

**TEK RDA L NDE YET T R LEN  
YAPINCAK ÜZÜM ÇE D N N  
YAPRAKLARINDA SALAMURA ÖNCES VE  
SONRASI FUNG S T KALINTI M KTARI  
Ali ERTÜRK  
Yüksek Lisans Tezi  
Bitki Koruma Anabilim Dalı  
Danı man: Prof. Dr. Nuray ÖZER**

**2009**

**T.C.**  
**NAMIK KEMAL ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**TEKİRDAĞ İLİNDE YETİŞTİRİLEN YAPINCAK ÜZÜM ÇEŞİTLERİNİN**  
**YAPRAKLARINDA SALAMURA ÖNCESİ ve SONRASI FUNGUS**  
**KALINTI MİKTARLARI**

**Ali ERTÜRK**

**BİTKİ KORUMA ANABİLİM DALI**

**DANIŞMAN: Prof. Dr. NURAY ÖZER**

**TEKİRDAĞ -2009**

**Her hakkı saklıdır**

Prof. Dr. Nuray ÖZER danı manlı ında, Ali ERTÜRK tarafından hazırlanan bu çalı ma 07/10/2009 tarihinde a a ıdaki jüri tarafından Bitki Koruma Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmi tir.

Jüri Ba kanı: Prof. Dr. Nuray ÖZER mza:

Üye: Prof. Dr. Muhammet ARICI mza:

Üye: Yrd. Doç. Dr. Mustafa M R K mza:

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulunun 09/10/2009 tarih ve 40/28 kararı ile onaylanmı tir.

Prof. Dr. Orhan DA LIO LU

**Enstitü Müdürü**

## ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

### TEKİRDAĞ İLİNDE YETİTİRİLEN YAPINCAK ÜZÜM ÇEŞİDİNİN YAPRAKLARINDA SALAMURA ÖNCESİ VE SONRASI FUNGİSİT KALINTI MİKTARLARI

Ali ERTÜRK

Namık Kemal Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Bitki Koruma Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. NURAY ÖZER

Tekirdağ ilinde yetiştirilen Yapıncak üzüm çeşidinin yaprakları taze ve salamura eklinde 'sarma (geleneksel Akdeniz yemeği)' yapımında kullanılmaktadır. Yapraklar, toplanma dönemine kadar külleme, mildiyö ve ölü kol hastalıklarına karşı kullanılan myclobutanil, triadimenol, triadimefon captan, dichlofluanid fenarimol ve folpet etkili maddeli fungusitlere maruz kalmaktadırlar. Bu çalışmada Tekirdağ ilinin Merkez ve Araköy ilçelerindeki üreticilerden alınan taze ve salamura yapımı Yapıncak üzüm çeşidi yapraklarında bu fungusitlerin kalıntı miktarları tespit edilmiştir. Salamura yaprak elde etmek için yaprak örnekleri % 10 oranında tuz (NaCl) içeren suya yerleştirilmiş ve oda sıcaklığında üç ay süre fermentasyona tabii tutulmuştur. Taze yaprak örneklerinin çoğunda Triadimenol kalıntısı bulunmuştur. Az sayıda yaprak örneğinde Dichlofluanid ve Folpet'e rastlanmıştır. Salamura yapımı yapraklarda söz konusu fungusitlerin kalıntı miktarları büyük oranda azalmıştır. Bununla birlikte bazı salamura yapraklardaki triadimenol kalıntısı maksimum kalıntı sınırının üzerinde olmuştur. Bu çalışmada Yapıncak üzüm çeşidinde külleme hastalığına karşı savaşta triadimenol etkili maddeli fungusitlerin kullanımında dikkatli olunması gerektiğini göstermiştir.

**Anahtar kelimeler:** Yemeklik asma yaprağı, fungusit kalıntısı, salamura

2009,29 sayfa

## **ABSTRACT**

MSc. Thesis

DETERMINATION OF FUNGICIDE RESIDUES IN GRAPE LEAVES (CV. YAPINCAK) GROWN IN TEK RDA PROVINCE, BEFORE AND AFTER PICKLING

Ali ERTÜRK

Namık Kemal University  
Institute of Natural and Applied Sciences  
Plant Protection Department

Supervisor: Prof. Dr. NURAY ÖZER

The fresh and pickled leaves of grape (cv. Yapıncak), which was grown in Tekirdağ province, have been used for making 'dolma (traditional Mediterranean food)'. These leaves have been subjected to the fungicides with active ingredients with myclobutanil, triadimenol, triadimefon captan, dichlofluanid fenarimol and folpet to control downy mildew, powdery mildew and Phomopsis cane and leaf spot until their harvest time. In this study, the residues of these fungicides were determined in the fresh and pickling leaves of the cv. Yapıncak collected from vineyards of the growers at Central and Çarköy districts of Tekirdağ province. To make pickling leaves, leaf samples were put in the water containing salt (NaCl) of 10% and they were subjected to fermentation at room temperature for 3 months. The residue of triadimenol was present in most of the fresh leaf samples. The residues of Dichlofluanid and Folpet were observed in few of the samples. The residues of these fungicides were decreased in the samples pickled leaves. However, the residue of triadimenol in some of pickled leaves was higher than maximum residue limits (MRL). This study showed that growers must be careful for the use of triadimenol during control of powdery mildew in the cv. Yapıncak.

**Key words:** Edible grape leave, fungicide residue, pickling

**2009, 29 pp**

## TE EKKÜR

Yüksek Lisans eğitimim boyunca, benden yardımlarını esirgemeyen, tezimin belirlenmesi, yürütülmesi ve sonuç aşamasına kadar desteğini gördüğüm saygıdeğer danışmanım Sayın Prof. Dr. Nuray ÖZER'e, teşekkür ediyorum.

Araştırmanın yürütülmesinde desteklerini esirgemeyen Tekirdağ İ Kontrol Laboratuvar Müdürlüğüne, analizlerin yapılmasında göstermiş oldukları destekten dolayı İzmir İ Kontrol Laboratuvar Müdürlüğünden Organik Kalıntı Laboratuvarı personeline, araştırmanın temelini oluşturan yapıncağın çeşidi hakkında kaynaklara ulaşmamı sağlayan Biyoloji Araştırma Enstitüsü'nden M.Ali KARACI'ya ve Cengiz ÖZERE'e, arazi çalışlarında ve bölgede kullanılan zirai ilaçlar hakkında bilgilere ulaşmada Tekirdağ Tarım İ Müdürlüğü'nden Necmettin KÖKEROĞLU, Feride YAVA GÖREN, M. Hanefi TÜRKASLAN ve Ahmet AYVAZ'a ve vermiş oldukları destekten dolayı benim enerjilerimi ERTÜRK ve kızım Öykü ERTÜRK'e teşekkürlerimi sunarım.

Ali ERTÜRK

Ekim 2009

<b>Ç NDEK LER</b>	<b>Sayfa No</b>
ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TE EKKÜR	iii
Ç NDEK LER	iv
RES M D Z N	v
EK LLER D Z N	vi
Ç ZELGELER D Z N	vii
<b>1. G R</b>	1
<b>2. KAYNAK ÖZETLER</b>	4
<b>3. MATERYAL VE YÖNTEM</b>	8
3.1. Materyal	8
3.2. Yöntem	8
3.2.1. Örneklerin toplanılması ve saklanması	8
3.2.2. Örneklerin saklanması	8
3.2.3. Salamuranın hazırlanma yöntemi	8
3.2.4. Fungisit Analizi	10
3.2.4.1. Örneklerin ekstraksiyonu	10
3.2.4.2. Kromatografi şartları	12
<b>4. ARA TIRMA SONUÇLARI VE TARTI MA</b>	13
4.1. Taze ve Salamura Yaprak Örneklerindeki Fungisit Kalıntı Miktarları	13
4.2. Geri alım oranlarının tespiti	20
<b>5. SONUÇ VE ÖNER LER</b>	22
<b>6. KAYNAKLAR</b>	23
EKLER	25
EK 1	25
EK 2	26
EK 3	27
EK 4	28
ÖZGEÇM	29

<b>RESİMLER DİZİNİ</b>	<b>Sayfa No</b>
Resim 1.1. Yapıncak çeşidine ait yaprak ve salkım	1
Resim 3.1. Taze yaprak örneklerinin derin dondurucuda muhafazası	9
Resim 3.2. Salamura yapılmış yaprak örnekleri	9
Resim 3.3. Homojen hale getirilmiş yaprak örnekleri	10
Resim 3.4. Teflon tüplerdeki yaprak örneklerinin santrifüj sonrası ekstraktın görünümü	11
Resim 3.5. Agilent marka GC(N5973)-MS(N6890)/NPD/ECD cihazının görünümü	11



**EK LER D Z N****Sayfa No**

ekil 4.1.	Tekirda Merkez ilçeden alınan taze ve salamura yaprak örneklerinde tespit edilen Triadimenol'ün kalıntı miktarları	14
ekil 4.2.	Tekirda arköy ilçesinden alınan taze ve salamura yaprak örneklerinde tespit edilen Triadimenol'ün kalıntı miktarları	17
ekil 4.3.	Tekirda arköy ilçesinden alınan taze ve salamura yaprak örneklerinde tespit edilen Dichlofluanid'in kalıntı miktarları	17

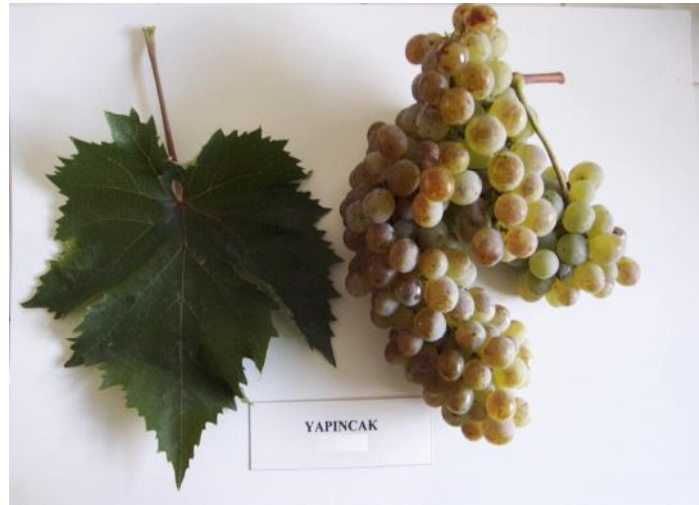
**ÇİZELGELER DİZİNİ****Sayfa No**

Çizelge 4.1.	Tekirda Merkez ilçeden alınan taze ve salamura yaprak örneklerinde tespit edilen fungusit kalıntı miktarları ppb ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	13
Çizelge 4.2.	Tekirda arköy ilçesinden alınan taze ve salamura yaprak örneklerinde tespit edilen fungusit kalıntı miktarları ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	16
Çizelge 4.3.	Tekirda Merkez ve arköy ilçelerine ait salamura yaprak örneklerinde fungusit kalıntı miktarındaki azalma (%)	18
Çizelge 4.4.	Örneklerde tespit edilen fungusitlerin geri alım oranları (%)	21

## 1. G R

Dünya nüfusunun hızlı artı na ba lı olarak gıda maddesi ihtiyacı da gün geçtikçe artmaktadır. Bu ba lamda gıda çe itlili i büyük önem ta ımaktadır. Bu çe itlilik içerisinde özellikle Akdeniz ülkelerinde kullanılan ve farklı gıda maddelerinin yaprak içerisinde yerle tirilmesi ile hazırlanan 'sarma' yeme i insanlar için a lternatif besin kayna ı durumundadır. Yapılan incelemelerde 100 g zeytinya lı dolmada 2,68 g protein, 11,19 g ya , 13,80 g karbonhidrat, 21,68 mg kalsiyum, 341 mg sodyum, 1,90 mg C vitamini ve 1041 IU A vitamininin bulundu u tespit edilmi tir (El Nehir ve ark. 1997).

