

**NKUBAP.03.GA.17.101 nolu proje**

**DOMATES VE HIYARLARDA PESTİSİT KALINTISI VE  
AĞIR METAL TESPİTİ, ALINABİLECEK ÖNLEMLER  
ÜZERİNE BİR ARAŞTIRMA: TEKİRDAĞ (TÜRKİYE) VE  
MAMUŞA (KOSOVA) ÖRNEĞİ**

**Yürütücü: Doç.Dr.Hasan Murat VELİOĞLU  
Araştırmacılar: Doç.Dr.Özgür SAĞLAM  
Dr.Öğr.Üyesi Serap DURAKLI VELİOĞLU  
Dr.Öğr.Üyesi Kadir Gürbüz GÜNER**

**2019**

## ÖNSÖZ

Bu proje ile pilot bölge olarak seçilen Tekirdağ (Türkiye) ve Mamuşa (Kosova) illerinde yetiştirilen domates ve hıyarlarda pestisit etken maddeleri ve ağır metal varlığı tespit edilmeye çalışılmıştır. Endüstriyel ziraat uygulamalarında kullanılan pestisitlerin son ürünlerdeki kalıntı düzeylerinin belirlenmesi ve farklı kaynaklardan bitkilere bulaşabilen ağır metallerin tespit edilmesi neticesinde bir durum tespiti yapabilmek projenin hedefleri arasında belirlenmiştir. LC-MS/MS ve ICP-OES yöntemleri kullanılarak elde edilen sonuçların yorumlanarak olası kontaminasyonların kaynaklarını tespit etmek ve zirai uygulamaların bu sonuçlarla bağlantıları hakkında her iki lokasyondaki ilgilileri bilgilendirmek projenin bir diğer hedefidir. Son olarak Türkiye ve Kosova arasında akademik bir işbirliği oluşturarak özellikle Kosova'dan projeye dâhil olan yüksek lisans öğrencisinin analizlere katılımı neticesinde bilimsel altyapısını güçlendirmek de projenin hedefleri arasında öngörülmüştür. Proje kapsamında hem Tekirdağ hem de Mamuşa'da farklı üretim-satış noktalarından taze olarak tedarik edilen 21 domates ve 17 hıyar örneğinde, bulunması muhtemel, 8 adet pestisit etken maddesi ve 26 adet element taraması yapılmıştır. Ürünlerin pestisit ve ağır metal kontaminasyonu yönünden genel olarak güvenli olduğu belirlenmiştir. Gerçekleştirilen proje Tekirdağ Namık Kemal Üniversitesi tarafından NKUBAP.03.GA.17.101 no ile Genel Amaçlı Araştırma Projesi olarak desteklenmiştir.

## İÇİNDEKİLER

1. Giriş	1
2. Gereç ve Yöntem	7
2.1. Materyal	7
2.2. Örnek hazırlama	7
2.3. Pestisit kalıntısı analizi	7
2.3.1. Domates ekstraksiyon metodu	7
2.3.2. Hıyar ekstraksiyon metodu	8
2.4. Elemental analiz	9
3. Bulgular ve Tartışma	10
3.1. Domateste pestisit kalıntısı tespiti	10
3.1.1. Geri kazanım çalışması sonuçları	10
3.1.2. Pestisit kalıntısı analiz sonuçları	11
3.2. Hıyarlarda pestisit kalıntısı tespiti	13
3.2.1. Geri kazanım çalışması sonuçları	13
3.2.2. Pestisit kalıntısı analiz sonuçları	13
3.3. Elemental analiz sonuçları	16
3.3.1. Elemental analize ait tespit limiti ve değerlendirme limiti	16
3.3.2. Domates örneklerinde elemental analiz sonuçları	17
3.3.3. Hıyar örneklerinde elemental analiz sonuçları	18
4. Sonuç	19
Kaynaklar	20

## ÇİZELGE VE ŞEKİL LİSTESİ

Çizelge 1.1. Domates ve Hıyar yetiştiriciliğinde yaygın zararlı, hastalık, önerilen etkili maddeler, bekleme süreleri ve MRL değerleri	4
Çizelge 3.1. Domates pestisit etken maddeleri geri kazanım sonuçları	10
Çizelge 3.2. Domates örneklerinde pestisit kalıntısı sonuçları	12
Çizelge 3.3. Hıyar pestisit etken maddeleri geri kazanım sonuçları	13
Çizelge 3.4. Hıyar örneklerin pestisit kalıntısı sonuçları	15
Çizelge 3.5. Elemental analize ait LOD ve LOQ değerleri	16
Çizelge 3.6. Domates örneklerinin elemental kompozisyonu	17
Çizelge 3.7. Hıyar örneklerinin elemental kompozisyonu	18
Şekil 3.1. (a) Abamectin, (b) acetamiprid ve (c) carbendazim kalıntısı tespitinde elde edilen kalibrasyon eğrileri	11

## ÖZET

Proje kapsamında Tekirdağ ve Mamuşa'dan toplanan 21 domates ve 17 hıyar numunesinde pestisit etken maddeleri ve elemental kompozisyon analizleri gerçekleştirilmiştir. Pestisit etken maddeleri olarak abamectin, acetamiprid, carbendazim, chlorpyrifos methyl, imidacloprid, metaflumizone, propineb ve indoxacarb seçilmiştir. Elemental analizde ise ağır metaller dahil 26 elementin taraması yapılmıştır. Pestisit etken madde analizinde sıvı kromatografisi kütle spektrometrisi (LC-MSMS), elemental analizde indüktif olarak eşleşmiş plazma atomik emisyon spektrometrisi (ICP-OES) kullanılmıştır.

İncelenen örneklerin hiçbirisinde maksimum kalıntı limiti (MRL) üzerinde pestisit etken maddesi saptanmamıştır. Ancak özellikle Mamuşa örneklerinde propineb ve acetamiprid kalıntısına rastlanması, bu etken maddeleri içeren pestisitlerin kullanımına işaret etmekte ve dikkatli olunması gerektiğini düşündürmektedir.

Elemental analiz sonuçları incelendiğinde ise kurşun, kadmiyum ve civaya rastlanmaması olumlu bir durumdur. Ancak Tekirdağ'dan toplanan 11 domates örneğinin 6 tanesinde kalay ve bir tanesinde nikele rastlanmıştır. Yine Tekirdağ'dan toplanan 7 hıyar örneğinin birinde alüminyum ve birinde de nikele rastlanmıştır. Mamuşa örneklerinden elde edilen sonuçlar irdelendiğinde ise 10 domates örneğinin 3 tanesinde kalaya rastlandığı görülmektedir. Hıyar örnekleri sonuçları ise bu ürünlerin üretiminde uyarıcı tedbirlerin alınmasını gerektirecek şekilde iki örnekte kalay ve iki örnekte alüminyum tespit edildiğini göstermektedir.

Proje kapsamında Kosova Priştina Üniversitesi'nden bir yüksek lisans öğrencisi Üniversitemizi ziyaret ederek tüm enstrümental analizlere katılmıştır. Projenin iki ülke arasındaki bilimsel işbirliğine de katkı sunduğu düşünülmektedir.

## **ABSTRACT**

In this project, 21 tomato and 17 cucumber samples obtained from Tekirdağ and Mamuşa were analyzed for pesticide active substances and elemental composition. Active substances screened in this project were abamectin, acetamiprid, carbendazim, chlorpyrifos methyl, imidacloprid, metaflumizone, propineb and indoxacarb. Additionally, 26 elements were examined in tomato and cucumber samples. Liquid chromatography-mass spectrometry/mass spectrometry (LC-MSMS) and inductively coupled plasma–optical emission spectrometry (ICP-OES) were used for pesticide and elemental analysis, respectively.

None of the samples found as containing pesticide active substance over maximum residue limit (MRL). However, propineb and acetamiprid residues were found in the samples from Mamuşa. Owing to the fact that, the authorities may be warned that they should take precaution about the excessive use of the pesticides containing these active substances.

It is favorable that residue of lead, cadmium and mercury was not found in the samples. However, 6 out of 11 tomatoes contain tin and one contains nickel in Tekirdağ test group. Also one cucumber sample from Tekirdağ contains aluminium and one contains nickel. On the other hand, 3 out of 10 tomato samples from Mamuşa contain tin. Due to the existence of tin and aluminium in 2 samples from Mamuşa, the authorities and the producers should be warned.

Finally, Master of Science student from Kosovo get involved to all instrumental analysis during the project in Tekirdağ which was helpful in the meaning of scientific cooperation between two countries.

## 1. GİRİŞ

Son yıllarda tarımsal ürünlerin güvenilirliği ve sağlık üzerine olası etkileri üzerindeki tartışmalar artmış olup, tüketiciler güvenli gıdaya ulaşma konusunda daha fazla sorgulayıcı tavır sergilemeye başlamıştır. Diğer taraftan ülkeler tarafından üretilen tarımsal ürünlerin, gerek iç pazarda gerekse uluslararası ticarete değerlendirilmesi esnasında, belirli sağlık kriterlerine uygun olması gerekmektedir. Bu hususta birçok ülke kendi mevzuat ve düzenlemelerini yayınlarken, Avrupa ve dünyada tarımsal ürünlerin güvenliğinden sorumlu yetkili kuruluşlar da bu ürünler üzerindeki denetimlerini arttırmıştır. Gıda olarak tüketilen sebze ve meyvelerin besleyici bileşenleri, fiziksel ve mikrobiyolojik kalite özellikleri önemini her zaman korurken, bu ürünlerde bulunabilen sağlığa zararlı kalıntıların miktarları da son yıllarda önemli bir kalite unsuru haline gelmiştir. Özellikle zirai mücadele amacıyla kullanılan pestisitlerin ve çevresel kaynaklı ağır metallerin sebze ve meyvelerdeki kalıntıları birçok ülkede çok katı kurallarda sınırlandırılmış olup, bu sınırlara uygun olmayan ürünler tüketicilere sunulamamaktadır.

