

# TARIMSAL SAVAŞIMDA KULLANILAN KİMYASALLARIN ÜZÜM VE ŞARAP KALİTESİ İLE ŞARAPLARDA BAZI AĞIR METAL İÇERİKLERİ ÜZERİNE ETKİLERİ

## THE EFFECTS OF AGRICULTURAL CHEMICALS ON SOME QUALITY PROPERTIES OF GRAPE JUICES AND WINES AND SOME HEAVY METAL CONTENTS IN WINES

Nilgün GÖKTÜRK BAYDAR<sup>1</sup>, R. Ertan ANLI<sup>2</sup>, Murat AKKURT<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Süleyman Demirel Üniversitesi Ziraat Fakültesi Bahçe Bitkileri Bölümü, Isparta - TÜRKİYE

<sup>2</sup>Ankara Üniversitesi Ziraat Fakültesi Gıda Mühendisliği Bölümü, Ankara - TÜRKİYE

<sup>3</sup>Ankara Üniversitesi Ziraat Fakültesi Bahçe Bitkileri Bölümü, Ankara - TÜRKİYE

**ÖZET:** Bu araştırmada, tarımsal savaşımında kullanılan kimyasal maddelerin, dört farklı üzüm çeşidine (Emir, Kalecik karası, Narince, Pinot noir) ait şarap ve üzüm sularındaki bazı kalite kriterleri ile şaraplardaki ağır metal içerikleri üzerine olan etkileri incelenmiştir. Bütün analizler, kontrol olarak ilaçlama yapılmamış omcalardan alınan üzüm ve bu üzümlerden yapılmış şaraplarda da yapılmıştır.

Araştırma sonunda, ilaçlanmış üzümlerden alınan üzüm suları ve şaraplarda kalitenin kontrollere göre daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Ayrıca ilaçlanmış üzümlerden yapılan şaraplarda demir, kurşun ve bakır konsantrasyonlarının kontrollerden daha yüksek olduğu da saptanmıştır. Şaraplarda kadmiyum hiçbir örnekte tespit edilemezken, çinko da sadece ilaçlanmış Kalecik karası ve Narince şaraplarında bulunmuştur. Araştırmada ayrıca, kalite özellikleri ile ağır metal konsantrasyonlarının çeşitlere göre değiştiği de belirlenmiştir.

**ABSTRACT:** In this study, it was investigated that the effects of chemicals used for agricultural protection on some quality properties of four grape juices and wines and heavy metal contents in wines. All analyses were also done on grape juices and wines taken from unapplied grapes as controls.

In this study, it was determined that the quality properties of juices and wines taken from chemical applied grapes were higher than of the controls. It was also observed that concentrations of iron, lead and copper in wines taken from chemical applied grapes were higher than of the controls. Zinc was only found in chemical applied Kalecik karası and Narince wines, whereas cadmium wasn't found any wines. It was also determined that the quality properties and concentrations of heavy metals were changed among the cultivars.

### GİRİŞ

Son yıllarda ekolojik tarım olarak ifade edilen ve "ekolojik sistemde yıllardır süregelen hatalı uygulamalar sonucu kaybolan doğal dengeyi yeniden kurmayı hedefleyen, insana ve çevreye dost üretim sistemlerini esas alan, toprak sağlığının tekrar tersine ve devamına özel önem veren, doğayı yabancı sentetik gübreler ve tarım ilaçlarının yanında gen teknolojisi yoluyla elde edilmiş bitki çeşitlerinin de kullanılmasını yasaklayan, işletmede mümkün olduğunca kapalı bir devre içinde kendi girdilerini kullanarak üretim yapılmasını öneren bir tarım sistemi" olarak tanımlanabilir (ONOĞUR ve ALTINDİŞLİ, 1998). Ekonomik tarım başta ilaçlama ve gübreleme olmak üzere her türlü ticari-sentetik madde kullanımını yasaklamaktadır. Oysa ürünleri hastalık ve zararlıların etkisinden koruyabilmek amacıyla, özellikle tarımsal savaşımında kimyasal maddeler yaygın olarak kullanılmaktadır. Bağlarda da yoğun olarak görülen bazı hastalık (külleme, mildiyö, kurşuni küf) ile zararlılar (bağ uyuzu, salkım güvesi, kırmızı örümcek) önemli verim ve kalite kayıplarına neden olmakta ve bunlara karşı her yıl düzenli mücadele yapılması gerekmektedir (AGRIOS, 1997). Bağcılıkta hastalık ve zararlılardan kaynaklanan kayıpları önlemek amacıyla tarımsal savaşımında yaygın olarak kimyasal maddeler kullanılmaktadır. Uygulamanın kolay, kayıpları önleme etkinliğinin fazla olması nedeniyle tercih edilen bu ilaçlar çevre kirliliği ve insan sağlığı üzerindeki etkileri yönüyle son yıllarda büyüteç altına alınan ve endişe uyandıran bir uygulama olarak görülmektedir.

Tarımsal savaşımında kullanılan kimyasalların zararlı etkileri çoğunlukla pestisit kalıntılarının belirlenmesi şeklinde ortaya konulmaktadır. Oysa bunların tarımsal ürünlerin kalitesi ile atmosferde bulunan ve kirliliğe neden olan başta kurşun, kadmiyum ve bakır olmak üzere ağır metallerle ilişkileri üzerinde durulmamıştır.

