



DOMATES ÖRNEKLERİNDE KURŞUN VE KADMIYUM KONTAMİNASYONUNUN SAĞLIK RİSK DEĞERLENDİRİLMESİ

Serpil Kılıç*

Isparta Uygulamalı Bilimler Üniversitesi, Elektrik ve Otomasyon Bölümü, Isparta, Türkiye

Geliş / *Received*: 10.05.2021; Kabul / *Accepted*: 03.08.2021; Online baskı / *Published online*: 18.08.2021

Kılıç, S. (2021). Domates örneklerinde kurşun ve kadmiyum kontaminasyonunun sağlık risk değerlendirilmesi. *GIDA* (2021) 46 (5) 1132-1137 doi: 10.15237/gida.GD21085

Kılıç, S. (2021). *Health risk assessment of lead and cadmium contamination in tomato samples. GIDA (2021) 46 (5) 1132-1137 doi: 10.15237/gida.GD21085*

ÖZ

Sebzeler, insan beslenmesinin hayati bir bileşeni olan önemli bir tarımsal üründür. Yaygın olarak tüketilen domateste toksik elementlerin varlığı, olası olumsuz sağlık etkileri nedeniyle büyük endişe kaynağıdır. Bu çalışmada, farklı pazarlardan temin edilen 18 adet domates örneğinin kadmiyum ve kurşun içeriği araştırıldı. Örneklerdeki element konsantrasyonları, İndüktif Eşleşmiş Plazma Kütle Spektrometresi (ICP MS) kullanılarak belirlendi. Metot validasyonu; doğruluk, geri kazanım, tespit limiti ve miktar tayini limitinin değerlendirilmesi için uygulandı. Metot validasyonu için sertifikalı referans madde olarak ERM-BC084 Tomato Paste kullanıldı. Sonuçlar, WHO (Dünya Sağlık Örgütü) tarafından sebzeler için elementlerin parametrik değerleri ile karşılaştırıldı. Araştırmalar sonucunda bölgedeki tüketim miktarları dikkate alınarak sağlık açısından risk analizi yapıldı. Hedef Tehlike Katsayısı (THQ) maruziyet değerleri, 1'den küçük olduğu için önemli bir kanserojen etki riski olmadığını göstermektedir.

Anahtar kelimeler: Domates, ICP-MS, risk değerlendirilmesi

HEALTH RISK ASSESSMENT OF LEAD AND CADMIUM CONTAMINATION IN TOMATO SAMPLES

ABSTRACT

Vegetables are a major agricultural product that is a vital component of the human diet. The presence of toxic elements in widely consumed tomato is a matter of great concern due to possible negative health effects. In this study monitors the lead and cadmium composition of tomato in bazaar Antalya and discusses the compositional parameters. Element concentrations in the samples were determined using Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (ICP MS). Method validation; It was applied to evaluate the linearity, recovery, detection limit and quantification limit. ERM-BC084 Tomato Paste was used as certified reference material for method validation. The results were compared with the parametric values of the elements for vegetables by the WHO (World Health Organization). As a consequence of these investigations, a health risk analysis was carried out by taking into account the amount of consumption in the region. The Target Hazard Quotient (THQ) values less than 1 show that there is no major risk of carcinogenic effects to those exposed.

Keyword: Tomato, ICP-MS, risk assessment

*Yazışmalardan sorumlu yazar / *Corresponding author*;

