

## Türkiye’de çiğ sütlerde bazı organik fosforlu insektisit kalıntılarının incelenmesi\*

F. İpek KESKİN<sup>1</sup>, Sezai KAYA<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Merkez Veteriner Kontrol ve Araştırma Enstitüsü, Doping Kontrol Laboratuvarı, Ankara; <sup>2</sup>Ankara Üniversitesi Veteriner Fakültesi Farmakoloji ve Toksikoloji Anabilim Dalı, Ankara, Türkiye

**Özet:** Bu çalışma Türkiye’de üretilen çiğ sütlerde bazı organik fosforlu (OF) insektisit kalıntılarının belirlenmesi için yöntem uyarlaması yapılması, bu yöntemle kalıntıların belirlenmesi, sonuçların gıda güvenliği ve halk sağlığı açısından değerlendirilmesi amacıyla yapılmıştır. Çalışmada Tarım ve Köyişleri Bakanlığı, Koruma ve Kontrol Genel Müdürlüğü tarafından yürütülen Ulusal Kalıntı İzleme Planı kapsamında 2005 yılında 15, 2006 yılında 54, 2007 yılında ise 55 çiğ süt numunesi Etlik Merkez Veteriner Kontrol ve Araştırma Enstitüsü’nde diazinon, diklorvos, dimetoat, klorprifos, koumafos, malatyon ve metidatyon’u içeren 7 OF insektisit yönünden Di Muccio ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmadan uyarlanarak analiz edilmiştir. Yöntemin duyarlılığı, güvenilirliği ve tekrarlanabilirliği belirlendikten sonra, Türkiye’de 41 ilden gelen 124 süt örneğinde 7 farklı OF insektisit kalıntısı elektron yakalayıcı detektör (ECD) ve alev fotometrik detektör (FPD) ile donatılmış gaz kromatografi cihazı ile incelenmiştir. Çalışmada OF insektisit standartları gaz kromatografi cihazına tanıtılmış, çıkış süreleri belirlenmiş, her bir standardın kalibrasyon eğrisi çizilmiş, tanımlama ve hesaplama alt sınırları tespit edilmiş ve standartlar insektisit içermeyen süt örneklerine katılarak geri alım yüzdeleri belirlenmiştir. ECD’de insektisit standartlarının tanımlama alt sınırları çok yüksek olduğundan sütlerin analizinde FPD kullanılmıştır. Çalışmada analizi yapılan hiçbir süt örneğinde OF insektisit kalıntısına rastlanmamıştır.

**Anahtar sözcükler:** Çiğ süt, gaz kromatografi, kalıntı, organik fosforlu insektisit

### Investigation of some organophosphorus insecticide residues in raw milk in Turkey

**Summary:** This study was carried out to investigate some of organophosphorous (OF) insecticide residues for adapted the method, determined the residues and to evaluate the results according with food safety and public health in milk produced in Turkey. In the study within the National Residue Monitoring Plan carried out by Ministry of Agriculture and Rural Affairs General Directorate of Protection and Control in 2005 15, in 2006 54 and in 2007 55 raw milk samples were evaluated according 7 different OF insecticides including diazinon, dichlorvos, dimethoate, chlorpyrifos, coumaphos, malathion and methidathion in Etlik Central Veterinary Control and Research Institute by adapting the study made by Di Muccio and his colleagues. After determination of the sensitivity, stability and repeatability of the method, the residue of 7 different OF insecticide residues in 124 milk samples came from 41 cities in Turkey was investigated by means of gas chromatography equipped with electron capture detector (ECD) and flame photometric detector (FPD). In the study the insecticide standards was introduced to gas chromatography, the retention time was obtained, curve of calibration of every standard was drawn, limit of detection (LOD) and limit of quantification (LOQ) was detected and recovery percentages was detected by adding standards to the milk samples that do not contain insecticide. FPD was used in analyzing milk because of LOD of insecticide standards were very high in ECD. In the study the residue of OF insecticides were not detected in none of the analyzed milk samples.

**Keywords:** Gas chromatography, organophosphorus insecticide, raw milk, residue

### Giriş

Pest (haşere) adı verilen zararlı canlıları öldürmek için kullanılan maddelere pestisit denir. Genel bir ifade ile, insan, hayvan, bitki ve cansız cisimlerin üzerinde ya da çevresinde bulunan veya yaşayan ve besin maddelerinin üretimi, işlenmesi, hazır-

lanması, depolanması, tüketimi ve taşınması sırasında onların besin değerini azaltan veya hasara uğratan böcek, kemirici, yabancı ot, mantar, toprak kurdu gibi hastalık ve zararlı etmenlerini öldürmek, gelişmelerini veya üremelerini engellemek için kullanılan biyolojik aktiviteye sahip maddelerdir. Evcil hayvanların vücut yüzeyinde veya bit-

\* 25.07.2008 tarihinde kabul edilen aynı isimli doktora tezinden özetlenmiştir.

kiler ve cansız cisimler üzerinde yaşayan parazit insektleri (eklem bacaklı hayvanları) öldürmek amacıyla kullanılan ilaçlara ise insektisit denir (KUTER, 1994; ŞANLI, 1999; KAYA, 2002; KAYA, 2007).

Gıdalarda kirlenmeye yol açan çok çeşitli yabıda ve sayıda madde vardır. Bunlardan bazıları bitkilerin ve dolayısıyla gıda maddelerinin yapısında doğal olarak vardır; bazıları biyolojik veya kimyasal kirletici olarak bulunurlar; bazıları da gıda maddelerinin korunması ve benzeri amaçlarla isteyerek katılırlar. Pestisitler gıdalarda kimyasal kirletici olarak bulunurlar (KAYA, 2002).