Tarım ürünlerini zararlı böcekler, patojen organizmalar ve yabancı otlardan korumak, kalitesini ve verimi arttırmak için tarımsal savaşım yöntemleri uygulamak kaçınılmaz olmuştur. Bu yöntemlerin birisi de tarım ilaçlarının (pestisitler) kullanıldığı kimyasal savaşımdır. Kimyasal savaşımın diğer savaş yöntemlerine göre en büyük avantajı hızlı sonuç vermesidir. Ancak bilinçsiz ve kontrolsüz olarak kullanıldığında çevre ve ürün üzerinde kalıntı sorunlarının ortaya çıkması kaçınılmaz bir durumdur. Pestisit kalıntıları; bir gıda, tarımsal ürün veya hayvan yeminde pestisit kullanımı sonucu kalan herhangi bir madde veya maddeler grubudur. Bu terim, pestisitlerin dönüşüm ürünleri, metabolitleri, reaksiyon ürünleri ve toksikolojik önemi olabilen safsızlıklar gibi tüm pestisit türevlerinin ppm (mg/kg) cinsinden miktarını ifade etmektedir. Bu kalıntı değeride MRL olarak adlandırılmakta olup tarımsal ürünlerde ve hayvansal yemlerde bulunması kabul edilmiş, iyi bir tarımsal uygulama sonucu kalan pestisit kalıntısının ppm (mg/kg) cinsinden maksimum konsantrasyonudur.

Pestisit kalıntı çalışmaları dünyada ilk olarak 1950'li yıllarda başlamıştır. İngiltere'de bu tip çalışmaların 1960'lı yıllarda planlandığı ve yürütüldüğü görülmektedir. Ülkemizde pestisit kalıntıları ile ilgili çalışmalara 1959 yılında Ankara Zirai Mücadele İlaç ve Aletleri Araştırma Enstitüsünde Kalıntı Analiz Laboratuvarının kurulmasıyla başlanmıştır (Durmuşoğlu ve Çelik, 2001).

Gerçekleştirilen projenin öneri aşamasında Mamuşa (Kosova) ve Tekirdağ'da yetiştirilen domates ve hıyarlarda bulunması muhtemel 10 farklı pestisit etken maddesinin LC-MS/MS yöntemiyle, yine bu ürünlerde bulunması muhtemel 4 farklı ağır metalin de ICP-OES yöntemiyle belirlenmesi hedeflenmiş olup proje sonucunda 8 pestisit etken maddesi, 4 ağır metal ve bunların yanında 21 element için de veriler elde edilmiştir. Yapılan kantitatif analiz sonuçları kullanılarak proje bölgelerindeki durum tespiti ve tarama çalışması gerçekleştirilmiş olup, özellikle Kosova Priştina Üniversitesi'nden projeye dahil olan araştırmacıların kromatografik analizler konusunda tecrübe kazanmaları sağlanmıştır. Üniversitemizin uluslararası proje deneyimini artırma yönünde katkı sağladığı düşünülen çalışmanın yayınlanması neticesinde konuyla ilgili paydaşların bilgi sahibi olacağı düşünülmektedir.

Türk Gıda Kodeksi Bulaşanlar Yönetmeliği'nde, bulaşan; gıdaya kasten ilave edilmeyen ancak gıdanın birincil üretim aşaması dahil üretimi, imalatı, işlenmesi, hazırlanması, işleme tabi tutulması, ambalajlanması, paketlenmesi, nakliyesi veya muhafazası ya da çevresel bulaşma sonucu gıdada bulunan hayvan tüyü, böcek parçası gibi yabancı maddeler hariç olmak üzere her tür maddeyi ifade etmektedir (Türk Gıda Kodeksi Bulaşanlar Yönetmeliği, 2011).

Domates, patlıcangiller (Solanaceae)'den olup latince 'Lycopersicon lycopersicum (Syn. L. esculentum)', ve Hıyar kabakgiller (Cucurbitaceae)'den olup latince *Cucumis sativus* L. olarak adlandırılır. 2012 verilerine göre dünyada 57,2 milyon hektar alanda yaş sebze üretimi yapılmıştır. Ülkemiz, 2014 yılı verilerine göre 2.042.360 milyon ton ile dünya sebze üretiminde % 6,6'lık paya sahip olup 4.sırada yer almaktadır (Anonim, 2014). Söz konusu alanda yetiştirilen toplam yaş sebze 1,1 milyar ton olup, domates yaklaşık 170 milyon tonluk üretimi ile dünyada en çok yetiştirilen yaş sebze ürünüdür (FAO,2017). Diğer taraftan, Kosova'nın 1.1 milyon hektar tarım arazisinin yaklaşık 588.000 hektarı (%53'ü) ekilebilir alandan oluşmaktadır ve ekilebilir arazi açısından oldukça şanslı bir ülkedir. Halen 260.000 hektarlık alan ekilebilir arazi olarak kullanılmaktadır. Tarım alanlarının %80'i şahıslara ait olup, aileler geçimini tarımdan sağlamaktadır. Bunun %35'i 1,5 hektardan küçük ve etkin olmayan çiftliklerden oluşmaktadır. Ülkede yaklaşık 30.000 hektarlık arazide sebze tarımı yapılmakta olup özellikle gıda ve tarım ürünlerinin kalite standartları ile ilgili ciddi problemler yaşanmaktadır (Anonim, 2017).

Priştina Üniversitesi Ziraat ve Veterinerlik Fakültesi bünyesinde bölgenin tarımsal üretimi konusunda çalışmalar yapılmaktadır. Gerek altyapı gerekse yetişmiş uzman eleman eksikliğinden kaynaklı olmak üzere spektroskopik ve kromatografik analizlere dayalı ileri araştırmalar konusunda ilgili bölümlerde bir takım eksikliklerin yaşandığı bilinmektedir. Üniversitemiz hem altyapı olanakları hem de uzman personeli ile uluslararası ikili işbirliklerine büyük önem vermekte, sadece bölgemizde değil yakın coğrafyadaki ülkelerde de ortak projeler yürütülmesine olumlu yaklaşmaktadır. Bu bağlamda, Mamuşa bölgesi ve bölgemiz için önemli tarım ürünlerinden olan, tüm yıl boyunca gerek açık alanda gerekse sera ortamında üretimi yapılan domates ve hıyarlarda yapılacak ortak bir durum tespiti-tarama (survey) çalışmasının her iki üniversite ve ülke için önemli bir başlangıç olabileceği düşünülmüştür.

Literatürde Kosova'da üretilen ürünlerdeki pestisitler, ağır metaller veya bu ürünlerin elemental kompozisyonu ile ilgili çalışma bulunmamaktadır. Tekirdağ'da üretilen ürünlerdeki pestisit ve ağır metal kalıntılarına ilişkin çalışma sayısı ise sınırlıdır. Bu nedenle gerçekleştirilen proje ile, Mamuşa ve Tekirdağ'da üretilen domates ve hıyarlarda pestisit ve ağır metal kalıntıları hakkında bilgi sahibi olunmuştur.

Literatür incelendiğinde ülkemizde ve dünyada tarımsal ürünlerdeki sağlığa zararlı kalıntılar konusunda önemli çalışmalar yapıldığı görülmektedir. Güvener ve ark. (1986), yaptıkları çalışma sonucunda toplam 152 örnek üzerinde (23 adet elma, 25 adet narenciye, 12 adet şeftali, 21 adet kiraz, 14 adet üzüm, 16 adet domates, 13 adet hıyar, 10 adet patlıcan, 14 adet biber ve 4 adet taze fasulye) parathion-methyl, azinphos-methyl, chlorpyrifos-methyl, chlopyrifosethyl, cypermethrin, deltamethrin, diclorvos, dimethoate, diazinon, endosulfan, dithiocarbamate, fenthion, fenitration, formotion, malathion, methidathion, bromopropylate, pirimiphos-methyl,



triazophos, bromophos, methamidophos ve organik bakır kalıntı analizleri yapılmış ve iki adet domates örneğinde methamidophos, bir adet biber örneğinde methidathion ve bir adet üzüm örneğinde parathion-methyl kalıntısının toleransın üzerinde olduğunu kaydetmişlerdir.

Karaca ve ark. (1994), yaptıkları çalışma sonucu Antalya, Mersin ve Muğla illerindeki seralardan toplanan toplam 62 adet domates, hıyar ve biber örneğinde çeşitli pestisitlerin kalıntılarını incelemişler, Antalya seralarında toplanan biber örneklerinde yapılan çalışma sonucunda, DTC 0,05 – 0,27 ppm, organik bakır 0,22 ppm, carbendazim 0,76 ppm, benomyl 1,28 ppm, methamidophos 0,005 ppm, buprofezin 0,10 ppm; Mersin seralarından alınan biber örneklerinde DTC 0,49 – 1,44 ppm, captan 0,44 ppm, ethoprophos 0,05 ppm, methamidophos 0,93 ppm; Muğla seralarından alınan biber örneklerinde ise DTC 0,00 – 1,23 ppm, organik bakır 0,95 ppm, benomyl 0,75 ppm, captan 0,06 ppm, carbendazim 0,43 ppm, diclorvos 0,006 ppm, endosulfan 0,0003 – 0,04 ppm, lambda-cyhalothrin 0,37 ppm, methamidophos 0,12 – 0,23 ppm tespit etmişlerdir.