✉ serpillkic@isparta.edu.tr

☎ (+90) 246 214 6916

☎ (+90) 246 237 1717

Serpil Kılıç; ORCID no: 0000-0002-4940-1839

GİRİŞ

Sağlıklı yaşam üzerine etkili olan en önemli parametreler çevre, su, toprak ve gıdalardır. Teknolojinin gelişmesi ile birlikte hızla artan dünya nüfusu, endüstri ve sanayi atıkları, bulunduğumuz ortamları her geçen gün kirleterek çevre sağlığını ve gıda kalitesini olumsuz yönde etkilemektedir. Çevre sağlığı açısından özellikle ürün miktarının artırılması ve yüksek üretim sağlanan tarım ürünlerinde kullanılan kimyasallar dikkat çekmektedir. Bu alanlardaki toksik metaller beslenme zinciri içerisinde üst seviyelere doğru birikim gösterirler. Bu kirleticiler giderek artan bir oranda besin zincirinin üst tabakalarına taşınarak, canlılara ve özellikle insanlara zarar vermektedir (Türkoğlu, 2008). Gıdalardaki element kontaminasyonu ile ilişkili sonuçlar, özellikle sebzeler gibi yaygın olarak tüketilen tarım ürünlerinde büyük endişe kaynağıdır. Bilindiği gibi domates dünyada en çok yetiştirilen sebzelerden biridir. Türkiye, dünyadaki en büyük taze ve endüstriyel domates üreticileri ve ihracatçılarından biri olarak toplam domates üretiminde dünya çapında dördüncü (Çin, ABD ve Hindistan'dan sonra) sırada yer almaktadır (Aksoy ve Kaymak, 2016). Bu durum arazi ve seralardaki domates üretiminin artmasıyla ekonominin büyümesinde önemli derecede etkili olmaktadır. Türkiye'de kişi başı yıllık taze domates tüketimi 118.6 kg'ın üzerindedir. Bu miktar, AB'den ve dünyanın en önemli domates üreten ülkelerinin çoğundan 3-4 kat daha fazladır (Durmuş vd., 2018).

Günümüzde, yaygın olarak tüketilen domateslerdeki kullanılan kimyasallar nedeniyle ortaya çıkan toksik elementlerin varlığı, olumsuz sağlık etkileri nedeniyle büyük endişe kaynağı olmaktadır. Özellikle kurşun (Pb) ve kadmiyum (Cd) gibi elementler eser miktarlarda bile toksik etkiler sergiler (Güler ve Can, 2017). Kurşun, kireç taşından, kurşun yatağından ve yağmurla birlikte doğal suya karışarak besin zincirine katılarak canlıların vücudunda birikir. Gıdalardaki kurşun hücre zarı geçirgenliğini bozarlar. Kurşun bileşikleri Uluslararası Kansere Araştırma Ajansı tarafından 2A kanserojen olarak sınıflandırılır. Kadmiyum ise metal arıtma tesisleri, kadmiyum içeren plastik ve metal atıklarından çevreye yayılan

kadmiyum, çevrenin (toprak, su ve hava) ve bu arada tarım ürünleri ile besinlerin kirlenmesine yol açar. Kadmiyum hücre içinde bulunana kofaktör ve koenzim görevlerinin inhibe eder. Bu durum iskelet ve solunum sistemleri, böbrekler üzerinde toksik etkiler gösterir ve insanlarda kanserojen olarak sınıflandırılır (IPCS, 1992; Tchounwou vd., 2012).

Bu nedenle sofralarımızdan eksik etmediğimiz özellikle seracılığın yoğun olduğu Antalya bölgesinde yetiştirilen domates örnekleri tercih edilmiştir. Bunun için 2019 yılı içerisinde farklı pazar yerlerinden temin edilen 18 adet domates örneklerinde kurşun ve kadmiyum konsantrasyonu ICP-MS cihazı kullanılarak tayin edilmiştir. Önce metod validasyonu ile analiz metodunun güvenilirliği ortaya konulmuş, yöntemin doğruluk, tespit limiti (LOD), tayin limiti (LOQ) ve kazanım (%) gibi analitik performans çalışmaları belirlenmiştir. Sonrasında numune analiz sonuçları, izin verilen sınırlar ve hedef tehlike katsayısı (THQ) ile kontrol edilmiştir.

MATERYAL VE METOT

Kimyasallar ve Cihazlar

Kalibrasyon standartları (Pb ve Cd), 10 mg L⁻¹ multi element standart çözeltiden (Perkin Elmer) hazırlandı. Nitrik asit (HNO₃, Suprapure® % 65) ve hidrojen peroksit (H₂O₂, Suprapure® % 30) Merck'ten (Almanya) satın alındı. Ultra saf su, Millipore Elix 10 UV, Milli-Q Syntesis marka saf su sistemi ile elde edildi. Domates analizinde yapılacak metal tayininde parçalama işlemi için Mikrodalga sistemi (Berghof Speedwave® Four Microwave Digestion System, Almanya), ağır metal tayini için ICP-MS (Perkin Elmer ELAN-DRC-e model) cihazları kullanıldı.