Oysa besin ve içeceklerde bulunan metaller hem toksite hem de besinlerin stabilitesi yönünden büyük önem taşımaktadır. İçki ve besinlerde bulunmaması gereken ya da belirli sınırlar dahilinde bulunmasına izin verilen metaller hem besin ve içecekler yoluyla doğrudan insanlara geçerek zararlı etkilere neden olmakta, hem de bunların yapısını bozarak, kalite ve dayanım sürelerinin azalmasına neden olmaktadır. Nitekim, şarap, meyve suyu ve bira gibi içeceklerde bulunan kurşunun, kandaki kurşunun kaynağını oluşturduğu; ve bu içeceklerde bulunan kurşun ile bunları tüketen insanların kanlarında bulunan kurşun konsantrasyonu arasında pozitif bir ilişkinin olduğu bilinmektedir (SHAPER ve ark., 1982; ELINDER ve ark., 1988; MORISI ve ark., 1992; NEWTON ve ark., 1992). Bunun yanında, demir, kurşun, kadmiyum ve bakır gibi ağır metallerin şaraplarda bulanıklaşmaya neden olarak kalitesini olumsuz yönde etkiledikleri (SANCHEZ PINEDA ve MARTIN LOPEZ, 1997a); düşük konsantrasyonlardaki çinko, bakır ve demirin sırada vitamin ve enzimler için kofaktör olarak görev yapmalarına karşın, bu elementlerin yüksek konsantrasyonları ile kurşun, civa, kadmiyum ve selenyumun toksik etkiler oluşturdukları belirlenmiştir (ESCHNAUER, 1982; FERNANDEZ PEREIRA, 1988).

Meyve suyu ve şaraplarda hem stabilize hem de toksik etkileri yönünden en önemli ağır metaller arasında kurşun, kadmiyum, bakır, çinko ve demir sayılabilir. Bunlardan kurşun, toksitesi yönüyle iyi bir şekilde tanımlanmış ve birçok ülkede içme suyu, besin ve içeceklerde tolerans sınırları içinde kabul edilebilir değerleri belirlenmiştir. Kurşun bitki beslenmesinde doğal bir madde olmayıp (BERRY, 1994), şarap ve meyve sularındaki kurşunun 3 olası kaynağı bulunmaktadır. Bunlar, toprak, atmosfer ve tarımsal uygulamalardır (JAULMES ve ark., 1960; EDWARDS ve AMERINE, 1997; BRUN, 1980). Şarap ve meyve sularında izin verilen kurşun konsantrasyonunun, konuya olan ilginin ve sağlık yönünden duyarlılığın artmasıyla birlikte yıllara göre değişerek gittikçe azaldığı görülmektedir. Buna göre, kabul edilebilir maksimum seviye 1960'larda 0.6'dan 0.5 mg/l'ye; 1987'de 0.5 den 0.3 mg/l'ye düşürülmüştür (TEISSEDRE ve CABANIS, 1993). Ülkemizde ise TS 521'e göre şaraplarda kabul edilebilir en yüksek kurşun miktarı 0.6 mg/l; üzüm sularında ise TS 3685'e göre 0.3 mg/l olarak belirlenmiştir.

Kadmiyum toksitesi de üzerinde en az kurşun kadar durulan bir diğer ağır metal olup, üzüm suyunda bulunan kadmiyumun orijininin üzümün kendisinden kaynaklanmadığı, bunun en önemli nedenlerinin tarımsal uygulamalar, atmosferik kirlenme, şarap yapımı sırasındaki uygulamalar vb. olduğu bildirilmektedir (ESCHNAUER, 1982; GOLIMOWSKI ve ark., 1979). Özellikle toksik etkisi nedeniyle büyük önem taşıyan ve bu yönüyle araştırmalara konu olan kadmiyum (GARGONO ve RENON, 1983), yemek borusu yoluyla çok az absorbe edilebilmesine karşın, özellikle karaciğer ve böbrekte birikme eğilimde olması nedeniyle bu organların üzerinde olumsuz etkilere sahip olabilmektedir. Nitekim yapılan çalışmalar, vücuttaki toplam kadmiyumun %50'sinden fazlasının bu organlarda biriktiğini göstermektedir (MANAHAN, 1992).

Bakır da meyve suları ile şaraplarda ancak belirli sınırlar dahilinde bulunmasına izin verilen bir diğer elementtir. Düşük dozlardaki bakır, sırada enzim ve vitaminler için kofaktör iken yüksek dozlarda toksik etkilere neden olmaktadır (ESCHNAUER, 1982; GOLIMOWSKI ve ark., 1979). Ülkemizde TS 521'e göre şaraplarda kabul edilebilir en yüksek bakır miktarı 20 mg/l; üzüm sularında ise TS 3685'e göre 5 mg/l olarak belirlenmiştir.

Çinko ise, biyokimyasal işlemlerde esas bir element olmasına karşın yüksek konsantrasyonlarda toksik etkileri olan bir maddedir. Çinko, organik yapıdaki birçok endüstriyel bileşiklerde bulunmaktadır. Bunlar arasında sabun, fungusit ve insektisitler sayılabilir. Buna karşın şimdiye kadar yapılan çalışmalarda çinkolu insektisitlerin şaraplarda bulaşımını gösteren herhangi bir kanıt rastlanılamamıştır (OUGH ve AMERINE, 1988). Çinko proteinlerin çökmesini sağlayarak bulanıklaşma gibi bozulma reaksiyonlarını teşvik etmesi nedeniyle şaraplarda düşük seviyelerde olması gereken bir elementtir. Ülkemizde TS 521'e göre şaraplarda kabul edilebilir en yüksek çinko miktarı 10 mg/l; üzüm sularında ise TS 3685'e göre 5 mg/l olarak belirlenmiştir.

Gerektiği kadar alındığında insan sağlığı üzerinde son derece önemli etkileri olan demire günlük 10-15 mg civarında ihtiyaç duyulmaktadır. Oysa 100 mg'ın üzerinde alındığında kalsiyum ve çinko alımını azaltan, karaciğer hastalığı ve kalp düzensizliği yaratan bir elementtir. 75 mg'lık düzeyin güvenli sınır olduğu bilinmektedir. 10-18 g'lık doz ise öldürücü olabilmektedir. Ülkemizde kabul edilebilir en yüksek demir miktarı üzüm sularında TS 3685'e göre 10 mg/l olarak belirlenmiştir.

