



**NARİNCE SALAMURA ASMA YAPRAKLARININ BAZI FİZİKOKİMYASAL
ÖZELLİKLERİNİN VE PESTİSİT KALINTI MİKTARLARININ
BELİRLENMESİ**

TUBA ZORLU ÜNLÜ

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
GIDA MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI**

Doç. Dr. Mustafa BAYRAM

Ağustos - 2021

Her hakkı saklıdır

T.C.
TOKAT GAZİOSMANPAŞA ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ
GIDA MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

NARİNCE SALAMURA ASMA YAPRAKLARININ BAZI
FİZİKOKİMYASAL ÖZELLİKLERİNİN VE PESTİSİT KALINTI
MİKTARLARININ BELİRLENMESİ

TUBA ZORLU ÜNLÜ

TOKAT
Ağustos - 2021

Her hakkı saklıdır



Bu çalışma,

Gaziosmanpaşa Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü tarafından 2019-19 nolu proje ile desteklenmiştir.

TEZ BEYANI

Tez içinde sunulan bilgi ve sonuçların, bilimsel araştırmalar çerçevesinde yürütölen çalışmalar sonucunda elde edildiğini, tez içerisinde yer alan şahsıma ait olmayan her türlü bilgi, ifade ve düşöncelere bilimsel etik kurallarına uygun şekilde kaynak göstererek atıfta bulunduğumu, tezimi Gaziosmanpaşa Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığımı, bilgilerin tamamının doğru olduğunu ve tezin başka bir tez çalışması olarak sunulmadığını beyan ederim.

TUBA ZORLU ÜNLÜ

20 Ağustos 2021

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

NARİNCE SALAMURA ASMA YAPRAKLARININ BAZI FİZİKOKİMYASAL ÖZELLİKLERİNİN VE PESTİSİT KALINTI MİKTARLARININ BELİRLENMESİ

TUBA ZORLU ÜNLÜ

TOKAT GAZİOSMANPAŞA ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

GIDA MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI

(TEZ DANIŞMANI: DOÇ. DR. MUSTAFA BAYRAM)

Bu çalışmada; Tokat yöresinde yetiştirilen Narince çeşidinden ticari olarak üretilen 15 farklı salamura asma yaprağının bazı fizikokimyasal özelliklerinin, toplam fenolik madde miktarların, antioksidan aktivelerinin ve pestisit kalıntı miktarlarının belirlenmesi amaçlanmıştır. Endüstriyel ya da geleneksel yöntemlerle üretilen salamura asma yapraklarında renk (L^*, a^*, b^*) pH, toplam asitlik, Mohr yöntemiyle tuz miktarı, Folin-Ciocalteu metoduyla toplam fenolik madde miktarı, DPPH ve ABTS metoduyla antioksidan aktivitesi ve Quechers yöntemiyle pestisit miktarı belirlenmiştir. Salamura asma yapraklarının pH değerleri 3.30-3.83 aralığında; toplam asitlik miktarı %0.3-1.72 aralığında tespit edilmiştir. Salamura asma yapraklarının tuz miktarının %10.92-23.67 gibi geniş bir aralıkta değiştiği tespit edilmiştir. Toplam fenolik madde miktarı tespiti için çözücü olarak saf su, %80 etanol ve %70 metanol kullanılmıştır. Toplam fenolik madde miktarları çözücülere göre sırasıyla, 0.55-7.81 mg GAE/g; 5.00-15.66 mg GAE/g; 5.16-16.85 mg GAE/g aralığında belirlenmiştir. Katyon radikali giderme aktivitesi (ABTS) üç farklı çözücü için sırasıyla 1.87-9.55 mg TE/g; 2.75-24.85 mg TE/g; 3.57-25.05 mg TE/g aralığında belirlenmiştir. Serbest radikali giderme aktivitesi (DPPH) üç farklı çözücü için sırasıyla 2.89-8.89 mg TE/g; 5.46-10.57 mg TE/g; 6.33-11.71 mg TE/g aralığında tespit edilmiştir. Salamura asma yapraklarında yapılan pestisit analizi sonucunda 15 farklı pestisit etken maddesi tespit edilmiş olup 8 pestisit MRL değerinin üzerinde bulunmuştur. Pestisit kalıntıları içerisinde en yüksek miktarların pyraclostrobin, cyhalothrin, boscalide ait olduğu görülmüştür. Araştırma sonucunda, Narince çeşidi salamura asma yapraklarının fizikokimyasal özellikler bakımından tüketime uygun olduğu ancak, bazı örneklerdeki tuz miktarının belirtilen standart değerlerden yüksek olduğu ve tespit edilen kalıntı miktarlarının sağlık açısından risk oluşturacak düzeyde olduğu belirlenmiştir.

2021, 59 SAYFA

ANAHTAR KELİMELE: Salamura, Asma Yapağı, Fizikokimyasal Özellikler, Pestisit Kalıntısı

ABSTRACT

MASTER THESIS

DETERMINATION OF PHYSICOCHEMICAL CHARACTERISTICS AND PESTICIDE RESIDUE QUANTITIES OF BRINE VINE LEAVES OF NARİNCE

TUBA ZORLU ÜNLÜ

**TOKAT GAZİOSMANPAŞA UNIVERSITY
INSTITUTE OF GRADUATE STUDIES**

DEPARTMENT OF FOOD ENGINEERING

(SUPERVISOR: ASSOC. PROF. MUSTAFA BAYRAM)

In this study; it was aimed to determine some physicochemical properties, total phenolic content, antioxidant activity and pesticide residue of the pickled vine leaves produced from Narince variety grown in Tokat. Color (L^* , a^* , b^*) pH, total acidity, salt amount (Mohr method), total phenolic content (Folin-Ciocalteu method), antioxidant activity (DPPH and ABTS methods) and pesticide amount (Quechers method) were determined in commercial and traditional pickled vine leaves. pH values of the pickled vine leaves ranged between 3.30-3.83, total acidity ranged between % 0.3-1.72. It has been determined that the salt content of pickled vine leaves varies in a wide range of 10.92-23.67%. Purified water, 80% ethanol and 70% methanol solvents were used to determine the total phenolic content. Total amounts of phenolic matter in the pickled vine leaves were 0.55-7.81 mg GAE/g 5-15.66 mg GAE/g 5.16-16.85 mg GAE/g for solvents, respectively. The cation radical scavenging activity (ABTS) was 1.87-9.55 mg TE/g for three different solvents, respectively; 2.75-24.85 mg TE/g; It is determined in the range of 3.57-25.05 mg TE/g. The free radical scavenging activity (DPPH) was 2.89 - 8.89 mg TE/g for three different solvents, respectively; 5.46-10.57 mg TE/g; It was detected in the range of 6.33-11.71 mg TE/g. As a result of the pesticide analysis performed on pickled vine leaves, 15 different pesticide active ingredients were determined and 8 pesticides were found to be above the MRL value. The highest amounts of pesticide residues were found to belong to pyraclostrobin, cyhalothrin, and boscalid. As a result of the research, it was determined that the physicochemical properties of Narince variety of pickled vine leaves are suitable for consumption, but the amount of salt in some samples was higher than the specified standard values and the detected residue amounts were at a level that would pose a health risk.

2021, 59 PAGE

KEYWORDS: Brine, Vine Leaves, Physicochemical Characteristics, Pesticide Residue

ÖNSÖZ

Tez çalışmamın planlanması, deneysel çalışmaların yürütülmesi, sonuçlarının değerlendirilmesi ve tez yazımı konusunda yardımını ve katkılarını esirgemeyen her aşamada sabır ve anlayışla bana destek olan değerli Danışman Hocam Doç. Dr. Mustafa BAYRAM' a çalışmamdaki yardımlarından ve her daim güler yüzü ve samimiyetinden dolayı Arş. Gör. Semra TOPUZ' a teşekkürlerimi sunarım.

Hayatımın her aşamasında olduğu gibi bu süreçte de maddi ve manevi desteklerini eksik etmeyen her an yanımda olan anneme, babama, kardeşlerime ve eşime teşekkürlerimi sunarım.

TUBA ZORLU ÜNLÜ

20 Ağustos 2021

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
ÖNSÖZ	iii
İÇİNDEKİLER	iv
ŞEKİL LİSTESİ.....	viii
ÇİZELGE LİSTESİ.....	ix
1. GİRİŞ	1
2. KAYNAK ÖZETLERİ	3
2.1. Dünya’da ve Türkiye’de Bağcılık	4
2.2. Asma Yaprığı.....	7
2.2.1. Asma yaprağı işleme ve muhafaza metotları	8
2.3. Tokat İlinde Bağcılık.....	10
2.4. Pestisit Tanımı ve Sınıflandırılması	11
2.4.1. Pestisitlerin yarılanma ömrü ve kalıcılıkları	13
2.4.2. Pestisit analiz metotları	14
2.4.3. Pestisit kalıntıları ve yasaklı pestisitler	17
2.4.4. Dünya’da ve Türkiye’de pestisit kullanımı	20
2.4.5. Pestisitlerin çevreye ve insan sağlığına etkileri.....	21
2.4.6. Pestisitlerin zararlı etkilerini azaltmak için alınacak önlemler	23
2.5. Bağcılık ve Pestisit	23
3. YAPILAN ÇALIŞMALAR	26
4. MATERYAL VE YÖNTEM	29
4.1. Materyal	29
4.1.1. Bitkisel materyal	29
4.1.2. Kimyasal materyal.....	29
4.1.3. Kullanılan alet ve ekipmanlar	29
4.2. Yöntem	30
4.2.1. pH tayini.....	30
4.2.2. Titrasyon asitliği tayini.....	30
4.2.3. Tuz tayini.....	30
4.2.4. Toplam fenolik bileşik tayini	31
4.2.5. Katyon radikali giderme aktivitesi (ABTS ^{•+}).....	31

4.2.6. Serbest radikali giderme aktivitesi (DPPH•).....	32
4.2.7. Renk tayini	32
4.2.8. Pestisit analizi.....	32
4.2.9. İstatiksel analiz.....	34
5. BULGULAR ve TARTIŞMA	35
5.1. pH Değerleri, Toplam Asitlik ve Tuz Miktarları	35
5.2. Renk Değeri.....	37
5.3. Toplam Fenolik Bileşik Miktarı.....	38
5.4. Katyon Radikali Giderme Aktivitesi (ABTS•+).....	40
5.5. Serbest Radikali Giderme Aktivitesi (DPPH•).....	41
5.6. Pestisit Analizi.....	43
6. SONUÇ	47
7. KAYNAKLAR.....	50
8. EKLER	54
8.1. Çözeltiler	54
8.2. Kalibrasyon Eğrileri	56
8.2.1. Gallik asit kalibrasyon eğrisi.....	56
8.2.2. Troloks kalibrasyon eğrisi (ABTS)	56
8.2.3. Troloks kalibrasyon eğrisi (DPPH)	57
8.3. Ülkemizde Asma Yaprığı İçin Kullanımına İzin Verilen Pestisitlerin Kabul Edilebilir En Yüksek Kalıntı Limitleri	58
8.4. LC-MS/MS Yöntemi ile Tespit Edilen 259 Pestisit Etken Maddesi ve Tespit Edilebilir Minimum Limitleri.....	62
8.5. Salamura Asma Yapraklarında Tespit Edilen Bazı Pestisitlere Ait Kromotogram ve Kalibrasyon Eğrileri	65
8.5.1. Pyraclostrobin.....	65
8.5.2. Hexythiazox	66
8.5.3. Cyhalothrin.....	67
8.5.4. Cypermethrin.....	68
9. ÖZGEÇMİŞ	69