Numunelerin Hazırlanması

Antalya'daki farklı pazarlardan 18 adet domates örnekleri satın alındı. Satın alınan örnekler laboratuvara getirildi. Parçalayıcıda homojen hale getirilmiş olan her bir örnekten yaklaşık 0.2 g tartılarak mikrodalga ünitesinin teflon kapları içine konularak ve üzerine 5 mL HNO₃ ve 2 mL H₂O₂ eklendi. Mikrodalga ünitesinin sıcaklık koşulları 70 °C'den 150 °C'ye 5 dk ve ardından 190

°C'ye 15 dk artış sonrasında tekrar 70 °C'de 10 dk soğuma süresi şeklinde programlanarak numunelerin tamamen çözünür hale getirilmesi sağlandı (Kılıç ve Kılıç 2019). Yakma işlemi sonucunda örnekler oda sıcaklığına soğutulmuş hacimleri 25 mL'ye ultra saf su kullanılarak

tamamlanmıştır. Sertifikalı referans materyal olarak ERM-BC084 tomato paste kullanıldı. Numuneler, Çizelge 1'de çalışma şartları verilen ICP-MS cihazında analiz edilmiştir.

Çizelge 1. ICP-MS Çalışma Koşulları
Table1. ICP-MS Operating Conditions

Spektrometre/ <i>Spectrometer</i>	Elan DRC-e (Perkin Elmer SCIEX, Norwalk, CT, USA)
Örnek girişi/ <i>Sample introduction</i>	Scott Spray Chamber
RF gücü/ <i>RF Power</i>	1000
Skimmer cone/ <i>Skimmer cone</i>	Nikel/ <i>Nickel</i>
Sample cone/ <i>Sampler cone</i>	Nikel/ <i>Nickel</i>
Gaz akış oranı/ <i>Gasflowrates (L min-1)</i>	Nebulizer gaz akışı/ <i>Nebulizer gas flow</i> : 0.91, Auxiliary gaz akışı/ <i>Auxillarygas flow</i> :1.20, Plazma gaz akışı/ <i>Plasma gas flow</i> :18
Nebulizer/ <i>Nebulizer</i>	Meinhard TQ plus Quartz 0.5 ml
Tarama modu/ <i>Scannigmode</i>	Pik sekmesi/ <i>Peak hopping</i>
Analitik kütleler/ <i>Analytica lmasses (amu)</i>	Standart mod/ <i>Standart mode</i> ²⁰⁸ Pb, ¹¹¹ Cd
Tarama okuma sayısı/ <i>Number of sweeps/ reading</i>	20
Okuma tekrar sayısı/ <i>Number of readings/ replicate</i>	1
Tekrar sayısı/ <i>Number of replicates</i>	3
Oto örnekleme/ <i>Auto sampler</i>	CETAX ASX-520
Bekleme süresi/ <i>Dwell time per AMU (ms)</i>	50
Örnek yıkama/ <i>Sample flush</i>	Zaman/ <i>Time</i> (50), hız/ <i>speed</i> (+/- rpm)-48
Erteleme/ <i>Read delay</i>	Zaman/ <i>Time</i> (15), hız/ <i>speed</i> (+/- rpm)-20

Metot Validasyonu

Metot validasyonu, kullanılan analiz metodunun doğru olarak uygulanabilirliğin ölçüm sonuçlarına göre doğruluk/kesinlik değerlerini ortaya koymak için yapılmaktadır (Taverniers vd., 2004). Analizlerinin doğruluğu ERM-BC084 tomato paste'ye göre kontrol edildi. Metodun performansı, kalibrasyon eğrileri ve doğrusalık, tespit limitleri (LOD), tayin limitleri (LOQ), geri kazanım ve tekrarlanabilirlik değerlendirildi. Doğrusallığı kontrol etmek için bir kalibrasyon eğrisi oluşturuldu. LOD, standart sapmanın üç katı, LOQ ise standart sapmanın on katı olarak

hesaplandı. Metot validasyon sonuçları Çizelge 2'de verilmiştir.

