

EGE ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

(YÜKSEK LİSANS TEZİ)

134465

**MUSTAFAKEMALPAŞA (BURSA)'DA
YETİŞTİRİLEN SANAYİ DOMATESLERİNDE
BAZI İNSEKTİSİT KALINTILARI ÜZERİNDE
ARAŞTIRMALAR**

Ali GÜNCAN

Bitki Koruma Anabilim Dalı

Bilim Dalı Kodu: 501.02.01

Sunuş Tarihi: 13.06.2003

Tez Danışmanı : Yrd. Doç. Dr. Enver DURMUŞOĞLU

Bornova-İZMİR

**Y.Ö. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU
DOKÜMANTASYON MERKEZİ**

Sayın Ali GÜNCAN tarafından YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak sunulan “Mustafakemalpaşa (Bursa)’da Yetiştirilen Sanayi Domateslerinde Bazı İnsektisit Kalıntıları Üzerinde Araştırmalar” başlıklı bu çalışma, E.Ü. Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliği ile E.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Eğitim ve Öğretim Yönergesi’nin ilgili hükümleri uyarınca tarafımızdan değerlendirilerek savunmaya değer bulunmuş ve 13.06.2003 tarihinde yapılan tez savunma sınavında aday oybirliği ile başarılı bulunmuştur.

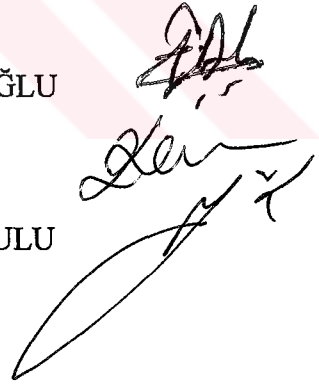
Jüri Üyeleri:

İmza

Jüri Başkanı : Yrd. Doç. Dr. Enver DURMUŞOĞLU

Raportör Üye: Prof. Dr. Zeynep YOLDAŞ

Üye : Yrd. Doç. Dr. Ercüment KARASULU



ÖZET

MUSTAFAKEMALPAŞA (BURSA)'DA YETİŞTİRİLEN SANAYİ DOMATESLERİNDE BAZI İNSEKTİSİT KALINTILARI ÜZERİNDE ARAŞTIRMALAR

GÜNCAN, Ali

Yüksek Lisans Tezi, Bitki Koruma Bölümü
Tez Yöneticisi: Yrd. Doç. Dr. Enver DURMUŞOĞLU
13/06/2003, 57 sayfa

2002 yılında gerçekleştirilen bu çalışma kapsamında, Mustafakemalpaşa (Bursa) ilçesinde yetiştirilen sanayi domateslerinden alınan örneklerde, organik fosforlu insektisitlerden, chlorpyrifos-ethyl, diazinon, dichlorvos, fenitrothion, formothion, malathion, methamidophos, parathion-methyl ve pirimiphos-methyl etkili maddelerinin kalıntıları araştırılmıştır. Örnekler, DFG (Deutsche Forschungsgemeinschaft) S19 çoklu-kalıntı analiz metoduna göre hazırlanmış ve GC/NPD cihazında analiz edilmiştir.

Hasat dönemi başında alınan 15 örneğin altısında toleransı aşmayan miktarlarda dichlorvos kalıntısı tespit edilmiştir. Hasat döneminin sonlarına doğru alınan 15 örneğin ise dördünde yine toleransı aşmayan miktarlarda dichlorvos kalıntısına rastlanılmıştır. Ancak bu örneklerin 10 tanesinde domatesta ruhsatlı olmayan methamidophos kalıntısına da rastlanılmış ve bunlardan sekizindeki değerler, %10-70 arasında değişen oranlarda toleransın üzerinde bulunmuştur. Sadece bir örnekte tespit edilen parathion-methyl kalıntısı, toleransın yaklaşık üç katı üzerinde bulunmuştur.

Anahtar kelimeler: Sanayi domatesi, organik fosforlu insektisitler, kalıntı

ABSTRACT**INVESTIGATIONS ON RESIDUE ANALYSIS
OF SOME INSECTICIDES ON PROCESSING TOMATO
IN MUSTAFAKEMALPASA (BURSA)**

GÜNCAN, Ali

MSc in Department of Plant Protection

Supervisor: Ass. Prof. Dr. Enver DURMUŞOĞLU

13/06/2003, 57 pages

This study which was performed in 2002 presents investigations on residue analysis of some organophosphorus insecticides such as chlorpyrifos-ethyl, diazinon, dichlorvos, fenitrothion, formothion, malathion, methamidophos, parathion methyl and pirimiphos-methyl on samples of processing tomato which were grown in Mustafakemalpasa (Bursa). Samples were prepared according to DFG (Deutsche Forschungsgemeinschaft) S19 multi residue method and analyzed with GC/NPD.

Dichlorvos residues were determined at six of 15 samples which were collected at the beginning of harvest period. These values did not exceed maximum residue limit (MRL). Four of 15 samples that were collected at the end of harvest period contained also dichlorvos residues below the MRL. However 10 of these samples had methamidophos which was not registered on tomato crops, residues. Eight of them exceeded the MRL at rate of 10-70%. Only one sample was found to contain parathion-methyl residues approximately 3 times higher than MRL.

Keywords: Processing tomato, organophosphorus insecticides, residue

TEŞEKKÜR

Bu tez konusunun belirlenmesinde ve gerçekleşmesinde bilgi, tecrübe ve yardımları ile bana destek veren sayın hocam Yrd. Doç. Dr. Enver DURMUŞOĞLU'na, projeye maddi destek sağlayan Ege Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonu'na, kalıntı analizleri için laboratuvarlarında çalışma olanağı sağlayıp, çalışmam süresince yardım ve desteklerini esirgemeyen, başta sayın hocam Prof. Dr. Işık TUĞLULAR, Yrd. Doç. Dr. Ercüment KARASULU olmak üzere tüm E.Ü. İlaç Geliştirme ve Farmakokinetik Araştırma ve Uygulama Merkezi çalışanlarına, E.Ü. Ziraat Fakültesi Bitki Koruma Bölümü çalışanlarına, tezin hazırlanmasına ve basımına yardımcı olan Gıda Yüksek Mühendisi Ahmet Uğur DURU, Ziraat Mühendisi Hakan ÖRNEK'e, sevgi ve desteklerini ile yanımda olan aileme ve arkadaşlarıma teşekkürü bir borç bilirim.

Ali GÜNCAN

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET.....	V
ABSTRACT.....	VII
TEŞEKKÜR.....	IX
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	XIII
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	XIV
KISALTMALAR DİZİNİ.....	XV
1. GİRİŞ	1
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR.....	4
2.1. Türkiye’de yapılan çalışmalar.....	4
2.2. Yurtdışında yapılan çalışmalar.....	7
3. MATERYAL VE METOT.....	13
3.1. Materyal.....	13
3.1.1. Araştırmada Kullanılan Örnekler ve Alındıkları Yerler ...	13
3.1.2. Araştırmada Kullanılan Kimyasal Maddeler	14
3.1.3. Pestisit Standartları	15
3.1.4. Araştırmada Kullanılan Cihaz ve Cam Malzemeler	18
3.2. Metot.....	18
3.2.1. Kalibrasyon Çalışmaları	19
3.2.2. Geri Kazanım (Recovery) Çalışmaları	19

İÇİNDEKİLER (devam)

	<u>Sayfa</u>
3.2.3. DFG S19 Çoklu Analiz Metodu.....	20
3.2.4. Gaz Kromatografisi Cihazı ve Çalışma Şartları	21
4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	23
4.1. Metot Çalışmaları	23
4.1.1. Kalibrasyon Çalışmaları	25
4.2. Örnek Analiz Çalışmaları.....	31
KAYNAKLAR DİZİNİ.....	37
EKLER.....	47
ÖZGEÇMİŞ	57

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
4.1. Chlorpyrifos-ethyl'e ait kalibrasyon eğrisi.....	26
4.2. Diazinon'a ait kalibrasyon eğrisi.....	26
4.3. Dichlorvos'a ait kalibrasyon eğrisi	27
4.4. Fenitrothion'a ait kalibrasyon eğrisi	27
4.5. Formothion'a ait kalibrasyon eğrisi	28
4.6. Malathion'a ait kalibrasyon eğrisi.....	28
4.7. Methamidophos'a ait kalibrasyon eğrisi	29
4.8. Parathion-methyl'e ait kalibrasyon eğrisi.....	29
4.9. Pirimiphos-methyl'e ait kalibrasyon eğrisi	30

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge

Sayfa

3.1. Sanayi domatesi örneklerinin alındığı köyler ve örnek kodları	14
3.2. Gaz Kromatografisi cihazının çalışma şartları.....	22
4.1. Etkili maddelere göre alıkonma zamanları	31
4.2. Sanayi domates örneklerinde tespit edilen etkili maddeler ve kalıntı miktarları (ppb).....	33

KISALTMALAR DİZİNİ

ADI	Günlük Alınabilir Miktar
BHC	Benzen hegzanklorid
dak	dakika
DB	DURABOND
DDT	Diklorodifeniltrikloretan
DFG	Deutsche Forschungsgemeinschaft
ECD	Elektron Yakalama Dedektörü
EPA	ABD Çevre Koruma Kurumu
FDA	ABD Gıda ve İlaç Kurumu
GC	Gaz Kromatografisi
HCB	Hegzaklorobenzen
HP	Hewlett Packard
LD ₅₀	Letal Doz (%50)
NPD	Azot Fosfor Dedektör
ppb	milyarda kısım
SFE	Superkritik sıvı ekstraksiyonu
SPE	Katı-faz ekstraksiyonu

1. GİRİŞ

Hemen her çeşit tarımsal ürünün yetiştirildiği ülkemizde en önemli ürünlerden biri de sanayi tipi domatestir. Türkiye, dünyada sanayi tipi domates üretimi ve işlenmesinde önemli bir paya sahiptir. Ülkemiz, dünya sanayi tip domates üretiminde 1996-2000 yılları arasında, Amerika Birleşik Devletleri ve İtalya'dan sonra 1.080.000-2.050.000 ton arasında değişen üretim miktarı ile üçüncü sırada gelmektedir (Anonymous, 2002a).

Türkiye genelinde ise Bursa, Balıkesir, Çanakkale, Manisa gerek sanayi tipi domates üretimi, gerekse salça ve konserve işleme tesisleri ile önemli yere sahiptir. 1996 yılı verilerine göre, Bursa ilinde yaklaşık 30.000 ha alanda domates üretilmiş ve yaklaşık 1.300.000 ton ürün elde edilmiştir. İl sınırları içerisindeki domates üretiminde önemli bir yeri olan Mustafakemalpaşa ilçesinde ise aynı yıl yaklaşık 8.700 ha üretim alanından 420.000 ton domates elde edilmiştir (Anonymous, 1996a). Bu değerlerden de anlaşılacağı gibi il genelindeki sanayi tipi domates üretiminin yaklaşık üçte biri Mustafakemalpaşa ilçesine aittir. Yörede, çok sayıda sanayi tipi domates işleme tesisleri vardır.

Fakat her türlü tarımsal üründe olduğu gibi sanayi tipi domates yetiştiriciliği de hastalık, zararlı ve yabancı otlar gibi problemlerle karşı karşıyadır. Uygun et al. (1998), domateste zararlı olan böcek türlerinin sayısını 55 olarak bildirmiştir. Öncüler et al. (1992), tarafından bu zararlıların yoğunluklarını tespit etmek amacıyla yapılan çalışmada ise, yoğunlukları bakımından *Macrosiphum euphorbiae* (Thom.) (Hom.,

Aphididae)'nin ilk sırada, *Empoasca decipiens* Paoli ve *Asymmetrasca decedens* (Paoli) (Hom, Cicadellidae)'in ikinci ve *Helicoverpa armigera* (Hbn.) (Lep, Noctuidae)'nın ise üçüncü sırada yer aldığı ortaya konulmuştur. Yurtdışında da, Türkiye'de olduğu gibi, domatesin çok sayıda zararlısının olduğu bilinmektedir (Lange & Bronson, 1981).

Bu zararlılarla mücadelede önerilen insektisitlerin yaklaşık yarısı, organik fosforlu insektisitler grubuna girmektedir (Anonymous, 2002b). Organik fosforlu grubuna giren insektisitlerin kullanımı, dünyada olduğu gibi ülkemizde de oldukça yaygındır. Bu durumun nedenlerini, EPA (Environmental Protection Agency), 1999 yılında yayınladıkları raporda; organik fosforlu insektisitlerin diğer insektisit gruplarına göre daha ucuz, etki spektrumlarının daha geniş ve genel olarak dayanıklılık problemlerinin daha az olması şeklinde özetlemiştir (Anonymous, 1999).

Organik fosforlu insektisitler ise sıcak kanlılar için oldukça zehirli olan pek çok etkili maddeyi içermektedir. Durmuşoğlu et al. (1999), Türkiye'de ruhsatlı insektisitler içinde toksikolojik olarak organik fosforlu insektisitlerin çoğunun "çok zehirli" kategorisinde olduğunu bildirmektedir.

Üreticilerin ürünü garantiye almak gerekçesiyle, insektisitleri ekonomik zarar eşiğini göz önünde bulundurmadan rutin olarak belirli zaman aralıklarında uygulaması (örneğin haftada bir vb.) veya bitkinin fenolojik dönemlerine göre gelişigüzel kullanması, bekleme sürelerine ve tavsiye edilen dozlara uymaması sonucunda, üründe bu insektisitlerin kalıntılarının oluşmasına neden olmaktadır (Anonymous, 1998a). Bu

bileşiklerin, gıdalarda kalıntı olarak alınması da insan sağlığı için tehlike oluşturabilmektedir.

Pestisit kalıntılarını tespit edecek metotların geliştirilmesi, bu çalışmaların ucuz ve basit hale getirilmesi amacıyla dünyada ilk olarak 1940'lı yıllarda kalıntı analizleri yapılmaya başlanmıştır (Walker et al., 1954). Ülkemizde ise bu tür çalışmalar 1950'li yıllarda başlamıştır (Durmuşoğlu & Çelik, 2001). Fakat kalıntı analizi konusunda ülkemizde yapılmış çalışmaların kapsamı oldukça yetersizdir. Yetmiş eleman ve rutin kalıntı analizleri yapabilecek laboratuvar yetersizliği nedeniyle bir çok ürünümüzde olduğu gibi ülkemiz ihracatında önemli bir yere sahip olan sanayi domatesinde de kalıntı sorunun boyutları ortaya yeterince konulamamıştır.

Bu çalışma ile sanayi domatesinde kalıntı probleminin boyutlarına bir ışık tutabilmek için bir kesit alınmış ve alınan örnekler üzerinde organik fosforlu insektisitler grubuna giren, bazı etkili maddelerinin kalıntıları araştırılmıştır.

