

## Gıda Güvenliği Açısından Endokrin Sistem Bozucu Pestisitler

Bülent Şık<sup>1</sup>, İkbâl Özen Küçükçetin<sup>2</sup>, Taner Erkaymaz<sup>1</sup>, Gizem Yıldız<sup>1</sup><sup>1</sup> Akdeniz Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Gıda Mühendisliği Bölümü, Antalya<sup>2</sup> Akdeniz Üniversitesi, Antalya Sağlık Yüksekokulu, Beslenme ve Diyetetik Bölümü, Antalya

Geliş Tarihi (Received): 09.05.2012, Kabul Tarihi (Accepted): 19.07.2012

✉ Yazışmalardan Sorumlu Yazar (Corresponding author): [bulents@akdeniz.edu.tr](mailto:bulents@akdeniz.edu.tr) (B. Şık)

☎ 0 242 310 65 71 📠 0 242 227 45 64

### ÖZET

Endokrin sistem üzerinde olumsuz etkisi olan kimyasallara yönelik giderek artan bir ilgi vardır. Bu kimyasallar endokrin sistem üzerine girişim yaparak üreme, nörolojik ve bağışıklık sistemleri üzerinde zararlı etkilere neden olmaktadır. İlaçlar, dioksin ve furanlar, poliklorlu bifeniller, pestisitler, plastik endüstrisinde kullanılan ftalatlar ve bisfenol A gibi çok çeşitli kimyasal maddelerin endokrin sistemi bozucu etki gösterdikleri düşünülmektedir. Bu kimyasal maddeler çok düşük dozlarda bu etkileri gösterebilmektedir. Bu çalışmada endokrin sistem üzerinde olumsuz etkileri olduğu düşünülen pestisitler ile ilgili bilgiler derlenmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Pestisitler, Endokrin sistem bozucular, Kalıntı

### Endocrine Disrupting Pesticides in Relation to Food Safety

#### ABSTRACT

Recently, concerns on the potential hazards of endocrine disrupting chemicals on human health have been steadily growing. Endocrine disrupting chemicals may interfere with the endocrine system and have a wide range of damaging effects on the developmental, reproductive, neurological, and immune systems. A wide range of substances are thought to cause endocrine disruption, including pharmaceuticals, dioxin and furans, polychlorinated biphenyls, pesticides, and plasticizers such as phthalates and bisphenol A. These substances may even cause health problems at very low doses. In this present study, endocrine system disrupting pesticides were reviewed.

**Key Words:** Pesticides, Endocrine system disruptors, Residue

#### GİRİŞ

Dünya nüfusunun hızla artması ve doğal kaynakların aşınması ve kirlenmesine bağlı olarak, sağlıklı ve güvenilir özellikler taşıyan gıdalara olan ihtiyaç sürekli artış göstermektedir. Yeterli ve dengeli beslenme; bireylerin sağlıklı ve güçlü olarak yaşamasında, ekonomik ve sosyal yönden gelişmesinde, refah düzeyinin artmasında, huzurlu ve güvence altında varlığını sürdürebilmesinde temel koşullardan birisi belki de en önemlisidir. Sağlıklı bir yaşam ancak gıda güvencesi ve güvenliğinin sağlanması ile sürdürülebilir. Gıda güvencesi ve güvenliğinin sağlanması, sağlığın

korunması ve geliştirilmesi, hastalıkların önlenmesi, çevrenin korunması ve sosyo-ekonomik gelişmenin sağlanması amacıyla politikalar oluşturulurken gıda ve sağlık kavramlarının birlikte ele alınması gerekmektedir.

Gıda güvenliği gıda kaynaklı hastalıklara neden olan biyolojik, fiziksel ve kimyasal etkenleri önleyecek şekilde gıdaların işlenmesi, hazırlanması, taşınması, depolanması ve son tüketiciye sunulması sürecini ele alan bir bilimsel yaklaşımdır. Temel amaç, gıdaların "tarladan çatala" olarak özetlenebilecek bir süreçte

sağlığa uygun olmalarını ve besleyici özelliklerini muhafaza etmelerini sağlamaktır. Güvenli gıda ise her türlü bozulma ve bulaşma etkeninden arındırılarak tüketime uygun hale getirilmiş gıdadır. Gıda maddeleri üretiminde, sürdürülebilir doğal kaynak kullanımına dayanan, biyolojik çeşitliliğini uygun teknolojileri kullanarak koruyabilen, toplumun tüm kesimlerinde yaşam kalitesini iyileştirmeyi hedefleyen, rekabetçi ve katma değeri yüksek üretim prosesleri kullanarak gıda güvencesi ve gıda güvenliğini sağlamak ana amaçtır. Gezegenimizdeki iklim krizi ve giderek artan çevre kirliliği her türlü üretim faaliyetinin çevreye zarar vermeyecek, sürdürülebilir temellerde planlanmasını ve uygulanmasını zorunlu hale getirmiştir. Bu nedenle gıda üretiminin en temel safhası olan tarımsal üretimde kullanılan tekniklerin insan ve çevre sağlığını tehdit etmeyecek şekilde planlanması da büyük bir ihtiyaçtır.

