



Farklı Bağlardan Toplanan Yaş Üzümler ile Bunların İki Farklı Yöntemle Gerçekleştirilen Kurutma İşlemleri Sonrasındaki Pestisit Kalıntılarının Tespit Edilerek Karşılaştırılması

Orhan Dinçay*, Gamze İsfendiyaroğlu, Alev Aydın

Proanaliz Alaşehir Özel Gıda Kontrol Laboratuvarı 45600 Alaşehir/Manisa, Türkiye

MAKALE BİLGİSİ

Araştırma Makalesi

Geliş 28 Ocak 2017
Kabul 19 Temmuz 2017

Anahtar Kelimeler:

Yaş üzüm
Kuru üzüm
Kurutma
Pestisit
Kalıntı

* Sorumlu Yazar:

E-mail: orhan_dincay@hotmail.com

ÖZET

Ekonomik bir dayandırma yöntemi olan kurutma; yaş ürünlerdeki serbest suyu uzaklaştırarak ürünlerde meydana gelebilecek biyokimyasal reaksiyonların yavaşlatılmasıdır. Dünya’da bandırılmış (potasalı) ve bandırılmamış (naturel) olmak üzere başlıca iki tip çekirdeksiz kuru üzüm üretilmektedir. Bu çalışmada 2015 yılında Alaşehir (Manisa) bölgesinde sultaniye üzümü yetiştirilen 6 farklı bağdan hasat döneminde yaş üzümler toplanmıştır. Bu üzümlerin bir kısmı potasalı ve naturel olarak kurutulmuştur. Hem yaş üzümlerde hem de iki farklı şekilde kurutulan kuru üzümlerde pestisit analizleri gerçekleştirilmiştir. Analizler sonucunda her bağda en az 8 adet pestisit etken maddesi tespit edilmiştir. Bu bağlardan iki tanesinin yaş üzümünde, üç tanesinin de kuru üzümünde MRL (Maximum Residue Limit, Maksimum kalıntı miktarı) değerlerini aşmış en az bir adet pestisit etken maddesi bulunmaktadır. Pestisit etken maddelerinin tamamına yakını üzümler kurutulduğu zaman konsantrasyonlarında artış göstermiştir. Ayrıca potasalı kurutulan kuru üzümlerde doğal kurutulan kuru üzümlere kıyasla daha yüksek konsantrasyonlarda pestisitler tespit edilmiştir.

Turkish Journal Of Agriculture - Food Science And Technology, 5(9): 1031-1037, 2017

Determination and Comparison of Pesticide Residues in Fresh Grapes Harvested From Different Vineyards and Raisins Obtained From Fresh Grapes After Two Different Drying Methods

ARTICLE INFO

Research Article

Received 28 February 2017
Accepted 19 July 2017

Keywords:

Fresh grape
Raisin
Drying
Pesticide
Residue

* Corresponding Author:

E-mail: orhan_dincay@hotmail.com

ABSTRACT

Drying is an economical extending method which is slowing down the bio-chemical reactions on products by removing unbound water on fresh products. There are two types drying methods using in seedless raisins production in the world. One of them is dipped in potash, the other one is not dipped in potash (natural). In this study, fresh grapes were harvested from different 6 vineyards from Alaşehir, Manisa in 2015. One part of these grapes were dried with potash and one part of them were naturally. Pesticide analyses were carried out both fresh grapes and raisins that were dried two different ways. As a result of these analyses, at least 8 pesticides were determined in every vineyards. There is at least one pesticide over MRL (Maximum Residue Limit) on fresh grapes in two vineyards and raisin in three vineyards. Nearly all pesticides concentrations increased when the grapes were dried. It was determined that raisins which were dried with potash have higher pesticide concentration than naturally dried raisins.

Giriş

Üzüm, iklim ve toprak istekleri yönünden çok seçici olmayışı, çoğaltma yöntemlerinin kolay oluşu ve çok çeşitli şekillerde tüketilebilmesi gibi sebeplerden dolayı dünyadaki en yaygın kültür bitkilerinden birisidir (Taşkaya, 2003). Türkiye İstatistik Kurumu verilerine göre 2015 yılında ülkemizde üzüm üretimi 3.650.000 tondur. Bunun 1.891.910 tonu sofralık yaş üzüm, 1.334.563 tonu kurutmalık, 423.527 tonu şaraplık üzümdür (Anonim, 2016a). Ülkemizde en yoğun üzüm üretimi Manisa ili Alaşehir ilçesinde gerçekleşmektedir. TÜİK üzüm üretim istatistiklerine göre 2015 yılında Alaşehir’de 192.686 ton sofralık çekirdeksiz yaş üzüm, 275.200 ton kurutmalık çekirdeksiz üzüm üretilmiştir (Anonim, 2016b).

İnsanoğlu binlerce yıldır doğadan yeni gıda işleme yöntemleri öğrenmiş ve giderek geliştirmiştir. Bunlardan en önemlilerinden biri de gıdaları kurutmaktır. Ekonomik bir dayandırma yöntemi olan kurutma; yaş ürünlerdeki serbest suyu uzaklaştırarak, ürünlerde meydana gelebilecek biyokimyasal reaksiyonların ve mikroorganizmaların ürünü bir besin kaynağı olarak kullanıp gelişmelerinin durdurulmasıdır. (Tarhan ve ark., 2007). Dünya’da bandırılmış kuru üzüm (potasalı) ve bandırılmamış (naturel) kuru üzüm olmak üzere başlıca iki tip çekirdeksiz kuru üzüm üretilmektedir. Bandırılmamış (naturel) kuru üzümde hasat olgunluğuna erişmiş üzümler doğrudan doğruya sergilere (üzümlerin kurutulması için kullanılan toprak ya da beton alanlar) serilerek kurutulmaktadır. Bandırılmış kuru üzümde ise hasat olgunluğuna erişmiş üzümler ortam sıcaklığındaki bandırma çözeltisine bandırıldıktan sonra kurutulmaktadır. Bandırılmamış üzümlerin kuruması için gerekli ortalama gün sayısı hava şartlarına bağlı olarak 15-20 günü bulmaktadır. Bandırma çözeltisine bandırılan üzümlerde kuruma ortalama 5-7 gün gibi kısa bir süreçte sona ermektedir (Özel ve İlhan, 1978; Karagozoğlu ve Köylü, 1995; Köylü, 1997). Bandırma çözeltisinin metoduna uygun olarak doğru bir şekilde hazırlanması hızlı kurumayı sağlamak açısından çok önemlidir. Genellikle sultani çekirdeksiz üzüm için %5-6’lık çözelti kullanılmaktadır. Örneğin %5’lik çözelti için 100 L suya 5 kg Potasyum Karbonat (K_2CO_3) ve 1 kg natürel zeytinyağı (%2-4 asitli) yeterli olmaktadır. Potasyum karbonat – zeytinyağı karışımı (potasa); tane üzerinde porlu (delikli) bir yapı oluşturarak kurumanın çabuklaşmasına yardımcı olmaktadır (Akdeniz, 2011).

