

	<b>SAKARYA ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ DERGİSİ</b> <i>SAKARYA UNIVERSITY JOURNAL OF SCIENCE</i>		
	e-ISSN: 2147-835X Dergi sayfası: <a href="http://www.saujs.sakarya.edu.tr">http://www.saujs.sakarya.edu.tr</a>		
	Geliş/Received 12-04-2017 Kabul/Accepted 27-10-2017	Doi 10.16984/saufenbilder.305765	

## Organik ve organik olmayan elmalar ile çiftçilerde pestisit kalıntıları ve toplam antioksidan kapasiteleri

Hale Seçilmiş Canbay<sup>\*1</sup>, Serdal Öğüt<sup>2</sup>

### ÖZ

Pestisit (diazinon, chlorpyrifos, methidation, deltamethrin, cypermethrin) uygulaması ile üretilen elmalar ile doğal hayvan gübrelere ve ticari organik gübre uygulanan elmalarda ve bu elmaların üretiminde çalışan kişilerin kan serumunda, pestisit kalıntıları ve toplam antioksidan kapasiteleri araştırılmış ve karşılaştırma yapılmıştır. Çalışmada toplam 60 tarım işçisi ve bu işçilerin ürettikleri 60 elma örnek grubu incelenmiştir. Yapılan kromatografik analizlerde zirai ilaç uygulanan 5 elma örneğinde chlorpyrifos kalıntısı belirlenmiştir. Bunun sebebi elmaları örneklerinin alındığı çiftliklerde, toplamadan önce en son uygulanan ilacın chlorpyrifos içermesidir. Organik olarak üretilen elmalarda ise pestisit kalıntısına rastlanmamıştır. 60 tarım işçisinin hiçbirinin kanında pestisit kalıntısı rastlanmamıştır. Spektrofotometrik analizler sonucunda ise toplam antioksidan seviyeleri (TAK) bakımından iki grup elma arasında anlamlı bir fark bulunamamıştır ( $p>0.05$ ). Ancak elma üretiminde zirai ilaç kullanan üreticilerin kanlarında tespit edilen toplam antioksidan kapasiteleri, organik elma üreten kişilerin kanlarındaki toplam antioksidan kapasiteleri ile karşılaştırıldığında anlamlı seviyede azalma belirlenmiştir ( $p<0.05$ ). Bu sonuçlar, zirai ilaç uygulamalarının, elmada toplam antioksidan kapasitede bir değişime neden olmadığını göstermiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Elma, pestisit, kan serumu, TAK, chlorpyrifos

## Pesticide residues and total antioxidant capacity of organic and non-organic apples and farmers

### ABSTRACT

Pesticide residues and total antioxidant capacity were investigated and compared in apples produced using pesticides and organically produced apples and in blood serums of people (they were working in the production of apples). In the research, were examined the 60 farm workers and the 60 apple samples produced by these workers. In the determination of pesticide residues was used gas chromatography (GC) device. In determining of TAC was used spectrophotometer. In chromatographic analysis, identified

\* Sorumlu Yazar/Corresponding Author

<sup>1</sup> Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi, Mühendislik Mimarlık Fakültesi, Biyomühendislik Bölümü, Burdur-E mail: [halecanbay@mehmetakif.edu.tr](mailto:halecanbay@mehmetakif.edu.tr)

<sup>2</sup> Adnan Menderes Üniversitesi, Sağlık Bilimleri Fakültesi, Beslenme Ve Diyetetik Bölümü, Aydın-E mail: [serdalogut@yahoo.com](mailto:serdalogut@yahoo.com)

chlorpyrifos residues in 5 apples. For this reason, apples are the last application of chlorpyrifos before the harvest. Apples obtained from fertilizer garden were not found pesticide residues. Pesticide residues have not been determined in the bloods of 60 agricultural workers. In the spectrophotometric analysis found no significant difference ( $p>0.05$ ) in between the two group samples in terms of TAC. However, determined to be significantly decreased ( $p<0.05$ ) in TAC compared with in produced workers fertilizer apples workers and pesticide apples. These results show that applications of pesticide not cause a change in the apples in the total antioxidant capacity.

**Keywords:** Apple, pesticide, blood serum, TAC, chlorpyrifos

## 1. GİRİŞ (INTRODUCTION)

İnsan yaşamının her alanında (gıda, su, kozmetik v.b.) yer alan kimyasal bileşikler, bir taraftan yaşamımızı kolaylaştırırken bir yandan çevre ve insan sağlığı açısından büyük tehlike oluşturmaktadır. Bu bileşikler kullanıldıktan sonra farklı kaynaklardan atıksulara karışmakta, atıksu arıtma tesislerinde yeterli miktarda giderilemediği için doğal sularda, içme suyu kaynaklarında, hatta beslenme zincirlerinde birikmektedir. Bazı çalışmalar, pestisitlerin, insan sağlığı üzerine, nevrit, psikiyatrik, karaciğer-böbrek fonksiyon bozukluğu, elektroensefalograf değişiklik, bağışıklık sistemine olumsuz etkileri, metabolik sorunlar, endokrin lösemi ve mesane kanseri gibi zararlı etkilerinin olduğunu göstermiştir [1-4].

