

PESTİSİT ZEHİRLENME ŞÜPHESİ İLE GIDA TOKSİKOLOJİSİ LABORATUVARINA GÖNDERİLEN NUMUNELERİN GC-MS İLE ANALİZİ

Examination of Food Samples Sent to the Food Toxicology Laboratory for Pesticide Contamination by GC-MS

Aysun DİNÇEL¹, Figen DEMLİ¹, Ramazan UZUN¹, Filiz ALATAN¹

¹Refik Saydam Hıfzısıhha Merkezi Başkanlığı, Zehir Araştırma Müdürlüğü, ANKARA

İletişim:
Aysun DİNÇEL
Refik Saydam Hıfzısıhha Merkezi Başkanlığı,
Zehir Araştırma Müdürlüğü,
Gıda Toksikolojisi Laboratuvarı,
ANKARA
Tel : 0 312 458 23 68
Faks : 0 312 458 23 95
e-posta: aysun.dincel@rshm.gov.tr

ÖZET

Amaç: Refik Saydam Hıfzısıhha Merkez Başkanlığı Zehir Araştırmaları Müdürlüğü Gıda Toksikolojisi Laboratuvarına pestisit zehirlenme şüphesi ile gönderilen numunelerin GC-MS ile analiz sonuçlarının değerlendirilmesi ve Ülkemizde pestisit kullanımına ilişkin bilgi verilmesi amaçlanmıştır.

Yöntem: Toksik düzeyde bulunan pestisitlerin gıda maddelerinde ve sularda analizi GC-MS ile yapılmıştır.

Bulgular: Gıda Toksikolojisi Laboratuvarına zehirlenme şüphesi ile gönderilen numuneler GC-MS yöntemiyle değerlendirildiğinde 2001 yılında tüm numunelerin % 1,9'unda, 2002 yılında % 4,97'sinde, 2003 yılında % 1,5'inde, 2004 yılında % 3,67'sinde, 2005 yılında % 2,4'ünde, 2006 yılında ise % 3,07'sinde ve 2007 yılında % 2,54'inde pestisit tespit edilmiştir. 6 yılın (2001 ve 2007 yılları arası) ortalamasına bakıldığında Gıda Toksikolojisi laboratuvarında pestisit analizi yapılan toplam numune sayısı 2605 ve bu numuneler içerisinde pestisit tespit edilen numune sayısı 63 (% 2,42) olarak belirlenmiştir.

Sonuç: Pestisitlerle zehirlenme olgusu halen ülkemiz için önemli bir halk sağlığı problemidir. Ancak zehirlenme şüphesinde, öncelikle ilgililer tarafından klinik bulgular ile epidemiyolojik verilerin iyi değerlendirildikten sonra numunelerin elde edilen bilgilerle birlikte laboratuvarlara yönlendirilmesi hem doğru sonuçlara kısa süre ulaşılması hem de halk sağlığı yönüyle kısa zamanında yardımcı olunması açısından önemlidir.

Anahtar Sözcükler: Pestisit, gıda zehirlenmesi, GC-MS

ABSTRACT

Objective: We aimed to assess samples with suspicion of pesticide poisoning, which were sent to the Poison Research Centre, Food Toxicology Laboratory, Refik Saydam Hıfzısıhha Center, Ankara, using the GC-MS technique. In addition, we aimed to review the situation of pesticides usage and food poisoning in Turkey.

Method: The analysis of toxic doses of pesticide was carried out with GC-MS.

Results: Pesticides were detected in 1.9 % of all samples in 2001, 4.97 % in 2002, 1.5 % in 2003, 3.67 % in 2004, 2.4 % in 2005, 3.07 % in 2006 and 2.54 % in 2007. The number of analyzed samples during the last six years (2001 to 2007) reached 2,605, while the number of samples in which pesticides were detected, totaled to 63 (2.42 %).

Conclusion: Poisoning with pesticide remains a public health problem in our country. It is essential that in case of intoxication with pesticides, the samples are sent together with the epidemiological and clinical findings, in order to get more precise and quicker results.

Key Words: Pesticide, food poisoning, GC-MS

GİRİŞ

Genel anlamı ile toksikoloji, “zehir bilgisi” olarak tanımlanabilirse de bu terimin anlamı toksikolojinin sınırını ve içeriğini belirlemede yetersiz kalmaktadır. Son yıllarda endüstride, tarımda ve evlerde kullanılan kimyasal maddelerin gerek sayılarının gerekse miktarlarının kullanımının hızla artması; ayrıca, enerji kaynaklarının da çeşitliliğinin ve kullanımının günden güne artış göstermesi ile bir çok toksikoloji ile ilgili vakanın meydana geldiği bilinmektedir. Bu zararlı etkiler sadece insanları değil tüm biyosferi ilgilendirmektedir. Bu kimyasal maddelerin biyolojik sistemlerde ve çevrede araştırılması için gereken analiz metodolojisi temelde kimya ile ilgilidir. Bugün insanlar “kimyasal maddelerin oluşturduğu bir okyanus” içinde yaşamaktadır. Günümüzde bilinen kimyasal maddelerin sayısı milyonlarla ifade edilmektedir. Bunların 4000’den fazlası pestisit aktif maddesi olarak üretilmektedir (1).