Hızla artan dünya nüfusunun beslenme ihtiyacını karşılamak için tarımsal üretimi arttırmak amacıyla, tarım ürünlerini zararlı organizmalardan korumak, kalitesini ve verimi arttırmak için tarımsal mücadele yöntemleri uygulamak kaçınılmaz olmuştur. Bu yöntemlerden birisi de tarım ilaçlarının (pestisitler) kullanıldığı kimyasal mücadeledir. Çünkü kimyasal mücadele yüksek etkililiğe sahip olmasıyla hızlı sonuç verir. Bilinçli ve kontrollü kullanıldığında ekonomiktir ve ürünü zararlı organizmalardan koruyabilir (Tatlı, 2006). Gelişmiş ülkelerde ve Türkiye’de son 30 yılda tarım ilacı kullanımında önemli artışlar olmuştur (Demircan ve Yılmaz, 2007). Ülkemizde 2015 yılında 39.026 ton pestisit kullanılmıştır (Anonim, 2016a). Türkiye’de pestisit kullanımı ürünlere göre değerlendirildiğinde, 2003

yılında kullanılan toplam ilaç miktarının %7’si bağ alanlarında tüketilmektedir (Anonim, 2008a).

Üreticilerin ürünü garantiye almak gereğiyle, pestisitleri ekonomik zarar eşiğini göz önünde bulundurmadan rutin olarak belirli zaman aralıklarında uygulaması veya bitkinin fenolojik dönemlerine göre rastgele kullanması, bekleme sürelerine ve tavsiye edilen dozlara uymaması sonucunda, üründe bu pestisitlerin kalıntılarının oluşmasına neden olmaktadır (Anonim, 1998). Pestisit kalıntılarının sofralık, kuru üzüm, üzüm suyu veya şaraplık üzümlerde de izin verilen MRL değerinin üzerinde uzun süre alınmasıyla, özellikle bünyesi hassas olan çocuklarda olmak üzere insanlarda ciddi sağlık sorunlarına sebep olabilmektedir (Örnek, 2008).

Pestisit kullanımının insan ve çevre sağlığına olan olumsuz etkileri toplumu yakından ilgilendiren endişe verici bir durum haline gelmektedir. Bu yüzden toprak ve tarım ürünleri de dahil olmak üzere çeşitli matrislerdeki pestisit kalıntılarının izlenmesi zorunlu bir hal almaktadır (Mitsushi ve Tsutsumi, 2004).

2006 yılında yapılan bir çalışmada, Ege Bölgesinde yetiştirilen ve insan tüketimine sunulduğu alanlardan toplanan yaş meyve-sebze (çilek, domates, enginar, taze incir, kiraz, patates, şeftali, taze üzüm, zeytin) örneklerinde ve kurutulmuş gıda (kuru incir, kuru üzüm) örneklerinin yetiştiriciliğinde yaygın olarak kullanılan pestisitlerin kalıntı düzeyleri araştırılmıştır. Bu örneklerde kalıntısı araştırılan elli adet pestisit organik klorlu, organik fosforlu insektisitler ile sentetik piretroit, strobilin ve benzimidazol grubu fungusitlerden seçilmiştir. Domates, enginar, taze incir, kuru incir ve patates örneklerinde tespit edilebilir düzeyde pestisit kalıntısına rastlanmamıştır. Diğer ürünlerin örneklerinde ise en az bir adet pestisit kalıntısı tespit edilebilir düzeyde bulunmuştur. Kalıntı bulunan örneklerdeki kalıntı miktarları Türk Gıda Kodeksi ve AB MRL’ine göre değerlendirilmiştir. Sonuç olarak, tarımsal ürünlerde %2,34 tolerans üzeri pestisit kalıntısına rastlanmıştır (Tatlı, 2006).

Bu çalışma ile Manisa/Alaşehir bölgesindeki bağ alanlarından alınan yaş üzümler ile bunların potasalı ve naturel olarak kurutulan kuru üzümlerinin pestisit kalıntılarının belirlenmesi ve farklı kurutma yöntemlerinin yaş üzüme kıyasla pestisit kalıntıları üzerindeki etkilerinin değerlendirilmesi hedeflenmiştir.

Materyal ve Metot

2015 yılında Alaşehir (Manisa) bölgesinde sultaniye üzümü yetiştirilen 6 farklı bağdan hasat döneminde yaş üzümler alınmıştır. Analizi yapılacak numunelerin Türk Gıda Kodeksi Gıdalarda Pestisit Kalıntılarının Resmi Kontrolü İçin Numune Alma Metotları Tebliği’ne göre bağlardan tüm araziyi temsil edecek şekilde homojen olarak yaklaşık 20’şer kg numune toplanmıştır. Toplanan numunelerin 2’şer kilogramı yaş üzüm analizleri için ayrılmış kalan 18 kg bandırılmış ve bandırılmamış (naturel) olarak kurutmak için iki eşit parçaya bölünmüştür.

