

Niğde İlinden Toplanan Pekmez Toprağı Örneklerinde Pestisit Kalıntıları ve Polisiklik Aromatik Hidrokarbon (PAH) Aranması

Investigation of The Samples of Marl Gathered from Niğde City for The Residues of Pesticides and Polycyclic Aromatic Hidrocarbon (PAH)

Rifat BATTALOĞLU

Niğde Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü 51200 Kampüs / Niğde

e-mail: rbattaloglu@nigde.edu.tr

ÖZ: Bu çalışmada, Niğde ili genelinden toplanan pekmez toprağı örneklerinde bazı tür pestisitlerin kalıntılarının ve polisiklik aromatik hidrokarbonların düzeylerinin araştırılması amaçlanmıştır. Bu amaçla il genelinden 17 adet pekmez toprağı örneğı toplanmıştır. Toprak örneklerinde; procymidone, azoxystrobin, cypermethrin, deltamethrin lambdacyhalothrin türü pestisitler seçilmiştir. Toprak örneklerinden hiç birisinde araştırılan türde pestisit kalıntısına tespit edilebilir düzeyde rastlanmamıştır. Ancak, polisiklik aromatik hidrokarbonların aranmasına ait araştırmada ise, dört örnekte naftalin, bir örnekte ise Benzo[a]antrasen düzeyi belirlenen limitlerin üzerinde tespit edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Pekmez, Pestisit, Kalıntı, PAH.

ABSTRACT : *In this study, molasses soil samples collected from Nigde Province in general, some type of pesticide residues, and aimed to investigate levels of polycyclic aromatic hydrocarbons. This purpose, the 17 provincial units of molasses soil samples were collected. Soil samples; procymidone, azoxystrobin, cypermethrin, Deltamethrin lambdacyhalothrin type pestisitler selected. None of the types of soil samples investigated in levels of pesticide residues can be detected to be found. However, calls the study of the polycyclic aromatic hydrocarbons, naphthalene in the four samples, one example is Benzo [a] antrasen levels were detected over the specified limit.*

Key Words: *Molasses, pesticide, residue, PAH.*

Giriş

Ülkemizde pekmez üretimi, geleneksel olarak binlerce yıllık bir geçmişe sahiptir. Üretim daha çok aile işletmeciliği şeklinde yapılmaktadır. Eskiden beri halk arasında pekmezin insan sağlığı üzerine olumlu etkileri olduğu bilinmektedir. Ülkemizdeki yaklaşık 1200 üzüm çeşidi vardır. Bu kadar çeşitli üzüm cinsinden güzel üzüm, dökülgen, narince, misket, ak üzüm, kabarcık, dirmit, hasan dede, yediveren, köfter, kozan beyazı, şehre varmaz gibi sayılı cinsler pekmez yapımına elverişlidir (Kayahan 1982).

Halen fabrikasyon üretimi en fazla yapılan üzüm pekmezinin TS' de tarifi şöyle yapılmıştır; "Taze ve kuru üzüm şırasının asitliğinin azaltılmaksızın veya kalsiyum karbonat ya da sodyum karbonat ile asitliği azaltılarak tanen, jelatin veya uygun enzimlerle durultulduktan sonra tekniğine uygun olarak vakum altında veya açıkça koyulaştırılması ile elde edilen koyu kıvamlı veya bal, çöven, süt, süt tozu, yumurta akı gibi maddeler ilavesi ile katılaştırılan bir mamuldür" (TS 1987). Ülkemizde pekmezin yapımı gerek fabrikasyon ortamda, gerekse geleneksel metotlarla yapılanlar olsun bölgeden bölgeye farklılıklar göstermektedir. Değişik yöntemlerle ve değişik üzüm türlerinden yapılan pekmezde bir standart sağlamak olası değildir.

Türkiye'de pekmez, çok eski zamanlardan beri ve büyük miktarlarda üretildiği halde üretim tekniği çok fazla değişmemiştir. Geleneksel yöntemlerle yapılan pekmezde önce pekmezlik üzümler çeşitli şekillerde sıkılır ve sırası elde edilir. Şıradaki eksiliği gidermek için durultma işlemi uygulanır. Bu işlem genelde içeriğinde %50-90 oranında kireç bulunan pekmez toprağı kullanılarak yapılır. Şıraya pekmez toprağının katılmasının nedeni sırayı durultmak, süzmeyi kolaylaştırmak ve şıranın ekşiliğini gidermektir. Presten alınan şıraya 50-60°C'de 10-15 dakika kaynatılarak pekmez toprağı ilave edilir. Şıraya katılacak toprak 100 kg üzüm sırası için 1-1,5 kg arasındadır. Kestirilen sıra dinlenme kaplarında 4-5 saat dinlendirilir. Bu süre sonunda kabin dibinde tortu oluşur. Şıranın berrak kısmı alınır ve kaynatma işlemine geçilir. Şıra kaynadıkça köpük oluşur. Bu köpükler kepçe ile alınır. İyiye kıvama gelen sıra artık pekmez olmuştur (Kayahan 1982, Yazıcıoğlu 1967). Ülkemizde pekmez üretimi geleneksel olarak binlerce yıllık bir geçmişe sahiptir. Üretim aile işletmeciliği şeklinde ve fabrikasyon olarak yapılmaktadır.

