

Araştırma Makalesi/Research Article (Original Paper)

Çekirdeksiz Sofralık Üzümlerde Pestisit Kalıntılarının Belirlenmesi

Yasin YAKAR

Harran Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Gıda Mühendisliği Bölümü, Şanlıurfa, Türkiye
e-posta: yasinyakar@harran.edu.tr; Tel: +90 (505) 343 9210

Öz: Günümüzde pestisit olarak isimlendirilen zirai ilaçlar, tarımsal üretimin farklı aşamalarında ve hasat sonrası depolamada çok yoğun bir şekilde kullanılmaktadır. Pestisitler, çok çeşitli zararlı böcek ve bitki hastalıklarının kontrolünü sağlayarak verimliliği artırır. Ancak, bu zararlı kimyasallar, hem üretim hem de depolama sırasında çeşitli gıdalara bulaşmakta, gıda zinciriyle devam ederek insan vücudunda ciddi sağlık problemlerine neden olmaktadır. Bu bileşiklerin toksisitesi, gıda maddelerindeki pestisit maruziyetini değerlendirmek için gıda ürünlerindeki pestisit kalıntılarının izlenmesini gerektirmektedir. Bu çalışmada, Hatay'da yerel marketlerden temin edilen 60 adet çekirdeksiz üzüm numunesi 80 adet pestisit kalıntısı bakımından incelenmiştir. Numuneler QUECHERS yöntemine göre hazırlanmış ve LC-MS/MS cihazında analiz edilmiştir. Yapılan analizlerde carbendazim, azoxystrobin, cypermethrin, cyprodinil, metalaxyl, chlorpyrifos, myclobutanil, fludioxonil, dimethomorph, dithiocarbamate ve imazalil kalıntıları tespit edilmiştir. 9 numunede tespit edilen Carbendazim ve imazalil miktarları, maksimum kalıntı limitlerini aşmaktadır.

Anahtar kelimeler: LC-MS/MS, Pestisit, Üzüm

Determination of Pesticide Residues in Seedless Table Grapes

Abstract: Today, pesticides are used extensively in different stages of agricultural production and post-harvest storage. Pesticides help control a wide variety of harmful insect and plant diseases and therefore increase productivity. However, these harmful chemicals pollute the various foods during both production and storage, and continue with the food chain, causing serious health problems in the human body. Toxicity of these compounds requires monitoring of pesticide residues in food products to assess pesticide exposure in foodstuffs. In this study, 60 seedless grape samples obtained from local markets in Hatay were examined for 80 pesticide residues. The samples were prepared according to QUECHERS method and analyzed in LC-MS / MS. In seedless grapes; carbendazim, azoxystrobin, cypermethrin, cyprodinil, metalaxyl, chlorpyrifos, myclobutanil, fludioxonil, dimethomorph and imazalil residues have been detected. Carbendazim and imazalil amounts determined in 9 samples exceed the maximum residue limits.

Keywords: LC-MS/MS, Pesticide, Grape

Giriş

Üzüm, MÖ 5000'lere varan tarihiyle dünyada kültürü yapılan en eski meyve türlerinden biridir. Üzüm, iklim ve toprak bakımından fazla seçici olmaması, çok çeşitli kullanım olanaklarına sahip olması, çok yıllık olması ve çoğaltılmasının kolay olması gibi nedenlerden dolayı dünyada en fazla yetiştiriciliği yapılan bitkilerden biridir (Arslan 2016; Aydın ve ark. 2017).

Türkiye, Uluslararası bağ ve şarap örgütü (OIV) tarafından 2017 yılında yayımlanan rapora göre dünyada, bağ alanı bakımından 5., üzüm üretimi bakımından ise 6. sırada yer almaktadır (Anonim 2017).

Ülkemizde yetiştirilen üzümlerin yaklaşık %30'u sofralık, % 35'i kurutmalık % 30'u pekmez, pestil, sucuk, şıra ve % 5'i de şaraplık olarak değerlendirilmektedir. Türkiye'den ihraç edilen yaş üzümde ilk sırayı çekirdeksiz üzüm almaktadır. Bunun da % 95'ini sultani çekirdeksiz üzüm çeşidi oluşturmaktadır. Sofralık üzüm, başta Rusya ve Almanya olmak üzere Avrupa Birliği ülkelerine ihraç edilmektedir (Sırlı ve ark. 2015).