Türkiye’de kimyasal ilaç ve kimyasal gübre kullanımı henüz Avrupa ülkelerindeki kadar yüksek olmamakla birlikte, göz ardı edilecek miktarda da değildir. Ülkemizde kimyasal gübre tüketimi 1–5 milyon ton arasında değişmekle birlikte, toplamda yıllık 4.8 milyon ton düzeyindedir [5]. Türkiye’de dekara kullanılan pestisit miktarı 300–500 g (saf etkili madde olarak) dolaylarındadır. Bazı bölgelerimizde ise daha fazla kullanılmaktadır [6]. Türkiye, organik üretim açısından çok elverişli ekolojik şartlara ve büyük bir üretim potansiyeline sahiptir. Ancak dünya organik ürün ve gıda pazarındaki payı maalesef çok düşüktür [7]. Bununla beraber Türkiye’de organik tarım her yıl % 20

## 2. MATERYAL VE YÖNTEM (MATERIALS AND METHOD)

### 2.1. Elma ve Serum Örneklerinin Toplanması (Collection of Apple and Serum Samples)

civarında artmaktadır [8]. Ülkemizde başta Isparta ve Karaman olmak üzere birçok ilde yoğun elma üretimi yapılmaktadır. Isparta ili elma yetiştiriciliği bakımından uygun bir ekolojiye ve önemli bir potansiyele sahiptir. Türkiye’de üretilen elmanın yaklaşık beşte biri Isparta’da üretilmektedir [9]. Elma içerdiği vitamin ve flavonidler ile oksidatif hasara karşı etkili önemli bir meyvedir [10-11]. Zira ilaçların ülkemizde kullanımı her geçen gün artmakta ancak uygulayıcıların (üretici veya para karşılığı ilaçlama yapanlar) ilaç hazırlama ve uygulama esnasında gerekli önlemleri almamaları veya aşırı dozda ilaç kullanmalarından dolayı dermal toksisite, immünotoksisite, üreme üzerine, teratojenite, endokrin sisteminin bozulması ve kanser gibi sağlık ve çevre problemleri ortaya çıkmaktadır [12]. Ülkemizde pestisit kullanımından dolayı ortaya çıkan sağlık problemleri, Isparta’daki tarım işçileri açısından da benzerlik göstermektedir [13]. Tarımda yaygın olarak kullanılan pestisitler, hidrojen peroksit ( $H_2O_2$ ), süperoksit ( $O_2^-$ ) ve hidroksil radikali ( $\cdot OH$ ) gibi reaktif oksijen türlerinin oluşumuna da yol açarak oksidan ve antioksidan kapasitede değişikliğe neden olabilirler. Bu radikaller, biyolojik makromoleküllerle reaksiyona girebildikleri gibi enzim inaktivasyonuna ve DNA hasarına da neden olabilirler [14]. Bu çalışmada, organik ve zira ilaçlar ile üretilen elmalarda ve bu elmaları üreten kişilerin serumlarında bazı pestisit ve toplam antioksidan kapasitelerinin araştırılması ve karşılaştırılması hedeflenmiştir.

Çalışma kapsamında 2011 yılında Isparta ve ilçelerinde, Burdur Merkez ve Denizli Kale ilçelerinden piyasaya sürülmeye hazır, 30 organik ve 30 geleneksel tarım ile üretilen toplam 60 elma örneği üzerinde, pestisit kalıntıları ve toplam antioksidan kapasite (TAK)’leri belirlenmiştir. Pestisit kalıntı analizleri ve TAK analizleri 3 tekerrürlü gerçekleştirilmiştir. Elma örnek grupları

bahçelerin büyüklüklerine göre oluşturulmuştur (Tablo 1).

**Tablo 1.** Örnek alanları, sayıları ve üretim şekli (Sample areas, numbers and production)

Örnek Alanı	Örnek Sayısı	Elma Üretim Tipi
Isparta merkez	11	Organik
Eğirdir	10	Organik
Burdur	9	Organik
Isparta-Atabey	12	Geleneksel tarım
Denizli-Kale	10	Geleneksel tarım
Burdur	8	Geleneksel tarım

Yine, araştırma kapsamında, 2011 yılı Mayıs ayında Isparta ve ilçelerinde, Burdur Merkez ve Denizli Kale ilçelerinden en az 5 yıldır elma üretimi için zirai ilaçlama yapan toplam 30 üreticinin ve en az 3 yıldır organik elma üretimi yapan toplam 30 üreticinin kan örnekleri pestisit kalıntıları ve toplam antioksidan kapasite (TAK) belirlenmesi amacı ile toplanmıştır (Tablo 2).

Çalışmaya katılan kişilere bir değerlendirme anketi yapılmış, herhangi bir kronik rahatsızlığı veya alkol tüketim alışkanlığı olan kişiler çalışmaya dahil edilmemiştir. Geleneksel tarımla uğraşan otuz kişiden yirmi yedisi erkek, üçü kadın; yaş ortalaması 38.8 ( $\pm 7.5$ ) ve on ikisi sigara içmekte geriye kalan ons ekiz kişi sigara kullanmamaktadır. Organik tarımla uğraşan otuz kişiden yirmi altısı erkek, dördü kadın; yaş ortalaması 37.4 ( $\pm 7.1$ ) ve onu sigara içmekte geriye kalan yirmi kişi sigara kullanmamaktadır.

