



## Araştırma Makalesi

www.ziraat.selcuk.edu.tr/ojs  
Selçuk Üniversitesi  
Selçuk Tarım ve Gıda Bilimleri Dergisi  
25 (3): (2011) 79-85  
ISSN:1309-0550



### LC-MS/MS ve GC-MS' le Bazı Sebze Türlerinde Pestisit Kalıntılarının Tespiti

Nilda ERSOY<sup>1,2</sup>, Öner TATLİ<sup>3</sup>, Senar ÖZCAN<sup>4</sup>, Ebru EVCİL<sup>3</sup>, Leyla Şengül COŞKUN<sup>3</sup>, Esra ERDOĞAN<sup>5</sup>

<sup>1</sup>Selçuk Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Bahçe Bitkileri Bölümü, Konya/Türkiye

<sup>3</sup>İzmir İl Kontrol Laboratuvar Müdürlüğü, İzmir/Türkiye

<sup>4</sup>Selçuk Üniversitesi, Mühendislik-Mimarlık Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Konya/Türkiye

<sup>5</sup>Konya İl Kontrol Laboratuvar Müdürlüğü, Konya/Türkiye

(Geliş Tarihi: 06.06.2011, Kabul Tarihi:06.12.2011)

### Özet

Bu araştırma, Konya yöresinde halkın tüketimine sunulan mahalli pazarlar ve marketlerden toplanan domates, biber ve patlıcan sebze örneklerinde 203 adet pestisit kalıntı düzeylerinin belirlenmesine yönelik olarak yapılmıştır. Sebze örneklerinin ekstraksiyonları Selçuk Üniversitesi Ziraat Fakültesi Bahçe Bitkileri ve Tarla Bitkileri Bölümlerine ait laboratuvarlarda, kalıntı analizleri ise T.C. Tarım ve Köyişleri Bakanlığı, İzmir İl Kontrol Laboratuvar Müdürlüğü'nün Organik Tarım Ürünleri ve Kalıntı Analiz Laboratuvarı'nda LC-MS/MS ve GC-MS cihazlarında yapılmıştır.

Araştırmadan elde edilen bulgulara göre, bir domates örneğinde kullanımı tamamen yasak olan Oxamyl (TGK tolerans değeri 10.0 µg/kg)'in yaklaşık 7 kat bir değerinde olduğu; bir biber örneğinde iki farklı pestisit (112.0 µg/kg Ethion ve 75.0 µg/kg Triazophos) bulunduğu; bir başka biber örneğinde de 120 µg/kg Benomyl-carbendazim' in TGK'nın tolerans değeri olan 100.0 µg/kg değerinin üzerinde olduğu tespit edilmiştir. Denemeye alınan 10 adet patlıcan numunesinde ise, kullanımı yasaklanmış Oxamyl'in yaklaşık 11 kat yani 107.0 µg/kg düzeyinde olduğu belirlenmiştir. Bunun yanında 3 farklı patlıcan örneğinde de Imidacloprid (TGK tolerans değeri 20.0 µg/kg) sırasıyla 49.0, 190.0 ve 64.0 µg/kg düzeylerinde bulunmuştur.

**Anahtar Kelimeler:** Pestisit, kalıntı, domates, biber, patlıcan, Konya

### Determination of Pesticide Residues in Some Vegetable Species by LC-MS/MS and GC-MS

#### Abstract

In this research, 203 different pesticides' residue levels were investigated in tomatoes, peppers and eggplants vegetable samples which taken from local markets and wholesale markets in Konya City. Vegetable sample extractions were performed in Selçuk University Agricultural Faculty laboratories of both departments of Horticulture and Crop sciences, while LC-MS/MS and GC-MS analysis were conducted in the Organic Agricultural Products and Residue Analysis Laboratory of Republic of Turkey Ministry of Agriculture and Rural Affairs İzmir Province Control Laboratory.

According to conducted results, Oxamyl which is completely prohibited was found in a sample of tomato that this value exceeds about 7 times the limit value given (10.0 µg/kg) in Turkish Food Codex; two different pesticides was found in a sample of pepper (112.0 µg/kg Ethion ve 75.0 µg/kg Triazophos); Benomyl-carbendazim (TFC tolerance value 100.0 µg/kg) was found to be 120.0 µg/kg in another sample of pepper. Ten eggplant samples which are taken to the experiment, Oxamyl which is completely prohibited, was determined as 107.0 µg/kg in a sample of eggplant that this value exceeds about 11 times the limit value. However, imidacloprid (TFC tolerance value 20.0 µg/kg) values were found to be 49.0, 190.0 ve 64.0 µg/kg in three eggplant samples respectively.