Aysal ve ark. (1998), tarafından domates yetiştiriciliğinde Yeşilkurt, Yaprakbitleri, Bozkurt ve Danaburnuna karşı yaygın olarak kullanılan organik fosforlu insektisitlerden biri olan chlorpyrifos' un domates ve domates ürünlerindeki kalıntısını belirlemek için denemeler yapılmıştır. Domates bitkisinde en yüksek kalıntıya yapraklarda rastlandığı görülmektedir. Domates ve domates ürünlerindeki toplam kalıntı miktarlarına bakıldığı zaman ise salçada erken sezonda kalıntı miktarının en yüksek olduğu belirtilmektedir.

Büyükkurvey ve ark. (1998), domates ve hıyarlarda ethylenebis ve ethylenethiourea kalıntılarını araştırmışlardır. Yapılan çalışma sonucu bulunan kalıntı miktarları toleransları ile kıyaslandığında; mancozeb'li ilaç uygulanan domateslerde 5. günde, maneb'li ilaç kullanılanlarda 2. günde ayrıca mancozeb ve maneb'li hıyarlarda ise sırasıyla 3. ve 5. günde EBDC kalıntılarının tolerans değerine düştüğü belirtilmiştir. Ancak asıl riski bu ilaçların dönüşüm ürünü olan ETU teşkil ettiğinden bu ilaçlarla yapılan araştırmalarda ETU kalıntı miktarının göz önünde bulundurulmasının uygun olacağı bildirilmektedir.

Arias ve ark. (2014), Kolombiya Bogota'da en çok tüketilen ürünlerden biri olan domates 24 pestisit için kalıntının olup olmadığı araştırılmıştır. Sadece tek bir pestisitte (carbendazim) maksimum kalıntı limiti (MRL) aşılmıştır. Örneklerin % 70,5'inde en az bir pestisit kalıntısına rastlanılmış bu değerlerin Bogota halk sağlığı açısından kabul edilebilir değerler arasında olduğu saptanmıştır.

Khan ve ark. (2012)'nin yürüttüğü çalışmada bamya, domates, patlıcan, karnabahar ve ıspanak'tan oluşan 5 sebzedden 300 örnek incelemişlerdir. Araştırmaların sonucunda kalıntı en çok cypermethrinde (% 8) bulunmuştur. Hemen arkasından lambdacyhalothrin (% 5.6), chlorpyrifos (% 2.8) ve emamectin, methomyl, metalaxyl (%1,9) de bulunmuştur.

Ahat Şarkaya (2015), Domates ve biberde pestisitlerin parçalanma kinetiği ile ilgili yaptığı çalışmada domateste ilk uygulamada Deltamethrin hariç Acetamiprid,

Chlorantraniliprole ve Lambda Cyhalotrinde pestisit parçalanmasının daha az olduğu gözlemlenmiştir.

Osman ve ark. (2010), Suudi Arabistan'da 160 farklı yerli ve sebze ürünlerinde kalıntı denemesi çalışması yürütmüş, 23 farklı pestisit kalıntıya sebep olup olmadığını araştırmıştır. 160 örnekten 89 tanesinde pestisit kalıntısına rastlanılmış, 53 tanesinde ise maksimum kalıntı limitinin üzerinde değerler bulunmuştur. Domatesde en yüksek konsantrasyon tolclofos-methy etkili maddesi (1 7.312 mg/kg), marulda (ethiofencarb 7.648 mg/kg), domatesde lahanada (chlorpyrifos ethyl 6.207 mg/kg), havuçta (heptanophos 3.267mg/kg), yeşil biber ve patlıcanda (carbaryl 2.228 ve 1.917 mg/kg) şeklinde bulunmuştur.

Ülkemizde yaygın olarak tarımı yapılan domates ve hıyarlarda sıklıkla kullanılan pestisit etken maddeleri ve bu maddelere ait teknik bilgiler Çizelge 1.1'de sunulmuştur. Proje planlamasında da bu listede yer alan etken maddelerin ürünlerde tespitinin yapılması öngörülmüş olup iki etken madde hariç tamamı için analizler yapılmıştır.

Çizelge 1.1. Domates ve Hıyar yetiştiriciliğinde yaygın zararlı, hastalık, önerilen etkili maddeler, bekleme süreleri ve MRL değerleri

Sıra No	Etken Madde Adı	Hastalık- Zararlı	Bekleme Süresi	EU MRL's
1	Metaflumizone	Domates Güvesi	3	Tomato: 0,6 Cucumber: 0,4
2	Indoxacarb	Domates Güvesi	3	Tomato and cucumber: 0,5
3	Lambda cyhalothrin	Domatesde Yeşilkurt	3	Tomato and cucumber: 0,1
4	Pirimicarb	Yaprak biti	7	Tomato: 0,5 Cucumber: 1
5	Imidacloprid	Yaprak biti	7	Tomato: 0,5 Cucumber: 1
6	Chlorpyrifos methyl	Bozkurt	7	Tomato: 0,5 Cucumber: 0,05
7	Abamectin	Kırmızı Örümcek	3	Tomato: 0,09 Cucumber: 0,04
8	Captan	Toprak Kökenli hastalıklar	7	Tomato: 1 Cucumber: 0,03
9	Carbendazim	Külleme	7	Tomato: 0,3 Cucumber: 0,1
10	Propineb	Mildiyö	7	Tomato: 3 Cucumber: 2

Gıda bulaşanları içerisinde metaller önemli bir yer tutmaktadır. Metal ve metaloidler, gıdaların doğal yapısında bulunabilen veya çevre, teknolojik işlemler ya da ambalaj materyalleri gibi değişik yollardan gıdaya bulaşabilen kimyasal inorganik maddelerdir (Türk Gıda Kodeksi Bulaşanlar Yönetmeliği, 2011). Yabani olarak

yetişen veya gıda/yem amaçlı olarak kültive edilen bitkilerin, topraktan aldıkları birçok bileşiği konsantre edebilme özellikleri mevcuttur. Bu maddelerden bazıları, toksik maddeler olabilmektedir. Ayrıca, endüstriyel, askeri veya diğer bazı faaliyetler sonucu açığa çıkan birçok toksik metal de antropojenik kirleticiler olarak insanoğlunun karşısına çıkmaktadır.

Avrupa Birliğinde, hammaddelerde rutin izleme programına dahil olan toksik metaller, civa, kurşun, kadmiyum, arseniktir. Türk Gıda Kodeksi Bulaşanlar Yönetmeliği'nde de, civa, kurşun, kadmiyum ve kalayın gıdalardaki limitlerine yer verilmektedir.

Ağır metaller, periyodik cetvelin üçüncü ya da daha yüksek periyodunda bulunan ve fiziksel özellik açısından yoğunluğu  $5 \text{ g/cm}^3$ 'ten daha yüksek olan metaller ile metalloidler için kullanılan ve insan sağlığını tehdit eden genel bir terimdir. Bu gruba atom ağırlığı 24 olan kromla metal olmayan arsenik ve selenyum ile kurşun (Pb), kadmiyum (Cd), krom (Cr), demir (Fe), kobalt (Co), bakır (Cu), arsenik (As), kalay (Sn), alüminyum (Al), nikel (Ni), civa (Hg) ve çinko (Zn) olmak üzere 60 tan fazla metal dâhil edilmektedir (Duffus, 2002).

Tarım topraklarındaki ve sulama sularındaki kirlilik, tarımda kullanılan kimyasal maddeler ve gübreler, endüstriyel kirlilik, hava kirliliği, atık sular, lağım atıkları, gıda işleme ekipmanları ve işleme prosesleri, bu potansiyel toksik elementlerin gıdalara kontaminasyonunun başlıca sebepleridir.

Arsenik, yaygın olarak litosferde bulunan ve esasen madencilik faaliyetleri sırasında açığa çıkan bir metaloidtir. Bazı pestisitler de arsenik içermektedir. Arseniğin intoksikasyona neden olan akut dozu,  $5 \text{ mg}$ 'dir. Lethal dozu  $50\text{-}500 \text{ mg}$  arsenik oksittir.  $2\text{-}5 \text{ mg}$  günlük dozun uzun dönemli alınması sonucu toksisite görülmektedir (Püssa, 2009).

Civaya bağlı intoksikasyonların en önemli kaynağı, dimetil civa veya metil civanın klorür veya fosfat tuzları gibi civalı organik fungusitlerdir. İnorganik civa ise, plastik, kağıt, pil endüstrilerinde kullanılmaktadır. Dünyada son 50 yılda, civa seviyesinin stabilize olduğu ifade edilmektedir (Püssa, 2009).

Atmosferdeki kadmiyumun en önemli kaynağı antropojenik orijinlidir. Atmosfere, kadmiyum içeren maddelerin işlenmesi ve yanması sonucu ulaşmaktadır. Kadmiyum kirliliğinin bir nedeni de mineral gübreler ve fungusitlerdir (Püssa, 2009).