**Tablo 2.** Alınan kan örnekleri sayıları (Numbers of blood samples taken)

Örnek Alanı	Örnek Sayısı	Üretici Tipi
Isparta merkez	10	Organik
Eğirdir	11	Organik
Burdur	9	Organik
Isparta-Atabey	10	Geleneksel tarım
Denizli-Kale	11	Geleneksel tarım
Burdur	9	Geleneksel tarım

### 2.1. Elma ve Serum Örneklerinin TAK Analizi (TAC Analysis of Apple and Serum Samples)

Elmalardaki ve kanlardaki toplam antioksidan seviyeleri, Erel tarafından geliştirilen tam otomatik toplam antioksidan kitleri [(Total antioxidant status (TAS)- Rel Assay- Türkiye)] ile spektrofotometrik olarak belirlenmiştir [15].

Spektrofotometrik analizler Perkin Elmer marka (UV/Vis spectrophotometer model Lambda 20 – USA) spektrofotometrede gerçekleştirilmiştir. Elma örnekleri ekstrakt hale getirilerek çalışılmıştır. Spektrofotometrik analizler için öncelikle üç ayrı spektro küveti alınmıştır ve bunların içine 800'er  $\mu\text{L}$  TAK reaktif 1 konulmuştur. Daha sonra bu küvetlerin üzerine 50'şer  $\mu\text{L}$  standart 1, standart 2 ve numune eklenmiştir. Ardından spektrofotometrede 660 nm'de ilk absorbanslar okunmuş ve kaydedilmiştir. Daha sonra bunların üzerlerine 125  $\mu\text{L}$  TAK reaktif 2 eklenmiş ve oda sıcaklığında 10 dakika beklenmiştir. Son olarak da yine 660 nm'de ikinci absorbanslar okunmuş ve kaydedilmiştir. Çalışma kanları, rutin biyokimya tüplerine alınmıştır. Aynı gün kanlar  $-80^\circ\text{C}$ 'lik derin dondurucuda analiz gününe kadar saklanmıştır. Analiz günü  $-80^\circ\text{C}$ 'den alınan kanlar, öncelikle  $+4^\circ\text{C}$ 'lik buzdolabına alınmış, ardından  $37^\circ$ 'lik sıcak su banyosunda eritildikten sonra kan serumunda spektrofotometrik analizler yapılmıştır (Perkin Elmer marka, UV/Vis spectrophotometer model lambda 20 - USA). Spektrofotometrik analizler için öncelikle üç ayrı spektro küveti alınmıştır ve bunların içine 800'er  $\mu\text{L}$  TAK reaktif 1 konulmuştur. Daha sonra bu küvetlerin üzerine 50'şer  $\mu\text{L}$  standart 1, standart 2 ve numune eklenmiştir. Ardından spektrofotometrede 660 nm'de ilk absorbanslar okunmuş ve kaydedilmiştir. Daha sonra bunların üzerlerine 125  $\mu\text{L}$  TAK reaktif 2 eklenmiş ve oda sıcaklığında 10 dakika beklenmiştir. Son olarak da yine 660 nm'de ikinci absorbanslar okunmuş ve kaydedilmiştir.

### 2.2. Elma ve Serum Örneklerinde Pestisit Kalıntı Miktarının Belirlenmesi (Determination of Pesticide Residue Amount in Apple and Serum Samples)

Kromatografik analizlerde kan ve elma örneklerinde organofosforlu (dichlorvos, diazinon, parathion-methyl, chlorpyrifos, malathion, cyprodinil, captan, methidathion, kresoxim-methyl, ethion, fenazaquin) ve sentetik piretroit grubu (cypermethrin, deltamethrin) insektisitlerin varlığı araştırılmıştır. Bu pestisitlerin seçilmesinin nedeni, listede yer alan diazinon, parathion-methyl gibi pestisitlerin elmaya doğrudan uygulamasıdır. Elmaya doğrudan uygulanmayan ancak listede yer alan diğer pestisitler ise, elma ve kanların toplandığı bölgede çok sık kullanılan pestisitlerdendir.