SİMGELER VE KISALTMALAR

<u>Simgeler</u>	<u>Açıklama</u>
%	Yüzde
°C	Derece santigrat
>	Büyük
<	Küçük
±	Artı veya eksi
L*	(0) Siyah , (50) Gri, (100) Beyaz,
a*	(+) Kırmızı, (-) Yeşil
b*	(+) Sarı , (-) Mavi
ABTS	2,2'-azino-bis (3 etilbenzotiyazolin-6-sülfonik asit) diamonyum tuzu
AgNO ₃	Gümüş nitrat
B	Bor
Ca	Kalsiyum
Cu	Bakır
da	dekar
DPPH	2,2 difenil-1-pikrilhidrazil
Fe	Demir
ha	Hektar
K	Potasyum
K ₂ S ₂ O ₈	Potasyum peroksidisülfat
Mg	Magnezyum
MgSO ₄	Magnezyum sülfat
NaCl	Sodyum klorür

Na ₂ CO ₃	Sodyum karbonat
NaOAc	Sodyum asetat
NaOH	Sodyum hidroksit
P	Fosfor
PSA	Polimer sekonder amin
S	Kükürt
Troloks	(±)-6-Hidroksi-2,5,7,8-tetrametilkroman-2-karboksilik asit

Kısaltmalar

Açıklama

AB	Avrupa Birliği
DDT	Dikloro difenil trikloroetan
dk	Dakika
EPA	Avrupa Parlamenterler Örgütü
FAO	Gıda ve Tarım Örgütü
FC	Folin-Ciocalteu
g	Gram
GAE	Gallik Asit Eşdeğeri
GC	Gaz Kromatografi
kg	Kilogram
LC	Sıvı Kromatografi
LC-MS/MS	Sıvı Kromatografisi-Kütle/Kütle Spektrometresi
ml	Mililitre
mm	Milimetre
mM	Milimolar

mg	Miligram
MÖ	Milattan Önce
MRL	Maksimum Kalıntı Limiti
MS	Kütle Spektrofotometresi
nm	Nanometre
ppm	Parts per million
UV	Ultraviyole
TE	Troloks Eşdeğeri
TÜİK	Türkiye İstatistik Kurumu
TÜRKAK	Türkiye Akreditasyon Kurumu

ŞEKİL LİSTESİ

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
Şekil 2. 1.Türkiye'de coğrafi bölgelerin bağ alanları ve üzüm üretimindeki payları	6
Şekil 2. 2.Türkiye'de bazı illere ait 2019 yılı bağ alanları ve üzüm üretim miktarları.....	7
Şekil 2. 3. Pestisitlerin sınıflandırılması	12
Şekil 2. 4. Pestisitlerin çevresel davranışları	22
Şekil.4. 1. Pestisit analizinde ekstraksiyon aşaması	33



ÇİZELGE LİSTESİ

<u>Çizelge</u>	<u>Sayfa</u>
Çizelge 2. 1. Bazı ülkelerin 2018 yılı bağ alanı ve üzüm üretim miktarları	5
Çizelge 2. 2. Türkiye' de 2010 - 2020 yılları arasında bağ alanı ve üzüm üretim miktarları	5
Çizelge 2. 3. Asma yaprağının organlarında bulunan makro ve mikro mineraller	7
Çizelge 2.4. Asma yaprağının bazı yapraklı sebzelere göre besin öğelerinin karşılaştırılması	8
Çizelge 2. 5. Dünya, Türkiye ve Tokat yöresinde 2019 yılında üzüm üretim miktarı ve verimliliği	10
Çizelge 2. 6. Tokat ilçelerinin bağ alanı, üzüm üretim miktarı ve verimleri	11
Çizelge 2.7. Türkiye'den AB ülkelerine gönderilen bitkisel ürün partilerinden pestisit kalıntısı nedeniyle uygun bulunmayan parti sayıları.....	17
Çizelge 2. 8. Pestisit kalıntısı nedeniyle AB ülkelerince uygun bulunmayan bitkisel ürün partilerinin sayıları.....	18
Çizelge 2. 9. Alaşehir'den Rusya Federasyonu'na 2011-2015 yılları arasında yapılan üzüm ihracatında etken maddelere göre kalıntı saptanan parti sayıları.....	19
Çizelge 2. 10. AB' ye 2015 yılında ihracatı yapılan asma yapraklarında tespit edilen pestisit etken madde ve miktarları.....	20
Çizelge 2. 11. Türkiye'de 2014-2019 yılları arasında pestisit tüketimi	20
Çizelge 2. 12. Bağlarda ilaçlama zamanı, hastalık/ zararlılar ve ilacın etken maddesi...24	
Çizelge 4. 1. LC-MS/MS koşulları.....	34
Çizelge 5.1.Salamura asma yapraklarının pH, toplam asitlik ve tuz değerleri.....	35
Çizelge 5. 2. Salamura asma yapraklarının renk değerleri	37
Çizelge 5. 3.Salamura asma yapraklarının toplam fenolik madde miktarı	38
Çizelge 5. 4.Salamura asma yapraklarının katyon radikali giderme aktivitesi	40
Çizelge 5. 5. Salamura asma yapraklarının serbest radikali giderme aktivitesi	42
Çizelge 5. 6. Korelasyon sonuçları.....	43
Çizelge 5. 7.Salamura asma yapraklarının pestisit değerleri.....	46

1. GİRİŞ

Anadolu yüzyıllardır bulunduğu konum ve coğrafi özellikleri dolayısıyla birçok topluma ev sahipliği yapmıştır. Üzerinde bulunduğu önemli ticari yollar aracılığıyla ticaretin ana merkezlerinden biri olması yanında iklim şartlarının tarıma elverişli olması, tarımsal üretim ve tarım ürünleri ticaretinde de önemli bir merkez olmasını sağlamıştır. Bölgenin sahip olduğu farklı iklim türleri tarım ürünü çeşitliliğini artırarak her mevsim tarıma dayalı bir ekonomi yaratılmasına zemin hazırlamıştır. Tarım alanında sürekli gelişen, büyüyen ve kaliteyi artırıcı yenilikler yapılarak geçmişten günümüze önemli tarım ıslahatları ve yatırımlar yapılmıştır. Son yıllarda tarımın ekonomik katkısı azalmış olsa da Türkiye tarımsal ürün çeşitliliği ve yurt içi yurt dışı tarım ürünü satışıyla önemli bir ülke konumundadır.

Ülkemizde uzun yıllardır üretilen ve Dünya genelinde ilk 10 ülke arasında yer almamızı sağlayan sadece yurt içi tüketimi değil yaş sebze-meyve ihracatında da yüksek paya sahip olan ürünlerden bir tanesi üzümdür. Üzüm ülkemizde en çok üretilen yaş meyvedir. Üzüm; kökeni, yetiştiriciliği çok eskilere dayanan ve diğer meyvelerle karşılaştırıldığında en fazla çeşide sahip meyve türüdür (Anonim, 2009). Ülkemizde üzüm sofralık, kurutmalık, şaraplık olarak kullanılması yanında şarap, rakı, turşu, bastık, pekmez, tarhana gibi ülkemize özgü birçok ürünün üretiminde de kullanılmaktadır (Cangi ve Yağcı, 2017). Üzümün çekirdeği aynı zaman da çekirdek yağı ve çekirdek unu yapımında kullanılmaktadır. Yüksek antioksidan özelliğinden dolayı üzüm çekirdek unu bisküvi ve ekmek sanayinde katkı maddesi olarak kullanılmaktadır Çekirdek yağı ise kozmetik sanayinde kullanılan bir üzüm yan ürünüdür (Sağlam ve Çalkan Sağlam, 2018).

Üzümün bazı bölgelerde meyvesini bile geri planda bırakan son yıllarda üretimi ve ticareti giderek artan en önemli gelir kaynaklarından birisi taze veya salamura edilerek tüketilen asma yaprağı olmuştur. Ülkemizde üretimi en çok Manisa ve Tokat yöresinde yapılmaktadır. Özellikle Tokat, Manisa ve Mersin’de taze ve salamura asma yaprağı üretimi ilk sırayı almış ve üzüm gelir kaynağı olarak ikinci planda yer almaya başlamıştır (Cangi ve Yağcı, 2012). Ülkemizdeki salamura yaprak işletmesi sayısı 45 ve bu işletmelerdeki yaprağın mali değeri yaklaşık 40 000 000 TL’dir (Gülcü ve Torçuk, 2016).

Tokat yöresinde yetiştirilen en önemli üzüm %86.77'lik pay ile Narince çeşididir. Narince çeşidi asma yaprakları salamuralık yaprak üretiminde kullanılmakla birlikte meyvesi sofralık tüketimin yanı sıra şarap, şıra başta olmak üzere birçok ürüne işlenmektedir. Yörede bağcılık yapan 189 adet üretici katılımıyla gerçekleştirilen anket çalışması sonucunda işletmelerin %80.42'sinin salamuralık yaprak ürettiği bildirilmiştir (Geboloğlu ve ark., 2011). Ülkemizde tüketilen salamura asma yapraklarının büyük bir bölümü Tokat yöresinde üretilmektedir. İl genelinde yaklaşık 12 000 ton civarında salamuralık yaprak üretilmekte ve ilde 13 yaprak işleme tesisi bulunmaktadır (Cangi ve Yağcı, 2012).

Tokat yöresindeki salamura asma yapraklarının kalitesi yüksek olması olmasına rağmen pazarlama ve satışında istenen düzeye ulaşamamıştır. Üreticinin bilinçsiz olması, yanlış pazarlama stratejileri ve en önemlisi tarım ilacı kullanımındaki hatalardan kaynaklı kalıntı problemleri asma yaprağı üretimini ve tüketimini kısıtlamaktadır.

Tüm tarım ürünlerinde olduğu gibi verimi artırıp daha fazla ürün elde etmek amacıyla sulama, gübreleme yapılmakta başta bölgede çok rastlanan külleme, mildiyö ve bağ uyuzu gibi hastalık ve zararlılarla mücadelede ise kimyasal ilaç kullanılmaktadır (Bal ve ark., 2016). Üzüm ve asma yapraklarında çeşitli hastalıklarla mücadelede en çok kullanılan yöntem çabuk ve kesin sonuç vermesi sebebiyle kimyasal uygulamalardır. Ancak kimyasal ilaçların bilinçsiz kullanımı sonucu meyve ve yaprakta kalıntı miktarı artmakta, sağlık ve ekonomik alanda birçok sorun ortaya çıkmaktadır. Tokat yöresinde bağcılık önemli bir yere sahip olduğundan üzüm ve ürünlerinde pestisit kalıntıları önemli sorunlardan biridir. Yıkama, salamura, konserve vb. işlemler sırasında pestisit kalıntıları bir miktar azalsa da uzaklaştırılması için yeterli olmamaktadır (Cangi ve ark. 2014; Bal ve ark., 2016).

Bu araştırmada, Tokat bölgesindeki Narince üzüm çeşidinin yapraklarından geleneksel ve ticari olarak üretilen salamura asma yapraklarının bazı fizikokimyasal özelliklerinin ve pestisit miktarlarının tespit edilerek Türk Gıda Kodeksi Pestisitlerin Maksimum Kalıntı Limitleri Yönetmeliği' ne uygunluğunun belirlenmesi hedeflenmiştir.

2. KAYNAK ÖZETLERİ

Kültür asması olarak kullanılan tür *Vitis vinifera* L. subsp. *sativa* olup ılıman iklim bitkisi, doğal ve yapay (*Vitis vinifera* L. subsp. *sylvestris* Gmel.) yöntemlerle ıslah edilerek yabani asmadan çeşitlenmiştir. Anavatanı Kafkasya olarak da adlandırılan Hazar Denizi'nin güneyi ve Kuzey Anadolu bölgeleridir (Sağlam ve Çalkan Sağlam, 2018). Üzüm yetiştiriciliği ve bağcılık, coğrafya olarak bakıldığında dünya üzerinde çok geniş bir alana yayılmıştır. Üzüm Kuzey yarımkürede 20 °-50 °, Güney Yarımkürede ise 20 °-40 ° enlemleri arasında yetiştirilmektedir (Dağlıoğlu, 2005).