Mattina ve ark. (2003) yaptıkları bir araştırmada, toprakta bulunan ağır metal kirliliğinin o toprakta yetiştirilmiş sebzelerde ne ölçüde ağır metal kontaminasyonuna neden olduğunu ICP OES kullanarak tespit etmeye çalışmışlardır. Araştırmada hıyar yetiştirilen toprakların As, Cd, Pb ve Zn miktarları sırasıyla  $79,2 \text{ mg/kg}$ ,  $0,38 \text{ mg/kg}$ ,  $327 \text{ mg/kg}$  ve  $71 \text{ mg/kg}$  olarak bulunurken domates yetiştirilen toprakların ağır metal içerikleri yine aynı sıra ile  $67,4 \text{ mg/kg}$ ,  $0,28 \text{ mg/kg}$ ,  $252 \text{ mg/kg}$  ve  $50 \text{ mg/kg}$  olarak tespit edilmiştir. Araştırma sonunda, bu topraklarda yetiştirilen hıyar bitkisi köklerinde As:  $24,3 \text{ mg/kg}$ , Cd:  $0,33 \text{ mg/kg}$ , Pb:  $<10 \text{ mg/kg}$  ve Zn:  $113 \text{ mg/kg}$ , domates bitkisi köklerinde ise As:  $15,65 \text{ mg/kg}$ , Cd:  $0,83 \text{ mg/kg}$ , Pb:  $106 \text{ mg/kg}$  ve Zn:  $182 \text{ mg/kg}$  sonuçları bulunmuştur. Araştırma domates ile hıyar bitkilerinde karşılaşılan ağır metal kontaminasyonunda toprak kirliliğinin önemli bir sebep olduğunu ortaya koymuştur.

Türkiye’de (Kayseri) kırsal alan ve kentlerde olmak üzere iki farklı lokasyonda yetiştirilen çeşitli sebzelerde (hıyar, domates, yeşil biber, marul, maydanoz, soğan, fasulye, patlıcan, nane, kabak, bamya) ağır metal seviyelerini karşılaştırmak amacıyla hayata geçirilen bir çalışmada, şehir merkezlerine yakın yerlerde yetiştirilen sebzelerdeki ağır metal yükünün kırsal kesimde yetiştirilen sebzelere göre önemli ölçüde yüksek olduğu tespit edilmiştir. Ağır metal yükünü tespit etmek amacıyla analitik yöntem olarak ICP OES’in kullanıldığı bu çalışmada sebzelerdeki Cd, Pb ve Zn içeriklerinin limitlerin üzerinde olduğu rapor edilmiştir. Bu bulaşmaların özellikle son 50 yılda tarımda kullanılan sentetik gübrelere dolaylı olarak kirlenen topraklardan kaynaklandığı belirtilmiştir. Özellikle tarımda sıklıkla kullanılan fosforlu gübrelerin yapımında kullanılan fosfor tuzlarının çoğunlukla Cd kontaminasyonuna sahip olduklarının altı çizilmiştir (Demirezen ve Aksoy 2006).

Tüm bu bilgiler ışığında proje kapsamında araştırılmış olan hıyar ve domateste pestisit ve ağır metal bulaşması verilerinin önemi ortaya çıkmaktadır. Projeden elde edilen dataların her iki bölge için de büyük önem arzedeceği düşünülmektedir.

## **2. GEREÇ VE YÖNTEM**

### **2.1. Materyal**

Proje kapsamında materyal olarak kullanılan hıyar ve domates örnekleri her biri 2 kg olacak şekilde temin edilmiştir. Deney desenine göre Tekirdağ'dan 7 hıyar (TH1, TH2...) ve 11 domates (TD1, TD2...) örneği, Mamuşa'dan 10 hıyar (MH1, MH2...) ve 10 domates (MD1, MD2...) örneği, farklı üreticiler tarafından üretildiği bilinerek toplanmıştır. Çalışma kapsamında kullanılan tüm standart ve kimyasallar LC-MS/MS saflığında olacak şekilde Sigma Aldrich (St.Louis, USA) firmasından sağlanmıştır. Analiz ön hazırlıkları Priştina Üniversitesi ve Namık Kemal Üniversitesi laboratuvarlarında, analizler Namık Kemal Üniversitesi Bilimsel ve Teknolojik Araştırmalar Uygulama ve Araştırma Merkezi'nde (NABİLTEM) yapılmıştır.

### **2.2. Örnek hazırlama**

Mamuşa'dan toplanan hıyar ve domates örnekleri aynı gün içerisinde Priştina Üniversitesi Ziraat Fakültesi laboratuvarlarına getirilmiştir. 2 kg örneğin tamamı laboratuvar tipi blender ile parçalanarak homojen hale getirildikten sonra 100 g örnek numune kaplarına alınmış ve transfer zamanına kadar -4°C'de muhafaza edilmiştir. Tüm örnekler içerisinde buz kasetleri bulunan termo kutular ile Namık Kemal Üniversitesi'ne getirilmiştir. Tekirdağ'dan toplanan örneklerle aynı işlemler NKÜ Ziraat Fakültesi laboratuvarlarında yapılmış olup, örnekler NABİLTEM'e sevk edilene kadar -4°C'de muhafaza edilmiştir.

### **2.3. Pestisit kalıntısı analizi**

Çalışma kapsamında domates ve hıyar örneklerinde kalıntı analizi yapılan etken maddeler; abamectin, acetamiprid, carbendazim, chlorpyrifos methyl, imidacloprid, metaflumizone, propineb ve indoxacarb'dır. Proje önerisinde bildirilen lambda cyhalothrin, captan ve primicarb analizleri standartların zamanında temin edilememesi ve/veya kullanılan metodun bu etken maddeler için sağlıklı sonuç vermemesi neticesinde yapılamamış ancak bunların yerine yine zirai uygulamada kullanım alanı bulan ve NABİLTEM'de standardı bulunan acetamiprid analizi yapılmıştır. Sonuç olarak toplamda 8 pestisit etken maddesinin analizi başarıyla gerçekleştirilmiştir.

#### **2.3.1. Domates ekstraksiyon metodu**

Domates örneklerinde ekstraksiyon "AOAC Official Method 2007.01 Pesticide Residues in Foods by Acetonitrile Extraction and Partitioning with Magnesium Sulfate" metodu ile gerçekleştirilmiştir. Metodun aşamaları aşağıda sıralanmıştır:

- 15 g domates örneği 50 ml'lik PTFE falkon tüp içerisine tartılır.
- % 1'lik asetik asit içeren 15 ml asetonitril eklenir.
- 2 dakika vortekslenir
- 6 gr MgSO<sub>4</sub> + 1,5 g sodyum asetat eklenerek, topaklanmayı önlemek için vakit kaybetmeden hızlıca elle çalkalanır. 2 dakika vortekslenir.
- 4500 rpm'de 10 dakika santrifüjlenir.

- Üst fazdan 8 ml alınarak, içerisinde 1200 mg MgSO<sub>4</sub> ve 400 mg PSA (Primer sekonder amin) içeren 15 ml'lik PTFE falkonlara eklenir.
- 2 dakika vortekslenir.
- 4500 rpm'de 5 dakika santrifüjlenir.
- Üst faz alınarak 0,2 um şırınga filtreden süzülerek viale alınarak enjeksiyona hazır hale getirilir.

### 2.3.2. Hıyar ekstraksiyon metodu

Hıyar örneklerinde ekstraksiyon Shimadzu'nun "Multi-residue analysis of pesticides in agricultural products using QuEChERS and SFC/MS" uygulama çalışmasına göre yapılmıştır. Metod basamakları aşağıda sıralanmıştır:

- 10 g domates örneği 50 ml'lik PTFE falkon tüp içerisine tartılır.
- 10 ml saf asetonitril ilave edilir.
- 2 dakika vortekslenir
- 4 g MgSO<sub>4</sub> + 1 gr NaCl + 1 gr TSCD (trisodyum sitrat dihidrat) + 0,5 g sodyum sitrat monobazik eklenerek, topaklanmayı önlemek için vakit kaybetmeden hızlıca elle çalkalanır. 2 dakika vortekslenir.
- 4500 rpm'de 10 dakika santrifüjlenir.
- Üst fazdan 6 ml alınarak, içerisinde 1200 mg MgSO<sub>4</sub> ve 400 mg PSA (Primer sekonder amin) içeren 15 ml'lik PTFE falkonlara eklenir.
- 2 dakika vortekslenir.
- 4500 rpm'de 5 dakika santrifüjlenir.
- Üst faz alınarak 0,2 um şırınga filtreden süzülerek viale alınarak enjeksiyona hazır hale getirilir.

Çalışmada kullanılan pestisitlerin "EU Pesticide Database" deki MRL değerleri göz önünde bulundurularak 8 pestisitten en düşük MRL baz alınmış ve kalibrasyon eğrisi buna göre 50ppb-100ppb- 200 ppb konsantrasyonlarında çizdirilmiştir.

Yukarıdaki ekstraksiyon metotları uygulanarak içerisinde aranılan 8 pestisit de olmadığı tespit edilen hıyar ve domates örneklerine propineb hariç tüm pestisitlerden 50 ppb, 100 ppb ve 200 ppb olacak şekilde spike yapılmış ve ekstraksiyon gerçekleştirilmiştir. (Propineb MRL değeri 2000 ppb olduğundan ve LOD değeri diğer moleküllere göre çok daha yüksek olduğundan, bu molekül için 2000 ppb, 4000 ppb, 8000 ppb konsantrasyonlarında spike yapılmıştır) Ekstraksiyon sonunda elde edilen ekstraktlar kullanılarak kalibrasyon eğrisi çizilmiş ve numunelerdeki pestisit konsantrasyonları bu eğri baz alınarak hesaplanmıştır.

