

Zararlılarla mücadele adı altında semt pazarlarında satılan ürünlerin aktif içeriğinin incelenmesi

Investigation of the active composition of products traded in local street bazaars for pest control

Emine CAN-GÜVEN¹, Ahmet ÇİL¹, Banu OĞUZ¹, Deniz TEZCAN¹, Kadir GEDİK¹, Perihan Binnur KURT-KARAKUŞ²

ÖZET

Amaç: Bu çalışmada, Antalya ilinde yapılan toksikolojik çalışmalarda tespit edilen, yasaklı pestisitlerin güncel kullanımına yönelik bulgulardan hareketle halka açık alanlarda satılan bitki koruma ürünü ve biyosidal ürünlerin bileşiminde yer alan maddelerin nitel olarak belirlenmesi amaçlanmıştır.

Yöntemler: Antalya ili genelindeki semt pazarları ve tezgâh altı diye tabir edilen satıcılar ve tarımsal faaliyetlerin yoğun olarak yapıldığı ilçelerden DDT, böcek öldürücü, karınca öldürücü vb. isimle satılan toplam 19 adet numune toplanmıştır. Ürünlerin içeriğinin belirlenmesi amacıyla her birinden 100 mg tartılarak 10 mL metanol içerisinde çözüldükten sonra izooktan ile seyreltilerek Gaz Kromatografisi-Kütle Spektrometresi (Shimadzu QP2010 Ultra) cihazında analizi yapılmıştır. Tarama modunda elde edilen kromatogramlar kapsamlı bir pestisit kütüphanesi olan Wiley/NIST içeriği ile eşleştirilmiştir.

Bulgular: Nitel değerlendirme sonucunda örneklerde etken maddesi klorpirifos-etil olan Dursban maddesinin yanı sıra diklorvos, aldicarb ve sipermetrin bulunduğu görülmüştür. Bu etken maddelere ek olarak örneklerde değişik oranlarda sebasik asit, merkaptan,

ABSTRACT

Objective: In this study, it was aimed to determine qualitatively the substances in the composition of biocidal products and plant protection sold in public areas with reference to current use of prohibited pesticides detected in toxicological studies conducted in Antalya province.

Methods: A total of 19 samples sold under the name of DDT, insecticide, termiticide were gathered from public markets, illegal suppliers and districts where agricultural activities take place in Antalya province. To identify ingredients of products, after 100 mg of each was weighed and dissolved in 10 ml methanol, it was diluted with isoctane, and tested to instrumental analysis on a Gas Chromatography-Mass Spectrometry (Shimadzu QP2010 Ultra). Chromatograms gathered from scan mode were matched with the content of Wiley/NIST which has a comprehensive pesticide library.

Results: AAs a result of qualitative evaluation, it was observed that dichlorvos, aldicarb and cypermethrin as well as Dursban whose active ingredient is chlorpyrifos-ethyl in the samples. In addition to these active ingredients, inactive ingredients (extender) such

¹Akdeniz Üniversitesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Antalya
²Bursa Teknik Üniversitesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Bursa



İletişim / Corresponding Author : Kadir GEDİK

Akdeniz Üniversitesi, Çevre Mühendisliği Bölümü 07058 Antalya - Türkiye
Tel : +90 535 829 85 87 E-posta / E-mail : kgedik@akdeniz.edu.tr

Geliş Tarihi / Received : 19.01.2016
Kabul Tarihi / Accepted : 24.07.2016

DOI ID : 10.5505/TurkHijyen.2016.55823

Can-Güven E, Çil A, Oğuz B, Tezcan D, Gedik K, Kurt-Karakuş PB. Zararlılarla mücadele adı altında semt pazarlarında satılan ürünlerin aktif içeriğinin incelenmesi. Turk Hij Den Biyol Derg, 2016; 73(4): 311-322

propiyonik asit gibi yardımcı maddeler (dolgu maddeleri) tespit edilmiştir. En fazla tespit edilen etken madde, numunelerin %31,6'sında görülen klorpirifos-etil iken en fazla tespit edilen yardımcı madde sebasik asittir (%47,4).

Sonuç: Analiz edilen ürünlerin bazılarının içeriğinde insan sağlığı için tehdit oluşturabilecek ve USEPA tarafından kanserojen olarak sınıflandırılmış maddelerin olduğu veya zararlı canlılara tesir edecek herhangi bir etken madde içermeyen ürünlerin kontrol ve denetimden uzak bir şekilde ticari faaliyetlerde kullanıldığı görülmüştür. Bu tür ürünlerin yeterli bilgi birikimi olmayan kişiler tarafından bilinçsiz şekilde uygulanmasının gerek kullanıcı ve gerekse çevre sağlığı açısından ciddi risk oluşturabileceği düşünülmektedir.

Anahtar Kelimeler: halk sağlığı, bitki koruma ürünü, biyosidal, pestisit, klorpirifos, diklorvos, aldicarb, sipermethrin.

as sebacic acid, mercaptane, propionic acid were detected at varying ratios in the samples. While chlorpyrifos-ethyl was mostly detected in 31.6% of the active content available, sebacic acid (47.4%) was mostly detected as extender ingredient as well.

