

Gıdalarda pestisit kalıntıları ve kalıntı analizleri

Pestisitlerin canlılar üzerindeki etkisi fetal yaşamdan itibaren başlamaktadır. Bu ilaçların toksik kalıntıları fetüse geçmekte ve bunun sonucu olarak düşükler, renk ve cilt bozukluğu bulunan çocuk doğumları meydana gelmektedir.



A. Murat YAYLA
Yük. Kimyager
Ant Teknik Servis
Müdürü

Gıda, yaşam için en temel ihtiyaçtır. Nüfusla orantılı olarak artan gıda ihtiyacının karşılanabilmesi için tarım alanındaki verimin artırılması ve bu amaçla zirai mücadele ilaçları (pestisitler) ve gübrelere yaygın şekilde kullanılmaya başlanması gündeme gelmiştir. Pestisitler (insektisitler, fungusitler vb.) gıdalarda koruma amaçlı yaygın olarak kullanılmakla birlikte özellikle gelişmekte olan ülkelerde doğada kalıcı olan ve toksisitesi yüksek bu tür kimyasalların gereğinden fazla miktarda ya da yanlış kullanımı; ciddi akut ve kronik sağlık sorunlarına ve çevre kirliliğine yol açmaktadır. Pestisitlerin verimliliklerinin artırılması yönünde ciddi ilerlemeler kaydedilmiş ve kullanımı ile ilgili kısıtlamalar getirilmiş olsa da, uygulanmalarının ardından yetiştirilen ürünlerin gerekli bekleme süresi dolmadan toplanarak insan tüketimine sunulması sonucunda pestisitler besin zincirinde kalıntı olarak yerini almaktadırlar. Bunun yanında, toprakta kalıntı halinde bulunan pestisitlerin yağmur ve sulama suları vasıtasıyla yeraltı sularını dolayısıyla içme sularını da kirlendikleri gözlemlenmiştir. Pestisitler sadece hedef organizmaya seçici et-



kinlik gösteremedikleri için organizma dışındaki diğer canlılarda çeşitli hastalıklara yol açabilir, hatta öldürücü olabilirler. Kullanıldıkları ürünlerin gıda olarak insanlar tarafından tüketilmeleri sonucunda insanlarda yaygın hastalıklara ve istenmeyen sıkıntılı durumlara sebep olabilirler. Kimyasal pestisitlerin ve etken maddelerinin akut toksik etkileri ve karbamatlar, organofosfatlar ve klorlanmış hidrokarbonları içeren birçok pestisit insanlar üzerinde genotoksik etkileri olduğu da bilinmektedir. Tarım ile uğraşan ve pestisitlerin kronik etkilerine maruz kalan insanlar ile yapılan çalışmalarda; birçok genetik hasarın yanı sıra karaciğer, böbrek ve kaslarda bozukluklar görülmüştür. Pestisitlerin canlılar üzerindeki etkisi fetal yaşamdan itibaren başlamaktadır.

Bu ilaçların toksik kalıntıları fetüse geçmekte ve bunun sonucu olarak düşükler, renk ve cilt bozukluğu bulunan çocuk doğumları meydana gelmektedir. Kobay canlılar ile yapılan deneylerde radyoaktif olarak işaretlenip anneye verilen pestisit 5 saat sonra plasentadan fetüse geçtiği ve fetüsün göz sinir sistemi ve karaciğerde yerleştiği gözlemlenmiştir. Organofosfatlı ve karbamatlı insektisitler ise etkilerini doğrudan doğruya periferik ve merkezi sinir sistemi üzerinde göstererek canlı yaşamını tehdit etmektedirler. Ayrıca tarım ilaçlarının kan hücreleri üzerinde olumsuz etkileri olduğu gözlemlenmiştir. Organofosforlu insektisitler, eritrositlerin (kırmızı kan hücreleri) membran özelliklerini değiştirerek eritrosit fonksiyonunu engellemektedir. Diğer

bazı pestisitler de eritrositlerin boyutlarının ve yüzey şekillerinin bozulmasına ve eritrosit antioksidan sistem enzimlerinin aktivitelerinin değişmesine sebep olmaktadır. Genel olarak pestisitler, bitkiler üzerinde veya çevresinde yaşayan, besin kaynaklarının üretim, depolama, tüketimi sırasında besin değerini düşüren ya da zarara uğratan böceklerin, kemiricilerin, yabancı otların, kuşların, mantar, bakteri ve virüs gibi canlıların yıkıcı etkilerini azaltmak, onları engellemek veya kontrol altına almak için kullanılan kimyasal maddelerdir. Pestisitler etki mekanizmalarına göre şu şekilde sınıflandırılabilirler;

