



Kalıntı Yönüyle Kimyon ve Anasonda Linuron, İsopturon ve Bunların Metabolitlerinin Araştırılması

Yıldız NEMLİ¹, Ahmet KAYNAR², Akın KAYANDAN², Tülin ER², Süleyman TÜRKSEVEN¹, Ahmet Uğur DURU³, Hakan ÖRNEK³

¹Ege Üniversitesi Ziraat Fakültesi Bitki Koruma Bölümü, Türkiye

²Birlik Tütün, Pamuk, Gıda Maddeleri Tic. ve San. A.Ş., Türkiye

³Zirai Mücadele Araştırma İstasyonu Müdürlüğü, Türkiye

*Sorumlu Yazar: yildiznemli1946@gmail.com

ÖZET

Bu çalışma, ihracata yönelik organik kimyonlarda isoproturon metaboliti (4-isopropil anilin) kalıntısının çıkması nedeniyle, sorunun aydınlatılması amacıyla yapılmıştır. Bu amaçla organik ve konvansiyonel anasonda ve kimyonda, linuron, isoproturon ve metabolitlerinin kalıntı durumu farklı gelişme dönemlerinde araştırılmıştır. Kalıntı analizleri için numuneler "Eurofins Dr. Specht Laboratorian - Almanya" na gönderilmiştir. Anasonda linuron ve isoproturon metaboliti kalıntısı uygulamadan 10 gün sonra en yüksek düzeyde (4.23 mg/kg) bulunmuş olup bu değer hasat döneminde ve kurutma sonrası düşüş (sırasıyla, 0.07 ve 0.01 mg/kg) göstermiştir. Benzer şekilde konvansiyonel kimyonda linuron ve isoproturon metaboliti ilk dönemde yüksek (4.4 – 2.51 mg/kg) bulunurken hasat öncesi ve kurutmada bu değer (0.28 – 0.20 mg/kg) düşüş göstermiştir. Organik anason ve kimyonda ise linuron metaboliti ve isoproturon kalıntısına rastlanmamıştır. Ancak kimyonun hasada yakın döneminde isoproturon metabolitinin limitin değerlerinin üzerinde bulunduğu (0.15 – 0.02 mg/kg) saptanmıştır. Isoproturon, gerek Türkiye de gerekse dünyada da kimyonda ruhsatlı değildir. Ayrıca genel olarak herbisit kalıntısının uygulama dönemini takiben yüksek daha sonra ise düşüş olması beklenir. Ancak isoproturon metaboliti 4 Isopropylanilin kimyonda uygulamadan 10 ve 24 gün sonra günlerde görülmemesine rağmen, hasat dönemine gelen bitkilerde ortaya çıkmaktadır. Bu durum kimyonun isoproturon metabolitine benzer doğal bir bileşik içerebileceği kanaatini uyandırmaktadır.

Anahtar Sözcükler: Linuron, Isoproturon, Anason, Kimyon

Determination of Isoproturon, Linuron and their Metabolites Residues in Cumin and Anise

ABSTRACT

This study was conducted to clarify the issue of Isoproturon metabolite residues in organic cumin creating problems during exports. For this purpose, presence the residues of linuron, isoproturon and their metabolites in conventionally and organically grown anise and cumin crops was tested at different growth stages. The samples collected at different stages of both plants were send to "Eurofin Dr. Specht Laboratorian Germany" for residues analysis. Highest amounts of residues of linuron and isoproturon metabloites in conventionally grown anise was observed 10 days after the application (4.23 mg/kg) and decrease was observed at harvesting and after drying (0.07 and 0.01 mg/kg, respectively). Similarly, in conventionally grown cumin; linuron and isoproturon metabloites residues were highest at initial growth stages (2.51-4.4 mg/kg) and decreased at harvest and after drying following harvest (0.28 and 0.20 mg/kg, respectively). Linuron metabolites and isoproturon residues were not detected in organically grown anise and cumin plants. However, a isoproturon metabloite (4-Isopropylanilin) was detected more than safe

amount (0.15 – 0.02 mg/kg) in cumin near to harvest stage. Isoproturon is neither registered in Turkey nor in the World for use in cumin. Residues of herbicides are generally higher at the beginning of applications and decrease at the end of vegetation period. However, 4-Isopropylanilin were not detected at 10th and 24th days after application in cumin but were present near to the harvest. This study concludes that cumin might contain a natural product having resemblance to the isoproturon metabolite.