Pestisitler, gıda maddelerinin üretimi, tüketimi ve depolanmaları sırasında, besin değerini bozan ve besinleri yok eden, zarar veren haşereleri, mikroorganizmaları ve diğer zararlıları (pestleri) yok etmek için kullanılan savaş maddeleridir. Ekonomik zararlı sınıfa giren pestisitler, kullanma yerlerine göre insektisitler (böcekleri öldürenler), herbisitler (yabani otlara etkili olanlar), fungusitler (mantarlara etkili olanlar), molluskisitler (yumuşakçalara etkili olanlar), rodendisitler (kemiricileri öldürenler) ve akarasitler (akar olarak bilinen parazitleri öldürenler) şeklinde adlandırılırlar (1-3).

Pestisitlerin kullanılmaları, gerek halk sağlığı gerekse açlıkla savaşta besinlerin korunması bakımından ekonomik anlamda önemli faydalar sağlamaktadır. Ancak, bu kimyasalların kontrolsüz, denetimsiz ve eğitimsiz bir şekilde kullanımı toprak, su ve havada kirlenmeler meydana getirmektedir. Kalıntı hâlindeki bu kirlenme de hem ekolojik dengenin bozulmasına sebep olmakta, hem de insan sağlığını ciddi bir şekilde tehdit edebilecek boyut kazanmaktadır. Bunların yanı sıra, bazı pestisitler spesifik olarak sadece hedef canlı türü için toksik etki gösterirken (selektif toksisite), bir kısmı ise insanlara ve diğer yararlı canlılara da zarar verirler. Hatta bilinçsiz kulla-

nım sonucunda, işlenmiş veya işlenmemiş gıda maddelerinde kalıntı veya toksik düzeyde bulunabilen pestisitler, insanlarda toksikolojik problemlere neden olabilirler (1-3).

Refik Saydam Hıfzısıhha Merkezi Başkanlığına bağlı Zehir Araştırmaları Müdürlüğü (RSHMB-ZAM) Gıda Toksikolojisi Laboratuvarında yukarıda belirtilen olumsuz etkiler temel alınarak gıda maddeleri ile içme ve kaynak sularında muhtemel toksik düzeyde bulunan pestisitlerin hem varlığı ile yokluğu hem de miktarının tespitine yönelik analizler yapılmaktadır.

Bu çalışmada, öncelikli olarak Türkiye'deki pestisit kullanımı konusunda bilgilendirme yapılması, ayrıca pestisit zehirlenme şüphesi ile Merkezimize gönderilen numunelere ait çalışmaların nasıl yapıldığı ve bu numunelerin analiz sonuçlarına ait değerlendirmelerin paylaşılması amaçlanmıştır.

GEREÇ VE YÖNTEM

Gıda Toksikolojisi Laboratuvarına gönderilen gıda ve su numuneleri öncelikle ön hazırlık işlemlerine tabii tutulmakta, özellikle gıda maddelerinde bulunan yağ ve protein içerikleri uzaklaştırılmaktadır. Pestisit etken maddelerinin nitel ve nicel tayini gaz kromatografisi-kütle spektrometresi (GC-MS veya GC-MS-MS) kullanılarak yapılmaktadır (4-10).

Ön hazırlık

Gıda Maddelerinde Tüketme İşlemi: Gıda maddelerinde bulunan yağ ve protein içerikleri uzaklaştırılmak amacıyla yaklaşık 30-40 g numune ağız rodaj kapaklı 300 ml'lik erlen içerisine tartılmıştır. Üzerine 75 ml kloroform ilave edilerek 5-10 saniye kuvvetle çalkalanmış; daha sonra çalkalayıcıda 2 saat (160-180 rpm'de) bırakılmıştır.

Filtrasyon: Kloroform ile muamele edilmiş gıda numunesi, kloroform ile ıslatılmış kaba süzgeç kâğıdından 50 ml'lik bir behere süzülmüştür. Süzüntü rotary-evaporatör ile kurutulmuştur.

Silika Jel Plaka ile Arındırma ve Elüatın Toplanması: Kurutulan numune içeriğinde yağ tespit edildiği takdirde, yağlı içeriğin tamamı daha önceden hazırlanmış olan silika plaklara yayılmıştır.

