

Pestisitlerin Önemi ve Ekosisteme Etkileri

Abdullah Akdoğan, Ümit Divrikli, Latif Elçi

Pamukkale Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Kınıklı, Denizli

Geliş Tarihi (Received): 01.02.2012, Kabul Tarihi (Accepted): 28.03.2012

✉ Yazışmalardan Sorumlu Yazar (Corresponding author): akdogan@pau.edu.tr (A. Akdoğan)

☎ 0 258 296 36 05 📠 0 258 296 35 35

ÖZET

Pestisitler doğal çevre, yararlı böcekler, balıklar ve diğer sucul organizmalara ek olarak insanlar, memeliler ve kuşlar için toksik etkilere sebep olabilirler. Pestisitler olarak herbisitler, insektisitler ve fungusitler dünyada geniş ölçüde kullanılmaktadır. Bu pestisitler arasında s-triazin grubu ve organofosfor pestisitlerin (OPPs) endokrin sistem fonksiyonunu bozarak kanser riskini arttırdığı bilinmektedir. Bu sebeple çevre ekolojisinde pestisit derişimlerinin tayini önemlidir. Bu derlemede pestisitlerle ilgili bilgiler verilmekte ve pestisit kullanımının ekosisteme etkileri irdelenmektedir.

Anahtar Kelimeler: Pestisit, Gıda, Çevre, Sağlık

Importance of Pesticides and their Effects on Ecosystem

ABSTRACT

Pesticides can cause toxic effect on natural environment, beneficial insects, fish and other aquatic organisms as well as humans, mammals and birds. Herbicides, insecticides and fungicides are widely used as pesticides around the world. Among these pesticides, organophosphor (OPPs) and s-triazine pesticides are known to impair the function of the endocrine system in humans, which increases the risk of cancer diseases. Therefore, the determination of pesticide concentrations in the environmental ecology has become an important concern. The pesticides that are widely used and their effects on ecosystems are reviewed in this study.

Key Words: Pesticide, Food, Environment, Health

GİRİŞ

Günümüzde beslenme ihtiyacı dünya nüfusu ile doğru orantılı olarak artış göstermektedir. Gıda ihtiyacını karşılamak için bitkisel ürünlerin üretiminde bazı hastalıklar ile zararlılar ve yabancı otlardan dolayı ürünlerde yaklaşık %65'e varan kayıplar olmaktadır. İstatistiklere göre bu şekildeki ürün kaybı 23 milyon ton olup 150 milyon insanın bir yıllık ihtiyacı kadardır [1]. Bu sebeple üreticiler tarımsal alanlardaki verimi arttırmak ve gıda maddelerinin dayanım sürelerini uzatabilmek için farklı yöntemler kullanılmaktadır. Bu yöntemlerden birisi tarımsal alandaki ürün verimliliğini artıran tarımsal mücadele adı altında yapılan kimyasal mücadele

yöntemidir. Aslında bu yöntemin temelini pestisitlerin kullanımı oluşturmaktadır. Pestisitler tarım ürünlerini zararlı böcekler, patojen organizmalar ve yabancı otlardan korumak, ürün kalitesini ve verimi arttırmak için kullanılırlar.

Genel tanımlamaya göre pestisitler, tarım ürünlerinin veya hayvansal gıdaların üretimi, hasatı, depolanması ve taşınması esnasında zarar veren böcekleri, yabancı otları, mikroorganizmaları ve diğer zararlıları kontrol etmek veya bunların zararlarını önlemek üzere kullanılan kimyasal madde veya maddeler karışımıdır [2]. Amerikan Çevre Koruma Ajansı'na (EPA) göre ise pestisitler bitki haşerelerini önleyen, tahir eden, geri

püskürten ya da azaltan bir madde veya maddeler karışımı olarak tanımlanmaktadır. Burada pestisit denince sadece insektisitler (böcek öldürücü ilaçlar) akla gelmemeli, bunun yanında herbisitler (zararlı bitki öldürücü), fungusitler (mantar öldürücü ilaç) ve zararlıları önlemeye yarayan diğer maddeler de düşünülmalıdır [3].

Pestisitler, doğrudan bitkilere ya da toprağa uygulanmazlar. Çünkü bunlar zehirli maddeler oldukları için, zararlılara karşı insan ve çevre sağlığını en az zararlı olacak şekilde bazı yardımcı maddelerle (katı, sıvı) birlikte karıştırılarak kullanılırlar. Bu karışımındaki pestisite "etken madde" veya "aktif madde" adı verilir. Her zehirli madde pestisit olarak kullanılamaz ve adlandırılmaz. Bir zehirli maddenin pestisit olarak kabul edilebilmesi için biyolojik olarak aktif olmalı, etkili olmalı, yeteri kadar kararlı olmalı, kullanıcılar, üçüncü şahıslar ve tüketiciler açısından güvenilir olmalı, besi hayvanları açısından güvenilir olmalı, yaban hayatı ve faydalı organizmalar için zararlı olmamalı, çevre için kabul edilebilir olmalı ve ticaretle probleme sebep olmayacak özellikleri taşıması gerekir [2]. Pestisitlerin taşınması gereken tüm bu özellikler Birleşmiş Milletler Gıda ve Tarım Örgütü (FAO) ve Dünya Sağlık Örgütü (WHO) tarafından belirlenip belli esaslara bağlanarak, bu özelliklerin tayin edilebilmesi için standart metotlar geliştirilmiştir. Pestisit kullanımı uygulama öncesinden sonrasına kadar geçen her bir aşaması birçok disiplinle ilişkilidir. Bunlar arasında tarım, gıda, kimya, tıp, ekonomi ve mühendislik sayılabilir.