Keywords: Linuron, Isoproturon, Anise, Cumin

GİRİŞ

Anason ve kimyon, Türkiye tarımında önemli bir yere sahiptir (Çizelge1). İstatistik verilerine göre, 2015 yılında 9.050 ton anason, 16.897 ton kimyon üretilmiştir. Ancak gerek anason ve gerekse kimyonda yabancı ot mücadelesi vazgeçilmez unsurlar arasında yer almaktadır. Zira yabancı otlar ile kültür bitkisi arasındaki rekabet ürün miktarını ve kalitesini önemli ölçüde etkilemektedir (Özer ve ark., 2001). Ayrıca, yabancı otların zehirli

tohumlarının ürüne karışması veya bazı istenmeyen tohumların ürünün saflığını bozması nedeniyle dolaylı yollarla da zararlı olmaktadır. (Mortimer, 1989). Ancak yabancı ot kontrolü amacıyla kullanılan herbisitler tüketilen ürünlerde pestisit kalıntısı sorununu gündeme getirmekte ve ürünün saflığını ve kalitesini bozabilmektedir (Koesukwiwat, 2010).

Çizelge1. Yıllara göre anason ve kimyonun üretim alanları ve ürün verileri (Anonymous, 2016)

ANASON				KİMYON			
Yıllar	Üretim Alanı(da)	Ürün (ton)	Ortalama Verim (kg)	Yıllar	Üretim Alanı (da)	Ürün (ton)	Ortalama Verim (kg)
2011	211.542	14.879	70	2011	200.117	13.193	66
2012	194.430	11.023	57	2012	226.294	13.900	61
2013	152.431	10.046	66	2013	247.045	17.050	69
2014	140.506	9.309	68	2014	224.421	15.570	69
2015	138.118	9.050	66	2015	270.247	16.897	63

Türkiye'de anason ve kimyonda ruhsatlı bir herbisit olan linuron (Anonymous, 2015), organik topraklarda uygulandıktan yaklaşık 4 ay sonra % 60 seviyelerine düşmektedir (Khan ve ark.,1976). Ancak uygulama zamanı, dozu, toprak tipi, toprak sıcaklığı ve pH'sı ile münavebe bitkilerinin linuronun toprakta kalıcılık süresini etkileyebildiği bildirilmektedir (Morris ve Penney, 1971). Isoproturonun toprakta yarılanma ömrü ise (DT₅₀) 6,5 ile 30 gün arasında değişmektedir (Walker ve ark.,2001). Bununla birlikte topraktaki azot ve fosfor miktarının ve mikrobiyal degradasyonun isoproturon'un parçalanma süresi üzerinde etkili olduğu belirtilmektedir (Perrin-Ganier ve ark.,2001; Sorensen ve Aamand, 2003). Ancak, isoproturon Türkiye'de ruhsatlı olmamasına rağmen (Anonymous, 2015), 2009 yılında ihraç edilen organik kimyonlarda bu herbisite ait bir metabolit olan 4-Isopropylanilin kalıntısı tespit edilmiş ve kimyon ihracatı durmuştur. Çalışma ile organik kimyonda ortaya çıkan kalıntı sorununun aydınlanması amaçlanmıştır.

