

VAN GÖLÜNDE AVLANAN İNCİ KEFALİ ÖRNEKLERİNDE ORGANİK KLORLU İNSEKTİSİT DÜZEYLERİ ÜZERİNDE ARAŞTIRMALAR

Hülya Sağmanlıgil¹

Ali Bilgili²

Ender Yarsan²

İdris Türel¹

Research on Residue Levels of the Organochlorine Insecticide in the Chalcalburnus Tarichi Samples Obtained from Van Lake

Summary : In this research, total one hundred and sixty fishes (chalcalburnus tarichi) were used in 1994 and 1995 years, and heptachlore epoksite was only determined as organochlorine insecticides in these experiments. Heptachlore epoksite levels in fish meat were found as 0.0204 ppm. As a result, Van Lake and fish (chalcalburnus tarichi) was not contaminated with organochlorine insecticides, even if there are some low levels of heptachlore epoksite. This would suggest that contamination of Van Lake with organochlorine insecticides is not significant, therefore it is not life threatening.

Key words : Chalcalburnus Tarichi, Organochlorine Insecticide.

Özet : Bu çalışmada Van Gölü'nden avlanan inci kefalı balıklarında organik insektisitlerin kalıntı düzeyleri araştırılmıştır. 1994 ve 1995 yıllarında toplam 160 adet incili kefal balığı örneklerinde organik klorlu insektisit olarak sadece heptaklor epoksit belirlenmiştir. Heptaklor epoksit balık etinde ortalama 0.0204 ppm olarak bulunmuştur. Sonuç olarak, Van Gölü suyunun ve incili kefal balığının (chalcalburnus tarichi) organik klorlu insektisitlerle kontamine olmadığını, sadece heptaklor epoksitin düşük bir değerinde bulunması gölün organik klorlu insektisitlerle kontaminasyonunun şimdilik sınırlı boyutlara ulaşmadığını göstermektedir. Bu da insan sağlığı için bir tehdit oluşturmamaktadır.

Anahtar kelimeler : İnci Kefali, organik klorlu insektisit.

Giriş

Pestisid grubu tarımsal ilaçların zararlılarla savaşım amacıyla doğrudan toprağa ve kültür bitkilerine uygulanması sonucu doğrudan besin kirlenmesine katılırlar. Pestisidler içerisinde, ortamda uzun süre kalabilen ve kontaminasyon yaratanların başında organik klorlu insektisitler gelir. Çeşitli ülkelerde kullanılması yasaklanmış olmasına rağmen, uygulanması çevrenin kirlenmesinde önemli derecede etken olmaktadır. Atmosferle de taşınabilen bu insektisitler tarımsal savaşım için yapılan püskürtmeler, insektisitlerin topraktan buharlaşması ve endüstriyel atıklar ya da buharlarla yapılabilmektedir. Suların insektisitlerle kirlenmesi doğrudan uygulamalardan çeşitli yollarla insektisit taşınmalarından ve üretim artıklarının dökülmesinden ileri gelir (W.H.O, 1976; Şanlı, 1984).

Pestisidler yağda çözünen bileşiklerdir. Su ortamında çözünmedikleri için, denizlerde organik maddelerde, sedimentlerde, çamurda, çürüme artıklarında ve planktonlarda birikirler. Bu yolla besin zincirine girerek denizde yaşayan tek hücreli canlılardan başlayarak, balıklara ve balıkla beslenen

kuşlara biyomagnifikasyon özelliğinden dolayı giderek yoğunluk kazanmak üzere depo edilir. Deniz ürünleri yoluyla da insanlarda en yüksek miktarlara ulaşırlar. Özellikle balıklar organik klorlu insektisitleri vücutlarında yoğunlaştırırlar. Balıklardaki insektisit yoğunluğu sulardakinin 1000-10000 katını bulabilir. Balıkların BHC, aldrin, dieldrin ve öteki organik klorlu insektisitlere dayanıklılıkları çok azdır. Insektisitlerin akarsu ya da göllere yüksek yoğunlukta akıtılması sonucu balıkların toplu olarak ölümü gözlemlenebilir (Ueda, 1971; Ceylan, 1977, Skaare ve ark., 1990).