Pekmez yapılırken; presten alınan ham üzüm sırası durultma ve asit giderme işlemine tabi tutulur. Presten alınan sıra çeşitli irilikte meyve

parçaları, kabuk parçaları hücre ve hücre parçaları ihtiva eder. Ayrıca üzüm suyunda tartarik asit, protein ve pektin gibi bileşiklerde mevcut olup pekmez üretimine olumsuz etki yaparlar. Bu olumsuzlukları en aza indirmek için şırada durultma ve asit giderme işlemleri yapılır. Başlıca durultma yöntemleri ısı uygulaması, soğukta bırakmak, tanen-jelâtin uygulaması ve enzimatik yollardır. Türkiye'de durultma ve asit giderme işlemi ekşi pekmez hariç tatlı pekmez üretiminde genel olarak pekmez toprağı katarak yapılmaktadır. Bu uygulamada kullanılan toprak şıra asidini azalttığı gibi durultma ve süzmeyi de kolaylaştırır. Pekmez toprağı olarak kullanılan materyal %50-90 oranında CaCO₃ içeren beyaz ve beyaza yakın bir topraktır. Şıraya katılan miktarı 100 kg. üzüm şırasına 1-5 kg. arasında değişmekle beraber bazı yörelerde daha fazla kullanılmaktadır. Pekmez toprağının, pres edilmeden önce üzümün üzerine serpmek, pres edilen şıraya ve kestirilen şıraya katmak şeklinde uygulama metotları vardır. Birinci uygulamada pekmez toprağı üzümün üzerine serpilerek pres edilir. Elde edilen şıra da 10-15 dk. 50-60°C'de kestirilerek 4-5 saat bekletilerek asit azaltılır. Bu şırada durultulur, berrak kısmı alınarak pekmeze kaynatılır. Diğer bir uygulamada presten alınan şıranın 50-60°C'de 10-15 dk kaynatılıp pekmez toprağı ilave edilerek kestirilmesidir. Bu sırada üste çıkan köpükler kepçelerle alınır. Bu sırada dinlendirme tanklarına (kaplarına) alınarak 4-5 saat bekletilir. Bundan sonra duru kısım sifonla alınarak pekmez kaynatma kazanlarına boşaltılır. Tarım ve Köyişleri Bakanlığı 100 kg üzüm şırasına 1-5 kg pekmez toprağı katılmasını öngörmektedir.

Polisiklik Aromatik Hidrokarbonlar (PAH), iki ya da daha fazla aromatik halkanın birleşmesiyle meydana gelen bileşikler olarak tanımlanırlar (WHO 2000). Bunlardan iki halkalı olanı naftalin, üç halkalı olanları antrasen ile fenantren ve halka sayısı daha fazla olan Polisiklik aromatik hidrokarbonlar da kendilerine özgü isimlerle ifade edilirler. PAH'ların, hidrokarbonların yüksek sıcaklıkta pirolizi sonucunda oluştuğı uzun süreden beri bilinmektedir. Ayrıca yakın zamanlarda ortaya konan bulgular PAH'ların bakteri ve bitkilerce de oluşturulabildiğini göstermektedir. Polisiklik aromatik hidrokarbonlar (PAH), insan sağlığı açısından oldukça önemlidir. WHO (World Health Organization, Dünya Sağlık Örgütü), FAO (Food and Agricultural Organization, Gıda Tarım Örgütü), Avrupa Birliği'nin ilgili komisyonları, ABD'deki FDA (Food and Drug Administration, Besin ve İlaç İdaresi) gibi kuruluşlar, yaptıkları çalışmalarla, tüketici sağlığının korunması da dahil, ilaç kalıntılarının yol açabilecekleri ekonomik ve sosyal yönlü olumsuzlukların önlenmesi için

çalışmakta, diğer ülkelerle birlikteliğin sağlanması için çaba sarf etmektedirler (Harold 1998, Moret 2000).

