



Araştırma Makalesi/Research Article

Erkenci ve Orta Geç/Son Turfanda Üzüm Çeşitlerinin Pestisit Kalıntı Miktarlarının QuEChERS Analiz Yöntemi ile Belirlenmesi

Tolgahan Nalci¹ Alper Dardeniz² Burak Polat³ Osman Tiryaki^{3*}

¹Çanakkale Gıda Kontrol Laboratuvar Müdürlüğü. 17100/Çanakkale.

²ÇOMÜ Ziraat Fakültesi, Bahçe Bitkileri Bölümü. 17100/Çanakkale.

³ÇOMÜ Ziraat Fakültesi, Bitki Koruma Bölümü. 17100/Çanakkale.

*Sorumlu yazar: osmantiryaki@yahoo.com

Geliş Tarihi: 06.09.2018

Kabul Tarihi: 03.12.2018

Öz

Bu araştırmada, Çanakkale ilindeki 2 büyük marketten alınan erkenci ve orta geç/son turfanda üzüm çeşitlerinin pestisit kalıntı miktarlarının belirlenmesi amaçlanmıştır. Üzüm örneklerinin ekstraksiyon ve clean-up işlemlerinde, yaş sebze ve meyvelerde başarıyla kullanılan QuEChERS (Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged, Safe) yöntemi uygulanmış, kromatografik ayrıştırma ise LC/MS–MS cihazında yapılmıştır. Analizler sonucunda, 10 örneğin tamamında en az bir pestisit kalıntısına rastlanılmıştır. Erkenci üzüm çeşidi örneklerinde farklı seviyelerde (0,011–0,018 mg/kg) Pyraclostrobin kalıntısı tespit edilmiştir. Üzümlerde Pyraclostrobin pestisitinin MRL değeri TGK kodeksinde 1 mg/kg, FAO kodeksinde ise 2 mg/kg olduğundan, tespit edilen kalıntı miktarları MRL değerlerinin altında kalmıştır. Orta geç/son turfanda üzüm çeşidi örneklerinde kalıntısı tespit edilen pestisit sayısı oldukça fazla olmuştur. Beş örnekte de Boscalid pestisitinin kalıntısına rastlanılmış, ancak saptanan farklı pestisitlerin kalıntı miktarları AB ve TGK MRL değerlerinin altında bulunmuştur.

Anahtar Kelimeler: Üzüm, Pestisit kalıntısı, QuEChERS, LC/MS–MS.

Determination of Pesticide Residue Amounts of Early and Middle/Late Turfan Grape Cultivars by QuEChERS Analysis Method

Abstract

In this study, it was aimed to determine the amount of pesticide residues in early and middle/late grape varieties which taken from 2 major markets in Çanakkale province. QuEChERS (Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged, Safe) methods were used successfully in fresh vegetables and fruits in the extraction and clean-up processes of grape samples. Chromatographic separation was performed in LC/MS–MS. As a result of the analyzes, at least one pesticide residue was found in all 10 samples. Pyraclostrobin remnants were detected at different levels (0.011–0.018 mg/kg) in early grape varieties. The amount of residues detected in the grapes was below the MRL values, as the MRL value of Pyraclostrobin pesticide was 1 mg/kg in the TGK codex and 2 mg/kg in the FAO codex. The number of pesticides found in the samples of grape varieties in middle/late was very high. The residues of Boscalid pesticide were found in five specimens, but residual amounts of different pesticides detected were below the AB and TGK MRL values.

Keywords: Grape, Pesticide residue, QuEChERS, LC/MS–MS.