Geri kazanım çalışmaları; 7 analit için 100 ppb ve 200 ppb konsantrasyonlarında; propineb için 4000 ppb ve 8000 ppb konsantrasyonlarında spike yapılarak ekstraksiyona tabi tutulan boş örneklerle (matriks olmadan); aranılan pestisit moleküllerinin olmadığı matrikslere aynı konsantrasyonlarda spike yapılarak ekstraksiyona tabi tutulan örneklerin karşılaştırılması ile tespit edilmiştir. Geri kazanım 2 farklı konsantrasyonda 3 tekrarlı olarak çalışılmıştır.

#### **2.4. Elemental analiz:**

Analizler NABİLTEM'de mevcut Spectro marka Spectro Blue model ICP-OES cihazı ile yapılmıştır. Araştırmada EPA 3050 metodu ile nitrik asit kullanılarak ön işlem gerçekleştirilmiştir. Analizde izlenen metod şu şekildedir: Örnekler etüvde kurutulur. Numune iyice öğütüldükten sonra 0,5 g tartılıp teflon mikrodalga yakma tüplerine koyulur. Sonra numunenin tipine göre nitrik asit ile; 200 C'de 20 dk ısıtılarak basınç altında çözünürleştirilir, 50 ml'ye saf su ile tamamlanır. Berrak hale gelen numune, filtre kağıdından süzülür. ICP-OES'te analizlenecek numune için cihaza istenen elementler tanıtılır ve kalibrasyon grafiği çizilir. Ardından numuneler okunur.

### 3. BULGULAR VE TARTIŞMA

#### 3.1. Domateste pestisit kalıntısı tespiti

##### 3.1.1. Geri kazanım çalışması sonuçları

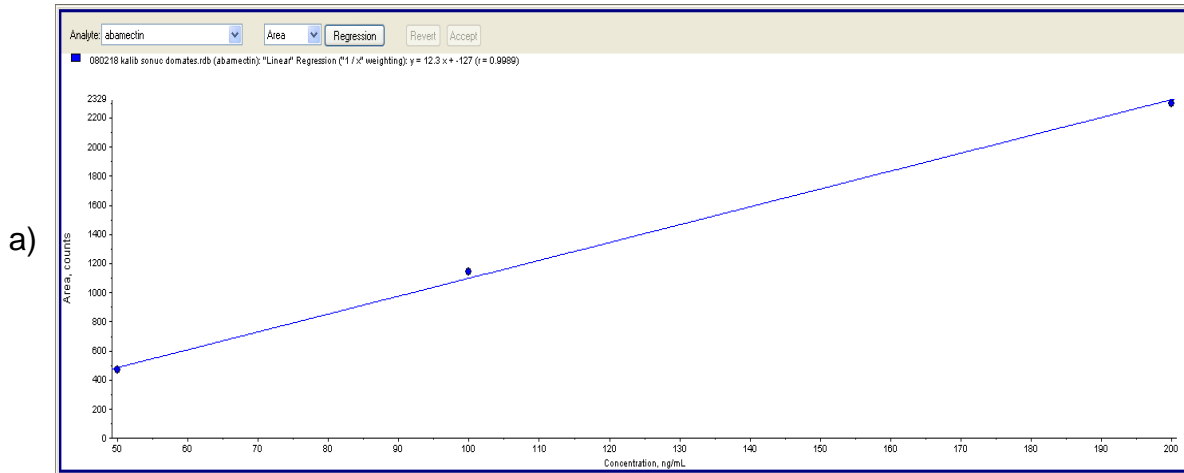
Domates örneklerinde gerçekleştirilen geri kazanım çalışmasının sonuçları Çizelge 3.1'de verilmiştir.

Çizelge 3.1. Domates pestisit etken maddeleri geri kazanım sonuçları

Etken madde	Analit konsantrasyonu (ppb)			LOD (ppb)	LOQ (ppb)
	50	100	200		
Geri kazanım doğruluğu (%)					
Abamectin	102,0	96,3	101,0	6,50	19,50
Acetamiprid	99,1	101,0	99,5	0,05	0,15
Carbendazim	80,1	130,0	90,0	0,02	0,06
Chlorpyrifos methyl	98,5	102,0	99,2	1,00	3,00
Imidacloprid	97,3	104,0	98,7	0,22	0,66
Indoxacarb	97,3	104,0	98,6	0,20	0,60
Metaflumozine	98,6	102,0	99,3	0,60	0,18
Analit konsantrasyonu (ppb)					
	2000	4000	8000	LOD (ppb)	LOQ (ppb)
Geri kazanım doğruluğu (%)					
Propineb	94,1	109,0	97,0	5,50	16,50

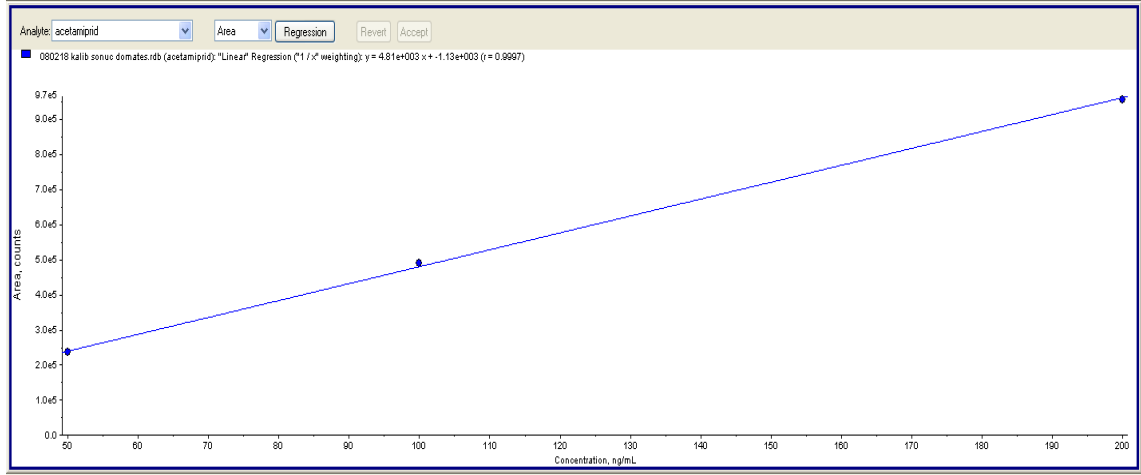
Geri kazanım verileri incelendiğinde tespit ve değerlendirme limitlerinin oldukça düşük olduğu görülmektedir. Avrupa Birliği pestisit kalıntıları veri tabanında bildirilen MRL değerleri ile kıyaslandığında değerlendirme limitlerinin bu çalışma özelinde yeterli olduğu ifade edilebilir (Anonim, 2019). Hassan ve ark. (2019) tarafından domateslerde pestisit kalıntılarının tespiti konusunda yapılan bir çalışmada chlorpyrifos için LOD değeri 3 ppb, LOQ değeri ise 9 ppb olarak bildirilmiş olup çalışmamızda elde edilen değerler bu verilerle uyum içinde görülmektedir.

Şekil 3.1'de çalışılan etken maddelerden 3 tanesine ait kalibrasyon eğrileri verilmiştir. Geri kazanım çalışması sonucunda elde edilen ve ürünlerde bulunan pestisit kalıntılarının tespitinde kullanılan kalibrasyon grafikleri ve regresyon modelleri incelendiğinde oldukça yüksek doğrulukta sonuçlara ulaşıldığı görülmektedir.

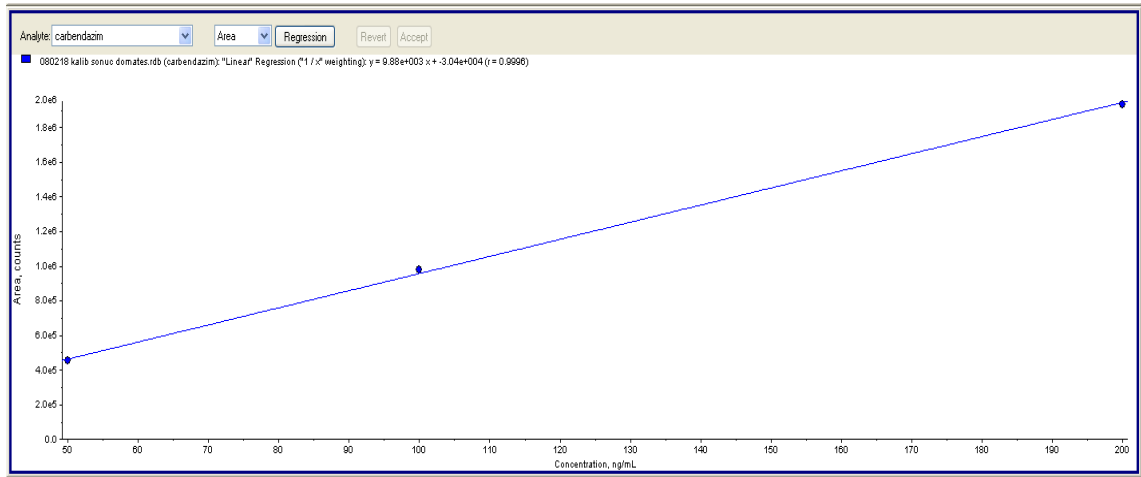




b)



c)



Şekil 3.1. (a) Abamectin, (b) acetamiprid ve (c) carbendazim kalıntısı tespitinde elde edilen kalibrasyon eğrileri.

