

KİRLİLİK VE İNSAN SAĞLIĞI: MEYVELERDE BULUNAN KALINTI ANALİZİ

Gülşah KESKİN^(*), K M SİFATULLAH, Semra G. TUNCEL

Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Kimya Bölümü 06531, Ankara, TURKEY

ÖZET

Meyvelerde bulunan kalıntı analizlerinin yapılması insan sağlığı açısından büyük önem taşımaktadır. Bu araştırmanın amacı meyvelerdeki 12 tane organofosforlu ve 12 tane organoklorlu kalıntıların analizini GC-MS kullanarak tayin etmektir. İçinde bulunduğumuz mevsim göz önüne alınarak çilek numune olarak seçilmiştir. Bu çilekler halkın alım gücüne bağlı olarak sınıflandırılan 5 farklı süpermarketten alınmıştır. Ultrasonik banyo metodu kullanılmış ve geri kazanım oranı % 65 olarak hesaplanmıştır. Özütlenen bu örnekler, daha sonra GC-MS kullanılarak analiz edilmiştir. Bu analiz sonucunda 6 adet organoklorlu (ppDDE, ppDDT, beta-HCH, gama-HCH, aldrin ve endrin) ve 5 adet organofosforlu (ethion, dichlorvos, tetrachlovinphos, primiphos-methyl, chlorpyrifos) kalıntılar gözlemlenmiştir. Saptanan konsantrasyon limitleri dedeksiyon limitleri içerisindeydi. Buna paralel bir çalışmada, domates örneklerinde 12 adet organoklorlu kalıntı analiz edilmiş ve yalnızca alfa-HCH gözlemlenmiştir. Bulunan kalıntı konsantrasyonları sağlık limitleriyle karşılaştırılmış ve riskler değerlendirilmiştir.

ABSTRACT

Analysis of pesticides in fruits like strawberry and tomato is very important for human health. This study aims to investigate 12 organophosphorous and 12 organochlorine pesticides in fresh fruits by using GC-MS. Since it is strawberry season, it was chosen as a sample fruit. Samples were taken from five selected supermarkets which were chosen considering community's purchasing power. They were extracted by using ultrasonic bath system. Extraction recovery was calculated as 65%. After analyzing extracted samples with GC-MS six organochlorine (ppDDE, ppDDT, beta-HCH, gama-HCH, aldrin and endrin) and 5 organophosphorous (ethion, dichlorvos, tetrachlovinphos, primiphos-methyl, chlorpyrifos) pesticides were detected. The observed concentrations were close to detection limits. In parallel study, 12 organochlorine pesticides were also analyzed in tomato samples and only alpha-HCH was detected. The concentrations were compared with health limits and risks were evaluated.

ANAHTAR SÖZCÜKLER

Pestisit, GC-MS, Çilek, Domates.

* gulsahkeskin@yahoo.com

1.GİRİŞ

Günümüzde artan nüfus karşısında yiyecek kaynakları bulmak oldukça zorlaşmaya başlamaktadır. Gıdaların kalitesini ve miktarını artırmak üreticilerin ve hükümetlerin üzerinde ortak çalıştıkları bir konudur (Bell, 2006). Bu nedenle pestisitler kullanılmaya başlanmıştır. Zararlı mantar, liken, istenmeyen bitki ve böceklerden kurtulmak için pestisit kullanımı gereklidir. Fakat kullanılan pestisitler çevre ve insan sağlığı açısından tehlike oluşturmaktadır (Trivedi ve arkadaşları, 2014). Bu kimyasallar bilgi eksikliğinden dolayı çoğu zaman fazla miktarda kullanılmaktadır. Fazla kullanım ise yüzeyde birikerek insan sağlığını tehdit etmektedir. Bu durum Türkiye ekonomisini de etkilemektedir çünkü ihraç edilen ürünlerden zirai ilaç kalıntısı barındıranlar gümrüklerden geçiş izni alamamaktadırlar. Bu nedenle pestisit miktarı tayini oldukça önemli bir konudur. Bu çalışmada mevsim meyvelerinden domates ve çilek incelenmiştir. Özütleme tekniklerinden biri olan ultrasonik banyo tekniği kullanılmış ve özütlenen örnekler daha sonra gaz kromatografisi kütle spektrometresi ile analiz edilmiştir. Bulunan pestisit miktarlarının insan sağlığı üzerindeki etkisini araştırmak için toksikolojik testler yapılması gerekmektedir. Bu testler arasında maksimum kalıntı limiti (MRL) ve tehlike indeksi (hazard index) de yer almaktadır. Örneğin diazinon çilekte maximum 0.01 mg/kg konsantrasyonunda bulunabilir (Wong ve arkadaşları, 2010).