Tablo 1 Analizi yapılan pestisitler ve iyon geçişleri

Pestisitler	İyon Geçişleri	
Acetamidrid	223,1>126,1	223,1>56,2
Ametotradin	276,2>176,1	276,2>149
Azoxystrobin	404,2>372,2	404,2>344,2
Bifenthrin	440,2>181,1	440,2>166,1
Boscalid	345,1>309	343,1>307
Bromuconazole	378>159	378>70,2
Bupirimate	317,3>166,2	317,3>108,1
Carbendazim	192,1>160,1	192,1>132,1
Chlorantranilprole	484>285,9	482>283,9
Chloromequat Chloride	124>58	122>58
Chlorpyrifos Ethyl	351,9>199,9	349,9>197,9
Cyazofamid	325>261	325>108
Cyflufenamid	413,4>295,3	413,4>223,2
Cymoxanil	199,1>128	199,1>83
Cypermethrin	433>191	433>126,8
Cyprodinil	226,2>108,2	226,2>93,2
Deltamethrin	522,8>505,8	522,8>280,6
Difenoconazole	406,2>337,1	406,2>251,1
Diflubenzuron	310,9>158	310,9>141
Dimethomorph	388,2>301	388,2>165
Dithianon	295,9>263,8	295,9>237,9
Emamectin Benzoate	886,53>158	886,53>126
Epoxiconazole	330,1>121,1	330,1>100,9
Ethirimol	210>140	210>98
Famoxadone	392,1>331,1	392,1>238,1
Fenbutatin Oxide	519,3>351,1	519,3>197
Fenhexamid	302>97	302>55
Fludioxonil	247>180,1	247>126
Flufenoxuron	489,1>158,1	489,1>141,1
Fluopyram	397>208	397>173
Fluroxypyr	255>208,7	255>180,8
Hexythiazox	353,1>271	353,1>228
Imidacloprid	256,1>209	256,1>175
Indoxacarb	528,1>203	528,1>150
Iprodione	330>287,9	330>245
Isoxathion	314,1>170	314,1>105
Kresoxim Methyl	314,2>267,1	314,2>222,1
Meptyldinocap	295,1>193,9	295,1>133,9
Metalaxyl	280,2>220,2	280,2>192,1
Metalaxyl M	280,2>220,2	280,2>192,1
Methoxyfenozide	369,1>149	369,1>133,1
Metrafenone	409,1>226,9	409,1>209
Myclobutanil	289,2>125,1	289,2>70,2
Penconazole	284,1>159	284,1>70
Propargite	368,1>231,1	368,1>175
Proquinazid	373>330,9	373>288,8
Pyraclostrobin	388,1>194,1	388,1>163
Pyrimethanil	200,3>107	200,3>82
Spirodiclofen	411>313	411>71
Spirotetramat	374,1>330,1	374,1>302,1
Spirotetramat Enol	302,2>270,1	302,2>216,1
Spirotetramat Enol Glucoside	464,1>302,1	464,1>270,2
Spirotetramat Ketohydroxy	318,1>300,1	318,1>268,1
Spirotetramat Monohydroxy	304,1>254,1	304,1>211,1
Tebuconazole	308,1>124,9	308,1>70
Tebufenpyrad	334>145	334>117
Tetraconazole	372>159	372>70
Thiophanate Methyl	343>311	343>151
Triadimenol	296,1>99	296,1>70
Trifloxystrobin	409,3>206	409,3>186

Üzümleri bandırılmamış (naturel) olarak kurutmak için hiçbir işlem uygulamadan betona serilerek 17 gün boyunca güneş ışığında kuruması sağlanmıştır. Bandırılmış olarak kurutmak için %5'lik potasa çözeltisi hazırlanmıştır. Çözeltiyi hazırlamak için 20 L suya 1 kg

Potasyum Karbonat (K_2CO_3) ve 200 g natürel zeytinyağı (%2-4 asitli) kullanılmıştır. Hazırlanan çözeltiliye üzümler bandırılarak yıkanmış ve betona serilmiştir. Farklı bağların üzümleri arasında bandırmadan kaynaklanabilecek kontaminasyondan dolayı her bağ için yeni potasa çözeltisi hazırlanmıştır. Bu üzümler 5 gün boyunca güneş ışığında kurutulmuştur.

Kurutulan ve yaş üzümlerin pestisit analizleri Proanaliz Alaşehir Özel Gıda Kontrol Laboratuvarı'nda yapılmıştır.

Laboratuvar Analizleri

Analiz edilmesi için laboratuvara getirilen numunelerin kaydı yapıldıktan sonra homojenizasyon ve ekstraksiyon birimine gönderilmiştir. Laboratuvara gelen 2'şer kilogram yaş üzüm numuneleri sap ve çürük kısımları ayırdıktan sonra karıştırıcı/parçalayıcıda (Homojenizatör) partikül boyutu 250 μm 'den küçük olacak şekilde parçalanarak homojenize edilmiştir. Kuru üzüm numuneleri düşük su içerikli olmalarından kaynaklı parçalanırken 500 g ürün tartılıp ve üzerine 850 ml soğuk su eklenerek partikül boyutu 250 μm 'den küçük olacak şekilde homojenizatör de parçalanarak homojenize edilmiştir. Tüm numuneler EN 15662 QuEChERS metoduna göre ekstrakte edilmiştir. Bitkisel kökenli gıdalarda en yaygın olarak kullanılan bu metotla birçok pestisitün ekstraksiyonunu yapmak mümkündür. Bu metoda göre; homojenize edilmiş yüksek su içerikli örnekten (yaş üzüm) 50 ml'lik santrifüj tüpü içerisine 10 g tartılmıştır. Düşük su içerikli örnekten (kuru üzüm) 13,5 g tartılmıştır. 10 ml asetonitril eklenip 1 dakika çalkalanmıştır. Tüp içerisine 4 g $MgSO_4$ (Susuz), 1 g NaCl, 1 g sodyum sitrat dihidrat, 0,5 g sodyum hidrojen sitrat sesquihidrat tuzları eklenip, 1 dakika çalkalanmıştır. 3000 rpm de 5 dk santrifüj edildikten sonra üst fazdan 6 ml alınmıştır. Clean-up (ekstraktın istenmeyen bileşiklerden arındırılması işlemi) işlemi için üst fazdan alınan 6 ml çözelti yeni bir tüpe alınarak üzerine 0,9 g $MgSO_4$ ve 0,15 g PSA (Primer Seconder Amin) eklenip 30 sn çalkalanmıştır. Santrifüj işlemi 3000 rpm 5 dk yapıldıktan sonra üst faz alınıp 0,45 μm çapında PTFE (PoliTetraFloroEtilen) filtreden geçirilerek 1 ml'si viallere alınmıştır. LC-MS/MS cihazına verilmek üzere viallere 10 μl %5'lik Asetonitril'de formik asit çözeltisi eklenmiştir. Bu işlemlerden sonra Agilent 1260 Infinity LC, Agilent 6460 Triple Quadrupole LC/MS cihazında enjeksiyonlar gerçekleştirilmiştir.