Üzüm ve şarapta topraktan, havadan ya da tarımsal uygulamalar nedeniyle ortaya çıkabilen ağır metal kalıntılarının belirlenmesine yönelik yapılan araştırmalar sonucunda, üzüm ve şaraplardaki ağır metallerin fabrika artıkları, pestisit uygulamaları, kirlilik gibi faktörler etkisi altında ortaya çıktıkları (SANCHEZ PINEDA ve MARTIN LOPEZ, 1997b) tespit etmişlerdir.

Üzüm suları ile şaraplarda bu faktörlerin etkisi altında değişen miktarlarda demir, bakır, kurşun, çinko ve kadmiyumun bulunduğunu gösteren birçok araştırma yapılmıştır (FINDRI ve ark., 1990; MARAVIC ve ark., 1990; OSTAPCZUK ve ark., 1997; ARCOS ve ark., 1993). Özellikle bu metallerin anayola ve fabrikalara yakın olduğu endüstri merkezlerinde daha fazla bulunduğu belirlenmiştir (PERTOLDI ve PROCIDO, 1996; ANGELOVA ve ark., 1998).

Bu araştırma ile yol kenarında tesis edilmesi nedeniyle çevre kirliliğine maruz kalan bir bağda, tarımsal savaşımında kullanılan kimyasal maddelerin dört farklı üzüm çeşidine ait üzüm suları ile bunlardan yapılmış şaraplardaki bazı kalite unsurları araştırılmıştır. Diğer yandan ilaçlamanın, uluslararası normlarda kabul edilebilir dozun üzerine çıktığı durumlarda karaciğer, akciğer, deri ve kemik hastalıklarına neden olarak, bu organlar üzerinde önemli tahribatlar yapan bakır, kurşun ve kadmiyum ile, eksikliği kadar fazlalığı da insan bünyesinde büyüme ve gelişme başta olmak üzere bir takım olumsuz etkilere sahip olduğu bilinen demir ve çinko miktarları üzerine etkileri incelenmiştir. Sonuç olarak bu çalışmada, ana yola yakınlığı nedeniyle özellikle taşıtların neden olduğu kirliliğine maruz kalan ve bu nedenle de çevre ve insan sağlığı üzerinde potansiyel tehdit oluşturduğu varsayılan bir bağda yetişen omcaldan elde edilen üzüm suları ile bunlardan yapılan şaraplardaki kalite unsurlarının değişimi ile şaraplardaki ağır metal kalıntıları üzerine tarımsal ilaçların etkileri araştırılmıştır.

## **MATERYAL VE YÖNTEM**

### **Materyal**

1997-1998 yılları arasında yürütülen bu çalışmada, Ankara ilinin İncirli-Basınevleri İstikametinde ve yol kenarında tesis edilmiş olan Ankara Üniversitesi Ziraat Fakültesi Bahçe Bitkileri Araştırma ve Uygulama Bağlarında yetiştirilen 4 şaraplık üzüm çeşidine (Narince, Emir, Pinot noir ve Kalecik karası) ait üzüm suları ile bunlardan yapılan şaraplar üzerinde çalışılmıştır.

### **Yöntem**

Yol kenarında tesis edilmiş deneme bağları külleme, mildiyö, kırmızı örümcek ve salkım güvesine karşı 3 ayrı dönemde (Sürgünlerin 20-30 cm olduğu dönem, tanelerin saçma büyüklüğüne geldiği dönem ve 2. ilaçlamadan 15-20 gün sonra olmak üzere) ilaçlama yapılmıştır. İlaçlamada küllemeye karşı Topas 100 EC (100g/l); salkım güvesine karşı Folidol M EC (360g/l); mildiyöye karşı Antracol WP 70 (%10) ve kırmızı örümceklere karşı da Folimat SL 50 (565g/l) kullanılmıştır. Daha sonra bu üzümlerden yapılmış şaraplarda kurşun (Pb), kadmiyum (Cd), bakır (Cu), çinko (Zn) ve demir (Fe) konsantrasyonları ile üzüm suyu ve şaraba ait bazı kalite kriterleri incelenmiştir. Tarımsal savaşımında kullanılan ilaçların bu kriterler üzerindeki etkilerini belirlemek için bütün analizler hem ilaçlanmış hem de kontrol olarak seçilen ilaçlanmamış omcaldan elde edilen şarap ve üzüm sularında yapılmıştır. Ayrıca gerek ağır metal içerikleri gerekse kalite kriterleri bakımından çeşitler arasındaki farklılıklar da belirlenmiştir.

### **Üzüm sularında kaliteye ilişkin yapılan analizler**

Hasat döneminde hem ilaçlanmış hem de ilaçlanmamış omcaldan hasat edilen üzümler pres yardımıyla sıkılarak filtre kağıdından geçirilmiştir. Daha sonra refraktometre ile suda eriyebilir kuru madde miktarı (SÇKM) (%) ile tartarik asit cinsinden titre edilebilir asit miktarları (TA)(g/l) tespit edilmiştir (ANONİM, 1983).

### **Şaraplarda kaliteye ilişkin yapılan analizler**

Narince, Emir, Kalecik karası ve Pinot noir'a ait ilaçlı ve ilaçsız omcaldan hasat edilen üzümler, Ankara Üniversitesi Ziraat Fakültesi Gıda Mühendisliği Bölümü Şarap İşletmesinde sap ayırma işleminden sonra şaraba

işlenmişlerdir. Şarapların tümü kontrollü fermantasyon şartlarında, fermantasyon başlığı takılmış ağız dar 20 litrelik damacaneler kullanılarak üretilmişlerdir. Fermantasyonda başlatıcı kültür olarak A.Ü. Ziraat Fakültesi Gıda Mühendisliği stoklarından temin edilen %2 oranında *S. cerevisiae Narince-3* mayası kullanılmıştır. Kırmızı üzümler, 10 gün süre ile mayşe fermantasyonuna bırakılmışlardır. Fermantasyondan önce 50 mg/l düzeyinde SO<sub>2</sub> verilmiştir. Kırmızı şarapların tümünde malolaktik fermantasyon tamamlanmıştır. Fermantasyonu bitiren şaraplar tortudan ayrıldıktan sonra şişelenmişlerdir.

