



Investigation of the Pesticide Residues and Elemental Composition in Tomato and Cucumber samples in Tekirdağ (Türkiye) and Mamuşa (Kosova)

Serap Duraklı Velioglu^{1,a}, Kadir Gürbüz Güner^{1,b}, Zana Sahiti Mehmeti^{2,c}, Özgür Sağlam^{3,d}, Hasan Murat Velioglu^{4,e,*}

¹Tekirdağ Namık Kemal Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Gıda Mühendisliği Bölümü, 59030, Tekirdağ, Türkiye.

²Priştina Üniversitesi, Ziraat ve Veteriner Fakültesi, Tarla ve Bahçe Bitkileri Bölümü, Priştina, 10000, Kosova.

³Tekirdağ Namık Kemal Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Bitki Koruma Bölümü, 59030, Tekirdağ, Türkiye.

⁴Tekirdağ Namık Kemal Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Tarımsal Biyoteknoloji Bölümü, 59030, Tekirdağ, Türkiye

*Corresponding author

ARTICLE INFO	ABSTRACT
<p><i>Research Article</i></p> <p>Received : 19.08.2024 Accepted : 10.10.2024</p> <p>Keywords: <i>Lycopersicon lycopersicum</i> <i>Cucumis sativus</i> L. LC-MS/MS Pesticide residue analysis Elemental analysis</p>	<p>The aim of this study is to investigate the presence of pesticide residues and toxic metals in tomato and cucumber samples grown in Tekirdağ (Türkiye) and Mamuşa (Kosova). In this study, 21 tomato and 17 cucumber samples obtained from Tekirdağ and Mamuşa were analyzed for pesticide residues and elemental composition. Active substances analyzed in this study were abamectin, acetamiprid, carbendazim, chlorpyrifos methyl, imidacloprid, metaflumizone, propineb and indoxacarb. Additionally, 26 elements were examined in tomato and cucumber samples. None of the samples found as containing pesticide residues over maximum residue limits (MRL). Acetamiprid was detected in 16 samples of tomatoes (0.25-267 µg kg⁻¹) and in 10 samples of cucumbers (0.30-202 µg.kg⁻¹). Imidacloprid was found only in 5 samples of tomatoes (4.38-8.83 µg kg⁻¹). Indoxocarb was detected in one sample of tomatoes (21.80 µg.kg⁻¹). Propineb was found in all cucumber samples collected from Mamuşa (187-1090 µg kg⁻¹). Regarding toxic metal analysis results, tin was detected in 9 samples of tomatoes (10.3-12.8 µg kg⁻¹) and in 2 samples of cucumbers (10.9-13.4 µg kg⁻¹). Nickel was found in only one sample each of tomatoes (14.7 µg kg⁻¹) and cucumbers (11.3 µg kg⁻¹) collected from Tekirdağ. Aluminum was detected in 3 cucumber samples analyzed (10.0-36.1 µg kg⁻¹). The absence of lead, cadmium, and mercury in any of the samples is a positive outcome. It can be concluded that the residues detected in the examined samples are not at levels that would pose a risk to human health. Nonetheless, the presence of examples showing the potential of water, fertilizers, and pesticides used in agricultural production to leave residues in the final product should encourage producers to continue practicing good agricultural practices.</p>

Türk Tarım – Gıda Bilim ve Teknoloji Dergisi, 12(s2): 2328-2337, 2024

Domates ve Hıyar Örneklerinde Element İçeriğinin ve Pestisit Kalıntılarının Araştırılması: Tekirdağ (Türkiye) ve Mamuşa (Kosova) Örneği

MAKALE BİLGİSİ	ÖZ
<p><i>Araştırma Makalesi</i></p> <p>Geliş : 19.08.2024 Kabul : 10.10.2024</p> <p>Anahtar Kelimeler: <i>Lycopersicon lycopersicum</i> <i>Cucumis sativus</i> L. LC-MS/MS Pestisit kalıntı analizi Elemental analiz</p>	<p>Bu çalışmanın amacı, Mamuşa (Kosova) ve Tekirdağ'da yetiştirilen domates ve hıyarlarda yaygın olarak kullanılan bazı pestisitlerin kalıntılarının ve bazı toksik metallerin varlığının araştırılmasıdır. Çalışma kapsamında Tekirdağ ve Mamuşa'dan toplanan 21 domates ve 17 hıyar numunesinde pestisit kalıntı ve element analizleri gerçekleştirilmiştir. Pestisit etken maddeleri olarak abamectin, acetamiprid, carbendazim, chlorpyrifos methyl, imidacloprid, metaflumizone, propineb ve indoxacarb seçilmiştir. Elemental analizde ise bazı toksik metaller dahil 26 elementin taraması yapılmıştır. İncelenen örneklerin hiçbirisinde maksimum kalıntı limiti (MRL) üzerinde pestisit kalıntısı saptanmamıştır. Acetamiprid domateste 16 örnekte (0,25-267 µg kg⁻¹), hıyarda 10 örnekte (0,30-202 µg kg⁻¹), imidacloprid sadece domateste 5 örnekte (4,38-8,83 µg kg⁻¹), indoxocarb domateste bir örnekte (21,80 µg kg⁻¹), propineb Mamuşa'dan toplanan tüm hıyar örneklerinde (187-1090 µg kg⁻¹) tespit edilmiştir. Elemental analiz sonuçları incelendiğinde kalay domateste 9 örnekte (10,3-12,8 mg kg⁻¹), hıyarda 2 örnekte (10,9-13,4 mg kg⁻¹), nikel sadece Tekirdağ'dan toplanan birer domates (14,7 mg kg⁻¹) ve hıyar (11,3 mg kg⁻¹) örneğinde tespit edilmiştir. Alüminyum ise analizi yapılan 3 hıyar örneğinde (10,0-36,1 mg.kg⁻¹) tespit edilmiştir. Örneklerin hiçbirinde kurşun, kadmiyum ve civaya rastlanmaması olumlu bir durumdur. İncelenen örneklerde tespit edilen kalıntılarının insan sağlığı için risk oluşturacak düzeyde olmadığı ifade edilebilir. Ancak tarımsal üretimde kullanılan su, gübre ve pestisitlerin son üründe kalıntı bırakma potansiyeline sahip olduğunu gösteren örnekler olması, üreticileri iyi tarım uygulamalarını sürdürmeye teşvik etmelidir.</p>

^a svelioglu@nku.edu.tr

^b <https://orcid.org/0000-0002-9161-6286>

^b kguner@nku.edu.tr

^d <https://orcid.org/0000-0002-6676-560X>

^c sahitizana@gmail.com

^c <https://orcid.org/0009-0008-7249-3533>

^d osaglam@nku.edu.tr

^d <https://orcid.org/0000-0003-3138-2884>

^e mvelioglu@nku.edu.tr

^e <https://orcid.org/0000-0002-8275-6965>



Giriş

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, üretilen tarımsal ürünlerin gerek iç pazarda gerekse uluslararası ticarete değerlendirilmesi sırasında, içerdikleri kontaminantlara ilişkin mevzuatta belirtilen limitlere 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 (Tözün & Akar, 2022). Özellikle zirai mücadele amacıyla kullanılan pestisitlerin ve çevresel kaynaklı toksik metallerin sebze ve meyvelerdeki kalıntıları birçok ülkede çok katı kurallarda sınırlandırılmış olup, bu sınırlara uygun olmayan ürünler tüketicilere sunulmamaktadır.