Nitekim, Van Gölü'ne dökülen Bendimahi çayı çevresindeki yonca tarlalarının veya meyva bahçelerinin organik fosforlu insektisitlerle (malathion ve parathion) ilaçlanması sonucu balıkların toplu olarak öldüğü bildirilmiştir (Mert, 1993).

Insektisit rezidülerinin yabani hayvanlarda ve kuşlarda populasyon azalmasına neden olduğu bildirilmektedir (Friend ve ark., 1970; Öden, 1972). Kanatlı hayvanlarda yumurta kabuğunda incelmelerin meydana geldiği, kolay kırıldığı ve sonuçta üremede düşük performans gözlenmiştir (Friend ve ark., 1970; Wilson, 1974; Ohlendorf ve ark., 1986; Gonzales ve ark., 1988). Organik klorlu in-

Geliş Tarihi : 06.06.1996

* Bu çalışma Y.Y.Ü. Araştırma Fonu tarafından desteklenmiştir.

1. Y.Y.Ü. Veteriner Fakültesi, Farmakoloji-Toksikoloji Anabilim Dalı, VAN.

2. A.Ü., Veteriner Fakültesi, Farmakoloji Anabilim Dalı, ANKARA.

sektisitlerin memelilerdeki kronik toksisitesini ortaya koymak amacıyla fare ve ratlarda yapılan çalışmalar sonucu bu kimyasalların kanserojen, mutajen ve teratojen oldukları belirlenmiştir (Wilson, 1974; Hayes, 1982; Booth, 1988).

Diğer uzun süreli etki olarak nörotoksisite, hipersensitivite, genotoksisite ve reproduktif bozukluklar tesbit edilmiştir. Ancak bugüne kadar etlerde kabul edilebilir düzeyde maksimum sınırlara yakın organik klorlu insektisite maruz kalmış insanlarda bu etkilerin hiçbiri gözlenmemiştir. Bununla birlikte bu sonuç insanların endişesini ortadan kaldırmış değildir (Corrigan ve Seneviratna, 1989). Bu kimyasalların kanserojen yada teratojen olduklarına dair çok kesin bir sonuca ulaşılmamakla beraber (Wilson, 1974), bazı tümörlerin insidensini artırdıkları bir kısım araştırmacılar (Durham, 1971) tarafından bildirilmektedir.

Bu çalışma kapsamında, Van Gölü'nde insektisitlerden ileri gelen karasal kaynaklı kirlenmelerin boyutlarını belirleyebilmek amacıyla Van Gölü'nde yaşayabilen tek balık türü olan incili kefal balıklarında (başlıca canlı faunasını oluşturan) bazı organik klorlu insektisit analizlerinin yapılması amaçlanmıştır.

Materyal ve Metot

Van Gölü'nden avlanan 160 adet balık numunesi analiz materyali olarak kullanıldı. Materyal planlandığı şekilde 1.1.1994 ile 1.1.1995 tarihleri arasında her 4 aylık dönemin değişik zamanlarında alınan 40 adet balık olmak üzere 1 yıl boyunca toplam 160 adet balık üzerinde çalışıldı. Avlanan balıkların boy ve ağırlığına göre sınıflama yapıldı.

Örneklerin yeterli ve homojen olması için balıkçılarla işbirliğine gidilerek avlandığı gün ve yer belirlenmiştir. Polietilen torba içine konulup -20° C deki derin dondurucuya konmuştur. (Balık örnekleri analiz süresince derin soğutucuda korundu). Balıkların yaş ve boy tayinleri yapıldıktan sonra analiz materyali hazırlanarak analizleri gerçekleştirilmiştir.

