

Orijinal araştırma (Original article)

Muğla ili Ortaca Bölgesi turunçgil ekosistemlerindeki insektisit kalıntılarının belirlenmesi¹

Determination of insecticide residues in citrus ecosystems of Ortaca – Muğla region

Orhan DİNÇAY^{2*}

Hasan Sungur CİVELEK²

Summary

Turkey has a big part of World in farming citruses as other fruits because of ecological conditions. On 20th century, insecticides which have mortal effects on insects industrialization of agriculture has become an obligation the usage of insecticides. This study aims the insecticide residue problems on citrus fields in Ortaca MUĞLA. For this study, samples used from 54 fields to represent Ortaca. Samples extracted with QuEChERS method and analysis totally 198 insecticide active ingredients with LC-MS/MS and GC/MS. According to the results of analysis, 50 samples (%92.59) of insecticide residues which have licensed for citrus didn't exceed the MRL values, 4 samples (%7.41) of insecticide residues exceed the MRL values estimated 1-20 ug/kg. But %52 of analysed insecticides in this area were licensed for citrus, %26 were not licensed and %22 were terminated and forbidden. The result, it was concluded that 26 of 54 samples which equals that %48 of samples are not valid and contain high risk for consumption. Between most used top 5 insecticides, Chlorpyrifos Ethyl (Unlicensed for citrus) became third with %35.2 usage rate. Results of this study might solve the unconsciously usage of insecticides and might be a source of future studies.

Keywords: Insecticide, residue, Muğla, citrus, chromatography

Özet

Türkiye ekolojik koşullarının elverişliliği sayesinde birçok meyve üretiminde olduğu gibi dünya turunçgil üretiminde de önemli bir paya sahiptir. Zararlı türleri öldürücü etkisi bilinen insektisitler tarımın 20. yüzyılda bir endüstri kolu haline gelmesiyle birlikte kullanımlarında da bir süreklilik oluşmuştur. Yapılan bu çalışmada Muğla ili Ortaca bölgesinde yetiştirilen turunçgillerde kullanılan insektisitlerin kalıntıları ve sorunları araştırılmıştır. Çalışma için Ortaca bölgesini temsilen seçilen 54 bahçeden alınan numuneler kullanılmıştır. Numuneler QuEChERS metodu ile ekstrakte edilmiş; LC-MS/MS ve GC/MS cihazlarında toplamda 198 adet insektisit etken maddesi aranmıştır. Analiz sonuçlarına göre; turunçgillerde ruhsatlı insektisit kalıntı düzeylerinin 50 numunede (%92.59) Türk Gıda Kodeksi MRL değerlerini aşmadığı, 4 numunede ise (%7.41) MRL değerlerini ortalama 1-20 ug/kg düzeyinde aştığı bulunmuştur. Ancak tespit edilen tüm insektisitlere bakıldığında %52'sinin turunçgilde ruhsatlı, %26'sının turunçgilde ruhsatsız ve %22'sinin ise ülkemizde kullanımı sonlandırılmış ve yasaklanmış insektisitler olduğu görülmektedir. Tüm bu sonuçlar bir araya geldiğinde 54 numuneden 26 tanesinin uygun olmadığı yani numunelerin %48'inin tüketim yönünden riskli olduğu sonucuna varılmaktadır. En fazla kullanılan ilk beş insektisit arasında turunçgilde ruhsatsız olan Chlorpyrifos ethyl %35.2'lik kullanım oranı ile 3. sırada yer almaktadır. Elde edilen sonuçların ülkemizdeki bilinçsiz pestisit kullanımı ile ilgili bir modelleme yapıp, sıkıntıların çözümüne ışık tutacağı ve gelecekteki çalışmalara yol göstereceği düşünülmektedir.

Anahtar sözcükler: İnsektisit, kalıntı, Muğla, turunçgil, kromatografi

¹ Bu çalışma "Muğla ili Ortaca Bölgesi turunçgil ekosistemlerinde kullanılan insektisitlerin tayini" adlı yüksek lisans tezinin bir bölümüdür.

² Muğla Sıtkı Koçman Üniversitesi Fen Fakültesi Biyoloji Bölümü, 48000, Muğla

* Sorumlu yazar (Corresponding author) e-mail: orhan_dincay@hotmail.com

Alınış (Received):29.01.2016

Kabul edilmiş (Accepted):30.03.2016

Çevrimiçi Yayın Tarihi (Published Online):16.04.2017

Giriş

Dünyaya Asya'nın güneydoğusundan yayılan ve geniş bir üretim coğrafyasına sahip olan narenciye; günümüzde ılıman iklime sahip birçok memlekette yetiştirilmektedir (Anonymous, 2013). Narenciye, yaklaşık 136 milyon ton üretim ile dünyada en fazla üretilen meyve grubudur ve bu üretim sırasıyla; portakal, mandarin, limon, greylort ve diğler turunçgiller şeklindedir. 2013 yılında dünya turunçgiller üretiminin %52.6'sı portakal, %21.1'i mandarin, %11.2'si limon, %6.2'si greylort ve kalanı da diğler turunçgiller şeklinde gerçekleşmiştir (Anonymous, 2014). Dünya narenciye üretim alanının en kuzey sınırında yer alan ülkemizde, Doğu Karadeniz bölümü Rize sahil şeridi de dâhil Akdeniz ve Ege bölgelerinde tüm narenciye çeşitleri yetiştirilebilmektedir (Anonymous, 2013). Türkiye yıllık yaklaşık 3.68 milyon ton üretim miktarı ile dünya narenciye üretiminin yaklaşık %2.7'sini karşılayarak ilk 10 üretici arasında 9. sırada yer almaktadır (Anonymous, 2014). Muğla'da yıllık ortalama 300 bin ton civarında narenciye üretilmektedir. Muğla'nın 2014 yılı toplam narenciye üretim miktarı 307 bin 430 ton'dur. Bu değerlere göre, Muğla Ege Bölgesi'nin en büyük narenciye üretim alanı haline gelmiştir (Anonymous, 2015). Ortaca ise; ilçe merkezi, Tepearası, Okçular, Eskiöy, Ekşiliyurt, Güzelyurt, Dereköy, Dalyan, Akıncı, Kemaliye, Yeşilyurt, Çaylı, Fevziye ve Mergenli bölgeleri ile önemli narenciye üretim bölgesidir. İlçede en fazla limon, ikinci olarak da portakal üretilmektedir (Anonymous, 2013).