### 3.1.2. Pestisit kalıntısı analiz sonuçları

Çizelge 3.2'de proje kapsamında Tekirdağ'dan temin edilen 11, Mamuşa'dan temin edilen 10 domates olmak üzere toplam 21 örnekte yapılan analizlerin sonuçları sunulmuştur. Sonuçlar incelendiğinde taranan etken maddelerin hiçbir örnekte MRL üzerinde tespit edilmediği görülmektedir. Abamectin, carbendazim, chlrorpyrifos methyl, metaflumazine ve propineb kalıntısı hiçbir domates örneğinde bulunmamıştır. Diğer taraftan, acetamiprid 21 örneğin 16'sında değerlendirme limitinin üzerinde bulunmuş olup en yüksek değeri Tekirdağ'dan temin edilen 3 numaralı domates örneğinde 267 ppb olarak tespit edilmiştir. Jankowska ve ark. (2019) tarafından 2011-2014 yılları arasında Polonya'da toplanan domates örneklerin yapılan pestisit kalıntısı taraması sonuçları incelendiğinde üründe kalıntı düzeylerinin 70-190 ppb arasında değiştiği ve incelenen ürünler arasında 2 tanesinin MRL değerinin üzerinde acetamiprid kalıntısı içerdiği bildirilmiştir. Proje bulguları incelendiğinde 21 örneğin 5 tanesinde imidacloprid ve bir tanesinde indoxacarb kalıntısına MRL değerlerinin altında olacak şekilde rastlanmıştır.

Çizelge 3.2. Domates örneklerinde pestisit kalıntısı sonuçları

Örnek kodu	Etken madde miktarı (ppb)							
	Abamectin	Acetamiprid	Carbendazim	Chlorpyrifos methyl	Imidacloprid	Indoxacarb	Metaflumozine	Propineb
TD1	-	0,31	-	-	4,50	-	-	-
TD2	-	0,29	-	-	8,83	-	-	-
TD3	-	267,00	-	-	4,74	-	-	-
TD4	-	0,35	-	-	6,77	21,80	-	-
TD5	-	1,12	-	-	-	-	-	-
TD6	-	0,54	-	-	-	-	-	-
TD7	-	0,37	-	-	-	-	-	-
TD8	-	0,33	-	-	-	-	-	-
TD9	-	0,25	-	-	-	-	-	-
TD10	-	0,25	-	-	-	-	-	-
TD11	-	0,99	-	-	-	-	-	-
MD1	-	-	-	-	-	-	-	-
MD2	-	1,60	-	-	-	-	-	-
MD3	-	19,00	-	-	-	-	-	-
MD4	-	0,51	-	-	-	-	-	-
MD5	-	-	-	-	-	-	-	-
MD6	-	-	-	-	-	-	-	-
MD7	-	0,39	-	-	-	-	-	-
MD8	-	-	-	-	-	-	-	-
MD9	-	-	-	-	4,38	-	-	-
MD10	-	27,20	-	-	-	-	-	-
<b>MRL (ppb)</b>	<b>90</b>	<b>500</b>	<b>300</b>	<b>1000</b>	<b>500</b>	<b>500</b>	<b>600</b>	<b>2000</b>

Ozcan ve Balkan (2017) tarafından Kırklareli’de yetiştirilen domateslerde organoklorinli pestisitlere ait kalıntıların araştırıldığı bir çalışmada 18 farklı etken madde analiz edilmiştir. Mevcut projede araştırılan pestisitlerden farklı bir grubun dahil edildiği çalışmada endrin ve methoxychlor dışındaki tüm kalıntılar yasal limitlerin altında bulunmuştur. Mevcut proje sonuçlarından da her ne kadar MRL değerlerinin altında kalıntıya rastlanmış olsa da belirli pestisitlerin ya direkt uygulamayla (TD3 örneğinde olduğu gibi) veya çevresel faktörlerin etkisi ile üründe bulunabildiği görülmüştür.

### 3.2. Hıyarlarda pestisit kalıntısı tespiti

#### 3.2.1. Geri kazanım çalışması sonuçları

Hıyar örneklerinde gerçekleştirilen geri kazanım çalışmasının sonuçları Çizelge 3.3’de verilmiştir.

Çizelge 3.3. Hıyar pestisit etken maddeleri geri kazanım sonuçları

Etken madde	Analit konsantrasyonu (ppb)			LOD (ppb)	LOQ (ppb)
	50	100	200		
Geri kazanım doğruluğu (%)					
Abamectin	96,5	105,0	98,3	11,00	33,00
Acetamiprid	97,9	103,0	99,0	0,02	0,06
Carbendazim	99,2	101,0	99,6	0,02	0,06
Chlorpyrifos methyl	98,4	102,0	99,2	1,84	5,52
Imidacloprid	98,9	102,0	99,4	0,50	1,50
Indoxacarb	97,3	105,0	98,5	0,32	0,96
Metaflumozine	97,2	104,0	98,6	0,40	1,20
Analit konsantrasyonu (ppb)					
	2000	4000	8000	LOD (ppb)	LOQ (ppb)
Geri kazanım doğruluğu (%)					
Propineb	99,0	101,0	99,5	13,00	39,00

Geri kazanım doğrulukları yüksek olmakla beraber abamectin ve propineb için LOQ değerlerinin arzu edilen seviyelerin oldukça üzerinde olduğu görülmektedir. Sungur ve Tunur (2012) tarafından yapılan bir çalışmada farklı sebze ve meyvelerde pestisit kalıntısı tayini üzerinde çalışılmış olup 175 pestisit etken maddesi analiz edilmiştir. Acetamiprid, imidacloprid, carbendazim gibi ortak etken maddelerin de araştırıldığı çalışmada LOQ değeri tüm etken maddeler için 3 ppb seviyesinde verilmiştir. Proje kapsamında bizim ulaştığımız değerler bazı analitler için bu değer üzerindeyken birçoğu için çok altındadır.

#### 3.2.2. Pestisit kalıntısı analiz sonuçları

Çizelge 3.4’te proje kapsamında Tekirdağ’dan temin edilen 7, Mamuşa’dan temin edilen 10 hıyar olmak üzere toplam 17 örnekte yapılan analizlerin sonuçları sunulmuştur. Sonuçlar incelendiğinde taranan etken maddelerin hiçbir örnekte MRL üzerinde tespit edilmediği görülmektedir. Abamectin, carbendazim, chlorpyrifos methyl, metaflumazine, imidacloprid ve indoxacarb kalıntısı hiçbir hıyar örneğinde bulunmamıştır. Diğer taraftan, acetamiprid 17 örneğin 10’unda değerlendirme

limitinin üzerinde bulunmuş olup en yüksek değeri Tekirdağ'dan temin edilen 5 numaralı hıyar örneğinde 202 ppb olarak tespit edilmiştir. Projeden elde edilen ilgi çekici sonuçlardan bir tanesi Kosova'dan temin edilen tüm hıyar örneklerinde değerlendirme limitlerinin üzerinde propineb kalıntısına rastlanmış olmasıdır. Ülkede hıyar yetiştiriciliğinde propineb etken maddeli pestisitlerin oldukça yaygın kullanıldığı sonucuna varılmıştır. Benzer şekilde MRL değerinin çok altında olmasına karşın yine Kosova'dan temin edilen hıyarların biri hariç tamamında acetamiprid kalıntısına rastlanmıştır. Tekirdağ orijinli hıyarlarda ise acetamiprid bulunan bir örnek hariç herhangi bir pestisit etken maddesine rastlanmamıştır.

Gölge ve ark. (2018) tarafından hıyar ve yeşil biberde pestisit kalıntılarının tayinine yönelik yapılan çalışmada 170 farklı etken madde araştırılmış olup hıyarlarda acetamiprid kalıntısı 4-5 ppb arasında tespit edilmiştir. Propamocarb, dimethomorph, metalxyl analitleri tespit edilen diğer kalıntılar olup hıyar örneklerinin genel olarak MRL altında kalıntı içerdiği bildirilmiştir. Yürüttüğümüz proje ile ortak diğer pestisit etken maddeleri olan imidacloprid ve chlorpyrifos methyl ise hiçbir hıyar örneğinde tespit edilememiştir.