EN 15662 QuEChERS metoduna göre düşük su içerikli numunelerin yani su oranı %30'un altında kalan kuru gıdalarda su oranlarının %80'in üzerine çıkması için homojenizasyon aşamasında 500 g ürün için 850 ml soğuk su eklenmiştir. Ekstraksiyon aşamasında 13,5 g tartılmasının sebebi homojenizasyon işleminde 500 g ürüne 850 ml su eklenmesinden dolayıdır ve bu da 13,5 g tartılan örneğin 5 g numuneye karşılık gelmesinden kaynaklıdır. Yüksek su içerikli numuneler 10 g tartılırken su eklemesi yapılan düşük su içerikli numunelerinin esas ağırlığı 5 g'a tekabül ettiği için 1:1 oranında seyrelmiş olduğundan cihazlarda analiz sonuçları değerlendirilirken düşük su içerikli numuneler için iki katı sonuç verilir. Düşük su içerikli gıdalarda pestisit analizleri yapılırken ekstraksiyon aşamasında ki bu değişiklikten kaynaklı kuru madde ya da nem tayini gibi analizlere ihtiyaç duyulmamaktadır (Anonim, 2008b).

Tablo 2 LC-MS/MS cihazının çalışma koşulları

LC-MS/MS			
Kolon sıcaklığı (°C)	35		
Solvent A	5 mM Amonyum Format (% 0,1 lik formik asitte (saf su ile) hazırlanmış)		
Solvent B	Metanol		
Gas Temp (°C)	300		
Gas Flow (l/min)	11		
Nebulizer (psi)	40		
MS1-MS2 Heater (°C)	100		
Capillary Voltage (nA)	3000		
Enjeksiyon Hacmi (µl)	5		
HPLC pompa gradient programı			
Akış Hızı (ml/dakika)	Zaman (dakika)	%A	%B
0,6	0,0	80	20
0,6	0,2	80	20
0,6	1,5	30	70
0,6	6,0	5	95
0,6	7,5	5	95
0,6	7,6	80	20
0,6	10,5	80	20

Bu analizlerde LC-MS/MS cihazında 60 adet pestisit etken maddesi analiz edilmiştir. Analiz edilen pestisitler ve bunlara ait iyon geçişleri Tablo 1'de verilmiştir.

Bu pestisitlerin seçilmesinin sebebi Proanaliz Alaşehir Özel Gıda Kontrol Laboratuvarı'nda 2014 yılı üzüm sezonunda gerçekleştirilen 1311 adet üzüm analizinde tespit edilmiş olmalarıdır. Analizlerin gerçekleştirildiği LC-MS/MS cihazına ait çalışma koşulları Tablo 2'de belirtilmiştir. Cihazda numune sonuçlarının değerlendirilmesi yapılırken matriks uyumlu kalibrasyonlar kullanılmıştır.

Bulgular ve Tartışma

2015 yılında Alaşehir (Manisa) bölgesinde sultaniye üzümü yetiştirilen 6 farklı bağdan hasat döneminde alınan yaş üzümlerin ve bunların bandırılmış ve bandırılmamış olarak kurutulmuş kuru üzümlerinin yapılan pestisit analizleri sonuçları, pestisitlere ait işleme faktörleri, LOQ (Limit of Quantification) ve Türk Gıda Kodeksi Pestisitlerin Maksimum Kalıntı Limitleri Yönetmeliği'ne göre MRL (Maximum Residue Level) değerleri 1. bağ için Tablo 3'de; 2. bağ için Tablo 4'te; 3. bağ için Tablo 5'te; 4. bağ için Tablo 6'da; 5. bağ için Tablo 7'de ve 6. bağ için Tablo 8'de verilmiştir.

Yapılan analizler sonucunda elde edilen ham verilere göre birinci bağda yaş üzümde 6, natural kuru üzümde 7, potasalı kuru üzümde 12 adet olmak üzere totalde 12 adet etken madde; ikinci bağda yaş üzümde 9, natural kuru üzümde 9, potasalı kuru üzümde 10 adet olmak üzere totalde 11 adet etken madde; üçüncü bağda yaş üzümde 10, natural kuru üzümde 11, potasalı kuru üzümde 11 adet olmak üzere totalde 12 adet etken madde tespit edilmiştir. Dördüncü bağda yaş üzümde 7, natural kuru üzümde 7, potasalı kuru üzümde 8 adet olmak üzere totalde 8 adet etken madde; beşinci bağda yaş üzümde 7, natural kuru üzümde 8, potasalı kuru üzümde 9 adet olmak üzere totalde 9 adet etken madde ve altıncı bağda yaş üzümde 6, natural kuru üzümde 8, potasalı kuru üzümde 8 adet olmak üzere totalde 9 adet etken madde tespit edilmiştir.

Tespit edilen pestisit etken maddeleri arasında kuru üzümlerde işleme faktörleri de devreye sokulduktan sonra

(Kuru üzümde tespit edilen ham sonuçların işleme faktörüne bölünmesi ile) birinci bağda chlorpyrifos ethyl etken maddesi potasalı kuru üzümde; dördüncü bağda chlorpyrifos ethyl etken maddesi potasalı kuru üzümde, fenbutatin oxide etken maddesi yaş üzüm, natural ve potasalı kuru üzümde; beşinci bağda chlorpyrifos ethyl etken maddesi potasalı kuru üzümde, fenbutatin oxide etken maddesi yaş üzüm, natural ve potasalı kuru üzümde, pyrimethanil etken maddesi potasalı kuru üzümde MRL (maksimum kalıntı miktarı) değerlerini aştığı belirlenmiştir.

