4	0 2
35 mg/m <sup>3</sup> (mikrosol jenerator ile)	-	-	1 3	0 4	0 3

Aynı şekilde seralarda hıyarlar üzerine yapılan bu çalışmada ise 19 mg/m<sup>3</sup> DDVP uygulanmış, uygulamadan 24 saat sonra 7 2 ppm, 48 saat sonra 0 2 ppm ve 72 saat sonrada 0 02 ppm kalıntı düzeyinin olduğu tespit edilmiştir (Anonymous 1967)

İngiltere'de Pest Infestation Laboratory tarafından arpalarda DDVP kalıntı düzeyleri üzerine yapılan bir çalışmada uygulamadan hemen sonra kalıntı miktarı 1 8 ppm tespit edilirken uygulamadan 1 hafta sonra 0 93 ppm ve 6 hafta sonrada 0 25 ppm'e düştüğü gözlemlenmiştir Ciba Laboratories Ltd tarafından buğdaylar üzerine yapılan bir çalışmada ise 60 ppm DDVP içeren buğdayın 1 ay depolanması ile %85'inin azaldığı ve 4 ay depolanması ile de %97 5'inin azaldığı ortaya konmuştur. Bu analizler neticesinde daha yüksek nem içeriğine sahip tahıllardan ve yüksek depolama sıcaklıklarında DDVP kalıntısının daha hızla azaldığı sonucuna varılmıştır (Anonymous 1967)



Geissbühler ve Haselbach (1963) tarafından yapılan bir araştırmada DDVP kalıntısının pişirme prosesi ile neredeyse tamamen ortadan kalktığı ortaya çıkmıştır. 4.5 ppm DDVP içeren pirinç 20-30 dakika pişirildiğinde kalıntının %90 azaldığı benzer bir Şekilde 19 ppm DDVP içeren pirinç aynı uygulamaya tabi tutulduğunda kalıtı düzeyinin %98 azaldığı ortaya çıkmıştır. 4,5 ppm den 14 ppm e kadar DDVP kalıntısı içeren unlar bisküviye işlendiğinde ise (10-12 dk 230 °C'de pişirilerek yapılmış) kalıntının %90 azaldığı belirlenmiştir. Unun kaynamış suyla 2 dakika muamele edilmesi ile (hamur haline getirme) kalıtı %97 azalmıştır. DDVP kalıntısı içeren kakaodan yapılan yağda ise kalıntıya rastlanmamıştır.

Webley (1993) yaptığı araştırmada DDVP kalıtı düzeylerinin çeşitli sıcaklık derecelerinde depolama ile değişimini incelemiş ve izelge 2.22'de belirtilen sonuçlara varmıştır.



Çizelge 2.22 Çeşitli tahıl ürünlerine değişik dozlarda uygulanan DDVP'nin 0 °C, 20 °C ve 30 °C depolama sıcaklıklarında belirli sürelerde depolanmasıyla elde edilen kalıntı düzeyleri (Webley vd 1993)

Çalışılan örnek	Uygulama oranı g ai/t	Depolama sıcaklığı °C	Depolama süresi (hafta) ve kalıntı miktarları (ppm)				
			1. hafta	2. hafta	4. hafta	6. hafta	8. hafta
Un	1	0	1 0		0 9	0 9	1 0
		20	0 2	0 3			
		30	1 2				
Un	2	0	1 8	2 0	2 3	2 3	1 8
		20	0 5	0 5	0 2	0 1	
		30	0 1				
Buğday kepeği	6	0	7 5	9 5	8 4	7 8	1 6
		20	4 0	1 9	1 0	0 4	
		30	0 1				
Germ	6	0	6 3	4 3	5 1	4 5	1 8
		20	1 8				
		30	1 8				
Buğday	6	0	5 5	5 5	4 7	4 0	4 8
		20	2 8	1 2	0 5	0 3	
		30	0 7	0 1			
Buğday	12	0	10 2	10 4	10 7		7 3
		20	4 7	3 0	1 4	0 5	
		30	2 0	0 3			
Nohut	6	0	3 5	3 2	2 6	2 2	2 7
		20	1 0	0 5	0 2	0 2	0 1
		30	0 4	0 1			
Nohut	12	0	7 3	7 5	6 0	5 7	
		20	2 9	1 5	0 9	0 5	
		30	1 2	0 3			

Kawar vd 1973 yılında yaptığı araştırmada DDVP ve bazı diğer tarım ilaçları uygulanan buğdayların soğukta depolanması sırasında kalıntı değişim seyrini incelemişlerdir. 24 ppm DDVP içeren buğday rneği %13-17 bağıl neme sahip ortamda  $-15^{\circ}\text{C}$ 'de depolanmıştır. 2 ay sonra kalıntı düzeyinin 15 ppm'e düştüğü yani başlangıç düzeyinin %62.5 azaldığı ortaya konmuştur. Aynı çalışmada buğday rneği  $5^{\circ}\text{C}$ 'de 7 gün ve 30 gün muhafaza edildiğinde yeni kalıntı düzeyinin başlangıç seviyesine göre sırasıyla % 50 ve % 80 oranında azaldığı açıklanmıştır.

Hollanda'da 1993 yılında 0.31 ppm DDVP kalıntısı içeren yabani marulda yapılan bir çalışmada kalıntıların yıkama ve pişirme işlemleri ile değişimi araştırılmıştır. Yapılan çalışmada kalıntı miktarını yıkama işlemi % 6 azaltırken, pişirme işleminin % 84 azalttığı ortaya konulmuştur. Yine aynı yılda Hollanda'da 0.75 ppm DDVP kalıntısı içeren lahanada yıkama işlemi uygulanmış ve kalıntının % 24 azaldığı belirlenmiştir (Anonymous 1993).

### 3. MATERYAL ve METOD

#### 3.1. Materyal

Denemelerde kullanılan domates ve hıyar örnekleri, Antalya'da tarımsal üretim yapılan seralardan temin edilmiştir. Bu amaç doğrultusunda Çizelge 3 1.'de numarası, bulunduğu yeri ve özelliği bildirilen seralardan incelenecek örnekler toplanmıştır.

Çizelge 3 1 İncelenen örneklerin temin edildiği seraların bulunduğu yerler ve özellikleri

Sera No	Bulunduğu Yer	Özelliği	İncelenen örnek
1	Antalya İli merkez Duraliler Mahallesi	Cam sera	Domates
2	Antalya İli Demre İlçesi Alakent Mahallesi	Cam sera	Domates
3	Antalya İli Altınova Beldesi	Cam sera	Hıyar
4	Antalya İli Demre İlçesi Alakent Mahallesi	Cam sera	Hıyar

Seralarda domates ve hıyarlar üzerine Çizelge 3 2 'de ticari ismi, özelliği ve firması verilen tarım ilaçları sprey tabanca kullanılarak uygulanmıştır.

Çizelge 3 2 Çalışmalarda kullanılan ticari tarım ilaçlarının özellikleri ve firmaları

Tarım ilacı ismi	Ticari ismi	Özelliği	Firması
DDVP	Didifos	% 55 EC	Hektaş
Diazinon	Bazinon	% 20 EM	Koruma
Procymidone	Sumislex	% 50 WP	AMC TR
Captan	Hektaş-captan	% 50 WP	Hektaş

Kromotografik analizlerde kullanılan ve Çizelge 3 3' te konsantrasyonları belirtilen tarım ilacı referans standart maddeleri kromotografik saflıkta olup, Dr Ehrenstorfer GmbH Ausburg Almanya firmasından temin edilmiştir.

Çizelge 3 3. Kromotografik analizlerde kullanılan referans standart tarım ilaçları

Tarım ilacı standart maddesi	Konsantrasyon	Firma
DDVP	10 ng/µl in cyclohexane	Dr Ehrenstorfer GmbH
Diazinon	10 ng/µl in cyclohexane	Dr Ehrenstorfer GmbH
Procymidone	10 ng/µl in cyclohexane	Dr Ehrenstorfer GmbH
Captan	10 ng/µl in cyclohexane	Dr Ehrenstorfer GmbH

Analizlerde kullanılan kimyasal malzemeler Merck KGaA Darmstad Almanya firmasından temin edilmiş olup özellikleri Çizelge 3 4'te verilmiştir.

Çizelge 3 4. Analizlerde kullanılan kimyasal maddeler ve özellikleri

Kimyasal madde adı	Özelliği	Katalog numarası
Aseton	Ekstra saf	13.2500
Aseton	GC saflığında	1.00012 2500
Diklormetan	GC saflığında	1.06054 2500
Petrol eteri	Ekstra saf	909.5000
Sodyum klorid	Analitik derecede saf	1.06404 1000
Sodyum sülfat	GC saflığında	1.06639 0500

Parçalanmış bitki örneklerini aseton ile birlikte homojenize etmek için Waring Blender kullanılmıştır. Çözelti içerisinde kalan hava kabarcıklarını çıkarmak için CP-104 Ultrasonic su banyosu ve toplanan eluatlardaki çözücü maddeleri ortamdan uzaklaştırmak için BUCHI 461 rotary evaporator kullanılmıştır.

Bitki örneklerinde bulunan kalıntı tarım ilacı tür ve miktarları ise ECD dedektöre sahip HP 5890 Series2 Plus Gaz kromatografi cihazı kullanılarak tespit edilmiştir. Cihazda kromatografik ayırım için kullanılan DB5 ((%5-Phenyl)-methylpolysiloxane uzunluk 30 m, iç çap 0.32mm, film kalınlığı 0.25 µm) kolon Agilent firmasından temin edilmiştir.

### 3.2. Metot

#### 3.2.1. Serada bitkilere ilaç uygulama yöntemi

Tarım ilacı uygulaması yapılmadan önce seralardan bitki örnekleri alınarak araştırılan tarım ilaçlarının kalıntısının bitki örneği üzerinde yokluğu, kalıntı analizleri yapılarak teyit edilmiştir. Daha sonra Çizelge 3.4'de uygulama yapılacak bitki örnekleri için normal kullanım dozları verilen ticari tarım ilaçlarından uygulanacak bitki sayısı ve ekili alana uygun, Çizelge 3.5'te belirtilen konsantrasyonlarda preparatlar hazırlanmıştır.

Çizelge 3.5. Denemelerde kullanılan bitki örneklerine uygulanan tarım ilacı dozları

Tarım ilacı ismi	Uygulanan bitki	Konsantrasyon
DDVP	Hıyar	200 cc/100 L
Diazinon *	Hıyar	200 cc/100 L
Procymidone	Domates	200 g/100 L
Captan	Domates	200 g/100 L

Uygulama gününde tarım ilacının bitkiye nüfuz etme yeteneği düşünülerek meteorolojik şartlar göz önüne alınmış ve ilaç uygulaması açık güneşli günlerde yapılmıştır. Tarım ilaçlarının karıştırılabilirlik durumlarına da dikkat edilerek, domates bitkilerine Procymidone ve captan isimli tarım ilaçları, hıyar bitkilerine ise DDVP ve diazinon isimli tarım ilaçları karışım halinde sprey olarak uygulanmıştır. Uygulanan tarım ilaçlarının bitki örnekleri üzerinde homojen bir dağılım göstermesine dikkat edilmiştir. İncelenen örneklere ait dikim, tarım ilacı uygulama ve hasat edilme tarihleri Çizelge 3 6'da verilmiştir.

Çizelge 3 6 İncelenen örneklere ait dikim, tarım ilacı uygulama ve hasat edilme tarihleri

Sera No	Dikim tarihi	Tarım ilacı uygulama tarihi	Hasat edilme tarihi*
1	08 12 2003	23.02.2004	08 03 2004
2	25 12 2003	10 03 2004	24 03 2004
3	02 03 2004	16.04.2004	20 04 2004
4	12 03 2004	26.04.2004	30 04 2004

\* İkinci grup örneklerin hasat edilme tarihidir. Birinci grup örnekler tarım ilacı uygulama tarihinde hasat edilmiştir.

### 3.2.2. Örneklerinin analize alınması

Tarım ilacı uygulanmasından sonra, bitkinin yeme olgunluğuna gelmiş meyvelerinden yaklaşık 3- 4 kg örnek toplanıp polietilen numune alma torbalarına konularak ağzı kapatılmıştır. Numune alma sırasında elden geçebilecek kontaminasyona karşı steril eldiven kullanılmıştır. Aynı gün analize alınacak örnekler, tarım ilacı uygulamasından 4 saat sonra hasat edilerek laboratuara getirilmiştir. Bu örnekler bekletilmeden analize alınmış, yıkama işlemi uygulanacak ürünler şehir şebeke suyunda 15 saniye elle ovularak yıkanmıştır. Soyma işlemi uygulanacak ürünler ise kalıntı kontaminasyonunu önlemek amacıyla bir süre asetonda bekletilmiş bıçak yardımıyla soyulmuştur. Depolanacak örnekler, polietilen buzdolabı saklama torbalarına konularak buzdolabında + 4 °C'de muhafaza edilmiştir.

Tarım ilacı uygulanan bitkilerden alınan sebze örnekleri aşağıdaki şekillerde analiz edilmiştir. Captan ve Procymidone isimli tarım ilaçlarının uygulandığı domates örnekleri; 1. grup, tarım ilacının uygulandığı gün hasat edilerek laboratuara getirilmiş ve bu örnekler herhangi bir işlem uygulanmadan, yıkama işlemi yapıldıktan sonra ve soyma işlemi yapıldıktan sonra ayrı ayrı analize alınmışlardır. Ayrıca bir kısım domates örneği de buzdolabı saklama torbalarına konularak +4 °C' de buzdolabında depolamaya bırakılmıştır. Bu domates örnekleri ise depolamanın 7. günü ve 14. günü buzdolabından alınarak kalıntı analizleri gerçekleştirilmiştir.

Araştırılan tarım ilaçlarının kalıntı miktarlarının, uygulama sonrası hasat zamanına göre değişimini incelemek amacıyla ikinci grupta analize alınacak örnekler için, adı geçen tarım ilaçlarının önerilen hasat süresi beklenilmiştir. Kalıntı miktarı araştırılan Captan isimli tarım ilacının domates örneğinde, ilaç uygulanmasından sonraki geçmesi gereken hasat süresi 7 gün, Procymidone isimli tarım ilacının ise 14 gündür. Dolayısıyla tarım ilacı uygulanan ikinci grup domatesler ilaç uygulandıktan 14 gün sonra hasat edilmiştir.

Tarım ilacının uygulanmasından 14 gün sonra hasat edilerek laboratuara getirilmiş olan ikinci grup ise herhangi bir işlem uygulanmadan, yıkama işlemi yapıldıktan sonra ve soyma işlemi yapıldıktan sonra ayrı ayrı analiz edilmiştir. Ayrıca yeteri kadar domates örneği buzdolabı saklama torbalarına konularak +4 °C' de buzdolabında depolamaya bırakılmıştır. Bu domates örnekleri ise depolamanın 7. günü ve 14. günü buzdolabından alınarak kalıntı analizleri gerçekleştirilmiştir.

DDVP ve Diazinon isimli tarım ilaçlarının uygulandığı bitkilerden alınan birinci gruptaki hıyar örnekleri tarım ilacının uygulandığı gün hasat edilerek laboratuara getirilmiş ve bu örnekler herhangi bir işlem uygulanmadan, yıkama ve soyma işlemi yapıldıktan sonra ayrı ayrı analize alınmışlardır. Ayrıca yeteri kadar hıyar örneği de buzdolabı saklama torbalarına konularak +4 °C' de buzdolabında depolamaya bırakılmıştır. Buzdolabında saklanan bu hıyar örnekleri ise depolamanın 3. ve 6. günü buzdolabından alınarak kalıntı analizleri gerçekleştirilmiştir.

Hıyar bitkisine uygulanan DDVP isimli tarım ilacının uygulamadan sonraki geçmesi gereken hasat süresi 5 gün, Diazinon isimli tarım ilacının ise 21 gündür. Ancak normal şartlarda meyve verme aşamasına gelmiş hıyar bitkisinden 4 güne bir mahsul alınmaktadır. Dolayısıyla hıyar bitkisine uygulanan bu tarım ilaçları bitki üzerinde en fazla 4 gün kalabilmektedir. Bu sebeple hıyar bitkisine ilaç uygulanmasından sonraki 4. gün ikinci grup hıyar örnekleri hasat edilmiştir. İkinci grup hıyar örnekleri laboratuara getirilmiş ve bu örnekler herhangi bir işlem uygulanmadan, yıkama işlemi yapıldıktan sonra ve soyma işlemi yapıldıktan sonra ayrı ayrı analiz edilmişlerdir. Ayrıca yine bir kısım hıyar örneği polietilen buzdolabı saklama torbalarına konularak +4 ° C' de buzdolabında depolamaya bırakılmıştır. Buzdolabında saklanan bu hıyar örnekleri ise depolamanın 3. ve 6. günü buzdolabından alınarak kalıntı analizleri gerçekleştirilmiştir.

Buna ek olarak uygulandıktan sonra hasat etme süresi 21 gün olan Diazinon isimli tarım ilacının kalıntı düzeyinin seyrini takip etmek amacıyla tarım ilacı uygulamasından 14 ve 21 gün sonra hıyar serasından örnekler toplanarak herhangi bir işlem uygulanmadan analize alınmıştır.

Örnekler, 2 x 5 x 2 şeklinde kurulan deneme planı ile analize alınmışlardır ve deneme planı Çizelge 3.7. ve Çizelge 3.8'da şematik olarak gösterilmiştir.



Çizelge 3 7 Captan, Procymidone karışımı uygulanan domates örneklerine ait deneme planı

<b>Tarım ilacı uygulandığı gün hasat edilen örneklere uygulanan işlemler</b>	<b>Tarım ilacı uygulanmasından 14 gün sonra hasat edilen örneklere uygulanan işlemler</b>
Herhangi bir işlem uygulanmadan Yıkama işlemi uygulama Soyma işlemi uygulama +4°C'de 7 gün depolama +4°C'de 14 gün depolama	Herhangi bir işlem uygulanmadan Yıkama işlemi uygulama Soyma işlemi uygulama +4°C'de 7 gün depolama +4°C'de 14 gün depolama

Çizelge 3 8 DDVP, Diazinon karışımı uygulanan hıyar örneklerine ait deneme planı

<b>Tarım ilacı uygulandığı gün hasat edilen örneklere uygulanan işlemler</b>	<b>Tarım ilacı uygulanmasından 4 gün sonra hasat edilen örneklere uygulanan işlemler</b>
Herhangi bir işlem uygulanmadan Yıkama işlemi uygulama Soyma işlemi uygulama +4°C'de 3 gün depolama +4°C'de 6 gün depolama	Herhangi bir işlem uygulanmadan Yıkama işlemi uygulama Soyma işlemi uygulama +4°C'de 3 gün depolama +4°C'de 6 gün depolama

### 3.3. Kalıntı Analizleri

#### 3.3.1. Metodun prensibi, kalibrasyonu, geri kazanımı

Çalışmalarda Association Official Analytical Chemistry (AOAC) yöntemi kullanılmıştır (AOAC Official Method 985 22) Bu metoda göre yağsız bitki örnekleri aseton ile birlikte blenderde parçalanmış ve vakum filtrasyonu yardımıyla süzümüştür. Elde edilen süzüntü, petrol eteri ve de metilen klorid ile çalkalanarak pestisitlerin sıvı fazdan organik faza geçmesi sağlanmıştır. Kurutma işleminden sonra yine petrol eteri, aseton ve metilen klorid kullanılarak organik faz konsantre edilmiştir. Daha sonra belirli bir hacme tamamlanarak uygun dedektöre sahip GC sistemlerine tanımlamak amacıyla enjekte edilmiştir.

Çizelge 3.10'de çalışma şartları belirtilen Gaz kromatografi sistemine aranan tarım ilaçlarının standartları belirli konsantrasyonlarda hazırlanıp verilerek bu maddelerin cihaz kolonundan çıkış süreleri ve alanları kaydedilmiştir. Elde edilen sonuçlar doğrultusunda bu konsantrasyonlara ait kalibrasyon tabloları oluşturulmuştur.

Toplanan örnekler üzerindeki kalıntı tarım ilaçlarının çeşit ve miktarlarının tespit edilmesinden önce yöntem, aşağıda açıklanan şekilde geri kazanım çalışmaları ile optimize edilmiştir. Bu amaçla, araştırılan maddenin kalıntısı bulunmayan bitki örneğine 1 ppm 1ml standart madde eklenmiş, daha sonra bu örneğe kalıntı miktarı araştırılan örneklere uygulanacak olan aynı ekstraksiyon işlemleri ve gaz kromatografik şartlarda işlem uygulanarak analiz edilmiştir. Bu şekilde belirli miktarda referans standart madde katılan bitki örneğindeki % geri kazanım miktarı tespit edilmiştir.

Geri kazanım ve toplanan bitki örneklerinin kalıntı miktarlarının analizi çalışmalarında analiz sırasında kullanılan tüm cam malzemeler, filtre kağıtları ve diğer yardımcı malzemeler (örneğin bıçak gibi) gerekli temizlemeler yapıldıktan sonra extra-pure asetonla geçirilerek bu malzemelerden örnek bileşenlerine geçebilecek ve girişim yapabilecek her türlü safsızlıklar giderilmiştir.

### 3.3.2. Örneklerin analize hazırlanması

Toplanan ürünlerden yaklaşık 2 kg numune alınıp karıştırılarak, homojen hale getirilmiştir. Bundan 100 gram test örneği tartılıp blender jarına aktarılmış, üzerine 200 ml aseton ilave edilerek yüksek devirde 2 dakika homojenize edilmiştir.

Daha sonra üzerine filtre kağıdı yerleştirilmiş bühner hunisi kullanılarak vakum yardımıyla süzümüştür. Süzüntü bir mezür içine konularak miktarı not edilmiş ve bu miktardan 80 ml süzüntü alınarak ayırma hunisi içine konulmuştur. Ayırma hunisi içine süzüntünün üzerine sırasıyla 100 ml petrol eteri ve 100 ml diklorometan eklenmiştir. 1 dakika kuvvetlice çalkalanarak fazların ayrılması amacıyla bir süre beklenmiştir. Alt bölümdeki faz ikinci bir ayırma hunisine alınırken, üstte kalan faz ise damla damla filtre kağıdı üzerine konulmuş sodyum sülfat içinden geçirilerek döner buharlaştırıcı balonunda toplanmıştır.

İkinci ayırma hunisi içine konulan faza ise 7 gram sodyum klorid eklenip çözülmesi için 30 saniye kuvvetlice çalkalanmış, üzerine 100 ml Diklormetan ilave edilerek 1 dakika tekrar çalkalanmıştır. Fazların ayrılması için bir süre beklendikten sonra alt faz 1 ayırma hunisindeki süzüntüde kullanılan sodyum sülfat konulmuş aynı filtre kağıdından süzülerek döner buharlaştırıcı balonunda toplanmıştır. Üst faza ise tekrar 100 ml Diklormetan eklenip kuvvetlice çalkalanmış, fazların ayrılması için beklendikten sonra alt faz yine aynı şekilde sodyum sülfattan geçirilerek, aynı döner buharlaştırıcı balonunda toplanmıştır. Kullanılan sodyum sülfat üzerinden 50 ml Diklormetan geçirilip Diklormetanın alttaki döner buharlaştırıcı balonunda toplanması sağlanmıştır.