Turunçgil meyvelerinin insan sağlığı ve beslenmesindeki öneminin gün geçtikçe geniş kitleler tarafından daha iyi anlaşılması, bu meyvelere olan talebin artmasına neden olmuş ve bunun sonucu olarak da turunçgil üretimi dünyada ve Türkiye'de önemli bir ticari boyut kazanmıştır (Akbaba, 2010). Ne var ki; bitkisel üretimde uygun toprak işleme, yüksek verimli ve kaliteli tohum kullanılması, uygun gübreleme ve sulama gibi verimi arttıran tüm uygulamalar yapılmış olsa dahi, kaliteli ve bol mahsul almak için zararlılar, hastalık etmenleri ve yabancı otlar ile de etkili bir şekilde mücadele yapılması gerekmektedir (Uygun et al., 2002). Özellikle üretimdeki artış ile birlikte turunçgil hastalık ve zararlılarında ve ayrıca yanlış uygulamalar nedeniyle var olan zararlı türlerinin popülasyonlarında önemli artışlar görülmekte, bu hastalık ve zararlılara karşı yeni ilaçlar piyasaya girmektedir (Karaca et al., 1996).

Ülkemizde pestisit tüketimi genellikle bölgesel olarak ağırlık kazanmakta, özellikle polikültür tarımın yapıldığı Akdeniz ve Ege Bölgeleri'nde bu kimyasalların tüketimi yoğunlaşmaktadır (Akbaba, 2010). Üreticilerin ürünü garantiye almak gerekçesiyle, insektisitleri ekonomik zarar eşiğini göz önünde bulundurmadan rutin olarak belirli zaman aralıklarında uygulaması (örneğin haftada bir vb.) veya bitkinin fenolojik dönemlerine göre rastgele kullanması, bekleme sürelerine ve tavsiye edilen dozlara uymaması sonucunda, üründe bu insektisitlerin kalıntılarının oluşmasına neden olmaktadır (Anonymous, 1998).

Türkiye'de 2013 yılında tarım ilacı tüketimi ortalama 39.000 tondur. Bu miktarın %20'sini insektisitler, %19'unu herbisitler, %41'ini fungusitler, %21'ini de diğler gruplar oluşturmaktadır (Anonymous, 2015). 2013 yılında ithal edilen pestisitlerin değeri yaklaşık 324 milyon dolardır ve Türkiye'den ihraç edilen pestisitlerin değeri de 82 milyon doları bulmaktadır (Anonymous, 2014). Tarımsal ekosistemler, doğal ekosistemlerin aksine insanların üretimi artırma çabaları nedeniyle çeşitli biçimlerde gübre, pestisit gibi birçok ek enerji katkısı ile bir anlamda yapaylaştırılmış ekosistemlerdir. Ekolojik açıdan bakıldığında tarımsal ekosistemler çoğunlukla tek bir bitki türüyle sınırlanmış yapıları yüzünden genelde istikrarsız ve zayıf olarak kabul edilmektedir. İşte böyle bir ekosistemde ürün kaybına neden olan zararlı, hastalık ve yabancı otlara karşı yapılan ilaçlamalarda atılan ilacın %0.015-%6'sı hedef alınan canlı üzerine ulaşmakta ve yeterli etki alınmakta, geri kalan %94-99.9'luk kısım ise agroekosistemde hedef olmayan organizmalara ve toprağa ulaşmakta ya da çevredeki doğal ekosistemlere sürüklenme ve akıntı nedeniyle kimyasal kirleticiler olarak karışmaktadır (Yıldız et al., 2005).

Tüketici açısından neden oldukları potansiyel sağlık riskleri nedeniyle, gıda maddelerinde pestisit ve pestisit metabolitleri kalıntılarının analiz edilmesi ve miktarlarının tespit edilen maksimum kalıntı limitlerinin (MRL) altında olması oldukça önem arz etmektedir (Açar et al., 2010).

Ülkemizde yapılan çalışmalardan birinde İzmir bölgesinden toplam 110 narenciye örneğinde (45 mandalina, 35 limon ve 30 portakal) organik klorlu, organik fosforlu, organik klorlu ve fosforlu ile 25 sentetik pyretroit grubu pestisitlerden 120 pestisit kalıntısına bakılmışlardır. Sonuç olarak, 96 adet numunede en az bir adet pestisit kalıntısına rastlanmıştır. Analiz yapılan narenciye ürünlerinin %12.73'ünde kalıntı görülmemiş, % 82.73'ünde TGK ve AB MRL limitleri altında kalıntı ve % 4.54'ünde ise TGK ve AB MRL limitleri üzerinde kalıntı tespit edilmiştir (Tağa & Dağlıoğlu, 2007).