2008 yılında yapılan bir çalışmada, Ege Bölgesi'nin en yoğun üzüm üretim alanlarından olan İzmir, Denizli ve Manisa illerindeki konvansiyonel, entegre ve organik bağ alanlarından örnekler toplanmış 99 bağdan yaş üzüm ve 74 bağdan kuru üzüm örnekleri alınmış 27 adet etken maddenin analizi yapılmıştır. Bu çalışmada Gaz kromatografisi - Kütle Spektrometresi cihazı ile analiz edilen toplam 173 örnekte, 99 yaş üzüm örneğinin 17 tanesinde, 74 kuru üzüm örneğinin 7 tanesinde MRL'nin üzerinde kalıntı tespit edilmiştir. Organik ve entegre bağ alanlarından alınan örneklerde pestisit kalıntısına rastlanmamıştır (Örnek, 2008).

Yapılan bir diğer çalışmada ise Ege Bölgesinde 99 farklı çiftlikten toplanan kurutulmuş üzüm örneklerinde 26 çeşit pestisit kalıntısı araştırılmış ve chlorpyrifos methyl, chlorpyrifos ethyl, deltamethrin, lambda-cyhalothrin, dichlofluanid, iprodione ve procymidone pestisitleri tespit edilmiştir. Sadece 7 örneğin maksimum kalıntı limitlerinden daha yüksek seviyede kalıntı içerdiği tespit edilmiştir (Turgut ve ark., 2010).

Bu çalışmada ise hızlı parçalanma gösteren emamectin benzoate ve imidacloprid haricindeki tüm pestisit etken maddeleri üzümler kurutulduğu zaman konsantrasyonlarında artış göstermiştir. Yaş üzüm analizlerinde LOQ değerleri altında kalarak tespit edilemeyen pestisitler bile üzümlerin kurutulmasıyla konsantrasyonlarının artması sebebiyle tespit edilebilmişlerdir. Ancak kuru üzüm sonuçları işleme faktörleri ile birlikte değerlendirildiğinden MRL limitlerini aşmamışlardır.

Tablo 3 Birinci bağdan alınan numunelerde tespit edilen pestisit kalıntıları

Pestisit	LOQ (µg/kg)		Birinci bağdan alınan numunelerde tespit edilen pestisit kalıntıları (mg/kg)						MRL (mg/kg)
	YÜ	KÜ	YÜ	KÜN	KÜP	İF	KÜN-İF	KÜP-İF	
Boscalid	5,58	11,16	0,909	4,130	4,908	2,40 ⁽¹⁾	1,721	2,045	5,000
Chlorpyrifos ethyl	1,04	2,08	-	-	0,022	0,21 ⁽¹⁾	-	0,105	0,010
Cypermethrin	2,69	5,38	-	0,030	0,044	3,30 ⁽¹⁾	0,009	0,013	0,500
Fenbutatin oxide	3,53	7,06	-	-	0,008	4,30 ⁽²⁾	-	0,002	0,010
Fluopyram	3,58	7,16	0,044	0,170	0,260	2,90 ⁽¹⁾	0,059	0,090	1,500
Indoxacarb	4,99	9,98	0,058	0,184	0,190	2,70 ⁽¹⁾	0,068	0,070	2,000
Metrofenone	3,14	6,28	-	-	0,020	0,67 ⁽³⁾	-	0,030	7,000
Proquinazid	6,86	13,72	-	-	0,042	3,13 ⁽³⁾	-	0,013	0,500
Pyrimethanil	7,42	14,84	0,427	0,973	1,526	1,60 ⁽¹⁾	0,608	0,954	5,000
Tebuconazole	7,10	14,20	-	-	0,016	1,20 ⁽¹⁾	-	0,013	0,500
Tebufenpyrad	1,93	3,86	0,026	0,190	0,394	0,89 ⁽³⁾	0,213	0,443	0,500
Tetraconazole	5,26	10,52	0,021	0,072	0,090	2,28 ⁽⁴⁾	0,032	0,039	0,500

YÜ: Yaş Üzüm, KÜ: Kuru Üzüm, KÜN: Kuru Üzüm Natural (Ham Sonuçlar), KÜP: Kuru Üzüm Potasalı (Ham Sonuçlar), İF: İşleme Faktörü (İf), KÜN-İF: Kuru Üzüm Natural (İşleme Faktörlü Sonuçlar), KÜP-İF: Kuru Üzüm Potasalı (İşleme Faktörlü Sonuçlar), ¹Anonim (2017a), ²Anonim (1993), ³Anonim (2017b), ⁴Anonim (2013)

Tablo 4 İkinci bağdan alınan numunelerde tespit edilen pestisit kalıntıları

Pestisit	LOQ (µg/kg)		İkinci bağdan alınan numunelerde tespit edilen pestisit kalıntıları (mg/kg)						MRL (mg/kg)
	YÜ	KÜ	YÜ	KÜN	KÜP	İF	KÜN-İF	KÜP-İF	
Azoxystrobin	7,90	15,80	0,010	0,034	0,054	2,99 ⁽¹⁾	0,011	0,018	2,000
Boscalid	5,58	11,16	0,020	0,130	0,154	2,40 ⁽¹⁾	0,054	0,064	5,000
Chloroantraniliprole	7,83	15,66	0,034	0,170	0,172	4,92 ⁽³⁾	0,035	0,035	1,000
Emamectin benzoate	3,40	6,80	0,006	-	-	5,00 ⁽⁶⁾	-	-	0,050
Indoxacarb	4,99	9,98	0,013	0,036	0,042	2,70 ⁽¹⁾	0,013	0,016	2,000
Methoxyfenozide	3,12	6,24	0,048	0,184	0,254	2,50 ⁽¹⁾	0,074	0,102	1,000
Metrofenone	3,14	6,28	0,079	0,128	0,134	0,67 ⁽³⁾	0,191	0,200	7,000
Proquinazid	6,86	13,72	-	0,022	0,014	3,13 ⁽³⁾	0,007	0,004	0,500
Pyrimethanil	7,42	14,84	1,167	1,824	1,912	1,60 ⁽¹⁾	1,140	1,195	5,000
Spirotetramat	3,15	6,30	0,131	0,594	0,476	3,67 ⁽³⁾	0,162	0,130	2,000
Triadimenol	7,80	15,60	-	-	0,020	5,97 ⁽³⁾	-	0,003	2,000