Sarmalık olarak kullanılan asma yaprakları taze veya salamura formunda tüketilmektedir. Ülkemizde yaprakları sarma yapımında kullanılan üzüm yeti tiricili inde en fazla tercih edilen çe itler arasında Ege Bölgesi'nde 'Sultani Çekirdeksiz', To kat yöresinde 'Narince', Marmara ve Trakya Bölgesi'nde 'Yapıncak' yer almaktadır. Tekirda ilinde üretilen Yapıncak üzüm çe idi aynı zamanda araplık ve sofralık olarak da kullanılmaktadır. Bu çe idin genç yapraklarındaki (Resim 1.1) damarlar arası genelli kle tüysüz olup, nadiren seyrek tüylülük göstermektedir. Yaprak sapı ceplerinin mesafe uzunlu u orta düzeyde oldu undan az dilimli bütün yapraklara sahiptir (Anonim 2008). Bu özellikleriyle yaprakları yemeklik olarak de erlendirme bakımından istenilen özel liklere sahiptir. Yemeklik yaprak hasadı, yaprakların tam büyüklüklerinin 2/3 'ünü aldıkları dönemde yapılmaktadır (Göktürk ve ark, 1997; Sat ve ark. 2002).



Resim 1.1. Yapıncak çe idine ait yaprak ve salkım (Anonim 1990)

Üzüm yeti tiricili inde önemli bölgelerden birisi olan Trakya Bölgesi'nde Tarım ve Köyi leri Bakanlı ı Tekirda Ba cılık Ara tırma Enstitüsü'nce belirlenen resmi olmayan kayıtlara göre 2006 yılında yakla ık 8680 hektarlık ba alanının 6500 hektarı Tekirda 'dadır. Bu alanın 5000 hektarı ise Tekirda 'ın arköy ilçesinde bulunmaktadır. 1983 yılında Tekirda ili arköy ilçesinde satılan üzüm çe itleri arasında Yapıncak çe idinin oranı %46,39 olmu tur (Osmano lu ve ark. 1983). 1996 yılında Trakya Bölgesinde 121 ba cılık i letmesinde yapılan anketler ile pazarlanan üzüm çe itlerine göre da ılımda Yapıncak üzüm çe idinin oranı %28,7 olarak belirlenmi tir (Delice 1996). Daha sonraki yıllarda bölgede yapılan çalı malarda çe idin oranı %37,6'ya yükselmi tir. Yapıncak ba larının son yıllarda özellikle araplık olarak yeti tirilen tipinin pazar de eri nin dü ük olması nedeniyle yo un olarak sökülmekte oldu u bildirilmi tir. Bununla birlikte salamura asma yapra ı son yıllarda önemli bir ihraç ürünü haline gelmi tir (Anonim 2005). Bu durum ba cılıkla u ra an çiftçilerin gelir düzeyinin arttırılması yönünden büyük önem ta imaktadır. Asma yapra ı dı ticaretinin artı ve devamlılı ında, salamura yaprakların gıda güvenli i önemli bir yer tutmaktadır.

Gıda güvenli i çerçevesinde insan sa lı ı a ısından büyük bir tehlike olu turan pestisit kalıntıları, incelenmesi gereken önemli kriterlerden birisidir. Bölgede hâkim olan nemli iklim ko ulları; sofralık, araplık ve yaprakları için üretimi yapılan asmalarda çok sayıda fungal hastalık etmenlerinin geli imi için uygun olmakta ve meydana gelen hastalıklar a kar ı sava ımda yo un bir ekilde fungusit kullanılarak kimyasal sava ım yöntemi uygulanmaktadır. Yapıncak üzüm çe idi de, yaprakların toplanma dönemine kadar, külleme, mildiyö ve ölü kol gibi hastalıklara kar ı kullanılan fungusitlere maruz kalmaktadır. Tekirda ilinde myclobutanil, triadimenol, triadimefon ve fenarimol (külleme hastalı ına kar ı), captan (mildiyö hastalı ına kar ı), dichlofluanid (mildiyö ve külleme hastalıklarına kar ı), folpet (mildiyö ve ölü kol hastalıklarına kar ı) yo un kullanılan etkili maddelerdir (Yücer 2009). Tekirda Tarım l Müdürlü ü kayıtlarında 2006 yılında Tekirda il genelinde 238,8 kg captan, 8,7 kg fenarimol, 237 kg folpet, 11,8 kg myclobutanil, 1349,5 kg triadimenol, 144,2 kg triadimefon etkili maddeli fungusitlerin bayilerden üreticiye satıldı ı bildirilmektedir (Anonim 2006).

Ba larda kullanılan fungusitlerin kalıntılara yönelik çalı malar daha ziyade üzüm meyvesi ve üzümlerden elde edilen araplarda yo unla mı , fermentasyon olayı süresince araplarda fungusit kalıntılarının azaldı ı belirlenmi tir (Vasilieva ve ark. 1991; Garcia Cazorla ve

Xirau-Vayreda; 1994; Cabras ve ark. 1997, 1998 ve 2001; Viviani-Nauer ve ark. 1997; Allinson ve ark. 1999; Scarponi ve Martinetti 1999; Cus ve ark. 2007). İnsan beslenmesinde üzüm kadar önemli rol oynayan sarmalık asma yaprakları salamura yapıldığında yaprakta bulunan karbonhidrat, protein ve diğer organik maddeler mikroorganizmalar tarafından biyokimyasal deşime uğratılmakta ve fermentasyon meydana gelmektedir (Gülcü ve ark. 2009). Daha önceki çalışmaları incelendiğinde salamura yapraklardaki fungusit kalıntısına yönelik olarak yapılmış bir ara tırma ile karşılaşılmamıştır. Bu nedenle çalışmada Tekirdağ ili Merkez ve Çarköy ilçelerinde yemeklik olarak tüketilen Yapıncak üzüm çeşidi yapraklarında salamura öncesi (taze yaprak) ve salamura sonrasındaki fungusit kalıntılarının belirlenmesi ve böylelikle salamura yapraklardaki fungusit kalıntı miktarındaki değişimlerin ortaya çıkarılması amaçlanmıştır.

## 2. KAYNAK ÖZETLER

Yemeklik olarak kullanılan ve salamura yapılarak saklanılan asma yapraklarındaki fungusit kalıntıları ile ilgili olarak yapılmı çalı maya rastlanmamı tır. Bununla birlikte ara tırmamıza ı ık tutaca ı kanısı ile asma yapra ında tespit edilen fungusit kalıntılarına ve üzüm meyvesinin fermentasyon ürünü olan arapta fungusit kalıntı miktarının azalmasına ili kin daha önce yapılmı çalı maların incelenmesinin gerekli oldu u dü ünülmü ve sö z konusu çalı malar a a ıda özetlenmi tir.

Vasilieva ve ark. (1991), Slovakya'da metalaxyl etkili maddeli fungusiti ba da farklı dozlarda kullanarak kalıntı miktarını belirlemi lerdir. Ara tırmacılar 0,25 kg/ha ve 2,5 kg/ha dozlarındaki uygulamalardan bir ay sonra fungusitin yapraklarda kalıntısının bulunmadı ını, 100 gün sonra araptaki kalıntısının sırasıyla 0,004 ve 0,04 mg/L oldu unu bildirmektedirler.

Garcia-Cazorla ve Xirau-Vayreda (1994), üzüm tanelerinde, ırada ve araplarda iprodione, procymidone ve vinclozolin'in kalıntı miktarlarını belirlemi lerdir. Ara tırmacılar, bir ay aralıklarla 3 kez söz konusu fungusitlerle uygulama yaptıklarında üzüm, ıra ve arapta her bir fungusitin kalıntı miktarlarını sırasıyla: iprodione için 1,01-0,12, 0,72-0,15, 0,55-0,10 mg/kg; procymidone için 0,78-0,20, 0,50-0,12, 0,17-0,05 mg/kg, vinclozolin için 0,37-0,06, 0,22-0,11, ve 0,089-0,03 mg/kg olarak tespit etmi ler, arap yapımı sırasında her üç fungusitin kalıntı miktarlarının azaldı ını ileri bildirmi lerdir.

Cabras ve ark. (1997), ba da, cyprodinil, fludioxonil, pyrimethanil ve tebuconazole etkili maddeli fungusitler ile muamele edilen üzümler ile yapılan araplarda cyprodinil, fludioxonil ve tebuconazole'ün kalıntı miktarlarının sırasıyla %80, %70 ve %50 oran larında azaldı ını ancak pyrimethanil'in kalıntı miktarında herhangi bir azalma olmadı ını belirlemi lerdir. Ayrıca çalı mada maserasyonlu (tane kabu unu çatlatarak kabuk ile birlikte fermentasyona bırakma) ve maserasyonsuz (direkt olarak tane suyunu sıkarak fermentasyona bırakma) arap yapma teknikleri, kalıntı açısından de erlendirmi lerdir Fungisitlerin kalıntı miktarlarının fludioxonil dı ında kullanılan tekni e göre de i medi i, fludioxonil'in macerasyonlu arap yapımında kalıntı miktarının en yüksek oranda azaldı ı ortaya çıkarılmı tır.