Çizelge 3.4. Hıyar örneklerin pestisit kalıntısı sonuçları

Örnek kodu	Etken madde miktarı (ppb)							
	Abamectin	Acetamiprid	Carbendazim	Chlorpyrifos methyl	Imidacloprid	Indoxacarb	Metaflumozine	Propineb
TH1	-	-	-	-	-	-	-	-
TH2	-	-	-	-	-	-	-	-
TH3	-	-	-	-	-	-	-	-
TH4	-	-	-	-	-	-	-	-
TH5	-	202,00	-	-	-	-	-	-
TH6	-	-	-	-	-	-	-	-
TH7	-	-	-	-	-	-	-	-
MH1	-	8,82	-	-	-	-	-	553,00
MH2	-	14,10	-	-	-	-	-	916,00
MH3	-	3,26	-	-	-	-	-	687,00
MH4	-	1,47	-	-	-	-	-	300,00
MH5	-	25,2	-	-	-	-	-	568,00
MH6	-	10,9	-	-	-	-	-	1090,00
MH7	-	-	-	-	-	-	-	517,00
MH8	-	0,74	-	-	-	-	-	187,00
MH9	-	0,30	-	-	-	-	-	383,00
MH10	-	9,71	-	-	-	-	-	953,00
<b>MRL (ppb)</b>	<b>40</b>	<b>300</b>	<b>100</b>	<b>10</b>	<b>1000</b>	<b>500</b>	<b>400</b>	<b>2000</b>

### 3.3. Elemental analiz sonuçları

Proje kapsamında Kosova ve Türkiye'den temin edilen hıyar ve domates örneklerinde ağır metallerin varlığının araştırılması ve bu bağlamda sulama suyu, toprak ve diğer çevresel kirleticilere maruz kalma durumunun ortaya konması planlanmıştır. Ancak NABİLTEM bünyesinde yapılan analizler tarama şeklinde gerçekleştiğinden ağır metallerin yanında diğer elementlerin varlığı da araştırılmıştır. Bu verilerin olgun ve satışa hazır haldeki domates ve hıyarların mineral madde dağılımı hakkında araştırmacılara önemli bilgiler verebileceği ve özellikle bitkilerin yetiştirildiği toprak ve yetiştirme sırasında kullanılan toprak zenginleştiricilerin beraber analiz edilmesi neticesinde önemli korelasyonlar kurulabileceği düşünülmektedir. Daha detaylı bir projenin kuramsal altyapısına fayda sağlayacağını düşündüğümüz bu verilerin tamamı proje sonuç raporunda sunulmuştur.

#### 3.3.1. Elemental analize ait tespit limiti ve değerlendirme limiti

Çizelge 3.5 ICP-OES analizine ait LOD ve LOQ değerlerini göstermektedir.

Çizelge 3.5. Elemental analize ait LOD ve LOQ değerleri

Element	LOD (ppb)	LOQ (ppb)
Al	0,48	10
As	1,38	10
B	1,61	10
Bi	10,43	10
Cd	0,72	10
Co	2,71	10
Cr	2,52	10
Cu	2,01	10
Fe	1,06	10
Hg	3,51	10
Mn	0,52	10
Mo	7,37	25
Ni	4,10	10
P	10,66	10
Pb	17,00	25
Pt	0,36	10
Sb	6,01	25
Se	8,92	10
Sn	1,84	10
Ti	1,20	10
W	10,09	10
Zn	1,57	10
Al	0,48	10
Ca	2,98	5
Mg	0,17	5
Na	0,49	5
K	2,40	5

Oral ve ark. (2018) tarafından yapılan bir çalışmada ICP-MS kullanılarak sebzelerde elemental analiz gerçekleştirilmiştir. Cihaz farklılığının ölçüm hassasiyetini doğrudan etkilediği bu çalışmada bizim değerlerimizden çok daha düşük LOD ve LOQ değerlerine ulaşılmıştır. Arsenik için LOQ değerinin 10 ppb olduğu ICP-OES

ölçümlerinde araştırmacılar ICP-MS ile 0,53 ppb seviyesinde değerlendirme yapma imkanı bulmuşlardır. Benzer limit değerler tüm elementler için aynı farklara sahiptir.

### 3.3.2. Domates örneklerinde elemental analiz sonuçları

Çizelge 3.6'da Tekirdağ ve Mamuşa'dan toplanan 21 adet domates örneğine ait elemental analiz sonuçları sunulmuştur. Analiz yöntemiyle ulaşılabilen LOQ seviyesinin üzerinde kalıntısı tespit edilemeyen alüminyum, arsenik, bizmut, kadmiyum, kobalt, krom, civa, molibden, kurşun, platin, kükürt, antimon, selenyum ve titanyum elementlerinden LOD seviyesi üzerinde tespiti yapılanlar olmasına karşın sonuç raporunda bu değerler verilmemiştir. Taraması yapılan 26 elementten 12 tanesine ait değerler en az bir domates örneğinde LOQ üzerinde tespit edilmiş olup Ni için sadece Tekirdağ'dan temin edilen 9 numaralı örnekte LOQ üzerinde sonuç alınmıştır. Bulguların örneklerin mineral kompozisyonu hakkında önemli bir karşılaştırma olanağı sunacağı düşünölmektedir. Örnekler arasındaki farklılıkların yetiştirilen toprak, sulama rejimi, gübreleme ve diğer çevresel faktörler sebebiyle oluştuğu düşünölmektedir.

Çizelge 3.6. Domates örneklerinin elemental kompozisyonu\*

Örnek	Na	Mg	K	Ca	P	Fe	Cu	B	Mn	Zn	Ni	Sn
TD1	213,0	920,5	24882,9	669,6	3504,7	54,7	14,4	10,2	0,0	21,9	nd	nd
TD2	288,1	1970,4	19553,7	1598,0	5015,6	32,1	nd	nd	14,5	13,0	nd	nd
TD3	280,1	1199,5	24551,0	2155,3	4052,9	30,8	nd	nd	nd	14,4	nd	10,8
TD4	297,0	723,4	24658,2	875,1	2817,4	37,2	10,7	nd	nd	17,3	nd	12,8
TD5	274,7	805,8	22674,9	900,4	1904,3	61,1	nd	16,8	15,7	19,8	nd	12,3
TD6	390,2	963,4	25877,0	767,6	4278,8	34,9	nd	13,5	nd	16,5	nd	10,6
TD7	362,1	843,3	24762,1	376,9	3057,5	22,8	nd	13,8	nd	12,8	nd	nd
TD8	248,6	826,7	25733,3	791,0	2235,0	22,1	nd	10,2	nd	12,9	nd	nd
TD9	360,0	1185,6	24896,1	310,5	2435,3	37,9	14,6	12,2	nd	14,9	14,7	nd
TD10	252,7	971,9	26547,0	534,0	4173,9	36,0	20,7	10,6	nd	22,3	nd	12,6
TD11	321,4	822,9	25030,4	447,6	2871,0	20,8	nd	0,0	nd	12,0	nd	12,4
MD1	358,8	943,1	20374,7	619,8	2826,9	38,5	11,9	11,3	nd	16,0	nd	nd
MD2	163,8	879,4	19555,9	851,2	3036,3	40,4	11,6	11,7	nd	17,1	nd	nd
MD3	312,8	944,6	23107,2	317,9	3080,6	18,9	nd	0,0	nd	12,5	nd	nd
MD4	254,8	815,0	18217,0	931,3	2154,6	55,3	11,4	12,6	11,9	17,2	nd	nd
MD5	283,9	873,8	23493,4	786,9	2035,1	37,7	11,1	12,5	nd	14,2	nd	10,3
MD6	424,0	1548,2	22120,4	692,9	3154,4	43,0	nd	12,6	10,0	14,6	nd	12,5
MD7	585,0	763,0	18436,7	1285,5	2019,8	48,0	nd	16,8	12,8	21,0	nd	10,7
MD8	393,8	1024,1	32487,1	911,6	3262,2	47,5	nd	15,0	11,3	17,1	nd	nd
MD9	509,5	758,1	22980,3	528,1	2185,5	36,3	nd	13,4	10,7	16,1	nd	nd
MD10	309,2	781,6	19357,7	706,5	1936,4	28,2	nd	10,6	nd	15,6	nd	nd

Sonuçlar iki ölçümün ortalaması olarak verilmiştir.

nd: LOQ seviyesi üzerinde tespit yapılamamıştır

### 3.3.3. Hıyar örneklerinde elemental analiz sonuçları

Çizelge 3.7'de Tekirdağ ve Mamuşa'dan toplanan 17 adet hıyar örneğine ait elemental analiz sonuçları sunulmuştur. Analiz yöntemiyle ulaşılabilen LOQ seviyesinin üzerinde kalıntısı tespit edilemeyen arsenik, bizmut, kadmiyum, kobalt, krom, civa, molibden, kurşun, platin, kükürt, antimon, selenyum ve titanyum elementlerinden LOD seviyesi üzerinde tespiti yapılanlar olmasına karşın sonuç raporunda bu değerler verilmemiştir. Taraması yapılan 26 elementten 13 tanesine ait

değerler en az bir hıyar örneğinde LOQ üzerinde tespit edilmiş olup Ni için sadece Tekirdağ'dan temin edilen 4 numaralı örnekte LOQ üzerinde sonuç alınmıştır. Bulguların örneklerin mineral kompozisyonu hakkında önemli bir karşılaştırma olanağı sunacağı düşünülmektedir. Örnekler arasındaki farklılıkların yetiştirilen toprak, sulama rejimi, gübreleme ve diğer çevresel faktörler sebebiyle oluştuğu düşünülmektedir.