Elma örneklerinde, pestisit kalıntı miktarını belirlemek için, homojenize edilmiş elma örneklerinden, 4 g erlene alınmış, üzerine 3.5 g sodyum sulfat ve 1 g sodyum hidrojen karbonat ve 50 mL etil asetat konmuştur. Ultrasonik banyoda (Bandelin Sonorex, Almanya) ağız kapalı bir şekilde 15 dakika ekstrakte edilmiştir. Etil asetat Fazı, Whatman 4 süzgeç kağıdı kullanılarak süzümüştür, aynı işlem 50 mL etil asetat ile tekrar edilmiş, toplanan organik fazlar evapore edilmiştir (Laborota 4001, Almanya) [16]. Kan numuneleri ise, şu şekilde hazırlanmıştır. 2 mL serum 2 mL su ile seyreltilmiş ve Sep Pak Plus C18 kartuştan geçirilmiştir. Kartuş 5 mL metanol, 5 mL MTBE ve 3 mL ultra saf su ile şartlandırılmıştır. 4 mL seyreltilmiş numune kartuştan geçirilmiştir. Daha sonra kartuş 10 mL ultra saf su ile yıkanmıştır. Kartuş azot gazı ile kurutulduktan sonra, çalışmada yer alan bileşikler kartuştan, 5 mL MTBE ile alınmıştır. Organik faz 40°C’de evapore edilmiştir (Laborota 4001, Germany). Kalıntı, 0.5 mL toluende çözülerek sisteme enjekte edilmiştir [17]. Yapılan kromatografik analizlerde zirai ilaç uygulanan 5 elma örneğinde chlorpyrifos kalıntısı belirlenmiştir. Gübre kullanılan elmalarda ise pestisit kalıntısına rastlanmamıştır.

### 2.3. İstatistik Değerlendirme (Statistical Evaluation)

İstatistik değerlendirmede veriler SPSS 17.0 programında girilmiş hesaplamalar t-testi ile yapılmıştır. Yöntemin, dedeksiyon limiti (LOD), kantitasyon limiti (LOQ), kalibrasyonun lineerliği (korelasyon katsayısının karesi;  $r^2$ ), ve geri kazanım değerleri hesaplanmıştır. Dedeksiyon limiti (LOD), sinyal/gürültü (S/N) oranının 3 olarak alındığı, tanık/kör değerden farklı olarak değerlendirilebilen sinyale karşılık gelen derişim yani çalışmada kullanılan yöntemin tespit edebildiği en düşük derişimdir. Kantitasyon limiti (LOQ), sinyal/gürültü (S/N) oranının 10 olarak alındığı, kantitatif olarak sonuçların yorumlanabildiği derişimdir. Çalışmada, her bir pestisit standardının, 10 mg/mL olacak şekilde toluen içerisinde stok çözeltileri hazırlanmış ve karanlıkta - 20°C’de saklanmıştır. Kalibrasyonlar için bu stok çözeltiden alınarak, farklı derişimlerde olacak şekilde yine toluen kullanarak çözeltiler hazırlanmıştır. Her bir pestisit standardı için, altı noktalı kalibrasyon çizilmiştir. Kalibrasyonlar, derişime karşı alan kromatogramlardan elde edilen

alan değerleri kullanılarak elde edilmiştir. Kalibrasyonun lineerliği (korelasyon katsayısının karesi;  $r^2$ ), kalibrasyonun doğrusallığını ifade eder.

### 3. BULGULAR VE TARTIŞMA (RESULTS AND DISCUSSION)

Çalışmaya katılan kişilerin demografik özellikleri, Tablo 3’de verilmiştir.

**Tablo 3.** Çalışmaya katılan kişilerin demografik özellikleri (Demographic characteristics of people participating in the study)

	Erkek		Kadın		Toplam	
	N	%	N	%	N	%
Geleneksel tarım	27	90	3	10	30	100
Organik üretim yapanlar	26	86.6	4	13.4	30	100
Toplam	53	88.3	7	11.7	60	100

Geleneksel tarım ile üretilen elmalardaki ve organik elmalardaki TAK seviyeleri, Tablo 4’de verilmiştir.

**Tablo 4.** Geleneksel tarım ile üretilen elmalardaki ve organik elmalardaki TAK seviyeleri

	Geleneksel tarım üretilen elmalarda TAK (mmol Trolox Equiv./L)	Organik olarak üretilen elmalarda TAK (mmol Trolox Equiv./L)	P değeri
Ortalama	1.74	1.75	P > 0.05

Tablo 4’de görüleceği üzere geleneksel tarım ile üretilen elmalardaki ve organik olarak üretilen elmalardaki TAK seviyeleri arasında anlamlı bir fark bulunamamıştır. Sonuçlar, üretim aşamasında, zirai ilaç kullanımının yada organik olarak üretimin, çalışmada analizi yapılan elma örneklerinin TAK seviyelerinde farklılık oluşturmadığını göstermiştir. Geleneksel tarım yapan kişilerin ve organik elma üretimi yapan kişilerin kan serumlarındaki TAK seviyeleri, Tablo 5’de verilmiştir.

**Tablo 5.** Zirai ilaçlama yapan kişilerin ve organik elma üretimi yapan kişilerin kan serumlarındaki TAK seviyeleri (TAC levels in apples and organic apples produced by traditional agriculture)

	Geleneksel tarım yapan kişilerin kan serumlarında TAK (mmol Trolox Equiv./L)	Organik elma üretimi yapan kişilerin kan serumlarında TAK (mmol Trolox Equiv./L)	P değeri
Ortalama	1.59	1.62	P <0.05

Çizelge 5'teki sonuçlardan da görüleceği geleneksel tarım yaparak elma üretimi yapan kişilerin kan serumlarındaki TAK'ları, organik elma üretimi yapan kişilerin kan serumlarındaki TAK'lardan anlamlı derecede ( $P < 0.05$ ) düşük bulunmuştur. TAK seviyesindeki bu değişim, kullanılan zirai ilaçlardan olabileceği gibi çevreden, beslenmeden v.b. farklı etkenlerden de olabilir.