**Keywords:** Pesticide, residue, tomato, pepper, eggplant, Konya

### Giriş

Sebzeler, dengeli ve sağlıklı beslenmede ve yemek listelerine lezzet katmada büyük payları bulunan vazgeçilemez besinlerdendir. Ancak sebzeler yetiştiricilikleri sırasında pek çok hastalık ve zararlı etmenine maruz kalmaları nedeniyle yoğun kimyasal mücadelenin yapıldığı ürünlerdir. Yoğun ve bilinçsiz olarak yürütülen kimyasal pestisit uygulaması, sadece insan sağlığını etkilemekle (karsinogen, mutajen ve teratojen) kalmamış, bitki ve hayvan türlerinin yok

olmasına ve yer altı sularına karışarak hedef alınmayan diğer organizmaların etkilenmesine neden olmuştur. Hatta, ekolojik dengenin sağlanmasında çok önemli rol oynayan canlıların yok edilmesiyle daha önce sorun teşkil etmeyen zararlıların ön plana çıkarak ekonomik zararlı haline gelmesi gibi sonuçlar doğurmuştur.

Ayrıca zararlıların belli bileşiklere karşı direnç geliştirmesi büyük sorun teşkil etmektedir. Öyle ki, yapılan araştırmalarda bu zamana kadar 450 böcek türünün

<sup>2</sup>Sorumlu Yazar: [nersoy@selcuk.edu.tr](mailto:nersoy@selcuk.edu.tr)

insektisitlere karşı direnç geliştirdiği ortaya konmuştur (Kence ve Kence, 1992). Gelişen bu dayanıklılık, kimyasalların etkinliğini yitirmesine, dolayısıyla yoğun ilaçlama sonucu ürünlerdeki pestisit kalıntılarının artmasına neden olmaktadır. Bu durum, özellikle uluslararası pazarlarda sorun olmakta ve ekonomik açıdan önemli kayıplara yol açmaktadır. Son yıllarda tarımsal ürünlerde pestisit kalıntı düzeylerinin araştırılması oldukça önem kazanmıştır. Bu çalışmada Konya yöresinde halkın tüketimine sunulan mahalli pazarlar ve market gibi alanlardan toplanan domates, biber ve patlıcan sebze türlerinde pestisit kalıntı durumu değerlendirilmeye çalışılmıştır.

## Materyal ve Metot

### Materyal

Çalışmanın ana materyallerini, 2010 yılında toplanan, 10'ar adet domates, biber ve patlıcan sebze örnekleri ve bu ürünlerde aranan 203 adet pestisit oluşturmuştur. Çalışma materyalini oluşturan her bir ürün, üreticinin talebini karşılayan semt pazarları ve marketlerden, her bir sebze türü için numune sayıları farklılık göstermek üzere 3 tekerrürlü olarak toplanmıştır.

Materyalleri oluşturan tüm örneklerde Tablo 1 ve 2'de verilen pestisitler aranmıştır. Çalışma materyallerinin tümünde ekstraksiyon aşamaları Selçuk Üniversitesi Ziraat Fakültesi Bahçe Bitkileri ve Tarla Bitkilerine ait laboratuvarlarda, kalıntı analizleri ise Tarım ve Köy İşleri Bakanlığı, İzmir İl Kontrol Laboratuvar Müdürlüğü bünyesindeki Organik Tarım Ürünleri ve Kalıntı Analiz Laboratuvarı'nda LC-MS/MS ve GC-MS cihazları kullanılarak yapılmıştır.

### Metot

Örneklerin ekstraksiyonunda ve mobil faz olarak kullanılan çözücü ve kimyasalların tamamı (su, asetonitril, metanol, formik asit, asetik asit, amonyum format) pestisit analizlerine uygun kalitede seçilmiştir. Pestisit standartları en az %90 saflıkta hazırlanmıştır. Örneklerin ekstraksiyon ve temizleme işlemleri, AOAC (Uluslararası Resmi Analiz Metotları)'a göre yapılmıştır (Lehotay, 2007).

### Örneklerin Analize Hazırlanması

2'şer kg olarak alınan tüm örnekler mekanik öğütücülerde iyice öğütülerek homojen hale getirilmiştir. Aynı numunenin diğer tekerrürleri de aynı işlemlerden ayrı olarak geçirilmişlerdir. Ekstraksiyona alınan örnek miktarları homojenize edilen bu örneklerden tartılarak alınmıştır.