Ülkemizde yasaklı veya yasaklı olmayan pestisitler sağlık limitleri üzerinde kullanılmaktadır. Bu çalışmanın amacı ise bu hipotezin doğruluğunu araştırmaktır. Gerekirse devletin yetkili kurumları bu konuda bilgilendirilecek ve önlem alınması sağlanacaktır.

2. MATERYAL VE METOD

Analizler Hewlett-Packard 6890 gaz kromatografisi ve 5973 kütle spektrometresi ile yapılmıştır. Gaz olarak yüksek saflıkta He kullanılmıştır. Kolon olarak HP-5 MS (30 m uzunluk x 0.25mm iç çap x 0.25 um film kalınlığı) kullanılmıştır. Tüm çözücüler yüksek saflıkta olup Merck markadır. Yüksek saflıkta Merck marka susuz sodyum sülfat örneklerdeki suyu tutmak amacıyla kullanılmıştır. Standartlar +4°C'de buzdolabında saklanmıştır. Hamilton marka şırınga ve 1.5 ml cam şişe kullanılmıştır. Ultrasonik banyo Branson markadır. Santrifuj cihazı LF 200 dür. Supelco mini buharlaştırıcı ve Heidolph marka rotavap ile örnekler uygun hacme getirilmiştir. Kullanılan standart 10 mg/L etil asetat içerisinde organofosforlu pesticide mix-154 (Dr. Ehrenstorfer), organoklorlu pestisit (EPA Method 508-Chlorinated Pesticide Mix 1, 1000 ng/µL), 2,4,5,6 tetrachloro-m-xylene ve decachlorobiphenyl (surrogate standart), solventler ise sikloheksan, diklorometan ve asetonur.

3. SONUÇLAR

3.1. Organoklorlu ve organofosforlu pestisitlerin analizi

Marketlerden ve pazardan alınan 5 çilek örneğinde organoklorlu ve organofosforlu pestisitlerin analizi GC-MS ile yapılmıştır. Kullanılan özütleme tekniği ultrasonik banyodur. Deneysel prosedür aşağıda verildiği gibidir.

1. 15 g çilek (yada domates) tartılarak el blenderi ile ezilir. Üzerine 30 ml diklorometan çözücüsü eklenir.
2. Karıştırıldıktan sonra üzerine 30 g sodyum sülfat eklenip tekrar karıştırılır.

6. Ulusal Hava Kirliliği ve Kontrolü Sempozyumu-2015
7-9 Ekim 2015, İZMİR

3. İki dakika 40 °C deki ultrasonik banyoda özütlenir ve sodium sülfat kolonundan süzülür.
4. Çözücü rotavap ile tamamen uçurulur ve üzerine 2 ml siklohegzan eklenir.
5. GC-MS cihazı ile analiz edilir.

Tablo 1. Organoklorlu pestisitler için tayin sınırı (LOD) ve hesap sınırı (LOQ) değerleri

Organoklorlu pestisitler (OCPs)	Tayin sınırı LOD($\mu\text{g L}^{-1}$)	Hesap sınırı LOQ($\mu\text{g L}^{-1}$)
a-HCH	10.2	30.45
b-HCH	43.1	129
g-HCH	10.7	32.2
heptachlor	26.3	78.9
endosulfan 1	0.84	2.53
pp-DDE	7.39	22.2
endrin	8.71	26.1
pp-DDD	13.1	39.3

Tablo 2. Çilekteki averaj organoklorlu pestisit (OCPs) konsantrasyonu ($\mu\text{g/kg}$)

