

**T.C.  
ULUDAĞ ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**ŞEFTALİ VE ŞEFTALİ SULARINDA BAZI ORGANİK FOSFORLU VE  
BROMLU PESTİSİT KALINTILARININ SAPTANMASI**

**Leman ÖZTEKİN**

**DOKTORA TEZİ  
GIDA MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI**

**BURSA 2005**

T.C.  
ULUDAĞ ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ŞEFTALİ VE ŞEFTALİ SULARINDA BAZI ORGANİK FOSFORLU VE  
BROMLU PESTİSİT KALINTILARININ SAPTANMASI

Leman ÖZTEKİN

DOKTORA TEZİ

GIDA MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI

Bu Tez 23 / 12/ 2005 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği/oyçokluğu ile kabul edilmiştir.

Prof.Dr.Fikri BAŞOĞLU  
Danışman

Prof.Dr.Bahattin KOVANCI

Prof.Dr.Kadir HALKMAN

Yrd.Doç.Dr.Arzu AKPINAR BAYİZİT

Yrd.Doç.Dr.Mihriban KORUKLUOĞLU

## **TEŞEKKÜR**

Çalıőmalarımın her aşamasında yardımlarını esirgemeyen , araştırma süresince çalıőmalarıma olan değerli katkılarından, bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım Danışman Hocam Sayın Prof.Dr.Fikri BAŞOğLU'na, tezimin yürütölmesi sırasında bilgi ve desteklerinden yararlandığım hocalarım Sayın Prof.Dr.Bahattin KOVANCI, Sayın Prof.Dr.İsmet őAHİN ve Yrd.Doç.Dr.Arzu Akpınar BAYİZİT'a teőekkürlerimi saygılarımla sunarım.

Bu çalışmada şeftali bahçesini kullanmama izin veren Sayın Refik BİRİCİK'e, istatistiki analizlerin yapılmasında yardımcı olan Sayın Dr.Vesile ÇETİN'e, çalışma için yeterli koşulları sağlayan Bursa Gıda Kontrol ve Merkez Araştırma Enstitüsü Müdürü Sayın őeref TEPE'ye ve çalıőmalarım sırasında bana yardımcı olan tüm Enstitü personeline teşekkür ederim.

## **ÖZGEÇMİŞ**

1961 yılında Horasan'da doğdu. İlk ve orta öğrenimini Kahramanmaraş'ta, Lise öğrenimini Balıkesir'de bitirdi. 1984 yılında Ankara Üniversitesi Ziraat Fakültesi Gıda Bilimi ve Teknolojisi Bölümünde lisans eğitimini tamamladı. 1996 yılında U.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Gıda Mühendisliği Ana Bilim Dalında Yüksek Lisans Eğitimini tamamladı. 1986-1989 yılları arasında Artvin Tarım İl Müdürlüğünde çalıştı. 1989 yılından itibaren Bursa Gıda Kontrol ve Merkez Araştırma Enstitüsünde Katkı-Kalıntı Bölümünde çalışmaktadır.

## ÖZET

### Şeftali ve Şeftali Sularında Bazı Organik Fosforlu ve Bromlu Pestisit Kalıntılarının Saptanması

Bu çalışmada zirai mücadele teknik talimatında önerilen doz ve bu dozun iki katı doz ile ilaçlanan şeftali ağaçlarından alınan şeftalilerde diazinon, methidathion ve bromopropylate kalıntı analizleri yapılmıştır. İlaçlı şeftalilerden meyve suyu yapılarak, meyve suyu işleme teknolojisi basamaklarındaki kalıntı miktarlarının hangi düzeyde azaldığı tespit edilmiştir. Kalıntı analizlerinin yapılmasında GC/MSD kullanılmıştır.

Normal doz ilaçlaması yapılan şeftalilerde hasat için önerilen 15 günlük süre sonunda diazinon ortalama kalıntı miktarı  $78.44 \pm 8.47$  µg/ kg, aşırı doz ilaçlaması yapılan şeftalilerdeki ortalama kalıntı miktarı  $229.99 \pm 9.58$  µg/ kg bulunmuştur. Bulunan kalıntı miktarları Türk Gıda Kodeksi'nde 300 µg/ kg olarak bildirilen kabul edilebilir en yüksek değerin altında bulunmuştur. Diazinon kalıntılarının meyve suyu işleme teknolojisi ile %99 düzeyinde azaldığı tespit edilmiştir.

Normal doz ilaçlaması yapılan şeftalilerde hasat için önerilen 21 günlük süre sonunda methidathion ortalama kalıntı miktarı  $120.70 \pm 7.80$  µg/kg bulunmuştur. Bulunan kalıntı miktarlarının Türk Gıda Kodeksi'nde 200 µg/ kg olarak bildirilen tolerans sınırları içerisinde yer aldığı tespit edilmiştir. Methidathion kalıntılarının meyve suyu işleme teknolojisiyle %96.31 oranında azaldığı saptanmıştır.

Normal doz ilaçlaması yapılan şeftalilerde hasat için önerilen 21 günlük süre sonunda bromopropylate ortalama kalıntı miktarı  $1551.30 \pm 46.84$  µg/ kg, aşırı doz ilaçlaması yapılan şeftalilerde  $2660.80 \pm 110.00$  µg/ kg olarak saptanmıştır. Türk Gıda Kodeksi'nde bromopropylate'nin meyvelerdeki kabul edilebilir en yüksek kalıntı değeri 200 µg/ kg olarak verilmiştir. Bulunan kalıntı miktarları izin verilen tolerans değerin üzerinde bulunmuştur. Meyve suyu işleme teknolojisi ile bromopropylate kalıntılarının %84 düzeyinde azaldığı tespit edilmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Şeftali, şeftali suyu, diazinon, methidathion, bromopropylate, pestisit kalıntısı, GC/MSD.

## ABSTRACT

### **Determination of pesticide residues containing bromic and organophosphorus in peach and peach juices.**

In this study diazinon, methidathion and bromopropylate residue analyses are made to peaches taken from peach trees which are sprayed with a dose suggested by agricultural preventative technical instruction and a dose twice as much. By making peach juices from this pesticided peaches it is determined at what level is the amount of decrease in residue during fruit juice processing technology steps. During residue analyses GC/MSD is used.

It is detected that with normal dose sprayed peaches after 15 days of treatment, average diazinon residue amount is  $78.44 \pm 8.47$   $\mu\text{g}/\text{kg}$ . However with over dose sprayed peaches this average is  $229.99 \pm 9.58$   $\mu\text{g}/\text{kg}$ . The detected residue amounts are less than 300  $\mu\text{g}/\text{kg}$  which is the maximum level declared in Turkish Food Codex. It is determined that diazinon residue is decreased by %99 percent during fruit juice processing technology.

It is detected that with normal dose sprayed peaches after 21 days of treatment, average methidathion residue amount is  $120.70 \pm 7.80$   $\mu\text{g}/\text{kg}$ . This detected residue amounts are below 200  $\mu\text{g}/\text{kg}$  which is the tolerances declared in Turkish Food Codex . It is determined that methidathion residue is decreased by %96.31 percent during fruit juice processing technology.

It is detected that with normal dose sprayed peaches after 21 days of treatment, average bromopropylate residue amount is  $1551.30 \pm 46.84$   $\mu\text{g}/\text{kg}$ . However with over dose sprayed peaches this average is  $2660.80 \pm 110.00$   $\mu\text{g}/\text{kg}$ . The detected residue amounts are more than 200  $\mu\text{g}/\text{kg}$  which is the maximum acceptable level declared in Turkish Food Codex. It is determined that bromopropylate residue is decreased by % 84 percent during fruit juice processing technology.

**Key Words:** Peach, peach juice, diazinon, methidathion, bromopropylate, pesticide residue, GC/MSD.

## İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
İÇİNDEKİLER.....	iii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	v
ÇİZELGELER DİZİNİ .....	vi
1.GİRİŞ.....	1
2.KAYNAK ARAŞTIRMASI.....	4
2.1. Dünyada ve Türkiye'de Pestisit Kullanımı ve Etkileri.....	4
2.2. Şeftali Meyvesinin Tarihçesi ve Üretimi.....	6
2.3.Şeftali Zararlıları ve Bu Zararlılara Karşı Kullanılan Etkili Maddelerden Diazinon,Methidathion ve Bromopropylate Hakkında Genel Bilgiler.....	6
2.4.Pestisit Kalıntılarını Azaltma Olanakları.....	8
2.5.Gıdalarda Pestisit Kalıntıları Analizleri ile İlgili Çalışmalar.....	9
3.MATERYAL VE YÖNTEM.....	16
3.1. Materyal.....	16
3.2.Yöntem.....	16
3.2.1. İlaçlama, Örnek Alma, Saklama.....	16
3.2.2. Ekstraksiyon Yapılması.....	18
3.2.3. Tayin ve Doğrulama .....	18
3.2.4. Kalibrasyon Eğrisi Çalışmaları.....	21
3.2.5. Geri Kazanım ve Tayin Limiti Çalışmaları.....	21
3.2.6. İstatistiksel Analizler.....	21
4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA.....	22
4.1. Diazinon Kalıntı Analiz Sonuçları ve Tartışma.....	22
4.1.1. Şeftalilerde Belirlenen Diazinon Kalıntı Miktarları.....	22
4.1.2. Şeftali Suyu İşlem Basamaklarında Diazinon Kalıntı Miktarları.....	27
4.2. Methidathion Kalıntı Analiz Sonuçları ve Tartışma.....	33
4.2.1. Şeftalilerde Belirlenen Methidathion Kalıntı Miktarları.....	33
4.2.2. Şeftali Suyu İşlem Basamaklarında Methidathion Kalıntı Miktarları.....	36
4.3. Bromopropylate Kalıntı Analiz Sonuçları ve Tartışma.....	39

4.3.1. Şeftalilerde Belirlenen Bromopropylate Kalıntı Miktarları.....	39
4.3.2. Şeftali Suyu İşlem Basamaklarında Bromopropylate Kalıntı Miktarları....	45
4.3.3. Depolanan Meyve Sularında Bromopropylate Kalıntı Miktarları ve Tartışma.....	49
4.4. Kalibrasyon Eğrisi Sonuçları.....	53
4.5. Tayin Limiti Çalışmaları ve Sonuçlar.....	54
4.6. Geri Kazanma Sonuçları ve Tartışma.....	54
5. SONUÇ.....	57
KAYNAKLAR.....	59
TEŞEKKÜR.....	69
ÖZGEÇMİŞ.....	70



## ŞEKİLLER DİZİNİ

	<u>Sayfa No</u>
<b>Şekil 4.1.</b> Diazinon Standart Kromatogramı.....	25
<b>Şekil 4.2.</b> Diazinon Kalıntı Kromatogramı .....	26
<b>Şekil 4.3.</b> Normal Doz İlaçlamalı Şeftalilerden Meyve Suyu Yapımı Sürecinde Diazinon Kalıntı Seviyesindeki Değişim.....	28
<b>Şekil 4.4.</b> Aşırı Doz İlaçlamalı Şeftalilerden Meyve Suyu Yapımı Sürecinde Diazinon Kalıntı Seviyesindeki Değişim.....	29
<b>Şekil 4.5.</b> Methidathion Standart Kromatogramı.....	35
<b>Şekil 4.6.</b> Methidathion Kalıntı Kromatogramı.....	36
<b>Şekil 4.7.</b> Meyve Suyu Yapım Sürecinde Methidathion Kalıntı Seviyesindeki Değişim.....	37
<b>Şekil 4.8.</b> Bromopropylate Standart Kromatogramı.....	42
<b>Şekil 4.9.</b> Bromopropylate Kalıntı Kromatogramı .....	43
<b>Şekil 4.10.</b> Normal Doz İlaçlamalı Şeftalilerden Meyve Suyu Yapımı Sürecinde Bromopropylate Kalıntı Seviyesindeki Değişim.....	46
<b>Şekil 4.11.</b> Aşırı Doz İlaçlamalı Şeftalilerden Meyve Suyu Yapımı Sürecinde Bromopropylate Kalıntı Seviyesindeki Değişim.....	47
<b>Şekil 4.12.</b> Normal Doz İlaçlamalı Meyve Sularının Depolama Sürecinde Bromopropylate Kalıntı Seviyesindeki Değişim.....	50
<b>Şekil 4.13.</b> Aşırı Doz İlaçlamalı Meyve Sularının Depolama Sürecinde Bromopropylate Kalıntı Seviyesindeki Değişim.....	51
<b>Şekil 4.14.</b> Diazinon Kalibrasyon Eğrisi.....	53
<b>Şekil 4.15.</b> Methidathion Kalibrasyon Eğrisi.....	53
<b>Şekil 4.16.</b> Bromopropylate Kalibrasyon Eğrisi.....	54

## ÇİZELGELER DİZİNİ

	<u>Sayfa No</u>
<b>Çizelge 3.1.</b> GC/MSD Çalışma Koşulları.....	19
<b>Çizelge 3.2.</b> GC/MSD Çalışma Koşulları.....	20
<b>Çizelge 4.1.</b> Şeftalide Diazinon Kalıntı Miktarları.....	22
<b>Çizelge 4.2.</b> Şeftalide Diazinon Kalıntı Tolerans Limitleri .....	23
<b>Çizelge 4.3.</b> Şeftalide Diazinon Kalıntı Miktarlarının Varyans Analiz Tablosu.....	26
<b>Çizelge 4.4.</b> Şeftali Diazinon Kalıntı Miktarlarının İstatistiksel Grublandırması.....	27
<b>Çizelge 4.5.</b> Meyve Suyu İşlem Basamaklarındaki Diazinon Kalıntı Miktarları.....	27
<b>Çizelge 4.6.</b> Meyve Suyu İşlem Basamaklarında Diazinon Kalıntı Miktarlarının Varyans Analiz Tablosu.....	30
<b>Çizelge 4.7.</b> Meyve Suyu İşlem Basamaklarında Diazinon Kalıntı Miktarlarının İstatistiksel Grublandırılması.....	30
<b>Çizelge 4.8.</b> Şeftalide Methidathion Kalıntı Miktarları.....	33
<b>Çizelge 4.9.</b> Şeftalide Methidathion Kalıntı Miktarlarının Varyans Analiz Tablosu....	33
<b>Çizelge 4.10.</b> Şeftali Methidathion Kalıntı Miktarlarının İstatistiksel Grublandırması.	34
<b>Çizelge 4.11.</b> Şeftalide Methidathion Kalıntı Tolerans Limitleri.....	34
<b>Çizelge 4.12.</b> Meyve Suyu İşlem Basamaklarındaki Methidathion Kalıntı Miktarları.....	37
<b>Çizelge 4.13.</b> Meyve Suyu İşlem Basamaklarında Methidathion Kalıntı Miktarlarının Varyans Analiz Tablosu.....	38
<b>Çizelge 4.14.</b> Meyve Suyu İşlem Basamaklarında Methidathion Kalıntı Miktarlarının İstatistiksel Grublandırılması.....	38
<b>Çizelge 4.15.</b> Şeftalide Bromopropylate Kalıntı Miktarları.....	39
<b>Çizelge 4.16.</b> Şeftalide Bromopropylate Kalıntı Miktarlarının Varyans Analiz Tablosu	44
<b>Çizelge 4.17.</b> Şeftalide Bromopropylate Kalıntı Miktarlarının İstatistiksel Grublandırılması.....	44
<b>Çizelge 4.18.</b> Meyve Sularının İşlem Basamaklarındaki Bromopropylate Kalıntı Miktarları.....	45
<b>Çizelge 4.19.</b> Meyve Suyu İşlem Basamaklarında Bromopropylate Kalıntı Miktarlarının Varyans Analiz Tablosu.....	47

<b>Çizelge 4.20.</b> Meyve Suyu İşlem Basamaklarında Bromopropylate Kalıntı Miktarlarının İstatistiksel Grublandırması.....	47
<b>Çizelge 4.21.</b> Meyve Sularının Depolama Sürecindeki Bromopropylate Kalıntı Miktarları.....	50
<b>Çizelge 4.22.</b> Meyve Sularının Depolanma Periyodunda Bromopropylate Kalıntı Miktarlarının Varyans Analiz Tablosu.....	52
<b>Çizelge 4.23.</b> Meyve Sularının Depolanma Periyodunda Bromopropylate Kalıntı Miktarlarının İstatistiksel Grublandırması.....	52

## 1. GİRİŞ

Hızla artmakta olan dünya nüfusu karşısında yeterli gıda maddesi sağlanamaması ciddi bir problem olarak karşımıza çıkmaktadır. Bu nedenle, gıda maddelerinin üretim ve veriminin artırılması, gıda kayıplarını önleyici tedbirlerin alınması gerekmektedir. Tarımsal verimi artırmak için tarımsal ürünlerde önemli kayıplara neden olan hastalık, zararlı ve otlarla savaşım zorunluluğu doğmuştur. Bu savaşım, pestisit olarak bilinen kimyasal bileşikler kullanılmaktadır (Özay 1993).

Ülkemizde hiç tarım ilacı kullanılmadığı takdirde ortalama ürün kaybı oranının %65 olacağı belirlenmiştir. Bugün tarım ilacı kullanılmasına rağmen ürün kaybının %35 olduğu tahmin edilmektedir ( Öztürk 1997).

Tarımsal üretimde tarımsal ilaçların yaygın olarak kullanılması, doğada ve çeşitli ürünlerdeki kalıntı seviyelerinin artmasına neden olmaktadır. Pestisitlerin ekosistemdeki etkileri içinde "gıda zinciri" kalıntılarının taşınması ve artması yönünden önemlidir. Pestisit - gıda - insan ilişkisi insanoğlunun geleceğini de etkilemektedir.

Avrupa Birliği ülkelerinden Hollanda'da hektara düşen tarımsal ilaç miktarı 13.8 kg, Avrupa'nın en az ilaç kullanan ülkesi olarak bilinen Finlandiya'da ise 1.2 kg dır. Bu oran, Türkiye'de 500 - 600 gram'dır. Bu rakamlar gelişmiş ülkelere oranla tarımsal ilaç kullanım oranımızın çok düşük olduğunu göstermektedir. Türkiye'de sorun bu ilaçların zehirlilik miktarı ve kullanımdaki bilinçsizliktir (Yılmaz 2002).

Ülkemizde pestisitlerin kalıntı sorunu; alıcı, üretici ve tüketicilerin eğitim noksanlığından kaynaklanmaktadır. Kalıntı sorununa çözüm getirebilmek için sorunun kaynaklarının bilinmesi gerekmektedir. Kalıntı sorunu;

- 1- Aşırı doz uygulamaları,
- 2- Son ilaçlama tarihlerine uymama,
- 3- Amaç dışı pestisit kullanımı,
- 4- İlaçlama aletlerindeki yetersizlik gibi nedenlerden kaynaklanmaktadır.

İlk üç sorun eğitim ve denetim çalışmaları ile; ilaçlama aletlerindeki yetersizlik ise bu konuda yapılacak araştırmalar ve geliştirilmiş yeni ilaçlama tekniklerinin ülkemize kazandırılması ile çözümlenebilir (Duru ve Ötleş 2002).

Tarımsal ürünlerde kullanılacak ruhsatlı tarım ilaçlarının isimleri, hangi hastalık ya da zararlıya karşı hangi dozlarda kullanılacağı ve ilaçlamadan ne kadar sonra hasat edilebileceği hakkında bilgiler bulunmasına karşın bilinçsiz üreticiler tarafından bu bilgilere uyulmadığına dair kamuoyunda şüpheler bulunmaktadır. Bilinçsiz üretici ne kadar yüksek doz kullanır ve ne kadar çok uygulama yaparsa o kadar iyi sonuç alacağı inancındadır ki bu da ülke ekonomisine, insan sağlığına ve çevreye zarar vermektedir.

Bu nedenle gıdalardaki tarımsal ilaç kalıntıları konusunda daha çok çalışma yapılması gerekmektedir. Yıkama, kabuk soyma, pişirme, depolama gibi yöntemler ile kalıntının azaltılması olanağı bulunmasına rağmen gıda teknolojisi yönünden de çalışmaların artırılması yararlı olacaktır. Meyve suyu teknolojisi üzerinde çalışma yapılması gereken konulardan birisidir. Yaş meyve ve meyve suyu olarak en çok tüketilen ürünlerimizden biride şeftalidir.

Şeftali, ülkemiz tarımı ve ekonomisinde önemli bir yere sahiptir. Marmara, Ege; Karadeniz ve Akdeniz Bölgeleri'nde yetiştirilmektedir. Yurdumuzda yaklaşık 13.920.000 adet şeftali ağacından, yılda ortalama 410.000 ton ürün elde edilmektedir . Türkiye'nin yıllık şeftali ihracatı ise 10.188 tondur (Anonim 2001).

Geniş alanlarda yetiştiriciliği yapılan, iç tüketim ve ihracatımız için önemli bir yere sahip olan şeftali ağaçlarında tek başına yada birlikte zarar yapan pek çok hastalık zararlı ve yabancı ot türü bulunmaktadır. Bu etmenler, şeftali ağaçlarında önemli ölçüde ürün kaybına neden olmaktadır. Bakımsız bir şeftali bahçesinde, hastalık ve zararlılar toplam olarak %50-60 oranında ürün kaybına sebep olabilmektedir (Anonim 2001).

Şeftali zararlıları ile mücadele etmek için pek çok tarımsal ilaç kullanılmaktadır. Diazinon, bromopropylate ve methidathion tarımsal ilaçlardaki etkin maddelerden bazılarıdır (Yücer 2002). Şeftalilerde senenin birkaç ayı dışında hasat zamanı da dahil tarım ilacı kullanmak zorunludur ve hasat zamanına dikkat etmeden yapılan ilaçlamanın kalıntı sorunu yaratabileceği düşünülmektedir.

Bu çalışmada; methidathion, bromopropylate ve diazinon etkin maddeli tarım ilaçları ile izin verilen doz ve bu dozun iki katı dozla ilaçlanan ağaçlardan belirli aralıklarla alınan şeftalilerde kalıntı analizi yapılmıştır. Böylece bilinçsizce uygulanan hasat zamanına uymama ve izin verilen dozdan fazla dozda ilaçlama yapmanın oluşturduğu sonuçlar gözlenmiştir.

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

## 2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

### 2.1. Dünya'da ve Türkiye'de Pestisit Kullanımı ve Etkileri

Günümüz dünyasının en önemli sorunlarından biri de hızla artan dünya nüfusudur. FAO (Gıda ve Tarım Örgütü)' nun raporlarına göre her yıl insanlara 15-20 milyon ton gıda maddesi gerekmektedir. Dünya'nın alanı sınırlı olduğundan bu ihtiyacı karşılayacak üretim için yeni alanların tarıma açılması mümkün değildir. Mevcut alanlardan daha fazla üretim yapılabilmesi için tarım ilacı, bugün bütün dünyada kullanılmasından vazgeçilemeyecek maddeler olarak kabul edilmektedir. Dünya'da tarım ilacı üretimi 3 milyon ton civarında, yıllık satış tutarı ise 25 - 30 milyar dolar arasında değişmektedir. Dünya pestisit pazarı 1998'de 1993'e göre %2.5'lik yıllık büyüme ile 31 milyar dolara ulaşmıştır. Dünya'da herbisitler tarım ilaçları içinde %47' lik bir payla birinci sırayı almaktadır. Bunu %29 ile insektisitler izlemekte, fungusitlerin ise %19' luk bir payı bulunmaktadır (Dağ ve ark. 2004).

Pestisit, tarımsal mücadele amacı ile kullanılan tüm ilaçların genel adıdır (Kaygısız 2003). Pestisitler; formülasyon şekillerine, kullanma tekniğine, etki şekillerine ve bileşimindeki etkili madde grubuna göre çeşitli şekillerde sınıflandırılabilir(Öztürk 1997). Etkiledikleri canlı grubuna göre pestisitler; İnsektisit (böcekleri öldüren), akarisit (akarları öldüren), nematisit (nematodları öldüren), mollussit (yumuşakçaları öldüren), rodentisit (kemirgenleri öldüren), avisit (kuşları öldüren), afisit (yaprak bitlerini öldüren), fungusit (fungusları öldüren), bakterisit (bakterileri öldüren), herbisit (otları öldüren) ve algisit (algleri öldüren) olarak tanımlanmaktadır (Öncüer 1995).

Bileşimindeki etkili madde grubuna göre sınıflandırma en bilimsel olan sınıflandırma şeklidir. Bu sınıflandırmada, ilaçların tümü kullanıldıkları zararlı grubu dikkate alınarak etkili madde grubuna göre grublandırılmaktadır. Örneğin insektisitler klorlandırılmış hidrokarbonlular, organik fosforular, karbamatlar ve sentetik piretroidler gibi sınıflandırılabilir (Öztürk 1997).