İlk asmanın nerede ve ne şekilde yetiştirildiği tam olarak bilinmemekle birlikte tarih boyunca efsanevi birçok hikâye yer almıştır. Bu efsanelerden birine göre ilk asmanın Hz. Nuh tarafından Kafkasya dağları eteklerindeki Agori köyü civarında dikildiği rivayet edilmektedir. Hz. Nuh'un keçisinin tesadüfen yabani asmanın meyvesini yediğini ve bu meyvenin hayvana sarhoşluk verdiğini görmüş ve bu yabani asmayı dikmeye karar vermiş. Asmanın meyvesini yiyene kuvvet vermesi ve keçide meydana getirdiği vahşiliği de yok etmek amacıyla diktikten sonra asmayı aslan kanı ve kuzu kanı ile sulamış böylece ilk üzüm yetiştirilmiştir (Aktaş, 2002).

Bağcılığın Anadolu'daki tarihi çok eskilere M.Ö. 3500 yılına dayanmaktadır ve bağcılığa dair ilk bilgilere M.Ö. 1800-1550 yıllarında Hitit kaynaklarında rastlanmaktadır (Dağlıoğlu, 2005). Hititlerin temel ekonomik faaliyeti tarımdı. Buğday, arpa, çavdar üretimiyle birlikte çok miktarda meyve bahçeleri ve üzüm bağlarına sahiptiler. Üzüm Hititlerde şarap yapımında kullanılmaktaydı (Yavuz, 2005).

Alacahöyük'te Türk Tarih Kurumu tarafından yapılan çalışmalarda (1935-1940), M.Ö. 2000 yıllarına ait şarap bardakları ve kalıntılar elde edilmiştir (Aktaş, 2002).

Bağcılık, Osmanlı döneminde en gösterişli ve en verimli dönemlerini yaşamıştır. Bu dönemde Osmanlı topraklarında memleketin her köşesinde büyük üzüm bağları bulunmaktaydı. Bazı yöreler bu üzümlerden üretilen şaraplarıyla çok meşhurdur. İlerleyen dönemlerde şarap üretimi giderek önemini kaybetmiş ancak bu durum bağcılık faaliyetlerinin geri planda kalmasına neden olmamış aksine yerli ürünlerin keşfedilmesini ve üretilmesini sağlamıştır. Şarabın yerini yaş ve kuru üzüm tüketimi ve ihracatı almıştır. Bu dönemle birlikte bağcılık gelişme ve değişim göstermiş, önemli bir

gelir kaynağı haline gelmiştir. Osmanlı döneminde bağcılık alanında yaşanan bir diğer değişim ise üzüm ıslahıdır. Bağlarda çıkan bir hastalık sonucu kayıpların önüne geçmek amacıyla 1902 yılında Aydın’da ilk üzüm ıslah merkezi kurulmuştur (Sağlam ve Çalkan Sağlam, 2018).

Geçmiş yıllardan beri bağcılığın önemli bir faaliyet alanı olması ve toplumla birlikte ilerleyerek günümüze kadar gelmesi ülkemizin bir asma gen merkezi olmasında önemli rol oynamıştır. Ülkemizde yer alan üzüm çeşitlerini korumak ve kontrol altına almak amacıyla 1965 yılında Tekirdağ Araştırma Enstitüsü bünyesinde “Türkiye Asma Genetik Kaynaklarının Belirlenmesi, Tanımlanması ve Muhafazası Üzerinde Araştırmalar” isimli proje çalışmasıyla Milli Koleksiyon Bağı kurulmuştur. Milli Koleksiyon Bağı’nda 1250 adet çeşit bulunduğu bilinmektedir. Ayrıca 2011 yılında Tekirdağ Araştırma Enstitüsü tarafından 900 çeşidin bilgilerinin yer aldığı “Türkiye Asma Genetik Kaynakları” kataloğu basılmıştır (Taşçı ve Şen, 2014).

2.1. Dünya’da ve Türkiye’de Bağcılık

Dünya genelinde 10 000 çeşit üzüm bulunmakla birlikte Türkiye’de yetişen çeşit sayısı 1200’den fazladır. Bu çeşitlerden yaklaşık 50-60 çeşidi ekonomik öneme sahiptir (Anonim, 2009).

2018 yılı istatistiklerine göre en fazla üzüm üretimi yapan ilk 7 ülke 7 117 658 hektar alan üzerinde 79 125 982 ton üzüm üretmektedir. İspanya 1 123 644 hektar alan ve 6 673 481 ton üzüm üretimiyle ilk sırada yer alırken onu Çin ve Fransa takip etmektedir. Türkiye, bağ alanı bakımından 5. sırada üzüm üretim miktarı bakımından 6. sırada yer almaktadır. Türkiye’deki üzüm üretim miktarı toplam üretim miktarının % 5’i kadardır (Çizelge 2.1).

Çizelge 2.1. Bazı ülkelerin 2018 yılı bağ alanı ve üzüm üretim miktarları (Anonim, 2020a)

Sıralama	Ülkeler	Alan (ha)	Üretim miktarı (ton)
1	İspanya	1 123 644	6 673 481
2	Çin	797 935	13 494 811
3	Fransa	752 837	6 198 323
4	İtalya	675 818	8 513 643
5	Türkiye	417 041	3 933 000
6	A.B.D.	339 190	6 890 970
7	Diğer ülkeler	3 011 193	33 421 754
Dünya toplamı		7 117 658	79 125 982

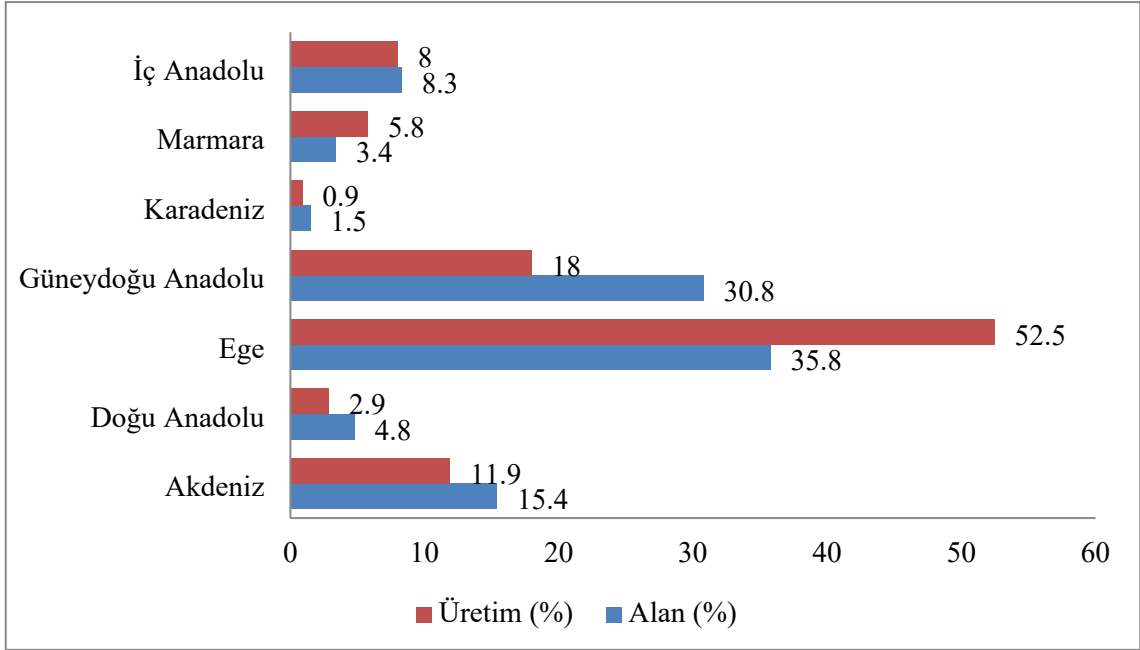
Ülkemizin matematik ve coğrafi konumuna, iklim özelliklerine bakıldığında bağcılık için elverişli şartlara sahip olduğu görülmektedir. 2020 TÜİK verilerine göre ülkemizde 23 136 bin ha tarım alanı bulunmaktadır. Bu alan içerisinde 4 010 bin dekar alanda bağcılık faaliyetleri yürütülmektedir. Bu verilere bakıldığında toplam ekilen tarım alanının yaklaşık %17'sinde bağcılık yapıldığı görülmektedir (Anonim, 2021a).

Türkiye'de bağ alanı ve üzüm üretim miktarlarının yıllar içerisinde değişimi incelendiğinde (Çizelge 2.2.), 2010-2020 yılları arasında bağ alanında azalma olurken toplam üzüm üretim miktarında çok fazla değişim görülmemektedir (Anonim, 2021b).

Çizelge 2.2. Türkiye'de 2010-2020 yılları arasında bağ alanı ve üzüm üretim miktarları (ton) (Anonim, 2021b)

Yıl	Alan	Toplam	Sofralık	Kurutmalık	Şaraplık
2010	4 777 856	4 255 000	2 249 530	1 543 962	461 508
2011	4 725 454	4 296 351	2 268 967	1 562 064	465 320
2012	4 622 959	4 234 305	2 219 813	1 613 833	400 659
2013	4 687 922	4 011 409	2 132 602	1 423 578	455 229
2014	4 670 929	4 175 356	2 166 749	1 563 480	445 127
2015	4 619 557	3 650 000	1 891 910	1 334 563	423 527
2016	4 352 269	4 000 000	1 990 604	1 536 862	472 534
2017	4 169 068	4 200 000	2 109 000	1 603 000	488 000
2018	4 170 410	3 393 000	1 945 262	1 524 091	463 647
2019	4 054 387	4 100 000	2 050 000	1 599 000	451 000
2020	4 009 979	4 208 908	2 218 056	1 534 499	456 353

Ülkemiz genelinde üretilen yerli üzüm çeşitlerinden bazıları Sultani, Yapıncak, Beylerce, Fesleğen, Çiftlik, Hasandede, Çavuş, Narince, Mercan, Sungurlu, Öküzgözü, Emir, Kabarcık, Rumi'dir (Dağlıoğlu,2005).