OCP'ler	MARKET A	MARKET B	MARKET C	MARKET D	MARKET E
a-HCH	BLOQ	BLOQ (0,0750)	BLOQ (0,0110)	BLOQ	BLOQ
b-HCH	BLOQ	BLOQ	BLOQ	BLOQ (0,0890)	BLOQ
g-HCH	BLOQ	BLOQ	BLOQ	BLOQ (0,162)	BLOQ
heptachlor	BLOQ	BLOQ	BLOQ	BLOQ	BLOQ (0,0480)
aldrin	BLOQ	BLOQ	BLOQ	BLOQ (2,030)	BLOQ
heptachlor epoxide	BLOQ	BLOQ	BLOQ	BLOQ	BLOQ
endosulfan 1	BLOQ	BLOQ	BLOQ (0,687)	BLOQ	BLOQ
pp-DDE	BLOQ	BLOQ (0,441)	BLOQ (0,428)	BLOQ	BLOQ (0,512)
endrin	BLOQ	BLOQ	BLOQ	BLOQ (0,443)	BLOQ
pp-DDD	BLOQ	BLOQ	BLOQ	BLOQ	BLOQ
pp-DDT	BLOQ (1,501)	BLOQ (1,513)	BLOQ (0,826)	BLOQ (2,977)	BLOQ (1,030)
op-methoxychlor	BLOQ	BLOQ	BLOQ	BLOQ	BLOQ

Tablo 3. Organofosforlu pestisitler için tayin sınırı (LOD) ve hesap sınırı (LOQ) değerleri

Organofosforlu pestisit, OPPs	Tayin sınırı LOD ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	Hesap sınırı LOQ ($\mu\text{g kg}^{-1}$)
dichlorvos	9.99	30
sulfotep	0.16	0.48
fonofos	2.99	8.97
diazinon	3.55	10.6
fenchlorphos	0.72	2.16
pirimiphos-methyl	0.81	2.43
chlorpyrifos	0.122	0.366
tetrachlovinphos	7.36	22.1
pirimiphos-ethyl	3.77	11.3
bromophos-ethyl	0.981	2.94
ethion	0.43	1.29

Tablo 4. Çilekteki organofosforlu pestisit (OPPs) konsantrasyonları ($\mu\text{g/kg}$)

Organofosforlu pestisitler OPPs	MARKET A	MARKET B	MARKET C	MARKET D	MARKET E
dichlorvos	BLOQ (22.7)	BLOQ (24.9)	BLOQ (18.5)	BLOQ (23.6)	BLOQ (8.94)
sulfotep	BLOQ	BLOQ	BLOQ	BLOQ	BLOQ
fonofos	BLOQ (0.181)	BLOQ (0.0750)	BLOQ	BLOQ	BLOQ
diazinon	BLOQ	BLOQ	BLOQ	BLOQ	BLOQ
chlorpyrifos-methyl	BLOQ	BLOQ	BLOQ	BLOQ	BLOQ
fenchlorphos	BLOQ	BLOQ	BLOQ	BLOQ	BLOQ
pirimiphos-methyl	BLOQ	BLOQ	BLOQ	BLOQ (0.0230)	BLOQ
chlorpyrifos	BLOQ (0.0120)	BLOQ	BLOQ	0.838	BLOQ (0.0340)
tetrachlovinphos	BLOQ (0.0240)	BLOQ (0.00900)	BLOQ (0.0670)	BLOQ	BLOQ
pirimiphos-ethyl	BLOQ (0.0210)	BLOQ	BLOQ	BLOQ	BLOQ
bromophos-ethyl	BLOQ	BLOQ	BLOQ	BLOQ	BLOQ (0.0200)