Ülkemiz tarımsal yapısına, tarım alanlarına, bitki desenine ve iklimine baktığımızda hububattan turunçgile, sebzedden çaya kadar pek çok ürünün yetiştiği farklı agroekolojik bölgelerin olduğu bir ülkedir ve buna bağlı olarak da çok zengin bitki

çeşidine sahiptir. Türkiye'de ekonomik öneme sahip 60'ın üzerinde kültür bitkisi yetiştirilmektedir (Turabi 2004).

Ülkemizde kültür bitkilerine zarar veren çeşitli hastalık, zararlı ve yabancı otların bitkisel ürünlerde neden olduğu kayıplar, gerekli önlemler alınmadığında yaklaşık olarak %35 dolayındadır. Ancak bu zarar oranının bazı yıllarda ve yerlerde, bazı bitki çeşitlerinde çok yüksek boyutlara ulaşabileceği, hatta %100'e çıkabileceği de göz önünde bulundurulursa, bitkisel üretimi sınırlayan hastalık, zararlı ve yabancı otların milli gelire zarar verebileceği ifade edilmektedir (Anonim 2002a).

Ülkemizde yaklaşık 190 böcek ve 85 hastalık türü bitkisel üretimde ekonomik kayıplara yol açmakta ve mücadelesi yapılmaktadır (Avcı 2004).

Türkiye'de tüm Avrupa Birliği üye ülkelerinden daha az pestisit kullanılmaktadır. Tüketim etkili madde olarak Hollanda'da 13.8 kg/ha, Yunanistan'da 13.5 kg/ha, İtalya'da 9.3 kg/ha, Finlandiya'da 1.2 kg/ha ve Türkiye'de 0.5 kg/ha'dır (Delen 2000).

Türkiye'de kullanılan pestisitlerin %47'si insektisitler, %24'ü herbisitler, %16'sı fungusitler, %13'ü de diğer gruplardan oluşmaktadır. Türkiye'nin ilaç tüketiminin pazar payı 230- 260 milyon U.S.dolardır. Bölgelere göre ilaç tüketimi: %22.5 Akdeniz Bölgesi; %20.5 İç Anadolu Bölgesi; %18 Ege Bölgesi; %17 Marmara Bölgesi; %11 Karadeniz Bölgesi; %7.5 Güneydoğu Anadolu Bölgesi; %3.5 Doğu Anadolu Bölgesi'nde olmaktadır (Turabi 2004).

2002 yılı verilerine göre ülkemizde kullanılan ruhsatlı tarım ilacı sayısı 2317 adet ve bu ilaçlardaki etkin madde sayısı ise 457 civarındadır (Anonim 2002b).

Yüksek dozda pestisit içeren gıdaların yenmesi sonucunda oluşan zehirlenmeler akut (kısa sürede şiddetli etki) yada kronik (uzun sürede ve yavaş etki) olarak meydana gelebilir. Gıdalardaki pestisit kalıntılarının vücuda alınması ile ortaya çıkan kronik etki sonucu, uzun vadede çeşitli akciğer hastalıkları, kanser, beyinde hasar, karaciğer ve böbreklerde nefrozlar oluşmaktadır. Teratojen (ana karnındaki yavruya deformasyon), mutojen (genetik bozukluk) ve alerjen etkisi olan pestisitler de vardır (Yolcu ve Gürçan 2003). Yapılan toksikolojik çalışmalar sonucu, 49 pestisit muhtemel karsinojen, 31'inin teratojen, 61'inin mutojen olduğu bildirilmiştir (Özay 1993).



## 2.2. Şeftali Meyvesinin Tarihçesi ve Üretimi

Anavatanı Çin olan şeftali (*Prunus persica* L. Batsch) sert çekirdekli meyve türleri arasında Dünya'da en çok yetiştirilen ve sevilen bir meyve türüdür (Küden ve Küden 2000). Eski yazarların çoğu İran'ı şeftalinin vatanı olarak göstermektedir. Ancak sonraları yabancı şeftalinin İran'da asla bulunmadığı anlaşılmıştır (Deveci 1967).

Dünyada ekonomik anlamda şeftali yetiştiriciliği, ekvatorun güney ve kuzeyinde 25 - 45 enlem dereceleri arasında yapılmaktadır. Bu enlem sınırları yükseklik, sıcak su akıntıları ve büyük göllerle biraz daha genişletilebilmektedir. Dünyada en fazla şeftali üreten ülkeler Çin, İtalya, ABD, İspanya, Güney Amerika Ülkeleri, Yunanistan ve Türkiye olup toplam üretim 12.043.744 tondur (Küden ve Küden 2000). Bu üretiminin yaklaşık %50' sini Akdeniz ülkeleri karşılamaktadır (Tanrıver ve Küden 2001).

Ülkemiz meyveciliğinde şeftali yetiştiriciliğinin önemli bir yeri vardır. Meyve veren şeftali ağacı sayısı 11.930.000, meyve vermeyen ağaç sayısı 1.990.000 olup toplam 13.920.000 adet, üretim ise 410.000 tondur. Marmara Bölgesi ağaç sayısı ve üretim yönünden Ege Bölgesi'nden sonra ikinci sırayı almaktadır (Hantaş ve ark. 2001).

Bursa' da üretilen şeftali miktarı 1991 yılında 82.994 ton iken 2001 yılında 103.982 ton olmuştur. Bu 10 yıllık sürede şeftali üretiminde %25 oranında artış olduğu gözlenmiştir. Türkiye'de üretilen şeftalinin %24.1'i Bursa ilinde üretilmektedir (Anonim 2003a).

## 2.3. Şeftali Zararlıları ve Bu Zararlılara Karşı Kullanılan Etkin Maddelerden Diazinon, Methidathion ve Bromopropylate Hakkında Genel Bilgiler

Ülkemiz ve Bursa ekonomisi için önem taşıyan şeftali ağaçlarının konukçusu olduğu zararlılardan bazıları şunlardır: Akarlar, Şeftali virgülkabuklubiti, Dut kabuklubiti, San-Jose kabuklubiti, Meyve virgülkabuklubiti, Kahverengikoşnil, Doğu meyve-güvesi, Armut kaplanı, Şeftali filizgüvesi ve Meyvede yaprakbüklenler (Anonim 1995a).

Bu zararlılarla mücadele etmek için pek çok tarımsal ilaç kullanılmaktadır. Diazinon, trichlorfon, bromopropylate, ethion, methidathion, triazophos bu etkin maddelerden bazılarıdır (Anonim 1995b).

Bitki koruma ilaçlarından "carbinoller" grubu akarlar karşı spesifik etkili olup klorlu ya da bromlu bileşiklerdir. Bu bileşiklerin genel adları: Chlorobenzilate, chloropropylate, dicofol, chlorfenetol, bromopropylate'dir (Anonim1999).

Uluslararası Teorik ve Uygulamalı Kimya Birliği IUPAC'a göre isopropyl 4,4'-dibromobenzilate olan bromopropylate'nin formülü  $C_{17}H_{16}Br_2O_3$ 'tür. Birçok organik çözücüde kolayca çözülür ve sudaki çözünürlüğü  $<0.5$  mg / L ( $20^{\circ}C$ )'dir (Anonim 1994a); kontakt etkili, uzun süreli kalıcı etkiye sahip bir akarısittir. Akut oral  $LD_{50} > 5000$  mg / kg; kabul edilebilir günlük alınım miktarı 0.03 mg / kg vücut ağırlığı / gündür. WHO (Dünya Sağlık Örgütü)'nun zehirlilik sınıflamasında: (III) (Anonim 2002b), zirai mücadele ilaçlarının toksikolojik sınıflandırılmasına ait yönetmelikte: 4. sınıf ta yani az zehirli grubunda yer almaktadır (Anonim 1983). Özel bir antidotu yoktur ; belirtilere göre tedavi edilir (Öztürk 1997).

Bromopropylate ile ilaçlanan meyvelerin son ilaçlamadan 21 gün sonra hasat edilmesi önerilmektedir (Anonim 1991). Türk Gıda Kodeksi Yönetmeliği' ne göre bromopropylate'nin meyvelerdeki Maksimum Kalıntı Miktarı ( MRL) 0.2 mg/kg'dır (Anonim 1997a).

Kimyasal adı IUPAC'a göre; 0,0-diethyl-2-isopropyl-6-methylpyrimidin-4yl phosphorothioate olan diazinonun formülü  $C_{12}H_{21}N_2O_3PS$ 'dir. Birçok organik çözücüyle kolayca karışabilir ve sudaki çözünürlüğü 60 mg / L ( $20^{\circ}C$ )'dir (Anonim 1994a). Kontakt, mide ve solunum sistemine etkili insektisit ve akarısittir. Ağız yolu ile akut  $LD_{50}$  1250 mg/kg, kabul edilebilir günlük alınım miktarı 0.002 mg/kg vücut ağırlığı / gün' dür. WHO'nun zehirlilik sınıflamasında: (II)' de yer alan diazinon orta derecede zehirli ilaçlar grubunda yer almaktadır.

Diazinon ile ilaçlanan meyvelerin son ilaçlamadan 15- 21 gün sonra hasat edilmesi önerilmektedir (Anonim 2002b). Türk Gıda Kodeksi Yönetmeliği'ne göre diazinon'un şeftalideki kabul edilebilir en yüksek kalıntı limiti 0.3 mg / kg' dır (Anonim 1997a).

Kimyasal adı IUPAC'a göre; S-2,3-dihydro-5-methoxy-2-oxo1,3,4-thiadiazol - 3-ylmethyl 0,0-dimethylphosphorodithiate olan methidathion'un formülü  $C_6H_{11}N_2O_4PS_3$  ve sudaki çözünürlüğü 200 mg/ L ( $25^{\circ}C$ )'dir (Anonim 1994a). Kontakt ve mide etkili insektisit ve akarısittir. Ağız yolu ile akut  $LD_{50}$  25-54 mg/kg; kabul edilebilir günlük alınım miktarı 0.001 mg/kg vücut ağırlığı/ gün'dür. WHO'nun zehirlilik sınıflamasında: (Ib)' de yer alan methidathion zehirli ilaçlar grubunda yer almaktadır (Anonim 2002b).

Methidathion ile ilaçlanan meyvelerin son ilaçlamadan 21 gün sonra hasat edilmesi önerilmektedir (Anonim 1991). Türk Gıda Kodeksi Yönetmeliği' ne göre methidathion'un şeftalideki kabul edilebilir en yüksek kalıntı limiti 0.2 mg/kg' dır (Anonim 1997a).

#### **2.4. Pestisit Kalıntılarını Azaltma Olanakları**

Kullanılan ilaçların ve uygulama şeklinin denetlenmesine rağmen elde edilen hammadde ve mamül( işlenmiş) gıda maddelerinin çeşitli düzeyde pestisit kalıntısı içermesi mümkündür. Bu nedenle tarım ürünlerinin gıda olarak işlenmesi sürecindeki teknolojik işlemler ile pestisit kalıntılarının azaltılması ve kontrolü zorunludur. Teknolojik işlemlerden, yıkama, kabuk soyma, ısıl işlem, muhafaza, ışınlama, mikroorganizmalar ile parçalama ve bazı katkı maddelerinin ilavesi sonucunda pestisit kalıntılarında azalma olduğu ifade edilmektedir (Hışıl 1982, Artık ve Ekşi 1993).

Gıda maddesi üretiminde en önemli ve temel işlem olan yıkama ile pestisit kalıntıları önemli düzeyde azalış göstermektedir. Su ile yıkamada taze fasulyedeki malathion kalıntısı %96.0 oranında azalırken, şeftalide aynı etkin maddenin azalması %38.0–40.0 oranında olmaktadır. Yıkama işleminin aynı pestisit kalıntısının azalmasındaki etkisi ürün çeşitlerine göre değişim gösterebilmektedir. Yıkama işlemi ile kontakt etkili ilaçlar uzaklaştırılabilmektedir. Sistemik etkili (ürünün içine kadar yerleşmiş) ilaçlara yıkamanın etkisi yoktur. Kabuk soyma işlemi kontakt etkili pestisit kalıntılarını uzaklaştırmada çok etkili bir yöntemdir. Haşlama, pişirme, pastörizasyon ve sterilizasyon gibi ısıl işlemlerin pestisit kalıntılarını önemli düzeyde azalttığı bildirilmektedir (Hışıl 1982, Artık ve Ekşi 1993).

Gıdaların farklı koşullarda muhafazası ile pestisit kalıntıları belli düzeyde azalış gösterebilmektedir. Ispanak ve kayısı konserveleri 1 yıl boyunca oda sıcaklığında ve 37.8 °C'da muhafaza edildiklerinde 37.8 °C'da muhafazanın oda sıcaklığında muhafazadan daha fazla kalıntı azalmasına neden olduğu gözlenmiştir. Bu çalışmada izlemeye alınan pestisitlerden biri olan carbarly ıspanak konservesinin oda sıcaklığında muhafazasında %46 oranında azalırken 37.8°C'daki muhafazada %67 oranında azalmıştır. Kayısı konservesindeki azalma oda sıcaklığında %16 iken 37.8 °C'deki muhafazada %17 oranında azalma olduğu belirtilmiştir (Ötleş ve Duru 2002).

## 2.5. Gıdalarda Pestisit Kalıntı Analizleri ile İlgili Çalışmalar

Yapılan kaynak taramasında bizim çalışmamızla birebir örtüşen herhangi bir çalışmaya rastlanmamıştır. Ancak benzer özellikte çalışmalar bulunmaktadır.

İstanbul ve çevresinde satışa sunulan meyve ve sebzelerde yapılan pestisit kalıntı analizi sonucunda örneklerin %83'ünde ilaç kalıntısına rastlanmıştır. Tolerans üstü kalıntının bütün örneklerin %4.6'sında bulunduğu rapor edilmiştir (Yiğit 1977).

Çeşitli meyve - sebzeler ile bazı işlenmiş gıdalarda, GLC (Gaz Likit Kromatograf) ile organik klorlu pestisit kalıntıları araştırıldığında şeftalilerde 0.022 ppm HCH (hexachlorocyclohexane) ve 0.055 ppm DDE (1,1'-(2,2-dichloroethenylidene)- bis(4-chlorobenzene) gözlenmiştir (Gimenez ve ark. 1977) .

Borthova ve ark. (1982)'na göre, çocuklara yemek yapmak için alınan sebze ve meyvelerde (elma, kayısı, şeftali, çilek, ahududu ve havuç) DDT ve onun metabolitlerine rastlanmamışken HCH (%90'nı gamma izomer olarak) 2-13 µg/ kg ve HCB (hexachlorobenzene) 0.3- 1.7 µg/ kg olarak belirlenmiştir.

İzmir'de satışa sunulan 54 meyve ve sebze örneğinde pestisit kalıntı analizinin yapıldığı bir çalışmada, sebze örneklerinin %66'sında ortalama 0.0024 mg/ kg  $\alpha$ -BHC, %54'ünde ortalama 0.0076 mg/ kg malathion bulunmuştur. Meyve örneklerinin %73'ünde ortalama 0.0051 mg/kg  $\alpha$ -BHC ( $\alpha$ -hexachlorocyclohexane) ve %79'unda ortalama 0.0028 mg/ kg malathion kalıntısına rastlanmıştır. Elde edilen sonuçlar Fransa, B. Almanya, İtalya, Hollanda ve Codex Alimentarius Komisyonu'nun koyduğu tolerans sınırlarıyla karşılaştırıldığında bu sınırların altında kaldığı gözlenmiştir (Tufan 1984).

Hışıl ve Tufan (1984), inceledikleri meyve ve sebzelerde, 10 çeşit pestisit kalıntısı belirlemişlerdir. Şeftalilerde op-DDD (1-chloro-2-(2,2-dichloro-1-(4-chlorophenyl)ethyl)-benzene), chloranil, malathion, parathion-methyl,  $\alpha$ -BHC, op-DDT (1-chloro-2-(2,2,2trichloro-1-(4chlorophenyl)ethyl)-benzene) ve diazinon'un bulunduğu ifade edilmiştir.

Branca ve Quaglino (1990)'ya göre pestisit kalıntı analizi yapılan 20 şeftali örneğinin %30'unda thiophonate methyl ve carbendazim- benomyl karışımı bulunmuştur ve bu örneklerin %10'nun WHO limiti olan 0.5 mg/ kg değerinin üzerinde kalıntı içerdiği rapor edilmiştir.

30 ürün çeşidi ve organik olarak yetiştirilen 21 ürün çeşidinde pestisit kalıntı analizlerinin yapıldığı bir çalışmada, organik fosforlu insektisit (diazinon, dichlorvos, malathion, pirimiphos-methyl) kalıntı miktarlarının iz ve 0.26 ppm arasında olduğu ifade edilmiştir (Kobayashi ve ark. 1994).

Ülkemizde yetiştirilen şeftali, armut ve elma gibi meyvelerde yapılan pestisit kalıntısı analizlerinde insan sağlığı ve ihracatımız açısından sorun teşkil edebilecek düzeyde kalıntıya rastlanmamıştır. Sera ürünü sebzelerde başta diazinon ve bromopropylate olmak üzere malathion, parathion-methyl ve endosülfan bakımından %11 civarında standart üstü insektisit kalıntısının tespit edildiği rapor edilmiştir (Anonim 1996).

1994- 1995 kampanya döneminde 12 pestisit kalıntı düzeylerini saptamak için İspanya'nın Valencia Bölgesinde yetişen ve incelemeye alınan 200 turunçgil meyve (portakal, mandalina, greylort, limon) örneğinin %32.2'inde pestisit kalıntısı bulunmuştur ve bu örneklerin %6.9'unun Avrupa Birliği MRL'nin üzerinde kalıntı içerdiği tespit edilmiştir. Carbophenothion, ethion, methidathion ve parathion-methyl kalıntılarının MRL üzerinde bulunduğu tespit edilmiştir (Torres ve ark. 1997).

Haziran 1995 - ekim 1996 tarihleri arasında 2515 meyve ve sebze örneğinin incelendiği bir çalışmada bunların %10'unda kalıntı bulunmuştur. Portakal, mandalina, limon ve greylort içeren 215 turunçgil meyvesinin 15 tanesinde bromopropylate, 35 tanesinde methidathion ve 3 tanesinde diazinon belirlenmiştir (Juhler ve ark. 1999).

Ripley ve ark.( 2000) pestisit kalıntılarını belirlemek için 1536 sebze ve 802 meyve örneğini analiz etmiştir örneklerin %68.5'inde 1 ya da daha fazla kalıntı bulunmuştur. Bununla birlikte sadece meyvelerin %3.1'inde tolerans limitini aşan durum gözlenmiştir. Sebze örnekleri ile kıyaslandığında meyve örneklerinde daha çok kalıntı bulunmuştur. Meyvelerin %91.4'ünde; sebzelerin %56.6'sında kalıntı gözlenmiştir. Tüketicilere hasarsız meyve sunulabilsin diye hasada yakın ya da hasat sonrası ilaç kullanılmasının meyvelerde sıklıkla yapıldığı sonucuna varılmıştır. Aynı çalışmada 141 şeftali örneği incelemeye alınmış bunların %98.6'sında kalıntı bulunmuş ve bu kalıntıların %10.6'sının MRL üzerinde olduğu ifade edilmiştir.

1579 adet meyve ve sebzede 53 çeşit pestisit kalıntısı analizinin yapıldığı bir çalışmada, en sık rastlanan pestisitlerin chlorpyrifos, carbarly, dimethoate, bromopropylate ve profenofos olduğu belirtilmiştir (Dogheim ve ark. 2001).

Kobayashi ve ark. (2002), meyve ve sebzelerden oluşan 235 değişik üründe pestisit kalıntısı analizi yapmışlardır. Bromopropylatenin dahil olduğu 12 pestisit kalıntılarının iz-4.5 ppm arasında olduğunu bildirmişlerdir.

287'i ithal olan 765 örnekte pestisit kalıntı analizi yapılmıştır. Analizi yapılan 66 yerli meyvenin yaklaşık olarak %10'unda, ithal edilen turuncgil meyvelerinin yaklaşık %6'sında bromopropylate kalıntısına rastlanmıştır (Akıyama ve ark. 2002).

32 elma ve 32 çilek örneğinin organik fosforlu pestisitler yönünden incelendiği çalışmada 13 elma örneğinde organik fosforlu pestisit kalıntısı belirlenmiştir. Methidathion içeren 2 örnekteki kalıntı miktarları 200 ppb olan tolerans değerinin üzerinde bulunmuştur. 23 çilek örneğinde pestisit kalıntısı tespit edilmiştir. Diazinon ve methidathion kalıntısı sadece birer örnekte bulunmuştur ve bu değerlerin tolerans sınırın üzerinde çıktığı belirtilmiştir (Durmuşoğlu 2003).

50'şer adet kayısı ve şeftali nektarında çeşitli organik klorlu ve fosforlu pestisit ve dithiocarbamat kalıntıları araştırılmıştır. Kayısı ve şeftali nektarlarının 7 adetinde 0.001 – 0.009 ppm düzeylerinde organik klorlu pestisit kalıntısı belirlenmiştir (Özgün ve ark. 1997).

Çevik (2000) piyasada halkın satışına sunulan çeşitli meyve suyu ve meyve öz suyu olmak üzere 150 adet numunede zirai mücadelede yaygın olarak kullanılan organik fosforlu pestisit kalıntısının bulunup bulunmadığını araştırmış, yapılan analizler sonucunda vişne suyu örneklerinden birinde 6.2 ppm düzeyinde diazinon kalıntısının belirlendiğini bildirmiştir.

Hasattan 144 gün önce fumigantlanan meyve bahçesinde olgunlaşan şeftalilerde 24.7 ng/g düzeyinde 1,2 - Dibromo - 3 - Chloropropane (DBCP) bulunduğu tespit edilmiştir (Carter ve Riley 1982).

%0.05 düzeyindeki fenitrothion, fenthion, malathion, parathion-methyl ve trichlorophon ile ilaçlanan ağaçlardan alınan şeftali meyveleri kimyasal ve bioassay yöntemi ile hasattaki insektisit düzeylerinin belirlenmesi için test edilmişlerdir. İlaçlama ile hasat arasında geçmesi gereken emniyet süresinin fenitrothionda 14-16 gün, trichlorophon'da 11-13 gün, fenthion'da 10-12 gün, parathion-methyl'de 9 gün ve malathion'da ise 1-2 gün olarak bildirilmiştir. Hasat zamanında bulunan bu pestisitlerin tüm kalıntılarının kabul edilebilir sınırlar içinde olduğu ifade edilmektedir ( Kashyap ve Hameed 1982).

Springtime ve Springest şeftali çeşitleri 200 kg/ ha, 300 kg/ ha ve 500 kg/ ha dozlarıyla fenamiphos'la ilaçlandıktan 1, 2 ve 3 ay sonra hasat edilmişlerdir. 300 kg/ ha ile ilaçlamadan 1 ay sonraki kalıntı miktarı 0.001 ppm bulunurken, 500 kg/ ha ile ilaçlanan bahçedeki kalıntı miktarının 0.003 ppm olduğu belirtilmiştir (Basile ve Lamberti 1987).

Biphentrin 2 ve 4 g/ 100 L su oranları ile şeftali ağaçlarına tarlada 14 gün aralıklarla 3- 4 kez uygulanmıştır. Şeftali kabuğundaki biphentrin kalıntı miktarı düşük orandaki ilaçlamada  $1016 \pm 367$  ng/ g ve  $247 \pm 44$  ng/ g arasında; yüksek orandaki ilaçlamada kalıntı  $2845$  ng/ g  $368 \pm 15$  ng/ g arasında değişmiştir. Meyve etindeki kalıntılar genellikle 50 ng/ g altında bulunmuş, her iki uygulamada da 21 gün sonra kalıntı miktarının tayin limiti (LOD) değeri olan 1 ng/ g'in altında olduğu belirtilmiştir (Papadopoulou ve ark. 1989).

Diazinon'la iki kere ilaçlanan bataklık kızılıcıği bahçesinde, (6 kg aktif madde/ha) kızılıcığ üzerindeki kalıntı miktarının iki ilaçlamadan 14, 21, 28 ve 36 gün sonra sırasıyla 12, 6, 7 ve 5 µg/ kg olduğu bulunmuştur (Szeto ve ark. 1990).

20 bahçeden alınan şeftaliler ve elmaların toplam 37 örneğinde vinclozolin, thiophanate methyl, carbendazim fungusitleri ve diflubenzuron, phosalone, piridafenthion, quinalphos insektisitlerinin parçalanma durumları incelenmiştir (Branca ve ark. 1992).

Tarlada ve serada yetiştirilen şeftali ve nektarinlerde pirimicarb pestisit kalıntıları araştırıldığında her iki meyvede de kalıntının zamanla azaldığı gözlenmiş fakat azalmadaki başlıca etkenin meyvenin büyümesiyle sululuk oranının artmasının olduğu ifade edilmiştir (Cabras ve ark. 1995 a).

Portakalda 7 organik fosforlu insektisit kalıntı miktarının hasat öncesi süredeki değişimini görmek için yapılan bir çalışmada methidathion kalıntılarının uzun süre kalıcılık gösterdiği, hasat öncesi dönemden 69 gün sonra dahi kalıntıların yasal sınırın üzerinde olduğu belirtilmiştir (Cabras ve ark. 1995b).