Risk Değerlendirmesi

Önemli sağlık sorunlarına neden olmalarından dolayı gıdalardaki ağır metal kontaminasyonunun önlenmesi ve/veya azaltılması amacıyla bazı ulusal ve uluslararası düzenlemeler/standartlar mevcuttur. Bu çerçevede Gıda Katkıları Gıda ve Tarım Örgütü (FAO)/WHO Ortak Uzmanlar Komitesi (JECFA) (1993) tarafından ağır metallerin tolere edilebilir haftalık alım düzeylerini belirlemiştir. Ağır Metallerin Tolere Edilebilir

Günlük Alım Miktarı (EDI) aşağıdaki formüle göre hesaplanmıştır:

$$EDI = (CxW)/BW \quad (1)$$

C, metalin miktarı; W, günlük ortalama tüketim miktarı (kg/gün); BW, Toplam vücut ağırlığı (kg) BW: 72.8 (TUIK, 2018)

Sağlık Risk Analizi hesaplamasında ise; domates tüketiminden kaynaklanan sağlık riskleri, hedef tehlike oranına (THQ) göre değerlendirildi.

$$ADD = \frac{(C \times IR \times EF \times ED)}{(BW \times AT)} \times 10 - 3 \quad (2)$$

EF maruziyet sıklığı (365 gün / yıl);
ED, ömür boyu (70 yıl) maruz kalma süresi,
FI, ortalama alma oranı (301 gr / kişi / gün);
MC domatesteki metal konsantrasyonudur (µg/g) ve
AT ortalama ömrü (70 yıl x 365 gün);
THQ hedef tehlike bölgesi;

$$THQ = \frac{ADD}{RfD} \quad (3)$$

USEPA (2011) ve Amirah vd., (2013) tarafından önerilen Cd ve Pb için oral referans dozu (RfD),
RfD Cd=1x10⁻³mg/kg/gün
RfD Pb=4x10⁻³mg kg/gün olarak bildirilmiştir.

Çizelge 2. Elementlerin metot validasyon sonuçları
Table 2. Methods validation results of the elements

Elementler <i>Elements</i>	Kalibrasyon Denklemi <i>Calibration Equation</i>	R ²	LOD	Sertifika Değeri <i>Certified Value</i>	Bulunan Değer <i>Found Value</i>	%Geri Kazanım <i>Recovery</i>	%RSD
Pb	y = 10956x + 5648	0.999	2.7	316	314	99	0.3
Cd	y = 1817x - 68.05	0.999	2.6	112	114	102	0.8

TARTIŞMA VE SONUÇ

Metot Validasyon Sonuçları

Yöntem doğrulama çalışmaları test edilen kurşun ve kadmiyum için kalibrasyon eğrilerinin korelasyon katsayıları 0.999 olarak bulundu. Geri kazanımlar Pb ve Cd için sırasıyla % 99 ile 102 olup, bu sonuç literatürlerdeki verilerle örtüşmektedir (Şahan vd., 2007; Tüzen ve Soylak, 2007a; Yenisoay-Karakaş, 2012). Geri kazanımdan elde edilen sonuçlara ait bağıl standart sapma değeri (%RSD) tekrarlanabilirlik olarak ifade edilmektedir. Elde edilen sonuçlara göre numune hazırlama sırasında önemli element kayıplarının olmadığı doğrulanmıştır.

Numune Sonuçları

Gıdalardaki eser elementler, kalitatif ve kantitatif olarak, çevreye, maruziyete göre değişmektedir Bu durumda eser elementlerin çok az konsantrasyonları bile canlı organizmalarda toksik ve kanserojen etki göstermektedir. Belli bir sınırların üzerine çıktığında ise canlı vücudunda zehirlenmelere yol açmaktadır. Tarımda fazla üretim sağlayabilmek için gübre kullanımının artması da bu metallerin biyosfere karışmasında da rol oynamaktadır. Yine tarım zararlıları ile