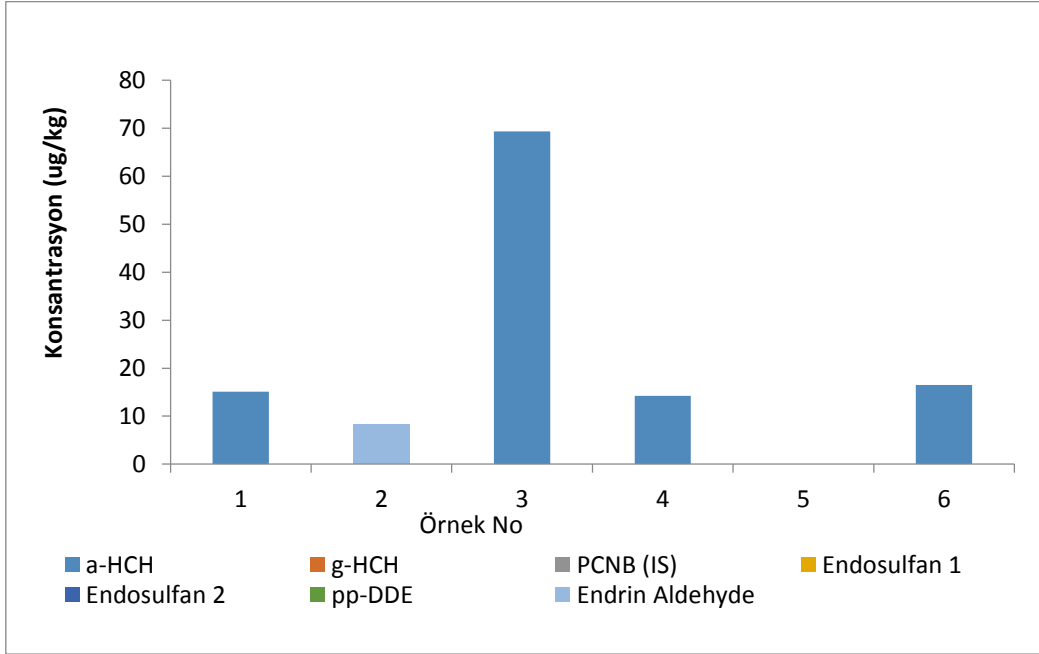
3.2. Çilek analizi

Çilek analizine başlanmadan önce tayin sınırı değerleri bulunmuştur. Tayin sınırı (LOD) değerleri sinyal/gürültü oranının 3'e eşit olduğu yerdeki konsantrasyon değeri olarak bulunmuştur. Hesaplama sınırı (LOQ) tayin sınırının (LOD) 3 ile çarpılmasıyla bulunmuştur.

Bulunan konsantrasyonlardan hesaplama sınırı altında olanlar ihmal edilmiş ve yerine hesaplama sınırının altında ibaresi (BLOQ) yazılmıştır.

3.3. Domates analizi

Domates örnekleride çilekle aynı prosedürle analiz edilmiştir. Domates örneklerinde sadece organoklorlu pestisitlere bakılmıştır. Altı adet domates örneği analiz edilmiştir. Domatesler Ankara Ayaş'ta bulunan bir tarladan alınmıştır.



Şekil 1. Domates örneklerindeki organoklorlu pestisit konsantrasyonları

Yukarıdaki şekilden de görüleceği gibi domates örneklerinde sadece alpha-HCH and Endrine Aldehyde gözlemlenmiştir. Alpha-HCH 4 örnekte gözlemlenirken, endrine aldehyde sadece bir örnekte (örnek 4) bulunmuştur.

4. SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ

4.1. Maksimum kalıntı seviyesi (MRL) değerleri (Avrupa birliği, EU)

Maksimum kalıntı seviyesi, gıda türünde bulunabilecek maksimum kalıntı miktarı demektir. Bu seviyenin üstü insan sağlığı açısından zararlıdır. Avrupa birliğince belirlenen bu değerler referans alınarak, analizi yapılan ürünün sağlık sınırları içerisinde olup olmadığına karar verilir.