Şeftalilere hasadın muhtemel tarihinden 14, 21 ve 30 gün önce ilaçlamalar 2 farklı dozda (750 ve 1500 L/ ha) yapıldığı zaman carbosülfan kalıntı düzeyinin 0.122 mg/ kg ve 0.4 mg/ kg arasında olduğu bildirilmiştir (Barba ve ark. 1995).

Iprodione %0.05 aktif madde oranı ile Clingstone çeşidi şeftali ağaçlarına bir kere uygulanmıştır. Meyveler son ilaç uygulanmasından 15 gün sonra toplanarak;

yıkama, hasat sonrası ilaç uygulaması (% 0,05 aktif madde içeren solusyona batırma), soğukta depolama, kimyasal yolla kabuk soyma ve kutulama işlemleri uygulanmıştır. Örnekler uygulamanın her bir basamağındaki kalıntı konsantrasyonunu belirlemek için analiz edilmişlerdir. Tarlada ilaçlanan meyvelerdeki kalıntıların ortalama değeri 1.23 mg/ kg iken yıkanan meyvelerde bu değer 0.61 mg/ kg'a düşmüştür. Hasat sonrası uygulamadaki kalıntı konsantrasyonu 3.04– 5.05 mg/ kg bulunmuştur. Soğuk depoda 20 güne kadar kalıntı miktarında bir değişiklik gözlenmemiştir. Kimyasal yolla kabuk soyma işlemi ile kalıntıların %82.5- 95'i uzaklaştırılmıştır. 8 ay depolanan kutulanmış şeftalilerde iprodine kalıntısı 0.01- 0.10 mg/ kg olarak gözlenmiştir (Rizos 1995).

Turunçgil meyvelerinde; organik fosforlu pestisit kalıntı miktarının (diazinon, dimethoate, parathion-methyl, methidathion ve azinphos-methyl) pestisit uygulamasından 20, 40 ve 60 gün sonra meyve kabuklarında analiz edildiği çalışmada, Pestisit kalıntı miktarlarının yasal tolerans sınırının altında olduğu bildirilmiştir (Gazea ve Calvarano 1998).

Ağaçta ilaçlanan kayısılardaki diazinon, bitertanol, iprodione ve phosalone'nin kalıntı miktarı azalmaları incelenmiştir. Ağaçta ilaç uygulamasından 1 hafta sonra diazinonun tamamen kaybolduğu ifade edilmiştir (Cabras ve ark. 1998).

İlaç uygulamasının ardından hasat için beklenmesi gereken süre tamamlandıktan sonra toplanan taze üzümler güneş altında kurutulduktan sonra analiz edilmişlerdir. Son ilaçlamadan 21 gün sonra hasat edilerek kurutulan üzümdeki bromopropylate kalıntı miktarının 1.66 ppm olduğu ifade edilmiştir (Kaya ve ark. 2003).

Meta-systox R, malathion, gusathion ve diptorex ile ilaçlanan şeftali ağaçlarından alınan şeftalilerden meyve suyu yapılmıştır. Bu şeftalilere deterjanla kısa süre ve uzun süre yıkama işlemi uygulandığında; meta-systox R'de %100, gusathion'da %25- 56, malathion'da %50- 56 ve diptorex'de %60- 90 arasında kalıntı miktarında azalma gözlenmiştir. Haşlamanın kalıntıya etkisi ise %20- 90 arasında olmuştur. İşlemeye tabi tutulmadan önce şeftali meyvelerinde meta-systox R 0.33 mg/ kg, gusathion 2.5 mg/ kg, malathion 7.15 mg/ kg ve dipretex 5.55 mg/ kg kalıntısı bulunmuştur. Ancak hazırlanan meyve suyu örneklerinde bu pestisit kalıntı miktarlarının gusathion'da 0.22- 1.1 mg/ kg, malathion'da 1.35- 3.85 mg/ kg ve dipretex'te ise 0.16- 1.77 mg/ kg olduğu bulunmuştur (Yiğit 1975).



Mori ve Tamura (1977), deterjanla yıkama ile satsuma mandalina, beyaz şeftali, elma, üzüm, salatalık, ıspanak, sarımsak ve lahanadan pestisit kalıntılarının uzaklaştırılmasını araştırmıştır. Mutfak için üretilen bir sıvı deterjanın organik fosforlu pestisitler gibi organik pestisitlerin uzaklaştırılmasında oldukça etkili olduğu belirtilmiştir.

5 çeşit ilaçla normal dozla ilaçlama işlemlerinden sonra hasat edilmiş elmada, kısa ve uzun süre su ve deterjanlı su ile yıkanmış meyvede benomyl, chlorobenzilate, dimethoate, fenthion ve carbarly kalıntılarının varlığının araştırıldığı bir çalışmada, çeşitli yıkama şekillerinin pestisit kalıntı miktarlarını azaltma oranları tespit edilmiştir. Yıkama şekilleri kalıntı miktarlarını chlorobenzilate için %63.3- 76.3, dimethoate için %9.0- 11.6, fenthion için %8.6- 41.7 ve carbarly için %49.6- 77.1 oranında azaltmıştır. Yıkama şekilleri ile elmadaki pestisit kalıntı miktarlarını benomyl hariç, önemli miktarda azaltmanın mümkün olduğu ve yıkamalardan en fazla etkilenen pestisitlerin chlorobenzilate ve carbarly olduğu ifade edilmiştir (Hışıl 1981).

Çolakoğlu ve Hışıl (1987), elma suyu yapımında uygulanan işleme basamaklarının carbarly kalıntı miktarı üzerine etkisini araştırmışlardır. İlaçlandıktan sonra hasat edilen elmalarda bulunan 6.40- 7.01 mg/kg düzeyindeki carbarly kalıntı miktarı 5.00 mg/ kg'lık Codex toleranslarının üzerinde olup çeşitli yıkama şekilleri ile %49.6- 71.1 oranında azaltılmıştır. Kısa süre su ile yıkanmış elmaların değirmenden geçirilip parçalanmasından sonra presleme sonucu elde edilen şırada 0.35- 0.40 mg/ kg, posada ise 5.18- 5.49 mg/ kg carbarly kalıntı miktarı tespit edilmiştir. Bu çalışmada şıraya uygulanan işlemlerin de (ön ısıtma, durultma, pastörizasyon, konsantre etme) etkileri araştırılmıştır. Carbarly kalıntı miktarını ön ısıtma %14.7, durultma %15.7, pastörizasyon %14.9 ve konsantre etme işlemi ise %14.0 oranında azaltmıştır. Pastörize edilmiş elma suyundaki carbarly kalıntı miktarının 0.21- 0.25 mg/ kg olduğu bildirilmiştir.

Polonya' da bromopropylatenin kabul edilebilir en yüksek kalıntı limiti 0.01 mg/ kg dır. Bu tolerans değerinin iki katı doz uygulanan elmalarda; yıkama işleminden önce, yıkama işleminden sonra ve elma püresinde kalıntı analizleri yapılmıştır. Yıkanmamış, yıkanmış ve püre yapılmış elmadaki bromopropylate'nin ortalama değerlerinin (mg/ kg) sırasıyla  $0.024 \pm 0.005$ ;  $0.024 \pm 0.011$ ;  $0.011 \pm 0.001$  olduğu gözlenmiştir (Sadlo 1996).

Çeşitli gıdalardan organik fosforlu pestisitlerin uzaklaştırılmasına su ve deterjanla yıkamanın, kabuk soymanın etkileri araştırılmıştır. Gıdalar su ile yıkandıkları zaman organik fosforlu pestisitlerin %45'i, deterjanla yıkandıkları zaman %56'sı, kabuk soyma ile %91'nin azaldığı saptanmıştır (Lee ve Lee 1997).

Ev mutfağı uygulamalarında havuç ve domatesin pulpu ve suyu arasında 9 pestisit dağılımı araştırılmıştır . Havuç pulpundaki pestisit oranları %56.4 den %75.2 ye, domates pulpundaki pestisit oranları % 49.3' den %95.4 e kadar değişmektedir. Yıkama işlemi ile havuçlardan kalıntıların domateslere göre daha fazla uzaklaşmış olduğu bildirilmiştir ( Burchat ve ark. 1998).

Musluk suyu ile yıkamayla taze meyve ve sebzelerden pestisit kalıntılarını uzaklaştırmanın etkilerinin araştırıldığı çalışmada, ürünler hasat edildikten sonra ve eşit alt grublara ayrılmışlardır. Bir alt grup yıkanmamış, diğeri musluk suyunda yıkanmıştır. Diazinon'un yıkamayla uzaklaştırıldığı görülmüştür (Krol ve ark. 2000).

Elma dilimlerinde pestisit kalıntılarında çeşitli ev işleme metodlarının etkileri araştırılmıştır. Kullanılan pestisitlerin düzeyleri GLC ile tespit edildikten sonra ilaçlanan elmalara yıkama, depolama, kaynatma, kabuk soyma, çekirdek çıkarma ve/veya meyve suyu işleme basamakları uygulanmıştır. Çekirdek çıkarma ve yıkamadan sonra önemli bir azalma olmamasına rağmen meyve suyu yapma ve kabuk soyma ile pestisit düzeylerinde önemli oranda azalma gözlenmiştir. Diazinon, chlorpyrifos, fenitrothion, kresoxim-methyl ve tolylflunoid kalıntı oranlarında depolama sürecinde % 25- 69 oranında azalma olduğu ifade edilmiştir (Rasmussen ve ark. 2003).

### 3. MATERYAL VE YÖNTEM

#### 3.1. Materyal

Denemede kullanılan şeftali örnekleri Bursa'nın Narlıdere Köyü'nde bulunan bir üreticinin bahçesinden temin edilmiştir. Şeftali ağaçları 8 yaşında olup Glohaven çeşididir.

Bromopropylate (GmbH-L10762000CY), Methidathion (GmbH-L15020000CY) ve Diazinon (GmbH-L12210000CY) analitik standartları Dr. Ehrenstorfer firmasından sağlanmıştır. Uygulanan yöntemlerin hepsinde kromatografik saflık derecesinde maddeler kullanılmıştır.

#### 3.2.Yöntem

##### 3.2.1 İlaçlama, Örnek Alma, Saklama

Her bir ilaçlama grubu için 15 ağaç kullanılmış, 5' er ağaç birer parsel olarak değerlendirilmiştir. Kontrol örnekleri için ayrılan ağaçların dışındaki ağaçların ilaçlanmasında yüksek basınçlı motorlu pülverizatör kullanılmıştır. Her bir ağacın ilaçlanması için 40 saniye zaman ayrılarak; 4.6 L/ ağaç ilaç kullanılmıştır (Debi 7 L/ dakika). Ağaçlar önce tacın içinden, sonra dışından kuru yer kalmayacak şekilde ilaçlanmıştır (Anonim 1995a).

21.07.2003 tarihinde bromopropylate etkin maddeli Neoron 500 EC ticari isimli tarım ilacı kullanılarak ilaçlama yapılmıştır . Normal doz ilaçlamada 1 mL preparat/ L su (Anonim 2001), aşırı doz ilaçlamada 2 mL preparat/ L su kullanılmıştır .

Aynı tarihte methidathion etkin maddeli Supracide 40 EC ticari isimli tarım ilacı kullanılarak ilaçlama yapılmıştır. Normal doz ilaçlamada 0.75 mL preparat/ L su (Anonim 2002 b) kullanılmıştır. Supracide 40 EC için ilaç üzerinde "ÖNEMLİ NOT: Supracide 40 EC sert çekirdekli meyve ağaçlarında kullanıldığı takdirde (bilhassa şeftali) kullanma dozunun 100 L suya 75 cc'yi geçmemesi gerekir. Aksi takdirde fitotoksisite görülebilir" uyarısı bulunduğundan bu ilaçla yapılan ilaçlama sadece normal doz olarak uygulanmıştır.

28.07.2003 tarihinde diazinon etkin maddeli Basudin 60 EM ticari isimli tarım ilacı kullanılarak ilaçlama yapılmıştır. Normal doz ilaçlamada 0.75 mL preparat/ L su (Anonim 2001), aşırı doz ilaçlamada 1.50 mL preparat/ L su kullanılmıştır.

Bromopropylate ve methidathion etkin maddeli tarım ilaçlarıyla ilaçlanan ağaçlardan uygulamanın yapıldığı gün (0. gün), 10. gün ve 21. gün örnekler alınmıştır.

Diazinon etkin maddeli tarım ilacıyla ilaçlanan ağaçlardan 0. gün, 7. gün ve 15. gün örnekler alınmıştır.

Ağaçlardan örnekler toplanırken; ağacın etrafında dönülerek, ağacın her tarafından yukarıdan, aşağıdan, sağdan, soldan eldivenlerle meyveler toplanmıştır (Anonim 1997b). Her bir parselden 5-7 kg toplanılan meyveler içi kağıt kaplı kasalara tek sıra halinde dizilerek laboratuara taşınmıştır. Çekirdekleri çıkarılan meyveler blenderda parçalandıktan sonra iyice karıştırılmış 1 kg'lık polietilen torbalara konularak analiz yapılana kadar (-18) °C daki derin dondurucuda saklanmıştır.

03.08.2003 tarihinde ilaçlanmamış ağaçlardan ve ilaçlı ağaçların her bir grubundan 50'şer kg şeftali toplanarak içi kağıtla kaplanmış kasalara konularak hasar görmeden Gıda Kontrol ve Merkez Araştırma Enstitüsünün soğuk hava deposuna getirilerek 04.08.2003 tarihindeki meyve suyu yapımına kadar (+5) °C'da saklanmıştır. Meyve suyu yapımında Bursa Gıda Kontrol ve Merkez Araştırma Enstitüsü pilot tesisleri kullanılmıştır.

Meyve suyu yapımında kullanılacak şeftaliler 10 kg'lık delikli çelik sepetlere konulmuştur. Sepetlerin üzerini örtecek kadar su doldurulan çelik kazanlara iki sepet aynı anda daldırılmış böylece sepetler 3 dakika bekletilmiştir. Sonra sepetler 40 saniye daldırılıp çıkarılmıştır. Daha sonra kazandan çıkarılan sepetlere 20 saniye su püskürtülmüştür.

Yıkanan meyveler 4'e bölünerek çekirdekleri çıkarılmış ve haşlamaya alınmıştır. Haşlama işlemi 85 °C'da 10 dakika süreyle yapılmıştır. Haşlanan şeftaliler palperden geçirilerek pulp elde edilmiştir. Meyve suyu yapımında %40 oranında şeftali pulpu, şeker ve asitliği düzenleyici kullanılmıştır (Anonim 1998). 300 mL'lik saydam şişelere konulan meyve sularına 100°C'da 30 dakika süreyle ısıtma işlemi uygulanmıştır.

Meyve suyuna işlenen yıkanmamış ve yıkanmış şeftalilerden, haşlanan ve palperden geçen şeftalilerin her bir işlem basamağından (3x 1 kg) numune alınarak polietilen torbalara konularak analiz yapılana kadar (-18) °C'da derin dondurucuda saklanmıştır. 0.ay meyve sularını temsilen her bir gruptan alınan 10'ar şişe meyve suyu da (-18) °C'da derin dondurucuda muhafaza edilmiştir.

Oda sıcaklığında (20) °C 6 ay boyunca depolanan meyve suları her ayın sonunda analiz edilmiştir.

### 3.2.2. Ekstraksiyon Yapılması

100 gram örnek 200 mL aseton ile blenderda 2 dakika yüksek devirde parçalanmıştır.

Parçalanan numune vakum pompası düzeneğine bağlı üzeri Whatman 41 filtre kağıdı ile kaplanan buncher hunisinden süzölmüştür.

Filtratın 80 mL'si, içinde 100 mL petrol eteri ve 100 mL diklormetan bulunan 1 litrelik ayırma hunisine alınmış, 1 dakika hızlıca çalkalanmıştır.

Alttaki sulu faz 1 litrelik ikinci bir ayırma hunisine aktarılmıştır. Sulu faz bulunan ayırma hunisine 7 g NaCl ilave edilmiş ve tuzun tamamı çözülene kadar 30 saniye hızla çalkalanmıştır.

İlk ayırma hunisindeki üstteki organik faz asetonla yıkanmış cam yünü üzerine yerleştirilmiş olan sodyum sülfat üzerinden geçirilerek kurutulmuştur.

İkinci ayırma hunisindeki sulu faza 100 mL diklormetan ilave edilerek 1 dakika çalkalanmış ve alttaki organik faz aynı sodyum sülfat üzerinden geçirilerek kurutulmuştur.

İkinci ayırma hunisindeki sulu faza tekrar 100 mL diklormetan ilave edilerek 1 dakika çalkalanmış ve alttaki organik faz aynı sodyum sülfat üzerinden geçirilerek kurutulmuştur.

Sodyum sülfat üzerinden 50 mL diklormetan geçirilmiştir.

Bir balona toplanan ekstrakt evaporatörde 2 mL'e konsantre edilmiş ve 100 mL petrol eteri ilave edilerek tekrar 2 mL'ye konsantre edilmiştir. 50 mL petrol eteri konularak tekrar konsantre edilmiştir. Sonra 20 mL aseton konulmuş ve tekrar 2 mL'ye kadar konsantre edilmiştir. Hacim 7 mL'ye aseton ile tamamlanmıştır.

Örnekler viallere (küçük şişeler) konularak otomatik enjektör üzerindeki yerlerine yerleştirilerek GC/MSD (Gaz Kromatograf/ Kütle Seçici Dedektör)'e 1 µL enjekte edilmiştir (Anonim 2000).

### 3.2.3. Tayin ve Doğrulama

Diazinon ve methidathion etkin maddelerin tayin ve doğrulama işleminde Agilent 6890 N GC/5973 MSD kullanılmıştır. Gaz Kromatograf Agilent 7683

otoenjektör, Split/Splitless enjeksiyon bloğu ve Nitrojen Fosfor Dedektör (NPD) ile entegre edilmiştir.

GC/MSD çalışma koşulları ile ilgili detaylı bilgiler Çizelge 3.1' de verilmiştir.

**Çizelge 3.1.** GC/MSD çalışma koşulları

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

Bromopropylate etkin maddenin tayin ve doğrulama işleminde Hewlett Packard 5890 Series II GC/5972 MSD kullanılmıştır. Gaz Kromatograf Hewlett Packard 7673 otoenjektör, Split/Splitless enjeksiyon bloğu ve Electron Tutucu Dedektör (ECD) ile entegre edilmiştir.

HP 5890 Series II GC / 5972 MSD 'nin detaylı çalışma şartları Çizelge 3.2 'de verilmiştir .

**Çizelge 3.2.** GC/MSD çalışma koşulları

Gaz Kromatograf	HP 5890 Series II GC
Dedektör	ECD <sup>63</sup> Ni (Elektron Tutucu Dedektör) MSD
Kolon	HP 5 MS ( 30m, 0.25 mm çap, 0.25 µm film kalınlığı)
Enjeksiyon bloğu	Split / Splitless
Enjeksiyon bloğu sıcaklığı	250 °C (Ön ve Arka İnlet)
Dedektör sıcaklığı	320 °C (ECD) / 280 °C (MSD)
Taşıyıcı gaz	Helyum (%99.999 saflıkta)
Gaz akış hızı	1 mL/ dak. (ECD) - 1 mL / dak.(MSD)
Enjeksiyon hacmi	1µL
Fırın sıcaklık programı	95°C (1.5 dak.) 95°C → 190 °C (30°C/ dak) 190°C → 260 °C (5 °C/ dak) 260°C (14 dak)

NPD ve ECD alan sonuçlarına göre, analitik standardın konsantrasyonuna karşılık gelen pik alanlarına göre çizilen kalibrasyon eğrisinden 1µL' deki kalıntı miktarı hesaplanmıştır. Örnekteki miktar aşağıdaki formül kullanılarak bulunmuştur.

$$X=C/E$$

X = Örnekteki aranılan pestisit miktarı (µg/ kg)

C = Kalibrasyon eğrisinden (y=ax+b) elde edilen örnek derişimi (pg / µL)

E= 1 µL' de enjekte edilen analit miktarı (mg/ µL)

$$E= M*[F/(A+W-10)]*1/H$$

M = Analize alınan örnek miktarı (gr)

F = Alınan filtrat (mL)

A = Kullanılan aseton miktarı (200 mL)

W = Üründeki su miktarı (mL) (Anonim 1994b) .

H = Analize alınan örneğin son hacmi (mL)

GC-ECD ve GC-NPD ile yapılan analiz sonucu bulunan kalıntılar GC/MSD ile SIM (Seçilmiş İyon Taraması) modunda doğrulanmıştır.

#### **3.2.4. Kalibrasyon Eğrisi Çalışmaları**

Kalıntı analizleri yapılacak etkili maddelerin 10 ng/ µL'lik ana stoklarından 1 ng/ µL'lik standart çözeltileri aseton içinde hazırlanmıştır. Standart çözeltilerden aseton ile 5 farklı konsantrasyonda standart çözeltiler hazırlanmıştır. Standart çözeltilerinin kalibrasyon çalışmaları daha önce detayları verilen cihazda ve analiz şartlarında gerçekleştirilmiştir. 6 farklı konsantrasyondaki her bir solüsyonun üç kere analiziyle kalibrasyon eğrileri elde edilmiştir.

#### **3.2.5. Geri Kazanım ve Tayin Limiti Çalışmaları**

İlaçlanmamış örneklerle belirli miktarlarda standart madde ilave edilerek 3.2.2'de verilen ekstraksiyon yöntemi ve 3.2.3'de verilen cihaz şartlarında analiz yapılarak metot performansları (% Geri Kazanım) hesaplanmıştır (Anonim 2003b).

İlaçlanmamış örneğe enjeksiyon öncesi konsantrasyonu belli standartın katılmasıyla tayin limitleri belirlenmiştir (Anonim 2003b).

#### **3.2.6. İstatistiksel Analizler**

Araştırma, tesadüf parselleri deneme desenine göre ve her uygulamada 3 tekerrürlü olarak planlanmıştır. Her tekerrürde birer paralel kalıntı miktarı analizi yapılmıştır. Elde edilen kalıntı miktarı sonuçlarına varyans analizi uygulanmış, önemli bulunan kriterler Duncan Multiple Range Testine göre ( $p \leq 0.01$ ) seviyede gruplandırılmıştır (Turan 1991).



#### 4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

##### 4.1. Diazinon Kalıntı Analiz Sonuçları ve Tartışma

###### 4.1.1. Şeftalilerde Belirlenen Diazinon Kalıntı Miktarları

Şeftali ağaçları diazinon etkin maddeli Basudin 60 EM ile önerilen doz (0.75 mL/ L) ve iki katı doz (1.50 mL/ L) ile ilaçlanmıştır. İlaçlamanın yapıldığı gün (0. gün), 7. gün ve 15. gün alınan örneklerde GLC ile kalıntı miktarları saptanmıştır. Normal ve aşırı doz ilaçlama miktarlarına göre kalıntı seviyeleri Çizelge 4.1’de görülmektedir.

**Çizelge 4.1.** Şeftalide diazinon kalıntı miktarları ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )

Uygulamalar	Normal Doz İlaçlama			Aşırı Doz İlaçlama		
	En düşük	Enyüksek	Ortalama	En düşük	En yüksek	Ortalama
<b>0.Gün</b>	1785.95	2018.03	1894.07±95.42	3095.81	3420.91	3229.56±140.04
<b>7.Gün</b>	192.75	231.50	210.44±13.72	296.43	333.20	313.96± 12.06
<b>15.Gün</b>	68.10	91.69	78.44± 8.47	216.67	243.48	229.99± 9.58

Normal doz ilaçlaması yapılan şeftali ağaçlarından 0. gün alınan örneklerdeki en düşük kalıntı miktarı 1785.95  $\mu\text{g}/\text{kg}$ , en yüksek kalıntı miktarı 2018.03  $\mu\text{g}/\text{kg}$  ve ortalama kalıntı değeri 1894.07± 95.42  $\mu\text{g}/\text{kg}$  bulunmuştur.

7. güne ait en düşük değer 192.75  $\mu\text{g}/\text{kg}$ , en yüksek değer 231.50  $\mu\text{g}/\text{kg}$  ve ortalama kalıntı miktarı 210.44± 13.72  $\mu\text{g}/\text{kg}$ 'dir.

15. güne ait en düşük değer 68.10  $\mu\text{g}/\text{kg}$ , en yüksek değer 91.69  $\mu\text{g}/\text{kg}$  ve ortalama kalıntı miktarı 78.44± 8.47  $\mu\text{g}/\text{kg}$  tespit edilmiştir.

Şeftalilerde bulunabilecek diazinon miktarları için birçok ülke farklı tolerans limitleri belirlemiştir. Bu değerler Çizelge 4.2’de görülmektedir.