mücadelede kullanılan ilaçlarda kontaminasyon kaynakları arasında yer almaktadır. Bu durumlar hücre ve hücre organellerine büyük etki yapmaktadır (Güler ve Can, 2017). Bu etkileşimler göz önüne alınarak çalışmamızda farklı pazarlardan temin edilen domateslerde kurşun ve kadmiyum analizleri yapılmıştır. Kadmiyum <LOD-0.005 µg/L, kurşun ise <LOD-0.02 µg/L aralığında bulunmuştur. Bununla birlikte, yapılan çalışmalardan, sebzelerde Pb ve Cd için daha yüksek sonuçlar bildirilmiştir (Cao vd., 2014). Mattina vd. (2003) yaptıkları bir çalışmada domates yetiştirilen toprakların kurşun ve kadmiyum içerikleri sırasıyla 252 mg/kg, 0.28 mg/kg olarak tespit edilmiştir. Benzer şekilde, yapılan çalışmada domates örneklerinde Pb ve Cd seviyeleri sırasıyla 3-4 mg/kg kadmiyum ise 0.7-0.8 mg/kg aralığında bulunmuştur (Gebrekidan vd., 2013).

Örneklerdeki element konsantrasyonlarının sonuçları arasındaki bu farklılıklar, endüstriyel kirliliklere ve sebzelerin yetiştirildiği toprakların özelliklerine bağlanabilir. Domateslerin yenilebilir kısımlarındaki elementlerin konsantrasyonları da

hem Avrupa toplulukları hem de Türk Gıda Kodeksi (Türk Gıda Kodeksi, 2002) tarafından belirlenen ilgili izin verilen sınırlarla karşılaştırılmıştır. Mevzuata göre, Pb ve Cd için izin verilen sınırlar sırasıyla 100 ve 50 µg/kg'dır (EFSA, 2012a). Çalışmamızda domates örneklerinde bu izin verilebilir limiti aşmadığı görülmüştür.

Sağlık Riski Değerlendirmesi

Vücuda alınan ağır metallerin sağlığı ciddi olarak tehdit ettiği literatürler de bildirilmektedir.

Çizelge 3. Tüketilen domatesler için Pb ve Cd alımı için Hedef Tehlike Bölümü (THQ) ve Tehlike Endeksi (HI)

Table 3. Target Hazard Quotient (THQ) and Hazard Index (HI) for intake of Pb and Cd for consumed tomatoes

Elementler <i>Elements</i>	Konsantrasyon <i>Concentration</i>	RfD	THQ
Cd	0.005	0.001	0.02
Pb	0.02	0.004	0.03
TTHQ (HI)			0.05

Çalışmamıza ait THQ hesaplamalarının sonuçları, test edilen tüm değerler için değerlerin birden düşük olduğunu, yani sebzelerin yerel nüfus için bir sağlık riski oluşturmadığını gösterdi. HI değerlerinin de birden düşük olması bu domateslerin tüketilmesinin bu kimyasallara aşırı maruz kalmaya neden olmadığını göstermiştir.

Tüm bu veriler ile bu çalışmanın üniversitelerde ve devlet kurumlarında gıda güvenliğiyle ilişkili risk değerlendirme bölümleri için yararlı bir araç olduğu sonucuna varılabilir. Bu şekilde, uygun önleme hesaplamaları ve nüfusun sağlığını korumaya yönelik temel öneriler bu bölümler tarafından uygulanabilir. Meyveler, tahıllar, işlenmiş gıdalar ve diğer gıda ürünlerindeki elementlerin konsantrasyonlarını belirlemek için de halk sağlığı açısından bu alanda daha fazla araştırma yapılması önerilmektedir. İnsan sağlığı açısından taşıdığı önem konusunda domates yetiştiricilik ve pazar sektörünün bilinçlendirilmesi ve tüketicilerin daha sağlıklı beslenmesi açısından önem arz etmektedir.

ÇIKAR ÇATIŞMASI BEYANI

Yazar, bu çalışmanın yapılması ve yayınlanması ile ilgili olarak herhangi bir çıkar çatışması olmadığını beyan etmektedir.

Domates tüketiminden kaynaklanan sağlık riskleri, hedef tehlike oranına (THQ) göre değerlendirilmiştir. Bu çalışmada, Pb ve Cd'nin THQ'leri sırasıyla 0.03 ve 0.02 olarak elde edilmiştir. Sonuçlar ise Çizelge 3'de verilmiştir. Yapılan bir araştırmada THQ değerleri örtü altı tüm sebze tüketiminde Cd, Pb sırasıyla 0.057-0.861, 0.015-0.170 arasında önemli ölçüde farklılık gösterdiği bildirilmiştir (Yang vd., 2014).