### Örneklerin Ekstraksiyonu

Örneklerin tamamı paslanmaz çelik blendırlarda parçalanarak homojenize edilmiş ve bu örneklerden 15 g'lık analiz örnekleri tartılarak, üzerine 15 ml %1'lik asetik asitli asetonitril ilave edilip, 1 dakika kuvvetlice çalkalanmıştır. Ardından falkon tüplerine 6 g susuz Magnezyum Sülfat ( $MgSO_4$ ) ve 1.5 g Sodyum Asetat

( $C_2H_3NaO_2 \cdot 3H_2O$ ) ilave edilip, 1 dk daha çalkalanarak 4000 rpm'de 5 dakika santrifüjlenmiştir. Sonra, örneklerin üst fazından 4'er ml alınarak, temizleme aşaması için 15 ml'lik falkon tüplerine aktarılmış, üzerine 1.2 g susuz  $MgSO_4$  ile 0.4 g PSA (yağlı örneklerde ilave olarak 0.4 g C18) ilave edilerek 4000 rpm'de 5 dakika tekrar santrifüjlenmiştir. Daha sonra üst faz vida kapaklı tüplere aktarılarak cihaz okumalarına kadar derin dondurucuda muhafaza edilmiştir. En son olarak LC-MS/MS (Tablo 3) ve GC-MS (Tablo 4) cihazlarına enjeksiyonlar yapılmış ve pestisit kalıntı miktarları tespit edilmiştir.

## Araştırma Sonuçları ve Tartışma

Araştırmada elde edilen kalıntı miktarları, "Türk Gıda Kodeksi (TGK) Gıda Maddelerinde Bulunmasına İzin Verilen Pestisitlerin Maksimum Kalıntı Limitleri Tebliği (Resmî Gazete: 21.01.2011-27822; Tebliğ No: 2011/2)'ne göre her örnekte 3 tekerrürün ortalaması şeklinde değerlendirilmiştir. Her bir pestisit numunesine ait TGK kalıntı limitleri, sunulan tablolarda ayrı ayrı belirtilmiştir.

Araştırmada yer alan 10 adet domates numunesinde yapılan pestisit kalıntı analizleri sonucunda, D1 numunesinde kullanımı tamamen yasak olan Oxamyl (TGK tolerans değeri  $10 \mu g/kg$ )'in yaklaşık 7 katı bir değere sahip olduğu tespit edilmiştir (Tablo 5). Diğer numunelerde bulunan farklı pestisit kalıntıları TGK tolerans değeri sınırları içinde kalmıştır.

Farklı satıcılardan temin edilen 10 adet biber örneklerinde yapılan pestisit kalıntı analizleri sonuçlarına göre, B3 numunesinde kullanımı yasaklanmış iki farklı pestisit (112.0  $\mu g/kg$  Ethion ve 75.0  $\mu g/kg$  Triazophos) bulunduğu; ayrıca B5 numunesinde de 120.0  $\mu g/kg$  Benomyl-carbendazim' in TGK'nın tolerans değeri olan 100.0  $\mu g/kg$  değerinin üzerinde olduğu tespit edilmiştir (Tablo 6).

Analize alınan 10 adet patlıcan numunesinde ise, kullanımı yasaklanmış Oxamyl'in P8 numunesinde TGK tolerans değerinden yaklaşık 11 kat fazla olduğu (107.0  $\mu g/kg$ ) ve bu değer çok tehlikeli düzeylerde olduğu tespit edilmiştir. Bunun yanında P1, P5, ve P10 numunelerinde Imidacloprid (TGK tolerans değeri 20.0  $\mu g/kg$ ) sırasıyla 49.0, 190.0 ve 64.0  $\mu g/kg$  düzeylerinde bulunmuştur (Tablo 7).

Benzer şekilde, Osman ve ark. (2010) da, Suudi Arabistan'ın Al-Qassim bölgesinde bulunan 4 büyük süpermarketten topladıkları 160 yerel sebze örneğinde 23 farklı pestisit kalıntısını GC-MS ile araştırmışlardır. Araştırma sonuçlarına göre, 160 örneğin 89 adedinde pestisit kalıntısı bulunmuş, 53 tanesinde ise elde edilen değerlerin MRL (Maksimum Residue Levels; Maksimum Kalıntı Seviyeleri)'nin üzerinde olduğu tespit edilmiştir. Bu çalışmada ise 30 adet sebze numunesinin 17 tanesinde pestisit kalıntısına rastlanmıştır. Sebze örneklerinde en sık rastlanan pestisitler sırasıyla Carbaryl, Biphenyl ve Carbofuran olmuştur.

16 kabak örneğinin 11 tanesinde, 12'şer adet havuç ve yeşil biber örneklerinin 7'şer adedinde, 12 salatalık örneğinin 6 tanesinde, 12 patlıcan örneğinin 5 adedinde, 11 ıspanak örneğinin 7 adedinde, 11 marul örneğinin 6 adedinde, 11 domates örneğinin ise 4 adedinde elde edilen pestisit kalıntılarının MRL üzerinde olduğunu belirlemiştir. En yüksek pestisit kalıntıları sırasıyla marulda (Ethiofencarb, 7.648 mg/kg), doma-

te (Tolclofos-methyl, 7.312 mg/kg), kabakta (Chlorpyrifos, 6.207 mg/kg), havuçta (Heptanophos, 3.267 mg/kg), yeşil biberde (Carbaryl, 2.228 mg/kg) ve patlıcanda (Carbaryl, 1.917 mg/kg) bulunmuştur. Bu bulgular halk sağlığının korunması açısından sera koşullarında yetiştirilen sebzelerin pestisit kalıntıları yönünden incelenmeleri gerektiğini gündeme getirmiştir.