Kan örneklerindeki kromatorafik analizler için ise, Pitarch ve arkadaşları (2011) tarafından ortaya konulan yöntem izlenmiş, ancak farklı aşamalarda bazı değişiklikler yapılarak metot modifiye edilmiştir. Çalışmaya ait korelasyon katsayıları ( $r^2$ ), dedeksiyon limit değerleri (LOD,  $s/n=3.3$ ), kantitasyon limit değerleri (LOQ,  $s/n=10$ ), Tablo 6'da verilmiştir.

**Tablo 6.** Çalışmaya ait korelasyon katsayıları ( $r^2$ ), dedeksiyon limit değerleri (LOD,  $S/N=3.3$ ), kantitasyon limit değerleri (LOQ,  $S/N=10$ ) (Correlation coefficients ( $r^2$ ), detection limit values (LOD,  $S/N= 3.3$ ), quantitation limit values (LOQ,  $S/N= 10$ ))

Bileşikler	$r^2$	LOD ( $\mu\text{g/L}$ )	LOQ ( $\mu\text{g/L}$ )
Dichlorvos	0.999	8.75	28.88
Parathion Methyl	0.999	2.75	9.07
Kresoxim-metil	0.999	24.75	81.68
Diazinon	0.999	6.50	21.45
Malathion	0.999	7.50	24.75
Chlorpyrifos	0.999	2.00	6.60
Cyprodinil	0.999	17.50	57.75
Captan	0.999	137.50	453.80
Ethion	0.999	6.50	21.45
Fenazaquin	0.999	10.00	33.00
Methidathion	0.999	9.75	32.18
Cypermethrin	0.999	32.50	107.25
Deltamethrin	0.999	39.00	128.70

Bileşiklere ait LOD ( $S/N=3$ ) değerleri, 2-137.50  $\mu\text{g/L}$  ; LOQ ( $S/N=10$ ) değerleri, 6.60-453.80  $\mu\text{g/L}$  aralığındadır. Bileşiklere ait korelasyon

katsayısının karesi ( $r^2$ ) değerlerinin  $\geq 0.999$  olması, kalibrasyonun doğrusallığının iyi olduğunun göstergesidir.

Çalışmada yer alan bileşiklerin Pestisit kalıntısı belirlenen elma sayıları, bölgeleri ve kalıntı düzeyi, Tablo 7'de verilmiştir.

**Tablo 7.** Elmalardaki pestisit kalıntıları (pesticide residues in apples)

Pestisit belirlenen bölge	Pestisit belirlenen numune sayısı (chlorpyrifos)	Kalıntı düzeyi ( $\mu\text{g/g}$ )
Atabey	3	0.26 $\pm$ 0.01
		0.20 $\pm$ 0.01
		0.21 $\pm$ 0.02
Burdur	1	0.14 $\pm$ 0.01
Kale	1	0.23 $\pm$ 0.01

Geleneksel tarım ile üretilen elmalardan beş tanesinde, chlorpyrifos tespit edilmiştir (Tablo 7). Bulunan kalıntı düzeyleri, Türk Gıda Kodeksi Pestisitlerin Maksimum Kalıntı Limitleri Yönetmeliğinde, elmada chlorpyrifos maksimum kalıntı limit değeri: 0.5 mg/kg olarak verilmiştir. Çalışmada bulunan kalıntı seviyeleri bu değer altındadır. Türk Gıda Kodeksinde, elmada, Kresoxim-methyl maksimum kalıntı limit değeri 0.2 mg/kg, Cyprodinil maksimum kalıntı limit değeri 1.0 mg/kg, Fenazaquin maksimum kalıntı limit değeri 0.1 mg/kg, Methidathion maksimum kalıntı limit değeri 0.2 mg/kg, Cypermethrin maksimum kalıntı limit değeri 1.0 mg/kg ve Deltamethrin için maksimum kalıntı limit değeri 0.2 mg/kg olarak verilmiştir. Elmada bu bileşiklerin hiç biri tespit edilememiştir. Ancak bu bileşiklerin dedeksiyon limiti değerleri, maksimum kalıntı limit değerlerinden daha düşüktür. Diğer bileşikler için maksimum kalıntı limit değerleri 0.01 – 7 mg/kg aralığında değişmektedir. Bu bileşiklerde çalışılan örneklerde tespit edilememiştir. Ancak bu bileşiklerin dedeksiyon limiti değerleri, maksimum kalıntı limit değerlerinden daha düşüktür. Çalışmada analizi yapılan kan numunelerinde dedeksiyon limitinin üzerinde pestisit kalıntısına rastlanmamıştır. Analizi yapılan elmalarda uygulamaya paralel olarak kalıntı tespit edilmiştir. Diğer birçok meyve gibi elma da yüksek miktarda C vitamini, E vitamini ve bunun yanında kanser riskini ve DNA hasarını azaltan değerli antioksidanlar içermektedir. Elma içerdiği vitamin ve antioksidanlar ile tüketilmesi