Conclusion: It has been observed that there are materials that are classified as carcinogenic by USEPA and may pose a threat to human health in the content of some of the products analyzed, or that the products which do not contain any active ingredient affecting insect pests have been used in commercial activities away from control and supervision. It is considered that the unconscious implementation of such products by persons with insufficient knowledge may constitute a serious risk in terms of both user and environment.

Key Words: public health, plant protection product, biocidal, pesticide, chlorpyrifos, dichlorvos, aldicarb, cypermethrin.

GİRİŞ

Zirai üretimde, endüstriyel ürünlerde ve/veya ev, okul, hastane gibi kapalı ortamlarda halk sağlığını tehdit eden zararlılarla mücadelede en sık uygulanan yöntemler biyosidal ürün veya bitki koruma ürünleri kullanımıdır. “Bir veya birden fazla aktif madde içeren, kullanıma hazır halde satışa sunulmuş, kimyasal veya biyolojik açıdan herhangi bir zararlı organizma üzerinde kontrol edici etki gösteren veya hareketini kısıtlayan, uzaklaştıran, zararsız kılan, yok eden aktif maddeler ve müstahzarları” olarak tanımlanan biyosidal ürünler, kullanım amacı veya alanına göre dezenfektanlar, koruyucular, haşere kontrolü için kullanılan ve diğer biyosidal ürünler şeklinde gruplandırılmaktadır (1). Bitki koruma ürünleri ise kısaca “Bitki ve bitkisel ürünleri zararlı organizmalara karşı koruyan veya bu organizmaların etkilerini önleyen, istenmeyen bitki

veya bitki kısımlarını yok etmek, kontrol etmek veya önlemek amacıyla kullanıcıya bir veya daha fazla aktif madde içeren bir formülasyon halinde sunulan aktif madde ve preparatlar” olarak tanımlanmaktadır (2). Söz konusu ürün gruplarının piyasaya sunulabilmesi için yönetmeliklere göre belirli kriterleri sağlaması ve ruhsatlandırılması gerekmektedir (1, 2). Bu ürünlerin satışında formülasyonu, son kullanma tarihi, kullanım ve saklama koşulları, kullanımına dair dikkat edilmesi gereken hususları içeren etiketlerin ürünlerin üzerinde yer alması gerekmektedir. Çevre ve halk sağlığı açısından toksik, kanserojen ve mutajen özellikte olanlar ise sadece profesyoneller tarafından kullanılmalı, gezici satış yerleri ve halkın kolayca ulaşabileceği yerlerde reçetesiz olarak satılmamalıdır (1, 2).

1900'lü yıllardan bu yana zirai üretimde verimi ve kaliteyi arttırmak amacıyla kullanılan kimyasal savaşım ürünleri, genel olarak pestisit ismiyle anılmaktadır. Yaygın uygulama alanı olan pestisitlerin halk sağlığı ve gıda ürünlerinin korunması amacıyla zararlı canlılarla mücadelede sağladıkları faydalar inkâr edilememekte, fakat bu kimyasalların kontrolsüz, denetimsiz ve eğitimsiz bir şekilde kullanımı hem çevresel açıdan sorun oluşturmakta hem de insan sağlığını tehdit etmektedir (3, 4). Pestisitlerin kullanımıyla ilgili doğru bilgi, tutum ve davranış geliştirebilmesi için daha çok eğitim, davranış değişikliği sağlayacak programlar ve denetime ihtiyaç bulunmaktadır (5). Ancak, üretici-satıcı bağlamında karşılaşılan ve müdahalenin sınırlı olduğu durumlarda, izleme çalışmaları veya maruziyet bazlı bulgular ile farkındalık kazanılmaktadır. Turgut ve ark. (2009) tarafından Türkiye'de satılan dikofol formülasyonlarındaki dikloro difenil trikloroethan (DDT) miktarının araştırıldığı çalışma sonucunda safsızlık olarak %0,1'i geçmemesi gereken oranın %0,3-14,3 aralığında olduğu tespit edilmiştir (6). Belirli bir standarda sahip olmayan ticari ürünlerin yasaklı bir pestisit olan DDT için güncel kirlilik kaynağı oluşturması, ulusal veya uluslararası menşei çalışmalarda belirtilmektedir (6-9). Antalya ilinde DDT adı altında satılan sınırlı sayıda örnek ile yapılan çalışmada, örneklerde DDT'ye rastlanmamış ancak zararlı etkileri bilinen klorpirifos maddesi tespit edilmiştir (10). Antalya'da yapılan diğer bir çalışmada (11), yaş ortalaması 28,5±5,2 olan 100 anneden alınan süt örneklerinde literatürle kıyaslanabilir düzeyde organoklorlu pestisit ve poliklorlu bifenil seviyesi ölçülmüştür. Numunelerde, ulusal verilere (4,5-28) kıyasla düşük (4,15) çıkan DDE/DDT oranı Antalya yöresinde yakın dönemlerde yasa dışı DDT kullanımı ihtimaline dikkat çekmektedir (11). Ülkemizde pestisit zehirlenmelerinin derlendiği bir çalışmada, pestisit kullanımının gelişmiş ülkelere göre daha düşük olmasına rağmen toplumsal eğitim eksikliği, pestisit ile intihar oranının yüksekliği, yanlış ve korunmasız pestisit kullanımı, toplumsal ve düzenleyici kuruluşlar