Viviani-Nauer ve ark. (1997), taze olarak preslenmiş irada folpet'in yüksek miktarlarda, folpet'in metaboliti olan phthalamide'in ise düşük miktarlarda bulunduğunu tespit etmişlerdir. 24 saat sonra folpet'in maya hücreleri tarafından adsorbe olması nedeniyle kalıntısının kalmadığını, ancak phthalamid konsantrasyonunun günlük olarak arttığını tespit etmişlerdir. Ara tırmacılar filtre edilmiş araplarda ise fungusit kalıntısının olmadığını sadece iz miktarlarda phthalamide'in bulunduğunu belirlemişlerdir.

Cabras ve ark. (1998), azoxystrobin, fluazinam, kresoxim-methyl, mepanipyrim ve tetraconazole etkili maddeli fungusitlerin kullanıldığı bağlardaki üzümlerden yapılan araplarda, tanedeki miktarlarına göre daha az kalıntı meydana geldiğini tespit etmişlerdir. Ara tırmacılar fluazinam ve mepanipyrim'deki azalmanın fermentasyon nedeniyle, tetraconazole'deki azalmanın ise iralolu süresince meydana geldiğini ileri sürmektedirler.

Allinson ve ark. (1999), Güney Avustralya'da yetiştirilen 'Pinot Noir', 'Bastardo', 'Rkaziteli' ve 'Semillion' araplık üzüm çeşitlerinde dithianon etkili maddeli fungusiti kullanılmaları, uygulamadan 8 gün sonra üzümleri hasat ederek arap yapmışlardır. Ara tırmacılar, üzüm tanelerinde önemli düzeyde dithianon kalıntısını tespit ettiklerini, üzüm suyunda, dane parçalanmasından sonraki kabukta, üzüm tortusunda, arapta ve genç omcada kalıntı bulunmadığını bildirmektedirler.

Scarponi ve Martinetti (1999), 'Barbera', 'Cabernet Sauvignon', 'Grumello', 'Moscato', 'Tocai Friulano' ve 'Verdicchio' araplık üzüm çeşitlerinde hasattan 4 hafta önce cyprodinil+fludioxonil etkili maddeli fungusitle ilaçlama yapıldıktan sonra yapılan araplarda fludioxonil'in <0,001 ppm'den 0,07 ppm'e ve cyprodinil'in <0,01 ppm'den 0,05 ppm'e kadar değişen oranlarda kalıntı bıraktığını ancak bu miktarların üzüm tanelerindeki maksimum kalıntı sınırından (maximum residue limit-MRL) düşük olduğunu, bu nedenle herhangi bir tehlike oluşturmadığını tespit etmişlerdir.

Cabras ve ark. (2001), talya'da üretilen üzümelerde ve bu üzümelerden üretilen araplarda fenhexamid'in kalıntı düzeyini tespit etmek amacıyla, söz konusu fungusiti bağda uygulamışlardır. Birinci haftadan itibaren söz konusu fungusitin üzümelerdeki kalıntı düzeyinin bağlangıçtaki düzeyin 1/3'ü oranında azaldığını, ikinci haftada ise sabit bir

ekilde kaldı mı belirlemi lerdir. Hasat sonrasında kabuklu ve kabuksuz üzümlerden elde edilen araplarda ise kalıntı miktarının sırasıyla % 49 ve % 62 oranlarında azaldı mı tespit etmi lerdir.

Zambonin ve ark. (2002), triadimefon ve propiconazole ile muamele edilen üzümlerden yapılan araplarda kalıntı miktarları propiconazole için 30 ng/kg, triadimefon için 100 ng/kg olarak belirlemi lerdir. Ara tırmacılar söz konusu miktarları n Avrupa Birli i üyeleri için belirlenen sınırların altında oldu unu bildirmektedirler.

Di Bella ve ark. (2003), talya'da arap yapımı süresince azoxystrobin, dinocap, fenarimol, penconazole ve quinoxifen isimli etkili maddelerin gaz kromatografisi ile t espitine yönelik çalı malarında, tespit edilen kalıntı miktarlarının talya'da belirlenen resmi MRL de erlerinden dü ük oldu unu belirlemi lerdir. Ara tırmacılar ayrıca quinoxifen etkili maddeli fungusidin di er fungusitlere göre hızlı bir ekilde azaldı mı ileri sürmektedirler.

Nasr ve ark. (2003), ba da 25 mL/100 L su oranında penconazole etkili maddeli fungusit ile ilaçlama yapmı lardır. Uygulamadan 1, 3, 5, 12, 15 ve 18 gün sonra yaprakları, 120 gün sonra ise taneleri toplayarak kaynatma, ısıya ve ultraviyole ışına maruz bırakarak söz konusu fungusitin kalıntı miktarını belirlemi lerdir. Kaynatılmı yapraklarda kalıntı miktarının azaldı mı, direkt güne ışına maruz kalmı örneklerdeki kalıntı kayıplarının UV radyasyona tabi tutulandan daha fazla oldu unu tespit etmi lerdir.

Batta ve ark. (2005), penconazole etkili maddeli fungusit ile uygulama yapılı mı araplık üzüm ba larından alınan üzüm yaprak ve tanelerinde söz konusu fungusitin kalıntı bıraktı mı ancak kalıntı miktarlarının MRL sınırların dan dü ük oldu unu belirlemi lerdir. Ara tırmacılar penconazole'nin tane korteks tabakasında daha fazla miktarlarda bulundu unu ve su ile yıkama durumunda dahi pestisit yok olmadı mı ileri sürülmektedir.

De Melo-Abreu ve ark. (2006), ba mildiyösü hastalı na karşı kullanılan fomoxadone isimli etkili maddeyi ba da önerilen dozlarda uygulamı lar ve uygulama sonrasında üzümlerde ve araplarda bıraktı mı kalıntı miktarını tespit etmi lerdir. Ara tırmacılar üzümde söz konusu fungusitin kalıntı miktarının Avru pa için belirlenen MRL de erinden (2 mg/kg) dü ük oldu unu, araplarda ise te his limitlerinin altında bulundu unu bildirmektedirler.



Calhelha ve ark. (2006), Portekiz'deki iki arap üretim alanlarından aldıkları kırmızı ve beyaz arap örneklerinde dichlofluanid, benomyl, iprodione, procymidone ve vinclozolin'in varlığını tespit etmişler, tüm test edilen fungusitlerin arapta kullanılan mayalara toksik etki yaptığını ileri sürmüşlerdir.

Cus ve ark. (2007), hasat edilmiş ve hasattan 20 gün önceki üzüm tanelerinde, irada, presleme işleminden sonra üzüm kabuklarında, arındırmadan sonraki irada, arapta, alkolik fermentasyonu tamamlanmış tortuda, inceltme işlemi yapılmış arapta ve filtre edilmiş arapta fenhexamid, pyrimethanil, metalaxyl, cyprodinil, folpet, fludioxonil ve trifloxystrobin etkili maddeli fungusitlerin kalıntı miktarlarını belirlemiştir. Yaptıkları bu çalışma ile tüm üzüm örneklerinde cyprodinil (0.32 mg/kg) ve fludioxonil (0.06 mg/kg) dışında diğer fungusitlerin kalıntı miktarlarının MRL değerlerinin altında olduğunu, üzümün preslenmesi sırasında üzüm kabuklarında trifloxystrobin ve metalaxyl'in kalıntı miktarlarının arttığını, üzüm irasında saflaştırma işleminden sonra sadece fenhexamid kalıntısının olduğunu, tortularda fenhexamid ve pyrimethanil kalıntısının en yüksek oranda olduğunu, arap yapma işlemi esnasında fungusit kalıntılarının azaldığını ancak düşük konsantrasyonda dahi olsa fenhexamid'in filtre edilmiş arapta dahi bulunabildiğini tespit etmişlerdir.

Vinas ve ark. (2008) üzüm suyu ve arapta test edilen 6 fungusitten (famoxadone, chlorzolate, drazoxolon, hymexazol, vinclozolin and oxadixyl) sadece drazoxolon'un kalıntı bırakmadığını belirlemiştir.

### **3. MATERYAL VE YÖNTEM**

#### **3.1. Materyal**

Bu çalı mada, Tekirda ilinde yeti tirilen Yapıncak çe idinden kurulmu ba ların yaprakları, yemeklik yaprakların toplanma dönemine kadar il genelinde kullanılan myclobutanil, folpet, triadimefon, triadimenol, captan, fenarimol, dichlofluanid etkili maddelere ait Dr. Ehrenstorfer GmbH marka katı veya sıvı fungusit standartları materyal olarak kullanılmı tır.

#### **3.2. Yöntem**

##### **3.2.1. Örneklerin toplanılması ve saklanması**

Yaprak örnekleri 2007 yılında Tekirda ilinde en fazla ba üretim alanına sahip Tekirda Merkez ve arköy ilçelerinde bulunan sı rasıyla 9 ve 26 adet üretici ba larından toplanmı tır. Bu amaçla en az 2 dönümlük ba larda, kenardaki omcalar örnekleme dı ı bırakılarak çaprazlama ekinde yürünmü ve tesadüfi olarak alınan 1 kg'lık yaprak örnekleri naylon torbalara yerle tirilerek laboratuara ta ınmı tır.

##### **3.2.2. Örneklerin saklanması**

Her bir parselden alınan örnekler paçal yapılarak 2 kısma ayrılmı , yarısı taze yapraktaki fungusit kalıntılarının sabit durumda tutulabilmesi için  $-18^{\circ}\text{C}$ 'deki derin dondurucuda analiz yapılana dek muhafaza edilmi tir (Resim 3.1). Di er yarısı ise salamura yapılmı tır.

##### **3.2.3. Salamuranın hazırlanı yöntemi**

Salamura yapımında % 10'luk NaCl çözeltisi kullanılmı tır. Cam kavanozlara doldurulan yaprakların (Resim 3.2.) üzerlerini tamamen örtecek ve hava kalmayacak ekinde % 10'luk NaCl çözeltisi ilave edilmi , güne almayan yerde oda sıcaklı nda ( $20-24^{\circ}\text{C}$ ) 3 ay süre ile fermentasyona tabii tutulmu tur.