Çok geniş alanlarda yetiştiriciliği yapılan, iç tüketim ve ihracatımızda önemli bir yere sahip olan üzümde zarar meydana getiren pek çok hastalık ve zararlı türü bulunmaktadır. Daha fazla ve kaliteli ürün elde etmek için, bağ hastalıkları, zararlılar ve yabancı otlarla mücadele büyük önem arz etmektedir. Bu amaçla, hasat öncesinde ve mahsulün hasat sonrası depolanması sırasında yaygın şekilde pestisit olarak isimlendirilen zirai ilaçlar kullanılmaktadır (Gazioğlu Şensoy ve ark. 2017). Pestisitlerin yaygın ve bilinçsiz bir şekilde kullanılması insan

sağlığını olumsuz etkilediği gibi, bitki ve hayvanları da etkilemekte ve çevreye de büyük zararlar vermektedir. Yapılan çalışmalar pestisitlerin kanser, hormon bozukluğu, lösemi, astım, alerji ve aşırı duyarlılık gibi birçok hastalıklarla ilişkili olabileceğini düşündürmektedir. (Van Maele-Fabry ve ark. 2010). Bunların yanı sıra; doğum kusurları, azalan doğum ağırlığı ve fetal ölüm gibi sağlık sorunlarına neden olduğuna dair kuvvetli kanıtlar mevcuttur (Baldi ve ark. 2010; Meenakshi ve ark. 2012; Kim ve ark. 2017).

Bu gibi nedenlerden dolayı, pestisit kalıntılarının mevzuata uygunluklarının, insan ve çevre sağlığını korumak amacıyla sıkı bir şekilde kontrol edilmesi gerekmektedir.

Materyal ve Yöntem

Standartlar ve kimyasallar

Pestisit referans standartları (Acetamiprid, Alachlor, Amitraz, Atrazine, Azoxystrobin, Bifenthrin, Bupirimate, Buprofezin, Carbaryl, Carbendazim, Carbofuran, Chlorfluazuron, Chlorpropham, Chlorpyrifos, Clofentezine, Cycloate, Cymoxanil, Cypermethrin, Cyproconazole, Cyprodinil, Deltamethrin, Diazinon, Dichlofluanid, Dichlorvos, Difenconazole, Dimethoate, Dimethomorph, Dithiocarbamate, Epoxiconazole, Ethiofencarb, Ethofumesate, Famoxadone, Fenarimol, Fenazaquin, Fenoxycarb, Fenpropathrin, Fenthion, Fludioxonil, Furathiocarb, Hexythiazox, İmidacloprid, İmazalil, Kresoxim-methyl, Lufenuron, Malathion, Metalaxyl, Metolachlor, Metribuzin, Monolinuron, Myclobutanil, Oxadixyl, Oxamyl, Oxyfluorfen, Penconazole, Pendimethalin, Permethrin, Phenthoate, Phosmet, Pirimicarb, Pirimiphos-methyl, Profenofos, Propargite, Propiconazole, Propyzamide, Prothiofos, Pyrazophos, Pyridaben, Pyridaphention, Pyriproxyfen, Simazine, Tau-Fluvalinate, Terbutryn, Thiamethoxam, Thiophanate-methyl, Tolyfluanid, Triadimefon, Triadimenol, Trichlorfon, Trifloxystrobin, Triflumizole) Dr Ehrenstorfer (Augsburg, Almanya) ve Sigma-Aldrich'ten (Seelze, Almanya) temin edilmiştir. Asetonitril (MeCN), metanol (MeOH), Magnezyum sülfat susuz (anhy. MgSO₄), sodyum asetat (NaOAc) ve buzlu asetik asit (AcOH) Merck'ten (Darmstadt, Almanya), Birincil sekonder amin (PSA) Varian'dan (Varian Incorporated, Harbor City, CA, ABD) temin edilmiştir. Her bir pestisit stok standart çözeltileri 1000 µg/mL, karışım çözeltileri ise 10 µg/mL konsantrasyonda olacak şekilde asetonitrilde hazırlanmıştır.