son derece önemli bir meyvedir. Elma radikal yakalama testlerinde yüksek antioksidatif aktivite göstermiştir [19]. Elmaların güçlü antioksidan özelliği olan flavonoidlerden quercetin içerdiği yapılan birçok çalışma ile belirlenmiştir [10]. Finlandiya'daki bir çalışmada quercetinden zengin elma tüketimi arttığında koroner mortalite azalmış olarak bulunmuştur [20]. Karadeniz ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada nar, ayva ve üzümünden sonra en yüksek antioksidan aktivitenin % 25.7 ile elmada olduğu belirlenmiştir [11]. Hawai'de yapılan bir çalışmada elma tüketimi ile akciğer kanseri arasında ters bir ilişki belirlenmiştir ve bu ilişkinin elmanın içerdiği antioksidanlardan kaynaklanabileceği bildirilmiştir [21]. Ülkemizde kimyasal gübre tüketimi 1-5 milyon ton arasında değişmekle birlikte, toplamda yıllık 4.8 milyon ton düzeyindedir [5]. Türkiye'de üretilen elmanın yaklaşık beşte biri Isparta'da üretilmektedir [9]. Bölgede oldukça fazla elma ve kiraz üretiminin olması, yoğun tarım ilacı kullanımını da beraberinde getirmektedir. Fakat yapılan araştırmalara göre, bölgedeki üreticiler bilinçsizce pestisit kullanmaktadırlar [13,22]. Zirai ilaçlama yapan kişilerin (üretici, işçi veya para karşılığı ilaçlama yapan kişiler) kan serumlarındaki TAK değerleri ile organik elma üretiminde çalışan kişilerin (üretici veya işçi) kan serumlarındaki TAK değerleri karşılaştırıldığında anlamlı ( $P < 0.05$ ) bir fark bulunmuştur. Araştırmamızda ilaçlama yapan kadınlar ile erkeklerin TAK ortalamaları ve organik elma üreten kadın ve erkeklerin TAK ortalamaları karşılaştırıldığında anlamlı bir fark bulunamamıştır ( $P > 0.05$ ). Zirai ilaçlama yapan kişilere yapılan anketlerde ise ağırlıklı olarak organik fosforlu insektisitlerin (diazinon, chlorpyrifos, thiacloprid, phosalone, methidation) kullanıldığı tespit edilmiştir. Bunu sentetik piretroit grubu insektisitler (deltamethrin, cypermethrin) ve karbamatlı insektisitler (carbaryl) takip etmektedir. Çalışmamıza en az 5 senedir ilaçlama yapan kişiler dahil edilmiştir. Bu yüzden bazı zirai ilaç uygulayıcılarının geçmişte, ülkemizde 2008 yılında yasaklanan endosulfan etkili maddesine sahip tarım ilaçlarını da kullandıkları yapılan anketlerde belirlenmiştir. Zirai ilaçların antioksidan kapasiteyi azaltıp, oksidan kapasiteyi arttırarak, oksidatif strese sebep olduğunu gösteren birçok çalışma bildirilmiştir [20, 23-25]. Reaktif oksijen bileşiklerinin herhangi bir nedenle aşırı oluşumu veya antioksidan savunma sistemi ve onarım sistemlerindeki yetersizlikler sonucu oksidatif stres gelişir [26].

Akdeniz bölgesinde yaygın olarak kullanılan organofosforlu pestisit olan fasolonun in vitro olarak lipid peroksidasyonu ve antioksidan savunma sistemleri üzerine etkileri incelenmiştir [24]. Fasolon, malondialdehit oluşumunun artmasına, süperoksitdismutaz, glutatyon peroksidaz ve katalaz aktivitelerinde azalmalara neden olmuştur. Sadece fasolonun oldukça yüksek konsantrasyonu olan öldürücü doz düzeyinde bu etki görülmüştür. 5 yıl boyunca pestisite maruz kalan toplam 41 erkek sağlıklı tarım işçisi, yaş ve ekonomik durumu aynı olan 21 bireyle serbest radikal oluşumu, lipid peroksidasyonu, antioksidan durumu ve hücresel enzimlerin aktivitesi tayin edilerek karşılaştırılmıştır. Kontrol grubu ile karşılaştırıldığında tarım işçilerinde MDA önemli derecede artmıştır. Glutatyon,  $\alpha$ -tokoferol, askorbik asit ile seruloplazmin gibi antioksidanların konsantrasyonları kontrol grubu ile karşılaştırıldığında önemli derecede değişmiştir. Antioksidan enzim aktiviteleri tarım işçilerinde önemli derecede artış göstermiştir [23].