Döner buharlaştırıcı balonunda toplanan ekstraktlar su banyosu 45 °C'ye ayarlanmış döner buharlaştırıcıya konsantre edilmek amacıyla verilmiştir. Balon içinde yaklaşık 2 ml kalınca 100 ml Diklormetan eklenip tekrar konsantre edilmiş, ikinci kez 2 ml kalınca 50 ml petrol eteri eklenip konsantre edilmiştir. Balon içinde yaklaşık 2 ml kalınca üçüncü kez 20 ml aseton ilave edilip konsantre edilmiştir. Konsantrasyon işleminin herhangi bir basamağında kuruluğa kadar konsantre edilmemesine dikkat

edilmiştir. Son olarak balon içinde kalan kondensatın hacmi aseton kullanılarak 7 ml'ye tamamlanmıştır.

Bu şekilde uygun hacme tamamlanarak hazırlanan test materyali 2ml'lik viallere konularak koşulları aşağıda verilen ECD'ye sahip gaz kromatografi sistemine enjekte edilmiştir.

### 3.3.3. Tarım ilacının tür ve miktarlarının tanımlanması

Tanımlama amacıyla Çizelge 3.9' da şartları belirtilen gaz kromatografisi sistemi kullanılmıştır.

Çizelge 3.9 Tarım ilaçlarının tür ve miktar tanımlamasında kullanılan gaz kromatografisinde çalışma koşulları

Gaz Kromatografi cihazı	HP 5890 Series2 Plus
Dedektör	ECD
Kolon	Kapiler kolon, DB5
Enjeksiyon bloğu sıcaklığı	250 °C
Dedektör sıcaklığı	300 °C
Fırın sıcaklığı	Sıcaklık Programlaması şeklindedir: 70 °C 'de 2 dakika 25 °C artışla 150 °C 3 °C artışla 200 °C 8 °C artışla 280 °C 280 °C 10 dakika
Taşıyıcı gaz	Helyum
Taşıyıcı gaz akışı	30 ml/dk, sabit basınç
Make-up	Azot
Enjeksiyon hacmi	1 µl

Geri kazanım testleriyle optimize edilen örnek çalışmalarından elde edilen sonuçlar kalibrasyon tabloları ile karşılaştırılıp yapılan seyreltmeler dikkate alınarak örnek içinde bulunan tarım ilacının çeşidi ve miktarı tespit edilmiştir.

#### **3.3.4. İstatistiksel değerlendirme**

Araştırma tesadüf parselleri deneme deseninin faktöriyel düzenlenmesi şeklinde ve iki tekerrürlü olarak planlanmış (2x5x2), araştırmadan elde edilen sonuçlar varyans analizine ve önemli bulunan ana varyasyon kaynakları ortalamaları Duncan Çoklu Karşılaştırma Testine tabii tutulmuştur (Düzgüneş vd 1987) Varyans analizlerinde güven sınırı asgari %99 olarak, Duncan Çoklu Karşılaştırma testlerinde ise asgari güven sınırı % 95 olarak alınmıştır

Bulgular SAS Institute, Inc., (Anonymous 1996) tarafından hazırlanan SAS istatistik programı kullanılarak analiz edilmiş sonuçlar çizelgeler ve grafikler üzerinde tartışılmıştır

## 4. BULGULAR ve TARTIŞMA

### 4.1. Captan'a ait kalıntı bulguları

Captan'a ait analiz bulguları Çizelge 4.1 ve 4.2 'de, bu bulgulara uygulanan varyans analizi sonuçları Çizelge 4.3 'te, önemli bulunan varyasyon kaynakları ortalamalarına ait Duncan Çoklu Karşılaştırma Testi sonuçları Çizelge 4.4 'te topluca verilmiştir.

Çizelge 4.1. Captan'ın 1 no'lu serada üretilen domates örneklerinde saptanan ortalama kalıntı miktarları (ppm)

1. Tekerrür			
Sera No	:1		
Örnek	:Domates		
Kullanılan tarım ilacı	:Captan %50 WP		
Uygulama şekli	:Sprey		
Uygulama dozu	:200 gr/100lt		
% Geri Kazanım	:83.36		
Tanımlama limiti	:0.01ng		
Tarım ilacının uygulandığı gün analiz edilen örneklerdeki kalıntı miktarları		Tarım ilacı uygulanmasından 14 gün sonra hasat edilen örneklerdeki kalıntı miktarları	
Yapılan işlem	Kalıntı miktarı (ppm)	Yapılan işlem	Kalıntı miktarı (ppm)
İşlemsiz	1.599	İşlemsiz	0.426
Yıkanmış	0.152	Yıkanmış	0.070
Soyulmuş	0.085	Soyulmuş	0.034
7 gün depolanmış	0.775	7 gün depolanmış	0.241
14 gün depolanmış	0.546	14 gün depolanmış	0.188

Çizelge 4.2 Captan'ın 2 no'lu serada üretilen domates örneklerinde saptanan ortalama kalıntı miktarları (ppm).

2. Tekerrür			
Sera No	:2		
Örnek	:Domates		
Kullanılan Tarım İlacı	:Captan %50 WP		
Uygulama şekli	:Sprey		
Uygulama dozu	:200 gr/100lt		
% Geri Kazanım	:83 36		
Tanımlama limiti	:0.01 ng		
Tarım ilacının uygulandığı gün analiz edilen örneklerdeki kalıntı miktarları		Tarım ilacı uygulanmasından 14 gün sonra hasat edilen örneklerdeki kalıntı miktarları	
Yapılan işlem	Kalıntı miktarı (ppm)	Yapılan işlem	Kalıntı miktarı (ppm)
İşlemsiz	0.973	İşlemsiz	0.313
Yıkanmış	0.092	Yıkanmış	0.047
Soyulmuş	0.074	Soyulmuş	0.026
7 gün depolanmış	0.366	7 gün depolanmış	0.150
14 gün depolanmış	0.337	14 gün depolanmış	0.117

Çizelge 4.3 Captan'ın domates örneklerinde bulunan kalıntı miktarlarına ait varyans analizi sonuçları

VARYASYON KAYNAKLARI	S.D	K.O	F
Hasat zamanı	1	1.146	75.55**
İşlem	4	0.769	50.72**
Hasat zamanı x işlem	4	0.248	16.38**
Hata	27	0.015	

\*\* P<0.01 farklılık göstermektedir

Çizelge 4.1.3'deki varyans analizi sonuçları, domates örneklerindeki Captan kalıntı miktarı üzerine, hem hasat zamanının hem de kalıntı miktarını azaltmak için yapılan işlemlerin önemli derecede etkili olduğunu ( $P<0.01$ ), ayrıca bu iki parametre arasındaki interaksiyonların da kalıntı miktarı üzerine önemli derecede etkili olduğunu göstermektedir ( $P<0.01$ )

Çizelge 4.4 Captan'ın domateste saptanan kalıntı miktarı ortalamalarına ait Duncan Çoklu Karşılaştırma Testi sonuçları

Hasat zamanı	Ortalama kalıntı (ppm)	İşlemler	Ortalama kalıntı (ppm)
0 gün	0.500 ±0.108 a	İşlemsiz	0.828 ±0.194 a*
14 gün	0.161 ±0.029 b	Yıkanmış	0.090 ±0.015 c
		Soyulmuş	0.055 ±0.009 c
		7 gün depolanmış (+4°C)	0.383 ±0.093 b
		14 gün depolanmış (+4°C)	0.297 ±0.063 b

\*Farklı harflerle işaretlenmiş ortalamalar istatistiksel olarak ( $P<0.05$ ) seviyesinde farklıdır

Çizelge 4.4'te verilen Duncan Çoklu Karşılaştırma Testi sonuçlarına göre, Captan uygulandıktan 14 gün sonra hasat edilen domateslerdeki Captan kalıntı miktarı, 0. günde hasat edilenlere göre önemli ölçüde ( $P<0.05$ ) azalma göstermiştir. Bu bulgular Frank vd (1984) ve Rirchey vd (1984)'nin yılında yaptıkları bazı meyve ve sebzelerdeki Captan kalıntısının hasat süresine göre değişimi çalışmasıyla uyum içindedir.

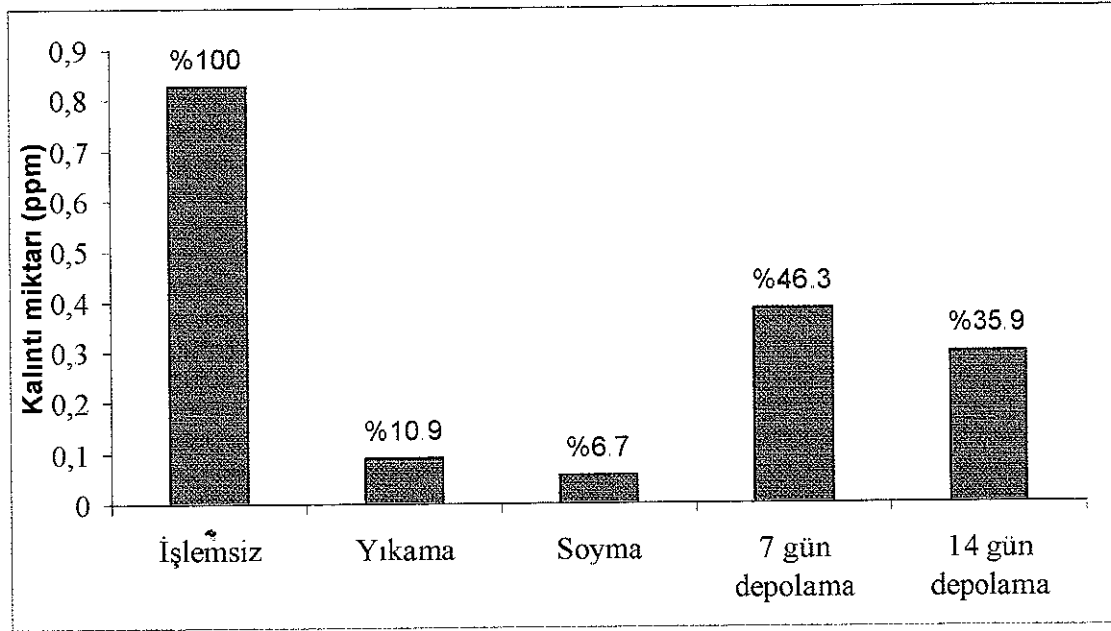
Ayrıca, domateslerdeki Captan kalıntı miktarını azaltmak için uygulanan yıkama, soyma ve depolama işlemlerinin de kalıntı miktarını önemli derecede azalttığı ( $P<0.05$ ) görülmüştür. Bu sonuç Northover vd (1984)'nin Captan'ın vişne örnekleri üzerindeki yıkama işlemi ile kalıntısının azaldığını bildirdiği çalışmayla uyum içindedir.



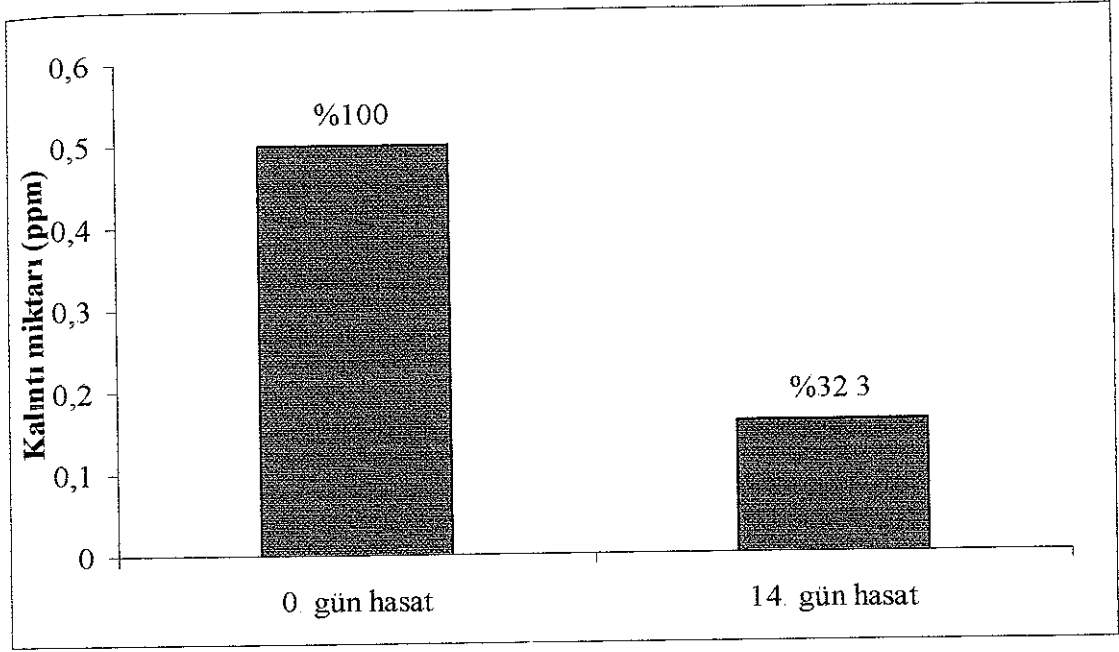
Yapılan çalışmanın Yoskhikawa (1998)'nın çeşitli meyve ve sebzelerde Captan'ın soyma prosesi ile değişimi araştırması ile de uyum içinde olduğu görülmektedir.

Yine Duncan Çoklu Karşılaştırma Testi sonuçlarına göre soyma işlemi ile yıkama işleminin meyvedeki kalıntıyı azaltma konusundaki yeterliliklerinde istatistiksel olarak bir fark gözükmediği, dolayısıyla Captan kalıntı miktarını azaltıcı etkilerinin aynı olduğu; ayrıca +4 °C'de 7 ve 14 gün depolanan örneklerde tespit edilen Captan kalıntı miktarının istatistiksel olarak birbirinden farksız olduğu anlaşılmaktadır (P<0 05)

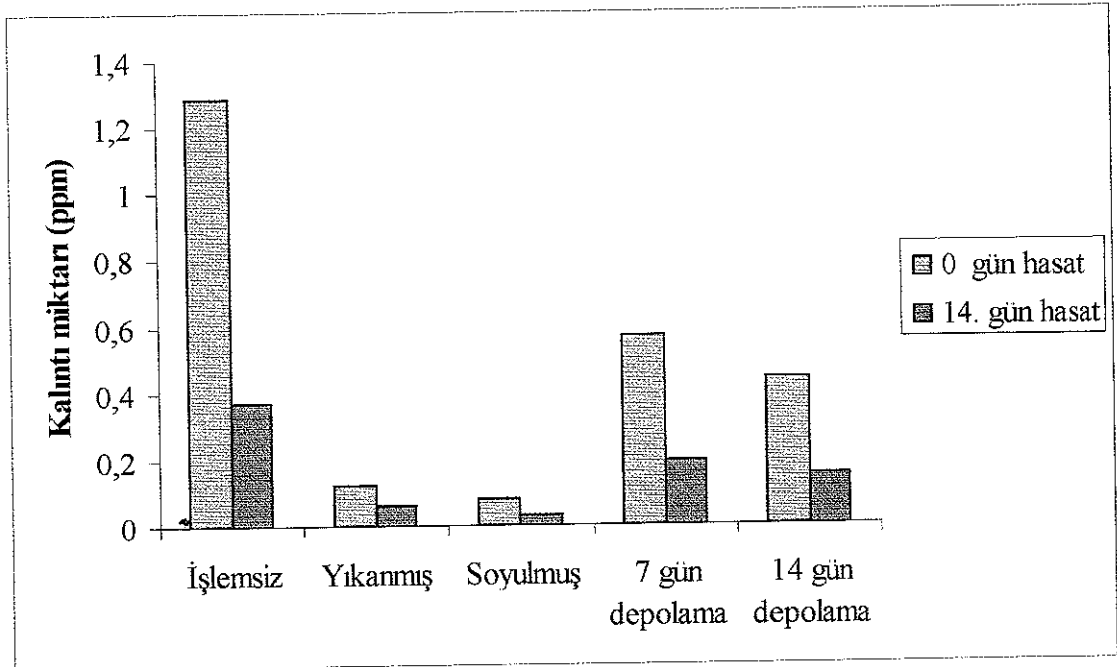
Captan uygulanan domateslerde bazı işlemler sonucunda saptanan kalıntı miktarı ortalamalarının değişimleri Şekil 4 1 'de görülmektedir. Captan uygulanıp 0 gün ve 14 gün hasat edilen domateslerde saptanan kalıntı miktarı ortalamalarının değişimi Şekil 4 2 'de verilmiştir. Ayrıca 0. ve 14 gün hasat edilen domateslere uygulanan işlemler sonucundaki kalıntı değişimi Şekil 4 3 ' te verilmiştir.



Şekil 4 1. Captan uygulanan domateslerde belirli işlemler sonucunda saptanan kalıntı miktarı ortalamalarının değişimi



Şekil 4.2. Captan uygulanan 0 ve 14 günde hasat edilen domateslerde saptanan kalıntı miktarı ortalamalarının değişimi



Şekil 4.3. Captan uygulanan 0 ve 14. gün hasat edilen domateslere uygulanan işlemler sonucundaki kalıntı miktarı ortalamalarının değişimi

Sonuç olarak domateslerdeki Captan kalıntısı üzerine yıkama işlemi %89 1, soyma işlemi %93.3, +4 °C'de 7 gün depolama işlemi %53.7 ve +4 °C'de 14 gün depolama işlemi %64.1 oranında azalmaya neden olurken, ilaç uygulamasından sonra 14 günlük bekleme süresi %67.7'lik azalmaya neden olmuştur (Şekil 4.1. ve 4.2.)

Analiz edilen tüm domates örneklerindeki Captan kalıtı miktarları Türk Gıda Kodeksinde belirtilen limit olan 2 ppm değerinden düşük bulunmuştur

#### 4.2. Procymidone'a ait kalıntı bulguları

Domateslerde Procymidone kalıntı miktarları Çizelge 4.5 ve 4.6'da verilmiştir

Çizelge 4.5 Procymidone'un 1 no'lu serada üretilen domates örneklerinde saptanan ortalama kalıntı miktarları (ppm)

1. Tekerrür			
Sera No		:1	
Örnek		:Domates	
Kalıntı miktarı incelenen tarım ilacı :PROCYMIDONE			
Uygulama şekli		:Sprey	
Uygulama dozu		:200 gr/100lt	
% Geri Kazanım		:86.23	
Tanımlama limiti		:0.01 ng	
Tarım ilacının uygulandığı gün analiz edilen örneklerdeki kalıntı miktarları		Tarım ilacı uygulanmasından 14 gün sonra hasat edilen örneklerdeki kalıntı miktarları	
Yapılan işlem	Kalıntı miktarı(ppm)	Yapılan işlem	Kalıntı miktarı(ppm)
İşlemsiz	0.565	İşlemsiz	0.366
Yıkanmış	0.197	Yıkanmış	0.189
Soyulmuş	0.143	Soyulmuş	0.099
7 gün depolanmış	0.443	7 gün depolanmış	0.295
14 gün depolanmış	0.409	14 gün depolanmış	0.237

Çizelge 4.6. Procymidone'un 2 no'lu serada üretilen domates örneklerinde saptanan ortalama kalıntı miktarları (ppm)

2. Tekerrür			
Sera No		:2	
Örnek		:Domates	
Kalıntı miktarı incelenen tarım ilacı :PROCYMIDONE			
Uygulama şekli		:Sprey	
Uygulama dozu		:200 gr/100lt	
% Geri Kazanım		:86.23	
Tanımlama limiti		:0.01 ng	
Tarım ilacının uygulandığı gün analiz edilen örneklerdeki kalıntı miktarları		Tarım ilacı uygulanmasından 14 gün sonra hasat edilen örneklerdeki kalıntı miktarları	
Yapılan işlem	Kalıntı miktarı (ppm)	Yapılan işlem	Kalıntı miktarı (ppm)
İşlemsiz	2,024	İşlemsiz	0.492
Yıkanmış	0.467	Yıkanmış	0.262
Soyulmuş	0.329	Soyulmuş	0.221
7 gün depolanmış	1.660	7 gün depolanmış	0.394
14 gün depolanmış	1.184	14 gün depolanmış	0.304

Bu bulgulara göre Türk Gıda Kodeksi'nin domatesteki Procymidone için koymuş olduğu limit değeri olan 0.5 ppm değeri 1. tekerrür çalışmada sadece ilaç uygulamasının yapıldığı gün analiz edilen hiç işlem uygulanmayan örnekte aşılrken, 2. tekerrürde ilaç uygulamasının yapıldığı gün alınan işlemsiz örnekte ve bu örneklerin buzdolabında 7 ve 14 gün depolanmış örneklerinde aşılmıştır (Çizelge 4.5 ve 4.6)

Domateslerde Procymidone kalıntı miktarı bulgularına uygulanan varyans analizi sonuçları Çizelge 4.7'de, önemli bulunan varyasyon kaynakları ortalamalarına ait Duncan Çoklu Karşılaştırma Testi sonuçları Çizelge 4.8 'de topluca verilmiştir

Çizelge 4.7 Procymidone'un domates örneklerinde bulunan kalıntı miktarlarına ait varyans analizi sonuçları

VARYASYON KAYNAKLARI	S.D	K.O	F
Hasat zamanı	1	2081	22.46**
İşlem	4	0.621	6.70**
Hasat zamanı x İşlem	4	0.251	2.71
Hata	27	0.092	

\*\* P<0.01 farklılık göstermektedir

Çizelge 4.7'deki varyans analiz sonuçları domates örneklerinde Procymidone kalıntı miktarı üzerine hem hasat süresinin hem de kalıntıyı azaltmak için yapılan işlemlerin etkili olduğu (P<0.01) ancak bunların interaksiyonlarının kalıntı miktarı üzerinde önemli etkisinin olmadığını göstermektedir (P<0.05) Bu bulgu Kaya (2000) ve McDonalds vd (1991) tarafından yapılan Procymidone'un hasat süresine göre değişimi çalışmasıyla uyum içindedir

Çizelge 4.8 Procymidone'un domatestede saptanan kalıntı miktarı ortalamalarına ait Duncan Çoklu Karşılaştırma Testi sonuçları

Hasat zamanı	Ortalama kalıntı (ppm)	İşlemler	Ortalama kalıntı (ppm)
0 gün	0.742±0.142 a	İşlemsiz	0.862±0.257 a*
14 gün	0.286±0.024 b	Yıkanmış	0.279±0.044 cd
		Soyulmuş	0.198±0.033 d
		7 gün depolanmış (+4°C)	0.698±0.211 ab
		14 gün depolanmış (+4°C)	0.5339±0.144 bc

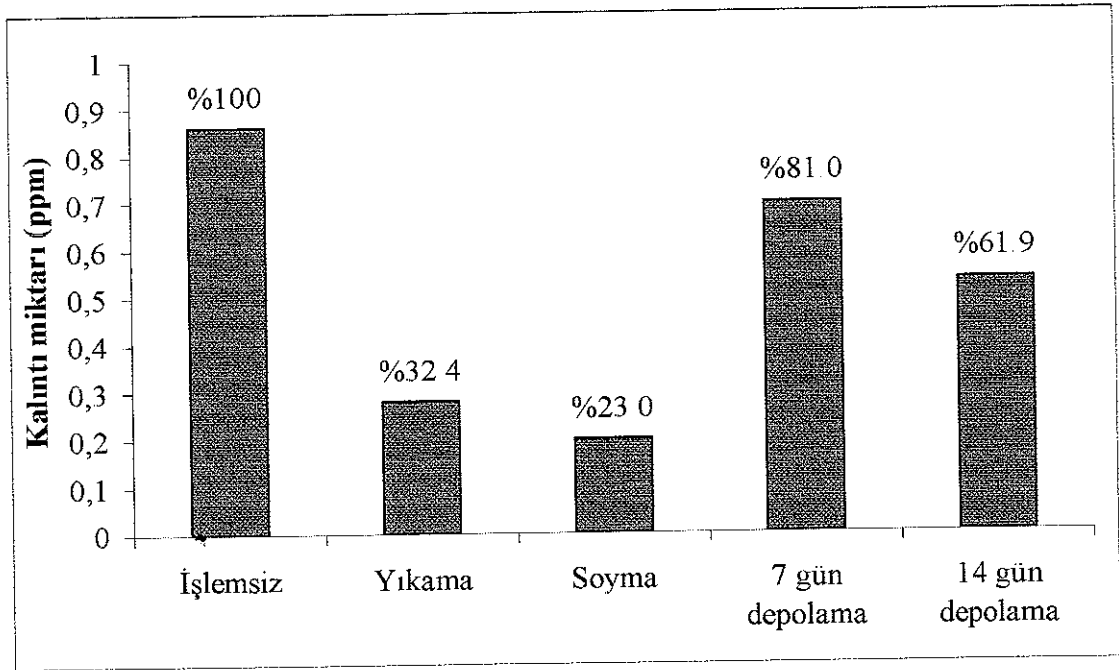
\*Farklı harflerle işaretlenmiş ortalamalar istatistiksel olarak (P<0.05) seviyesinde farklıdır.