Tablo 5. Çilek için maksimum kalıntı limitleri (MRL)

Pestisitler (OPP/OCP)	Maksimum kalıntı seviyesi MRL (EC)*($\mu\text{g kg}^{-1}$)	Çilekteki miktar ($\mu\text{g kg}^{-1}$)
dichlorvos	0.0001	BLOQ
diazinon	0.0001	BLOQ
chlorpyrifos-methyl	0.0005	BLOQ
pirimiphos-methyl	0.00005	BLOQ
chlorpyrifos	0.0002	BLOQ
bromophos-ethyl	0.00005	BLOQ
ethion	0.00001	BLOQ
heptachlor	0.00001	BLOQ
aldrin	0.00001	BLOQ
pp-DDE	0.00005	BLOQ
endrin	0.00001	BLOQ
pp-DDD	0.00005	BLOQ
pp-DDT	0.00005	BLOQ
op-methoxychlor	0.00001	BLOQ

*http://ec.europa.eu/sanco_pesticides/public/index.cfm?event=pesticide.residue.selection&language=EN

Bu tablodan anlaşıldığı gibi çilek için tehlikeli bir durum yoktur çünkü tehlikeli olan pestisit türlerinin hiçbirisine örneklerde rastlanmamıştır.

Tablo 6. Domates için maksimum kalıntı limitleri (MRL)

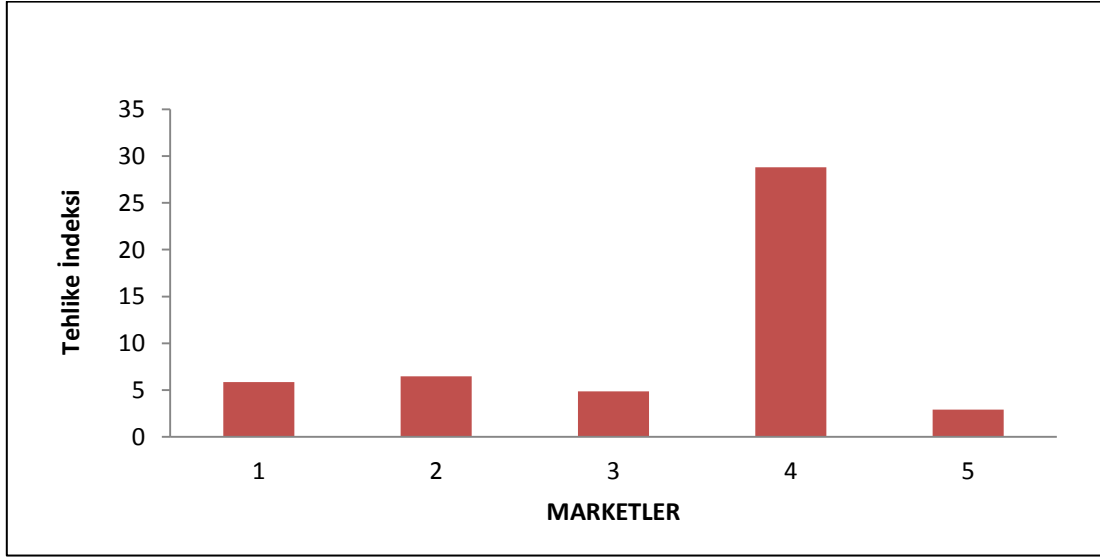
	Domates ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	MRL (EC)*
alpha-HCH	23.03±26.73	
beta-HCH	BLOQ	
gamma-HCH	BLOQ	0.00001
delta-HCH	BLOQ	
Heptachlor	BLOQ	0.00001
Aldrin	BLOQ	0.00001
Endosulfan	BLOQ	0.00005
Heptachlorepoxyde	BLOQ	
Endrin	BLOQ	0.00001
Endrinaldehyde	8.302	
DDT	BLOQ	0.00005
Methoxychlor	BLOQ	0.00001

*http://ec.europa.eu/sanco_pesticides/public/index.cfm?event=pesticide.residue.selection&language=EN

Domates için maksimum kalıntı limitlerine bakılmış fakat alpha-HCH ve andrin aldehyde için bir değer bulunamamıştır. Zararlı olan ve MRL değerleri verilen diğer pestisit türlerine ise rastlanmamıştır.

4.2. Sağlık riski tayini

Toksikoloji testleri günümüzde büyük bir öneme sahiptir. Bunlardan birisi de tehlike indeksi hesabıdır. Bu hesaba göre her bir pestisit için literatürdeki kabul edilebilir günlük vücuda alım değerleri bulunur (EPA,2000). Bulunan pestisit konsantrasyonu bu değere bölünür ve hepsi toplanır. Elde edilen rakam 1 i geçiyorsa bu durum sağlık riski oluşturduğunun bir işareti olduğunu gösterir.