YÜ: Yaş Üzüm, KÜ: Kuru Üzüm, KÜN: Kuru Üzüm Natural (Ham Sonuçlar), KÜP: Kuru Üzüm Potasalı (Ham Sonuçlar), İF: İşleme Faktörü (İf), KÜN-İF: Kuru Üzüm Natural (İşleme Faktörlü Sonuçlar), KÜP-İF: Kuru Üzüm Potasalı (İşleme Faktörlü Sonuçlar), ¹Anonim (2017a), ²Anonim (2017b), ⁶Anonim (2015)

Tablo 5 Üçüncü bağdan alınan numunelerde tespit edilen pestisit kalıntıları

Pestisit	LOQ (µg/kg)		Üçüncü bağdan alınan numunelerde tespit edilen pestisit kalıntıları (mg/kg)						MRL (mg/kg)
	YÜ	KÜ	YÜ	KÜN	KÜP	İF	KÜN-İF	KÜP-İF	
Ametoctradin	1,99	3,98	2,885	7,566	8,738	3,35 ⁽³⁾	2,259	2,608	6,000
Cyprodinil	7,80	15,60	0,193	0,272	0,434	2,00 ⁽¹⁾	0,136	0,217	3,000
Dimethomorph	9,40	18,80	0,088	0,292	0,316	1,80 ⁽¹⁾	0,162	0,176	3,000
Fenbutatin oxide	3,53	7,06	-	0,012	0,018	4,30 ⁽²⁾	0,003	0,004	0,010
Fludioxonil	6,90	13,80	0,111	0,139	0,152	1,08 ⁽¹⁾	0,129	0,141	5,000
Fluopyram	3,58	7,16	0,048	0,174	0,180	2,90 ⁽¹⁾	0,060	0,062	1,500
Imidacloprid	8,10	16,20	0,013	-	-	1,05 ⁽³⁾	-	-	1,000
Indoxacarb	4,99	9,98	0,014	0,018	0,021	2,70 ⁽¹⁾	0,007	0,008	2,000
Methoxyfenozide	3,12	6,24	0,224	0,681	0,724	2,50 ⁽¹⁾	0,272	0,290	1,000
Metrofenone	3,14	6,28	0,118	0,124	0,166	0,67 ⁽³⁾	0,185	0,248	7,000
Pyraclostrobin	3,69	7,38	-	0,008	0,014	2,87 ⁽³⁾	0,003	0,005	1,000
Pyrimethanil	7,42	14,84	0,059	0,062	0,114	1,60 ⁽¹⁾	0,039	0,071	5,000

YÜ: Yaş Üzüm, KÜ: Kuru Üzüm, KÜN: Kuru Üzüm Natural (Ham Sonuçlar), KÜP: Kuru Üzüm Potasalı (Ham Sonuçlar), İF: İşleme Faktörü (İf), KÜN-İF: Kuru Üzüm Natural (İşleme Faktörlü Sonuçlar), KÜP-İF: Kuru Üzüm Potasalı (İşleme Faktörlü Sonuçlar), ¹Anonim (2017a), ²Anonim (1993), ³Anonim (2017b)

Yapılan bir çalışmaya göre Tokat il merkezindeki pazar ve marketlerden toplanan 10 adet üzüm örneğinde chlorpyrifos, diazinon, dimethoate, iprodione ve methidathion pestisitlerinin varlığı araştırılmış ve miktar analizleri gerçekleştirilmiştir. Ayrıca bu pestisitlerin yarılanma ömürleri de ortaya konulmuştur. Pazar ve marketlerden toplanan yaş üzüm örneklerinin 2'sinde dimethoate kalıntısı, 1'inde diazinon kalıntısı, örneklerin tümünde ise methidathion kalıntısı kodekste belirtilen MRL değerinden daha yüksek tespit edilmiştir. Güneşte kurutma işlemi sonrasında chlorpyrifos, diazinon ve methidathionun yarılanma ömürleri sırasıyla 5,64 gün,

6,42 gün ve 5,25 gün olarak hesaplanmıştır. Dimethoate ve iprodione'un güneşte kurutma sırasında değişimleri 0., 1., ve 2. derece hız modellerine uyum göstermemiştir. Bu duruma göre iprodione miktarında genel olarak bir artış meydana gelirken, diğer pestisitlerin miktarlarında azalma meydana geldiği gözlenmiştir (Cingöz, 2013).

Kuru üzüm analizlerinde farklı kurutma yöntemleri göz önünde bulundurulduğunda potasalı kurutulan kuru üzümlerde natural kurutulan kuru üzümlere kıyasla daha hızlı kuruma gerçekleştirilerek ürünlerde suyun hızla uzaklaşmasından kaynaklı daha yüksek konsantrasyonlarda pestisitler tespit edilmiştir.

Tablo 6 Dördüncü bağdan alınan numunelerde tespit edilen pestisit kalıntıları

Pestisit	LOQ (µg/kg)		Dördüncü bağdan alınan numunelerde tespit edilen pestisit kalıntıları (mg/kg)						MRL (mg/kg)
	YÜ	KÜ	YÜ	KÜN	KÜP	İF	KÜN-İF	KÜP-İF	
Azoxystrobin	7,90	15,80	0,144	0,330	0,484	2,99 ⁽¹⁾	0,110	0,162	2,000
Chlorpyrifos ethyl	1,04	2,08	-	-	0,006	0,21 ⁽¹⁾	-	0,029	0,010
Emamectin benzoate	3,40	6,80	0,014	0,010	-	5,00 ⁽⁶⁾	0,002	-	0,050
Fenbutatin oxide	3,53	7,06	0,113	0,288	0,646	4,30 ⁽²⁾	0,067	0,150	0,010
Methoxyfenozide	3,12	6,24	0,165	0,436	0,802	2,50 ⁽¹⁾	0,174	0,321	1,000
Metrofenone	3,14	6,28	0,080	0,158	0,184	0,67 ⁽³⁾	0,236	0,275	7,000
Penconazole	7,50	15,00	0,024	0,034	0,054	1,25 ⁽¹⁾	0,027	0,043	0,200
Pyrimethanil	7,42	14,84	0,476	0,667	0,844	1,60 ⁽¹⁾	0,417	0,528	5,000