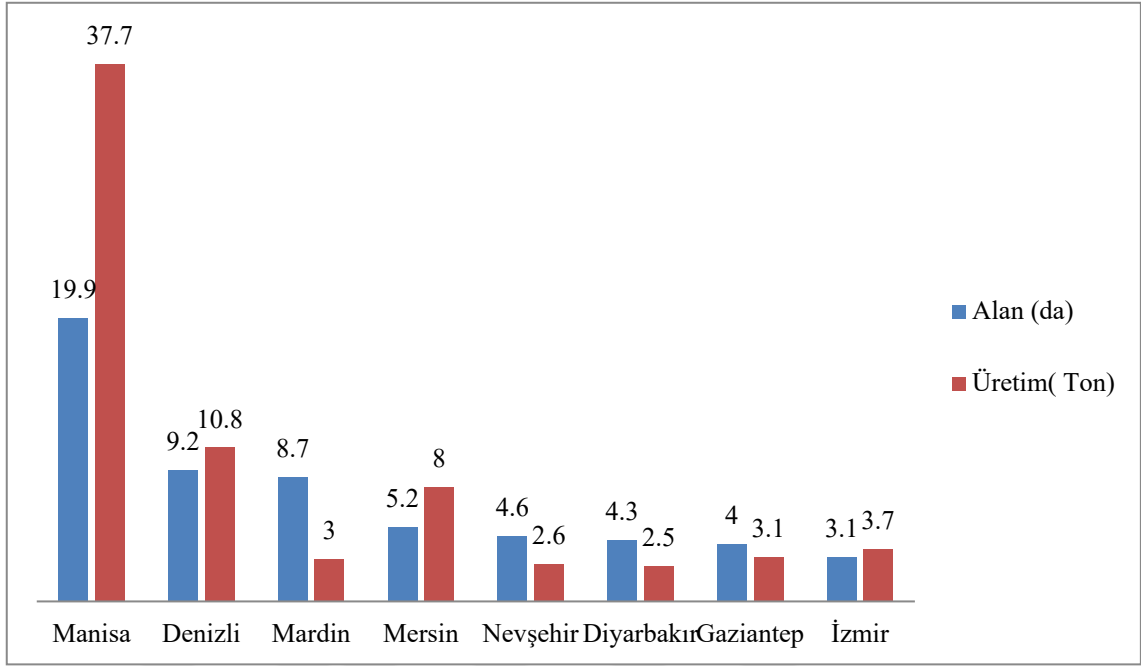


*Kaynak: TÜİK

Şekil 2.1. Türkiye'de coğrafi bölgelerin bağ alanları ve üzüm üretimindeki payları (Ünal ve Soltekin, 2018)

Bölgelere göre bağ alanı ve üzüm üretim miktarlarının yer aldığı grafik incelendiğinde (Şekil 2.1); alan ve üzüm üretiminde en büyük payın Ege bölgesinde olduğu görülmektedir. Ege bölgesi toplam üretim miktarının %52.5'ini gerçekleştirmektedir. Üretim yapılan alan-verim sıralamasına bakıldığında; en yüksek verim yine Ege Bölgesindedir. Ege Bölgesinden sonra bağcılık; en fazla Güneydoğu Anadolu ve Akdeniz bölgelerinde yapılmaktadır.

Türkiye'de 2019 yılında 4.1 milyon dekar alanda üzüm üretimi gerçekleşmiş ve Manisa %19.9'luk pay ile birinci sırada yer almaktadır. Manisa'yı Denizli (%10.8) ve Mardin (%8.7) takip etmektedir. 2019 yılında 4 milyon ton üzüm üretimi gerçekleşmiştir. Manisa toplam üretimin %37.7'si ile üretimde en yüksek paya sahiptir (Şekil 2.2).



Şekil 2.2. Türkiye'de bazı illere ait 2019 yılı bağ alanları ve üzüm üretimindeki oranları (%) (Anonim, 2021c)

2.2. Asma Yapağı

Asma yapağı üzüm bitkisinin yanal organıdır ve geniş yüzeyi sayesinde bitkide fotosentez ve terleme görevini üstlenen yapıdır. Asma yapağının fotosentez görevini gerçekleştirmesi, yapraklardaki karbonhidrat ve diğer besin öğeleri yönünden zengin olması anlamına gelmektedir (Demirhan,2006). Asma yapağının bazı mineraller açısından bileşimi Çizelge 2.3'te verilmiştir.

Çizelge 2.3. Asma yapağının organlarında bulunan makro ve mikro mineraller (g/100g kuru ağırlık) (Demirhan,2006)

Besin elementi	Yaprak	Odun	Tane	Çekirdek
Ca	1.82-2.85	0.64	0.08-0.40	0.45-0.68
P	0.08-0.20	0.14	0.19-0.35	0.33-0.34
K	0.59-0.98	0.76	0.84-2.42	0.59-0.65
Mg	0.24-0.43	0.10	0.04-0.13	0.10-0.12
S	0.1-0.11	0.04	0.03-0.12	0.04-0.07
B (ppm)	16-2000	5-50	15-34	-
Cu (ppm)	3-47	15-16	5-10	-
Fe (ppm)	190-220	28-33	13-530	-

Asma yaprağının besin öğelerinin bazı yeşil yapraklı sebzelerle karşılaştırılması sonucunda kalori değerinin daha yüksek olduğu tespit edilmiştir (Çizelge 2.4). Aynı zamanda protein, karbonhidrat, kalsiyum ve A vitamini yönünden de diğer sebzelere göre yüksek değerlere sahip olduğu belirlenmiştir.

Çizelge 2.4. Asma yaprağının bazı yapraklı sebzelere göre besin öğelerinin karşılaştırılması (Demirhan, 2006)

Bitkiler	Kalori	Protein (g)	Karbonhidrat (g)	Diyet lifi (g)	Ca (mg)	P (mg)	Vitamin A (IU)	Vitamin C (mg)
Amerikan asma yaprağı*	93.02	5.60	17.30	11.00	363.08	91.02	26998.98	11.10
Vitis vinifera yaprağı	71.10	0.70	17.82	1.00	11.01	13.02	73.11	10.81
Marul	18.02	1.30	3.50	1.90	68.10	25.03	1902.90	18.02
Ispanak	22.03	2.90	3.50	2.70	99.15	49.07	6725.25	28.14
Göbek marul	13.02	0.99	2.10	1.40	19.02	20.03	330.50	3.90

*100 g tüketilen kısım esas alınmıştır.

** *Vitis riparia*, *Vitis rupestris*, *Vitis berlandieri*

2.2.1. Asma yaprağı işleme ve muhafaza metotları

Asma yaprakları yapısı itibariyle uzun süre taze olarak muhafaza edilmeye ve tüketilmeye uygun değildir bu sebeple farklı metotlarla işlenerek raf ömrü uzatılmakta ve pazarlanmaktadır. Asma yaprakları; dondurularak, kurutularak, fermente edilerek (kuru tuzlama, salamuralı), konserve edilerek ve salamurasız muhafaza edilebilmektedir.

Konserve yöntemi ile asma yaprağının muhafazası:

Taze asma yaprakları ayıklama, yıkama, haşlama işlemlerinden geçirildikten sonra uygun kaplara yerleştirilir, üzerine tuz ve sitrik asitle hazırlanmış dolgu sıvısı ilave edilir ve kaplar hava almayacak şekilde kapatılarak ısı işlem (pastörizasyon) uygulanır (Cangi ve Yağcı, 2017).

Salamurasız yaprak muhafazası:

Ayıklanıp yıkanan asma yaprakları doğrudan şişe ya da kavanoz içerisine sıkıca doldurulur ve hava almayacak şekilde kapatılır. Hava almayan asma yapraklarının rengi zamanla azalan oksijen sonucu yeşilden sarıya renk değişimine uğrarken mikrobiyel gelişim sınırlandırılmaktadır. Bu yöntemle asma yaprağı bir yıl muhafaza edilebilmektedir (Cangi ve Yağcı, 2017).

Fermantasyon yöntemi ile asma yaprağının muhafazası:

Fermantasyon ile salamura asma yaprak üretimi, taze asma yapraklarının daha uzun süre tüketilebilmesi amacıyla uzun yıllardır kullanılan bir saklama yöntemidir. Salamura asma yaprağı bileşiminde bulunan başta karbonhidrat olmak üzere organik maddelerin mikroorganizmalar tarafından kullanılması sonucu elde edilen fermente üründür. Salamura yönteminde; belli oranlarda tuzlu su içerisinde salamura edilerek fermentasyona uğratılan taze yapraklar daha sonra ambalajlanarak tüketime sunulur (Cangi ve Yağcı, 2017).

Salamura yaprak üretimi uzun yıllardır kullanılan en yaygın saklama yöntemidir. Hasat edilen asma yapraklarından tüketime uygun olmayan zarar görmüş olanlar ayıklanır ve toz, böcek, ilaç vb. kalıntılardan temizlenmek amacıyla çeşme suyu ile yıkanır. Temizlenen yapraklar destelendikten sonra fermente edilecek büyük kaplar içerisine yerleştirilir. %10-15'lik tuz ve %1'lik sitrik asit içeren salamura bu kaplar içerisine doldurulur ve yapraklar fermentasyona bırakılır. Fermantasyon süresi tamamlanan yapraklar tüketime hazır hale gelir. Ticari üretimde yapraklar fermentasyon sonunda vakumlu ambalajlarda veya içerisine %10'luk salamura eklenmiş plastik kaplarda satışa sunulur (Gülcü, 2012).

Salamuralık asma yaprak seçiminde bazı kriterler aranmaktadır. Bunlar, yaprak çeşit seçimi ve yaprak toplama zamanıdır. Salamuralık asma yaprağı ince, az tüylü ve mümkün olduğu kadar dilimsiz olmalıdır. Asma yaprağında erken hasat omçaları zayıflatırken geç hasat yapıldığında salamura yaprak kalitesi düşmektedir (Göktürk ve ark., 1997).

Salamuralık asma yaprakları zengin fenolik madde ve yüksek lif içeriği, düşük kalorisi ve farklı mineral, vitamin ve organik asitlere sahip oluşu nedeniyle yaygın olarak tüketilmektedir (Cangi ve Yağcı, 2017).

Salamura yaprak üretiminde en çok tercih edilen çeşitler; Sultani çekirdeksiz, Narince ve Yapıncak'tır.

Türkiye'de asma yaprağı ihracatından yaklaşık 13.5 milyon dolar, yaprak sarmasından ise 135 milyon dolar gelir elde edilmektedir (Kuşaksız ve Çimer, 2019).

Narince

Bu çeşit en çok Tokat ve Amasya yöresinde bulunmaktadır. Bu illerdeki bağların tamamına yakını bu çeşitten oluşmaktadır. Beyaz renkli, ince kabuklu ve yoğun aromalı bir üzüm çeşididir. Genellikle şarap yapımında kullanılmaktadır (Eren, 2014). Narince çeşidinin yaprakları geniş ve köşeli, uzun saplı, orta tüylülükte, az dilimli ve orta sertliktedir (Demirhan, 2006).

2.3. Tokat İlinde Bağcılık

Tokat özellikle sebze ve meyveciliğin çok yoğun olarak yapıldığı tarıma elverişli bir bölgedir. Tokat'ta toplam tarım arazisi 360 603 ha ve ilin yüz ölçümün %35.80'lik bölümü tarım arazisi olarak kullanılmaktadır. Sebze tarımı 17 137 ha, meyve tarımı 9 834 ha, bağcılık ise 6 411 ha alanda yapılmaktadır. Bağ alanı, meyve tarımı yapılan toplam alanın %39'luk bölümünü oluşturmaktadır. Sebze- meyvecilikte 2020 yılı verilerine göre üretim miktarı 889 bin ton civarındadır. Toplam tarım alanının 6 411 ha kısmında (%1.78) bağcılık yapılmaktadır (Anonim,2020a).

Çizelge 2. 5. Dünya, Türkiye ve Tokat yöresinde 2019 yılında üzüm üretim miktarı ve verimliliği (Anonim, 2019; Anonim, 2021c)

	Üretim alanı (ha)	Üretim miktarı (ton)	Verim (ton/ha)
Dünya	7 672 000	77 137 000	10.054
Türkiye	405 400	3 933 000	9.702
Tokat	6 226	51 762	8.313

Üzüm üretim alanı ve verime bakıldığında ülkemizdeki verim Dünya genelindeki verimle yaklaşık aynı değerlere sahipken (Anonim, 2021c), Tokat'taki verime bakıldığında Dünya ve Türkiye ortalamasının altında olduğu görülmektedir (Çizelge 2.5) (Anonim, 2019).