Şekil 2. Çilek için tehlike indeksi değerleri

Şekil 2. den anlaşılacağı gibi çilekteki pestisit konsantrasyonları tüm örnekler için tehlike indeksi sınırı olan 1 in üzerindedir.

5. TARTIŞMA VE ÖNERİLER

12 adet klorlu, 12 adet de fosforlu pestisit Ankara'nın farklı bölgelerinde bulunan 5 marketten alınmıştır. Domates örnekleri ise Ankara Ayaş'ta bulunan bir tarlada belirlenen 6 noktadan alınmıştır ve 12 adet klorlu pestisit analizi yapılmıştır. Bütün örnekler GC-MS ile analiz edilmiştir. Kalibrasyon eğrilerinin doğrusallığı 0.99 dur. Klorlu pestisitler için tayin sınırı değerleri 0.84-26.3 µg/L, fosforlu pestisitler için ise 0.16-9.99 µg/L aralığındadır. Özütleme tekniği olan ultrasonic banyo için geri kazanım çalışması, 2,4,5,6 tetrachloro-m-xylene ve decachlorobiphenyl (surrogate standart) ile yapılmıştır. 1ml 1mg/L surrogate, örnekle beraber extract edilmiştir. % Geri kazanım , 65 olarak bulunmuştur.

Çilek ve domates örnekleri aynı prosedürle yani ultrasonik banyo ile özütlenmiştir. Her bir örnek üçer kere analiz edilmiştir. Domates örneklerinde alpha-HCH ve andrin aldehide tespit edilip diğer organoklorlu pestisitlere rastlanmamıştır. Çilekler için yapılan araştırmada, market 4 ün sattığı çileklerin en yüksek pestisit konsantrasyonuna sahip olduğu görülmüştür. Aslında çilek örneklerinde hemen hemen her pestisit türüne rastlanmakla beraber bu değerlerin hesap sınırının altında bulunduğu tespit edilmiştir. Çilekte en çok Dichlorvos'a rastlanmıştır.

Geçtiğimiz günlerde Rusya'ya ihraç edilen çileklerden büyük kısmı kontamine olması sebebiyle geri dönmüştür. Bu gibi durumlar Türkiye ekonomisine büyük zarar vermektedir. Bu nedenle gerekli önlemlerin alınması gerekmektedir. Yapılan analizler sonucunda yasaklanan bazı pestisit türlerinin (DDT) çilek örneklerinde gözlemlendiği bulunmuştur. Bu geçmişte kullanılan kimyasalların günümüze kadar gelmesiyle de açıklanabilir. Bunun için daha detaylı analizler gerekmektedir. Fakat şu bir gerçektir ki pestisitler çocuklar ve fetuslar üzerinde yetişkinlerde olduğundan çok daha büyük bir zarara sebep olmaktadır. Bu nedenle genç neslimizi tehlikelerden korumak adına her türlü önlem alınmalı ve işe çiftçilerimizin uygun pestisit kullanımı ile ilgili eğitilmesiyle başlanmalıdır.

KAYNAKLAR

Bell, E.M., 2006. High Pesticide Exposure Events among Farmers. *Journal of Agricultural Safety and Health* 12, 101-106.

Trivedi, P., Sharma, V.P., Srivastava, L.P., Malik, S., 2014. Multiresidue analysis of organophosphorus Pesticides in Fruits and Vegetables by GC-NPD. *International Journal of Advanced Research* 2, 600-606.

Wong, J.W., Zhang, K., Tech, K., Hayward, D.G., Makovi, C.M., Krynitsky, A.J., Schenck, F.J., Banerjee, K., Dasgupta, S., Brown, D., 2010. Multiresidue Pesticide Analysis in Fresh Produce by Capillary Gas Chromatography- Mass Spectrometry/Selective Ion Monitoring (GC-MS/SIM) and – Tandem Mass Spectrometry (GC-MS/MS). *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 58, 5868-5883.

Retrieved from the website:

http://ec.europa.eu/sanco_pesticides/public/index.cfm?event=pesticide.residue.selection&language=EN