İçerisine karbon tetraklorür konulmuş olan tankta sürüklenmeye bırakılmıştır. Yürütme işlemi tamamlandıktan sonra çeker ocak kabini içinde çözücüsünden uzaklaştırılmıştır. Kuruyan silika plak kazınarak bir behere alınır, üzerine 10 ml kloroform konularak baget yardımıyla toz silika tamamen ıslatılmış ve 5 dakika bekletilmiştir. Daha sonra bu karışım içerisinde 1-2 g sodyum sülfat ve cam pamuğu bulunan kloroform ile ıslatılmış kaba süzgeç kağıdından süzümüştür. Süzüntü azot gazı akışı altında kurutulmuş ve kurutulan madde 2 ml n-hegzan ile çözülür ve viyale alınarak GC-MS'e enjekte edilmiştir.

Su Numunelerinde Tüketme İşlemi: Su numunesinde 500 ml, ağzı rodajlı kapaklı 1000 ml'lik ayırma hunisi içerisine konulmuş; üzerine 75 ml kloroform ilave edilerek 3-5 dakika kuvvetle çalkalanmıştır. Faz

ayrımı için beklenir, bu ayırım iyice belirgin hâle gelince organik faz bir behere alınmıştır. İşlem diğer bir 500 ml su ile yinelenmiştir. Kloroform fazları birleştirilmiş, rotary-evaporatör ile kurutulur ve kurutulan madde 2 ml n-hegzan ile çözülmüş ve viyale alınarak GC-MS'e enjekte edilmiştir.

Meyve Suyu ve Diğer Yağsız Sıvı Numunelerde Tüketme İşlemi: Meyve suyu ve diğer yağsız sıvı numunelerinin ekstraksiyon işlemi için ağzı rodajlı kapaklı 500 ml'lik ayırma hunisi içerisine 100 ml numune konmuş ve üzerine 75 ml kloroform ilave edilerek 3-5 dakika kuvvetle çalkalanmıştır. Faz ayrımı için beklenmiş, faz ayrımı belirginleşince kloroform fazı bir behere alınmış, rotary-evaporatör ile kurutulmuş ve kurutulan madde 2 ml n-hegzan ile çözüldükten sonra viyale alınarak GC-MS'e enjekte edilmiştir.

Tablo 1. RSHMB-ZAM Gıda Toksikolojisi Laboratuvarında uygulanan GC-MS yöntemi analiz şartları ve sıcaklık programı

GC Şartları		
Kolon: (°C)		50
Sıcaklık dengeleme zamanı (dk)		0,50
Enjektör Bloğu (°C)		250
İnterface (°C)		280
Örnekleme Zamanı (dk)		1
Kolon uzunluğu (m)		30
Kolon Çapı (mm)		0,25
Kontrol Modu		Splitless
Kolon Basıncı (kPa)		100
Kolon Akışı (ml\dk)		1,7
Doğrusal Hız		47,4
Split Oranı		24
Fırın sıcaklık program.		
Sıcaklık yükselme hızı (°C/dk) analiz süresi: 44,75 dk	Sıcaklık (°C)	Zaman (dk)
-----	50	2,0
8	180	3
8	250	15
10	280	1
MS Şartları SCAN Mode		
Start m/z: 50,00	End m/z: 550	
Scan interval (sn): 0,50	Treshold: 1000	
Scan speed (amu/sn): 1000	Solvent cut (dak): 4.00	
GC program zamanı (dak): 4.50	Dedektör Volt (kV): 1.70 MS program	
Başlama zamanı (dak): 4.50	Bitiş zamanı (dak): 44.75	
Spektrum Display © spectrum 0 MC		

GC-MS YÖNTEMİ

Gıda maddelerinden ve sudan pestisit analizine yönelik uygulanan yöntem toksik düzeyde pestisit analizine yönelik olup literatür bilgileri dahilinde modifiye edilmiştir (5-10). Pestisit analizinde kullanılan GC-MS cihazı, analiz şartları ve uygulanan sıcaklık programı Tablo 1'de verilmiştir. Uygulanan yöntem ile laboratuvarımızda analizi yapılan pestisitlerin tam listesi ise Tablo 2'de verilmiştir.

Tablo 2. RSHMB-ZAM Gıda Toksikolojisi Laboratuvarında GC-MS yöntemiyle hâlen analizi yapılan pestisitlerin listesi

1-Organofosforular	5-Karbamatlar
Azinfos-etil	Karbosülfan
Azinfos-metil	Karbofuran
Klorprifos-etil	Karbaril
Klorprifos-metil	6- Rodentisitler
Demeton	Bromadiolon
Diazinon	Difasinon
Etiyon	Varfarin
Malatyon	7. Piretroitler
Paratyon-etil	Sipermetrin
Paratyonmetil	Deltametrin
Diklorvos	Permetrin
2-Organoklorlular	Fenvalerat
α-Endosülfan	Lambda-sihalotrin
β-Endosülfan	8. Fungusitler
Heptaklor	Kaptan
3-Tiyadizenler	Prosimidon
Buprofezin	İprodion
4-Herbitisler	
Simazin	
Atrazin	
Trifluralin	

BULGULAR

Refik Saydam Hıfzısıhha Merkezi Başkanlığı Zehir Araştırmaları Müdürlüğü (RSHMB-ZAM) Gıda Toksikolojisi Laboratuvarında 2001 ile 2007 yılları arasında GC-MS yöntemiyle yapılan analiz sayılarını ve saptanan pestisitleri içeren sonuçlar Tablo 3'de verilmiştir. Sonuçların grafiksel değerlendirmesi ise Şekil 1'de gösterilmiştir.