YÜ: Yaş Üzüm, KÜ: Kuru Üzüm, KÜN: Kuru Üzüm Natural (Ham Sonuçlar), KÜP: Kuru Üzüm Potasalı (Ham Sonuçlar), İF: İşleme Faktörü (İf), KÜN-İF: Kuru Üzüm Natural (İşleme Faktörlü Sonuçlar), KÜP-İF: Kuru Üzüm Potasalı (İşleme Faktörlü Sonuçlar), ¹Anonim (2017a), ²Anonim (1993), ³Anonim (2017b), ⁶Anonim (2015)

Tablo 7 Beşinci bağdan alınan numunelerde tespit edilen pestisit kalıntıları

Pestisit	LOQ (µg/kg)		Beşinci bağdan alınan numunelerde tespit edilen pestisit kalıntıları (mg/kg)						MRL (mg/kg)
	YÜ	KÜ	YÜ	KÜN	KÜP	İF	KÜN-İF	KÜP-İF	
Azoxystrobin	7,90	15,80	0,239	1,102	1,224	2,99 ⁽¹⁾	0,369	0,409	2,000
Chloroantraniliprole	7,83	15,66	0,045	0,296	0,341	4,92 ⁽³⁾	0,060	0,069	1,000
Chlorpyrifos ethyl	1,04	2,08	-	-	0,004	0,21 ⁽¹⁾	-	0,019	0,010
Emamectin benzoate	3,40	6,80	0,037	0,022	0,014	5,00 ⁽⁶⁾	0,004	0,003	0,050
Fenbutatin oxide	3,53	7,06	0,012	0,100	0,174	4,30 ⁽²⁾	0,023	0,040	0,010
Methoxyfenozide	3,12	6,24	-	0,008	0,044	2,50 ⁽¹⁾	0,003	0,018	1,000
Metrofenone	3,14	6,28	0,290	0,376	0,404	0,67 ⁽³⁾	0,561	0,603	7,000
Proquinazid	6,86	13,72	0,032	0,144	0,182	3,13 ⁽³⁾	0,046	0,058	0,500
Pyrimethanil	7,42	14,84	2,968	7,786	8,510	1,60 ⁽¹⁾	4,866	5,319	5,000

YÜ: Yaş Üzüm, KÜ: Kuru Üzüm, KÜN: Kuru Üzüm Natural (Ham Sonuçlar), KÜP: Kuru Üzüm Potasalı (Ham Sonuçlar), İF: İşleme Faktörü (İf), KÜN-İF: Kuru Üzüm Natural (İşleme Faktörlü Sonuçlar), KÜP-İF: Kuru Üzüm Potasalı (İşleme Faktörlü Sonuçlar), ¹Anonim (2017a), ²Anonim (1993), ³Anonim (2017b), ⁶Anonim (2015)

Tablo 8 Altıncı bağdan alınan numunelerde tespit edilen pestisit kalıntıları

Pestisit	LOQ (µg/kg)		Altıncı bağdan alınan numunelerde tespit edilen pestisit kalıntıları (mg/kg)						MRL (mg/kg)
	YÜ	KÜ	YÜ	KÜN	KÜP	İF	KÜN-İF	KÜP-İF	
Boscalid	5,58	11,16	-	0,048	0,058	2,40 ⁽¹⁾	0,020	0,024	5,000
Cyprodinil	7,80	15,60	0,231	0,388	0,432	2,00 ⁽¹⁾	0,194	0,216	3,000
Deltamethrin	2,66	5,32	-	0,018	0,028	3,60 ⁽⁵⁾	0,005	0,008	0,200
Emamectin benzoate	3,40	6,80	0,007	-	-	5,00 ⁽⁶⁾	-	-	0,050
Methoxyfenozide	3,12	6,24	-	0,012	0,038	2,50 ⁽¹⁾	0,005	0,015	1,000
Myclobutanil	8,90	17,80	0,080	0,214	0,310	6,29 ⁽¹⁾	0,034	0,049	1,000
Pyrimethanil	7,42	14,84	0,877	1,168	1,408	1,60 ⁽¹⁾	0,730	0,880	5,000
Tetraconazole	5,26	10,52	0,013	0,048	0,059	2,28 ⁽⁴⁾	0,021	0,026	0,500
Triadimenol	7,80	15,60	0,021	0,064	0,094	5,97 ⁽³⁾	0,011	0,016	2,000

YÜ: Yaş Üzüm, KÜ: Kuru Üzüm, KÜN: Kuru Üzüm Natural (Ham Sonuçlar), KÜP: Kuru Üzüm Potasalı (Ham Sonuçlar), İF: İşleme Faktörü (İf), KÜN-İF: Kuru Üzüm Natural (İşleme Faktörlü Sonuçlar), KÜP-İF: Kuru Üzüm Potasalı (İşleme Faktörlü Sonuçlar), ¹Anonim (2017a), ³Anonim (2017b), ⁴Anonim (2013), ⁵Anonim (2017c), ⁶Anonim (2015)

Potasyum karbonat – zeytinyağı karışımının (potasa); oluşturduğu tuz reaksiyonu sonunda sabuna dönüşerek üzüm kabuğu üzerindeki pus tabakasını yıkamakta, tane üzerinde porlu (delikli) bir yapı oluşturarak kurumunun çabuklaşmasına yardımcı olarak renk esmerleşmelerinin de önüne geçmektedir. Aynı zamanda oluşan sabun yapının hidrofilik karakterde olması nedeni ile taneden su kaybı da kolaylaşmaktadır (Akdeniz, 2011).

Sonuç olarak pestisitlerin yapılarından kaynaklı parçalanma ve yarılanma ömürleri değişkenlik gösterebilmektedir. Ancak yaş üzüm ve kurutulmuş üzümlere uygulanmış bu pestisitler için değerlendirme yapmak gerekirse, kurutuldukları zaman yaşanan hızlı su kaybindan dolayı pestisit konsantrasyonları artmaktadır. Her ne kadar kuru üzümler işleme faktörleri ile çarpılarak sonuç verilmesinden kaynaklı MRL limitlerini çok fazla aşmamış olsalar da bu şekilde yüksek konsantrasyonda pestisit içeren gıdalarla beslenmek yakın gelecekte insan ve çevre sağlığı açısından önemli zararlar doğuracağı aşikardır.