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Daha önce de söz edildiği gibi dünyada pestisit kalıntıları ile ilgili çalışmalar 1940'lı yıllarda, ülkemizde ise 1959 yılında Ankara Zirai Mücadele İlaç ve Aletleri Enstitüsü Kalıntı Analiz Laboratuvarının kurulmasıyla başlamıştır. Ülkemizde pestisit kalıntıları ile ilgili yapılan ilk çalışma, Otacı & Güvener (1959), tarafından gerçekleştirilmiş bir metot deneme çalışmasıdır. Daha sonraki zamanlarda gerek ülkemizde ve gerekse de yurtdışında pestisit kalıntılarını izlemek için çeşitli çalışmalar yapılmıştır.

2.1. Türkiye’de yapılan çalışmalar

Türkiye’de 1959-1999 yılları arasında kalıntı analizi üzerinde toplam 67 çalışmanın yapıldığını ve bunlarında büyük bir çoğunluğunun, ruhsatlandırma çalışmalarının gereği olan bekleme süresinin tespitine yönelik çalışmalar olduğu belirtilmektedir (Durmuşoğlu & Çelik, 2001).

Ülkemizde sanayi domatesinde pestisit kalıntısı izleme çalışmasına rastlanmamasına rağmen, çeşitli sebze ve meyvelerde bu tip çalışmalar mevcuttur.

Tüketime sunulmuş tarımsal ürünler üzerindeki pestisit kalıntısı izleme çalışmaları ilk olarak, Otacı et al. (1972), tarafından 1969-1970 yılları arasında İstanbul ve Adana’da bulunan çeşitli pazarlardan getirilen domates, sivribiber, patlıcan, hıyar, kabak ve dolmalık biberden oluşan sebze örneklerinde parathion’un kalıntı analizinin yapılmasıyla

başlamıştır. Alınan örneklerde bulunan kalıntıların tolerans değerinin altında olduğu bildirilmiştir.

Güvener et al. (1977), 1973-1977 yılları arasında pazara sunulan çeşitli sebze, meyve, bitkisel yağ ve unlu gıdalardan alınan 372 örnekte klorlandırılmış hidrokarbonlu ve organik fosforlu insektisitlerin kalıntısı üzerinde araştırmalar yapmışlardır. Malathion, diazinon, dimethoat, parathion-ethyl ve parathion-methyl gibi bazı organik fosforlu insektisitler örneklerde bulunmuş, fakat kalıntı miktarı toleransın altında kalmıştır.

Yiğit (1977), tarafından Marmara Bölgesi'nde birçok sebze ve meyvede çeşitli pestisit kalıntılarını araştırılmış ve örneklerin %83'ünde çeşitli ilaç kalıntılarına rastlanmıştır. Analize alınan örneklerin ortalama %4,6 'sında, %10-16 arasında değişen oranlarda tolerans üstü kalıntı saptanmıştır.

Güvener et al. (1981), 1978 yılında Adana ve Antalya'daki bahçelerden alınan 14 örnekte, primiphos-methyl ve methamidophos kalıntıları üzerinde çalışmışlardır. Yine aynı araştırmacılar, 1979 ve 1980 yılları arasında Ankara'da yaptıkları denemelerle sözü edilen etkili maddelerin bazı ticari preparatlarının bekleme sürelerini tespit edebilmek için salatalık, biber, domates ve taze fasulye örneklerinde kalıntı analizleri yapmışlardır. Sözü edilen etkili maddelerin miktarları toleransların altında bulunmuştur.

Güvener et al. (1984), 1982 ve 1983 yılları arasında İzmir ve Adana yöresindeki bahçelerden alınan çeşitli sebze ve meyvelerden oluşan 51

örnekte bazı pestisit kalıntıları incelenmişlerdir. Analizler sonucunda bir asma yaprağı örneğinde parathion-methyl miktarı, bir domates ve bir maydanoz örneğinde methamidophos miktarı ve bir hıyarörneğinde ise endosulfan miktarı tolerans değerlerinin üzerinde bulunmuştur.

Hışıl & Tufan (1984), çeşitli sebze ve meyvelerde bazı klorlandırılmış hidrokarbonlu ve organik fosforlu insektisitlerin kalıntıları üzerinde araştırma yapmışlar ve örneklerde çoğu organik fosforlu olan 10 çeşit pestisit kalıntısının tespit edildiğini belirtmişlerdir.

Diğer taraftan Tufan (1984), İzmir Merkez Hali'nden 1981 ve 1982 yıllarında alınan 19 meyve ve 35 sebze örneğinde yine çeşitli klorlandırılmış hidrokarbonlu ve organik fosforlu insektisitlerin kalıntıları üzerinde çalışma yapmıştır. Örneklerin analizi sonucunda BHC, dieldrin, heptachlor gibi klorlandırılmış hidrokarbonlu ve malathion, parathion, diazinon gibi organik fosforlu insektisitlerin kalıntıları tespit edilmiştir. Bulunan kalıntı miktarlarının çeşitli ülkelerin tolerans değerlerinden düşük olduğu ifade edilmiştir.

Gıdalarda zirai ilaç kalıntı düzeylerinin saptanması amacıyla ülkemizde bir çok İl Gıda Kontrol Laboratuarlarının ortaklaşa yürüttükleri bir proje kapsamında, 1990-1994 yılları arasında Antalya, Muğla (Fethiye) ve İzmir'den alınan toplam 1.920 örnek, çeşitli gruplara ait insektisit ve fungusit kalıntıları yönünden incelenmiştir. İnsektisit kalıntıları bakımından sera domatesi örnekleri %89,36, hıyar örnekleri %89,3 ve biber örnekleri ise %88,5 oranında toleranslara uygun bulunmuştur (Anonymous, 1996b).

Aysal et al. (1999), domates ve domates ürünlerindeki chlorpyrifos kalıntılarının durumunu incelemek için radyoizotop izleme tekniği ile çeşitli denemeler yapmışlardır. Denemeler sonucunda, bulunan kalıntı miktarları Codex Alimentarius Komisyonunun belirlediği tolerans değerinin altında olduğu bildirilmiştir.

Durmuşoğlu (2002), 1999-2001 yılları arasında İzmir’de Menderes, Kemalpaşa, Seferihisar ve Emiralem ilçeleri pazarları ile İzmir Sebze ve Meyve Hali’nden alınan, 32 domates ve 32 hıyar olmak üzere toplam 64 örnekte bazı organik fosforlu insektisitlerin kalıntı analizini yapmıştır. Domates örneklerinin 12 tanesinde organik fosforlu insektisit kalıntısına rastlandığı, bir örnekte dichlorvos, bir başka örnekte chlorpyrifos-ethyl ve iki örnekte ise parathion-methyl kalıntısının tolerans değerlerinin üzerinde tespit edildiği ve hıyar örneklerinde ise dichlorvosun iki örnekte tolerans üstü kalıntı miktarı gösterdiği bildirilmiştir.

2.2. Yurtdışında yapılan çalışmalar

Yurtdışında yapılan çalışmalar ülkemizdeki yapılan çalışmalara oranla daha kapsamlı çalışmalardır. Gelişmiş ülkeler, pestisit kalıntıları ile ilgili çalışmaları bir devlet politikası haline getirmişlerdir. İlgili kuruluşlar, yaptıkları pazar sürveylerinde, pestisit kalıntılarını, bir program dahilinde rutin olarak her yıl yapmaktadırlar. Ülkemiz gibi gelişmekte olan ülkelerde ise bu çalışmalar bağımsız projeler halinde yürütülmektedir (Durmuşoğlu, 2003).

Frank et al. (1987), 1980 ve 1985 yılları arasında, Kanada’nın Ontario kentindeki pazarlardan kuşkonmaz, fasulye, havuç, lahana, hıyar,

soğan, patates, mısır ve domatesten oluşan toplam 354 örnekte çeşitli insektisit, fungusit ve herbisit kalıntıları yönünden inceleme yapmışlardır. Araştırma sonucunda örneklerin çok az bir kısmının, toleransı geçen kalıntı seviyelerine sahip olduğunu ve bunların, patatesten aldicarb ve linuron, havuçta ise chlorobromuron etkili maddelerinin olduğu belirtilmiştir.

Avustralya’da, 1961’den beri her sene rutin olarak yapılan Ulusal Kalıntı Surveyi (National Residue Survey) kapsamında yürütülen bir çalışma da 95.185 örnekte, insektisit, fungusit ve antibiyotik gibi üretiminde tarımsal girdi olarak kullanılan kimyasalların kalıntısı izlenmiştir. Analiz edilen örneklerin sadece %1’inde (809) tolerans değerini geçen kalıntı miktarlarına rastlanmıştır (Anonymous, 1996c).

Dejonckheere et al. (1996), 14 çeşit meyve, 22 çeşit sebze ve 7 çeşit diğer grup gıda ürünlerinde 2 yıllık (Nisan 1991-Mart 1993) bir zaman diliminde 3.689 örnekte çeşitli pestisitlerin kalıntı izleme çalışmasını yapmışlardır. Elde edilen sonuçlara göre, yapraklı sebzelerin %31,1’inde, diğer sebzelerin %72,3’ünde, meyvelerin %51,4’ünde ve diğer örneklerin % 67,2’sinde pestisit kalıntılarına rastlanılmadığı ve yapraklı sebzelerde bulunan bazı kalıntı miktarlarının toleransın üstünde olduğu vurgulanmıştır.

Neidert & Saschenbrecker (1996), Ocak 1992 ve Mart 1994 arasındaki 27 aylık periyotta Kanada’nın muhtelif bölgelerinden toplanan 21.982 sebze ve meyve örneğinde, 200’ün üzerinde pestisit kalıntı izleme çalışmasını yapmışlardır. Kanada’da üretilen ürünlerden alınan 5.784 örneğin 32 (%0,55)’inde, ithal edilen ürünlerden alınan 16.198

örneğin ise 464 (%2,86)'ünde ise toleransı geçen kalıntı miktarlarına rastlanmıştır.

Plowman (1996) ise, Avustralya'da 1992-1994 yılları arasındaki zamanda alınan, toplam 1.057 taze sebze ve meyve örneğinde, 6 organik klorlu, 13 organik fosforlu, 2 sentetik piretroit, 1 karbamatlı ve çeşitli fungusitlerden oluşan toplam 25 tane etkili maddenin kalıntıları üzerinde çalışmıştır. Analizi yapılan örneklerin %98,9'unda tolerans değerinin üzerinde kalıntı miktarına rastlanılmadığı belirtilmiştir.

Mısır'da yürütülen iki ayrı çalışmada ülkenin yerel pazarlarından toplanan 1995'te 397 ve 1996'da ise 1.579 örnekten oluşan çeşitli sebze ve meyveler üzerinde pestisit kalıntı izleme çalışması yapılmıştır. 1995 yılında örneklerin %1,76'sı, 1996 yılında ise %2,59'un toleransların üzerinde kalıntı içerdiği belirtilmiştir (Dogheim et al., 1999, 2001).

Diğer taraftan Juhler et al. (1999), Danimarka'da 1995-1996 yılları arasında alınan 4.182 örnek üzerinde kullanımı yasak olan fakat gıda ve çevre de hala kalıntısına rastlanan lindane, DDT ve HCB gibi pestisitlerin kalıntıları üzerinde izleme çalışması yapmışlardır. 2.515 meyve ve sebze örneğinin %10'unda kalıntıya rastlanmış, bunların da %0,6'sı tolerans değerinin üzerinde bulunmuştur.

Yen et al. (1999), Ekim 1996 ve Mayıs 1997 aylarında ikiz ada ülkeleri Trinidad ve Tobago'dan, Trinidad'ta yaptıkları pazar sürveyinden aldıkları örnekler üzerinde organik fosforlu insektisitlerin kalıntısı üzerinde çalışma yapmışlar ve o bölgedeki organik fosforlu insektisitlerin kullanma oranları ve durumunu değerlendirmişlerdir. Yapılan analizler

sonucunda örneklerin %10'nunun ulusal tolerans değerlerini aşan kalıntı miktarına sahip olduğunu ve en sık kalıntısına rastlanan etkili maddelerin methamidophos, triazophos, prophenphos ve diazinon olduğunu bildirmişlerdir.

Ayrıca Wang et al. (1999), Çin'in Qianjiang bölgesinde bulunan 2 kasaba ve Hubei bölgesinden 6 grup tarımsal ürün üzerinde organik klorlu ve organik fosforlu insektisitlerin kalıntılarına rastlamışlardır. Alınan sebze örneklerinde phoxim ve methamidophos etkili maddelerinin kalıntı miktarları toleransın üzerinde bulunmuştur.

Ripley et al. (2000), 1991'den 1995'e kadar olan 5 yıllık bir zaman içerisinde Ontario (Kanada)'da üretilen çeşitli sebze ve meyvelerden oluşan toplam 2.338 örnek üzerinde pestisit kalıntısı izleme çalışması yapmışlardır. Sebze örneklerinin %3,2'si ve meyve örneklerinin %3,1'inde tespit edilen kalıntı miktarları ulusal tolerans değerlerinin üzerinde bulunmuştur.

Zidan et al. (2000), Mısır'da kış ayında yetişen bitkiler için Aralık 1998 ve Ocak 1999 ayları, yazın yetişenler içinse 1999 yılının Haziran, Temmuz ayları boyunca alınan, toplam 18 sebze ve meyve örneklerinde çeşitli grup pestisitlerin kalıntılarını izleme çalışması gerçekleştirmişlerdir. Yapılan analizler sonucunda örneklerin çok az bir kısmındaki kalıntı seviyeleri tolerans değerinin üzerinde bulunmuştur.

Abbassy (2001), Mısır'ın Alexandria şehrinde Haziran 1997 ve Ağustos 1998 yılları arasındaki zaman diliminde toplanan domates, patlıcan, hıyar, patates gibi 78 sebze ve elma, üzüm, portakal gibi 44

meyve örneğinde bazı pestisit kalıntıları üzerinde çalışmalar yapmıştır. Kalıntı bulunan örnekler yıkama, dilimleme gibi çeşitli aşamalardan geçirilip tekrardan analize edilmişlerdir. Elde edilen sonuçlara göre önceden kalıntı içeren örneklerin, sözü edilen aşamaları geçirdikten sonra kalıntı seviyelerinin aşağıya çekildiği gözlenmiştir.

Andersen & Poulsen (2001), 1998 ve 1999 yıllarında Danimarka'daki bazı gıda fabrikalarından aldıkları 4.150 örnekte çeşitli pestisitlerin kalıntı izleme çalışması yapmışlardır. Meyve örneklerinin %4'ünde ve sebze örneklerinin %1'inde toleransın üstünde kalıntı miktarının bulunduğu belirtilmiştir.

Akiyama et al. (2002), Japonya'nın Hyogo bölgesinde Nisan 1995 ve Mart 2000 tarihleri arasındaki 5 yıllık bir periyotta 765 tane (478 yerel, 287 ithal) örnek üzerinde pestisit kalıntı izleme çalışması yapmışlardır. Yaptıkları analizler sonucunda yerel ürünlerin %55'inde, ithal ürünlerin ise %38'inde tolerans değerini aşan miktarlarda kalıntı bulmuşlardır.

Safi et al. (2002), Filistin'nin Gazze ilindeki 15 bölgeden aldıkları 45 tane domates, hıyar ve çilek örneklerinde çeşitli pestisit kalıntıları üzerinde çalışmalar yapmış ve çilek örnekleri hariç diğer örneklerin kalıntı seviyelerinin toleransın altında olduğunu belirtmişlerdir.