**Çizelge 4.2.** Şeftalide diazinon kalıntı tolerans limitleri

	Tolerans Limitler(mg/ kg)	Kaynaklar
Türkiye	0.30	Anonim 1997 a
Codeks Alimentarius	0.20	Anonim 2004 a
Yeni Zelanda	0.20	Anonim 2004 b
Japonya	0.10	Anonim 2004 c
Kanada	0.70	Anonim 2004 d
Kore	0.70	Anonim 2004 b
A.B.D.	0.70	Anonim 2004 f
Hollanda	0.02	Anonim 2004 b
Avrupa Birliği Ülkeleri	0.02	Anonim 2004 e
İngiltere	0.02	Anonim 2004 f

Diazinon için son ilaçlama ve hasat arasında bırakılması gereken sürenin meyvelerde 15-21 gün olması önerilmektedir (Anonim 2002b). Normal doz ile ilaçlanan ve önerilen 15 günlük bekleme sonrasında hasat edilen şeftalilerde ortalama kalıntı miktarının  $78.44 \pm 8.47 \mu\text{g/ kg}$  olduğu belirlenmiştir. Bulunan bu değer Türkiye, Codeks Alimentarius, Yeni Zelanda, Japonya, Kanada, Kore, A.B.D.'nin tolerans sınırlarının arasında kalmakla birlikte Hollanda, Avrupa Birliği Ülkeleri ile İngiltere'nin tolerans sınırlarının üzerinde bulunmuştur.

Aşırı doz ilaçlaması yapılan ağaçlardan 15 gün sonra alınan örneklerdeki ortalama kalıntı miktarı  $229.99 \pm 9.58 \mu\text{g/ kg}$  olarak bulunmuştur. Uygulanan ilaç konsantrasyonuna bağlı olarak kalıntı miktarında da artış belirlenmiştir. Aşırı doz ilaçlı şeftalilerdeki kalıntı miktarı Türkiye, A.B.D., Kanada ve Kore'nin kabul edilebilir en yüksek limit değerinden daha düşüktür.

Meyve ve sebzelerde bulunan diazinon kalıntı miktarları ile ilgili çok sayıda çalışma yapılmıştır.

Frank ve ark. (1991), 0.1 mg/ kg'dan daha az kalıntılı taze domates üretebilmek için diazinon'un da içinde bulunduğu 11 pestisit için hasat öncesi durumu belirleme amaçlı bir çalışma gerçekleştirmişlerdir. 1985-1988 yılları arasındaki 4 yıllık periyotta bu 11 pestisit ile muamele gören olgun domatesler ilaçlamadan 0, 1, 3 gün sonra ve 6., 7.

veya 8. günde hasat edilmişlerdir. 0- 8 günlük hasat periyodunda taze domatesteki diazinon kalıntı miktarının 0.1 mg/ kg değerinin altına inmediğini ifade etmişlerdir.

Kobayashi ve ark. (1994), 21 tanesi organik olarak yetiştirilen toplam 51 üründe pestisit kalıntı analizleri yapmışlar ve diazinonun'da aralarında bulunduğu organik fosforlu pestisit kalıntı miktarlarının iz ve 0.26 mg/ kg arasında değiştiğini açıklamışlardır.

Ülkemizdeki pestisit kalıntı durumunu belirlemek için yapılan çalışmalar incelendiğinde, sera ürünü sebzelerde başta diazinon ve bromopropylate olmak üzere malathion, parathion-methyl, endosülfan bakımından %11 civarında standart üstü insektisit kalıntısı belirlendiği bildirilmiştir (Anonim 1996).

Değişik sebze örneklerinde 12 etkin maddenin kalıntı düzeyleri incelenmiş domates ve kabakta diazinon kalıntısına rastlanmış ve kabaktaki diazinon kalıntı miktarının 200 ppb olan tolerans değerleri üzerinde olduğu ifade edilmiştir (Keskin 1996).

İzmir'de pazara sunulan hıyarlardan 32 adetinde bazı organik fosforlu pestisit kalıntı analizleri yapılmıştır. Analiz yapılan hıyarların 8 adetinde 200 ppb olan tolerans değerlerinin altında diazinon kalıntısına rastlandığı bildirilmiştir (Durmuşoğlu 2002).

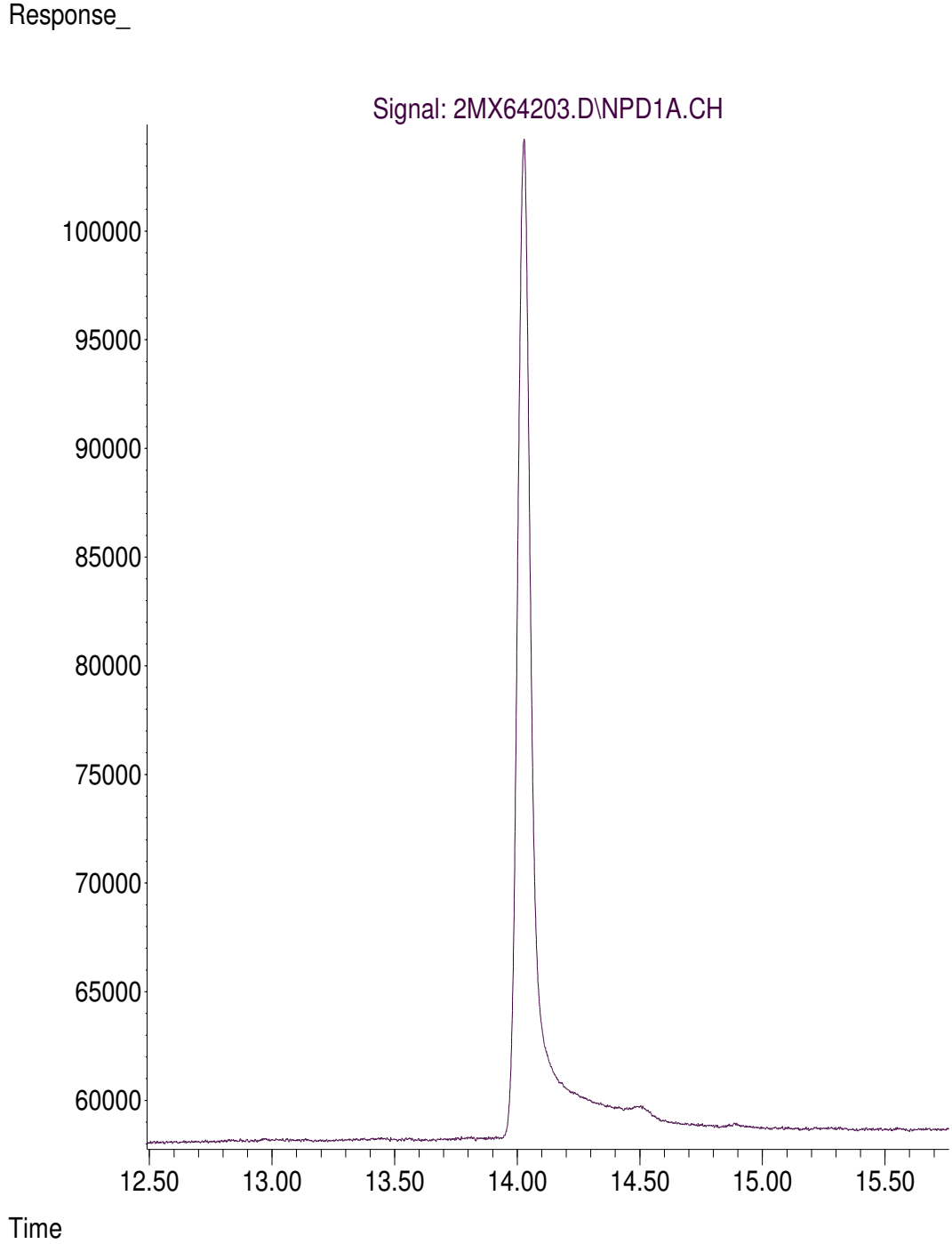
Literatürde değişik meyve ve sebzelerde farklı oranlarda diazinon kalıntısı tespit edilmiştir. Bu sonuçlar bizim çalışmamızla benzerlik göstermektedir.

Basile ve Lamberti (1987), Springtime ve Springest şeftali varyetelerini 200 kg/ ha, 300 kg/ ha ve 500 kg/ ha dozlarıyla fenamiphos'la ilaçlandıktan 1, 2 ve 3 ay sonra hasat etmişlerdir. 300 kg/ ha ile ilaçlamadan 1 ay sonraki kalıntı miktarı 0.001 ppm bulunurken, 500 kg/ ha ile ilaçlanan bahçedeki kalıntı miktarının 0.003 ppm olduğu bulunmuştur.

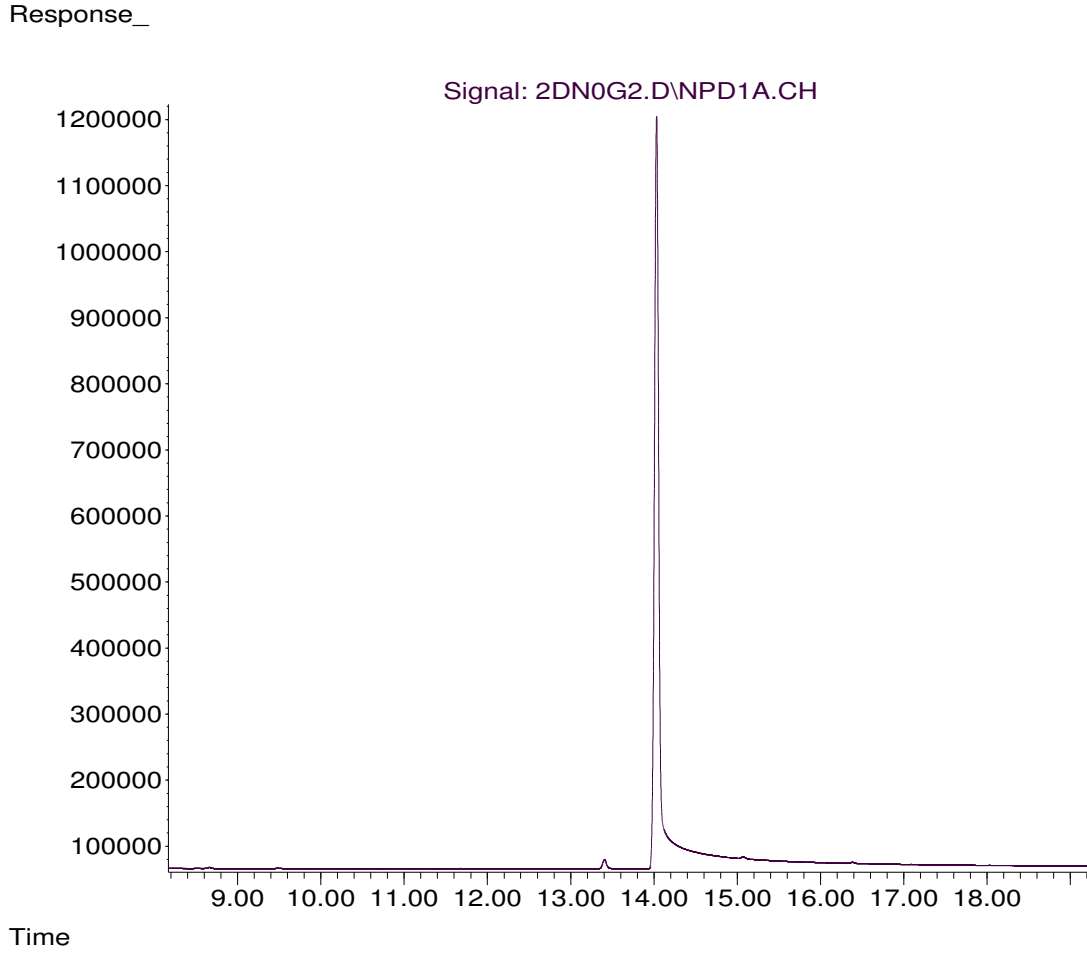
Papadopoulou ve ark. (1989), biphentrin'i 0,02 ve 0.04 g/ L oranları ile şeftali ağaçlarına tarlada 14 gün aralıklarla 3-4 kez uygulamışlardır. Şeftali kabuğundaki biphentrin kalıntı oranı düşük dozdaki ilaçlamada  $1016 \pm 367$  ng/ g ve  $247 \pm 44$  ng/ g arasında, yüksek dozdaki ilaçlamada kalıntı miktarının  $2845$  ng/ g ve  $368 \pm 15$  ng/ g arasında değiştiği bildirilmiştir.

Farklı etkin maddelerle çalışılmakla birlikte uygulanan ilaç konsantrasyonu arttıkça bitkideki kalıntı miktarının da arttığı görülmektedir. Bu sonuçlar bulduğumuz sonuçlarla paralellik göstermektedir.

Şekil 4.1’de diazinon standardına, Şekil 4.2’de şeftalilerde saptanan diazinon kalıntısına ait kromatogramlar görülmektedir.



Şekil 4.1. Diazinon standart kromatogramı.



**Şekil 4.2.** Diazinon kalıntı kromatogramı.

Şeftalide diazinon kalıntı miktarlarının varyans analiz tablosu Çizelge 4.3 ve istatistiksel gruplandırması Çizelge 4.4' de verilmektedir.

**Çizelge 4.3.** Şeftalide diazinon kalıntı miktarlarının ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ ) varyans analiz tablosu

Varyasyon Kaynağı	Serbestlik Derecesi	Kareler Toplamı	Kareler Ortalaması	F
Zaman	2	21191178	11095589	2012.7**
Doz	1	1264405	1264405	229.39**
Zaman x Doz	2	1461243	730621	132.53**
Hata	12	66153	5513	
Toplam	17	23982979		

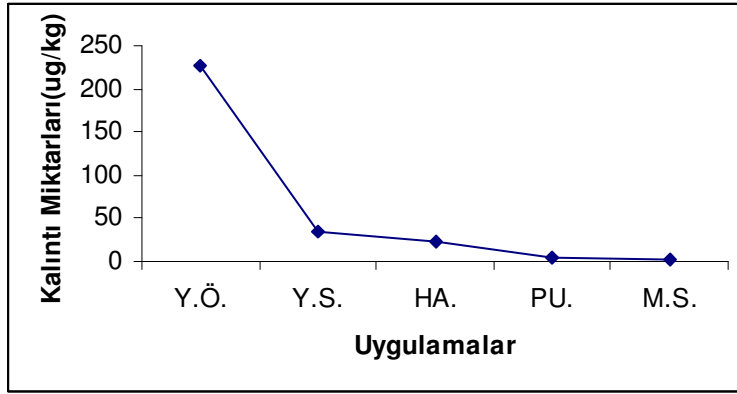
\*\* : $p \leq 0.01$  düzeyinde önemli.



Normal doz ilaçlamalı yıkanmamış şeftalilerdeki en düşük kalıntı miktarı 204.68  $\mu\text{g}/\text{kg}$ , en yüksek kalıntı miktarı 239.69 $\mu\text{g}/\text{kg}$  ve ortalama kalıntı miktarı 227.86 $\pm$  12.78  $\mu\text{g}/\text{kg}$  olarak tespit edilmiştir.

Yıkama işleminden sonraki en düşük kalıntı miktarı 32.84  $\mu\text{g}/\text{kg}$  ve en yüksek kalıntı miktarı 37.94  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ; haşlama işlemi uygulanan şeftalilerdeki en düşük kalıntı miktarı 22.09  $\mu\text{g}/\text{kg}$ , en yüksek kalıntı miktarı 23.78  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ; pulptaki en düşük kalıntı miktarı 4.36  $\mu\text{g}/\text{kg}$ , en yüksek kalıntı miktarı 5.50  $\mu\text{g}/\text{kg}$  olarak tespit edilmiştir ve meyve suyundaki kalıntı miktarı, tayin limiti (LOD) olan 3.12  $\mu\text{g}/\text{kg}$  değeri altında bulunmuştur.

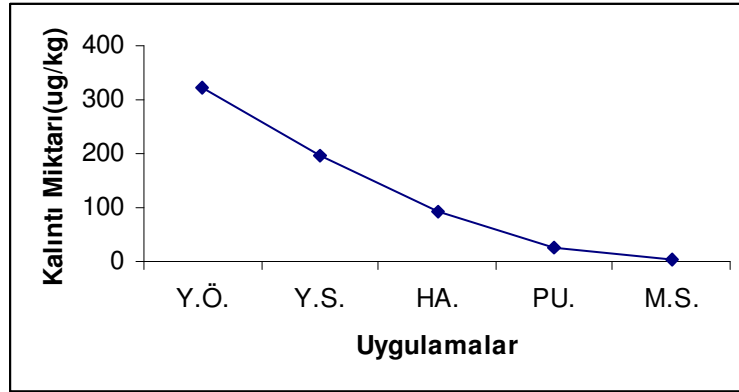
Şekil 4.3'de normal doz ilaçlamalı şeftalilerden meyve suyu yapımı sürecinde diazinonun kalıntı seviyesindeki değişim görülmektedir.



**Şekil 4.3.** Normal doz ilaçlamalı şeftalilerden meyve suyu yapımı sürecinde diazinon kalıntı seviyesindeki değişim, Y.Ö: Yıkama Öncesi; Y.S: Yıkama Sonrası; Ha: Haşlama; Pu: Pulp; M.S.: Meyve Suyu.

Normal doz ilaçlamalı şeftalilerde yıkama işleminden önceki kalıntı miktarı ortalaması 227.86 $\pm$  12.78  $\mu\text{g}/\text{kg}$  bulunmuştur. Yıkama işleminden sonra kalıntı miktarı ortalaması 35.34 $\pm$  2.05 $\mu\text{g}/\text{kg}$  olarak tespit edilmiştir. Yıkama işlemi ile kalıntı miktarının %84.49 oranında azaldığı saptanmıştır. Haşlanan şeftalilerdeki kalıntı miktarı ortalaması 22.66 $\pm$  0.79  $\mu\text{g}/\text{kg}$  olarak bulunmuştur. Yıkamamış şeftalideki kalıntı miktarına göre %90.05 oranında azalma olduğu gözlenmiştir. Pulptaki kalıntı miktarı ortalaması 4.84 $\pm$  0.53  $\mu\text{g}/\text{kg}$ 'dir. Bu basamakta da kalıntı miktarı %97.87 oranında azalmıştır. Meyve suyundaki kalıntı miktarı ortalaması LOD altında bulunmuştur. Azalmanın %99 düzeyinde olduğu saptanmıştır.

Aşırı doz ilaçlamalı şeftalilerdeki yıkama işleminden önceki kalıntı miktarı ortalaması  $323.18 \pm 21.05 \mu\text{g}/\text{kg}$  tespit edilmiştir. Yıkama işlemi ile kalıntı miktarı ortalaması  $197.93 \pm 3.48 \mu\text{g}/\text{kg}$  olmuştur. Yıkama işlemi ile kalıntı miktarının %38.75 oranında azaldığı saptanmıştır. Haşlanan şeftalilerdeki kalıntı miktarı ortalaması  $93.22 \pm 4.26 \mu\text{g}/\text{kg}$  olarak saptanmıştır ve haşlama işlemi ile yıkanmamış şeftalilerdeki kalıntı miktarına göre %71.15 oranında azalma olduğu belirlenmiştir. Pulptaki kalıntı miktarı ortalaması  $24.79 \pm 1.35 \mu\text{g}/\text{kg}$  bulunmuştur. Bu basamakta da azalmanın %92.32 oranında olduğu belirlenmiştir. Meyve suyundaki ortalama kalıntı miktarı tayin limiti altında bulunmuştur ve azalmanın %99 düzeyinde olduğu tespit edilmiştir. Şekil 4.4’de aşırı doz ilaçlamalı şeftalilerden meyve suyu yapımı sürecinde diazinonun kalıntı seviyesindeki değişim görülmektedir.



**Şekil 4.4.** Aşırı doz ilaçlamalı şeftalilerden meyve suyu yapımı sürecinde diazinonun kalıntı seviyesindeki değişim, Y.Ö: Yıkama Öncesi; Y.S: Yıkama Sonrası; Ha: Haşlama; Pu: Pulp; M.S.: Meyve Suyu.

Meyve suyu yapım basamaklarında diazinon kalıntı miktarlarının varyans analiz tablosu Çizelge 4.6 ve meyve suyu yapım basamaklarında diazinon kalıntı miktarlarının istatistiksel gruplandırılması Çizelge 4.7’de verilmiştir.



**Çizelge 4.6.** Meyve suyu işlem basamaklarında diazinon kalıntı miktarlarının ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ ) varyans analiz tablosu

Varyans Kaynağı	Serbestlik Derecesi	Kareler Toplamı	Kareler Ortalaması	F
Zaman	4	298216	74554	1229.61**
Doz	1	36711	36711	605.47**
Zaman x Doz	4	24647	6160	101.6**
Hata	20	1213	61	
Toplam	29	360782		

\*\* : $p \leq 0.01$  düzeyinde önemli.

Örneklerde diazinon kalıntı miktarları için yapılan varyans analizi sonucunda dozlar ve zamanlar arasında istatistiksel anlamda farklılık oluşmuştur. Zaman x Doz interaksiyonu da önemli bulunmuştur ( $p \leq 0.01$ ).

Zaman ortalamalarına yapılan istatistiksel gruptandırmada en yüksek değer 275.52  $\mu\text{g}/\text{kg}$  ile yıkama öncesinde görülürken, en düşük değer meyve suyunda bulunmuştur.

Doz ortalamalarının istatistiksel gruptandırmasında yüksek değer tahmin edildiği gibi 128.13  $\mu\text{g}/\text{kg}$  ile aşırı doz ilaçlamasında saptanmıştır.

Zaman x Doz interaksiyonu da istatistiksel anlamda önemli bulunmuştur ( $p \leq 0.01$ ). Yapılan istatistiksel gruptandırmada en yüksek değer  $323.18 \pm 21.05 \mu\text{g}/\text{kg}$  ile aşırı doz ilaçlamasında ve yıkama öncesinde bulunmuştur.

**Çizelge 4.7.** Meyve suyu işlem basamaklarında diazinon kalıntı miktarlarının ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ ) istatistiksel gruptandırması

Uygulamalar	Normal Doz İlaçlaması	Aşırı Doz İlaçlaması	Zaman Ortalaması
Yıkama Öncesi	227.86 $\pm$ 12.78 b *	323.18 $\pm$ 21.05 a	275.52 A**
Yıkama Sonrası	35.34 $\pm$ 2.05 e	197.93 $\pm$ 3.48 c	116.63 B
Haşlama	22.66 $\pm$ 0.79 e	93.22 $\pm$ 4.26 d	57.94 C
Pulp	4.84 $\pm$ 0.53 f	24.79 $\pm$ 1.35 e	14.81 D
Meyve Suyu	<LOD f	<LOD f	<LOD E
Doz Ortalaması	58.17 B **	128.13 A	

Not: \*Aynı küçük harfi taşıyan gruplar istatistiki olarak farksızdır.

\*\*Aynı büyük harfi taşıyan satır veya sütündeki gruplar istatistiki olarak farksızdır.

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

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

Yiğit(1975), şeftali suyu yapımı sırasında Meta-systox R, gusathion, malathion ve dipterex'in meyve suyu teknolojisi işlem basamaklarındaki durumu incelemiştir. Şeftalilerin su ile yıkanmadaki etkisini kısa ve uzun süreli yıkama olarak iki grupta değerlendirmiştir. Meta-systox R bileşiğinde hasat sonunda 0.30 mg/kg olan kalıntı miktarı su ile yıkama işleminde tamamen kaybolmuştur. Gusathion da ise yıkama sonucu kalıntı azalması, kısa süreli yıkama ile %12, uzun süreli yıkama ile %20 oranında olmuştur. Malathion'da ve dipterex'de kısa süreli yıkama ile kalıntı azalmasının sırasıyla %30 ve %50, uzun süreli yıkamada ise yine sırasıyla %38 ve %60 olduğu bildirilmiştir. Bu sonuçlara bakılarak çeşitli pestisit kalıntılarının yıkanmaya karşı dayanıklılıklarının ne kadar farklı olabileceği ifade edilmiştir.

Musluk suyu ile yıkamayla taze meyve ve sebzelerdeki pestisit kalıntılarını uzaklaştırmanın etkilerinin araştırıldığı çalışmada; ürünler hasat edilmişler ve eşit alt grublara ayrılmışlardır. Bir alt grub yıkanmamış, diğeri musluk suyunda yıkanmıştır. Bu çalışmada diazinon'un yıkamayla uzaklaştırıldığı rapor edilmiştir (Krol ve ark. 2000).

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

Şeftali suyu teknolojisinde şeftaliler parçalanarak sıcak suda belirli bir süre haşlanmaktadır. Haşlama işlemindeki amaç, kabuk kısmının etinden ayrılması ve meyvenin suyunun kolayca çıkmasıdır.

Şenöz ve Özderen ( 2003), sıcaklığın artması ile pestisitlerin bozulması ve evapore olmasının daha hızlı gerçekleştiğini ve sonuçta kalıntı miktarının azaldığını

belirtmişlerdir Yapılan bir çalışmada açık sistemde pişirme sırasında pestisitlerin evaporasyonu ile %85-90 oranında azaldığı rapor edilmiştir.