Çizelge 3.7. Hıyar örneklerinin elemental kompozisyonu

Örnek	Na	Mg	K	Ca	P	Fe	Cu	B	Mn	Zn	Ni	Sn	Al
TH1	278,0	1293,0	22487,0	1269,2	3557,1	64,6	12,7	15,4	nd	23,0	nd	nd	nd
TH2	1106,9	1417,6	20061,9	1434,4	4549,5	87,0	10,9	14,7	14,6	43,5	nd	nd	nd
TH3	1795,9	1817,7	28200,7	3329,9	4911,1	52,9	16,5	20,6	16,9	29,6	nd	nd	nd
TH4	200,6	1146,8	23541,8	1817,9	3487,3	43,5	11,1	16,0	10,8	21,6	11,3	nd	nd
TH5	532,6	1422,9	27033,6	2111,9	4908,6	41,9	nd	15,2	13,5	24,7	nd	nd	nd
TH6	958,1	2220,8	39763,9	2584,3	5499,8	72,2	18,9	18,9	13,0	38,9	nd	nd	16,9
TH7	180,4	1206,7	17340,5	1733,0	3064,2	42,2	nd	11,9	nd	18,3	nd	nd	nd
MH1	311,3	1403,0	21049,5	1715,4	4121,9	30,3	nd	14,8	11,6	19,4	nd	13,4	nd
MH2	152,2	1104,1	17301,7	1726,7	3824,0	53,5	nd	17,2	29,5	25,2	nd	10,9	nd
MH3	239,2	3443,9	21235,9	1599,5	5162,8	27,7	12,1	14,3	nd	12,0	nd	nd	nd
MH4	243,9	2913,1	23513,2	5760,7	5386,8	31,0	13,2	16,3	11,7	26,6	nd	nd	nd
MH5	997,9	2922,9	38542,3	4094,5	7401,1	78,8	27,1	22,7	29,1	36,5	nd	nd	nd
MH6	384,4	2427,9	34916,3	3961,9	4812,3	47,9	14,8	17,9	11,6	23,1	nd	nd	nd
MH7	180,9	1526,2	17326,6	2203,7	2623,6	39,8	10,1	13,6	nd	26,7	nd	nd	nd
MH8	359,9	2339,6	37114,4	4856,7	6688,8	110,4	20,9	26,3	18,2	34,2	nd	nd	36,1
MH9	582,8	2023,1	16204,3	3274,0	3004,7	73,9	12,1	17,3	18,6	21,4	nd	nd	10,0
MH10	342,6	1602,2	20092,9	2159,3	2950,3	27,1	nd	15,2	16,2	16,5	nd	nd	nd

Sonuçlar iki ölçümün ortalaması olarak verilmiştir.  
nd: LOQ seviyesi üzerinde tespit yapılamamıştır



#### 4. SONUÇ

Proje kapsamında Kosova Priştina Üniversitesi ve Tekirdağ Namık Kemal Üniversitesi Ziraat Fakültelerinde görevli akademisyen ve öğrenciler, Tekirdağ ve Mamuşa'dan toplanan domates ve hıyar örneklerinde 8 farklı pestisit etken maddesi ile 26 elementin tayinini gerçekleştirmişlerdir. Priştina Üniversitesi'nden projeye dahil olan yüksek lisans öğrencisi Zana Sahiti NABİLTEM'de gerçekleştirilen tüm pestisit ve element analizlerine dahil olmuştur. Projenin en önemli çıktılarından bir tanesi ülkemize göre daha az laboratuvar imkanına sahip olan Kosova ile bu bağlamda bir ortaklık kurulmuş olmasıdır. Diğer taraftan proje çıktıları hem Tekirdağ hem de Mamuşa'dan toplanan örneklerde MRL seviyesi üzerinde pestisit etken maddesi olmadığını ve bu açıdan ürünlerin güvenilir olduğunu göstermiştir. Ancak özellikle Mamuşa örneklerinde propineb ve acetamiprid kalıntısına rastlanması, bu etken maddeleri içeren pestisitlerin kullanımına işaret etmekte ve dikkatli olunması gerektiğini düşündürmektedir.

Elemental analiz sonuçları incelendiğinde ise kurşun, kadmiyum ve civaya rastlanmaması olumlu bir durumdur. Ancak Tekirdağ'dan toplanan 11 domates örneğinin 6 tanesinde kalay ve bir tanesinde nikele rastlanmıştır. Yine Tekirdağ'dan toplanan 7 hıyar örneğinin birinde alüminyum ve birinde de nikele rastlanmıştır. Mamuşa örneklerinden elde edilen sonuçlar irdelendiğinde ise 10 domates örneğinin 3 tanesinde kalaya rastlandığı görülmektedir. Hıyar örnekleri sonuçları ise bu ürünlerin üretiminde uyarıcı tedbirlerin alınmasını gerektirecek şekilde iki örnekte kalay ve iki örnekte alüminyum tespit edildiğini göstermektedir.

Proje sonuçlarının her iki ülkede de ilgililerle paylaşımına yönelik planlanan ulusal ve/veya uluslararası yayın haline dönüşmesiyle önleyici uygulamaların hayata geçirilebileceği düşünülmektedir.

## KAYNAKLAR

Ahat Şarkaya C., 2015. Domates ve biberde ardışık pestisit uygulamasının pestisitlerin parçalanma kinetiğine olan etkisi. Adnan Menderes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Bitki Koruma Anabilim Dalı Yüksek Lisans tezi. Aydın,87 s.

Ali khan, B., Zubair, A., Ali khan, S., Ud-Din, Z.2012. Monitoring Pesticide Residues in Fruits and Vegetables Grown in Kyhber Pakhtoonkhwa. International Journal of Green and Herbal Chemistry, 1(3):302-313.

Anonim, 2014.Türkiye Cumhuriyeti Ekonomi Bakanlığı Yaş Sebze ve Meyve Sektör Raporu, Ankara.

Arias, L.A., Bojaca, C.R., Ahumada, D.A., Schrevens, E. 2014. Monitoring of pesticide residues in tomato marketed in Bogota, Colombia. Food Control, 35:213-217.

Aysal, P., Gözbek, K., Artik, N., Tunçbilek, A.S., 1998. Domates ve domates ürünlerindeki chlorpyrifos kalıntısının radyoizotop izleme tekniği ile araştırılması. V. Ulusal Nükleer Tarım ve Hayvancılık Kongresi, 20-22 Ekim 1998, Konya, 147-151. Demirezen, D. ve Aksoy, A. "2006" HEAVY METAL LEVELS IN VEGETABLES IN TURKEY ARE WITHIN SAFE LIMITS FOR Cu, Zn, Ni AND EXCEEDED FOR Cd AND Pb. Journal of Food Quality 29: 252–265

Durmuşoğlu, E., Çelik, C. 2001. Türkiye’de pestisit kalıntıları üzerinde yapılan çalışmalar. Türkiye Entomoloji Dergisi, 25 (1): 65-80.

Düffus 2002 Düffus, J., H. "2002" Heavy Metals – A Meaningless Term (IUPAC Technical Report). Pure Appl. Chem., Vol. 74, No. 5, pp. 793–807

Gölge, Ö., Hepsag, F., Kabak, B. 2018. Health risk assessment of selected pesticide residues in green pepper and cucumber. Food and Chemical Toxicology, 121:51-64.

Güvener, A., Küçükkalıpçı, F., Koçer, F., Nurlu, K., 1986. Gıda maddelerinde tarımsal ilaç bakiyelerinin araştırılması. TUBİTAK, TOAG/497, 1-71.

Hassan, H., Elsayed, E., El-Raouf, A.E.A., Salman, S.N. 2019. Method validation and evaluation of household processing on reduction of pesticide residues in tomato. Journal of Consumer Protection and Food Safety, 14:31-39.

Jankowska, M., Lozowicka, B., Kaczynski, P. 2019. Comprehensive toxicological study over 160 processing factors of pesticides in selected fruit and vegetables after water, mechanical and thermal processing treatments and their application to human health risk assessment. Science of the Total Environment, 652:1156-1167.

Karaca, C., Küçükkalıpçı, F., Büyükurvay, S., Kocamaz, A., Koçer, F., Burçak, A.A., Şener, H.R., Onan, E., Üremiş, I., 1994. Tarım ürünleri ve çevre ortamlarında pestisit kalıntılarının araştırılması ve değerlendirilmesi (ülkesel proje), sonuç raporu.

Mattina, M.J.I., LAnnucci-Berger, W. Musante, C. ve White, J.C. "2003" Concurrent plant uptake of heavy metals and persistent organic pollutants from soil. *Environmental Pollution* 124: 375–378

Oral, E.V., Tokul-Ölmez, Ö., Yener, İ., Firat, M., Tunay, Z., Terzioğlu, P. 2018. Trace elemental analysis of *Allium* species by inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS) with multivariate chemometrics. *Analytical Letters*, 52:320-336.

Osman, K. A., Humaid, A.M., Al-Rehiyani, S. M., Al-Redhaiman, K.N. 2010. Monitoring of pesticide residues in vegetables marketed in Al-Qassim region, Saudi Arabia. *Exotoxicology and Environmental Safety*, 73:1433-1439.

Ozcan, C., Balkan, S. 2017. Multi-residue determination of organochlorine pesticides in vegetables in Kırklareli, Turkey by gas chromatography-mass spectrometry. *Journal of Analytical Chemistry*, 72:761-769.

Sungur, Ş., Tunur, Ç. 2012. Investigation of pesticide residues in vegetables and fruits grown in various regions of Hatay, Turkey. *Food Additives and Contaminants: Part B*, 5:265-267.

Türközü, D. ve Şanlıer, N. "2014". Gıdalardaki Ağır Metal Kontaminasyonları: Bulaşma Kaynakları, Sağlık Riskleri ve Ulusal/Uluslararası Standartlar. *Gıda Teknolojileri Elektronik Dergisi*. Cilt: 9, No: 3, (29-46)