



TÜRKİYE CUMHURİYETİ  
ANKARA ÜNİVERSİTESİ  
SAĞLIK BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



**ÇUKUROVA YÖRESİNDEN TOPLANAN SÜTLERDE  
SENTETİK PİRETROİD İNSEKTİSİD  
VARLIĞININ ARAŞTIRILMASI**

**Sibel ÇAKIR**

**FARMAKOLOJİ VE TOKSİKOLOJİ ANABİLİM DALI  
DOKTORA TEZİ**

**DANIŞMAN  
Prof. Dr. Ender YARSAN**

**2008- ANKARA**

**TÜRKİYE CUMHURİYETİ  
ANKARA ÜNİVERSİTESİ  
SAĞLIK BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**ÇUKUROVA YÖRESİNDEN TOPLANAN SÜTLERDE  
SENTETİK PİRETROİD İNSEKTİSİD  
VARLIĞININ ARAŞTIRILMASI**

**Sibel ÇAKIR**

**FARMAKOLOJİ VE TOKSİKOLOJİ ANABİLİM DALI  
DOKTORA TEZİ**

**DANIŞMAN  
Prof. Dr. Ender YARSAN**

**2008- ANKARA**

## İÇİNDEKİLER

Kabul ve Onay	ii
İçindekiler	iii
Önsöz	iv
Simgeler ve Kısaltmalar	vi
Şekiller	vii
Çizelgeler	viii
<b>1. GİRİŞ</b>	<b>1</b>
1.1. Süt	4
1.1.1. Sütün Genel Bileşimi	4
1.1.2. Süt Proteini	5
1.1.3. Süt Ürünleri	5
1.2. Gıda Bulaşanları	7
1.2.1. Gıdalardaki Kimyasal Kalıntılar	7
1.3. Pestisidler	8
1.3.1Doğal Organik Maddeler	10
1.3.2 Sentetik Organik Maddeler	10
1.3.2.1. Piretroid İnsektisidler	10
1.4. Pestisidlerin İnsan ve Çevre Üzerine Etkileri	16
1.4.1. Hedef Olmayan Organizmalar Üzerine Etkisi	16
1.4.2 İnsanlar Üzerine Etkileri	17
1.4.3. Çevre Üzerine Etkileri	19
1.5. Gıdalarda Kirlilik	19
1.5.1. Yiyeceklerdeki Çevresel Kirlilik	20
1.5.1.1. Uzun Süreli Düşük Düzeydeki Kirlenme	20
1.5.1.2. Göreceli Olarak Kısa Süreli Yüksek Düzeyde Kirlenmeler	20
1.6. Maksimum Kalıntı Limitleri	20

<b>2. GEREÇ VE YÖNTEM</b>	23
2.1. Gereç	23
2.2. Kullanılan Malzemeler	23
2.3. Yöntem	24
2.3.1. Yöntemin Duyarlılığı	27
2.3.2. Mutlak Geri Kazanım	28
2.3.3. Piretroidlerin Sütlerden Özütlenmesi	29
2.3.4. İstatistik Hesaplamalar	31
<b>3. BULGULAR</b>	32
<b>4. TARTIŞMA</b>	48
<b>5. SONUÇ ve ÖNERİLER</b>	53
<b>ÖZET</b>	55
<b>SUMMARY</b>	56
<b>KAYNAKLAR</b>	57
<b>ÖZGEÇMİŞ</b>	61

## ÖNSÖZ

Süt, geniş anlamda bütün memeli hayvanların yavrulamalarından sonra meme bezlerinde oluşturdukları biyolojik salgı olarak tanımlanır. Süte geçen doğal nitelikte bitki kaynaklı zehirli maddeler, mikotoksinler, pestisidler, metaller, çevre kirleticileri ve veteriner ilaçları süt ve süt ürünlerinin halk sağlığı yönünden tehlikeli olmasına yol açarlar. Pestisidler toprak, su, hava, gıdalar yoluyla olduğu gibi barınaklar, çevre ve alan ilaçlamaları sonucunda kalan artıkları ile de çevre ve gıda maddelerinin kirlenmesine yol açarlar. Sütlerde pestisid yoğunluğunu ve varlığını belirleyen faktörler kimyasal ve ana karakterler olarak sınıflandırılır. Yapılan literatür taramalarında Türkiye’de ve Dünya’da sütlerde piretroid varlığının araştırılmasına yönelik az sayıda çalışmaya rastlanılmıştır. Bu çalışmada Türkiye’nin Çukurova yöresinden toplanan süt örneklerinde piretroid insektisitlerden  $\lambda$ -sihalotrin, sipermetrin, deltametrin, permetrin ve fenvaleratın nitel ve nicel analizinin yapılması amaçlandı.

Tez çalışmamın seçilmesi ve yürütülmesinde ilgi ve desteğini esirgemeyen Sayın danışman hocam Prof.Dr. Ender YARSAN’a, Farmakoloji ve Toksikoloji Anabilim Dalı Başkanı ve Tez İzleme Komitesi Üyesi Prof.Dr. Sezai KAYA’ya, yine Tez İzleme Komitesi üyesi Prof. Dr. T.Haluk ÇELİK’e, sevgili eşim Vet. Hekim Erdim Ozan ÇAKIR’a, çalışmalarımı Refik Saydam Hıfzısıhha Merkezi Başkanlığı Gıda Toksikolojisi laboratuvarında yapabilmem için olanak sağlayan Dr. Vet. Hekim Ramazan UZUN’a, çalışmalar sırasında büyük bir özveri ile bana yardımcı olan Dr. Kimya Yüksek Müh. Aysun DİNÇEL’e, doktora eğitimime destek olan Drogsan ilaçları A.Ş. ailesi adına Yönetim Kurulu Başkanı Sayın Eczacı Nevzat KARPUZCU’ya, değerli mesai arkadaşım Figen ÖZKÖK’e, çalışmalarım sırasında bana yardımcı olan Dr. Selma YAZAR ÜREK’e Eczacı Abubakar ABDULREHMAN’a ve süt numunelerini Çukurova yöresinden almamda yardımcı olan Saadettin BERKYEZ’e, değerli arkadaşım Uzm. Vet.

Hekim Seher AYTAN'a, ve bugünlere gelmemde maddi ve manevi hiçbir fedakarlıktan kaçınmayan çok sevdiğim annem ve babam'a sonsuz teşekkür ederim.

## SİMGELER VE KISALTMALAR

°C	Celcius (Santigrad derece)
kg	Kilogram
g	Gram
mg	Miligram
µg	Mikrogram
l	Litre
ml	Mililitre
µl	Mikrolitre
mm	Milimetre
ÖD <sub>50</sub>	Öldürücü Doz 50 (Lethal Dose 50)
n	Number (Sayı)
GC-MS-MS	Gaz Kromatografi Kütle Spektrometrisi
SIM	GS-MS-MS Cihazındaki bir Analiz Modu
FAO	Gıda Tarım Örgütü
WHO	Dünya Sağlık Örgütü
EMA	Avrupa İlaç Kurumu
EPA	Amerikan Çevre Koruma Kurumu
MRL	Maksimum Rezidü Limiti
ADI	Kabul Edilebilir Günlük Alım
GEMS	Küresel Çevre İzleme Sistemi
UNEP	Birleşmiş Milletler Çevre Programı
LOD	Tespit Edilebilme Alt Sınırı
LDQ	Tayin Alt Sınırı
ppm	Milyonda bir
ppb	Milyarda bir
NPU	Net Protein Yararlanım Yüzdesi

## ŞEKİLLER

<b>Şekil 1.1.</b>	<i>Chrysanthemum cinerariaefolium</i>	12
<b>Şekil 1.2.</b>	$\lambda$ -Siyhalotrin Kimyasal Yapısı	14
<b>Şekil 1.3.</b>	Sipermetrin Kimyasal Yapısı	14
<b>Şekil 1.4.</b>	Deltametrin Kimyasal Yapısı	15
<b>Şekil 1.5.</b>	Permetrin Kimyasal Yapısı	16
<b>Şekil 1.6.</b>	Fenvalerat Kimyasal Yapısı	16
<b>Şekil 3.1.</b>	$\lambda$ -Siyhalotrin Standart Eğrisi	32
<b>Şekil 3.2.</b>	Sipermetrin Standart Eğrisi	33
<b>Şekil 3.3.</b>	Deltametrin Standart Eğrisi	33
<b>Şekil 3.4.</b>	Permetrin Standart Eğrisi	34
<b>Şekil 3.5.</b>	Fenvalerat Standart Eğrisi	34
<b>Şekil 3.6.</b>	İçinde Piretroid Bulunmayan Organik Süt kromatogramı	36
<b>Şekil 3.7.</b>	6 ppm Standart Kromatogramı	35
<b>Şekil 3.8.</b>	6 ppm Süt Geri Kazanım Kromatogramı	37
<b>Şekil 3.9.</b>	1. Dönem 15 numaralı Kromatogramı	39
<b>Şekil 3.10.</b>	1. Dönem 8 numaralı Kromatogramı	39
<b>Şekil 3.11.</b>	1. Dönem 15 numaralı Kromatogramı	40
<b>Şekil 3.12.</b>	1. Dönem 18 numaralı Kromatogramı	40
<b>Şekil 3.13.</b>	1. Dönem 13 numaralı Kromatogramı	41
<b>Şekil 3.14.</b>	Çalışma sonucunda insektisid bulunan ve bulunmayan oranı	43
<b>Şekil 3.15.</b>	İnsektisid içeren süt numunelerinde $\lambda$ -siyhalotrin, sipermetrin, deltametrin, permetrin ve fenvalerat sonuç grafiği (ppb)	44
<b>Şekil 3.16.</b>	Dönemlere göre $\lambda$ -siyhalotrin sonuç grafiği	44
<b>Şekil 3.17.</b>	Dönemlere göre sipermetrin sonuç grafiği	45
<b>Şekil 3.18.</b>	Dönemlere göre deltametrin sonuç grafiği	45
<b>Şekil 3.19.</b>	Dönemlere göre permetrin sonuç grafiği	46
<b>Şekil 3.20.</b>	Dönemlere göre fenvalerat sonuç grafiği	46
<b>Şekil 3.21.</b>	Dönemler arası insektisid sonuçları	47
<b>Şekil 3.22.</b>	Dönemlere göre insektisid bulunan numune adetleri	47

## ÇİZELGELER

<b>Çizelge 1.1.</b>	Bölgelere göre tarım ilacı kullanımı	3
<b>Çizelge 1.2.</b>	Süt proteini ile diğer bitkisel proteinler	5
<b>Çizelge 1.3.</b>	Maksimum Kalıntı Limitleri Belli Olan Farmakolojik Etkili Maddeler	21
<b>Çizelge 2.1.</b>	Süt Numunelerinin Toplandığı Dönemler	23
<b>Çizelge 2.2.</b>	Çalışma Kapsamında Kullanılan Maddeler	24
<b>Çizelge 2.3.</b>	Piretroidler için SIM metodunda seçilen (m/z) Kütle/Yük Parçalanma Ürünleri ve Alıkonma Zamanları	25
<b>Çizelge 2.4.</b>	Sütte Piretroid Analizi için Uygulanan GC-MS-MS Yöntemi Analiz Şartları ve Sıcaklık Programı	26
<b>Çizelge 2.5.</b>	Piretroidlerin Saflık Oranları	27
<b>Çizelge 3.1.</b>	İnsektisidlerin Geri Kazanım Oranları	35
<b>Çizelge 3.2.</b>	Kruskal Wallis Testi ile Elde Edilen İstatistiksel Analiz sonuçları	38
<b>Çizelge 3.3.</b>	Dönemlere Göre $\lambda$ -Siyhalotrin Sonuçları	41
<b>Çizelge 3.4.</b>	Dönemlere Göre Sipermetrin Sonuçları	42
<b>Çizelge 3.5.</b>	Dönemlere Göre Deltametrin Sonuçları	42
<b>Çizelge 3.6.</b>	Dönemlere Göre Permetrin Sonuçları	42
<b>Çizelge 3.7.</b>	Dönemlere Göre Fenvalerat Sonuçları	43

## 1. GİRİŞ

Süt, geniş anlamda bütün memeli hayvanların yavrulamalarından sonra meme bezlerinde oluşturdukları biyolojik salgı olarak tanımlanır. Çiğ süt ise, bir veya daha fazla inek, keçi, koyun veya mandanın sağılmasıyla elde edilen, 40 °C'nin üzerinde ısıtılmamış veya eşdeğer etkiye sahip herhangi bir işlem görmemiş kolostrum dışındaki meme bezi salgısıdır (Tekinşen, 2000; Anon 2008a).

Süt, memelilerin neonatal dönemle beraber büyüme ve gelişmeleri için mutlaka gereklidir. Büyüme ve gelişmenin yanı sıra; yapısında bulunan ve fizyolojik olarak önemli olan immünoglobulinler, enzimler, enzim inhibitörleri, büyüme hormonları, diğer hormonlar, büyüme faktörleri, antibakteriyel maddeler gibi protein ve peptid yapılı öğeler ile yağ asitleri, vitamin ve minerallerden dolayı yaşam için son derece önemlidir (Fox ve McWeeney, 2003).

Sütün memeli yavrularının beslenmesinde ve bağışıklığında mükemmel bir besin olduğu kabul edilmektedir. Bu durum, özellikle vücudun enerji ihtiyacı, yapısı ve biyokimyasal fonksiyonları için gerekli belli başlı besin unsurlarını, diğer besinlere göre daha yeterli ve dengeli bir şekilde içermesinden kaynaklanır. Sütün özellikle kalsiyum, fosfor, riboflavin, vitamin B<sub>12</sub> ve yüksek kaliteli protein içerdiği bildirilmiştir (Meyer, 1978; Bylund, 1995).

Süt, pek çok nedenden dolayı özellikle kontaminasyonlara son derece duyarlı bir üründür. Süt sığırlarının merada beslenmeleri sırasında toprakta doğal olarak bulunan kurşun, otlara bulaşan endüstriyel emisyonlar (poliklorin bifeniller (PCB<sub>5</sub>), dioksinler) ya da yıllardır kullanılan pestisid kalıntıları vs. sonucu süt kontamine olmaktadır. Çoğu kez bulaşanlar hayvan sağlığı üzerine herhangi bir olumsuz etkide bulunmazken gıda güvenliğini tehdit edecek şekilde süte geçmektedir (Kınık ve Ark., 2002).

Süt ve süt ürünleri dünyanın pek çok bölgesinde insanların temel gıda maddelerinden birini teşkil etmekte ve bu yüzden de diyetlerdeki belli başlı kalıntı ve bulaşanların en önemli kaynaklarından biri olarak potansiyel tehlike oluşturmaktadırlar. Bu olgu özellikle vücut ağırlıkları başına yetişkinlerden daha fazla süt ve süt ürünleri tüketen bebekler ile çocuklarda önem taşımaktadır. Bu nedenle süt ve süt ürünlerinde mevcut bulaşanlar ve kalıntıların konsantrasyonlarının bilinmesi ve mümkün olan en düşük düzeyde bulunmasının özel bir önemi vardır (Kınık ve Ark., 2002).

Pestisidler etkidikleri parazit çeşidine göre insektisidler, akarisidler, afisidler, rat zehirleri, fungusidler, nematosidler, molluskisidler, algisidler ve herbisidler olarak sınıflandırılırlar. Türkiye’de tarım ilaçları kullanımı, pestisidler yönüyle değerlendirildiğinde, en önemli grubun >%45 ile insektisidler olduğu, bunu %24 ile herbisidlerin izlediği, fungusidler ise %16 payı olduğu görülmektedir (Kaya, 2007.; Balkaya ve Arslan, 2004).

Piretroidler, geniş insektisidal spektruma sahip insektisidlerdir. Etki alanları özellikle sivrisinekler, karasinekler, hamamböcekleri, tahtakuruları ve pireler gibi zararlılardır. Belirtilen üstün özellikleri nedeniyle piretroidler son yıllarda açık ve kapalı alanlarda sinek ve sivrisinekler yönüyle vektör kontrolü çalışmalarında geniş bir kullanım alanı bulmuştur.

Dünyada pestisid kullanımı irdelenecek olursa, pestisid üretiminin yıllık 3 milyon ton civarında olduğu, yıllık satış tutarının da ortalama 30 milyar dolara ulaştığı görülür (Öztürk, 1997).

Türkiye’de tüketilen pestisidlerin yıllık satış tutarları 1990-2000 yılları arasında 200 - 300 milyon dolar arasında değişmiştir (Dağ ve ark., 2000).



## 1.1. Süt

Süt diğer gıdalarda ayrı ayrı bulunan esansiyel besin maddelerinin çoğunu içermektedir. Esansiyel besin maddeleri hayati öneme sahip maddelerdir ve bu maddeler yardımıyla metabolizma faaliyetleri gerçekleşmektedir. Süt, vücudun kalsiyum (Ca), fosfor (P) ve A vitamini ihtiyacını karşılayabilecek önemli bir kaynaktır. Süt içerdiği esansiyel aminoasitler sayesinde de iyi bir besin maddesidir. Süt, esansiyel besin maddeleri içeriği özellikle protein, mineral maddeler ve vitaminler nedeniyle sadece temel bir gıda değil aynı zamanda koruyucu bir gıdadır (Hurley, 2004; Parodi, 2004).

İnsanların süt tüketimi ile ilgili kayıtlar 5 bin yıl öncesine kadar gidebilmektedir. Bu konudaki ilk bulgular Dicle ve Fırat ırmakları arasında kurulmuş olan Sümer uygarlığının Ur kentinde bulunmuştur. Bir yaşam mucizesi diye nitelenebilecek kadar büyük besin değerine sahip olan sütün insan yaşamındaki yeri, insanlık tarihi kadar eskidir. Milattan önce 26'ncı yüzyıla ait Babil kabartmalarında süt ve süt kesiği temalarının işlendiği bildirilmiştir. Yine milattan önce 8'inci yüzyılda Homeros'un yazılarında süt, süt kesiği ve peynirle ilgili anlatımlara rastlanmıştır. Geçen yıllar boyunca sütün insanlık için önemi artarken süt ve süttten elde edilen ürünlerin çeşitliliği de artmıştır (Anon, 2008c).

### 1.1.1. Sütün Genel Bileşimi

İnek sütünün bileşimini oluşturan maddeler şu şekildedir;

- % 12,6 kuru madde
- % 3.7 yağ
- % 3.4 protein
- % 4.7 laktoz
- % 0.7 kül (Altun ve ark., 2002)

### 1.1.2. Süt Proteini

Süt proteini iyi kalite bir proteindir. Süt proteininin önemini artıran bir diğer faktör de esansiyel aminoasitleri bünyesinde bulundurmasıdır. Bu nedenle süt proteininin biyolojik değeri bitkisel proteinlere göre daha yüksektir (Çizelge 1. 2). Ayrıca, vücut diğer proteinlere göre süt proteininden daha iyi yararlanmaktadır.

**Çizelge 1.2.** Süt proteini ile diğer bitkisel proteinler (Thomas, B. Manuel of Diet. Pract., 1989)

Besin	NPU (%) (Net Protein Yararlanım Yüzdesi)
Yumurta proteini	100,00
<b>Süt proteini</b>	<b>91,00</b>
Et proteini	80,00
Soya proteini	74,00
Fıstık proteini	60,00
Pirinç proteini	59,00
Buğday proteini	54,00

### 1.1.3. Süt Ürünleri

Sütün işlenmesiyle yoğurt, kıymız, ayran, peynir, kefir, tereyağı, dondurma gibi ürünler elde edilmektedir (Karademir ve Karademir., 2003).

**a) Yoğurt:** Yoğurt, en az 90°C'de ısıtılıp, mayalanma derecesine kadar soğutulmuş sütün, *Lactobacillus delbrueckii subsp. bulgaricus* ve *Streptococcus thermophilus* bakterilerinin laktik asit fermentasyonu ile meydana gelen koagüle süt ürünüdür (Anon 2007b).

**b) Kıymız:** Kısrak sütünün *Lactobacillus delbrueckii subsp. bulgaricus* ve *Kluyveromyces marxianus* mikroorganizmalarının fermentasyonu ile elde edilen içilebilir kıvamdaki süt ürünüdür.

**c) Ayran:** Yoğurda su katılarak veya kuru maddesi ayarlanan süte yoğurt kültürü ilave edilerek, içilebilir kıvamda hazırlanan fermente bir süt ürünüdür (Anon 2007b).

**d) Kefir:** Laktik asit bakterileri, asetik asit bakteri ve *Torula* mayalarını içeren kefir danelerinin sütün fermentasyonu ile elde edilen içilebilir kıvamdaki üründür.

**e) Konsantre fermente süt:** Protein oranı fermente işleminden önce veya sonra en az % 5.6 oranına yükseltilmiş, silivri tipi yoğurt, torba yoğurdu, süzme yoğurt, kış yoğurdu, ve kurut gibi fermente ürünlerdir (Anon 2008e)..