Çizelge 2.6. Tokat ilçelerinin bağ alanı, üzüm üretim miktarı ve verimleri (Anonim,2019)

İlçe	Alan (da)	Üretim (ton)	Verim (kg/ağaç)
Almus	50	13	260
Artova	52	18	346
Erbaa*	1 170 17 670**	926 12 338**	791 701**
Merkez*	2 340 20 580**	1 930 20 701**	825 1 006**
Niksar*	100 6 900**	43 5 479**	430 794**
Pazar	7	1	143
Turhal*	3 150 300**	273 32**	87 107**
Zile	6 400	5 555	868

*Erbaa, Merkez, Niksar ve Turhal ilçelerinde sofralık ve şaraplık üzüm üretimi yapılmaktadır.

** Çizelgede yer alan ilk değerler sofralık üzüm ikinci değerler şaraplık üzüm üretim verilerine aittir.

Çizelge 2.6'da yer alan veriler incelendiğinde, en büyük üretim alanının ve üretim miktarının il merkezine ait olduğu görülmektedir. Erbaa, il merkezinden sonra en yüksek üretim alanına ve üretim miktarına sahip ilçedir. En yüksek verim il merkezinde şaraplık üzüm üretiminde görülmektedir (Anonim, 2019).

2.4. Pestisit Tanımı ve Sınıflandırılması

Bitki hastalıklarını engellemek, zararlı böceklerle ve yabancı otlarla mücadele etmek ve verimi artırmak amacıyla kullanılan tek bir madde veya madde karışımlarından meydana gelen kimyasallara pestisit adı verilir. Pestisitler formülasyon şekillerine, kullanıldıkları zararlı grubuna, etki şekillerine ve içerdikleri etken maddeye göre sınıflandırılmaktadır (Şekil 2.1).



Şekil 2. 3. Pestisitlerin sınıflandırılması (Anonim, 2012a)

Pestisitlerin %75'i tarımsal üretim alanında kullanılmakla birlikte, bahçecilik, balık yetiştiriciliği, ormancılık, endüstriyel böcek kontrolü, inşaat, gıda muhafaza, hayvancılık gibi alanlarda da kullanılmaktadır (Anonim, 2012).

Pestisitlerin kullanıldıkları zararlı grubuna göre sınıflandırılması kullanım amacının belirlenmesinde kullanılan en önemli sınıflandırma şeklidir (Çiçek, 2005).

- İnsektisit : Böcekleri öldüren
- Fungusit : Fungusları öldüren
- Herbisit : Yabancı otları öldüren
- Akarisit : Örümcekleri öldüren
- Bakterisit : Bakterileri öldüren
- Afisit : Yaprak bitlerini öldüren
- Rodentisit : Kemiricileri öldüren
- Nematosit : Nematotları öldüren
- Molluskisit : Salyangozları öldüren
- Algisit : Algleri öldüren
- Avenisit : Kuşları öldüren veya kaçıran

- Repellent : Kaçırıcılar
- Atraktan : Çekiciler

2.4.1. Pestisitlerin yarılanma ömrü ve kalıcılıkları

Bir maddenin konsantrasyonunun yarısının veya pestisit miktarının yarısının bozunması için gerekli olan süreye yarılanma ömrü adı verilir. Pestisit yarılanma ömrünün uzun olması kalıcılığının yüksek olması anlamına gelmektedir ve pestisit uygulamalarında çevre ve insan sağlığına etkilerinden dolayı tercih edilmeyen bir özelliktir (Atabey, 2016). Pestisitlerin bozunması ve miktarlarının değişmesi çeşitli şekillerde gerçekleşmektedir:

Pestisitlerin ayrışması

Pestisitlerin ayrışmasıyla miktarı ve bulunduğu ortamdaki etkinliği azalmaktadır. Ayrışma işlemi; mikrobiyolojik, kimyasal ve fotokimyasal olmak üzere üç yolla gerçekleşmektedir (Sağlam, 2008).

Pestisitlerin uçması

Katı veya sıvı formdan gaz hale geçiş olarak tanımlanabilen uçma işleminin miktarı; ortam sıcaklığı, hava akımı ve pestisit kimyasal yapısına bağlı olarak değişmektedir. Toprak tarafından adsorblanan pestisitlerin uçuculukları daha düşüktür (Sağlam, 2008).

Yüzeysel akış

Pestisitlerin su içerisinde farklı noktalara taşınmasıdır (Sağlam, 2008).

Sızma

Toprak tarafından adsorbe edilmeyen, çabuk bozulan ve su içerisinde çözünebilen pestisitlerin sızmaya eğilimi yüksektir (Sağlam, 2008).

Pestisit bünnyeye alınması

Tarım ürününün pestisitle muamelesi sonucu bir kısım pestisit toprağa, havaya karışırken bir kısmı da bitki bünyesinde kalmaktadır. Hasat işlemi sonrası, depolama, yıkama, ürüne işleme sırasında kalıntılar uzaklaştırılsa bile bir miktar bitki ve gıda bünyesinde kalmaya devam etmektedir. Kullanılan pestisit kimyasal ve fiziksel

özellikleri, miktarı ve ilaçlama sonrası bekleme süresi bitki bünyesindeki pestisit miktarını etkileyen en önemli faktörlerdir (Sağlam, 2008).

2.4.2. Pestisit analiz metotları

İlk pestisit analizleri 1940'lı yıllarda uygulanmaya başlamış ve günümüze kadar birçok metot uygulanmıştır (Çetinkaya Açar, 2015).

1940'lı yıllar; ilk analizler

İlk pestisit kalıntı analizleri kolorimetrik yöntemle gerçekleştirilmiştir. 1944 yılında örnekte bulunan DDT, türevlendirme ile mavi renk oluşumu ve bu mavi rengin kolorimetrik olarak tespit edilmesi ile gerçekleştirilmiştir. Bu yöntem birden fazla pestisitinin tespitinde yeterli olmamıştır (Kendir, 2018).

1950-1960; çoklu kalıntı analizleri

İnce tabaka kromatografisi (TLC) ile çoklu kalıntı analizlerine ilk geçiş gerçekleştirilmiştir. Eski yöntemle göre daha kısa sürede daha fazla pestisitinin tespiti için imkan sağlayan bu yöntemle bir saatten kısa bir sürede yaklaşık 20 adet pestisit tespit edilebilmiştir. TLC tekniği 1950'li yıllardaki en yaygın yöntem haline gelmiştir. Bu yöntemi takiben gaz kromatografisi (GC) tekniği öne çıkmaya başlamıştır (Kendir, 2018).

GC tekniğinin 1950-1960'lı yıllar arasında en yaygın metot haline gelmesi, alev fotometrik dedektör (FPD), azot-fosfor dedektör (NPD), elektron yakalama dedektörü (ECD) ve halojen spesifik dedektör (XSD) geliştirilmesiyle sağlanmıştır (Çetinkaya Açar, 2015).

1960-1970; kapiler GC

İlerleyen yıllarda bu alanda meydana gelen gelişmeler yardımıyla ayırma gücü yüksek kapiler kolonlar ve hassas- seçici dedektörler kullanılmaya başlanmış ve tek seferde daha fazla madde analiz edilebilmiştir. Bu durum kapiler GC tekniğini yaygın hale getirmiştir (Çetinkaya Açar, 2015).

1980'lı yıllar; sıvı kromatografisi (LC)

Yıllar içerisinde pestisit çeşit ve yapı özelliklerinin değişmesiyle kullanım biçimleri ve uygulama miktarları da değişmeye başlamıştır. Modern pestisitler olarak adlandırılan pestisitlerin kullanımı artmıştır. Bu pestisitler polar yapıda, düşük uçuculukta ve ısıya karşı duyarlı olmaları sebebiyle GC metodu bu pestisitlerin tespitinde yeterli olmamış ve yeni metotlar ortaya çıkmıştır. Türevlendirme aşaması içeren Gaz kromatografisi/kütle spektrometrisi (GC-MS) kullanılmaya başlamıştır. Bu metotla birlikte türevlendirme aşaması olmadan LC kullanılarak polar pestisitlerin büyük çoğunluğunun analizi mümkün olmuştur. UV ya da floresans dedektör ile birlikte kullanılan LC metodu 1980'li yıllarda GC metoduna tamamlayıcı olmuştur (Çetinkaya Açar, 2015).

1990'lı yıllar; MS

1990'lı yıllarda kütle spektrometrisi (MS) tekniği pestisit analizlerinde kullanılmaya başlamıştır. Bu teknikle etkili bir ayırım ve tanımlama yapılması, tekniğin miktar olarak sonuç vermesi bunun yanında doğrulama imkânı da sağlaması tekniği yaygınlaştırmıştır. Tespit edilebilir pestisit limitleri 10 ppb seviyelerine kadar inmiştir (Kendir, 2018).

2000'li yıllar; sıralı MS

Bu yöntemle seçicilik, hassasiyet ve tespit edilebilir miktarlar daha da hassaslaşmıştır. Tespit edilebilir pestisit limitleri 1 ppb seviyelerine kadar inmiştir. En yaygın kullanıma sahip olan sıralı MS sistemleri, triple quadrupole (TQ) ve ion-trap sistemlerdir (Çetinkaya Açar, 2015).

2003-2017; QuEChERS Metodu

Günümüzde en çok tercih edilen ve laboratuvarlarda kullanılan yöntem QuEChERS (Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged, Safe) yöntemidir. Yöntemin orijinali Anastassiades ve ark. (2003) tarafından sebze ve meyvelerde pestisit kalıntı analizleri için asetonitril ekstraksiyonu, dispersive-SPE clean-up sistemine dayanan basit, hızlı, ucuz ve güvenilir bir yöntem olarak geliştirilmiştir (Gölge, 2020). Bu yöntem solvent, sarf malzeme ve zaman tasarrufu sağlamıştır. Yöntem yüksek sayıda pestisit

ekstraksiyonuna imkân vermekle birlikte çok farklı matrikslerde kullanılabilmektedir (Çetinkaya Açar, 2015).

Günümüzde QuEChERS metoduyla hazırlanan numunelerin LC-MS/MS, GC-MS ve GC-MS/MS enstrümental cihazlarıyla çoklu pestisit kalıntısı miktar analizleri yapılmaktadır (Gölge, 2020).

Pestisit analizleri genel olarak örnek hazırlama, ekstraksiyon, temizleme (clean-up) ve enstrümental analiz aşamalarını içermektedir.

Örnek hazırlama (Homojenizasyon): Katı örneklerde mikser, parçalayıcı veya sonikatör ile gerçekleştirilmektedir. Bu işlem sonrasında çok fazla su içeren örneklerde suyun bağlanması amacıyla kurutucu ajanlar (sodyum sülfat vb.) kullanılabilmektedir (Yavuz, 2016).

Ekstraksiyon: Genel olarak kullanılan klasik yöntemde, organik çözücüler yardımıyla (asetonitril, aseton, etil asetat, metanol) pestisitler polar olmayan bileşiklerden ayrılır. Ekstraksiyon için; sıvı-sıvı ekstraksiyon yöntemi (LLE), sıvı-sıvı dağılım mikroekstraksiyonu (DLLME), katı faz ekstraksiyonu (SPE), matriks katı faz dağılım (MSPD), süper kritik akışkan ekstraksiyonu (SFE), hızlandırılmış çözücü ekstraksiyonu (ASE), mikrodalga yöntemiyle gerçekleştirilen ekstraksiyon, Soxhlet ekstraksiyon, ultrasonik ekstraksiyon (USE), katı faz mikro-ekstraksiyon (SPME) yöntemleri kullanılmaktadır (Yavuz, 2016).

Temizleme (Clean-up): Pestisit ekstraksiyonundan sonra ortamda hedef pestisit dışında bulunan moleküllerin elimine edilmesi amacıyla temizleme işlemine ihtiyaç duyulmaktadır. En sık kullanılan temizleme yöntemlerinden birisi jel geçirgenlik kromatografisi (GPC)'dir. Pestisit analizlerinde ekstraksiyon yöntemi olarak da kullanılan ve en çok tercih edilen yöntem katı faz ekstraksiyonu SPE'dir (Yavuz, 2016).