Resim 3.1. Taze yaprak örneklerinin derin dondurucuda muhafazası



Resim 3.2. Salamura yapılmı yaprak örnekleri

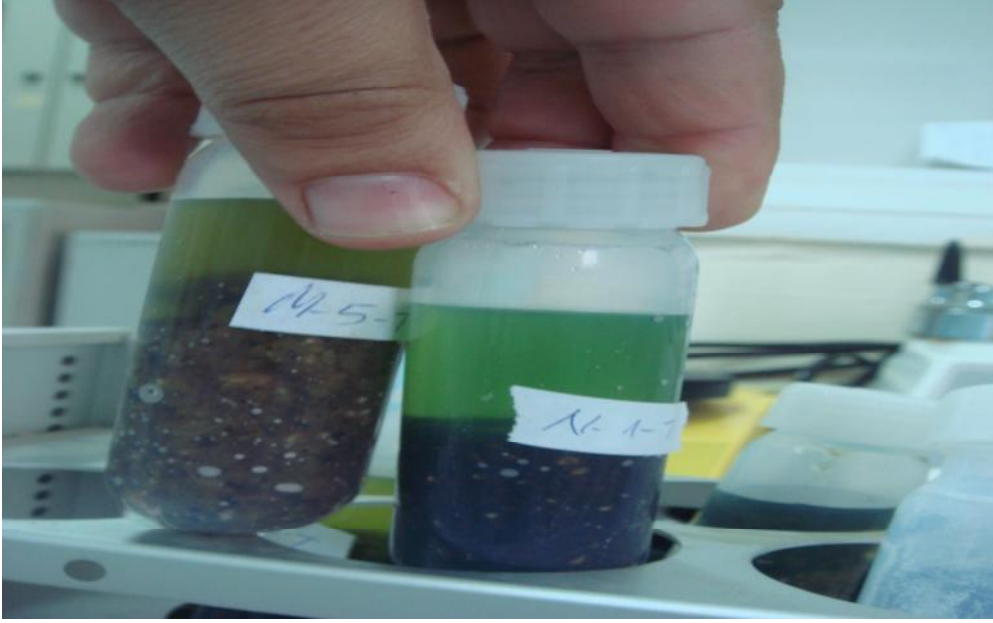
### 3.2.4. Fungisit Analizi

#### 3.2.4.1. Örneklerin ekstraksiyonu

Ekstraksiyon metodu olarak modifiye edilmi QuEchERS metodu kullanılmı tır (Anastassiades 2005). Örnekler öncelikli olarak bıçak ve blender yardımı ile parçalanarak Resim 3.3.'de görüldü ü gibi homojen hale getirilmı tır. çinde 6 g Magnezyum sülfat ( $MgSO_4$ ) ve 1,5 g Sodyum asetat ( $CH_3COONa$ ) bulunan 50 ml'lik teflon tüplere 15 g homojenize edilmi örnek ve 15 ml % 1 oranında asetik asit içeren asetonitril ilave edilmi tır. Hazırlanan karı m önce el ile daha sonra vortekste 1 dak. süre ile çalkalanarak kimyasalların karı ması sa lanmı tır. Bu karı m daha sonra so utmalı santrifüjde 4000 devir/dak'de 4 dak. süre ile santrifüj edilmi tır. Santrifüj sonrasında üstte kalan sıvıdan (Resim 3.4.) 4 ml alınarak, içinde 0,6 g  $MgSO_4$  ve 0,2 g Primer Sekonder Amin (PSA) bulunan 10 ml'lik cam santrifüj tüplerine bo altılmı tır. Karı mı içeren santrifüj tüpleri önce el ile daha sonra vortekste 1 dak. süre ile karı tırlmı , so utmalı santrifüjde 5000 devir/dak'de 1 dak. santrifüj edilmi tır. Üst kısımda kalan sıvı viyallere alınmı ve fungusit kalıntı miktarının tespit edilmesi için GC-MS/NPD/ECD (Resim 3.5.) cihazına enjekte edilmi tır. Kalıntı miktarları ppb ( $\mu g/kg$ ) olarak belirlenmi tır. Ülkemizde ba da kullanılan fungusitlerin maksimum kalıntı sınırları (MRL) sadece üzüm meyvesi için belirlenmi tır. Üzüm yapraklarının gıda maddesi olarak kullanılması durumu dikkate alınarak çalı mamızda elde edilen kalıntı miktarları üzümde belirlenen MRL de erler i dikkate alınarak yorumlanmı tır. Ayrıca, “Taze yapraktaki fungusit kalıntı miktarı (A) –salamura yapraktaki kalıntı miktarı/A X 100” formülü kullanılarak salamura yapılmı yapraklarda taze olanlarına oranla fungusit kalıntı miktarındaki azalmalar belirlen mi tır.



Resim 3.3. Homojen hale getirilmı yaprak örnekleri



Resim 3.4. Teflon tüplerdeki yaprak örneklerinin santrifüj sonrası ekstraktın görünümü



Resim 3.5 Agilent marka GC(N 5973)-MS(N6890)/NPD/ECD cihazının görünümü

### **3.2.4.2. Kromatografi artları**

Agilent marka gaz kromatografi cihazı üzerinde bulunan 10 µl'lik enjektör ile Split/splitless enjeksiyon blo una 2 µl enjeksiyon yapılmı , enjeksiyon blok sıcaklıkları 250 °C olarak seçilmi tir. Cihazlarda HB5-MS, DB35 ve DB1701 kapiler kolon, taşıyıcı gaz olarak da yüksek saflıkta Helyum gazı kullanılmı ve akı hızı ise 1,3 ml/dak. olarak seçilmi tir. Fırın sıcaklık artışı ise 70 °C'den başlatılmı ve 280 °C'de sonlandırılmı tir.

### **3.2.4.3. Te his limitlerinin oluşturulması**

Te his limitlerinin belirlenmesi için yapılan laboratuvar çalışmalarında fungusit kalıntısı içermeyen domates örnekleri kullanılmı tir. Domates örnekleri homojenize edildikten sonra 3.2.4.1.'de anlatılan ekstraksiyon işlemi sırasında teflon tüplere tartılan domates örneği içerisine her bir fungusit için maksimum kalıntı sınırının (MRL) en az yarısı kadar miktarda fungusit standardı yerleştirilmi , üzerine 15 ml % 1'lik asetik asit içeren asetonitril ilave edilmi tir. Ekstraksiyon işlemi sonrasında elde edilen sıvı GC -MS'e enjekte edilmi ve okumalar yapılmı tir. Bu okumalar sonucunda her bir fungusitin tespit edilebilir düzeyleri (TED) belirlenmi , bu düzeylerin altındaki değerler dikkate alınmamı ve 'te his edilebilir düzeyde bulunmamı tir (TEDB)' şeklinde ifade edilmi tir .

### **3.2.4.4. Geri alım oranlarının tespiti**

Kalıntı analizinin güvenilirliğini belirlemek amacıyla tespit edilen fungusitlerin geri alım çalışmaları yapılmı tir. Bu amaçla içinde 15 g yaprak örneği bulunan teflon tüplere aseton içinde çözdürülmü 1000 ppb'lik fungusit standardı ilave edilmi ve % 1 oranında asetik asit içeren asetonitril ile 15 ml'ye tamamlanmı tir. 3.2.4.2. 'de anlatılan modifiye edilmi QuEChERS metodu kullanılarak ekstraksiyon yapılmı ve GC -MS ile fungusit miktarları tespit edilmi tir.

#### 4. ARA TIRMA SONUÇLARI VE TARTI MA

##### 4.1. Taze ve Salamura Yaprak Örneklerindeki Fungisit Kalıntı Miktarları

Tekirda Merkez ilçede 9 farklı ba üretim alanından alınan yaprak örnekleri taze olarak test edildi inde örneklerin 6 tanesinde triadimenol kalıntısına rastlanmı , 5 örnekteki (2, 3, 5, 6 ve 7 nolu örnekler) kalıntı miktarlarının ise MRL de erinin üzerinde oldu u tespit edilmi tir (Çizelge 4.1.). Folpet ve triadimefon kalıntıları örneklerin ço unda tespit edilebilir düzeyde olmamı , tespit edildikleri örneklerdeki kalıntı miktarları ise (sırasıyla 6 ve 5 nolu örnekler) MRL de erinin altında oldu u görülmü tür. Salamura yapılmı yaprak örneklerinde fungisitlerin kalıntı miktarlarının azaldı ı, ancak bazılarında (3, 5, 6,7 nolu) triadimenol kalıntısının MRL de erinin altına dü medi i belirlenmi tir ( ekil 4.1.). Ayrıca, her ne kadar MRL de erinin altında olsa da 1 ve 4 nolu yaprak örneklerinin salamura yapılması halinde triadimenol kalıntı miktarının artı ı dikkati çekmi tir . Test edilen di er fungisitlerin kalıntı miktarları tespit edilebilir düzeylerinin altında olmu tur (TED : Myclobutanil, 10 ppb; Captan, 10 ppb; Fenarimol, 10 ppb; Dichlofluanid, 20 ppb).

Çizelge 4.1. Tekirda Merkez ilçeden alınan taze ve salamura yaprak örneklerinde tespi t edilen fungisit kalıntı miktarları ppb ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )

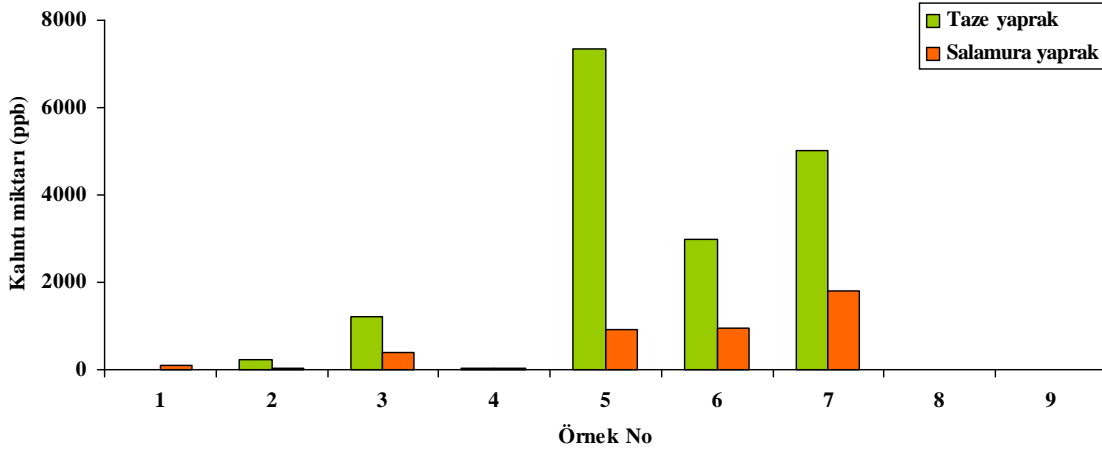
Örnek no	Taze Yaprak			Salamura Yaprak		
	Folpet	Tria.nol	Tria.fon	Folpet	Tria.nol	Tria.fon
1	TEDB	TEDB	TEDB	TEDB	86	TEDB
2	TEDB	238	TEDB	TEDB	19	TEDB
3	TEDB	1205	TEDB	TEDB	407	TEDB
4	TEDB	19	TEDB	TEDB	27	TEDB
5	TEDB	7348	137	TEDB	913	10
6	1722	2980	TEDB	TEDB	957	TEDB
7	TEDB	5025	TEDB	TEDB	1803	TEDB
8	TEDB	TEDB	TEDB	TEDB	TEDB	TEDB
9	TEDB	TEDB	TEDB	TEDB	TEDB	TEDB

Tria. nol: Triadimenol; Tria.fon: Triadimefon

TEDB: Tespit edilebilir düzeyde bulunamamı tir.