Giriş

Tarımsal üretimin artırılması için başvuru en önemli girdi pestisit kullanımınıdır. Ancak pestisit kullanımı önerilere uygun olarak bilinçli bir şekilde yapılmadığı sürece, tarımsal ürünlerde kalıntı riski ve tarımsal ekosistemdeki diğer canlıların olumsuz etkilenme durumu her zaman vardır (Delen ve ark., 2015). Bu nedenle insan sağlığı açısından pestisit kalıntıları çok dikkat edilmesi gereken bir unsurdur. Çünkü pestisitlerin akut ve kronik toksisiteleri vardır. Pestisitler kanser, doğum anormallikleri, sinir sistemi zararları ve uzun dönemde oluşan yan etkilere neden olurlar. Özellikle çocuklarda görülen nörolojik ve davranışsal bozukluklar kronik pestisit zehirlenmelerine dayandırılmaktadır. Pestisitler ve parçalanma ürünleri toksik maddeleri içerirler. Parçalanma ürünlerinden bazıları ana pestisitten daha toksik ve kalıcıdır (Tiryaki ve Canhilal, 2010; Delen, 2016).

Üzüm, ülkemizde yaz aylarında tüketilen önemli meyvelerin başında gelmektedir. İşlenmiş ürün olarak tüketimi de ülkemizde yaygındır. Bu anlamda ülkemizde üzümlerdeki pestisit kalıntı içeriği önemlidir. Üzüm örneklerinde pestisit kalıntı analizi ile ilgili birçok çalışma yapılmıştır. Tatlı (2006), 15 adet yaş üzüm örneklerinde yaptığı maksimum kalıntı analizleri sonucunda; 4 adet numunede tespit edilebilir düzeylerde pestisit kalıntısının bulunmadığını, kalan diğer numunelerde ise



kalıntıların olduğunu bildirmiştir. Araştırma sonuçlarına göre, örneklerde tespit edilen pestisitlerden quinalphos hariç diğerlerinin kalıntı miktarları TGK ve AB MRL tolerans değerlerinin altında bulunmuştur. Ersoy ve ark. (2011) üzümlerle ilgili yaptıkları çalışmada, 3 adet yaş üzüm numunesinde 34,33 ve 47 µg/kg (MRL değeri 20 µg/kg) düzeylerinde İmazalil, 2 adet yaş üzüm numunesinde 337 ve 433 µg/kg Benomyl–Carbendazim (MRL değeri 300 µg/kg) bulunmuştur. Bir üzüm numunesindeki Monocrotophos kalıntısı 1100 µg/kg olup, Türk Gıda Kodeksi (TGK)'nin limit değeri olan 20 µg/kg seviyesini 55 kat aşmıştır. Ayrıca, 3 yaş üzüm örneğinde kullanımı tamamen yasak olan Acetamiprid'in (TGK tolerans değeri 10 µg/kg) 4, 30 ve 37 µg/kg düzeylerinde olduğu tespit edilmiştir.

Turgut ve ark. (2010) tarafından yapılan bir çalışmada, kurutulmuş üzümlerde Chlorpyrifos methyl, Chlorpyrifos ethyl, Deltamethrin, Lambda–cyolathrin, Dichlofluanid, İprodione ve Procymidone kalıntısı bulunmuştur. Sadece 7 örnekte MRL'nin üstünde kalıntı tespit edilmiştir. Yine aynı araştırmacılar yaptıkları başka bir çalışmada (Turgut ve ark., 2011), organik ve geleneksel tarım ile Entegre Mücadele (Integrated Pest Management, IPM) uygulanan sistemlerde, üzümlerdeki pestisit kalıntıları üzerine çalışmışlardır. Pestisit kalıntılarına sadece geleneksel tarım uygulamasında rastlanılmış, organik tarım veya IPM'de kalıntıya rastlanılmamıştır. Risk değerlendirmesinde geleneksel tarımda Lambda–cyhalothrin'e dikkat çekilmiştir.