Tablo 1. Meyve örneklerinde LC-MS/MS cihazında aranan pestisit etken maddeleri

No	Pestisit Etken Madde	Ölçüm Limiti (µg/kg)	No	Pestisit Etken Madde	Ölçüm Limiti (µg/kg)
1	3-Hidroksicarbofuran	29.0	51	Methidathion	37.0
2	Acephate	50.0	52	Methiocarb	50.0
3	Acetamiprid	4.0	53	Methomyl	50.0
4	Aldicarb	50.0	54	Metolachlor	10.0
5	Aldicarb Sulfone	50.0	55	Metribuzin	20.0
6	Aldicarb Sulfoxide	50.0	56	Molinate	25.0
7	Amitraz+Metabolitleri(DMF+DPMF)	5.0	57	Monocrotophos	22.0
8	Atrazine	13.0	58	Monolinuron	27.0
9	Azadirachtin	50.0	59	Myclobutanil	12.0
10	Azoxystrobin	3.0	60	Omethoate	4.0
11	Benfurocarb	20.0	61	Oxamyl	17.0
12	Benomyl+Carbendazim	2.0	62	Paraoxon ethyl	24.0
13	Boscalid	3.0	63	Parathion Ethyl	24.0
14	Butocarboxim	50.0	64	Parathion Methyl	16.0
15	Carbaryl	5.0	65	Phenhoate	33.0
16	Carbofuran	30.0	66	Phorate	29.0
17	Carbosulfan	10.0	67	Phosalone	10.0
18	Chlorfenvinfos	15.0	68	Phosmet	15.0
19	Chlorpyrifos	5.0	69	Phosphamidon	30.0
20	Clofentezine	18.0	70	Primicarb	2.0
21	Cycloate	14.0	71	Primiphos-ethyl	5.0
22	Cymoxanil	50.0	72	Primiphos-methyl	17.0
23	Cyproconazole	18.0	73	Profenephos	23.0
24	Cyprodinil	12.0	74	Promecarb	27.0
25	Diazinon	2.0	75	Propamocarb	50.0
26	Dicrotophos	16.0	76	Propiconazole	15.0
27	Difenoconazole	16.0	77	Propoxur	50.0
28	Dimethoate	20.0	78	Propyzamide	18.0
29	Dimethomorph	19.0	79	Prothiophos	50.0
30	Diniconazole	10.0	80	Pymetrozine	20.0
31	Dodine	50.0	81	Pyridaben	4.0
32	Epoxiconazole	16.0	82	Pyridaphenthion	23.0
33	Etrimfos	10.0	83	Pyriproxyfen	2.0
34	Famoxadone	7.0	84	Pyroazophos	10.0
35	Fenazaquin	10.0	85	Spinosad	20.0
36	Fenhexamid	24.0	86	Sulfotep	46.0
37	Fenoxycarb	10.0	87	Terbutryn	13.0
38	Fensulfothion	58.0	88	Thiacloprid	5.0
39	Fonofos	35.0	89	Thiamethoxam	28.0
40	Furathiocarb	5.0	90	Thiobendazole	3.0
41	Heptenophos	24.0	91	Thiodicarb	20.0
42	Hexythiazox	27.0	92	Thiophonate-methyl	19.0
43	Imazalil	5.0	93	Tolyfluanide	42.0
44	Imidacloprid	3.0	94	Triadimefon	21.0
45	Iprodione	16.0	95	Triadimenol	18.0
46	Kresoxim-Methyl	50.0	96	Triallate	31.0
47	Malaoxon	15.0	97	Triazophos	18.0
48	Malathion	30.0	98	Trifloxystrobin	17.0
49	Mecarbam	13.0	99	Triflumizole	14.0
50	Metalaxyl	9.0	100	Triflusalufuron methyl	15.0