Çizelge 4.8'de verilen Duncan çoklu karşılaştırma testi sonuçlarına göre; soyma ve yıkama işlemlerinin kalıntı Procymidone miktarını azaltıcı etkileri arasında istatistiksel olarak önemli bir fark yoktur (P<0.05) +4°C'de 14 gün depolanan örneklerdeki Procymidone kalıntı miktarı kontrol örneklerine kıyasla azalma göstermiştir.

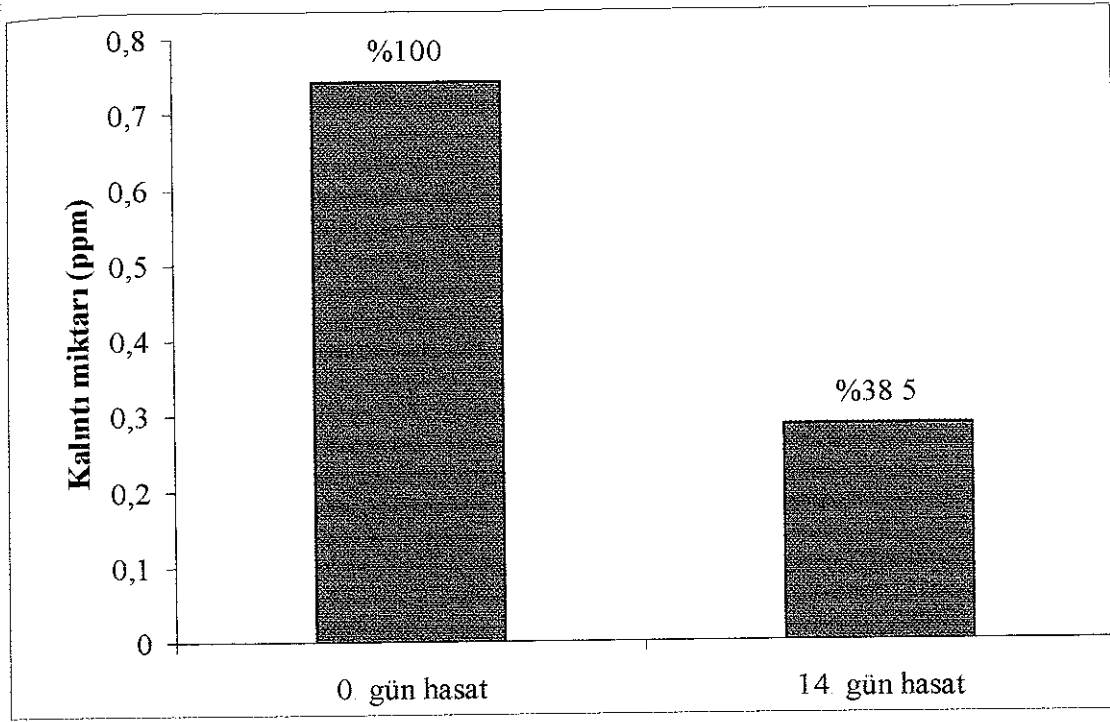
Procymidone kalıntısının yıkama işlemi ile azaldığını gösteren Teixeira vd (2002)'nin yaptığı çalışmayla ve de Lentza-Rizos vd (2000)'nin tarafından Procymidone kalıntılarının yıkama prosesi ile azaldığını belirttikleri çalışma ile de bulgular uyum içindedir

Ayrıca, hiçbir işlem uygulanmamış domateslerde kalıntı miktarının en yüksek olduğu ve +4°C' de 7 gün depolanmış örneklerdeki kalıntı ilaç miktarında önemli bir azalmanın olmadığı görülmektedir. Procymidone'un uygulandıktan sonra domates için öngörülen hasat süresi 21 gündür. Düşük sıcaklıklarda Procymidone kalıntısı stabil kalabilmektedir. Bu bulgu Gandolfi ve Collina (1989)'nin ayrıca Roberts vd (1992)'nin Procymidone'un depolama prosesi üzerine yaptıkları çalışmayla uyum içindedir.

Procymidone uygulanan domateslerde bazı işlemler sonucunda saptanan kalıntı miktarı ortalamalarının değişimleri Şekil 4 4 'te görülmektedir. Procymidone uygulanıp 0. gün ve 14. gün hasat edilen domateslerde saptanan kalıntı miktarı ortalamalarının değişimi Şekil 4 5' te verilmiştir. Ayrıca 0 ve 14. gün hasat edilen domateslere uygulanan işlemler sonucundaki kalıntı değişimi Şekil 4 6'da verilmiştir



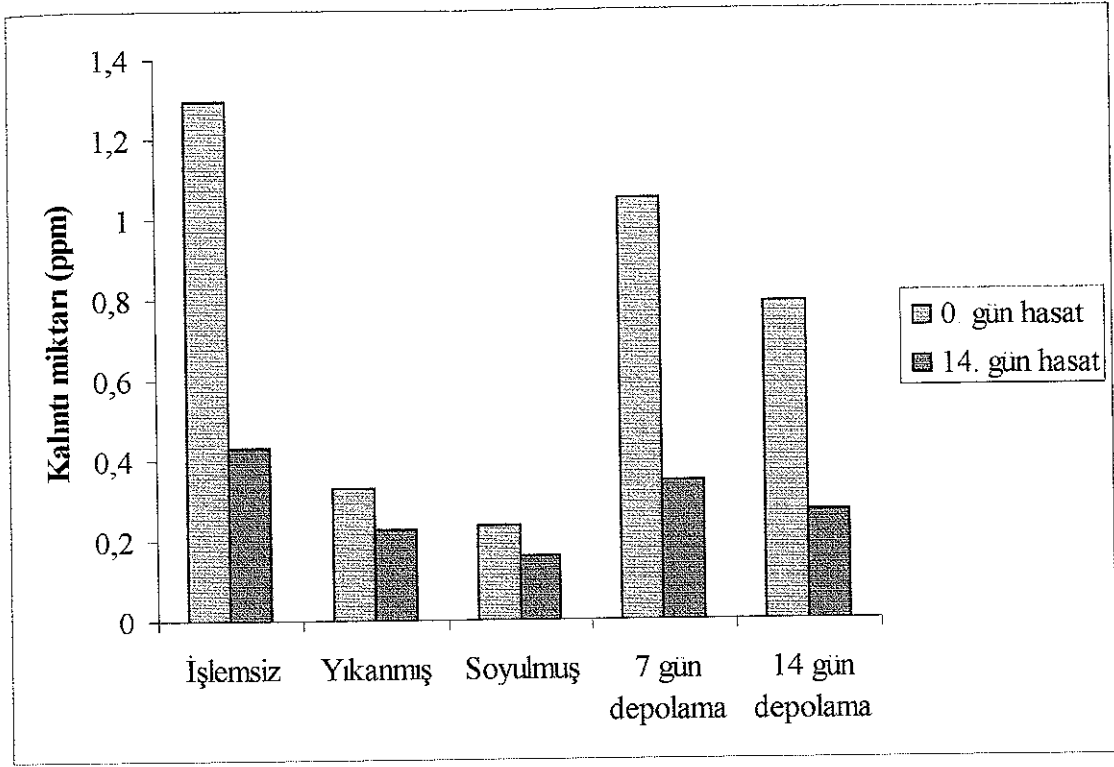
Şekil 4 4. Procymidone uygulanan domateslerde belirli işlemler sonucunda saptanan kalıntı miktarı ortalamalarının değişimi



Şekil 4 5 Procymidone uygulanan 0 ve 14 günde hasat edilen domateslerde saptanan kalıntı miktarı ortalamalarının değişimi

Şekil 4 4 ve 4 5 'te görüleceği üzere domateslere Procymidone uygulamasından sonra uygulanan yıkama işlemi kalıntı miktarını %67,6, soyma işlemi %77, +4 °C'de 7 gün depolama işlemi %19 ve +4 °C'de 14 gün depolama işlemi %38 1 oranında azaltırken, ilaç uygulamasından sonra 14 günlük bekleme süresi %61 5 oranında azaltmıştır. Buradaki işlemlerin Captan'a kıyasla etkinliklerinin daha düşük olmasının nedenleri arasında en önemlisi bu ilacın sistemik ve kontakt etkili olmasıdır. Sistemik etki nedeniyle bitki bünyesine dolayısıyla meyveye dahil olan bu ilaç kalıntısı harici işlemler olan yıkama ve soyma ile etkin bir biçimde uzaklaştırılamamıştır. Ancak yine de bu kalıntı düzeyleri kodekste belirtilen limiti aşmamaktadır.





Şekil 4.6. Procymidone uygulanan 0. ve 14. gün hasat edilen domateslere uygulanan işlemler sonucundaki kalıntı miktarı ortalamalarının değişimi.

Şekil 4.6 incelendiğinde sistemik ve kontakt etkili olan Procymidone'un domateslerdeki kalıntı miktarı üzerinde bekleme süresinin yani ilaç uygulamasından sonra hasat için beklemenin çok açık bir şekilde azaltıcı etkisinin olduğu görülmektedir. Ancak bu etkinin  $+4^{\circ}\text{C}$ 'de 7 ve 14 gün depolama ile 14 gün sonra hasat edilmiş olan domateslerde ilaç atıldığı gün hasat edilip, yıkanmış ve soyulmuş örneklerdeki kadar kuvvetli olmadığı görülmektedir. Muhtemelen bu farklılık bekleme süresi sonunda hasat edilip buzdolabı şartlarında saklanan örneklerdeki fizyolojik eliminasyon reaksiyonlarının daha yavaş seyretmesine bağlanabilir. Bu Procymidone'un buzdolabı koşullarında bitki bünyesindeki koşullara göre daha yavaş elimine olduğuna işaret edebilir.



### 4.3. Diazinon'a ait kalıntı bulguları

Diazinon'a ait analiz bulguları Çizelge 4.9 ve 4.10'da, bu bulgulara uygulanan varyans analizi sonuçları Çizelge 4.11'de, önemli bulunan varyasyon kaynakları ortalamalarına ait Duncan Çoklu Karşılaştırma Testi sonuçları Çizelge 4.12'de topluca verilmiştir.

Çizelge 4.9 Diazinon'un 3 no'lu serada üretilen hıyar örneklerinde saptanan ortalama kalıntı miktarları (ppm).

1 Tekerrür			
Sera No	:3		
Örnek	:Hıyar		
Kalıntı miktarı incelenen tarım ilacı	:Diazinon		
Uygulama şekli	:Sprey		
Uygulama dozu	:200 cc/100lt		
% Geri Kazanım	:78.42		
Tanımlama limiti	:0.01ng		
Tarım ilacının uygulandığı gün analiz edilen örneklerdeki kalıntı miktarları		Tarım ilacı uygulanmasından 4 gün sonra hasat edilen örneklerdeki kalıntı miktarları	
Yapılan işlem	Kalıntı miktarı ppm	Yapılan işlem	Kalıntı miktarı ppm
İşlemsiz	1.691	İşlemsiz	0.404
Yıkanmış	1.262	Yıkanmış	0.295
Soyulmuş	0.639	Soyulmuş	0.160
3 gün depolanmış	0.979	3 gün depolanmış	0.282
6 gün depolanmış	0.480	6 gün depolanmış	0.186
İlaç uygulanmasından 14 gün sonra hasat edilmiş			0.164
İlaç uygulanmasından 21 gün sonra hasat edilmiş			0.126

Çizelge 4 10. Diazinon'un 4 no'lu serada üretilen hıyar örneklerinde saptanan ortalama kalıntı miktarları (ppm)

2. Tekerrür			
Sera No		:4	
Örnek		:Hıyar	
Kalıntı miktarı incelenen tarım ilacı		:Diazinon	
Uygulama şekli		:Sprey	
Uygulama dozu		:200 cc/100lt	
% Geri Kazanım		:81.36	
Tanımlama limiti		:0.01 ng	
Tarım ilacının uygulandığı gün analiz edilen örneklerdeki kalıntı miktarları		Tarım ilacı uygulanmasından 4 gün sonra hasat edilen örneklerdeki kalıntı miktarları	
Yapılan işlem	Kalıntı miktarı (ppm)	Yapılan işlem	Kalıntı miktarı (ppm)
İşlemsiz	0.865	İşlemsiz	0.329
Yıkanmış	0.670	Yıkanmış	0.227
Soyulmuş	0.16	Soyulmuş	0.115
3 gün depolanmış	0.605	3 gün depolanmış	0.246
6 gün depolanmış	0.294	6 gün depolanmış	0.197
İlaç uygulanmasından 14 gün sonra hasat edilmiş			0.186
İlaç uygulanmasından 21 gün sonra hasat edilmiş			0.152

Hıyarlarda yapılan Diazinon kalıntı analizleri sonuçlarına göre Türk Gıda Kodeksi'nin belirlemiş olduğu limit olan 0.2 ppm değeri birinci tekerrürde ilacın atıldığı gün hasat edilen örneklerin tamamında, ilaç atımından 4 gün sonra hasat edilen örneklerden soyma, 6 gün buzdolabında saklama, 14 ve 21 gün sonra hasat etme dışında kalan tüm örneklerde aşılmıştır. İkinci tekerrürde ise ilaç atılan gün hasat edilen örneklerden soyulanlar ile 4 gün hasat edilen örneklerden soyulan ve 6 gün buzdolabında saklanan örneklerle, 14 ve 21 gün sonra hasat etme dışında kalan tüm örneklerde limit değeri aşılmıştır (Çizelge 4.9 ve 4.10.)

Bu bulgulardan hareketle Diazinon uygulanmış hıyarların ilaç uygulamasından sonra ne zaman hasat edildikleri bilinmediği durumda tüketilmeleri risklidir

Çizelge 4.11 Diazinon'un hıyar örneklerinde bulunan kalıntı miktarlarına ait varyans analizi sonuçları

VARYASYON KAYNAKLARI	S.D	K.O	F
Hasat zamanı	1	2 814	86 34**
İşlem	4	0 442	13 58**
Hasat zamanı x işlem	4	0 189	5 81**
Hata	27	0 032	

\*\* P<0 01 farklılık göstermektedir

Çizelge 4 11'de verilen varyans analiz sonuçları hıyar örneklerinde Diazinon kalıntı miktarı üzerinde hem hasat süresinin hem de kalıntıyı azaltmak için yapılan işlemlerin etkili olduğu (P<0 01) Ayrıca bunların interaksiyonlarının da kalıntı miktarı üzerinde etkili olduğunu göstermektedir (P<0 01) Diazinon'un hasat süresine göre azalması Pardue vd (1970)'nin yaptıkları çalışmayla uyum içindedir

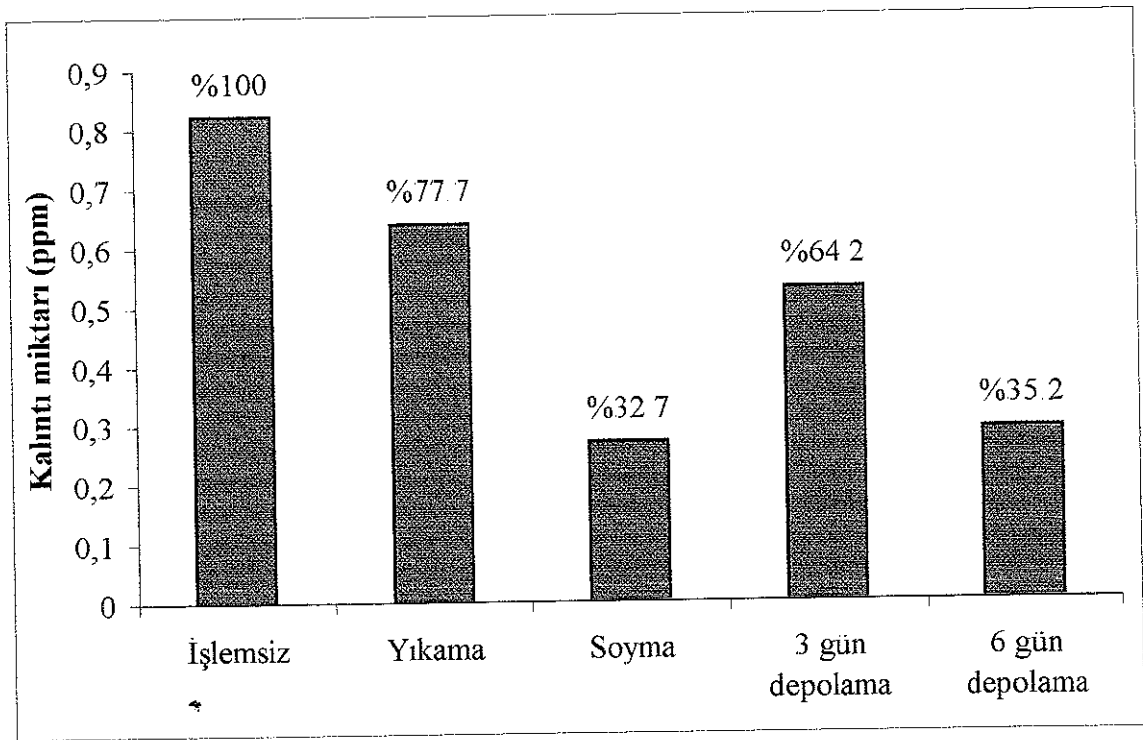
Çizelge 4 12 Diazinon'un hıyarda saptanan kalıntı miktarı ortalamalarına ait Duncan Çoklu Karşılaştırma Testi sonuçları

Hasat zamanı	Ortalama kalıntı (ppm)	İşlemler	Ortalama kalıntı (ppm)
0 gün	0 775±0 103 a	İşlemsiz	0 822±0 205 a*
4 gün	0 244±0 019b	Yıkanmış	0 639±0 171 ab
		Soyulmuş	0 269±0 081 c
		3 gün depolanmış (+4°C)	0 528±0 115 b
		6 gün depolanmış (+4°C)	0 289±0 045 c

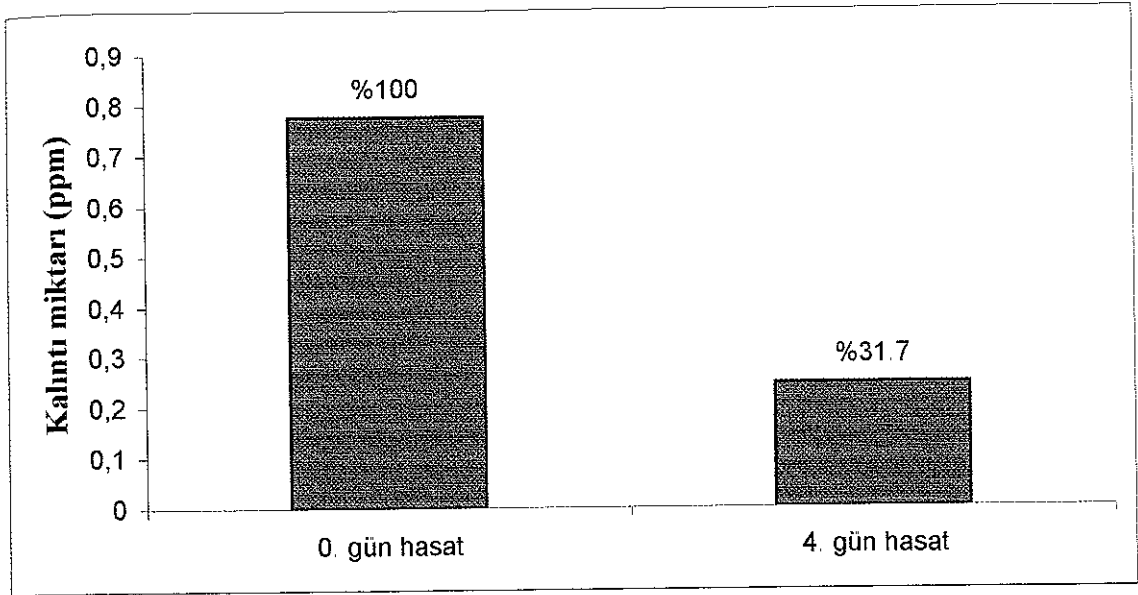
\*Farklı harflerle işaretlenmiş ortalamalar istatistiksel olarak (P<0 05) seviyesinde farklıdır

Çizelge 4.12'de verilen Duncan Çoklu Karşılaştırma Testi sonuçlarına göre; yıkama işleminin kalıntı Diazinon miktarını azaltmada önemli bir etkisinin bulunmadığı görülmüştür. Bu bulgu Farrow vd (1969) ve Wen vd (1985) yaptıkları çalışmalarla uyum içindedir. +4°C' de 3 gün depolamanın ise kalıntı Diazinon miktarını önemli derecede azalttığı görülmektedir. Kalıntı miktarının azaltan en etkin işlemler ise soyma ve +4°C' de 6 gün depolama olup bunların etkileri arasındaki farklılık istatistiksel olarak önemsizdir.