Ülkemizde pestisit kalıntı analizleri Tarım ve Orman Bakanlığı İl Gıda Kontrol Laboratuvarları tarafından yapılmaktadır. Analizler, TÜRKAK tarafından ISO 17025 kalite sistemi ile akredite edilmiş 58 adet laboratuvar tarafından gerçekleştirilmektedir (Tiryaki, 2016).

2.4.3. Pestisit kalıntıları ve yasaklı pestisitler

Her ülke için ürünlerde bulunmasına izin verilen maksimum kalıntı limitlerinin (MRL) yer aldığı listeler bulunmaktadır. Kullanılan 4 MRL listesi şu şekildedir: Türk Gıda Kodeksi, FAO Kodeks Limitleri, AB Limitleri ve EPA (Amerika Birleşik Devletleri Çevre Koruma Ajansı) limitleri (Canik ve Yüksel, 2012). Türk Gıda Kodeksi Pestisitlerin Maksimum Kalıntı Limitleri Yönetmeliği (2016); tüketicinin yüksek seviyede korunmasını sağlamak üzere bitkisel ve hayvansal orijinli gıdalarda pestisit kalıntılarının maksimum limitlerine ilişkin uygulama usul ve esaslarını belirlemek amacıyla kullanılmaktadır.

AB Faaliyet birimi tarafından 2009 yılında yapılan çalışmada; bitki ve hayvan kökenli 300 örnekte 138 pestisit belirlenmiş ve örneklerin %1.2'sinde MRL'nin üzerinde sonuçlar elde edilmiştir (Yerlikaya ve ark., 2016). Türkiye'den ve birçok ülkeden ihraç edilen tarımsal ürünler pestisit kalıntı miktarlarının sınır değerlerden yüksek olması veya yasaklı pestisit kullanımı sebebiyle tüketime uygun bulunmamakta, iade veya imha edilmektedir. Türkiye'den AB ülkelerine ihraç edilen bitkisel ürün partilerinden pestisit kalıntısı nedeniyle uygun bulunmayan parti sayıları Çizelge 2.7'de, pestisit kalıntısı nedeniyle AB ülkelerince uygun bulunmayan ülkemize ve bazı ülkelere ait bitkisel ürün partilerinin sayıları Çizelge 2.8'de verilmiştir.

Çizelge 2.7. Türkiye'den AB ülkelerine gönderilen bitkisel ürün partilerinden pestisit kalıntısı nedeniyle uygun bulunmayan parti sayıları (Delen ve Tiryaki, 2014)

Yıl	Uygun Bulunmayan Parti Sayısı
2000	0
2001	2
2002	9
2003	22
2004	17
2005	33
2006	21
2007	28
2008	56
2009	32
2010	49
2011	111
2012	67
2013	44
2014 (Eylül sonu)	64

Yıllara bağı uygun bulunmayan parti sayısı incelendiğinde, yıllar içerisinde genel olarak artan yönde bir değişim olduğu, özellikle 2011 yılında ciddi bir pestisit kalıntı problemi yaşandığı söylenebilir.

Çizelge 2.8’de yer alan uygun bulunmayan parti sayıları incelendiğinde; en büyük pestisit kalıntı probleminin Hindistan’da yaşandığı ancak ilerleyen yıllar içerisinde bu sorunun çözüldüğü görülmektedir. Hindistan’dan sonra pestisit kalıntı problemini yaşayan ülke Türkiye olarak görülmekte ve yıllar içerisinde istikrarsız bir değişim gözle çarpılmaktadır. ABD ve Avrupa ülkelerine bakıldığında uygun olmayan parti sayısı yok denecek kadar azdır. Genel olarak değerlendirildiğinde, gelişmiş ülkelerde pestisit kullanımıyla alakalı etkili ve başarılı yöntemler uygulandığı görülmektedir.

Çizelge 2.8. Pestisit kalıntısı nedeniyle AB ülkelerince uygun bulunmayan bitkisel ürün partilerinin sayıları (Delen ve Tiryaki, 2014)

Ülke	Uygun bulunmayan parti sayıları		
	2012	2013	2014*
Türkiye	67	44	64
Çin	58	56	39
Hindistan	135	111	24
Tayland	26	20	9
ABD	4	4	4
Almanya	5	3	7
İspanya	9	11	8
İtalya	5	6	2
Fransa	9	3	4
Polonya	3	6	2
Hollanda	16	8	10
Brezilya	8	2	3
Arjantin	3	5	6
Vietnam	1	7	6
İngiltere	2	1	0
Mısır	26	32	21
Danimarka	0	2	0
Belçika	5	2	7
Yunanistan	2	1	1

* Değerler, Eylül 2014 sonuna kadardır.

Çizelge 2.9 incelendiğinde, kalıntı bulunan parti sayısının en yüksek olduğu yıl 2013 yılıdır. 2011-2013 arası artış yaşanırken 2014-2015 yıllarında ciddi azalmalar görülmektedir. Toplam parti sayılarına bakıldığında en fazla rastlanan etken madde iprodione ve azoxstrobindir (Öz arık ve ark., 2018).

Çizelge 2.9. Alaşehir’den Rusya Federasyonu’na 2011-2015 yılları arasında yapılan üzüm ihracatında etken maddelere göre kalıntı saptanan parti sayıları (Öz arık ve ark., 2018)

Etken madde	Yıllara göre kalıntı bulunan parti sayısı					Toplam
	2011	2012	2013	2014	2015	
Acetamiprid	10	4	11	10	2	37
Azoxystrobin	100	70	113	78	46	407
Buprofezin	-	-	-	1	4	5
Carbendazim	1	8	34	2	10	55
Chlorpyrifos	1	8	-	-	-	9
Cymoxanil	-	-	-	1	2	3
Delthametrin	21	8	-	-	6	35
Difconazole	-	-	11	23	-	34
Dimethoate	-	-	-	-	1	1
Epoxiconazole	4	-	-	-	-	4
Esfenvalerate	-	-	-	-	1	1
Fenpropathrin	-	12	-	-	-	12
Fludioxonil	-	3	5	-	-	3
Hexythiazox	-	-	27	-	-	5
Imidacloprid	-	-	491	-	-	27
Iprodione	412	607	-	253	4	1767
Metalaxyl	77	8	-	17	19	121
Pirimicarp	1	-	17	-	-	1
Propargite	-	-	-	-	-	17
Quinomethionate	1	1	-	-	-	2
Birden fazla etkili madde	77	91	140	110	-	418
Toplam	705	820	849	495	95	2964

Çizelge 2.10’da AB’ye ihracatı yapılan asma yapraklarında tespit edilen pestisit etken madde ve miktarları verilmiştir. En yüksek kalıntı miktarı Fenbutatinoxide etken maddesine ait olduğu görülmektedir. Tespit edilen etken maddelerin, Türk Gıda Kodeksi Pestisitlerin Maksimum Kalıntı Limitleri Yönetmeliğinde yer alan pestisit etken maddelerinin asma yaprağı için izin verilen maksimum değerlerinden yüksek olduğu görülmektedir.

Çizelge 2.10. AB'ye 2015 yılında ihracatı yapılan asma yapraklarında tespit edilen pestisit etken madde ve miktarları (Cangi ve Yağcı, 2017)

Etkili madde	Kalıntı miktarı (ppm)	MRL (ppm)
Fenbutatinoxide	5.400	**
Boscalid	0.500	0.01
Azoxystrobin	0.500	0.01
Chlorpyrifos	0.440	0.05
Iprodione	0.290	0.01
Difenoconazole	0.073	0.05
Penconazole	0.063	0.05
Dimethomorph	0.060	0.01
Fluopryram	0.058	0.01
Pyraclostrobin	0.050	0.02
Carbendazim	0.240	0.1
Tebuconazole	0.180	1*
Carbaryl	0.019	**
Emamectin	0.016	0.01
Acetamiprid	0.016	**
Indoxacarb	0.150	0.02
Esfenvalerate	0.120	**
Tetraconazole	0.052	0.02
Kresoxim	0.050	15

* şaraplık üzüm için

** Türk Gıda Kodeksi Pestisitlerin Maksimum Kalıntı Limitleri Yönetmeliğinde üzüm/ asma yaprağı için limit değer yer almamaktadır.

2.4.4. Dünya’da ve Türkiye’de pestisit kullanımı

Ülkemizde tarım alanlarının toplamı yaklaşık olarak 23 136 000 hektardır (Anonim, 2021a). Pestisit kullanımı ise 51 297 tondur (Anonim, 2019). Pestisit kullanım miktarı bölgelere göre bakıldığında, ülkemizde ilk sırada Akdeniz bölgesi sonrasında ise Marmara ve İç Anadolu Bölgesi yer almaktadır. Ülke genelinde pestisit tüketiminin %40’ı Adana, İçel ve Antalya illerine aittir (Anonim, 2013). Türkiye’de 2006-2018 yılları arasında pestisit tüketimi Çizelge 2.11’de verilmiştir.

Zararlı grubuna göre belirlenmiş 2014-2019 yılları arasındaki pestisit kullanım miktarlarına bakıldığında, tüm yıllarda en yüksek kullanım miktarının fungusitlere ait olduğu görülmektedir. Fungusitleri, herbisitler ve insektisitler takip etmektedir (Çizelge 2.11).

Dünya’da pestisit çeşitlerine göre kullanım miktarına bakıldığında %47’lik oranla ilk sırada herbisitler yer almakta olup bunu %29 ile insektisitler, %19 ile fungusitler takip etmektedir (Tiryaki ve ark., 2010). Tarım ürünlerine göre pestisit kullanım oranları Dünya’da en çok %25’lik pay ile meyve-sebze, %15 hububat, %12 çeltik, %11 mısır ve %10 pamuk şeklindedir (Anonim, 2013).

Çizelge 2. 11. Türkiye’de 2014-2019 yılları arasında pestisit tüketimi (Ton) (Anonim, 2019)

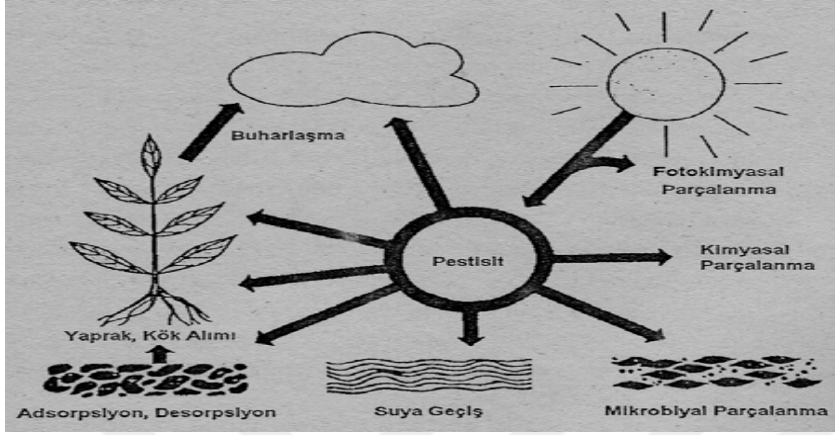
Yıl	Insektisitler	Fungusitler	Herbisitler	Akarisitler	Rodentisitler	Diğer	Toplam
2014	7 586	16 674	7 794	1 513	149	6 007	39 723
2015	8 117	15 984	7 825	1 576	197	5 327	39 026
2016	10 425	20 485	10 025	2 025	259	6 835	50 054
2017	11 436	22 006	11 759	2 452	236	6 209	54 098
2018	13 583	23 047	14 794	2 486	309	5 801	60 020
2019	11 609	19 698	12 644	2 124	264	4 958	51 297

Ülkemizde pestisit çeşitlerine göre kullanım oranlarına bakıldığında ilk sırada fungusitler yer almaktadır. Ürün çeşidine göre pestisit kullanımı; %48 pamuk ve hububat, %32 meyve, %19 sebzelerdir (Anonim, 2013).