Tarımsal üretimde, ürünleri böcekler, patojen organizmalar ve yabancı otlar gibi çeşitli zararlılardan korumak, ürün kalitesini ve verimini arttırmak için çeşitli modern tarım yöntemleri uygulanmaktadır. Bu yöntemlerden biri tarım ilaçlarının (pestisitler) kullanıldığı kimyasal mücadeledir. Kimyasal mücadele zararlılarla mücadelede yüksek etkinliğe sahip ve hızlı sonuç veren bir yöntemdir [1]. Kimyasal mücadele yöntemlerinin bilinçli ve kontrollü kullanıldığında zararsız olduğu; ancak bilinçsiz veya kontrol altına alınamayan kullanımı ile gıda güvenliği açısından bir tehdit oluşturduğu bildirilmektedir [2, 3]. Ancak, son yıllarda yapılan çalışmalarda tarımsal üretimde kimyasal kullanımının kontrol altında olduğu durumlarda bile insanlık için ciddi riskler oluşturabileceği tespit edilmiştir [4].

Pestisit kalıntıları, gıda güvenliği, çevre kirliliği, toksikoloji ve iş sağlığı gibi çeşitli uygulama alanları için analiz edilmektedir. Gıda güvenliği açısından modern tarımın gelişmesiyle birlikte yoğun kullanımları nedeniyle özellikle meyve ve sebzelerde pestisit kalıntısı analizleri oldukça önemli bir konu haline gelmiştir [5]. Pestisit kalıntılarının ayrıntılı ve hassas şekilde analiz edilerek izlenmesi, insanların gıda tüketimleriyle pestisitlere hangi seviyede maruz kaldıklarının değerlendirilmesinde çok önemlidir [2].

Pestisit kalıntılarının yol açabileceği problemlerin hızla çözülebilmesi, yol açtığı sorunların önceden tespiti ve gerekli önlemlerin alınabilmesi sürekli ve çabuk olarak yapılacak kalıntı izleme çalışmalarıyla mümkündür. Bunu gerçekleştirebilmek için, bu tür analizleri yapabilecek donanıma sahip tam teşekküllü laboratuvarlara ihtiyaç vardır. Bitkisel ve hayvansal kökenli çeşitli gıda ürünlerindeki iz miktardaki pestisit kalıntılarının tespiti oldukça zor ve zahmetli bir işlemdir. Gıdalarda pestisit kalıntı analizlerinde genellikle birden fazla pestisit etken maddesi ile karşılaşabilmektedir. Bu nedenle tek bir analitik çalışma ile birden fazla pestisit etken maddesinin belirlenmesi çok önem taşımaktadır.

Dünya çapında pestisit olarak kullanılan yaklaşık 800 adet etken madde bulunmaktadır. Pestisitlerin birçoğu sentetik olarak elde edilmekte ve kullanım amaçlarına göre insektisitler, fungusitler, herbisitler, akarisitler şeklinde sınıflandırılmaktadır. Kimyasal yapılarına göre

ise organoklorlu, organofosforlu, karbamatlı, piretroid ve benzeri gruplar şeklinde de sınıflandırılmaktadırlar [6]. Pestisitlerin neden olduğu kirlilik sadece insan sağlığını değil aynı zamanda toprak, yüzey ve yeraltı suları, mikro ve makroflora gibi birden çok çevresel unsuru etkilemektedir [7]. Bunlara ek olarak, daha toksik ve çevrede kalıcı kimyasalların yaygın olarak kullanımı, yerel ve küresel çevresel etkiler ile insanlar için ciddi akut ve kronik sağlık sorunları yaratmaktadır [4].

Ülkemizde üretilen gıda ürünlerinde hangi pestisitlerin ne miktarda kullanılacağı, uluslararası bilimsel kabul görmüş yaklaşımlar dikkate alınarak Türk Gıda Kodeksi (TGK), "Gıda Maddelerinde Bulunmasına İzin Verilen Pestisitlerin Maksimum Kalıntı Limitleri Tebliği"ne [8] göre belirlenmekte ve yürürlükteki Gıda Yasası'na göre piyasaya arz edilecek gıda ürünlerindeki pestisit kalıntılarının bu tebliğde belirtilen sınır değerlerine uygun olması gerektiği bildirilmektedir. Gıda maddelerinin Maksimum Kalıntı Limiti (MRL) değerlerinin üzerinde pestisit kalıntısı içermesi durumunda, tespit edilen pestisit kalıntı miktarına, kimyasal ve toksik özelliğine ve gıda maddesinin tüketim miktarına bağlı olarak insan sağlığında kısa dönemli (akut) ve uzun dönemli (kronik) bazı olumsuz etkiler görülmektedir.

Kısa dönemli etkiler, pestisitlerin özellikle yüksek dozlarının insan sağlığı üzerinde gösterdiği acil tıbbi müdahale gerektiren durumlardır. Bu durum genellikle pestisitlerin bilinçli veya kazaen gıda maddelerine yüksek dozlarda karışması sonucu meydana gelen zehirlenmelerdir. Bunun yanı sıra pestisitlere uzun bir dönemde az miktarlarda maruz kalma sonucunda da çeşitli hastalıklar oluşabilmektedir. Bu durumlar ise kronik etki olarak adlandırılmaktadır. Kısaca belirtmek gerekirse, pestisitlerin kısa ve uzun dönemde insan sağlığı açısından olumsuz etki göstermeyecek dozunun belirlenmesinde MRL değeri dikkate alınmaktadır. Belirlenen MRL değerlerinin üzerinde pestisit içeren gıdaların sıklıkla tüketilmesinin kişisel özelliklerle (yaş, cinsiyet, bağışıklık düzeyi, geçirilmiş hastalıklar vb. gibi) bağlı olarak uzun dönemde pek çok sağlık problemine neden olacağı ve toplum sağlığı açısından bir tehlike oluşturacağı bilimsel çalışmalarda bildirilmektedir [9]. Ancak son yıllarda yapılan çalışmalarda çok daha farklı bir sorun dile getirilmekte ve yol açtığı akut ve kronik çeşitli sağlık sorunlarının yanı sıra pestisitlerin özellikle endokrin sistem üzerinde şimdiye kadar bilinenden daha karmaşık ve tehlikeli sağlık sorunlarına neden olabileceği vurgulanmaktadır [10].