Diazinon uygulanan hıyarlarda bazı işlemler sonucunda saptanan kalıntı miktarı ortalamalarının değişimleri Şekil 4.7'de görülmektedir. Diazinon uygulanıp 0 gün ve 4 gün hasat edilen hıyarlarda saptanan kalıntı miktarı ortalamalarının değişimi Şekil 4.8'de verilmiştir.

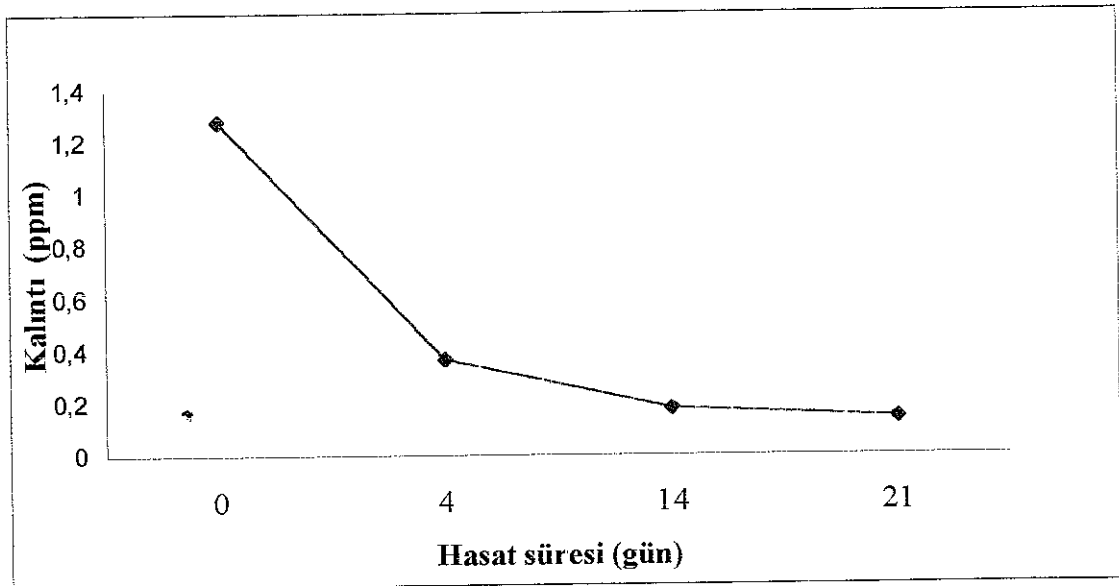


Şekil 4.7. Diazinon uygulanan hıyarlarda belirli işlemler sonucunda saptanan kalıntı miktarı ortalamalarının değişimi

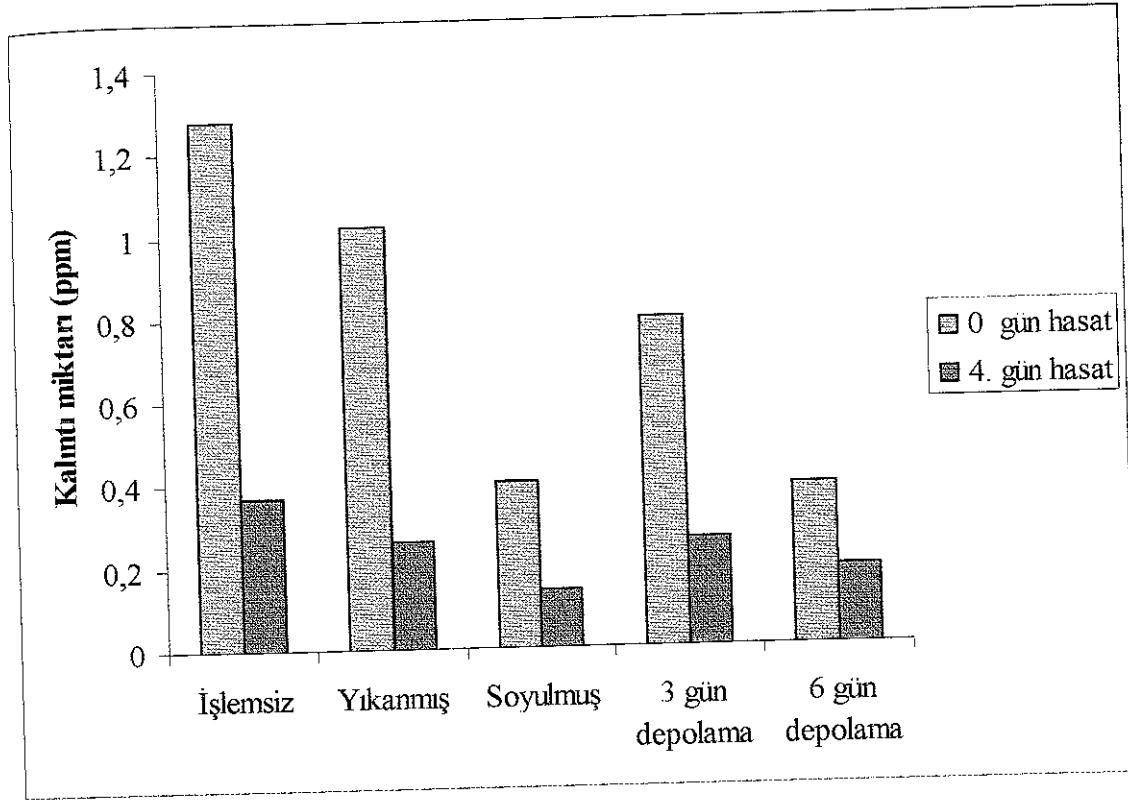


Şekil 4 8. Diazinon uygulanan 0. ve 4. günde hasat edilen hıyarda saptanan kalıntı miktarı ortalamalarının değişimi

Diazinon uygulanan 0 , 4 , 14 ve 21 günde hasat edilen hıyarda saptanan kalıntı miktarı ortalamalarının değişimi Şekil 4 9 'te gösterilmiştir Ayrıca 0 ve 4 gün hasat edilen hıyarda uygulanan işlemler sonucundaki kalıntı değişimi Şekil 4 10 'te verilmiştir



Şekil 4 9. Diazinon'un hıyardaki ortalama kalıntı miktarının hasat süresine bağlı olarak değişimi



Şekil 4.10. Diazinon uygulanan 0 ve 4. gün hasat edilen hıyarlara uygulanan işlemler sonucundaki kalıntı miktarı ortalamalarının değişimi.

Şekil 4.7 ve 4.8.'de görüleceği üzere hıyarlara Diazinon uygulamasından sonra uygulanan yıkama işlemi kalıntı miktarını %22.3, soyma işlemi %67.3, +4 °C'de 3 gün depolama işlemi %35.8 ve +4 °C'de 6 gün depolama işlemi %64.8 oranında azaltırken, ilaç uygulamasından sonra 4 günlük bekleme süresi %69.3 oranında azaltmıştır.

#### 4.4. DDVP' ye ait kalıntı bulguları

DDVP'ye ait analiz bulguları Çizelge 4 13 ve 4 14'de, bu bulgulara uygulanan varyans analizi sonuçları Çizelge 4 15'te, önemli bulunan varyasyon kaynakları ortalamalarına ait Duncan Çoklu Karşılaştırma Testi sonuçları Çizelge 4 16'da topluca verilmiştir.

Çizelge 4 13 DDVP'nin 3 no'lu serada üretilen hıyar örneklerinde saptanan ortalama kalıntı miktarları (ppm)

1. Tekerrür			
Sera No	:3		
Örnek	:Hıyar		
Kalıntı miktarı incelenen tarım ilacı	:DDVP		
Uygulama şekli	:Sprey		
Uygulama dozu	:200 cc/100lt		
% Geri Kazanım	:94 36		
Tanımlama limiti	:0 01 ng		
Tarım ilacının uygulandığı gün analiz edilen örneklerdeki kalıntı miktarları		Tarım ilacı uygulanmasından 4 gün sonra hasat edilen örneklerdeki kalıntı miktarları	
Yapılan işlem	Kalıntı miktarı (ppm)	Yapılan işlem	Kalıntı miktarı (ppm)
İşlemsiz	4 570	İşlemsiz	0 213
Yıkanmış	3 587	Yıkanmış	0 169
Soyulmuş	1 962	Soyulmuş	0 092
3 gün depolanmış	2 367	3 gün depolanmış	0 109
6 gün depolanmış	1 359	6 gün depolanmış	0 066

Çizelge 4.14 DDVP'nin 4 no'lu serada üretilen hıyar örneklerinde saptanan ortalama kalıntı miktarları (ppm)

2. Tekerrür			
Sera No		:4	
Örnek		:Hıyar	
Kalıntı miktarı incelenen tarım ilacı		:DDVP	
Kullanılan tarım İlacı		:Ddvp	
Uygulama şekli		:Sprey	
Uygulama dozu		:200 cc/100lt	
% Geri Kazanım		:94.36	
Tanımlama limiti		:0.01 ng	
Tarım ilacının uygulandığı gün analiz edilen örneklerdeki kalıntı miktarları		Tarım ilacı uygulanmasından 4 gün sonra hasat edilen örneklerdeki kalıntı miktarları	
Yapılan işlem	Kalıntı miktarı(ppm)	Yapılan işlem	Kalıntı miktarı (ppm)
İşlemsiz	1.948	İşlemsiz	0.208
Yıkanmış	1.448	Yıkanmış	0.181
Soyulmuş	0.817	Soyulmuş	0.098
3 gün depolanmış	1.135	3 gün depolanmış	0.126
6 gün depolanmış	0.529	6 gün depolanmış	0.070

Hıyarlarda yapılan DDVP kalıntı analizleri sonuçlarına göre Türk Gıda Kodeksi'nin belirlemiş olduğu limit olan 0.2 ppm değeri birinci ve ikinci tekerrürde ilacın atıldığı gün hasat edilen örneklerin tamamında, ilaç atımından 4 gün sonra hasat edilen örneklerden sadece işlemsiz olanlarda aşılmıştır. Geri kalan örneklerin tamamında limit değerleri aşılmamıştır. (Çizelge 4.13 ve 4.14.)



Çizelge 4.15. DDVP'nin hıyar örneklerinde bulunan kalıntı miktarlarına ait varyans analizi sonuçları

VARYASYON KAYNAKLARI	S.D	K.O	F
Hasat zamanı	1	33,322	98,11**
İşlem	4	1,939	5,71**
Hasat zamanı x İşlem	4	1,507	4,44**
Hata	27	0,339	

\*\* P<0.01 farklılık göstermektedir

Çizelge 4.15'te verilen varyans analiz sonuçları hıyar örneklerinde DDVP kalıntı miktarı üzerinde hem hasat süresinin hem de kalıntıyı azaltmak için yapılan işlemlerin etkili olduğu (P<0.01) Ayrıca bunların interaksiyonlarının da kalıntı miktarı üzerinde etkili olduğunu göstermektedir (P<0.01)

Çizelge 4.16. DDVP'nin hıyarda saptanan kalıntı miktarı ortalamalarına ait Duncan Çoklu Karşılaştırma Testi sonuçları

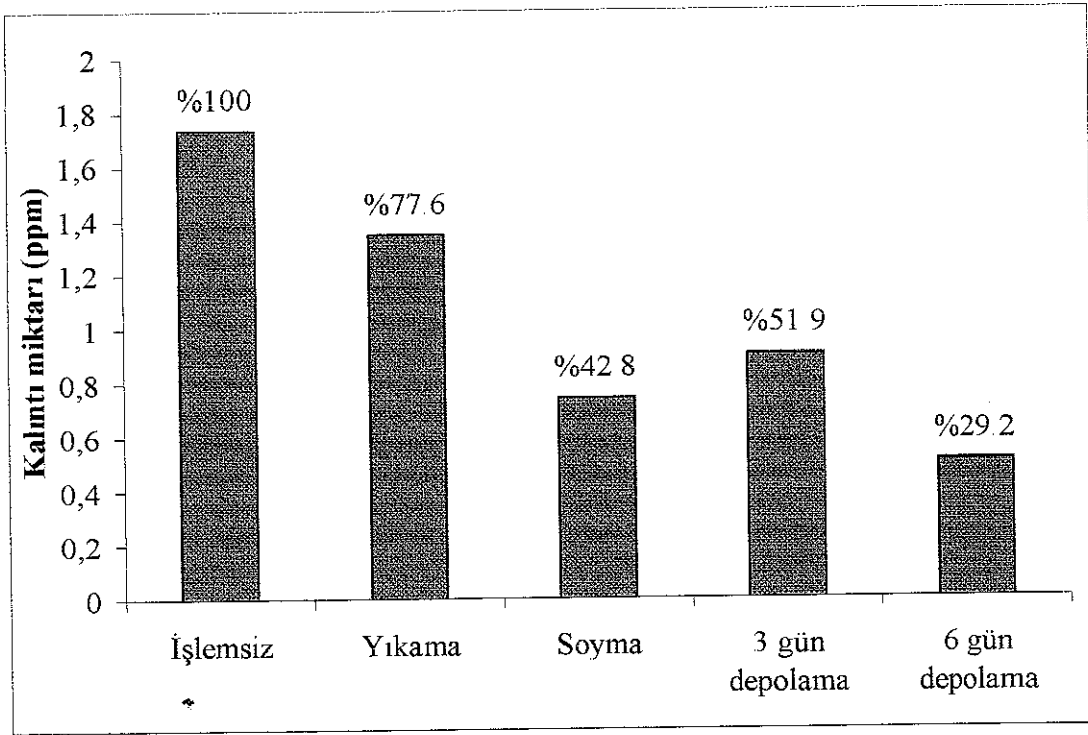
Hasat zamanı	Ortalama kalıntı (ppm)	İşlemler	Ortalama kalıntı (ppm)
0 gün	1.959±0.279a	İşlemsiz	1.735±0.675 a*
4 gün	0.133±0.012b	Yıkanmış	1.346±0.531 ab
		Soyulmuş	0.742±0.289 bc
		3 gün depolanmış (+4°C)	0.901±0.350 bc
		6 gün depolanmış (+4°C)	0.506±0.201 c

\*Farklı harflerle işaretlenmiş ortalamalar istatistiksel olarak (P<0.05) seviyesinde farklıdır

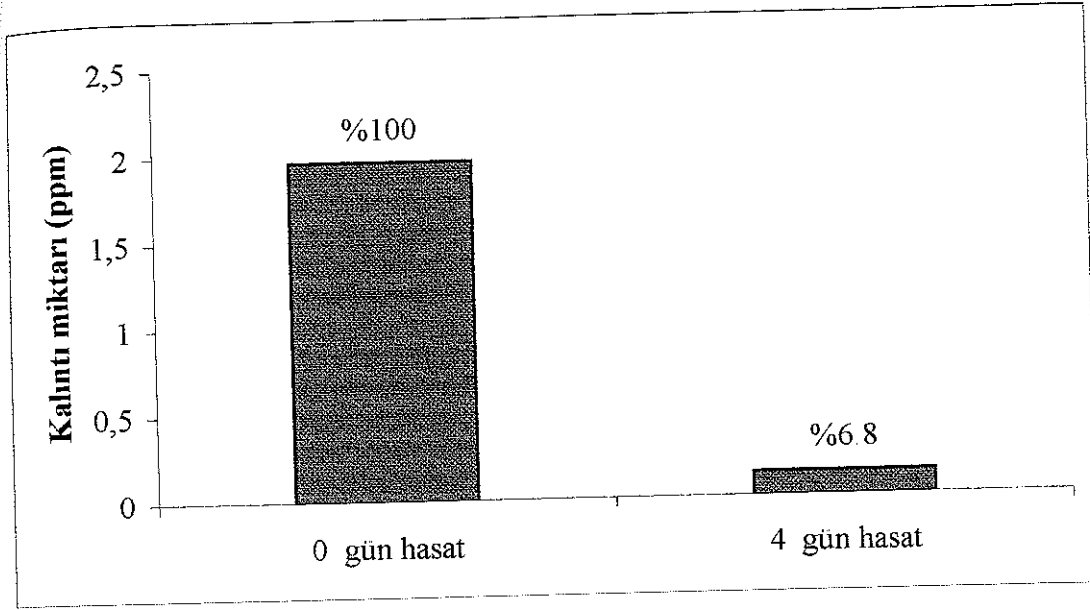
Çizelge 4.16'da verilen Duncan testi sonuçları yıkama işleminin DDVP kalıntı miktarının azalmasına önemli bir etkisinin bulunmadığını ortaya çıkarmaktadır. Bu bulgu Sugibayashi vd (1996) yapmış oldukları çalışmayla uyum içindedir.

Kalıntı DDVP miktarını en etkin şekilde azaltan uygulamanın ise +4°C' de 6 gün depolama olduğu tespit edilmiştir. Soyma ve +4°C' de 3 gün depolama işlemlerinin de kalıntı miktarını azaltıcı etkileri önemli olup bu işlemlerin etkileri arasında önemli bir farklılık bulunmamaktadır.

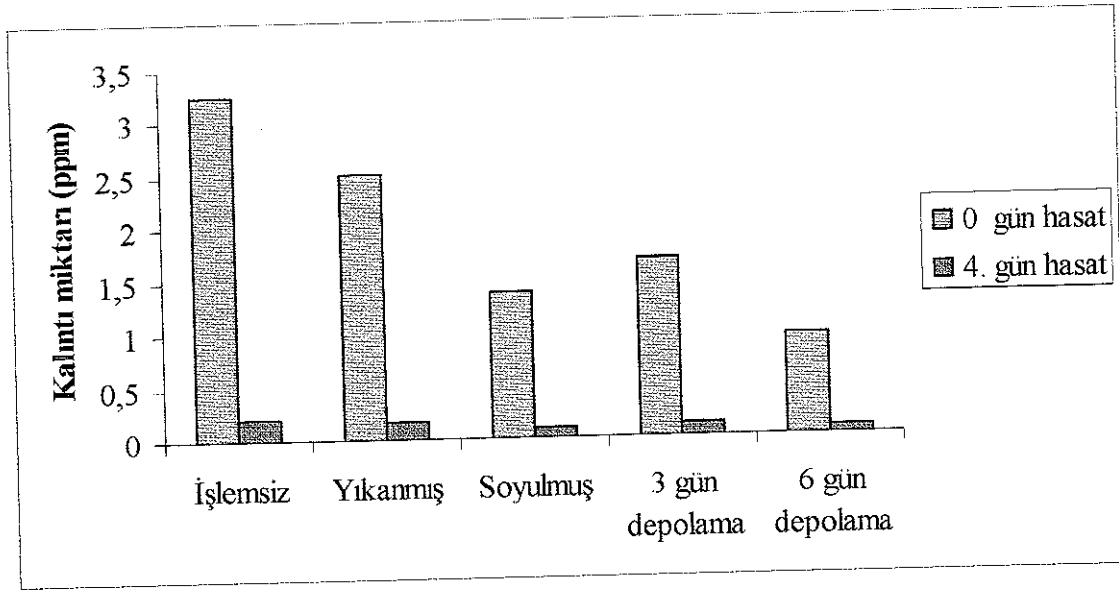
DDVP uygulanan hıyarlarda belirli işlemler sonucunda saptanan kalıntı miktarı ortalamalarının değişimleri Şekil 4.11'de görülmektedir. Diazinon uygulanan 0. gün ve 4 gün hasat edilen hıyarlarda saptanan kalıntı miktarı ortalamalarının değişimi Şekil 4.12'de verilmiştir. Ayrıca 0 ve 4. gün hasat edilen hıyarlara uygulanan işlemler sonucundaki kalıntı değişimi Şekil 4.13'te verilmiştir.



Şekil 4.11 DDVP uygulanan hıyarlarda belirli işlemler sonucunda saptanan kalıntı miktarı ortalamalarının değişimi



Şekil 4.12 DDVP uygulanan 0 ve 4 günde hasat edilen hıyarlarda saptanan kalıntı miktarı ortalamalarının değişimi



Şekil 4.13 DDVP uygulanan 0. ve 4. gün hasat edilen hıyarlara uygulanan işlemler sonucundaki kalıntı miktarı ortalamalarının değişimi

Şekil 4.12 ve 4.13 'te görüleceği üzere hıyarlara DDVP uygulamasından sonra uygulanan yıkama işlemi kalıntı miktarını %22.4, soyma işlemi %67.2, +4 °C'de 3 gün depolama işlemi %48.1 ve +4 °C'de 6 gün depolama işlemi %70.8 oranında azaltırken, ilaç uygulamasından sonra 4 günlük bekleme süresi %93.2 oranında azaltmıştır

## 5. SONUÇ

Bu çalışmada, domates örnekleri üzerine kullanılan Captan ve Procymidone isimli tarım ilaçları ile hıyar örnekleri üzerine kullanılan DDVP ve Diazinon isimli tarım ilaçlarının, hasat zamanı göz önünde bulundurulmadan ve ikici grup olarak hasat zamanı göz önünde bulundurularak, her iki grupta yıkamanın soymanın ve buzdolabında +4 °C'de belirli sürelerde depolamanın bu ilaçların bitki örnekleri üzerindeki kalıntı miktarını azaltmadaki yeterliliği ortaya koyulmuştur

Araştırma sonuçlarına göre domates örnekleri üzerinde kullanılan Captan ilacının bitki üzerindeki kalıntı miktarını azaltmada en etkili yolun soymak ve yıkamak olduğu görülmüştür. Buzdolabında + 4 ° C' de 7 ve 14 gün süre ile depolamanın ise kalıntı miktarını azalttığı, ancak soyma ve yıkama proseslerinden daha az etkili olduğu saptanmıştır

Araştırma sonuçları domates örnekleri üzerinde Procymidone'un kalıntı miktarını azaltmada en etkili yolun soymak olduğunu göstermiştir. Yıkama işlemi ile Buzdolabında + 4 ° C' de 7 ve 14 gün süre ile depolamanın ise kalıntı miktarını azalttığı, ancak soyma ve yıkama proseslerinden daha az etkili olduğu saptanmıştır

Araştırma sonuçları hıyarlarda yıkama işleminin Diazinon kalıntı miktarını azaltmada önemli bir etkisinin bulunmadığını göstermiştir. Hıyarları +4°C' de 3 gün depolamanın ise Diazinon kalıntı miktarını önemli derecede azalttığı görülmüştür. Hıyarda Diazinon kalıntı miktarını azaltan en etkin işlemler soyma ve +4°C' de 6 gün depolamadır. Bunların etkileri arasındaki istatistiksel olarak önemli bir farklılık bulunmamıştır

Yıkama işleminin hıyarlarda DDVP kalıntı miktarının azaltılmasına önemli bir etkisinin bulunmadığı ortaya çıkmıştır. Bunun nedeni DDVP'nin apolar karakterde olmasına bağlanmıştır

Hıyarda DDVP kalıntı miktarını en etkin şekilde azaltan uygulamanın ise +4°C' de 6 gün depolama olduğu tespit edilmiştir. Soyma ve +4°C' de 3 gün depolama işlemlerinin de kalıntı miktarını azaltıcı etkileri önemli olup bu işlemlerin etkileri arasında önemli bir farklılık bulunmamıştır.