Te his Limitleri: Folpet, 500 ppb; Triadimenol, 10 ppb; Triadimefon, 10 ppb

MRL (Üzümde): Folpet, 15 000 ppb; Triadimenol, 100 ppb; Triadimefon, 200 ppb



ekil 4.1. Tekirda Merkez ilçeden alınan taze ve salamura yaprak örneklerinde tespit edilen Triadimenol'ün kalıntı miktarları

Tekirda arköy ilçesinden alınan taze yaprak örneklerinde yine kalıntısına en çok rastlanılan fungusit triadimenol olmu (Çizelge 4.2.), t est edilen 26 örne in yedisindeki (1-3, 12, 13, 18-19 nolu örnekler) kalıntı miktarları MRL de erinin üzerinde seyretmi tir. Örneklerin dördünde (20, 22-24 nolu örnekler) dichlofluanid kalıntısına MRL de erinin altındaki düzeylerde rastlanmı tir. İlçeden alınan ba yaprakları salamura eklinde yapıldı nda, triadimenol kalıntısı azalmı , sadece 1 örnekte (13 nolu) MRL de erinin üzerinde saptanmı ( ekil 4.2.), dichlofluanid miktarında da azalma gözlenmi tir ( ekil 4.3.). Ayrıca, taze iken te his edilebilir düzeyde bulunmamasına ra men, 14, 20, 23-24 nolu salamura yaprak örneklerinde dü ük miktarlarda triadimenol kalıntısı tespit edilmi tir. Ayrıca teze yapraklarda 22 ve 14 numaralı örneklerde dü ük miktarlarda tespit edilen triadimenol miktarlarının salamura yapraklarındaki miktarında az da olsa artı oldu u belirlenmi tir.

Çalı mamızda test edilen fungusitlerin kalıntılarının taze yapraklara göre salamura yapraklardaki azalı oranları Çizelge 4.3.'de verilmi tir. Çizelge 4.3.'de de görüldü ü gibi, sadece bir taze yaprak örne inde bulunan folpet ve triadimefon'un kalıntı miktarları (6 ve 5 nolu örnekler), aynı örneklerin salamura yapılması durumunda sırasıyla % 100 ve % 92,7 oranlarında azalmı tir. Her iki ilçe bazında incelendi inde taze yapraklardaki t riadimenol kalıntısı, salamura yapraklarda % 25,4 ila % 100 arasında de i en oranlarda azalma göstermi tir. Bununla birlikte bazı örneklerde (Merkez ilçe 1, 4 nolu örnekler; arköy 14,



20, 22-24 nolu örnekler) küçük miktarlarda olsa da söz konusu fungusitin kalıntı miktarında artış gözlenmiştir.

Daha önce yapılan çalışmalarda ara tırmacılar tarafından belirlenen dozlarda fungusit uygulamasından sonra, fungusitlerin yapraklardaki kalıntılarını belirlemektedirler. Söz konusu çalışmalarda metalaxyl ve penconazole uygulaması yapılmış bahçelerden alınan yapraklarda metalaxyl kalıntısının bulunmadığı, penconazole'ün kalıntı miktarının ise MRL değerinin altında olduğu tespit edilmiştir (Vasilieva ve ark. 1997; Batta ve ark. 2005). Ara tırmamızda ise üreticiler tarafından fungusit uygulaması yapılmış bahçelerden yaprak örnekleri alınmış, böylelikle yemeklik olarak pazara sunulan yaprakların kalıntı açısından ne derece risk taşıdığı belirlenmeye çalışılmıştır. Gerek Tekirdağ Merkez ilçe, gerekse Arkoş ilçesinden alınan taze yaprak örneklerinin çoğunda külleme hastalığına karşı kullanılan triadimenol kalıntısına rastlanmıştır, söz konusu fungusitin kalıntı miktarlarının genellikle Merkez ilçeden alınan yaprak örneklerinde daha yüksek olduğu görülmüştür. Öte yandan triadimenol'ün taze yapraklardaki kalıntı miktarının bazı örneklerde MRL değerinden yüksek bulunması, yörede külleme hastalığına karşı yaygın olarak bir ekilde ilaçlama yapıldığını göstermektedir.

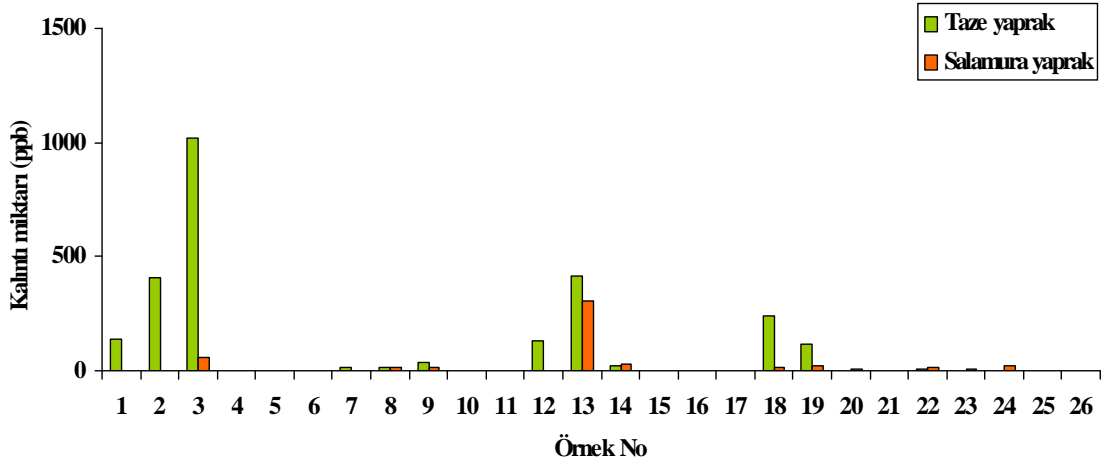
Çizelge 4.2. Tekirdağ merkez ilçesinden alınan taze ve salamura yaprak örneklerinde tespit edilen fungusit kalıntı miktarları ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )

Örnek no	Taze Yaprak		Salamura Yaprak	
	Dichlofluanid	Triadimenol	Dichlofluani d	Triadimenol
1	TEDB	138	TEDB	TEDB
2	TEDB	408	TEDB	TEDB
3	TEDB	1017	TEDB	57
4	TEDB	TEDB	TEDB	TEDB
5	TEDB	TEDB	TEDB	TEDB
6	TEDB	TEDB	TEDB	TEDB
7	TEDB	16	TEDB	TEDB
8	TEDB	18	TEDB	12
9	TEDB	36	TEDB	16
10	TEDB	TEDB	TEDB	TEDB
11	TEDB	TEDB	TEDB	TEDB
12	TEDB	128	TEDB	TEDB
13	TEDB	415	TEDB	308
14	TEDB	19	TEDB	27
15	TEDB	TEDB	TEDB	TEDB
16	TEDB	TEDB	TEDB	TEDB
17	TEDB	TEDB	TEDB	TEDB
18	TEDB	239	TEDB	11
19	TEDB	113	TEDB	25
20	129	TEDB	56	10
21	TEDB	TEDB	TEDB	TEDB
22	80	10	TEDB	14
23	36	TEDB	TEDB	10
24	122	TEDB	TEDB	23
25	TEDB	TEDB	TEDB	TEDB
26	TEDB	TEDB	TEDB	TEDB

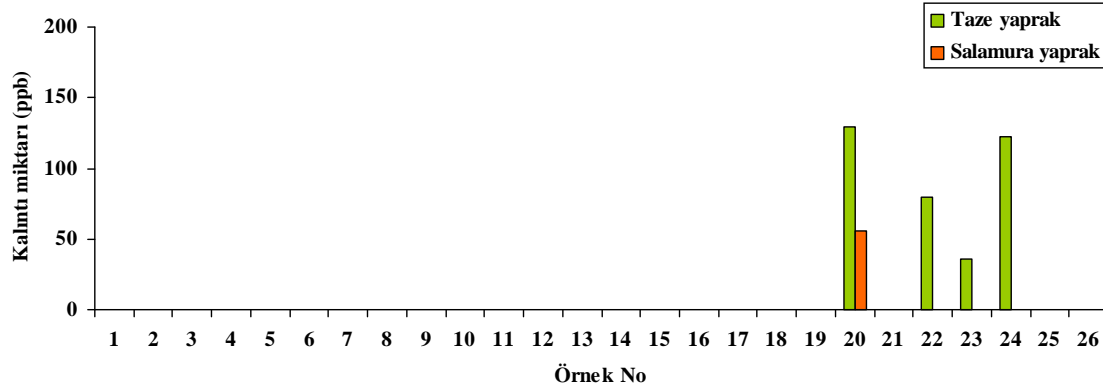
TEDB: Tespit edilebilir düzeyde bulunamamıştır.

Te his Limiti: Dichlofluanid, 20 ppb; Triadimenol, 10 ppb

MRL (Üzümde): Dichlofluanid, 10 000 ppb; Triadimenol, 100 ppb



ekil 4.2. Tekirdağ arköy ilçesinden alınan taze ve salamura yaprak örneklerinde tespit edilen Triadimenol'ün kalıntı miktarları



ekil 4.3. Tekirdağ arköy ilçesinden alınan taze ve salamura yaprak örneklerinde tespit edilen Dichlofluanid'in kalıntı miktarları

Çizelge 4.3. Tekirda Merkez ve arköy ilçelerine ait salamura yaprak örneklerinde fungusit kalıntı miktarındaki azalma (%)

Örnek no	Merkez İlçe			Örnek no	arköy	
	Folpet	Tria.nol	Tria.fon		Dich.	Tria.nol
1	-	+	-	1	-	100,0
2	-	92,0	-	2	-	100,0
3	-	66,2	-	3	-	94,4
4		+	-	4	-	-
5	-	87,6	92,7	5	-	-
6	100,0	67,9	-	6	-	-
7	-	64,1	-	7	-	-
8	-	-	-	8	-	33,3
9	-	-	-	9	-	55,5
				10	-	-
				11	-	-
				12	-	100,0
				13	-	25,4
				14	-	+
				15	-	-
				16	-	-
				17	-	-
				18	-	95,4
				19	-	77,8
				20	56,6	+
				21	-	-
				22	100,0	+
				23	100,0	+
				24	100,0	+
				25	-	-
				26	-	-

Dich: Dichlofluanid; Tria. nol: Triadimenol; Tria.fon: Triadimefon  
 -: Değişiklik yok.  
 +: Artış var.