MATERYAL ve METOD

Bu çalışmanın ana materyalini organik ve konvansiyonel tarım yapılan anason ve kimyondan alınan bitki kısımları ve tohumları oluşturmaktadır. Linuron uygulanan kimyon ve anason örnekleri Afyon-Sultandağı'na bağlı Üçkuyu Beldesi Karayatak Mevkiinden alınmıştır. Organik yetiştiricilik yapılan ve herbisit uygulanmayan kontrol amaçlı örnekler ise Afyon-Sultandağı Üçkuyu Beldesi Pazaryolu Mevkiinden alınmıştır. Linuron uygulanan anason ve kimyonda bitki örnekleri uygulamadan 10 ve 24 gün sonra ve hasattan 10 gün önce, tohum örnekleri ise hasattan hemen sonra alınmıştır. Aynı tarihlerde organik yetiştiricilik yapılan kimyon ve anasonda da (24 gün sonra, hasat öncesi ve hasat sonrası) örnekler alınmıştır.

Alınan örnekler bekletilmeden Linuron, Isoproturon ve metabolitlerinin analizi yapılmak üzere Eurofins Dr. Specht Laboratorian (Almanya)'a

gönderilmiştir. Bu laboratuarda isoproturon ve linuron kalıntı analizleri QuEchers metoduna göre yapılmıştır (Anastassiades ve ark., 2003; Mastovska ve ark., 2010; Lehotay et al., 2010). Metabolitlerinin kalıntı analizleri ise aynı laboratuarda GC-MS (Gaz

kromatografi-kütle spektrofotometre) ile gerçekleştirilmiştir. Çizelge 2’ de bu çalışmada ele alınan Linuron ve Isoproturon ve metabolitleri görülmektedir.

Çizelge 2. Örneklerde kalıntı yönüyle gözden geçirilen linuron ve isoproturon metabolitleri (Henze,1993; Sorensen ve Aamand, 2003)

Etkili Madde	Metabolitler
Linuron	N-(3,4-dichloro-phenyl)-N-methyl-urea
	(3,4-dichloro-phenyl)-N-methoxy-urea
	N-(3,4-dichloro-phenyl)-urea
	3,4-dichloroaniline
Isoproturon	4-isopropylanilin
	3-(4-isopropylphenyl)-1-methylurea

BULGULAR ve TARTIŞMA

Linuron uygulanmış anasondan elde edilen kalıntı analiz sonuçları Çizelge 3’de görülmektedir. Şekil 1’ de ise linuron’un kalıntı değişim eğrileri görülmektedir.Çizelge de görüleceği gibi anasonda linuron kalıntısı, uygulamadan 10 gün sonra maksimum değer (4.23 mg/kg) ulaşmış, ancak hasada yakın bu değer 0,07 mg/kg’ a kadar düşmüştür. Hasat sonrası alınan tohum örneklerinde ise bu değer kabul edilebilir limitlerin altına düşmüştür. Linuronun dört metaboliti bulunmaktadır. Bunlardan biri de 3-4 dichloroanalindir (Henze et. al. 1993). Linuron uygulanmış anasonda 3-4 dichloroanalın, linuron ile paralellik göstermiş ve tohumlarda 0.01 mg/kg seviyelerinde kalmıştır (Çizelge 3, Şekil 1).

Linuron ile ilaçlanan anasonda isoproturon kalıntısına rastlanmamıştır. Literatürde isoproturonun iki metabolitinin bulunduğu kayıtlıdır. Bunlardan biri de 4-isopropylanilin'dir (Sorensen ve Aamand, 2003). Analiz sonuçlarında konvansiyonel anasonda isoproturon ve isoproturon metaboliti olan 4-isopropylanilin kalıntısına rastlanmamıştır (Çizelge 3, Şekil 1).

Organik anasonda ise, gerek linuron ve gerekse isoproturon veya bunların metabolitlerine alınan hiçbir örnekte rastlanmamıştır.