Şarap yapımının ardından özgül ağırlık, alkol ve uçar asit tayinleri FİDAN (1975) ve ANONYMOUS (1989)'a; pH tayinleri origon tipi pH metre yardımıyla VOGT ve BIEBER (1969) ve RAPP (1985)'a; kuru madde, indirgen şeker, toplam asitlik, genel ve serbest SO<sub>2</sub> tayinleri ise ANONYMOUS (1989) ve ANONYMOUS (1988)'a göre yapılmıştır.

#### Ağır metal analizleri

İlaçlanmış ve ilaçlanmamış üzümlerden yapılan şaraplarda ağır metal analizleri yapmak üzere örnekler yaş yakma işleminden sonra analize hazır hale getirilmişlerdir (ANONYMOUS, 1970). Ağır metal analizleri Ankara Üniversitesi Merkez laboratuvarında "Atomik Absorbsiyon Spektrometresi" (Hitachi Z-8200) aleti kullanılarak yaptırılmıştır.

## BULGULAR VE TARTIŞMA

### Üzüm Sularında Kaliteye İlişkin Bulgular

Tam olgunlaşma döneminde hem ilaçlanmış hem de ilaçlanmamış omcalardan hasat edilen üzümlerde suda çözünebilir kuru madde ile tartarik asit cinsinden titre edilebilir asit miktarları tespit edilmiştir. Bu kriterlere ait elde edilen bulgular Çizelge 1'de sunulmuştur.

Çizelge 1'de de görüldüğü gibi, çeşitlere ve omcaların ilaçlanma durumlarına göre üzüm sularındaki SÇKM ve TA'nın değiştiği tespit edilmiştir. Buna göre, ilaçlanan omcalardan elde edilen üzüm sularında ilaçlanmamışlara göre SÇKM miktarının daha yüksek, buna karşın TA miktarının daha düşük olduğu saptanmıştır.

İlaçlanma durumlarına göre, üzüm sularında görülen bu farklılıklar, ilaçlanmış omcaların daha sağlıklı bir olgunlaşma geçirdiklerini göstermektedir. Çünkü ilaçlanmamış omcalar, bağlarda etkili olan hastalık ve zararlıların yoğun etkisi altında kalmışlardır. Bunlardan özellikle külleme, yaprak ve sürgün gibi vejetatif organların büyüme ve gelişmesine engel olurken, sofralık üzüm çeşitlerinin pazarlanma olanaklarını ortadan kaldıracak düzeyde salkımlarda da zarar oluşturmuştur. Bu salkımlarda külleme, tanelerin küçük kalmasına, çatlamasına, renkli çeşitlerin düzensiz renklenmesine ve olgunlaşmanın tam olarak gerçekleşmemesine neden olmuştur. Olgunluğun tam olarak gerçekleşmemesi ise tanelerde SÇKM'nin düşük, TA'nın yüksek olmasına neden olmuştur. Nitekim tanelerde olgunluğa doğru tanelerde SÇKM miktarı artmakta, TA miktarı ise düşmektedir (ANLI ve GÖKTÜRK, 1998).

Araştırmada, bağlarda etkili olan hastalık ve zararlılara karşı mücadele edilmediği takdirde verim ve kalite kayıplarının belirgin bir şekilde ortaya çıktığı; bu nedenle bu etmenlerle karşı düzenli bir mücadele sergilenmesi gerektiği ortaya konulmuştur. Çünkü bunlarla mücadele edilmediğinde, bağlarda %40-90'a varan ürün kayıplarının yanısıra, önemli kalite kayıplarının da kaçınılmaz olduğu bildirilmektedir (AGRIOS, 1997; ANONİM, 1995).

Araştırmada ayrıca, SÇKM ve TA değerlerinin çeşitlere göre değiştiği de tespit edilmiş olup, bu sonuç daha önce yapılan araştırmalarla da uyumludur (ANLI ve GÖKTÜRK, 1998; ALTINDIŞLI, 1994).

Çizelge 1. Üzüm Sularında Bazı Kalite Kriterlerinin Çeşitlere ve Omcaların İlaçlanma Durumlarına Göre Değişimi

Çeşitler	İlaçlanma durumu	SÇKM(%)	TA (g/l)
Emir	İlaçlı	20.5	6.0
	İlaçsız	17.3	12.6
Kalecik karası	İlaçlı	23.2	7.9
	İlaçsız	17.4	13.4
Narince	İlaçlı	20.5	6.2
	İlaçsız	16.3	10.2
Pinot noir	İlaçlı	23.5	7.3
	İlaçsız	17.6	10.3

### Şaraplarda Kalite Kriterlerine İlişkin Bulgular

Şaraplık Emir, Kalecik karası, Narince ve Pinot noir çeşitlerine ait ilaçlanmış ve ilaçlanmamış omcalardan elde edilen üzümlerden yapılan şaraplarda bazı kalite özelliklerine ilişkin elde edilen bulgular Çizelge 2'de sunulmuştur.

Çizelge 2. Şaraplarda Bazı Kalite Özelliklerinin Çeşitlere ve Omcaların İlaçlanma Durumlarına Göre Değişimi

Kalite özellikleri	Çeşitler							
	Emir		Narince		Kalecik karası		Pinot noir	
	İlaçlı	İlaçsız	İlaçlı	İlaçsız	İlaçlı	İlaçsız	İlaçlı	İlaçsız
Densite (20 °C)	0.9934	0.9933	0.9936	0.9938	0.9951	0.9951	0.9938	0.9956
Alkol (%vol)	11.75	11.77	12.20	12.27	12.76	12.92	12.39	12.54
Uçar asitlik (g/l H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	0.30	0.30	0.33	0.38	0.34	0.41	0.40	0.43
PH	3.90	3.94	3.61	3.65	3.50	3.61	3.58	3.67
Genel asit (g/l)	5.7	5.6	6.1	6.1	6.2	6.2	5.9	5.9
Kurumadde (g/l)	18.26	18.20	20.13	19.87	27.35	27.04	28.42	28.14
İndirgen şeker (g/l)	1.1	0.8	0.9	0.7	1.5	1.3	1.1	1.0
Kül	1.3	1.34	1.45	1.56	2.92	3.04	3.18	3.24
Genel SO <sub>2</sub>	41	42	36	41	38	42	55	67
Serbest SO <sub>2</sub>	15	17	14	16	17	15	14	12