Yapılan bir başka çalışmada Ege ve Akdeniz Bölgelerinde yetiştirilen mandalina, portakal ve limondan oluşan toplam 210 narenciye numunesinin pestisit kalıntı düzeyleri araştırılmıştır. Kalıntısı araştırılan 107 adet pestisit, organik klorlu, organik fosforlu ile organik klorlu ve fosforlu pestisitlerden oluşmuştur. Araştırma sonunda 105 numunede (%50) en az bir adet pestisit kalıntısına rastlanmıştır. 5 adet numunede (%2,4) Türk Gıda Kodeksi (TGK) ve Avrupa Birliği (AB) Maksimum Kalıntı Limitleri (MRLs)'nin üzerinde kalıntı tespit edilmiştir (Tağa & Bilgin, 2008).

Yapılan bu çalışma ile Ortaca/Muğla bölgesinde yetiştirilen turuncgillerde kullanılan bazı insektisitlerin kalıntıları ve sorunlarının araştırılması hedeflenmiştir.

Materyal ve Yöntem

Arazi Çalışmaları

Numuneler 2013 yılının Kasım ve Aralık aylarında Muğla ili Ortaca ilçesine yapılan 20 adet arazi çalışması ile toplanmıştır. Yapılan arazi çalışmaları sonucunda Ortaca bölgesini temsil edecek şekilde Kemaliye, Dalyan, Ekşiliyurt, Okçular, İztuzu, Osmaniye, Sarıgerme, Fevziye, Güzelyurt, Ovacık, Dereköy, Çaylı bölgelerinden rastgele bahçelerden narenciye örnekleri alınmıştır. Çalışmaları takiben toplam da 54 bahçeden; her bahçeyi temsilen köşelerini de içine alacak şekilde 5 farklı noktadan toplamda 2'şer kg; 23 adet limon, 20 adet portakal, 10 adet mandarin ve 1 adet greyfurt numunesi toplanmıştır. Alınan numuneler tarih, üretici adı, yer gibi önemli bilgileri içeren etiketlerle birlikte analizin yapılacağı Proanaliz Alaşehir Özel Gıda Kontrol Laboratuvarı'na getirilmiştir.

Numunelerin Hazırlanması ve Analizi

Laboratuvara getirilen numunelerin kaydı yapıldıktan sonra homojenizasyon ve ekstraksiyon birimine gönderilmiştir. Homojenizasyon (laboratuvara gelen örnekler sap ve çürük kısımları ayrıldıktan sonra karıştırıcı/parçalayıcıda partikül boyutu 250 µm'den küçük olacak şekilde parçalanması) işleminden sonra numuneler EN 15662 QuEChERS metoduna göre ekstrakte edilmiştir.

Bitkisel kökenli gıdalarda pestisitlerin ekstraksiyonu için en yaygın kullanılan EN 15662 QuEChERS (Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged and Safe) metodu birçok pestisit için ekstraksiyonunu yapmaya olanak sağlamaktadır. QuEChERS metodunda tek tip çözücü ile hem polar hem de apolar karakterli pestisitlerin ekstraksiyonu gerçekleştirilmekte, aynı zamanda ilave bir konsantre etme işlemine ihtiyaç duyulmadan, hem GC/MS hem de LC/MS-MS ile analiz yapılabilmektedir (Lehotay et al., 2005).

Bu metoda göre; homojenize edilmiş örnekten 50 ml'lik santrifüj tüpü içerisine 10 g tartılmıştır. 10 ml asetonitril ve 50 µl ISTD (10 mg/L 'lik standarttan) eklenip 1 dakika çalkalanmıştır. Tüp içerisine 4 g MgSO₄ (Susuz), 1 g NaCl, 1 g sodyum sitrat dihidrat, 0.5 g sodyum hidrojen sitrat sesquihidrat tuzları eklenip, limon numuneleri için 600 µl 5 molar NaOH ilave edilmiştir. 1 dakika çalkalanmıştır. 3000 rpm de 5 dk. santrifüj edildikten sonra üst fazdan 6 ml alınmıştır. Clean-up işlemi için üst fazdan alınan 6 ml çözelti yeni bir tüpe alınarak üzerine 0.9 g MgSO₄ ve 0.15 g PSA (Primer Seconder Amin) eklenip 30 sn. çalkalanmıştır. Santrifüj işlemi 3000 rpm 5 dk. yapıldıktan sonra üst faz alınıp 0.45 µm çapında PTFE (PoliTetraFloroEtilen) filtreden geçirilerek 1 ml'si vialle alınmıştır. LC-MS/MS cihazına verilmek üzere viallere 10 µl. %5'lik Asetonitril'de formik asit çözeltisi eklenmiştir. GC/MS cihazı vialleri için ayrıca çözelti eklemeye gerek yoktur.

Daha sonra Agilent 7890A GC, Agilent 5975C MSD cihazında 50 adet insektisit etken maddesi (Aldrin, Alpha Cypermethrin, Alpha Endosulfan, Aminocarb, Beta Endosulfan, Beta Cyfluthrin, Bromocyclen, Carbofuran 3 Hydroxy, Carbophenothion, Chlordane Cis Alpha, Chlordane Trans Gamma, Chlorfenapyr, Cyfluhtrin, Cypermethrin, DDD-2,4, DDD-4,4, DDE-2,4, DDE-4,4, DDT-2,4, DDT-4,4, Deltamethrin, Dieldrin, Dioxathion, Endrin, Endosulfan Sulfate, Esfenvalarate, Fenvelarate, Fenclorphos, Formothion, HCH Alpha, HCH Beta, HCH Delta, HCH Gamma, Heptachlor, Heptachlor Endo Epoxide Cis İsoomer, Heptachlor Endo Epoxide Trans İsoomer, Iodofenphos, Isodrin, Isofenphos, Lambda Cyhalothrin, Leptophos, Methoxychlor, Mirex, Permethrin, Perthane, Tau Fluvalinate, Tefluthrin, Tetrachlorvinphos, Thiometon, Transfluthrin) analizi için enjeksiyon yapılmıştır.