Üzüm yaprakları yemeklik olarak kullanım sırasında önce yıkanmakta daha sonra sıcak su ile yıkanmaktadır. Triadimenol'ün kalıntı miktarının yıkama ve hazırlama işlemleri arasındaki değişimi henüz bilinmemektedir. Bununla birlikte yapılan çalışmalarda penconazole'ün su ile yıkama durumunda yok olmadığı (Batta ve ark. 2005), ancak kaynatılmış yapraklarda kalıntı miktarının azaldığı (Nasr ve ark. 2003) belirlenmiştir. Her ne kadar çalımızda test edilen triadimenol, penconazole ile aynı grupta (Triazoles) bulunsada yıkama ve kaynatma sırasında kalıntı miktarındaki değişim bilinmedikçe insan sağlığı açısından risk taşımaktadır. Baharlarda mildiyö ve ölü kol hastalıklarının kontrolünde kullanılan folpet ve külleme hastalıklarına karşı kullanılan triadimefon kalıntılarında sadece Merkez ilçeden alınan bir örnekte, yine mildiyö ve külleme hastalıklarına karşı kullanılan dichofluanid kalıntısına Arköy ilçesinden alınan 4 adet örnekte rastlanmıştır. Ancak her üç fungusitin kalıntı miktarları MRL değerlerinin altında olmuştur. Daha önce yapılmış çalışmalarda bu fungusitlerden dichofluanid'in kırmızı ve beyaz araplarda bulunduğu ve arapta bulunan mayalara toksik etki yaptığını ileri sürülmektedir (Calhelha ve ark. 2006).

Her iki ilçeden alınan taze yaprak örnekleri fermentasyona tabii tutularak salamura yapıldığında, taze oldukları formlarında sıklıkla kalıntısına rastlanan triadimenol kalıntı miktarında azalmalar olduğu görülmüştür. Her ne kadar triadimenol ile çalımızda ise de bir fermentasyon ürünü olan arapta diğer fungusitlerin kalıntılarının üzümdeki miktarına göre azaldığı bildirilmektedir (Vasilieva ve ark. 1991; Garcia-Cazorla ve Xirau-Vayreda, 1994; Cabras ve ark. 1997, 1998 ve 2001; Viviani-Nauer ve ark. 1997; Allinson ve ark. 1999; de Melo-Abreu ve ark. 2006; Cus ve ark. 2007). Fermentasyon sırasında fungusit kalıntılarının azalmasının nedeninin araştırıldığı bir çalışmada, folpet'in mayalar tarafından absorbe olması nedeniyle araplarda kalıntısının kalmadığını belirlenmiştir (Viviani-Nauer ve ark. 1997). Benzer şekilde çalımızda bir taze yaprak örneğinde bulunan folpet kalıntısı, salamura sırasında % 100 oranında azalma göstermiştir. Asma yaprakları üzerinde epifitik mayaların bulunduğu bilinmektedir (Dimakopoulou ve ark. 2008). Araştırmamızda folpet kalıntısı için elde edilen % 100'lük azalmanın nedeni olarak fermentasyonda görevli bakterilerin folpet'i adsorbe etmesinden kaynaklanabileceği düşünülmektedir.

Az sayıda taze yaprak örneğinde bulunan ve kalıntı miktarları MRL değerinin altında bulunan dichofluanid ve triadimefon salamura yaprak örneklerinde %50'nin üzerinde

azalmı tır. Söz konusu fungusitler açısından gerek taze, gerekse salamura yapraklarda insan sa lı ı açısından herhangi bir risk bulunmamaktadır. Bununla birlikte dichlofluanid etkili maddeli pestisitlerin Avrupa Birli i ülkelerine yapılan üzüm ihracatında 2009 yıl ında Türk Gıda Kodeksi'nin Ek-3 de yer alan MRL listesinden çıkarılması ile yasaklanmı bulunmaktadır (Anonim 2009).

Salamura yapraklarda tespit edilen triadimenol kalıntısındaki azalmalar %25.4 ila %100 arasında de i en oranlarda olmu tur. Bununla birlik te söz konusu fungusitin yo un olarak kullanıldı ı ve kalıntı miktarının yüksek oldu u yaprak örnekleri salamura yapıldı ında kalıntı miktarı yüksek oranda azalsa dahi MRL de erinin altına dü medi i görülmü tür. Triadimenol etkili maddeli fungusitlerin ins an periferal lenfositlerinde genotoksik etki yaptıkları ve karde kromatidlerde de i meler meydana getirerek kromozom anormalliklerine neden oldukları bilinmektedir (Demir 2005). Bu durum yöremizde kullanılan bazı salamura yaprakların insan sa lı ı açısından oldukça tehlikeli olabilece ini göstermektedir.

Bazı salamura yaprak örneklerindeki fungusit kalıntı miktarının taze yapraklardakine göre az da olsa artı göstermesi, ba da bu fungusitlerin homojen bir ekilde da ılmamasından kaynaklanmaktadır.

#### **4.2. Geri alım oranlarının tespiti**

Kalıntı analizinin güvenilirlili ini belirlemek amacıyla yapılan geri alım çalı malarında kalıntıları belirlenen fungusitlerin % 95'in üzerinde geri alınabildi i görülmü tür (Çizelge 4.4.). Pestisit kalıntı analizlerinde metotların geçerli kılınması ile ilgili çalı malarda 0,50 mg/kg ve daha fazla miktarlarda zenginle tirme yapılan örneklerden pestisitlerin geri alım oranlarının % 80-110 aralı ında olması gerekti i bildirilmekte, bu aralıkta olmayan geri alım oranları elde edildi inde kalıntı de erlerinin düzeltilerek verilmesinin uygun olaca ı belirtilmektedir (Tiryaki ve Aysal 2003). Çalı mamızda elde edilen geri alım oranları istenilen de erlerle uyum içerisinde olmu , bu nedenle kalıntı miktarları düzeltilmeden verilmi tir.

Çizelge 4.4. Örneklerde tespit edilen fungusitlerin geri alım oranları (%)

Pestisit	Numunedeki miktarı (µg/kg)	Okunan miktar (µg/kg)	Geri alım (%)
Folpet	1000	989	98,9
Triadimenol	1000	1022	102,2
Triadimefon	1000	1083	108,3
Dichlofluanid	1000	958	95,8

## 5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bitki hastalıklarını önlemek amacıyla bilinçsiz bir şekilde fungisit kullanımı sonucunda ürünler üzerinde kalan fungisit kalıntıları, bu ürünleri gıda maddesi olarak kullanan insanlarda önemli sağlık problemlerine yol açmaktadır. Üretici tarafından fungisit kullanımının doğru bir şekilde yapılması açısından ürünlerdeki kalıntı miktarlarının tespiti büyük önem taşımaktadır. Çok sayıda hastalık etmenine maruz kalması nedeni ile fungisit kullanımının yoğun olarak gerçekleştirildiği bitkilerden birisi de asma. Hastalık etmenleri için uygun iklim koşullarına sahip bölgelerde ise meydana gelen hastalıkları önlemek için kullanılan fungisitlerin miktarı daha da artmaktadır. Bu durum insanlar tarafından tüketilen üzümde ve üzümlerden yapılan araplarda fungisitlerin kalıntı bırakmasına neden olmaktadır. Yemeklik olarak kullanılan taze ve salamura asma yapraklarındaki fungisit kalıntılarının incelendiği bu çalışmada, gerek taze gerekse salamura yapraklarda MRL değerinin üzerinde kalıntı bırakabilen triadimenol etkili maddeli fungisitlerin kullanımında yaprakların hasat tarihleri ile ilaçların parçalanma süreleri dikkate alınarak ilaçlama zamanlarının belirlenmesi gerekmektedir. Baharda ilaçlama planlaması yapılırken triadimenol etkili maddeli ilaçların kullanımında parçalanma zamanı içerisinde yaprak hasadı çakı acak ise triadimenol yerine parçalanma süreleri daha kısa olan ilaçlar seçilmelidir.