**f) Geleneksel Ürünler:** Türk tipi kaymaklı yoğurt, süzme yoğurdu, torba yoğurdu, kese yoğurdu, Silivri yoğurdu, kış yoğurdu, peskütan, tulum yoğurdu, kurut ve ayrıntı gibi ürünlerdir (Anon 2008e).

**g) Tereyağı:** Ağırlıkça en az %80, en fazla %90 oranında süt yağı, en fazla %2 oranında yağsız süt kuru maddesi ve en fazla %16 oranında su içeriğine sahip süt ürünüdür (Anon 2008f).

**h) Dondurma karışımı:** İçerisinde tat ve çeşidine göre, süt ve/veya süt ürünlerini, içme suyu, şeker ve izin verilen katkı maddelerini bulunduran, istenildiğinde salep, yumurta ve/veya yumurta ürünleri, aroma maddeleri ve çeşni maddeleri gibi bileşenleri içeren, henüz dondurulmamış haldeki karışım ürünüdür (Anon 2005c).

**i) Dondurma:** Dondurma karışımının pastörizasyon sonrası, tekniğine uygun olarak işlenmesi ve dondurulması ile elde edilen, yumuşak halde ya da sertleştirildikten sonra tüketime sunulan üründür (Anon 2005c).

**j) Peynir:** çok büyük bir çeşitlilikteki aroma, tat, yapı ve şekle sahip bir grup fermente süt ürünü için kullanılan genel isimdir (Anon 2008g).

## 1. 2. Gıda Bulaşanları

Gıda bulaşanları, gıdalara isteğimiz dışı bulaşan kimyasal maddelerdir. Üretim sırasında kullanılan tarım ilaçlarının (pestisidlerin) gıdadaki kalıntıları, kurşun, cıva, dioksin, polisiklik aromatik hidrokarbonlar vb. çevre kirleticileri, hayvansal ürünlerdeki veteriner ilaçları kalıntıları, pişme sırasında oluşan piroliz ürünleri, gıda üzerinde kimyasal tepkimelerle oluşan N-nitrozo bileşikleri, mikotoksinler, gıda ambalaj maddelerinden gıdalara bulaşan kimyasallar, gıda bulaşanları olarak kabul edilirler (Anon 2007a) .

### 1. 2. 1. Gıdalardaki Kimyasal Kalıntılar

- a) Pestisid Kalıntıları; Üretim sırasında kullanılan tarım ilaçlarının sebze ve meyvelerdeki kalıntıları.
- b) Çevre Kirleticileri; Çevre kirliliğine neden olan kimyasalların doğrudan ya da biyokonsantrasyon gibi mekanizmalarla zenginleşerek gıdalara yansması sonucu oluşan kirlilikler.
  - Pestisidler (Piretroidler, Klorlu Hidrokarbonlar: DDT, Aldrin, Lindan, Dieldrin, Endrin, Klordan)
  - Metaller (Kurşun, Kadmiyum, Cıva)
  - Radyonükleotidler (Cs-137, Sr-90)
  - Klorlu Organik Bileşikler (Poliklorobifeniller, Dibenzodioksinler, Dibenzofuranlar)
- c) Mikotoksinler (Aflatoksinler, Patulin)
- d) Gıdalarda Kimyasal Tepkimeler ile Oluşan Kirleticiler (N-Nitrozo Bileşikleri )
- e) Veteriner Hekimlikte Kullanılan İlaçlar
- f) Ambalaj Malzemelerinden Gıdaya Taşınan Kirleticiler (Plastifiyanlar, Monomerler)

g) Pişme İşlemi Sırasında Oluşan Kirleticiler (Polisiklik Aromatik Hidrokarbonlar, Pireliz Ürünleri, Akriamid ) (Anon 2007a).

Süte geçebilen doğal nitelikteki bitkisel kaynaklı zehirli maddeler, mikotoksinler, pestisidler, metaller, çevre kirleticileri ve veteriner ilaçları süt ve süt ürünlerinin halk sağlığı yönünden tehlikeli olmasına yol açarlar. Bu maddelerden 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 (Yarsan, 2002).

Süt, pek çok nedenden dolayı kontaminasyonlara son derece duyarlı bir üründür. Süt sığırlarının merada beslenmeleri sırasında toprakta doğal olarak bulunan kurşun, otlara bulaşan endüstriyel emisyonlar (poliklorlu bifeniller (PCB<sub>5</sub>), dioksinler) ya da uzun süre kullanılan pestisidlere bağlı olarak süt kontamine olmaktadır. Çoğu kez bulaşanlar hayvan sağlığı üzerine herhangi bir olumsuz etkide bulunmazken gıda güvenliğini tehdit edecek şekilde süte geçmektedir.

Süt ve süt ürünleri dünyanın pek çok bölgesinde insanların temel gıda maddelerinden birini teşkil etmekte ve bu yüzden de diyetlerdeki belli başlı kalıntı ve bulaşanların en önemli kaynaklarından biri olarak potansiyel tehlike oluşturmaktadırlar. Bu olgu özellikle vücut ağırlıkları başına yetişkinlerden daha fazla süt ve süt ürünleri tüketen bebekler ile çocuklarda önem taşımaktadır. Bu nedenle süt ve süt ürünlerinde mevcut bulaşan ve kalıntıların yoğunluklarının mümkün olan en düşük düzeyde olmasının özel bir önemi vardır (Kınık ve Ark., 2002).

### **1.3. Pestisidler**

Pestisidlerin kullanımı çok eski tarihlere dayanmaktadır. M.Ö. 1500'lere ait bir papirüs üzerinde bit, pire ve eşek arılarına karşı insektisidlerin hazırlanışına dair

kayıtlar bulunmuştur. 19.yy'da zararlılara karşı inorganik pestisidler kullanılmış, 1940'lardan sonra pestisid üretiminde organik kimyadan faydalanılmış, DDT ve diğer iyi bilinen insektisid ve herbisidler keşfedilmiştir. Bugüne kadar 6000 kadar sentetik bileşik patent almasına karşın, bunlardan 600 kadarı ticari kullanım olanağı bulmuştur. Formülasyon olarak 30.000 ton civarında olan pestisid kullanımımızda en yoğun kullanılan gruplar sırasıyla herbisidler, insektisidler, fungusidler ve yağlardır.

Bununla beraber, yoğun ve bilinçsiz pestisid kullanımının sonucunda gıdalarda, toprak, su ve havada kullanılan pestisidin kendisi ya da dönüşüm ürünleri kalabilmektedir. Hedef olmayan diğer organizmalar ve insanlar üzerinde olumsuz etkileri görülmektedir (Anon, 2005a). Pestisid kalıntılarının önemi ilk kez 1948 ve 1951 yıllarında insan vücudunda organik klorlu pestisidlerin kalıntılarının bulunmasıyla anlaşılmıştır. Pestisidlerin bazıları toksikolojik açıdan bir zarar oluşturmazken, bazılarının kanserojen, sinir sistemini etkileyici ve hatta mutasyon oluşturucu etkiler saptanmıştır. Pestisid kalıntılarının en önemli kaynağı gıdalardır. Bu nedenle 1960 yılında FAO ve WHO "Pestisid Kalıntıları Kodeks Komitesi"ni kurmuş ve bu komitenin çalışmaları sonucu konu ile ilgili tanımlamalar yapılmış, bilimsel araştırma verilerine dayanılarak gıdalarda bulunmasına izin verilen azami kalıntı değerleri saptanmıştır. Ülkemizde de tarımsal ürünlerde kullanılan pestisidlerin gıdalarda bulunması müsaade edilebilir maksimum miktarları ürün ve ilaç bazında belirlenmiştir (Anon, 2008b).

Pestisidler, gıda maddelerinin üretimi, tüketimi ve depolanmaları sırasında, besin değerini bozan ve besinleri yok eden, onlara zarar veren haşereleri, mikroorganizmaları ve diğer zararlıları (pestleri) yok etmek için kullanılan maddelerdir. Ekonomik zehirler sınıfına giren pestisidler, kullanma yerlerine göre insektisidler (böcekleri öldürenler), herbisidler (yabani otlara etkili olanlar), fungusidler (mantarlara etkili olanlar), molluskisidler (yumuşakçalara etkili olanlar),

rodensidler (kemiricileri öldürenler) ve akarasidler (akar olarak bilinen parazitleri öldürenler) şeklinde adlandırılırlar.

Pestisidlerin kullanılmaları, gerek halk sağlığı gerekse açlıkla savaşta besinlerin korunması yönüyle ekonomik anlamda önemli faydalar sağlamaktadır. Ancak, bu kimyasalların kontrolsüz, denetimsiz ve bilinçsiz bir şekilde kullanımı toprak, su ve havada kirlenmeler meydana getirmektedir. Kalıntı hâlindeki bu kirlenme de hem ekolojik dengenin bozulmasına sebep olmakta, hem de insan sağlığını ciddi şekilde tehdit edebilecek bir boyut kazanmaktadır. Bunların yanı sıra, bazı pestisidler spesifik olarak sadece hedef canlı türü için toksik etki gösterirken (selektif toksisite), bir kısmı ise insanlara ve diğer yararlı canlılara da zarar verirler (Vural, 1984; Özmen, 2004; Delen ve ark., 2005; Biçici ve ark. 2007).

### **1.3.1. Doğal Organik Maddeler**

- a. Bitkisel maddeler
- b. Petrol yağları vb.

### **1.3.2. Sentetik Organik Maddeler**

- a. Klorlu hidrokarbonlar
- b. Organik fosforular
- c. Piretroid İnsektisidler

#### **1.3.2.1. Piretroid İnsektisidler**

Piretroidler, geniş insektisidal spektruma sahiptirler. Etki alanına sivrisinek ve karasinekler, hamamböcekleri, tahtakuruları, pireler gibi zararlılar girer. Belirtilen üstün özellikleri nedeniyle piretroidler, son yıllarda açık ve kapalı alanlarda sinek ve sivrisinek vektör kontrolü çalışmalarında geniş bir kullanım alanı bulmuştur (Anon 2008h).

## Piretrin ve Piretroidler

Piretrinler *Chrysanthemum cinerariaefolium* bitkisinin (Resim 1.1.) çiçeklerinin kurutulması ile elde edilen piretrum çiçeği adlı ilkel maddeden elde edilirler (Barr ve Needham 2002). Aktif piretrin bileşiklerine yapısal ve insektisid etkileri bakımından benzeyen sentetik maddelere piretroidler denilir. Bu bileşikler de piretrinler gibi insektlerin kitinden oluşan dış iskeletini pasif difüzyonla geçerek sinir ve kas hücrelerinde hücre zarının sodyum kanallarının kapanmasını engelleyerek depolarizasyona neden olur. Bunun sonucunda insektleri felç ederek öldürürler. Piretroidler kimyasal olarak stabil olduklarından pedikulosid ve skabisid olarak daha çok tercih edilirler (Balciöglü ve ark., 2004).

Krizantem çiçeğinin böcek öldürücü etkisi Farmlar zamanında fark edilmiştir. Eski Yugoslavya toprakları üzerinde olan Dalmaçya'daki bir halk hikâyesine göre, yaşlı bir kadın beyaz papatyalara benzeyen bir çiçeği toplar. Çiçek solduğunda bir köşeye atar, daha sonra dönüp baktığında solmuş çiçeklerin çevresinde ölü böcekleri fark eder ve krizantem ailesinden olan bu çiçek çeşidinin böcekler üzerinde öldürücü etkisi bu şekilde fark edilir. 1800'lü yıllardan başlayarak kuru çiçekler böcek öldürücü olarak ABD'ye ihraç edilir. 1900'lü yıllarda piretroid olarak adlandırılan bu madde bit tedavisinde kullanılmıştır, ancak ışııkta bozulması bir dezavantaj olarak değerlendirilmiştir (Anon 2008h).



Şekil 1.1. *Chrysanthemum cinerariaefolium* (Anon 2005d).

### Doğal Piretrinler ve Sentetik Piretroidler

Piretrum çiçeklerinde bulunan piretrin I ve II ile sinerin I ve II etkin maddeleri 100 yılı aşkın bir süredir insektisid olarak kullanılmaktadır. Piretrinler mükemmel sayılabilecek derecede insektisidal etkiye sahip olmasına karşın, memelilere yönelik toksisitesi de o ölçüde düşüktür. Buna karşın, ışık karşısında kolaylıkla parçalanarak etkinliklerini kaybederler. Doğal piretrinlerde karşılaşılan bu sakıncaların giderilmesi amacıyla yapılan araştırmalar sonucunda güneş ışığına daha dayanıklı sipermetrin, deltametrin, permetrin gibi piretroidler sentezlenmiştir. Piretroidler insektisidal özellikler yönünden doğal piretrinlere çok benzerler. Birden fazla piretroidi kendi aralarında veya diğer bileşiklerle kombine etmek suretiyle daha çabuk yere serici ve daha güçlü öldürücü etki elde edilebilir. Piretroid insektisidler, doğal piretrinlere benzer şekilde, temas ve mide zehiri olarak etkirler. En dikkat çekici özellikleri insektler üzerinde hızla gelişen yere serici etkinliğe sahip olmalarıdır. Yağda çözünme özellikleri sayesinde insekt kütikulasından hızla emilerek toksik etkilerini gösterirler (Anon 2008h).

Piretroidler, günümüzde en yoğun kullanılan insektisid grubudur. Hedef dışı canlılarda zehirliliğinin nispeten az olması, bu maddelerin fazlaca kullanılmasına neden olmaktadır. Genelde temas yolu ile etkilerini gösterirler. İki gruba ayrılırlar;

### **Doğal Piretrinler**

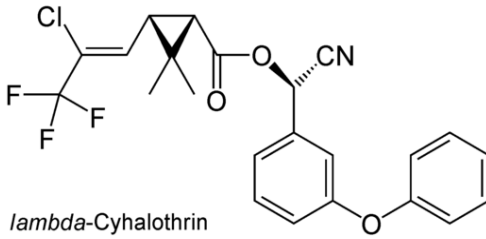
Pire otu (*Chrysanthemum cinerariaefolium*) bitkisinden elde edilir. Piretrin I-II, Cinerin I-II ve Jasmolin I-II içerirler. Işık ve hava teması ile hızlı bir şekilde parçalanırlar. Sinerjist ilavesiyle insektisid aktivitesi artırılır. Ratlarda akut oral ÖD<sub>50</sub> değeri 200-4910 mg/kg arasında olduğu bildirilmiştir. Zehirlilik sınıfı: WHO ve USEPA II (EMEA, 1998).

### **Yapay Piretroidler**

Sentetik piretroidler diye de adlandırılan bu grup, doğal piretrinlerin alkol ve asit köklerinde yapılan değişikliklerle geliştirilmiştir. Doğal piretrinlere göre kalıcılıkları daha fazladır. Bu grup insektisidler, yapılarına göre öldürücü ve düşürücü (yere serici) etkiye sahip olabilirler. Formülasyonlarda genellikle bu iki piretroid bir arada kullanılmaktadır. Ayrıca sinerjist kullanımı da piretroidlerin etkisini arttırmaktadır. Bu grupta  $\lambda$ -siyhalotrin, sipermetrin, deltametrin, permetrin ve fenvalerat yaygın şekilde kullanılırlar.

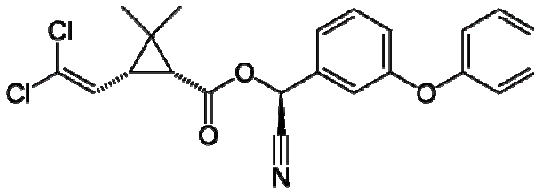
**Siyhalotrin:** (RS)- $\alpha$ -cyano-3-phenoxybenzyl {Z}-(1 RS,3RS)-(2-chloro- 3, 3, 3 -trifluoroprophenyl) -2,2- dimethylcyclopropanecarboxylate. Siyhalotrin'in tip 2 piretroid insektisid ve akarısit olduğu ve yağda çözünürlüğünün çok yüksek olduğu belirtilmiştir. Fare ve ratlarda akut oral ÖD<sub>50</sub> değerinin 37-62 mg/kg arasında olduğu bildirilmiştir. Sistemik olmayıp, temas ve mide yolu ile etkisini gösterir. Kaçırıcı, hızlı bayıltıcı ve uzun süre kalıcıdır. Zehirlilik sınıfı: WHO II (EMEA, 2001a).

**Lambda-siyhalotrin:** (S)- $\alpha$ -cyano-3- phenoxybenzyl (Z)-(1S,3S)-2-chloro-3,3,3-trifluoropro - phenyl)- 2, 2 - dimethylcyclopropanecarboxylate ve (R)- $\alpha$ -cyano- 3 - phenoxybenzyl(Z) -(1R3R)-(2-chloro-3,3,3-trifluoroprophenyl)-2,2 dimethylcyclopropanecarboxylate  $C_{23}H_{19}ClF_3NO_3$  (Şekil 1.1). Sıçanlarda akut oral  $ÖD_{50}$  değeri 56 mg/kg'dır. Sistemik olmayıp, temas ve mide yolu ile etkisini gösterir. Kaçırıcı, hızlı bayıltıcı ve uzun süre kalıcıdır. Zehirlilik sınıfı: WHO II (EMEA, 2001a).



**Şekil 1.2.**  $\lambda$ -siyhalotrin kimyasal yapısı

**Sipermetrin:** (RS)  $\alpha$ - (cyano- 3 - phenoxybenzyl (1RS3RS, 1RS3SR) -3-(2,2-dichloro=vinyl)-2,2-dimethylcyclopropanecarboxylate  $C_{22}H_{19}Cl_2NO_3$  (Şekil 1.2). Sıçanlarda akut oral  $ÖD_{50}$  değeri 250 mg/kg'dır. Sistemik olmayıp, temas ve mide yolu ile etkisini gösterir. Bayıltıcı ve uzun süre kalıcıdır. Zehirlilik sınıfı: WHO ve USEPA II (EMEA, 2004).



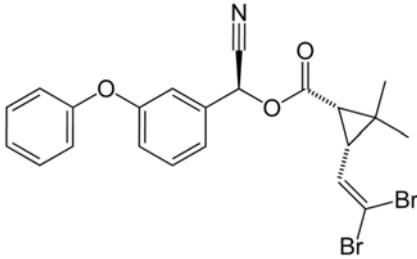
**Şekil 1.3.** Sipermetrin kimyasal yapısı

**Alfa-sipermetrin** (S ve R cypermethrin karışımı): Sıçanlarda akut oral  $ÖD_{50}$  değeri 79 mg/kg'dır. Sistemik olmayıp, temas ve mide yolu ile etkisini gösterir. Küçük dozlarıyla çevresel sinir sistemini etkiler. Zehirlilik sınıfı: WHO ve USEPA II (EMEA 2004).

**Beta-sipermetrin** (2:3 oranında S ve R cypermethrin reaksiyon karışımı): Sıçanlarda akut oral  $ÖD_{50}$  değeri 166 mg/kg'dır. Sistemik olmayıp, temas ve mide yolu ile etkisini gösterir. Zehirlilik sınıfı: WHO ve USEPA II (EMEA, 2004).

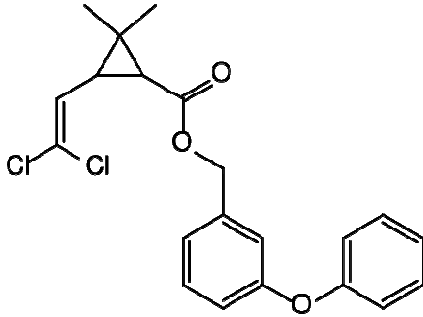
**Zeta-sipermetrin:** (stereoisomerlerin karışımı). Sıçanlarda akut oral  $ÖD_{50}$  değeri 106 mg/kg'dır. Temas ve mide yolu ile etkisini gösterir. Zehirlilik sınıfı: WHO II (EMEA, 2004).

**Deltametrin:** (S) $\alpha$ -cyano-3-phenoxybenzyl (1R,3R)-3-(2,2-dibromovinyl)-2,2-dimethyl cyclopropanecarboxylate  $C_{22}H_{19}Br_2NO_3$  (Şekil 1.3). Sıçanlarda akut oral  $ÖD_{50}$  değeri 135 mg/kg'dır. Sistemik olmayıp, temas ve mide yolu ile etkilidir. Zehirlilik sınıfı: WHO ve USEPA II (EMEA, 2001b).



