

**SIĞIR VE KOYUNLARDA BİR KARBAMAT PESTİSİD OLAN
ALDİKARB'IN SEBEP OLDUĞU BİR
TOPLU ZEHİRLENME OLAYI**

Sezai Kaya*

A mass poisoning case caused by aldicarb, a carbamate pesticide, in cows and sheep

Summary: *In this study, a brief data on carbamate pesticides was given and the results on the liver and stomach content samples obtained from cows and sheep died due to the suspected by poisoning with aldicarb, a carbamate pesticide being used in agriculture, were presented.*

In this experiment, totally 13 samples consisting of five liver samples and five stomach content samples of cows and two stomach contents and one liver sample of sheep were analyzed for the determination of residues of carbamate pesticides, particularly aldicarb, known as Temik on the market.

Pesticides were extracted from the samples by acetonitrile. Pesticide residues were transferred from the mixture of acetonitrile-water into chloroforme by liquid-liquid partition after acetonitrile extract was mixed with the solution of salty water. The residues of pesticide were determined by Thin-layer Chromatography.

Of the 13 samples 12 contained aldicarb ranging from 10 to 200 ppm. The average levels of aldicarb in the stomach content and liver samples of cows were 51 and 36 ppm, respectively. The mean aldicarb levels in the sheep's stomach content and liver samples were 67.25 and 70 ppm, respectively. The highest level of aldicarb in the stomach content was in number 3 cow, whereas the lowest one in number 4 cow.

It is concluded that the levels of aldicarb in liver and stomach content samples were extremely high and that these results definitely suggested a poisoning caused by aldicarb.

Özet: *Bu çalışma Adana'nın Kozan ilçesinde siğir ve koyunlarda görülen bir toplu zehirlenme olayının sebebini ortaya koymak amacıyla yapılmıştır.*

* Dr., A.Ü. Veteriner Fakültesi, Farmakoloji-Toksikoloji Bilim Dalı, Ankara.

Numünelerden pestisid ekstraksiyonu asetonitrille gerçekleştirildi. Asetonitril ekstrakt tuzlu su ile karıştırılarak ortamdan pestisidler sıvı-sıvı partitasyonla kloroforma alındı. Belli bir hacme kadar azaltılan kloroform ekstrakttaki pestisid kalıntıları ince tabaka kromatografi plakalarında referens standartlarla karşılaştırılarak değerlendirildi.

Ölen hayvanlardan elde edilen mide barsak içerikleri ile karaciğer numünelerinde yapılan analizlerde karbamat insektisidlerden Aldikarb bulundu. Yedi hayvandan alınan 13 karaciğer ve mide-barsak içeriği numünesinin 12'sinin 10-200 ppm arasında Aldikarb ihtiva ettiği hesaplandı. En yüksek Aldikarb düzeyine 3 No'lu, en düşük Aldikarb düzeyine ise 4 No'lu ineklerden alınan mide içeriklerinde rastlandı. İneklerden alınan mide içeriği ve karaciğer numünelerindeki ortalama Aldikarb düzeylerinin, sırasıyla, 51 ve 36 ppm, koyun mide içeriği ve karaciğer numünelerindeki ortalama düzeylerin, sırasıyla, 67.25 ve 70 ppm olduğu hesaplandı.

Karaciğer ve mide içeriği numünelerinde belirlenen Aldikarb düzeylerinin çok yüksek ve olayın söz konusu madde ile zehirlenmeden ileri gelmiş olduğu sonucuna varıldı.

Giriş

Modern tarım tekniklerinin kullanıldığı ülkelerde, tarım ürünlerinin üretiminde nitel ve nicel olarak elde edilen başarılar, maki-nalaşma ve sulama vs. yanında, büyük ölçüde, zirai mücadele amacıyla kullanılan pestisidler ve yapay gübre uygulanmasından kaynaklanmaktadır. Ancak, bu bileşiklerin, özellikle pestisidlerin, aşırı ve dikkatsiz ve bazan yersiz kullanımı sonucu çevre tehlikeli biçimde kirlenmekte, ekolojik denge bozulmakta, besin zincirine giren bu maddeler vasıtası ile insan ve hayvan sağlığı tehdit edilmekte ve ölüme kadar varan zehirlenmelere yol açılabilmektedir (8, 10, 14).