#### 4. SONUÇ (CONCLUSION)

Zirai ilaçların kullanımının her geçen gün artması hem gıda, hem de insan sağlığını tehdit etmektedir. Bu çalışma ile zirai ilaçlama yapan kişilerin kan serumlarında TAK azalması ile uzun süreli zirai ilaçlara maruz kalmanın olumsuz etkileri bir kez daha belirlenmiştir. Ancak zirai ilaç uygulamaların elmalarda TAK'de anlamlı bir değişime neden olmadığı organik olarak üretilen elmalar ile zirai ilaçlar uygulanarak üretilen elmalardaki TAK'nin benzerlik gösterdiği belirlenmiştir. Çalışmada, analizi yapılan elmalarda, sadece chlorpyrifos pestisiti tespit edilmiş, kan numunelerinde, çalışılan pestisitler tespit edilememiştir. Çalışmada yer alan pestisitlere ait dedeksiyon ve kantitasyon limitleri, literatürlerde verilen değerlere yakın değerde bulunmuştur [17, 27-30]. Elma numunelerinde pestisitlerden sadece chlorpyrifos tespit edilmiştir. Bunun sebebi elmaları örneklerinin alındığı çiftliklerde, toplamadan önce en son uygulanan ilacın chlorpyrifos içermesidir. Organik olmayan elmalardan beş tanesinde, chlorpyrifos tespit edilmiştir (Tablo 7). Bulunan kalıntı düzeyleri, Türk Gıda Kodeksi [18], Pestisitlerin Maksimum Kalıntı Limitleri Yönetmeliğinde, elmada chlorpyrifos maksimum kalıntı limit değeri: 0.5 mg/kg olarak verilmiştir. Çalışmada bulunan kalıntı seviyeleri bu değer altındadır. Türk Gıda

Kodeksinde, elmada, Kresoxim-methyl maksimum kalıntı limit değeri, 0.2 mg/kg, Cyprodinil maksimum kalıntı limit değeri, 1.0 mg/kg, Fenazaquin maksimum kalıntı limit değeri, 0.1mg/kg, Methidathion maksimum kalıntı limit değeri, 0.2 mg/kg, Cypermethrin maksimum kalıntı limit değeri, 1.0 mg/kg ve deltamethrin için maksimum kalıntı limit değeri, 0.2 mg/kg olarak verilmiştir. Elmada bu bileşiklerin hiç biri tespit edilememiştir. Ancak bu bileşiklerin dedeksiyon limiti değerleri, maksimum kalıntı limit değerlerinden daha düşüktür. Kan örneklerinde çalışmada yer alan hiçbir pestisit tespit edilememesi, bu bileşiklerin uçucu olması ve açık havada uygulama yapılmasından dolayı solunum yoluyla vücuda alınmamış olması sebebiyledir. Ayrıca deri ile bulaşmaması, kullanıcıların eldiven maske gibi koruyucu bileşenleri kullanmış olmalarından ileri gelmektedir. Organik elmalarda, pestisit kalıntısına rastlanılmaması ayrıca çevre bahçelerden de kirlenmemin olmadığını göstergesidir.

#### KAYNAKÇA (REFERENCES)

- [1] A. Blair and S. H. Zahm, "Agricultural Exposures and Cancer," *Environmental Health Perspectives*, vol. 103, pp. 205–208, 1995.
- [2] M. Kishi, N. Hirschhorn, M. Djajadisastra, L. N. Satterlee, S. Strowman and M A Russell Dilts, "Relationship of pesticide spraying to signs and symptoms in Indonesian farmers," *Scandinavian Journal of Work, Environment & Health*, vol. 21, pp. 124–133, 1995.
- [3] J. F. Viel and B. Challier, "Bladder cancer among French farmers: does exposure to pesticides in vineyards play a part?," *Occupational and Environmental Medicine*, vol. 52, pp. 587-592, 1995.
- [4] W. W. Au, C. H. Sierra-Torres, N. Cajas-Salazar, B. K. Shipp and M. S. Legator, "Cytogenetic effects from exposure to mixed pesticides and the influence from genetic susceptibility," *Environmental Health Perspectives*, vol. 107, pp. 501–505, 1999.
- [5] F. Eraslan, A. İnal, A. Güneş, İ. Erdal and A. Coşkan, "Türkiye'de kimyasal gübre üretim ve tüketim durumu, sorunlar, çözüm önerileri ve yenilikler," *TMMOB Ziraat Mühendisleri Odası, Ziraat Mühendisliği VII. Teknik Kongresi*, pp. 1-21, 2010.
- [6] C. Er, "Organik Tarım Bir Lüks müdür?," *Türk Tarım ve Köy İşleri Bakanlığı Yayınları*, vol. 145, pp. 16–20, 2002.
- [7] K. Demiryürek, "Dünya ve Türkiye' de Organik Tarım," *Harran Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi*, vol. 8, pp. 63–71, 2004.
- [8] M. Tozan and A. Ertem, "Ekolojik Tarımın Ve Ürünlerin Dünü, Bugünü," *Ekolojik (Organik, Biyolojik) Tarım*, pp. 7, 1998.
- [9] Isparta Ticaret ve Sanayi Odası, *Isparta Ekonomisi Genel Bilgilendirme Raporu*, pp.1-36, 2013.
- [10] M. R. Linda, P. O. Colm, J. D. Kelly and K. Downey, "Preliminary Studies for the Differentiation of Apple Juice Samples by Chemometric Analysis of Solid-Phase Microextraction–Gas Chromatographic Data," *Journal of Agricultural Food Chemistry*, vol. 52, pp. 6891–6896, 2004.
- [11] F. Karadeniz, H. S. Burdurlu, N. Koca and Y. Soyer, "Türkiye'de yetişen bazı sebze ve meyvelerin antioksidan aktiviteleri," *Turkish Journal of Agricultural and Forestry*, vol. 29, pp. 297-303, 2005.
- [12] WHO, Life in the 21st century A vision for all. Report of the Director-General. *World Health Organization Geneva*, pp. 1-226, 1998.
- [13] S. Ögüt and E. Küçüköner, "Isparta'da kullanılan tarım ilaçlarına karşı üreticilerin tutum ve davranışları," *Tarım İlaçları Kongre ve Sergisi*, pp.1, 2007.
- [14] R. J. Reiter, M. Pablos, T. T. Agapito and J. M. Guerrero, "Melatonin in the context of the free radical theory of aging," *Annals of the New York Academy Sciences*, vol. 786, pp. 362-378, 1996.
- [15] O. Erel, "A novel automated method to measure total antioxidant response against potent free radicals reactions," *Clinical Biochemistry*, vol. 37, pp. 112–119, 2004.
- [16] A. I. Valenzuela, M. J. Popa, M. J. Redondo and J. Manes, "Comparison of various liquid chromatographic methods for the analysis of avermectin residues in citrus fruits," *Journal of Chromatography*, vol. 918, pp. 59-65, 2001.
- [17] E. Pitarch, F. J. Lopez, R. Serrano and F. Hernandez, "Multiresidue determination of organophosphorus and organochlorine pesticides in human biological fluids by capillary gas chromatography," *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, vol. 369, pp. 502-509, 2001.