Son altı yılda Gıda Toksikolojisi Laboratuvarına zehirlenme şüphesi ile gönderilen numuneler GC-MS yöntemiyle değerlendirildiğinde 2001 yılında % 1,9,

2002 yılında % 4,97, 2003 yılında % 1,5, 2004 yılında % 3,67, 2005 yılında % 2,4, 2006 yılında ise % 3,07 ve 2007 yılında % 2,54 oranında pestisit tespit edilmiştir. Altı yılın ortalamasına bakıldığında Gıda Toksikolojisi laboratuvarında pestisit analizi yapılan toplam numune sayısı 2605 ve bu numuneler içerisinde pestisit tespit edilen numune sayısı 63 (% 2,42) olarak belirlenmiştir. Gıda Toksikolojisi laboratuvarına gönderilen numune sayısı diğer yıllarla kıyaslandığında 2007 yılı numune sayısı bir önceki yıla kıyasla % 100'lük bir artış göstermiştir.

Tüm yıllar incelendiğinde en çok tespiti yapılan pestisitlerin organofosforlu insektisit grubuna ait olduğu belirlenmiştir. Bunu sırasıyla organoklorlu insektisitler, karbamat, pretroit ve herbitis grubu insektisitler izlemektedir. Gelen numunelerde tespit edilen etken maddelerin ayrıntılı gösterimi ise Tablo 4'de verilmiştir. 2001-2007 yılları arasında pestisit şüphesi ile analizi yapılan numuneler içerisinde tespit edilen organofosforlu insektisitlerin % 31,81'ini diklorvos, % 27,27'sini metil paratyon, % 22,72'sini klorprifos; organoklorlu grup insektisitlerin ise % 93,75'ini endosülfan oluşturmaktadır.

TARTIŞMA

Ülkemizde zirai mücadele ile ilgili öğretim ve araştırmalar 19. yüzyılın ortalarından itibaren başlamıştır. Bu anlamda ilk zirai öğretime 1846 yılında başlanmış olup ülkemizde pestisitlerle ilgili çalışmalar ise 1950 yılında formülasyon hazırlanması şeklinde olmuştur (1, 2). Bu tarihlerden sonra zirai mücadele konusunda mevzuat alt yapısının oluşturulmaya çalışıldığı da bilinmektedir.

Bugün Türkiye'de üretilen tarım ilaçları formülasyonları ve ruhsatlandırılmaları, Gıda ve Tarım Örgütü (FAO) ile Dünya Sağlık Örgütü (WHO) yanında, Uluslar arası Ortak Pestisit Analiz Konseyi (CIPAC)'nin de spesifikasyonları ve standartları içindedir (1). Yapılan tespitlere göre hâlen aktif olarak dünyadaki ruhsatlı pestisit sayısı 2609 olarak bilinmektedir. Bu ilaçların konularına göre dağılımı ise Tablo 5'de verilmiştir.

Ülkemizde ruhsatlı pestisit aktif madde sayısı Tarım ve Köyşleri Bakanlığı tarafından bildirilen veri-

Tablo 3. RSHMB-ZAM, Gıda Toksikolojisi Laboratuvarında GC-MS yöntemiyle analiz edilen numune sayıları ve pestisit tespit edilen numunelerin yıllara göre dağılımı

Numune Tipi	2001	2002	2003	2004	2005	2006	2007
Gıda Numunesi	284	180	227	199	290	224	435
Su Numunesi	78	41	96	46	84	36	115
Toplam Analiz	362	221	323	245	374	260	550
Pestisit Tespit Edilen (Gıda ve su)	7	11	5	9	9	8	14