Zirai mücadelede kimyasal savaş amacıyla kullanılan pestisidler büyük ölçüde klorlu hidrakerbonlar, organik fosfatlar ve karbamatlar grubuna dahildirler. Bunlardan klorlu hidrokarbon pestisidler çevre ve besin kirlenmesine yol açan kalıcı-kirletici etkileri sebebiyle kullanılmaları son yıllarda ülkemizde sınırlandırılmış ve çoğu ülkede de yasaklanmıştır. Organik fosfat ve karbamat gruplarındaki pestisidlerin benzer etkileri olmamakla beraber, bazılarının orta derecede de olsa kalıcı etkinlik göstermeleri (2, 8) yanında, çoğu evcil hayvanlar ve insanlarda kullanılamayacak kadar güçlü bir zehir özelliği taşırlar (2, 6).

Karbamat pestisidler karbamik asit esterleridirler. Bu bileşikler N-metil ve N,N-dimetil karbamatlar diye iki grupta toplanırlar. İlk grupta karbaril, baygon, karbofuran, promekarb, dioksakarb, formetonat, methiokarb, aldikarb, metomil, aminokarb, banol, minosid, zektran, moban ve tranid; ikinci grupta primikarb, dimetilan, isolan, pirolan, dimetan, piromat gibi pestisidler bulunur (1, 8, 10).

Genel yapısal formüllerinde bulunan kimyasal radikallere göre zirai mücadele ve veteriner hekimlikte karbamatlar insektisid, herbisid, fungisid ve nematosid amaçlarla kullanılırlar (8).

Karbamatlar genellikle suda çözünmezler; organik solventlerde iyi erirler. Asit ortamda dayanıklılık gösteren karbamatlar alkali şartlarda hızla parçalanırlar. Bu sebeple göl vs. gibi durgun sularda birikebilirler. Çoğu 150°C üzerinde parçalanırlar (6, 8).

Karbamatlar sindirim, solunum, deri ve mukozalar gibi değişik yollarla vücuda girdikten sonra asetil kolin esterazı inhibe ederek bir asetil kolin akkümülasyonu ile zehirlenmeye yol açarlar (4, 5, 11, 14). Oluşan zehirlenme akut ve kronik tiptedir. Akut zehirlenmenin başlıca sebepleri şunlardır: İlaçlamadan sonra bulaşık yem ve bitkilerin yenilmesi, ilaçla bulaşık kapla hayvanlara su ya da yem verilmesi, bulaşık kapların çevreye atılması, zirai mücadele amacıyla kullanılan karbamatların bilerek ya da bilmeyerek hayvanlara uygulanması ve veteriner hekimlikte dış parazitlerle mücadele için karbamatların dikkatsiz ve uygunsuz kullanılması (1).

Karbamatların bazıları insan ve hayvanlar için son derece zehirlidirler; Bu sebeple sadece zirai mücadele amacıyla kullanılırlar. Karbamatlardan bazılarının ratlardaki ağızdan *letal doz* 50 miktarı mg/kg olarak şöyledir: Aldikarb (Temik) 0.6-1; Karbofuran (Furadan) 5-11; Aminokarb(Matasil) 30-60; Propaksur(Baygon) 83-104; Karbaril (Sevin) 307-805 (2). Aldikarb'a deri yolu ile maruz kalındığında söz konusu değer 3 mg/kg'dır (6). Karbamatlardan toksisitesi en düşük olanlardan birisi olan Karbaril'in bazı hayvanlardaki *letal doz* 50 miktarları şöyledir (mg/kg): köpek 795; tavşan 210; arı 21; kedi 250; hamam böceği 130; ördek 3000 ve civciv 500 (1, 8).

Karbamat pestisidlerin kronik toksisite riski genellikle azdır. Ancak, çoğunun toprakta ya da bitkilerde orta derecede kalıcı özellikleri vardır ve uygulama alanlarında 4-16 hafta süreyle parçalanmadan kalabilmektedirler (7). İsolan uygulanmadan sonra 10-20 gün, Aldikarb 50 günden fazla kalıcı etkinlik göstermektedir (8, 12).