Sıcak su ile haşlama pestisitlerin ayrılmasını artırmakta ve dayanıklı olmayan bileşiklerin önemli fonksiyonlarını hidrolize edebilmektedir. Şeftaliler 90°C'da 15 dakika suda haşlanmışlardır. Kısa ve uzun süre su ile yıkanmış şeftalilerin haşlanması ile gusathiondaki azalma %22-42, malathion'daki azalma %40-44 ve dipterexteki azalma %60-75 olarak tespit edilmiştir (Yiğit 1975).

Normal doz ilaçlamalı şeftalilerin haşlanması basamağında %90.05' lik, aşırı doz ilaçlı şeftalilerin haşlanmasında % 71.15'lik kalıntı miktarı azalması tespit edilmiştir. Bulunan bu sonucun yukarıda bahsedilen literatür bilgileriyle uyum içinde olduğu saptanmıştır.

Şeftali suyu yapımı esnasında; haşlanmış şeftalilerin palper eleğinden geçmeyen ve genellikle meyve kabuğu ve sert lifli kısımlarından oluşan meyve artıkları pulpa geçmez. Normal doz ilaçlamalı şeftalilerin palperden geçirilip ilaçlama sonucu daha çok kabukta biriken ilaç kalıntılarının kabukla birlikte ayrılmasından sonra diazinon kalıntısındaki azalmanın %97.87, aşırı dozla ilaçlı şeftalideki kalıntı miktarı azalmasının %92.32 olduğu tespit edilmiştir.

Ispanak ve kayısındaki diazinon kalıntısının sterilizasyon işlemi ile %58-100 oranında azaldığı belirtilmiştir (Artık ve Ekşi 1993). Bu bilgiyle uyumlu olarak araştırmamızda şişelenip ısıtılarak işlenen meyve suyundaki diazinon kalıntısı azalması ısının da etkisi ile %99 düzeylerinde olmuştur.

Frank ve ark. (1991), yaptıkları çalışmada domates suyunda diazinon kalıntısının 0.01 mg/ kg altına indiğini bildirmişlerdir.

50 adet elma suyu, 53 adet vişne suyu, 50' şer adet kayısı ve şeftali nektarında çeşitli organik klorlu ve fosforlu pestisit ve dithiocarbamat kalıntıları araştırılmıştır. İncelemeye alınan organik fosforlu pestisitlerden olan diazinon kalıntısına rastlanmadığı ifade edilmiştir (Özgün ve ark. 1997).

MI Gyung ve MI Wha (2003), doğal olarak ya da suni olarak kontamine olan kıvırcık yapraklı lahananın suyunun yapımı boyunca pestisitlerin oranını araştırmışlardır. Yıkanan kıvırcık yapraklı lahana suyunda 10 pestisitlerin analizini yapmışlar, diazinonun lahanaya geçiş oranının %41.1 olduğunu bildirmişlerdir.

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

#### 4.2. Methidathion Kalıntı Analiz Sonuçları ve Tartışma

##### 4.2.1. Şeftalilerde belirlenen Methidathion Kalıntı Miktarları

Şeftali ağaçları methidathion etkin maddeli Supracide 40 EC ile önerilen doz (0.75 mL / L) ile ilaçlanmıştır. İlaçlamanın yapıldığı gün (0. gün), 10. gün ve 21. gün alınan örneklerde GLC ile kalıntı miktarları saptanmıştır ve sonuçlar Çizelge 4.8' de gösterilmiştir.

**Çizelge 4.8.** Şeftalide methidathion kalıntı miktarları ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )

Uygulamalar	En düşük	En yüksek	Ortalama
0.Gün	1585.47	1655.82	1622.72±28.51
10.Gün	179.96	230.00	199.06±18.01
21.Gün	109.32	131.41	120.70±7.80

0.gün alınan örneklerdeki en düşük kalıntı miktarı 1585.47  $\mu\text{g}/\text{kg}$ , en yüksek kalıntı miktarı 1655.82  $\mu\text{g}/\text{kg}$  ve ortalama kalıntı miktarı 1622.72± 28.51  $\mu\text{g}/\text{kg}$  olarak bulunmuştur.

10. gün alınan örneklerdeki kalıntı miktarlarının en düşük değeri 179.96  $\mu\text{g}/\text{kg}$ , en yüksek değer 230.00  $\mu\text{g}/\text{kg}$  ve ortalama değer 199.06± 18.01  $\mu\text{g}/\text{kg}$ 'dır.

21. güne ait en düşük değer 109.32  $\mu\text{g}/\text{kg}$ , en yüksek değer 131.41  $\mu\text{g}/\text{kg}$  ve ortalama değer 120.70± 7.80  $\mu\text{g}/\text{kg}$  olarak saptanmıştır.

Örneklerde methidathion kalıntı miktarları için yapılan varyans analizi sonucunda zamanlar arasında istatistiksel anlamda farklılık çıkmıştır ( $p \leq 0.01$ ). Zaman ortalamalarına yapılan istatistiksel gruplandırmada en yüksek değer 1622.72± 28.51  $\mu\text{g}/\text{kg}$  ile 0.günde, en düşük değer 120.70± 7.80  $\mu\text{g}/\text{kg}$  ile 21. günde tespit edilmiştir.

Şeftalide methidathion kalıntı miktarlarının varyans analiz tablosu Çizelge 4.9 ve istatistiksel gruplandırması Çizelge 4.10'da verilmektedir.

**Çizelge 4.9.** Şeftalide methidathion kalıntı miktarlarının ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ ) varyans analiz tablosu

Varyans Kaynağı	Serbestlik Derecesi	Kareler Toplamı	Kareler Ortalaması	F
Zaman	2	4288999	2144499	15653.3**
Hata	6	821	137	
Toplam	8	4289820		

\*\* : $p \leq 0.01$  düzeyinde önemli.

**Çizelge 4.10.**Şeftalide methidathion kalıntı miktarlarının ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ ) istatistiksel gruplandırması

Uygulamalar	Kalıntı Ortalaması
<b>0. Gün</b>	1622.72 $\pm$ 28.51 a
<b>10. Gün</b>	199.06 $\pm$ 18.01 b
<b>21. Gün</b>	120.70 $\pm$ 7.08 c

Not: Aynı harfi taşıyan gruplar istatistiki olarak farksızdır.

Şeftalilerde bulunabilecek methidathion miktarları için birçok ülke farklı tolerans limitleri belirlemiştir. Bu değerler Çizelge 4.11’de gösterilmiştir.

**Çizelge 4.11.** Şeftalide methidathion kalıntı tolerans limitleri

	Tolerans Limitler(mg/kg)	Kaynaklar
Türkiye	0.20	Anonim 1997 a
Codeks Alimentarius	0.20	Anonim 2004 a
Kanada	0.20	Anonim 2004 d
Kore	0.20	Anonim 2004 b
A.B.D.	0.05	Anonim 2004 f
Avrupa Birliği Ülkeleri	0.20	Anonim 2004 e
Hollanda	0.20	Anonim 2004 b
İngiltere	0.20	Anonim 2004 f

Methidathionda son ilaçlama ve hasat arasında bırakılması gereken sürenin meyvelerde 21 gün olması önerilmektedir (Anonim 1991). Önerilen doz ve önerilen süreye uyularak hasat edilen şeftalilerdeki ortalama kalıntı miktarı  $120.70 \pm 7.80 \mu\text{g}/\text{kg}$  tespit edilmiştir. Bulunan bu değer Türkiye, Codeks Alimentarius, Kanada, Kore, Avrupa Birliği Ülkeleri, Hollanda, İngiltere’nin tolerans sınırları içinde kalmakla birlikte A.B.D.’nin Maksimum Kalıntı Limiti’nin üzerinde bulunmuştur.

Yapılan kaynak taramasında şeftalilerde methidathion kalıntı çalışmasına rastlanmamıştır; ancak aşağıda görüleceği gibi benzer çalışmalar mevcuttur.

Cabras ve ark. (1995b), portakalda kalıntıya sadece meyve kabuğunda rastladıklarını ve methidathion’un kalıcılığının uzun olduğunu ifade etmişlerdir.

İspanya’nın Valencia Bölgesinden yaklaşık 200 turuncuğil meyvesi toplanarak 12 pestisit kalıntı düzeyleri incelenmiştir. Bu çalışmada bulunan methidathion kalıntılarının MRL üzerinde bulunduğu rapor edilmiştir (Torres ve ark. 1997).

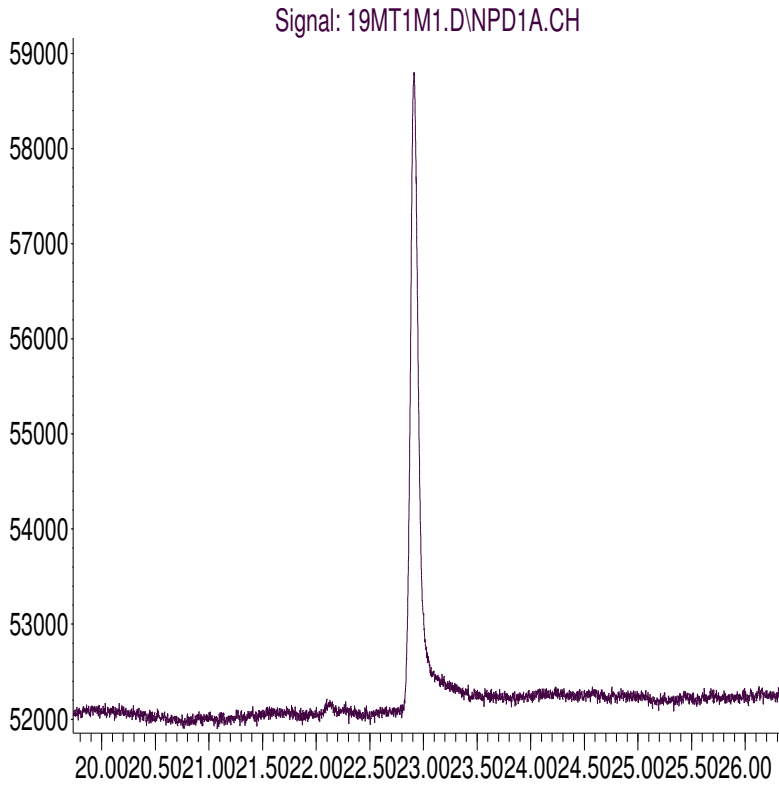
Gazea ve Calvarano (1998), methidathion uygulamasından sonra turunçgil meyvelerinin kabuklarını analiz etmişler ve kalıntının yasal sınırlar içinde bulunduğunu ifade etmişlerdir.

İzmir bölgesinde yapılan araştırmada 32 elma ve 32 çilek örneğinde organik fosforlu pestisit kalıntısı analizi yapılmıştır. 2 elma örneğinde ve 1 çilek örneğinde bulunan methidathion kalıntıları tolerans değer üzerinde bulunmuştur (Durmuşoğlu 2003).

Bu araştırmalardan anlaşıldığı gibi taze meyvelerde değişik oranlarda methidathion kalıntısının belirlenmesi yapılan çalışmanın sonuçları ile uyum göstermektedir.

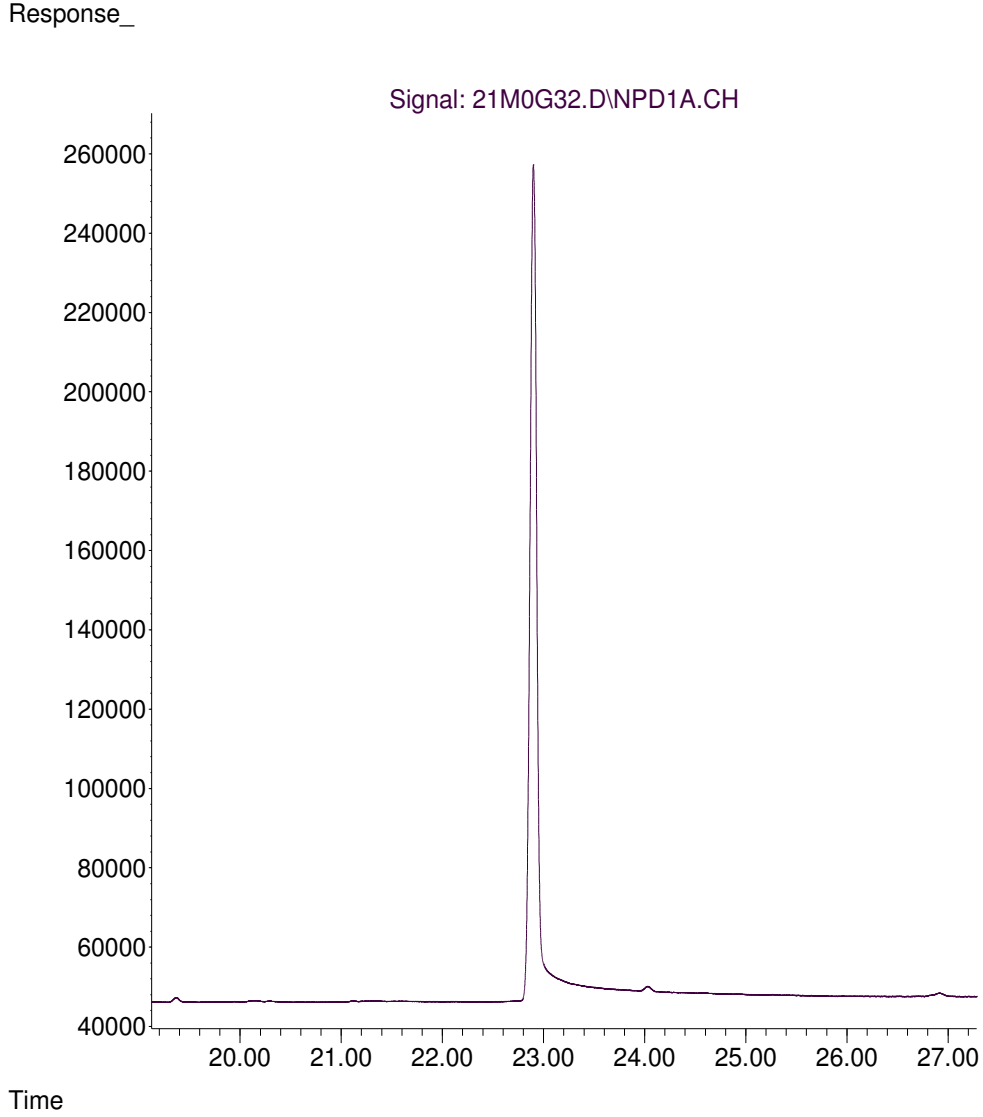
Şekil 4.5'de methidathionun standart kromatogramı ve Şekil 4.6'da seftalilerdeki kalıntı kromatogramı görülmektedir.

Response\_



Time

**Şekil 4.5.** Methidathion standart kromatogramı.



**Şekil 4.6.** Methidathion kalıntı kromatogramı

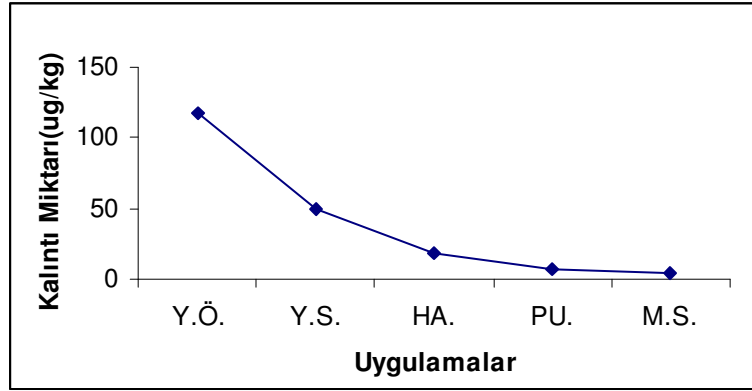
#### 4.2.2. Şeftali Suyu İşlem Basamaklarında Methidathion Kalıntı Miktarları

Yıkılmamış şeftalilerdeki en düşük kalıntı miktarı 108.14  $\mu\text{g}/\text{kg}$ , en yüksek kalıntı miktarı 133.17  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ; yıkama işleminden sonra en düşük kalıntı miktarı 48.35  $\mu\text{g}/\text{kg}$ , en yüksek kalıntı miktarı 53.21  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ; haşlama yapılmış şeftalilerde en düşük kalıntı miktarı 18.64  $\mu\text{g}/\text{kg}$ , en yüksek kalıntı miktarı 20.09  $\mu\text{g}/\text{kg}$ , pulpta en düşük kalıntı miktarı 6.75  $\mu\text{g}/\text{kg}$ , en yüksek kalıntı miktarı 7.40  $\mu\text{g}/\text{kg}$  ve meyve suyunda en az kalıntı miktarı 3.68  $\mu\text{g}/\text{kg}$  ve en fazla kalıntı miktarı 5.30  $\mu\text{g}/\text{kg}$  olarak bulunmuştur. Çizelge 4.12’de meyve suyu işlem basamaklarındaki methidathion kalıntı miktarları verilmektedir.

**Çizelge 4.12.** Meyve suyu işlem basamaklarında methidathion kalıntı miktarları ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )

Uygulamalar	En düşük	En yüksek	Ortalamalar
Yıkama Öncesi	108.14	133.17	118.07 $\pm$ 11.32
Yıkama Sonrası	48.35	53.21	50.49 $\pm$ 1.83
Haşlama	18.64	20.09	19.19 $\pm$ 0.50
Pulp	6.75	7.40	7.08 $\pm$ 0.26
Meyve Suyu	3.68	5.30	4.35 $\pm$ 0.53

Yıkama işleminden önceki kalıntı miktarı ortalaması 118.07 $\pm$  11.32  $\mu\text{g}/\text{kg}$  bulunmuştur. Yıkamadan sonra kalıntı miktarı ortalaması 50.49 $\pm$  1.83  $\mu\text{g}/\text{kg}$  tespit edilmiştir. Yıkama işlemi ile kalıntı miktarı %57.23 oranında azalmıştır. Haşlanan şeftalideki kalıntı miktarı ortalama 19.19 $\pm$  0.50  $\mu\text{g}/\text{kg}$  olarak saptanmıştır. Yıkanmamış şeftalilerdeki kalıntı miktarına göre haşlama işlemi ile %83.74 oranında azalma olduğu belirlenmiştir. Pulptaki kalıntı miktarı ortalama 7.08 $\pm$  0.26  $\mu\text{g}/\text{kg}$ 'dır. Bu basamakta da kalıntı miktarı %94.00 oranında azalmıştır. Meyve suyundaki ortalama kalıntı miktarı 4.35 $\pm$  0.53  $\mu\text{g}/\text{kg}$  olarak bulunmuştur ve azalma %96.31 oranında olmuştur. Şekil 4.7'de meyve suyu yapım sürecinde methidathion kalıntı seviyesindeki değişim verilmektedir.

**Şekil 4.7.** Meyve suyu yapım sürecinde methidathion kalıntı seviyesindeki değişim,

Y.Ö: Yıkama Öncesi; Y.S: Yıkama Sonrası; Ha: Haşlama; Pu: Pulp; M.S.: Meyve Suyu.

Meyve suyu yapım basamaklarında methidathion kalıntı miktarlarının varyans analiz tablosu Çizelge 4.13 ve istatistiksel gruplandırması Çizelge 4.14' de verilmektedir.

Meyve suyu yapım basamaklarında kalıntı miktarları için yapılan varyans analizi sonucunda zamanlar arasında istatistiki anlamda farklılık çıkmıştır ( $p \leq 0.01$ ). Zaman



ortalamalarına yapılan istatistiki gruplandırmada en yüksek değer  $118.07 \pm 11.32 \mu\text{g}/\text{kg}$  ile yıkanmamış şeftalilerde, en düşük değer meyve suyunda bulunmuştur.

**Çizelge 4.13.** Meyve suyu işlem basamaklarında methidathion kalıntı miktarlarının ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ ) varyans analiz tablosu

Varyasyon Kaynağı	Serbestlik Derecesi	Kareler Toplamı	Kareler Ortalaması	F
Zaman	4	26976.6	6744.2	212.24**
Hata	10	317.8	31.8	
<b>Toplam</b>	14	27294.4		

\*\* :  $p \leq 0.01$  düzeyinde önemli.

**Çizelge 4.14.** Meyve suyu işlem basamaklarında methidathion kalıntı miktarlarının ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ ) istatistiksel gruplandırması

Uygulamalar	Kalıntı Ortalaması
<b>Yıkama Öncesi</b>	$118.07 \pm 11.32$ a
<b>Yıkama Sonrası</b>	$50.49 \pm 1.83$ b
<b>Haşlama</b>	$19.19 \pm 0.50$ c
<b>Pulp</b>	$7.08 \pm 0.26$ d
<b>Meyve Suyu</b>	$4.35 \pm 0.53$ d

Not: Aynı harfi taşıyan gruplar istatistiki olarak farksızdır.

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

Yiğit (1975), şeftali suyu işlem basamaklarında gusathionda %56-90, malathionda %46-80 ve diprethexte de %68-95 oranında azalma olduğunu ifade etmiştir. Çolakoğlu ve Hışıl (1987), elma suyu yapımında uygulanan işleme basamaklarının carbarly kalıntısına etkisini araştırmışlardır. İlaçlandıktan sonra hasat edilen elmalardaki carbarly kalıntısının çeşitli yıkama şekilleri ile %49.6-71.1 oranında azaldığı belirtilmiştir. Carbarly kalıntısını ön ısıtmanın %14.7, durultmanın %15.7, pastörizasyonun %14.9, konsantre etme işleminin ise %14.0 oranında azalttığı rapor edilmiştir.

Yapılan literatür araştırmasında methidathion'un değişik işlem basamaklarında azalmasını gösteren bilgiye rastlanmamıştır. Bu nedenle yaptığımız çalışmanın sonuçları methidathion bilgileri ile kıyaslanamamıştır. Yiğit (1975) ile Çolakoğlu ve Hışıl (1987) meyve suyu çalışmalarında görüldüğü gibi meyve suyu işleme

teknolojisinin değişik basamaklarında pestisit kalıntılarının değişik oranlarda azaldığını bildirmektedir. Bu sonuçlar çalışmamızla benzerlik göstermektedir.

### 4.3. Bromopropylate Kalıntı Analiz Sonuçları ve Tartışma

#### 4.3.1. Şeftalilerde Belirlenen Bromopropylate Kalıntı Miktarları

Şeftali ağaçları bromopropylate etkili maddeli Neoron 500 EC ile önerilen doz (1 mL/ L) ve 2 katı doz (2 mL/ L) ile ilaçlanmıştır. İlaçlamanın yapıldığı gün (0. gün), 10. gün ve 21. gün alınan örneklerde GLC ile kalıntı miktarları saptanmıştır ve normal ve aşırı doz ilaçlama miktarlarına göre kalıntı seviyeleri Çizelge 4.15’de verilmiştir.

**Çizelge 4.15.** Şeftalide bromopropylate kalıntı miktarları ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )

Uygulamalar	Normal Doz İlaçlama			Aşırı Doz İlaçlama		
	En düşük	En yüksek	Ortalama	En düşük	En yüksek	Ortalama
<b>0.Gün</b>	5166.43	5337.33	5252.84±60.91	9845.85	10112.04	9969.11±92.97
<b>10.Gün</b>	2486.61	2602.53	2527.90±40.70	4426.51	4667.11	4561.93±102.01
<b>21.Gün</b>	1489.41	1603.52	1551.30±46.84	2506.98	2756.26	2660.80±110.00

Normal doz ilaçlaması yapılan şeftali ağaçlarından 0. gün alınan örneklerdeki en düşük kalıntı miktarının  $5166.43 \mu\text{g}/\text{kg}$ , en yüksek kalıntı  $5337.33 \mu\text{g}/\text{kg}$ 'dir. 10. güne ait en düşük değer  $2486.61 \mu\text{g}/\text{kg}$ , en yüksek değer  $2602.53 \mu\text{g}/\text{kg}$  ve 21. güne ait en düşük değer  $1489.41 \mu\text{g}/\text{kg}$ , en yüksek değer  $1603.52 \mu\text{g}/\text{kg}$ 'dir.

Aşırı doz ilaçlaması yapılan şeftali ağaçlarından 0. gün alınan örneklerdeki en düşük kalıntı miktarı  $9845.85 \mu\text{g}/\text{kg}$  ve en yüksek değer  $10112.04 \mu\text{g}/\text{kg}$ 'dir. 10. güne ait en düşük değer  $4426.51 \mu\text{g}/\text{kg}$ , en yüksek değer  $4667.11 \mu\text{g}/\text{kg}$  ve 21. güne ait en az değer  $2506.98 \mu\text{g}/\text{kg}$ , en fazla değer  $2756.26 \mu\text{g}/\text{kg}$  olarak tespit edilmiştir.