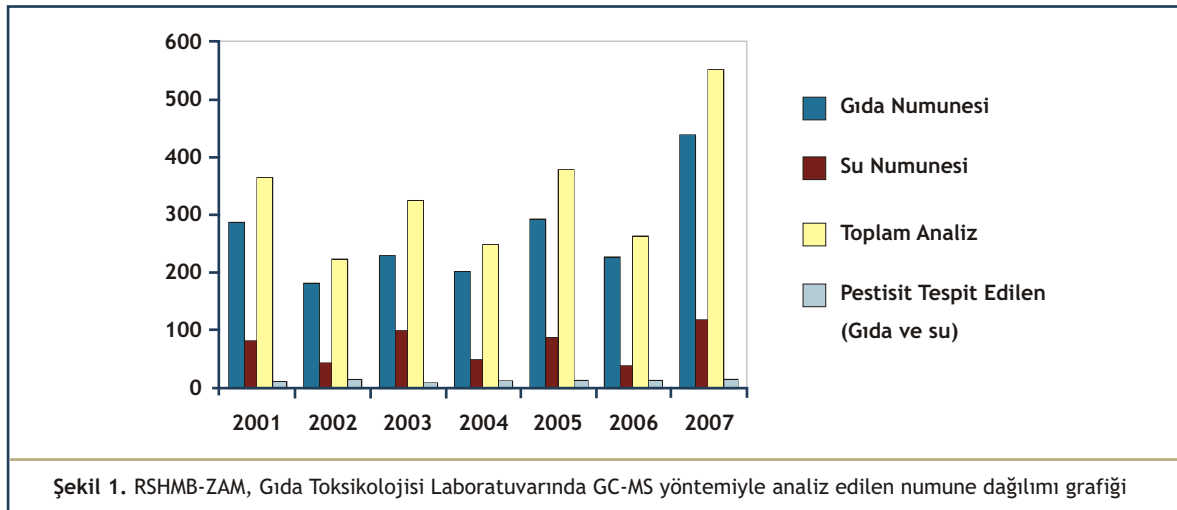
lere göre 17/05/2007 tarihi itibarıyla 408'dir. Tablo 6'da zaman zaman kullanımı yasaklanan pestisitlerin listesi verilmiştir.

Türkiye'de pestisitlerin en önemli kullanım alanı tarımsal amaçlı olup, bu alanda gruplar arasında en çok yer tutan, % 47 ile insektisit olduğu, bunu % 24 ile herbisitlerin izlediği, fungusitlerin ise % 16'lık bir kullanım payının olduğu görülmektedir. Türkiye'deki tarım ilaçları sektörünün en önemli bölümü olan insektisit satışlarının % 47'sini pamuk, % 20'sini de meyve pazarı almaktadır. İnsektisit satışlarında ise, organik fosforlu insektisitler % 40'la ilk sıralardadır. Başlıca organik fosforlu aktif maddeler klorpirifos, diazinon, diklorvos, demeton, malatyon, metamidofos, metadatyon, monokrotofos ve paratyon etil ve metildir. İnsektisit satışlarının % 21'ini sentetik piretroitler oluşturup, bunların en önemlileri arasında sipermetrin, lambda sihalotrin, tralometrin, zetasipermetrin ve alfa sipermetrin yer almaktadır.

Karbamatların da geniş kullanım alanı bulduğu Türkiye'de sıklıkla kullanılanlar karbosülfan, karbaril ve furatiokarbtır (4).

Endüstriyel atık sular ve kanalizasyon suları ile su yüzeyine doğrudan pestisit uygulamaları, artık kimyasalların kazayla yüzey sularına karışması veya kasıtlı olarak boşaltılması, alıcı sulardaki pestisit derişimlerinin önemli ölçüde artmasına sebep olmaktadır. Sudaki pestisit kalıntıları, bozunma veya dönüşüm ürünlerinin canlılara olumsuz etkilerinin bilinmesi ise pestisitlere olan ilginin gün geçtikçe artmasına yol açmakta, alıcı sulara deşarj edilen atık suların giderilmelerini, bu amaçla değişik teknolojilerin uygulanmasını ve geliştirilmesini mecburi hâle getirmektedir (1).

Ülkemizde çeşitli sebeplerle pestisitlerle zehirlenmelerin olduğu bilinmektedir. Hastanelere ulaşmış olaylar dışında oluşan zehirlenme vakalarının da varlığı düşünülürse, pestisit zehirlenmelerinin halk



Tablo 4. Gıda Toksikolojisi Laboratuvarına gelen numunelerde tespit edilen pestisit etken maddeleri