Tablo 2. Meyve örneklerinde GC-MS cihazında aranan pestisit etken maddeleri

No	Pestisit Etken Madde	Ölçüm Limiti (µg/kg)	No	Pestisit Etken Madde	Ölçüm Limiti (µg/kg)
1	1-3 Hexachlorobutadiene	10.0	52	Fenamiphos	50.0
2	2-4 DDD	10.0	53	Fenarimol	50.0
3	2-4 DDE	3.0	54	Fenchlorphos	16.0
4	2-4 DDT	6.0	55	Fenitrothion	58.0
5	4-4 DDD	9.0	56	Fenson	24.0
6	4-4 DDE	12.0	57	Fenthion	22.0
7	4-4 DDT	7.0	58	Flamproph methyl	50.0
8	Acetochlor	10.0	59	Flusilazole	10.0
9	Alachlor	20.0	60	Formothion	32.0
10	Aldrin	48.0	61	Heptachlor	24.0
11	Alpha BHC	17.0	62	Heptachlor endoepoxide(isomerA)	49.0
12	Alpha Endosulfan	10.0	63	Heptachlor exoepoxide (isomerB)	41.0
13	Azinphos methyl	50.0	64	Hexachlorobenzene	16.0
14	Azobenzene	50.0	65	Hexaconazole	50.0
15	Beta BHC	18.0	66	Iodofenphos	50.0
16	Beta Endosulfan	10.0	67	Lindane (G-HCH)	17.0
17	Bitertanol	10.0	68	Linuron	50.0
18	Bromophos Ethyl	41.0	69	Methacrifos	10.0
19	Bromophos Methyl	38.0	70	Methamidophos	47.0
20	Bromopropylate	9.0	71	Methoxychlor	35.0
21	Bupirimate	50.0	72	Mevinphos	32.0
22	Buprofezin	50.0	73	Nuarimol	50.0
23	Captan+Folpet	20.0	74	Ofurace	50.0
24	Chlorfenapyr	50.0	75	Oxadixyl	50.0
25	Chlorfenson	16.0	76	Oxy-Chlordane	50.0
26	Chlorpropham	50.0	77	Oxyfluorfen	29.0
27	Chlorpyriphos Methyl	13.0	78	Penconazole	50.0
28	Chlorthalonil	38.0	79	Pendimethalin	50.0
29	Cis-Chlordane(Alpha)	15.0	80	Pentachloraniline	24.0
30	Cis-heptachloroepoxide	50.0	81	Piperonyl Butoxide	50.0
31	Coumaphos(Asuntol)	50.0	82	Procymidone	10.0
32	Delta HCH	45.0	83	Propargite	50.0
33	Demeton-S-Methyl	43.0	84	Pyrimethanil	20.0
34	Dichlofluanid	10.0	85	Quinalphos	50.0
35	Dichlorvos	10.0	86	Quinomethionate	10.0
36	Dicofol	18.0	87	Quintozene ( PCNB)	14.0
37	Dieldrin	27.0	88	Resmethrin	50.0
38	Diethofencarb	20.0	89	Simazine	8.0
39	Dimefox	17.0	90	Sulprofos	50.0
40	Dinobuton	100.0	91	Tebuconazole (Raxil)	50.0
41	Disulfoton sulfone	50.0	92	Tebufenpyrad	10.0
42	Disulfoton sulfoxide	50.0	93	Tecnazene	21.0
43	Ditalimfos	50.0	94	Tetraconazole	50.0
44	Endrin	44.0	95	Tetradifon	17.0
45	Endrin Aldehit	100.0	96	Tetrasul	16.0
46	Endrin Ketone	66.0	97	Thiobencarb (Benthiocarb)	50.0
47	Ethiofencarb	40.0	98	Thiometon	10.0
48	Ethion	13.0	99	Tolclofos Methyl	50.0
49	Ethofumesate	50.0	100	Trans-Chlordane(Gamma)	15.0
50	Ethoprophos	50.0	101	Trichlorfon	33.0
51	Etoxazole	10.0	102	Trifluralin	3.0
			103	Vinclozolin	16.0

Bir diğer araştırmada, Cressey ve ark. (2009), konvansiyonel ve organik olarak üretilen muz, brokkoli, üzüm, marul, patates, domates ve şarapta pestisit kalıntıları üzerine çalışmışlardır. Konvansiyonel olarak üretilen 307 örnekten 130 tanesinde (%42), 11 organik domates örneğinden 6 tanesinde olmak üzere (%55) toplam organik olarak üretilen 41 örneğin 9 adedinde (%22) pestisit kalıntılarının bulunduğunu tespit etmişlerdir. Sadece 4 organik üründe (%9.8) çoklu kalıntı bulunurken, konvansiyonel olarak üretilen ürünlerin %24'ünde çoklu kalıntıya rastlanmıştır. Konvansiyonel olarak yetiştirilen ürünlerin 9 adedinde (%2.6) elde edilen pestisit kalıntısı MRL'yi aşmıştır. Konvansiyono-

nel üretimle organik üretimi direk olarak karşılaştırmanın mümkün olduğunu, organik olarak üretilen ürünlerde kalıntı sorununun daha az olduğunu, ancak yine de organik ürünlerde beklenenden daha yüksek değerlerin elde edildiğini bildirmişlerdir. Bununla birlikte, kalıntıların varlığı insan sağlığı için önemli bir risk oluşturmasa da, bu kalıntıların varlığının organik ürünler için tüketici beklentileri ile çeliştirdiğini vurgulamışlardır.