Özet olarak tarımsal ilaç kalıntılarının insan sağlığı ve çevre üzerindeki etkilerini azaltmanın yolu olarak, bu ilaçların kullanımında bilinçli doz ayarlaması, bilinçli uygulama, hasat ve saklama işlemleriyle tüketim öncesi mutfakta hazırlama ve sunmanın yaşamsal önem taşıdığı söylenebilir.

## 6. KAYNAKLAR

ANONYMOUS, 1967 FAO/PL:1967/M/11/1 WHO/Food Add /68.30

ANONYMOUS, 1969 Boyer, A C  $I_{50}$  values for the inhibition of human and monkey blood cholinesterases by dichlorvos Unpublished technical information report prepared by Shell Development Co

ANONYMOUS, 1970 Shell Research Ltd. Interim report - Residues of Vapona in meals prepared in domestic kitchens Woodstock Laboratory (Unpublished)

ANONYMOUS, 1971 FAO/WHO1970 Evaluation of some pesticide residues in food AGP/1970/M/12/1 WHO/Food Add /71.42

ANONYMOUS, 1974a Information on dichlorvos residues in vegetables from Poland (Unpublished)

ANONYMOUS, 1978a Reports submitted to FAO by Sumitomo Chemical Co. Ltd., 1976,1978 Osaka, Japan (Unpublished)

ANONYMOUS, 1978b FAO/WHO Data were provided by the Netherlands (1978) from food inspection monitoring of domestic and imported fruits and vegetables analysed during 1973/77.

ANONYMOUS 1981a FAO Plant Production And Protection Paper 42. Pesticide residues in food 1981 evaluations Food and Agriculture Organization of the United Nations Rome

ANONYMOUS, 1981b Reports submitted to FAO by Sumitomo Chemical Co Ltd , 1980,1981 Osaka, Japan (Unpublished)

ANONYMOUS, 1985 Industry and environment Industry and Environment Office United nations Environment Programme. Cilt 8 No:3 Paris

ANONYMOUS 1987. Registry of Toxic Effects of Chemical Substances, 1985-1986 Edition US Department of Health and Human Services, Public Health Service, Centers for Disease Control, National Institute for Occupational Safety and Health, 5147 pp

ANONYMOUS, 1989 WHO Environmental Health Criteria 79: Dichlorvos International Programme on Chemical Safety, Geneva, World Health Organization

ANONYMOUS 1990a Principles for the toxicological assessment of pesticide residues in food IPCS International Programme on Chemical Safety. Environmental Health Criteria 104, World Health Organization, Geneva Switzerland

ANONYMOUS 1990b. WHO IPCS Health and Safety Guide No 50. Captan Health and Safety Guide World Health Organization, Geneva. Switzerland

ANONYMOUS, 1992 The WHO recommended classification of pesticides by hazard and guidelines to classification 1992-1993 (WHO/PCS/92.14) Available from international Programme on Chemical Safety World Health Organization Geneva Switzerland

ANONYMOUS, 1993 Information of The Netherlands on dichlorvos. Netherlands

ANONYMOUS, 1996 SAS Institute, Inc İstatistik Programı

ANONİM, 1999. Türkiye'nin Çevre Sorunları'99 Türkiye Çevre Vakfı yayınları Sayfa 407-435.

ANONİM, 2001 Türk Gıda Kodeksi

ANONYMOUS, 2004a <http://www.epa.gov/cgi-bin/claritgw>

ANONYMOUS, 2004b <http://www.faostat.fao.org>

ANONİM, 2004c. Antalya İli Eurepgap Protokolü ve HACCP Eylem Planı Antalya Tarım İl Müdürlüğü Yayınları. Sayfa 9-16.

ANONYMOUS, 2004d <http://www.inchem.org/documents/icsc/icsc/eics0120.htm>

ANONYMOUS, 2004e <http://www.inchem.org/documents/icsc/icsc/eics0137.htm>

ANONYMOUS, 2004f <http://www.inchem.org/documents/icsc/icsc/eics0690.htm>

ARTIK, N ve EKŞİ, A., 1993. Gıdalarda pestisit kalıntıları ve limitleri *Gıda Teknolojisi Derneği Yayınları* No:16 Ankara

- BLAHA, J and JACKSON, J P., (1989). Multiresidue Method for Quantitive Determination of Organophosphorus Pesticides in Foods, *J AOAC*, 95 (6), 1095-1100
- BLAIR, A , MALKER, H and CANTOR, K P 1985 Cancer among farmers *Scand J Environ Health*, 11: 397-407
- BLUCHER, W, BUDD, E R, DEWEY, M L, EISENLORD, G, HINE, C H, LOQUVAM, G L, POWERS, M I and RIGGS, C W 1962 Unpublished report from the Hine Laboratories, San Francisco, California
- BOGNAR, A 1977. Studies to reduce or eliminate residues of crop protection products in vegetal foods through kitchen processing *Dtsch Lebensm.-Rundsch*. 73(5), 149-157.
- CEYLAN, S ve ŞENER, S 1977 1966-1973 yılları arasında Farmakoloji ve Toksikoloji kürsüsünde yapılan toksikolojik analizlerin sonuçları üzerine bir inceleme. *Ankara Üniv. Vet. Fak. Derg.*, 24 (2): 191-200
- COLUME, A, CARDENAS, S, GALLEGO, M and VALCARCEL, M 1999. Semiautomatic method for the screening and determination of 23 organochlorine pesticides in horticultural samples by gas chromatography with electron-capture detection *Journal of Chromatography A*, 849, 235-243
- COOPER, J L 1992. Uptade on pesticide laws and regulations affecting the food industry *Food technology*, 46 (2) 95-97
- CÖMERT, T 1992. İçel ili bölgesinde örtü altında yetiştirilen sebzelerde pestisit kalıntı analizleri Ç U. Fen Bilimleri Ens. Kimya ABD. Yüksek Lisans Tezi
- CP-SCANVIEW Chromatography Applications Database Version 6 0 (CD ROM)
- DAĞ, S. 2000. Türkiye’de tarım ilaçları endüstrisi ve geleceği. Sayfa:933-958.
- DJORDJEVIC, M V, HOFFMANN, D and FANN, J 1994 Assesment of chlorinated pesticides and polychlorinated biphenyl in adipose breast tissue using a fluid supercritical extraction method. *Carcinogenesis* 15: 2581-2585.
- DUZGÜNEŞ, O, KESİCİ, I, KAVUNCU, O ve GURBÜZ, F 1987 Araştırma ve Deneme Metodları (İstatistiksel Metodlar 2). Ankara Üniversitesi Ziraat Fakültesi Yayınları Yayın No:1021, Ankara 381 s.



- EDWARD, C. A 1986. Agrochemicals an environmental pollutants. Control of Pesticide Applications and Residues in Food A Guide and Directory Uppsala, *Swedish Science Press*. p : 1-19.
- ELGAR, K E , MARLOW, R G and MATHEWS, B. L 1970. The determination of residues of dichlorvos in crops and tissues, *Analyst* , 95, 875
- FALCK, F., RICCI, A and WOLFF, M S 1992 :Pesticide and polychlorinated biphenyl residues in human breast lipids and their relation to breast cancer. *Arch Environ Health*, 47: 143-146.
- FARROW, R P , ELKINS, F R , ROSE, W W., LAMB, F C., RALLS, J W and MERCER, J. W 1969 Canning operations that reduce insecticide levels in prepared foods and in solid food waste. *Residue Reviews* 29: 73-87
- FRANK, R, NORIHOVER, J and BRAUN, H.E 1984 Persistence of Captan on Ontario-grown Apples, Grapes and Pears Unpublished document made available by the Canadian Government to be submitted to Agricultural Food Chemistry
- GAINES, T B 1969. Acute toxicity of pesticides *Toxicol appl. Pharmacol* , 14: 515-534
- HALASZ-LAKY, V , 1992a Final report on determination of procymidone storage stability in strawberry samples Sumitomo Chemical Co Osaka, Unpublished Report No : BR-21-02838
- GANDOLGI, V. and COLLINA, A 1989. procymidone residues in kiwi fruit after post-harvest application Report number: 11 CER/RES (N 157-7/90) Residue trial number: 6041/89 Unpublished.
- GILBERT, J, STARTIN, R and CREWS C 1985. Mass spectrometry and trace analysis of food contaminants *J. Assoc. Publication*, 23, 119-131
- GEISSBUHLER, H and HASELBACH, C (1963) On the behaviour of DDVP upon storage and processing of insecticide treated cereals (Report for CIBA, Basl€) Battelle Inst. Geneva Switzerland
- HASEGAWA, R, CABRAL, R and HOSHIYA, T 1993 Carcinogenic potential of some pesticides in a medium-term multi-organ bioassay in rats. *Int J Cancer* 54: 489- 493.

- HAYES, W.J JR and LAUS E.R. JR. 1991 Pesticides studied in man. Volume 3 Williams and Wilkinson, Baltimore, 1576 pp
- HIŞİL, Y. ve TUFAN, T. 1984 Meyve ve sebzelerdeki bazı pestisit kalıntılarının gaz kromotografik tayini. Ege Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Dergisi (2): 29-49
- JAMES, J.P., SPENCE, H. J. and FORD, H. J. 1984 Gas Chromatographic Determination of Chlorpyrifos Residues in Greenhouse Vegetables After Treatment of Potting Media with Dursban for Imported Fire Ant, *J. AOAC*, 67, 6, 1091-1094.
- KAWAR N.S., BATISTA, G.C. and GUNTER, F.A. 1973 Pesticide stability in cold-stored plant parts, soil, and dairy products, and in cold-stored extractive solutions *Residue Review*, 48: 45 -77.
- KAYA, S. 1996 Pestisitler ve yol açabileceği başlıca sorunlar Çevre ve Sağlık Bilimleri Paneli A Ü Vet Fak Konferans Salonu. Ankara.
- KAYA, M. 2000 Adana'da Örtüaltı Hıyar Yetiştiriciliğinde Kullanılan Bazı Fungisitlerin Kalıntılarının Araştırılması. *Zirai Mücadele Araştırma Enstitüsü*. Adana
- KAYA, U., AKMAN, İ., İAN, E., ERKAN, M., ALTINDIŞLI, F.Ö., ALTIINÇAĞ, R., DURU, A.U., ÖNCELER, Z., KÖYLÜ, M.E., YILMAZ, N., KACAR, N., ERDEM, A., IRMAK, Ş. ve ATICI, M. 1999 Ege Bölgesinde Üretilen Çekirdeksiz Kuru Üzümlerde Pestisit ve Kurşun Kalıntı Düzeyleri Üzerinde Araştırmalar *Zirai Mücadele Araştırma Enstitüsü*, Bornova, İZMİR
- KITCHIN, K.I. 1984. An enzymatic approach to biotransformation *Meth Find Exptl Clin Pharmacol*, 16: 303-310
- KESKİN, A. 1996 İzmir seralarında yetiştirilen sebzelerdeki bazı pestisit kalıntılarının araştırılması. Ege Ün. Fen Edebiyat Fak Kimya ABD Yüksek Lisans Tezi
- KOLAYANOVA, F. and TARKOWSKI, S. 1981 Toxicology of pesticide, Copenhagen, 41-123.
- KURUTAŞ, E.B. VE KILINÇ, M. 2003 Pestisitlerin Biyolojik Sistemler Üzerine Etkisi *Arşiv* 2003; 12:215, 215-228.

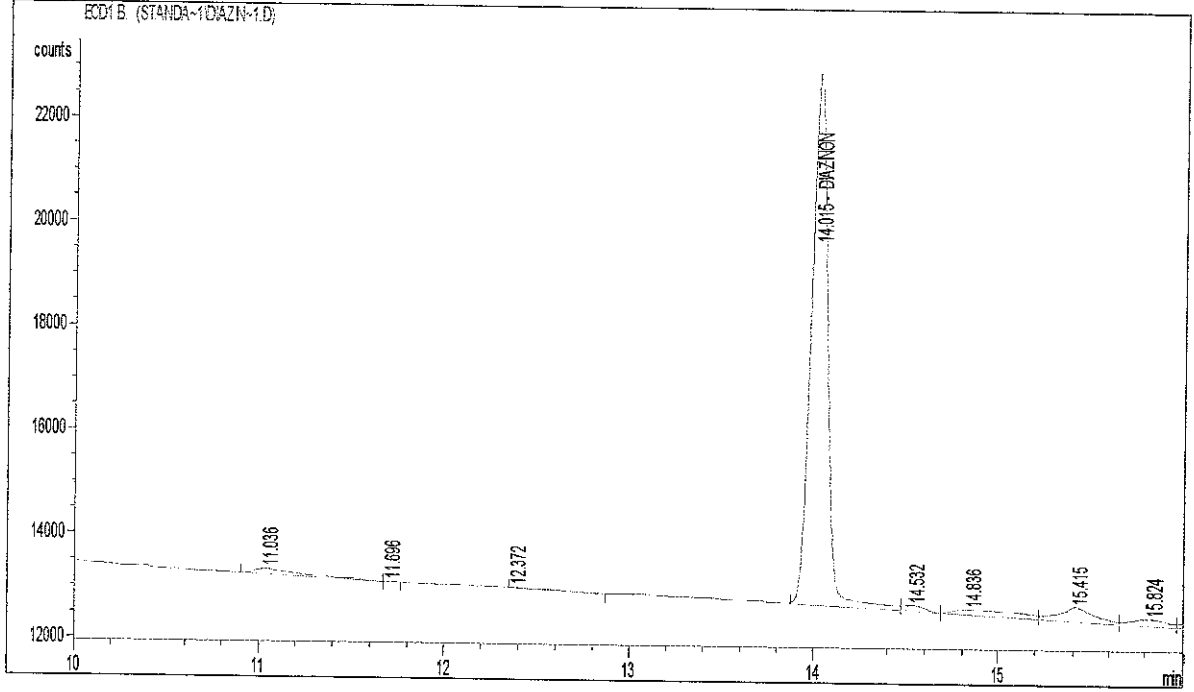
- LENTZA – RIZOS, C and BALOKAS, A 2001. Residue levels of chlorpropam in individual tubers and composite samples of postharvest- treated potatoes *Journal of agricultural and food chemistry* 49, 710-714.
- KROL, W J, ARSENAULT, T L, PYLYPIW, H M and MATTINA, M J I 2000. Reduction of pesticide residues on produce by rinsing *Journal of agricultural and food chemistry* 48 (10): 4666-4670.
- LOVE, J L and FERGUSON, A M 1977. Pesticide residues and Greedy Scale control on Kiwi fruit *New Zealand Journal of Agricultural Research* 20: 95-103.
- MACDONALD, I A, GILLIS, N A and HOWIE D, 1992a. Determination of residual concentrations in tomatoes from field trials in France. Sumitomo Chemical Co Osaka, Unpublished Report No : BR-21-0260.
- MACMAHON, B 1994 Pesticide residues and breast cancer *J Natl Cancer Inst* 86:572-573
- MOSES, M 1989 Cancer in humans and potential occupational and environmental exposure to pesticides *Am Asso Occupational Health Nurse J* 37: 131-136
- NAVARRO, S, BARBA, A, NAVARRO, G, VELA, N and OLIVA, I 2000. Multiresidue method for the rapid determination – in grapes, must and wine of fungicides frequently used in vineyards *Journal of Chromatography A* 882: 221-229.
- ÖZTURK, S 1990 Tarım İlaçları Hasat Yayıncılık Ankara Sayfa 61-63, 255, 277, 281-282,379
- PARDUE J R, HANSEN, E R, BARON, R and CHEN, J J. 1970 Diazinon residues on field-sprayed kale. Hydroxydiazinon- a new alteration product of diazinon *Journal of agricultural and food chemistry* 18: 405-408.
- PROVOT, G and MASSENOT, F. 1997. Determination Of Procymidone Residue In Peas (Decline Study Curve), çalışma 0489, çalışma no: EA950182, çalışma tamamlama tarihi 24 Kasım 1997 Unpublished
- RITCEY, G, FRANK, R, MCEVEN, F L, and BRAUN, H E. 1984. Captan Residues on Strawberries and Estimates of Exposure to Pickers. Unpublished document provided by the Canadian Government.

- ROBERTS, N L , MACDONALD, I A and GILLIS, N A 1992 Procymidone - Magnitude of residues in grapes and processed commodities of grapes - 1991 European trials Sumitomo Chemical Co. Osaka, Japan, Unpublished Report No : BR-21-0258.
- SANDRA, P., TIENPONT, B , VERCAMMEM, J, IREDOUX, A , SANDRA, I and DAVID, F 2001 Stir bar sorptive extraction applied to the determination of dicarboxamide fungicides in wine *Journal of Chromatography A*, 828: 117-126
- SCHRADER, J 1963. Die Entwicklung Neuer Insektizider Phosphorsäure-Ester, Verlag Chemie Weinheim
- SOLEAS, G J, YAN, J, HOM, K and GOLDBERG, D M 2000 Multiresidue analysis of seventeen pesticides in wine by gas chromatography with mass-selective detection *Journal of Chromatography A*, 882: 205-212
- STAN, H J and GOEBEL, H 1984. Evaluation of Automated Splitless and Manuel On-Column Injection Techniques Using Capillary GC for Pest Analysis , *Journal of Chromatography A*, 314,413-420.
- SUGIBAYASHI, S , HAMADA I , MISHIMA, I , YOSHIKAWA, N , KATAOKA, J , KAWAGUCHI, Y , FUJIMOTO, Y , SEMA, M and ITO Y. 1996. Reduction in the residual levels of dichlorvos and 19 other agricultural chemicals by washing andcooking in experimental models of white potato and carrot *Nippon Shokuhin Kagaku Gakkaishi* 2(2): 97-101
- TEIXEIRA, M J , AGUIAR, A , AFONSO, C M M , ALVES, A and BASTOS, M M S M 2002 High performance liquid chromatographic determination of pesticides in grape skin. *XII Symposium Pesticide Chemistry*, 896-906.
- TOROS, S ve MADEN, S 1985 Tarımsal Savaş Yöntem ve İlaçları A Ü Ziraat Fakültesi Yayınları, Ankara
- TORRES, C M , PICO, Y and MANES, J. 1997. Comprasion of octadecylsilica and graphitized carbon black as materials for solid-phase Extraction of fungicide and insecticide resudes from fruit and vegetables *Journal of Chromotography A.*, 778, 127-137.
- WEBLEY, D 1993. Dichlorvos residues in wheat and milled products after commercial treatment, milling and baking, *Academy of Grain Technology Rapor* No AGI/93/1

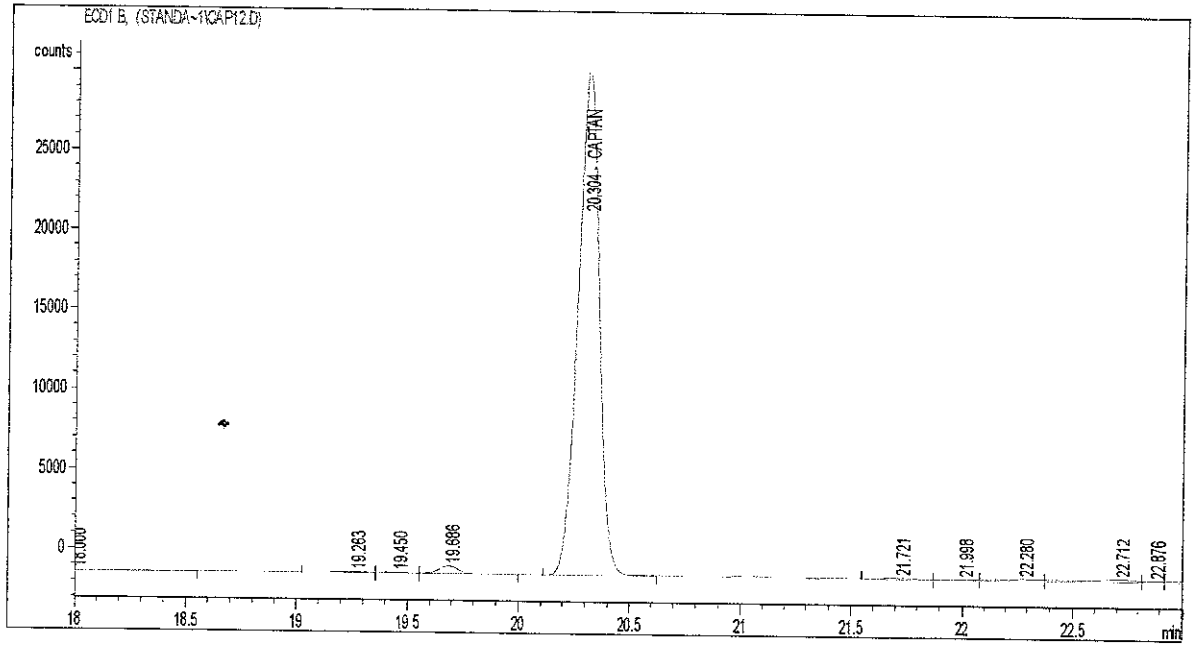
- WEN, K. C , SHIMAMOTO, T , NISHIHARA, I and KONDO, M 1985 Behavior of pesticides during cooking treatments II Food samples. *Eisei Kagaku*, 31(4), pages 256-259.
- WENTIA, L , ION, J and WILLIAM, G C 1991 Multiresidue Screening Method for Fresh Fruith and Vegetables with Gas Chromotographic / Mass Spectrometric Determination, *J AOAC*: 74, 3, 554-565.
- WOLFF, M S , TONIOLO, P G and LEE, E W 1993. Blood levels of organochlorine residues and risk of breast cancer *J Natl Cancer Inst*, 85: 648-652
- YOSHIKAWA, N , KAIHARA, A and NAKANISHI, H 1998 Effect of Cooking on Pesticide Residues Including Captan in Domestic Crops I. *Jpn. J. Food Chem*, Vol 5(1).