Tarım ürünlerini zararlı böcekler, patojen organizmalar ve yabancı otlardan korumak, ürünlerin kalitesini ve verimini arttırmak için tarımsal savaşım yöntemleri kullanmak gerekebilmektedir. Bu yöntemlerden birisi de tarım ilaçlarının (pestisitler) kullanıldığı kimyasal savaşımdır. Kimyasal savaşımın diğer yöntemlere göre en büyük avantajı hızlı sonuç vermesidir. Ancak bilinçsiz ve kontrolsüz olarak kullanıldığında çevre ve ürün üzerinde kalıntı sorunlarının ortaya çıkması kaçınılmaz bir durumdur (Özercan & Taşçı, 2022). 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 türevlerini ifade etmektedir. Ürünlerde bulunabilecek kalıntı değeri ise MRL (Maksimum kalıntı limiti) olarak adlandırılmakta olup, iyi bir tarımsal uygulamayla elde edilmiş ürünlerde bulunabilecek pestisit kalıntısının maksimum konsantrasyonudur (Çakmak Sancar ve ark., 2022). Tarım ilaçlarının tarımsal ürünlerdeki kalıntıları ile ilgili çalışmalar, 1950'li yıllarda başlamıştır (Durmuşoğlu & Çelik, 2001). Takip eden yıllarda hız kazanan çalışmalar, 2000'li yıllarla beraber hem ülkemizde hem de dünyada, tarım ürünlerinde pestisit kalıntılarının sebepleri, pestisitlerin parçalanma kinetiği (Ahat Şarkaya, 2015; Balkan ve Kara, 2023; Balkan ve ark., 2024), sağlık üzerindeki etkileri, kalıntı miktarının tespiti (Kaya & Tuna, 2019; Polat & Tiryaki, 2018; Polat & Tiryaki, 2019; Kazar Soydan ve ark.,

2021; Balkan & Kara, 2022), kalıntıların uzaklaştırılma yöntemleri (Polat, 2021; Balkan ve Yılmaz, 2022; Evran ve ark., 2024) ve pestisit alternatifleri üzerinde yoğunlaşarak devam etmektedir (Balcı & Durmuşoğlu, 2020; Siddique & Malik, 2022; Yang ve ark., 2024).

Domates, patlıcangiller (Solanaceae) familyasından olup bilimsel ismi '*Lycopersicon lycopersicum* (Syn. *L. esculentum*)'dur. Hıyar ise kabakgiller (Cucurbitacea) familyasından olup bilimsel ismi '*Cucumis sativus* L.'dur. Türkiye İstatistik Kurumu 2022 yılı verileri incelendiğinde Türkiye'de sebze üretimi yıllık 31,6 milyon ton seviyesindedir. Bu üretimin 13 milyon tonu domates ve yaklaşık 2 milyon tonu hıyar olup, bu iki ürünün üretimi yapılan sebzeler arasında ilk iki sırada yer almaktadır (Anonim, 2023a). Ülkemiz zirai üretim açısından modernize olmuş bir ülke olmasına karşın yaş sebzelerde pestisit kalıntısı sorunu halen yeterli seviyede çözüme kavuşmamıştır (Balkan & Kara, 2022). 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. Ülkede yaklaşık 30.000 hektarlık arazide sebze tarımı yapılmakta olup özellikle gıda ve tarım ürünlerinin kalite standartları ile ilgili ciddi problemler yaşanmaktadır (Berisha ve ark., 2013).

Ülkemizde yaygın olarak tarımı yapılan domates ve hıyarlarda sıklıkla kullanılan pestisit etken maddeleri, bu maddelere ait Avrupa Birliği Maksimum Kalıntı Limitleri ve bu maddelere ait teknik bilgiler Çizelge 1'de sunulmuştur (Anonim, 2023b). Çalışmada, Çizelge 1'de yer alan etken maddelerin ürünlerde tespiti için analizler yapılmıştır.

Gıda bulaşanları içerisinde yer alan bir diğer grup da toksik metallerdir. Metal ve metaloidler, gıdaların doğal yapısında bulunabilen veya çevre, teknolojik işlemler ya da ambalaj materyalleri gibi değişik yollardan gıdaya bulaşabilen kimyasal inorganik maddelerdir (Anonim, 2023c). Yabancı olarak yetişen veya gıda/yem amaçlı olarak kültive edilen bitkilerin, topraktan aldıkları birçok bileşiği depolama 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 sebze ve meyvelerde bulunabilecek maksimum kurşun (0,10 mg kg⁻¹) ve kadmiyum (0,05 mg kg⁻¹) miktarları için limit verilmektedir (Anonim, 2023c).

Çizelge 1. Domates ve hıyar yetiştiriciliğinde yaygın zararlı, hastalık, önerilen etkili maddeler, bekleme süreleri ve MRL değerleri
Table 1. Common pests, diseases, recommended active ingredients, residual life and MRL values in tomato and cucumber cultivation

Pestisit Adı	Hastalık- Zararlı	Bekleme Süresi (gün)	Avrupa Birliği'nde Maksimum Kalıntı Limitleri (mg kg ⁻¹)	
			Domates	Hıyar
Metaflumizone	Domates güvesi	3	0,7	0,4
Indoxacarb	Domates güvesi	3	0,5	0,5
Acetamiprid	Beyaz sinek	3	0,5	0,3
Imidacloprid	Yaprak biti	7	0,3	0,5
Chlorpyrifos methyl	Bozkurt	7	0,01	0,01
Abamectin	Kırmızı örümcek	3	0,09	0,04
Carbendazim	Külleme	7	0,3	0,1
Propineb	Mildiyö	7	3	2

Ülkemizde ve dünyada tarım ürünlerinde pestisit ve toksik metal varlığının saptanmasına yönelik çalışmalar yoğun olarak devam etmektedir (Elmastaş ve ark., 2022; Khoshnam ve ark., 2022; Kuscı ve ark., 2022; Varol ve ark., 2022). Literatürde yer alan tarama çalışmalarından elde edilen verilerin, hem mevcut durumu ortaya koyma hem de alınabilecek önlemler için yol gösterici olarak kullanılması açısından önemlidir. Kosova'da üretilen ürünlerdeki pestisitler, toksik metaller veya bu ürünlerin elemental kompozisyonu ile ilgili çalışma bulunmamaktadır. Tekirdağ ve çevresinde üretilen ürünlerde pestisit ve toksik metal kalıntılara ilişkin çalışma sayısı ise sınırlıdır (Özcan & Balkan, 2017).

Bu çalışmanın amacı, Priştina Üniversitesi (Kosova) ve Tekirdağ Namık Kemal Üniversitesi (TNKÜ) (Türkiye) arasında yürütülen ikili işbirliği kapsamında, Mamuşa (Kosova) ve Tekirdağ'da yetiştirilen domates ve hıyarlarda, yaygın olarak kullanılan bazı pestisitlerin kalıntılarının ve bazı toksik metallerin varlığının araştırılmasıdır.