- Insektisitler: Böceklerle ve haşerelere karşı kullanılırlar.
 - Fungusitler: Mantarlara karşı kullanılırlar.
 - Herbisitler: Yabancı otlara karşı kullanılırlar.
 - Mollusitler: Yumuşakçalara karşı kullanılırlar.
 - Rodentisitler: Kemirgenlere karşı kullanılırlar.
 - Nematositler: Yuvarlak solucanlara karşı kullanılırlar.
 - Akarisitler: Akarlara (Mite) karşı kullanılırlar.
- Pestisitlerin, aynı zamanda moleküler yapılarındaki fonksiyonel gruplarından dolayı farklılık gösteren kimyasal tiplerine göre de aşağıdaki gibi sınıflandırılabilirler:
- Organofosfatlar
 - N-metil karbamatlar
 - Klorlu hidrokarbonlar
 - Bisdiyokarbamatlar
 - Organotinler
 - Botanik kökenli maddeler
 - Arsenikler
 - Fenoksialifatik asitler
 - Piretrodler
 - Fenol türevleri
 - Mikrobiyaller

Bazı pestisitlerin sağlık üzerine etkilerine göre sınıflandırılması ise Tablo 1'de gösterilmektedir. Pestisit olarak kullanılan ilk maddeler arsenik ve kükürttür. Daha sonra botanik kökenli maddeler, örnek olarak nikotin ve krizantemden elde edilen pyrethrum 19. yy'dan başlanarak kullanılmaya başlanmıştır. ABD'de bakır-arsenik bileşikleri, Kolorado patates böceğine karşı 1860'lı yıllara



Shimadzu GCMS-QP2010 Gaz Kromatografi Kütle Spektrometre Sistemi yaş meyve-sebzelerde pestisit kalıntı analizleri için ülkemizde de yoğun olarak kullanılıyor

kadar kullanılmıştır. Daha sonra civa, kurşun ve metal bileşikleri de kullanıma sokulmuştur. II. Dünya Savaşı'na kadar pestisit kullanımı; büyük oranda bakır ve civa tuzları, ve küküldün fungusit olarak kullanılması, böceklerle karşı ise arsenik, siyanür gibi genel zehirlerden yararlanılması biçimindeydi. Böceklerle karşı savaşta pestisitlerin yaygın kullanımı 1940'lı yılların ortalarında başladı. 1942 yılında piyasaya çıkan yaygın olarak kullanılan DDT'yi, İkinci Dünya Savaşı'nda yeni bir sinir gazı üzerinde çalışan Alman bilim adamlarının bulduğu organofosforlu bir bileşik olan parathion izledi. 2, 4-D, ve 2, 4, 5-T herbisitlerin kullanımları ise 1940'lı yıllarda başlamıştır. II. Dünya Savaşı'nda botanik kökenli pestisitlerin temininde yaşanan güçlükler kullanımın organik kimyasallara yönelimine sebep olmuştur. Hekza-klo-

ro-benzen 1940'lı yıllarda İngiltere ve Fransa'da insektisit olarak kullanılmaya başlanmıştır.

İlk pestisit yasası ABD'de çıkarıldı

Günümüzde sebze, meyve ve tahıl ürünlerinin beslenmeye etkileri ve önemi üzerinde daha sık durulmakla birlikte birçok ülkede yapılan beslenme ile ilgili çalışmalar, beslenmede gerçekleştirilen düzenlemelerin sağlık üzerinde olumlu etkileri olduğunu göstermektedir. Sebze ve meyvelerin dünya çapındaki ticareti her geçen gün artarak gerçekleşmesi ile birlikte, bu ürünlerin yetiştirilirken hangi pestisit ne kadar kullanıldığı veya hasat zamanının ne kadar uygun olduğu tam olarak bilinmemektedir. Bu kimyasalların yaygın ve bilinçsiz kullanılması ve tüketicilerin ürünlerde

Tablo 1: Bazı pestisitlerin sağlık üzerine etkilerine göre sınıflandırılması

Karsinogenik etkili pestisitler	Aldrin, benomil, captofol, captan, carbofuran, klorotalonil, 2,4-D, lindan, tiram, trifluralin, zinep
Teratojen etkili pestisitler	Aldrin, benomil, captofol, captan, 2,4-D, dinoseb, diquat, lindan, maneb, mcpa, paraquat, propaklor, tiram, zineb
Mutajen etkili pestisitler	Aldicarp, aldrin, aldrizin, benomil, captofol, carbofuran, klorfenvinfos, cyanizin, diklofluanid, dimethoate, disulfaton, paraquat, simazine, tiram
Allergen etkili pestisitler	Benomil, captofol, captan, klorotalonil, lindan, maneb, paraquat, propaklor, tiram, zineb

hiç kalıntı olmamasını istemelerinden dolayı, ürünlerdeki pestisit kalıntıları ile ilgili yasal düzenlemeler ve denetim mekanizmaları çok önem kazanmıştır.