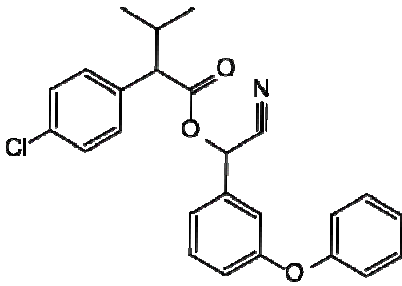
**Şekil 1.4.** Deltametrin kimyasal yapısı

**Permetrin:** 3-phenoxybenzyl(1RS3RS,IRS3SR)-3-(2,2-dichlorovinyl)-2,2-dimethylcyclopropanecarboxylate  $C_{21}H_{20}Cl_2O_3$  (Şekil 1.4). Sistemik olmayıp, kaçıracı etkiye sahiptir temas ve mide yolu ile etkilidir. Sıçanlarda akut oral  $ÖD_{50}$  değeri 500 mg/kg'dır. Zehirlilik sınıfı: WHO II, USEPA II,III (EMEA, 2000).



Şekil 1.5. Permetrin kimyasal yapısı

**Fenvalerat:**  $\alpha$  - cyano- 3 - phenoxybenzyl  $\alpha$  - ( 4 - chlorophenyl ) isovalerate  $C_{25}H_{22}ClNO_3$  (Şekil 1.4). Ratlarda  $ÖD_{50}$  değerinin 310 ile 3200 mg/kg arasında değiştiği bildirilmiştir. Fenvalerat'ın farelerde damar içi  $ÖD_{50}$  değeri ise 65 mg/kg'dır. Zehirlilik sınıfı: WHO ve USEPA III (EMEA, 2002).



Şekil 1.6. Fenvalerat kimyasal yapısı

## 1.4. Pestisidlerin İnsan ve Çevre Üzerine Etkileri

### 1.4.1. Hedef Olmayan Organizmalar Üzerine Etkisi

Hemen bütün insektisidler spesifik olmadıkları için sadece hedef organizmaları öldürmez, omurgalı ve omurgasız diğer organizmaları da etkilerler. Zararlı etkilerin şiddeti, insektisidin ve formülasyonun tipine, uygulama şekline ve tarımsal arazinin tipine bağlı olarak değişmektedir. En genel istenmeyen etkiler şunlardır:

1. Arılar, kuşlar ve balıklar, mikroorganizmalar ve omurgasızlar gibi hedef olmayan organizmalarda ölümler,
2. Kuş, balık ve diğer organizmalarda üreme potansiyelinin azalması,
3. Hedef olmayan organizmalarda tolerans gelişmesi sonucu insanlara hastalık taşıyan böcek ve parazitlerin kontrolden çıkması,
4. Ekosistemin yapısının ve türlerinin sayılarının değişmesi gibi uzun dönemli etkiler.

#### 1.4.2. İnsanlar Üzerine Etkileri

Pestisidlerin insanlarda belirli miktarlarda toksik olmaları nedeniyle mücadelede çalışan herkesin bunların kullanımı sırasında meydana gelebilecek potansiyel zarardan sakınmaları gerekir. İnsanların pestisidlere maruz kalması mesleki zehirlenmeler veya kaza ile meydana gelebilmektedir. Her iki tür zehirlenmenin ana nedenleri:

1. Halkın bu konuda yetersiz eğitime sahip olması ve pestisidlerin toksisite potansiyellerinin bilinmemesi,
2. Uygun olmayan koşullarda depolama,
3. Kaza ile saçılma sonucu gıdaların kontamine olması,
4. Dikkatsiz yükleme ve taşıma,
5. Yıkanmamış pestisid kaplarının kullanımı,
6. Genel bakım ve atık değerlendirme işlemleri
7. Kasıtlı zehirlenmeler ve intihar amaçlı kullanım

Mesleki zehirlenmeler, üretim, formülasyon hazırlama, taşıma, yükleme ve uygulama sırasında deri ve solunum yoluyla maruz kalma (akut zehirlenme) olarak tanımlanabilir. Daha çok organik fosforlar ve karbamatlar bu tip zehirlenmeye neden olurlar. Bunlar vücutta *asetil kolin esterase* enzimini inhibe ederek asetil kolin birikimine yol açarlar. Kaza ile meydana gelen zehirlenmelerde pestisidlerin

yaprak ve topraktaki kalıntıları veya onların toksik dönüşüm ürünleriyle temas sonucu hastalıklar meydana gelebilmektedir. Aşırı dozlarda alınmadıkça organik klorlu pestisidlerin insanlarda akut zehirlilikleri fazlaca söz konusu değildir. Bu bileşikler daha çok kronik zehirlenmeler meydana getirmektedir. Sinir sistemini etkiler ve karaciğere zarar verirler (Anon, 2008d).

Son yıllarda görülen gıda kaynaklı zehirlenmeler ile ilgili olarak aşağıdaki terimler önem kazanmaktadır.

**1. İyi Tarımsal Uygulamaları (GAP-Good Agricultural Practice);** Kalıntı miktarının en düşük seviyede olması kaydıyla, tarımsal ürünleri korumak için hasat zamanındaki kalıntı miktarını kuvvetli olarak etkileyen doz oranı, konsantrasyon gibi izinli ilaç kullanım koşullarıdır.

**2. Kabul edilebilir günlük alım (Acceptable Daily Intake-ADI):** İnsan vücut ağırlığının kg'ı başına mg olarak ömür boyunca insan sağlığı üzerinde hiçbir olumsuz etki oluşturmadan gıdalarla günlük olarak alınabilecek en yüksek kalıntı miktarıdır.

**3. Maksimum kalıntı limiti (Maximum Residue Limit-MRL):** GAP ve ADI değerleri araştırmaları doğrultusunda elde edilen, toksikolojik limitler değil ancak toksikolojik olarak kabul edilebilir limitlerini ( $\mu\text{g}/\text{ml}$  ya da  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ) ifade eder (Anon, 2006b).

“Codex Alimentarius”, USEPA (Amerikan Çevre Koruma Kurumu) gibi kuruluşların bu değerleri içeren listeleri mevcuttur. Türkiye’de bu değerler Türk Gıda Kodeksi Hayvansal Kökenli Gıdalarda Veteriner İlaçları Maksimum Kalıntı Limitleri Tebliğinde verilmiştir. Bu miktarlar tarımsal ürünlerin dış pazarlaması bakımından da önemlidir. Çünkü tolerans miktarını aşan değerlerde pestisid kalıntısı tespit edilen tarımsal ürünler alıcı ülkeler tarafından geri çevrilmektedir. Pestisidlerin kalıntı yoluyla kronik toksisiteleri yanında bazılarının insanlarda

mutajenik, teratojenik ve kanserojen etkilerinin de olduğu son yıllarda yapılan çalışmalarla saptanmıştır (USEPA, 1997; Anon, 2008b).

### **1.4.3. Çevre Üzerine Etkileri**

Tarımsal alanlara, orman veya bahçelere uygulanan pestisidler hava, su, toprak ve sonuçta da bu ortamlarda yaşayan diğer canlılara geçmekte ve dönüşüme uğramaktadır. Bir pestisidin çevredeki hareketlerini onun kimyasal yapısı, fiziksel özellikleri, formülasyon tipi, uygulama şekli, iklim ve tarımsal koşullar gibi faktörler etkilemektedir.

Pestisidlerin püskürtülerek uygulanması sırasında bir kısmı evaporasyon ve dağılma nedeniyle kaybolurken, diğer kısmı bitki üzerinde ve toprak yüzeyinde kalmaktadır. Havaya karışan pestisid rüzgarlarla taşınabilir; yağmur, sis veya kar yağışıyla tekrar yeryüzüne dönebilir. Bu yolla hedef olmayan diğer organizma ve bitkilere ulaşan pestisid, bunlarda kalıntı ve toksisiteye neden olabilir.

Toprak ve bitki uygulamalarından sonra toprak yüzeyinde kalan pestisidler, yağmur suları ile yüzey akışı şeklinde veya toprak içerisinde aşağıya doğru yıkanmak suretiyle taban suyu ve diğer su kaynaklarına ulaşabilirler. Eğim, bitki örtüsü, formülasyon, toprak tipi ve yağış miktarına bağlı olarak taşınan pestisidler, bu sularda balık ve diğer omurgasız su organizmalarının ölmesine; bu organizmalardaki pestisid kalıntısının insanların gıda zincirine girmesi ve kontamine olmuş suların içilmesiyle kronik toksisitenin oluşmasına neden olurlar.

### **1.5. Gıdalarda Kirlilik**

Bitkinin direkt yolla veya toprakta kalan pestisidi kendi bünyesine alması ve bu bitkilerin insan gıdası veya hayvan yemi olarak kullanılması sonucunda pestisidler insanların gıda zincirine girmektedirler.

### **1.5.1. Yiyeceklerdeki Çevresel Kirlilik**

**1.5.1.1. Uzun Süreli Düşük Düzeydeki Kirlenme:** Tarımsal ve endüstriyel kirlenmelerin tekrar besin maddelerine ulaşmasına bağlı olarak ortaya çıkmaktadır.

**1.5.1.2. Göreceli Olarak Kısa Süreli Yüksek Düzeyde Kirlenmeler:** Genellikle yetersiz atık yok etme ve endüstriyel kirlenmelere bağlı olarak ortaya çıkan bir kirlenme biçimidir. Dünyadaki kirlenme düzeyi Küresel Çevre İzleme Sistemi (GEMS) aracılığı ile denetlenmekte ve izlenmektedir. Bu sistem Dünya Sağlık Örgütü, Birleşmiş Milletler Çevre Programı (UNEP) ve FAO'nun işbirliği ile sürdürülmektedir (Yücel, 2004).

### **1.6. Maksimum Kalıntı Limitleri**

Ülkemizde "Hayvansal Kökenli Veteriner İlaçları Maksimum Kalıntı Limitleri" 2002 yılında çıkartılan Türk Gıda Kodeksi kapsamındaki bir Tebliğ ile düzenlenmiştir. Bu tebliğ AB normlarına uygun şekilde bugüne kadar yeniden düzenlenerek gelmiştir. 2005 yılındaki çalışmalarda gerek süt gerekse diğer hayvansal ürünlerde olacak şekilde piretroidlerin azami kalıntı seviyeleri (MRL) ülkemiz için belirlenmiştir (Çizelge 1.3). Benzer şekilde AB direktiflerinde de piretroidlerin sütteki MRL düzeyleri belirlenmiş ve buna ilişkin düzenlemeler geliştirilmiştir (Anon, 2008b).

**Çizelge 1.3.** Maksimum Kalıntı Limitleri Belli Olan Farmakolojik Etkili Maddeler (Anon, 2008b)

<b>Farmakolojik Etkili Madde</b>	<b>Belirleyici Kalıntı</b>	<b>Hayvan türü</b>	<b>Maksimum Kalıntı Limiti, ppb</b>	<b>Hedef organ</b>
Siyhalotrin	Siyhalotrin izomerleri toplamı	Sığır*	500 µg/kg 50 µg/kg <b>50 µg/kg</b>	Yağ Böbrek <b>Süt</b>
Sipermetrin	Sipermetrin izomerleri toplamı	Tüm geviş getirenler	20 µg/kg 200 µg/kg 20 µg/kg 20 µg/kg <b>20 µg/kg</b>	Kas Yağ Karaciğer Böbrek <b>Süt*</b>
Deltametrin	Deltametrin	Tüm geviş getirenler	10 µg/kg 50 µg/kg 10 µg/kg 10 µg/kg <b>20 µg/kg</b>	Kas Yağ Karaciğer Böbrek <b>Süt</b>
Fenvalerat	Fenvalerate (RR, SS, RS ve SR izomerleri toplamı)	Sığır	25 µg/kg 250 µg/kg 25 µg/kg 25 µg/kg <b>40 µg/kg</b>	Kas Yağ Karaciğer Böbrek <b>Süt</b>
Permetrin	Permetrin izomerleri toplamı	Sığır	50 µg/kg 500 µg/kg 50 µg/kg 50 µg/kg <b>50 µg/kg</b>	Kas Yağ Karaciğer Böbrek <b>Süt*</b>

\* "Türk Gıda Kodeksi Gıdalarda Maksimum Bitki Koruma Ürünleri Kalıntı Limitleri Tebliği"ne uygun olarak.

Maksimum Kalıntı Limitleri Belli Olan Farmakolojik Etkili Maddeler Tebliğinde permetrin ve sipermetrin maddelerinin sütteki limitlerinde geçen (\*) ifadesi, Maksimum Bitki Koruma Ürünleri Kalıntı Limitleri Tebliği incelendiğinde Süt için tebliğdeki (0401, 0402, 0405 00, 0406), (2) ve (4) bölümlerine atıfta bulunulmuştur.

0401-Konsantre edilmemiş ve tatlandırılmamış süt ve krema

0402-Konsantre veya tatlandırılmış süt ve krema

0405 00-Süt türevi tereyağ ve diğer katı ve sıvı yağlar

0406-Peynir ve lor

Süt ürününde yağ miktarı %2 den az ise, süt ve tam yağlı krema için verilen kabul edilebilir en yüksek değerin yarısı, yağ miktarı %2 den fazla ise süt ve krema için verilen kabul edilebilir en yüksek değerin 25 katı olarak yağ üzerinden uygulanır (Anon, 2006b).

## 2. GEREÇ VE YÖNTEM

### 2.1. Gereç

Bu çalışmada, Çukurova yöresindeki süt işletmelerinden, 4 dönemi temsil edecek şekilde toplanan 100 çiğ süt örneği (Çizelge 2.1)  $\lambda$ -siyhalotrin, sipermetrin, deltametrin, permetrin ve fenvalerat varlığı yönünden incelendi. Numuneler, Tarım ve Köyişleri Bakanlığı'nın "Canlı Hayvanlar ve Hayvansal Ürünlerde Belirli Maddeler ile Bunların Kalıntılarının İzlenmesi için Alınacak Önlemlere Dair Yönetmelik" (ANON, 2005b) ilkeleri doğrultusunda çiğ süt tanklarından 50 ml olarak Çukurova yöresinde Adana ilinden alındı. Bu amaçla süt örnekleri süt toplama tanklarından doğrudan alındı ve plastik tüpler içerisinde laboratuvara getirildi. Alınan örnekler analiz edilinceye kadar A.Ü. Veteriner Fakültesi Farmakoloji ve Toksikoloji Anabilim Dalı laboratuvarında +4°C'de muhafaza edildi.

**Çizelge 2. 1.** Süt numunelerinin toplandığı dönemler

Dönem	Numune Sayısı
1 Mart 2006 – Mayıs 2006	25
2 Haziran 2006 - Ağustos 2006	25
3 Eylül 2006 – Kasım 2006	25
4 Aralık 2006 – Şubat 2007	25

### 2.2. Kullanılan malzemeler

Çalışma kapsamında kullanılan cihaz, cam malzemeler ve kimyasal maddeler aşağıda çizelge halinde sunulmuştur.

**Çizelge 2. 2.** Çalışma kapsamında kullanılan maddeler

<b>Cihaz</b>	
Gaz Kromatografi MS-MS cihazı	(Thermofinnigan)
Rotary evaporatör	(Büchi)
Etüv	(Nüve)
Hassas terazi	(Sartorius)
Manyetik çalkalayıcı	(Nüve)
Otomatik pipet (100-1000 µl)	(Microlit)
Otomatik pipet (20-200 µl)	(Microlit)
Vakum Manifoltu	(Macherey Nagel)
Saf su cihazı	(Corning AG-11)
Derin dondurucu	(İndesit)
<b>Cam ve diğer malzemeler</b>	
Beher (50 ml, 100 ml, 250 ml)	(Pyrex)
Erlenmayer (250 ml, 500 ml)	(Pyrex)
Baget	(Pyrex)
Ağız rodajlı cam balon (250 ml, 300 ml)	(Pyrex)
Cam huni	(Pyrex)
Cam kolon	(Pyrex)
Cam pipet (5 ml, 10 ml)	(Pyrex)
Sıkıştırma kapaklı amber renkli vial	(2 ml, Supelco)
Mezür (100 ml, 250, 500 ml)	(Pyrex)
Ayırma hunisi	(Pyrex)
Filtre kağıdı	(Whatman No:42)
Cam yünü	
<b>Kimyasal Maddeler</b>	
Florisil (Magnezyum slikaat)	(Merck) (60-100 mesh ASTM)
Sodyum sülfat	(Merck) (Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )
Diklorometan	(Merck) (CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )
Aseton	(Merck) (CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub> )
N-hekzan	(Merck) (CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> )
Sodyum Klörür	(Merck) (NaCl)
Toluen	(Merck) (C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> )
Etil Asetat	(Merck) (C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub> )

### 2.3. Yöntem

Piretroidlerin sütteki analizi Thermofinnigan marka GC-MS-MS kullanılarak farklı yöntemler laboratuvar ortamında uyarlanarak, Refik Saydam Hıfzısıhha Merkezi Başkanlığı Zehir Danışma Müdürlüğü Gıda Toksikolojisi Laboratuvarında yapıldı (AOAC, 2000; Muccio ve ark., 1997). Piretroidlerin analizinde GC-MS-MS genel tarama (Full Scan) modunda enjeksiyonlar yapıldı. Elde edilen kromatogramlarda gözlenen tüm pikler MS spektrumuna göre (m/z, kütle/yük

parçalanma ürünleri) tek tek incelendi ve MS kütüphanesinden taratıldı. Ayrıca numunelerdeki piretroidlerin saptanmasında ikinci bir metot oluşturularak, bu metotta özellikle incelenen piretroidlerin kütle/yük parçalanma ürünleri esas alınarak seçilen iyonlar ile (SIM) taratıldı. SIM modunda yapılan metot için her bir piretroid için en yüksek 3 kütle/yük parçalanma ürünü seçildi. SIM metodunun oluşturulmasında seçilen kütle/yük parçalanma değerleri her bir piretroid için sırasıyla Çizelge 2.3'de verildi. Kullanılan GC-MS-MS şartları ve uygulanan sıcaklık programı ise Çizelge 2.4'de verildi. Piretroidlerin ayrılmasında ZB-5 Phenomenex (%5 Fenil, %95 Dimetilpolisiloksan; 30mx0.25 mm iç çapx0.25µm film kalınlığı) analitik kolonu kullanıldı.

**Çizelge 2.3.** Piretroidler için SIM metodunda seçilen (m/z) kütle/yük parçalanma ürünleri ve alıkonma zamanları

<b>Piretroid</b>	<b>Seçilen m/z, kütle/yük parçalanma ürünleri</b>	<b>Alıkonma zamanı (dk)</b>
Sipermetrin	181, 163, 91, 77	35,75-36,42
Deltametrin	253, 181, 77, 93	44,26
Fenvalerat	169, 167, 125, 55	39,80-40,96
Permetrin	203, 183, 163, 144	32,61-33,01
Lambda-Siyhalotrin	197, 181, 141, 161	30,92

**Çizelge 2.4.** Sütte piretroid analizi için uygulanan GC-MS-MS yöntemi analiz şartları ve sıcaklık programı

<b>GC Şartları</b>			
Kolon (°C)	50		
Sıcaklık dengeleme zamanı (dk)	0,5		
Enjektör Bloğu (°C)	250		
İnterface (°C)	280		
Örnekleme Zamanı (dk)	1		
Kolon uzunluğu (m)	30		
Kolon Çapı (mm)	0,25		
Kontrol Modu	Splitless		
Kolon Basıncı (kPa)	100		
Kolon Akışı (ml\dk)	1,7		
Doğrusal Hız	47,4		
Split Oranı	24		
<b>Fırın sıcaklık programı</b>		<u>Sıcaklık (°C)</u>	<u>Zaman (dk)</u>
Sıcaklık yükselme hızı (°C/dk) analiz süresi: 44,75 dk			
-----	50	0	
10	180	3	
8	250	15	
10	280	1	
<b>MS Şartları</b>		<b>SCAN Mode</b>	
Start m/z: 50,00	End m/z: 550		
Scan interval (sn): 0,50	Treshold: 1000		
Scan speed (amu/sn): 1000	Solvent cut (dk): 4.00		
GC program zamanı (dk): 44.75	Dedektör Volt (kV): 1.70 MS program		
Başlama zamanı (dk) : 4.50	Bitiş zamanı (dk) :44.75		
Spektrum Display © spectrum 0 MC			

### 2.3.1. Yöntemin Duyarlılığı

Çalışmada kullanılan insektisid standartları % saflıkları bilinen teknik maddeler olarak alındı ve istenilen derişimler hepsinin ortak çözücüsü olan aseton ile hazırlandı (Anon, 2006a).

**Çizelge 2.5.** Piretroidlerin saflık oranları

Piretroid	% Saflık
Sipermetrin	93
Deltametrin	98,05
Fenvalerat	92
Permetrin	93,2
Lambda-Siyhalotrin	96

Duyarlılık, analit miktarında sürekli olarak azaltmaya gidildiğinde yöntemin verdiği cevabın hassasiyetinin bir ölçüsüdür. Tespit edilebilme sınırı (LOD) ve hesaplama alt sınırı (LOQ) analizlerinin belirlenmesinde yararlanılan ölçütler oldu.