Köycü ve ark. (2009)'nın yaptıkları çalışmada, Cyprodinil+Fludioxonil'in önerilen dozda bağlarda çiçeklenme, salkımların oluşmasından önce, ben düşme dönemlerinde ve hasada 21 gün kala olmak üzere 4 kez uygulandığı programın, üzümlerde 0,62 mg/kg Cyprodinil ve 0,45 mg/kg Fludioxonil kalıntısına neden olduğu; şarapta ise Cyprodinil ve Fludioxonil kalıntılarının sırasıyla 0,07 mg/kg ve 0,30 mg/kg olarak saptandığı bildirilmiştir. Türkiye'de 1996–2000 yılları arasında gerçekleştirilen kalıntı düzeylerinin tespiti survey projesi kapsamında, 180 adet yaş üzüm örneği Dithiocarbamatlı pestisitler yönünden incelenmiş, tolerans üstü değer bulunamamıştır. 12 üzüm örneğinde Vinclozolin, Procymidon, Bromopropylate, Trichlorfon, Diazinon, Methyl paration, Malathion, Chlorpyrifos–ethyl, Ethion kalıntıları MRL üzerinde bulunmuştur (Güngör ve ark., 2002).

Pestisit kalıntı analizlerinde, Anastassiades ve ark. (2003) tarafından geliştirilen meyve ve sebzelerde pestisit analizlerine imkân veren QuEChERS yöntemi, son yıllarda güvenle kullanılan bir yöntem ve AOAC resmi metodu olarak kabul edilmiştir. Pestisit kalıntı analizlerinin yapıldığı laboratuvarın akredite olması, analizlerde uluslararası performans kriterlerine uyulması, analiz verilerinin güvenilirliği sağlayan faktörlerdir (Tiryaki, 2017).

Çanakkale ilinde erkenci, orta mevsim ve son turfanda olarak yetiştirilmekte olan 40'ın üzerinde sofralık üzüm çeşidi bulunmakta olup, bunlar yerel pazar ve marketlerde satılarak değerlendirilmektedir (Dardeniz, 2013). Bu çalışmada, Çanakkale'de 2 önemli marketten 2 farklı zamanda örneklenen üzümlerde olası pestisit kalıntılarını ortaya çıkartılması amaçlanmıştır.

Materyal ve Yöntem

Materyal

Çalışmanın ana materyalini, Çanakkale ilinde 2 büyük marketten alınan 5 adet erkenci ve 5 adet orta geç/son turfanda üzüm çeşidine ait 10 adet üzüm numunesi (her örnekleme 2 kg üzüm alınmıştır) ve bu üzümlerde aranan 300 adet pestisit etken maddesi oluşturmuştur.

Analizleri yapılan pestisit etkili maddeleri 'Çanakkale Gıda Kontrol Laboratuvar Müdürlüğü ile LC-MS/MS sisteminin kütüphanesinde bulunan pestisitlerdir. Çalışmada ayrıca; Asetik asit, Asetonitril, MgSO₄, Sodyum asetat, PSA (Primary Secondary Amine) kimyasalları kullanılmıştır. Çalışmada kullanılan cihaz ve ekipmanlar; 'Çanakkale Gıda Kontrol Laboratuvar Müdürlüğü'nde bulunan sıvı kromatografi–kütle spektrofotometresi (Waters LC–MS/MS–TQD) sistemi, santrifüj, örnek homojenizasyonu için Waring blender, Vortex tüp karıştırıcı GC viyali olarak sıralanabilir. Bunlara ilaveten çeşitli hacimlerde mikropipet, 50 ml'lik ve 1,5 ml'lik santrifüj tüpü ve diğer temel cam malzeme ve ekipmanlar analizlerin çeşitli basamaklarında kullanılmıştır.