Singh & Gupta (2002), 1999-2000 yılları arasında Jaipur (Hindistan)'un yarı kurak ve sulanabilir alanlardan toplanan ve çeşitli sebzelerden oluşan 162 örnekte organik klorlu, organik fosforlu ve sentetik piretroit grubuna ait insektisitlerin kalıntılarını araştırmışlardır.

Analizler sonucunda sadece 4 örnekte kalıntıların ulusal tolerans değerini aştığı belirtilmiştir.

Avrupa Birliği'ne bağlı 15 üye ülke (Belçika, Danimarka, Almanya, Yunanistan, İspanya, Fransa, İrlanda, İtalya, Luksemburg, Hollanda, Avusturya, Portekiz, Finlandiya, İsveç, ve İngiltere) ve henüz üye olmayan Norveç, İzlanda ve Liechtenstein'da, 1996'dan beri her sene düzenli olarak Avrupa Birliği'nce kurulmuş bir komisyon yönetiminde çeşitli gıda grupları üzerinde pestisit izleme çalışmaları yapılmaktadır. Örneğin, 2000 yılında yapılan çalışmada, bu ülkelerden toplanan yaklaşık 45.000 ürün üzerinde 151 çeşit pestisit kalıntıları araştırılmıştır. Araştırma sonucunda, örneklerin %61'inde pestisit kalıntısı tespit edilememiş, %35'inde toleransların altında değerler bulunmuş ve %4'ünde ise hem Avrupa Birliği hem de ulusal tolerans değerlerini aşan miktarlarda pestisit kalıntıları tespit edilmiştir (Anonymous, 2002c).

Yine, Amerika Birleşik Devletleri'nde 1992 yılından beri FDA (Food and Drug Administration) tarafından her sene üretilen ve ithal edilen çeşitli tarımsal ürünlerde pestisit kalıntı izleme çalışmaları sürdürülmektedir. En son olarak, 2000 yılında yapılan kalıntı izleme çalışması dahilinde 6.523 yerli (2.525) ve ithal (3998) üründe 400'e yakın pestisit kalıntıları araştırılmıştır. Analiz edilen yerli ürünlerin %0,7'sinin, ithal ürünlerin ise %3,8'inin ulusal tolerans değerlerini aşan miktarlarda pestisit kalıntısı içerdiği belirtilmiştir (Anonymous, 2002d).

3. MATERYAL VE METOT

3.1. Materyal

3.1.1. Araştırmada Kullanılan Örnekler ve Alındıkları Yerler

Analiz için, Mustafakemalpaşa (Bursa) ilçesindeki TAT KONSERVE A.Ş. fabrikasından alınan bilgiler ışığında ilçeyi temsil edebilecek 15 farklı köyden, 05.08.2002 (hasat sezonu başı) ve 25.08.2002 (hasat sezonu sonu) tarihlerinde olmak üzere toplam iki kere sanayi domateslerinden örnekler alınmıştır. Bu köyler; Adaköy, Aralık, Azatlı, Çeltikçi, Demireli, Derecik, Durumtay, Güllüce, Kavaklı, Koşuboğazı, Mustafakemalpaşa Merkez, Ocaklı, Orhaniye, Yalıntaş, Yumurcaklı'dır (Çizelge 3.1). Örnekler, Anonymous (2000)'e göre her biri en az 1 kg (yaklaşık 10 tane) olmak üzere fabrikaya domates getiren römorklardan rasgele alınmıştır.

Alınan örnekler soğuk zinciri ile laboratuara getirilip -18 derecedeki derin dondurucuda analiz edinceye kadar muhafaza edilmiştir.

Çizelge 3.1. Sanayi domatesi örneklerinin alındığı köyler ve örnek kodları

Köyler	Örnek Kodu	
	I. Dönem (05.08.2003)	II. Dönem (25.08.2003)
Adaköy	ADA1	ADA2
Aralık	ARA1	ARA2
Azatlı	AZA1	AZA2
Çeltikçi	ÇEL1	ÇEL2
Demireli	DEM1	DEM2
Derecik	DER1	DER2
Durumtay	DUR1	DUR2
Güllüce	GÜL1	GÜL2
Kavaklı	KAV1	KAV2
Koşubogazı	KOŞ1	KOŞ2
Merkez	MER1	MER2
Ocaklı	OCA1	OCA2
Orhaniye	ORA1	ORA2
Yalıntaş	YAL1	YAL2
Yumurcaklı	YUM1	YUM2

3.1.2. Araştırmada Kullanılan Kimyasal Maddeler

Çözücüler: Analiz için kullanılan çözücüler, aseton, diklormetan, etil asetat, n-hegzan, izooktan, toluen (LabScan) olup her biri analitik ve kromatografik saflıktadır.

Celite 545 (Merck)

Sodyum Klorür (Merck)

Susuz Sodyum Sülfat (Merck)

Florosil (Merck): 60/100 mesh irilikteki Florosil, etüvde 130 °C'de en az 2 saat bırakıldıktan sonra desikatörde soğutulmuş ve muhafaza edilmiştir.

Silika Jel (Merck): Kullanmadan önce 130 °C'de en az 5 saat etüvde bırakıldıktan sonra desikatörde soğutulmuştur. Deaktive etmek için her 98,5 g silika jel için 1,5 ml distile su eklenerek en az 2 saat çalkalanmıştır.

Cam yünü, filtre kağıdı, kurutma kağıdı

Eluentler:

Eluent 1: n-hegzan + toluen 65 : 35 v/v

Eluent 2: toluen

Eluent 3: toluen + aseton 95 : 05 v/v

Eluent 4: toluen + aseton 8 : 2 v/v

3.1.3. Pestisit Standartları

Çalışma için domates zararlıları ile kimyasal savaşta yaygın olarak kullanılan organik fosforlu insektisitlerden, chlorpyrifos-ethyl, diazinon, dichlorvos, fenitrothion, formothion, malathion, methamidophos, parathion-methyl ve pirimiphos-methyl (Dr. Ehrenstorfer GmbH) seçilmiştir. Ancak diğer bazı organik fosforlu bileşiklerin standartlarının

temin edilmesindeki zorluklar nedeniyle çalışma kapsamına alınmamıştır. Söz konusu olan etkili maddelere ait özellikler, Öncüler (2000), Anonymous (2002b) ve Tomlin (2000)'den derlenerek aşağıda verilmiştir.

Chlorpyrifos-ethyl: Kontakt, mide zehiri ve gaz etkili bir insektisittir. Balarıları ve balıklara çok zehirlidir. Zehirlilik sınıfı 2 olan bu insektisitte LD₅₀: ağızdan 270-914 mg/kg, deriden 2.000 mg/kg'dır. ADI ise 0,01 mg/kg'dır. Bekleme süresi, 15-20 gündür. Domatesin ana zararlılardan bir olan *H. armigera*' ya karşı ruhsatlıdır. Ayrıca toprakaltı zararlıları için zehirli yem hazırlamada da kullanılır.

Diazinon: Kontakt ve mide zehiri etkilidir. Akarisit etkiye de sahiptir. Balarıları ve balıklara zehirlidir. Parazitoit böceklerle ise etkisi düşüktür. Zehirlilik sınıfı 3'dür. LD₅₀: ağızdan 300-850 mg/kg, deriden 3.600 mg/kg'dır. Bekleme süresi 7-15 gündür. Günlük alınabilir miktarı (ADI): 0,002 mg/kg'dır. Kullanım alanı oldukça geniş bir insektisit olup domateslerde yaprakbitleri (Hom., Aphididae), thripsler (Thy., Thripidae) ve yaprak pireleri (Hom., Cicadellidae) gibi yaygın olarak görülen zararlılara karşı kullanılır.

Dichlorvos: Gaz ve kontakt etkilidir. Akarisit etkisi de vardır. Yurdumuzda üretilen etkili maddelerdendir. Balarıları ve balıklara zehirlidir. Zehirlilik sınıfı 1 olup, LD₅₀: ağızdan 514-580 mg/kg, deriden 75 mg/kg'dır. Bekleme süresi 3-5 gündür. ADI: 0,004 mg/kg'dır. Gaz etkili oluşu nedeniyle seralarda çok kullanılan bir insektisittir. Yine yukarıda bahsedilen zararlılar için yaygın olarak kullanılmaktadır.

Fenitrothion: Kontakt ve mide zehiri etkilidir. Balarısı, parazitoit ve predatör böcekler, balıklar ve kuşlara etkisi düşüktür. Zehirlilik sınıfı 2'dir. LD₅₀: ağızdan 250-500 mg/kg, deriden 1.300 mg/kg'dır. Bekleme süresi 15 gündür. ADI: 0,001 mg/kg'dır. Sebzelerde yaprakbitleri gibi zararlılara karşı önerilmektedir.

Formothion: Kontakt, mide zehiri ve gaz etkilidir. Penetrasyon yeteneği de iyidir. Balarıları ve balıklara zehirlidir. Zehirlilik sınıfı 2 olup LD₅₀: ağızdan 255-290 mg/kg, deriden 1.680-2.830 mg/kg'dır. ADI ise 0,001 mg/kg'dır. Bekleme süresi 15-20 gündür. Sebzelerde beyazsinek gibi zararlılara karşı ruhsatludur.

Malathion: Kontakt, mide zehiri ve buhar etkilidir. Akarisit özelliği de vardır. Balarıları, parazitoit ve predatör böcekler, balıklara etkisi düşüktür. Zehirlilik sınıfı 3 olan bu insektisitte LD₅₀: ağızdan 2.800 mg/kg, deriden 4.100 mg/kg'dır. ADI: 0,02 mg/kg'dır. Bekleme süresi 7 gündür. Domates zararlılarının çoğuna karşı ruhsatludur.

Methamidophos: Kontakt ve mide zehiri etkilidir. Akarisit etkisi de vardır. Yurdumuzda üretilen etkili maddelerdendir. Balarıları, parazitoit ve predatör böcekler için zehirlidir. Zehirlilik sınıfı 1 olan bu insektisitte LD₅₀: ağızdan 18-21 mg/kg, deriden 118 mg/kg'dır. ADI: 0,0006 mg/kg, bekleme süresi 21 gündür. Genel olarak yaprakbitlerine karşı kullanılır. Domateste ruhsatlı değildir.

Parathion-methyl: Kontakt, mide zehiri ve gaz etkilidir. Balarıları, parazitoit ve predatör böcekler; balıklar ve av hayvanları için çok zehirlidir. Zehirlilik sınıfı 1'dir. LD₅₀: ağızdan 9-25 mg/kg, deriden 300-

400 mg/kg'dır. Günlük alınabilir miktar 0,02 mg/kg'dır. Bekleme süresi 15 gündür. Danaburnu (*Gryllotalpa gryllotalpa* L. [Ort., Gryllotalpidae]) için ruhsatludur.

Pirimiphos-methyl: Kontakt ve fümigant etkilidir. Akarisit etkisi de vardır. Zehirlilik sınıfı 3 olup LD₅₀: ağızdan 2.000 mg/kg, deriden 4.592 mg/kg'dır. ADI ise 0,01 mg/kg'dır. Yaprakbiti ve beyazsinek gibi zararlılara karşı kullanılmaktadır.

3.1.4. Araştırmada Kullanılan Cihaz ve Cam Malzemeler

a) Cihazlar:

- Yüksek hızlı blender (Waring Commercial Blender)
- Vakumlu rotary evaporator (Heidolph LABOROTA 4000)
- Gaz kromatografisi (HP 6890 GC System)

b) Cam Malzemeler:

-Nuçe erleni ve porselen süzgeci, 250 ve 500 ml'lik şilifli balon, 500 ml'lik musluklu ayırma hunisi, 100 ve 250 ml'lik mezür, cam kolon (90 mm uzunluk, 20 mm çap), cam huni, 5 ve 10 ml'lik pipet, 25 ml'lik balon joje, cam vial.

3.2. Metot

Ülkemizde kullanılmakta olan pestisit kalıntı analiz metotları Tarım Bakanlığı tarafından 1998 yılında derlenmiştir (Anonymous, 1998b). Bu derlemede domateslerde uygulanabilecek organik fosforlu insektisitlerin

kalıntılarını tespit etmek için kullanılan analiz metotları, tek bir etkili madde ya da çoklu bir gruba göre verilmiştir.

Yurtdışında yaygın olarak kullanılan tek bir etkili madde ya da çoklu analiz metotları ise Anonymous (2000)'de toplanmıştır.

Bu çalışmada mevcut olan cihaz, malzeme, domates örneği ve diğer imkanlar düşünülerek çoklu kalıntı analiz metotlarından biri olan DFG (Deutsche Forschungsgemeinschaft) S19 çoklu-kalıntı analiz metodu (Anonymous, 1992) baz alınarak analizler yapılmıştır.

3.2.1. Kalibrasyon Çalışmaları

Kalıntı analizleri yapılacak organik fosforlu etkili maddelerin standartları, aseton içinde çözülerek stok çözeltiler elde edilmiştir. Her bir etkili madde için 100, 200, ve 500 ppb'lik 3 standart çözelti hazırlanmıştır. Standart çözeltilerinin kalibrasyon çalışmaları ileride detayları verilen cihaz ve analiz şartlarında gerçekleştirilmiştir. Üç farklı konsantrasyondaki her bir karışım (mix) solüsyonunun analiziyle kalibrasyon eğrileri elde edilmiştir.

3.2.2. Geri Kazanım (Recovery) Çalışmaları

Domates örneklerinden organik fosforlu insektisitlerin kalıntılarının ekstraksiyonu için metot belirlendikten sonra geri kazanım (recovery) çalışmaları gerçekleştirilmelidir. Ancak bu çalışmanın yürütüldüğü laboratuvar ve cihaz koşullarında domates için geri kazanım çalışmaları yapıldığından (Durmuşoğlu, 2002) kısıtlı proje bütçesi nedeniyle tekrar edilmemiştir.

3.2.3. DFG S19 Çoklu Kalıntı Analiz Metodu

Metot, standart olarak ekstraksiyon (aseton), sıvı/sıvı ayırma (diklormetan) ve temizleme (clean-up) safhalarından oluşmuştur.

a) Ekstraksiyon

100 g örnek 200 ml aseton eklenerek blendırda 3 dakika yüksek hızda homojenize edilmiştir. Karışım üzerine 10 g celite eklenerek tekrar 10 saniye daha homojenize edilmiştir.

b) Sıvı/Sıvı Ayırma

Karışım filtre kağıdı konulmuş nuçe üzerinden düşük vakum altında nuçe erlenine süzölmüştür. Elde edilen süzöntü, 500 ml'lik ayırma hunisine konulmuş ve üzerine 20 g sodyum klorür eklenerek 3 dakika kuvvetlice çalkalanmıştır. Sonra üzerine 100 ml diklormetan ekleyerek 2 dakika daha çalkalayıp, fazların ayrılması için yaklaşık 10 dakika bekletilmiştir. Fazlar ayrılınca alttaki sulu faz atılmış, üstteki organik faz ise sırasıyla cam yünü ve susuz sodyum sülfat kullanılarak hazırlanmış huniden 500 ml'lik balona süzölmüştür. Süzme işlemi bittikten sonra ayırma hunisi iki kez etil asetat ile çalkalanıp aynı huniden yine aynı balona toplanmıştır. Süzöntü evaporatörde, 40-50 °C'de yaklaşık 2 ml kalana kadar konsantre edilmiştir.

c) Temizleme

Florosil kolonda temizleme

Florosil kolon, cam kolonun altına cam yünü ve üzerine 1 g florosil eklenerek, oluşturulmuştur. Daha önceki aşamada elde edilen

konsantrasyon 10 ml etil asetat ile çözülüp hazırlanan bu kolondan geçirilerek 250 ml'lik balona toplanmış ve evaporatörde yaklaşık 2 ml kalana kadar konsantre edilmiştir. Elde edilen konsantrasyon 5 ml izooktan ile çözülüp, 60-70 °C'de evaporatörde 1 ml kalana kadar konsantre edilmiştir.