Türkiye'de pestisit kullanımı II. Dünya Savaşı'ndan sonra başlamıştır. Tarım ilaçları kullanımı da doğal olarak bu süreçle birlikte gelişmeye başlamıştır. Ülkemizde tarımı yapılan kültürel bitkileri, sayıları 200'ü aşan hastalık ve zararlıların tehdidi altında olup yeterli mücadele yapılmadığı için toplam ürünün yaklaşık 1/3'ü kayba uğramaktadır. Bu kayıpların önlenmesinde çeşitli pestisitler kullanılmaktadır. Çeşitli bileşimlerdeki pestisitlerden ülkemizde yılda 30000 ton civarında kullanılmaktadır [4]. Bu miktar, Amerika Birleşik Devletleri'nde 293000, İtalya'da 43000, Fransa'da 41000, İngiltere'de 30000 ve Almanya'da 25000 tondur. Bu verilerden de görüldüğü gibi dünyada en fazla pestisit tüketen ülke ABD'dir. Ülkemiz pestisit kullanımında dünyadaki diğer ülkelere göre daha gerilerde yer almaktadır. Ülkemizin sebze ve meyve ihtiyacının büyük bir kısmını karşılayan Akdeniz ve Ege bölgelerinde tüketilen pestisit miktarı Türkiye ortalamasının çok üzerindedir. Bu oranlar Ege bölgesi için 1998 yılı verilerine göre %17.10'luk dilimde yer alırken, Akdeniz bölgesi %24.92 ile en yüksek dilimi oluşturmaktadır [5]. Bu bakımdan yoğun bir şekilde tüketilen pestisitlerin çevre ve sağlık açısından taşımakta olduğu risklerin araştırılması önemli bir çalışma konusu olmaktadır.

Ülkemizde yapılan araştırmalarda 1979-2002 yılları arasında en çok kullanılan pestisit gruplarını sırasıyla insektisitler, herbisitler, fungusitler ve akarisitler oluşturmaktadır. Avrupa Birliği (AB) ile kıyaslandığında, hektara (Ha) düşen pestisit miktarı olarak AB ülkelerinin çok gerisinde olduğumuz görülmektedir. Hektara kullanılan pestisit miktarımız 1990'larda 400-500 g iken,

2006 yılında bu değer 705 g'a ulaşmıştır. Bu artışa rağmen, Hollanda'nın 13.8 ve Yunanistan'ın 13.5 kg/lık tüketimleri ile kıyaslandığında bizim tüketimimizin çok gerilerde olduğu görülmektedir. 2002 yılı sonuna kadar atrazin, monokrotofos, paration-metil gibi bazı pestisitler ABD'de yasaklanmış ya da kısıtlanmış ve AB'de ruhsatı geri çekilmiş olmalarına karşın [6], halen Türkiye'de bunların kullanımına/satışına devam edildiği belirtilmektedir.

Ülkemizde pestisit kalıntılarıyla ilgili çalışmalar 1959 yılında Ankara Zırai Mücadele İlaç ve Aletleri Enstitüsü Kalıntı Analiz Laboratuvarı'nın kurulmasıyla başlamıştır ve ilk çalışma Otacı ve Güvener tarafından yapılmıştır [5]. Gıda örneklerindeki pestisit miktarlarını değerlendirirken, dünyada en çok Avrupa Birliği Direktifleri [7] dikkate alınırken, ülkemizde ise Ocak 2005 tarih 11-25697 sayılı Resmi gazetede yayınlanan "Türk Gıda Kodeksi Gıdalarda Maksimum Bitki Koruma Ürünleri Kalıntı Limitleri Tebliği" kullanılmaktadır [8]. Pestisitlerin maksimum kalıntı limitleri (MRL) denince Avrupa Birliği Limitleri ve Türk Gıda Kodeksi yanında Birleşmiş Milletler Gıda ve Tarım Örgütü (FAO) Kodeks Limitleri ve EPA Limitleri de kullanılmaktadır [9].

Bu derlemenin amacı genel olarak pestisitleri etki gruplarına göre sınıflandırıp, ekosistem üzerine olan olumsuz etkilerinin; özellikle de, tarımsal ürünlerdeki pestisit kalıntıları esas alınarak açıklamaktır. Bu bağlamda gıda, toprak ve su örneklerinde bulunabilecek pestisitlerin neden olabileceği hedef olmayan diğer organizmalar ve çevre üzerindeki olumsuz etkileri de incelenmiştir.

PESTİSİTLERİN SINIFLANDIRILMASI

Pestisitler görünüşü, etkin maddelerinin kimyasal yapısı, elde edildikleri kaynak, etkiledikleri zararlı grubuna göre farklı biçimlerde sınıflandırılmaktadır [10,11]. Tablo 1 pestisitlerin sınıflandırılmasını göstermektedir. En yaygın kullanılan gruplandırma kullanıldıkları zararlı grubuna göre olmaktadır. Bu grupta yer alan bazı pestisitlere insektisit, herbisit, fungusit ve bakterisit (bakteri öldürücü) örnek olarak verilebilir. Bunlardan en çok kullanılan ve araştırma konusu olan herbisit, insektisit ve fungusitlerdir.

Herbisitler

Herbisit bitkileri istenmeyen yabancı otlardan kurtarmak için kullanılan kimyasal ilaçların genel ismidir. Pestisitlerden olan herbisitlerin dünyadaki kullanımının %50'sini teşkil etmesi, herbisitler üzerindeki çalışmaların artmasına neden olmuştur. Toprakta herbisitler bitkiler (birincil üretici), otçul hayvanlar yoluyla daha üst seviyeye transfer edilir (birincil tüketici), daha sonra etçil hayvan (ikincil tüketici) ve üçüncül tüketiciler tarafından alınırlar. Çeşitli besin zincirlerinde herbisitlerin transferi; herbisitlerin tipine, ortam pH'sına, sıcaklık ve nem miktarına, toprağın organik madde içeriğine, büyümenin evresine ve hayvan türlerine bağlıdır [13,14]. Herbisitler besin zinciri içinde dirençli olduklarından insan, hayvan ve çevre için potansiyel tehlikelidirler [15]. Herbisitler hidroliz, biyodegradasyon veya fotoliz (ışınal bozunma)