Agilent 1260 Infinity LC, Agilent 6460 Triple Quadrupole LC/MS cihazında 148 adet insektisit etken maddesi (Abamectin, Acephate, Acetamiprid, Acrinatrin, Aldicarb, Aldicarb Sulfone, Aldicarb Sulfoxide, Amitraz, Azinphos Ethyl, Azinphos Methyl, Bendiocarb, Benfuracarb, Bifentrin, Bioresmethrin, Bromophos Ethyl, Bromophos Methyl, Buprofezin, Butocarboxim, Butocarboxim Sulfone, Butocarboxim Sulfoxide, Butoycarboxim, Cadusafos, Carbaryl, Carbofuran, Carbosulfan, Chlorfenvinphos, Chlorfluazuron, Chlorpyrifos Ethyl, Chlorpyrifos Methyl, Chlorantraniliprole, Clothianidin, Coumaphos, Cyanofenphos, Cyromazine, Demeton O+S, Demeton S Methyl, Demeton S Methyl Sulfone, Demeton S Methyl Sulfoxide, Diafenthiuron, Dialifos, Diazinon, Dichlorvos (DDVP), Dicrotophos, Diflubenzuron, Dimethoate, Disulfoton, DNOC, EPN, Ethiofencarb, Ethiofencarb Sulfone, Ethiofencarb Sulfoxide, Ethion, Ethofenprox, Ethoprophos, Etrimfos, Famphur, Fenamiphos, Fenitrothion, Fenobucarb, Fenoxycarb, Fenpropathrin, Fensulfothion, Fenthion, Fenthion Sulfone, Fenthion Sulfoxide, Fipronil, Flonicamid, Flucythrinate, Flufenoxuron, Fonofos, Formetanate, Fosthiazate, Furathiocarb, Heptenophos, Hexaflumuron, Imidacloprid, Indoxacarb, Isocarbophos, Isazofos, Isoprocab, Isoxathion, Lufenuron, Malaaxon, Malathion, Mecarbam, Methacrifos, Methamidophos, Methidathion, Methiocarb, Methiocarb Sulfone, Methiocarb Sulfoxide, Methomyl, Methomyl Oxime, Methomyl Sulfone, Metolcarb, Mevinphos, Monocrotophos, Nitenpyram, Novaluron, Omethoate, Oxamyl, Paraoxon Ethyl, Paraoxon Methyl, Parathion Ethyl, Parathion Methyl, Phosmet Oxon, Phosmet, Phosalone, Phorate, Phenthoate, Phosphamidon, Phoxim, Pirimicarb, Pirimiphos Ethyl, Pirimiphos Methyl, Profenofos, Promecarb, Propoxur, Prothiofos, Pymetrozine, Pyrethrins, Pyridaben, Pyridalyl, Pyridaphenthion, Pyriproxyfen, Quinalphos, Resmethrin, Spinosad, Spirodiclofen, Spirotetramat, Sulfotep, Sulprofos, Tebufenozide, Tebufenpyrad, Teflubenzuron, TEPP, Tetramethrin, Thiacloprid, Thiamethoxam, Thiofanox, Thiofanox Sulfone, Thiofanox Sulfoxide, Thiodicarb, Triazophos, Thiofanox Sulfoxide, Trichlorfon, Trichloronat, Triflumuron, Vamidothion) analizi için her bir numunenin enjeksiyonu yapılmış, iki cihaz için toplamda 198 adet insektisit etken maddesinin numune enjeksiyonları yapılarak saptanması hedeflenmiştir. Bu tip sıvı ve gaz kromatografi cihazları kütle spektrometreleri ile birlikte çoklu kalıntı analizlerine (MRM) olanak sağladığı için her bir numune için cihazlara tek bir enjeksiyon yapmak yeterli gelmekte, istenilen etken maddelere ait sonuçları verebilmektedir. Kullanılan cihazlara ait çalışma koşulları Çizelge 1’de verilmiştir. LC-MS/MS metot parametreleri Çizelge 2’de ve GC/MS metot parametreleri Çizelge 3’te belirtilmiştir.

Çizelge 1. LC-MS/MS ve GC-MS cihazların çalışma koşulları

	LC-MS/MS		GC-MS
Kolon fırını sıcaklığı (°C)	35	Injektör temp (°C)	70
Solvent A	5 mM Amonyum Format (% 0,1 lik formik asitte (saf su ile) hazırlanmış)	Injection type	PTV
Solvent B	Metanol	Column	HP 5 MS, 30 m;0.25 mm; 0.25 mm
Gas Temp (°C)	300	Oven temp (°C)	70
Gas Flow (l/min)	11	Ion source temp (°C)	230
Nebulizer (psi)	40	Aux temp (°C)	280
MS1-MS2 Heater (°C)	100	Detector temp (°C)	150
Capillary Voltage (nA)	3700	Carrier gas	He
Enjeksiyon Hacmi (ul)	5	Detection	MRM