## 7.EKLER

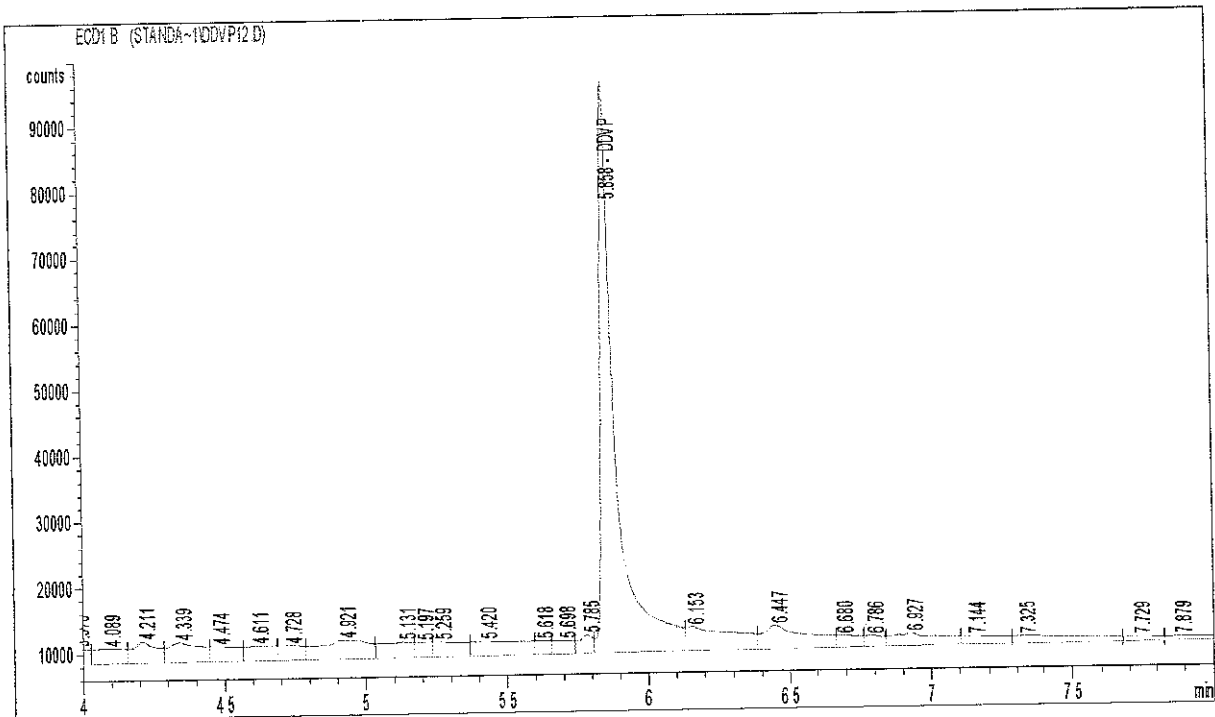
### EK.1. Çalışılan tarım ilaçlarının standart pikleri:



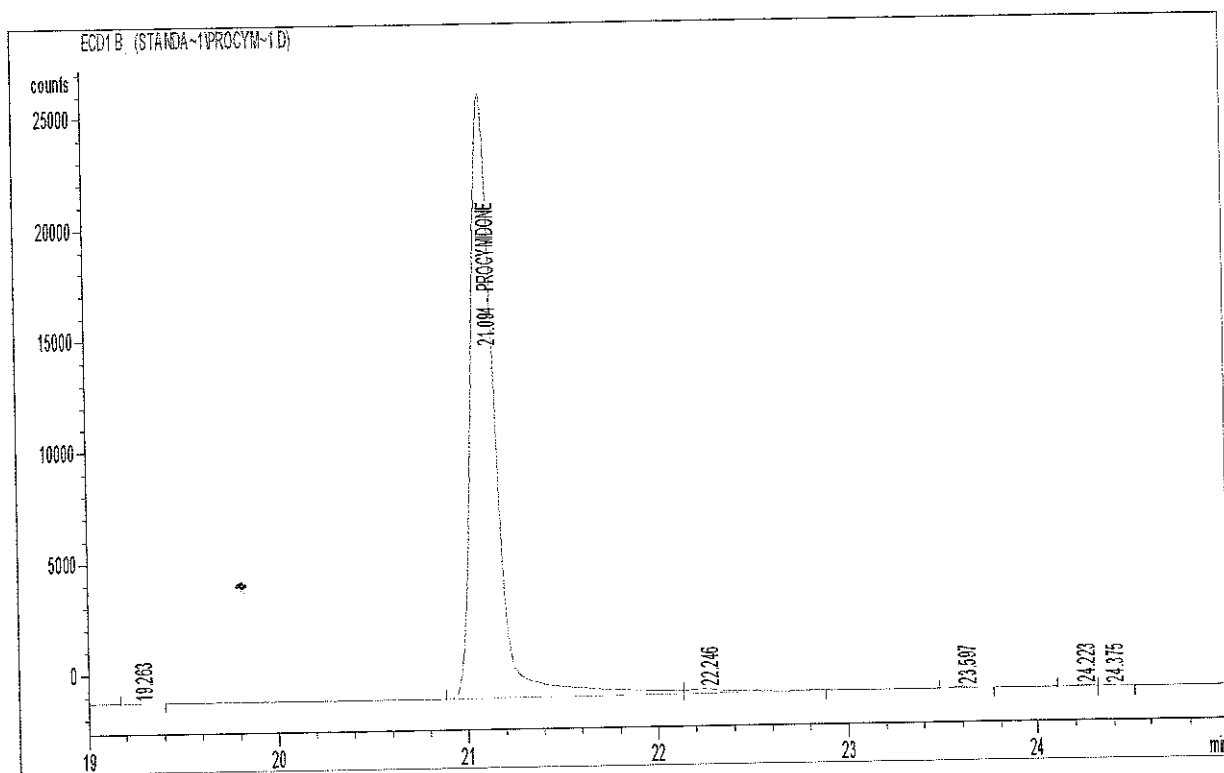
Diazinon'un 1 ppm standart piki



Captan'ın 1 ppm standart piki

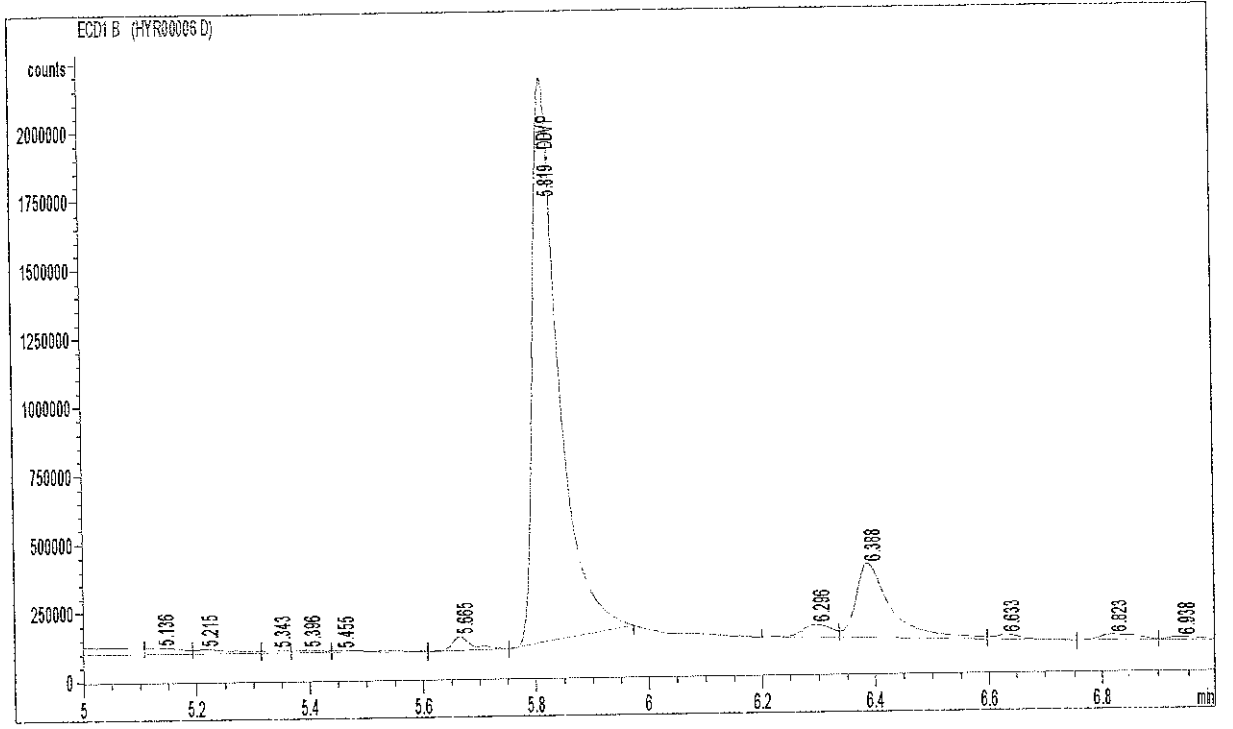


DDVP'nin 1 ppm standart piki

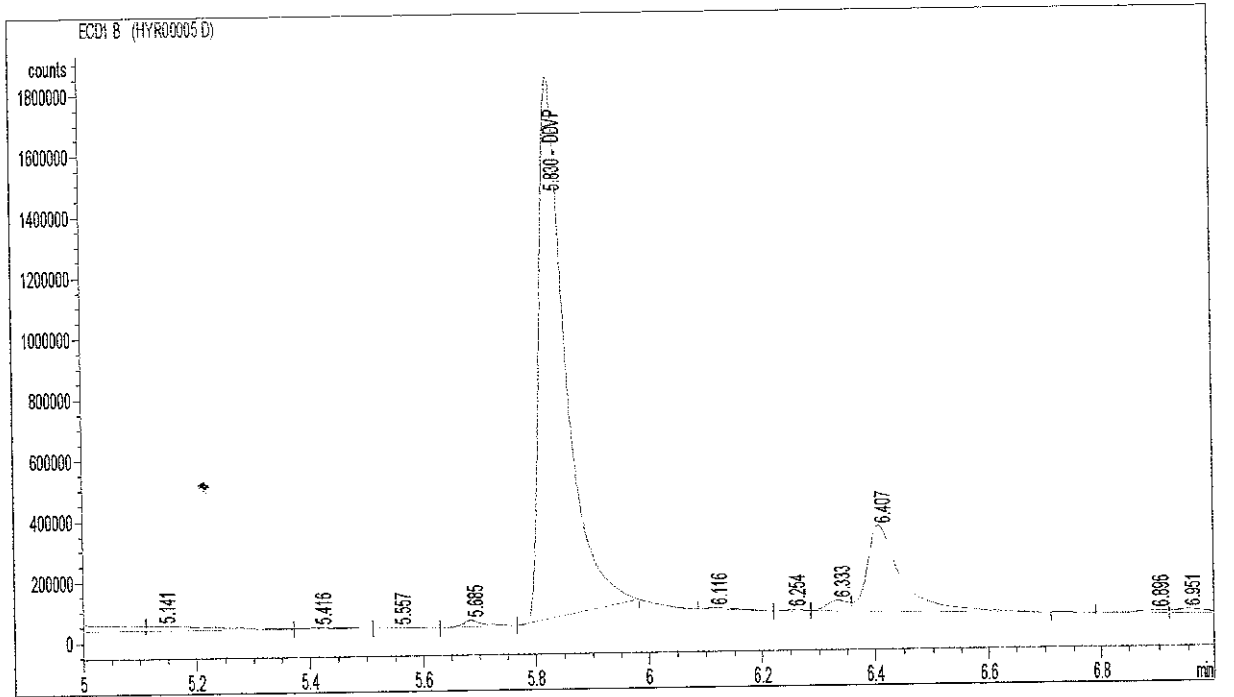


Procymidone'un 1 ppm standart piki

**EK- 2: Çalışılan tarım ilaçlarının çeşitli işlemlerden sonra analiz edilmesiyle elde edilen pikler**

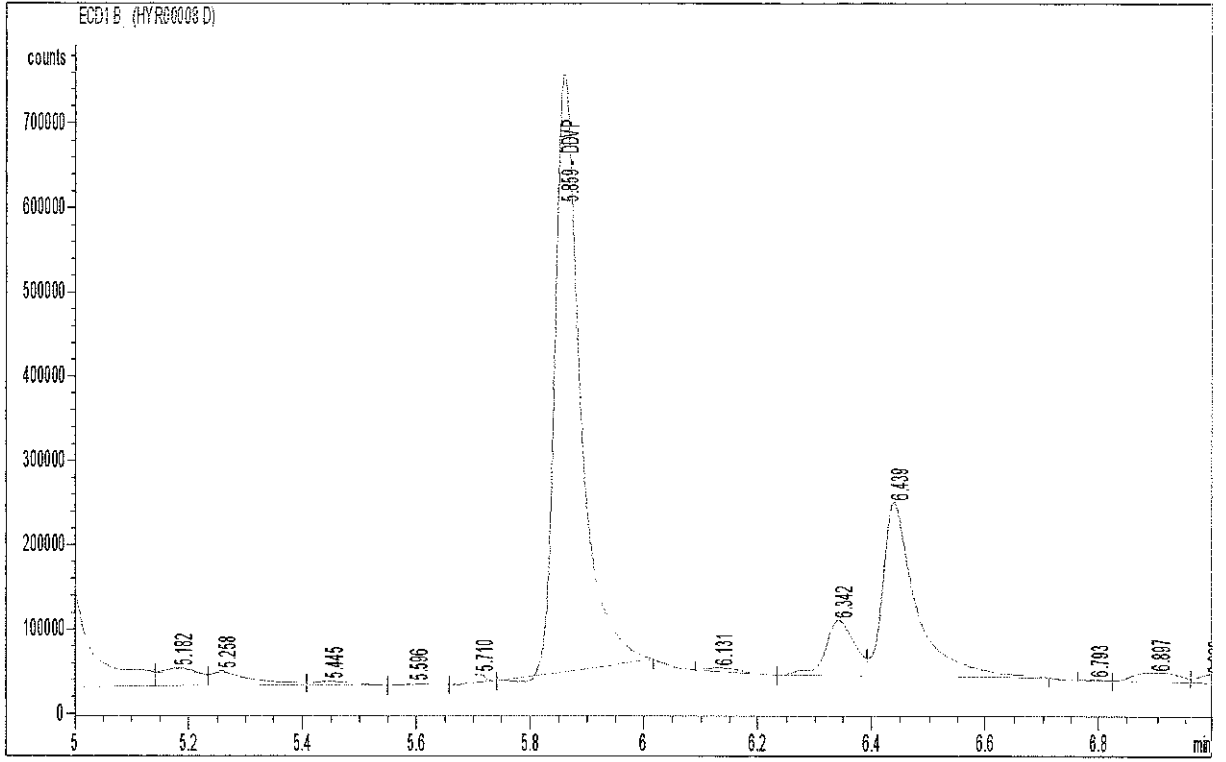


Hıyar'a herhangi bir işlem uygulanmadan elde edilen DDVP kalıntı piki

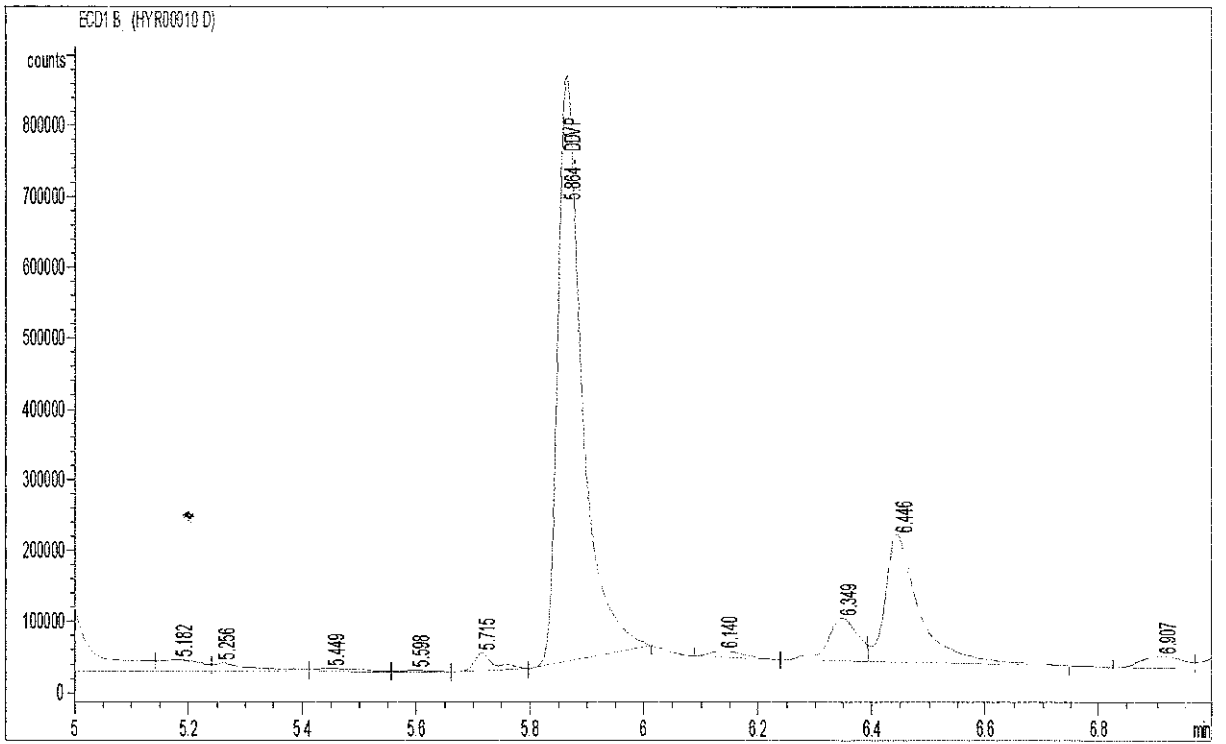


Hıyar'a yıkama işlemi uygulandıktan sonra elde edilen DDVP kalıntı piki

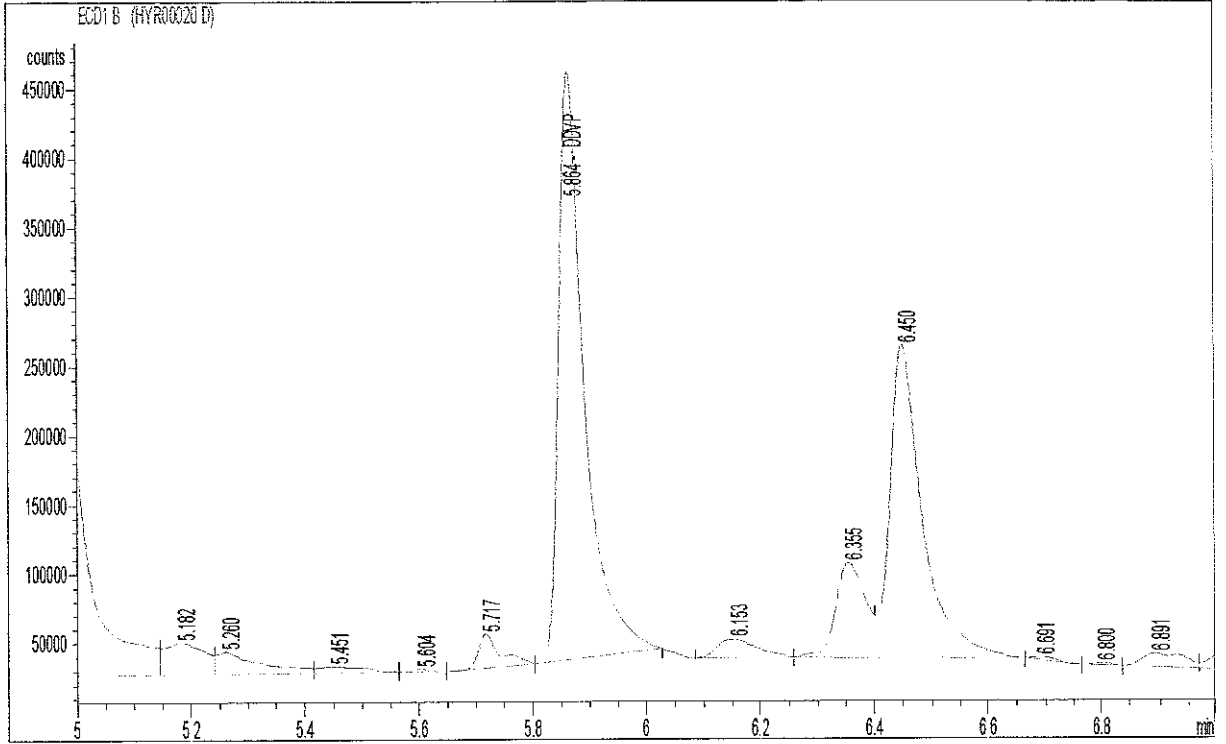




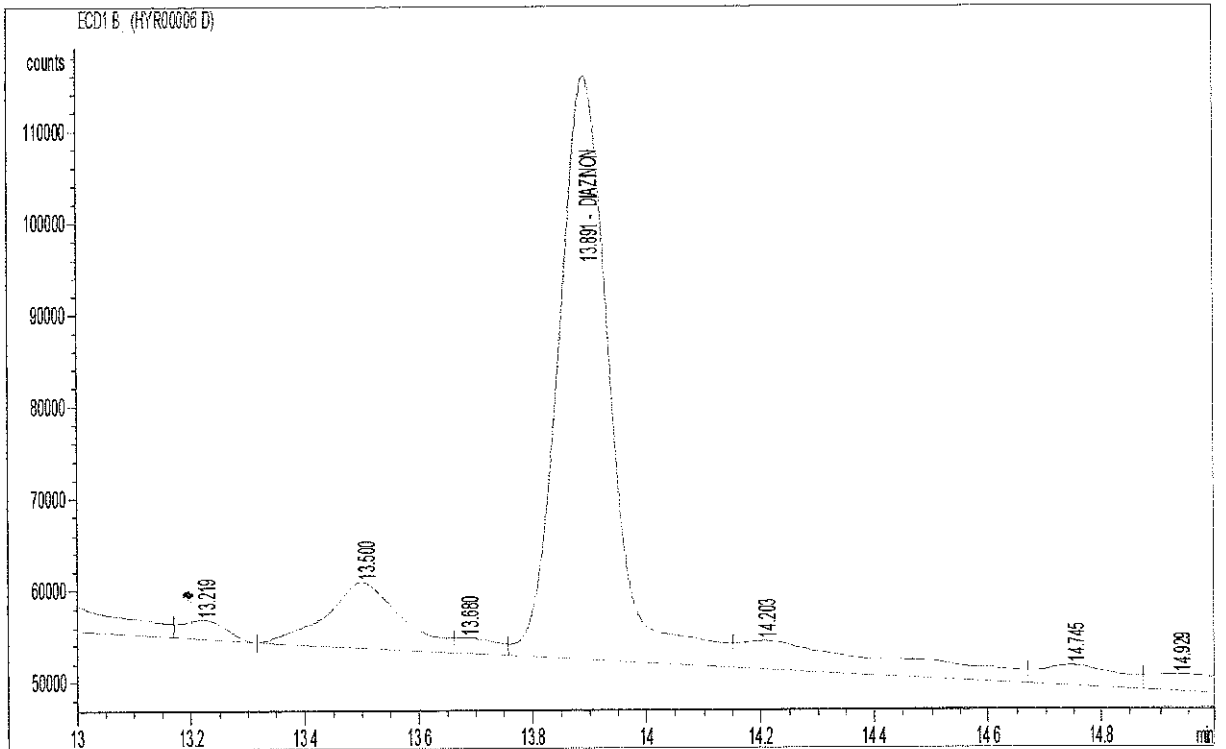
Hıyar'a soyma işlemi uygulandıktan sonra elde edilen DDVP kalıntı piki