seviyesinde önlem ve denetimlerin yetersizliği gibi sebeplerle zehirlenmelerin daha fazla olduğu belirtilmiştir (12). Avrupa Bitki Koruma Derneği (ECPA, European Crop Protection Association) verilerine göre Avrupa'da kullanılan bitki koruma ürünlerinin %5-7'lik kısmını yasa dışı ve sahte pestisitler oluşturmaktadır (13). Öte yandan, uluslararası literatürde yer alan sınırlı sayıda çalışma incelendiğinde, Nijerya'da yerel olarak üretilen bir pestisit türünün değişen miktarlarda diklorvos içerdiği (14), farklı bir pestisit türünün yapısında toluen, benzen, diklorvos gibi pek çok maddeye rastlandığı (15), diğer bir çalışmada ise Nijerya marketlerinde satılan farklı marka pestisitlerden bir tanesinin yapısında tespit edilen maddelerin, pestisit etken maddesi olmadığı belirtilmiştir (16). Dolayısıyla, yasal veya yasal olmayan yollarla üretilen ve satılan maddelerin içeriklerinin kontrolü, kalıntı veya biyobirikim yoluyla çevre ve halk sağlığı üzerinde oluşturabileceği akut veya kronik etkiler açısından büyük önem arz etmektedir.

Bu çalışmada, turizm ve tarıma dayalı bir ekonomiye sahip Antalya ilinde yapılan toksikoloji çalışmalarından çıkan yasaklı pestisitlerin güncel kullanımına yönelik tespitlerden hareketle, semt pazarı gibi halka açık alanlarda satılan bitki koruma ürünü ve biyosidal ürünlerin bileşiminde yer alan maddelerin nitel olarak belirlenmesi amaçlanmıştır.

GEREÇ VE YÖNTEM

Örnekleme

Antalya ili genelindeki semt pazarları, tezgah altı diye tabir edilen satıcılar ve tarımsal faaliyetlerin gerçekleştirildiği ilçelerden (Manavgat, Kumluca, Finike vb.) DDT, böcek öldürücü, kanınca öldürücü vb. isimle satılan toplam 19 adet numune araştırma ekibi tarafından toplanmıştır (Tablo 1). Örneklerin toplanması, sınırları ve evrenin genişliği nedeniyle zamana yayılarak Şubat 2014-Şubat 2015 dönemi arasında gerçekleştirilmiştir.

Tablo 1. Biyosidal ürünlerin toplandığı yerler ve özellikleri

No	Alındığı yer	Özelliği	Etiket bilgisi
1	Dedeman Kapalı Pazarı	Sıvı	-
2	Yeşilbahçe Kapalı Pazarı	Sıvı	-
3	Yeşilbahçe Kapalı Pazarı	Toz	-
4	Etiler Açık Pazarı	Toz	%5 malathion, %95 dolgu maddesi
5	Etiler Açık Pazarı	Sıvı	-
6	Etiler Açık Pazarı	Sıvı	%20 dichlorvos
7	Meltem Açık Pazarı	Sıvı	-
8	Sigorta Kapalı Pazarı	Toz	%2 etken madde, %98 dolgu maddeleri
9	Manavgat	Toz	-
10	Manavgat	Toz	-
11	Doğu Garajı	Toz	%25 chlorpyrifos ethyl
12	Kumluca	Sıvı	%10 w/w alphacypermethrin
13	Sigorta Kapalı Pazarı	Katı	%0,005 w/w brodifacoum, %99,995 w/w dolgu maddeleri ve cezbedici yemler
14	Sigorta Kapalı Pazarı	Katı	%0,05 wafarin, %0,05 malahit yeşili, %3,90 buğday unu, %50 kalın buğday kırması, %46 ince buğday kırması
15	Lara-Güzeloba Pazarı	Toz	-
16	Turunçova, Finike	Toz	-
17	Uncalı Kapalı Pazarı	Toz	-
18	Güneş Mahallesi	Toz	-
19	Kepezaltı Mahallesi	Toz	-