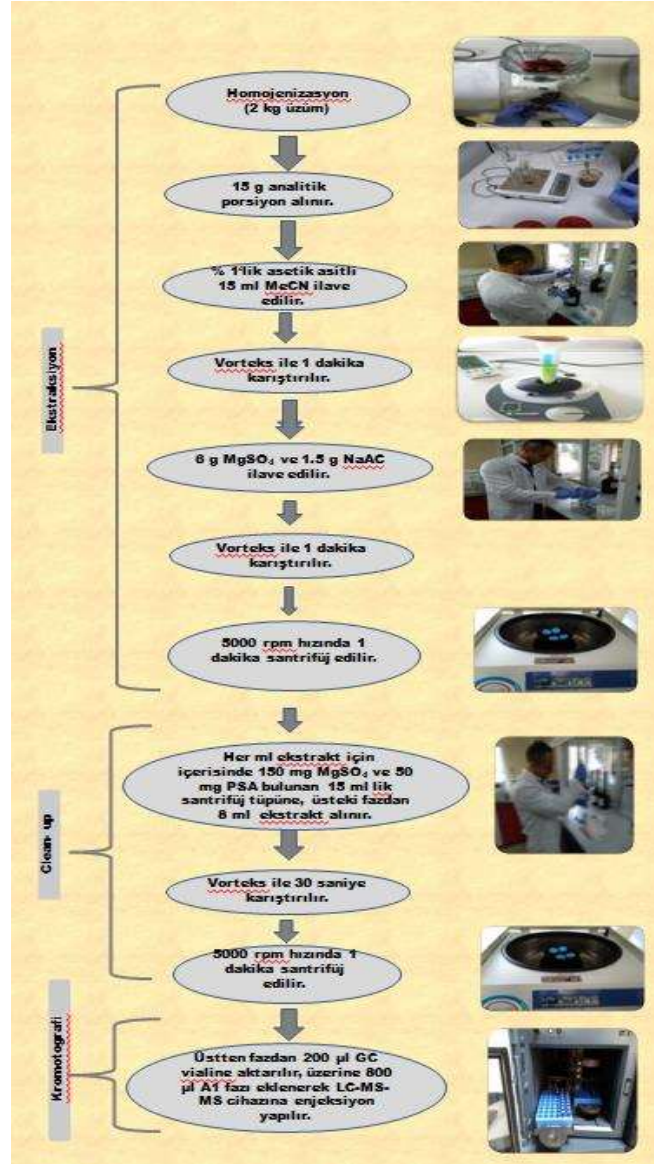
Yöntem

Laboratuvar örneği olarak AB Directive 79/700/EEC'e uygun şekilde 2 kg üzüm blenderda homojenize edilmiştir (Anonymous, 2002). Örneklerin ekstraksiyonunda ve clean–up işleminde Anastassiades ve ark. (2003) tarafından geliştirilen ve Lehotay (2007) tarafından modifiye edilen

QuEChERS metodu uygulanmıştır. Homojenize üzüm örneğinden 15 g'lık analitik örnek 50 mL'lik santrifuj tüpüne aktarılmış, üzerine 20 mL MeCN konularak 1 dakika Vorteks ile karıştırılmıştır. Üzerine 6,0 g Magnezyum sülfat ve 1,5 g NaAC eklenerek vakit kaybetmeden (Magnezyum sülfat'ın topaklanmaması için) tekrar ve 1 dakika Vorteks'te karıştırılmıştır. Örnekler 1 dakika 5000 rpm hızında santrifüj edilerek ekstraksiyon yapılmıştır (Tiryaki, 2016).

Clean-up için ise tüpteki üstte sıvı haldeki MeCN fazından (süpernatant) 8 mL alınarak, içerisinde her bir ml ekstrakt için 50 mg PSA ve 150 mg MgSO₄ bulunan 15 mL'lik tüpe aktarılmıştır. Karışım 30 sn Vorteks ile karıştırılmış ve 1 dakika süreyle 5000 rpm hızında santrifüjlenmiştir.

LC-MS/MS analizi için, clean-up işleminden geçen tüpün üst fazından 200 µl mL ekstrakt GC viyaline alınmış ve üzerine A1 fazından (2 mM Amonyum Asetat + %95 MeOH) 800 µl eklenmiştir. Bu şekilde hazırlanan viyaller LC-MS/MS cihazının oto-sampler'ına yerleştirilmiş ve kromatografik ayrıştırma yapılmıştır. LC-MS/MS sisteminde ACQUITY UPLC BEH C18 1,7 µm 2,1 x100 mm kolonu kullanılmıştır. Kolon sıcaklığı 50°C, akış hızı da 0,3 ml/dk'dır. Uygulanan diğer kromatografik koşullar ve kütle spektrofotometresi koşulları, ilgili laboratuvarında rutin analizlerde kullanılan koşullar ile aynı olmuştur. Şekil 1.'de, uygulanan QuEChERS analiz metodunun bütün analiz basamakları özetlenmiştir.