LOD, tanımlanan yöntem şartları altında saptanabilen en düşük analit derişimidir. LOD doğrudan zemin çizgisinin gürültüsüne bağlıdır. Pik-gürültü, piki değerinin en üst ve en alt arasındaki farkın ölçülmesi ile saptanır. Kromatografik yöntemlerde genel olarak LOD ölçülürken, sinyal/gürültü (S/G) oranına bakılır. Genel olarak bu oran değeri 2-5 arasında kabul edilir. LOD gürültünün standart sapma değeri kalibrasyon eğrisinin eğimine bölündüğünde elde edilen rakamın 3 ya da 3.3 katı olarak da hesaplanabilir. Piretroid LOD değeri altı farklı standart çözelti ile tekrarlanan analiz için sinyal/gürültü (S/G) değerinin 3'e eşit olduğu değer olarak kabul edildi.

LOQ, geliştirilen analitik yöntem için kabul edilebilen doğruluk ve kesinlik kriterleri altında tayin edilebilen en düşük analit derişimidir. LOQ'nun hesaplanmasında kalibrasyon örneklerinin farklı zamanlarda farklı stok

çözeltilerinden hazırlanması ve en az beş tekrarı gereklidir. Analit cevabı açısından gerçek değerlerden elde edilen sapmanın bağıl standart sapma (BSS) değerinin % 20 veya % 15 olduğu derişim değeri LOQ olarak alınabilir. Piretroid analizinde LOQ değeri altı farklı çözelti ile tekrarlanan analiz için BSS değerinin % 15'e eşit ve küçük olduğu değer olarak alındı (Dinçel, 2006).

### 2.3.2. Mutlak Geri kazanım

Mutlak geri kazanım hesaplanması, içinde piretroid olmadığı bilinen organik sütlere 1 µg/ml, 3 µg/ml ve 6 µg/ml λ-siyhalotrin, sipermetrin, deltametrin, permetrin ve fenvalerat eklendi ve piretroidlere ait alan değerinin iç standart alan değerine oranı ile, yine aynı derişimlerde hazırlanan ve özütleme işlemi uygulanan çözeltilerdeki piretroidlere ait alan değerinin iç standart alan değerine oranının karşılaştırılması ile yapıldı. Mutlak geri kazanım için 5 bağımsız tekrar yapıldı ve en uygun değerler olan 6 µg/ml derişimdeki geri kazanım sonuçları Çizelge 3.1'de verildi. Sonuçlar istatistiksel olarak değerlendirildi. Geri kazanımın mümkün olduğunca yüksek olması istenir. İdeal olanı % 100'dür. Ancak analitin geri kazanım değerlerinin % 70-125 arasında olması da kabul edilebilir niteliktedir (Dinçel, 2006).

Çoklu kalıntı analiz yönteminin prensibine uygun olarak insektisidlerin aynı yoğunlukta olan standartları hazırlanıp organik sütlere enjekte edildi ve bu şekilde 1 µg/ml, 3 µg/ml ve 6 µg/ml derişimde pozitif süt numuneleri hazırlandı. Hazırlanan numuneler özütleme işlemine tabi tutuldu ve florisil kolondan geçirilerek GC MS-MS'e uygulandı. λ-siyhalotrin, sipermetrin, deltametrin, permetrin ve fenvalerat standartlarının süttten geri kazanım yüzdeleri, daha önceden cihaza tanıtılan standartlardan hazırlanan standart eğrileri ile miktar hesabına göre belirlendi.

### 2.3.3. Piretroidlerin sütlerden özütlenmesi

Alınan süt örneklerinde öncelikle piretroidler yönüyle özütleme işlemi gerçekleştirildi (AOAC, 2000; Muccio ve ark., 1997).

Bu amaçla izlenecek işlemler aşağıdaki şemada gösterildi.

#### Süt Örneklerinden Piretroidlerin Özütlenmesi

20 ml süt numunesine 100 ml aseton eklendi

↓

15 dk manyetik karıştırıcıda karıştırıldı

↓

Whatman No:42 filtre kağıdı, sodyum sülfat ve camyünü ile bir ayırma hunisine alındı

(Ayırma hunisine önceden 5 g NaCl ilave edildi)

↓

Filtrat 100 ml diklorometan ile muamele edildi

↓

Alt faz diğer bir ayırma hunisine aktarıldı, üst faz kurutma için ayrı bir yerde saklandı

↓

İkinci ayırma hunisindeki faz 50 ml diklorometan ile muamele edildi, alt faz saklanan bir önceki basamaktaki faz ile birleştirildi

↓

Toplanan fazlar vakumlu dönen kurutucuda kurutuldu

↓

Kuru kalıntı 10 ml Aseton/N-Hekzan (1/1)'da çözüldü. Aktive edilmiş fluorosil kolondan geçirildi

↓

Elue edilmiş numune Azot gazı akışı altında kurutuldu. Kurutulmuş kalıntı

100 µl aseton ile çözümlenerek vialle alındı

↓

1 µl GC-MS-MS cihazına enjekte edildi

Analizde aşamasında kullanılacak cam malzemeler uygun şekilde

yıkandıktan sonra herhangi bir kalıntı bulaşması ihtimaline karşı asetondan geçirilerek kullanıma hazır hale getirildi. 20 ml süt numunesi 200 ml'lik elenmayere alındı. Üzerine 100 ml aseton eklendi ve manyetik karıştırıcıda 15 dk karışması beklendi. Süt aseton karışımı süzülerek bir ayırma hunisine (cam huni içine watman filtre kağıdı cam yünü ve sodyum sülfat konularak) alındı. Üzerine 100 ml diklorometan eklenerek 1 dk çalkalandı ve faz oluşması beklendi. Alttaki faz başka bir ayırma hunisine alındı. 1. ayırma hunisinde kalan faz ağız tıraşlı 300 ml lik bir balona süzülerek alındı. 2. ayırma hunisinin üzerine 50 ml diklorometan eklenerek 1 dk çalkalandı ve bu seferde alttaki faz süzülerek aynı balona alındı. 2. ayırma hunisine bir kez daha 50 ml diklorometan eklenerek 1 dk çalkalandı ve alttaki faz tekrar 300 ml'lik balona alınarak toplanan eluat rotary evaporatörde 40°C'de uçuruldu. Biraz soğuması beklendikten sonra içine 10 ml aseton/n-hekzan karışımı (1/1) eklenerek kuru kalıntının çözülmesi sağlandı.

Etüvde 48 saat süre ile 130 °C'de tutulup etkinleştirilen florisilden 10 g tartılarak karanlık ortamda oda ısısına gelmesi beklendi. Florisil kullanılmadan önce %5'i oranında distile su ile deaktive edildi. 2 cm çapındaki cam kolon içine önce campamuğu konularak cam çubukla sıkıştırıldı. Üzerine 10 g florisil konuldu ve sıkışması için bastırıldı. Florisilin üzerine 2 gün süre ile 130 °C'de ısıtılıp nemi giderilen 2 g sodyum sülfat eklendi. Hazırlanan kolondan n-hekzan/diklorometan karışımı (1/1)'ndan 50 ml geçirilerek analiz öncesinde kolonun şartlanması sağlandı. Kolonun şartlanması için geçirilen sıvıdan hemen sonra kolonun kurummasına izin verilmeden, 10 ml aseton/n-hekzan'da çözdürülen kalıntı yavaş bir şekilde kolondan geçirildi. Kolonun şartlandırma sıvısı ve eluat behere toplanıp atıldı. Yine kolonun kurumaması beklenmeden aşağıdaki gibi 3 yıkama işlemiyle kolonda tutunan  $\lambda$ -siyhalotrin, sipermetrin, deltametrin, permetrin ve fenvalerat'ın alınması sağlandı.

Yıkama işlemleri;

1. 30 ml n-hekzan

2. 30 ml n-hekzan: toluen (80:20)

3. 30 ml n-hekzan: toluen: etil asetat (80:19:1)

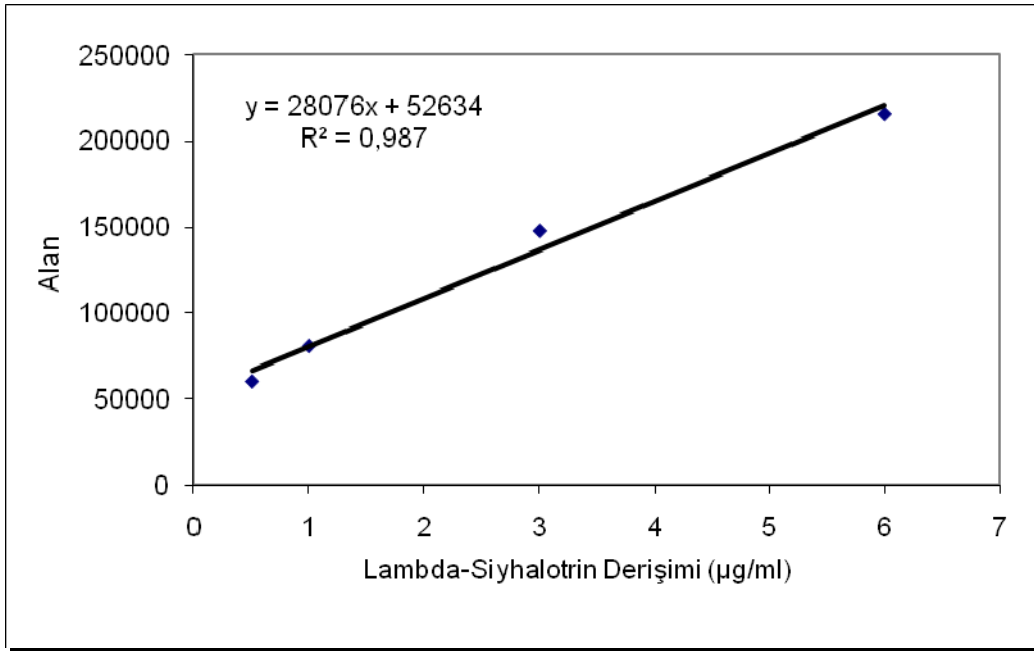
Son olarak toplanan eluatın rotary evaporatörde 40°C'de uçması sağlandı. Madde kaybını en aza indirmek için kalıntı 5 ml asetonda çözdürülerek, dibi çukurcuklu cam tüplere alındı ve azot gazı altında uçuruldu. Çukurcukta kalan 150 µl'lik kısım, 2 ml'lik içerisinde şişe içi cam tüpü bulunan amber renkli alüminyum kapaklı vial içerisine alınarak gaz kromatografisi-kütle spektrometrisi cihazına enjekte edildi.

#### **2.3.4. İstatistik Hesaplamalar**

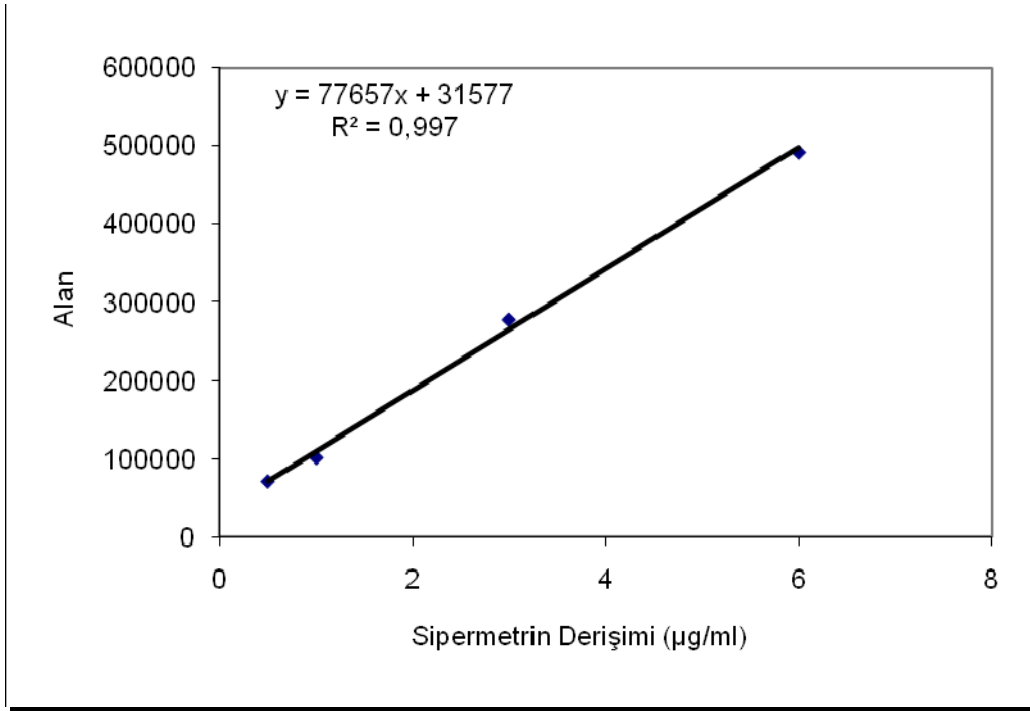
Çalışma sonunda elde edilen verilerin istatistiki değerlendirmesi, dönemlere göre ve sıklık dağılımı şeklinde yapıldı.  $p < 0.05$  olarak bulunan p değerleri istatistiksel olarak anlamlı kabul edildi. Analizi yapılan her piretroid için, bunların tolerans limitleri de göz önünde tutularak sıklık dağılımları, en alt ve en üst değerler, ortalama ve standart sapmaları şeklinde ifade edildi (Çizelge 3.2). Kruskal Wallis testi sonucunda elde edilen p değeri anlamlı bulunduğu, gruplar arası farklılığın hangi gruptan kaynaklandığını bulmak için çoklu karşılaştırma testi (Siegel ve Castellan., 1998) yapıldı. İstatistiksel analizler için SPSS 9.05 for Windows programı kullanıldı.

### 3. BULGULAR

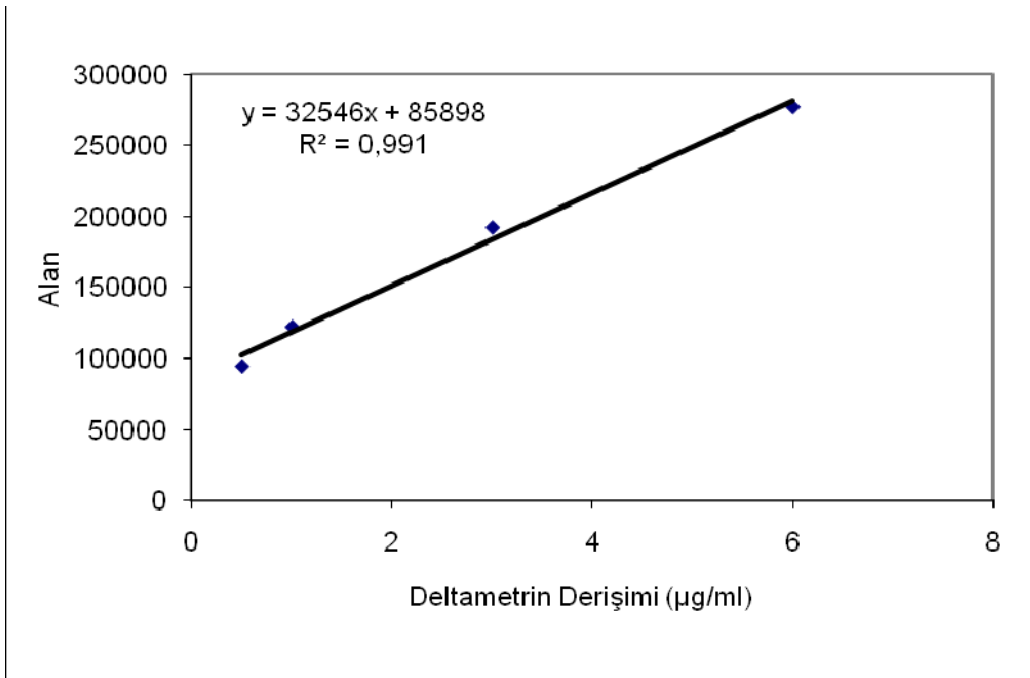
Çalışma kapsamında Çukurova yöresindeki sütlerde bazı piretroid insektisidlerin varlığının belirlenmesi amaçlandı. Bu doğrultuda, öncelikle söz konusu piretroidlere ilişkin analiz yönteminin duyarlılığı değerlendirildi. Bu amaçla  $\lambda$ -siyhalotrin, sipermetrin, deltametrin, permetrin ve fenvalerat asetonda çözdürülerek stok çözeltileri hazırlandı ve bu stok çözeltilerden hazırlanan 0,5  $\mu\text{g/ml}$ , 1  $\mu\text{g/ml}$ , 3  $\mu\text{g/ml}$  ve 6  $\mu\text{g/ml}$  derişimdeki standart çözeltiler GC MS-MS cihazına uygulandı. Elde edilen Kromatogramlar Şekil 3.1., Şekil 3.2., Şekil 3.3., Şekil 3.4. ve Şekil 3.5'de gösterildi. Yöntemin duyarlılık limiti ise 3  $\mu\text{g/kg}$  olarak bulundu.



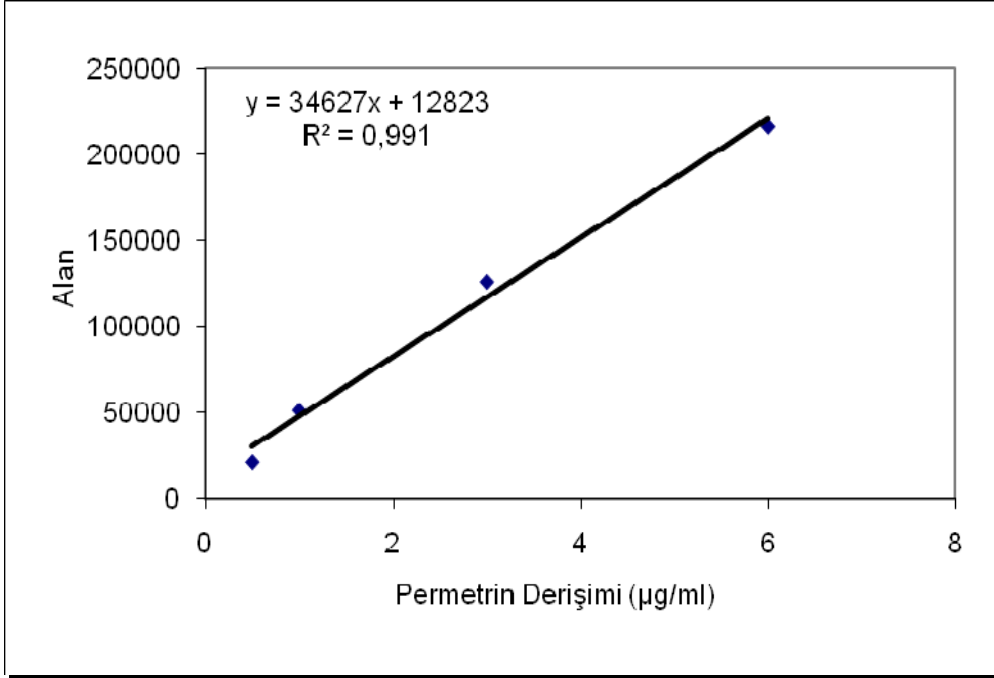
Şekil 3.1.  $\lambda$ -Siyhalotrin standart eğrisi



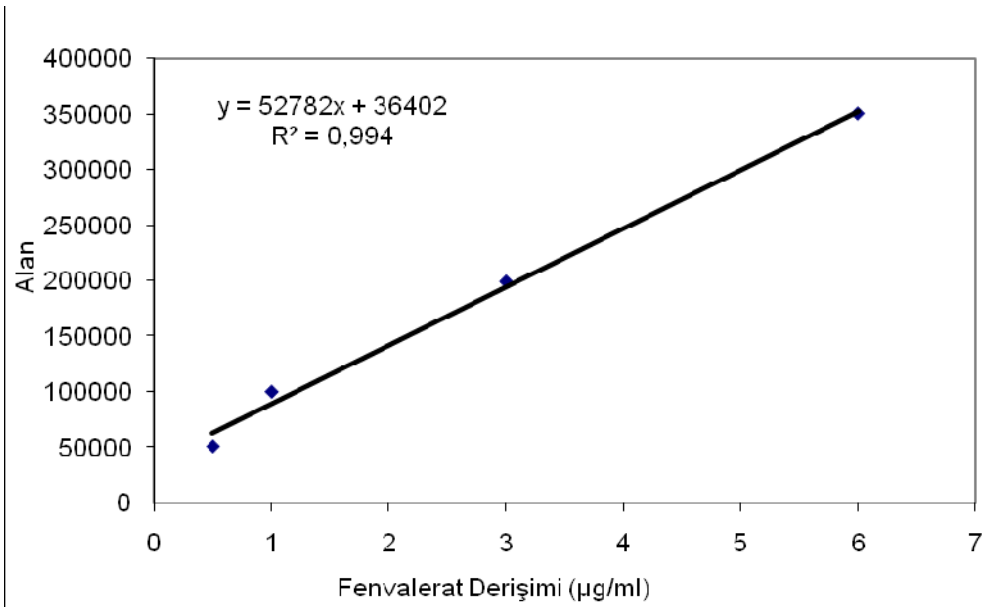
Şekil 3.2. Sipermetrin standart eğrisi



Şekil 3.3. Deltametrin standart eğrisi



Şekil 3.4. Permetrin standart eğrisi



Şekil 3.5. Fenvalerat standart eğrisi

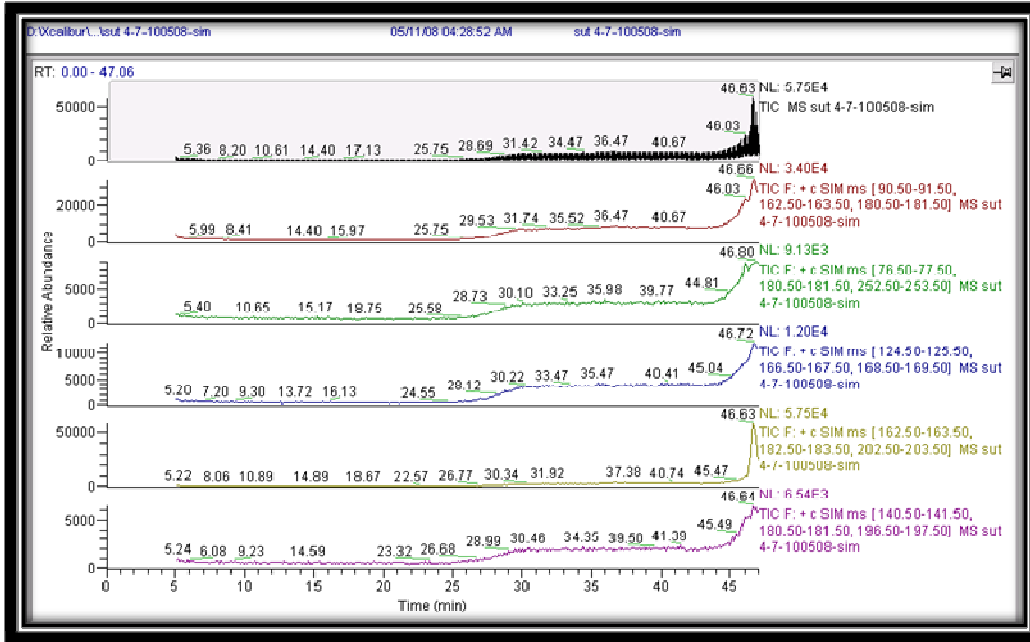
Yöntemin duyarlılığını gösterecek şekilde geri kazanım çalışmaları da yapıldı. Geri kazanım çalışması sonucunda elde edilen değerler de Çizelge 3.1’de verildi.