Ekstraksiyon ve Enstrümental Analiz

Pestisit formülasyonları içerisindeki aktif maddelerin belirlenmesine yönelik İşbirlikçi Uluslararası Pestisitler Analitik Konseyi (CIPAC, Collaborative International Pesticides Analytical Council) tarafından önerilmiş 1000'den fazla metot bulunmakla birlikte bu metotların büyük çoğunluğu her bir aktif madde için farklı analitik yöntem içermektedir (13). Bu metotlar, nicel analize yönelik olup en yaygın olarak kullanılanlar gaz ve sıvı kromatografisi teknikleridir (13). Lozowicka ve ark. (2016) tarafından katı ve sıvı matristeki pestisitlerin QuEChERS yöntemi ile ekstraksiyonu sonrası gaz kromatografisi-kütle spektrometresinde (GC-MS/MS) yapılan nicel analizlerde, geri kazanım ve tekrarlanabilirlik açısından önemli fark olmadığı belirtilmektedir (17). Öte yandan, farklı fiziksel form, aktif madde ve safsızlık içeren ürünlerin nitel analizi için ise standart bir yöntem bulunmamaktadır. Bu çalışma kapsamında, yalnızca nitel değerlendirme amaçlandığından, örneklerin içerik analizinde literatür destekli çeşitli yaklaşımlar (15-17) benimsenerek, farklı fiziksel formda (sıvı, toz) satılan ürünler için ön denemeler yapılmış ve nihai metot oluşturulmuştur. Her bir numune için farklı solventler (aseton, hekzan, diklorometan, metanol) kullanılarak yapılan ekstraksiyon ve analiz sonucunda metanol kullanılan deneylerin başarılı sonuç verdiği görülmüştür. Özetle, her bir numuneden 100 mg tartılarak 10 mL metanol (Merck, Almanya) içerisinde çözülmüş daha sonra izooktan (Merck, Almanya) ile seyreltilerek Shimadzu marka QP2010 Ultra model GC-MS cihazında analizi yapılmıştır. Analiz sırasında enjeksiyon portu sıcaklığı 250 °C, ara yüz sıcaklığı 260 °C, iyon kaynağı sıcaklığı 230 °C ve split oranı 1/10 olarak ayarlanmıştır. Taşıyıcı gaz olarak Helyum (1 mL/dk sabit akış hızı) ve 60 m, 0,25 mm iç çap, 0,25 µm film kalınlığı olan Restek Rxi5Sil MS marka kolon kullanılmıştır. 90 °C'de (1 dakika bekle) başlayan kolon sıcaklığı 30 °C/dak artarak 210 °C'ye (1 dakika bekle) çıktıktan sonra 10 °C/dak artarak 250 °C'ye (1 dakika bekle) daha sonra 1 °C/dak artarak 270 °C'ye (1 dakika bekle) ve en son 5 °C/dak artarak 280 °C'ye (5 dakika

bekle) çıkacak şekilde ayarlanmıştır. 50-550 kütle/yük aralığında tarama (SCAN) modunda elde edilen kromatogramlar kapsamlı bir pestisit kütüphanesi olan Wiley/NIST (W9N11) içeriği ile eşleştirilmiştir.

BULGULAR

Semt pazarlarından ve tezgah altı diye tabir edilen satıcılardan toplanan numunelerde tespit edilen tüm maddeler Tablo 2'de verilmiştir. Numunelerde tespit edilen etken maddelerin örneklerde görülme sıklığı, özellikleri, Wiley/NIST kütüphanesi ile eşleştirme sonucu elde edilen benzerlik oranları Tablo 3'te özetlenmiştir. Nitel değerlendirme sonucunda 6 adet örnekte etken maddesi klorpirifos-etil olan Dursban, hepsi farklı olmak üzere birer örnekte ise diklorvos, aldicarb ve sipermetrin bulunduğu görülmüştür. Analiz sonucunda örneklerde tespit edilen etken maddelerin, Biyosidal Ürünler Yönetmeliği Ek 5'te 3. ana grup altında 18. ürün tipi olarak sınıflandırılan insektisit ve akarisitler grubuna giren maddeler olduğu belirlenmiştir. Söz konusu maddeler, tarımsal faaliyetlerde haşere kontrolünde kullanıldığı takdirde "bitki koruma ürünü olarak" ele alınmaktadır. Çalışma kapsamında toplanan ürünlerin halk tarafından hangi amaçla kullanıldığı net olarak bilinemeyeceği gibi kullanım amacına göre bitki koruma ürünü ve/veya biyosidal ürün niteliği taşıması söz konusudur. Bu nedenle, bulguların değerlendirilmesinde her iki madde grubuna yönelik yasal düzenlemelerdeki hükümler dikkate alınmıştır.

Etken maddelerin yanı sıra örneklerde en fazla tespit edilen diğer maddeler Şekil 1'de gösterilmiştir. Örneklerde %5,26-47,4 aralığında değişen oranlarda sebasik asit, merkaptan, propiyonik asit vb. gibi yardımcı maddeler tespit edilmiştir.

Analiz sonucu elde edilen maddeler, paket üzerindeki ürüne ait tanııtım bilgisi ile karşılaştırılmıştır (Tablo 4). Etiketli bulunan örnekler içerisinden 4 tane örnekteki etken maddenin etiket içeriği ile uyumlu olduğu görülmüştür. Bulunan diğer maddeler ise paket üzerinde niteliği belirtilmemiş ancak dolgu maddesi şeklinde genel olarak ifade edilen ve dolgu maddesi olduğu düşünülen maddelerdir.