## ENDOKRİN SİSTEM BOZUCU PESTİSİTLER

Endokrin sistem, hormon adı verilen kimyasal maddeleri aracılığı ile vücutta yaygın pek çok önemli fonksiyonun düzenlenmesi ve kontrolünde görevleri olan karmaşık bir sistemdir. Bu görevler arasında, doğumdan önceki dönemde fetüste seksüel farklılaşma, ergenlikte seksüel gelişme, yetişkin dönemde üreme fonksiyonlarının yanı sıra büyüme, metabolizma, sindirim, boşaltım ve kardiyovasküler fonksiyonlar gibi organizmanın birçok süreci sayılabilmektedir [11]. Gıdalar yoluyla alınan bazı kimyasallar endokrin sistem üzerinde bozucu etki

göstermekte ve endokrin bozucu kimyasallar (endocrine disrupting chemicals; EDC) olarak adlandırılmaktadır [12-14]. Pestisitler, fitatlar, dioksin ve furanlar, poliklorlu bifeniller, yüzey aktif maddeler, polisiklik aromatik hidrokarbonlar, ağır metaller ve bisfenol A bu kimyasallardan en önde gelenleridir [15].

Son yıllarda, bu kimyasalların gerek insanlar ve gerekse doğada yaşayan diğer canlılar için son derece tehlikeli özellikler taşıdığını ortaya koyan çeşitli bilimsel çalışmalar yapılmıştır. Bu çalışmalarda, endokrin sistem bozucu kimyasalların vücuda alınması durumunda, doğal hormonların sentezini, salınımını, taşınmasını, aktivitesini ve atılımını etkileyebildikleri tespit edilmiştir. Bu etkilenme ile aktivitesi taklit ya da inhibe edilmiş olan doğal hormonların katıldığı normal vücut fonksiyonları büyük ölçüde bozulabilmektedir. Sonuç olarak, bu kimyasallara yaşamın hangi döneminde maruz kalındığının da önemli olduğu göz önüne alınarak cinsiyet, üreme ve merkezi sinir sistemi gelişimi, genital sistem, tiroid ve bilişsel sistem ile ilgili bozukluklar ve erken veya geç ergenlik gibi sağlık sorunlarının ortaya çıkabileceği gösterilmiştir [12-14, 16-21]. İnsanda ve doğadaki birçok hayvan türünde (bazı balıklarda, amfibilerde, kuşlarda, memelilerde ve timsahlarda) bu tip olumsuz sonuçların açığa çıktığını gösteren pek çok çalışma bulunmaktadır [22-25].

Pestisitler endokrin sistem bozucu kimyasal maddeler içinde en önemli grubu oluşturmaktadır [20]. Gıda ürünlerinin üretiminde sayı ve çeşit olarak oldukça fazla sayıda pestisit kullanılmaktadır. Bu pestisitlerden bazılarının kullanılması yasaklanmıştır. Organik klorlu pestisitlerin kullanımı yıllardır yasak olsa da doğada uzun süre stabil kalan dirençli moleküler yapılarından ve endokrin bozucu etkilerinden ötürü birçok ülkede gıdalarda kalıntıları halen aranmaktadır [26]. Bu çalışmalar sadece gıdalarla sınırlı olmayıp insan sütlerinde de yapılmaktadır. Örneğin, insan sütünde organik klorlu pestisitlerin kalıntı miktarını belirlemeye yönelik olarak yapılan bir çalışmada, bu gruba üye pestisitlerden biri olan diklorodifenildikloroethan (4,4'-DDE) belirlenen temel kalıntı olmuştur [27].

Organik klorlu pestisitlerin kullanımı yasaklanmış olmasına rağmen; diğer pestisit gruplarından endokrin bozucu etkiye sahip olduğu bildirilen pek çok pestisit tarımsal üretimde kullanılmasına devam edilmektedir (Tablo 1). Örneğin, ülkemizde turuncgil ve mısır gibi ürünlerde halen kullanılan ve uluslararası literatürde üzerinde çok çalışma yapılan triazine grubu herbisitlerden biri olan atrazinin östrojen hormonu benzeri bir aktivite göstererek androjen hormonu üretimini olumsuz etkilediği, adrenal bezler üzerinde de olumsuz etkiler yaptığı çeşitli çalışmalarda bildirilmiştir [25, 28, 29, 30]. Yine ülkemizde çeşitli meyve ve sebze ürünlerinde kullanılan dikarboksimid grubu üyesi prosimidon ve iprodion isimli fungusitlerin kuvvetli androjen reseptörleri oldukları ve farelerde 2 haftalık bir maruziyet sonrasında hormonal sistem üzerinde olumsuz etkiler gösterdikleri bildirilmiştir [31].