İlk pestisit yasası ABD'de 1947 yılında çıkarılmış olmasıyla birlikte, pestisitlerle ilgili ilk ciddi eleştiriyi biyolog Rachel Carson 1962 yılında yapmış ve DDT ve klorlu hidrokarbonların çevredeki dayanıklılığını, insan ve hayvanların yağ dokularında birikimini, hedef olmayan veya olmaması gereken türler üzerindeki toksik etkisiyle, ekolojik ve insan sağlığıyla ilgili yıkıcı etkilerini dile getirmiştir. Carson pestisit kullanımında herhangi bir sınırın olmayışını eleştirmiş ve özellikle DDT, dieldrin ve aldrinin etkilerini gündeme getirmiştir. 1960'lı yıllarda başlayan bilimsel araştırmalarda DDT'nin farelerde karsinogenik etkileri olduğu belirlenmiş, 1971 yılında ise ABD'de yasaklanmıştır. 1974-1984 yılları arasında İngiltere'de gönüllü olarak terkedilmesi yoluna gidilmiş, günümüzde ise kullanımı tümüyle yasaklanmıştır.

Codex Alimentarius Komisyonu; Dünya Sağlık Örgütü (WHO), Birleşmiş Milletler Gıda ve Tarım Örgütü (FAO)'nun bir araya gelmesiyle oluşmuştur. Dünya çapında 170 üye ülkesi olan Gıda Standardizasyonu Programı amaçlı oluşturulan Codex'in temel amacı tüketicilerin sağlığını korumak ve dünya çapındaki gıda ticaretinde eşitliği sağlamaktır. Bilimsel bazlı standartları ve deney



kodlarını hazırlamak, ürün eldesi, işlenmesi ve nakliyesi için rehberler oluşturmak, gıda ticaretinde uzlaşmayı sağlamak, ulusal ve uluslararası organizasyonların girişimleri sonucu oluşturulmuş tüm gıda standartları arasında koordinasyon sağlamak Codex'in hedefleri arasındadır.

Günümüzde dünya çapında 1000'den fazla pestisit etken madde olarak kullanılmakta birlikte, tüketilen ürünlerdeki çok düşük miktarlardaki kalıntıları analiz etmek için verimli ve hızlı analitik yöntemlerin kullanılması gereklidir. Yapıları itibarıyla 100'den fazla farklı kimyasal sınıfa ait olan pestisitleri, metabolitleri ve parçalanma ürünlerini Kodekslerde belirtilen kalıntı limitlerini tespit edebilecek Evrensel Çoklu Metotlara (Universal Multi Residue Method) ihtiyaç duyulmaktadır. Bugünlerde sebze ve meyvelerdeki pestisit kalıntılarının

tespiti sürecinde numune hazırlama amaçlı olarak; basit, hızlı ve düşük maliyetli olan QuEChERS (Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged and Safe) yöntemi yaygın olarak kullanılmaktadır. Hazırlanan numunelerdeki pestisit kalıntı analizinde Gaz Kromatografisi-Kütle Spektrometresi (GC-MS) ve Sıvı Kromatografisi-Tandem Kütle Spektrometresi (LC/MS/MS) sistemleri günümüzün en önemli dedeksiyon teknikleridir. Yapılarında Kütle Spektrometresi (MS) ünitesi veya üniteleri bulunan GC ve LC sistemleri eşzamanlı olarak kalitatif ve kantitatif analiz yapma imkanı sağlarlar. Her iki teknik de temelde kromatografi prensibi ile çalışsa da, iyonizasyon ve fragmentasyon aşamalarının farklı şekilde gerçekleşmeleri, kimyasal yapıları farklı olan analitlerin tespit ve miktarsal değerlendirilmelerinin mümkün olan en geniş yelpazede olmasını sağlamaktadır. Her iki analitik sistemde tespit amaçlı olarak kütle spektrometresi dedektörü kullanılması, yüksek hassasiyet ve seçicilik sağlamakla birlikte, kromatografik olarak eşzamanlı olarak dedektöre ulaşan analitleri herhangi bir interferansa neden olmadan tespit edebilme imkanı sağlamaktadır. LC/MSMS ve GC/MS sistemleri günümüzdeki teknolojik gelişmelere uyum sağlayarak, analizlerin daha hızlı dolayısıyla daha verimli ve düşük maliyetli olmasını sağlamaktadır.

Sonuç olarak, artmakta olan insan nüfusunun gıda ihtiyacı, tarımda üretimin veriminin artırılmasıyla karşılanmaktadır. Üretilen sebze, meyve ve tahıl ürünlerinin zararlılar tarafından yok edilmesini engelleyen pestisitler verimi artırmakla birlikte, bu kimyasalların yanlış ve bilinçsiz kullanımı insan sağlığı ve çevre üzerinde ciddi bir tehdit oluşturmaktadır. Dünya Sağlık Örgütü (WHO) ve gıda tarım örgütü (FAO)'nun oluşturdukları standartlar ürünlerdeki kalıntı limitlerini belirlerken, laboratuvarlarda pestisitler, kısa sürede birçok numunenin hızlı ve verimli olarak tespit edilmesini sağlayan Quechers yöntemi ile hazırlanmakta ve yaygın olarak GC-MS ve LC/MSMS gibi yüksek hassasiyetteki analitik cihazlarla kontrol edilmektedirler. □