ETKEN MADDE	GRUBU	YILI	DÖNEM	BULUNDUĞU ÜRÜN
Karbofuran, karbosülfan	Karbamat insektisit	2007	Aralık	Bilinmeyen toz madde
Deltametrin	Piretroitler	2007	Kasım	Yemek
Kaptan, karbofuran	Fungusitler	2007	Ekim	Kuru Mısır
Klorpirifos etil, Diklorvos	Organofosforlu İnsektisit	2007	Ekim	Su
Sipermetrin	Piretroitler	2007	Eylül	Bardakta
Karbofuran, karbosülfan	Karbamat insektisit	2007	Ağustos	Su
Klorpirifos etil, Paratyon metil	Organofosforlu İnsektisit	2007	Ağustos	Su
Diklorvos, Paratyon metil, α, Endosülfan	Organofosforlu İnsektisit	2007	Ağustos	Su
Paratyon metil	Organofosforlu İnsektisit	2007	Ağustos	Su
Trifluralin	Herbisitler	2007	Nisan	Su (iki numunede)
Klorpirifos	Organofosforlu İnsektisit	2007	Nisan	Su (iki numunede)
Diklorvos	Organofosforlu İnsektisit	2007	Ocak	Ekmek
Paratyon-metil	Organofosforlu İnsektisit	2007	Ağustos	Su
Karbofuran, Karbosülfan	Karbamat insektisit	2007	Ağustos	Su
Klorpirifos-etil, paratyon metil	Organofosforlu İnsektisit	2007	Ağustos	Su
Diklorvos,Paratyon-metil, Endosülfan	Organofosforlu İnsektisit	2007	Ağustos	Su
Trifluralin	Herbisit	2007	Nisan	Su
Etil-Klorpirifos	Organofosforlu İnsektisit	2007	Nisan	Su (2 Adet)
Diklorvos	Organofosforlu İnsektisit	2007	Ocak	Tost ekmeği
Etil-Klorpirifos	Organofosforlu İnsektisit	2007	Ocak	Börek
Metil Paration	Organofosforlu İnsektisit	2006	Aralık	Su
Metil Paration	Organofosforlu İnsektisit	2006	Aralık	Su
Diklorvos ,Parathion-etil, Diazinon	Organofosforlu İnsektisit	2006	Ekim	Su
Endosülfan	Organoklorlu İnsektisit	2006	Haziran	Çiğ ve Pişmiş Et
Endosülfan	Organoklorlu İnsektisit	2006	Haziran,	Yoğurt
Endosülfan	Organoklorlu İnsektisit	2006	Mayıs	Ekmek, ekmek
Endosülfan	Organoklorlu İnsektisit	2006	Nisan	(buğday, arpa, kepek)
Endosülfan	Organoklorlu İnsektisit	2006	Ocak	Un, kabak, köfte, kek
Klorpirifos	Organofosforlu İnsektisit	2005	Aralık	Simit
Endosülfan	Organoklorlu İnsektisit	2005	Temmuz	Un
Endosülfan	Organoklorlu İnsektisit	2005	Temmuz	Un, Yufka
Endosülfan	Organoklorlu İnsektisit	2005	Temmuz	Lokum, pide, un, lokum
Diklorvos	Organofosforlu İnsektisit	2005	Haziran	Killtox Sinek ilacı
Endosülfan	Organoklorlu İnsektisit	2005	Haziran	Un, lavaş ekmek, hamur, tuz, pakmaya
Buprofezin	Thiadiazine insektisit	2005	Haziran	Meşgul madde
Varfarin	Kumarin rodensit	2005	Nisan	Fare zehiri
Karbofuran	Karbamat insektisit	2005	Şubat	Su
Metil paratyon	Organofosforlu İnsektisit	2004	Aralık	Su
2,4 D Metil ester	Herbisit	2004	Ekim	Su

Tablo 4' ün devamı. Gıda Toksikolojisi Laboratuvarına gelen numunelerde tespit edilen pestisit etken maddeleri

Fenitiyon	Anti epileptik ilaç	2004	Ağustos	SMA Bebek Maması
Klorpirifos	Organofosforlu İnsektisit	2004	Ağustos	Su
Klorpirifos	Organofosforlu İnsektisit	2004	Temmuz	Toz madde
Endosülfan	Organoklorlu İnsektisit	2004	Temmuz	Toz madde
Klorpmozin	Antipsychotic ilaç	2004	Mart	Meyva suyu
Brompiropilat	Benzilat akarisit	2004	Mart	Su
Endosülfan	Organoklorlu İnsektisit	2004	Şubat	Buğday
Metamidofos	Organofosforlu İnsektisit	2003	Ekim	Ekmek
Endosülfan	Organoklorlu İnsektisit	2003	Ekim	Un, palamut balığı
Malathion	Organofosforlu İnsektisit	2003	Ekim	Kırmızı biber
Aldrin	Organoklorlu İnsektisit	2003	Haziran	Bulgur pilavı, fasülye
Methomil	Karbamat insektisit	2003	Mart	Toz madde
Karbaril	Karbamat insektisit	2002	Kasım	Fare zehiri karışımı
Trifluralin	Herbisit	2002	Ekim	Su
Prosimidon	Fungusit	2002	Ekim	Üzüm
Metil paratiyon	Organofosforlu İnsektisit	2002	Eylül	Su
Metil paratiyon	Organofosforlu İnsektisit	2002	Eylül	Su
Endosülfan	Organoklorlu İnsektisit	2002	Eylül	Ev ekmeği
Endosülfan	Organoklorlu İnsektisit	2002	Eylül	Tavuk, Fasülye yemeği
Diklorvos	Organofosforlu İnsektisit	2002	Ağustos	Su
Diklorvos	Organofosforlu İnsektisit	2002	Temmuz	Su
Azinfos Metil	Organofosforlu İnsektisit	2002	Mayıs	Su
2,4 DME	Herbisit	2002	Mayıs	Margarin
Diklorvos	Organofosforlu İnsektisit	2001	Ekim	Su
Methamidopos	Organofosforlu İnsektisit	2001	Eylül	İncir
Endosülfan	Organoklorlu İnsektisit	2001	Eylül	Bulgur Pilavı
Gutiyon/Azinfos Metil	Organofosforlu İnsektisit	2001	Temmuz	Su
Diklorvos	Organofosforlu İnsektisit	2001	Nisan	Nohut yemeği
Karbaril	Karbamat insektisit	2001	Nisan	Su
2,4 D	Herbisit	2001	Mart	Su