Şekil 1. QuEChERS yöntemin analitik işlem basamakları.

Bulgular ve Tartışma



Araştırmada yer alan 10 adet üzüm numunesinde çeşitli düzeylerde kalıntılar tespit edilmiştir. Beş ayrı erkenci üzüm çeşidi örneklerinde 0,011–0,018 mg/kg arasında Pyraclostrobin kalıntısı tespit edilmiştir (Çizelge 1.). Bu kalıntı seviyeleri ‘Türk Gıda Kodeksi Pestisitlerin Maksimum Kalıntı Limitleri Yönetmeliği’ Ek-2’de yer alan 1,0 mg/kg değerinin altında kalmıştır (TGK, 2016). Pyraclostrobin fungusininin FAO–Codex MRL değeri de 2 mg/kg’dır (FAO, 2017).

Çizelge 1. Erkenci üzüm çeşidi örneklerinde tespit edilen pyraclostrobin kalıntı miktarları*

Üzüm örnekleri (Erkenci)	Kalıntı (mg/kg)
Birinci örnek	0,013
İkinci örnek	0,011
Üçüncü örnek	0,012
Dördüncü örnek	0,015
Beşinci örnek	0,018

*Üzümde TGK MRL 1 mg/kg, FAO Codex MRL ise 2 mg/kg.

Çizelge 2. Orta geç/son turfanda üzüm çeşidi örneklerinde tespit edilen pestisit kalıntı miktarları ve MRL değerleri

Üzüm örnekleri (Orta geç/son turfanda)	Pestisit	Kalıntı (mg/kg)	MRL (mg/kg)	
			AB	TGK
Birinci örnek	Azoxytrobin	0,221	3,00	2,00
	Boscalid	0,231	5,00	5,00
	Emamectin benzoate	0,024	0,03*	0,05
	Fenhexamid	1,375	15,00	15,00
	Fludioxonil	0,200	5,00	5,00
	Indoxacarb	0,104	2,00	2,00
	Methomyl	0,015	0,01	0,02
	Pyrimethanil	0,185	5,00	5,00
	Spirotetramat	0,074	2,00	2,00
	Tebuconazole	0,031	0,50	0,50
	Tetraconazole	0,049	0,50	0,50
İkinci örnek	Triadimenol	0,091	2,00	2,00
	Boscalid	0,173	5,00	5,00
	Emamectin benzoate	0,025	0,03*	0,05
	Fenhexamid	0,018	15,00	15,00
	Kresoxim–methyl	0,064	1,00	1,00
	Methoxyfenozide	0,146	1,00	1,00
	Metrafenone	0,421	7,00	7,00
Üçüncü örnek	Proquinazid	0,010	0,50	0,50
	Boscalid	0,141	5,00	5,00
	Emamectin benzoate	0,024	0,03*	0,05
	Fenhexamid	0,015	15,00	15,00
	Kresoxim–methyl	0,055	1,00	1,00
	Methoxyfenozide	0,149	1,00	1,00
	Metrafenone	0,412	7,00	7,00
Dördüncü örnek	Proquinazid	0,010	0,50	0,50
	Boscalid	0,015	5,00	5,00
	Cyprodinil	0,057	3,00	3,00
	Famoxadone	0,011	2,00	2,00
	Fludioxonil	0,092	5,00	5,00
	Methoxyfenozide	0,021	1,00	1,00
	Proquinazid	0,026	0,50	0,50
Beşinci örnek	Boscalid	0,019	5,00	5,00
	Cyprodinil	0,057	3,00	3,00
	Famoxadone	0,013	2,00	2,00
	Fludioxonil	0,094	5,00	5,00
	Methoxyfenozide	0,021	1,00	1,00
	Proquinazid	0,024	0,50	0,50
	Spirotetramat	0,010	2,00	2,00

* FAO, MRL değerleridir.