ile bitkilerde ve toprakta metabolize olabilmektedir. Bunun sonucunda oluşan ara metabolitler daha fazla toksik etki gösterebilmektedirler [16]. Herbisitlerin en önemli kimyasal sınıfında 1,3,5-triazinler (atrazin ve simazin gibi), üreaz (diuron ve izoproturon gibi) ve sülfonil üreaz (klorosulfuron ve tribenuron gibi) yer almaktadır [17]. Bu herbisitlerin bazılarının açık yapıları Şekil 1'de verilmiştir. Özellikle triazin grubunda yer alan herbisitler mısır ve maydanoz yetiştiriciliğinde kullanılmakta ve bu yolla metabolik besin zincirine karışarak bazı toksik etkilere neden olmaktadır. Triazin grubu herbisitlerin besin zincirlerindeki biyolojik birikimleri sonucu endokrin sistem fonksiyonunu bozarak kanser riskini artırmaktadır. Bu sebeple çevre ekolojisindeki triazinlerin derişimlerinin takip edilmesi önem kazanmaktadır [13,18]. Bu etkilerinden dolayı

2000 yılında Avrupa'da ve 2001 yılında da Amerika'da bu herbisitlerin yerini triketon grubu pestisitler (mezotrin ve sülkotrin gibi) almaya başlamıştır [19]. Mezo-trin bitkilerde 4-hidroksifenil-piruvat-dehidrogenaz enziminin inhibisyonuna neden olmaktadır. Mezo-trin'in topraktaki kalıntı miktarı biber, salatalık, domates lahanaya ve fasulye üretimini etkileyebilir. Mezo-trinin yarılanma ömrü toprağın organik madde içeriğine ve suda pH'ya göre değişiklik göstermektedir [20,21]. EPA'nın sıçan, fare ve köpek plazma örnekleri üzerinde yapılan çalışmalarda tirozin enzim seviyesinde artış gösterdiği belirlenmiş ancak kronik olarak sağlığa etkisi olmadığı belirtilmiştir. Bu bakımdan araştırmacılar tarafından mezo-trin'in sağlık üzerine olan etkileri halen tartışma konusudur [22].

Tablo 1. Pestisitlerin sınıflandırılması [10, 11]

Formülasyon şekillerine göre	Formülasyonlar
Kullanıldıkları zararlı grubuna göre*	<p>Toz ilaçlar (Dust), Islanabilir toz ilaçlar (WP), Emülsiyon konsantre ilaçlar (EC veya EM), Solüsyon konsantre ilaçlar (SC), Suda çözünebilir toz ilaçlar (SP), Yazlık ve kışlık yağlar, Granüller (G), Peletler, Tabletler, Toz tohum ilaçları, Sıvı tohum ilaçları, Aerosoller, Zehirli yemler, Kapsül şekli verilmiş formülasyonlar, Akıcı konsantreler (FC), Kuru akışkanlar</p> <p>İnsektisit: böcek öldürücü; Fungisit: mantar öldürücü, Herbisit: yabancı ot öldürücü, Akarisit: örümcek öldürücü, Bakterisit: bakteri öldürücü, Afisit: yaprak biti öldürücü, Rodentisit: kemirgen öldürücü, Nematosit: nematod öldürücü, Molluskisit: salyangoz öldürücü, Algisit: algleri öldürücü, Fungostatik: mantar faaliyetlerini durdurucu, Avenisit: kuşları öldürücü veya kaçırıcı, Repellent: böcek ve tavşan gibi zarar veren hayvanları kaçırıcı, Aktraktan: zararlı hayvanları kendine çeken, Ovisidit: kene ve böcek yumurtası öldürücü, Feromonos: böceklerin üremelerini engelleyici, Mikrobiyal pestisitler: mikroorganizmaları öldürücü.</p>
İçerdikleri etkili maddenin yapısına göre	<ul style="list-style-type: none"> • Organik klorlu bileşikler <ul style="list-style-type: none"> ❖ Diklordifenil triklor etan (DDT) ❖ Benzen heksaklorür (BHC) ❖ Siklodien grubu bileşikler: Klordan, Heptaklor, Aldrin, Dieldrin, İso-drin, Endrin, Endosülfan ve Toksafen • Organik fosforlu bileşikler • Karbamatlar • Sentetik pyrethroidler
Kontrol ettiği zararlının bulunduğu yere göre	<ul style="list-style-type: none"> • Kültür bitkilerindeki zararlılara karşı • Orman zararlılarına karşı • Kerestelerin korunması için • Depodaki ürüne zarar vericilere karşı • Ev böceklerine karşı, karasinek ve sivrisinek gibi hastalık taşıyıcılara karşı • Hayvan ve insanlardaki dış parazitlere karşı kullanımlarına göre sınıflandırılırlar.

*: Bu sınıfta EPA tarafından yeni alt gruplara da yer vermiştir: Defoliantlar: yaprak dökücü, Dessikantlar: kurutucu, İnsekt Gelişimi Düzenleyici: böceklerin koza halinden olgunlaşmalarına yardımcı olanlar, Bitki Gelişimi Düzenleyici: gübre gibi maddelerle bitkinin gelişmesine yardımcı olanlar.

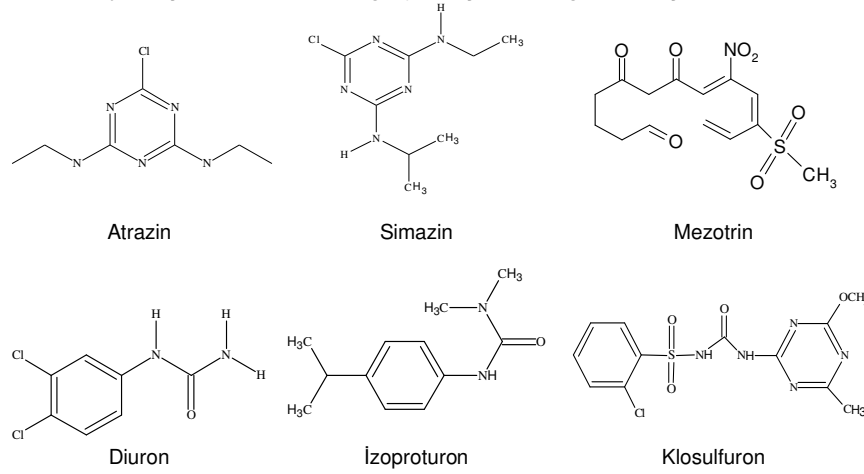
İnsektisitler

İnsektisit istenmeyen böceklerin öldürülmesini sağlayan kimyasal ilaçların genel ismidir. Günümüzde en çok sentetik insektisitler kullanılır. Bu insektisitler arasında en çok organoklorlu (siklodienler, diklor difenol trikloreten (DDT) vb), organo fosforlu (kloropirifos, fention vb) ve karbamat (aldikarb, metiyokarb vb)