Çizelge 2'deki değerlerin incelenmesinden de anlaşıldığı gibi, şaraplarda incelenen kalite özelliklerinin çeşitlere ve omcaların ilaçlanma durumlarına göre farklı düzeylerde gerçekleştiği tespit edilmiştir. Ancak ilaçlanan üzümlerde yapılan şarapların kuru madde, kül ve indirgen şeker bakımından daha yüksek değerler göstermesi, bunların daha sağlıklı bir fermantasyon geçirdiğini göstermektedir. Kalite özellikleri bakımından ilaçlanan omcalarla ilaçlanmayan omcalardan hasat edilen üzümlerden yapılan şaraplar arasında görülen az da olsa bu farklılıkların, yine ilaçlanmamış omcalardaki hastalık ve zararlıların olumsuz etkilerinden kaynaklandığını söylemek mümkündür. Bu sonuç, hastalık ve zararlıların üzümlerde önemli verim ve kalite kayıplarına neden olmaları yanında; zararlanmış tanelerden yapılan şarapların kalitesini de düşürdüğünü göstermektedir. Nitekim, külleme, mildiyö gibi hastalık etmenleri ile enfekte olmuş üzümlerden yapılan şaraplarda tat ve koku gibi kalite özelliklerinin olumsuz yönde değiştiği bildirilmiştir (ÇELİK ve ark., 1998).

Araştırmada ayrıca, şaraplara ait kalite kriterlerinin çeşitlere göre değiştiği de tespit edilmiştir.

### Ağır Metal Analizlerine İlişkin Bulgular

İlaçlanmış ve ilaçlanmamış üzümlerden yapılan şaraplardaki kurşun, demir, çinko, kadmiyum ve demir miktarları Çizelge 3'de sunulmuştur.

Çizelge 3. Şaraplarda Bazı Ağır Metal Miktarlarının Çeşitlere ve Omcaların İlaçlanma Durumlarına Göre Değişimi

Çeşitler	İlaçlanma durumu	Metaller (mg/l)				
		Kurşun	Bakır	Demir	Çinko	Kadmiyum
Emir	İlaçlı	0.25	0.48	2.39	-	-
	İlaçsız	0.14	0.34	1.24	-	-
Kalecik karası	İlaçlı	0.24	0.31	1.38	0.23	-
	İlaçsız	0.13	0.09	0.79	-	-
Narince	İlaçlı	0.14	0.47	0.83	0.45	-
	İlaçsız	0.13	0.27	0.47	-	-
Pinot noir	İlaçlı	0.13	0.14	1.07	-	-
	İlaçsız	0.09	0.08	0.48	-	-

Çizelge 3'deki değerlerin incelenmesinden de anlaşıldığı üzere, şaraplarda bulunan ağır metal kalıntılarının çeşitlere ve omcaların ilaçlanma durumlarına göre değiştiği tespit edilmiştir. Hem ilaçlanmış ve hem de ilaçlanmamış üzümlerden elde edilen şarapların hiçbirinin kadmiyum içermediğinin belirlendiği araştırmada, elde edilen bu sonuçlardan farklı olarak, daha önce yapılan araştırmalar (FINDRI ve ark., 1990; MARAVIC ve ark., 1990; OSTAPCZUK ve ark., 1997; BRUNNER, 1986; ANDREY ve ark., 1992), kadmiyumun şaraplarda düşük miktarlarda bulunduğunu göstermektedir. Kadmiyumun şaraplardaki kaynağını toprak ve tarımsal uygulamalar oluşturduğu için (ESCHNAUER, 1982; GOLIMOWSKI ve ark., 1979), şaraplar yapıldıkları üzümlerin yetiştiği toprağın kadmiyum içeriğine göre belirli miktarlarda kadmiyum içermektedirler.

Çinko ise, sadece ilaçlanmış Kalecik karası ve Narince şaraplarında sırasıyla 0.23 mg/l ile 0.45 mg/l düzeyinde bulunmuştur. BRUNNER (1986), şaraplarda çinkonun 1.55 mg/l düzeyinde bulunduğunu tespit etmiştir. Bu değer, araştırmada elde edilen sonuçların oldukça üstünde olmasına karşın, FINDRI ve ark. (1990) ile MARAVIC ve ark. (1990)'nın sonuçları ile büyük benzerlik göstermektedir. Şaraplarda bulunan çinko kirlilik ya da tarımsal savaşımında kullanılan çinkolu bileşiklerin etkisi altında ortaya çıkabilmektedir. Ancak OUGH ve AMERINE (1988), tarımsal savaşımında kullanılan çinkolu bileşiklerin şaraplarda herhangi bir kalıntıya neden olmadığını bildirmektedirler. Sonuç olarak araştırmada iki örnekte bulunan çinkonun kaynağını ya toprak ve çevre kirliliği ya da tarımsal savaşımında kullanılan çinkolu bileşiğin (folimat) oluşturduğunu ve tıpkı diğer metallerde olduğu gibi, çinko absorbe etme bakımından çeşitler arasında farklılıklar olduğunu söylemek mümkündür.

İncelenen diğer ağır metallerden kurşun, ilaçlanmamış omcalarından elde edilen şaraplarda 0.09-0.14 mg/l düzeylerinde gerçekleşirken, en yüksek kurşun miktarı Emir, en düşük kurşun miktarı da Pinot noir şaraplarından elde edilmiştir. İlaçlanmış üzümlerden yapılan şaraplarda ise, kurşun 0.13 - 0.25 mg/l arasında ve ilaçlanmamışlara göre daha yüksek miktarlarda bulunmuştur. İlaçlanmış üzümlerden yapılan şaraplardaki kurşun miktarı çeşitlere göre de değişmiş olup, en düşük kurşun miktarı 0.13 mg/l ile Pinot noir, en yüksek kurşun miktarı da 0.25 mg/l ile Emir şaraplarından elde edilmiştir.