Erkenci üzüm çeşitlerinde tespit edilen Pyraclostrobin etken maddesi, mitokondriyal solunumu engelleyen Strobilurinler olarak bilinen gruba ait bir fungusittir. Bu, enerji açısından zengin ATP'nin azalmasına yol açmaktadır. Mantar hücreesindeki bir dizi temel işlemi desteklemek için mevcuttur

Orta geç/son turfanda üzüm çeşitlerinde kalıntısı tespit edilen pestisit etkili madde sayısı fazladır, ancak bu değerler yine TGK MRL ve AB MRL değerlerinin altındadır. Çizelge 2.'de, her 5 örnekte bulunan pestisit etkili maddeleri, bu kalıntıların seviyeleri ayrıca bu pestisitlerin TGK MRL ve AB MRL değerleri verilmiştir. Sadece Methomyl kalıntısı AB MRL değeri civarında bulunmuştur. Çizelgeden, Boscalid 5 örnekte, Methoxyfenozide ve Proquinazid 4 örnekte, Emamectin benzoate ve Fludioxonil 3 örnekte, Fenhexamid, Spirotetramat, Metrafenone, Cyprodinil ve Famoxadone 2 örnekte olmak üzere, 10 adet pestisit belirlenmiştir (Çizelge 2.).

Sonuç ve Öneriler

Erkenci üzüm çeşitlerine ait 5 örnekte sadece Pyraclostrobin pestisit kalıntısı bulunmuşken (Çizelge 1.), orta geç/son turfanda üzüm çeşidi örneklerinde ise Çizelge 2.'de de görüldüğü üzere çok sayıda pestisit tespit edilmiştir. Ancak, bunların hepsi MRL değerlerinin altındadır. Kalıntı bulunan örnek sayısına göre sıralama yapıldığında 1. sırayı Boscalid, 2. sırayı Methoxyfenozide ve Proquinazid, 3. sırayı da Emamectin benzoate ve Fludioxonil almaktadır.

Çalışmada MRL değerlerini aşan örnek bulunmamasına karşılık, üzüm örneklerinde bulunan pestisitlerin toksikolojik bilgilerinin bilinmesi önemlidir. Bu bilgiler göz önüne alınarak pestisit uygulamalarına çok dikkat edilmelidir. Pestisitlerin toksikolojik özellikleri FOOTPRINT sisteminden özetlenmiştir (Footprint, 2017). Memelilere akut ağızdan LD₅₀ (mg/kg) değerine göre pestisitlerin en toksik olandan en az toksik olana doğru toksikolojik sıralaması şöyledir: Proquinazid (4846) > Boscalid (5000) > Fludioxonil (5000) > Methoxyfenozide (5000) > Pyraclostrobin (5000). Benzeri şekilde ADI (mg/kg bw/gün) değerlerini karşılaştırırsak, ilgili pestisitlerin sıralaması şöyle olmaktadır (en toksik olandan en az toksik olana doğru): Proquinazid (0,01) > Pyraclostrobin (0,03) > Boscalid (0,04) > Methoxyfenozide (0,10) > Fludioxonil (0,37).