## 6. KAYNAKLAR

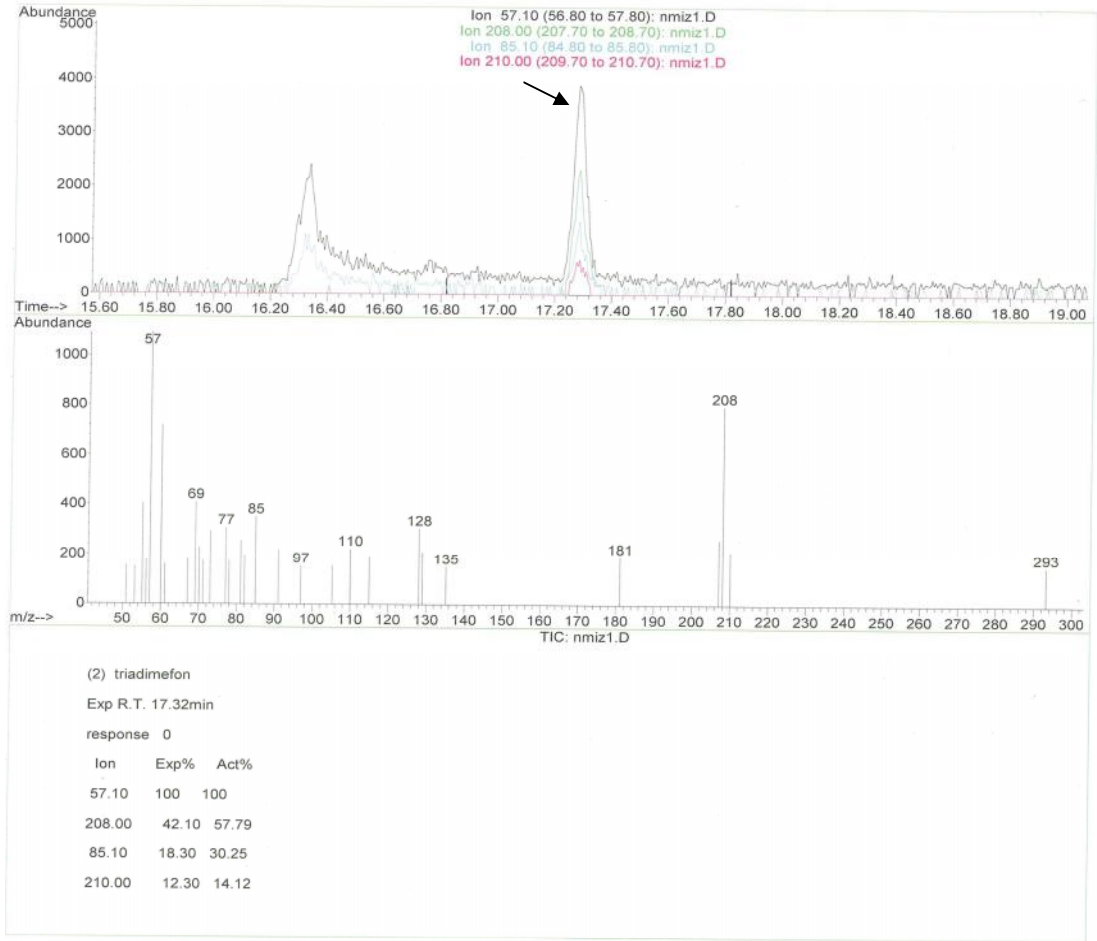
- Allinson M, Williams B, Allinson G, Stagnitti F (1999). Environmental fate of pesticides used in Australian viticulture. III. Fate of dithianon from vine to wine. *Toxicological-and-Environmental-Chemistry*, 70: 385–400.
- Anastassiades M (2005). QuEChERS-A Mini-Multiresidue Method for the Analysis of Pesticide Residues in Low Fat Product, [www.quechers.com](http://www.quechers.com) (eri im tarihi, 12.09.2007).
- Anonim (1990). Standart Üzüm Çe itleri Katalo u, T.K.B Yayın Dairesi Ba kanlı ı, No: 15, Ankara, 43.
- Anonim (2005). HRACATI Geli tirme Merkezi ( GEME), <http://www.igeme.org.tr> (eri im tarihi, 12.09.2007).
- Anonim (2006). Tarım l Müdürlü ü Bitki Koruma ube Müdürlü ü laç Bayileri Barkot Sistem Verileri, Tekirda
- Anonim (2008). Üzüm çin Tanımlama Karakterleri, Uluslararası Ba cılık ve arapçılık Örgütü (OIV), <http://www.oiv.int/> (eri im tarihi, 12.09.2007).
- Anonim (2009) Tarım ve Köyi leri Bakanlı ı Koruma Kontrol Genel Müdürlü ü, <http://www.kkgm.org.tr> (eri im tarihi, 06.07.2009).
- Batta Y, Zatar N, Sama'neh S (2005). Quantitative determination of chlorpyrifos and penconazole residues in grapes using gas chromatography/mass spectrometry. *Journal of Food Technology*, 3: 284–289.
- Cabras P, Angioni A, Garau VL, Melis M, Pirisi FM, Mineli, EV, Cabitza F, Cubeddu M (1997). Fate of some new fungicides (cyprodinil, fludioxonil, pyrimethanil, and tebuconazole) from vine to wine. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 45: 2708–2710.
- Cabras P, Angioni A, Garau VL, Pirisi FM, Espinoza J, Mendoza A, Cabitza F, Pala M, Brandolini V (1998). Fate of azoxystrobin, fluazinam, kresoxim -methyl, mepanipyrim, and tetraconazole from vine to wine. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 46: 3249–3251.
- Cabras P, Angioni A, Garau VL, Pirisi FM, Cabitza F, Pala M, Farris GA (2001). Fenhexamid residues in grapes and wine. *Food Additives and Contaminants*, 18: 625–629.
- Calhelha, RC, Andrade JV, Ferreira IC, Estevinho LM (2006). Toxicity effects of fungicide residues on the wine-producing process. *Food Microbiology*, 23: 393–398.
- Cus F, Velikonja-Bolta S, Basa-Cesnik H, Gregorcic A (2007). Residues of plant protection substances (PPS) in grape and wine production. *SAD, Revija za Sadjarstvo, Vinogradnistvo in Vinarstvo*, 18:10-12.
- Delice NY, 1996. Trakya Bölgesi arapçılık Üzüm Üretim Ekonomisi ve Pazarlaması Üzerine Bir Ara tırma, Ba cılık Ara tırma Enstitüsü Müdürlü ü, Tekirda .
- De Melo-Abreu S, Caboni P, Pirisi FM, Cabras P, Alves A, Garau VL (2006). Residues of the fungicide famoxadone in grapes and its fate during wine production. *Food Additives and Contaminants*, 23: 289–294.
- Demir H (2005). Methidathion Ve Triadimenol Pestisitlerinin nsan Lenfosit Kültürlerindeki Genotoksik Etkileri. Yüksek Lisans, Gazi Ünive rsitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Di Bella G, Saitta M, Salvo F, Nicotina M, Dugo G (2003). Gas chromatographic determination of azoxystrobin, dinocap, fenarimol, penconazole and quinoxifen during wine making. *Italian Journal of Food Science*, 15: 427–432.
- Dimakopoulou M, Tjamos SE, Antoniou PP, Pietri A, Battilani P, Avramidis N, Markakis EA, Tjamos EC (2008). Phyllosphere grapevine yeast *Aureobasidium pullulans*

- reduces *Aspergillus caronarius* (sour rot) incidence in wine-producing vineyards in Greece. *Biological Control*, 46: 158–165.
- El Nehir S, Kavas A, Karakaya S (1997). Nutrient composition of stuffed vine leaves: a mediterranean diatery. *Journal of Food Quality*, 20: 337–341.
- Garcia-Cazorla J, Xirau-Vayreda M (1994). Persistence of dicarboximidic fungicide residues in grapes, must, and wine. *American Journal of Enology and Viticulture*, 45: 338–340.
- Göktürk N, Artık N, Yava , Fidan Y (1997). Bazı üzüm çe itleri ve asma anacı yapraklarının yaprak konservesi olarak de erlendirme olanakları. *Gıda*, 22: 15 –23.
- Gülcü M, Demirci A , Arıcı M, Aydın S (2009). Yemeklik asma yapra ı üretimi. II. Geleneksel Gıdalar Sempozyumu, Van.
- Nasr IN, Ahmed NS, Al-Maz MM (2003). Effect of boiling and some environmental factors on residues behaviour of penconazole fungicide on vine leaves. *Annals of Agricultural Science (Cairo)* 48: 365–372.
- Osmano lu E, Erkal S, afak A, Ergun ME (1983). Tekirda li arköy lçesi Ba letmelerinde Üzüm Üretimi, De erlendirilmesi, Maliyeti ve Pazarlaması ile Sorunlarına li kin Bir Ara tırma, Atatürk Bahçe Kültürleri Ara tırma Enstitüsü Müdürlü ü, Yalova, 42.
- Sat IG, Sengül M, Kele F (2002). Use of grape leaves in canned food. *Pakistan Journal of Nutrition*, 1: 257–262.
- Scarponi L, Martinetti L (1999). Treatments and residues in wines. *Vignevini*, 26: 27-29
- Tiryaki O, Aysal P (2003). Pestisit kalıntısı analizlerinde metotların geçerli kılınması. VIII. Ulusal Nükleer Bilimler ve Teknolojileri Kongresi Bildiri Özetleri. Türkiye Atom Enerjisi Kurumu-Erciyes Üniversitesi, 15, Kayseri.
- Vasilieva GK, Galiulin RV, Sukhoparova VP, Galiulina RA, Bernat I, Shaly A, Kaluz S, Ragala P (1991). Ecotoxicological evaluation of the fungicide Ridomil in vineyards. *Agrokimiya*, 4: 100-106
- Vinas P, Aguinaga N, Campillo N, Hernandez-Cordoba M (2008). Comparison of stir bar sorptive extraction and membrane-assisted solvent extraction for the ultra-performance liquid chromatographic determination of oxazole fungicide residues in wines and juices. *Journal of Chromatography A*, 1194: 178 –183.
- Viviani-Nauer A, Hoffmann-Boller P, Gafner J (1997). *In vivo* detection of folpet and its metabolite phthalimide in grape must and wine. *American Journal of Enology and Viticulture*, 48: 67–70.
- Yücer M (2009). Ruhsatlı Tarım laçları. Hasad Yayıncılık. 368 s stanbul.
- Zambonin CG, Cilenti A, Palmisano F (2002). Solid-phase microextraction and gas chromatography-mass spectrometry for the rapid screening of triazole residues in wine and strawberries. *Journal of Chromatography A*, 967: 255 -260.