Çizelge 3. Linuron ile ilaçlanan anasonda kalıntı analizi sonuçları

Etkili madde	Örnek Alım Tarihine Göre Kalıntı Miktarları (mg/kg)			
	30.05.2010 (10. gün)	13.06.2010 (24. gün)	23.07.2010 (Hasat Ö.)	08.08.2010 (Kurutma- tohum)
Linuron	4.23	1.50	0.07	0.00
3-4 Dichloroanalın*	2.86	0.80	0.06	0.01
Isoproturon	0.00	0.00	0.00	0.00
4 Isopropylanilin**	0.00	0.00	0.00	0.00

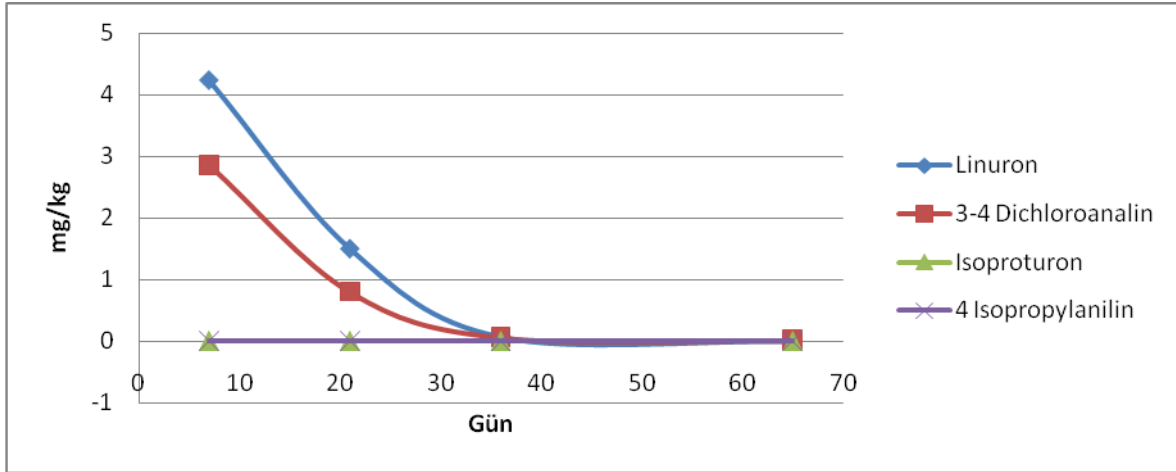
*Linuronun metaboliti; **Isoproturonun metaboliti

Linuron uygulanmış konvansiyonel kimyonda kalıntı analiz sonuçları Çizelge 4’ de görülmektedir. Linuron uygulamasından 10 gün sonra, bu herbisit rezidü miktarının maksimum seviyede (4.4 mg/kg) olduğu görülmektedir. Ancak ilerleyen dönemlerde bu değer giderek düşmekte (24 gün sonra ve hasat öncesi), kurutma

aşamasındaki tohumlarda ise minimum seviyeye (0,28 mg/kg) inmektedir. Bir linuron metaboliti olan 3-4 dichloroanalın miktarında daki değişim de linuron paralellik göstermekte ve kurutma aşamasında minimum seviyeye (0,2 mg/kg) düşmektedir. Konvansiyonel kimyonda isoproturon kalıntısına rastlanmamıştır. Ancak bir

isoproturon metaboliti olan 4-isopropylanilin; ilaçlamadan 24 gün sonra alınan örneklerde ortaya çıkmakta (0,15 mg/kg), hasat öncesi kalıntı

miktarı artmakta (0,2 mg/kg), kurutma evresinde ise limitlerin üzerinde (0.07mg/kg) kalıntı görülmektedir (Çizelge 4, Şekil 2.).