KAYNAKLAR

- Aksoy, A., Kaymak, H.Ç. (2016). Outlook on Turkish Tomato Sector. *Iğdır Univ J Inst.Sci&Tech*, 6(2): 121-129.
- Cao, S., Duan, X., Zhao, X., Ma, J., Dong, T., Huang, N., Sun, C., He, B., Wei, F. (2014). Health risks from the exposure of children to As, Se, Pb and other heavy metals near the largest coking plant in China. *Sci Total Environ*, 2(15): 1001-1009.
- Durmuş, M., Yetgin, Ö., Abed, M.M., Haji, E.K., Akçay, K. (2018). Domates bitkisi, besin içeriği ve sağlık açısından değerlendirilmesi. *International J Life Sci Biotechnol*, 1(2): 59-74.
- EFSA, (2012a). *European Food Safety Authority, Cadmium dietary exposure in the Europe an population*. EFSA Journal,10:37 pp.
- Gebrekidan, A., Weldegebriel, Y., Hadera, A., Van der Bruggen, B. (2013). Toxicological assessment of heavy metals accumulated in vegetables and fruits grown in Ginfel river near Sheba Tannery, Tigray, Northern Ethiopia. *Ecotoxicology and Environ Safety*, 9(1): 171-178.
- Güler, A.C., Can, Ö.P. (2017). Kimyasal kontaminantların çevre sağlığı ve gıda güvenliği üzerine etkileri. *Sinop Üniversitesi Fen Bilimleri*

- Dergisi*, 170-195. IPCS(1992). *Cadmium, Environmental health criteria 134*. International programme on chemical safety.
- Kılıç, S., Kılıç, M. (2019). Kırmızı Pulbiber Örneklerinde Element İçeriğinin Belirlenmesi. *Gıda*,44(6): 1000-1007.
- Mattina, M.I., Lannucci-Berger, W., Musante, C., White, J.C. (2003). Concurrent plant uptake of heavy metals and persistent organic pollutants from soil. *Environ Poll*, 124(3):375-8
- Şahan, Y., Basoğlu, F., Gücer, S. (2007). ICP-MS analysis of a series of metals (Namely: Mg, Cr, Co, Ni, Fe, Cu, Zn, Sn, Cd and Pb) in black and green olive samples from Bursa, Turkey. *Food Chem*, 105:395-399.
- Taverniers, I., De Loose, M., Van Bockstaele, E. (2004). Trends in quality in the analytical laboratory. II. Analytical method validation and quality assurance. *TrAC Trends in Anal Chem*, 23(8): 535-552.
- Tchounwou, P.B., Yedjou, C.G., Patlolla, A.K., Sutton, D.J. (2012). Heavy metals toxicity and the environment. *EXS*, 101:133-164.
- TUIK (2018). Türkiye İstatistik Kurumu. <http://www.tuik.gov.tr/>
- Turkish Food Codex(2002). *Regulation of setting maximum levels for certain contaminants in food stuffs*. Official Gazette.
- Türkoğlu, M. (2008). Van Gölü'nden alınan su, sediment ve inci kefalı (*Chalcalburnus tarichi*, Pallas 1811) örneklerinde bazı ağır metal düzeylerinin araştırılması. T.C. Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Su Ürünleri Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi,
- Tüzen, M., Soylak, M. (2007). Evaluation of trace contents in canned foods marketed from Turkey. *Food Chem*, 102: 1089-1095.
- USEPA, (2011). Risk Based Concentration Table. <http://www.epa.gov/reg3hwmd/risk/human/index.htm>
- WHO, (1993). *Evaluation of certain food additives and contaminants*. 41 st report of Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives, Geneva, Switzerland.
- Yang, L., Huang, B., Hu, W., Chen, Y., Mao, M., Yao, L. (2014). The impact of green house vegetable farming duration and soil types on phyto availability of heavy metals and their health risk in eastern China. *Chemosphere*, 103: 121-130.
- Yenisoy-Karakaş, S. (2012). Estimation of uncertainties of the method to determine the concentrations of Cd, Cu, Fe, Pb, Sn and Zn in tomato paste samples analysed by high resolution ICP-MS. *Food Chem*, 6 (1):1555-1561.