Tablo 2. Örneklerde tespit edilen maddeler

Örnek No	Alındığı yer	Etken madde	Dolgu maddesi
1	Dedeman kapalı pazarı	-	Formik asit, merkaptan, sebasik asit, dodekanoik asit
2	Yeşilbahçe kapalı pazarı	-	Dibenzilamin, oktadin, üre, ksilen
3	Yeşilbahçe kapalı pazarı	Klorpirifos-etil	Propiyonik asit, d-allotreeonine
4	Etiler açık pazarı	-	Propiyonik asit, sebasik asit
5	Etiler açık pazarı	-	Benzen, ksilen, merkaptan, sebasik asit, propiyonik asit
6	Etiler açık pazarı	Diklorvos	Merkaptan, ksilen, sorbitol, sebasik asit, karbonik asit
7	Meltem açık pazarı	-	Merkaptan, propiyonik asit, sülfirik asit
8	Sigorta kapalı pazarı	-	Merkaptan, oxaly chloride, azetidine, karbonik asit, sülfirik asit
9	Manavgat	Aldicarb	Merkaptan, formik asit, karbonik asit
10	Manavgat	-	Merkaptan, propiyonik asit, sülfirik asit
11	Doğu Garajı	Klorpirifos-etil	Propiyonik asit, sülfirik asit
12	Kumluca	Sipermetrin	Merkaptan, Propiyonik Asit, Tert-butyl Hydroperoxide
13	Sigorta kapalı pazarı	-	-
14	Sigorta kapalı pazarı	-	Sebasik asit
15	Lara-Güzeloba pazarı	Klorpirifos-etil	Pentacosanol, docosenamide (eryculamide), propiyonik asit
16	Turunçova, Finike	-	Dioktil ftalat, sebasik asit
17	Uncalı kapalı pazarı	Klorpirifos-etil	Azulene, naftaline, sebasik asit
18	Güneş mahallesi	Klorpirifos-etil	Sebasik asit
19	Kepezaltı mahallesi	Klorpirifos-etil	Dkoloropen, sebasik asit

Tablo 3. Tespit edilen etken maddelerin özellikleri ve analiz sonuçlarına ilişkin bilgiler

Örnek no	Tespit edilen etken madde	Formülü	USEPA* kanserojen durumu (18)	Benzerlik oranı (%)**	Görülme sıklığı (%)***
3, 11, 15, 17, 18, 19	Klorpirifos-etil	$C_9H_{11}Cl_3NO_3PS$	Klorpirifos-etil için veri yok. Klorpirifos kanserojen değil	94	31,6
6	Diklorvos	$C_4H_7Cl_2O_4P$	Kanserojen olduğuna dair bulgu var ancak insanlar üzerinde yeterli veri yok	97	5,26
9	Aldicarb	$C_7H_{14}N_2O_2S$	Kanserojen değil	94	5,26
12	Sipermetrin	$C_{22}H_{19}Cl_2NO_3$	İnsanlar için muhtemel kanserojen	93	5,26

* USEPA: Amerika Birleşik Devletleri Çevre Koruma Ajansı

** Analiz sonuçlarının Wiley/NIST kütüphanesi ile eşleştirilmesi sonucu bulunan değer

*** Etken maddenin örneklerde görülme sıklığı

Tablo 4. Etiket bilgisi olan numuneler ile analiz sonuçlarının karşılaştırılması

Örnek no	Etiket bilgisi	Analiz sonucu bulunan içerik
4	%5 malathion, %95 dolgu maddesi	Sebasik asit
6	%20 dichlorvos	Diklorvos, sebasik asit, merkaptan
8	%2 etken madde, %98 dolgu maddeleri	Merkaptan
11	%25 chlorpyrifos ethyl	Klorpirifos-etil
12	%10 w/w alphacypermethrin	Sipermetrin
13	%0,005 w/w brodifacoum, %99,995 w/w dolgu maddeleri ve cezbedici yemler	-
14	%0,05 wafarin, %0,05 malahit yeşili %3,90 buğday unu, %50 kalın buğday kırması, %46 ince buğday kırması	Sebasik asit

TARTIŞMA

Örneklerin %31,6'sında tespit edilen ve klorpirifos-etil etken maddesi içeren Dursban, organofostatlı bir insektisit olup evlerde hamamböceği, pire, karınca ve kene gibi zararlılara karşı kullanılmasının yanı sıra tarımsal alanlarda da zararlılarla mücadele amacıyla kullanılmaktadır. Toprağa uygulandığında uzun süreler toprakta kalır ve insanlara gıdalarla doğrudan ve/veya hava ve deriden temas yoluyla dolaylı bir şekilde bulaşabilir. Kullanım amacı dışında iç ortamlarda gelişigüzel uygulanması sonucu sinir sisteminde hasar, gelişim bozuklukları, anne karnındaki bebeğin beyin fonksiyonlarında kalıcı hasarlar vb. sağlık sorunlarına neden olabileceği çeşitli araştırmalarda gösterilmiştir (19-21). Bu etkileri nedeniyle kapalı alanlarda kullanımı USEPA (Amerika Birleşik Devletleri Çevre Koruma Ajansı, United States Environmental Protection Agency) tarafından 2000 yılında yasaklanmıştır. 2012 yılında ise evler ve rekreasyonel amaçlı yerler de dahil olmak üzere yaşam alanlarına yakın olan yerlerde püskürtülerek uygulanması yasaklanmıştır (22). Ülkemizde klorpirifos-etil ithalatı ve kullanımının yasaklanmasına yönelik alınan karar Gıda Tarım ve Hayvancılık Bakanlığı tarafından 28.03.2016 tarihinde yayınlanmıştır (23). Bu karara göre özetle aşağıdaki hükümler getirilmiştir:

- Klorpirifos-etil aktif maddesi ve bu aktif maddeyi içeren bitki koruma ürünlerinin ithal izinlerinin sonlandırılması,
- Klorpirifos-etil aktif maddesini içeren bitki koruma ürünlerinin etiketlerinde bulunan elma, armut, şeftali, bağ, patates, domates, biber, patlıcan ile meyve ve sebze genel tavsiyelerinin iptal edilmesi, piyasada var ise toplatılması ve satışının sonlandırılması,
- Bu etken maddeyi içeren bitki koruma ürünlerinin yeni ruhsat başvurularının kabul edilmemesi, ruhsat aşamasında olan ürünlerin ise 2018 yılında yapılacak olan değerlendirmeye kadar ruhsat ve tavsiye işlemlerinin askıya alınması,
- Konunun 2018 yılında Bakanlıkça yeniden değerlendirilmesi.

DDVP (2,2-diklorovinil dimetil fosfat) olarak da bilinen diklorvos, insektisit ve akarisit grubuna giren organofostatlı bir pestisitir. Çiftlik ve ev hayvanlarındaki parazitlerin veya açık/kapalı alanlardaki böceklerin kontrolünde kullanılmaktadır. Diklorvos maruziyetinde insanlardaki asetilkolinesteraz enzimi inhibe olarak sinir sisteminin çalışması olumsuz etkilenir. Uçuculuğu yüksek bir madde olduğundan deri, sindirim ve solunum yoluyla vücuda kolayca girebilir (24). USEPA tarafından yapılan risk değerlendirmesinde bu maddenin sucül canlılarda, kuşlarda, küçük memelilerde, bal arılarında ve hedeflenmeyen bazı yararlı organizmalar üzerinde akut ve/veya kronik etkilerinin olduğu belirtilmiştir (25). Ülkemizde imalat ve ithalatı 31.08.2009, kullanımı ise 31.08.2011 tarihinden itibaren yasaklanmıştır (26). Temik ticari adıyla pazarlanan ve bölgede hala kullanımda olan aldıcارب etken maddeli ürün, zararlı böcekler üzerinde etki gösteren bir insektisittir. USEPA tarafından oldukça toksik olarak tanımlanan bu kimyasala maruziyet sonrası insanlarda baş ağrısı, halsizlik, bulanık görme, bulantı gibi etkilerin yanı sıra, yüksek dozlarda maruziyet solunum sistemine hasar vererek ölüme neden olabilmektedir (27). Bu etkileri nedeniyle ülkemizde imalatı ve ithalatı 01.01.2009 tarihinde, kullanımı ise 01.01.2011 tarihinde yasaklanmıştır (26).

DDT adı altında Kumluca ilçesinden temin edilen örnekte DDT ve türevlerine rastlanmamış ancak sipermetrin tespit edilmiştir. Genellikle meyve ve sebzelerdeki böceklerle mücadele amaçlı kullanılan sipermetrinin alfa-, beta-, zeta- ve para- gibi türleri bulunmaktadır. Örnekte tespit edilen türün ise örneğin etiket bilgisinden hareketle alfa-sipermetrin olduğu düşünülmektedir. Ülkemizde alfa-sipermetrine yönelik bir yasal düzenleme bulunmazken, beta-sipermetrinin kullanımı 01.01.2011 tarihinden itibaren yasaklanmıştır (26).

Etken maddelerin yanı sıra örneklerin %47,4'ünde tespit edilen sebasik asit hint yağının alkali koşullarda yüksek sıcaklıklara ısıtılması ile elde edilen 10

karbonlu dikarboksilik asittir (28). Vinil klorür reçinelerine plastikleştirici olarak eklenmesinin yanı sıra sentetik yağlama yağı olarak da kullanılmaktadır (28). Bu maddenin, pestisit üretimi sırasında çözücü olarak kullanıldığı düşünülmektedir. Örneklerde en fazla tespit edilen ikinci madde olan merkaptan, metanol ve hidrojen sülfürden oluşan bir bileşiktir. Pestisit, fungusit, jet yakıtı ve plastik üretiminde kullanılan bir ara ürün olduğundan örneklerde tespit edildiği düşünülmektedir (29). Örneklerde tespit edilen diğer maddelerden olan benzen ve ksilen endüstride ve pestisit üretiminde hammadde, ara ürün ve organik solvent olarak yoğun bir şekilde kullanılmaktadır (30). Bu maddeler, insanlarda, maruz kalınan konsantrasyona göre koma ve ölüme kadar gidebilen zararlı etkiler doğurabilmektedir. USEPA tarafından yapılan kanserojen sınıflandırılmasına göre ksilen kanserojen etkiye sahip değilken, benzen kanserojen özellik gösterebilen bir maddedir (31). Yukarıda özellikleri verilen sebasik asit, formik asit, merkaptan, dodekanoik asit, ksilen, benzen gibi maddelerin alınan numunelere dolgu maddesi veya yardımcı madde olarak eklendiği, dolayısıyla analiz sonuçlarına yansdığı düşünülmektedir.