Çizelge 2. LC-MS/MS metot parametreleri

LC pompa gradient programı			
Akış Hızı (ml/dakika)	Zaman (dakika)	%A	%B
0,6	0.0	80	20
0,6	0.2	80	20
0,6	1.5	30	70
0,6	6.0	5	95
0,6	7.5	5	95
0,6	7.6	80	20
0,6	10.5	80	20

Çizelge 3. GC/MS metot parametreleri

İnlet sıcaklık programı				
	Rate (°C/min)	Value (°C)	Hold Time (min)	Run Time (min)
Initial	0	70	0.21	0.21
Ramp1	600	300	20	22.5
GC kolon fırın sıcaklık programı				
	Rate (°C/min)	Value (°C)	Hold Time (min)	Run Time (min)
Initial	0	70	1.5	1.5
Ramp1	25	150	0	4.7
Ramp2	10	230	1.5	14.2
Ramp3	8	290	0.8	22.5
Constant Column Pressure : 23.361 psi				

Belirtilen her bir insektisit etken maddesi “Dr. Ehrenstorfer” marka sertifikalı referans standart maddelerden hazırlanarak, her bir etken madde için 1000 ppm stok standart çözeltisi elde edilmiştir. Bu stok çözeltiler 1 ppm konsantrasyonunda bir araya getirilerek mix çözeltileri hazırlanmıştır. Kalibrasyon eğrileri hazırlanırken matix-matched yöntemi kullanılmış ve gerekli tamponlamalar yapılmıştır. Bu hazırlama turunçgillerdeki eterik yağların etkisini gidererek cihazlardaki matrix etkisini ortadan kaldırmıştır. Her etken madde için korelasyon katsayısı (R^2) 0.99'un üzerindedir. Taraması yapılan tüm insektisitler için metot performans kabul kriterleri (%70-120 geri kazanım oranları ve tekrarlanabilirlik için RSD değerleri \leq %20) sağlanmaktadır.

Araştırma Sonuçları ve Tartışma

Yapılan analizler sonucunda numunelerde 198 adet insektisit arasından LOQ seviyeleri üzerinde kalan 23 farklı insektisite rastlanmıştır. Bu insektisitler ve numunelerde görülme oranları Çizelge 4'de verilmiştir.

Bu sonuçlara göre turunçgillerde ruhsatlı insektisit kalıntı düzeylerinin 50 numunede (%92.59) Türk Gıda Kodeksi MRL değerlerini aşmadığı, 4 numunede ise (%7.41) MRL değerlerini ortalama 1-20 ug/kg düzeyinde aştığı bulunmuştur (Şekil 1).

Bu numunelerde MRL üstünde bulunan insektisitler Abamectin (TGK MRL değeri 0.010 mg/kg) ve Malathion (TGK MRL değeri 0.020 mg/kg)'dur. Abamectin için MRL üstünde bulunan değerler 0.011; 0.012; 0.013 mg/kg, Malathion için MRL üstünde bulunan değer ise 0.042 mg/kg' dir. Ancak tespit edilen tüm insektisitlere bakıldığında %52'sinin turunçgilde ruhsatlı, %26'sının turunçgilde ruhsatsız ve %22'sinin ise ülkemizde kullanımı sonlandırılmış ve yasaklanmış insektisitler olduğu görülmektedir. Tüm bu sonuçlar bir araya geldiğinde 54 numuneden 26 tanesinin uygun olmadığı yani numunelerin %48'inin tüketim yönünden riskli olduğu sonucuna varılmaktadır. En fazla kullanılan insektisitler Şekil 2'de belirtilmiştir. En çok kullanılan ilk beş insektisit arasında turunçgilde ruhsatsız olan Chlorpyrifos ethyl %35.2'lik kullanım oranı ile 3. sırada yer almaktadır.

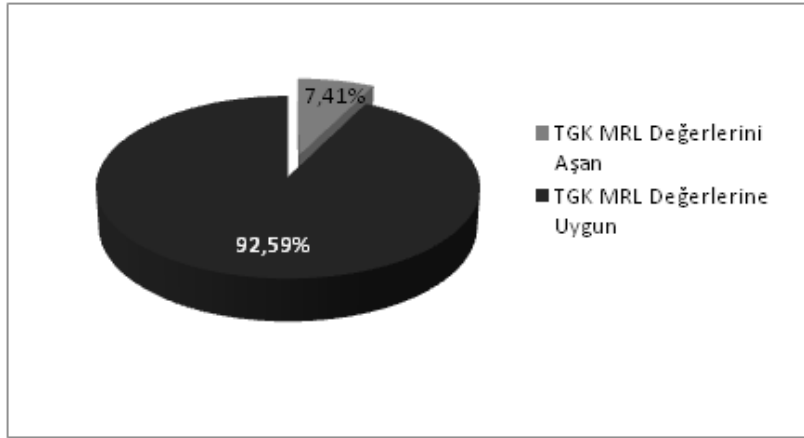
Chlorpyrifos Ethyl için yıllardır süren toksikoloji ve dayanıklılık çalışmaları sonrasında Ocak 2016 tarihinde Avrupa Birliği komisyon kararları ile mandalina, elma, armut, şeftali, üzüm, patates, domates ve birçok üründe MRL değerleri azaltılmıştır. Hatta birçok üründe MRL değeri 0.010 mg/kg olarak belirtilmiştir (Anonymous, 2016). Bu da neredeyse yasaklandığını göstermenin bir başka yolu gibi gözükmektedir. İnsan sağlığı ve çevreyi olumsuz etkileyen ve açıkça tehdit eden Chlorpyrifos ethyl ülkemizde narenciye için ruhsatlı olmamasına rağmen yoğun bir şekilde kullanılması da üzücü bir olaydır.