sağlığı açısından dikkat edilmesi, gerekli önlemlerin ve uyarıların yapılması zorunluluğu hayli önem arz etmektedir. Her yıl pestisitlerden kaynaklanan çeşitli zehirlenme vakaları gözlenmektedir. Meydana gelen vakalarda sonuç genellikle tedavi edilebilir bo-yutlarda olsa da bu vakaların bir kısmında pestisitler ölümlere dahi sebep olabilmektedir.

Yapılan çalışmalarda başlıca pestisitlerle zehirlenme nedenleri aşağıdaki gibi sıralanmıştır (1, 2).

- Pestisitlerin kazaen gıda maddeleri ile karışması,

- Pestisit uygulamasından sonra, meyve ve sebze-lerin bekleme sürelerine dikkat edilmeden veya

bol su ile iyice yıkanmadan yenmesi,

- Pestisitlerin yanlış veya kasti olarak kötü amaçla kullanılması,

- Uygulama sırasında gerekli koruyucu önlemlerin alınmaması,

- Pestisitlerin üretimi ve formülasyonlarının hazırlanması sırasında uygulayıcıların ve çevredeki-lerin maruz kalması.

Halk sağlığını tehdit eden ve ölümlere kadar gi-debilen, gıda kaynaklı zehirlenme vakalarının daha kapsamlı ve daha güvenilir bir biçimde aydınlatılması için uygulanan analiz işlemlerinin standardizasyonu, optimizasyonu ve validasyonunun gerekliliği açıktır.

Tablo 5. Dünyadaki aktif olarak bulunan ruhsatlı ilaç sayıları ve (%) değerleri (1-3)

Etki Grubu	Adet	%
1. İnsektisitler	899	34,46
2. Fungisitler	704	27,00
3. Herbisitler	462	17,71
4. Akarisitler	125	4,80
5. Yağ formüllü ilaçlar	21	0,80
6. Kış mücadele ilaçları	11	0,42
7. Fumigantlar	31	1,19
8. Nematosit ve top fumigantları	40	1,53
9. Rodentisitler	18	0,68
10. Mollussisitler	7	0,26
11. Demirli bileşikler	28	1,07
12. Böcek cezbediciler ve feromonlar	8	0,30
13. Bitki gelişme düzenleyiciler	255	9,78
Genel Toplam	2609	100

Tablo 6. Türkiye' de kullanımı yasaklanan pestisitler

Adları	Yasaklanma Tarihi
Dieldrin	1971
Aldrin	1979
Endrin	1979
Lindan	1979
Heptachlor	1979
Klordane	1979
E-Paratyon	1979
2,4,5,T	1979
Leptefos	1979
Klordimefon	1979
Cıvalı ilaçlar (metoksietil cıva klorür, fenil cıva asetat, fenil cıva klorür)	1982
Arsenikli ilaçlar	1982
Klorbenzilat	1982
DDT (kısıtlama 1978)	1985
BHC (Kısıtlama 1978)	1985
Fluorodifen	1987
Klorpropilat	1987
Dinoseb	1988
Daminozid (Alar 85)	1989
Toksafene	1989
Zineb	1991
Azinfos Etil	1996

Kurumumuz, ülke genelinde gıdalardan kaynaklanan zehirlenmelerde başvurulan ilk merkezlerdendir. Gıda ve su numunelerinin analizlerinde uygulanan yöntemlerin standardizasyonu, optimizasyonu ve validasyonunda birtakım zorluklar mev-

cuttur. Özellikle ısıtma işlemi tabii tutularak yemek hâline getirilmiş çeşitli gıda maddeleri (örneğin; et ve etli ürünler, çeşitli sebze yemekleri, çorbalar, süt ve süt ürünleri vs.) gibi değişik yağ ve protein içeriklerine sahip karmaşık matris gruplarını içeren