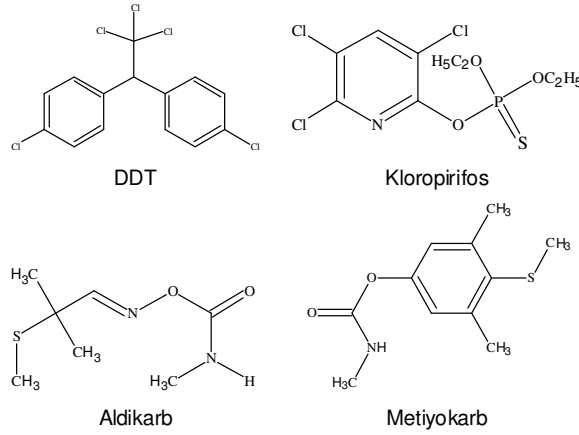
pestisitleri kullanılmaktadır (Şekil 2). Bu grupta yer alan organofosfor (OPPs) ve karbamatlı pestisitler genellikle kolinesteraz inhibitörü olarak da sınıflandırılırlar [17]. Organofosfor pestisitleri pamuk, tütün, şeker kamışı, bağcılıkta ve sebzeler gibi çok geniş bir alanda kullanılmaktadır. Bağcılıktaki uygulaması son yıllarda son bulmuştur. Organofosfor pestisitler tüm hayvanlar ve insanlar için toksik özellik göstermektedir. Bu

bakımdan toprak ve su gibi çevresel örneklerinin OPPs içeriklerinin ölçülmesi önemlidir [23]. Organofosfat pestisitler sinir gazına benzemektedir. Toksik etkisi inhalasyon sonucu sinir sisteminde asetilkolinesteraz (kolinesteraz) enziminin inhibisyonuna dayanmaktadır. Kolinesteraz sinaptik uçlarda asetilkolini parçalar ve sinir uyarılarının iletimi açısından çok büyük önem taşımaktadır. EPA tarafından yapılan çalışmalar, geleneksel su işleme prosesleri (koagülasyon, sedimentasyon, filtre etme, yumuşatma ve klorlama gibi)

sudan pestisitlerin tam olarak etkili alınmadığını göstermiştir. Suların klorlanması esnasında OPPs merkezdeki fosfor atomuna çifte bağlı sulfur atomu, oksijen atomuyla yer değiştirirken OPPs bileşiklerinin toksisitesini de sürekli artırdığı ispatlanmıştır. Son zamanlardaki araştırmalar, klorpirifos ve malatyonun ikincil ürünlerinin kendi formlarından en az 100 kat daha toksik oldukları göstermiştir [24]. Organofosfor pestisitlerden olan fentiondan oluşabilecek ara ürünler Şekil 3'te gösterilmiştir.



Şekil 1. Bazı herbisitlerin açık kimyasal yapıları

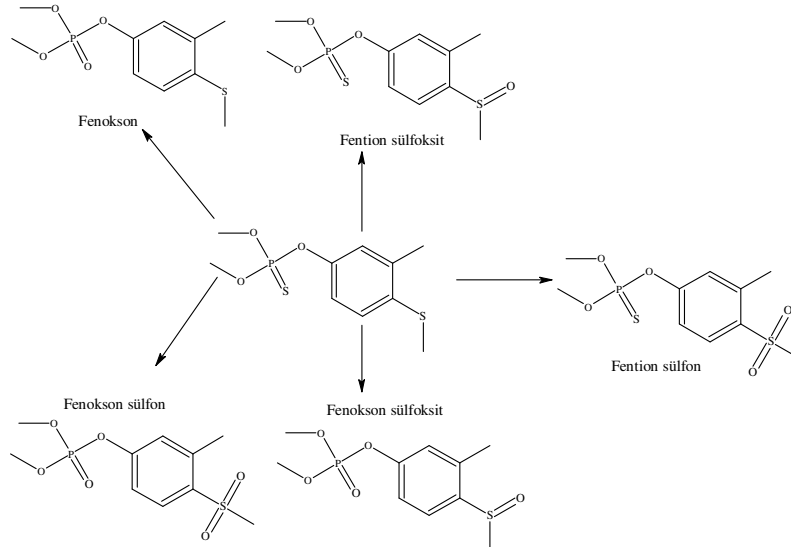


Şekil 2. Bazı insektisitlerin açık kimyasal yapıları

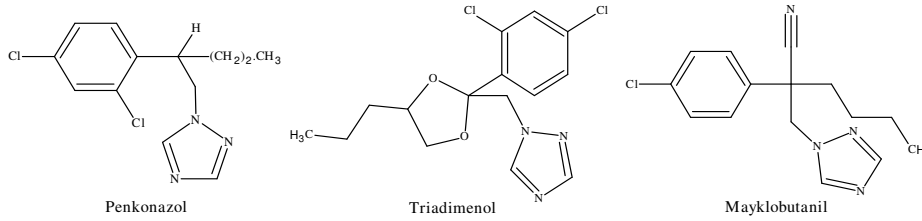
Fungusitler

Herbisit ve insektisitlerden sonra dünyada yaygın olarak kullanılan diğer bir pestisit grubudur. Mantarları öldürmede kullanılan pestisitlerin genel adı fungusit olarak adlandırılmaktadır. Fungusitler ekonomik olarak en önemli pestisit grubunda yer almaktadırlar. Fungusitlerin en geniş kimyasal sınıflarından biri azole (penkonazol, mayklobutanil ve triadimenol vb.) bileşikleridir (Şekil 4) [17]. Özellikle şaraplık üzümde ve şarapçılıkta çok kullanılırlar. Sentetik organik fungusitler şarabın korunumu için yaygın bir şekilde kullanılır [26]. Kimyasal fungusitler şarapçılıktaki