Silika jel kolonda temizleme

Silika jel kolon sırasıyla, en altta cam yünü, 1 g önceden deaktive edilmiş silika jel, susuz sodyum sülfat ve en üstte tekrar cam yünü kullanılarak hazırlanmıştır. Bu kolondan önce 5 ml n-hegzan geçirilerek kolonun şartlanması sağlanmıştır. Daha sonra konsantre edilmiş örnek kolona konulup üzerine 1 ml n-hegzan konularak örneğin kolondan geçirilmesi sağlanmıştır. Bu aşamadaki çıkan sıvı atılmıştır. Sonra, 5 ml eluent 1, önce örneği içeren balonuna konulup yavaşça çalkalanmış ve hemen ardından kolondan geçirilerek 25 ml'lik balon jojeye toplanmıştır. Aynı işlem sırasıyla 5'er ml eluent 2, eluent 3 ve eluent 4 ile yapılarak yine aynı balon jojeye toplanmıştır. Bu solüsyon viale alınarak cihaza verilmiştir.

3.2.4. Gaz Kromatografisi Cihazı ve Çalışma Şartları

Temizlenmiş ve uygun hacme kadar seyreltilmiş eluat gaz kromatografisi cihazına, cihaza entegre olarak bulunan otomatik enjektör tarafından enjekte edilmiştir. Analizin yapıldığı gaz kromatografisinin çalışma şartları Çizelge 3.2'de verilmiştir.

Kalıntı miktarları Hewlett Packard HP GC ChemStation yazılımı tarafından otomatik olarak hesaplanmıştır.

Çizelge 3.2. Gaz Kromatografisi cihazının çalışma şartları

Cihaz	HP 6890 GC System
Otomatik enjektör	HP GC 6890 Injector
Dedektör	Nitrogen Phosphorous Detector (NPD)
Dedektör sıcaklığı	300 °C
İnlet	Splitless
İnlet sıcaklığı	250 °C
İnlet basıncı	10,90 psi
Kolon	J&W DB-1 (%100 Dimethylpolysiloxane) 30,0 m x 320,00µm çap - 0,25µm film kalınlığı
Taşıyıcı gaz	Helyum
Make up gaz	Azot
Hidrojen akış hızı	3,0 ml/dak
Hava akış hızı	60,00 ml/dak
Kolon + Make up akış hızı	2,7 ml/dak
Fırın sıcaklığı	70 °C (2dak) $\xrightarrow{25^{\circ}C/dak}$ 150°C 150°C $\xrightarrow{3^{\circ}C/dak}$ 200 °C 200 °C $\xrightarrow{8^{\circ}C/dak}$ 280 °C (10 dak).

4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

4.1. Metot Çalışmaları

Pestisit kalıntı analizlerinde kullanılan pek çok ekstraksiyon metodu bulunmaktadır. Gelişen teknoloji beraberinde bu tür çalışmaların sonuçlarını daha kolay, daha hassas ve daha çabuk elde edilmesini sağlamıştır. Bu yüzden gerek metot ve gerekse de araştırma sayıları hızla artmaktadır (Sherma, 2001). Bu metotların bazıları tek bir etkili maddenin tespitine özelleşirken bazıları da birden fazla etkili maddenin (çoklu-kalıntı) analizi de kullanılabilmektedir. Yaygın olarak kullanılan metotlar, ülkemizde Tarım ve Köyişleri Bakanlığı tarafından 1998'de (Anonymous, 1998b), dünyada ise Anonymous (2000) ve Motohashi et al. (1996) tarafından derlenmiştir.

Son yıllarda yapılan metot geliştirme çalışmalarının paralelinde çok sayıda yeni ekstraksiyon metotları geliştirilmiştir. Bunların arasında katı-faz (solid-phase) ekstraksiyonu (SPE), superkritik sıvı (supercritical fluid) ekstraksiyonu (SFE) ve katı-faz mikroekstraksiyonu en gözde olan yöntemlerdir. Bu yöntemlerin geliştirme amaçları, ekstraksiyonda kullanılan kanserojen riski yüksek olan çözücülerin kullanımını azaltmak, ekstraksiyon aşamasındaki süreyi azaltıp daha hızlı bir otomasyon sağlamak ve daha etkili, hassas sonuçlar elde etmek şeklinde özetlenebilir (Wan & Wong, 1996).

Fakat sözü edilen yöntemler halen oldukça maliyetli metotlardır. Bu çalışmada, eldeki imkanlar değerlendirildiğinde klasik ekstraksiyon aşamalarını içeren DFG S19 çoklu kalıntı analiz metodu kullanılmıştır

(Anonymous, 1992). Metot, temel olarak ekstraksiyon (aseton), sıvı/sıvı ayırma (diklormetan) ve temizleme (clean-up) safhalarından oluşmaktadır.

DFG S19 çoklu-kalıntı analiz metodunun en olumsuz yanı, sıvı/sıvı ayırma aşamasında kullanılan ve yüksek derecede toksik olan diklormetan çözücüsünün kullanılmasıdır. Koinecke et al. (1994)'ın yaptığı bir çalışmada bu çözücünün yerine siklohegzan, tertiary-butil-metil-eter gibi daha az toksik olan çözücülerin kullanılmasının daha uygun olacağını belirtmiştir. Diğer taraftan Specht et al. (1995) ise diklormetanın yerine etil asetat/siklohegzan (1/1) karışımının en uygun olacağına karar vermişlerdir. Bu çalışma kapsamında ise çözücü olarak diklormetan kullanılmıştır.

Temizleme aşamasının birincisinde, hazırlanan küçük cam kolona florosil, ikincisinde ise silika jel maddeleri kullanılmıştır. Tekel & Hatik (1996) yaptıkları derlemede çeşitli temizleme aşamalarını kıyaslamışlardır. Aynı derlemede gıdalar ve bitkisel materyaller için uygulanan temizleme tekniklerinde, florosil, alumina ve silika jel gibi adsorbant maddelerin uygun olduğu belirtilmiştir.

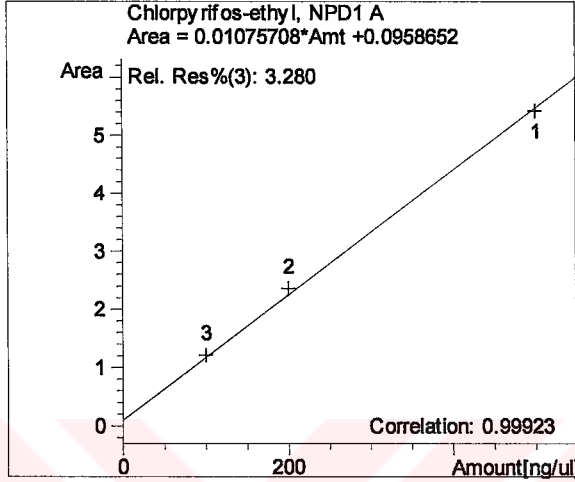
Elde edilen ekstraktalar 50 ppb'lik tespit edilme limiti ile gaz kromatografisi cihazı ile analiz edilmiştir. Torres et al. (1996), meyve ve sebzelerde pestisit kalıntılarının belirlenmesi hakkında yaptıkları derlemede, çeşitli pestisit gruplarının kalıntılarını belirlemek için tavsiye edilen bazı dedektör tiplerinden bahsetmişlerdir. Sözü edilen derlemede, NPD dedektörün, organik fosforlu insektisitlerin kalıntılarını araştırmada önemli bir yere sahip olduğu belirtilmiştir. Yine aynı

derlemede, çeşitli dedektör tiplerinin çeşitli insektisit gruplarının kalıntılarının analizinde kullanıldığını ve NPD dedektörün genellikle diğer selektif dedektörlerle birlikte pestisit kalıntı izleme çalışmalarında kullanıldığı belirtilmiştir. Benzer bir çalışmada, maliyet ve performans açısından düşünüldüğünde ECD (Electron Capture Detector) ve NPD dedektörlerinin kombinasyonu olan bir gaz kromatografisi cihazın, bitkisel materyalde pestisit kalıntı izleme çalışmaları için uygun olduğu belirtilmiştir (Tekel & Hatrik, 1996). Bu çalışmada ise mevcut imkanlara dahilinde NPD dedektör kullanarak organik fosforlu insektisitlerden bazı etkili maddelerin kalıntısı araştırılmıştır.

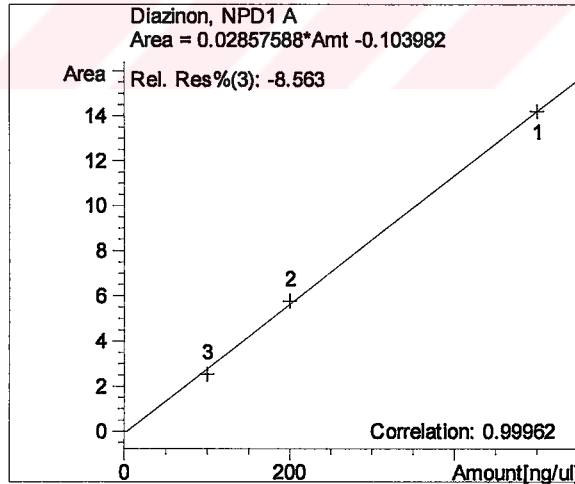
4.1.1. Kalibrasyon Çalışmaları

Materyal ve metot kısmında belirtildiği gibi kalıntı analizleri yapılacak organik fosforlu etkili maddelerin standartları, aseton içinde çözülerek stok çözeltiler elde edilmiştir. Her bir etkili madde için 100, 200, ve 500 ppb'lik 3 standart çözelti hazırlanmıştır. Üç farklı konsantrasyondaki her bir karışım solüsyonunun analiziyle elde edilen kalibrasyon eğrileri aşağıda görülmektedir (Şekil 4.1 - 4.9).

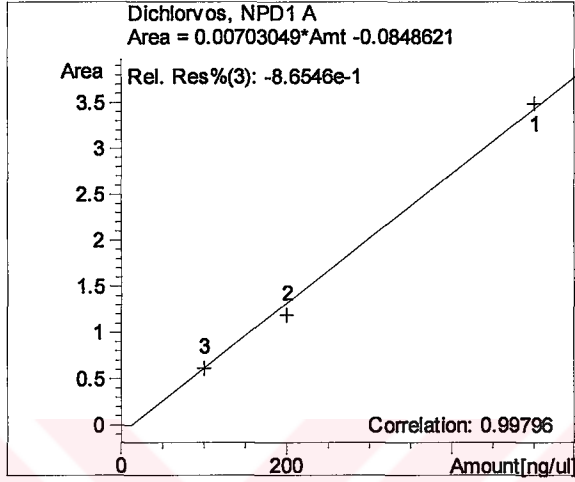
Kalibrasyon eğrileri incelendiği zaman korelasyon değerleri sırasıyla chlorpyrifos-ethyl için 0,99923, diazinon için 0,99962, dichlorvos için 0,99796, fenitrothion için 0,99886, formothion için 0,99954, malathion için 0,99824, methamidophos için 0,9913, parathion-methyl için 0,99919 ve pirimiphos-methyl için 0,99951'dir. Bu değerlerin ideal olan 1 değerine yakın olması kalibrasyon çalışmalarının başarılı olduğunu göstermiştir (Green, 1996).



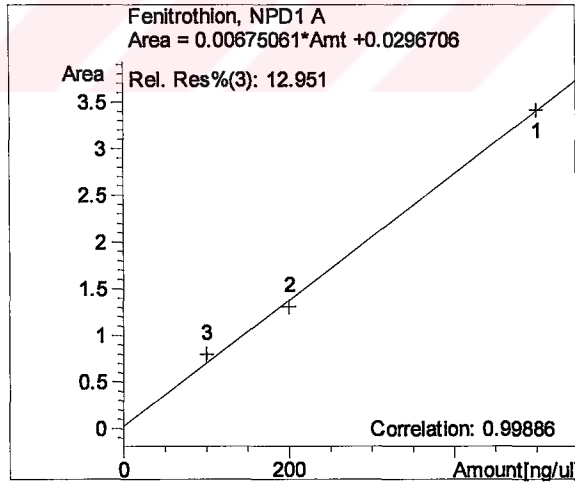
Şekil 4.1. Chlorpyrifos-ethyl'e ait kalibrasyon eğrisi.



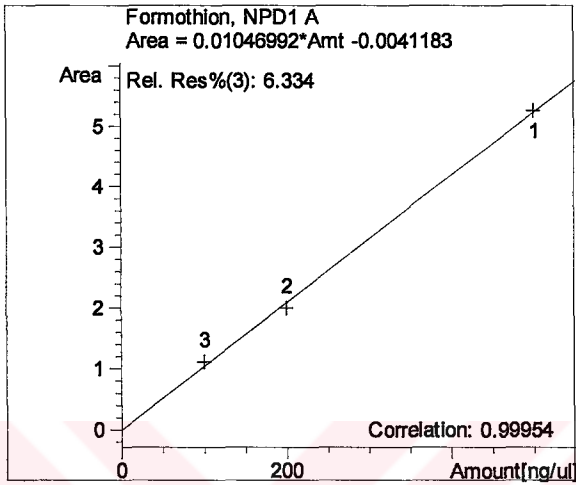
Şekil 4.2. Diazinon'a ait kalibrasyon eğrisi.



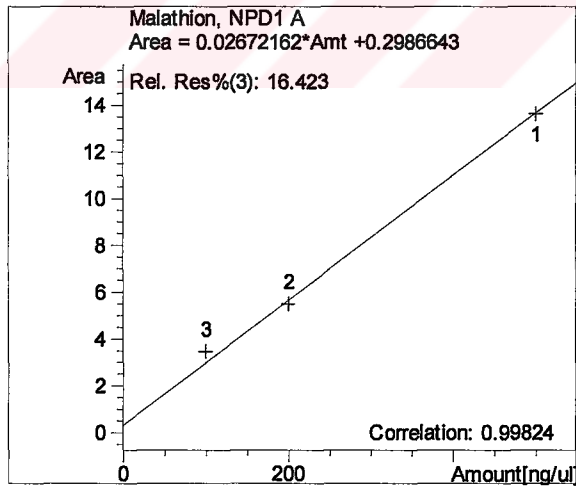
Şekil 4.3. Dichlorvos'a ait kalibrasyon eğrisi.