numunelerin analizi ve bu matrikslerin analiz yöntemlerinin standardizasyonun, optimizasyonun ve validasyonunun oluşturulması Gıda Toksikolojisi Laboratuvarının analiz kalitesi açısından büyük önem arz etmektedir. Alınan numuneye uygulanan analiz işlemleri öncelikle, numuneyi meydana getiren bileşenlerin olası pestisitlerden ayrılması amacıyla ön hazırlık işlemlerini gerektirmektedir. Numunelerden kaynaklanan safsızlıklardan pestisitlerin ayrılması amacıyla uygulanan tüketme işlemlerinin iyi optimize edilmesi, kullanılan yöntemlerin validasyonunun yapılması ve rutin analizler için sistem uygunluğunun kapsadığı sürenin belirlenmesi gerekmektedir. Literatürde mevcut pestisitler için uygulanmış pek çok yöntem vardır. Ancak belirtilen bu yöntemler, numune esaslı olarak incelendiğinde, sadece tek bir gruba yönelik olup (su veya meyve ve/veya meyve sularında), pişmiş (ısıl işlem uygulanmış) gıda maddelerine yönelik yöntemler az sayıdadır (5-10).

Geçmiş yıllara ait analizlerin sonuçları değerlendirildiğinde, pestisit tespit edilen numune sayısının oransal olarak az olduğu görülmektedir. Özellikle yaz aylarında, zehirlenme vakalarında toksikolojik inceleme amaçlı numune akışı artmasına karşın tespit edilen pestisitli örnek sayısı son derece azdır. Bu durum numunelerin zehirlenmenin mikrobiyolojik veya pestisit kaynaklı olup olmadığı yönünde detaylı bir değerlendirme yoluna gidilmeden yollandığı düşüncesini akla getirmektedir. Zira, gönderilen numunelerde genellikle mikrobiyolojik bir kontaminasyonun tespit edildiği yönündeki bilgilerimiz, yukarıda ifade ettiğimiz fikrimizi destekler nitelikte görülmektedir.

Sonuç olarak pestisitlerle zehirlenme olgusu halen ülkemiz için önemli bir halk sağlığı problemidir. Ancak zehirlenme şüphesinde, öncelikle ilgililer tarafından klinik bulgular ile epidemiyolojik verilerin iyi değerlendirildikten sonra numunelerin elde edilen bilgilerle birlikte laboratuvarlara yönlendirilmesi hem doğru sonuçlara kısa süre ulaşılması

hem de halk sağlığı yönüyle olaya kısa zamanında yardımcı olunması açısından önemli görülmektedir. Pestisitler konusunda halkın bilinçlendirilmesi amacıyla sektörler arası iş birliği yapılmalıdır.

KAYNAKLAR

1. Vural N., Toksikoloji, Ankara Üniversitesi Eczacılık Fakültesi Yayınları, No:56, Ankara, 1984
2. Özmen Y., Türkiye'de Tarım İlaçlarının Kullanımı ve Üretimi, <http://www.zmo.org.tr/etkinlikler/6tk05/044yilmazozmen.pdf>
3. Delen N., Durmuşoğlu E., Güngör N., Gürcan A., Turgut C., Burçak A., Türkiye'de Pestisit Kullanımı, Kalıntı Ve Organizmalarda Duyarlılık Azalışı Sorunları Türkiye Ziraat Mühendisliği 6. Teknik Kongre, 2005.
4. Öztürk S., Tarım İlaçları. Genişletilmiş 2. Baskı. Ak Basmevi, İstanbul, 1997, 553.
5. Pang GF, Liu YM, Fan CL, Zhang JJ, Cao YZ, Li XM, Li ZY, Wu YP, Guo TT, Simultaneous determination of 405 pesticide residues in grain by accelerated solvent extraction then gas chromatography-mass spectrometry or liquid chromatography-tandem mass spectrometry, *Anal Bioanal Chem* (2006) 384: 1366-408.
6. Fernández-Gutiérrez A, Martínez-Vidal JL, Arrebola-Liébanas FJ, Gonzalez-Casado A, Vilchez JL, Determination of endosulfan and some pyrethroids in waters by micro liquid-liquid extraction and GC-MS, *Fresenius J Anal Chem* (1998) 360 : 568-72.
7. Barrek S, Paise O, Grenier-Loustalot MF, Determination of residual pesticides in olive oil by GCMS and HPLCMS after extraction by size-exclusion chromatography, *Anal Bioanal Chem* (2003) 376 : 355-59.
8. Chuanga JC, Hart K, Changa JS, Bomanb LE, Van Emonc LM, Reedc AW, Evaluation of analytical methods for determining pesticides in baby foods and adult duplicate-diet samples, *Anal Chim Acta* 444 (2001) 87-95.
9. Soliman KM, Changes in concentration of pesticide residues in potatoes during washing and home preparation, *Food Chem Toxicol* 39 (2001) 887-91.
10. Jens D, van Rijn M, Beens J, Vreuls RJJ, Brinkman UA, Comprehensive two-dimensional gas chromatography with time-off light mass spectrometric detection applied to the determination of pesticides in food extracts, *J Chromatog A*, 965 (2002) 207-17.