Materyal ve Metod

Materyal

Çalışma kapsamında materyal olarak kullanılan hıyar ve domates örnekleri Tekirdağ ve Mamuşa'dan temin edilmiştir. Deney desenine göre Tekirdağ'dan yedi 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 bilinen, tam olgunluk döneminde toplanmıştır. Çalışma kapsamında kullanılan tüm standart ve kimyasallar minimum %98,5 saflıkta olacak şekilde Sigma Aldrich (St.Louis, USA) firmasından sağlanmıştır.

Örnek Hazırlama

Mamuşa'dan toplanan hıyar ve domates örnekleri aynı gün içerisinde Priştina Üniversitesi Ziraat Fakültesi laboratuvarlarına getirilmiştir. 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 TNKÜ Laboratuvarlarına getirilmiştir. Tekirdağ'dan toplanan örneklere de aynı işlemler yapılmış olup, örnekler analiz edilinceye kadar -4°C'de muhafaza edilmiştir.

Pestisit Kalıntı Analizi

Çalışma materyali olan tarımsal ürünlerde en fazla kullanılan zirai ilaçlarda bulunması muhtemel (Anonim,

2023d) ve analitik standartları temin edilebilen toplamda sekiz pestisit etken maddesi (abamectin, acetamiprid, carbendazim, chlorpyrifos methyl, imidacloprid, metaflumizone, propineb ve indoxacarb) analiz edilmiştir. Pestisitlerin seçiminde, domates ve hıyarda ruhsatlı olmaları ve yetiştiriciler tarafından tercih ediliyor olmaları, Türk Gıda Kodeksi'nde domates ve hıyara ait MRL değerlerinin bulunuyor olması gibi kriterler dikkate alınmıştır.

Domates örneklerinin ekstraksiyonu QuEChERS metodu ile gerçekleştirilmiştir (AOAC 2007.01). PTFE falkon tüpleri içerisine 15 g domates örneği tartılmış ve üzerine %1'lik asetik asit içeren 15 ml asetronitril ilave edilmiştir. İki dakika vortekslenildikten sonra 6 g MgSO₄ (magnezyum sülfat) ve 1,5 g NaOAc (sodyum asetat) ilave edilerek manuel olarak çalkalanmış ardından 2 dk vortekslenmiştir. Tüp içerisindeki örnek 4500 rpm'de 10 dk santrifüjlenmiştir. Üst fazdan 8 ml alınarak falkon tüpüne aktarılmış ve içerisine 1200 mg MgSO₄ ve 400 mg PSA (primer sekonder amin) eklenmiştir. İki dakika vortekslemenin ardından 4500 rpm'de 5 d santrifüjlenen örneğin üst fazı 0,2 µm gözenek çapına sahip şırınga filtreden süzülerek vialde alınmış ve enjeksiyon için muhafaza edilmiştir. Hıyar örneklerinin ekstraksiyonu, Shimadzu "Multi-residue analysis of pesticides in agricultural products using QuEChERS and SFC/MS" uygulama çalışmasına göre yapılmıştır (Fujito ve ark., 2016). Örneklerden 10 g tartılarak 50 ml'lik PTFE falkon tüplerine alınmıştır. Örnek üzerine 10 ml asetronitril ilave edilerek 2 dk vortekslenmiştir. Tüp içerisine 4 g MgSO₄, 1 g NaCl (sodyum klorür), 1 g TSCD (trisodyum sitrat dihidrat) ve 0,5 g sodyum sitrat monobazik eklenerek manuel olarak çalkalanmış ve ardından 2 dk vortekslenmiştir. Bu işlemin ardından 4500 rpm'de 10 dk santrifüjlenen örneğin üst fazından 6 ml alınarak, içerisine 1200 mg MgSO₄ ve 400 mg PSA bulunan, 15 ml'lik PTFE falkon tüplerine aktarılmıştır. İki dakika vortekslenen tüpler, 4500 rpm'de 5 dk santrifüjlenmiş ve üst fazdan alınan örnek 0,2 µm gözenek çapına sahip şırınga filtreden süzülerek vialde alınmış ve enjeksiyon için muhafaza edilmiştir. Pestisit analizinde, 3200 QTRAP LC-MS/MS (AB Sciex LLC, MA, USA) sistemi kullanılmıştır. Analizler, AOAC Resmi Metodu 2007.01'e göre gerçekleştirilmiştir. Örnek PTFE filtrelerden süzülüp direkt viallere alınmış ve cihaza enjekte edilmiştir. Kromatografik ayırmada Poroshell 120 SB-C8 (3,0x100mm, 2,7µm) kolon kullanılmış, kolon fırın sıcaklığı 40°C olarak ayarlanmıştır. Mobil Faz A : 20 mM Amonyum format, H₂O, Mobil Faz B : ACN olmak üzere gradient profili Çizelge 2'de verilmiştir.

Çizelge 2. Gradient Profili

Table 2. Gradient Profile

Zaman	Akış (ml/dak)	%A	%B
00:00:01	0,3	50	50
00:01:05	0,3	50	50
00:02:00	0,3	5	95
00:05:00	0,3	5	95
00:05:10	0,3	50	50
00:07:00	0,3	50	50

Çalışmada kullanılan pestisitlerin MRL değerleri göz önünde bulundurularak sekiz pestisitten en düşük MRL baz alınmış ve kalibrasyon eğrisi buna göre 50 µg kg⁻¹, 100 µg kg⁻¹, 200 µg kg⁻¹, konsantrasyonlarında çizilmiştir (Anonim, 2023b). Yukarıdaki ekstraksiyon metodları uygulanarak içerisinde aranılan sekiz pestisit de olmadığı tespit edilen hıyar ve domates örneklerine propineb hariç tüm pestisitlerden 50 µg kg⁻¹, 100 µg kg⁻¹, ve 200 µg kg⁻¹, olacak şekilde spike yapılmış ve ekstraksiyon gerçekleştirilmiştir. Propineb için 2000 µg kg⁻¹, 4000µg kg⁻¹, 8000 µg kg⁻¹ konsantrasyonlarında spike yapılmıştır. Ekstraksiyon sonunda elde edilen ekstraktlar kullanılarak kalibrasyon eğrisi çizilmiş ve numunelerdeki pestisit konsantrasyonları bu eğri baz alınarak hesaplanmıştır. Geri kazanım çalışmaları; yedi analit için 100 µg kg⁻¹ ve 200 µg kg⁻¹ konsantrasyonlarında; propineb için 4000 µg kg⁻¹ ve 8000 µg kg⁻¹ konsantrasyonlarında üç tekrarlı olarak gerçekleştirilmiştir.