Polisiklik aromatik hidrokarbonlar, bilinen bütün çevresel olaylardaki başlıca organik kirleticilerdendir ve geniş bir çevreye dağılmış olmalarından dolayı oldukça önemlidirler. Bu bileşiklerin fazlalığı çevresel kaygılara neden olmaktadır. Polisiklik aromatik hidrokarbonların esas kaynakları; yanma olayının tam gerçekleşmemesi, egzost gazları, organik maddelerin diagenetik prosesleri, orman yangınları ve mikrobiyolojik sentezler ya da dönüşümlerdir. Yani bu tür bileşikler hem bazı doğal olaylar sonucunda hem de antropojenik prosesler sonucunda oluşmaktadır (Moret 2000, Gong 2005, Barranco 2003, Pensado 2005).

Polisiklik aromatik hidrokarbonlar, hemen hemen bütün toprak çeşitlerinde bulunabilen kirleticilerdendir. Kömürün prolizinde, örneğin “gaz kok’u” fabrikasyonundaki gibi ya da kok üretim fabrikalarında oluşurlar ve buralardan çevreye atılan PAH içerikli atık maddeler, toprağa ve sedimentlere karışmakta ve buraların kirlenmesine neden olmaktadır. Ayrıca bu kirleticilerin uzun süreli desorpsiyonu sonucu kaynak suyuna da geçmektedir. Bu nedenle, bu kirleticilerin yerleşim yerlerinden mümkün olduğu kadar temizlenmesi gerekmektedir (Gong 2005).

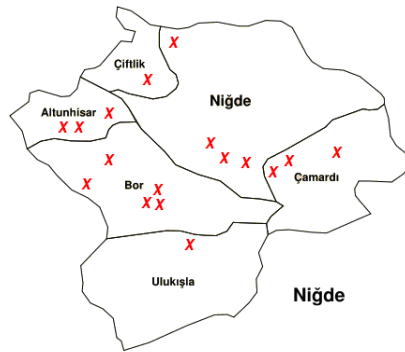
Polisiklik hidrokarbonlar hem gıdalarda birikirler hem de çevresel kirleticiler olarak atmosferde doğrudan bulunurlar. Bu yüzden hava, toprak ya da sular da bu maddeler tarafından etkilenmektedir ki bu çok önemlidir. Polisiklik aromatik hidrokarbonlar ile ilgili yapılan çalışmalar, birçok örnekte bu kirleticilerin bulunduğunu ortaya koymuştur. Bu örneklerden bazıları aşağıda verilmiştir (Pensado 2005).

Hızla artan dünya nüfusunun beslenme ihtiyacını karşılamak için tarımsal üretimi arttırmak amacıyla, 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. Çünkü kimyasal savaşım yüksek etkililiğe sahip olmakla hızlı sonuç verir. Bilinçli ve kontrollü kullanıldığında ekonomiktir ve ürünü toksin salgılayan organizmalardan da koruyabilir. Ayrıca insanlar tarafından ekonomik şekilde imal edilmeleri de bu maddelerin geniş ölçüde kullanılabilmelerindeki unsurlardan birisidir (Haktanır 1998).

Pestisitler ile bunların kimyasal ve biyolojik değişim ürünleri (metabolit) sadece biyosit etkileri bakımından değil, aynı zamanda toplam ekosistem içindeki hedef ve etkileri bakımından da ilgi çekmektedir. İnsanlara, hayvanlara ve bitkilere çeşitli derecelerde zararı dokunabilecek 10.000 'den fazla böcek, 600 yabancı ot, 1.500 'den fazla bitki hastalığı ve 1500 tür nematod bilinmektedir (Haktanır ve Arcak, 1998). Çağımıza gelinceye kadar insanlar çeşitli türden bu zararlılarla çeşitli şekillerde mücadele etmeye çalışmışlardır. Özellikle zirai mücadele alanında ıslah, mekanik önlemler, rotasyon gibi çarelere başvurmuşlardır. Hastalıkların kontrol altında tutulması amacıyla kimyasal maddelerin gittikçe artan dozlarda kullanılmaya başlanması yüzyılımıza ait bir uygulamadır. Bu zirai mücadele ilaçları gerektiği zamanda doğru miktarlarda kullanılmadığı zaman çevre ve insan sağlığını olumsuz etkileyecek sonuçlara yol açmaktadır. Ancak ülkemizde gelişmiş ülkelere göre tarım ilaçları daha az kullanılmasına rağmen bunların çok zehirli maddeler olmasından dolayı üretimi, taşınması, depolanması ve uygulanmasında sorunlar çıkabilmektedir (Güvener 1986).