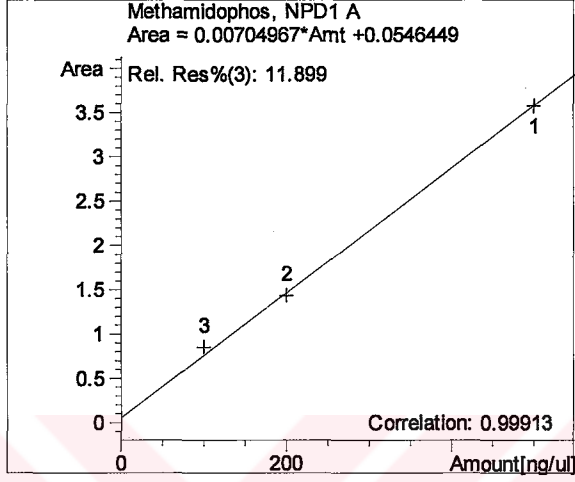
Şekil 4.4. Fenitrothion'a ait kalibrasyon eğrisi.



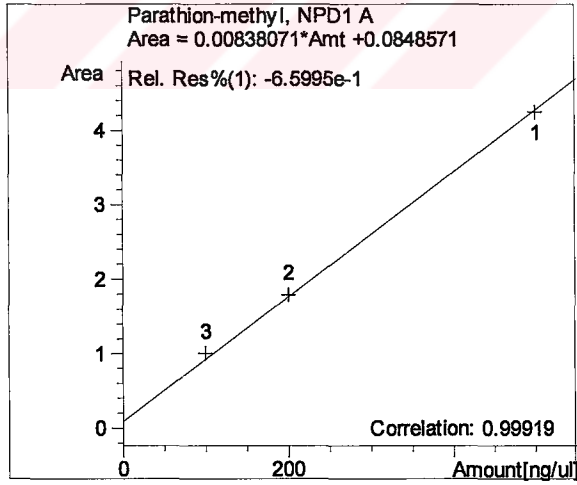
Şekil 4.5. Formothion'a ait kalibrasyon eğrisi.



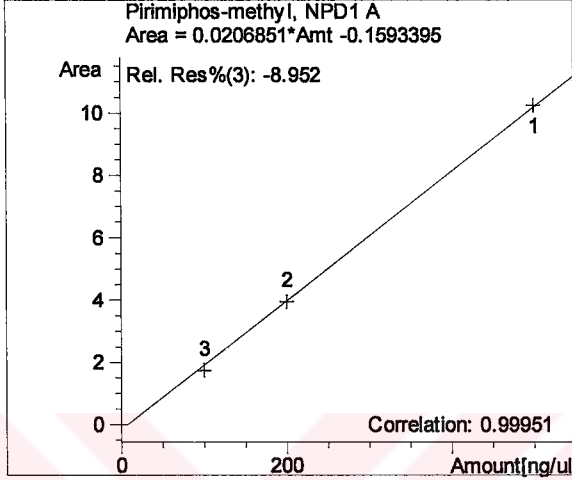
Şekil 4.6. Malathion'a ait kalibrasyon eğrisi.



Şekil 4.7. Methamidophos'a ait kalibrasyon eğrisi.



Şekil 4.8. Parathion-methyl'e ait kalibrasyon eğrisi.



Şekil 4.9. Pirimiphos-methyl'e ait kalibrasyon eğrisi.

Kalibrasyon çalışmalarından sonra mevcut alet ve metot ile yapılan ön çalışmalar sonucunda minimum tespit edilebilirlik limitinin 50 ppb olduğu bulunmuştur.

İncelenen domates ekstraktının gaz kromatografisi analizinde iyi bir ayırım sağlanmıştır. Ekstraksiyon sırasında girişim yapan maddelerin büyük bir bölümü ortadan kaldırıldığı için pestisit kalıntılarının çıkış sürelerinde matriks etki oluşmamıştır.

Araştırılan etkili maddenin sözü edilen cihaz koşullarında alıkonma zamanları ise Çizelge 4.1.'de verilmiştir.

Çizelge 4.1. Etkili maddelere göre alıkonma zamanları

Etkili Madde	Alıkonma Zamanları (dak.)
Chlorpyrifos-ethyl	19.251
Diazinon	14.465
Dichlorvos	5.789
Fenitrothion	18.080
Formothion	15.680
Malathion	18.816
Methamidophos	5.200
Parathion-methyl	16.583
Pirimiphos-methyl	20.086

4.2. Örnek Analiz Çalışmaları

Çalışma kapsamında, hasat dönemi başında 15 adet ve hasat döneminin sonlarına doğru da 15 adet olmak üzere toplam 30 adet sanayi domates örneği DFG S19 çoklu analiz metodu ile organik fosforlu insektisitlerden chlorpyrifos-ethyl, diazinon, dichlorvos, fenitrothion, formothion, malathion, methamidophos, parathion-methyl ve pirimiphos-methyl kalıntıları açısından incelenmiştir. NPD dedektör ile elde edilen kromatogramlar Ek 1-30'da verilmiştir.

Sözü edilen etkili maddelerin domatesteki tolerans değerleri Türk Gıda Kodeksi'nden alınmıştır (Anonymous, 1997).

Örneklerin tümünde chlorpyrifos-ethyl, diazinon, fenitrothion, formothion, malathion ve pirimiphos-methyl kalıntısı tespit edilememiştir.

Hasat dönemi başında alınan 15 örneğin altısında toleransı aşmayan miktarlarda dichlorvos kalıntısı tespit edilmiştir (Çizelge 4.2). Hasat döneminin sonlarına doğru alınan 15 örneğin ise dördünde yine toleransı aşmayan miktarlarda dichlorvos kalıntısına rastlanılmıştır. Ancak bu örneklerin 10 tanesinde domateste ruhsatlı olmayan methamidophos kalıntısına da rastlanılmış ve bunlardan sekizindeki değerler toleransın üzerinde bulunmuştur.

Sadece bir örnekte (YAL1) dichlorvos ile birlikte parathion-methyl'in kalıntısına rastlanmış ve parathion-methyl kalıntısı toleransı yaklaşık üç kat aştığı belirlenmiştir.

Gerek hasat başlangıcı ve gerekse de hasat sonlarına rastlayan dönemde alınan örneklerin tamamı dikkate alındığında; örneklerin %33,3'ünde dichlorvos kalıntısı tespit edilmiş ve bu değerlerin tamamının toleransın altında olduğu görülmüştür.

Durmuşoğlu (2002)'nin yaptığı çalışma sonucu 32 domates örneğinin 12 tanesinde organik fosforlu insektisit kalıntısına rastladığını, bir örnekte dichlorvos, bir başka örnekte chlorpyrifos-ethyl ve iki örnekte ise parathion-methyl kalıntılarının tolerans değerlerinin üzerinde tespit ettiğini bildirmiştir.

Çizelge 4.2. Sanayi domates örneklerinde tespit edilen etkili maddeler ve kalıntı miktarları (ppb)

Örnek Kodu	Etkili Maddeler								
	CE	DZ	DC	FE	FO	MA	MS	PA	PM
ADA1	t.e.	t.e.	t.e.	t.e.	t.e.	t.e.	t.e.	t.e.	t.e.
ADA2	t.e.	t.e.	195	t.e.	t.e.	t.e.	t.e.	t.e.	t.e.
ARA1	t.e.	t.e.	t.e.	t.e.	t.e.	t.e.	t.e.	t.e.	t.e.
ARA2	t.e.	t.e.	t.e.	t.e.	t.e.	t.e.	194	t.e.	t.e.
AZA1	t.e.	t.e.	147	t.e.	t.e.	t.e.	t.e.	t.e.	t.e.
AZA2	t.e.	t.e.	73	t.e.	t.e.	t.e.	t.e.	t.e.	t.e.
ÇEL1	t.e.	t.e.	117	t.e.	t.e.	t.e.	t.e.	t.e.	t.e.
ÇEL2	t.e.	t.e.	t.e.	t.e.	t.e.	t.e.	247	t.e.	t.e.
DEM1	t.e.	t.e.	t.e.	t.e.	t.e.	t.e.	t.e.	t.e.	t.e.
DEM2	t.e.	t.e.	165	t.e.	t.e.	t.e.	t.e.	t.e.	t.e.
DER1	t.e.	t.e.	t.e.	t.e.	t.e.	t.e.	t.e.	t.e.	t.e.
DER2	t.e.	t.e.	t.e.	t.e.	t.e.	t.e.	220	t.e.	t.e.
DUR1	t.e.	t.e.	t.e.	t.e.	t.e.	t.e.	t.e.	t.e.	t.e.
DUR2	t.e.	t.e.	t.e.	t.e.	t.e.	t.e.	273	t.e.	t.e.
GÜL1	t.e.	t.e.	75	t.e.	t.e.	t.e.	t.e.	t.e.	t.e.
GÜL2	t.e.	t.e.	t.e.	t.e.	t.e.	t.e.	132	t.e.	t.e.
KAV1	t.e.	t.e.	t.e.	t.e.	t.e.	t.e.	t.e.	t.e.	t.e.
KAV2	t.e.	t.e.	t.e.	t.e.	t.e.	t.e.	538	t.e.	t.e.
KOŞ1	t.e.	t.e.	t.e.	t.e.	t.e.	t.e.	t.e.	t.e.	t.e.
KOŞ2	t.e.	t.e.	92	t.e.	t.e.	t.e.	t.e.	t.e.	t.e.
MER1	t.e.	t.e.	t.e.	t.e.	t.e.	t.e.	t.e.	t.e.	t.e.
MER2	t.e.	t.e.	t.e.	t.e.	t.e.	t.e.	361	t.e.	t.e.
OCA1	t.e.	t.e.	106	t.e.	t.e.	t.e.	t.e.	t.e.	t.e.
OCA2	t.e.	t.e.	t.e.	t.e.	t.e.	t.e.	300	t.e.	t.e.
ORA1	t.e.	t.e.	125	t.e.	t.e.	t.e.	t.e.	t.e.	t.e.
ORA2	t.e.	t.e.	t.e.	t.e.	t.e.	t.e.	370	t.e.	t.e.
YAL1	t.e.	t.e.	84	t.e.	t.e.	t.e.	t.e.	325	t.e.
YAL2	t.e.	t.e.	t.e.	t.e.	t.e.	t.e.	423	t.e.	t.e.
YUM1	t.e.	t.e.	t.e.	t.e.	t.e.	t.e.	t.e.	t.e.	t.e.
YUM2	t.e.	t.e.	t.e.	t.e.	t.e.	t.e.	t.e.	t.e.	t.e.
Tolerans Değeri	200	200	200	200	100	500	200	100	500

t.e: tespit edilememiştir ya da tespit edilebilirlik limitinin altındadır (50 ppb).

CE= Chlorpyrifos-ethyl, DZ= Diazinon, DC= Dichlorvos, FE= Fenitrothion,

FO= Formothion, MA= Malathion, MS= Methamidophos,

PA= Parathion-methyl, PM= Pirimiphos-methyl

Gıdalarda zirai ilaç kalıntı düzeylerinin saptanması amacıyla ülkemizde bir çok İl Gıda Kontrol Laboratuvarlarının ortaklaşa yürüttükleri bir proje kapsamında, 1990-1994 yılları arasında Antalya, Muğla (Fethiye) ve İzmir'den alınan toplam 1.920 sebze ve meyve örneği çeşitli insektisit ve fungusit kalıntıları yönünden incelenmiştir. Analiz edilen 255 sera domates örneğinin %89,36'sı toleranslara uygun bulunurken, organik fosforlu etkili maddelerden; 3 örnekte malathion, 4 örnekte parathion-methyl, 11 örnekte diazinon ve 3 örnekte dichlorvosun kalıntısı, tolerans değerlerinin üzerinde tespit edilmiştir (Anonymous, 1996b).

Benzer şekilde Yiğit (1977), tarafından Marmara Bölgesi'nde birçok sebze ve meyvede çeşitli pestisit kalıntılarını araştırılmış ve örneklerin %83'ünde DDT, lindane, aldrin ve malathion kalıntılarına rastlanmıştır. Analize alınan örneklerin ortalama %4,6'sında, %10-16 arasında değişen oranlarda tolerans üstü kalıntı saptanmıştır.

Bu çalışma kapsamında analiz edilen örneklerin %33,3'ünde methamidophos kalıntısı bulunmuş ve bunların da %80'inde, %10-70 arasında değişen oranlarda tolerans üstü kalıntı saptanmıştır. Daha önceden de sözü edildiği gibi methamidophos, domates bitkisinde herhangi bir zararlıya karşı ruhsatlı değildir. Pamuk ve tütünde emici böceklerle karşı önerilen bu ilacın emsallerine göre nispeten ucuz, etkili ve yaygın bulunması gibi faktörlerden dolayı yetiştiricilerce ruhsatlı olmadığı kültür bitkilerinde de özellikle yaprakbitlerine karşı yaygın bir şekilde kullanıldığı bilinmektedir. Basında, 2002 yılında ihraç edilen biberlerde bu etkili maddenin kalıntıları nedeniyle önemli sorunlar

yaşandığı gündeme gelmiştir. Bu çalışmanın sonuçları, domates için benzer bir duruma işaret etmektedir. Güvener et al. (1981) de methamidophos etkili maddeli preparatların hıyar, biber, domates gibi bazı sebzelerde kullanıldığını bildirmiştir. Diğer yandan Güvener et al. (1984), 1982 ve 1983 yılları arasında İzmir ve Adana yöresindeki bahçelerden alınan çeşitli sebze ve meyvelerden oluşan 51 örnekten bir domates ve bir maydanoz örneğinde methamidophos kalıntı miktarını toleransların üzerinde bulmuştur.

Buna karşın tüketime sunulmuş tarımsal ürünler üzerindeki pestisit kalıntısı izleme çalışmalarından ilki olan ve Otacı et al. (1972) tarafından 1969-1970 yılları arasında İstanbul ve Adana'da bulunan çeşitli pazarlardan getirilen domates, sivribiber, patlıcan, hıyar, kabak ve dolmalık biberden oluşan sebze örneklerinde parathion kalıntılarının tolerans seviyesinin altında olduğu bildirilmiştir. Yine çeşitli zamanlarda Türkiye'nin çeşitli yörelerinde yapılan çalışmalarda bulunan kalıntılarının çoğu tolerans limitlerinin altında olduğu gözlenmiştir (Güvener et al., 1977, 1981; Tufan, 1984; Hışıl & Tufan, 1984; Aysal et al., 1999; Duru, 2002).

Mustafakemalpaşa ilçesindeki domatesta uygulanan kimyasal mücadele genel olarak fide üretim aşamasında Nisan ayında iki kez, domates üretiminde ise Mayıs-Haziran aylarında bir kez, Haziran-Temmuz aylarında bir kez ve Temmuz ayında yine bir kez olmak üzere toplam üç kez ilaçlama yapılırken hasat zamanı genelde Ağustos ayına rastlamaktadır (Darga, 1998). Bütün bunlar değerlendirildiğinde yetiştiricilerin hasat zamanına yakın dönemlerde dahi kimyasal

mücadeleye devam ettikleri ve bekleme sürelerine genelde uymadıkları yönündeki düşünce ve yargılar güçlenmektedir.