Karbamat pestisidlerle zehirlenmelerde teşhis organik fosfor-
lularda olduğu gibi klinik belirtilere göre yapılabilir. Ancak, kesin
teşhis ile sebep olan maddenin ve miktarının belirlenmesi laboratu-
var analizleriyle gerçekleştirilebilir.

Bu çalışmada, Adana'nın Kozan ilçesinde karbamat grubu pes-
tisidlerden Aldikarb isimli zirai mücadele ilacının sığır ve koyun-
larda sebep olduğu bir toplu zehirlenme olayından bahsedilmiştir.
Ayrıca, karbamat grubu pestisidlerin özellikleri ile metabolizma
ve toksisitetlerine kısaca değinilmiştir.

Materyal ve Metot

Çalışmada, materyal olarak, Adana'nın Kozan ilçesi Asliye
Hukuk Mahkemesince, Farmakoloji-Toksikoloji Bilim Dalı'na gön-
derilen 5 sığırdan alınan 5 mide-barsak içeriği, 5 karaciğer numü-
nesi ve 2 koyundan alınan 2 mide-barsak içeriği ile bir karaciğer
numunesinden oluşan toplam 13 numüne kullanıldı.

Yukarıda belirtilen numüneler karbamat grubu pestisidler
yönünden analiz edildiler. Numünelerden pestisidlerin ekstraksi-
yonu Tewari ve Sigh (13) tarafından bildirilen ve Kaya (9)'nın kü-
çük değişikliklerle uyguladığı yöntemle yapıldı. Temizlenmiş-yo-
ğunlaştırılmış ekstrakttaki pestisid kalıntılarının belirlenmesi ince-
tabaka kromatografisi ile Ceylan'a (3) göre gerçekleştirildi. Sonuç-
lar ppm olarak değerlendirildi.

Bulgular

İnek ve koyunlardan alınan mide-barsak içeriği ve karaciğer
numünelerinde, yapılan toksikolojik analiz sonucunda, karbamat
grubu pestisidlerden Aldikarb(Temik) bulundu. Sonuçlar Tablo
1'de verilmiştir.

Tablo incelendiğinde, analiz edilen 5 sığır mide-barsak içeriği
ve karaciğer numunesindeki ortalama Aldikarb düzeyinin, sıra-
sıyla, 51 ve 36 ppm; iki koyun mide içeriğindeki kalıntı düzeyinin
ortalama 67.25 ppm, bir koyun karaciğerindeki kalıntı miktarının
70 ppm olduğu hesaplanmıştır. En yüksek Aldikarb düzeyinin 3
No'lu ineğin mide içeriğinde, en düşük Aldikarb düzeyinin ise 4
No'lu ineğin mide içeriğinde olduğu görülmüştür.

Tablo 1. Marazi maddelerde belirlenen Aldikarb düzeyleri

Hayvanın cinsi	Materyal çeşidi	Belirlenen Aldikarb düzeyi ppm
İnek, Güney kırmızısı	Mide içeriği	10
	Karaciğer	30
İnek, Holstein	Mide içeriği	10
	Karaciğer	60
İnek, Güney kırmızısı	Mide içeriği	200
	Karaciğer	40
İnek, Güney kırmızısı	Mide içeriği	5
	Karaciğer	50
İnek, Güney kırmızısı	Mide içeriği	30
	Karaciğer	-
Koyun, Akkaraman	Mide içeriği	120
	Karaciğer	70
Koyun, Akkaraman	Mide içeriği	15

Tartışma ve Sonuç

Organik fosforlu ve karbamat grubundaki pestisidlerin veteriner hekimlikte ve tarımdaki kullanımları giderek artmaktadır. Son yıllarda, özellikle karbamatlar olmak üzere her iki gruptan zirai mücadele amacıyla piyasaya çıkarılan spesiyalitelere sayısında katlamalı artışlar olmuştur (10).