Bursa'da pazardan alınan limonlarda bazı insektisit kalıntılarının belirlenmesi üzerine çalışılmıştır. Çalışmada 6 aylık sürede Bursa ilinde pazar ve marketlerden alınan 36 adet limon örneğinde organik klorlu, organik fosforlu, sentetik piretroit ve diğer gruplara dâhil 100 adet insektisit kalıntısı incelenmiştir. Örnekler QuEChERS çoklu kalıntı analiz yöntemi ile ve GC- ECD, NPD, FPD dedektörler ile analiz edilmiştir. Tespit edilen pestisit kalıntıları GC-MS ile doğrulanmıştır. 30 örnekte (%83) çeşitli pestisit kalıntıları tespit edilmiş, 6 örnekte ise incelenen pestisitlerin kalıntısına rastlanmamıştır. Örneklerden 8 adedinde (%22) MRL'ini aşan miktarlarda kalıntıya rastlanmıştır. Analizlerde, chlorpyrifos-ethyl, buprofezin, carbofuran, methidathion, bromopropylate, parathion-methyl, cypermethrin, ve dicofol kalıntısı tespit edilmiştir. Örneklerin 25 tanesinde chlorpyrifos-ethyl kalıntısı tespit edilmiş, bunlardan 5'inde tespit edilen kalıntılar MRL'nin %4 ile %32 arasında değişen oranlarda bulunmuştur (Azar & Kıvan, 2009).

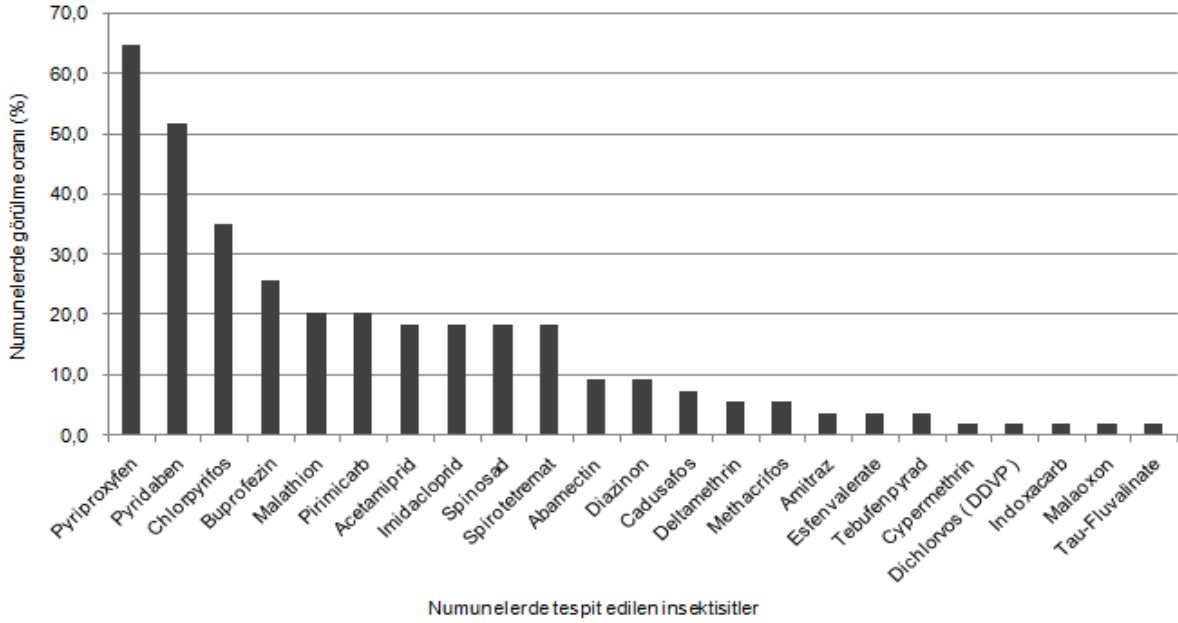
Çizelge 4. Numunelerde tespit edilmiş insektisitler ve görülme oranları