Şaraplarda kurşunun 0.05 mg/l düzeyinde bulunduğunu belirleyen OSTAPCZUK ve ark. (1997) ile 0.056 mg/l düzeyinde bulunduğunu belirleyen BRUNNER (1986)'in sonuçları ile kıyaslandığında, araştırmada şaraplarda tespit edilen kurşun miktarı daha yüksek bulunmuştur. Benzer sonuçlar daha önce yapılan araştırmalarda da elde edilmiştir (FINDRI ve ark., 1990; MARAVIC ve ark., 1990). Kurşun konsantrasyonunun, diğer araştırma sonuçlarına göre daha yüksek çıkmasının nedeninin, bağın yol kenarında tesis edilmesi nedeniyle özellikle taşıtların ekzoslarından çıkan dumanda bulunan kurşuna maruz kalmasından kaynaklandığını söylemek mümkündür. Nitekim ana yola yakın yerlerde yetişen üzümlerden yapılan şaraplarda kurşun miktarının daha yüksek olduğu bilinmektedir (PERTOLDI ve PROCIDO, 1996).

Araştırmada incelenen bir diğer ağır metal olan bakırın da şaraplarda hem çeşitlere hem de omcaların ilaçlanma durumlarına göre farklı düzeylerde bulunduğu tespit edilmiştir. Buna göre ilaçlanmamış üzümlerden yapılan şaraplarda bakır miktarı 0.08 ile 0.34 mg/l arasında değişirken, ilaçlanmış üzümlerden yapılan şaraplarda 0.14-0.48 mg/l arasında değiştiği tespit edilmiştir. En yüksek bakır miktarı hem ilaçlanmış hem de ilaçlanmamış Emir, en düşük de Pinot noir şaraplarından elde edilmiştir. Elde edilen bu sonuçlar literatür verileri ile de uyumlu bulunmuştur (MARAVIC ve ark., 1990; OSTAPCZUK ve ark., 1997; BRUNNER, 1986; ANDREY ve ark., 1992).

Araştırmada incelenen ağır metaller içinde en yüksek konsantrasyonlarda bulunan demir, ilaçlanmamış üzümlerden yapılan şaraplarda 0.47-1.24 mg/l, ilaçlanmışlarda ise 0.83-2.39 mg/l arasında değiştiği tespit edilmiştir. Demir, en yüksek Emir, en düşük de Narince şaraplarında bulunmuştur.

Araştırmada şaraplarda bulunan demir konsantrasyonlarına ilişkin elde edilen sonuçlar, daha önce yapılan araştırmalarla da uyumludur. BERGNER ve LANG (1971), Riesling üzüm çeşidinden yapılan şaraplarda demirin 0.86 mg/l, BRUNNER (1986) de 2.08 mg/l düzeyinde bulunduğunu tespit etmişlerdir. Bu sonuçlar araştırmada elde edilen sonuçlarla büyük benzerlik göstermektedir.

Araştırma sonunda şaraplarda değişik düzeylerde bulunan ağır metallerin tümünün, TS 521 'e göre kabul edilebilir limitin altındaki değerlerde bulunduğu da belirlenmiştir. Tarımsal savaşımında kullanılan kimyasal maddelerin üzüm suyu ve şarapların kalitesi üzerine etkilerini belirlemenin yanısıra ağır metallerle olan ilişkilerin ortaya çıkartılması amacıyla yapılan araştırmada, ilaçlanmış üzümlerden yapılan şaraplardaki ağır metal içeriklerinin

ilaçlanmamış olanlarınkine oranla daha yüksek miktarlarda bulunduğu saptanmıştır (Bkz. Çizelge 3). Oysa tarımsal savaşımında kullanılan kimyasallardan birinin (folimat) çinko içermesi dışında tüm ilaçlar incelenen ağır metallerden hiçbirini içermemekteydiler. Ancak demir, çinko, kurşun ve bakırın ilaçlanmış üzümlerden yapılan şaraplarda, ilaçlanmamışlara göre daha yüksek konsantrasyonlarda bulunması, bu bileşiklerin sadece kimyasal formülasyonlarını oluşturan elementler yolu ile tehlike yaratmakla kalmayıp, indirek etkilerinin de söz konusu olabileceğini göstermektedir. Bu indirek etki, ilaçla temas eden bitki dokularının atmosferde bulunan metalleri daha fazla absorbe etmelerini sağlayacak değişimlere uğratmasından ya da ilaçla temas sırasında bitki dokularındaki ıslaklığın yine bu metalleri tutma yönünden bir ortam yaratmasından kaynaklanabileceğini söylemek mümkündür. Şimdiye değin tarımsal savaşımında kullanılan ilaçlar sadece pestisit kalıntıları yönünden etkileri incelenmiş, atmosferde bulunan diğer bileşiklerle olan ilişkileri ve indirek etkileri üzerinde durulmamıştır. Araştırma sonucunda elde edilen bu sonuç, kimyasal bileşiklerin sadece pestisit kalıntıları yönüyle değil, kimyasal yapılarında bulunmasa da diğer metallerle ilişkilerinin ve indirek etkilerinin de bulunduğunu göstermektedir.

Araştırmada elde edilen sonuçlardan birisi de, ağır metalleri absorbe etme kapasiteleri bakımından çeşitler arasında farklılıklar olduğudur. Nitekim ağır metalleri absorbe etme özellikleri bakımından çeşitler arasında farklılıkların olduğu daha önce yapılan araştırmalar ile de ortaya konulmuştur (ANGELOVA ve ark., 1998; BERGNER ve LANG, 1971).