Görüldüğü gibi sebzelerdeki çok az sayıdaki pestisit kalıntı izleme çalışmalarında çeşitli gruplardan pek çok etkili maddenin kalıntılarına rastlamak mümkündür. Bu çalışmada ise analiz edilen 30 adet sanayi domates örneği sonuçlarına bakarak sanayi domateslerinde kalıntı sorununun boyutlarını tam olarak yansıtmak ve kesin yargılarda bulunmak doğal olarak mümkün değildir. Ancak bu çalışma sanayi domateslerindeki kalıntı problemine az da olsa ışık tutmuş ve ilk verileri ortaya koymuştur. Konunun daha kapsamlı araştırmalarla irdelenmesinin ve sürekli rutin analizlerle gelişmiş ülkelerde olduğu gibi (Anonymous, 1996c, 2002c, 2002d) kontrol altında tutulmasının gerekli olduğu, bu tip analizlerin sadece organik fosforlu insektisitler için değil sıkça kullanılan diğer tüm pestisit grupları için yapılmasının gerekli ve yararlı olacağı düşünülmektedir.

KAYNAKLAR DİZİNİ

- Abbassy, M.S.**, 2001, Pesticide residues in selected vegetables and fruits in Alexandria City, Egypt, 1997–1998, *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 67:225-232.
- Akiyama, Y., Yoshioka, N. & Tsuji, M.**, 2002, Pesticide residues in agricultural products monitored in Hyogo Prefecture, Japan, FYs 1995–1999, *J. AOAC Int.*, 85(3):692-703.
- Andersen, J.H. & Poulsen, M.E.**, 2001, Results from the monitoring of pesticide residues in fruit and vegetables on the Danish market, 1998-99, *Food Addit. Contam.*, 18(10):906-931.
- Anonymous**, 1992, Manual of Pesticide Analysis, Deutsche Forschungsgemeinschaft, Vol. II, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 313p.
- Anonymous**, 1996a, T.C. Tarım ve Köyişleri Bakanlığı, Bursa İl Müdürlüğü Brifing Raporu.
- Anonymous**, 1996b, Gıdalarda Katkı-Kalıntı ve Bulaşanların İzlenmesi. Bölüm: Gıdalarda zirai ilaç kalıntı düzeylerinin tespiti, Uludağ Üniversitesi Basımevi, Bursa, 9-27.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Anonymous, 1996c, Report on the National Residue Survey: 1991-1992, Bureau of Resource Science (BRS), Department of Primary Industries and Energy, Parkes, Australia, 77p.

Anonymous, 1997, Türk Gıda Kodeksi, T.C. Resmi Gazete, 16 Kasım 1997, 23172 sayılı Yönetmeliği.

Anonymous, 1998a, Integrated Pest Management, IPM case studies of GCPF member companies and associations, Global Crop Protection Federation Publications, Belgium, 43p.

Anonymous, 1998b, Ülkemizde Kullanılmakta Olan Pestisit Kalıntı Analiz Metotları, Tarım ve Köyişleri Bakanlığı Tarımsal Araştırmalar Genel Müdürlüğü, Ankara, 70s.

Anonymous, 1999, Organophosphate Pesticides in Food, A Primer on Reassessment of Residue Limits, EPA Fact Sheets No: 735-F-99-014, 3p.

Anonymous, 2000, Codex Alimentarius: Vol. 2A Part 1 - Pesticide Residues in Food - Methods of analysis and sampling. 2nd ed., 99p.

Anonymous, 2002a, Processed Tomato Products Situation & Outlook, Horticultural and Tropical Products Division, FAS Attache Reports, July 2002 Issue, USDA, 15p.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Anonymous, 2002b, Bitki Koruma Ürünleri 2002, T.C. Tarım ve Köyişleri Bakanlığı, Koruma ve Kontrol Genel Müdürlüğü, Ankara, 336s.

Anonymous, 2002c, Monitoring of Pesticide Residues in Products of Plant Origin in the European Union, Norway, Iceland and Liechtenstein, 2000 Report, European Commission, Health & Consumer Protection Directorate - General, Directorate F - Food and Veterinary Office, Unit 4, 24 April 2002, 196p.

Anonymous, 2002d, Food and Drug Administration (FDA) Pesticide Monitoring Program, Residue Monitoring 2000, U. S. Food and Drug Administration, Center for Food Safety and Applied Nutrition, May 2002, 24p.

Aysal, P., Gözek, N., Artik, A. & Tunçbilek, S., 1999, ¹⁴C-Chlorpyrifos residues in tomatoes and tomato products, *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 62:377-382.

Darga, A., 1998, Mustafakemalpaşa ilçesinde tarımı yapılan sanayi tipi domates mekanizasyonunda işlem zinciri ve makine-insan işgücü zamanı gereksinimi, *Ulud. Üniv. Zir. Fak. Derg.*, 13:133-144.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Dejonckheere, W., Steurbaut, W., Drieghe, S., Verstraeten R. &

Braeckman, H.,1996, Monitoring of pesticide residues in fresh vegetables, fruits, and other selected food items in Belgium, 1991-1993, *J. AOAC Int.*, 79(1):97-110.

Dogheim, S.M., Gad Alla, S.A., El-Marsafy, A.M. & Fahmy, S.M.,

1999, Monitoring pesticide residues in egyptian fruits and vegetables in 1995, *J. AOAC Int.*, 82(4):948-955.

Dogheim, S.M., Gad Alla, S.A. & El-Marsafy, A.M., 2001, Monitoring

pesticide residues in egyptian fruits and vegetables during 1996, *J. AOAC Int.*, 84(2):519-531.

Durmuşoğlu, E., 2002, İzmir'de pazara sunulan domates ve hıyarlarda

bazı organik fosforlu insektisit kalıntılarının saptanması üzerinde araştırmalar, *Türk. entomol. derg.*, 26(2):93-104.

Durmuşoğlu, E., 2003, Market basket monitoring of some

organophosphorus pesticides on apple and strawberry in Izmir province, Turkey, *Archiv für Lebensmittelhygiene*, 54(1):16-19.

Durmuşoğlu, E. & Çelik C., 2001, Türkiye'de pestisit kalıntıları

üzerindeki araştırmalar, *Türk. entomol. derg.*, 25(1):65-80.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Durmuşoğlu, E., Savaş, H. S., Yılmaz, Ö. & Çelik, C.,** 1999, Review of the toxicology of the registered pesticides used against pest in Turkey, The 4th Congress of Toxicology in Developing Countries Abstracts, 6-10 November, 1999, Antalya, 284p.
- Duru, A.U.,** 2002, Ege bölgesinde örtü altında yetiştirilen domateslerde yaygın olarak kullanılan bazı pestisitlerin kalıntıları ve ekstraksiyon yöntemlerinin araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Ege Üniversitesi, Fen Bilimleri Enst., 113s (yayınlanmamış).
- Frank, R. Braun, H.E. & Ripley B.D.,** 1987, Residues of insecticides, fungicides, and herbicides on Ontario-grown vegetables, 1980-1985, *J. AOAC Int.*, 70(6):1081-1086.
- Green, J.M.,** 1996, A practical guide to analytical method validation, *Analytical Chemistry*, 68:305A-309A.
- Güvener, A., Çifter, F., Türker, O. & Körtimur, G.,** 1977, Gıda maddelerinde tarımsal ilaç bakiyelerinin araştırılması, VI. Bilim Kongresi, Tarım ve Ormancılık Araştırma Grubu Tebliği, 17-21 Ekim 1977, TÜBİTAK Yayınları No: 407, 229-237.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Güvener, A., Küçükkalıpçı, K., Candaş, K. & Dayı, A.,** 1981, Tamaron (methamidophos) ve Actellic (primiphos-methyl)'in sebzelerde kalıntılarının tetkiki, *Zir. Müc. Ar. Yıll.*, 20-21.
- Güvener, A., Küçükkalıpçı, F., Nurlu, K., Dayı, A. & Karaca, A.,** 1984, İzmir ve Adana yöresinden alınan bazı sebze ve meyve numunelerinde tarım ilacı bakiyelerinin tetkiki, *Zir. Müc. A. Yıll.*, 11-12.
- Hışıl, Y. & Tufan, G.,** 1984. Meyve ve sebzelerde bazı pestisit kalıntılarının gaz kromatografik tayini, *E. Ü. Müh. Fak. Gıda Müh. Yayınları*, 2(1): 29-41.
- Juhler, R.K., Lauridsen, M.G., Christensen, M.R. & Hilbert G.,** 1999, Pesticide residues in selected food commodities: results from the Danish National Pesticide Monitoring Program 1995-1996, *J. AOAC Int.*, 82(2):337-358.
- Koinecke, A., Kreuzig, R., Bahadır, M., Siebers, J. & Nolting, H.G.,** 1994, Investigations on the substitution of diklormetan in pesticide residue analysis of plant materials, *Fresenius's J. Anal. Chem.*, 349(4):301-305.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Lange, W.H. & Bronson, L.**, 1981, Insect pests of tomatoes, *Annu. Rev. Entomol.*, 26:345-371.
- Motohashi, N., Nagashima, H., Parkanyi, C., Subrahmanyam, B. & Zang G.**, 1996, Official multiresidue methods of pesticide analysis in vegetables, fruits and soil, *J. Chromatogr. A.*, 754:333-346.
- Neidert, E. & Saschenbrecker, P.W.**, 1996, Occurrence of pesticide residues in selected agricultural food commodities available in Canada, *J. AOAC Int.* 79(2):549-566.
- Otacı, C. & Güvener, A.**, 1959, Hexachlorbenzenle ilaçlanmış tohumluk buğdaylarda hexachlorbenzen tayini, *Bit. Kor. Bül.* 1(2): 26-29.
- Otacı, C., P. Tuğlulular, K. Turhan, S. Barkın & Ertuğrul, G.**, 1972, Sebzelerde parathion bakiyeleri, *Bit. Kor. Bül.*, 12(2):124-128.
- Öncüer, C.**, 2000, Tarımsal Zararlılarla Savaş Yöntemleri ve İlaçları, Adnan Menderes Üniv. Ziraat Fak., Bitki Koruma Böl., Adnan Menderes Üniversitesi Yayınevi, Aydın, 380s.
- Öncüer, C., Karsavuran, Y., Yoldaş, Z. & Durmuşoğlu, E.**, 1992, Sanayi domateslerinde görülen zararlılar, yayılım ve bulaşma oranları üzerinde araştırmalar, Türkiye II. Entomoloji Kongresi, 28-31 Ocak 1992, Adana, 705-713.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Plowman, T.**, 1996, Monitoring pesticide residues in fresh fruit and vegetables: 1992-1994, Proceedings of the Australasian postharvest horticulture conference, 18-22 September 1995, Melbourne, Australia, 323-327.
- Ripley, B.D., Lissemore, L.I., Leishman, P.D., Denomme, M.A. & Ritter, L.**, 2000, Pesticide residues on fruits and vegetables from Ontario, Canada, 1991-1995, *J. AOAC Int.*, 83(1):196-213.
- Safi, J.M., Abou-Foul, N.S., El-Nahhal, Y.Z. & El-Sebae, A.H.**, 2002, Monitoring of pesticide residues on cucumber, tomatoes and strawberries in Gaza Governorates, Palestine, *Nahrung-Food*, 46(1):34-39.
- Sherma, J.**, 2001, Pesticide residue analysis (1999-2000): A review, *J. AOAC Int.*, 84(5):1303-1312.
- Singh, B. & Gupta, A.**, 2002, Monitoring of pesticide residues in farmgate and market samples of vegetables in a semiarid, irrigated area, *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 68:747-751.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Specht, W., Pelz, S. & Gilsbach, W.**, 1995, Gas-chromatographic determination of pesticide residues after clean-up by gel-permeation chromatography and mini-silica gel-column chromatography 6. Communication*: Replacement of dichloromethane by ethyl acetate/cyclohexane in liquid-liquid partition and simplified conditions for extraction and liquid-liquid partition, *Fresenius's J. Anal. Chem.*, 355(2):183-190.
- Tekel, J. & Hatrik, S.**, 1996, Pesticide residue analyses in plant material by chromatographic methods: clean-up procedures and selective detectors, *J. Chromatogr. A.*, 754:397-410.
- Tomlin, C. D. S.**, 2000, The Pesticide Manual, Twelfth Edition, British Crop Protection Council Publications, 1250p.
- Torres, C.M., Pico, Y. & Manes, J.**, 1996, Determination of pesticide residues in fruit and vegetables, *J. Chromatogr. A.*, 754:301-331.
- Tufan, G.**, 1984, Ege Bölgesi bazı önemli meyve ve sebzelerinde pestisit kalıntılarının saptanması, İzmir Gıda Kont. Araşt. Enst. Müd., 131/16, İzmir.
- Uygun, N., Ulusoy, M.R. & Başpınar, H.**, 1998, Sebze Zararlıları, Çukurova Üniversitesi Ziraat Fakültesi, Genel yayın No: 213, Ders Kitapları Yayın No: A-68, Adana, 168s.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Walker, K.C., Goette, M. B. & Batchelor, G. S.,** 1954, Pesticides residues in foods of plant origin, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2: 1634-1645.
- Wan, H.B. & Wong, M.K.,** 1996, Minimization of solvent consumption in pesticide residue analysis, *J. Chromatogr. A.*, 754:43-47.
- Wang, J., Yang, J.B., Han, C.R., Cai, L.W., Li, X.B., Bukkens, S.G.F. & Paoletti, M.G.,** 1999, Pesticide residues in agricultural produce in Hubei province, PR China, *Critical Reviews in Plant Sciences*, 18(3):403-416.
- Yen, C.I., Bekele, I. & Kalloo, C.,** 1999, Use patterns and residual levels of organophosphate pesticides on vegetables in Trinidad, West Indies, *J.AOAC Int.*, 82(4):991-995.
- Yiğit, V.,** 1977, Türkiye’de meyve ve sebzelerde bulunan pestisit kalıntıları üzerine araştırmalar, TÜBİTAK Marmara Bil. Araş. Enst., Yayın No: 21, 70s.
- Zidan, Z.H., Mohamed, K.A. & Bayoumi, A.E.,** 2000, Market basket monitoring of pesticides residues on vegetables and fruits from Kalubia governorate, Egypt, Ain Shams University, *Annals of Agricultural Science*, 45(2):743-756.