Bir veya birden fazla süt hayvanından elde edilen, içerisine herhangi bir madde ilave edilmemiş veya içerisinden herhangi bir madde alınmamış, sıvı halde tüketime hazır olan ya da ileri gıda üretim işlemine sunulacak olan normal meme bezi salgısına süt denir. 40°C'nin üzerine ısıtılmamış veya eşdeğer etkiye sahip herhangi bir işlem görmemiş kolostrum dışındaki meme bezi salgısına ise çiğ süt denir (ANON, 2000b; ANON, 2002).

Tarım zararlıları ve hastalık taşıyıcı haşerelerle savaş amacıyla doğrudan çevreye uygulanan ve hayvan dış parazitlerinin yok edilmesi için kullanılan insektisit artıklarıyla sağılan hayvanların bulaşma riski oldukça yüksektir. Süte geçebilen bu maddeler süt ve süt ürünlerinin halk sağlığı yönünden tehlikeli olmasına yol açarlar (ŞANLI, 1999; KAYA, 2002).

OF pestisitlerin direnç ve kalıcılıklarının az olmasına rağmen süte birçok yolla geçerler. Bunlar hasat sonrası uygulama ya da kirlenme ile fazla miktarda OF pestisit kalıntısı içeren hububat, kuru ot, saman ve diğer ürünlerin hayvan yemi olarak kullanılması, büyüme sezonu boyunca pestisitlerle muamele edilen bitkiler ile hazırlanan yem maddelerinin hayvan beslenmesinde kullanılması, hayvanlarda iç ve dış parazitlerinin kontrolü amacı ile insektisitlerin direkt olarak hayvanlar üzerine sprey ya da daldırma şeklinde uygulanması, süt işleme fabrikalarında hamamböcekleri ve diğer böceklere karşı mücadele uygulamaları, sineklere karşı hayvan barınaklarında ilaçlama amacı ile insektisitlerin kullanılması, hem tarımsal alanlarda hem de tarımsal alanların dışında kullanılan pestisitlerin hayvanların içme sularına karışması, çevresel kirlilik, bulaşık meralar, ilaçlanmış alan-

lardaki havayı hayvanların solumasıdır (LINO ve SILVERIA, 1992; KUTER, 1994; TOEWS ve MCEWEN, 1994; MUCCIO ve ark., 1996; SALAS ve ark., 2003; RODRIGUEZ ve ark., 2005; ZHANG ve ark., 2005; PAGLIUCA ve ark., 2006).

Avrupa Birliği Komisyonunca yayınlanan 96/23/EC sayılı direktifi esas alınarak Tarım ve Köyişleri Bakanlığı tarafından 19.01.2005 tarih ve 25705 sayılı Resmi Gazete'de yayınlanan "Canlı Hayvanlar ve Hayvansal Ürünlerde Belirli Maddeler ile Bunların Kalıntılarının İzlenmesi için Alınacak Önlemler Yönetmeliğinde" OF bileşikler gıdalarda kalıntısı aranacak maddeler içinde (Ek II) B3b'de yer almaktadır. Bu yönetmelik çerçevesinde çiğ süt numuneleri süt çiftliklerindeki toplama tanklarından ve süt tesislerinde tankerler boşaltılmadan önce alınmaktadır. Numuneler en az 300 adet olmak üzere yıllık süt üretiminin her bir 15.000 tonu için bir numune alınması ile belirlenmektedir. Numunelerin %15'i B3'de yer alan kalıntılar için test edilmektedir (ANON, 1996; ANON, 2000a; ANON, 2005a).

Çalışmanın temel amacı Ulusal Kalıntı İzleme Planı kapsamında sütlerde OF insektisit kalıntılarının ölçülmesinde kullanılacak bir yöntem uyarlaması yapmak, bunu laboratuvar analizleri için güncel kullanıma sokmak; bu yöntemle de çeşitli illerden üretim kapasitesine göre gönderilen sütlerde bazı OF bileşiklerin kalıntı analizlerini yapmaktır. Bu çalışmada Ülkesel Kalıntı İzleme Planı çerçevesinde analizi yapılacak çiğ sütlerde OF insektisit kalıntılarının belirlenmesi için duyarlı, güvenilir, tekrarlanabilir bir yöntem uyarlaması yapıldı; bu yöntemle de sütlerde diazinon, diklorvos, dimetoat, klorprifos, koumafos, malatyon ve metadatyon kalıntıları belirlendi. Sonuçlar, Türk Gıda Kodeksi Yönetmeliği ve ilgili diğer mevzuat kapsamında sütlerde bulunmasına izin verilen OF insektisit kalıntıları ile halk sağlığı ve gıda güvenliği yönünden değerlendirildi.

### Materyal ve Metot

Tarım ve Köyişleri Bakanlığı, Etlik Merkez Veteriner Kontrol ve Araştırma Enstitüsü, Toksikoloji Laboratuvarına Ekim 2005-Aralık 2007 yılları arasında 41 farklı ilden gelen 124 çiğ süt numunesi analiz edilmiştir. Süt numuneleri analiz edilinceye kadar 4°C'de tutulmuştur. Numuneler aynı gün ve-

ya ertesi gün analiz edilmiştir. Süt numunelerinin gelmiş olduğu iller ve sayıları Tablo 1’de gösterilmiştir.