Tespit Edilen İsektisitler	Tespit Edilen Numune Sayısı	Tespit Edilen Min. Değer (mg/kg)	Tespit Edilen Max. Değer (mg/kg)	Numunelerde Görülme Oranı (%)	Turunçgilde Kullanılabilirlik Durumu	Türk Gıda Kodeksi MRL Değerleri (mg/kg)	LOQ (Limit Of Quantification) (ug/kg)
Pyriproxyfen	35	< 0,010 ¹	0,091	64,8	Ruhsatlı	0,60	1,54
Pyridaben	28	< 0,010 ¹	0,025	51,9	Ruhsatlı	0,50	3,42
Chlorpyrifos Ethyl	19	< 0,010 ¹	0,077	35,2	Ruhsatsız	-	3,64
Buprofezin	14	< 0,010 ¹	0,026	25,9	Ruhsatlı	1,00	4,79
Malathion	11	< 0,010 ¹	0,042	20,4	Ruhsatlı	0,02	3,17
Pirimicarb	11	< 0,010 ¹	0,083	20,4	Ruhsatlı	3,00	3,75
Acetamiprid	10	< 0,010 ¹	0,024	18,5	Ruhsatlı	1,00	4,47
Imidacloprid	10	< 0,010 ¹	0,015	18,5	Ruhsatlı	1,00	3,42
Spinosad	10	< 0,010 ¹	0,012	18,5	Ruhsatlı	0,30	7,34
Spirotetremat	10	< 0,010 ¹	0,039	18,5	Ruhsatlı	1,00	3,15
Abamectin	5	< 0,010 ¹	0,013	9,3	Ruhsatlı	0,01	5,87
Diazinon	5	< 0,010 ¹	< 0,010 ¹	9,3	Yasak	-	2,48
Cadusafos	4	< 0,010 ¹	< 0,010 ¹	7,4	Yasak	-	2,86
Deltamethrin	3	< 0,010 ¹	< 0,010 ¹	5,6	Ruhsatsız	-	9,70
Methacrifos	3	< 0,010 ¹	0,012	5,6	Yasak	-	2,55
Amitraz	2	< 0,010 ¹	< 0,010 ¹	3,7	Yasak	-	1,79
Esfenvalerate	2	< 0,010 ¹	< 0,010 ¹	3,7	Ruhsatsız	-	8,88
Tebufenpyrad	2	< 0,010 ¹	< 0,010 ¹	3,7	Ruhsatlı	0,50	1,93
Cypermethrin	1	< 0,010 ¹	< 0,010 ¹	1,9	Ruhsatsız	-	4,08
Dichlorvos (DDVP)	1	< 0,010 ¹	< 0,010 ¹	1,9	Yasak	-	3,80
Indoxacarb	1	< 0,010 ¹	< 0,010 ¹	1,9	Ruhsatsız	-	4,99
Malaoxon	1	< 0,010 ¹	< 0,010 ¹	1,9	Ruhsatlı	0,02	5,58
Tau-Fluvalinate	1	< 0,010 ¹	< 0,010 ¹	1,9	Ruhsatsız	-	9,35

¹: Tespit edilen değer 0,010 mg/kg'in altındadır.



Şekil 1. Numunelerde tespit edilen insektisitlerin MRL değerlendirilmesi (TGK; Türk Gıda Kodeksi).



Şekil 2. Numunelerde tespit edilen insektisit aktif maddeleri ve % kullanım oranları.

Bu sonuçlar çiftçilerin bilinçsiz ve yanlış uygulama yaptıklarını gözler önüne sermektedir. Ayrıca turunçgilde yapılan bu yanlış uygulamaların diğer gıdalarda da yapılabileceği sorusunu akla getirmektedir. Bilindiği üzere bu yanlış uygulamalar hem insan sağlığına hem de çevreye önemli zararlar vermektedir. Yanlış uygulamalardan dolayı zararlılar pestisitlere direnç geliştirmekte ve kullanılacak pestisitler işe yaramamaktadır.

Koruma Kontrol Genel Müdürlüğü (KKGGM)'nin açıklamalarına göre, bakanlık tarafından yetkilendirilmiş laboratuvarlarda 2007 yılında 15.921 örnek analiz edilmiş ve %1.7'sinde; 2008 yılında 23.322 örnek analiz edilmiş ve %2.3'ünde MRL değerleri üzerinde kalıntı saptanmıştır (Delen et al., 2015).

Bugüne kadar yapılan toksikolojik araştırmalarda pestisitlerin deri, ağız ve solunum yoluyla girerek insanlarda başta zehirlenmeler ve uzun vadeli maruz kalımlarda kanser vakaları olmak üzere daha birçok hastalığa sebep olduğu saptanmıştır. Yine, zehirlenmeler pestisitlerin kazara veya uygulama sırasında doğrudan doğruya alınması sonucu doza bağlı olarak akut (ani) veya kronik zehirlenmeler şeklinde de görülebilir (Yıldırım, 2008).

Pestisitlerin insan sağlığına zararlı etkilerini biraz olsun azaltabilmek adına sebze ve meyvelerin yıkanarak yada mümkünse kabukları soyularak tüketilmesi tavsiye edilmektedir. Ürünlerdeki kalıntı seviyelerine yıkama, soyma, pişirme gibi işlemlerin de etkisi bulunmaktadır. Ispanak, karnabahar, patates, domates ve bamyada chlorpyrifos kalıntısı konusunda yapılan bir çalışmada, kalıntı yıkama ile %15-33, kabuk soyma ile %65-85 ve pişirme ile de %12-48 oranında azalmıştır (Randhawa et al., 2007).

Delen et al. (2015) yaptıkları bir araştırmada son yıllarda yapılan kalıntı çalışmalarından bazılarını bir araya getirmiş ve řu şekilde özetlemişlerdir: Yapılan bir çalışmada, elmalarda, kabuk kısmında ve çekirdek evinde, yenen bölüme göre daha fazla kalıntı bulunduğu saptanmıştır. Kabuėu soyulmuş ve çekirdek evi çıkarılmış elmaların suyuna göre, posalarında chlorpyrifos kalıntısının daha yoğun olduğu belirlenmiştir. Acetamiprid ise, elma suyunda daha yoğun olarak bulunmuştur. Elma suyu işlendiği zaman cypermethrin kalıntısı %81-84 oranında azalma göstermiştir. Bir başka çalışmada patates yumrularında kabuk soyma işlemi, yüzeydeki kalıntıyı büyük ölçüde azaltmıştır.