Endokrin sistem bozucu kimyasalların, gıdalarda bulunmasına izin verilen maksimum kalıntı limitlerinden

daha düşük konsantrasyon seviyelerinde bu olumsuz sonuçlara yol açması konunun önemini daha da arttırmaktadır. Endokrin sistem bozucu kimyasallar, bir kimyasalın toksikolojik etkilerini belirlemekte ve değerlendirmekte kullanılan klasik doz-yanıt (dose-response) eğrisi şeklindeki doğrusal modele uygun toksisite göstermemektedir. Doğrusal modelde bir kimyasalın dozu azaldıkça toksik etkisinin de azalacağı öngörülmektedir. Oysa endokrin bozucu kimyasalların zararlı etkisi düşük dozlara doğru gidildikçe daha çok artış gösterebilmekte ve bu nedenle bu tip kimyasalların doz yanıt eğrisi *U biçimli eğri* olarak tanımlanmaktadır. Bu konu, bu tip kimyasalların toksik etkilerinin değerlendirilmesinde son derece önem taşımakta ve gıda güvenliği yaklaşımlarımızın temellerini oluşturan toksikolojik çalışmaları şüpheli bir konuma düşürmektedir. Buna ek olarak, bireyin anne karnında ve bebeklik ile erken çocukluk safhasında bu maddelere karşı daha duyarlı olduğu ve maruziyet sonucu oluşan olumsuz etkilerin çok daha fazla olacağı da bildirilmektedir [12-14, 32-34].

Endokrin sistem üzerindeki bozucu etkiler, pestisit etken maddesinin ilaç olarak imal edilmesinde kullanılan yardımcı bileşenlerin birinden de kaynaklanabilmektedir. Örneğin kuvvetli endokrin sistem bozucu etkiye sahip nonilfenol ethoksilat ve oktilfenol ethoksilat isimli maddeler pek çok herbisit ve insektisit için emülsifiye edici olarak kullanılmaktadır [12]. Ancak rutin pestisit kalıntısı analizlerinde bu kimyasallar aranmamaktadır. Düşük dozlarda olsalar da bir gıda ürününde birden fazla sayıda bulunan endokrin sistem bozucu kimyasalın toplam kalıntı miktarının sağlık üzerindeki olumsuz etkisinin daha fazla olacağı ise çok açıktır.

Bu bilimsel tespitler toplumsal kurumları harekete geçirmiş ve bu kimyasalların çevrede ve gıdalarda ne miktarlarda bulunduğu tespiti için akademik araştırmalar, denetim ve izleme çalışmaları yapılmaya başlanmıştır. Bu çalışmaların odak noktasında gıdalardaki kalıntı miktarlarının ne olduğu, ne tür sağlık sorunlarına yol açtıkları ve endokrin bozucu kimyasalları tespit edebilecek daha hassas ve güvenilir metotların geliştirilmesi konuları yer almaktadır [30,35-45].

## ENDOKRİN SİSTEM BOZUCU PESTİSİTLER VE ANALİZLERİNDE KULLANILAN ENSTRUMENTAL YÖNTEMLER

Yapılan literatür taraması sonucunda endokrin sistem üzerinde bozucu etkisi olduğundan şüphelenilen pestisitler ve hangi sınıfa dahil oldukları Tablo 1'de sunulmuştur. Pestisit analizlerine ilişkin literatür taraması yapılarak, Tablo 1'de adı geçen etken maddelerin analizlerinde kullanılan enstrümental analiz cihazlarında tabloya eklenmiştir. Gıda güvenliğini sağlamak amacıyla pestisit kalıntılarının belirlenmesinde doğru ve güvenilir metotlar kullanılması gerekmektedir. Kalıntı analizlerinde birbirinden farklı kütle analizörleri (kuadropol, uçuş zamanlı, kuadropolle-iyon tuzağı vs.) kullanılmaktadır. Günümüzde pestisit kalıntısı analizi çalışmalarında kullanılan en başarılı ve çok yönlü analiz cihazları arasında gaz kromatografisi tandem kütle spektrometresi (GC MS/MS) ile sıvı kromatografisi

tandem kütle spektrometresi (LC MS/MS) yer almaktadır. Bu cihazlar ile yapılan analitik çalışmaların çokluğu ve güncelliği temel alınarak Tablo 1'de sadece bu cihazlara yer verilmiştir. Analitik laboratuvarlarının temel hedeflerinden biri, kalitatif ve kantitatif analizler için uygun, verimli, hızlı ve aynı zamanda doğru çalışan metotlar geliştirmektir. Tandem kütle spektrometreleri

farklı ürün gruplarında çoklu analitlerin aynı enjeksiyonda kantitatif olarak belirlenmesinde verimli ve hızlı çalışan metotlar geliştirmek için öncelikli olarak tercih edilen sistemler arasındadır[48-52]. Buna ek olarak, bütün dünyada kalıntı izleme programlarında en yaygın olarak kullanılan enstrümantal analiz cihazları arasında yer almaktadırlar.