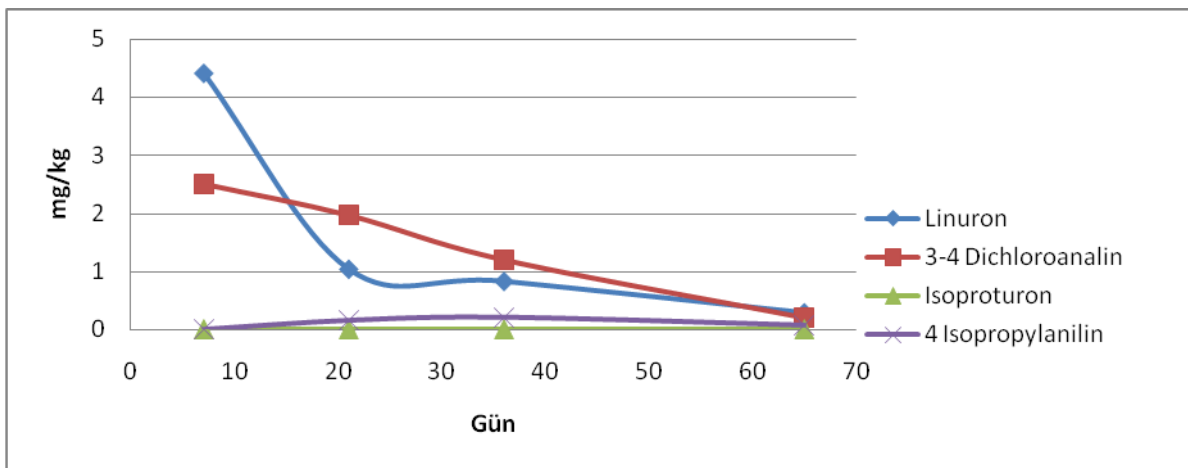


Şekil 1. Linuron ile ilaçlanan anasonda zamana bağlı olarak kalıntı miktarlarına ilişkin eğriler

Çizelge 4. Linuron uygulanmış kimyonda zamana bağlı olarak herbisit kalıntı sonuçları

Etkili madde	rnek Alım Tarihine Göre Kalıntı Miktarları (mg/kg)			
	23.05.2010 (10. gün)	08.06.2010 (24. gün)	25.06.2010 (Hasat .)	25.07.2010 (Kurutma-Tohum)
Linuron	4.40	1.03	0.82	0.28
3-4 Dichloroanalin*	2.51	1.97	1.20	0.20
Isoproturon	0.00	0.00	0.00	0.00
4 Isopropylanilin**	0.00	0.15	0.20	0.07

*Linuronun metaboliti; **Isoproturonun metaboliti



Şekil 2. Linuron uygulanmış kimyonda zamana bağlı olarak oluşan kalıntı eğrileri

Organik kimyonda linuron ve metaboliti olan 3-4 dichloroanalin kalıntısı kimyonun hiçbir evresinde görülmemiştir. Benzer şekilde isoproturon kalıntısı hiçbir gelişme döneminde saptanmamıştır. Ancak bir isoproturon metaboliti

olan 4-isopropylanilin kimyon hasadından 10 gün önce 0.15 mg/kg olarak, kimyon kurutma döneminde ise 0.02 mg/kg olarak görülmüştür (Çizelge 5). İlk rneklemeye olan 24. günde kimyonun çıkışından yaklaşık 40 gün sonrasında

karşılık gelmektedir. Bu süreç içinde toprakta var olan bir metabolitin alınmaması ve çıkıştan iki ay sonra görülmesi bir çelişkiyi göstermektedir. Zira genellikle sistemik herbisitlerin alınımı 3 haftada gerçekleşir. Nitekim Çizelge 3 ve 4'te de linuronun 10. ve 24. günlerde en yüksek değerde olduğu görülmektedir. Diğer yandan literatürde de isoproturon'un toprakta yarılanma ömrünün

(DT50) 11-35 gün olduğu belirtilmektedir (Navarro et al., 2009). Isoproturon Türkiye'de ruhsatlı olmadığı (Anonymous, 2015) ve dünyanın farklı ülkelerinde sadece tahıllarda (buğday, arpa, çavdar) kullanıldığı (Anonymous, 2002) da dikkate alındığında analizlerde görülen kalıntının herbisitten kaynaklanmadığı kanaatine varılmıştır.