- [18] Türk Gıda Kodeksi Pestisitlerin Maksimum Kalıntı Limitleri Yönetmeliği, Sayı:28157, 2011.
- [19] I. M. Heinonen, "Antioxidants in fruits, berries and vegetables. In: Fruit and Vegetable Processing," 1st edition, CRC Press, Boca Raton, USA, pp. 23–44, 2002.
- [20] P. Knekt, R. Jarvinen, A. Reunanen and J. Maatela, "Flavonoid intake and coronary mortality in Finland: a cohort study," *British Medical Journal*, vol. 312, pp. 478–481, 1996.
- [21] L. Le Marchand, S. P. Murphy, J. H. Hankin, L. R. Wilkens and L. N. Kolonel, "Intake of flavonoids and lung cancer," *Journal of the National Cancer Institute*, vol. 92, pp. 154–160, 2000.
- [22] S. Ögüt, G. N. Çetin and E. Küçüköner, "Isparta ve çevre ilçelerde tarımsal üretimde kullanılan pestisitlerin uygulayıcılar üzerindeki akut etkileri," *Toksikoloji Dergisi*, vol. 6, pp. 69-72, 2008.
- [23] A. Prakasam, S. Sethupathy and S. Lalitha, "Plasma and RBCs antioxidant status in occupational male pesticides workers," *Clinica Chimica Acta*, vol. 310, pp. 107-112, 2001.
- [24] İ. Altuntaş, N. Delibaş, D. K. Doğuş, S. Özmen and F. Gültekin, "Role of reactive oxygen species in organophosphate insecticide phosalone toxicity in erythrocytes in vitro," *Toxicology In Vitro*, vol. 17, pp. 153-157, 2003.
- [25] O. Gökalp, B. E. Buyukvanlı, M. Cicek, Ö. Kaya, A. Koyu, İ. Altuntas and H. Koylu, "The effects of diazinon on pancreatic damage and ameliorating role of vitamin E and vitamin C," *Pesticide Biochemistry and Physiology*, vol. 81, pp. 123–128, 2005.
- [26] E. Kökoğlu, "Oksidatif stres ve yaşlanma," *Yaşlanmaya Biyokimyasal Yaklaşım Uluslararası Sempozyumu*, pp.1, 1998.
- [27] M. Amirahmadi, S. Shoeibi, M. Abdollahi, H. Rastegar, R. Khosrokhavar and M. P. Hamedani, "Monitoring of some pesticides residue in consumed tea in Tehran market," *Iranian Journal of Environmental Health Science & Engineering*, vol. 10, pp. 1-9, 2013.
- [28] G. Turkoz Bakırcı, D. B. Yaman Acay, F. Bakırcı and F. Otleş, "Pesticide residues in fruits and vegetables from the Aegean region, Turkey," *Food Chemistry*, vol. 160, pp. 379-392, 2014.
- [29] V. Belenguer, F. Martinez-Capel, A. Masiá and Y. Picó, "Patterns of presence and concentration of pesticides in fish and waters of the Júcar River (Eastern Spain)," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 265, pp. 271-279, 2014.
- [30] D. Harshit, K. Charmy and P. Nrupesh, "Organophosphorus pesticides determination by novel HPLC and spectrophotometric method," *Food Chemistry*, vol. 230, pp. 448-453, 2017.