Insektisid standartları

Saf insektisid standartları olarak Dünya Sağlık Örgütü (Cenevre)'den sağlanan α -BHC, δ -BHC, Aldrin, β -BHC, heptaklor benzen, heptaklor epoksit, PP'DDE, PP'DDT n-hekzanda hazırlanan stok çözeltilerinden ince tabaka kromatografisinde Rf değerlerinin belirlenmesinde kullanılacak olan 1 μ g/

μ l çözeltisi (Standart A çözeltisi) ve teşhis ve miktar ölçümünde kullanılmak için 0.01-1.00 μ g/ μ l çözeltisi (Standart B çözeltisi) hazırlanmıştır.

Ayırarç ve çözücüler

Florosil (60-100 U.S. mesh Schuhardt ve B.D.H.), slika jel-G, hekzan, n-hekzan, n-heptan, petrol eteri, diklormetan, anhidr sodyum sülfat (Merck), gümüş nitrat, fenoksietanol ayırarç kullanıldı.

Aygıtlar

İnce tabaka kromatografi aygıtı (TLC) ve ekeridir (Pleuger).

Ultraviole Lambası, 16 Watt, uzun ve kısa dalga (Pleuger).

High Seed TLC-Scanner (CS-920 Shimadzu).

Örneklerin analize hazırlanması :

Organik klorlu insektisitlerin rezidüleri yağ dokusunda biriktirdiğinden önce yağdan ekstrakte edilerek tayin edildi. Bu amaçla balıkların iç organları çıkarıldıktan sonra karkası homojenize edildi. Daha sonra 10 gr. homojenat alınıp cam havanda anhidr sodyum sülfatla toz edilip soxhelet aygıtında 100 ml hekzanla 1 saat süresince yağ ekstraksiyonu yapıldı. Çözücü olarak kullanılan hekzan uçurulduktan sonra her numunenin yağ oranları belirlendi ve analizlerin tayini esnasında engel oluşturan kirliliklerin ortadan kaldırılması amacıyla kolon kromatografisi uygulandı. Bunun için 130° C de 5-8 saat etüvde bırakılıp etkinlik kazandırılan 60-100 mesh florosil'den her kolon için 25 gr alınıp dibinde cam pamuk bulunan kolona dolduruldu. Florosil katman üzerine yine cam pamuğu yerleştirildi. Kolona 50 ml petrol eteri ve 50 ml metilen klorür karışımı katılıp ön yıkama yapıldı. Ekstrakte edilmiş yağ numunelerinden bir miktar alınarak petrol eterinde eritilip kolona aktarıldı. Petrol eterinde % 15 metilen klorür tutan elüsyon sıvısı toplama balonundan geçirilerek elüsyon gerçekleştirilir. Bu elüsyon sıvısı evaportatif yoğunlaştırıcısında ben-maride kaynatılarak 2-3 ml kalıncaya kadar uçuruldu. Üzerine 10 ml n-hekzan katılarak ince tabaka kromatografisine uygulanacak insektisit rezidülerini tutan ekstrakt elde edildi.

İnce tabaka uygulaması aşamasında 20X20 cm büyüklüğündeki plaklar 0.250 mm kalınlıkta slika-jel-G ile örtülüp 100° C de 1 saat etüvde bırakılarak kurutuldu. Her insektisit çözeltisinden 1 μ l

uygulandıktan sonra n-hekzan ile developman yapıldı. Daha sonra gümüş nitrat ayırıcı püskürtülüp kurutuldu. U.V. ışığı ile lekeler belirlenip her insektisit n-hekzandaki Rf değerlerinin ortalaması saptandı. Son ekstrakt ben-maride ısıtılarak n-hekzan'ın oylumunun 0.04 ml'ye inmesi sağlandıktan sonra, bu kalıntı kılcal cam pipetle plakaya tek leke biçiminde uygulandı. Yine aynı plakaya Standart B çözeltisi seyreltmenleri (0.01-10 mikrogram) bir sıra durumunda uygulanıp developman ve leke belirtileri yapıldı.

Developman ve belirtileri yapılan standart insektisid lekeleriyle örneğe ait lekelerin Rf değerleri karşılaştırılarak rezidülerin kimliği belirlendi. Leke alanı ve renk belirginlikleri bakımından yapılan karşılaştırmayla da insektisid rezidülerinin yoğunlukları ortaya kondu. Plakaya uygulanan numune miktarı gözönüne getirilerek rezidü düzeyleri p.p.m. olarak bulundu.