Sütlerin analizinde, insektisitlerin sütlerden özütlenmesinde ve gaz kromatografi cihazına uygulanmasında daha önceden ön çalışmalarla kullanılması seçilen Muccio ve ark. (1996) tarafından bildirilen kalıntı analiz yönteminden yararlanılmıştır. Gaz kromatografi cihazında insektisitlerin belirlenmesinde iki detektör çeşidi (ECD, FPD) kullanılmış; duyarlılık yönünden aralarında fark olup olmadığı ortaya konulmuştur.

**İnsektisit standart solüsyonlarının hazırlanıp gaz kromatografi cihazına tanıtılması:** Kullanılan insektisit standart solüsyonlarının ana stoklarının her birinin yoğunluğu 10 ng/µl’dir. OF insektisitlerden diazinon, diklorvos, dimetoat,

klorprifos, koumafos, malatyon ve metidatyon sikloheksan ile karıştırılarak 20 ng/ml, 50 ng/ml, 100 ng/ml yoğunlukta insektisit standart solüsyonları hazırlanmıştır.

Elde edilen 20 ng/ml, 50 ng/ml ve 100 ng/ml yoğunluğundaki insektisit standart solüsyonları gaz kromatografi ECD ve FPD’ye 3 kez uygulanmış ve kromatogramları alınmıştır. Tanımlama ve hesaplama alt sınırları tespiti için gaz kromatografi cihazında her bir insektisit standardı için Signal to Noise (S/N) değeri hesaplanmıştır.

Diazinon, diklorvos ve malatyon karışım standardı ve dimetoat, klorprifos, koumafos ve metidatyon karışım standardı 1 ng/µl, 0.5 ng/µl, 0.1 ng/µl ve 0.01 ng/µl 4 farklı yoğunlukta hazırlanarak gaz kromatografi cihazına uygulanmış ve kalibrasyon eğrileri çizdirilmiştir.

**Tablo 1.** Süt numunelerinin gönderildiği iller ve sayıları.

İl	Numune sayısı	İl	Numune sayısı	İl	Numune sayısı
Adana	5	Eskişehir	2	Manisa	2
Afyonkarahisar	1	Edirne	3	Mersin	1
Ankara	5	Elazığ	3	Muğla	1
Antalya	5	Erzincan	1	Osmaniye	4
Ardahan	1	Erzurum	1	Sakarya	3
Aydın	2	İstanbul	4	Samsun	2
Balıkesir	7	İzmir	11	Sivas	2
Bilecik	1	Kahramanmaraş	3	Şanlıurfa	2
Burdur	2	Kars	3	Tekirdağ	2
Bursa	5	Kastamonu	1	Tokat	3
Bolu	1	Kayseri	3	Trabzon	1
Çanakkale	7	Kırklareli	6	Uşak	1
Diyarbakır	5	Kocaeli	1	Van	4
Denizli	1	Konya	6		
Toplam	48		48		28
Genel Toplam					124

**Geri alım çalışmaları için pozitif süt numunelerinin hazırlanması:** Özütleme işlemi yapılarak gaz kromatografi cihazına uygulanan ve OF insektisit kalıntısı içermediği tespit edilen süt numunelerine özütleme işleminde etanol yerine 20 ng/ml, 50 ng/ml ve 100 ng/ml yoğunlukta hazırlanan diazinon, diklorvos ve malatyon karışım standart solüsyonu ve dimetoat, klorprifos, koumafos ve metidatyon karışım standart solüsyonu eklenecek pozitif numuneler hazırlanmıştır.

Hazırlanan pozitif numuneler homojenizasyon aşamasından sonra oda sıcaklığında 3-4 saat bekletilmiş, sonra ECD ve FPD detektörlü gaz kromatografi cihazına uygulanmıştır. Önceden cihaza tanıtılan standartlardan çizilen kalibrasyon eğrileri ile miktar hesabına göre insektisit standartlarının sütten geri alım yüzdeleri aşağıdaki formüle göre belirlenmiştir.

**İnsektisitlerin sütlerden özütlenmesi:** Analizde kullanılacak santrifüj tüpleri, Ultra-Turrax bıçakları, balon jöjeler su ve deterjanla yıkanıp kurutulduktan sonra herhangi bir insektisit kalıntısı bu-

laşması ihtimaline karşılık asetonitrilden geçirilerek kullanıma hazır hale getirilmiştir.

Santifüj tüpüne şarjlı pipetör yardımıyla cam pipetle 5 ml süt alınmıştır. Üzerine şarjlı pipetör yardımıyla cam pipetle 5 ml asetonitril ve 1 ml etanol eklenmiştir. Üç dakika Ultra-Turrax'da 9500 devir/dk homojenize edilmiştir. Bu karışım Exrelut NT-20 kartuştan geçirilmiştir. Petroleterasetonitril-etanol karışımı (100:25:5) hazırlanmıştır. Bu solüsyonun üst fazından 10 ml NT-20 kartuştan geçirilmiştir. NT-20 kartuşun kuruması için 10 dakika beklenmiştir. NT-20 kartuşun altına balon jöje yerleştirilmiştir. Petroleterasetonitril-etanol karışımı üst fazından 9×10 ml NT-20 kartuştan geçirilmiş ve eluat toplanmıştır. Toplanan eluat 40°C düşük basınçta Rotary Evaporatörde uçurularak kurumaya yakına kadar hacmi azaltılmış, sonra oda sıcaklığında kuruyana kadar bekletilmiştir. Kalıntı 1 ml izooktan:aseton (8:2) ile çözülmüştür. Elde edilen solüsyon şişe içi cam tüp bulunan vida kapaklı şişelere alınarak gaz kromatografi cihazına 1 µl uygulanmıştır.