Sağlık Bakanlığı'nın yetkisinde bulunan Biyosidal Ürünler Yönetmeliği'ne göre biyosidal ürünlerin piyasaya sunulabilmesi için yönetmelikte belirtilen kriterleri sağlaması ve Sağlık Bakanlığı tarafından ruhsatlandırılması gerekmektedir. Öte yandan, Gıda, Tarım ve Hayvancılık Bakanlığı tarafından uygulanan "Bitki Koruma Ürünlerinin Toptan ve Perakende Satılması İle Depolanması Hakkında Yönetmelik" (2) içerisinde:

- Bayiler, bitki koruma ürünlerini gezici olarak işyerleri ve depoları dışında satamazlar.
- Bayiler, bitki koruma ürünlerini, reçetesiz veya Bakanlıkça belirlenen şartlar dışında satamazlar.
- Bitki koruma ürünleri perakende satışlarının, izin belgesi sahibi kişiler nezaretinde yapılması esastır.
- Bayiler, Bakanlıkça onayı bulunmayan, sahte ve kaçak bitki koruma ürünleri ile etiketsiz ve kullanma süresi geçmiş bitki koruma ürünlerini bulundurmaz ve satamazlar.

ifadeleri yer almaktadır. Bu çalışma kapsamında analizi yapılan biyosidal ürünlerin ve bitki koruma ürünlerinin halka açık pazarlarda, denetimsiz ve reçetesiz satılması yönetmeliklerdeki hükümlere uymamaktadır. Ayrıca, analiz edilen 19 adet örneğin sadece 7'sinin üzerinde etiket bulunmakta ve içeriği yazmaktadır. Geri kalan yaklaşık %70'lik kısmı gazete kağıdı arasında, plastik şişelerde, torbalarda etiketsiz ve insanlar ile çok kolay temas edecek şekilde halka arz edilmektedir. Analiz edilen ürünlerin bazılarının içeriğinde insan sağlığı için tehdit oluşturabilecek ve USEPA tarafından kanserojen olarak sınıflandırılmış maddelerin olduğu görülmüştür.

Sonuç olarak söz konusu maddelerin halka açık pazarlarda ve tezgah altı diye tabir edilen satıcılarda gelişigüzel satılması ve alıcılar tarafından bilinçsiz kullanımı çevre ve insan sağlığı açısından risk teşkil etmekte ve yönetmeliklerdeki hükümlere aykırılık göstermektedir. Bu ürünleri, tezgâh altı diye tabir edilen satıcıların temin edip satabiliyor olması ilgili konuda yasadışı ve yaygın bir satış ağı olduğuna işaret etmekte olup bu duruma yönelik denetimlerin artırılması gerekmektedir.

TEŞEKKÜR

Bu çalışma, TÜBİTAK-112Y175 No.lu kariyer projesi kapsamında gerçekleştirilmiştir.

KAYNAKLAR

1. Biyosidal Ürünler Yönetmeliği, Resmi Gazete tarihi/sayısı: 31 Aralık 2009/27449.
2. Bitki Koruma Ürünlerinin Toptan ve Perakende Satılması İle Depolanması Hakkında Yönetmelik, Resmi Gazete tarihi/sayısı: 10.03.2011/27870.
3. Tiryaki O, Canhilal R, Horuz S. Tarım ilaçları kullanımı ve riskleri. Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Derg, 2010; 26 (2): 154-69.
4. Dinçel A, Demli F, Uzun R, Alatan F. Pestisit zehirlenme şüphesi ile gıda toksikolojisi laboratuvarına gönderilen numunelerin GC-MS ile analizi. Türk Hij Den Biyol Derg, 2008; 65 (1): 7-15.
5. Uskun E. Tarım çalışanlarının bitki koruma ürünleri konusunda bilgi ve davranışları. Türk Hij Den Biyol Derg, 2015; 72 (3): 241-54.
6. Turgut C, Gokbulut C, Cutright TJ. Contents and sources of DDT impurities in dicofol formulations in Turkey. Environ Sci Pollut Res, 2009; 16 (2): 214-7.
7. Qiu X, Zhu T. Using the o,p'-DDT/p,p'-DDT ratio to identify DDT sources in China. Chemosphere, 2010; 81 (8): 1033-8.
8. Turgut C, Cutright TJ, Mermer S, Atatanır L, Turgut N, Usluy M, et al. The source of DDT and its metabolites contamination in Turkish agricultural soils. Environ Monit Assess, 2013; 185 (2): 1087-93.
9. Bosch C, Grimalt JO, Fernández P. Enantiomeric fraction and isomeric composition to assess sources of DDT residues in soils. Chemosphere, 2015; 138: 40-6.
10. Can-Güven E, Bolat D, Çelik H, Kurt-Karakuş PB, Gedik K. Semt pazarlarında satılan zararlı canlılarla mücadele ilaçlarından kaynaklanan gizli tehlike. Türk Toksikoloji Derneği III. Bölgesel Toksikoloji Sempozyumu. Haziran, 12-14, İzmir-Türkiye. 2014.
11. Cok I, Yelken C, Durmaz E, Uner M, Sever B, Satır F. Polychlorinated biphenyl and organochlorine pesticide levels in human breast milk from the Mediterranean city Antalya, Turkey. Bull Environ Contam Toxicol, 2011; 86 (4): 423-7.
12. Özkaya G, Çeliker A, Koçer-Giray B. İnsektisit zehirlenmeleri ve Türkiye'deki durumun değerlendirilmesi. Türk Hij Den Biyol Derg, 2013; 70 (2): 75-102.
13. Płonka M, Walorczyk S, Miszczyk M. Chromatographic methods for the determination of active substances and characterization of their impurities in pesticide formulations. Trends in Analytical Chemistry, 2016; in press, doi: 10.1016/j.trac.2016.03.011.
14. Musa U, Hati SS, Mustapha A, Magaji G. Dichlorvos concentrations in locally formulated pesticide (Ota-piapia) utilized in Northeastern Nigeria. Sci Res Essays, 2010; 5 (1): 49-54.
15. Ofordile PC, Okoye PAC, Raphael P. Determination of actual chemical composition of a locally formulated pesticide product in a Nigerian market. IJST, 2014; 3 (4): 244-7.
16. Ofordile PC, Okoye PAC, Abugu OH, Rafael P. Comparative analysis of some brands of pesticides utilized in Eastern Nigerian environment. IJIRD, 2014; 3 (3): 506-11.
17. Lozowicka B, Ilyasova G, Kaczynski P, Jankowska M, Rutkowska E, Hrynko I, et al. Multi-residue methods for the determination of over four hundred pesticides in solid and liquid high sucrose content matrices by tandem mass spectrometry coupled with gas and liquid chromatography. Talanta, 2016; 151: 51-61.
18. USEPA. Chemicals Evaluated for Carcinogenic Potential. U.S. Environmental Protection Agency. Science Information Management Branch, Health Effects Division, Office of Pesticide Programs. 2004.
19. Rauh VA, Perera FP, Horton MK, Whyatt RM, Bansal R, Hao X, et al. Brain anomalies in children exposed prenatally to a common organophosphate pesticide. Proc Natl Acad Sci USA, 2012; 109 (20): 7871-6.
20. USEPA. Human Health Risk Assessment Chlorpyrifos. US Environmental Protection Agency Office of Pesticide Programs. 2000:EPA QA/G-9, QA00 Version, Washington.