Developman ve belirtileri yapılan serbest insektisid lekeleri ile örneklere ait lekelerin Rf değerleri karşılaştırılarak rezidülerin kimliği belirlendi. Buna ilaveten de High seed TLC- Scanner (CS-920 Schimadzu) cihazına elde edilen ekstrakt uygulanarak hassas bir şekilde miktar tayini yapıldı (Ceylan, 1977; Clarke, 1978).

Bulgular

Balık örneklerinde çalıştığımız insektisitlerden sadece heptaklor epoksit belirlendi. Heptaklor epoksit ile ilgili bulgular tablo şeklinde sunulmuştur (Tablo 1).

Tablo 1 : Toplam 160 adet inci kefali örneğinin organik klorlu insektisitler yönünden yapılan analizinde aşağıdaki sonuçlar bulunmuştur.

No	Heptaklor epoksit (ppm)	Boy (cm)	Ağırlık (g)	Tarih
1	0.0125	18	64	17.2.1994
3	0.0142	21	74	17.2.1994
6	0.0100	19	69	17.2.1994
8	0.0200	18	51	17.2.1994
9	0.0200	17	58	17.2.1994
11	0.0200	20	80	17.2.1994
12	0.0200	18	56	17.2.1994
13	0.0200	18	66	17.2.1994
18	0.0200	19	55	17.2.1994
19	0.0333	19	51	20.5.1994
20	0.0125	20	73.3	20.5.1994
21	0.0200	22.5	72.5	20.5.1994
27	0.0200	20	80	20.5.1994
33	0.0142	19	58.5	20.5.1994
42	0.0200	19	54	20.5.1994
71	0.0500	20	62.7	20.5.1994

Tartışma ve Sonuç

Heptaklor saf olmayan bir şekilde klordanda bulunur ve heptaklor epoksit metabolize olur. Ana madde ve metabolik bileşiklerin her ikisinin de kalıntıları yağ dokuda birikir. Yağ dokusunda birikme oranı diyetkine oranla 5 misli fazla olan Heptaklor epoksitin, 4 haftalık süreçte, yağ dokudan yarısı atılmaktadır. FAO, broiler yemlerinde heptaklor epoksit oranının 0.03 ppm'ı geçmemesi gerektiğini ve bu seviyenin altında tutulan broiler rasyonlarının 0.3 ppm seviyesi üzerinde meydana gelen doku kalıntılarını önlediğini bildirmektedir. Broiler tavuklarının ilk sekiz hafta süresince rasyonlarına 0.01, 0.03 ve 0.3 mg/kg konsantrasyonlarda heptaklor katılarak beslenmesi sonucu bir yan etki oluşturmadığı gözlemlenmiştir (Hayes, 1982; Booth, 1988).

Heptaklorun toksisitesi dieldrin ve aldrine çok benzerdir. Ağız yoluyla letal dozu 100 mg/kg olup koyunlara 2 g doz düzeyinde verildiğinde abortusa ve ölüme neden olur. Heptaklor epoksit ağız yoluyla verildiğinde süt inekleri için 10 kez daha fazla toksit etki yapar. Süt ineklerine 0.2 mg/kg dozunda ve 100 gün süreyle verildiğinde herhangi bir zararlı etki yapmadığı bildirilmiştir. Buna karşın diyetle 50 ppm düzeyinde 11 hafta süreyle verildiğinde pyelonefritis ile sonuçlandığı bildirilmektedir (Clarke ve ark., 1981). Potansiyel bir karaciğer kanserojeni olan heptaklor elde edilen ette 0.3 ppm üzerinde tayin edilememektedir. Heptaklor için süt yağında 1986'da yayınlanan bir yayında heptaklor için 0.1 ppm olarak bildirilmiştir. Heptaklor çevrede uzun süre kalmaktadır. Kıyılmış ananas yapraklarında 1 yıldan daha fazla sürede daha düşük ve önemli konsantrasyonlarda tesbit edilmiştir (Booth, 1988).