Elemental Kompozisyon Analizi

Elemental kompozisyonu belirlenecek örnekler, EPA 3050B metodu kullanılarak ön işleme tabi tutulmuştur (EPA, 1996). Etüvde kurutulan örnekler öğütüldükten sonra 0,5 g örnek teflon yakma tüplerine alınmıştır. Mikrodalga ortamında numune tipine bağlı olarak 200°C'de 20 d basınç altında ısıtılan örnekler çözünür hale getirilmiştir. Örnekler saf su ile 50 ml'ye tamamlanmıştır. Berrak hale gelen örnekler filtre kağıdından süzülerek cihaza verilerek üzere hazır hale getirilmiştir. Analizlerde ICP-OES (Spectro Blue, Spectro GmbH, Germany) cihazı kullanılmıştır.

İstatistiksel Analiz

Üçer paralelli olarak gerçekleştirilen analizler sonucu elde edilen veriler, ortalama olarak verilmiştir. İki farklı bölgeden elde edilen örneklerde, pestisit ve mineral madde parametrelerin farklılaşmasını incelemek amacıyla SPSS 17.0 (SPSS, 2008) programı kullanılarak Mann Whitney U testi uygulanmıştır.

Bulgular ve Tartışma

Örneklerde pestisit kalıntısı tespiti geri kazanım çalışması sonuçları

Domates örneklerinde gerçekleştirilen geri kazanım çalışmasının sonuçları Çizelge 4'te verilmiştir. Geri kazanım değerleri % 80,1-103 aralığında olup, elde edilen değerler, SANTE (11312/2021) dokümanına uygun bulunmuştur. LOQ değerleri ise, 0,06- 19,50 µg kg⁻¹ aralığında elde edilmiştir. Avrupa Birliği pestisit kalıntıları veri tabanında bildirilen MRL değerleri ile kıyaslandığında değerlendirme limitlerinin bu çalışma özelinde yeterli olduğu ifade edilebilir (Anonim, 2023b). Elde edilen LOQ değerlerinin, abamectin (domates için 90 µg kg⁻¹) ve propineb (domates için 2000 µg kg⁻¹) için belirlenmiş olan MRL değerlerinin oldukça altında olduğu görülmektedir. Hassan ve ark. (2019) tarafından domateslerde pestisit kalıntılarının tespiti konusunda yapılan bir çalışmada chlorpyrifos için LOD değeri 3 µg kg⁻¹, LOQ değeri ise 9 µg kg⁻¹ olarak bildirilmiş olup, mevcut çalışmada elde edilen değerler, bu verilerle uyumlu gözükmektedir. Hıyar örneklerinde gerçekleştirilen geri kazanım çalışmasının sonuçları Çizelge 5'de verilmiştir. Çalışmada hıyar için elde edilen geri kazanım değerleri % 96,5- 105 aralığında olup SANTE (11312/2021) dokümanına uygun bulunmuştur. Analiz edilen pestisit etken maddeleri için belirlenen LOQ değerleri, abamectin ve propineb hariç olmak üzere 0,06 – 5,52 µg kg⁻¹ aralığında olup abamectin ve propineb için elde edilen LOQ değerleri ise literatürde elde edilen değerlere göre yüksektir. Sungur & Tunur (2012) tarafından yapılan bir çalışmada farklı sebze ve meyvelerde pestisit kalıntısı tayini üzerinde çalışılmış olup 175 pestisit etken maddesi analiz edilmiştir. Acetamidrid, imidacloprid, carbendazim gibi ortak etken maddelerin de araştırdığı çalışmada LOQ değeri tüm etken maddeler için 3 µg kg⁻¹ seviyesinde verilmiştir. Bununla birlikte, elde edilen LOQ değerlerinin, abamectin (hıyar için 40 µg kg⁻¹) ve propineb (hıyar için 2000 µg kg⁻¹) için belirlenmiş olan MRL değerlerinin altında olduğu görülmektedir.

Çizelge 3. Etken madde kütle geçişleri

Table 3. MS MS transitions

Pestisit	PI	YI	AZ	DP	EP	CEP	CE
Abamectin	890,359	305,200	4,20	51	7,5	40	35
Abamectin	890,359	145,200	4,20	51	7,5	40	43
Carbendazim	192,110	160,100	2,00	21	7	12	23
Carbendazim	192,110	132,100	2,00	21	7	12	37
Chlorpyrifos meth	323,831	125,000	3,70	41	12	28	27
Chlorpyrifos meth	323,831	291,800	3,70	41	12	28	19
Imidacloprid	256,085	175,100	2,00	46	6	14	23
Imidacloprid	256,085	209,100	2,00	46	6	14	23
Indoxacarb	528,007	203,100	3,70	66	7,5	30	49
Indoxacarb	528,007	218,200	3,70	66	7,5	30	27
Metaflumizone	507,132	178,200	3,70	111	11,5	20	31
Metaflumizone	507,132	287,100	3,70	111	11,5	20	31
PTU	117,071	100,100	1,70	36	6	10	13
PTU	117,071	60,000	1,70	36	6	10	37
Acetamidrid	223,083	126,100	2,10	56	6,5	12	29
Acetamidrid	223,083	99,100	2,10	56	6,5	12	49

PI: Prekürsör iyon; YI: Yavru İyon; AZ: Altkonma zamanı (dk); DP: Declustering potential (DP) (volts); EP: Entrance potential, (EP) (volts); CEP: Collision cell entrance potential (CEP) (volts); CE: Collision energy (CE) (volts)

Çizelge 4. Domateste pestisit geri kazanım sonuçları

Table 4. Percent recovery of pesticides in tomato

Pestisit	Analit konsantrasyonu ($\mu\text{g kg}^{-1}$)			
	50	100	200	LOQ ($\mu\text{g kg}^{-1}$)
	Geri kazanım (%)			
Abamectin	102,0	96,3	101,0	19,50
Acetamiprid	99,1	101,0	99,5	0,15
Carbendazim	80,1	103,0	90,0	0,06
Chlorpyrifos methyl	98,5	102,0	99,2	3,00
Imidacloprid	97,3	104,0	98,7	0,66
Indoxacarb	97,3	104,0	98,6	0,60
Metaflumozine	98,6	102,0	99,3	0,18
	Analit konsantrasyonu ($\mu\text{g kg}^{-1}$)			
	2000	4000	8000	LOQ ($\mu\text{g kg}^{-1}$)
	Geri kazanım (%)			
Propineb	94,1	109,0	97,0	16,50

Çizelge 5. Hıyarda pestisit geri kazanım sonuçları

Table 5. Percent recovery of pesticides in cucumber

Pestisit	Analit konsantrasyonu ($\mu\text{g kg}^{-1}$)			
	50	100	200	LOQ ($\mu\text{g kg}^{-1}$)
	Geri kazanım (%)			
Abamectin	96,5	105,0	98,3	33,00
Acetamiprid	97,9	103,0	99,0	0,06
Carbendazim	99,2	101,0	99,6	0,06
Chlorpyrifos methyl	98,4	102,0	99,2	5,52
Imidacloprid	98,9	102,0	99,4	1,50
Indoxacarb	97,3	105,0	98,5	0,96
Metaflumozine	97,2	104,0	98,6	1,20
	Analit konsantrasyonu ($\mu\text{g kg}^{-1}$)			
	2000	4000	8000	LOQ ($\mu\text{g kg}^{-1}$)
	Geri kazanım (%)			
Propineb	99,0	101,0	99,5	39,00