problemlerle mücadelede kullanılmalarına rağmen, hedef olmayan diğer organizmaları da (doğal olarak oluşmuş faydalı ve patojenik organizmalar) etkilemektedir. Fungusitler doğal kimyasal yapılarından dolayı toksiktirler ve biyolojik olarak parçalanmaları oldukça zordur. Fungusitlerin kimyasal kalıntıları toprakta ortaya çıkabilir ve gıda zincirine girer. Bu nedenle insan ve hayvan sağlığı için fungusitlerin bilinçli kullanımı önemlidir ve bu yönde son yıllarda önemli gelişmeler vardır [27]. Kimyasal kalıntılarının topraktan besin zincirine geçmeleri nedeniyle, fungusitlerin topraktaki kalıntı düzeyleri ve davranışı önemli araştırma konusu olmaya devam etmektedir.



Şekil 3: Fotolitik proses ve enzimatik desülfürasyondan oluşan fenitro metabolitleri (ikincil ürünler) [25].



Şekil 4. Bazı fungusitlerin açık kimyasal yapıları

PESTİSİTLER VE ÇEVRE

Pestisitlerin püskürtülerek uygulanması sırasında bir kısmı buharlaşma ve dağılma nedeniyle kaybolurken, diğer kısmı bitki üzerinde ve toprak yüzeyinde kalmaktadır. Havaya karışan pestisit rüzgarlarla başka bölgelere taşınabilir ve sonra yağmur, sis veya kar yağışıyla tekrar yeryüzüne dönebilir. Bu yolla hedef olmayan diğer organizma ve bitkilere ulaşan pestisit, bu türler üzerinde kalıntı ve toksisiteye neden olabilir [12].

Pestisitlere sadece zararlıları öldüren, kontrol eden kimyasal maddeler olarak bakmak hatalıdır. Nasıl ki bir sağlık ilacı insanla birlikte ele alınıyorsa, bir pestisit de kullanım alanında hastalıkla, zararlıyla, bitkiyle, insanla, çevre ve çevredeki diğer canlılarla birlikte değerlendirilmelidir. Teknik tavsiye ve talimatlara uyulmadan kullanılan pestisitler tüketime sunulan ürünler üzerinde ya da çevrede (su kaynakları, toprak gibi) kalıntı bırakmakta, uygulayıcılar ile ilaçlanmış ürünleri yiyenler tarım ilaçlarının tehlikelerine maruz kalabilmektedirler [28].

Yoğun ve bilinçsiz pestisit kullanımı sonucu gıdalarda, toprak, su ve havada kullanılan pestisitlerin kendisi ya da oluşan parçalanma ürünleri kalabilmektedir. Bunların da hedef olmayan diğer organizmalar ve insanlar üzerinde olumsuz etkileri görülmektedir. Pestisit kalıntılarının önemi ilk kez 1948 ve 1951 yıllarında insan vücudunda organik klorlu pestisit kalıntılarının bulunmasıyla anlaşılmıştır. Pestisitlerin bazıları toksikolojik açıdan bir

zarar oluşturmazken, bazılarının kanserojen, sinir sistemini etkileyici ve hatta mutasyon oluşturucu etkiler saptanmıştır. Pestisit kalıntılarının en önemli kaynağı gıdalardır. Bu nedenle 1960 yılında FAO ve WHO "Pestisit Kalıntıları Kodeks Komitesi"ni kurmuş ve bu komitenin çalışmaları sonucu konu ile ilgili tanımlamalar yapılmış, bilimsel araştırma verilerine dayanılarak gıdalarda bulunmasına izin verilen maksimum kalıntı değerleri saptanmıştır. Ülkemizde de tarımsal ürünlerde kullanılan pestisitlerin gıdalarda bulunması müsaade edilebilir maksimum miktarları ürün ve ilaç bazında belirlenmiştir [29].

Gıdalarda Pestisit Kalıntısı

Gelişmiş ülkelerde gıdalardaki pestisit kalıntıları önemli ölçüde akut hastalıklara neden olmaktadır. Pestisit kalıntı seviyeleri çok düşük ve bağlı olarak her zaman olmayabilir. Gıdalardaki pestisit kalıntılarının toksikolojik etkiye katkısı ve sinerjileri hakkında çok az bilgi vardır. Ancak, yediğimiz her gıdada çok düşük derişimde de olsa bir ya da daha çok pestisit bulunabilir. ABD Gıda ve İlaç Dairesi'nin (FDA) 2001 yılında yapmış olduğu bir çalışmada, gıdalarda 19 pestisit kalıntısı tespit edilmiştir. Bunlardan en sık tespit edilenleri DDT, kloropirifos-metil, endosulfan, malatyon ve dieldrin gibi pestisitlerdir. Başka bir çalışmada pestisit yönetmeliğinin Kaliforniya departmanında 7513 örnek üzerinde pestisit kalıntısı tespit edilmiştir. Bu pestisitlerin kalıntı düzeylerinin, yaklaşık %12'den fazlasının tolerans limitlerinin üzerinde, %68,2' sinde ise tolerans limitleri aralığında ya

da daha düşük düzeyde olduğunu bulmuşlardır. ABD Tarım Bakanlığı'nın (USDA) 2001 yılında pestisit veri programı kapsamında elma, muz, brokoli, havuç, kereviz, vişne, üzüm, bezelye, marul, mantar, portakal, nektarin, şeftali, patates ve ananas örnekleri üzerinde kalıntı tayinleri yapılmıştır. Yapılan çalışmalarda analizi yapılan örneklerin tamamında pestisit kalıntısı bulunmuştur [17, 30].