Örnek hazırlama

Hatay'da yerel marketlerden Temmuz, Ağustos ve Eylül aylarında her birinden ortalama 2 kg olmak üzere toplamda 60 çekirdeksiz yaş üzüm numunesi alınmış ve analiz edilmiştir. Numunelerden pestisitlerin ekstraksiyonu, QuEChERS yöntemine göre yapılmıştır. Üzüm numuneleri parçalayıcıda (Robot Coupe R6-02VB, Jackson, MS, USA) homojenize edildikten sonra 15 g örnek tartılarak 50 ml'lik santrifüj tüpüne aktarılmıştır. Karışıma 15 ml asetonitril eklenip tüpün ağzı kapatılıp iyice karıştırıldıktan sonra 6 g susuz MgSO₄ ve 1,5 g NaCl eklenip tüp tekrar 1 dakika el ile kuvvetlice karıştırılmış ve 3000 d/dak hızda 5 dakika santrifüj (Universal 320R, Hettich, Almanya) edilmiştir. Üst fazdan 2 ml alınıp içinde 600 mg susuz magnezyum sülfat, 200 mg PSA olan 20 ml'lik santrifüj tüpüne eklendikten sonra ekstrakt 1 dakika elle karıştırılıp 3000 d/dak hızda 5 dakika santrifüj edilmiştir. Üst faz 0.45µm'lik şırınga uçlu filtreden süzülerek vialle aktarılmış ve LC-MS/MS cihazına enjekte edilmiştir (Lehotay 2007).

LC-MS/MS Analizleri

LC analizleri; DGU-20A3 gaz giderici, LC-20AD pompası, SIL-20A otomatik örnekleyici, CTO-10AS vpi kolon fırını ve bir CBM-20A kontrolörü (Shimadzu, Kyoto, Japonya) ile donatılmış Prominence serisi kromatografi sistemi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Kromatografik ayırmada Synergi 2.5 mikron Fusion-RP 100A-C18 kolonu (50 x 2.0 mm, Phenomenex, ABD) kullanılmıştır. Mobil faz A su ve mobil faz B MeOH'dan hazırlanmış olup, akış hızı 0.5 ml/dak'dir. Dereceli akış programı şu şekilde ayarlandı. Mobil faz B 2 dakika süreyle % 5'lik olarak kolondan geçirildi. Sonra doğrusal olarak % 90'a çıkarıldı ve bu şekilde 2 dakika tutuldu. Mobil Faz B, 2 dakikada tekrar % 5'e düşürüldü ve bu şekilde 4 dakika akış devam ettirildi. Enjeksiyon hacmi 10 µL olarak ayarlanmıştır.

MS / MS analizleri, API 3200 triple-quadrupole lineer iyon kütle spektrometresinde (Applied Biosystems, Foster City, CA, ABD) gerçekleştirilmiştir. Spektrometre, çoklu reaksiyon izleme (MRM) modu ile pozitif iyon modunda çalıştırılmıştır. Nitrojen; sırasıyla, 275.79 ve 413.69 kPa'lık basınç ayarlarıyla nebulizasyon ve kurutma gazı olarak kullanılmıştır. Kapiler voltaj 5000 V'a ve source sıcaklığı 500 °C'ye ayarlanmıştır.

Bulgular ve Tartışma

Yapılan analizler sonucunda 30 numunede 11 farklı pestisit kalıntısı saptanmıştır (Çizelge 1). 14 numunede 1 adet, 7 numunede 2 adet, 6 numunede 3 adet ve 3 numunede ise 4 adet pestisit bulunmuştur. 6 numunede carbendazim (0,34-0,65 mg/kg arası) ve 3 numunede imazalil (0.87-1.2 mg/kg) kalıntısı tespit edilmiştir. Türk Gıda Kodeksi (TGK)

Pestisitlerin Maksimum Kalıntı Limitleri (MRL) Yönetmeliğine (Anonim 2016) göre, sofralık üzüm numunesinde carbendazim miktarı en fazla 0.3 mg/kg, imazalil miktarı ise 0.05 mg/kg olması gerekmektedir. Tespit ettiğimiz carbendazim ve imazalil miktarlarının limitlerin üzerinde olduğu görülmüştür. 11 numunede tespit edilen chlorpyrifos kalıntısı (0,01-0.1 mg/kg arası), 14 numunede tespit edilen metalaxyl kalıntısı (0.024-0.28 mg/kg arası), 3 numunede tespit edilen dithiocarbamate kalıntısı (0.16-0.45 mg/kg arası), 8 numunede tespit edilen cypermethrin kalıntısı (0.034-0.21 mg/kg arası), 2 numunede tespit edilen dimethomorph kalıntısı (0.05 ve 0.14 mg/kg), 3 numunede tespit edilen azoxystrobin kalıntısı (0.1-0.18 mg/kg arası), 2 numunede tespit edilen myclobutanil kalıntısı (0.38 ve 0.43 mg/kg), 5 numunede tespit edilen cyprodinil kalıntısı (0.07-0.25 mg/kg arası) ve 1 adet numunede tespit edilen fludioxonil kalıntısının (0.35 mg/kg) TKG'deki MRL değerlerinden düşük olduğu belirlenmiştir.