Çizelge 5. Organik kimyon örneklerinde kalıntı analiz sonuçları

Etkili madde	Örnek Alım Tarihine Göre Kalıntı Miktarları (mg/kg)		
	08.06.2010 (24. gün)	25.06.2010 (Hasat Ö.)	10.07.2010 (Hasat S.)
Linuron	0.00	0.00	0.00
3-4 Dichloroanilin*	0.00	0.00	0.00
Isoproturon	0.00	0.00	0.00
4 Isopropylanilin**	0.00	0.15	0.02

*Linuronun metaboliti, **Isoproturonun metaboliti

SONUÇ

Linuron ile ilaçlanan kimyon ve anason tarlalardan ilaçlamadan 10 gün sonra alınan bitki örneklerinde linuron ve metaboliti 3-4 dichloroanilin kalıntısı en yüksek seviyede rastlanmış ve zamanla kalıntı miktarının gittikçe azaldığı tespit edilmiştir. Organik yetiştiricilik yapılan alanlarda ise beklendiği gibi linuron ve metabolitlerine ne anasonda ne de kimyonda rastlanmamıştır. Benzer şekilde isoproturon'a da gerek organik gerekse konvansiyonel tarım yapılan kimyon ve anasondan alınan örneklerde rastlanmamıştır. Ancak organik ve konvansiyonel kimyon tarımı yapılan alanlardan kimyonun çıkışından yaklaşık bir buçuk ay sonra alınan örneklerde bir isoproturon metaboliti olan 4-isopropylanilin'in kalıntısına rastlanmıştır. Aynı lokasyonlardan alınan anason örneklerinde hem ilaçlı ve hem de ilaçsız alanlarda 4-isopropylanilin kalıntısı bulunmamıştır.

Isoproturon Türkiye'de ruhsatlı değildir. Ruhsatlı ülkelerde ise tahıllarda (buğday, arpa, çavdar) kullanılmaktadır. Dolayısıyla üreticinin ruhsatsız bir ilacı getirdiği varsayılsa bile kimyon ve anasonda kullanılması olanaksızdır. Diğer yandan linurona ait sonuçlarda da görüleceği gibi bitkide herbisit alınımı ve taşınması 1. ile 3. haftalar arasında en yüksek seviyede olmaktadır.

Oysa kimyonda 4-isopropylanilin kalıntısı çıkıştan 45-60 gün sonra hasatta yakın ve kurutma sonrasında görülmektedir. Bu durum bitki/herbisit metabolizmasına ters düşmektedir. Dolayısıyla sonuçlar; bizi kimyonda isoproturon metabolitine yakın metabolik bir ürünün hasada yakın dönemde oluşabileceği varsayımına götürmektedir. Nitekim Eurofins (2010) raporlarında, kimyonda isoproturon metabolit kalıntısı yer almasına karşın, Eurofins (2012) raporlarında kimyonda, isoproturon metabolitinin, bitkinin kendi doğal yapısından da kaynaklanabileceği belirtilmektedir (*).

*For the given matrix current data give no clear indication whether this substance is derived from the pesticide Isoproturon as a metabolite or if it is of natural or any other origin. Presence of 4-Isopropylaniline alone is no indication that the product does not comply with the requirements of EU Regulations for organic products. (Report Nr: 12-72062/1).

TEŞEKKÜR

Birlik Tütün, Pamuk, Gıda Maddeleri ve Sanayi Anonim Şirketi (Birlik A.Ş.)' ne bu çalışmaya verdiği her türlü destek için teşekkür ederiz.