Karadeniz'de avlanan çeşitli balık türleri üzerinde yapılan araştırmada (Akman ve ark., 1978) organik klorlu insektisitlerin yoğunluğunun ppm olarak aşağıdaki düzeyler arasında değiştiği bildirilmiştir.

DDT türüleri : 0.100-0.645,
BHC türüleri : 0.053-0.466, Dieldrin : 0.016-0.064,
Endrin : 0.003-0.019, Aldrin : 0.010-0.096.

Bu sonuçların diğer ülkelerdeki araştırma sonuçlarıyla karşılaştırıldığında daha aşağı düzeyde kaldığı da ayrıca belirtilmiştir. Yine aynı araştırmacıların 1976-1977 yılları arasında Akdeniz kıyılarından avlanan çeşitli balık örneklerinde yaptıkları çalışmalarda (Akman ve ark., 1976), organik klorlu insektisit düzeyini ortalama olarak balık etlerinde, yağ doku esasına göre 0.339 ppm, yağ esasına göre 21.650 ppm olarak saptamışlardır. Bu sonuca göre belirlenen rezidü düzeylerinin Ak-

deniz'in su kesiminde önemli sayılabilecek bir kirlenmenin varlığını ortaya koyduğunu ancak balıklarda akut toksik bir etki yaratacak boyutlarda olmadığı ve insanlar için henüz bir sakınca doğurmadığı sonucuna varmışlardır.

Son yıllarda önlem amacıyla gıdalardaki kimyasal rezidülerin kontrolü için Avrupa topluluğu tarafından sınırlandırıcı yasalar çıkarılmıştır (Corrigan ve Seneviratna, 1989). İnsektisitlerin kullanımı özellikle kalıcı olanları çeşitli bilimsel, teknik ve yollarla denetlenmektedir. Dünya Gıda ve Tarım Örgütü (FAO), Dünya Sağlık Örgütü (WHO) ve Avrupa Konseyi gibi kuruluşlar bu alanda etkinlik göstermektedir. FAO ve WHO tarafından organik klorlu insektisitler için belirlenen ve insanların bir günlük besinleriyle almalarında sakınca olmadığı bildirilen miktarlar aşağıda belirtilmiştir (Fishbein, 1974).

Aldrin	0.0001 mg/kg-gün	Dieldrin.....	0.00001	*
DDT	0.01	Lindan.....	0.0125	*
Heptaklor	0.0005	Kloridan	0.001	*

Bu yöreyle ilgili olarak insektisit kalıntı düzeylerini belirlemek amacıyla yapılmış bir araştırmaya rastlayamadığımız için elde edilen bulguları bu yönden karşılaştırma imkanı olmamakla beraber, kendi bulgularımız gözönüne alınarak bazı sonuçlara ulaşılabilir.

1978 yılından beri ülkemizde kullanılması yasak olan ve çok fazla kalıcı özelliğe sahip olan organik klorlu insektisitlerden sadece heptaklor epoksitin belirlenmesi bu bölgede kaçak olarak kullanılmadığı yada parçalandığını ortaya koymaktadır. Yine heptaklor epoksitin şubat, mart aylarında ve çay ağaçlarındaki bölgelerde tesbit edilmesi de anlamlı olmaktadır. Yaz ve sonbahar aylarında ilaçlama amacıyla kullanılan bu insektisit toprağa ve dolayısıyla suya karışıp parçalandığı görülmektedir. Toplam 160 adet balıkta aranan organik klorlu insektisitlerden α -BHC, δ -BHC, Aldrin, β -BHC, heptaklor benzen, PP'DDE, PP'DDT hiç tesbit edilememesine karşılık, sadece heptaklor epoksitin, 16 adet balıkta, ortalama olarak 0.0204 ppm gibi ve düşük bir düzeyde belirlenmesi; insektisit kirliliğinin bölge için şimdilik sakıncalı sayılabilecek düzeyde olmadığını göstermektedir.