**Çizelge 3.1.** İnsektisidlerin geri kazanım oranları (6 µg/ml için)

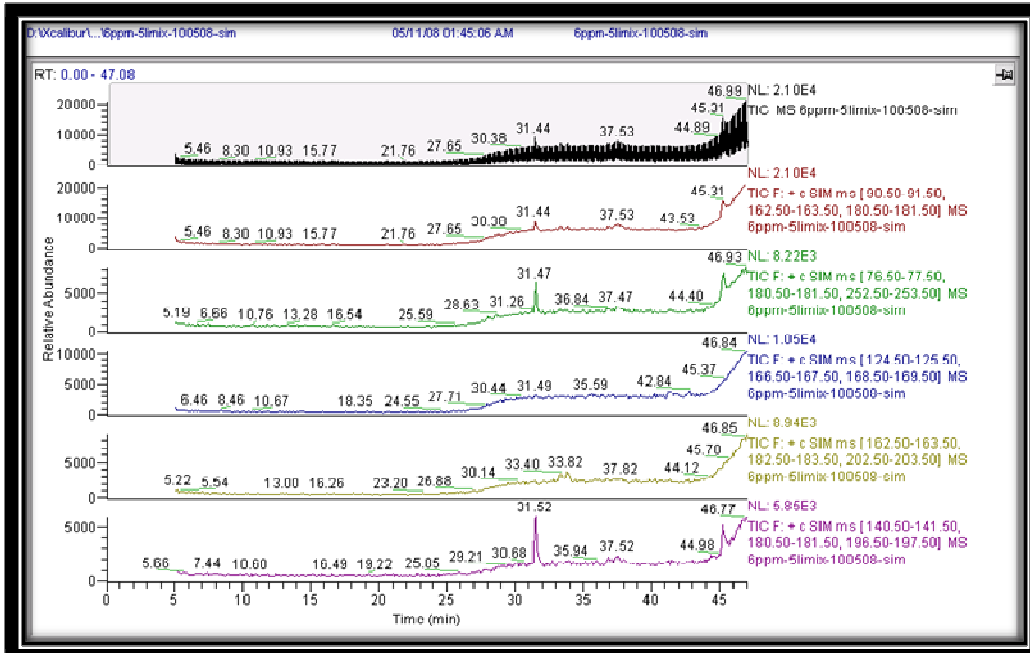
6 µg/ml İnsektisid	Alan		n=5 tekrarlar
	Geri Kazanım	Standart	%r
Sipermetrin	58781	62143	<b>94,6</b>
Deltametrin	49677	58065	<b>85,6</b>
Fenvalerat	82415	80793	<b>102,0</b>
Permetrin	38459	45594	<b>84,4</b>
Lambda-Siyhalotrin	76334	66388	<b>115,0</b>

Süt numunelerinden elde edilen özütler GC MS-MS cihazına enjekte edildi. GC MS-MS sistemine numune enjeksiyonundan önce sisteme hekzan enjeksiyonu yapıldı. Piretrioidlerin stok çözeltilerinin hazırlanmasında en yüksek çözünürlüğe sahip çözücü niteliğinde olan aseton kullanıldı (Anon, 2006a).

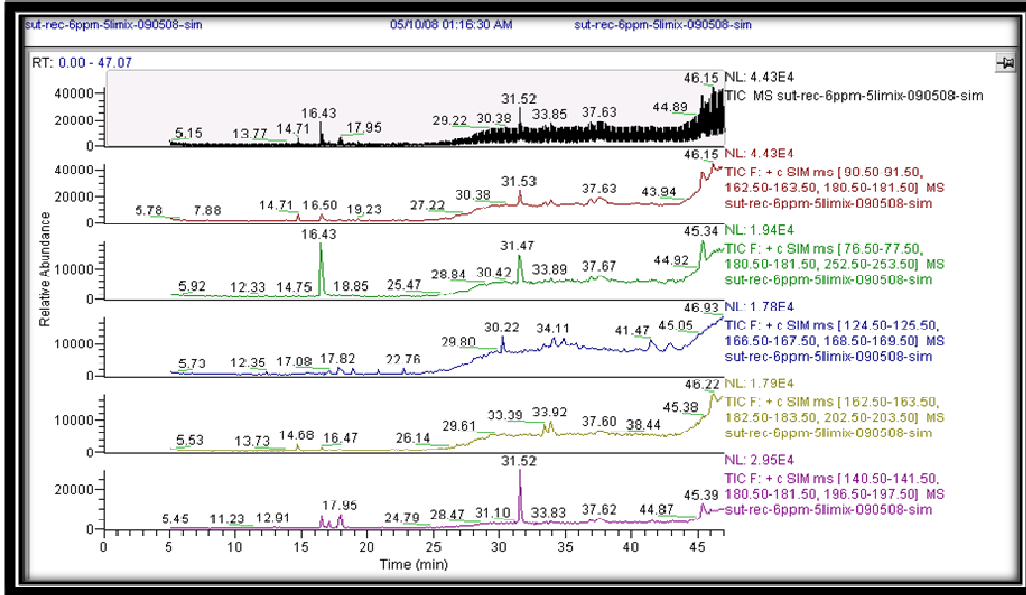
Çalışma kapsamında farklı yoğunluklardaki insektisid standartları ile, içinde insektisid bulunmayan süt özütünün enjeksiyonu ve insektisid içerdiği tespit edilen süt özütlerinin enjeksiyonları ile alınan kromatogramlar Şekil 3.6., Şekil 3.7., Şekil 3.8’de gösterildi.



Şekil 3.6. İçinde piretroid bulunmayan organik süt kromatogramı.



Şekil 3.7. 6 µg/ml standart kromatogramı (*Lambda-Siyhalotrin, Sipermetrin, Deltametrin, Permetrin, Fenvalerat*).



**Şekil 3.8.** 6 µg/ml süt geri kazanım kromatogramı (*Lambda-Siyhalotrin, Sipermetrin, Deltametrin, Permetrin, Fenvalerat*).

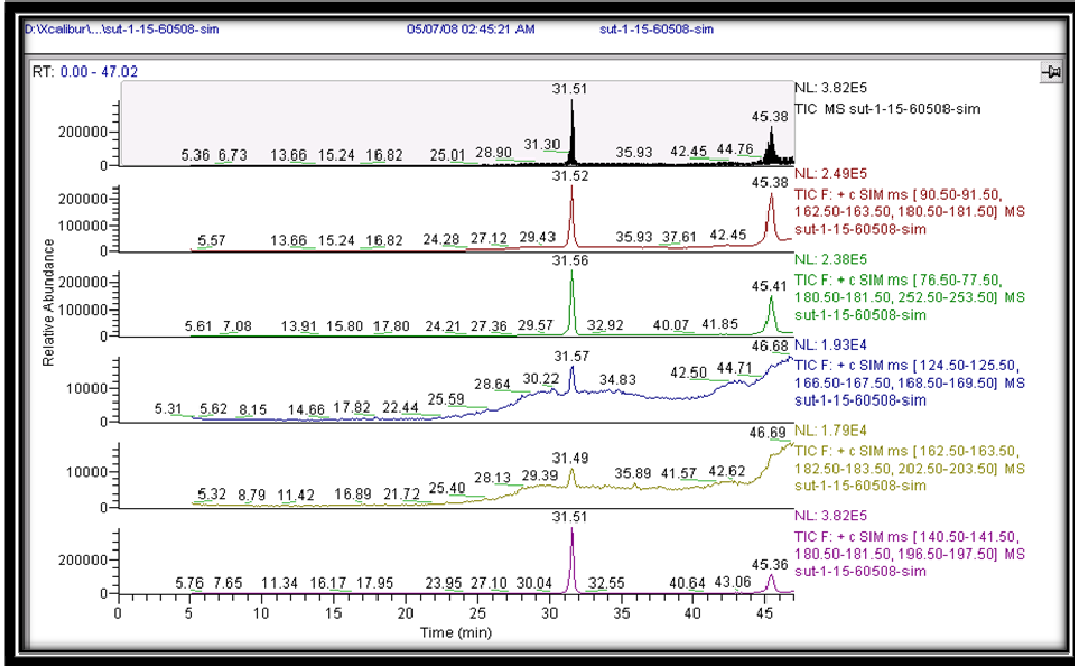
Kruskal Wallis testi sonuçlarına göre, sipermetrin, permetrin ve  $\lambda$ -siyhalotrin bakımından dört dönem arasında anlamlı farklılık bulundu (Çizelge 3.2) (sırasıyla  $p < 0,001$ ;  $p = 0,025$ ;  $p < 0,001$ ). Yapılan çoklu karşılaştırma testi sonuçlarına göre, sipermetrin bakımından Dönem 1 ile Dönem 2 arasında ve Dönem 1 ile Dönem 4 arasında anlamlı fark bulundu (sırasıyla  $p = 0,019$ ;  $p = 0,019$ ).  $\lambda$ -siyhalotrin bakımından Dönem 1 ile Dönem 2 arasında ve Dönem 1 ile Dönem 3 arasında ve Dönem 1 ile Dönem 4 arasında anlamlı fark bulundu (sırasıyla  $p = 0,003$ ;  $p = 0,014$ ;  $p = 0,003$ ). Permetrin açısından Kruskal Wallis testi sonucunda gruplar arası farklılık anlamlı bulunmasına rağmen ( $p = 0,010$ ), çoklu karşılaştırma testi sonuçlarına göre hiçbir grup arasında anlamlı fark bulunmadı.

**Çizelge 3.2.** Kruskal Wallis testi ile Elde Edilen İstatiksel Analiz Sonuçları.

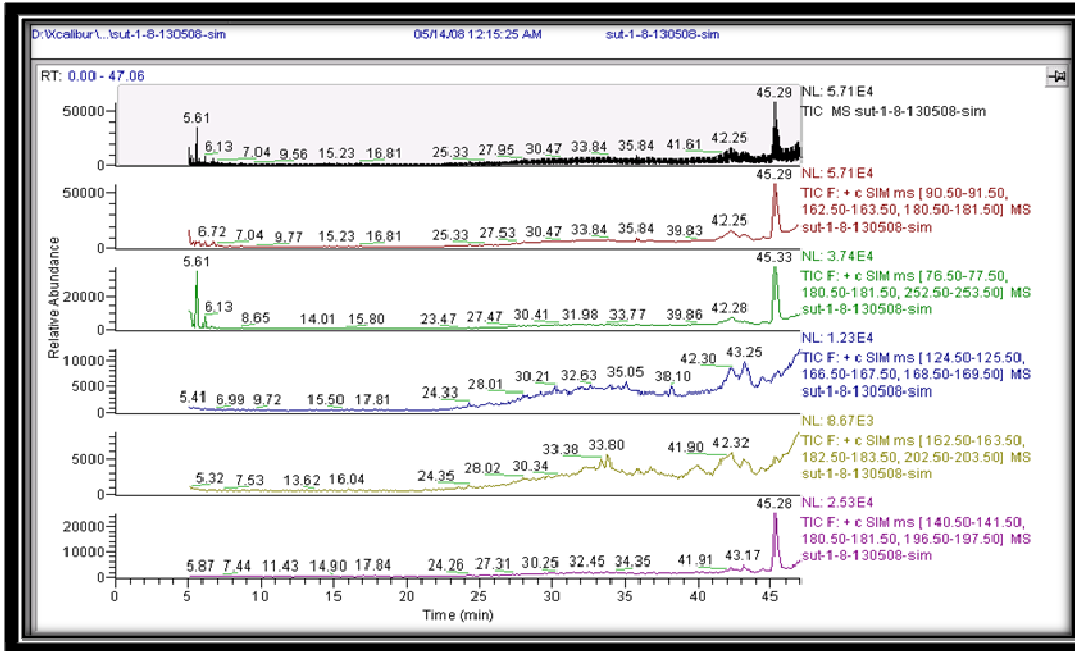
<b>İnsektisid</b>	<b>Dönem I</b> Medyan (en alt-en üst)	<b>Dönem II</b> Medyan (en alt-en üst)	<b>Dönem III</b> Medyan (en alt-en üst)	<b>Dönem IV</b> Medyan (en alt-en üst)	<b>p*</b>
Sipermetrin	0 (0-85)	0 (0-0)	0 (0-507)	0 (0-0)	<0,001
Deltametrin	0 (0-203)	0 (0-536)	0 (0-83)	0 (0-0)	0,14
Fenvalerat	0 (0-39)	0 (0-44)	0 (0-0)	0 (0-0)	0,297
Permetrin	0 (0-591)	0 (0-34)	0 (0-780)	0 (0-166)	0,025
$\lambda$ -Siyhalotrin	0 (0-793)	0 (0-96)	0 (0-180)	0 (0-33)	<0,001

**DI** Mart-Mayıs 2006, **DII** Haziran-Ağustos 2006, **DIII** Eylül-Kasım 2006, **DIV** Aralık 2006-Şubat 2007

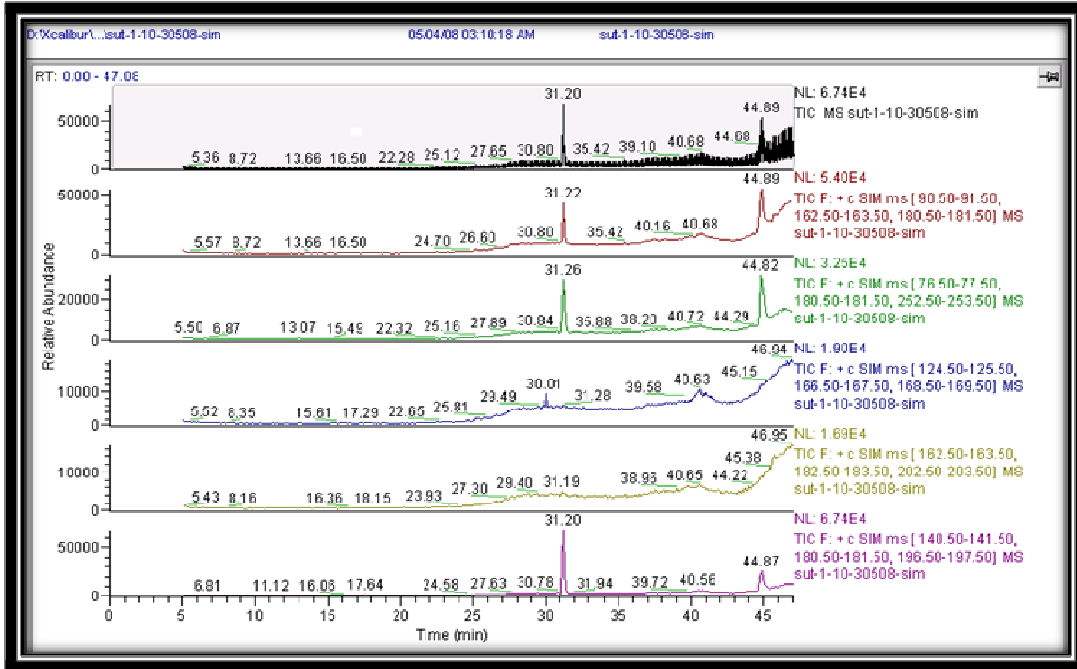
Söz konusu insektisidlere ilişkin tolerans limitleri göz önüne alınarak bu düzeyin üzerindeki değerler değerlendirildiğinde  $\lambda$ -siyhalotrin (tolerans limiti 50 ppb) için 9, sipermetrin (tolerans limiti 20 ppb) için 5, deltametrin (tolerans limiti 20 ppb) için 13, permetrin (tolerans limiti 50 ppb) için 6, Fenvalerat (tolerans limiti 40 ppb) için 1 numune bu değer üzerinde bulundu. Çalışma kapsamında incelenen, 100 adet çiğ süt örneğinin %17'sinde  $\lambda$ -siyhalotrin (Çizelge 3.3), %11'inde sipermetrin (Çizelge 3.4), %14'ünde deltametrin (Çizelge 3.5), % 11'inde permetrin (Çizelge 3.6), %3'ünde fenvalerat (Çizelge 3.7) tespit edildi ve Kromatogramlar Şekil 3.9., Şekil 3.10., Şekil 3.11., Şekil 3.12. ve Şekil 3.13'te gösterildi.



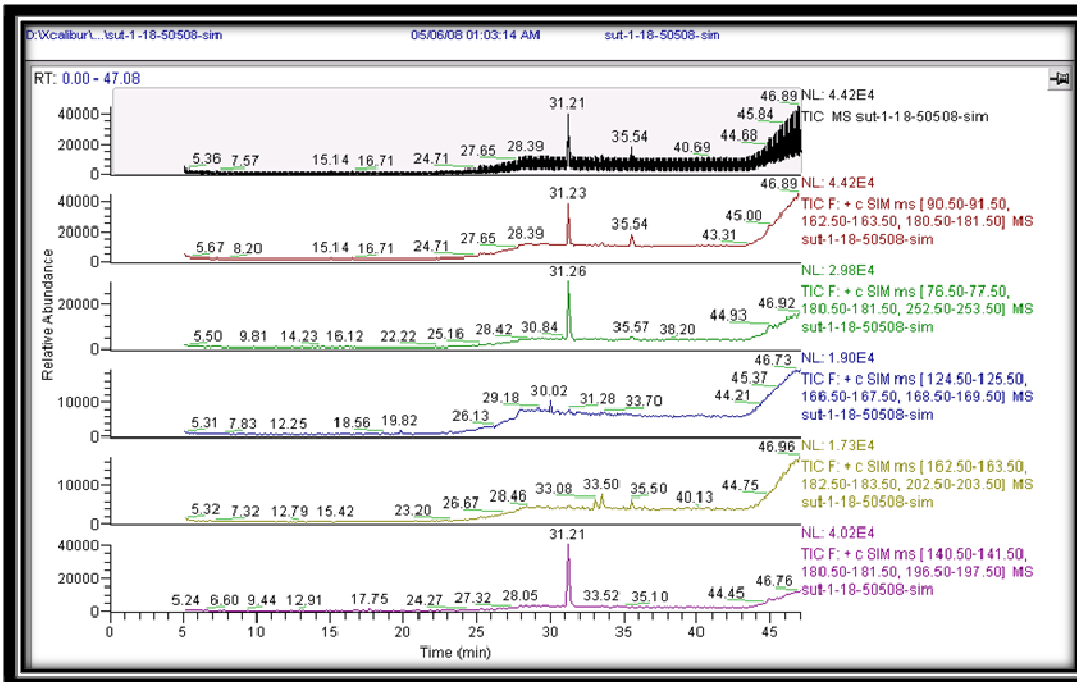
**Şekil 3.9.** 1. dönem 15 numaralı numune kromatogramı (*Lambda-Siyhalotrin* ve *Deltametrin* içerdiği tespit edildi).