Turgut ve ark. (2011) tarafından yapılan bir çalışmada Manisa, İzmir ve Denizli illerinde bulunan bağlardan numuneler alınmış ve GC-MS ile analiz edilmiştir. Manisa'dan alınan 45 numuneden 9'ar tanesinde chlorpyrifos etil, chlorpyrifos metil ve deltamethrin; 15 numunede lambda- cyhalotrin, 6 numunede dichlofluanid, 3 numunede iprodione ve 7 numunede ise procymidone kalıntısı tespit etmişlerdir. Tespit edilen bu kalıntılardan 2 numunedeki chlorpyrifos etil ve chlorpyrifos metil, 1 numunedeki deltamethrin ve 4 numunedeki lambda- cyhalotrin miktarlarının MRL'i aştığı görülmüştür.

Çizelge 1. Çalışmada tespit edilmiş pestisitler

	Tespit edilen pestisitler	Sınıf	Tespit edilen numune sayısı	Min-max aralık (mg/kg)	MRL (mg/kg)	MRL'i geçen numune sayısı
1	Azoxystrobin	Fungusit	3	0.1-0.18	2	
2	Carbendazim	Fungusit	6	0.34-0.71	0.3	6
3	Chlorpyrifos	İnsektisit	11	0.01-0.1	0.5	
4	Cypermethrin	İnsektisit	8	0.034-0.21	0.5	
5	Cyprodinil	Fungusit	5	0.07-0.25	3	
6	Dimethomorph	Fungusit	2	0.05-0.14	3	
7	Dithiocarbamate	Fungusit	3	0.16-0.45	5	
8	Fludioxonil	Fungusit	1	0.35	5	
9	İmazalil	Fungusit	3	0.87-1.2	0.05	3
10	Metalaxyl	Fungusit	14	0.024-0.28	2	
11	Myclobutanil	Fungusit	2	0.38-0.43	1	

İzmir'den alınan 10 numuneden 2 tanesinde chlorpyrifos metil, 3'er tanesinde ise deltamethrin, lambda- cyhalotrin, dichlofluanid ve iprodione kalıntısı tespit etmişlerdir. Chlorpyrifos metil içeren numunelerin tamamının ve lambda- cyhalotrin içeren numunelerin 2 tanesindeki kalıntı miktarlarının MRL' nin üzerinde olduğunu tespit etmişlerdir. Denizli'den alınan 14 numunede, Manisa'daki numunelerde bulunan aynı pestisitler tespit edilmiştir. Tespit edilen bu pestisitlerden 1 numunedeki chlorpyrifos etil, 3 numunedeki chlorpyrifos metil, 1 numunedeki deltamethrin ve 2 numunedeki lambda- cyhalotrin miktarları MRL' i aşmaktadır. Cesnik ve ark. (2008) 47 adet şaraplık üzüm numunesini GC-MS ile toplam 67 pestisit kalıntısı bakımından incelemişlerdir. Numunelerin % 2.1'nin pestisit içermediğini, % 59.6'sının MRL'den daha düşük veya eşit pestisit kalıntısı içerdiğini ve % 38.3'ündeki cyprodinil ve fludioxonil miktarlarının MRL' i aştığını tespit etmişlerdir. Üzümde en fazla bulunan pestisitleri folpet, cyprodinil, dithiocarbamate, chlorothalonil, chlorpyrifos ve pyrimethanil olarak belirlemişlerdir.

Bakırcı ve ark. (2014) tarafından 2010-2012 yılları arasında yapılan bir çalışmada toplam 1423 sebze ve meyve numunesi, 186 pestisit etken maddesi yönünden incelenmiştir. Toplamda 87 adet üzüm numunesi analiz edilmiş olup bunların 72 tanesinin pestisit kalıntısı içerdiği tespit edilmiştir. 18 numunedeki kalıntı miktarlarının MRL'den yüksek olduğu görülmüştür. Üzüm numunelerinde 28 farklı pestisit kalıntısı tespit etmişlerdir.