KAYNAKLAR

- Anonymous. (2002). Herbicide Handbook. Weed Sci. Soc. Of America, USA X+493.
- Anonymous. (2015). Ruhsatlı Bitki Koruma Ürünleri. Tarım ve Köyişleri Bakanlığı Yayın Dairesi Başkanlığı. Ankara.
- Anonymous (2016). <https://biruni.tuik.gov.tr/bitkiselapp/bitkisel.zul>. [Erişim:Şubat 2016].
- Eurofins (2010). Eurofins Dr. Specht Laboratorian, Test Report: 10-46887
- Eurofins (2012). Eurofins Dr. Specht Laboratorian, Test Report: 12-72062/1
- Henze G., Mayer A., Hansen J. (1993). Determination of phenylurea herbicide linuron and its metabolites in enviromental samples by HPLC with serial ultraviolet and emperometric detection. Fresenius J. And Chem., 346 : 761-765.
- Khan SU., Belanger A., Hogue EJ., Hamilton HA., Matur SP. (1976). Residues of paraquat and linuron in an organic soil and their uptake by onions, lettuce and carrots. Can. J. Soil Sci., 56:407-412.
- Koesukwiwat U., Lehotay SJ., Mastovska K., Dorweiler KJ., Leepipatpiboon N. (2010). Extension of the QuEChERS Method for Pesticide Residues in Cereals to Flaxseeds, Peanuts, and Doughs. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 58: 5950 – 5958.
- Lehotay SJ., Son KA., Kwon H., Koesukwiwat U., Fu W., Mastovska K., Hoh E., Leepipatpiboon N. (2010). Comparison of QuEChERS sample preparation methods for the analysis of pesticide residue in fruits and vegetables. Journal of Chromatohgraphy A, 1217: 2548 – 2560.
- Mastovska K., Dorweiler KJ., Lehotay SJ., Wegscheid JS., Szpylka KA. (2010). Pesticide Multiresidue Analysis in Cereal Grains Using Modified QuEChERS Method Combined with Automated Direct Sample Introduction GC – TOFMS and UPLC – MS / MS Techniques. Journal of Agricultural and Food Chemistry 58: 5959 – 5972.
- Morris RF., Penney BG. (1971). Persistence of Linuron residues in soils at Kelligrews, Newfoundland. Can. J. Plant Sci. 51:242-245.
- Mortimer AM. (1989). The biology of weeds in “R.J. Hence, K. Holly, Weed Control Handbook: Principles.” Blackwell Scientific Publications 552 pp.
- Navarro S., Bermejo S., Vela N., Hernandez J. (2009). Rate of loss simazine, terbuthylazine, isoproturon and methabenz, thiazuron during soil solorization, J. Of Agricultural and Food Chemistry 57 (14): 6375-6388.
- Özer Z., Kadioğlu İ., Önen H., Tursun N. (2001). Herboloji (Yabancı Ot Bilimi) Gaziosmanpaşa Üniversitesi Ziraat 4 Fakültesi Yayınları No:20 Kitap Serisi No:10, 3. Baskı, Tokat.
- Perrin-Ganier C., Schiavon F., Morel J-L., Schiavon M. (2001). Effect of sludge-amendment or nutrient addition on the biodegradation of the herbicide isoproturon in soil. Chemosphere, 44:887-892.
- Sorensen SR., Aamand J. (2003). Rapid mineralisation of the herbicide isoproturon in soil from a peviously treated Danish Agricultural Field. Pest Menag. Sci., 59 (10) : 1118.
- Walker A., Jurado-Exposito M., Bending GD., Smith VJR. (2001). Spatial variability in the degradation rate of isoproturon in soil. Environmental Pollution, 111:407-415.

Geliş Tarihi/ Received: Mayıs/May, 2016
Kabul Tarihi/ Accepted: Haziran/June, 2016

To Cite:	Nemli Y., Kaynar A., Kayandan A., Er T., Turkseven S., Duru A. and Ornek H. 2014. Determination of Isoproturon, Linuron and their Metabolites Residues in Cumin and Anise (In Turkish with English Abstract). Türkiye Herboloji Dergisi, 17(1-2):1-6.
Alıntı için:	Nemli Y., Kaynar A., Kayandan A., Er T., Turkseven S., Duru A. ve Ornek H. 2014. Kalıntı Yönüyle Kimyon ve Anasonda Linuron, İsopturon ve Bunların Metabolitlerinin Araştırılması. Türkiye Herboloji Dergisi, 17(1-2):1-6.