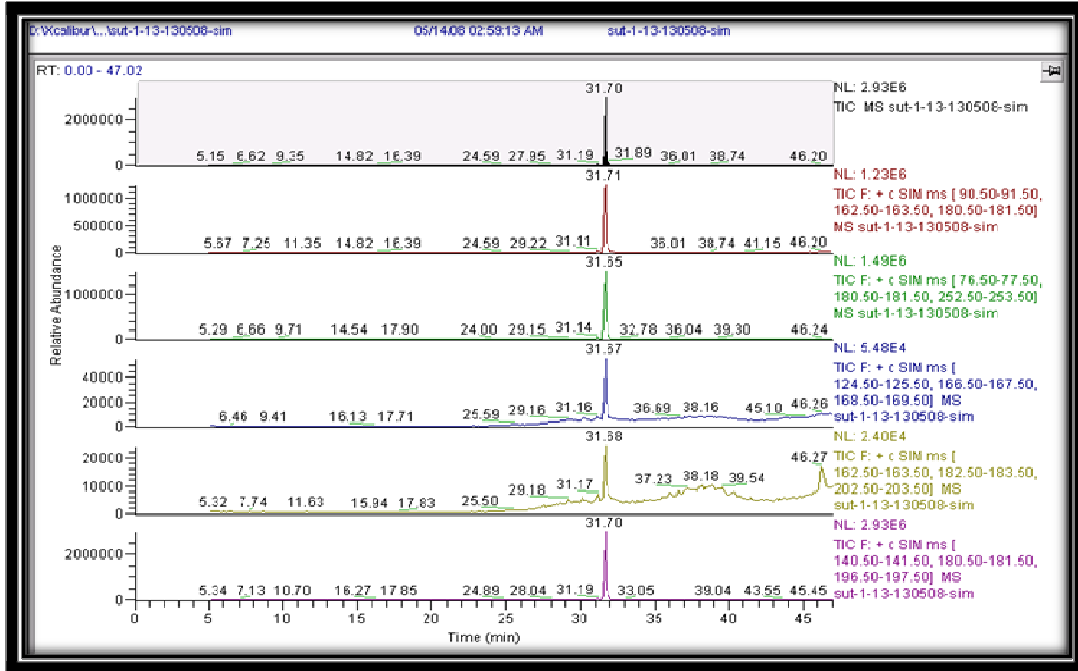
**Şekil 3.10.** 1. Dönem 8 numaralı numune kromatogramı (*Deltametrin* ve *Permetrin* içerdiği tespit edildi).



Şekil 3.11. 1. Dönem 10 numaralı numune kromatogramı (*Lambda-Siyhalotrin, Deltametrin ve Fenvalerat* ve içerdiği tespit edildi).



Şekil 3.12. 1. Dönem 18 numaralı numune kromatogramı (*Lambda-Siyhalotrin, Sipermetrin ve Permetrin* içerdiği tespit edildi).



Şekil 3. 13. 1. Dönem 13 numaralı numune kromatogramı (*Lambda-Siyhalotrin* içerdiği tespit edildi).

Çizelge 3. 3. Dönemlere göre  $\lambda$ -siyhalotrin sonuçları

$\lambda$ Siyhalotrin		Örnek Sayısı (n)	Pozitif (%)	Frekans (Rastlanma sıklığı, ppb)				Aralık (en alt- en üst) (ppb)	Ortalama, ppb (Standart Hata)		
Dönem	1-20				20-50	50-100	>100				
	1-20			20-50	50-100	>100					
I	25	12 (48)	3	2	3	4	3-793	155,91 (67,94)			
II	25	1 (4)	0	0	1	0	96	96,00 (-)			
III	25	3 (12)	0	2	0	1	33-180	82,00 (49,00)			
IV	25	1 (4)	0	1	0	0	33	33,00 (-)			
<b>Toplam</b>	<b>100</b>	<b>17 (17)</b>	<b>3</b>	<b>5</b>	<b>4</b>	<b>5</b>	<b>3-793</b>	<b>132,11 (48,85)</b>			

Çizelge 3. 4. Dönemlere göre sipermetrin sonuçları

Sipermetrin				Frekans (Rastlanma sıklığı, ppb)				Aralık (en alt- en üst) (ppb)	Ortalama, ppb (Standart Hata)
Dönem	Örnek Sayısı (n)	Pozitif (%)	1-10	10-20	20-100	>100			
I	25	9 (36)	4	2	3	0	3-85	25,88 (11,20)	
II	25	0 (0)	0	0	0	0	0	0 (-)	
III	25	2 (8)	0	0	0	2	363-507	435,00 (72)	
IV	25	0 (0)	0	0	0	0	0	0 (-)	
<b>Toplam</b>	<b>100</b>	<b>11 (11)</b>	<b>4</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>2</b>	<b>3-507</b>	<b>100,27 (51,63)</b>	

Çizelge 3. 5. Dönemlere göre deltametrin sonuçları

Deltametrin				Frekans (Rastlanma sıklığı, ppb)				Aralık (en alt- en üst) (ppb)	Ortalama, ppb (Standart Hata)
Dönem	Örnek Sayısı (n)	Pozitif (%)	1-10	10-20	20-100	>100			
I	25	4 (16)	0	0	3	1	28-203	99,50 (37,05)	
II	25	5 (20)	1	0	3	1	5-536	130,00 (101,71)	
III	25	5 (20)	0	0	5	0	33-83	48,60 (48,88)	
IV	25	0 (0)	0	0	0	0	0	0 (-)	
<b>Toplam</b>	<b>100</b>	<b>14 (14)</b>	<b>1</b>	<b>0</b>	<b>11</b>	<b>2</b>	<b>5-536</b>	<b>92,21 (36,45)</b>	

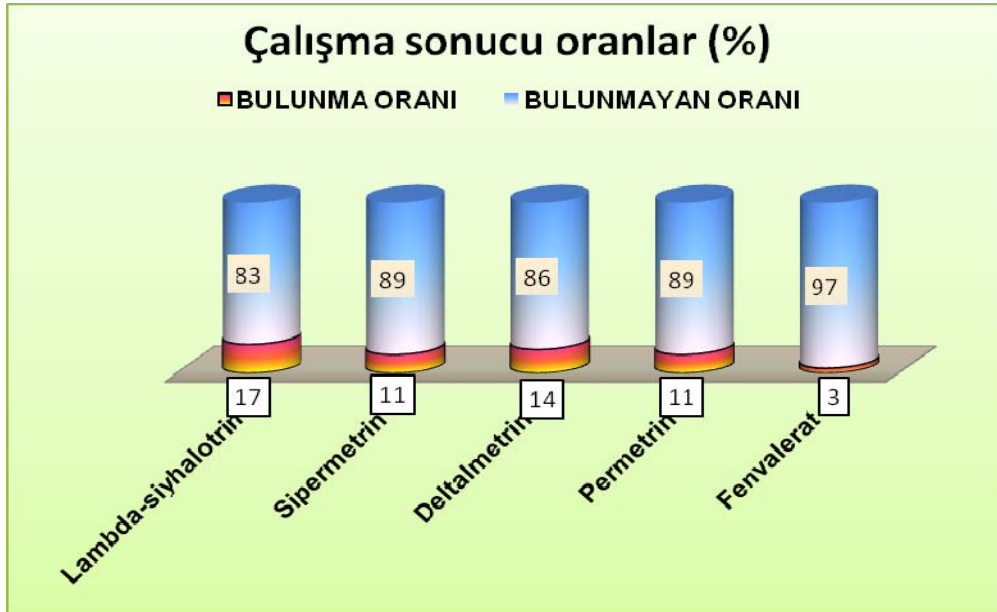
Çizelge 3. 6. Dönemlere göre permetrin sonuçları

Permetrin				Frekans (Rastlanma sıklığı, ppb)				Aralık (en alt- en üst) (ppb)	Ortalama, ppb (Standart Hata)
Dönem	Örnek Sayısı (n)	Pozitif (%)	1-20	20-50	50-100	>100			
I	25	7 (28)	3	1	0	3	4-591	161,57 (85,77)	
II	25	1 (4)	0	1	0	0	34	34,00 (-)	
III	25	2 (8)	0	0	0	2	779-780	779,50 (0,5)	
IV	25	1 (4)	0	0	0	1	166	166,00 (-)	
<b>Toplam</b>	<b>100</b>	<b>11 (11)</b>	<b>3</b>	<b>2</b>	<b>0</b>	<b>6</b>	<b>4-780</b>	<b>166,0 (94,21)</b>	

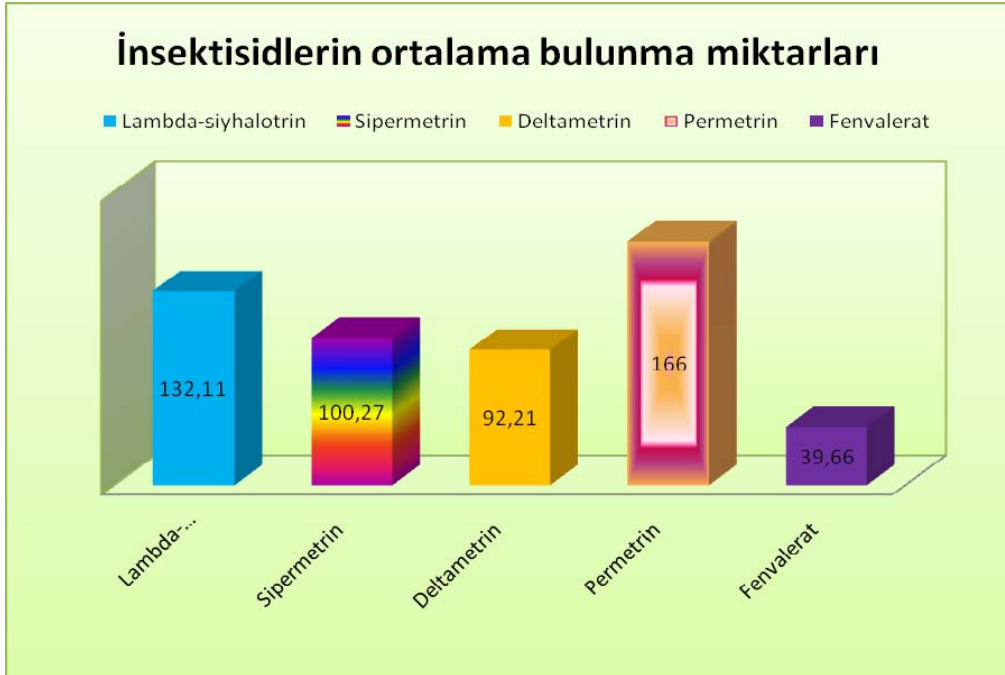
Çizelge 3. 7. Dönemlere göre fenvalerat sonuçları

Fenvalerat	Örnek Sayısı (n)	Pozitif (%)	Frekans (Rastlanma sıklığı, ppb)				Aralık (en alt- en üst) (ppb)	Ortalama, ppb (Standart Hata)
			1-20	20-40	40-100	>100		
			I	25	2 (8)	0		
II	25	1 (4)	0	0	1	0	44	44,00 (-)
III	25	0 (0)	0	0	0	0	0	0 (-)
IV	25	0 (0)	0	0	0	0	0	0 (-)
<b>Toplam</b>	<b>100</b>	<b>3 (3)</b>	<b>0</b>	<b>2</b>	<b>1</b>	<b>0</b>	<b>36-44</b>	<b>39,66 (2,33)</b>

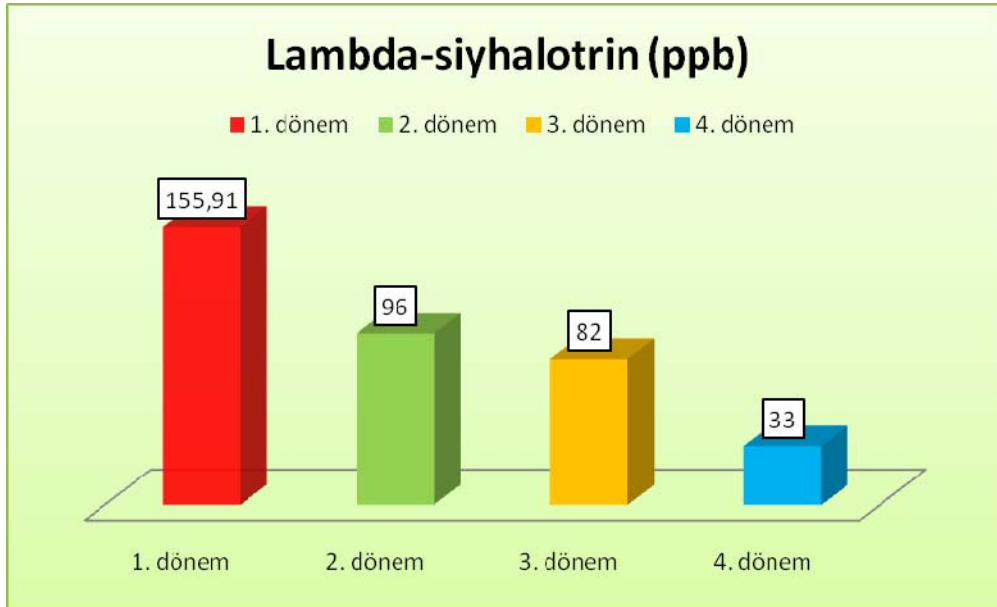
Çalışmada elde edilen sonuçlar dönemler esas alınarak değerlendirildi ve sonuçlar insektisid çeşidine göre Grafik 3. 1., Grafik 3. 2., Grafik 3. 3., Grafik 3. 4., Grafik 3. 5., Grafik 3. 6 ve Grafik 3. 7'de gösterildi.



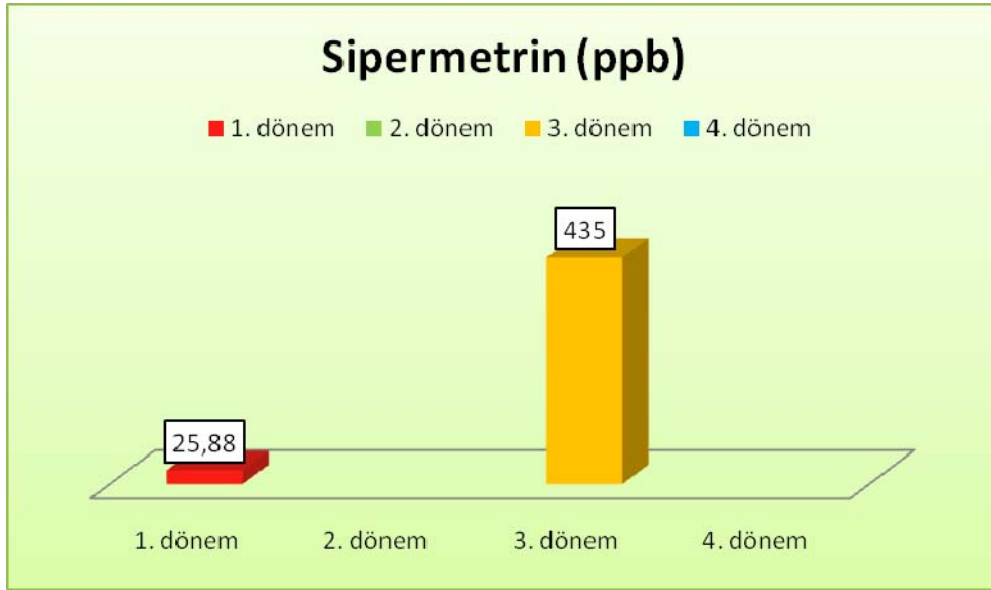
Şekil 3.14. Çalışma sonucunda insektisid bulunan ve bulunmayan oranı



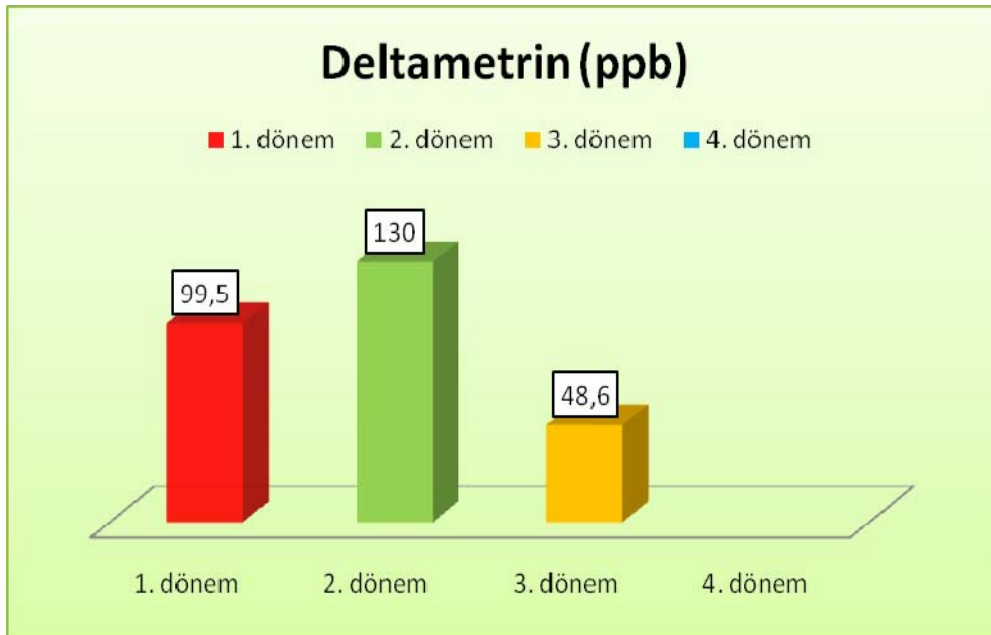
**Şekil 3.15.** İnsektisid içeren süt numunelerinde  $\lambda$ -siyhalotrin, sipermetrin, deltametrin, permetrin ve fenvalerat sonuç grafiği (ppb)



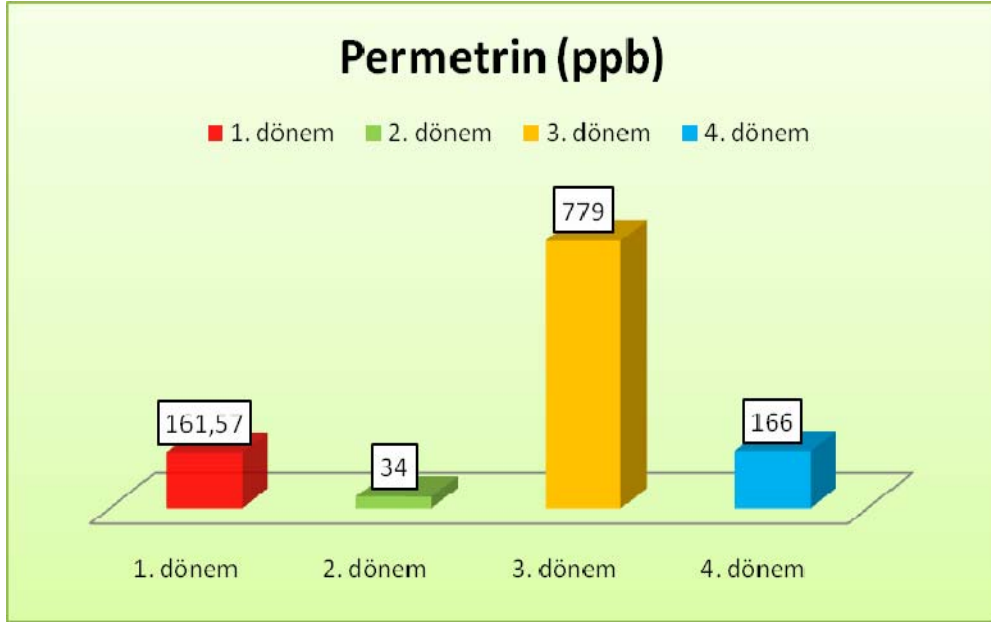
**Şekil 3.16.** Dönemlere göre  $\lambda$ -siyhalotrin sonuç grafiği