$$\text{Geri Alım (\%)} = \frac{\text{Standart Eklenmiş Pik Alanı} - \text{Kalıntısız Süt Alanı}}{\text{Standart Pik alanı}} \times 100$$

#### ECD ve FPD detektörlü gaz kromatografi cihaz şartları:

İnlet	Mod: splitless, Giriş sıcaklığı: 240°C
Kolon	Kolon tipi: kapiller kolon, Kolon ölçüleri: 30 m×0.25 mm (uzunluk×çap), Film tabakası kalınlığı: 0.5 µm (ECD), 0.25 µm (FPD), Taşıyıcı gaz tipi: helyum, Taşıyıcı gaz akış tipi: sabit akış, Taşıyıcı gaz akış hacmi: 1.5 ml/dk
Fırın	Giriş sıcaklığı: 60°C, Girişte bekleme süresi: 2 dk Fırın sıcaklık kademeleri: 1. 60°C başlangıç sıcaklığından dk'da 10°C artarak 10 dk'da 160°C'ye ulaşmıştır. 2. 160°C'de beklenilmeksizin dk'da 2°C artarak 45 dk'da 250°C'ye ulaşmıştır. 3. 250°C'de 10 dk beklenmiştir.
Analiz süresi	67 dk
Detektör	ECD: Detektör sıcaklığı: 300°C FPD: Detektör sıcaklığı: başlangıç sıcaklığı: 250°C-FPD sıcaklığı: 150°C, hidrojen akış hacmi: 90 ml/dk, kuru hava akış hacmi: 105 ml/dk, Mod: fosfor modu

## Bulgular

Metodun duyarlılığı, güvenilirliği ve tekrarlanabilirliği belirlendikten sonra Türkiye’de 41 ilden gelen 124 çiğ süt örneğinde yapılan analizler sonucunda OF insektisit kalıntısına rastlanmamıştır.

Gaz kromatografi cihazına uygulanan OF bileşiklerin ECD ve FPD’de çıkış süreleri Tablo 2’de gösterilmiştir.

Gaz kromatografi cihazına uygulanan OF bileşiklerin FPD’de tanımlama ve hesaplama alt sınırları Tablo 3’de gösterilmiştir.

Çalışmada kullanılan NT-20 kartuşların emme özelliği ve eluatu elde etmede kullanılan düşük polaritedeki solüsyon, polar, suda çözünen ve karbomil grubu içeren dimetoatın geri alımı için uygun olmadığından geri alım çalışmalarında dimetoat tespit edilememiştir. Ayrıca, diklorvos için geri alım yeterli bulunamamıştır (%40-62.5). İnsektisit içermeyen süt örneklerine katılan OF bileşiklerin FPD’de geri alım yüzdeleri Tablo 4’de gösterilmiştir.

Şekil 1’de 100 ng/ml yoğunluktaki diazinon, diklorvos ve malatyon karışım standardının FPD kromatogramı, Şekil 2’de 100 ng/ml yoğunluktaki dimetoat, klorprifos, koumafos ve metidatyon karışım standardının FPD kromatogramı gösterilmiştir.

**Tablo 2.** OF bileşiklerin ECD ve FPD’de çıkış süreleri.

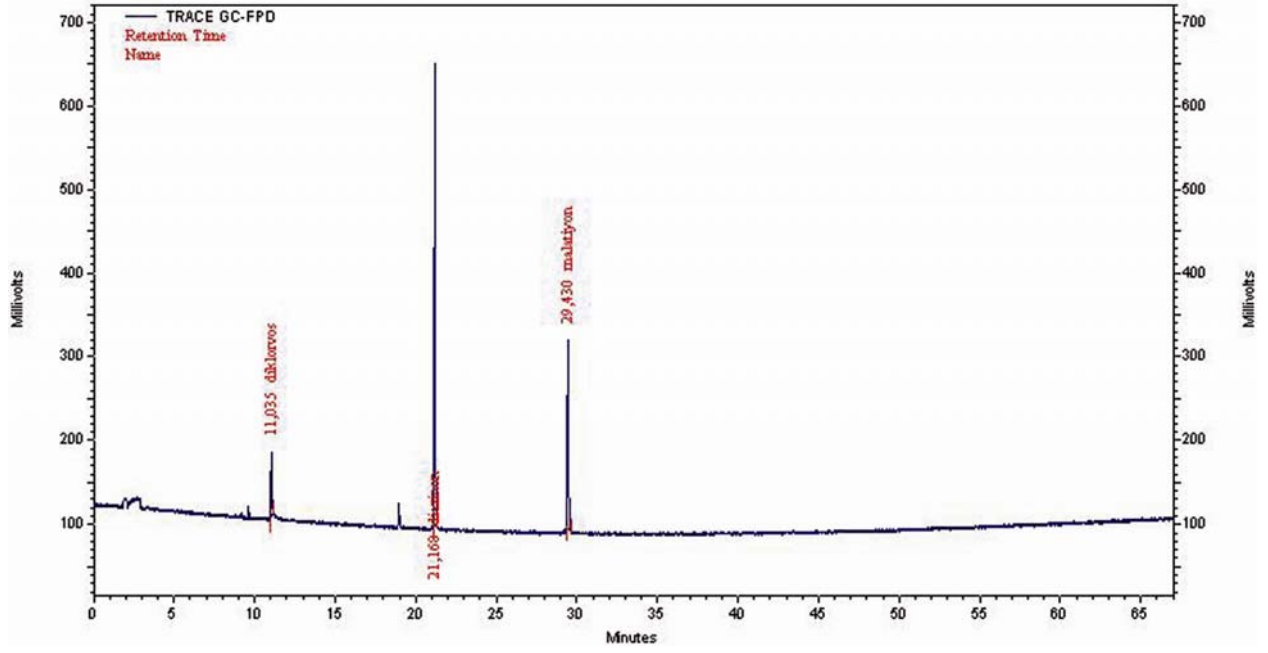
Bileşik	Çıkış süresi (dk)	
	ECD	FPD
Diazinon	27.798-28.150	21.115-21.487
Diklorvos	12.163-12.332	11.035-11.122
Dimetoat	26.792-26.852	24.735-24.783
Klorprifos	36.840-36.895	27.927-28.005
Koumafos	51.147-51.195	61.088-61.238
Malatyon	35.528-35.963	29.388-29.773
Metidatyon	43.052-43.115	35.377-35.443