Kaynaklar

Akman, M.Ş., Ceylan, S., Şanlı, Y., Gürtunca, Ş. ve Akşiray, F. (1976). Türkiye'nin Akdeniz sahillerinde avlanan, kıyılarına bağımlı ekonomik bazı balık türleri ve karideslerde organik klorlu insektisitlerden ileri gelen kontaminasyonun araştırılması. A.Ü. Vet. Fak. Derg., 25, (1), 121-134.

Akman, M.Ş., Ceylan, S., Şanlı, Y., Gürtunca, Ş. ve Akşiray, F. (1978). Karadeniz'de avlanan balıklarda ve bu balıklardan elde edilen balıkyağı ve ununda klorlu hid-

rokarbon insektisit rezidülerinin araştırılması. T.Ü.B.İ.T.A.K. Yayınları No : 401, VHAG Seri No : 11.

Booth, N.H. (1988). Toxicology of Drug and Chemical Residues. In : Veterinary Pharmacology and Therapeutics. 6th Edition. Edited by. N.H. Booth and L.E. McDonald. Iowa State University Press/Ames., p. 1196.

Ceylan, S. (1977). Klorlu hidrokarbon insektisitlerin rezidülerinin süt, tereyağı, peynir ve iç yağında kromatografik yöntemle araştırılması. A.Ü. Vet. Fak. Derg., 25, (2), 296-318.

Clarke, E.G.C. (1978). "Isolation and identification of drugs", The Pharmaceutical Press/London, 1, 16-30.

Clarke, M.L., Harvey, D.G. and Humphreys, D.J. (1981). "Veterinary Toxicology", Second edition, Bailliere-Tindall, 143.

Corrigan, P.J. and Seneviratna, P. (1989). Pesticide residues in Australian meat. Veterinary Record, (125), 181-182.

Durham, W.F. (1971). Significance of pesticide residues to human health. J. Dairy Sci., 54, (5), 701-706.

Fishbein, L. (1974). Chromatographic and biological aspects of DDT and its metabolites. J. Chromatog., 98, 177-251.

Friend, M. and Trainer, D.D. (1970). Some effects of sublethal levels of insecticides on vertebrates. Journal of Wildlife Diseases, 6, 335-342.

Gonzales, L. M. and Hiraldo, F. (1988). Organochlorine and Heavy Metal Contamination in the Eggs of the Spanish Imperial Eagle (Aquila (heliaca) adalberti) and Accompanying Changes in Eggshell Morphology and Chemistry. Environmental Pollution, 51, 241-258.

Hayes, W.J. Jr. (1982). Pesticides Studies in Man. Baltimore. J. Williams & Williams., p. 211-28.

Mert, İ. (1993). Sularımızdaki biyolojik zenginliklerimiz. Tarım ve Köy İşleri Derg. 92, 19-22.

Ohlendorf, H.M. and Harrison, C.S. (1986). Mercury, Selenium, Cadmium and Organochlorines in Eggs of Three Hawaiian Seabird Species. Environmental Pollution (Series B), 11, 169-191.

Öden, T. (1972). Pestisitlerin kuşlara etkisi. Bitki Koruma Bülteni. 11, (4), 247-270.

Skaare, J.U., Markussen, N.H., Norheim, G., Haugen, S. and Holt, G. (1990). Levels of Polychlorinated Biphenyls, Organochlorine Pesticides, Mercury, Cadmium, Copper, Selenium, Arsenic and Zinc in the Harbour Seal, Phoca vitulina, in Norwegian Waters. Environmental Pollution, 66, 309-324.

Şanlı, Y. (1984). Çevre sorunları ve besin kirlenmesi. S.Ü. Veteriner Fak. Derg. Özel sayı : 17-37.

Ueda, K. (1971). Environmental pollution due to pesticides. Asian Med. J., 14,8, 603-615.

Wilson, J. (1974). verdict on DDT. Nature, 250, 691-692.

W.H.O., (1971) VBC/TOK/71-326.

W.H.O. (1976) Environmental Health Criteria, 1, Mercury, Geneva. 1.