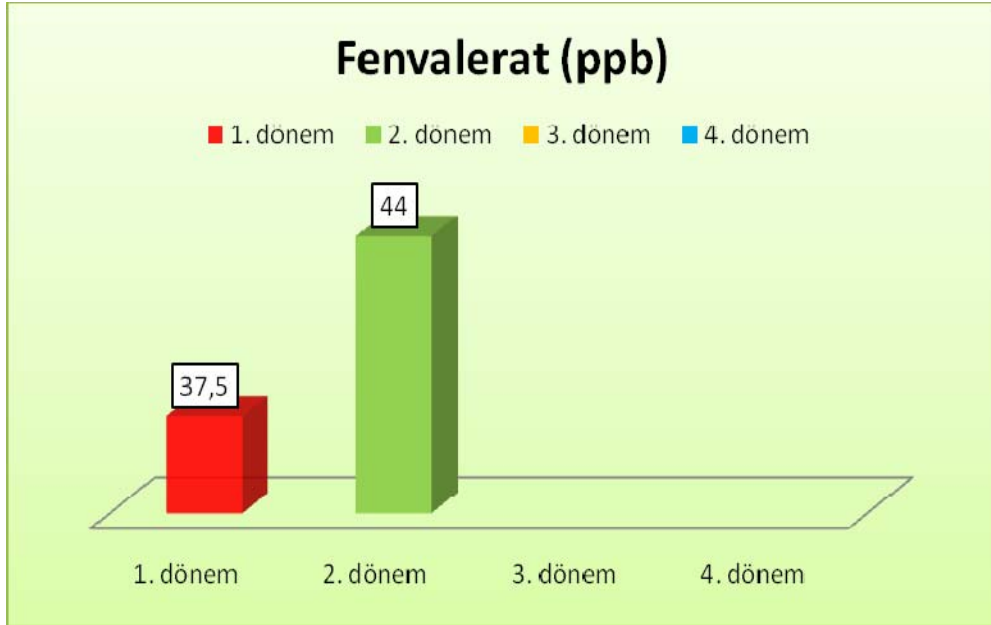
**Şekil 3.17.** Dönemlere göre sipermetrin sonuç grafiği



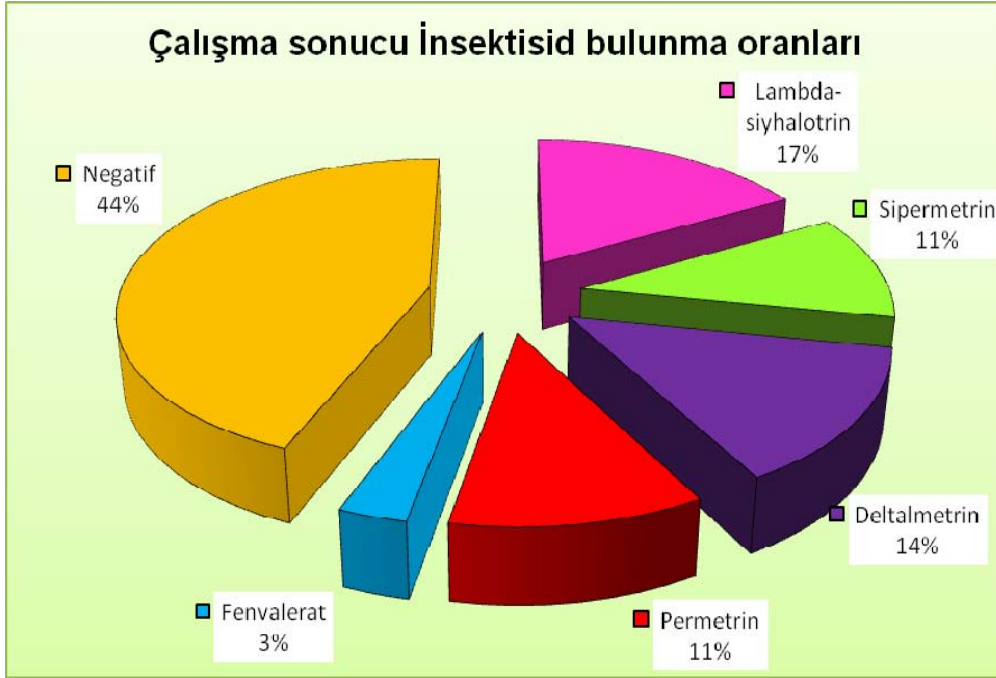
**Şekil 3.18.** Dönemlere göre deltametrin sonuç grafiği



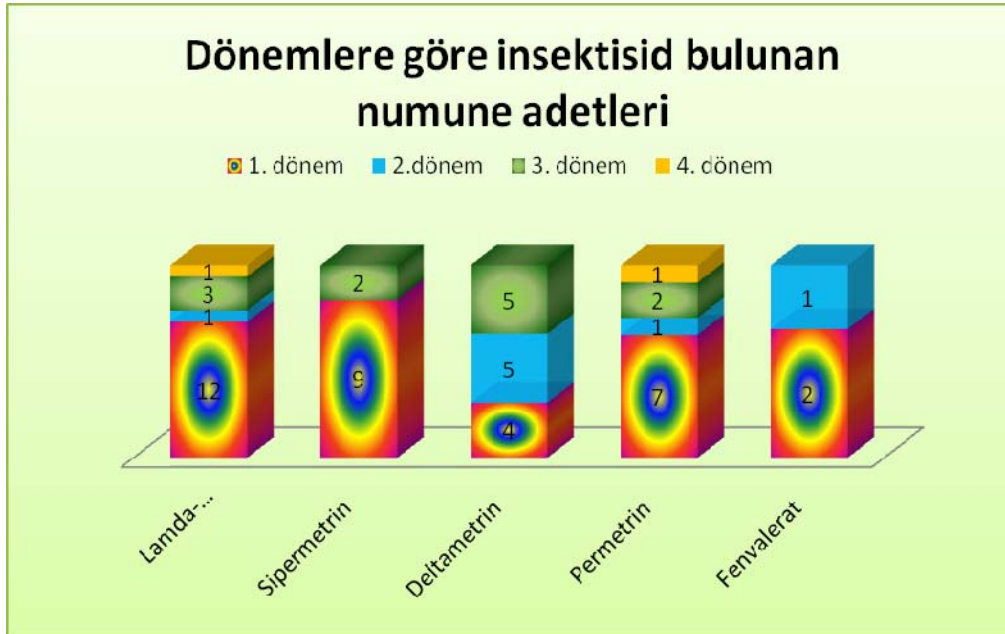
**Şekil 3.19.** Dönemlere göre permetrin sonuç grafiği



**Şekil 3.20.** Dönemlere göre fenvalerat sonuç grafiği



Şekil 3.21. Dönemler arası insektisid sonuçları



Şekil 3.22. Dönemlere göre insektisid bulunan numune adetleri

## 4.TARTIŞMA

Piretroid grubu insektisidler, veteriner hekimliği, halk sağlığı ve zirai m¼cadele kapsamında yaygın kullanılan maddelerdir. Kullanılmalarına bağlı olarak gıdalarda kalıntı halinde ortaya ¼ıkmaları önemli bir halk sağlığı problemi olarak değerlendirilir. Ülkemizde Ulusal Kalıntı İzleme Planı kapsamında s¼tte aranan maddeler olarak, yasaklanan maddeler (A6), antibakteriyel maddeler (B1), antelmintikler (B2a), steroid olmayan ağrı kesiciler (B2e), PCB'ler de dahil organik klorlular (B3a), organik fosforlular (B3b), elementler (3c) ve mikotoksinler (B3d) belirlenmiştirtir (Anon, 2005b). Piretroid insektisidler ise bu programın dışında bırakılmıştır. Ulusal Kalıntı İzleme Planı kapsamında s¼tlerde aranacak maddeler i¼erisinde piretroidler olmamasına karşın, 2005 yılındaki d¼zenlemeyle T¼rk Gıda Kodeksi "Maksimum Kalıntı Limitleri" Tebliği i¼erisinde piretroidlere ilişkin değerler ifade edilmiştir. Buna g¼re siyhalotrin ve izomerleri i¼in 50 ppb, sipermetrin ve izomerleri i¼in 20 ppb, deltametrin i¼in 20 ppb, permetrin ve izomerleri i¼in 50 ppb, fenvalerat ve izomerleri i¼in ise 40 ppb olarak s¼tte MRL tespit edilmiştir.

Ülkemizde, s¼tlerde piretroid insektisid kalıntılarının varlığının saptanması ile ilgili bir ¼alıřmaya rastlanmamıştır. Bununla birlikte 20 Eylül 2004 tarih ve 1646/2004 sayılı Avrupa Birliği (AB) T¼z¼đ¼'nde, sipermetrin ve deltametrin ile ilgili olarak en y¼ksek kalıntı limitleri belirlenmiş ve bu y¼ndeki değerlerin 2377/90 EEC sayılı t¼z¼đ¼n Ek 1 kısmına eklenmesi gerektiği vurgulanmıştır. Avrupa Birliği'nin benzeri kararlarında s¼tlerde piretroid grubu insektisidler i¼in en y¼ksek kalıntı limitleri kabul edilmiştir (Anon, 2004). Bu kapsamda olacak şekilde siyhalotrin ve izomerleri i¼in 50 ppb, sipermetrin ve izomerleri i¼in 20 ppb, deltametrin i¼in 20 ppb, permetrin ve izomerleri i¼in 50 ppb, fenvalerat ve izomerleri i¼in ise 40 ppb maksimum kalıntı seviyeleri olarak kabul edilmiştir (Anon, 2008b).

Bu y¼nde bir taramanın ¼lkemiz a¼ısından yapılması ve mevcut durumun ortaya konulması son derece önemlidir. Pestisidlerin kullanılma sıklığı d¼ř¼n¼ld¼đ¼nde ¼ukurova önemli bir potansiyeldir. B¼t¼n bu değerlendirmeler

göz önüne alındığında çalışmanın önemli veriler sağlayacağı, sütlerde piretroid kalıntılarıyla ilgili durumun ortaya konmasına katkı sağlayacağı ve bunun ileriki dönemlerde Ulusal Kalıntı İzleme planına aktarılması noktasında bilgi olabileceği düşünülmektedir.

Çalışma kapsamında öncelikle süt örneklerinde piretroidlerin aranmasına ilişkin yöntem yönüyle ve bu yöntemin duyarlılığıyla ilgili çalışmalar yapıldı. Piretroidlerin analizinde farklı analiz metodlarından yararlanılmaktadır. Bu amaçla gaz kromatografisi, ELİZA, Yüksek basınçlı sıvı kromatografisi, analizde yararlanılacak cihazlar olarak değerlendirilir. Çalışma kapsamında Muccio ve ark. (1997) tarafından önerilen Gaz Kromatografi yönteminden yararlanıldı. Yöntem laboratuvar şartlarında geliştirilerek uyarlandı. Yöntemin duyarlılık limiti 4 ppb olarak tespit edildi. Aynı şekilde geri kazanım çalışmalarında ise  $\lambda$ -siyhalotrin % 115,0; sipermetrin % 94,6; deltametrin % 85,6; permetrin % 84,4 ve fenvalerat için ise % 102,0 olacak şekilde sonuçlar elde edildi. Bu değerler literatür veriler ile karşılaştırıldığında yöntemin duyarlılığının ve geri kazanım oranlarının benzerlik gösterdiği anlaşılabilir (AOAC, 2000; Muccio ve ark., 1997; Barr ve Needham , 2002; Leng ve ark., 1999; Leng ve ark., 1996; Yasin ve ark., 1996; Ciscato, ve ark., 2002).

Muccio ve ark. (1997) yaptıkları çalışmada, bazı sentetik piretroid kalıntılarının sütte özütlenmesinde ve analizinde katı-faz dispersiyon yöntemini kullanmışlar ve GC metoduyla yaptıkları ölçümlerde geri kazanımı % 60 ile % 119 arasında bulmuşlardır. Ciscato ve ark. (2002) ise yine sütte GC tekniğiyle yaptıkları analizlerde geri kazanım oranlarını  $\lambda$ -siyhalotrin için % 101, sipermetrin için % 106, deltametrin için % 86 ve permetrin için % 100 olarak tespit etmişlerdir. Yöntemin duyarlılık limiti ise, 4 madde için de 0,05  $\mu\text{g/ml}$  olarak ifade edilmiştir. Yasin ve ark. (1996) ise sentetik piretroidlerin tespit edilmesine yönelik olarak yaptıkları metot geliştirme çalışmasında GC tekniği ile negatif iyon-kimyasal iyonizasyon modunda çalışmışlardır. Sonuçta yöntemin geri kazanımını % 81,7-%

108,2 olarak bulmuştur. Tespit edilebilirlik düzeyi ise bileşiğe bağlı olarak 0,012-4,4 ppb olarak belirlenmiştir.

Ramesh ve Ravi (2004) tarafından yapılan çalışmada ise elektron iyonizasyon, GC-kütle spektrofotometri yöntemi ile kanda yaklaşık 13 piretroid için denemeler yapılmıştır. Çalışmada yöntemin geri kazanımı % 91- % 103 arasında bulunurken, tespit edilebilme noktasında en alt değer 0,65-2 ng/ml olarak bulunmuştur.

Sütlerde sentetik piretroid varlığının araştırılmasına yönelik çalışmalar genellikle kontrollü çalışmalar şeklinde olmuştur. Bu çalışmalarda uygulanan maddelerin vücuttaki dağılımı ve süte geçiş zamanları belirlenmiştir. Bununla birlikte sınırlı sayıda çalışmada sütlerde sentetik piretroid varlığına ilişkin değerlendirmeler yapılmıştır. Ciscato ve ark. (2002) tarafından yapılan çalışmada Brezilya'da tüketime sunulan inek sütlerinde pestisid kalıntıları yönüyle analizler yapılmıştır. İncelenen 132 süt örneğinde (38 çiğ ve 94'ü pastörize) sentetik piretroidler yönüyle herhangi bir kalıntı tespit edilmemiştir. Bununla birlikte söz konusu çalışma sonucunda % 0,76 HCN, % 10,60 endolsülfan bulaşması belirlenmiştir.

Akkaya ve ark. (2004) tarafından yapılan çalışmada Türkiyenin çeşitli bölgelerinden Etlik Merkez Veteriner Kontrol ve Araştırma Enstitüsü Müdürlüğü Toksikoloji ve Hormon Laboratuvarlarına gelen kanatlı etleri ve iç organlarının anabolik hormonlar, beta-agonistler ve pestisidler ile kirlenme durumunun incelenmesine yönelik analizler yapılmış herhangi bir piretroid insektisid kalıntısına rastlanılmamıştır.

Daş ve Kaya (2004) tarafından yapılan çalışmada Türkiye'nin 33 farklı ilinden gelen 275 bal numunesi 10 sentetik piretroid insektisidin varlığı yönünden

incelenmiş ve analizler sonucunda herhangi bir piretroid kalıntısına raslanılmamıştır.

Pestisidlerin kalıntı düzeyinde aranmasına yönelik Amerika Birleşik Devletleri Tarım Bölümü (USDA) tarafından yürütülen Pestisid Data Programı dünyadaki en kapsamlı tarama çalışmalarındandır. Sütte pestisid varlığına ilişkin çalışmalarda 1996, 1997 ve 1998 yıllarında çok az örnekte pestisid tespit edilmiştir. Bu dönemlerde sentetik piretroid bulunmamıştır. Ancak 2004 yılından itibaren pestisid varlığında artış kaydedilmiştir. Bu durum analiz yöntemlerinin duyarlılığının artmasıyla ilişkilendirilmiştir. 2004 yılındaki örneklerin %24'ünde sentetik piretroid varlığı belirlenmiştir. Yapılan analizlerde bifentrin % 0,4; sifulitrin % 1,5; toplam siyhalotrin % 17,3; sipermetrin % 0,1; fluvalinat % 0,4 ve toplam permetrin % 4,5 oranında bulunmuştur. 2005 yılındaki analizlerde ise, bifentrin % 0,4; Sifulitrin % 0,8; toplam siyhalotrin % 20,8 ve toplam permetrin ise % 2,8 olarak tespit edilmiştir.

Yapılan çalışmada ise toplam 100 örnekte 5 farklı sentetik piretroid çeşidinin varlığı analiz edildi. Buna göre  $\lambda$ -siyhalotrin % 17, sipermetrin % 11, deltametrin % 14, permetrin % 11 ve fenvalerat % 3 olarak bulundu. Bulunma sıklığı mevsimsel bir çeşitlilik gösterdi. Sütlerdeki sentetik piretroid varlığının bu şekilde yüksek olması örnek toplanan bölgedeki pestisid kullanımının yaygınlığına bağlanabilir. Gerçekten de Adana ili tarımsal üretim yönünden Çukurova Yöresinin en önemli ili olup pamuk, mısır, sebze ve turunçgil yetiştiriciliği bakımından da ülke ekonomisine önemli katkıda bulunmaktadır. İklim ve diğer ekolojik faktörlerin hastalık, zararlı ve yabancı otların gelişmesine uygun olması nedeniyle, pestisid kullanımına ağırlık veren kimyasal mücadele yöntemi bu ilde yaygın olarak kullanılmaktadır. 1994-1997 yılları arasındaki değerlendirilmede kullanılan sentetik piretroid miktarı (kg/l olarak) pamukta sırasıyla 188.455-196.876 ve çeşitli sebzelerde 1.210-4.340 olarak ifade edilmiştir. 2000'li yıllarda ise toplam pestisid kullanımı 4.000 ton'un üzerindedir. Yine genel bir değerlendirme ile Türkiyede yıllık pestisid tüketiminin % 40'ı Adana, İçel, Antalya olmak üzere 3 ilde

yoğunlaşmaktadır. Bununla birlikte insektisidlerin de % 40'ı pamuk, % 20'si meyve pazarında kullanılmaktadır. Dolayısıyla bu oranda yüksek pestisid kullanımına bağlı olarak kaçınılmaz şekilde çevreye, hayvansal yemlere ve hayvansal ürünlere bir geçiş ve bulaşma olacaktır.

## 5. SONUÇ ve ÖNERİLER

Pestisidler, pest adı verilen zararlılarla mücadelede yaygın kullanılan maddelerdir. Bu grup içerisinde ise en fazla uygulama alanı bulanlar insektisidlerdir. İnsektisidler zirai mücadele, veteriner hekimliği ve halk sağlığı kapsamında kullanılan maddelerdir. Yaygın kullanımları ile birlikte özellikle gıdalarda kalıntı halinde ortaya çıkmaları önemli bir halk sağlığı problemi olarak değerlendirilir. Çalışma kapsamında ülkemizde pestisid kullanımının en yaygın olduğu illerden birisi olan Adana'dan süt örnekleri toplandı. Öncelikle analiz yönteminin laboratuvar şartlarında uyarlanması ve tekrarlanabilirliğine ilişkin çalışmalar yapıldı. Yöntemin en alt tespit limiti ve geri kazanım sonuçları uygun bulunduktan sonra süt örneklerinin analizleri gerçekleştirildi. Mevsimlere göre değişecek şekilde toplam 100 örnekte  $\lambda$ -siyhalotrin % 17, sipermetrin % 11, deltametrin % 14, permetrin % 11 ve fenvalerat % 3 olarak tespit edildi. Çalışma sonunda ülkemizde 2005 yılında sütte Maksimum Kalıntı Limitleri Tebliği kapsamında sentetik piretroidler için tolerans limitleri verilmiştir. Bu tolerans limitleri göz önüne alındığında  $\lambda$ -siyhalotrin (tolerans limiti 50 ppb) için 9, sipermetrin (tolerans limiti 20 ppb) için 5, deltametrin (tolerans limiti 20 ppb) için 13, permetrin (tolerans limiti 50 ppb) için 6, fenvalerat (tolerans limiti 40 ppb) için 1 örnek tolerans limitlerinin üzerinde bulundu.

Piretroid insektisidler memeli ve kanatlılar için son derece güvenli, ancak balıklar ve arılar için o ölçüde zehirli maddelerdir. Piretroidlerin zehirliliğini değiştiren bir takım faktörler vardır. Bu türden maddeler ağız, deri ve solunum yoluyla alınabilir ve bu maruziyete bağlı olarak da akut, subakut ve kronik nitelikte zehirlenmeler şekillenebilir. Bununla birlikte insanlarda sentetik piretroidlere maruziyete bağlı olarak Fenvalerat ve deltametrin ile ilgili Çin'de akut zehirlenme olayları kaydedilmiştir.