## SONUÇ

Yol kenarında tesis edilmiş bir bağda, tarımsal savaşımında kullanılan ilaçların, üzüm suyu ve şarap kalitesi ile şaraplardaki demir, bakır, kadmiyum, çinko ve bakır miktarları üzerine olan etkilerini belirlemek amacıyla gerçekleştirilen araştırmada elde edilen sonuçlar aşağıda maddeler halinde sunulmuştur.

1. İlaçlanmış omcalardan elde edilen üzüm sularında, ilaçlanmamış olanlara göre SÇKM daha yüksek, buna karşın TA daha düşük bulunmuştur.

2. İlaçlanmış üzümlerden yapılan şaraplarda daha sağlıklı bir fermantasyon gerçekleşmiştir.

3. İlaçlanmış omcalardan elde edilen üzüm suları ile bunlardan yapılan şaraplarda kalitenin daha yüksek olması, ilaçlanmamış omcalarda ortaya çıkan hastalık ve zararlılar nedeniyle, tanelerin tam olarak olgunlaşmaması ve bu zararlı etmenler tarafından enfekte edilmelerinden kaynaklandığı belirlenmiştir.

4. İlaçlanmış üzümlerden yapılan şaraplarda kurşun, 0.13-0.25 mg/l; bakır 0.14-0.48 mg/l ve demir 0.83-2.39 mg/l düzeylerinde bulunurlarken, ilaçlanmamış omcalarda kurşun 0.09-0.14 mg/l; bakır 0.08-0.34 mg/l; demir 0.47-1.24 mg/l düzeyinde bulunmuşlardır. Çinko ise sadece ilaçlanmış Kalecik karası (0.23 mg/l) ve Narince (0.45 mg/l) şaraplarında belirlenmiştir. Kadmiyum ise hiçbir örnekte bulunmamıştır. Şaraplarda tespit edilen ağır metaller TS 521' e göre kabul edilebilir değerlerin altında bulunmuştur.

5. İlaçlanmış üzümlerden yapılmış şaraplarda ilaçlanmamış olanlara göre, ağır metal konsantrasyonlarının daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. Bu farklılığın tarımsal savaşımında kullanılan ilaçların, omcalar üzerinde oluşturduğu indirek bir etkiden kaynaklandığı üzerinde durulmuştur.

6. Ağır metalleri absorbe etme yönünden çeşitler arasında farklılıklar bulunduğu tespit edilmiştir.

Bütün bu sonuçlardan da anlaşıldığı gibi, bağlarda önemli zararlara neden olan hastalık ve zararlılara karşı mücadele edilmediği takdirde, verim ve kalitede önemli kayıplar kaçınılmaz olmaktadır. Diğer taraftan tarımsal savaşımında kullanılan kimyasal maddeler, bu hastalık ve zararlıların etkilerini önlemede etkili olmalarına karşın, gerek pestisit kalıntıları, gerekse araştırmada tespit edildiği üzere atmosferde bulunan insan ve çevre sağlığı bakımından olumsuz etkileri söz konusu olan metallerin üzümlere ve bunlardan yapılan şaraplara geçmesinde indirek etkilerinin de bulunması konunun çok yönlü olarak ele alınması gerektiğini göstermektedir. Bu nedenle, bitki sağlığının idamesini sağlayacak hem de doğa ve insan sağlığı için zararlı etkileri olmayan, çevreye ve insana dost yeni tarımsal savaşım yöntemlerinin uygulamaya konulması son derece önemli olmaktadır.