**Tablo 3.** OF bileşiklerin FPD’de tanımlama ve hesaplama alt sınırları.

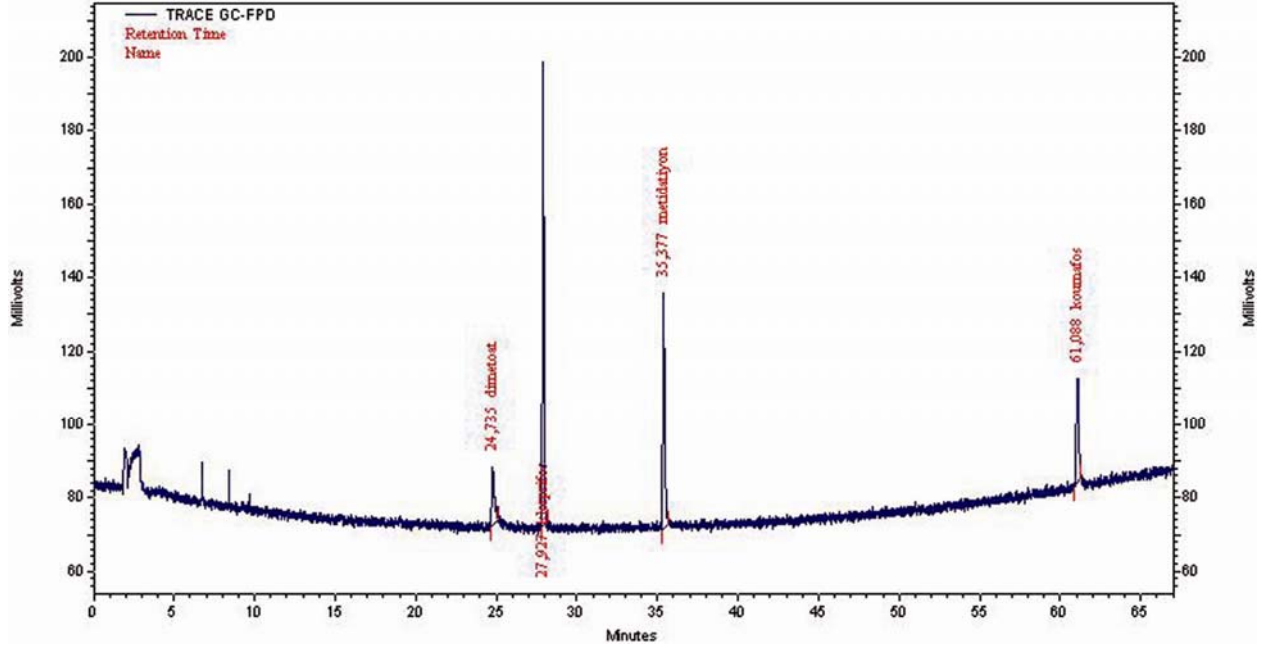
Bileşik	Tanımlama alt sınırı (ng/ml)	Hesaplama alt sınırı (ng/ml)
Diazinon	5	25
Diklorvos	20	50
Dimetoat	20	50
Klorprifos	10	20
Koumafos	20	50
Malatyon	35	100
Metidatyon	10	20

**Tablo 4.** OF bileşiklerin FPD’de sütlerden geri alımları.

Bileşik	Geri alım (%)			
	100 ng/ml	50 ng/ml	20 ng/ml	Ortalama
Diazinon	82.60	78.50	70	77.03
Diklorvos	40.66	62.50	40	47.72
Dimetoat	-	-	-	-
Klorprifos	79.13	76.70	82.86	79.50
Koumafos	101.56	109	94.16	101.50
Malatyon	79.60	88.50	76	81.30
Metidatyon	102.20	100	106.56	102.90



Şekil 1. 100 ng/ml yoğunluktaki diazinon, diklorvos ve malatıyon karışım standardının FPD kromatogramı.



Şekil 2. 100 ng/ml yoğunluktaki dimetoat, klorprifos, koumafos ve metidatıyon karışım standardının FPD kromatogramı.