Türk Gıda Kodeksi Yönetmeliği'ne göre bromopropylate'nin meyvelerdeki kabul edilebilir en yüksek limiti  $0.2 \text{ mg}/\text{kg}$  olarak bildirilmektedir (Anonim 1997a). Avrupa Birliği Ülkeleri şeftalide bromopropylate için tolerans limitini  $0.05 \text{ mg}/\text{kg}$  (Anonim 2004e), Kore  $5 \text{ mg}/\text{kg}$  olarak bildirmektedir (Anonim 2004b). Hollanda bromopropylate için tolerans limitini yağlı tohumlar, çay ve şerbetçiotu için  $0.1 \text{ mg}/\text{kg}$ , et ve diğer gıdalar için  $0.05 \text{ mg}/\text{kg}$  olarak belirtmektedir (Anonim 2004b).

Bromopropylate'de son ilaçlama ve hasat arasında bırakılması gereken sürenin meyvelerde 21 gün olduğu önerilmektedir (Anonim1991). Hasat için önerilen süreye

uyularak ve önerilen dozla ilaçlama yapılan ağaçlardan 21 gün sonra alınan örneklerdeki ortalama kalıntı miktarı  $1551.30 \pm 46.84 \mu\text{g/ kg}$ , aşırı doz ilaçlamalı ağaçlardan alınan örneklerdeki ortalama kalıntı miktarı  $2660.80 \pm 110.00 \mu\text{g/ kg}$ 'dir. Bulunan bu kalıntı miktarları Türk Gıda Kodeksi, Avrupa Birliği ve Hollanda'nın bromopropylate tolerans sınırlarını aşmakla birlikte Kore'nin  $5 \text{ mg/ kg}$ 'lık tolerans değerleri içerisinde bulunmaktadır.

Yapılan literatür taramasında çeşitli meyvelere farklı etkin maddelerle değişik doz uygulamalarının yapıldığı ve meyvelerdeki kalıntı miktarlarının belirlendiği araştırmalara rastlanmıştır.

Şeftalilerde hasattan yaklaşık 14, 21 ve 30 gün önce ilaçlamalar iki farklı dozda ( $750 - 1500 \text{ L/ ha}$ ) yapıldığı zaman carbosülfan kalıntı düzeyinin  $0.122 \text{ mg/ kg}$  ve  $0.4 \text{ mg/ kg}$  arasında bulunduğu rapor edilmiştir (Barba ve ark. 1995).

Kaya (1998), Ege Bölgesi'nde sultani çekirdeksiz üzümüne Folidal M-35 ile  $\%0.1$  dozda 4 tekrarlı olarak yapılan ilaçlamada 1. gün  $0.24 \text{ ppm}$ , 3. gün  $0.17 \text{ ppm}$  ve 7. gün  $0.08 \text{ ppm}$  olarak parathion-methyl kalıntısı saptanmıştır. Marmara Bölgesi'nde müşküle üzüm çeşidinde salkım güvesine karşı  $\%0.2$  dozda 5 tekrarlı olarak yapılan ilaçlamada 1. gün  $0.44 \text{ ppm}$ , 3. gün  $0.32 \text{ ppm}$ , 7. gün  $0.19 \text{ ppm}$  ve 14. gün  $0.18 \text{ ppm}$  olarak parathion-methyl kalıntıları saptanmıştır. Üzüm çeşidine göre değişmekle birlikte uygulama miktarındaki iki kat artışın kalıntı miktarında da yaklaşık iki kat artışa neden olabileceği ifade edilmiştir.

Elmalara dimethoate'nin  $75 \text{ ppm}$ 'lik uygulamasında ilk birikim  $27.8 \text{ ppm}$  iken  $150 \text{ ppm}$ 'lik uygulamasında ilk birikim  $61.4 \text{ ppm}$  bulunmuştur. Azinphos-methyl'in  $75 \text{ ppm}$ 'lik uygulamasında ilk birikim  $48.0 \text{ ppm}$  iken  $150 \text{ ppm}$ 'lik uygulamasında ilk birikim  $93.0 \text{ ppm}$  olarak saptanmıştır ve dimethoate ve azinphos-methyl'in konsantrasyonlarının iki misli artması ile ilk birikimlerin de yaklaşık iki misli arttığı ifade edilmiştir (Ötleş ve Duru 2002).

Bromopropylate normal doz ilaçlamasında 0. gün ortalama kalıntı miktarı  $5252.84 \pm 60.91 \mu\text{g/ kg}$ , aşırı doz ilaçlamasında ortalama kalıntı miktarı  $9969.11 \pm 92.97 \mu\text{g/ kg}$  bulunmuştur. Normal doz ilaçlamasında 21. gün ortalama kalıntı miktarının  $1551.30 \pm 46.84 \mu\text{g/ kg}$ , aşırı doz ilaçlamasında ortalama kalıntı miktarının  $2660.80 \pm 110.00 \mu\text{g/ kg}$  olduğu tespit edilmiştir. Araştırmamızda uygulanan ilaç

konsantrasyonunu iki kat arttırmakla kalıntı miktarlarında da yaklaşık iki kat artış olduğu gözlenmiştir ve tespit ettiğimiz bu sonuç literatür bilgileri ile uyum içindedir.

Meyve ve sebzelerde bulunan bromopropylate kalıntı miktarı ile ilgili çok sayıda çalışma yapılmıştır. Değişik sebze örneklerinde 12 etkili maddenin kalıntı düzeyleri incelenmiş domateste 4.4 ppm, kabakta 3.1 ppm ve fasulyede 1.1 ppm bromopropylate kalıntısının tespit edildiği bildirilmiştir (Keskin 1996).

Ülkemizdeki sera ürünü sebzelerde başta diazinon ve bromopropylate olmak üzere malathion, parathion- methyl ve endosülfan bakımından %11 düzeyinde standart üstü insektisit kalıntısı tespit edildiği rapor edilmiştir (Anonim1996).

İncelemeye alınan 13 kantalop kavunundan 1 tanesinde 0.46 ppm, incelenen 43 salatalık numunesinden 1 tanesinde 0.23 ppm bromopropylate bulunduğu ifade edilmiştir (Dogheim ve ark. 1999).

Mısır'da 1579 adet meyve ve sebze örneğinde organik fosforlu-nitrojenli ve sentetik piretroid içeren 53 pestisit kalıntısı araştırılmıştır. Meyve ve sebzelerde en sık rastlanılan pestisitlerin chlorpyrifos, carbarly, dimethoate, bromopropylate ve profenofos olduğu rapor edilmiştir (Dogheim ve ark. 2001).

Meyve ve sebzeler dahil 235 değişik üründe pestisit kalıntısı analizi yapılmış, bromopropylate dahil 12 pestisit kalıntısı incelenmiştir. Bulunan kalıntıların iz-4.5 ppm arasında olduğu ifade edilmiştir (Kobayashi ve ark. 2002).

Akiyama ve ark. (2002), nisan 1995- mart 2000 arasındaki 5 yıl boyunca Japonya' nın Hyogo Bölgesi'nden 287'si ithal 765 örnekte pestisit kalıntısı analizi yapılmıştır. Analizi yapılan 66 yerli meyvenin yaklaşık olarak %10'unda, ithal edilen turunçgil meyvelerinin yaklaşık %6'sında bromopropylate kalıntısına rastladıklarını belirtmişlerdir.

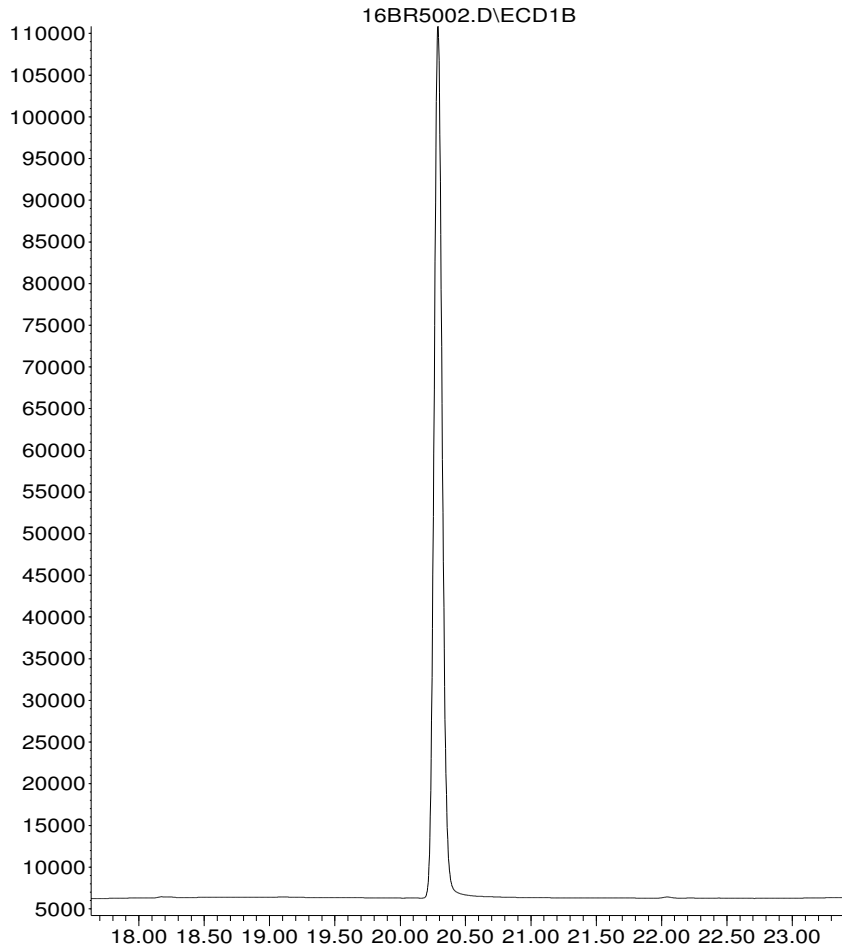
Sadlo (2000), yaptığı çalışmada iprodione, procymidone, bromopropylate, methoxchlor ve pyrozophos'u incelemeye almıştır. Olgun sera domateslerine uygulanan etkili madde miktarı ve onların ortalama kalıntı düzeyleri birlikte incelendiğinde bu oranın bromopropylate'de en yüksek olduğu ifade edilmiştir.

Bu bilgiler ve pek çok meyve ve sebze bromopropylate kalıntısına rastlandığını ifade eden araştırma sonuçları bizim araştırma bulgularımızı doğrulamaktadır.

Şeftaliler önerilen doz ile ilaçlanmıştır ve ilaçlamadan sonra hasat için önerilen 21 günlük bekleme süresine uyularak hasat edilmişlerdir. Bu şeftalilerdeki ortalama bromopropylate kalıntı miktarı  $1551.30 \pm 46.84 \mu\text{g/ kg}$  ( $1.551 \pm 0.046 \text{ mg/ kg}$ ) olarak bulunmuştur. Türk Gıda Kodeksi'nde meyveler için bromopropylate'nin kabul edilebilir en yüksek değerinin  $0.2 \text{ mg/ kg}$  olduğu bildirilmektedir. Bu araştırmada bulunan değer Türk Gıda Kodeksi'nde belirtilen tolerans değerinin yaklaşık olarak 7 kat fazlasıdır. Şeftali zararlıları ile mücadelede kullanılmak üzere ruhsat almış bromopropylate'nin meyvede bıraktığı tolerans düzeyi üzerindeki kalıntı miktarı dikkate alınarak durumunun yeniden değerlendirilmesinin faydalı olacağı düşüncesindeyiz.

Bromopropylate standart kromatogramı Şekil 4.8'de ve şeftalide bromopropylate kalıntı kromatogramı Şekil 4.9'da gösterilmektedir

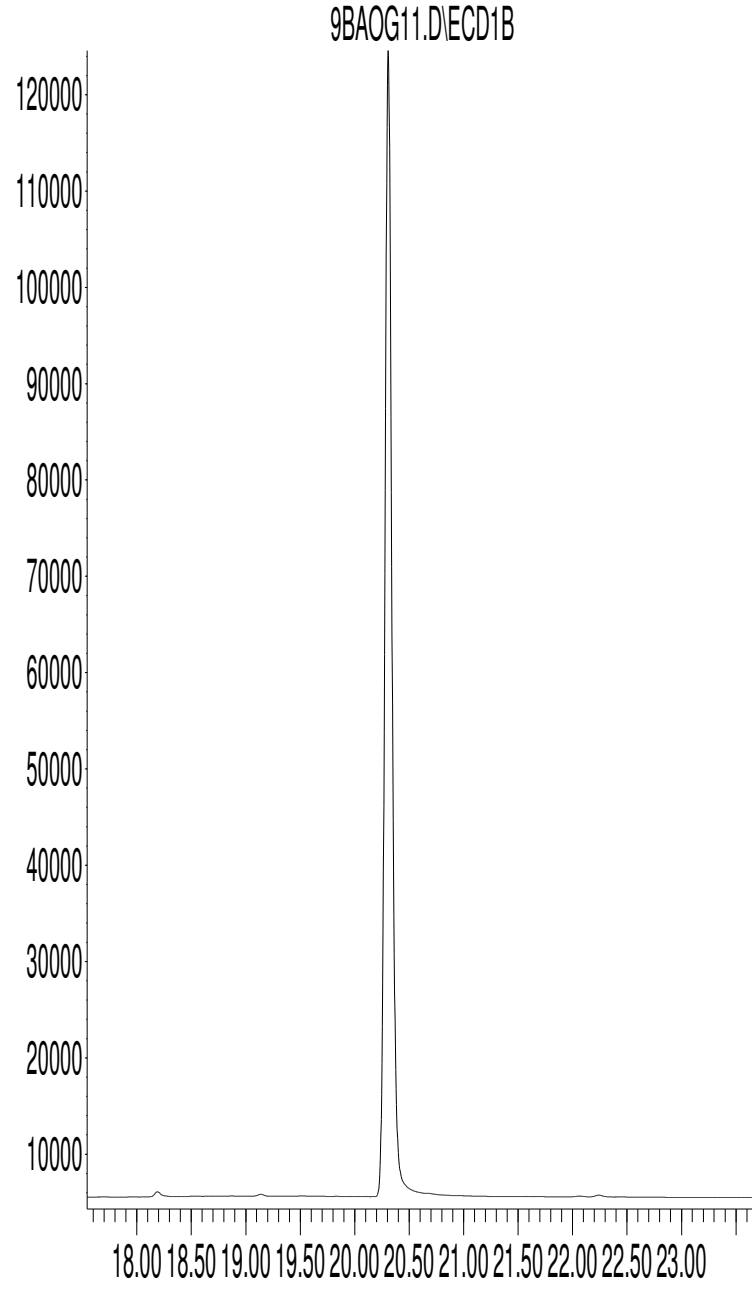
Response\_



Time

**Şekil 4.8.** Bromopropylate standart kromatogramı.

Response\_



Şekil 4.9. Bromopropylate kalıntı kromatogramı.

Çizelge 4.16' da şeftalide bromopropylate kalıntı miktarlarının ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ ) varyans analiz tablosu ve Çizelge 4.17' de istatistiksel grublandırması görülmektedir. Şeftalilerde bromopropylate kalıntı miktarları için yapılan varyans analizi sonucunda dozlar ve zamanlar arasında istatistiki anlamda farklılık çıkmıştır. Zaman x Doz interaksyonu da önemli bulunmuştur ( $p \leq 0.01$ ). Zaman ortalamalarına yapılan istatistiki grublandırmada en yüksek değer  $7610.97 \mu\text{g}/\text{kg}$  ile 0. günde görülürken en düşük değer  $2106.05 \mu\text{g}/\text{kg}$  ile 21.günde yer almıştır. Doz ortalamalarına yapılan istatistiki grublandırmada en yüksek değer  $5730.61 \mu\text{g}/\text{kg}$  ile aşırı doz ilaçlamasında saptanmıştır.

**Çizelge 4.16.** Şeftalide bromopropylate kalıntı miktarlarının ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ ) varyans analiz tablosu

Varyans Kaynağı	Serbestlik Derecesi	Kareler Toplamı	Kareler Ortalaması	F
Zaman	2	97815512	48907756	8430.87**
Doz	1	30888732	30888732	5324.70**
Zaman x Doz	2	10529132	5264566	907.52**
Hata	12	69612	5801	
Toplam	17	139302988		

\*\* : $p \leq 0.01$  düzeyinde önemli.

Zaman x Doz interaksyonu da istatistik anlamda önemli bulunmuştur ( $p \leq 0.01$ ). Yapılan istatistiksel grublandırmada en yüksek değer  $9969.11 \pm 92.97 \mu\text{g}/\text{kg}$  ile aşırı doz ilaçlamasında ve 0. günde, en düşük değer normal doz ilaçlamasında ve 21. günde saptanmıştır.

**Çizelge 4.17.** Şeftalide bromopropylate kalıntı miktarlarının ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ ) istatistiksel grublandırması

Uygulamalar	Normal Doz İlaçlaması	Aşırı Doz İlaçlaması	Zaman Ortalaması
0. Gün	$5252.84 \pm 60.91$ b*	$9969.11 \pm 92.97$ a	7610.97 A**
10. Gün	$2527.90 \pm 40.70$ d	$4561.93 \pm 102.01$ c	3544.91 B
21. Gün	$1551.30 \pm 46.84$ e	$2660.80 \pm 110.00$ d	2106.05 C
Doz Ortalaması	3110.68 B**	5730.61 A	

Not: \*Aynı küçük harfi taşıyan gruplar istatistiki olarak farksızdır.

\*\*Aynı büyük harfi taşıyan satır veya sütundaki gruplar istatistiki olarak farksızdır.

### 4.3.2. Şeftali Suyu İşlem Basamaklarında Bromopropylate Kalıntı Miktarları

Normal doz ilaçlamalı yıkanmamış şeftalilerdeki en düşük kalıntı miktarı 2298.63 µg/ kg ve en yüksek kalıntı miktarı 2369.11 µg/ kg bulunmuştur. Yıkanmış şeftalilerdeki en düşük kalıntı miktarı 1944.32 µg/ kg, en yüksek kalıntı miktarı 2044.30 µg/ kg, haşlama işlemi uygulanan şeftalideki en düşük kalıntı miktarı 1532.73 µg/ kg ve en yüksek kalıntı miktarı 1582.92 µg/ kg, pulptaki en düşük kalıntı miktarı 380.57 µg/ kg, en yüksek kalıntı miktarı 441.14 µg/ kg, meyve suyundaki en düşük kalıntı miktarı 355.30 µg/ kg ve en yüksek kalıntı miktarı 370.18 µg/ kg bulunmuştur. Çizelge 4.18'de meyve sularının işlem basamaklarındaki bromopropylate kalıntı miktarları (µg/ kg) verilmektedir.

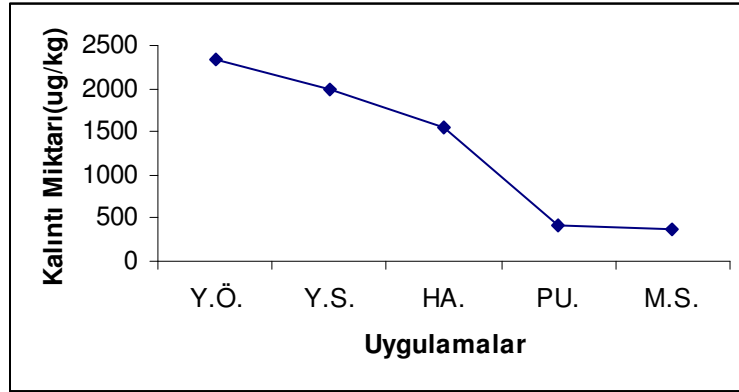
**Çizelge 4.18.** Meyve suyu işlem basamaklarındaki bromopropylate kalıntı miktarları (µg/ kg)

Uygulamalar	Normal Doz İlaçlama			Aşırı Doz İlaçlama		
	En düşük	En yüksek	Ortalama	En düşük	En yüksek	Ortalama
<b>Yıkama Öncesi</b>	2298.63	2369.11	2338.83±31.70	3439.90	3453.42	3433.76±13.70
<b>Yıkama Sonrası</b>	1944.32	2044.30	1989.83±34.88	2984.72	3008.38	3001.13±8.40
<b>Haşlama</b>	1532.73	1582.92	1551.57±17.55	2426.86	2494.88	2451.04±26.80
<b>Pulp</b>	380.57	441.14	408.91±25.06	650.92	687.09	673.05±14.34
<b>Meyve Suyu</b>	355.30	370.18	363.91±5.70	513.04	528.87	518.93±5.99

Yıkama işleminden önceki kalıntı miktarı ortalaması 2338.83± 31.70 µg/ kg bulunmuştur. Yıkama işleminden sonra kalıntı miktarı ortalaması 1989.83± 34.88 µg/ kg olarak saptanmıştır. Yıkama işlemi ile kalıntı miktarı %14.92 oranında azalmıştır. Haşlanan şeftalilerdeki kalıntı miktarı ortalaması 1551.57± 17.75 µg/ kg olarak saptanmıştır. Haşlamada yıkanmamış şeftalideki kalıntı miktarına göre %33.66 oranında azalma olduğu belirlenmiştir. Pulptaki kalıntı miktarı ortalaması 408.91± 25.06 µg/ kg'dır, bu basamakta kalıntı miktarı %82.51 oranında azalmıştır. Meyve suyundaki kalıntı miktarı ortalaması 363.91± 5.70 µg/ kg bulunmuştur ve yıkanmamış şeftalideki kalıntı miktarına göre %84.44'lük bir azalma

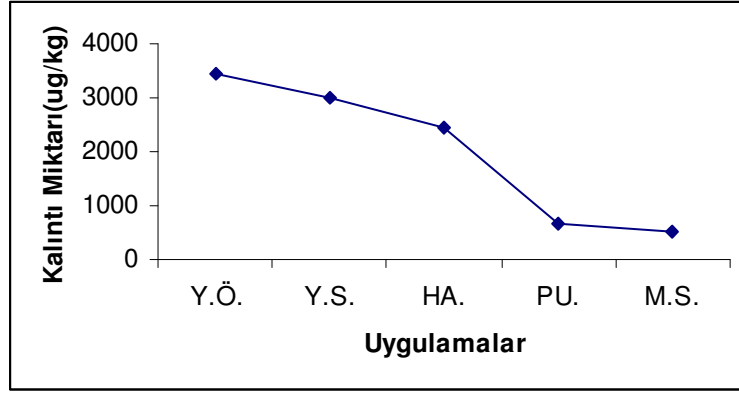


tespit edilmiştir. Şekil 4.10'da normal doz ilaçlamalı şeftalilerden meyve suyu yapımı sürecinde bromopropylate kalıntı miktarı seviyesindeki değişim görülmektedir.



**Şekil 4.10.** Normal doz ilaçlamalı şeftalilerden meyve suyu yapım sürecinde bromopropylate kalıntı seviyesindeki değişim, Y.Ö: Yıkama Öncesi; Y.S: Yıkama Sonrası; Ha: Haşlama; Pu: Pulp; M.S.: Meyve Suyu.

Aşırı doz ilaçlamalı şeftalilerdeki ortalama kalıntı miktarı  $3433.76 \pm 13.70 \mu\text{g}/\text{kg}$  bulunmuştur. Yıkama işleminden sonra kalıntı miktarı ortalaması  $3001.13 \pm 8.40 \mu\text{g}/\text{kg}$  tespit edilmiştir. Yıkama işlemi ile kalıntı miktarında %12.59'luk bir azalma olduğu gözlenmiştir. Haşlanan şeftalilerdeki kalıntı miktarı ortalaması  $2451.04 \pm 26.80 \mu\text{g}/\text{kg}$  bulunmuş, kalıntı miktarındaki azalma %28.61 oranında tespit edilmiştir. Pulptaki kalıntı miktarının ortalama değerinin  $673.05 \pm 14.34 \mu\text{g}/\text{kg}$  olduğu belirlenmiş ve azalmanın %80.39 oranında olduğu saptanmıştır. Meyve suyundaki kalıntı miktarı ortalaması  $518.93 \pm 5.99 \mu\text{g}/\text{kg}$ 'dir ve yıkanmamış şeftalideki kalıntı miktarına göre %84.88'lik bir azalma tespit edilmiştir. Şekil 4.11'de aşırı doz ilaçlamalı şeftalilerden meyve suyu yapımı sürecinde bromopropylate kalıntı miktarı seviyesindeki değişim görülmektedir.



**Şekil 4.11.** Aşırı doz ilaçlamalı şeftalilerden meyve suyu yapım sürecinde bromopropylate kalıntı seviyesindeki değişim, Y.Ö: Yıkama Öncesi; Y.S: Yıkama Sonrası; Ha: Haşlama; Pu: Pulp; M.S.: Meyve Suyu.

Meyve suyu yapım basamaklarındaki bromopropylate kalıntı miktarlarının varyans analiz tablosu ve istatistiksel gruplandırması Çizelge 4.19 ve Çizelge 4.20'de yer almaktadır.