Pestisit Kalıntısı Analiz Sonuçları

Çizelge 6'da Tekirdağ'dan ve Mamuşa'dan temin edilen domates örneklerinde yapılan analizlerin sonuçları sunulmuştur. Sonuçlar incelendiğinde hiçbir örnekte MRL değeri üzerinde etken madde tespit edilmediği görülmektedir. Abamectin, carbendazim, chlorpyrifos methyl, metaflumazine ve propineb kalıntısı hiçbir domates örneğinde bulunmamıştır. Diğer taraftan, acetamiprid 21 örneğin 16'sında LOQ değerinin üzerinde bulunmuş olup, en yüksek değer Tekirdağ'dan temin edilen 3 numaralı domates örneğinde $267 \mu\text{g kg}^{-1}$ olarak tespit edilmiştir. Mevcut çalışmada, 21 örneğin beş tanesinde imidacloprid ve bir tanesinde de indoxacarb kalıntısına MRL değerlerinin altında olacak şekilde rastlanmıştır. İki bölgeden alınan domates örnek gruplarının ortalama acetamiprid ve imidacloprid içeriği değerleri, Mann Whitney U-testi ile karşılaştırılmış ve iki gruba ait ortalamalar arasındaki farkın istatistiki olarak önemli olmadığı belirlenmiştir ($p > 0,05$).

Tokat ilinde tüketicilere arz edilen domates numunelerinde neonikotinoid grubu (acetamiprid, imidacloprid, thiametoxam, clothianidin ve thiacloprid) insektisitlerin kalıntı düzeylerinin belirlenmesi amacıyla toplam 30 domates örneği ile yapılan çalışmada, örneklerin 16'sında ise en az bir etken madde tespit edilmiş; bir örnekte tespit edilen acetamiprid miktarının ise ($298.50 \mu\text{g kg}^{-1}$) MRL seviyesini aştığı belirlenmiştir (Balkan ve Kara,

2019). Balkan ve Kara (2022) tarafından yapılan bir diğer çalışmada da, Tokat'tan elde edilen domates örneklerinde, diğer bazı pestisitlerin yanında $21,74 \mu\text{g kg}^{-1}$ düzeyinde acetamiprid belirlendiği bildirilmiştir. Jankowska ve ark. (2019) tarafından 2011-2014 yılları arasında Polonya'da toplanan domates örneklerinde yapılan pestisit kalıntısı taraması sonuçları incelendiğinde üründe kalıntı düzeylerinin $70-190 \mu\text{g kg}^{-1}$ arasında değiştiği ve incelenen ürünler arasında iki tanesinin MRL değerinin üzerinde acetamiprid kalıntısı içerdiği bildirilmiştir. Polat ve Tiryaki (2018) Çanakkale'de açık alanda yetiştirilen domateslerde pestisit kalıntısı taraması yapmışlardır. Dört farklı parselden domates örneği toplanarak yapılan çalışmada yedi farklı pestisit için kalıntı analizi gerçekleştirilmiş olup, mevcut çalışmaya benzer olarak chlorpyrifos-methyl taraması da yapılmıştır. Sonuçlar, hiçbir pestisit MRL seviyesinin üzerinde kalıntı bırakmadığı şeklinde bildirilmiştir. Özcan & Balkan (2017) tarafından Kırklareli'de yetiştirilen domateslerde organoklorinli pestisitlere ait kalıntıların araştırıldığı bir çalışmada 18 farklı etken madde analiz edilmiş, endrin ve methoxychlor dışındaki tüm kalıntılar, yasal limitlerin altında bulunmuştur. Mevcut çalışmada her ne kadar MRL değerlerinin altında kalıntıya rastlanmış olsa da belirli pestisitlerin ya direkt uygulamayla veya çevresel faktörlerin etkisi ile üründe bulunabildiği ifade edilebilir.

Çizelge 6. Domates örneklerinde pestisit kalıntısı sonuçları

Table 6. Pesticide residue results in tomato samples

Örnek Kodu	Pestisit Kalıntı Konsantrasyonu ($\mu\text{g kg}^{-1}$)							
	AB	AC	CA	CM	IM	IN	ME	PR
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	-	-	-	-	-	-
MRL ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	90	500	300	10	300	500	700	3000

AB: Abamectin; AC: Acetamiprid; CA: Carbendazim; CM: Chlorpyrifos methyl; IM: Imidacloprid; IN: Indoxacarb; ME: Metaflumozine; PR: Propineb

Çizelge 7. Hıyar örneklerinde pestisit kalıntısı sonuçları

Table 7. Pesticide residue results in cucumber samples

Örnek Kodu	Pestisit Kalıntı Konsantrasyonu ($\mu\text{g kg}^{-1}$)							
	AB	AC	CA	CM	IM	IN	ME	PR
TH1	-	-	-	-	-	-	-	-
TH2	-	-	-	-	-	-	-	-
TH3	-	-	-	-	-	-	-	-
TH4	-	-	-	-	-	-	-	-
TH5	-	202	-	-	-	-	-	-
TH6	-	-	-	-	-	-	-	-
TH7	-	-	-	-	-	-	-	-
MH1	-	8,82	-	-	-	-	-	553
MH2	-	14,10	-	-	-	-	-	916
MH3	-	3,26	-	-	-	-	-	687
MH4	-	1,47	-	-	-	-	-	300
MH5	-	25,2	-	-	-	-	-	568
MH6	-	10,9	-	-	-	-	-	1090
MH7	-	-	-	-	-	-	-	517
MH8	-	0,74	-	-	-	-	-	187
MH9	-	0,30	-	-	-	-	-	383
MH10	-	9,71	-	-	-	-	-	953
MRL ($\mu\text{g/kg}$)	40	300	100	10	500	500	400	2000

AB: Abamectin; AC: Acetamiprid; CA: Carbendazim; CM: Chlorpyrifos methyl; IM: Imidacloprid; IN: Indoxacarb; ME: Metaflumozine; PR: Propineb

Çizelge 7’de Tekirdağ’dan ve Mamaşa’dan temin edilen hıyar örneklerinde 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 değer,

Tekirdağ’dan temin edilen 5 numaralı hıyar örneğinde 202 $\mu\text{g kg}^{-1}$ olarak tespit edilmiştir.