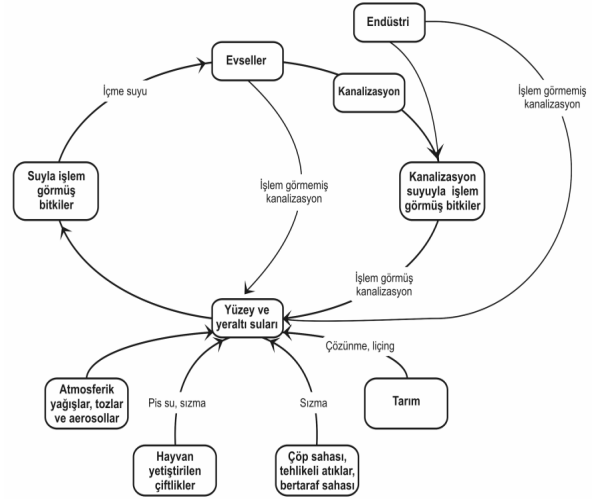
Toksik kimyasal alımında, farklı kimyasallar (pestisitler gibi), diyetler ve ülkeler arasında karşılaştırma yapılabilmesi için kimyasalların tayini zorunludur. Çünkü gelişmiş birçok ülkedeki pestisit kalıntı değerleri, gıda analizlerinin gerekli olduğunu göstermektedir. Bu kalıntı değerleri toksisite kriterleri (kabul edilebilir günlük miktar-ADI) ya da ticari standartlar (maksimum kalıntı limitleri-MRL) ile kıyaslanır. ADI toksisitenin bir ölçüsüyken, MRL değeri ise toksikolojik bir değişken değildir. MRL sadece ulusal ve uluslar arası otoriteler tarafından (Codex Alimentarius gibi) dünyadaki gıda ticaretinin kontrolünün sağlıklı yapılabilmesi için oluşturulmuş standarttır [31]. Pestisitlerin maksimum kalıntı değerleri, numunenin alındığı coğrafik konuma ve tolerans oranlarına göre değişiklik göstermektedir. Bu yüzden ülkemizde de tarımsal ürünlerde kullanılan pestisitlerin bazı gıdalarda bulunmasına izin verilen maksimum miktarlar, ürün ve ilaç bazında belirlenmiştir.

Toprakta Pestisit Kalıntısı

Tarım topraklarının ve yeraltı su kaynaklarının, kullanılan tarım ilaçları tarafından kirletilmesi önemli bir çevre sorunudur. Tarım toprakları üzerinde biriken pestisitlerin (insektisit, herbisit, fungusit gibi) artışı, toprakta pestisit çalışmalarının önemini göstermektedir. Tarım toprakları içindeki organik bileşiklerin taşınımı ve kimyasal değişimleri oldukça kompleks mekanizmalarla olmaktadır. Bu maddelerin adsorpsiyon, liçing, buharlaşma veya uçuşma gibi fiziksel mekanizmaların yanı sıra biyolojik ve kimyasal yıkım mekanizmaları da olabilir. Bu prosesler sözkonusu maddelerin biyoyararlılığını etkilemektedir. Bu yüzden pestisitlerin topraktaki işlevleri ve dönüşümleri üzerinde çeşitli çalışmalar yapılmaktadır. Yapılan çalışmalarla sediment veya toprakta bu maddelerin tutulması onların biyoyararlılıklarını azaltmaktadır [32]. Pestisitler ve metallerle kirlenme toprağın kalitesini düşürdüğü gibi toksikolojik tehdit ve önemli çevresel sorunlara neden olmaktadır. Son on yıl içinde, Avrupa'daki bazı dik yamaçtaki bağlar, çevre için kirleticilerin dispersiyonu ve yoğun bir şekilde toprak erozyonuna neden olduklarından terk edilmiştir [33].

Sularda Pestisit Kalıntısı

Pestisitler dünya nüfusunun büyük bir kısmı için önemli içme suyu kaynaklarını oluşturan yer altı ve yüzey sularına karışarak sürekli olarak onların kalitesini düşürür. Ürnlere püskürtülen pestisitlerin sulardaki en yüksek derişim seviyeleri, baharda karların erimesiyle en yüksek düzeye ulaşmaktadır. Şekil 5'te sucul çevrede pestisitlerin dönüşümü ve ana taşınım geçiş yolları gösterilmiştir.



Şekil 5. Sucul çevrede pestisitlerin kaynakları ve akıbeti [24].

Pestisitlerin sucul ortama geçişlerinin birçok kaynağı vardır. Hem alan kaynakları (atmosferik yağışlar, çiftlik alanları gibi), hem de nokta kaynaklardan (çeşitli merkezlerdeki pis sular ya da tehlikeli-atık-bertaraf edilmiş pis sular gibi) gelebilirler. Hatta hava yoluyla uzun mesafeler boyunca dahi taşınabilmektedir [34]. Pestisitler sucul çevrede olduklarında çeşitli proseslere maruz kalırlar. Fiziksel (birikme, seyrelme, tortu ve difüzyon), kimyasal (hidroliz ve oksitlenme) ve biyokimyasal (biyolojik bozunma, biyolojik taşınma ve biyolojik birikme) proseslerle, oldukça büyük toksisiteye sahip bu maddelerin artışına neden olurlar. Şayet pestisitler sucul organizmalarda birikirse geri dönüştürülemez değişiklikler ile birçok tehlikeye yol açabilir [24].

Son zamanlarda, insanlar herhangi diğer kimyasal bileşikler ve endüstriyel kirliliklerden çok daha sık pestisitlerle temas etmektedirler. Bu yüzden pestisitlerin özelliklerinin bilinmesi önemli olmakla birlikte, çevrede bu bileşiklerin nerelerde biriktiği özellikle doğal sular bakımından öne çıkmaktadır [35].