Tablo 1. Endokrin Sistem Bozucu Pestisitler ve Analizlerinde Kullanılan Cihazlar [12, 46, 53]

Pestisit	Sınıf	GC MSMS	LC MSMS	Pestisit	Sınıf	GC MSMS	LC MSMS
2,4-D	Herbisit		x	Isoproturon	Herbisit	x	
Asefat	İnsektisit		x	Linuron	Herbisit		x
Asetoklor	Herbisit	x	x	Malathion	İnsektisit	x	x
Alaklor	Herbisit	x	x	Mankozeb	Fungusit	x	
Aldikarb	İnsektisit		x	Maneb	Fungusit	x	
Aldrin	İnsektisit	x	x	Methiokarb	Herbisit		x
Amitrol	Herbisit		x	Methomil	İnsektisit		x
Atrazine	Herbisit		x	Methoksiklor	İnsektisit	x	
Bendiokarb	İnsektisit		x	Metolaklor	İnsektisit	x	
Benomil	Fungusit		x	Metribuzin	Herbisit	x	x
Bifenthrin	İnsektisit	x	x	Mevinfos	İnsektisit	x	x
Bioallethrin	İnsektisit	x		Mireks	İnsektisit	x	
Bitertanol	Fungusit	x	x	Molinate	Herbisit	x	x
Bupirimate	Fungusit		x	Miklobutanil	Fungusit	x	x
Kaptan	Fungusit	x		Nitrofen	Herbisit	x	
Karbaril	İnsektisit		x	Nonaklor	İnsektisit		x
Karbendazim	Fungusit		x	Nonaklor	İnsektisit		x
Karbofuran	İnsektisit		x	Oksamil	İnsektisit		x
Klordan	İnsektisit	x	x	Oksiklordan	İnsektisit	x	
Klordekon	İnsektisit	x		Parathion	İnsektisit	x	x
Klorfenvifos	İnsektisit	x	x	Penkonazol	Fungusit	x	x
Klorotalonil	Fungusit	x	x	Kuintozen	Fungusit	x	
Klorpirifos metil	İnsektisit	x	x	Pentaklorofenol	İnsektisit	x	
Siyanazin	Herbisit	x	x	Permethrin	İnsektisit	x	
Sihalothrin	İnsektisit	x		Fenothrin	İnsektisit	x	x
Sipermethrin	İnsektisit	x		Fenilfenol	Fungusit	x	
Siprokonazol	Fungusit	x	x	Fosfamidon	İnsektisit	x	x
DDT ve türevleri	İnsektisit	x		Pikloram	Herbisit	x	
Deltamethrin	İnsektisit	x	x	Piperonyl butoksit	Sinerjist	x	x
Demeton-s-metil	İnsektisit	x	x	Primikarb	İnsektisit		x
Dialifos	İnsektisit	x	x	Prokloraz	Fungusit		x
Diazinon	İnsektisit	x	x	Prosimidon	Fungusit	x	x
Diklorvos	İnsektisit	x	x	Prometrin	Herbisit	x	x
Dikofol	İnsektisit	x		Propanil	Herbisit	x	
Dieldrin	İnsektisit	x		Propazin	Herbisit		x
Diflubenzuron	İnsektisit	x	x	Propikonazol	Fungusit	x	
Dimethoat	İnsektisit	x	x	Propoksur	İnsektisit		x
Diuron	Herbisit		x	Prothiofos	İnsektisit	x	
Endosulfan	İnsektisit	x	x	Piridat	Herbisit		x
Endrin	İnsektisit	x		Pirifenoks	Fungusit		x
Epoksikonazol	Fungusit	x	x	Pirimethanil	Fungusit		x
Etridiazole	Fungusit		x	Piripiroksifen	İnsektisit	x	x
Fenarimol	Fungusit	x	x	Resmethrin	İnsektisit	x	
Fenbukonazol	Fungusit	x	x	Simazine	Herbisit	x	x
Fenitrothion	İnsektisit	x	x	Tebukonazol	Fungusit	x	x
Fenoksikarb	İnsektisit	x		Tetramethrin	İnsektisit	x	
Fenvalerat	İnsektisit	x		Thiazopir	Herbisit		x
Fipronil	İnsektisit		x	Thiram	Fungusit	x	
Flusilazol	Fungusit	x	x	Tolklofos-metil	İnsektisit	x	x
Flutriafol	Fungusit	x		Toksafene	İnsektisit	x	
Fluvalinat	İnsektisit	x		Triadimefon	Fungusit	x	x
Glifosfat	Herbisit		x	Triadimenol	Fungusit	x	x
HCB	Fungusit	x		Tribenuron metil	Herbisit		x
HCH (lindane)	İnsektisit	x	x	Triklorfon	İnsektisit	x	x
Heptaklor	İnsektisit	x		Trifluralin	Herbisit	x	x
Hegzakonazol	Fungusit	x	x	Vinklozolin	Fungusit	x	x
Ioksinil	Herbisit		x	Zineb	Fungusit	x	
Iprodion	Fungusit	x	x	Ziram	Fungusit	x	

Tablo 1 incelendiğinde endokrin bozucu özellik gösterdiğinden şüphelenilen pestisitlerin büyük bir çoğunluğunun insektisit (57 adet) olduğu gözlenmektedir. İnsektisitleri 34 adet ile fungusitler ve 24 adet ile herbisitler izlemektedir. Hem GC MS/MS ve hem de LC MS/MS ile analiz edilebilen pestisitler için her iki cihaza da atıf yapılmıştır.