## EKLER

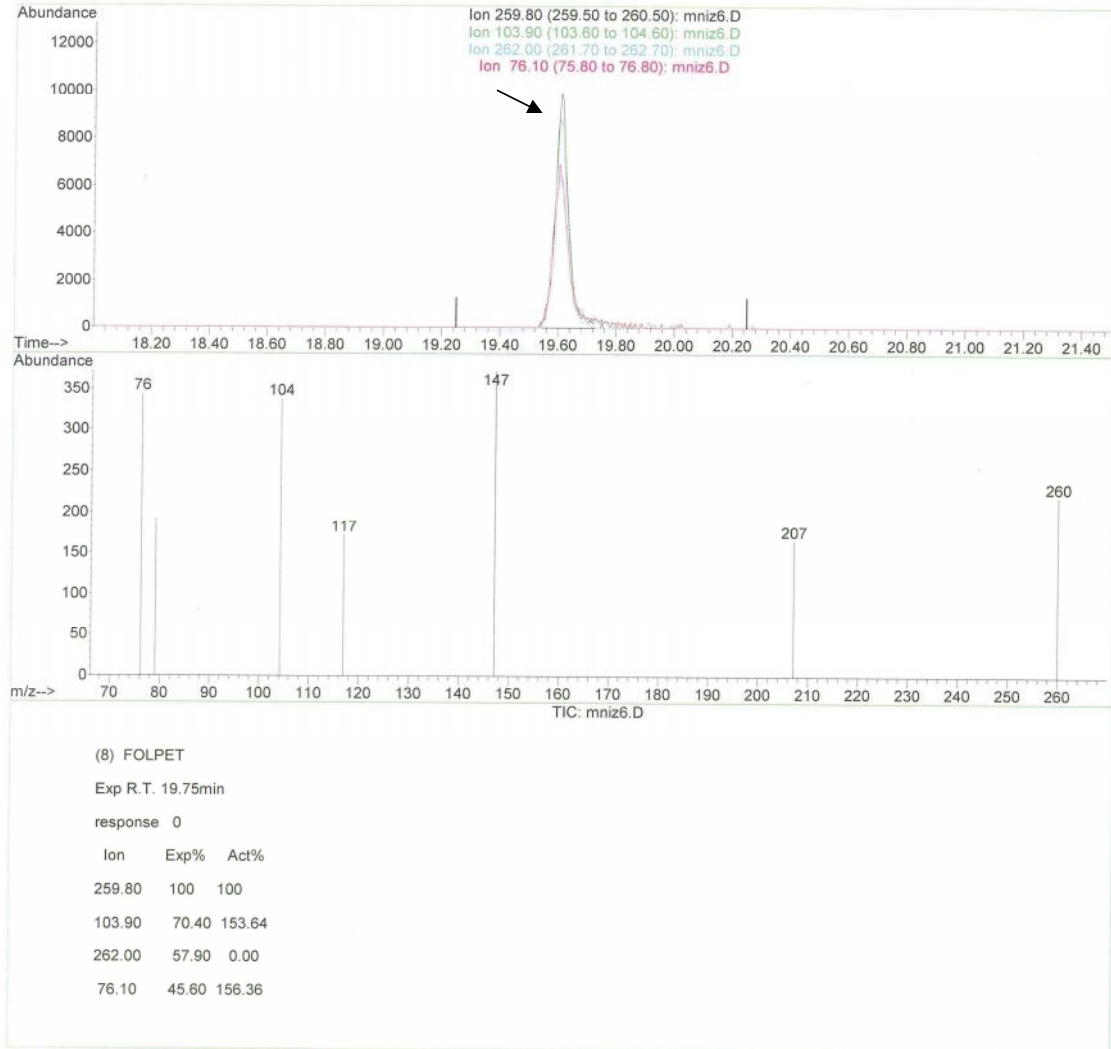
### Fungisitlerin Gaz Kromatografisinde Görünümleri

#### EK 1



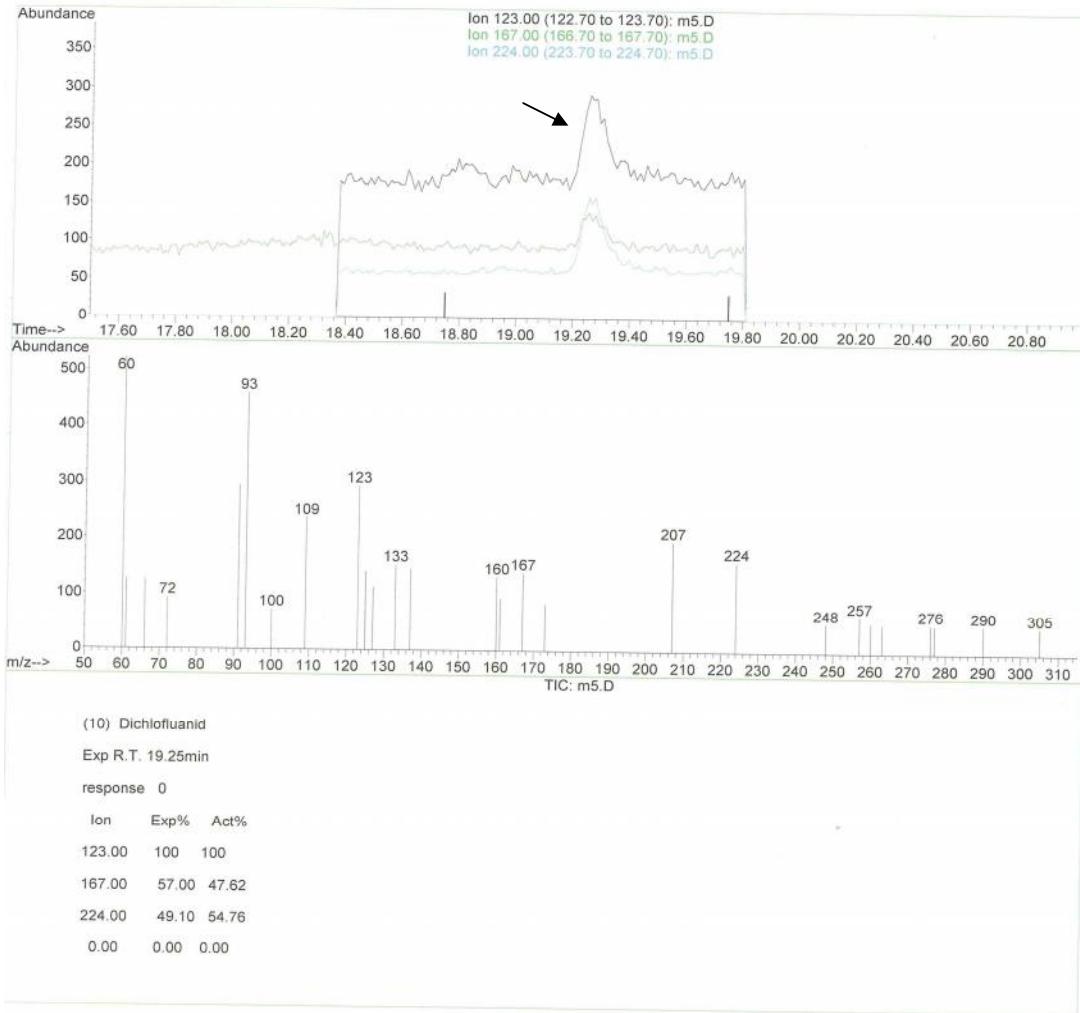
GC-MS'de Triadimefon kromatogram görünümü ve iyon dağılımı

## EK 2



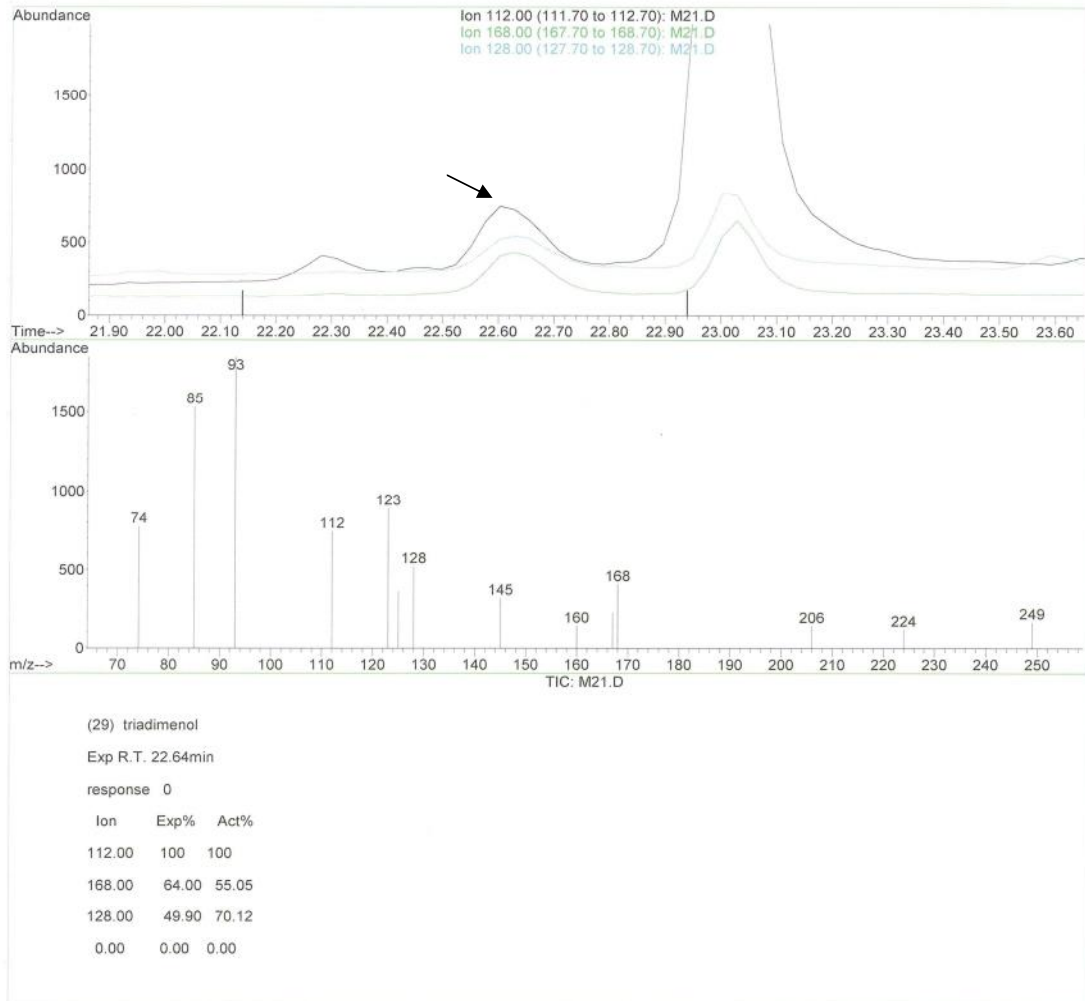
GC-MS'de Folpet kromatogram görünüm ve iyon dağılımı

### EK 3



GC-MS'de Dichlofluanid kromatogram görünümü ve iyon dağılımı

## EK 4



GC-MS'de Triadimenol kromatogram görünümü ve iyon dağılımı

## **ÖZGEÇM**

1971 yılında Ordu ili Perembe ilçesinde doğdum. İlköğretimi aynı ilde, ortaöğretimi Samsun Akpınar Öğretmen Lisesinde tamamladım. 1989 yılında Ankara Laborant Meslek Lisesinden, 1991 yılında Hacettepe Üniversitesi, Sağlık Hizmetleri Meslek Yüksek Okulu, Tıbbi Laboratuvar Bölüm'ünden mezun oldum. 1997 yılında Gaziosmanpaşa Üniversitesi Ziraat Fakültesi Toprak Bölüm'ündeki eğitimimi tamamlayarak Ziraat Mühendisi unvanını aldım. Halen Tarım ve Köylere Bakanlığı, Tekirdağ İl Kontrol Laboratuvar Müdürlüğü'nde görev yapmaktayım. Evli ve bir çocuk babasıyım.