Pestisitlerin İnsanlar Üzerindeki Etkileri

Pestisitler, dünya pazarları için yeterli gıda üretiminin sağlanmasında ve modern gıda üretiminde önemli bir yere sahiptirler. Artan dünya nüfusu ile ortaya çıkan gıda ihtiyacını karşılayabilmek için günümüzde pestisit kullanımı birçok alanda geniş yer bulmaktadır [36]. Pestisitler kullanıldıkları mahsul üzerinde belli bir kalıntı bırakmaları durumunda insanlar üzerinde farklı toksik etkilere de neden olabilmektedirler. Pestisitlerin ve etken maddelerinin akut toksik etkileri vardır. Karbamatlar, organofosfatlar ve klorlanmış hidrokarbonları içeren birçok pestisit toksik etkiye sahiptir. Tarım ile uğraşan ve pestisite maruz kalan insanlarda yapılan çalışmalarda bu bireylerde yapısal ve sayısal kromozom anomalileri ile kardeş kromatid değişiminde artmalar gözlenmiştir. Pestisitlerin kronik etkisine maruz kalan tarım işçilerinde birçok genetik

hasarın yanı sıra karaciğer, böbrek ve kaslarda bozukluklar görülmüştür. Pestisitlerin canlılar üzerindeki etkisi fetal yaşamdan itibaren başlamaktadır. Yapılan hayvan deneylerinde radyoaktif olarak işaretlenip anneye verilen pestisit 5 saat sonra plasentadan fetüse geçtiği ve fetüsün göz, sinir sistemi ve karaciğerine yerleştiği gözlenmiştir. Organofosfatlı ve karbamatlı insektisitler ise etkilerini doğrudan doğruya periferik ve merkezi sinir sistemi üzerinde göstererek canlı yaşamını tehdit etmektedir [37]. Pestisitlerin akut toksisite değerleri LD50 ("%50 Öldürücü doz"un kısaltması) ile verilir ve bu değer test edilen popülasyonun yarısını öldürmek için gereken doz olarak tanımlanır.

Son yıllarda ilaçların gıdalardaki kalıntı miktarları kronik toksisite, kabul edilebilir günlük alım (ADI) ve maksimum kalıntı limitleri (MRL) olarak iki şekilde ele alınmaktadır. Bu miktarlar tarımsal ürünlerimizin dış pazarlarda yer bulabilmesi bakımından önemlidir. Tolerans miktarını aşan değerlerde pestisit kalıntısı içeren ürünler alıcı ülke tarafından geri çevrilmiştir.

SONUÇ

Pestisit kullanımı ürünü hastalık, zararlı ve yabancı otların zararlarından koruyabilmek ve kaliteli ürün üretebilmek için kullanılan önemli bir tarımsal mücadele yöntemidir. Dünyada artan nüfusla birlikte artan gıda ihtiyacının karşılanabilmesi için pestisitlerin kullanılması zorunlu olmaya başlamıştır. Ancak artan pestisit kullanımıyla ürün artışı sağlanabilirken çevre ve insan sağlığı açısından bazı problemlere neden olacağı göz ardı edilmemelidir. Bu yüzden pestisit kullanımı sonucu ürünlerde oluşabilecek maksimum kalıntı limitlerinin (MRL) takibi önemlidir. Özellikle ithalat ve ihracatın önemli olduğu günümüzde ülke ekonomisi açısından pestisit MRL değerleri dikkatle incelenmelidir. İzin verilen sınırların üzerinde pestisit içeren ürünlerin ihracı mümkün olmamaktadır. Bu yüzden pestisit kalıntı analizleri önemlidir. Ayrıca toprak, su, biyolojik örnek, gıda ve çevresel örneklerdeki pestisit kalıntılarının yönelik standart analiz yöntemlerinin henüz tamamlanmamış olması, bu alanda pek çok araştırmanın yapılmasına ve yöntem geliştirilmesine ihtiyaç vardır. Bu nedenle pestisit tayin yöntemi geliştirme çalışmaları hala önemli bir çalışma alanı olmaya devam etmektedir. Ülkemizde de kullanımı yaygın olan pestisit grupları ile ilgili farklı örnek matrislerini içeren yöntem geliştirme çalışmalarının yapılması gerekmektedir.

TEŞEKKÜR

Bu derleme makale Pamukkale Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri biriminin proje (BAP, 2008FBE013) desteği ile gerçekleştirilen doktora tez konusu kapsamında hazırlanmıştır. Alt yapı desteğinden dolayı Pamukkale Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri birimine teşekkür ederiz.

KAYNAKLAR

[1] <http://www.uzumsen.org>. Erişim Tarihi: 26.01.2009.