## SONUÇ

Türkiye, tarım ürünleri üretiminde, özellikle meyve ve sebze üretiminde dünyanın en önemli ilk beş ülkesinden biridir. Bilindiği gibi örtü altı üretim daha hassas koşullarda yapılmakta ve bu üretim yönteminin ihtiyaç duyduğu gübre ve tarım ilacı miktarı normal koşullardaki üretimden daha fazla olmaktadır. Örneğin ülkemizdeki örtü altı üretimin en yoğun olduğu bölge olan Antalya'da tarımda kimyasal madde kullanımı özellikle son 10 yılda giderek artmış ve sadece pestisitlerde yıllık 5000 tondan daha fazla bir rakama ulaşmıştır [54]. En çok kullanılan ilaç grubu nematosit ve fumigantlar olup bunu insektisitler ve fungusitler grubu pestisitler izlemektedir. Türkiye'de 2009 yılı itibarıyla üretilen pestisit miktarı ithalat rakamları da dâhil olmak üzere 53.669.356 kg olarak belirlenmiştir [55]. Buna göre 2009 yılında ülkemizde üretilen pestisitlerin yaklaşık olarak %11'i Antalya ilinde kullanılmıştır. Ülkemizde yıllık pestisit tüketiminin yaklaşık %40'unun, Adana, İçel ve Antalya illerinde gerçekleştiği ve Adana'da pestisit kullanım oranı %10,4 iken İçel ilinde bu oranın %15,7 olduğu bildirilmektedir [56]. Gıda Tarım ve Hayvancılık Bakanlığı tarafından her yıl, belirli sayıda gıda ürünü için pestisit kalıntılarını belirlemeye yönelik denetim-izleme çalışmaları yapılmaktadır. Ancak bu çalışmalar denetim-izleme faaliyetini yapan laboratuvarın analitik ölçüm olanakları (elde mevcut donanım ile kaç adet pestisit etken maddesinin analiz edilebildiği) ile sınırlı kalmakta ve Tablo 1'de belirtilen endokrin sistem bozucu olabileceği belirtilen pestisitlerin tümü için kapsamlı ve iyi planlanmış bir izleme çalışması ne yazık ki yapılamamaktadır. Konu bu anlamda irdelendiğinde, özellikle pestisit kullanımının yoğun olduğu örtü altı tarım teknikleri ile üretilen gıda ürünlerinde endokrin sistem bozucu pestisitlerin kalitatif ve kantitatif olarak kalıntılarının araştırılmasının bir gereklilik olduğu düşünülmektedir.

## KAYNAKLAR

- [1] Delen, N., Durmuşoğlu, E., Güncan, A., Güngör, N., Turgut, C., Burçak, A., 2005. Türkiye' de pestisit kullanımı, kalıntı ve organizmalarda duyarlılık azalışı sorunları. *Türkiye Ziraat Mühendisliği VI. Teknik Kongresi*, Ankara, s629-648.
- [2] Sannino, A., Bolzoni, L., Bandini, M., 2004. Application of liquid chromatography with electrospray tandem mass spectrometry to the determination of a new generation of pesticides in processed fruits and vegetables. *Journal of Chromatography A* 1036: 161–169.
- [3] Yüce, T.Y., 2006. Gıdalarda Organoklorlu ve Organofosforlu Pestisitlerin Miktar Tayini Metot Validasyonu. Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul, 71s.

- [4] Kaushik, G., Satya, S., Naik, S.N., 2009. Food processing a tool to pesticide residue dissipation – A review. *Food Research International* 42: 26–40.
- [5] Niessen, W.M.A., 2010. Group-specific fragmentation of pesticides and related compounds in liquid chromatography–tandem mass spectrometry. *Journal of Chromatography A* 1217: 4061–4070.
- [6] Padavoni, L., Trevisan, M., Capri, E. 2004. A calculation procedure to assess potential environmental risk of pesticides at the farm level. *Ecological Indicators* 4:111–123.
- [7] Atreya, K., 2008. Health costs from short-term exposure to pesticides in Nepal. *Social Science & Medicine* 67: 511–519.
- [8] Anonim, 2009a. Gıda Tarım ve Hayvancılık Bakanlığı. <http://www.gkgm.gov.tr/mevzuat/kodeks/2009-62.html>.
- [9] Stoelting, P.M., Pfeil, R., Solecki, R., Ulbrich, B., Grote, K., Ritz, V., Banasiak, U., Hirsch, B.H., Moeller, T., 2011. Assessment strategies and decision criteria for pesticides with endocrine disrupting properties relevant to humans. *Reproductive Toxicology* 31 (4): 574-84.
- [10] Flynn, K., 2011. Dietary exposure to endocrine-active pesticides: Conflicting opinions in a European Workshop. *Environment International* 37: 980–990.
- [11] Witorsch, R.J., 2002. Endocrine disruptors: Can biological effects and environmental risks be predicted. *Regulatory Toxicology and Pharmacology* 36, 118–130.
- [12] Mckinlay, R., Plant, J.A., Bell, J. N. B., Voulvoulis, N., 2008. Endocrine disrupting pesticides: Implications for risk assessment. *Environment International* 34: 168–183.
- [13] Mckinlay, R., Plant, J.A., Bell, J.N.B., Voulvoulis, N., 2008. Calculating human exposure to endocrine disrupting pesticides via agricultural and non-agricultural exposure routes. *Science of the Total Environment* 398: 1–12.
- [14] Schug, T.T., Janesick, A., Blumberg, B., Heindel, J.J., 2011. Endocrine disrupting chemicals and disease susceptibility. *Journal of Steroid Biochemistry & Molecular Biology* 127: 204–215.
- [15] Nollet, L. 2011. Analysis of Endocrine Disrupting Chemicals, Blackwell Publishing Limited, 471p. USA.
- [16] Helaleh, M.I.H., Takabayashi, Y., Fujii, S., Korenaga, T., 2001. Gas chromatographic–mass spectrometric method for separation and detection of endocrine disruptors from environmental water samples. *Analytica Chimica Acta* 428: 227–234.
- [17] Fossi, M. C., Casini, S., Ancora, S., Moscatelli, A., Ausili, A., Sciara, G.N., 2001. Do endocrine disrupting chemicals threaten Mediterranean swordfish? Preliminary results of vitellogenin and *Zona radiata* proteins in *Xiphias gladius*. *Marine Environmental Research* 52: 477–483.
- [18] Colosio, C., Tiramani, M., Maroni, M., 2003. Neurobehavioral effects of pesticides: state of the art. *Neurotoxicology* 24: 577–591.
- [19] Eertmans, F., Dhooge, W., Stuyvaert, S., Comhaire, F., 2003. Endocrine disruptors: effects on male