Tablo 3. LC-MS/MS Kromatografik Çalışma Koşulları

LC	Agilent 1200/Binary
MS/MS	Agilent 6410
Mobil Faz	5 mM Amonyum Format&Su + Asetonitril
Mobil Faz Akış	0.6 ml/dk
Kolon	Eclipse XDB-C18; 3,5µm; 4,6*150mm
	Zaman (dk) %A %B
	0 85 15
Gradyen	5 85 15
	20 10 90
	30 0 100
Kolon Fırını	25°C
Enjeksiyon Hacmi	3 µl
MS Gaz Sıcaklığı	350°C
MS Gaz Akışı	12 l/dk
Nebulizer Basıncı	40 psi
Kapiler	4000 V
MS1 / MS2 Sıcaklığı	100°C / 100°C
Kaba Vakum	2,3 Torr
Yüksek Vakum	8,79*10 <sup>-6</sup> Torr
Delta EMV	400

Tablo 4. GC-MS Kromatografik Çalışma Koşulları

Gaz Kromatografisi	6890N
Kütle Dedektörü	5973 inert
Kolon	HP-5MS, 30 m,250µm, 0.25µm
Enjeksiyon Bloğu, Enjeksiyon Hacmi	PTV Enjeksiyon, 5µl
Taşıyıcı Gaz, Akış Çalışma Modu	Helyum (yüksek saflıkta) SIM
	Artış Sıcaklık Süre
	°C/dk (°C) (dk)
PTV Enjeksiyon Programı	Başlangıç 60 0,5
	Seviye 1 200 250 10
	Seviye 2 50 60 4
	Artış Sıcaklık Süre
	°C/dk (°C) (dk)
Fırın Programı	Başlangıç 50 0,75
	Seviye 1 25 150 0
	Seviye 2 3 200 0
	Seviye 3 8 280 15
Pressure	26.2 psi
Vent Flow	100 ml/min
Inlet	250°C

Tablo 5. Domates sebze numunelerinde tespit edilen pestisit kalıntı miktarları

Örnek No	Bulunan Kalıntı	Kalıntı Miktarı (µg/kg)	Türk Gıda Kodeksi (TGK) Tolerans Değeri (µg/kg)
D1	Oxamyl	64.0	10.0 (YASAK)
D2	TEDB		
D3	TEDB		
D4	Famoxadone	24.0	1000.0
D5	TEDB		
D6	Pymetrozine	36.0	500.0
D7	TEDB		
D8	TEDB		
D9	Metalaxyl	39.0	200.0
	Benomyl-Carbendazim	90.0	500.0
D10	TEDB*		

\*TEDB: Tespit Edilebilir Düzeyde Bulunmamıştır.

Tablo 6. Biber sebze numunelerinde tespit edilen pestisit kalıntı miktarları

Örnek No	Bulunan Kalıntı	Kalıntı Miktarı (µg/kg)	Türk Gıda Kodeksi (TGK) Tolerans Değeri (µg/kg)
B1	İmidacloprid	26.0	1000.0
	Fludioxonyl	20.0	2000.0
	Acetamiprid	59.0	300.0
B2	İmidacloprid	295.0	1000.0
B3	Ethion	112.0	10.0 (YASAK)
	Triazophos	75.0	10.0 (YASAK)
B4	Benomyl-carbendazim	21.0	100.0
B5	Benomyl-carbendazim	120.0	100.0
	Fludioxonyl	13.0	2000.0
B6	TEDB*		
B7	Chlorthalonil	99.0	2000.0
B8	TEDB		
B9	TEDB		
B10	İmidacloprid	209.0	1000.0
	Boscalid	65.0	2000.0

\*TEDB: Tespit Edilebilir Düzeyde Bulunmamıştır.

Tablo 7. Patlıcan sebze numunelerinde tespit edilen pestisit kalıntı miktarları

Örnek No	Bulunan Kalıntı	Kalıntı Miktarı (µg/kg)	Türk Gıda Kodeksi (TGK) Tolerans Değeri (µg/kg)
P1	İmidacloprid	49.0	20.0
P2	Acetamiprid	34.0	100.0
P3	TEDB*		
P4	TEDB		
P5	İmidacloprid	190.0	20.0
	Cyprodinil	36.0	1000.0
	Fludioxonil	118.0	1000.0
	Acetamiprid	24.0	100.0
P6	TEDB		
P7	Cyprodinil	28.0	1000.0
	Fludioxonil	22.0	1000.0
P8	Oxamyl	107.0	10.0 (YASAK)
P9	TEDB		
P10	İmidacloprid	64.0	20.0

\*TEDB: Tespit Edilebilir Düzeyde Bulunmamıştır.