Sonuç

Her ne kadar üretimin artması, daha kaliteli ürün elde edilmesi gibi amaçlarla pestisitler üretimin farklı aşamalarında kullanılıyor olsalar da belirlenen MRL değerlerini aşmaması sağlanmalıdır. Bu amaçla, çiftçilerin eğitilmesi, zirai ilaç satışlarının kontrol altına alınması, zararlılarla entegre mücadelenin desteklenmesi ve organik tarım uygulamalarının teşvik edilmesi gerekmektedir. Ayrıca, özellikle sebze ve meyvelerde pestisit kalıntı analizlerinin sürekli ve düzenli olarak yapılması izlenebilirlik açısından büyük önem taşımaktadır.

Kaynaklar

Anonim (2016). Türk Gıda Kodeksi Pestisitlerin Maksimum Kalıntı Limitleri Yönetmeliği. Resmi Gazete, sayı: 29899
Anonim (2017). OIV Statistical report on World Vitiviniculture. <http://www.oiv.int/public/medias/5479/oiv-en-bilan-2017.pdf> (Erişim tarihi: 08 Ağustos, 2018).

- Arslan S (2016). Üzüm Raporu 2015. Gıda, Tarım ve Hayvancılık Bakanlığı, TEPGE Yayın no:268, ISBN:978-605-9175-41-8.
- Aydın B, Kiracı MA, Aktürk D, Özkan E, Hurma H (2017). Üzüm üretiminde iyi tarım uygulamalarının ekonomik analizi: trakya bölgesi örneği. Türk Tarım ve Doğa Bilimleri Dergisi, 4(4): 402–408
- Bakırcı GT, DBY Acay, Bakırcı F, Semih Ötleş S (2014). Pesticide residues in fruits and vegetables from the Aegean region, Turkey. Food Chemistry, 160:379–392. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2014.02.051>
- Baldi I, Gruber A., Rondeau V, Lebailly P, Brochard P, Fabrigoule C (2010). Neurobehavioral effects of long-term exposure to pesticides: results from the 4-year follow-up of the PHYTONER study. Occup. Environ. Med. 68 (2): 108–115
- Cesnik HB, Gregorcic A, Cus F (2008). Pesticide residues in grapes from vineyards included in integrated pest management in Slovenia, Food Additives and Contaminants, 25:4, 438-443
- Gazioğlu Şensoy Rİ, Ersayar L, Doğan A (2017). Van ilinde satılmakta olan yaş ve kuru üzümler ile salamura asma yapraklarında pestisit kalıntı miktarlarının belirlenmesi. YYÜ Tarım Bilimleri Dergisi, 27(3): 436-446.
- Kim KH, Kabir E, Jahan SA (2017). Exposure to pesticides and the associated human health effects. Science of the Total Environment, 575: 525–535.
- Lehotay SJ (2007). Determination of pesticide residues in foods by acetonitrile extraction and partitioning with magnesium sulfate: Collaborative study, J AOAC Int 90:485–520
- Meenakshi, Sharon P, Bhawana M, Anita S, Gothecha VK (2012). A short review on how pesticides affect human health. Int. J. Ayurvedic Herbal Medic. 5, 935–946.
- Sırlı BA, Peşkirioğlu M, Torunlar H, Özaydın KA, Mermer A, Kader S, Tuğaç MG, Aydoğmuş O, Emeklier Y, Yıldırım YE, Kodal S (2015). Türkiye’de üzüm (*vitis spp.*) yetiştirmeye uygun potansiyel alanların coğrafi bilgi sistemleri (cbs) teknikleri kullanılarak iklim ve topoğrafya faktörlerine göre belirlenmesi. Tarla Bitkileri Merkez Araştırma Enstitüsü Dergisi, 24 (1):56-64.
- Turgut C, Örnek H, Cutright TJ (2011). Determination of pesticide residues in Turkey’s table grapes: the effect of integrated pest management, organic farming, and conventional farming. Environ Monit Assess, 173:315–323. DOI 10.1007/s10661-010-1389-4
- Van Maele-Fabry G, Lantin, AC, Hoet P, Lison D (2010). Childhood leukaemia and parental occupational exposure to pesticides: a systematic review and meta-analysis. Cancer Causes Control, 21 (6): 787–809.