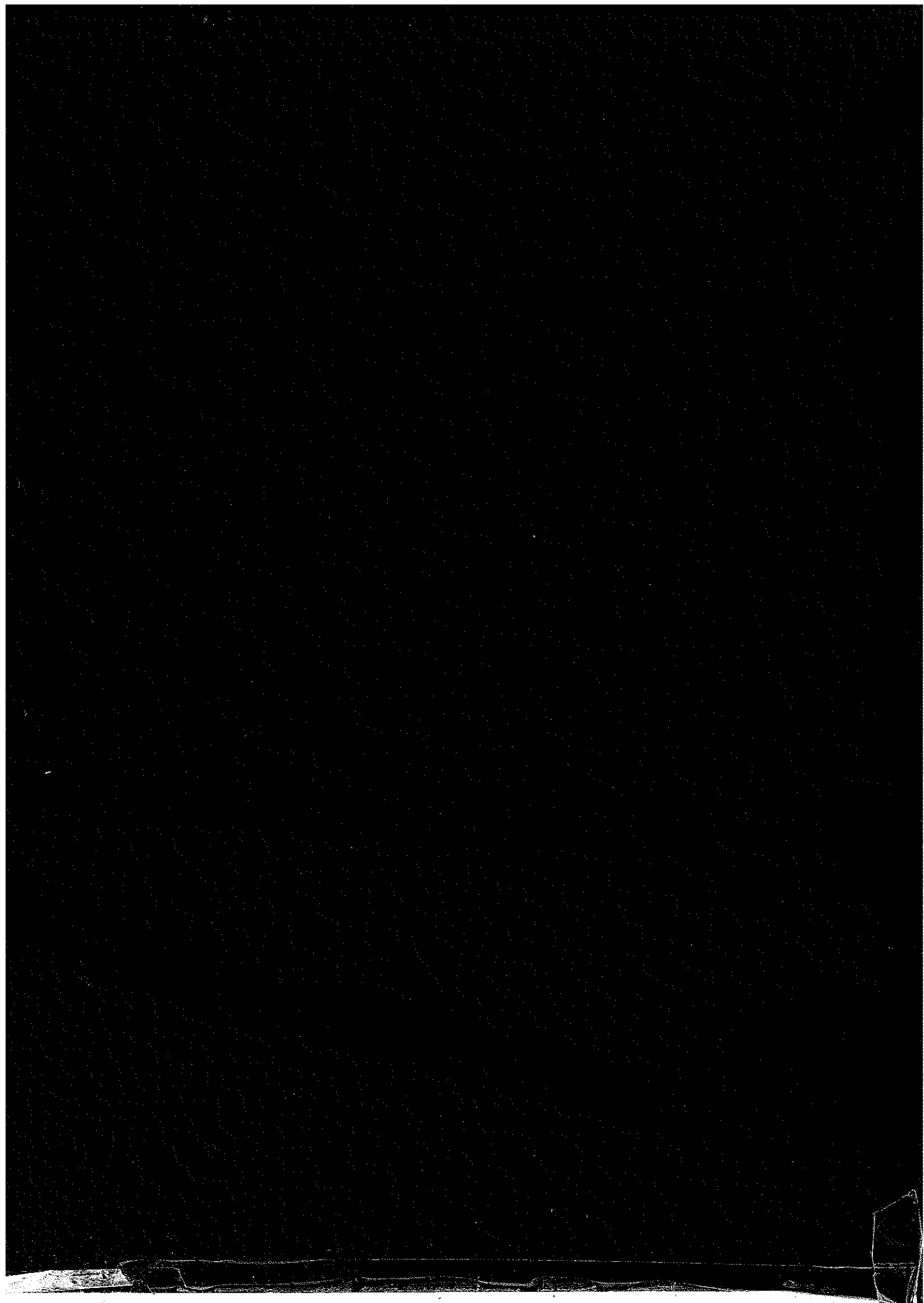
Hıyar'ın 7 gün buzdolabında depolanmasından sonra elde edilen DDVP kalıntı piki

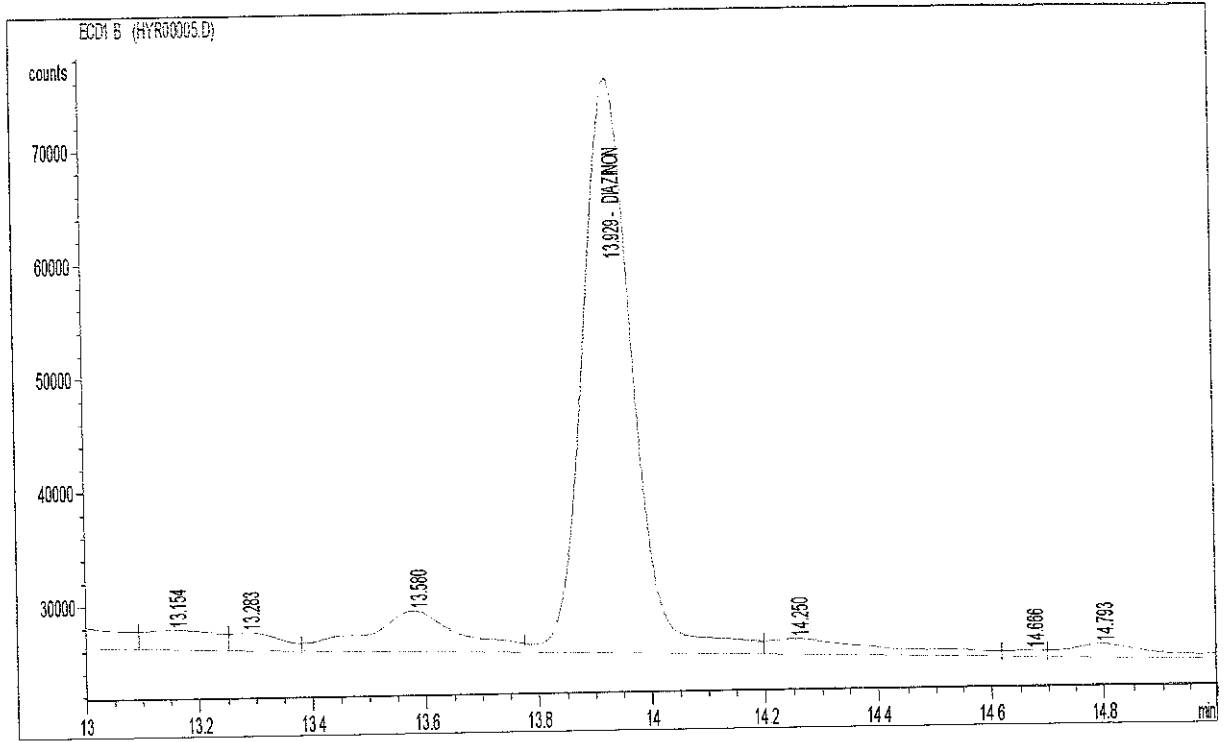


Hıyar'ın 14 gün buzdolabında depolanmasından sonra elde edilen DDVP kalıntı piki

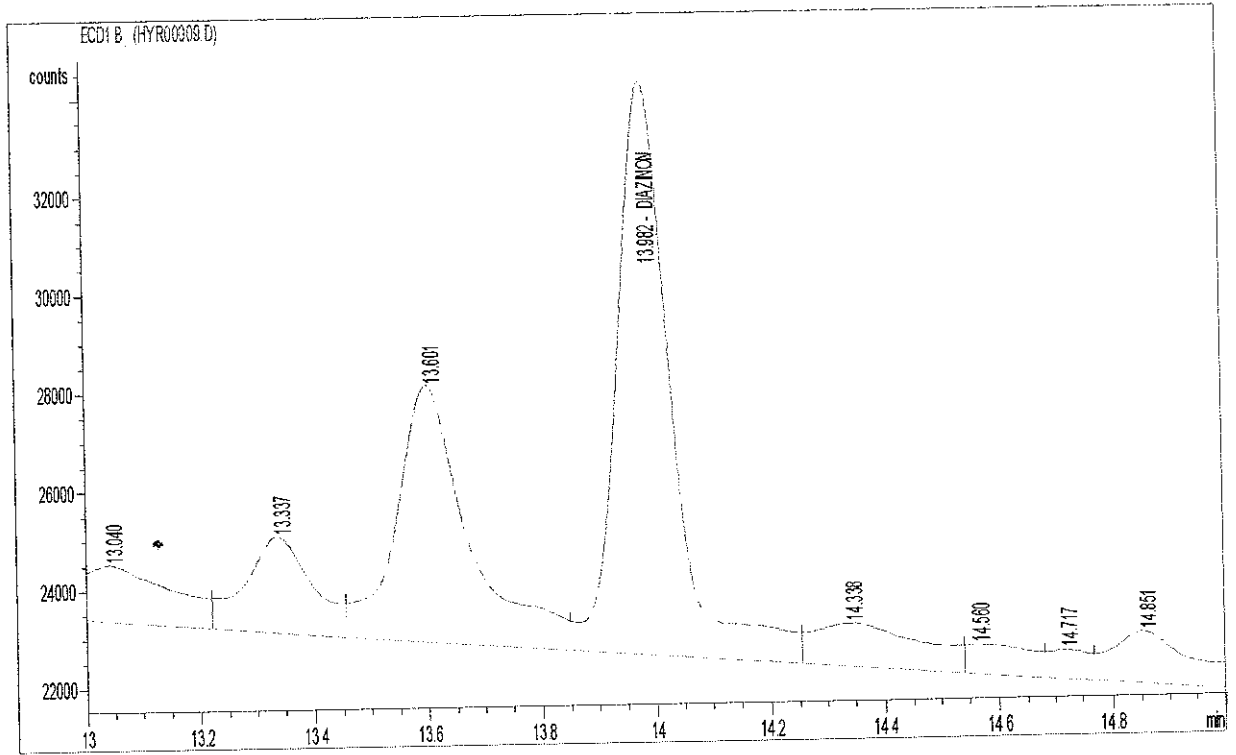


Hıyar'a herhangi bir işlem uygulanmadan elde edilen Diazinon kalıntı piki

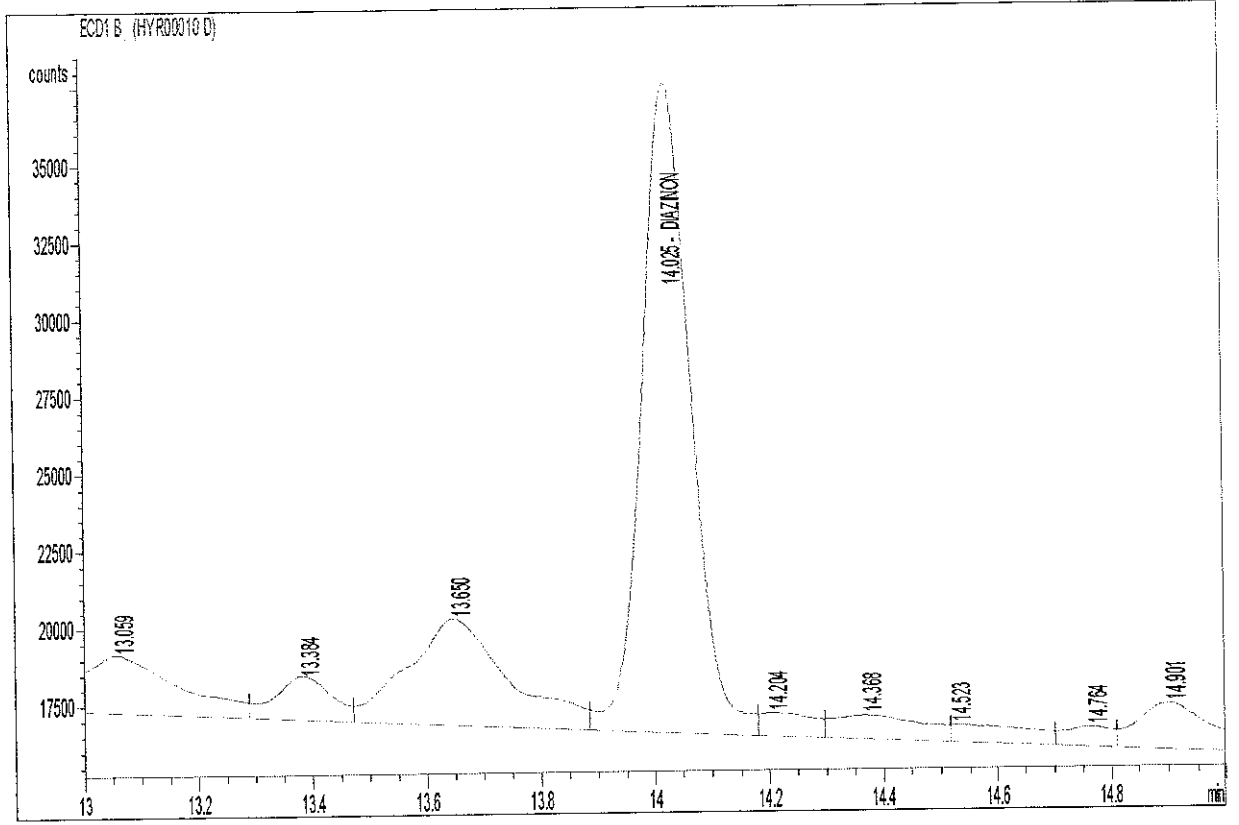




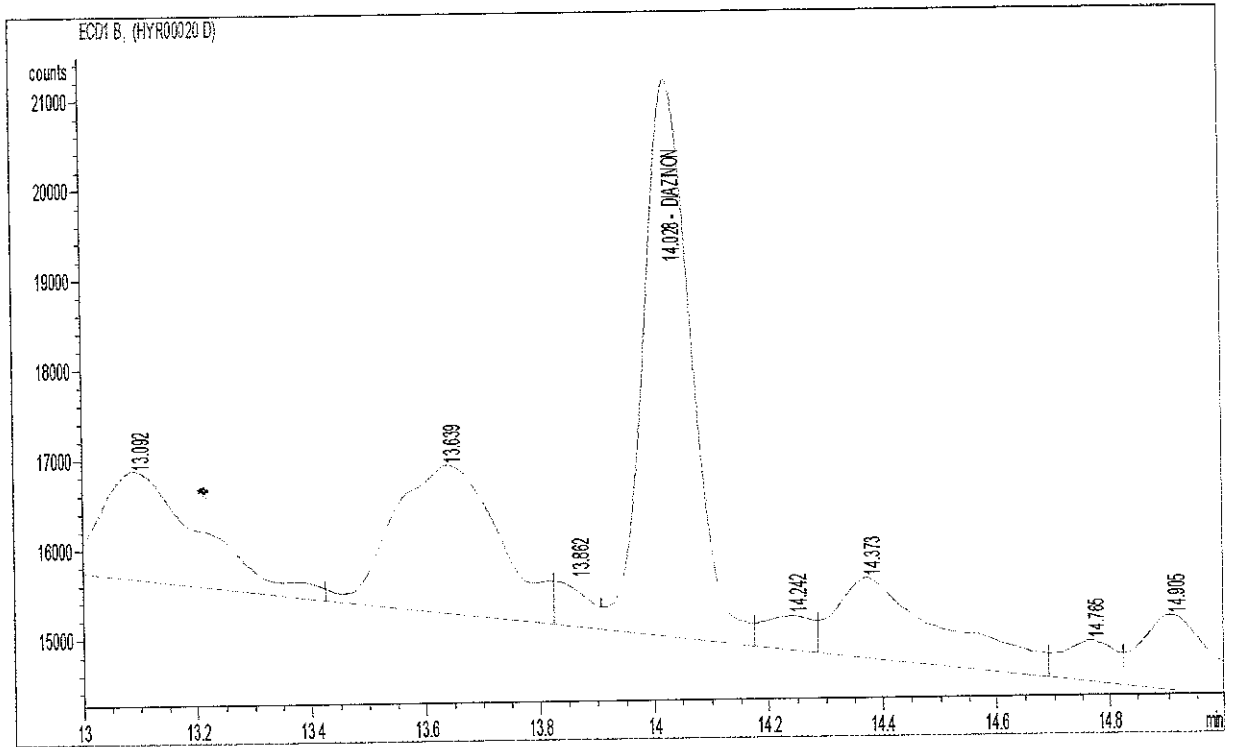
Hıyar'a yıkama işlemi uygulandıktan sonra elde edilen Diazinon kalıntı piki



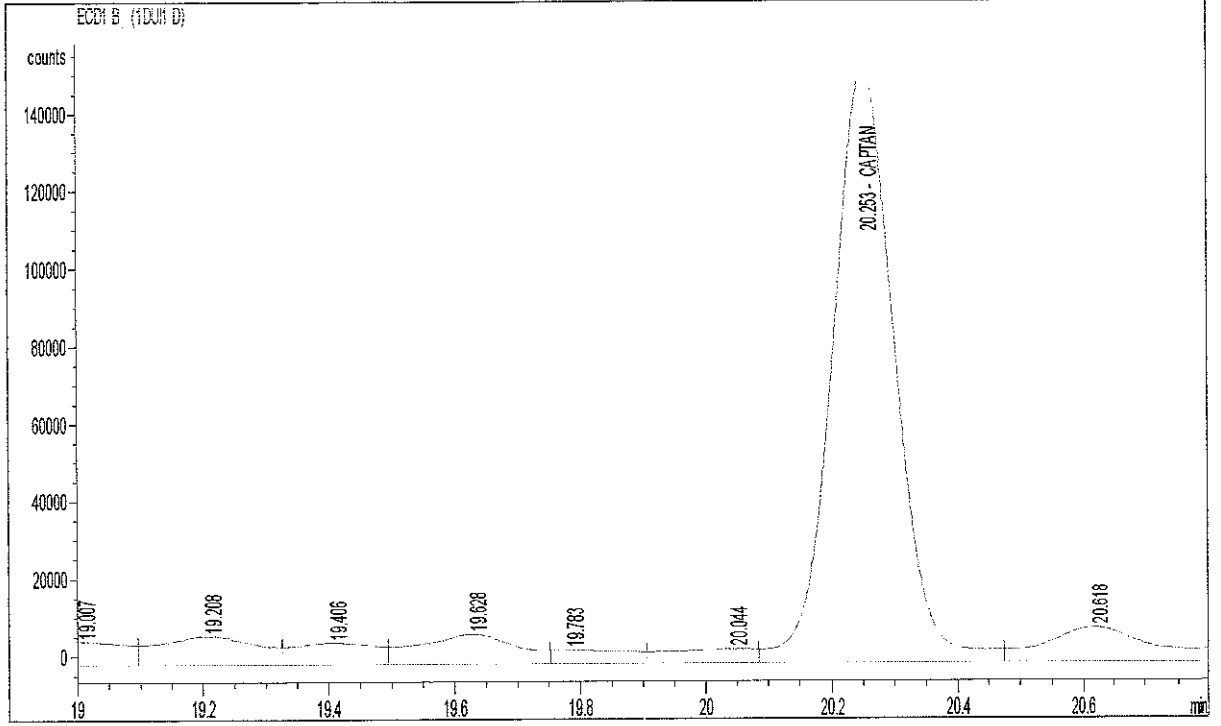
Hıyar'a soyma işlemi uygulandıktan sonra elde edilen Diazinon kalıntı piki



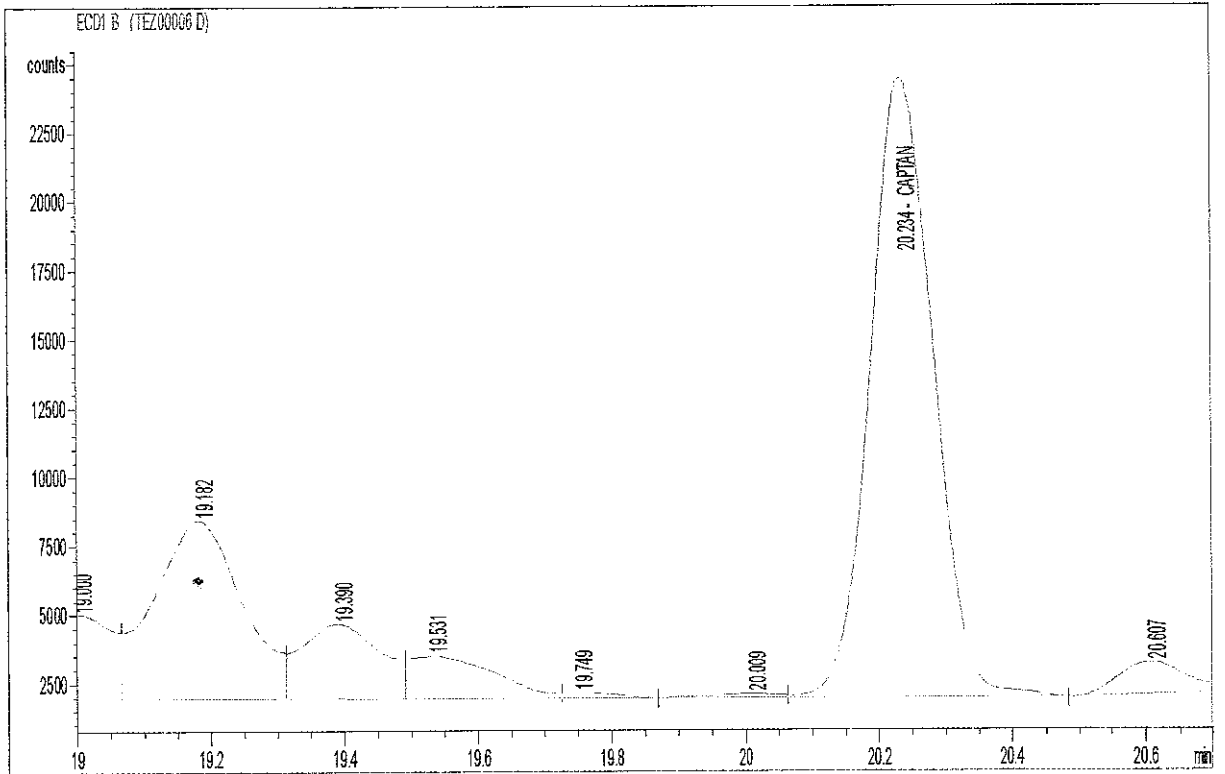
Hıyar'ın 7 gün buzdolabında depolanmasından sonra elde edilen Diazinon kalıntı piki