- fertility and screening tools for their assessment. *Toxicology in Vitro* 17: 515–524.
- [20] Colborn, T., 2004. Neuro development and endocrine disruption. *Environmental Health Perspectives* 112(9): 944–949.
- [21] Waring, R. H., Harris, R.M., 2005. Endocrine disruptors: A human risk? *Molecular and Cellular Endocrinology* 244: 2–9.
- [22] Uzumcu, M., Suzuki, H., Skinner, M.K., 2004. Effect of the anti-androgenic endocrine disruptor vinclozolin on embryonic testis cord formation and postnatal testis development and function. *Reproductive Toxicology* 18: 765–774.
- [23] Hayes, T. B., Case, P., Chui, S., Chung, D., Haefele, C., Haston, K., Lee, M., Mai, V. P., Marjuoa, Y., Parker, J., Tsui, M., 2006. Pesticide mixtures, endocrine disruption, and amphibian declines: are we underestimating the impact? *Environmental Health Perspectives* 114 (1): 40–50.
- [24] Guillette L.J. 2006. Endocrine disrupting contaminants—beyond the dogma. *Environmental Health Perspectives* 114 (1): 9–12.
- [25] Belloni, V., Fulgheri, F.D., Zaccaroni, M., Consiglio, E., Angelis, G., Testai, E., Santochirico, M., Alleva, E., Santucci, D., 2011. Early exposure to low doses of atrazine affects behavior in juvenile and adult CD1 mice. *Toxicology* 279: 19–26.
- [26] Damgaard, I.N., Skakkebaek, N.E., Toppari, J., Viranen, H.E., Shen, H., Schramm, K.W., Petersen, J.H., Jensen, T.K., Main, K.M., 2006. Persistent pesticides in human breast milk and cryptorchidism. *Environmental Health Perspectives* 114(7): 1133–1138.
- [27] Çok, I., Mazmanci, B., Mazmanci, M.A., Turgut, C., Henkelmann, B., Schramm, K.W., 2012. Analysis of human milk to assess exposure to PAHs, PCBs and organochlorine pesticides in the vicinity Mediterranean city Mersin, Turkey. *Environment International* 40: 63–69.
- [28] Sanderson, J.T., Seinen, W., Giesy, J.P., Berg, M., 2000. 2-Chloro-s-triazine herbicides induce aromatase (CYP19) activity in H295R human adrenocortical carcinoma cells: a novel mechanism for estrogenicity? *Toxicological Sciences* 54(1):121–7.
- [29] Cocco, P., 2002. On the rumors about the silent spring. Review of the scientific evidence linking occupational and environmental pesticide exposure to endocrine disruption health effects. *Cadernos de Saúde Pública* 18(2): 379–402.
- [30] Mou, R.X., Chen, M., Cao, Z.Y., Zhu, Z.W., 2011. Simultaneous determination of triazine herbicides in rice by high-performance liquid chromatography coupled with high resolution and high mass accuracy hybrid linear ion trap-orbitrap mass spectrometry. *Analytica Chimica Acta* 706: 149–156.
- [31] Stoker T.E., Kavlock R.J., 2010. Pesticides as Endocrine-Disrupting Chemicals. Hayes' Handbook of Pesticide Toxicology (Third Edition) p.551-56.
- [32] Gupta, C., 2000. Reproductive malformation of the male offspring following maternal exposure to estrogenic chemicals. *Proceedings of the Society for Experimental Biology and Medicine* 224(2): 61–68.
- [33] Witorsch, R.J., 2002. Low-dose in utero effects of xenoestrogens in mice and their relevance to humans: an analytical review of the literature. *Food and Chemical Toxicology* 40: 905–912.
- [34] Takayanagi, S., Tokunaga, T., Liu, X., Okada, H., Matsushima, A., Shimohigashi, Y., 2006. Endocrine disruptor bisphenol A strongly binds to human estrogen-related receptor (ERR) with high constitutive activity. *Toxicology Letters* 167: 95–105.
- [35] Martinez, R.C., Rodriguez-Gonzalo, E., Revilla-Ruiz, P., 2006. Determination of endocrine-disrupting compounds in cereals by pressurized liquid extraction and liquid chromatography–mass spectrometry study of background contamination. *Journal of Chromatography A* 1137: 207–215.
- [36] Barrek, S., Cren-Olivé, C., Wiest, L., Baudot, R., Arnaudguilhem, C. And Grenier-Loustalot, M.F., 2009. Multi-residue analysis and ultra-trace quantification of 36 priority substances from the European Water Framework Directive by GC–MS and LC-FLD-MS/MS in surface waters. *Talanta* 79: 712–722.
- [37] Hogenboom, A.C., Leerdam, J.A., Voogt, P., 2009. Accurate mass screening and identification of emerging contaminants in environmental samples by liquid chromatography-hybrid linear ion trap Orbitrap mass spectrometry. *Journal of Chromatography A* 1216: 510-519.
- [38] Huskova, R., Matisova, E., Svorca, L., Mocaka, J., Kirchner, M., 2009. Comparison of negative chemical ionization and electron impact ionization in gas chromatography–mass spectrometry of endocrine disrupting pesticides. *Journal of Chromatography A* 1216: 4927–4932.
- [39] Barriada-Pereira, M., Serôdio, P., González-Castro, M.J., Nogueira, J.M.F., 2010. Determination of organochlorine pesticides in vegetable matrices by stir bar sorptive extraction with liquid desorption and large volume injection-gas chromatography–mass spectrometry towards compliance with European Union directives. *Journal of Chromatography A* 1217 (1): 119–126.
- [40] Malik, A.S., Blasco, C., Pico, Y., 2010. Liquid chromatography-mass spectrometry in food safety. *Journal of Chromatography A* 1217(25): 4010-4040.
- [41] Petrovic, M., Farré, M., Lopez De Alda, M., Perez, S., Postigo, C., Kock, M., Radjenovic, J., Gros, M., Barcelo, D., 2010. Recent trends in the liquid chromatography–mass spectrometry analysis of organic contaminants in environmental samples. *Journal of Chromatography A* 1217 (25): 4004–4017.
- [42] Lafleur, A.D., Schug, K.A., 2011. A review of separation methods for the determination of estrogens and plastics-derived estrogen mimics from aqueous systems. *Analytica Chimica Acta* 696: 6–26.
- [43] Schilirò, T., Gorrasi, I., Longo, A., Coluccia, S., Gilli, G., 2011. Endocrine disrupting activity in fruits and vegetables evaluated with the E-screen assay in