## Tartışma ve Sonuç

Çalışmanın ilk amaçlarından birisi duyarlı, tekrarlanabilir ve güvenilir bir yöntem uyarlaması yapmaktır. Süt numunelerine OF insektisitlerden (diazinon, diklorvos, dimetoat, klorprifos, koumafos, malatyon, metidatyon) 20 ng/ml, 50 ng/ml ve 100 ng/ml miktarlarında katılmasıyla yapılan geri alım denemelerinde, OF insektisitlerin sütlerden %47.72-102.90 arasında geriye alındığı ortaya konulmuştur; insektisit çeşidine göre geri alım en yüksek metidatyon (%102.90), en düşük olarak da diklorvosda (%47.72) belirlenmiştir. Çalışmada elde edilen bulgular benzer numune, metodoloji ve cihazlar kullanılarak yapılan çalışmalarla kıyaslandığında, Ciscato ve ark. (2002) geri alım diklorvos için %82, diazinon için %109 ve klorprifos için %112; Salas ve ark. (2003) malatyon için %47, diklorvos için %63, dimetoat için %81, diazinon için %83 ve klorprifos için %94; Bolles ve ark. (1999) klorprifos için %79-101; Battu ve ark. (2004) klorprifos ve malatyon için %93-95 olarak bulmuşlardır. Buna göre, incelenen OF insektisitler için kalıntı analizinde kullanılan yöntemin geri alım oranı diklorvos hariç, bileşik çeşidine göre farklı olmakla beraber, diğer araştırmacılar tarafından yapılan çalışmalardan elde edilen verilerle kıyaslanabilir ölçüde yüksek ve yeterli olduğu sonucuna varılmıştır.

OF insektisitlerin süt numunelerine 20 ng/ml, 50 ng/ml ve 100 ng/ml miktarlarında katılmasıyla yapılan duyarlılık denemelerinde yöntemle sütlerde 5 ng/ml miktarda diazinon, 10 ng/ml miktarda klorprifos ve metidatyon, 20 ng/ml miktarda diklorvos, dimetoat, koumafos, 35 ng/ml miktarda malatyon kalıntısının ölçülebileceği anlaşılmıştır. Sütlerde bulunmasına izin verilen OF insektisit kalıntısı miktarları dikkate alındığında, yöntemle daha düşük miktarlardaki OF insektisit kalıntılarının ölçülebileceği görülecektir. Uyarlanan yöntemin duyarlılığının benzer yöntemlerle kıyaslanabilir ölçüde iyi olduğu söylenebilir. Şöyle ki, Ciscato ve ark. (2002) sütlerde 20 ng/ml miktarda klorprifos, 40 ng/ml miktarda diazinon ve diklorvos; Bolles ve ark. (1999) 6 ng/ml klorprifos; Salas ve ark. (2003) 9-19 ng/ml miktarlarda diazinon, diklorvos, dimetoat, klorprifos ve malatyon; Fechner ve ark. (1971b) 2 ng/ml miktarda diklorvos ve 5 ng/ml miktarda triklorfon kalıntısı ölçülebileceğini ortaya

koymuşlardır. Dimetoat ve bir ölçüde de diklorvos hariç, OF insektisit kalıntılarının ölçülmesinde kullanılan yöntemin duyarlılığının ve tekrarlanabilirliğinin yeterli olduğu; dolayısıyla güvenilir bir yöntem olduğu sonucuna varılmıştır. Dimetoat kalıntılarının yöntemle ölçülememesinin fiziko-kimyasal özelliği ile ilgili olabileceği anlaşılmıştır.

Tarım ve Köyişleri Bakanlığı, Koruma ve Kontrol Genel Müdürlüğü tarafından yürütülen "Ulusal Kalıntı İzleme Planı" çerçevesinde sütlerde 2000 yılından beri kalıntı izlemesi yapılmaktadır; bu kapsamda yapılan kalıntı izleme çalışmalarında 2003 yılında 158, 2004 yılında 189, 2005 yılında 53, 2006 yılında 54 ve 2007 yılında 60 çiğ süt numunesi triklorfon, malatyon ve diazinon yönünden analiz edilmiş ve örneklerin hiçbirisinde kalıntıya rastlanmamıştır (ANON, 2004; ANON, 2005b; ANON, 2006a; ANON, 2006b; ANON, 2008).

Şubat 1999-Aralık 2001 arasında Ludhiana, Hindistan'da süt toplama merkezlerinden alınan 70 süt örneği, 2000 yılında mahalli satıcılardan alınan 22 süt örneği OF bileşikler (monokrotofos, metilparation, malatyon, klorprifos, kuinalfos, triazofos) yönünden gaz-sıvı kromatografi kullanılarak incelenmiştir. Analiz edilen hiçbir örnekte 0.01 mg/kg tespit limitinde kirlenme bulunmamıştır (BATTU ve ark., 2004).

Ciscato ve ark. (2002) tarafından yapılan çalışmada süt toplama tanklarından alınan 38 çiğ süt örneği, marketlerden alınan 94 pastörize süt örneği pestisit kalıntıları yönünden ECD, NPD (nitrojen/fosfor detektörü) ve FPD ile donatılmış gaz kromatografi ile incelenmiştir. Çalışmada 70'den fazla insektisit kalıntısına bakılmıştır. Çalışmada hiçbir süt örneğinde OF, karbamat, piretroid, herbisid ve fungusid kalıntısına rastlanmamıştır.