İki bölgeden alınan hıyar örneklerinin ortalama acetamiprid ve propineb içeriği değerleri, Mann Whitney U-testi ile karşılaştırılmış ve iki gruba ait değerler arasındaki farkın istatistiki olarak önemli olduğu belirlenmiştir ($p < 0,05$). Kosova’dan temin edilen tüm hıyar örneklerinde değerlendirme limitlerinin üzerinde propineb kalıntısına rastlanmıştır. Bölgede hıyar

yetiştiriciliğinde propineb etken maddeli pestisitlerin 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 araştırılmıştır. Hıyar örneklerinde en fazla tespit edilen pestisit etken maddesinin propamocarb olduğu ve bunu acetamipridin takip ettiği bildirilmiştir. Toplamda 170 örnek içinde 9 örnekte rastlanan acetamiprid kalıntısı seviyesinin 12-110 $\mu\text{g kg}^{-1}$ aralığında olduğu ifade edilmiştir. Aynı çalışmada analizi yapılan ve mevcut çalışmada da yer alan bir diğer pestisit kalıntısı ise chlorpyrifos olmuştur. Bu etken maddenin de dört hıyar örneğinde ortalama 38 $\mu\text{g kg}^{-1}$ seviyesinde mevcut olduğu araştırmacılar tarafından bildirilmiştir. Balkan ve Kara (2022) tarafından yapılan çalışmada da hıyar örneklerinde, azoxystrobin, boscalid gibi pestisitlerin yanında, 9,90-51,53 $\mu\text{g kg}^{-1}$ düzeyinde acetamiprid belirlendiği, ayrıca MRL düzeyini aşan miktarda metrafenon tespit edildiği bildirilmiştir.

Domates ve hıyar da dahil olmak üzere birçok sebze ve meyvede pestisit kalıntısı tespiti üzerine yapılan çalışmalar uzun yıllardır sürmektedir. Hem ölkemizde hem de dünyada pestisit kullanımının mevcut durumunu ortaya koymak ve kalıntı miktarını azaltmak amacıyla yapılan bilimsel çalışmaların sayısındaki artış, çalışmanın önemini ortaya koymaktadır. Hepsağ (2019) tarafından yapılan bir çalışmada, Akdeniz Bölgesi'nde domates yetiştiriciliği yapan 30 çiftiden temin edilen domateslerde pestisit kalıntısı analizi yapılmıştır. Mevcut alışma ile örtüşen abamectin, acetamiprid, carbendazim, chlorpyrifos methyl ve imidacloprid için de tarama sonuçlarının bildirildiği çalışmada örneklerin %74'ünde herhangi bir kalıntıya rastlanmamıştır. Acetamiprid içeren dört örnekte bulunan değerlerin, MRL değerinin altında olduğu bildirilmiştir. Kaya & Tuna (2019), İzmir ili özelinde yürüttükleri bir tarama çalışmasında domates ve hıyar da dahil olmak üzere farklı sebze ve meyvelerde pestisit kalıntısı analizi gerçekleştirmişlerdir. Hiçbir örnekte, analizi yapılan etken maddeleri için, MRL değerinin üzerinde kalıntı tespit edilmemiş olup, hıyar örneklerindeki acetamiprid kalıntı değeri ortalama 10 $\mu\text{g kg}^{-1}$ olarak bildirilmiştir. Domates ve domates ürünlerinde yapılan bir çalışmada ise, toplam kalıntı miktarlarına bakıldığı zaman salada erken sezonda kalıntı miktarının en yüksek olduğu belirtilmiştir (Aysal ve ark. 1998). Ahat şarkaya (2015), domates ve biberde pestisitlerin parçalanma kinetiği ile ilgili yaptığı çalışmada, domateste ilk uygulamada deltamethrin hariç acetamiprid, chlorantraniliprole ve lambda cyhalotrinde parçalanmanın daha az olduğunu bildirmektedir. Arias ve ark. (2014), Kolombiya Bogota'da en çok tüketilen ürünlerden biri olan domateste, 24 farklı pestisiti araştırmış, sadece tek bir pestisitte (carbendazim) MRL değerinin aşıldığını bildirmiştir. Örneklerin % 70,5'inde en az bir pestisit kalıntısına rastlanılmış, bu değerlerin Bogota halk sağlığı açısından kabul edilebilir değerler arasında olduğu saptanmıştır.

Element analizi sonuçları

Çalışmada, hıyar ve domates örneklerinde, olgun ve satışa hazır haldeki domates ve hıyarların mineral madde içeriklerinin belirlenmesinin yanında, bazı toksik metallerin varlığı da araştırılmıştır. ICP-OES analizine LOQ değerleri, Ca, Mg, Na ve K için 5 $\mu\text{g kg}^{-1}$, Mo, Pb ve Sb için 25 $\mu\text{g kg}^{-1}$, diğer elementler için 10 $\mu\text{g kg}^{-1}$ olarak belirlenmiştir. Oral ve ark. (2018) tarafından yapılan bir çalışmada ICP-MS kullanılarak sebzelerde elemental analiz gerçekleştirilmiştir. Cihaz farklılığının ölçüm hassasiyetini doğrudan etkilemesi nedeniyle, mevcut çalışmada elde edilen değerlerden çok daha düşük LOQ değerleri rapor edilmiştir. Literatürde, toksik metaller, periyodik cetvelin üçüncü ya da daha yüksek periyodunda bulunan ve fiziksel özellik açısından yoğunluğu 5 g cm^{-3} ten daha yüksek olan ve insan sağlığını tehdit eden metaller ile metalloidler için kullanılan genel bir terimdir. Bu gruba atom ağırlığı 24 olan kromla metal olmayan arsenik ve selenyum ile kurşun (Pb), kadmiyum (Cd), demir (Fe), kobalt (Co), bakır (Cu), kalay (Sn), alüminyum (Al), nikel (Ni), civa (Hg) ve inko (Zn) olmak üzere 60'tan fazla metal dahil 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 $\text{mg}'\text{dir}$. Letal dozu 50-500 mg arsenik oksittir. 2-5 mg günlük dozun uzun dönemli alınması sonucu toksisite görölmektedir. 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. 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, 2008).

Çizelge 8'de Tekirdağ ve Mamuşa'dan toplanan 21 adet domates örneğine ait elemental analiz sonuçları sunulmuştur. 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. Örnekler arasındaki farklılıkların, yetiştirilen toprak, sulama rejimi, gübreleme ve diğer çevresel faktörler sebebiyle olduğu düşünölmektedir. Alüminyum, arsenik, bizmut, kadmiyum, kobalt, krom, civa, molibden, kurşun, platin, kükürt, antimon, selenyum ve titanyum elementlerinin, ulaşılabilen LOQ seviyesinin üzerinde kalıntısı tespit edilememiştir. Domates örneklerinin mineral madde içerikleri belirlenerek, elde edilen sonuçlar, Mann Whitney U-testi ile karşılaştırılmıştır. Mineral madde (Na, Mg, Ca, P, Fe, Cu, B, Mn, Zn, Ni, Sn ve Al) içeriği açısından, iki farklı yöreye ait domates örnekleri arasında istatistiksel olarak anlamlı bir fark bulunmadığı ($p > 0,05$), sadece K içeriği açısından iki grup arasındaki farkın istatistiki olarak önemli olduğu ($p < 0,05$) tespit edilmiştir.

Çizelge 8. Domates örneklerinin elemental kompozisyonu*

Table 8. Elemental composition of tomato samples

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.

Çizelge 9. Hıyar örneklerinin elemental kompozisyonu*

Table 9. Elemental composition of cucumber samples

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	2006,9	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.