Tüm bu sonuçlar değerlendirildiğinde ruhsatsız ve yasaklı pestisitlerin ayrıca da bilinçsiz kullanımlardan dolayı meydana gelen kalıntı sorunlarının önüne geçilerek hem sağlık hem de çevre açısından önemli bir yol kat edileceği düşünölmektedir. Gıda Tarım ve Hayvancılık Bakanlığı tarafından hallerdeki tüm ürünlerin analizini kapsayacak ve analiz sonuçlarına göre gerekli işlemlerin yapılacağı bir uygulama getirilmesi bilinçsiz kullanımın önüne geçeceği gibi insan sağlığı açısından da büyük önem arz etmektedir. Çiftçilere eğitimler verilerek bilinçlendirilmeleri gerekmektedir. Bu noktada çiftçi kayıt sistemleri (ÇKS) daha yakından incelenmeli ve Gıda Tarım ve Hayvancılık Bakanlığı üreticilerin denetimlerini sıklaştırmalı ve danışmanlık hizmetleri daha fazla önem kazanmalıdır. Ayrıca tarım ilacı bayilik sistemi ciddi şekilde ele alınmalı, bu işi yapan kişiler eğitilmeli ve denetlenmelidirler.

Yararlanılan Kaynaklar

- Açar, Ö.Ç., A. Avcı, S. Kırış, Ö. Metin & F. Diler, 2010. Pestisit analizlerine genel bakış. Ulusal Gıda Referans Laboratuvarı Dergisi, 1 (1): 37-41.
- Akbaba, B., 2010. Adana İli Turunçgil Yetiştiriciliği Ve İnsektisit Kullanımının Değerlendirilmesi. Çukurova Üniversitesi, (Basılmamış) Yüksek Lisans Tezi, Adana, 80 s.
- Anonymous, 1998. Monitoring of pesticide residues in products of plant origin in the E.C., Report 1996, Annexes to the document XXIV/1774/98, Annex III.
- Anonymous, 2013. Muğla İli Narenciye Yatırım Raporu. T.C. Güney Ege Kalkınma Ajansı, Muğla, 64 s.
- Anonymous, 2014. FAO statistics division. (Web sayfası: <http://faostat3.fao.org/download/Q/QC/E>), (Erişim tarihi: Aralık 2014).
- Anonymous, 2015. TÜİK bitkisel üretim istatistikleri. (Web sayfası: http://www.tuik.gov.tr/PreTablo.do?alt_id=1001), (Erişim tarihi: Şubat 2015).
- Anonymous, 2016. Commission regulation (EU) 2016/60 of 19 January 2016 amending Annexes II and III to Regulation (EC) No 396/2005 of the European Parliament and of the Council as regards maximum residue levels for chlorpyrifos in or on certain products. Official Journal of the European Union. 14 s.
- Azar, İ. & M. Kıvan, 2009. Bursa'da pazardan alınan limonlarda bazı insektisit kalıntılarının belirlenmesi. Türkiye III. Bitki Koruma Kongresi Bildirileri. 15-18 Temmuz 2009, Van. 380 s.
- Delen, N., O. Tiryaki, S. Türkseven & C. Temur, 2015. "Türkiye' de pestisit kullanımı, kalıntı ve dayanıklılık sorunları, çözüm önerileri, 758-778". Türkiye Ziraat Mühendisliği VIII. Teknik Kongresi (12-16 Ocak 2015, Ankara) Bildirileri, TMMOB Ziraat Mühendisleri Odası, 1527 s.
- Karaca, İ., N. Uygun & D. Şenal, 1996. "Bazı tarımsal savaş ilaçlarının *Stethorus gilvifrons* (Coleoptera: Coccinellidae)'a etkileri üzerine araştırmalar, 648-655" Türkiye III. Entomoloji Kongresi (24-28 Eylül 1996, Ankara) Bildirileri, 716 s.
- Lehotay, S.J., A. De Kok, M. Hiemstra & P. Van Bodegraven, 2005. Validation of a fast and easy method for the determination of residues from 229 pesticides in fruits and vegetables using gas and liquid chromatography and mass spectrometric detection. Journal of AOAC International, 88(2): 595-614.
- Randhawa, M.A., F.M. Anium, A. Ahmed & M.S. Randhawa, 2007. Field incurred chlorpyrifos and 3, 5, 6-trichloro-2-pyridinol residues in fresh and processed vegetables. Food Chemistry, 103:1016-1023.
- Tağa, Ö. & F. Dağlıoğlu, 2007. "Determination of pesticide residue levels in citrus fruits of Izmir region". 5th International Congress on Food Technology (9-11 March 2007, Greece).
- Tağa, Ö. & B. Bilgin, 2008. "Ege ve Akdeniz bölgelerinde yetiştirilen narenciye ürünlerindeki pestisit kalıntı düzeylerinin belirlenmesi, 265-268" Türkiye 10. Gıda Kongresi (21-23 Mayıs 2008, Erzurum) Bildirileri, 1104 s.
- Uygun, N., M. R. Ulusoy & İ. Karaca, 2002. Meyve ve Bağ Zararlıları. Çukurova Üniversitesi Ziraat Fakültesi Ders Kitabı. Çukurova Üniversitesi Yayınevi, Adana, 344 s.
- Yıldırım, E., 2008. Tarımsal Zararlılarla Mücadele Yöntemleri ve Kullanılan İlaçlar. Atatürk Üniversitesi Ziraat Fakültesi Yayınevi, Erzurum, 350s.
- Yıldız, M., O. Gürkan, C. Turgut, Ü. Kaya & G. Ünal, 2005. "Tarımsal savaşımında kullanılan pestisitlerin yol açtığı çevre sorunları, 649-665". Türkiye Ziraat Mühendisliği VI. Teknik Kongresi (3-7 Ocak 2005, Ankara) Bildirileri, TMMOB Ziraat Mühendisleri Odası, 1264 s.