Ege Bölgesinde Bağarası (Söke), Germencik, Nazilli, Ödemiş Süt Toplama Merkezlerinden ayda iki kez alınan toplam 96 süt örneğinin 7'sinde diklorvos, 23'ünde diazinon, 18'inde klorprifos alev fotometrik detektör ile donatılmış gaz kromatografi ile saptamıştır. Diklorvos miktarları iz miktar ile 0.011 ppm, diazinon 0.0001 ppm ile 0.038 ppm, klorprifos-etil iz miktar-0.087 ppm arasında değişmektedir. İncelemeye alınan örneklerin %8.3'ünde diklorvos, %23.9'unda diazinon, %18.75'inde klorprifos tespit etmiştir. En çok ka-

lıntı miktarı Mart, Nisan, Mayıs ve Haziran aylarında alınan süt örneklerinde tespit edilmiştir. Süt örneklerinin hiçbirisinde malatyon bulunmaması bu pestisitlerin kan yolu ile karaciğere ulaştıktan sonra karışık fonksiyonlu oksidazlar, esterazlar ve karboksiesterazlar tarafından hızla oksijen analogları olan okson, sülfoksit ve sülfon gibi oksidasyon metabolitlerine dönüşmeleri ve kendilerinden 1000 defa daha fazla zehirli olan malaoksona çevrilmesine bağlanabilir (KUTER, 1994).

Bu çalışma sadece bir ürünü ve araştırmaya konu olan 7 OF insektisiti kapsamaktadır. Diğer OF insektisitler, karbamatlı ve OK insektisitler, herbisitler ve çok sayıda fungusitlerden bir ya da bir kaçının bu örneklerde olup olmadığı bilinmemektedir.

“Ulusal Kalıntı İzleme Planı” kapsamında analiz edilen süt numunelerinde OF insektisit kalıntısına rastlanmamasının birçok sebebinin olduğu ve bunların başlıcalarının şunlar olduğu söylenebilir; program kapsamında incelenen OF insektisit sayısı azdır, program kapsamında incelenen süt numunesi sayısı asgari seviyededir, Kalıntı İzleme Planı programlı ve düzenli şekilde yürütülmektedir, hayvan sahipleri konunun önemini kavramışlardır; herhangi bir kalıntı ortaya çıktığında yaptırımının ne olabileceğini bilmektedirler, Bakanlık Kalıntı İzleme Planı kapsamında çiftçi eğitimine önem vermektedir.

Gerek doğrudan insan sağlığına olan olumsuz etkileri, gerek gıda hijyeni açısından oluşturduğu problemler, gerekse de gıdalara mekanik zararlar vererek ekonomik açıdan önemli zararlara neden olması haşşere mücadelesinin temel dayanak noktasını oluşturmaktadır. Ancak, bu mücadelenin de dikkatli ve bilinçli bir şekilde yapılması gerekmektedir. Pestisit kullanımından vazgeçmek söz konusu olmadığına göre, bunların zararlı etkilerinden kaçınmak yetkili kurum tarafından yürütülen kontrol programları ve çiftçiler tarafından uygulanan ilaç tüketiminin azaltılması, hijyen, ilaç kullanılırken elde edilen sütlerin tüketime sunulmaması gibi pratik işlemler ile sütlerdeki kirlenmeyi azaltmak bir dereceye kadar olasıdır.

## Teşekkür

Türkiye’de çiğ sütlerde bazı organik fosforlu insektisit kalıntılarının araştırıldığı bu çalışmada katkılarından dolayı Ankara Üniversitesi Veteriner Fakültesi, Farmakoloji ve Toksikoloji Anabilim Dalı Öğretim üyelerine, Tez İzleme Komitesi üyelerine ve Tarım ve Köyişleri Bakanlığı, Etlik Merkez Veteriner Kontrol ve Araştırma Enstitüsü Müdürlüğüne teşekkürlerimi sunarım.

## Kaynaklar

1. Anon. (1996). COUNCIL DIRECTIVE 96/23/EC. (1996). 29 April 1996. *Official Journal of the European Communities*.
2. Anon. (2000a). Status of MRL Procedures. MRL assessments in the context of Council Regulation (EEC) No 2377/90. The European Agency for the Evaluation of Medicinal Products Veterinary Medicines Evaluation Unit, EMEA/CVMP/765/99-Rev.1, 13 January 2000.
3. Anon. (2000b). Türk Gıda Kodeksi Yönetmeliği. Çiğ Süt ve Isıl İşlem Görmüş İçme Sütleri Tebliği. Tebliğ No: 2000/6. *T. C. Resmi Gazete*, 14.02.2000 Tarih ve 23964 Sayı.
4. Anon. (2002). Türk Gıda Kodeksi Yönetmeliği Hayvansal Kökenli Gıdalarda Veteriner İlaçları Maksimum Kalıntı Limitleri Tebliği. Tebliğ No: 2002/30. *T. C. Resmi Gazete*, 28.04.2002 Tarih ve 24739 Sayı.
5. Anon. (2004). The results and evaluation for 2003 in the residue monitoring program implemented for the live animals and primary animal products in Turkey. Republic of Turkey Ministry of Agriculture and Rural Affairs, General Directorate of Protection and Control. Akay Cad. No: 3 06100 Bakanlıklar, Ankara, TURKEY.
6. Anon. (2005a). Canlı Hayvanlar ve Hayvansal Ürünlerde Belirli Maddeler ile Bunların Kalıntılarının İzlenmesi için Alınacak Önlemlere Dair Yönetmelik. *T. C. Resmi Gazete*, 19.01.2005 Tarih ve 25705 Sayı.
7. Anon. (2005b). 2004 Kalıntı izleme planı sonuçları. Tarım ve Köyişleri Bakanlığı Koruma ve Kontrol Genel Müdürlüğü. Akay Cad. No: 3 06100 Bakanlıklar, Ankara, TURKEY.
8. Anon. (2006a). Canlı hayvan ve hayvansal ürünlerde kalıntı izleme sonuçları-2006. Tarım ve Köyişleri Bakanlığı Koruma ve Kontrol Genel Müdürlüğü. Akay Cad. No: 3 06100 Bakanlıklar, Ankara, TURKEY.
9. Anon. (2006b). The results and evaluation for 2005 and monitoring plan 2006 in the residue monitoring program implemented for the live animals and primary animal products in Turkey. Republic of Turkey Ministry of Agriculture and Rural Affairs, General Directorate of Protection and Control. Akay Cad. No: 3 06100 Bakanlıklar, Ankara, TURKEY.
10. Anon. (2008). Canlı hayvan ve hayvansal ürünlerde kalıntı izleme sonuçları-2007. Tarım ve Köyişleri Bakanlığı Koruma ve Kontrol Genel Müdürlüğü. Akay Cad. No: 3 06100 Bakanlıklar, Ankara, TURKEY.
11. Battu RS, Singh B, Kang BK, (2004). *Contamination of liquid milk and butter with pesticide residues in the*