Çizelge 9'da Tekirdağ ve Mamaşa'dan toplanan 17 adet hıyar örneğine ait elemental analiz sonuçları sunulmuştur. 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. Mineral madde (Na, Mg, K, Ca, P, Fe, Cu, B, Mn, Zn, Ni, Sn ve Al) içeriği açısından, iki farklı yöreye ait hıyar örnek grupları arasında istatistiksel olarak anlamlı bir fark yoktur ($p > 0,05$). Arsenik, bizmut, kadmiyum, kobalt, krom, civa, molibden, kurşun, platin, kükürt, antimon, selenyum ve titanyum elementleri, analiz yöntemiyle ulaşılabilen LOQ seviyesinin üzerinde tespit edilmemiştir.

Mattina ve ark. (2003) yaptıkları bir çalışmada, toprakta bulunan toksik metal kirliliğinin o toprakta yetiştirilmiş sebzelerde ne ölçüde toksik metal kontaminasyonuna neden olduğunu ICP OES kullanarak tespit etmeye çalışmışlardır. Araştırmada hıyar yetiştirilen toprakların As, Cd, Pb ve Zn miktarları sırasıyla 79,2, 0,38, 327 ve 71 mg kg⁻¹ olarak bulunurken domates yetiştirilen toprakların toksik metal içerikleri yine aynı sıra ile 67,4, 0,28, 252 ve 50 mg kg⁻¹ olarak tespit edilmiştir. Araştırma sonunda, bu topraklarda yetiştirilen hıyar bitkisi köklerinde As: 24,3 mg kg⁻¹, Cd: 0,33 mg kg⁻¹, Pb: <10 mg kg⁻¹ ve Zn: 113 mg kg⁻¹, domates bitkisi köklerinde ise As: 15,65 mg kg⁻¹, Cd: 0,83 mg kg⁻¹, Pb: 106 mg kg⁻¹ ve Zn: 182 mg kg⁻¹ sonuçları bulunmuştur. Araştırma domates ile hıyar

bitkilerinde karşılaşılan toksik 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) toksik metal seviyelerini karşılaştırmak amacıyla hayata geçirilen bir çalışmada, şehir merkezlerine yakın yerlerde yetiştirilen sebzelerdeki toksik metal yükünün, kırsal kesimde yetiştirilen sebzelere göre önemli ölçüde yüksek olduğu tespit edilmiştir. Toksik 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 bulaşların özellikle son 50 yılda tarımda kullanılan sentetik gübrelerden dolayı kirlenen topraklardan kaynaklandığı belirtilmiştir. Özellikle tarımda sıklıkla kullanılan fosforlu gübrelerin yapımında kullanılan fosfor tuzlarının çoğunlukla Cd kontaminasyonuna sahip olduklarının altı çizilmiştir (Demirezen & Aksoy, 2006).

Sonuç ve Öneriler

Çalışma sonucunda iki farklı bölgeden alınan örneklerde MRL seviyesi üzerinde pestisit etken maddesi tespit edilmemiştir. Ancak özellikle Mamaşa örneklerinde propineb ve acetamiprid kalıntısına rastlanması, bu etken maddeleri içeren pestisitlerin kullanımına işaret etmektedir. Elemental analiz sonuçları incelendiğinde ise kurşun, kadmiyum ve civaya rastlanmaması olumlu bir durumdur. Tekirdağ’dan toplanan örneklerin sonuçları incelendiğinde 11 domates örneğinin altı tanesinde kalay ve bir tanesinde nikel rastlandığı görülmektedir. Yine Tekirdağ’dan toplanan yedi hıyar örneğinin birinde alüminyum ve birinde de nikel rastlanmıştır. Mamaşa örneklerinden elde edilen sonuçlar irdelendiğinde ise on domates örneğinin üç tanesinde kalaya rastlandığı görülmektedir. Sonuçlar genel olarak değerlendirildiğinde, örneklerde rastlanan kalıntıların insan sağlığı için risk oluşturacak düzeyde olmadığı anlaşılmakta ve araştırmaya konu olan bölge çiftçilerinin tarımsal üretimdeki bilinç seviyesinin yeterli olduğu düşünülmektedir. Ancak hem tarım yapılan toprak hem de tarımsal üretimde kullanılan su, gübre ve pestisitlerin son üründe kalıntı bırakma riski olduğunu gösteren örnekler olması, iyi tarım uygulamalarının devam ettirilmesi yönünde üreticileri uyarıcı etki yapmalıdır.

Bilgi

Etik Onay Beyanı

Bu makalede insan veya hayvan deneklerle herhangi bir çalışma bulunmaması nedeniyle etik onaya gerek duyulmamaktadır.

Yazar Katkı Beyanı

Yazarlar çalışmaya eşit oranda katkı sağlamış olduklarını beyan eder.

Finansal Destek

Bu çalışma Tekirdağ Namık Kemal Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri birimi tarafından

NKUBAP.03.GA.17.101. numaralı proje ile desteklenmiştir.

Çıkar Çatışma Beyanı

Makale yazarları aralarında herhangi bir çıkar çatışması olmadığını beyan ederler.

Kaynaklar

- Ahat Şarkaya, C. (2015). Domates ve biberde ardışık pestisit uygulamasının pestisitlerin parçalanma kinetiğine olan etkisi. [Yüksek Lisans tezi, Adnan Menderes Üniversitesi].
- Anonim, (2023a, July). <https://data.tuik.gov.tr/Bulten/Index?p=Bitkisel-Uretim-Istatistikleri-2022-45504>
- Anonim, (2023b, July). https://food.ec.europa.eu/plants/pesticides/eu-pesticides-database_en
- Anonim, (2023c, July). <https://www.mevzuat.gov.tr/mevzuat?MevzuatNo=15692&MevzuatTur=7&MevzuatTertip=5>
- Anonim 2023d. <https://bku.tarimorman.gov.tr/>
- AOAC, 2007. AOAC Resmi Metodu 2007.01 (Pesticide Residues in Foods by Acetonitrile Extraction and Partitioning with Magnesium Sulfate)
- 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. <https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2013.06.046>
- Aysal, P., Gözbek, K., Artık, 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.
- Balcı, H., Durmuşoğlu, E. (2020). Bitki koruma ürünü olarak biyopestisitler: tanımları, sınıflandırılmaları, mevzuat ve pazarları üzerine bir değerlendirme. Türkiye Biyolojik Mücadele Dergisi, 11, 261-274. <https://doi.org/10.31019/tbmd.807300>
- Balkan, T., & Kara, K. (2019). Tokat ilinde tüketime sunulan domateslerde neonikotinoid grubu insektisitlerin kalıntı düzeylerinin belirlenmesi üzerine araştırmalar. Gaziosmanpaşa Bilimsel Araştırma Dergisi, 8(3), 50-58.
- Balkan, T., Kara, K. (2022). Determination of pesticide residues and risk assessment in some vegetables grown in Tokat province. Plant Protection Bulletin, 62, 26-35. <https://doi.org/10.16955/bitkorb.1053952>
- Balkan, T. and Kara, K. (2023), Dissipation kinetics of some pesticides applied singly or in mixtures in/on grape leaf. Pest Manag Sci, 79: 1234-1242. <https://doi.org/10.1002/ps.7299>
- Balkan, T., Yağcı, A., & Kara, K. (2024). Dissipation behaviors of deltamethrin, emamectin benzoate and hexythiazox in grape under field conditions. Journal of Environmental Science and Health, Part B, 59(3), 123-129. <https://doi.org/10.1080/03601234.2024.2308487>
- Balkan, T., Yılmaz, Ö. Efficacy of some washing solutions for removal of pesticide residues in lettuce. Beni-Suef Univ J Basic Appl Sci 11, 143 (2022). <https://doi.org/10.1186/s43088-022-00324-x>
- Berisha, D., Begolli, B., Nuro, A. (2013). Study of organochlorinated pesticide residues and PCBs in vegetable and fruit samples from market in Peja-Kosovo. ILIRIA International Review, 3, 409. <http://dx.doi.org/10.21113/iir.v3i2.138>
- Çakmak Sancar, B., Akhan, M., Öztürk, M., Ergün, Ö. (2022). Pesticide residues in vegetables and fruits from İstanbul by LC-MS/MS. Harran Tarım ve Gıda Bilimleri Dergisi, 26(3), 303-315. <https://doi.org/10.29050/harranziraat.1063811>