Cho ve ark. (2009) ise, 2003-2005 yılları arasında 250 adet pestisit kalıntı analizleri için 11.716 örnek toplamışlardır. Sonuç olarak, 11.716 örneğin % 89.1'inde tespit edilebilir düzeyde kalıntı bulunmazken, %1.7'sinde yüksek düzeylerde kalıntıların olduğunu tespit etmişlerdir. Pestisit kalıntısı oranları en yüksek sebze ve meyvelerde (%11.4) olmak üzere, sırasıyla, tahıllar (%8.6), mantarlar (%0.3) ve diğerleri (%0.02) şeklinde olmuştur. İncelemeye alınan 250 pestisit kalıntısının 70 tanesi toplanan örneklerde tespit edilmiştir. Procymidone, endosulfan, chlorfenapyr, metalaxyl, ve diethofencarb en sık rastlanan pestisitler olmuşlardır. Ele alınan örneklerden en yüksek pestisit kalıntılarına rastlananlar sırasıyla maydanoz (%23.1), *Petasites hybridus* (%12.6), *Aster scaber* (%8.2) ve pırasa (%7.9) şeklinde olmuştur. En yüksek kalıntı bırakan pestisitler ise procymidone, endosulfan, metalaxyl, diazinon ve chlorpyrifos olmuştur. Yıllar bakımından yüksek kalıntı oranları 2003'te %1.71, 2004'te %1.68 ve 2005'te %1.76; pestisit belirlenme oranları ise 2003'te %8.5, 2004'te %12.0, 2005'te %13.3 şeklinde olmuştur.

Darko ve Akoto (2008) bu çalışmada da ele alınan bazı organik fosforlu pestisitlerin sebzelerdeki kalıntıları ve sağlık açısından oluşturdukları riskler üzerinde çalışmışlardır. Ethyl-chlorpyrifos kalıntısı, denemeye alınan domateslerin %42'sinde  $0.211 \pm 0.010 \text{ mg kg}^{-1}$ , patlıcanların %10'unda  $0.096 \pm 0.035 \text{ mg kg}^{-1}$  ve biberlerin %16'sında  $0.021 \pm 0.013 \text{ mg kg}^{-1}$  düzeylerinde olup  $0.5 \text{ mg kg}^{-1}$  olan MRL değerinin altında yer almışlardır. Örneklerde en sık dichlorvos pestisit kalıntısına rastlanmıştır. Malathion seviyeleri domates ( $0.120 \pm 0.101 \text{ mg kg}^{-1}$ ) ve biberde ( $0.143 \pm 0.042 \text{ mg kg}^{-1}$ ) MRL limit değeri olan  $0.1 \text{ mg kg}^{-1}$ 'in üzerinde bulunmuştur. Domates için methyl-chlorpyrifos, ethyl-chlorpyrifos, ve omethioate'in; patlıcan için ise methyl-chlorpyrifos, ethyl-chlorpyrifos, dichlorvos, monocrotophos ve omethioate'in sağlık açısından risk oluşturduklarını bildirmişlerdir. Bu çalışmada ise; domateste Oxamyl, biberde Ethion, Triazophos ve

Benomyl-carbendazim, patlıcanda ise Oxamyl ve Imidacloprid gibi pestisitlerin kalıntılarına rastlanmıştır. Darko ve Akoto (2008), gıdalarda kirlilik oluşturan bu tip maddelerden korunabilmek, kontrol edebilmek ve halk sağlığı açısından risklerini azaltabilmek için rutin olarak izlenmelerinin gerektiğini vurgulamışlardır.

Yapılmış olan bazı çalışmalarda ise bu çalışmadakinin aksine tespit edilebilir düzeyde pestisit kalıntısına rastlanmamıştır. Nitekim, Tatlı (2006), 06.07.2005-03.08.2005 tarihlerinde İzmir'de semt pazarlarında farklı satıcılardan temin ettiği 10 adet domates örneklerinde tespit edilebilir düzeyde pestisit kalıntısına rastlanmamıştır. Benzer şekilde Ankara, İzmir İl Kontrol Laboratuvar Müdürlükleri ve Bursa Gıda Kontrol ve Merkez Araştırma Enstitüsü'nün birlikte yürüttükleri kalıntı izleme projesi kapsamında, 1996-2000 yılları arasında 45 adet sera domatesi, 45 adet hıyar ve 45 adet biber örneğinde aranan insektisitler bakımından tolerans üstü değerlere rastlanmamıştır (Anonim 2002).