2011 yılında yapılan bir çalışmada Ege Bölgesinde 3 farklı alandaki toplam 99 farklı çiftlikten sofralık üzümler toplanmış ve pestisit kalıntıları incelenmiştir. Pestisit kalıntılarında sadece konvensiyonel tarım uygulaması yapılan çiftliklerde rastlanırken organik tarım ve entegre mücadele yapılan çiftliklerde pestisit kalıntılarında rastlanmamıştır (Turgut ve ark., 2011).

Bu sebeplerden dolayı mümkünse organik ve entegre mücadele yapılan üretim alanlarındaki ürünler ve natural kurutma ile kurutulan gıdalar daha sağlıklı bir yaşam için tercih sebebi olmalıdır.

Kaynaklar

- Akdeniz B. 2011. Geleneksel usullerde sultani çekirdeksiz üzüm çeşidinin kurutulması. Gıda teknolojileri elektronik dergisi., 6 (1): 13-22.
- Anonim. 1993. FAO/WHO Joint meeting on pesticide residues. http://www.fao.org/fileadmin/templates/agphome/document/s/Pests_Pesticides/JMPR/Reports_1991-2006/Report1993.pdf (Erişim: 02.05.2017)

- Anonim. 1998. Monitoring of pesticide residues in products of plant origin in the E.C., Report 1996, Annexes to the document XXIV/1774/98, Annex III.
- Anonim. 2008a. 9. Kalkınma planı gübre tarım ilaçları çalışma grubu raporu. T.C. Başbakanlık Devlet Planlama Teşkilatı. Ankara.
- Anonim. 2008b. Foods of plant origin - Determination of pesticide residues using GC-MS and/or LC-MS/MS following acetonitrile extraction/partitioning and clean-up by dispersive SPE - QuEChERS-method.
- Anonim. 2013. Reasoned opinion on the modification of the existing MRLs for tetraconazole in commodities of plant and animal origin. EFSA Journal., 11 (5):3223.
- Anonim. 2015. Annual report. The Expert Committee on Pesticide Residues in Food. 57s.
- Anonim. 2016a. Bitkisel üretim istatistikleri. Türkiye İstatistik Kurumu (TÜİK). http://www.tuik.gov.tr/PreTablo.do?alt_id=1001 (Erişim: 02.11.2016)
- Anonim. 2016b. Bitkisel üretim istatistikleri. Türkiye İstatistik Kurumu (TÜİK). <https://biruni.tuik.gov.tr/bitkiselapp/bitkisel.zul> (Erişim: 02.11.2016)
- Anonim. 2017a. Türk gıda kodeksi işleme faktörleri veri tabanı. <http://www.tarim.gov.tr/GKGM/Duyuru/254/Pestisitlerin-Kalinti-Limitleri-Isleme-Faktorleri-Veritabani-Yayimlanmistir> (Erişim: 02.05.2017)
- Anonim. 2017b. Almanya federal risk değerlendirme enstitüsü. http://www.bfr.bund.de/en/plant_protection_products-579.html (Erişim: 02.05.2017)
- Anonim. 2017c. Hollanda ulusal halk sağlığı ve çevre enstitüsü. https://chemkap.rivm.nl/en/Topics/C/ChemKAP/Fruit_and_Vegetables/Processing_factors (Erişim: 02.05.2017)
- Cingöz Ş. 2013. Kurutma işleminin üzümlerdeki bazı pestisit kalıntıları üzerine etkisi. Gaziosmanpaşa Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi, Tokat, Türkiye, 49s.
- Demircan V, Yılmaz H. 2007. Isparta ili elma üretiminde tarımsal ilaç kullanımının çevresel duyarlılık ve ekonomik açıdan analizi. I. Türkiye İklim Değişikliği Kongresi. İstanbul, 11-13 Nisan. 15-25.
- Karagözoğlu E, Köylü M.E. 1995. Çekirdeksiz kuru üzüm üretiminde farklı sergi yerlerinin karşılaştırılması üzerine araştırmalar, T.C. Tarım ve Köyişleri Bakanlığı Tarımsal Araştırmalar Genel Müdürlüğü M.B.A.E. Yayınları., No: 59.
- Köylü M.E. 1997. Yuvarlak çekirdeksiz üzüm çeşidinin kurutulması sırasında kuruma hızı ve kuru üzüm kalitesine etki eden etmenler ile farklı sergilerde kurutulmuş olan üzümlerin mikrobiyolojik yüklerinin belirlenmesi üzerinde araştırmalar, Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Doktora Tezi, İzmir, Türkiye, 64s.
- Mitsushi S, Tsutsumi T. 2004. Applicability of headspace solid phase microextraction to the determination of multi-class pesticides in waters. Journal of Chromatography A., 1028 (1): 63-74.
- Örnek H. 2008. Ege Bölgesi bağlarından elde edilen yaş ve kuru üzümlerde bazı pestisit kalıntılarının ve risk durumunun araştırılması, Adnan Menderes Üniversitesi Fen Bilimleri Ens. Bitki Koruma Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi, Aydın, Türkiye, 57 s.
- Özel T, İlhan I. 1978. Üzüm kurutma denemeleri. T.C. Tarım ve Köyişleri Bakanlığı Tarımsal Araştırmalar Genel Müdürlüğü M.B.A.E. Yayınları., No: 13.
- Tatlı Ö. 2006. Ege Bölgesine özgü bazı yaş meyve, sebze ve kurutulmuş gıda ürünlerinde pestisit kalıntı düzeylerinin tespiti, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Toprak Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi, Adana, Türkiye, 120 s.
- Tarhan S, Ergüneş G, Tekelioğlu O. 2007. Tarımsal ürünler için güneş enerjili kurutucuların tasarım ve işletme esasları. Tesisat Mühendisliği Dergisi., 99: 26-32.
- Taşkaya B. 2003. Kuru üzüm. T.E.A.E – Bakış., 3 (7): 1-4.
- Turgut C, Örnek H, Cutright T. J. 2010. Pesticide residues in dried table grapes from the Aegean Region of Turkey. Environ. Monit. Assess., 167: 143-149.
- Turgut C, Örnek H, Cutright T. J. 2011. Determination of pesticide residues in Turkey's table grapes: The effect of integrated pest management, organic farming and conventional farming. Environ. Monit. Assess., 173: 315-323.