Bu veriler ışığında halk sağlığı noktasında bazı önlemlerin alınması

gereklidir. Bunlar;

- Bitki, hayvan ve çevredeki pestisid uygulamaları yetkili kişi ve bunların gözetiminde yapılmalıdır.
- Zirai mücadelede kullanılacak ilaçların uygun ortamlarda saklanması gerekir.
- Kullanılacak ilaçların hazırlanması prospektüslerinde bildirilen şekilde yapılmalı, tavsiye edilen dozdan fazlasının zararlı olabileceği bilinmelidir.
- İlaçların hazırlanması açık alanlarda ve iyi havalandırılan yerlerde yapılmalıdır.
- Pestisidler besin maddeleriyle aynı yerde depolanmamalı ve taşınmamalıdır.
- Pestisid artıkları kuyu, kanal, göl ve göletlere, su kaynaklarına dökülmemelidir.
- Boş kaplar çevreye atılmamalı, en uygunu gömülmelidir.
- Uygulayıcı personel gerekli tedbirleri almalıdır.
- Pestisidler çocukların ve hayvanların ulaşamayacağı yerde muhafaza edilmelidir.
- Tarım zararlılarına karşı hazırlananlar, Hayvanlara karşı kullanılmamalıdır.
- Pestisid kalıntılarına ilişkin özellikle riskli bölgeler de göz önüne alınarak geniş ölçekte kalıntı analizleri yapılmalıdır.
- Analiz noktasında uygun laboratuvar şartları/ekipman sağlanmalıdır.
- Pestisid kalıntılarının önemine ilişkin kamuoyu bilgilendirme çalışmaları yapılmalıdır.

## ÖZET

### **Çukurova Yöresinden toplanan süt örneklerinde sentetik piretroid insektisid varlığının araştırılması.**

Çalışma kapsamında, Adana ili'nden toplanan çiğ süt örneklerinde bazı sentetik piretroid ( $\lambda$ -siyhalotrin, sipermetrin, deltametrin, permetrin ve fenvalerat) insektisid kalıntılarının varlığının araştırılması amaçlandı.

Bu çalışmada Mart 2006- Şubat 2007 tarihleri arasında 4 dönem halinde toplanan 100 adet çiğ süt örneği  $\lambda$ -siyhalotrin, sipermetrin, deltametrin, permetrin ve fenvalerat varlığı yönünden incelendi. Örnekler, Tarım ve Köyişleri Bakanlığı'nın "Canlı Hayvanlar ve Hayvansal Ürünlerde Belirli Maddeler ile Bunların Kalıntılarının İzlenmesi için Alınacak Önlemlere Dair Yönetmelik" ilkeleri doğrultusunda alındı ve analiz aşamasına kadar uygun laboratuvar şartlarında saklandı.

Çiğ sütlerdeki sentetik piretroid varlığının araştırılması GC-MS-MS cihazında yapıldı. Bunun için öncelikle özütleme ve yöntemin laboratuvar şartlarına uyarlanması sağlandı.

Çalışma sonunda analiz edilen çiğ süt örneklerinde mevsimlere göre değişecek şekilde  $\lambda$ -siyhalotrin, sipermetrin, deltametrin, permetrin ve Fenvalerat varlığı tespit edildi. İnsektisid çeşidine göre  $\lambda$ -siyhalotrin 17, sipermetrin 11, Deltametrin 14, permetrin 11 ve Fenvalerat 3 örnekte pozitif olarak bulundu. Bununla birlikte sözkonusu maddelerin tolerans limitleri göz önüne alındığında  $\lambda$ -siyhalotrin için 9, sipermetrin için 5, deltametrin için 13, permetrin için 6, Fenvalerat için 1 örnek tolerans limitlerinin üzerinde bulundu. Aynı şekilde insektisidlerin ortalama değerleri de  $\lambda$ -siyhalotrin için 132,11 ppb; sipermetrin için 100,27 ppb; deltametrin için 92,21; permetrin için 262,72 ppb; Fenvalerat için 39,66 ppb olarak tespit edildi.

Elde edilen sonuçlar çiğ sütlerde sentetik piretroidler yönüyle bazılarında tolerans limitlerini aşacak şekilde kirlenmenin olduğunu gösterdi. Söz konusu maddelere ilişkin 2005 yılındaki Tebliğ ("Türk Gıda Kodeksi Hayvansal Kökenli Gıdalarda Veteriner İlaçları Maksimum Kalıntı Limitleri Tebliği") ile tolerans limitlerinin getirilmesi de göz önüne alındığında kalıntı izleme planı kapsamında sürekli izlemelerin yapılması ve buna ilişkin laboratuvar alt yapısının oluşturulması gerekir.

**Anahtar Sözcükler: Süt, Sentetik Piretroid, Adana, Çukurova, Kalıntı**

## SUMMARY

### **Investigation of the presence of synthetic pyrethroid insecticide in milk samples collected from the Çukurova Region.**

The scope of the study was to investigate the presence of some synthetic pyrethroid ( $\lambda$ -cyhalothrin, cypermethrin, deltamethrin, permethrin and fenvalerate) insecticide residues in samples of raw milk collected from Adana province.

In this study, presence of  $\lambda$ -cyhalothrin, cypermethrin, deltamethrin, permethrin and fenvalerate in 100 samples of raw milk collected between March 2006 and February 2007 in four phases were investigated. Samples were collected in accordance with the Ministry of Agriculture and Rural Development's 'Precautions to be taken when Tracing Specific Substances and Their Residues in Live Animals and Products of Animal Origin Guidelines' and were stored in proper laboratory conditions until their analysis.

The presence of synthetic pyrethroid in raw milk was investigated using GC-MS-MS equipment. The extraction and the method were first adjusted to suit the laboratory conditions before proceeding with the investigation.

At the end of the study, the presence of  $\lambda$ -cyhalothrin, cypermethrin, deltamethrin, permethrin and fenvalerate in the samples of raw milk analysed were detected to change with seasons.  $\lambda$ -cyhalothrin 17, cypermethrin 11, Deltamethrin 14, permethrin 11 and fenvalerate 3 were positively identified to vary with the type of pesticide. In addition, when tolerance limits for these substances were taken into consideration 9 samples of  $\lambda$ -cyhalothrin, 5 samples of cypermethrin, 13 samples of deltamethrin, 6 samples of permethrin and 1 sample of fenvalerate were found to be above the limits. The rate or number of exceeded samples to MRL can be given by a sentence. Parallel to these results, the mean values of the insecticides were found to be 132,11 ppb, 100,27 ppb, 92,21 ppb, 262,72 ppb and 39,66 ppb for  $\lambda$ -cyhalothrin, cypermethrin, deltamethrin, permethrin and fenvalerate respectively.

The results obtained show pollution of raw milk with some synthetic pyrethroids to be beyond the tolerance limits. When the need to establish the tolerance limits for these substances within the residue monitoring plan as stipulated in the 2005 Notice (Notice, The Turkish Food Codex, Maximum residue Limits of Veterinary Medication in Food of Animal Origin) on the related substances, there is need to establish laboratory infrastructure for continuous monitoring of these residues.

**Key words: Milk, Synthetic Pyrethroid, Adana, Çukurova, Residue**

## KAYNAKLAR

- AKKAYA, R., AKILLI, A., GÜREL, Y., ÇINAR, S., KOÇ, F., TURHAN, E., DAŞ, Y.K., YİĞİT, Y., BAŞSATAN, A. (2004). Türkiyede Yetiştirilen Etlik Piliçlerin Et ve Diğer Organlarının Anabolik Hormonlar, Beta-Agonistler ve Pestisidler ile kirlenme durumunun incelenmesi. *Etlik Veteriner Mikrobiyoloji Dergisi*. **15(1-2)**: 37-48
- ALTUN B., BESLER, T., ÜNAL, S. (2002). Ankara'da Satılan Sütlerin Değerlendirilmesi. *Sted*. **11(2)**: 51-55.
- ANON. (2004). Commission Regulation (EC) No: 1646/2004. Amending Annex I to Council Regulation (EEC) No: 237790 laying down a Community procedure for establishment of maximum residue limits of veterinary medicinal products in foodstuffs of animal origin. (Text with EEA relevance).
- ANON. (2005a). Tarım İlaçları (Pestisid) Kullanımı ve Sorunları. Erişim Adresi: <http://www.tarim.gen.tr/articles.asp?id=272>. Erişim Tarihi: 16.06.2005.
- ANON. (2005b). Canlı Hayvanlar Ve Hayvansal Ürünlerde Belirli Maddeler İle Bunların Kalıntılarının İzlenmesi İçin Alınacak Önlemlere Dair Yönetmelik. *T. C. Resmi Gazete*, 19.01.2005 Tarih ve 25705 Sayı.
- ANON. (2005c). Dondurma Tebliği. Türk Gıda Kodeksi Yönetmeliği, Tebliğ No 2004/45
- ANON. (2006a). The Pesticide Manual. NEW 14th edition Edited by Clive Tomlin BCPC November.
- ANON. (2006b). Türk Gıda Kodeksi Gıdalarda Maksimum Bitki Koruma Ürünleri Kalıntı Limitleri Tebliği. Tebliğ No:2004/42.
- ANON. (2007a). Gıda Bulaşanları. Erişim: <http://www.turktox.org.tr/gida/fr.1-link.htm>. Erişim tarihi: 17.06.2007.
- ANON. (2007b). Gıda Maddelerinin ve Umumi Sağlığı İlgilendiren Eşya ve Levazımın Hususi Vasıflarını Gösteren Tüzük. Kısım IX: Yoğurt ve Ayran. **Madde 49**-(Değişik madde: 06/03/1980 - 8/525K.). Erişim: [http://www.gidabilimi.com/index.php?option=com\\_content&task=view&id=74&Itemid=97](http://www.gidabilimi.com/index.php?option=com_content&task=view&id=74&Itemid=97) Erişim tarihi: 20.06.2007
- ANON. (2008a). Çiğ Süt ve Isıl İşlem Görmüş İçme Sütleri Tebliği. Türk Gıda Kodeksi Yönetmeliği, Tebliğ No: 2000/6
- ANON. (2008b). Türk Gıda Kodeksi Hayvansal Kökenli Gıdalarda Veteriner İlaçları Maksimum Kalıntı Limitleri Tebliği, Tebliğ No: 2007/17.
- ANON. (2008c). Ege Üniversitesi Ziraat Fakültesi Süt Teknolojisi Bölümü (<http://www.sutas.com.tr/sayfa.php?bolum=4&altbolum=3>)
- ANON. (2008d). Pestisidlerin insan ve çevre üzerine etkileri. Erişim tarihi: 03.03.2008. erişim adresi:<http://www.google.com.tr/search?hl=tr&q=dr+%C3%BCIk%C3%BC+y%C3%BCcel+p estisid&meta= Türk Gıda Kodeksi Hayvansal Kökenli Gıdalarda Veteriner İlaçları Maksimum Kalıntı Limitleri Tebliği, Tebliğ No: 2007/17>.
- ANON. (2008e). Fermente Sütler Tebliği. Türk Gıda Kodeksi Yönetmeliği, Tebliğ No 2001/21
- ANON. (2008f). Tereyağı, Diğer Süt Yağı Esaslı Sürülebilir Ürünler ve Sadeyağ Tebliği. Türk Gıda Kodeksi Yönetmeliği, Tebliğ No 2005/19

- ANON. (2008g). Peynir nedir, tarihçesi. Erişim tarihi: 25.05.2008. Erişim adresi: <http://suturunleri.com/bilgiler/peynir/pey01.asp>
- ANON. (2008h). Saç Biti Nedir. Erişim tarihi: 25.05.2008. Erişim adresi: <http://www.gukti.com/bit-nedir-nasil-olusur-t-3291.html>
- AOAC. (2000). Pesticide and Industrial Chemical Residues. General Multiresidue Methods. Subchapter 1.(10. 1.01).
- BALCIOĞLU, İ.C., KURT, Ö., ÖZBİLGİN, A. (2004). Anti Paraziter İlaçlar. *ANKEM*. **18(4)**:240.
- BALKAYA, N., ARSLAN, A. (2004). Sulu Çözeltilerdeki Pestisidlerin Güneş Işığı Etkisiyle Bozunumu. *Ekoloji dergisi*. **14(53)**: 18-24.
- BARR, D. B., NEEDHAM, L. L. (2002). Analytical Methods for Biological Monitoring of Exposure to Pesticides. *Journal of Chromatography B*. **777**:5-29.
- BIÇİCİ, M., ELEKÇİOĞLU, H.İ., ATAKAN, E. (2007). Tarımsal Mücadelede Kullanılan Pestisitler ve Çevresel Etkileri. I. Çukurova'da Sanayileşme ve Çevre Sempozyumu Bildirileri. 5-2007.
- BYLUND, G. (1995). Composition of cows' milk. Dairy processing handbook, Ed: Teknotext AB, Tetra Pak Processing Systems AB, Lund, Sweden. 18-21.
- CISCATO, C.H.P., GEBARA, A.B., SPINOSA, H.S. (2002). Pesticide residues in cow milk consumed in Sao Paulo City (Brazil). *J Environ Sci Health B*. **37**:323-30.
- DAĞ, S. S, V. T. AYKAÇ, A. GÜNDÜZ, M. KANTARCI VE N. ŞİŞMAN, (2000). Türkiye'de Tarım İlaçları endüstrisi ve geleceği. Türkiye Ziraat Mühendisliği V. Teknik Kongresi, Ankara. **2**: 933-958
- DAŞ, Y., KAYA, S. (2004). Türkiye'de Üretilen Ballarda Bazı Sentetik Piretroid İsektisid Kalıntılarının İncelenmesi. *Etilik Veteriner Mikrobiyoloji Dergisi*. **15(1-2)**: 15-28
- DELEN N., DURMUŞOĞLU E., GÜNGÖR N., GÜRCAN A., TURGUT C., BURÇAK A. (2005). Türkiye'de Pestisid Kullanımı, Kalıntı Ve Organizmalarda Duyarlılık Azalışı Sorunları Türkiye Ziraat Mühendisliği 6. Teknik Kongre,.
- DİNÇEL A., (2006). Proparakainin kromatografik davranışının incelenmesi ve göz içi sıvılarında proparakainin kromatografik tayini. Hacettepe Üniversitesi, Sağlık Bilimleri Enstitüsü, Analitik Kimya Programı, Doktora Tezi, Ankara, 2006.
- EMEA, (1998). Committee For Veterinary Medicinal Products. Chrysanthemi Cinerarıfolılı Flos and Pyrethrum Extract. Summary Report. EMEA/MRL/362/98-Final.
- EMEA, (2000). Committee For Veterinary Medicinal Products. Permethrin. Summary Report (2). EMEA/MRL/751/00-Final.
- EMEA (2001a). Committee For Veterinary Medicinal Products. Cyhalotrin Summary Report. EMEA/MRL/699/99-Final.

- EMEA (2001b). Committee For Veterinary Medicinal Products. Deltamethrin. Summary Report (3). EMEA/MRL/779/01-Final.
- EMEA (2002). Committee For Veterinary Medicinal Products. Fenvalerate. Summary Report (1). EMEA/MRL/840/02-Final.
- EMEA (2004). Committee For Veterinary Medicinal Products. Cypermethrin (Extrapolation to all ruminants). Summary Report (4). EMEA/MRL/890/03-Final.
- FOX P.F., MCWEENEY P.L.H. (2003). Milk Proteins: General and historical Aspects. *Advanced Dairy Chemistry*, **1(1)**: Part A. New York, Springer Verlag Puplicsh
- HURLEY, W.L. (2004). Milk composition. Erişim adresi: (<http://classes.aces.uiuc.edu/AnSci308/milkcomp.html>). Erişim tarihi: 15.06.2005.
- KARADEMİR., G. , KARADEMİR., B. (2003). Yem Katkı Maddesi Olarak Kullanılan biyoteknolojik Ürünler. *Lalahan Hay. Araşt. Enst. Derg.* **43 (1)**: 66
- KAYA, S. (2007). Dış Parazitleri Etkileyen İlaçlar. Alınmıştır: *Veteriner Uygulamalı Farmakoloji*, Cilt 2, Baskı 4. Editörler: S. KAYA. Medisan Yayın Serisi: 65. Ankara. 575-655.
- KINIK, Ö., AKBULUT, N., KARAGÖZLÜ, C. (2002). Süt ve Süt Ürünlerinde Kalıntı ve Bulaşanlar (tercüme). Ed: Edward Hapkin. Uluslar arası Sütçülük Federasyonu (IDF) Yayını. Ege Üniversitesi Basımevi Bornova-İzmir
- LENG, G., KUHN, K. H., WIESELER, B., IDEL, H. (1996). Biological monitoring of pyrethroid metabolites in urine of pest control operators. *Toxicology Letters*. **88(1-3)**: 215-220.
- LENG, G., KUHN, K. H., WIESELER, B., IDEL, H. (1999). Induction of mitotic cell divisiondisturbances and mitotic arrest by pyrethroids in V79 cell cultures. *Toxicology Letters*. **107(1-3)**: 81-87.
- MEYER, U.H. (1978). Milk and milk products. Food Chemistry. The Avı Publishing Company, Inc. Wesport, Connecticut. 293-314.
- MUCCIO, A., PELOSI, P., BARBINI, D.A., GENERALI, T., AUSILI, A., VERGORI, F. (1997). Selective extraction of pyrethroid pesticide residues from milk by solid-matrix dispersion. *J. Chromatography A*. **765(1)**: 51-60.
- ÖZMEN Y. (2004). Türkiye'de Tarım İlaçlarının Kullanımı ve Üretimi, <http://www.zmo.org.tr/etkinlikler/6tk05/044yilmazozmen.pdf>
- ÖZTÜRK, S., (1997). Tarım İlaçları. Genişletilmiş 2. Baskı. Ak Basımevi, İstanbul. 553
- PARODI, P. W. (2004). Milk fat in human nutrition. *Australian J. Dairy Technol.* **59**: 3-57.
- RAMESH, A., RAVI, P. E. (2004). Electron Ionization Gas Chromatography-Mass Spectrometric Determination of Residues of Thirteen Pyrethroid Insecticides in Whole Blood. *Journal of Chromatography B*. **802**: 371-376.
- SIEGELI, S., CASTELLAN, J. (1998). Non-parametric statistics for the behavioural sciences. 2nd edition. 385. New York, McGraw-Hill International Editions.

- TEKİNŞEN, C. (2000). Süt Ürünleri Teknolojisi. *Selçuk Üniversitesi Yayınları*.
- THOMAS, B. (1989). Manuel of Diet. Pract.,
- USEPA. (1997). Raw and Processed Food Schedule for Pesticide Tolerance Reassessment  
**62(149):42019-42030.**
- VURAL, N. (1984). Toksikoloji, Ankara Üniversitesi Eczacılık Fakültesi Yayınları, **No:56**
- YARSAN, E. (2002). Süte Geçen Maddeler. Alınmıştır: *Veteriner Hekimliğinde Toksikoloji*, Baskı: 2, Editörler: S. KAYA, İ. PİRİNÇCİ, A. BİLGİLİ. Medisan Yayınevi, Ankara. 830-833.
- YASİN, M., BAUGH, P.J., BONWICK, G.A., DAVIES, D.H., HANCOCK, P., LEINOUDI, M. (1996). Analytical Method Development for the Determination of Synthetic Pyrethroid Insecticides in Soil By Gas Chromatography-Mass Spectrometry Operated in Negative-Ion Chemical-Ionization Mode. *Journal of Chromatography A*. **754**: 235-243.
- YÜCEL, Ü. (2004). Pestisidlerin İnsan ve Çevre Üzerine Etkileri.
- ZEREN O., EREM G. (1999). Adana ili'nde bazı tarım ürünlerinde kullanılan pestisidlerin araştırılması. *Çev-Kor*. **9(33):25-29**

## ÖZGEÇMİŞ

### Bireysel Bilgiler

Adı : Sibel  
 Soyadı : ÇAKIR (SARI)  
 Doğum Yeri ve Tarihi : Sakarya. 1978  
 Uyuşu : T.C.  
 Medeni Durumu : Evli  
 İletişim Adresi ve Telefonu : Kardelen mah. Mobilyacılar sitesi 488. Sok.  
 No:8 Kardelen/Batıkent/ANKARA  
 Ev:0 312 255 49 68  
 İş :0312 287 74 10  
 E-posta: sibelvet@yahoo.com  
 : ssari@drogsan.com.tr

### Eğitimi

Üniversite : Akdeniz Üniversitesi Veteriner Fakültesi  
 Lise : Arifiye Anadolu Öğretmen Lisesi  
 Ortaokul : Merkez Orta Okulu  
 İlkokul : Mehmet Nuri İlkokulu  
 Yabancı Dil : İngilizce

### Ünvanları

Veteriner Hekim : 2002

### Mesleki Deneyimi

: Ürün Müdürü Drogsan İlaçları San. ve Tic. A.Ş. (2005-Halen)

: Tıbbi Mümessil Abdi İbrahim İlaç San. ve

Tic. A.Ş. (2002-2005)

### Bilimsel Etkinlikleri

Seminer 1 : Aloe Vera  
 Seminer 2 : Larval Tedavi  
 Bilimsel Makale : Yarsan, E., Sarı, S. (2007). Yara Sağaltımında Larval Tedavi Uygulamaları. *Türk Veteriner Hekimleri Birliği Dergisi*. **7(3-4)**: 59-66.