**Çizelge 4.19.** Meyve suyu yapım basamaklarında bromopropylate kalıntı miktarlarının ( $\mu\text{g/ kg}$ ) varyans analiz tablosu

Varyans Kaynağı	Serbestlik Derecesi	Kareler Toplamı	Kareler Ortalaması	F
Zaman	4	30327574	7581894	19341.56**
Doz	1	3518896	3518896	8987.24**
Zaman x Doz	4	1167765	291941	745.62**
Hata	20	7831	393	
Toplam	29	35022066		

\*\* : $p \leq 0.01$  düzeyinde önemli.

**Çizelge 4.20.** Meyve suyu yapım basamaklarında bromopropylate kalıntı miktarlarının ( $\mu\text{g/ kg}$ ) istatistiksel gruplandırması

Uygulamalar	Normal Doz İlaçlaması	Aşırı Doz İlaçlaması	Zaman Ortalaması
Yıkama Öncesi	2338.83± 31.70 d*	3433.76± 13.70 a	2886.29 A**
Yıkama Sonrası	1989.83± 34.88 e	3001.13± 8.40 b	2495.48 B
Haşlama	1551.57± 17.55 f	2451.04± 26.80 c	2001.30 C
Pulp	408.91± 25.06 i	673.05± 14.34 g	540.98 D
Meyve Suyu	363.91± 5.70 j	518.93± 5.99 h	441.42 E
Doz Ortalaması	1330.61 B**	2015.58 A	

Not: \*Aynı küçük harfi taşıyan gruplar istatistiki olarak farksızdır.

\*\*Aynı büyük harfi taşıyan satır veya sütundaki gruplar istatistiki olarak farksızdır.

Meyve sularında bromopropylate kalıntı miktarları için yapılan varyans analizi sonucunda dozlar ve zamanlar arasında istatistiki anlamda farklılık çıkmıştır. Zaman x Doz interaksyonu da önemli bulunmuştur ( $p \leq 0.01$ ).

Zaman ortalamalarına yapılan istatistiki gruplandırmada en yüksek değer 2886.29  $\mu\text{g}/\text{kg}$  ile yıkanmamış şeftalilerde görülürken en düşük değer meyve suyunda görülmüştür.

Doz ortalamalarına yapılan istatistiki gruplandırmada yüksek değer 2015.58  $\mu\text{g}/\text{kg}$  ile aşırı doz uygulamasında görülmüştür.

Zaman x Doz interaksyonu da istatistiksel anlamda önemli bulunmuştur ( $p \leq 0.01$ ). Yapılan istatistiki gruplandırmada en yüksek değer  $3433.76 \pm 13.70 \mu\text{g}/\text{kg}$  ile aşırı doz uygulamasında ve yıkama öncesinde, en düşük değer ise normal doz ilaçlamasında ve meyve suyunda bulunmuştur.

Literatür bilgileri incelendiği zaman değişik sebze ve meyvelerde yıkama işlemi ile değişik oranlarda kalıntı miktarında azalma olduğu gözlenmektedir. Çalışmamızda da şeftalilere yıkama işleminin uygulanmasıyla %12.59-14.92 oranlarında kalıntı azalması tespit edilmiştir ve literatür bilgileriyle uyumlu sonuçlar bulunmuştur.

Değişik sebze örneklerinde 12 etkili maddenin kalıntı düzeyleri incelendiğinde bir domates numunesinde 4.4 ppm bromopropylate kalıntısı tespit edilmiştir. Domatesin yıkanması ile kalıntı miktarının 0.4 ppm olduğu ifade edilmiştir. Aynı çalışmada yıkanmamış kabaktaki bromopropylate kalıntısının 3.1 ppm olduğu belirlenmiş, yıkama ve kabuk soyma işlemi uygulandıktan sonra kalıntı miktarının 2.7 ppm olduğu rapor edilmiştir (Keskin 1996).

Bromopropylate'nin kabul edilebilir en yüksek limitinin 0.01 mg/ kg olduğu Polonya'da bahsedilen tolerans değerinin iki katı doz uygulanan elmalardaki kalıntı miktarı  $0.024 \pm 0.005 \text{ mg}/\text{kg}$  olarak bildirilmiştir. Bu elmalara yıkama işlemi uygulandıktan sonra da kalıntının  $0.024 \pm 0.011 \text{ mg}/\text{kg}$  olduğu rapor edilmiştir (Sadlo 1996).

Aşağıda bahsedilen çalışmalardan anlaşılacağı gibi işlenmiş ürünlerde bromopropylate kalıntısına rastlamak mümkündür.

Sadlo (1996), bromopropylate uygulaması yapılan elmalardan püre yapılmıştır. Yıkanmamış elmadaki kalıntı  $0.024 \pm 0.005 \text{ mg}/\text{kg}$  iken elma püresindeki kalıntının  $0.011 \pm 0.001 \text{ mg}/\text{kg}$  olduğu ifade edilmiştir.

Taze üzümler bromopropylate ilaç uygulamasının ardından hasat için beklenmesi gereken 21 günlük süre tamamlandıktan sonra toplanmışlardır. Üzümler güneş altında kurutulduktan sonra analiz edilmişlerdir. Kuru üzümlerde bulunan bromopropylate kalıntısının 6.89 ppm olduğu belirtilmiştir (Kaya ve ark. 2003).

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

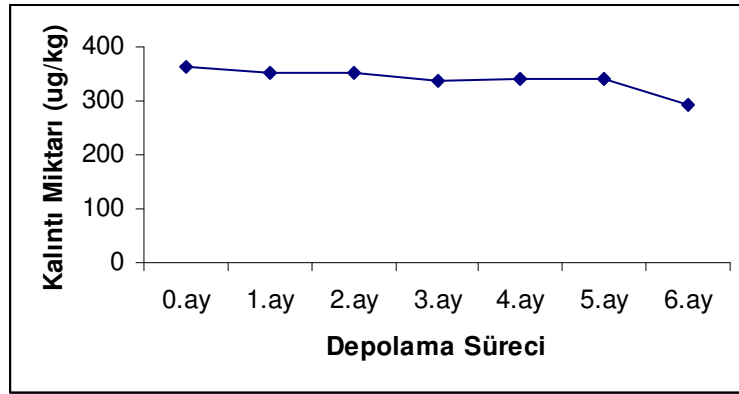
Yapılan kaynak araştırmasında da bromopropylate'nin meyve suyu teknolojisinin değişik işlem basamaklarındaki azalmasını gösteren bilgiye rastlanmamıştır. Bu nedenle yaptığımız çalışmanın sonuçları bromopropylate literatür sonuçları ile kıyaslanamamıştır. Yiğit (1975) ile Çolakoğlu ve Hışıl (1987) meyve suyu çalışmalarında da bahsedildiği gibi meyve suyu işleme teknolojisinin değişik basamaklarında pestisit kalıntılarının çeşitli oranlarda azaldığı rapor edilmiştir. Bizim araştırmamızda da meyve suyu teknolojisi ile bromopropylate kalıntılarının %84 düzeylerinde azaldığı belirlenmiştir.

#### **4.3.3. Depolanan Meyve Sularında Bromopropylate Kalıntı Miktarları ve Tartışma**

Yapılan meyve suları 6 ay süreyle 20°C'da depolanmışlardır. Normal doz ilaçlamalı şeftalilerden yapılan meyve sularındaki kalıntı miktarı ortalaması  $363.91 \pm 5.70$  µg/ kg olarak bulunmuştur. Bu meyve sularının 6 aylık depolama süreci sonundaki kalıntı miktarları ortalamasının  $293.70 \pm 10.62$  µg/ kg olduğu tespit edilmiştir. 6 aylık depolama sürecinde kalıntı miktarlarındaki azalmanın %19.29 olduğu tespit edilmiştir. Meyve sularının depolama sürecindeki bromopropylate kalıntı miktarları Çizelge 4.21'de ve normal doz ilaçlamalı meyve sularının depolama sürecindeki bromopropylate kalıntı miktarındaki değişim Şekil 4.12' de yer almaktadır.

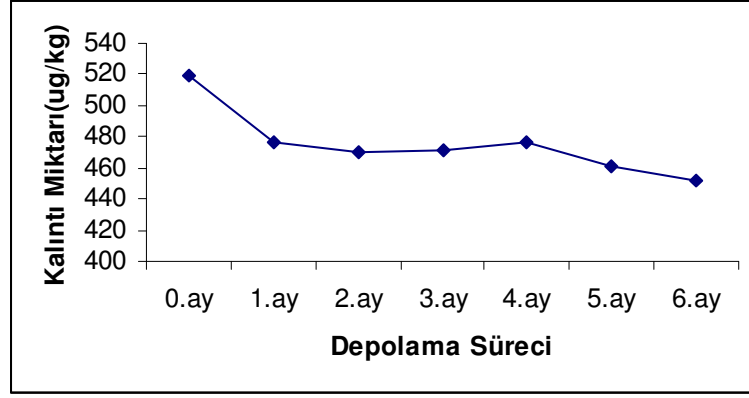
**Çizelge 4.21.** Meyve sularının depolama sürecindeki bromopropylate kalıntı miktarları ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )

Uygulamalar	Normal Doz İlaçlama			Aşırı Doz İlaçlama		
	En düşük	En yüksek	Ortalama	En düşük	En yüksek	Ortalama
<b>0.Ay</b>	355.30	370.18	363.91 $\pm$ 5.70	513.04	528.87	518.93 $\pm$ 5.99
<b>1.Ay</b>	337.39	362.45	351.63 $\pm$ 10.23	472.53	488.02	476.14 $\pm$ 5.91
<b>2.Ay</b>	338.54	365.72	351.48 $\pm$ 10.60	451.29	478.42	466.62 $\pm$ 11.62
<b>3.Ay</b>	334.14	341.82	337.71 $\pm$ 2.60	450.04	488.33	471.84 $\pm$ 16.14
<b>4.Ay</b>	328.51	365.06	342.95 $\pm$ 13.54	472.21	487.85	477.47 $\pm$ 5.70
<b>5.Ay</b>	335.17	344.79	340.68 $\pm$ 3.50	451.45	472.55	461.36 $\pm$ 7.55
<b>6.Ay</b>	279.11	305.73	293.70 $\pm$ 10.62	443.54	455.02	452.20 $\pm$ 6.37



**Şekil 4.12.** Normal doz ilaçlamalı meyve sularının depolama sürecinde bromopropylate kalıntı miktarlarındaki değişim.

Aşırı doz ilaçlamalı şeftalilerden yapılan meyve sularındaki kalıntı miktarı ortalaması  $518.93 \pm 5.99 \mu\text{g}/\text{kg}$  olarak bulunmuştur. Bu meyve sularının 6 aylık depolama süreci sonundaki kalıntı miktarları ortalamasının  $452.20 \pm 6.37 \mu\text{g}/\text{kg}$  olduğu ve 6 aylık depolama sürecinde kalıntı miktarlarındaki azalmanın %12.85 olduğu saptanmıştır. Aşırı doz ilaçlamalı meyve sularının depolama sürecindeki bromopropylate kalıntı miktarındaki değişim Şekil 4.13' de yer almaktadır.



**Şekil 4.13.** Aşırı doz ilaçlamalı meyve sularının depolama sürecinde bromopropylate kalıntı miktarlarındaki değişim.

Elmalarda, pestisit kalıntılarında çeşitli ev işleme metotlarının etkilerinin araştırıldığı çalışmada; diazinon, chlorpyrifos, fenitrothion, kresoxim-methyl ve tolyfluolid kalıntılarının depolama esnasında %25-69 oranında azaldığı rapor edilmiştir (Rasmussen ve ark. 2003).

Carbarly, ıspanak konservesinin oda sıcaklığında saklanması %46 oranında azalırken, kayısı konservesindeki azalmanın %16 oranında olduğu ifade edilmiştir (Ötleş ve Duru 2002).

Yapılan literatür araştırmasında şeftali ile ilgili herhangi bir çalışmaya rastlanmamakla birlikte bizim sonuçlarımızın yukarıda bahsettiğimiz literatür bilgileri ile uyumlu olduğu düşünülmüştür.

Meyve sularının depolanma süresinde elde edilen kalıntı miktarlarına yapılan varyans analizi sonucunda dozlar ve zamanlar arasında istatistiksel anlamda farklılık çıkmıştır. Zaman x Doz interaksyonu da önemli bulunmuştur ( $p \leq 0.01$ ). Meyve sularının depolanma periyodunda bromopropylate kalıntı miktarlarının varyans analiz tablosu ve istatistiksel gruplandırması Çizelge 4.22 ve Çizelge 4.23'de görülmektedir.

**Çizelge 4.22.** Meyve sularının depolanma periyodunda bromopropylate kalıntı miktarlarının ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ ) varyans analiz tablosu

Varyans Kaynağı	Serbestlik Derecesi	Kareler Toplamı	Kareler Ortalaması	F
Zaman	6	14670	2445	29.58**
Doz	1	190436	190436	2303.77**
Zaman x Doz	6	2486	414	5.01**
Hata	28	2315	83	
Toplam	41	209907		

\*\* : $p \leq 0.01$  düzeyinde önemli

**Çizelge 4.23.** Meyve sularının depolanma periyodunda bromopropylate kalıntı miktarlarının ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ ) istatistiksel gruplandırması

Uygulamalar	Normal Doz İlaçlaması	Aşırı Doz İlaçlaması	Zaman Ortalaması
0. Ay	363.91 $\pm$ 5.70 e*	518.93 $\pm$ 5.99 a	441.42 A**
1. Ay	351.63 $\pm$ 10.23 ef	476.14 $\pm$ 5.91 bc	413.88 B
2. Ay	351.48 $\pm$ 10.60 ef	466.62 $\pm$ 11.62 bcd	409.05 BC
3. Ay	337.71 $\pm$ 2.60 f	471.84 $\pm$ 16.14 bc	404.77 BC
4. Ay	342.95 $\pm$ 13.54 f	477.47 $\pm$ 5.70 b	410.21 BC
5. Ay	340.48 $\pm$ 3.50 f	461.36 $\pm$ 7.55 cd	400.92 C
6. Ay	293.70 $\pm$ 10.62 g	452.20 $\pm$ 6.37 d	372.95 D
Doz Ortalamaları	340.26 B**	474.93 A	

Not: \*Aynı küçük harfi taşıyan gruplar istatistiki olarak farksızdır.

\*\*Aynı büyük harfi taşıyan satır veya sütundaki gruplar istatistiki olarak farksızdır.

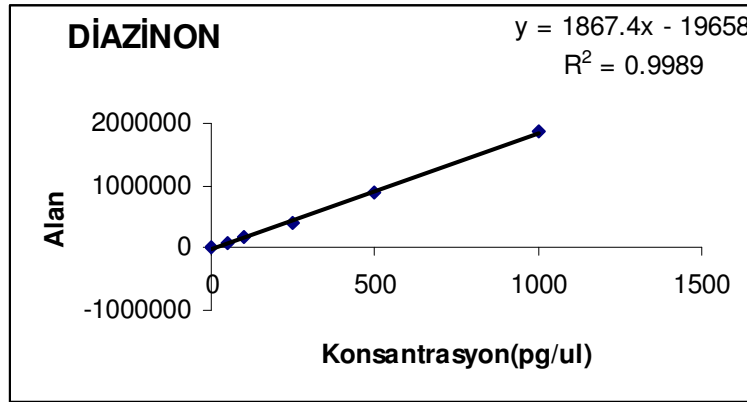
Zaman ortalamalarına yapılan istatistiki gruplandırmada en yüksek değer 441.42  $\mu\text{g}/\text{kg}$  ile 0. ayda görülürken en düşük değer 372.95  $\mu\text{g}/\text{kg}$  ile 6. ayda yer almaktadır.

Doz ortalamalarına yapılan istatistiksel gruplandırmada en yüksek değer 474.93  $\mu\text{g}/\text{kg}$  ile aşırı doz uygulamasında görülmüştür.

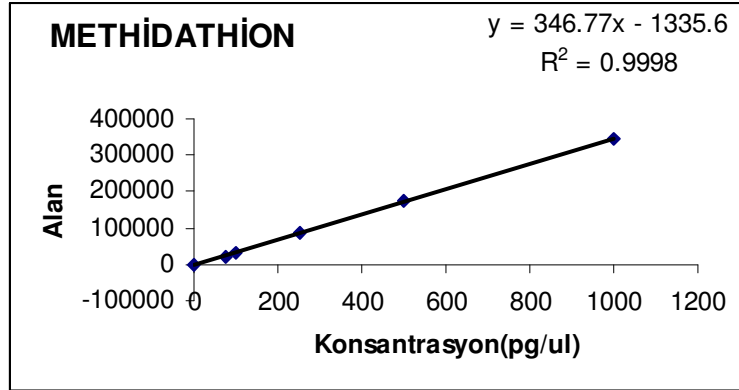
Zaman x Doz interaksyonu da istatistiksel anlamda önemli bulunmuştur ( $p \leq 0.01$ ). Yapılan istatistiksel gruplandırmada en yüksek değer 518.93 $\pm$  5.99  $\mu\text{g}/\text{kg}$  ile aşırı doz uygulamasında ve 0. ayda, en düşük değer ise normal doz uygulamasında ve 6. ayda görülmüştür.

#### 4.4. Kalibrasyon Eğrisi Sonuçları

Belli konsantrasyonlarda hazırlanan standart pestisit çözeltileri için elde edilen pik alanları konsantrasyonlara karşı grafiğe geçirilerek kalibrasyon eğrileri çizilmiştir. 0-1000 pg/ µl konsantrasyon aralığında diazinon, methidathion ve bromopropylate konsantrasyonu ile pik alanı arasındaki ilişkinin doğrusal olduğu saptanmıştır. Şekil 4.14'de diazinon, Şekil 4.15'de methidathion ve Şekil 4.16'da bromopropylate kalibrasyon eğrileri verilmiştir.

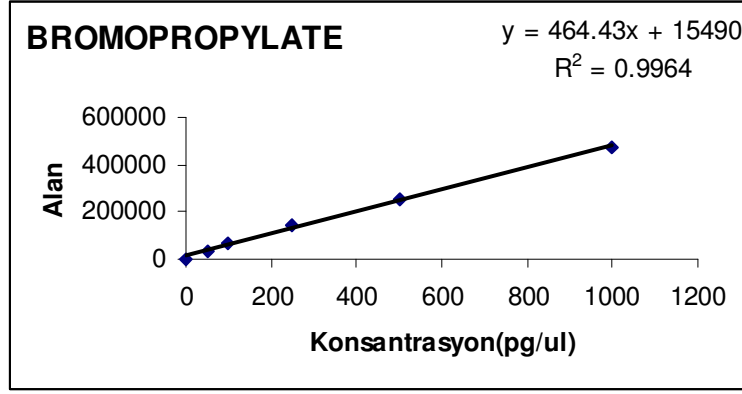


Şekil 4.14. Diazinon kalibrasyon eğrisi.



Şekil 4.15. Methidathion kalibrasyon eğrisi.





**Şekil 4.16.** Bromopropylate kalibrasyon eğrisi.

#### 4.5. Tayin Limiti Çalışmaları ve Sonuçlar

Tayin limiti çalışması için pestisit bulunmayan örneğe enjeksiyon öncesi 10 µg/kg diazinon standardı ilave edilmiştir. 3 farklı günde, 4 paralel olarak gerçekleştirilen analiz sonuçlarının standart sapması belirlenmiştir. Standart sapma değerinin 3 katı tayin limiti olarak tespit edilmiştir. Diazinon'un şeftalideki tayin limiti 1.26 µg/ kg, şeftali suyundaki tayin limiti 3.12 µg/ kg olarak tespit edilmiştir.

Şeftali ve şeftali suyunda methidathion tayin limitini belirlemek için pestisit bulunmayan örneğe enjeksiyon öncesi 50 µg/ kg methidathion standardı ilave edilmiştir. 3 farklı günde, 4 paralel olarak gerçekleştirilen analiz sonuçlarının standart sapması belirlenerek bu değer 3 katı tayin limiti olarak tespit edilmiştir. Methidathion'un şeftalideki tayin limiti 3.77 µg/ kg, şeftali suyundaki tayin limiti 2.87 µg/ mg olarak saptanmıştır.

Pestisit bulunmayan örneğe enjeksiyon öncesi 25 µg/ kg bromopropylate standardı ilave edilerek şeftali ve şeftali suyunda bromopropylate'nin tayin limiti saptanmıştır. 3 farklı günde, 4 paralel olarak gerçekleştirilen analiz sonuçlarının standart sapması belirlenmiştir. Standart sapma değerinin 3 katı tayin limiti olarak tespit edilmiştir. Bromopropylate'nin şeftalideki tayin limiti 1.91 µg/ kg, şeftali suyundaki tayin limiti 2.04 µg/ kg olarak tespit edilmiştir.

#### 4.6. Geri Kazanma Sonuçları ve Tartışma

Ekstraksiyon yönteminin performans testleri diazinon, methidathion ve bromopropylate'nin geri kazanma oranlarının belirlenmesi yolu ile gerçekleştirilmiştir. İlaçsız örneğe aranması istenen pestisit ilave edilerek 6 paralel olarak analiz yürütülmüş

ve sonuçlar değerlendirilerek metodun %kaç verimle çalıştığı tespit edilmiştir. Böylece her pestisit için %geri alma faktörü (%recovery) ve %RSD (Relative Standart Deviation) hesaplanmıştır.

Diazinon'un şeftali ve şeftali suyundaki geri kazanım çalışmasının yapılmasında ilaçsız örneğe 100 µg/ kg miktarda diazinon standardı ilave edilmiştir. Şeftalide geri kazanım oranı %101.36± 0.93 ve %RSD 0.92 olarak bulunmuştur. Şeftali suyunda geri kazanım %86.22± 2.29 ve %RSD 2.66 olarak tespit edilmiştir.

Methidathion'un şeftalideki geri kazanım çalışmasında ilaçsız örneğe 500 µg/ kg miktarda methidathion standardı ilave edilmiştir. Şeftalide geri kazanım oranı %94.92± 3.43 ve %RSD 3.62 olarak bulunmuştur.

Methidathion'un şeftali suyundaki geri kazanım çalışmasında ilaçsız örneğe 125 µg/ kg miktarda methidathion standardı ilave edilmiştir. Şeftali suyunda geri kazanım oranı %89.67± 6.53ve %RSD 7.28 olarak tespit edilmiştir

Bromopropylate'nin şeftali ve şeftali suyundaki geri kazanım çalışmasının yapılmasında ilaçsız örneğe 500 µg/ kg miktarda bromopropylate standardı ilave edilmiştir. Şeftali ve şeftali suyundaki geri kazanım oranları sırasıyla %97.88± 1.41 ve %98.80± 1.60 olarak bulunmuştur. %RSD lerde aynı sırayla 1.44 ve 1.62 olarak tespit edilmiştir.

Bizim çalışmamızda kullandığımız ekstraksiyon yönteminin aynısı kullanılarak yapılan araştırmada bromopropylate'nin biberdeki geri kazanım oranının %97, diazinon'un biberdeki geri kazanım oranının %90 ve elmadaki geri kazanım oranının %76 olduğu rapor edilmiştir (Dogheim ve ark. 1999, Dogheim ve ark. 2001).

Luke ve ark. (1981), kendi geliştirdikleri ve bizimde bu araştırmada kullandığımız ekstraksiyon yöntemi ile bromopropylate'nin salatalıktaki geri kazanım oranının %108, methidathion'un portakaldaki geri kazanım oranının %93 olduğunu ifade etmişlerdir.

Pestisit kalıntı analizleri kalite kontrol prosedüründe geri kazanım çalışmalarında ilaçsız örneğe katılan pestisit standart miktarı 10-100 µg/ kg arasında ise ortalama geri kazanım oranının %70-120 arasında ve %RSD 'nin en fazla %20 olması gerektiği bildirilmektedir. Bu prosedür geri kazanım çalışmalarında ilaçsız örneğe katılan standart miktarı 100-1000 µg/ kg arasında ise geri kazanım oranı %70-110 arasında ve %RSD ninde en fazla %15 olması gerektiğini belirtmektedir(Anonim

2004g). Araştırmamızda bulduğumuz %geri kazanım ve %RSD sonuçları bu kriterlere uygun bulunmuştur.

## 5. SONUÇ

Bu araştırmada zirai m¼cadele teknik talimatında önerilen doz ve bu dozun iki katı doz ile ilaçlanan şeftali ağaçlarından alınan şeftalilerde diazinon, methidathion ve bromopropylate kalıntı miktarı analizleri yapılmıştır. İlaçlı şeftalilerden meyve suyu yapılarak, meyve suyu işleme teknolojisi basamaklarında kalıntı miktarlarının hangi düzeyde azaldığı tespit edilmiştir. Kalıntı miktarı analizlerinin tayin ve doğrulamasında GC/ MSD kullanılmıştır.