Yöntem

Niğde İli genelinden toplanan pekmez toprağı örneklerinde bazı tür pestisitlerin kalıntı düzeylerinin ve Polisiklik aromatik hidrokarbonların arandığı bu çalışmada, il genelinden 17 toprak örneği toplanmıştır. Örneklerin alındığı yerler Şekil 1'de görülmektedir. Buna göre Niğde merkezden dört, Bor ilçesinden beş, Çamardı ilçesinden üç, Altunhisar ilçesinden üç, Çiftlik ve Ulukışla ilçelerinden ise 1'er örnek alınmıştır. Analizler Gaz kromatografisi - Kütle Spektrometresi (GC/MS) cihazı ile gerçekleştirilmiştir.



Şekil 1. Pekmez Toprağı Örneklerinin Alındığı Yerler

Bulgular ve Sonuç

Niğde ili genelinden toplanan pekmez toprağı örneklerinde bazı tür pestisitlerin kalıntılarının ve polisiklik aromatik hidrokarbonların düzeylerinin araştırıldığı bu çalışma da; Pestisit kalıntısı olarak, procymidone, azoxystrobin, cypermethrin, deltamethrin lambdacyhalothrin türü maddeler aranmış ve örneklerinden hiç birisinde araştırılan türde pestisit kalıntısına tespit edilebilir düzeyde rastlanmamıştır. Ancak, polisiklik aromatik hidrokarbonların aranmasına ait araştırmada ise, dört örnekte naftalin, bir örnekte ise Benzo[a]antrasen düzeyi belirlenen limitlerin üzerinde tespit edilmiştir.

Kaynaklar

- Barranco, A., Alonso-Salces, R.M., Bakkali, A., Berrueta, L. A., Gallo, B., Vicente, F., Sarobe, M., 2003, Solid-phase clean-up in the liquid chromatographic determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in edible oils, *Journal of chromatography A*, 988, 33-40.
- Gong Z., Wilke B.-M., Alef, K, Li, P., 2005, influence of soil moisture on sunflower oil extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons from a manufactured gas plant soil, *Science of the Total Environment*, 343, 51-59.
- Gong, Z., Alef, K, Wilke, B.-M., Li, P., 2005, Dissolution and removal of PAHs from a contaminated soil using sunflower oil, *Chemosphere*, 58, 291-298.
- Güvener, A., Küçükkalıpçı, F., Koçer, F., Nurlu, K., 1986, Gıda maddelerinde tarımsal ilaç bakiyelerinin araştırılması. TUBİTAK, TOAG/497, 1-71.
- Haktanır, K., Arcak S., 1998, A.Ü.Z.F. Çevre Kirliliği Ders Kitabı (457), yayın no:1503.
- Harold, H., Hart, D. J. And Craine, L. E., 1998, *Organik chemistry*, Ninth Ed, Palmer Publishing, New Jersey, 1998. Çeviri Ed. Tahsin Uyar, Ankara.
- Kayahan, M. 1982, Üzüm Sırasının Pekmeze İşlenmesi Sırasında Meydana Gelen Terkip Değişimleri Üzerine Araştırmalar. A.Ü. Ziraat Fak. Yayınları,.797, Muhtelif Sayfalar, Ankara.

- Kim, I.S., Ritchie, L., Setford, S., Taylor, J., Allen, M., Wilson, G., Heywood, R., Pahlavanpour, B., Saini, S., 2001, quantitative immunoassay for determining polyaromatic Hydrocarbons in electrical insulating oils, *Analytica Chimica Acta*, 450, 13-25.
- Moret, S., Conte S, Lanfranco., 2000. Polycyclic aromatic hydrocarbons in edible fats and oils: occurrence and analytical method, *A*, 882, 245-253.
- Pensado, L.,Casais, M. C., Mejuto, M. C., Cela, R., 2005. Application of matrix solid-phase in the analysis of priority polycyclic aromatic hydrocarbons in fish samples, *Journal of chromatography A*, 1077, 103-109.
- TS 3792, Üzüm Pekmezi Standardı, TSE, Ankara, 1987.
- WHO Regional Office for Europe, Copenhagen, Denmark, 2000.
- Yazıcıoğlu, T., 1967, Türkiye'de Üzüm Üretimi ve Değerlendirilmesi. *A.Ü. Zir. Fak. Yıllığı*, 17 (2), 303-314.