Kaynaklar

- Anonymous, 2002. Community methods of sampling for the official control of pesticide residues in and on products of plant and animal origin and repealing. Commission Directive 79/700/EEC.
- Anastassiades, M., Lehotay, S.J., Stajnbaher, D., Schenck, F.J., 2003. Fast and easy multiresidue method employing acetonitrile extraction/partitioning and dispersive solid-phase extraction for the determination of pesticide residues in produce. *Journal of AOAC International*. 86: 412–431.
- Dardeniz, 2013. Çanakkale ili bağcılığı ve son gelişmeler. *ÇOMÜ Ziraat Fakültesi Dergisi (COMU Journal of Agriculture Faculty)*. Özel Bölüm. 1 (1): 107–110.
- Delen, N., Tiryaki, O., Türkseven, S., Temur, C., 2015. Türkiye'de pestisit kullanımı, kalıntı ve dayanıklılık sorunları, çözüm önerileri. TMMOB-Ziraat Mühendisleri Odası, Ziraat Mühendisliği VIII. Teknik Kongresi, 12–16 Ocak 2015, Çankaya Belediyesi Çağdaş Sanatlar Merkezi, Ankara, Bildiriler Kitabı–2. 758–778.
- Delen, N., 2016. Fungisitler. Genişletilmiş ve Güncellenmiş, İkinci Basım. Nobel Yayıncılık, ISBN:978-605-320-347-6. Ankara.
- FAO, 2017. Codex Alimentarius, Pesticide Residues in Food and Feed, Codex Pesticides Residues in Food Online Database <http://www.fao.org/fao-who-codexalimentarius/standards/pestres/en/> (Erişim: 07.08.2017).
- Footprint, 2017. PPDB: Pesticide Properties Database. <http://sitem.herts.ac.uk/aeru/ppdb/en/atoz.htm> (Erişim: 07.08.2017).
- Güngör, T., Urkun, T., Er, E., 2002. Gıdalarda katkı kalıntı ve bulaşanların izlenmesi. Bursa Gıda Kontrol Araştırma Enstitüsü Yayını, Bursa. TGK, 2016. Türk Gıda Kodeksi. <http://www.resmigazete.gov.tr/eskiler/2016/11/20161125M1-1.htm> (Erişim: 05.08.2017).
- Köycü, N.D., Özer, N., Delen, N., 2009. Bağlarda kurşuni küf hastalığı etmeni (*Botrytis cinerea* Pers. Ex. Fr.)'nin kullanılan fungusitlere karşı duyarlılık düzeyinin belirlenmesi ve kimyasal mücadelesi üzerinde çalışmalar. Türkiye III. Bitki Koruma Kongresi Bildirileri. 15–18 Temmuz, Van. s 150.
- Lehotay, S.J., 2007. Determination of pesticide residues in foods by acetonitrile extraction and partitioning with magnesium sulfate: collaborative study. *J. AOAC Int.* 90: 485–520.
- Ersoy, N., Tatlı, Ö., Özcan, S., Evcil, E., Coşkun, L.Ş., Erdoğan, E., Keskin, G., 2011. Üzüm ve çilekte pestisit kalıntılarının LC–MS/MS ve GC–MS ile belirlenmesi. *Selçuk Üniversitesi Selçuk Gıda ve Tarım Bilimleri Dergisi*. 25 (2): 70–80.



- Tatlı, Ö., 2006. Ege Bölgesi'ne özgü bazı yaş meyve, sebze ve kurutulmuş gıda ürünlerinde pestisit kalıntı düzeylerinin tespiti. Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Toprak Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi, 120 s.
- TGK, 2016. Türk Gıda Kodeksi. <http://www.resmigazete.gov.tr/eskiler/2016/11/20161125M1-1.htm> (Erişim: 07.08.2017).
- Tiryaki, O., Canhilal, R., Horuz, S., 2010. Tarım ilaçları kullanımı ve riskleri. Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi. 26 (2): 154-169.
- Tiryaki, O., 2016. Validation of QuEChERS method for the determination of some pesticide residues in two apple varieties. J. Environmental Science and Health B. 51 (10): 722-729.
- Tiryaki, O., 2017. Pestisit Kalıntı Analizlerinde Kalite Kontrol (QC) ve Kalite Güvencesi (QA), Geliştirilmiş ve Güncelleştirilmiş 2. Basım, Nobel Yayın No: 1697, Fen Bilimleri: 129, ISBN 978-605-320-604-0. Mart 2017, Ankara.
- Turgut, C., Örnek, H., Teresa, J.C., 2010. Pesticide residues in dried table grapes from the Aegean region of Turkey. Environ Monit Assess. 167: 143-149.
- Turgut, C., Örnek, H., Teresa, J.C., 2011. Determination of pesticide residues in Turkey's table grapes: the effect of integrated pest management, organic farming, and conventional farming. Environ Monit Assess. 173: 315-323.