21. Fenske RA, Black KG, Elkner KP, Lee CL, Methner MM, Soto R. Potential exposure and health risks of infants following indoor residential pesticide applications. *Am J Public Health*, 1990; 80 (6): 689-93.
22. USEPA. US Environmental Protection Agency Office of Pesticide Programs Reregistration Eligibility Decision for Chlorpyrifos. İnternet adresi: https://www3.epa.gov/pesticides/chem_search/reg_actions/reregistration/red_PC-059101_1-Jul-06.pdf. Erişim tarihi:14.06.2016.
23. Gıda, Tarım ve Hayvancılık Bakanlığı, Gıda ve Kontrol Genel Müdürlüğü, Bitki Koruma Ürünleri Daire Başkanlığı, Chlorpyrifos-ethyl ile ilgili karar. İnternet adresi: <https://bku.tarim.gov.tr/Duyuru/DuyuruDetay/1>. Erişim tarihi:10.06.2016.
24. Dere E, Özdikicioğlu F, Tosunoğlu H. İntraperitoneal diklorvos uygulamasının sıçanların (*Rattus norvegicus*) bazı dokularında glukoz 6-fosfat dehidrogenaz ve malat dehidrogenaz aktiviteleri üzerine etkisi. *Uludağ Üniversitesi Tıp Fakültesi Dergisi*, 2007; 33 (1): 5-10.
25. USEPA. Summary Document Registration Review: Initial Docket. United States Environmental Protection Agency. İnternet adresi: <https://www.regulations.gov/#!documentDetail;D=EPA-HQ-OPP-2009-0209-0003>. Erişim tarihi:14.06.2016.
26. Gıda, Tarım ve Hayvancılık Bakanlığı, Yasaklanan Bitki Koruma Ürünleri Aktif Madde Listesi. İnternet adresi: <http://www.tarimgovtr/Konu/934/Yasaklanan-Bitki-Koruma-Urunleri-Aktif-Madde-Listesi>. Erişim tarihi:24.04.2015.
27. USEPA. Illegal Pesticide Products. United States Environmental Protection Agency. İnternet adresi: <http://www.epa.gov/pesticides/health/illegalproducts/#pet>. Erişim tarihi:25.04.2015.
28. Ogunniyi DS. Castor oil: a vital industrial raw material. *Bioresour Technol*, 2006; 97 (9): 1086-91.
29. Methyl mercaptan [MAK Value Documentation, 2003]. The MAK Collection for Occupational Health and Safety. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. 2012; 218-26.
30. Wang T, Bo P, Bing T, Zhaoyun Z, Liyu D, Yonglong L. Benzene homologues in environmental matrixes from a pesticide chemical region in China: occurrence, health risk and management. *Ecotoxicol Environ Saf*, 2014; 104C (1): 357-64.
31. Alyüz B, Veli S. İç ortam havasında bulunan uçucu organik bileşikler ve sağlık üzerine etkileri. *Trakya Univ J Science*. 2006; 7 (2): 109-16.