- Ludhiana district of Punjab state, India. Ecotoxicol Environ Saf.* 59, 324-331.
12. **Bolles HG, Dioxon-White HE, Peterson RK, Tomerlin JR, Day EW JR, Oliver GR,** (1999). *U. S. market basket study to determine residues of the insecticide chlorpyrifos.* J Agric Food Chem. 47 (5), 1817-1822.
  13. **Ciscato CHP, Gebara AB, Spinosa HS,** (2002). *Pesticide residues in cow milk consumed in Sao Paulo city (Brazil).* J Environ Sci Health B. 37 (4), 323-330.
  14. **Fechner G, Kretzschmann F, Ackermann H, Toepfer H,** (1971b). *Improved method for thin-layer chromatography and enzymatic determination of trichlorofon and dichlorovos residues in milk.* Monatsh Veterinaermed. 26 (22), 860-863.
  15. **Kaya S,** (2002). *Pestisitler, Gıda kirliliği, Kimyasal ve biyolojik silahlar.* Kaya S, Pirinççi İ, Bilgili A. eds. Veteriner Hekimliğinde Toksikoloji. İkinci baskı. Medisan Yayınevi, Ankara. s. 385-536, 777-842, 869-902.
  16. **Kaya S,** (2007). *Dış parazitleri etkileyen ilaçlar.* Kaya S. ed. Veteriner Uygulamalı Farmakoloji. Dördüncü baskı. Medisan Yayınevi, Ankara. s. 575-655.
  17. **Kuter Ü,** (1994). *Sütlerde bazı organikfosforlu pestisitlerin ve bunların süt mamullerine geçiş oranlarının belirlenmesi üzerine bir araştırma.* Doktora Tezi, İzmir Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir.
  18. **Lino CM, Silveria MIND,** (1992). *Organophosphorus pesticide residues in cow's milk: levels of cis-mevinfos, methyl-parathion, and paraoxon.* Bull Environ Contam Toxicol. 49, 211-216.
  19. **Muccio AD, Pelosi P, Camoni I, Barbini DA, Dommarco R, Generali T, Ausili A,** (1996). *Selective, solid-matrix dispersion extraction of organophosphate pesticide residues from milk.* J Chromatogr A. 754, 497-506.
  20. **Pagliuca G, Serraino A, Gazzoti T, Zironi E, Borsari A, Rosmini R,** (2006). *Organophosphorus pesticides residues in Italian raw milk.* J Dairy Res. 73, 340-344.
  21. **Rodriguez MJG, Liebanas FJA, Frenich AG, Vidal JLM, Lopez FJS,** (2005). *Determination of pesticides and some metabolites in different kinds of milk by solid-phase microextraction and low-pressure gas chromatography-tandem mass spectrometry.* Anal Bioanal Chem. 382, 164-172.
  22. **Salas JH, Gonzalez MM, Noa M, Perez NA, Diaz G, Gutierrez R, Zazueta H, Osuna I,** (2003). *Organophosphorus pesticide residues in mexican commercial pasteurized milk.* J Agric Food Chem. 51 (15), 4468-4471.
  23. **Şanlı Y,** (1999). *Veteriner klinik farmakoloji ve ilaçla sağaltım ilkeleri.* Üçüncü baskı. Ankara: Özkan Matbaacılık Ltd. Şti, s. 48, 975.
  24. **Toews DW, Mcewen SA,** (1994). *Insecticide residues in foods of animal origin: a risk assessment.* Prevent Vet Med. 20, 179-200.
  25. **Zhang Y, Muench SB, Schulze H, Perz R, Yang B, Schmid RD, Bachmann TT,** (2005). *Disposable biosensor test for organophosphate and carbamate insecticides in milk.* J Agric Food Chem. 53, 5110-5115.

Geliş Tarihi / Received: 05.01.2009

Kabul Tarihi / Accepted: 14.01.2009

**Yazışma adresi / Corresponding author**

Dr. F. İpek Keskin

Merkez Veteriner Kontrol ve Araştırma Enstitüsü, Doping

Kontrol Laboratuvarı, 06020, Etlik, Ankara

E-posta: ipekkeskin@hotmail.com