EKLER

Ek 1 ADA1 örneğinin GC/NPD kromatogramı

Ek 2 ADA2 örneğinin GC/NPD kromatogramı

Ek 3 ARA1 örneğinin GC/NPD kromatogramı

Ek 4 ARA2 örneğinin GC/NPD kromatogramı

Ek 5 AZA1 örneğinin GC/NPD kromatogramı

Ek 6 AZA2 örneğinin GC/NPD kromatogramı

Ek 7 ÇEL1 örneğinin GC/NPD kromatogramı

Ek 8 ÇEL2 örneğinin GC/NPD kromatogramı

Ek 9 DEM1 örneğinin GC/NPD kromatogramı

Ek 10 DEM2 örneğinin GC/NPD kromatogramı

Ek 11 DER1 örneğinin GC/NPD kromatogramı

Ek 12 DER2 örneğinin GC/NPD kromatogramı

Ek 13 DUR1 örneğinin GC/NPD kromatogramı

Ek 14 DUR2 örneğinin GC/NPD kromatogramı

Ek 15 GÜL1 örneğinin GC/NPD kromatogramı

Ek 16 GÜL2 örneğinin GC/NPD kromatogramı

Ek 17 KAV1 örneğinin GC/NPD kromatogramı

Ek 18 KAV2 örneğinin GC/NPD kromatogramı

Ek 19 KOŞ1 örneğinin GC/NPD kromatogramı

Ek 20 KOŞ2 örneğinin GC/NPD kromatogramı

EKLER (devam)

Ek 21 MER1 örneğinin GC/NPD kromatogramı

Ek 22 MER2 örneğinin GC/NPD kromatogramı

Ek 23 OCA1 örneğinin GC/NPD kromatogramı

Ek 24 OCA2 örneğinin GC/NPD kromatogramı

Ek 25 ORA1 örneğinin GC/NPD kromatogramı

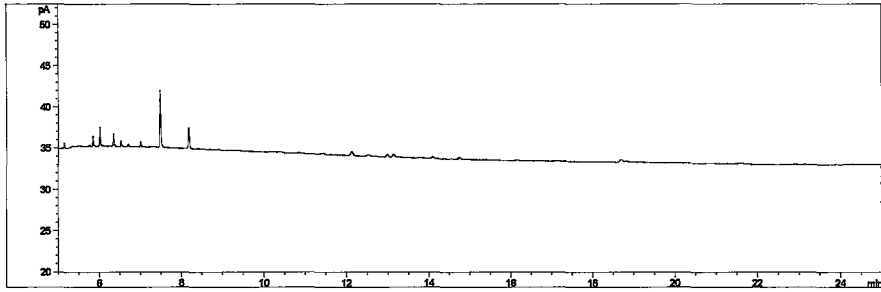
Ek 26 ORA2 örneğinin GC/NPD kromatogramı

Ek 27 YAL1 örneğinin GC/NPD kromatogramı

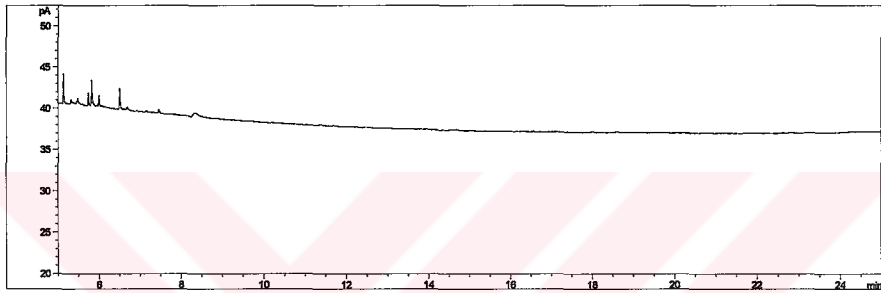
Ek 28 YAL2 örneğinin GC/NPD kromatogramı

Ek 29 YUM1 örneğinin GC/NPD kromatogramı

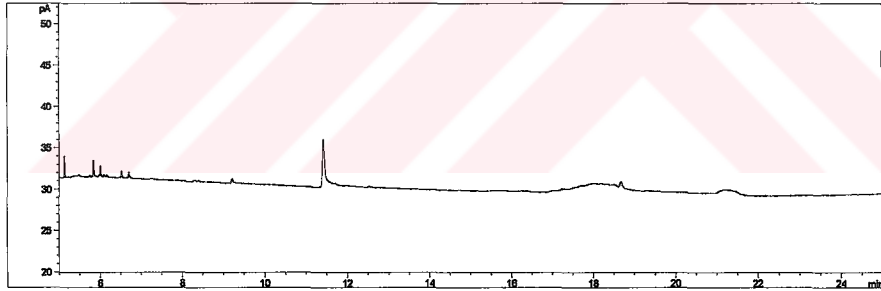
Ek 30 YUM2 örneğinin GC/NPD kromatogramı



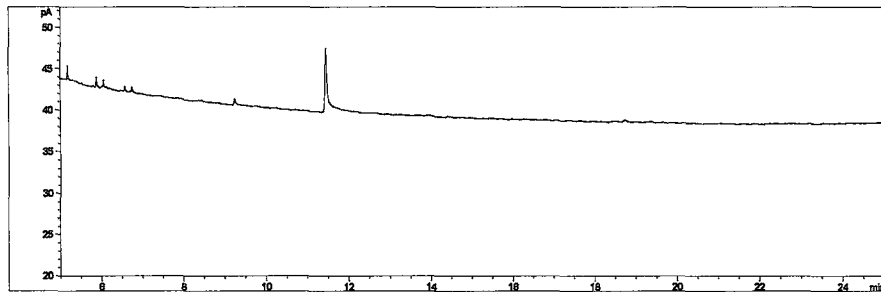
Ek 1 ADA1 örneğinin GC/NPD kromatogramı



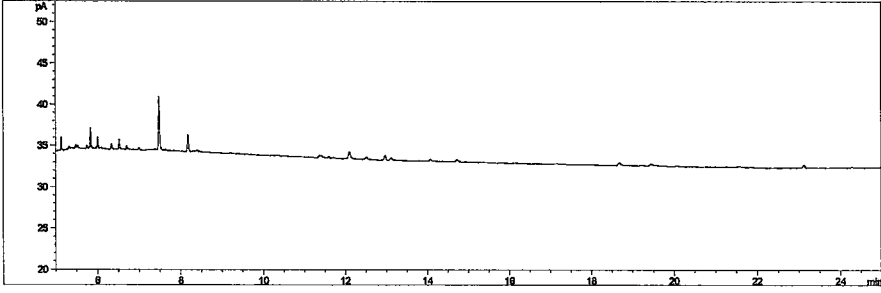
Ek 2 ADA2 örneğinin GC/NPD kromatogramı



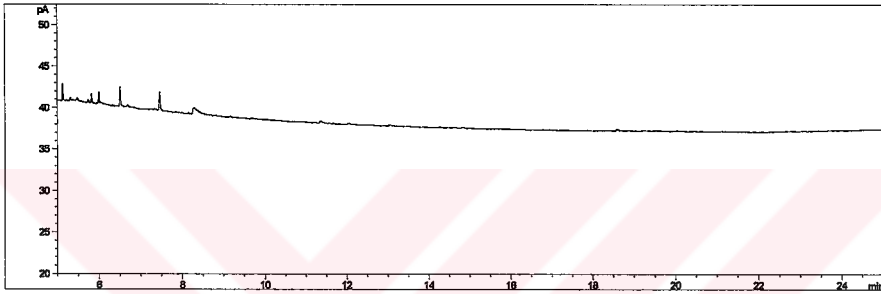
Ek 3 ARA1 örneğinin GC/NPD kromatogramı



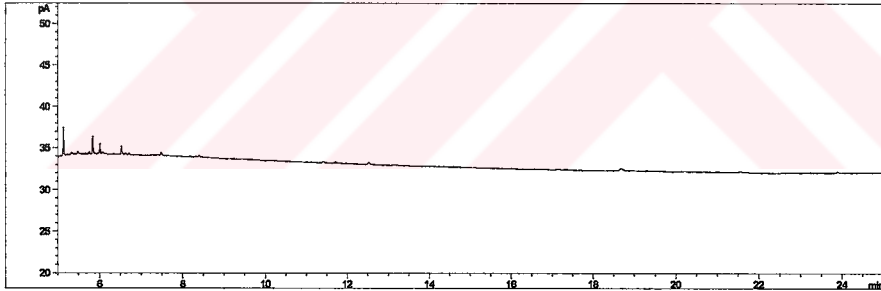
Ek 4 ARA2 örneğinin GC/NPD kromatogramı



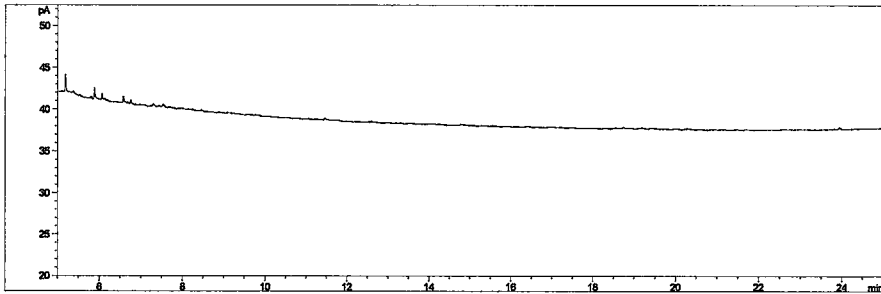
Ek 5 AZA1 örneğinin GC/NPD kromatogramı



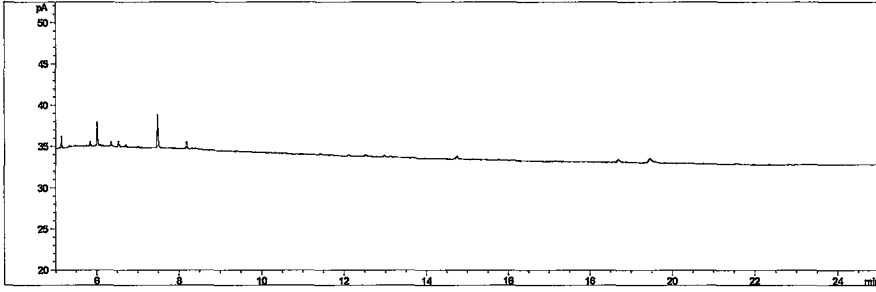
Ek 6 AZA2 örneğinin GC/NPD kromatogramı



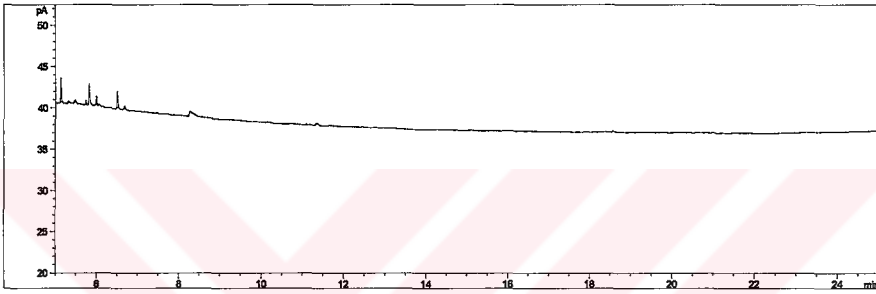
Ek 7 ÇEL1 örneğinin GC/NPD kromatogramı



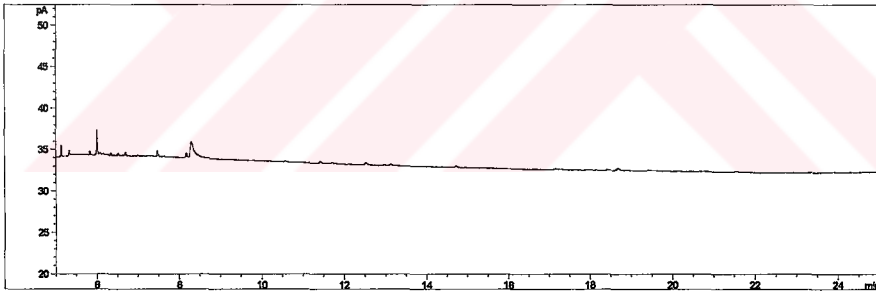
Ek 8 ÇEL2 örneğinin GC/NPD kromatogramı



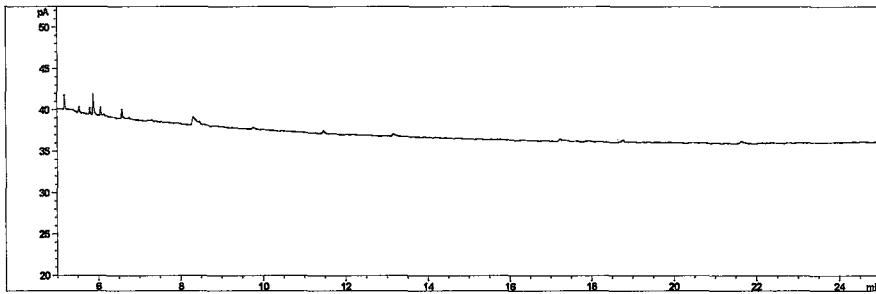
Ek 9 DEM1 örneğinin GC/NPD kromatogramı



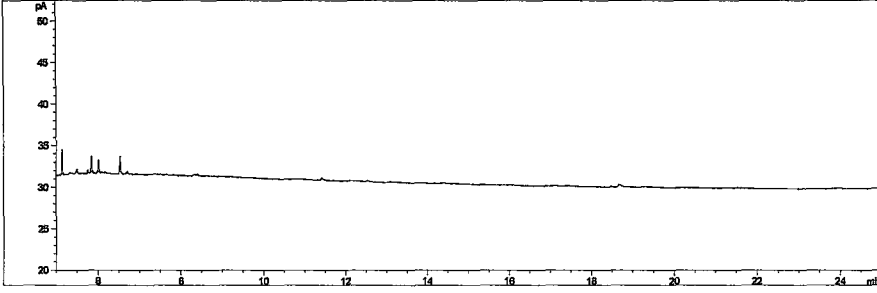
Ek 10 DEM2 örneğinin GC/NPD kromatogramı



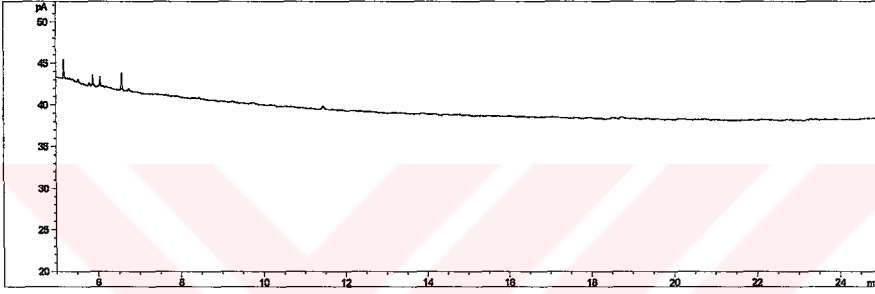
Ek 11 DER1 örneğinin GC/NPD kromatogramı



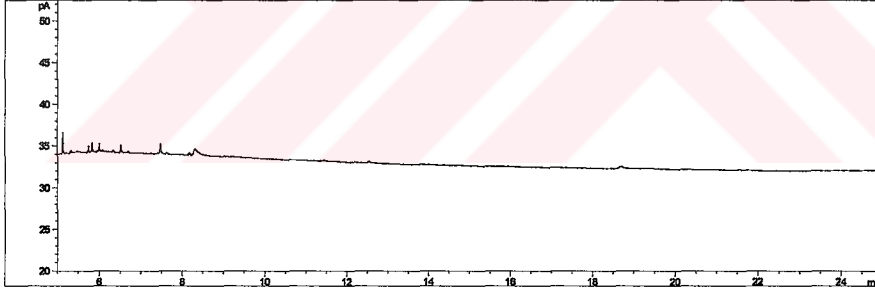
Ek 12 DER2 örneğinin GC/NPD kromatogramı