**KAYNAKLAR**

- AGRIOS, G.N., 1997. Plant pathology, 4th.Ed., Academic Press, 525 B Street Suite 1900 San Diego, California, 92101-4495, USA, pp:635.
- ALTINDIŞLI, G., 1994. Fakültemiz Araştırma ve Uygulama Bağında Yetiştirilen 41 B ve Kober 5 BB Anaçları Üzerine Açılı Aynılı Şaraplık Üzüm Çeşitlerinin Gelişmeleri Üzerine Anaçların Etkinliklerinin Araştırılması, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi.
- ANDREY, D., BEUGGERT, H., CESCHI, M., CORVI, C., ROSSA, M., HERMANN, A., KLEIN, B., PROBST-HENSCH, N., 1992. Monitoring Programme for Heavy Metals in Food. Mitteilungen aus dem Gebiete der Leben und Hygiene 83 (6):711-736.
- ANGELOVA, V., IVANOV, A., BRAIKOV, D., 1998. Distribution of Heavy Metals in Grapes of Some Dessert Varieties Grown in an Industrially Polluted Region. Rasteniev "dni Navki" 35(3):243-248.
- ANLI, R.E., GÖKTÜRK, N., 1998. Omca Yaşının Üzüm ve Şarap Kalitesi Üzerine Etkisi, Gıda 23(2):81-85.
- ANONİM, 1983. Gıda Maddeleri Muayene ve Analiz Yöntemleri Kitabı. Genel Yayın No:65, Özel Yayın No:62-105, Ankara.
- ANONİM, 1995. Zırai Mücadele Teknik Talimatları TC Tarım ve Köyşleri Bakanlığı Koruma ve Kontrol Genel Müd., Ankara.
- ANONYMOUS, 1970. Official Methods of Analyses of the Association of Analytical Chemist. A.O.C., 11th Ed, p:1015.
- ANONYMOUS, 1988. Cahier de Traveux Pratiques Faculte d'Oenologie. Universite Victor Segelen Bordeaux 2 p: 143.
- ANONYMOUS, 1989. Recueil des Methodes Internationales d'Analyses des Vins. Office International de la Vigne et du Vin p:121.
- ARCOS, M.T., ANCIN, MC., ECHEVERRIA, J.C., GONZALES, A., GARRIDO, J.J., 1993. Study of Lability of Heavy Metals in Wines with Different Degress of Aging Through Differential Pulseanodic Stripping Voltammetry, Journal of Agricultural and Food Chemistry 41 (12):2333-2339.
- BERGNER, K.G., LANG, B., 1971. Contents of Heavy Metals and Bromine in German Wines, Wein-Wissenschaft 26(5/6):185-193.
- BERRY, R.A., 1994. The Monurial Properties of Lead Nitrate, J. Agric. Sci. 14:58-65.
- BRUN, S., 1980. Pollution du Vin par le Bouchon et le Dispositif de Subouchage, Rev. Francaise Oenol. 77:53-58.
- BRUNNER, H.R., 1986. Heavy Metal Content of East Swiss Wines. Schweizerische Zeitschrift Fuer Obst. und Weinbau 122 (6):164-168.
- ÇELİK, H., AĞAOĞLU, Y.S., FİDAN, Y., MARASALI, B., SÖYLEMEZOĞLU, G., 1998. Bağcılık, Fersa Matbaacılık San. Tic. Ltd. Sti., Ankara, s:353.
- EDWARDS, M.A., AMERINE, M.A., 1977. Lead Content of Wines Determined by Atomic Absorption Spectrometry Using Flameless Atomization, Amer. J. Enol. Vitic. 28:239-240.
- ELINDER, C.G., FRIBERG, L. LIND, B., JAWAID, M., 1988. Wine an Important Source of Lead Exposure, Food Addit. Contam. 5:641-644.
- ESCHNAUER, H., 1982. Trace Elements in Must in Wine. Primary and Secondary Contents, Amer. J. Enol. Vitic. 33:226-230.
- FERNANDEZ PEREIRA, C., 1988. The Importance of Metallic Elements in Wine, A literature Survey. Z. Lebensm. Unters. Forsh. 186:295-300.
- FİDAN, I., 1975. Şarap Analiz Yöntemleri, Tekel Enstitüsü Yayını, Seri 1, 181:1, İstanbul, s:176.
- FINDRI, N., EDER-TRIFUOVIC, J., KOZAR, S., 1990. Concentration of Cadmium, Lead, Copper and Zinc in Wines, Hrana-Ishrana 31(1):35-36.
- GARGONO, A., RENON, P., 1983. Determinazione di Tracce di Piombo nel Vino Mediante, ASV. Ind. Bevande 161-162.
- GOLIMOWSKI, J., VALENTA, P., WOLFGANG NÜRNBERG, H., 1979. Toxic Trace Metals in Food. I. A New Voltammetric Procedure for Toxic Trace Metal Control of Wines, Z. Lebensm. Unters. Forsch 168:353-359.
- JAULMES, P., HAMELLE, G., ROCQUES, J., 1960. Le Plomb dans les Mouts et les Vins (Lead in Must and Wine), Ann. Inst. Natl. Rec. Herce Agron. Ser. E. Ann. Techol. Agric. 9(3):189-245.
- MANAHAN, S.E., 1992. Toxicological Chemistry 2nd. Ed. Lewis Publishers Inc., Chelsa, MI., p: 255.
- MARAVIC, J., EDER-TRIFUOVIC, J., KOZAR, S., 1990. Concentration of Cadmium, Lead, Copper and Zinc in wines, Hrana-Ishrana 31(1):31-33.
- MORISI, G., MENDITTO, A., SPAGNOLA, A., PATRIARCA, M., MENOTTI, A. 1992. Association of Selected Social, Environmental and Constituonal Factors to Blood Lead Levels in Men Aged 55-75 Years, Sci. Total Environ., 126:209-229.
- NEWTON, D., PICKFORD, C.J., CHAMBERLAIN, A.C., SHERLOCK, J.C., HISLOP, J.S., 1992. Elevation of Lead in Human Blood rom Controlled Ingestion of Beer, Human Experimental Toxicology 11:3-9.
- ONOĞUR, E., ALTINDIŞLI, A., 1998. Ege Bölgesinde Başlayan ve Gelişen Bir Tarım Sistemi: Ekolojik Tarım, Ege Bölgesi 1. Tarım Kongresi 7-11 Eylül Aydın, pp:334-344.
- OSTAPCZUK, P., ESCHNAUER, H.R., SCOLLARY, G.R., 1997. Determination of Cadmium, Lead and Copper in Wine by Potentiometric Stripping Analysis. Fresenius-Journal of Analytical Chemistry 358(6):723-727.
- OUGH, C.S., AMERINE, M.A., 1988. Methods for Analysis of Musts and Wines 2nd Ed., J. Willey and Sons, New York, p: 281.
- PERTOLDI, G.M., PROCIDO, G., 1996. Heavy Metals in Wine Grapes of Friuli-Giulia vineyards: Evaluation of Actual Concentrations, Rivista-di-Scienza-dell'Alimentazione 25(4):357-363.



- RAPP, A., 1985. Weanalytik. In: Analytiker Taschenbuch, Band 5 (Herausgegeben von F. Fresenius et al.) Springer Berlin. Heidelberg. New York, Tokyo, p: 273-285.
- SANCHEZ PINEDA, M., MARTIN LOPEZ, E., 1997a. Heavy Metals in Wines. Alternatives to Treatment with Potassium Ferricyanide (Blue Fining) II. Alimentacion-Equipos Tecnologia 16(3): 111-115.
- SANCHEZ PINEDA, M., MARTIN LOPEZ, E., 1997 b. Heavy Metals in Wines. Alternatives to Treatment with potassium Ferricyanide (Blue Fining) I, Alimentacion-Equipos Tecnologia 16(2):43-47.
- SHAPER, A.G., POCOCK, S.J., WALKER, M., WALE, C.J., CLAYTON, B., DELVES, H.T., HICKS, L., 1982. Effects of Alcohol and Smoking on Blood Lead in British Men, British Medical Journal 284:289-302.
- TEISSEDE, P.L. AND CABANIS, J.C., 1993. Origine et Reductions des Teneurs en Plomb des Vins, Rev. Francaise Oenol., Cahiers Techniques 142:41-4.
- VOGT, E., BIEBER, H., 1969. Weinchemie und Weinanalyse 3 Aufl., Eugen Ulmer Stuttgart, p:399.