### Sonuçlar ve Öneriler

Bu çalışmada, 10' ar adetten oluşan 30 adet domates, biber ve patlıcan sebze türlerine ait bazı örneklerde kullanımı tamamen yasaklanmış olan Oxamyl, Ethion ve Triazophos'un çok yüksek dozlarda kullanıldığı belirlenmiştir. Bunun yanında tolerans düzeylerinin üzerinde kullanılan Benomyl-carbendazim, Imidacloprid gibi kimyasalların kalıntı düzeyleri de dikkat çekicidir. Kullanımı yasaklanmış ve tolerans seviyesi üzerinde pestisit kalıntısı bulunan örnek oranı % 23.3 olup neredeyse dörtte birlik bir düzeyi işaret etmektedir. Bunun anlamı alınan dört sebzedeki bir tanesi pestisit kalıntısı içermektedir. Bu durumda yapılması gerekenler şu şekilde özetlenebilir:

1. Zamanında ve uygun dozlarda pestisit kullanımının sağlanması için üreticiler eğitilmelidir,

2. Tükettikleri ürünlerin içerdikleri toksik maddelerin zararları hususunda tüketiciler eğitilmelidir,
  3. Tarımda kullanılan pestisitlerin geniş spektrumlu olmayan, spesifik, bitkisel kökenli ilaç olması için çalışmalar yapılmalıdır,
  4. İlaçların ruhsatlı oldukları ürünlerde kullanımı sağlanmalıdır,
  5. Bitkisel üretimde kimyasal mücadelenin yerini diğer mücadele yöntemlerinin alması için çalışılmalıdır,
  6. Kullanılan pestisitlerin insan ve çevre sağlığı açısından tolerans sınırları dikkate alınarak yapılacak analizlerle önemli derecede tehlikeli olanlar belirlenmeli ve bunların piyasadan kaldırılması sağlanmalıdır,
  7. Ülkemizde kullanılan her bir pestisit, ülkemiz standartlarına uygun tolerans değerleri belirlenmeli ve en kısa zamanda bu konuda sağlıklı sonuçlar açıklanmalıdır,
  8. Pestisit kalıntıları sebebiyle oluşabilecek problemlerin süratle çözülebilmesi ve bu gibi durumların önceden tespiti, buna bağlı olarak gerekli tedbirlerin alınabilmesi için, teknik eleman açısından yeterli, modern ve aynı zamanda bilgisayar donanımlı laboratuvarlar bir an evvel faaliyete geçirilmelidir,
  9. Gıdalardaki pestisit kalıntılarının zararlı etkilerini ortadan kaldırma amacıyla gerçekleştirilecek araştırma projeleri desteklenmeli ve elde edilecek sonuçların insan ve çevre sağlığı açısından ne denli önemli olduğu unutulmamalıdır.
- Kaynaklar**
- Anonim, 2002. Tarım ve Köyişleri Bakanlığı, Koruma ve Kontrol Genel Müdürlüğü, Gıdalarda Katkı-Kalıntı Bulaşanların İzlenmesi-2 *Yayın Kitabı*, Bursa-2002. 99s.
- Büyükkurvay, S., Karaca, C., Kocatürk, S., 1998. Domates ve hıyarlarda ethylenebis (dithiocarbamates) (EBDCs) ve ethylenethiourea (ETU) kalıntılarının araştırılması, *TAGEM Tarımsal Araştırma Özetleri* 1996, No:1, s. 76.
- Cho, T. H., Kim, B. S., Jo, S. J., Kang, H. G., Choi, B. Y., Kim, M. Y., 2009. Pesticide residues monitoring in Korean agricultural products, 2003-05, *Food Additives & Contaminants Part B-Surveillance*, 2(1):27-37.
- Cressey, P., Vannoort R., Malcolm C., 2009. Pesticide residues in conventionally grown and organic New Zealand produce, *Food Additives & Contaminants Part B-Surveillance*, 2(1):21-26.
- Darko, G., Akoto O., 2008. Dietary intake of organophosphorus pesticide residues through vegetables from Kumasi, Ghana, *Food and Chemical Toxicology*, 46(12):3703-3706.
- Kence, M. ve Kence, A. ,1992. Böceklerde insektisit Direncinin Kırılması. Türkiye 2. Entomoloji Kongresi Bildirileri, 28-31 Ocak, Adana, s: 273-280.
- Lehotay, S. J., 2007. Determination of pesticide residues in foods by acetonitrile extraction and partitioning with magnesium sulphate collaborative study, *Journal of AOAC International*, vol:90, no:2.
- Osman, K.A., Al-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, *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 73(6):1433-1439.
- Tatlı, Ö., 2006. Ege bölgesine özgü bazı yaş meyve sebze ve kurutulmuş gıda ürünlerinde pestisit kalıntı düzeylerinin tespiti, *Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enst., Yüksek Lisans Tezi*, 121 s.