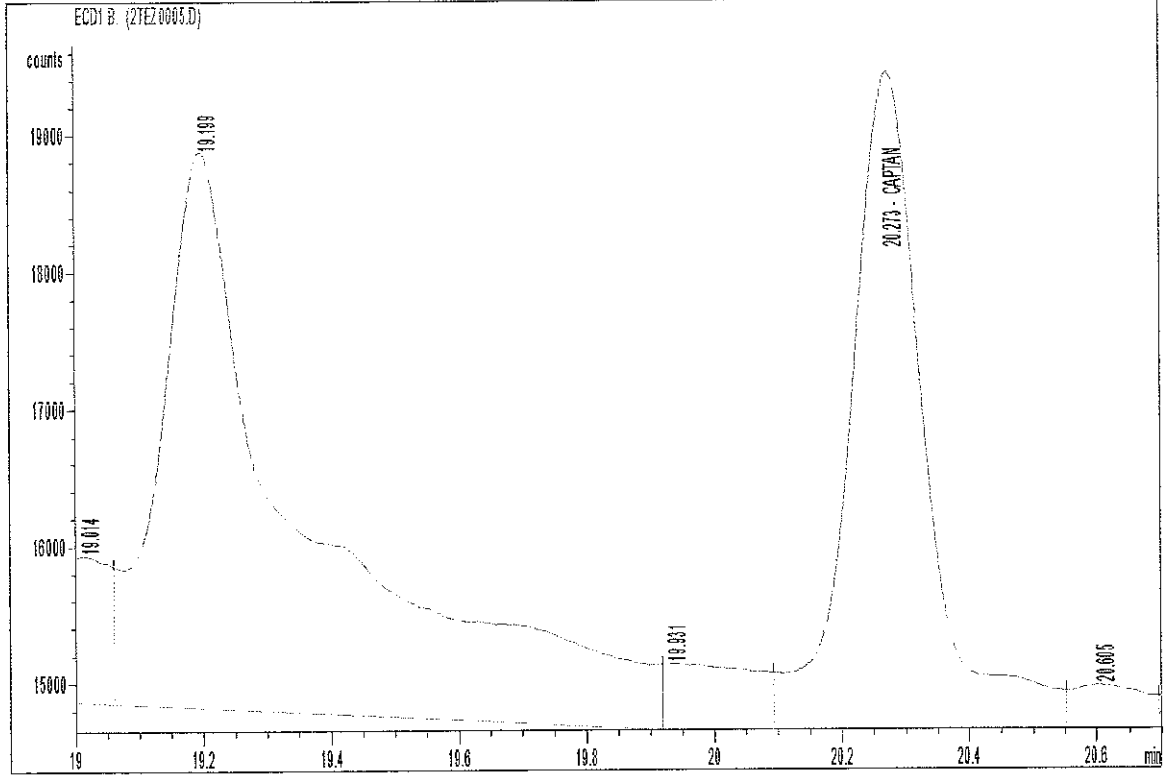
Hıyar'ın 14 gün buzdolabında depolanmasından sonra elde edilen Diazinon kalıntı piki



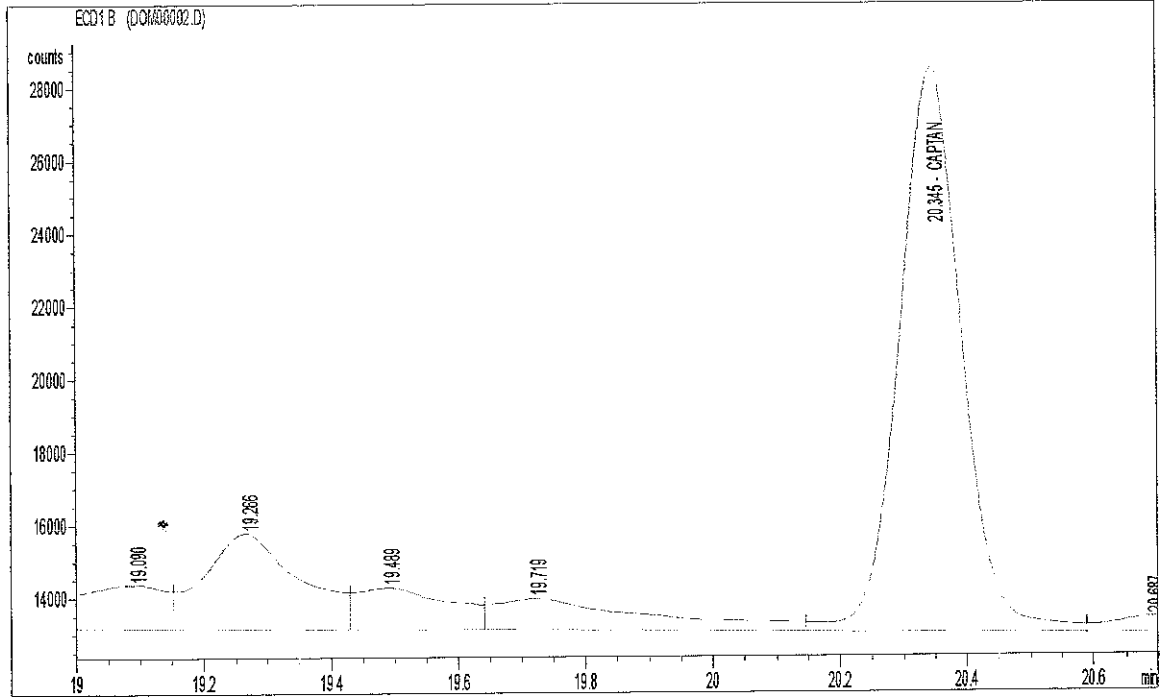
Domates'e herhangi bir işlem uygulanmadan elde edilen Captan kalıntı piki



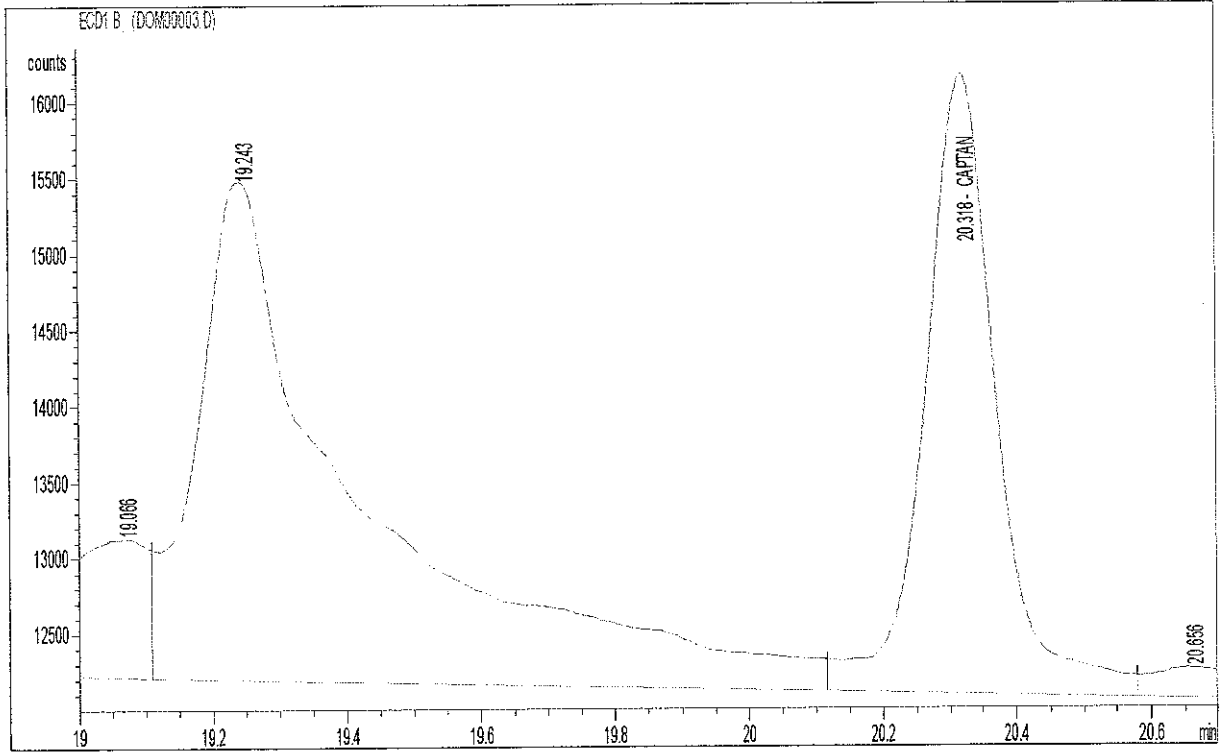
Domates'e yıkama işlemi uygulandıktan sonra elde edilen Captan kalıntı piki



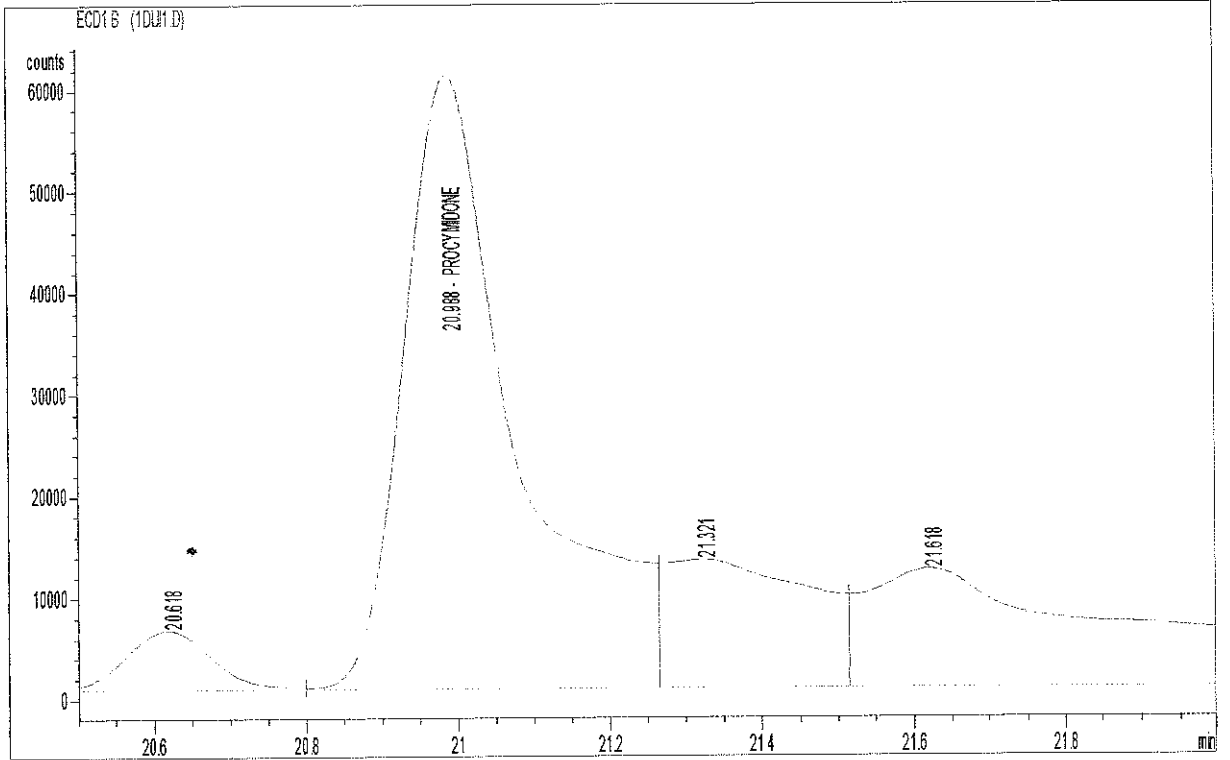
Domates'e soyma işlemi uygulandıktan sonra elde edilen Captan kalıntı piki



Domates'in 7 gün buzdolabında depolanmasından sonra elde edilen Captan kalıntı piki

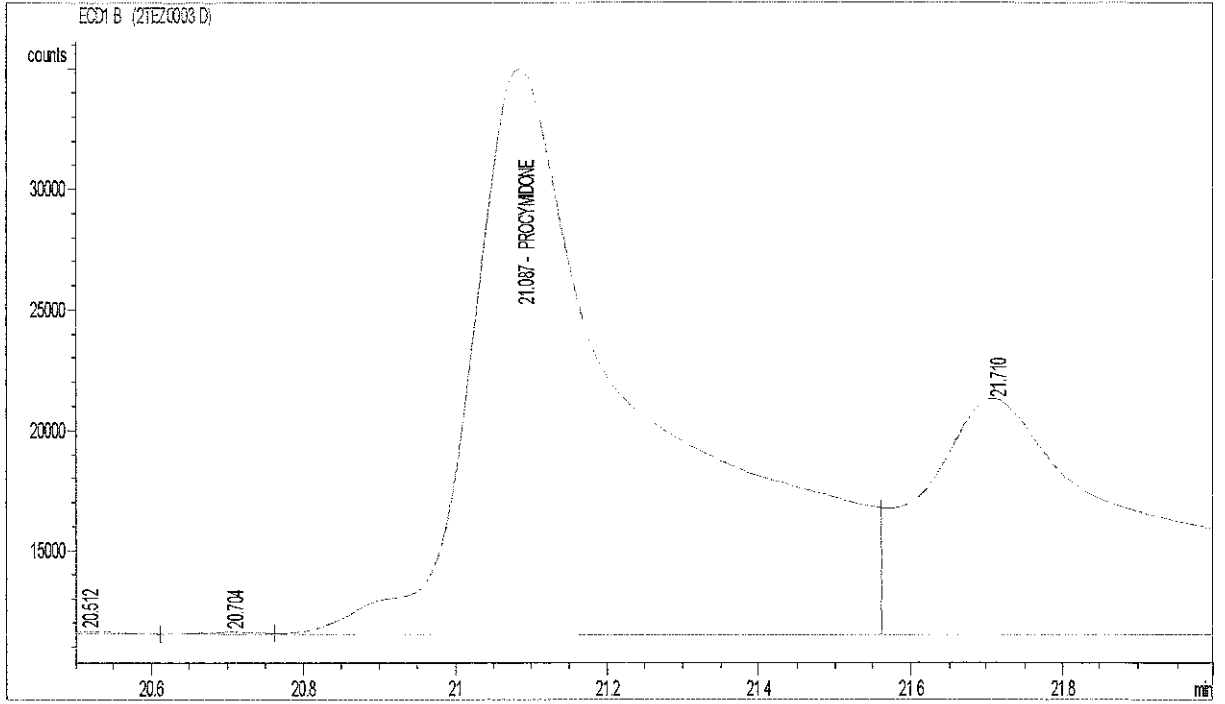


Domates'in 14 gün buzdolabında depolanmasından sonra elde edilen Captan kalıntı piki

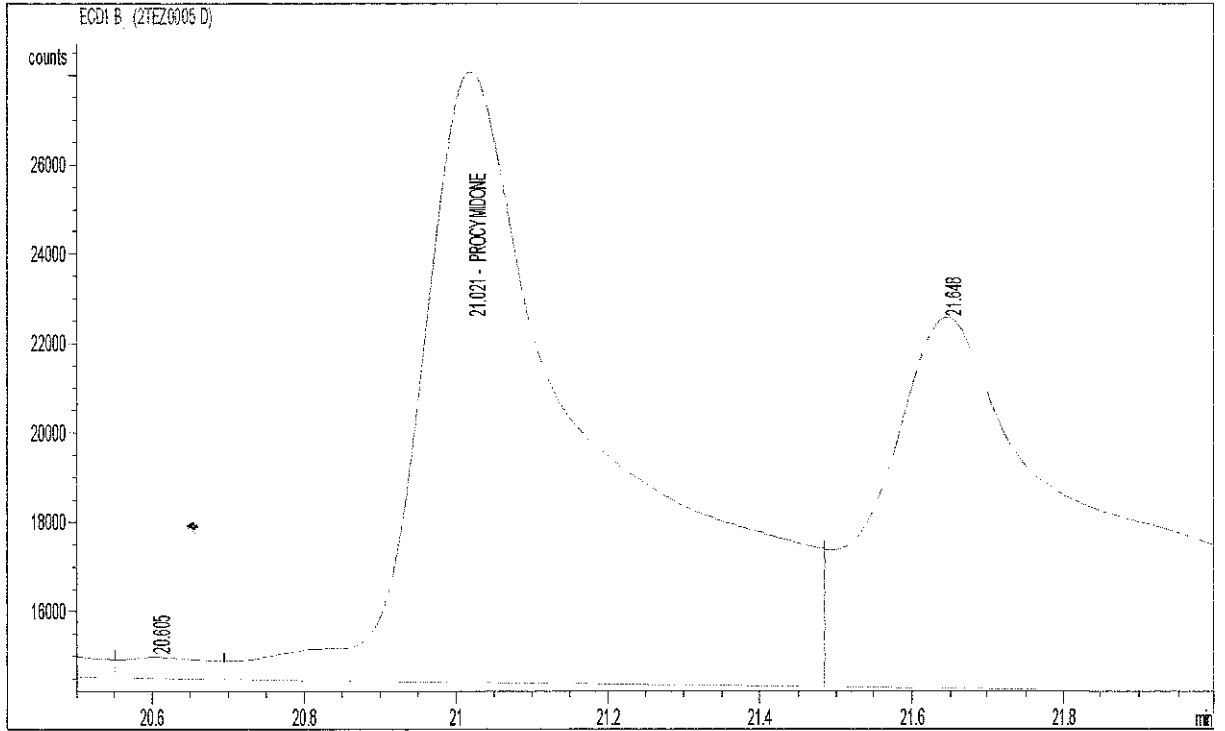


Domates'e herhangi bir işlem uygulanmadan elde edilen Procymidone kalıntı piki

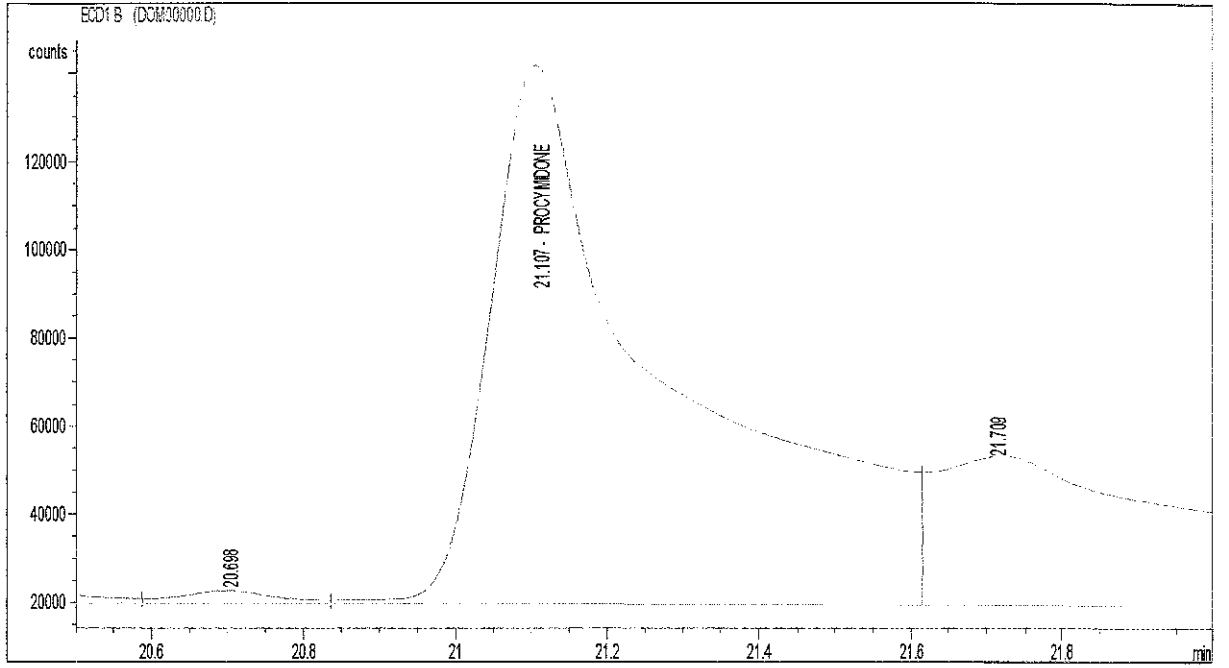




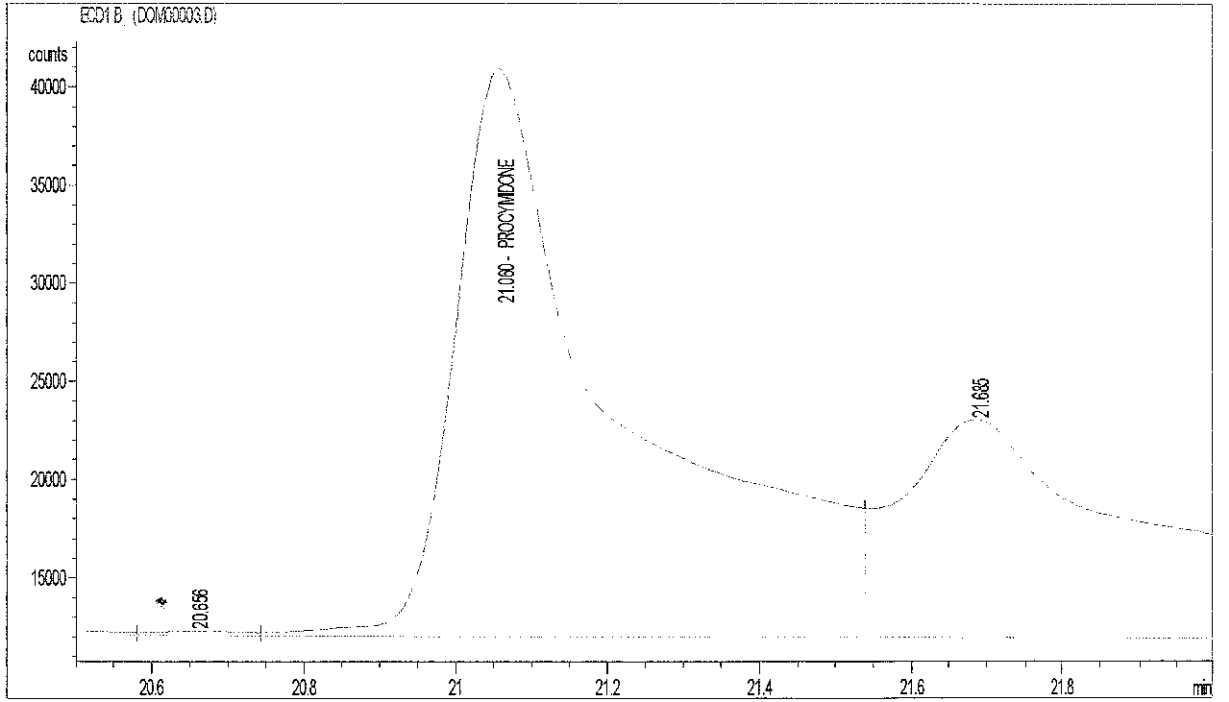
Domates'e yıkama işlemi uygulandıktan sonra elde edilen Procymidone kalıntı piki



Domates'e soyma işlemi uygulandıktan sonra elde edilen Procymidone kalıntı piki



Domates'in 7 gün buzdolabında depolanmasından sonra elde edilen Procymidone kalıntı piki



Domates'in 14 gün buzdolabında depolanmasından sonra elde edilen Procymidone kalıntı piki

## ÖZGEÇMİŞ

1975 yılında Kütahya'da doğdu İlk orta ve lise eğitimini Kütahya'da tamamladı. 1994 yılında Ege Üniversitesi Sağlık Hizmetleri Meslek Yüksekokulu Tıbbi Laboratuvar programına girdi 1996 yılında Laborant olarak mezun oldu 1997 yılında Akdeniz Üniversitesi Ziraat Fakültesi Gıda Mühendisliği Bölümü'ne girdi. 2001 yılında Gıda Mühendisi unvanı ile mezun oldu 2002 yılında Antalya Bölge Hıfzısıhha Enstitüsünde Gıda Mühendisi olarak göreve başladı. Şubat 2002'de Akdeniz Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Gıda Mühendisliği Anabilim Dalında Yüksek Lisans eğitimine başladı. Evli ve bir çocuk babasıdır.