- relation to pesticide residues. *Journal of Steroid Biochemistry & Molecular Biology* 127: 139–146.
- [44] She, Y., Wang, J., Zheng, Y., Cao, W., Wang, R., Dong, F., Liu, X., Qian, W., Zhang, H., Wu, L., 2012. Determination of nonylphenol ethoxylate metabolites in vegetables and crops by high performance liquid chromatography–tandem mass spectrometry. *Food Chemistry* 132: 502–507.
- [45] Sinha, S.N., Vasudev, K., Rao, M.V.V., 2012. Quantification of organophosphate insecticides and herbicides in vegetable samples using the “Quick Easy Cheap Effective Rugged and Safe” (QuEChERS) method and a high-performance liquid chromatography–electrospray ionisation–mass spectrometry (LC–MS/MS) technique. *Food Chemistry* 132: 1574–1584.
- [46] Mnif W., Hassine A.I.H., Bouaziz A., Bartegi A., Thomas O., Roig B., 2011. Effect of endocrine disruptor pesticides: A review. *International Journal of Environmental Research and Public Health* 8: 2265-2303.
- [47] Anonymous 2009. Pesticide Analyzer Reference. Thermo Fisher Scientific Inc. 182p.
- [48] Mol, H.G., Van Dam, R.C., Steijger, O.M., 2003. Determination of polar organophosphorus pesticides in vegetables and fruits using liquid chromatography with tandem mass spectrometry: selection of extraction solvent. *Journal of Chromatography A* 1015: 119-127.
- [49] Klein, J., Alder, L., 2003. Applicability of gradient liquid chromatography with tandem mass spectrometry to the simultaneous screening for about 100 pesticides in crops. *The Journal of AOAC International* 86: 1015-1037.
- [50] Frenich, A.G., Vidal, M.J.L., Lopez, T.L., Aguado, S.C., Salvador, I.M., 2004. Monitoring multi-class pesticide residues in fresh fruits and vegetables by liquid chromatography with tandem mass spectrometry. *Journal of Chromatography A* 1048: 199–206.
- [51] Granby, K., Andersen, J.H., Christensen, H.B., 2004. Analysis of pesticides in fruit, vegetables and cereals using methanolic extraction and detection by liquid chromatography–tandem mass spectrometry. *Analytica Chimica Acta* 520: 165–176.
- [52] Goto, T., Ito, Y., Yamada, S., Matsumoto, H., Oka, H., Nagase, H., 2006. The high throughput analysis of N-methyl carbamate pesticides in fruits and vegetables by liquid chromatography electrospray ionization tandem mass spectrometry using a short column. *Analytica Chimica Acta* 555: 225–232.
- [53] Anonymous, 2012. EU Reference Laboratories for Residues of Pesticides: <http://www.crl-pesticides-datapool.eu>.
- [54] Anonim, 2011. Antalya İl Tarım Master Planı. Antalya Tarım İl Müdürlüğü Yayınları, 726 s.
- [55] Anonim, 2010. 2001-2009 Yılları Arası Bitki Koruma Ürünleri İstatistik Bilgileri. <http://www.kkgm.gov.tr/genel/birimfaal.html>.
- [56] Akbaba, Z.B., 2010. Adana İli Turunçgil Yetiştiriciliği ve İnsektisit Kullanımının Değerlendirilmesi. Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Adana, 89 s.
- 
-