- 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. <https://doi.org/10.1111/j.1745-4557.2006.00072.x>
- 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 and Applied Chemistry*, Vol. 74, No. 5, pp. 793–807. <https://doi.org/10.1351/pac200274050793>
- Elmastas, A., Umaz, A., Pirinc, V., Aydın, F. (2022). Evaluation as time-dependent of pesticides applied in pre-harvest period of grown vegetables: removal of pesticide residues in the vegetables. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, <https://doi.org/10.1080/03067319.2022.2085040>
- EPA (1996). *Acid Digestion of Sediments, Sludges, and Soils. Method 3050B*. United States Environmental Protection Agency, USA.
- Evrans, E., Duraklı-Velioglu, S., Velioglu, H. M., & Boyaci, I. H. (2024). Effect of wax separation on macro- and micro-elements, phenolic compounds, pesticide residues, and toxic elements in propolis. *Food Science & Nutrition*, 12, 1736–1748. <https://doi.org/10.1002/fsn3.3866>.
- Fujito, Y., Tanaka, K., Ogura, T., Arakawa, K., Hayakawa, Y. (2016). Multi-residue analysis of pesticides in agricultural products using QuEChERS and SFC/MS. Shimadzu Corporation, Japan.
- 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. <https://doi.org/10.1016/j.fct.2018.08.027>
- Hepsag, F. (2019). Akdeniz Bölgesi’nde Yetiştirilen Domateslerde Pestisit Kalıntı Düzeylerinin Tespiti ve Validasyon Çalışması. *Uluslararası Tarım ve Yaban Hayatı Bilimleri Dergisi*, 5,76-89. <https://doi.org/10.24180/ijaws.502956>
- 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. <https://doi.org/10.1007/s00003-018-1197-2>
- 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. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.10.324>
- Kaya, T., Tuna, A.L. (2019). İzmir ilindeki üç halk pazarından alınan meyve ve sebze örneklerindeki pestisit kalıntı miktarlarının araştırılması. *Türkiye Tarımsal Araştırmalar Dergisi*, 6, 32-38. <https://doi.org/10.19159/tutad.437474>
- Kazar Soydan, D., Turgut, N., Yalçın, M. et al. Evaluation of pesticide residues in fruits and vegetables from the Aegean region of Turkey and assessment of risk to consumers. *Environ Sci Pollut Res* 28, 27511–27519 (2021). <https://doi.org/10.1007/s11356-021-12580-y>
- Khoshtnam, F., Ziaee, M., Daei, M., Mahdavi, V., Khaneghah, A.M. (2022). Investigation and probabilistic health risk assessment of pesticide residues in cucumber, tomato, and okra fruits from Khuzestan, Iran. *Environmental Science and Pollution Research*, 29(17),25953-25964. <https://doi.org/10.1007/s11356-022-19041-0>
- Kuscu, I.S.K., Bayrakta, M.K., Tuncer, B. (2022). Determination of Heavy Metal (Cr, Co, and Ni) Accumulation in Selected Vegetables Depending on Traffic Density. *Water Air and Soil Pollution*, 233(6), 224. <http://dx.doi.org/10.1007/s11270-022-05697-4>
- 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. [https://doi.org/10.1016/s0269-7491\(03\)00060-5](https://doi.org/10.1016/s0269-7491(03)00060-5)
- 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. <https://doi.org/10.1080/00032719.2018.1460376>
- Özcan, 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(7),761-769. <https://doi.org/10.1134/S1061934817070036>
- Özercan, B., Taşçı, R. (2022). Türkiye’de pestisit kullanımının iller, bölgeler ve pestisit grupları açısından incelenmesi. *Ziraat Mühendisliği*, 375,75-88. <https://doi.org/10.33724/zm.1120599>
- Polat, B., Tiryaki, O. (2018). Çanakkale ili açık alan domates yetiştiriciliğinde pestisit kalıntılarının QuEChERS yöntemi ile araştırılması. *ÇOMÜ Ziraat Fakültesi Dergisi*, 6:1, 71-79.
- Polat, B., Tiryaki, O. (2019). Assessing washing methods for reduction of pesticide residues in Cacia pepper with LC-MS/MS. *Journal of Environmental Science and Health, Part B*, 55:1, 1-10. <https://doi.org/10.1080/03601234.2019.1660563>
- Polat, B. (2021). Reduction of some insecticide residues from grapes with washing treatments. *Türkiye Entomoloji Dergisi*, 45:1, 125-137. <https://doi.org/10.16970/entoted.843754>
- Püssa, T. (2008). *Principles of food toxicology*. CRC Press. Taylor and Francis
- SANTE (2021). SANTE/11312/2021 Analytical quality control and method validation procedures for pesticide residues analysis in food and feed. 1–55. https://www.accredia.it/app/uploads/2021/02/SANTE_11312_2021.pdf. Erişim tarihi: 20.03.2024
- Siddique, Z., Malik, A.U. (2022). Fruits and vegetables are the major source of food safety issues need to overcome at household level (traditional vs. green technologies): A comparative review. *Journal of Food Safety*, 42,e13003. <https://doi.org/10.1111/jfs.13003>
- 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. <https://doi.org/10.1080/19393210.2012.704597>
- Tözün, M., Akar, G. (2022). Türkiye’de gıda numunelerinde pestisit kalıntıları üzerine 2010 yılı sonrası ulusal literatürün incelenmesi. *ESTÜDAM Halk Sağlığı Dergisi*, 7,177-91. <https://doi.org/10.35232/estudamhsd.968829>
- Varol, M., Gunduz, K., Sunbul, M.R., Aytıp, H. (2022). Arsenic and trace metal concentrations in different vegetable types and assessment of health risks from their consumption. *Environmental Research*, 206,112252. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2021.112252>
- Yang, M., Wang, Y., Yang, G., Wang, Y., Liu, F., Chen, C. (2024). A review of cumulative risk assessment of multiple pesticide residues in food: Current status, approaches and future perspectives, *Trends in Food Science & Technology*, 144, 104340, <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2024.104340>.