2.4.5. Pestisitlerin çevreye ve insan sağlığına etkileri

Pestisitlerin çevre ve insan sağlığına etkileri uygulama sırasında ve uygulama sonrası bitkiyle temas veya uygulanan ürünlerin tüketimiyle meydana gelmektedir. Ürünlerdeki pestisit kalıntı miktarı birçok faktöre bağlı olarak değişiklik göstermektedir. Tarım ürününde pestisit kalıntı miktarını bitki çeşidi ve yapısı, pestisit kimyasal yapısı, pestisit kullanım dozu ve tekrarı, uygulama ile hasat arasında geçen süre, çevre ve iklim koşulları, toprak özellikleri, bitki örtüsü, toprağın mikroorganizma içeriği etkilemektedir (Tiryaki ve ark., 2010).

Pestisitler bitkiye uygulandıktan sonra fotokimyasal, mikrobiyal, kimyasal parçalanma ve adsorbsiyon ile toprağa, havaya, suya bulaşmakta ve birikerek çevre kirliliğine neden olmaktadır (Şekil 2.2).



Şekil 2. 4. Pestisitlerin çevresel davranışları (Tiryaki ve ark., 2010)

Pestisitler bitki ve toprak üzerine gerekli amaç için uygulanırken bir kısmı partiküller halinde havaya karışmakta ve rüzgar aracılığıyla uygulama bölgesinden uzaklara doğrudan veya çeşitli yağış tipleriyle yeniden yeryüzüne inerek uygulanan bitki dışında başka bitkilere, suya ve yaşam alanlarına ulaşmakta ve farklı organizmalar üzerinde toksik etki gösterebilmektedir (Tiryaki ve ark., 2010).

Tarım ilaçları yağış, güneş ışını, mikroorganizmalar aracılığıyla parçalanarak toprakta yer alan mikroorganizmalara zarar vermekte ve toprak kalitesini bozmaktadır. Aynı zamanda toprakta alt katmanlara ilerleyen kalıntılar burada da parçalanmaya devam etmekte yeraltı sularına, nehirlere ve göllere ulaşmaktadır. Su kaynaklarına ulaşan pestisitler besin zinciri vasıtasıyla taşınarak organizmalar üzerinde zararlı etkilere neden olmaktadır. Nehir sularında en çok rastlanan pestisit DDT (dikloro difenil etan)'dir (Altıkat ve ark., 2009).

Pestisitler; deri, ağız, solunum ve göz yoluyla bulaşmaktadır. Akut ve kronik olmak üzere iki tür zehirlenmeye sebep olmaktadır.

Akut zehirlenme, pestisitlerin vücuda alınmasından itibaren 24 saat içerisinde meydana gelen kalıcı olmayan zehirlenmelerdir. Belirtileri, mide bulantısı, kusma, baş dönmesi, zihin karışıklığı, diyare, zayıflık, iştahsızlıktır.

Kronik zehirlenme, pestisitlerle uzun süreli temas oluştuğunda veya düşük dozlarda tekrarlanan maruziyet sonucunda ve vücutta birikimiyle meydana gelen zehirlenmelerdir. Bu zehirlenme kanserojen ve mutajen etki, doğum anormallikleri, akciğer tahrişi, alerji, sinir sistemi hasarlarına sebep olmaktadır (Kınık ve Kavas, 2002).

2.4.6. Pestisitlerin zararlı etkilerini azaltmak için alınacak önlemler

Pestisitlerin zararlı etkilerinin azaltmak için uygulama öncesi, uygulama ve hasat döneminde çeşitli önlemler alınmaktadır (Durmuşoğlu ve ark., 2010). Bunlar;

- İnsan sağlığına ve çevreye düşük riskli pestisit seğilmeli
- Hedef alınan zararlıya uygun pestisit seğilmeli
- Uygun ilaçlama zamanı ve iklim koşulları seğilmeli
- En etkin metot ve doz seğilmeli
- Kullanılan pestisitın etkisi yüksek, kalıcılığı düşük olmalı
- Son ilaçlama ve hasat arasındaki süre dikkate alınmalı
- Uygulama öncesi ve sonrası gerekli tedbirler alınmalı
- İlaçlama uygulaması eğitimli ve bilinçli kişiler tarafından yapılmalı
- Pestisit uygulaması yapılan alana hayvan girişi engellenmeli

Ülkemizde asma yapraklarında bulunmasına izin verilen kalıntı limitleri, Türk Gıda Kodeksi Pestisitlerin Maksimum Kalıntı Limitleri Yönetmeliği'nde belirtilmiştir. Pestisit etken maddeleri ve limit değerler Ek 8.3'de yer almaktadır (Anonim, 2016).

2.5. Bağcılık ve Pestisit

Pestisitlerin diğer tarım ürünlerinde olduğu gibi bağcılıkta kullanımı da tüm ülkelerde yaygındır. Bağcılıkta tarım ilacı toprağa, üzüm salkımlarına ve yapraklarına uygulanmaktadır. Pestisitlerin uzun süreli kullanımı çevresel sorunlara sebep olmakta ve toprak yapısını bozmaktadır. Pestisitlerin Avrupa'da gözlemlenen bazı dik yamaç bağlarda toprak erozyonuna sebep olduğu bildirilmiştir (Akdoğan ve ark., 2012).

Bağ mildiyözü, bağ küllemesi, bağ uyuzu, ölü kol, kurşuni küf, salkım güvesi, kırmızı örümcek, bağ tripsleri, mantar ve güve bağlarda en çok görülen hastalık ve zararlılardır (Gülse Bal ve ark., 2016; Öz Arık ve ark., 2018).

Çizelge 2.12’de en çok rastlanan bağ hastalık ve zararlılarına ait ilaçlama dönemi ve tarım ilacı etken maddeleri gösterilmiştir (Anonim,2015).

Çizelge 2. 12.Bağlarda ilaçlama zamanı, hastalık/ zararlılar ve ilacın etken maddesi (Anonim,2015)

İlaçlama zamanı	Hastalık ve zararlılar	Etken madde	
1.ilaçlama: Sürgünler 20-25 cm olduğunda 2.ilaçlama: Birinci ilaçlamadan sonra ilacın etki süresi dikkate alınır	Bağ mildiyözü	Ametoctradin Azoxystrobin Bacillus subtilis Bakır hidroksit Bakır sülfat Bakır kalsiyum Oksiklorid Bakır kalsiyum sülfat Bakır karbonat Bakır oksiklorid Bakır sülfat Bakır sülfat (tribasic) Bazik bakır sülfat Benalaxyl-m Bordobulamacı Captan Chlorothalonil Cyazofamid Cymoxanil Cyproconazole Difenoconazole Dimethomorph	Dithianon Famoxadone Fenamidone Fluopicolide Flutriafol Folpet Fosetyl-al Fosthiazate Mancozeb Mandipropamid Metalaxyl Metalaxyl-m Metiram Phosphorousacid Pyraclostrobin Tebuconazole Triadimenol Trifloxystrobin Valiphenal Zoxamide
1.İlaçlama: Sürgün boyu 25-30 cm olduğunda 2.İlaçlama: Çiçek taç yaprakları döküldüğünde 3.İlaçlama: Ben düşme dönemine kadar	Bağ küllemesi	Azoxystrobin Bakır kalsiyumoksiklorid Boscalid Bromuconazole Bupirimate Chlorothalonil Cyflufenamid Cyproconazole Difenoconazole Fenbuconazole Fluopyram Flusilazole Flutriafol Fluxapyroxad Folpet Kresoximmethyl Kükürt	Mancozeb Meptyldinocap Metiram Metrafenone Myclobutanil Penconazole Proquinazid Pyraclostrobin Pyriofenone Reynoutria spp. Spiroxamine Tea tree oil Tebuconazole Tetraconazole Triadimenol Trifloxystrobin
Özel bir ilaçlama programı gerekmez.	Bağ yaprak uyuzu	Kükürt	
Hastalık belirtileri görüldüğünde yapılmalıdır.	Kurşuni küf	Azoxystrobin Bacillus amyloliquefaciens Bacillus subtilis Boscalid	Folpet Imazalil Iminoctadine tris (albesilate) Penthiopyrad

		Captan Cyprodinil Fenhexamid Fenpyrazamine Fluazinam Fludioxonil Fluopyram	Prochloraz Pseudomonas fluorescens strain Pyraclostrobin Pyrimethanil Reynoutria spp. Tea tree oil Triadimenol
Kış ilaçlaması	Mantar hastalıkları	Bordo bulamacı	
İlaçlama zamanını belirlemek için; eşey çekici tuzaklar, etkili sıcaklıklar toplamı, yumurta açılımı takibi ve fenolojik kayıtlar yöntemlerinden yararlanılır.	Salkım güvesi	Abamectin Azadirachtin Bacillusthuringiensis Chlorantraniliprole Cypermethrin Deltamethrin Emamectin benzoate Esfenvalerate Fenoxycarb Flubendiamide Gamma-cyhalothrin	Indoxacarb Lambdacyhalothrin Lufenuron Methomyl Methoxyfenozide Spinetoram Spinosad Tebufenozide Zeta-cypermethrin

3. YAPILAN ÇALIŞMALAR

Asma yaprağı üzüm üretiminde bir yan ürün iken sonraki yıllarda önemli bir geçim kaynağı haline gelmiş olmasına rağmen üretimi, pazarlaması, kalite standartları ve özellikle son yıllarda ciddi sorunlara sebep olan pestisit kalıntı problemiyle ilgili araştırmaların yetersiz olduğu göze çarpmaktadır. Asma yapraklarıyla alakalı ilk çalışma 1988 yılında Tokat yöresinde, bölgedeki bağların özelliklerinin belirlenmesi, salamura ve taze asma yaprağın pazarlanması üzerine yapılmıştır (Göktürk ve ark., 1997).

Göktürk ve ark., (1997) tarafından Narince, Hamburg misket üzümü, Kober 5BB ve 41 B M.G. asma anaç yapraklarının konserve yaprak üretimi için uygunluğu ve uygun konserve tekniğinin belirlenmesi üzerine yapılan bir çalışmada; %3.5 tuz konsantrasyonunun konserveye en uygun oran olduğu ve bu konsantrasyonla salamura edilen Narince çeşidinin duyuşal değerlendirmede 100 üzerinden 86.6 puan alarak en beğenilen çeşit olduğu belirtilmiştir. Aynı zamanda salamura asma yapraklarının sarma özellikleri değerlendirildiğinde de Narince çeşidi 100 üzerinden 88.7 puan ile en yüksek sonucu almıştır.

Ülkemizde 1996-2000 yılları arasında 180 adet üzüm üzerinde kalıntı düzeyinin araştırıldığı bir çalışmada dithiocarbamatlı pestisitler limitlerin üzerinde bulunmazken; vinclozolin, procymidon, bromopropylate, trichlorfon, diazinon, methyl paration, malathion, chlorpyrifos-ethyl, ethion insektisitleri incelendiğinde 12 üründe limitlerin üzerinde değerler elde edilmiştir (Öz Arık ve ark., 2018).

Yanar ve Cangi tarafından 2013 yılında Tokat yöresinde yapılan bir çalışmada; farklı bölgelerde yetiştirilmiş, ticari ve geleneksel yöntemlerle elde edilmiş salamura asma yapraklarında pestisit kalıntı miktarları incelenmiştir. Çalışma sonucunda; örneklerde en çok triadimenol, azoxystrobin ve metalaxyl kalıntılarına rastlanırken, örneklerin %50' sinde pestisit kalıntı miktarları MRL üzerinde çıkmıştır.