Sığır ve koyunlara ait mide içeriği ve karaciğer numunelerinde belirlenen Aldikarb düzeylerinin karşılaştırılabilmesi için literatür bilgiye rastlanamamıştır. Söz konusu maddenin son derece güçlü bir zehir özelliği göstermesi sebebiyle (2), bunun, kullanımının da o ölçüde sınırlı kalmasından ileri geldiği sanılmaktadır. Ülkemizde de sadece bir ruhsatlı spesiyalitesinin bulunması (10) bunu göstermektedir. Zira, Aldikarb ağızdan kullanıldığında Arsenik ya da Strikninden daha güçlü bir zehir özelliği taşımaktadır (2).

Karbamat grubu bileşiklerinin çoğunun evcil hayvanlardaki toksisitelerine ilişkin bilgi birikimi az olduğu gibi, zehirlenerek ölen hayvanlardan alınan otopsi materyali numunelerinde değişik karbamat pestisidlere ait kalıntı düzeyleriyle ilgili bilgi de son derece

kısıtlıdır; Aldikarb da dahil bazıları için herhangi bir bilgiye rastlanamamıştır.

Adana'nın Kozan ilçesi Asliye Hukuk Mahkemesinden gönderilen sığır ve koyunlara ait marazi maddelerde son derece toksik ve çok yüksek düzeylerde Aldikarb isimli karbamat pestisid belirlenmesi zehirlenme ve takiben görülen ölüm olaylarının anılan maddeden ileri geldiğini göstermektedir.

Kaynaklar

1. **Acet, H.A.** (1983): *Karbamat grubu pestisidlerle deneysel zehirlenmelerde zehirin iç organlardan ekstraksiyonu, identifikasyonu ve tayini üzerine kimyasal araştırmalar*. Doktora tezi. Elazığ.
2. **Booth, N.H. and McDonald, L.E.** (1982): *Veterinary Pharmacology and Therapeutics*. Fifth edition. The Iowa State Univ. Press, Ames.
3. **Ceylan, S.** (1980). *Organik fosforlu, karbamat ve organik klorlu pestisidlerin ince-tabaka kromatografisinde kromojenik ayırıcılarla sistematik analizi*. A.Ü. Vet. Fak. Derg., 27(3/4): 440-466.
4. **Dorough, H.W.** (1967): *Carbaryl-C¹⁴ metabolism in lactating cow*. J. Agr. Food Chem., 5:261-266.
5. **Dorough, H.W.** (1970). *Metabolism of insecticidal methylcarbamates in animals*. J. Agr. Food Chem., 18:1015-1022.
6. **Doull, J.D., Klassen, C.D. and Admur, M.O.** (1980): *Casarett and Doull's Toxicology*. Second edition. Macmillan Publishing Co., Inc. New York.
7. **Harris, C.R.** (1969): *Laboratory studies on the persistence of biological activity of some insecticides in soil*. J. Ecol. Entomol., 62: 1437-1441.
8. **Kaya, S.** (1979): *Karbamat insektisidler*. Seminer notları. Farmakoloji-Toksikoloji Seminer salonu. 19 Aralık 1979.
9. **Kaya, S.** (1985). *Organik fosforlu, klorlu ve karbamat insektisidlerin biyolojik materyalden birlikte ekstraksiyonunu takiben ince-tabaka kromatografisi ile belirlenmeleri* (yayına hazırlanmakta).
10. **Kozan, M.** (1982): *Toksikolojik yönden önemli pestisidlerin ince tabaka kromatografisiyle sistematik kontrol analizi*. Uzmanlık Tezi. Ankara.
11. **Paulson, G.D., Zaylskie, R.G., Zenr, M.V., Portnay, C.E. and Fail, V.J.** (1970): *Metabolism of carbaryl (1-naphthyl-methylcarbamate) in chicken urine*. J. Agr. Food. Chem., 18:110-115.
12. **Rasul, A.R. and Howell, J.C.** (1974): *The toxicity of some dithiocarbamate compounds in young and adult domestic fowl*. Toxicol. Appl. Pharmacol., 30:67-78.
13. **Tewari, S.N. and Sigh, R.** (1979): *Thin-layer chromatographic technique for the seperation and identification of carbamate pesticides in post mortem material*. J. Chromatogr. 172:528-530.
14. **W.H.O.** (1974). *Evaluation of some pesticide residues in foods*. 1-485.