- [2] Anonim, 2001. DPT Kimya Sanayii (Tarım İlaçları), Özel İhtisas Komisyonu Raporu, Ankara.
- [3] <http://www.epa.gov>. Erişim Tarihi: 03.02.2009.
- [4] <http://www.tema.org.tr/CevreKutuphanesi/Tarim/Tarim.html>. Erişim Tarihi: 18.11.2010.
- [5] 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 6. Teknik Kongre*. Ankara, 3-7 Ocak.
- [6] Durmuşoğlu, E., Tiryaki, O., Canhilal, R., 2005. Pestisit Kullanımı, Kalıntı ve Dayanıklılık Sorunları. *Türkiye Ziraat Mühendisliği 6. Teknik Kongre*. Ankara, 3-7 Ocak, 629-648.
- [7] http://ec.europa.eu/sanco_pesticides/public/index.cfm. Erişim Tarihi: 03.02.2009.
- [8] Anonim, 2005. Türk Gıda Kodeksi Gıdalarda Maksimum Bitki Koruma Ürünleri Kalıntı Limitleri Tebliği. Ocak 2005 (Tebliğ No:2004/42), Resmi Gazete 11, Sayı: 25697.
- [9] Tiryaki, O., 2011. Pestisit Kalıntı Analizlerinde Kalite Kontrol ve Kalite Güvencesi. Erciyes Üniversitesi Yayınları No: 182, Nobel Yayın Dağıtım Tic. A.Ş., Ankara.
- [10] <http://www.epa.gov/pesticides/about/types.htm>. Erişim Tarihi: 29.02.2009.
- [11] Yalvaç, M., 2005. Göksu Deltası Sulcul Ekosisteminde Endosülfan ve Methamidophos Pestisitlerinin Kalıntı Düzeylerinin Araştırılması. Doktora Tezi. Mersin Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Mersin.
- [12] Kiziewicz, B., Czeżuga, B., 2002. Bioaccumulation of organochlorine pesticides in the trophic chain alga-freshwater fish. *Acta Ichthyologica et Piscatoria* 32(1): 41-51.
- [13] Hayes, T.B., Collins, A., Lee, M., Mendoza, M., Noriega, N., Stuart, A., Vonk, A., 2002. Hermaphroditic, demasculinized frogs after exposure to the herbicide atrazine at low ecologically relevant doses. *Proceedings of the National Academy of Sciences* 99: 5476-5480.
- [14] Tadeo, J.L., Sánchez-Brunete, C., Pérez, R.A., Fernández, M.D., 2000. Analysis of herbicide residues in cereals, fruits and vegetables. *Journal of Chromatography A* 882: 175-191.
- [15] Aramendia, M.A., Borau, V., Lafont, F., Marinas, A., Marinas, J.M., Moreno, J.M., Urbano, F.J., 2007. Determination of herbicide residues in olive oil by gas chromatography-tandem mass spectrometry. *Food Chemistry* 105: 855-861.
- [16] Scribner, E.A., Thurman, E.M., Zimmerman, L.R., 2000. Analysis of selected herbicide metabolites in surface and ground water of the United States. *The Science of the Total Environment* 248: 157-167.
- [17] Hamilton, D., and Dennis, S., 2004. Pesticide Residues in Food and Drinking Water. John Wiley & Sons Ltd, England.
- [18] Lee, K.E., Blazer, V.S., Denslow, N.D., Goldstein, R.M., Tallmadge, P.J., 1999. Use of biological characteristic of common carp (*Cyprinus carpio*) to indicate exposure to hormonally active agents in selected Minnesota streams. 21999 Water Resources Investigation Report 00-4202.

- [19] Richard, C., Halle, A., Brahmia, O., Malouki, M., Halladja, S., 2007. Auto-remediation of surface waters by solar-light: Photolysis of 1-naphthol, and two herbicides in pure and synthetic waters. *Catalysis Today* 124: 82-87.
- [20] Felix J, Doohan J D, and Bruins D., 2007. Differential vegetable crop responses to mesotrione soil residues a year after application, *Crop Protection* 26:1395-1403.
- [21] Chaabane, H., Vulliet, E., Joux, F., Lantoine, F., Conan, P., Cooper, J., Coste, C., 2007. Photodegradation of sulcotrione in various aquatic environments and toxicity of its photoproducts for some marine micro-organisms. *Water Research* 41:1781-1789.
- [22] <http://www.epa.gov/pesticides/about/types.htm>. Erişim Tarihi: 29.02.2009.
- [23] Zhu, X., Yang, J., Su, Q., Cai, J., Gao, Y., 2005. Selective solid-phase extraction using molecularly imprinted polymer for the analysis of polar organophosphorus pesticides in water and soil samples. *Journal of Chromatography A* 1092: 161-169.
- [24] Tankiewicz, M., Fenik, J., Biziuk, M., 2010. Determination of organophosphorus and organonitrogen pesticides in water samples. *Trends in Analytical Chemistry* 29: 1050-1063.
- [25] Kasiotis, M.K., Souki, H., Tsakirakis, N.A., Carageorgiou, H., Theotokatos, A.S., Haroutounian, A.S., Machera, K., 2008. Headspace solid phase micro extraction gas chromatographic determination of fenthion in human serum. *International Journal of Molecular Sciences* 9: 906-913.
- [26] Komárek, M., Čadková, E., Chrastný, V., Bordas, F., Bollinger, J., 2010. Contamination of vineyard soils with fungicides: A review of environmental and toxicological aspects. *Environment International* 36: 138-151.
- [27] Calhelha, C.R., Andrade, V.J., Ferreira, C.I., Estevinho, M.L., 2006. Toxicity effects of fungicide residues on the wine-producing process. *Food Microbiology* 23: 393-398.
- [28] Anonim, 2008. Tarım İlaçları (Pestisit)'nin Kalıntıları ve Çevreye Olan Etkileri. <http://www.zmo.org.tr>. Erişim tarihi: 05.01.2011.
- [29] Yücel, Ü., 2006. Pestisitlerin İnsan ve Çevre Üzerine Etkileri. Ankara Nükleer Araştırma ve Eğitim Merkezi, Nükleer Kimya Bölümü, Ankara.
- [30] Watson H. D., 2001: Food Chemical Safety, Volume 2: Contaminants, First Edition, CRC Press LLC, New York, USA.
- [31] Watson H.D., 2001. Food Chemical Safety, Volume 1: Contaminants, First Edition, CRC Press LLC, New York, USA, 218p.
- [32] Yu, L.Y., Wu, M.X., Li, N.S., Fang, H., Zhan, Y.H., Yu, Q.J., 2006. An exploration of the relationship between adsorption and bioavailability of pesticides in soil to earthworm. *Environmental Pollution* 141: 428-433.
- [33] Komárek, M., Čadková, E., Chrastný, V., Bordas, F., Bollinger, J., 2010. Contamination of vineyard soils with fungicides: A review of environmental and toxicological aspects. *Environment International* 36:138–151.
- [34] Filho, A.M., Neves dos Santos, F., Afonso de P. Pereira, P., 2010. Development, validation and application of a method based on DI-SPME and GC–MS for determination of pesticides of different chemical groups in surface and groundwater samples. *Microchemical Journal* 96: 139-145.
- [35] Pinto, I.M., Sontag, G., Bernardino, J.R., Noronha, P.J., 2010. Pesticides in water and the performance of the liquid-phase microextraction based techniques. *Microchemical Journal* 96: 225-237.
- [36] Shaw, I., Chadwick, J., 2002. Principles of Environmental Toxicology, Taylor & Francis Ltd., London, UK.
- [37] <http://tr.wikipedia.org/wiki/Pestisit>. Erişim Tarihi: 27.01.2011.
-