Normal doz ilaçlaması yapılan şeftalilerde hasat için önerilen 15 günlük süre sonunda diazinon ortalama kalıntı miktarı  $78.44 \pm 8.47$  µg/ kg, aşırı doz ilaçlaması yapılan şeftalilerdeki ortalama kalıntı miktarı  $229.99 \pm 9.58$  µg/ kg saptanmıştır. Bulunan kalıntı miktarları Türk Gıda Kodeksi'nde 300 µg/ kg olarak bildirilen kabul edilebilir en yüksek değerin altında bulunmuştur.

Normal doz ilaçlamalı şeftalilerden yapılan meyve sularında diazinon'un yıkama ile %84.49, haşlama işlemi ile %90.05 oranında azaldığı tespit edilmiştir. Pulptaki kalıntı miktarının yıkanmamış şeftalilerdeki kalıntıya göre %97.87 oranında az olduğu, meyve suyundaki azalmanında %99 düzeyinde olduğu tespit edilmiştir. Aşırı doz ilaçlamalı şeftalilerden yapılan meyve sularındaki kalıntı miktarı azalmasında %99 düzeyinde olduğu saptanmıştır.

Normal doz ilaçlaması yapılan şeftalilerde hasat için önerilen 21 günlük süre sonunda methidathion ortalama kalıntı miktarı  $120.70 \pm 7.80$  µg/ kg bulunmuştur. Bulunan kalıntı miktarlarının Türk Gıda Kodeksi'nde 200 µg/ kg olarak bildirilen tolerans sınırları içersinde yer aldığı tespit edilmiştir.

Yıkama işlemi ile methidathion kalıntı miktarı %57.23 oranında azalmıştır. Methidathion'un yıkanmamış şeftalilerdeki kalıntı miktarına göre haşlama işlemi ile %83.74 oranında azaldığı belirlenmiştir. Palperden geçirilerek kabuğu ve lifli kısımları ayrılan şeftalilerdeki kalıntı miktarı azalması %94.00, ısıl işlem uygulanan meyve suyundaki methidathion azalmasının %96.31 oranında olduğu tespit edilmiştir.

Normal doz ilaçlaması yapılan şeftalilerde hasat için önerilen 21 günlük süre sonunda bromopropylate ortalama kalıntı miktarı  $1551.30 \pm 46.84$  µg/ kg, aşırı doz ilaçlaması yapılan şeftalilerde  $2660.80 \pm 110.00$  µg/ kg olarak saptanmıştır. Türk Gıda Kodeksi'nde bromopropylate'nin meyvelerdeki kabul edilebilir en yüksek kalıntı değeri

200 µg/ kg olarak verilmiştir. Bulunan kalıntı miktarları izin verilen tolerans değerin üzerinde bulunmuştur.

Normal doz ilaçlamalı şeftalilerden yapılan meyve sularında bromopropylate'nin yıkama ile %14.92, haşlama işlemi ile %33.66 oranında azaldığı tespit edilmiştir. Pulptaki kalıntı miktarının yıkanmamış şeftalilerdeki kalıntıya göre %82.51 oranında az olduğu, meyve suyundaki azalmanın %84.44 olduğu saptanmıştır. Aşırı doz ilaçlamalı şeftalilerden yapılan meyve sularındaki kalıntı miktarı azalmasının %84.88 olduğu tespit edilmiştir.

Bromopropylate kalıntılı meyve sularının 20°C'da 6 ay süreyle depolanması sonucu; normal doz ilaçlamalı meyve sularındaki kalıntının %19.29, aşırı doz ilaçlamalı meyve sularındaki bromopropylate kalıntısının %12.85 oranında azaldığı saptanmıştır.

Sonuç olarak, şeftali zararlıları ile mücadelede kullanılmak üzere ruhsat almış bromopropylate gibi bazı pestisitlerin meyvede bıraktıkları tolerans düzeyinin üzerindeki kalıntı miktarı dikkate alınarak durumları acilen yeniden değerlendirilmeli, ayrıca meyvelerde pestisit kalıntıları üzerindeki araştırmaların gerek hasat sonrası gerekse meyve suyu elde etmek için yapılan teknolojik işlemlerin çeşitli aşamalarında sürdürülmesinin yararlı olacağı kanaatine varılmıştır.

**KAYNAKLAR**

AKIYAMA, Y., N. YOSHIOKA ve M. TSUJI. 2002. Pesticide Residues in Agricultural Products Monitored in Hyogo Prefecture, Japan, FYS 1995 - 1999. Journal of AOAC International, 85(3):697-703.

ANONİM. 1983. Zirai Mücadele İlaçlarının Toksikolojik Sınıflandırılmasına Ait Yönetmelik. <http://www.kkgm.gov.tr/mevzuat/6968>. 4 s.

ANONİM. 1991. Zirai Mücadele İlaçları Uygulamalarında Son İlaçlama İle Hasat Arasında Geçmesi Gerekli Asgari Sürelerle İlgili Tebliğ (91/12). Tarım ve Köyişleri Bakanlığı Koruma ve Kontrol Genel Müdürlüğü. 16 s.

ANONİM. 1994 a. A World Compendium The Pesticide Manual Incorporating The Agrochemicals Handbook Tenth Edition. Clive Tomlin(Editör). Crop Protection Publication British Crop Protection Council, The Royal Society of Chemistry Information Services. 1341 p.

ANONİM. 1994 b. Pesticide Analytical Manual 1/1994. Volume I: Multiresidue Methods. Section 201, 12.

ANONİM. 1995 a. T.C. Tarım ve Köyişleri Bakanlığı Koruma ve Kontrol Genel Müdürlüğü Zirai Mücadele Teknik Talimatları, Cilt 3, Ankara. 444 s.

ANONİM. 1995 b. T.C. Tarım ve Köyişleri Bakanlığı Koruma ve Kontrol Genel Müdürlüğü Zirai Mücadele Teknik Talimatları, Cilt 4, Ankara. 393 s.

ANONİM. 1996. Gıdalarda Katkı - Kalıntı ve Bulaşanların İzlenmesi. Tarım ve Köyişleri Bakanlığı Gıda Teknolojisi Araştırma Enstitüsü, Bursa. 196 s.

ANONİM. 1997 a. Türk Gıda Kodeksi Yönetmeliği. T.C. Resmi Gazete. 16 Kasım 1997. Sayı: 23172, 133-141.

ANONİM. 1997 b. Commission of the European Communities. Directorate General for Agriculture. 7029/VI/95 rev.5.22/7/97. Annex I.72 p.

ANONİM. 1998. Türk Gıda Kodeksi( Meyve Suyu ve Benzeri Ürünler). Tebliğ No:98/9. T.C. Resmi Gazete. 09 Haziran 1998-08-22. Sayı:23367, 8-22.

ANONİM. 1999. Bitki Koruma El Kitabı. Tarım Orman ve Köyişleri Bakanlığı İzmir İl Müd. 459 s.

ANONİM. 2000. Pesticide Analytical Manual 2000.1(10/1999).Volume I:Multiresidue Methods.Section 302, 7-8.

ANONİM. 2001. Şeftali Bahçelerinde Entegre Mücadele Teknik Talimatı. T.C. Tarım ve Köy İşleri Bakanlığı TAGEM, Ankara. 116 s.

ANONİM. 2002 a. 2002 Yılı Bitki Koruma Programı ve Uygulama Prensipleri. T.C. Tarım ve Köy İşleri Bakanlığı Koruma ve Kontrol Genel Müdürlüğü, Ankara. 199 s.

ANONİM. 2002 b. Bitki Koruma Ürünleri 2002. T.C. Tarım ve Köy İşleri Bakanlığı Koruma ve Kontrol Genel Müdürlüğü. Tarım İlaçları Sanayici, İthalatçı ve Temsilcileri Derneği, Beyoğlu, İstanbul. 336 s.

ANONİM. 2003 a. Bursa Ekonomik ve Sosyal Göstergeler, Bursa Valiliği Yayını. 384 s.

ANONİM. 2003 b. Analitik Metot ve Metot Validasyonu. TÜBİTAK Ulusal Metroloji Enstitüsü, Gebze- Kocaeli. 63 s.

ANONİM. 2004 a. <http://faostat.fao.org>.

ANONİM.2004b.<http://www.nzfsa.govtnz/plant/subject/horticulture/residues/index.htm>.

ANONİM. 2004 c. <http://www.ffcr.or.jp/zaidan>.

ANONİM. 2004 d. <http://www.pmro-arla.gc.ca/english/legis/maxres-e.html>.

ANONİM. 2004 e. <http://europe.eu.int/comm/food/fs/ph-ps/pest/index-en.htm>.

ANONİM. 2004 f. <http://mrldatabase.com/>

ANONİM.2004g.Quality Control Procedures for Pesticide Residues Analysis.Document NSANCO/10476/2003.5/February/2004.<http://europe.eu.int/comm/food/fs/phps/pest/index-en.htm>.30p.

ARTIK, N. ve A. EKŞİ. 1993. Gıdalarda Pestisit Kalıntıları ve Limitleri. Gıda Teknolojisi Derneği. Yayın No:16.22 s.

AVCI, Ü. 2004. Kimyasal İlaç Kullanımı ve Gıda Güvenliği Açısından Dikkat Edilmesi Gereken Hususlar. Dünya Gıda Yayıncılık, 2004 (11): 86.

BARBA, A. , S.G. NAVARRD, M.A. CAMARA, R. MOLINA ve V. BUENDI. 1995. Disappearance of Carbosulfan Residues in Peaches. Pesticide Science, 43(4): 317-320.

BARTHOVA, Z. ve J.PAZDEROVA. 1982. Evaluation of Raw Materials for Manufacture of Foods for Children. Prumysl-Potravin, 33(1): 55-56.

BASILE, M. ve F.LAMBERTI.1987. GLC Determination of Fenamiphos Residues in Peach. Essenie – Derivati-Agrumari, 57(1): 112-115.

BRANCA, P.ve P. QUAGLINO. 1990. Pesticide Contamination Levels in Piedmontese Apples and Peaches. Industrie Alimentari, 29(282): 455-448.

BRANCA, P., P. QUAGLINO ve P. NAVONE. 1992. Experimental Considerations on Decomposition of Some Pesiticides. Industrie-Alimentari, 31(300): 15-20.



BURCHAT, C.D., B.D. RIBLEY, P.D. LEISMAN, G.M. RITCEY, Y. KAKUDA ve G.R. STEPHENSON. 1998. The Distribution of Nine Pesticides Between the Juice and Pulp of Carrots and Tomatoes After Home Processing. *Food Additives and Contaminants*, 15(1): 61-71.

CABRAS, P., M.MELIS, F. CABITZA, M. CUBEDDU ve L. SPANEDDA. 1995a. Persistence of Pirimicarb in Peaches and Nectarines. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 43(8): 2279-2282.

CABRAS, P., V.L. GARAU, M. MELIS, F.M. PIRISI, L. SPANEDDA, F. CABITZA ve M. CUBEDDU. 1995b. Persistence of Organophosphorus Insecticides in Orange Fruit. *Italian Journal of Food Science*, 7(3): 291-298.

CABRAS, P., A. ANGIONI, V.L. GARAU, M. MELIS, F.M. PIRISI, F. CABITZA ve M. CUBEDDU. 1998. Pesticides Residues on Field - Sprayed Apricots and in Apricot Drying Process. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 46(6): 2306-2308.

CARTER, G.E. Jr. ve M.B. RILEY. 1982. Residues of Dibromochloropropane in Fresh and Preserved Peach. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 30(4): 647-649 .

ÇEVİK, A. 2000. Meyve Suları ve Meyve Öz Sularının Bazı Organik Fosforlu Pestisit Kalıntıları Yönünden Araştırılması. A.Ü Sağlık Bilimleri Enstitüsü. Yüksek Lisans Tezi (Basılmamış) ,39 s.

ÇOLAKOĞLU, M. ve Y. HIŞİL. 1987. Elma Suyu İmalı Sırasında Uygulanan İşleme Basamaklarının Carbarly Kalıntısına Etkileri. *Ege Ün. Müh. Fak. Seri:b. Gıda Mühendisliği*, 5(1): 7-17.

DAĞ, S.S., V.T.AYKAÇ, A.GÜNDÜZ, M. KANTARCI ve N. ŞİŞMAN. 2004. Türkiye'de Tarım İlaçları Endüstrisi ve Geleceği. <http://www.zmo.org.tr/etkinlikler.933-958>.

DELEN. 2000. Avrupa Birliğine Girerken Türkiye'de Tarım İlacı Kullanımı ve Bu Kullanımın Zeytinciliğimiz Açısından Değerlendirilmesi. Türkiye 1. Zeytincilik Sempozyumu. 6-9 Haziran 2000. Bursa. 3-8.

DEVECİ, L. 1967. Şeftali Ziraatı. Türkiye Ziraatçılar Cemiyeti Yayınları. No:7. Çeltüt Matbaacılık Koll. Şti, İstanbul. 192 s.

DOGHEIM, S.M., S.A.GAD ALLA ve A.M.EL-MARSAFY. 1999. Monitoring Pesticide Residues in Egypt Fruits and Vegetables in 1995. Journal of AOAC International, 82(4): 948-955.

DOGHEIM, S.M., S.A.GAD ALLA ve A.M.EL-MARSAFY. 2001. Monitoring Pesticide Residues in Egypt Fruits and Vegetables in 1996. Journal of AOAC International, 84 (2): 519-531.

DURMUŞOĞLU, E. 2002. İzmir de Pazara Sunulan Domates ve Hıyarlarda Bazı Organik Fosforlu İnektisit 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 - Fuer. Lebensmittelhygiene, 54(1): 16-19.

DURU, A. ve S. ÖTLEŞ. 2002. Pestisit ve Gıda (Sınıflandırılması ve Etkileri). Dünya Gıda Yayıncılık, 6: 68-72.

FRANK, R., H.E. BRAUN, B.D. RIBLEY ve R. PITBLADO. 1991. Residues of Nine Insecticides and Two Fungicides in Raw and Processed Tomatoes Journal of Food Protection, 54(1): 41-46.

GAZEA, F. ve I. CALVARANO. 1998. Determination of Organophosphorus Pesticide Residues in Fruits. Fresenius Environmental Bulletin. 1998, Pulp. 1999; 7(9A/10A): 710 -715 p.

GIMENEZ, JL., J. LAENCINA, G. GUZMAN ve A.A.ALONSO. 1997. Organochlorine Pesticide Residues in Peppers and Other Foods. Alimentaria, 7 (9A/10A): 710-715.

HANTAŞ, C., Y. AĞI, İ. MOLTAY, T. GÜNAYDIN, E. EFE, S. UFUK, G. ÇETİN ve A. NOGAY. 2001. Marmara Bölgesi Şeftali Bahçelerinde Entegre Mücadele Çalışmaları. I. Sert Çekirdekli Meyveler Sempozyumu. Tarım ve Köy İşleri Bakanlığı Yayın Dairesi Başkanlığı. Yenimahalle / ANKARA. 610 s.

HIŞIL, Y. 1981. Elmadaki Pestisit Kalıntılarının Çeşitli Yıkama Şekilleri ile Azaltılması. Ege Ün. Gıda Fak. Dergisi, 2: 71-78.

HIŞIL, Y. 1982. Gıdalarda Pestisit Kalıntıları ve Azaltma Yolları. 3. Gıda Kongresi. Gıda Teknolojisi Derneği, Yayın No:4. 276-297.

HIŞIL, Y. ve G. TUFAN. 1984. Meyve ve Sebzelerdeki Bazı Pestisit Kalıntılarının Gaz Kromatografik Tayini. E.Ü. Mühendislik Fakültesi. Seri : B Gıda Mühendisliği. 2 (1): 29-47.

JUHLER, K.R., M.G. LAURIDSEN, M.R. CHRISTENSEN ve G. HILBERT.1999. Journal of AOAC International ,82(2):337-358.

KASHYAP, NP. ve SF. HAMEED. 1982. Residue of Some Organophosphorus Insecticides on Peach Fruits at Harvest. Indian Journal of Agricultural Sciences; 52(1) 10-13 p.

KAYA,Ü. 1998. Ege Bölgesinde Salkım Güvesi Savaşında Kullanılan Farklı İki İlaçlama Aletinin Etkinlik ve Kalıntı Yönünden Karşılaştırılması Üzerine Araştırmalar.

Ege Ün. Fen Bilimleri Enstitüsü Bitki Koruma Ana Bilim Dalı Doktora Tezi(Basılmamış). 63 s.

KAYA, Ü., M. ERKAN, F.O. ALTINDIŞLI, R. ALTINÇAĞ ve A.U. DURU. 2003. Pesticide Residues on Raisins in Turkey. GFP and MGPR-Aix en Provence, France. 20-24 May 2003. Com.36.

KAYGISIZ. H. 2003. Tarımda İlaçlı Mücadelenin Temel Prensipleri. Hasad Yayıncılık Reklamcılık Tarım San. ve Tic. Ltd. Şti, İSTANBUL. 127 s.

KESKİN, A. 1996. İzmir Seralarında Yetiştirilen Sebzelerdeki Bazı Pestisit Kalıntılarının Araştırılması. Ege Ün. Fen Bilimleri Ens. Kimya Anabilim Dalı. Yüksek Lisans Tezi (Basılmamış). Bornova, İzmir. 46 s.

KOBAYASHI, M., T. NAGAYAMA, H. SHIODA, M. ITO, M. MORINO ve Y. TAMURA. 1994. Survey of Pesticide Residues in Vegetables and Fruits. Apr. 1993 - Mar. 1994. Annual Report of Tokyo Metropolitan Research Laboratory of Public Health. 45, 92-97.

KOBAYASHI, M., T. NAGAYAMA, I. TAKANO, Y. TAMURA, S. TOMIZAWA, Y. TATEISHI, N. KIMURA, K. KITAYAMA ve K. SAITO. 2002. Survey of Pesticide Residues in Imported Crops (Orgonochlorine, N-Methy Carbamate and The other Pesticides) Apr. 2001 - Mar. 2002. Annual Report of Tokyo Metropolitan Research Laboratory of Public Health. 53, 125-130.

KROL, W.J, T.L. ARSENAULT, H.M. PYLYPIW ve Jr., M.J. INCORVIA - MATTINA. 2000. Reduction of Pesticide Residues on Procedure by Rinsing. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 48(10): 4666- 4670.

KÜDEN, A. B. ve A. KÜDEN. 2000. Şeftali Yetiştiriciliği. TÜBİTAK Türkiye Bilimsel ve Teknik Araştırma Kurumu. TARP Türkiye Tarımsal Araştırma Projesi Yayınları. Adana. 20 s.

LEE, M.G. ve S.R. LEE. 1997. Reduction Factors and Risk Assesment of Organophosphorus Pesticides in Korean Foods. Korean Journal of Food Science and Tecnology, 29 (2): 240-248.

LUKE,M.A. ,J.E.FROBERG, G.M.DOOSE ve H.T.MASUMATO. 1981. Improved Multiresidue Gas Kromatografic Determination of Organophosphorus, Organonitrojen and Organohalojen Pesticides in Produce, Using Flame Photometric and Electrolytic Conductivity Dedectors.J.Assoc.off.Anal.Chem, 64( 5): 1187-1195.

MI GYUNG, L. ve C. MI WHA. 2003. Leaching of Pesticide residues during Juicing of Kale Crop. Food Sciens and Biotechnology, 12(6): 603-606.

MORI, Z. ve J. TAMURA. 1977. Removal of Residual Pesticides From Fruits and Vegetables by Washing. Journal of the Food Hygienic Society of Japan (Shokuhin - Eiseigaku - Zasshi), 18(3): 217-224.

ÖNCÜER, C. 1995. Tarımsal Zararlılarla Savaş Yöntemleri ve İlaçları. Ege Ün. Basımevi, İzmir. 333 s.

ÖTLEŞ, S. ve A.U. DURU. 2002. Pestisitler ve Gıda (Pestisitlerde Kalıcılığa Etki Eden Faktörler ve Azaltma Yolları). Dünya Gıda Yayıncılık, 9:82-86.

ÖZAY, G. 1993 . Gıdalarda Tarımsal İlaç Kalıntıları ve İnsan Sağlığı Açısından Taşıdığı Riskler. Gıda San, 2: 19-28.

ÖZGÜN, O., H. BONCUK, A. SARIGÜL, P.ATAMER, L. YÜKSEL ve B. SALCI. 1997. Meyve Sularında Bazı Pestisit Kalıntıları Üzerine Araştırmalar. Tarım ve Köy İşleri Bakanlığı Tarımsal Araştırmalar Genel Müd., İl kontrol Lab. Müd. Ankara. Genel Yayın No: 35. 25 s.

ÖZTÜRK, S. 1997 . Tarım İlaçları. Ak Basımevi, İstanbul.551 s.

PAPADOPOULOU, E. , A. KOTOPOULOU ve D. STYLIANIDIS. 1989. Fields Dissipation of The Pyrethroid Insecticide / Acaricide Biphenthrin on The Foliage of Peach Trees, in The Peel and Pulp of Peaches, and in Tomatoes. Ann. Appl. Biol, 115: 405-416.

RASMUSSEN, R.R., M.E. POULSEN ve H.C.B. HANSEN. 2003. Distrubution of Multiple Pesticide Residues in Apple Segments After Home Processing. Food Additives and Contaminats, 20(11): 1044- 1063.

RIPLEY, B.D., L.I. LISSEMORE, P.D. LEISMAN ve M.A. DENOMME. 2000. Pesticide Residues on Fruits and Vegetables from Ontario, Canada, 1991 - 1995. Journal of AOAC International, 83(1): 196-213.

RIZOS, C. L. 1995. Residues of Iprodione in Fresh and Canned Peaches After Pre - and Postharvest - Treatment. J. Agric. Food Chem, 43: 1357-1360.

SADLO, S. 1996. Changes of Bromopropylate and Carbendazim Residues During Processing of Apples into Apple Puree. Roczniki Panstwowego Zakladu Higieny, 47(3): 273-276.

SADLO, S. 2000. Quintative Relationship of Application Rate and Pesticide Residues in Greenhouse Tomatoes. Journal of AOAC International, 83( 1): 214-218.

SZETO, S.Y., M.T. WAN, P. PRICE ve Y. ROLAND. 1990. Distribution and Persistence of Diazinon in a Cranberry Bag. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 38(1): 281-285.

ŞENÖZ, B. ve T. ÖZDEREN. 2003. Buğday ve Buğday Ürünlerinde Bazı Organik Fosforlu Pestisit Kalıntı Düzeylerinin Belirlenmesi. T.C.Tarım ve Köyişleri Bakanlığı Tarımsal Araştırmalar Genel Müdürlüğü, Genel Yayın No:104, Özel Yayın No:46.Ankara. 24 s.

TANRIVER, E. ve A.B. KÜDEN. 2001. Şeftalilerde Melezleme Islahı. 1. Sert Çekirdekli Meyveler Sempozyumu. Tarım ve Köy İşleri Bakanlığı Yayın Dairesi Başkanlığı, Yenimahalle / ANKARA. 610 s.

TORRES, C.M., Y. PICO, R. MARIN ve J. MANES. 1997. Evaluation of Organophosphorus Pesticide Residues in Citrus Fruits from The Valension Community (Spain). Journal of AOAC International, 80 (5): 1122-1128.

TUFAN, G. 1984. Ege Bölgesi Bazı Önemli Sebze ve Meyvelerinde Pestisit Kalıntılarının Saptanması. Tarım ve Köy İşleri Bakanlığı Koruma ve Kontrol Genel Müdürlüğü. İzmir İl Kontrol Lab. Müdürlüğü, Genel Yayın No.131. 14 s

TURABI, M. S. 2004. Dünya'da ve Türkiye'de İlaç Kullanımı. <http://www.ktzmo.org.9s>.

TURAN, Z. M. 1991. Araştırma ve Deneme Metotları. T.C. Tarım Orman ve Köyişleri Bakanlığı Gıda Teknolojisi Araştırma Enstitüsü, Bursa. 302 s.

YILMAZ, N. 2002 . Türkiye Tarımsal İlacı Çok Değil Bilinçsiz Kullanıyor. Dünya Gıda Yayıncılığı (6): 59.

YİĞİT, V. 1975. Şeftali Sularında Bazı Organik Fosforlu Pestisit Kalıntıları Üzerine Araştırmalar. T.B.T.A.K. Marmara Bilimsel ve Endüstriyel Araştırma Enstitüsü. Beslenme ve Gıda Teknolojisi Proje No: 2803, Yayın No: 6, Gebze. 63 s.

YİĞİT, V. 1977. Türkiye'de Meyve ve Sebzelere Bulunan Pestisit Kalıntıları Üzerinde Araştırmalar. T.B.T.A.K. Marmara Bilimsel ve Endüstriyel Araştırma Enstitüsü Beslenme ve Gıda Teknolojisi. Proje No: 8, Yayın No: 21, Gebze. 26 s.

YOLCU, P. ve T. GÜRCAN. 2003. Pestisit Kalıntılarının Önemi. Dünya Gıda Yayıncılık,1: 86-87.

YÜCER, M. 2002. Tarım İlaçları 2002. Hasad Yayıncılık Ltd. Şti, İstanbul. 280 s.