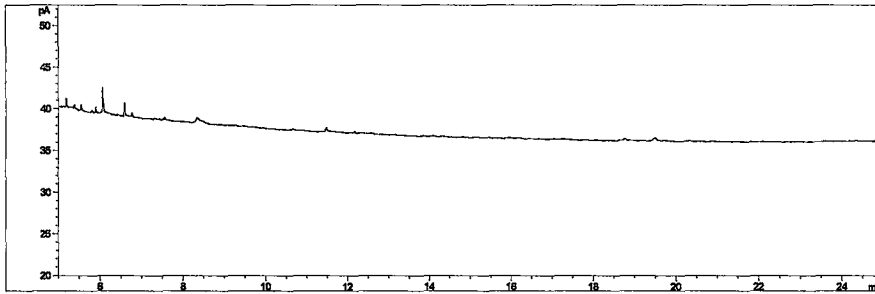
Ek 13 DUR1 örneğinin GC/NPD kromatogramı



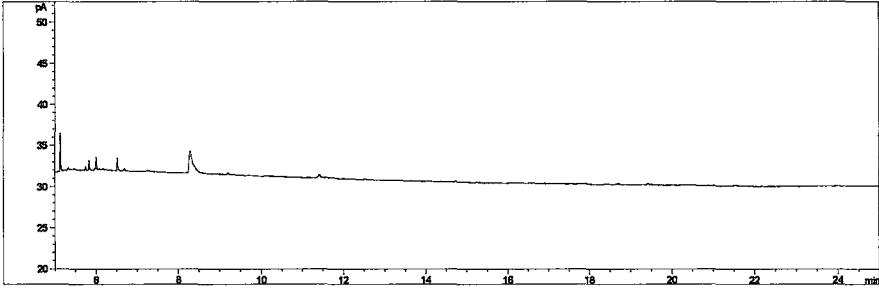
Ek 14 DUR2 örneğinin GC/NPD kromatogramı



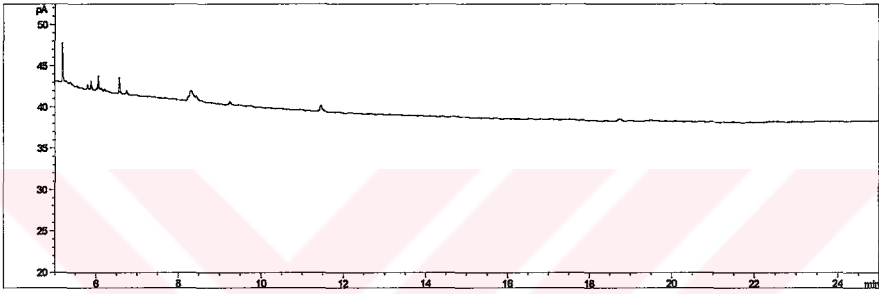
Ek 15 GÜL1 örneğinin GC/NPD kromatogramı



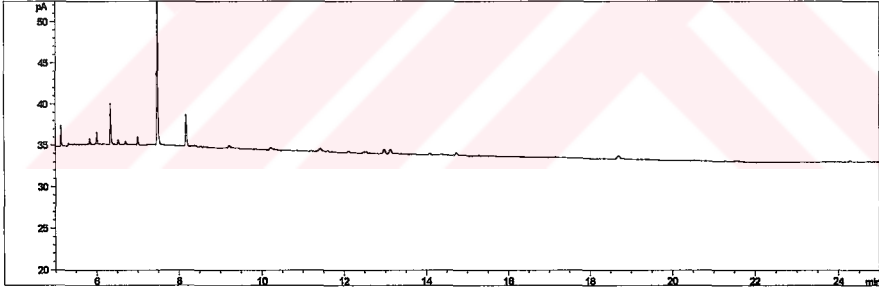
Ek 16 GÜL2 örneğinin GC/NPD kromatogramı



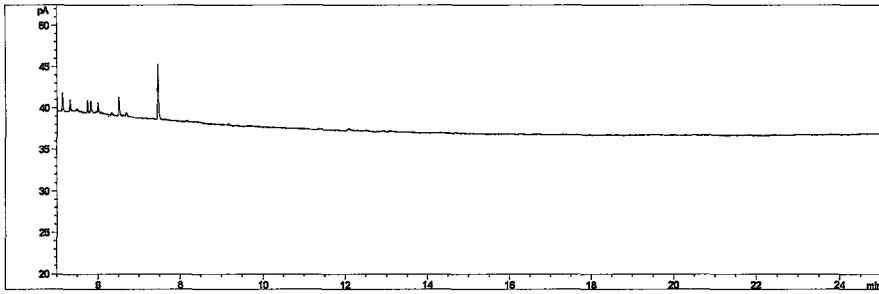
Ek 17 KAV1 örneğinin GC/NPD kromatogramı



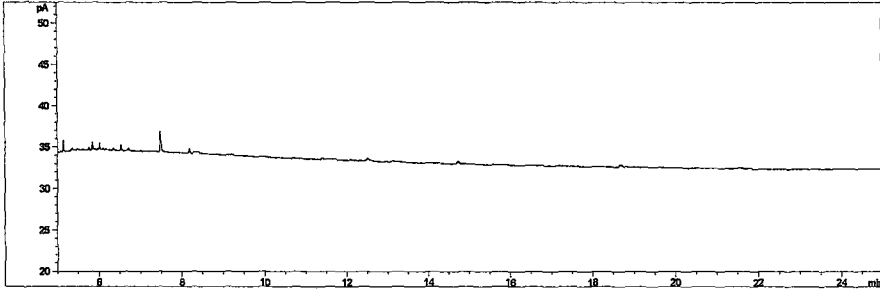
Ek 18 KAV2 örneğinin GC/NPD kromatogramı



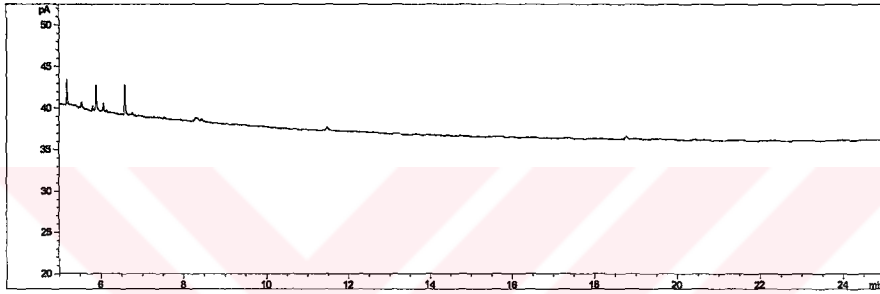
Ek 19 KOŞ1 örneğinin GC/NPD kromatogramı



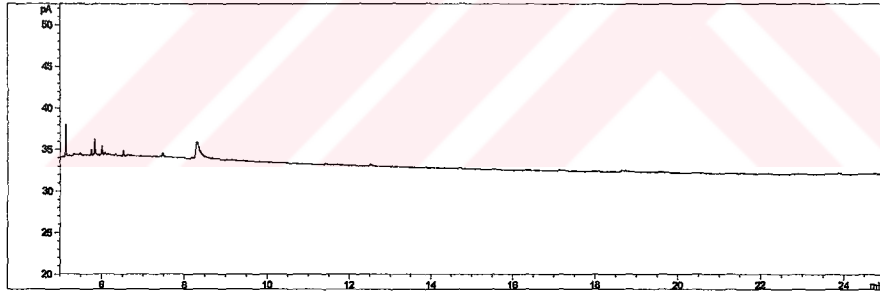
Ek 20 KOŞ2 örneğinin GC/NPD kromatogramı



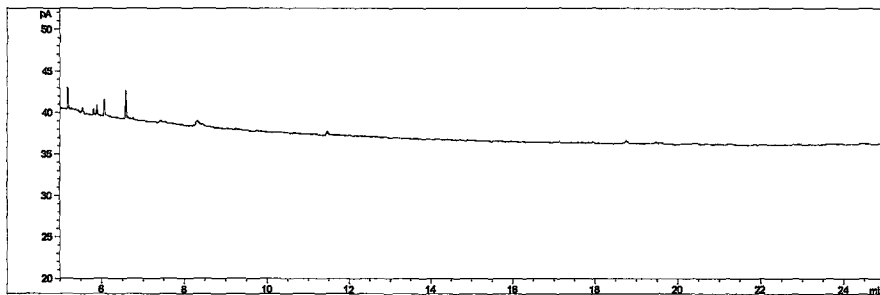
Ek 21 MER1 örneğinin GC/NPD kromatogramı



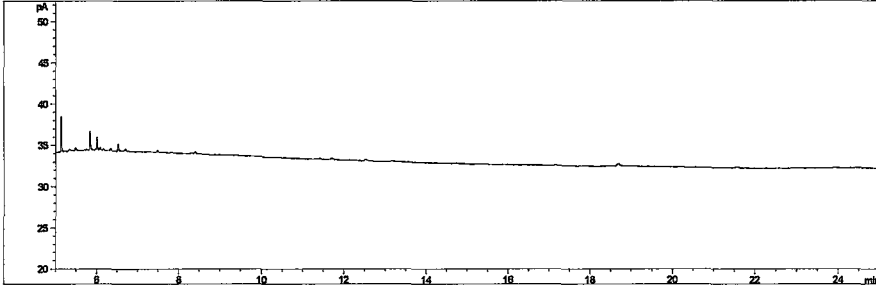
Ek 22 MER2 örneğinin GC/NPD kromatogramı



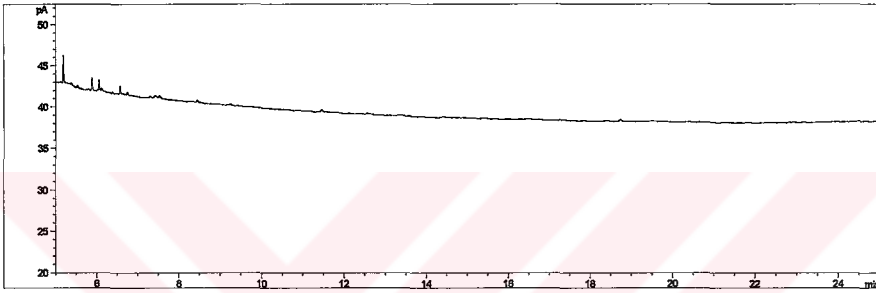
Ek 23 OCA1 örneğinin GC/NPD kromatogramı



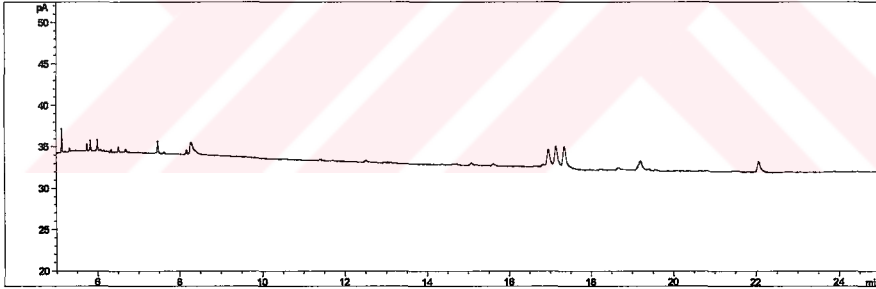
Ek 24 OCA2 örneğinin GC/NPD kromatogramı



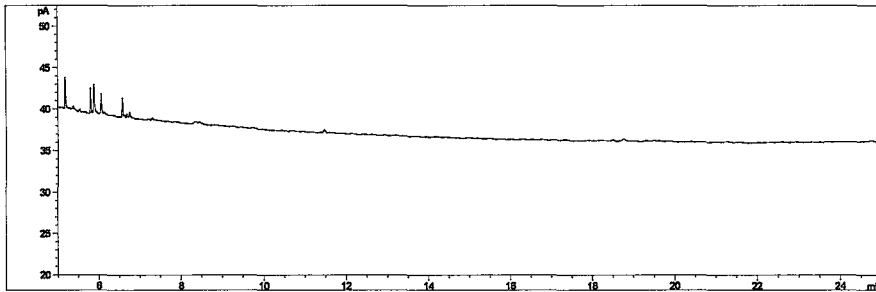
Ek 25 ORA1 örneğinin GC/NPD kromatogramı



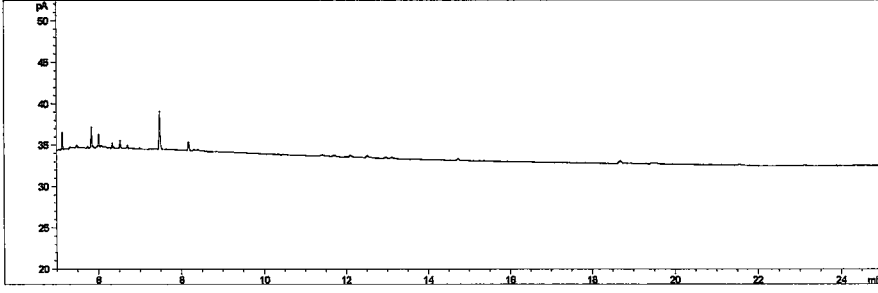
Ek 26 ORA2 örneğinin GC/NPD kromatogramı



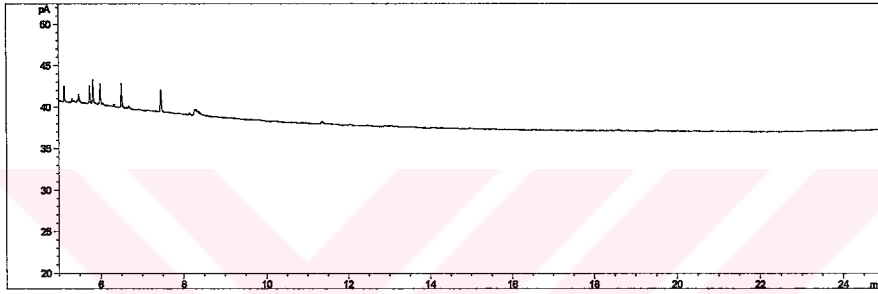
Ek 27 YAL1 örneğinin GC/NPD kromatogramı



Ek 28 YAL2 örneğinin GC/NPD kromatogramı



Ek 29 YUM1 örneğinin GC/NPD kromatogramı



Ek 30 YUM2 örneğinin GC/NPD kromatogramı

ÖZGEÇMİŞ

Araştırmacı, 04.02.1978 yılında Erzurum’da doğdu. İlk öğrenimini Van ve Konya, orta ve lise öğrenimini ise 1989-1996 yıllarında Konya Karatay Anadolu Lisesi’nde tamamladı. Aynı yıl girdiği Selçuk Üniversitesi Ziraat Fakültesi Bitki Koruma Bölümünü 2000 yılında tamamlayarak Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Entomoloji Anabilim Dalı’nda yüksek lisans eğitimine başladı. 2001 yılında Karadeniz Teknik Üniversitesi Ordu Ziraat Fakültesi Bitki Koruma Bölümü’ne araştırma görevlisi olarak atandı. Halen bu görevine devam etmektedir.