Alaşehir'de yapılan bir çalışmada; 9 yaş üzüm örneğinin 5 tanesinde pestisit miktarı MRL'nin üzerinde tespit edilmiştir (Öz Arık ve ark., 2018).

Alaşehir'den Rusya'ya gönderilen üzümler Alaşehir tarım ilçe müdürlüğü tarafından 2011-2015 yılları arasında üzerindeki pestisit kalıntıları yönünden incelenmiş ve 25 507 örnek içerisinde 2 964 tanesinde pestisit kalıntısına rastlanmıştır (Öz Arık ve ark., 2018).

Cangi ve ark. (2014) tarafından Narince üzüm çeşidine külleme ve mildiyö hastalığına karşı iki farklı fungusit uygulaması yapılmış ve kimyasalların etki ve bekleme süreleri bitiminde yapraklar hasat edilerek yapraktaki kalıntı miktarları tespit edilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre kullanılan fungusitler için bekleme süresinin yeterli olmadığı belirlenmiş ve bağlarda sistemik fungusit uygulamasının uygun olmadığı belirtilmiştir.

Nasr ve ark. (2003), tarafından asma yaprakları üzerinde yapılan bir çalışmada triazol grubundan penconazole'ün kaynatma işlemi sonrası kalıntı miktarlarındaki değişim incelenmiştir ve kaynatılmış yapraklarda kalıntı miktarında azalma olduğu bildirilmiştir (Dülgeroğlu, 2012).

Tekirdağ yöresinde taze asma yapraklarında yapılan bir çalışmada; yapraklarda triadimenol, dichlofluanid ve folpet kalıntıları bulunmuştur. Taze yapraklar %10 tuz içeren salamurada 3 ay fermantasyona tabi tutulmuş ve süre sonunda triadimenol kalıntı miktarlarında azalma olduğu ancak fermantasyona tabi tutulan bazı örneklerde kalıntı miktarları MRL değerlerinin üzerinde tespit edilmiştir (Cangi ve ark., 2014).

Geboloğlu ve ark. (2011) Tokat yöresinde bağcılık ve sorunları üzerine 189 üretici ile anket çalışması yapmış ve çalışma sonucunda; bağcılığı esas gelir kaynağı olarak kullanan üretici oranının %4.23 olduğunu tespit etmiştir. Bu orana rağmen elde edilen verimin ve ürün bazında elde edilen gelirin yüksek olması bağcılığın bölge ekonomisi için karlı ve giderek daha fazla tercih edilen bir tarım kolu olduğunu göstermiştir. Yine bu çalışma ile bağcılığı geliştirmek adına Erbaa Ziraat Odası tarafından yörede elde edilen asma fidanlarının aşılatırılarak üreticiye dağıtımının gerçekleştirildiği ve Tokat Gaziosmanpaşa Üniversitesi bünyesinde asma fidanı üretim tesisinin kurulduğu bildirilmiştir. Çalışmanın bölgenin en önemli sorunu olan pestisit kalıntılarıyla alakalı bölümünde ise süregelen pestisit kullanım alışkanlıklarının bilimsel olmadığı tespit

edilmiştir. Üreticilerin sadece %2.65'lik bölümünün bir danışman veya mühendis danışmanlığıyla tarım ilacı kullandığını göstermiştir.

Yapılan çalışmalar ve araştırmalar incelendiğinde, temel sorunun bağcılık alanındaki bilgi ve eğitim eksikliği olduğu açıkça görülmektedir. Özellikle tarım ilacı kullanımındaki yanlış uygulamalar, belirli bir program ve sistematik olmadığını geleneksel uygulamaların devam ettirildiğini göstermektedir. Bu durum verimi düşürmekte ve asma yapraklarında pestisit kalıntılarına sebep olmaktadır. Yapılan araştırmalarda kısıtlı sayıda pestisit tespiti yapılmış ancak elde edilen veriler ve çözümüyle alakalı kapsamlı bir çalışma yapılmamıştır.



4. MATERYAL VE YÖNTEM

4.1. Materyal

4.1.1. Bitkisel materyal

Araştırmada, 2020 yılında Tokat bölgesinde yetiştirilen Narince üzüm çeşidine ait, yaprakların fermente edilmesiyle üretilen salamura yapraklar kullanılmıştır. Geleneksel ve bölgedeki farklı işletmelerde endüstriyel olarak üretilmiş 15 adet salamura asma yaprak örneği fizikokimyasal özelliklerinin belirlenmesi ve pestisit kalıntı analizlerinin gerçekleştirilmesi için kullanılmıştır. Örnekler temin edildikten sonra Gaziosmanpaşa Üniversitesi Mühendislik ve Mimarlık Fakültesi, Gıda Mühendisliği Bölümü laboratuvarında buzdolabı koşullarında 4-8 °C’de muhafaza edilmiş ve analizler Tokat Gaziosmanpaşa Üniversitesi Gıda Mühendisliği Bölümü ve Bilimsel ve Teknolojik Araştırmalar Uygulama ve Araştırma Merkezi laboratuvarlarında gerçekleştirilmiştir. Endüstriyel olarak üretilmiş salamura yaprak örnekleri E kodu ile geleneksel olarak üretilen örnekler ise G kodu ile ifade edilmiştir.

4.1.2. Kimyasal materyal

Etanol, metanol, galik asit Sigma-Aldrich (Almanya), 2,2'-azino-bis (3- etilbenzotiyazolin-6-sülfonik asit) diamonyum tuzu (ABTS), 2,2 difenil-1-pikrilhidrazil (DPPH), (±)-6-Hidroksi-2,5,7,8-tetrametilkroman-2-karboksilik asit (Troloks) Sigma-Aldrich (Almanya), Folin-Ciocalteu reaktifi, sodyum karbonat (Na_2CO_3), gümüş nitrat (AgNO_3), potasyum kromat (K_2CrO_4), fenolfitalein, sodyum hidroksit (NaOH), Acetonitril (%1 asetik asitli) Merck (Darmstadt, Almanya), Q-sep paketleri ($\text{MgSO}_4+\text{NaOAc}$), (MgSO_4+PSA (polimer sekonder amin)+C18) Restek firmalarından temin edilmiştir.

4.1.3. Kullanılan alet ve ekipmanlar

Araştırmada, hassas terazi (Radwag, AS 220 R2, Polonya), LC-MS/MS cihazı (Shimadzu, Japonya), UV-VIS Spektrofotmetre (PG Instrument, T80+, İngiltere), saf su

cihazı (Merck, Millipore, Almanya), renk ölçer (Minolta CR300), pH metre (WTW marka (330/Set-1) , öğütücü (Premier, Prg 259, Türkiye), vorteks (Velp Scientifica, İtalya), ısıtıcılı manyetik karıştırıcı (Biosan, MSH 300, Letonya) kullanılmıştır.

4.2. Yöntem

4.2.1. pH tayini

Salamura yaprak numuneleri öğütücüde parçalandıktan sonra yaprakтан 5 g tartılmış üzerine 20 ml saf su ilave edildikten sonra karıştırıcı da karıştırılmış ve 30 dk bekletilmiştir. Süre sonunda çözeltinin pH değeri dijital pH metre ile belirlenmiştir (Anonim, 2020c).

4.2.2. Titrasyon asitliği tayini

Öğütücüde parçalanan salamura yaprak numunelerinden 25 g örnek tartılarak 250 mL'lik balon jojeye aktarılmış ve üzeri saf su ile tamamlanıp 4 saat bekletilmiştir. Süre sonunda elde edilen çözelti filtre kağıdı ile süzülerek elde edilen filtrattan 10 mL alınmış içerisine 2-3 damla fenolfitalein damlatılarak 0.1 N NaOH ile titrasyon yapılmıştır. Sonuçlar laktik asit cinsinden g/100 mL olarak ifade edilmiştir (Cemeroğlu ve ark., 2004).

4.2.3. Tuz tayini

Salamura asma yaprağındaki tuz miktarını belirlemek için Mohr yöntemi kullanılmıştır. Öğütücüde parçalanan salamura yaprak numunelerinden 25 g örnek tartılarak 250 mL'lik balon jojeye aktarılmış ve üzeri saf su ile tamamlanıp 4 saat bekletilmiştir. Çözelti süre sonunda filtre kağıdı ile süzülerek elde edilen filtrattan 5 mL alınmış ve 1 mL %5'lik potasyum kromat çözeltisi eklenerek 0.1 N gümüş nitrat ile kiremit kırmızısı renge kadar titre edilmiş ve sarfedilen gümüş nitrat miktarı üzerinden çözeltideki tuz miktarı (%) belirlenmiştir (Cemeroğlu ve ark., 2004).

4.2.4. Toplam fenolik bileşik tayini

Toplam fenolik madde tayini Folin-Ciocalteu (FC) yöntemi uygulanarak gerçekleştirilmiştir. Salamura asma yapraklarındaki fenolik bileşikler farklı çözücüler içerisinde ekstrakte edilerek toplam fenolik madde miktarının çözücü türüne göre değişimi incelenmek istenmiştir. Çözücü olarak su, etanol ve metanol kullanılarak 3 ayrı ekstrakt elde edilmiştir. Yaprak numuneleri tüpler içerisine 1 g olarak tartılmış ve toplam hacim 50 mL olacak şekilde üzerine saf su, %80'lik etanol, %70'lik metanol ilave edilmiştir. Hazırlanan örnekler 1 gün oda sıcaklığında bekletilmiş ve süre sonunda filtre edilerek ekstraktlar hazırlanmıştır. Hazırlanan ekstraktlardan tüp içerisine 100 µL alınarak üzerine 200 µL Folin-Ciocalteu reaktifi ve 2 mL saf su ilave edilerek oda sıcaklığında 3 dk bekletilmiştir. Süre sonunda karışıma sodyum karbonat (Na_2CO_3) çözeltisi (%20'lik) ilave edilerek vorteks ile karıştırılmış ve oda sıcaklığında 1 saat inkübe edildikten sonra spektrofotometre ile 765 nm'de absorbansları okunmuştur. Standart olarak kullanılan gallik asidin farklı derişimleri (0, 50, 100, 150, 250, 350, 500 mg/L) kalibrasyon eğrisi oluşturulmuştur. Fenolik madde miktarı oluşturulan kalibrasyon eğrisi kullanılarak hesaplanmış ve toplam fenolik madde miktarı mg GAE/g olarak verilmiştir (Zoral ve Turgay, 2014; Doğan ve ark., 2017).

4.2.5. Katyon radikali giderme aktivitesi (ABTS^{•+})

Analiz için 7 mM ABTS ve 2.45 mM $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ çözeltisi hazırlanarak ABTS stok çözelti için 1:1 oranında karıştırılmıştır. Hazırlanan çözelti oda sıcaklığında, karanlık ortamda 16 saat bekletilmiştir. 734 nm'de 0.700 ± 2 absorbans değeri elde edilecek şekilde 1 mL stok çözelti 54 mL etil alkol ile seyreltilerek çalışma çözeltisi hazırlanmıştır. Saf su, %80'lik etanol ve %70'lik metanol ile hazırlanan ekstraktlardan 40 µL alınarak üzerine 4 mL ABTS ilave edilerek oda sıcaklığında, karanlık ortamda 6 dk bekletilmiştir. Süre sonunda spektrofotometre ile 734 nm'de absorbans değerleri okunmuştur. ABTS değerleri hazırlanan kalibrasyon eğrisine göre mg TE/g olarak hesaplanmıştır. Kalibrasyon eğrisi için standart olarak kullanılan troloksun farklı derişimleri kullanılmıştır (0, 30, 60, 120, 240, 360, 480, 500 mg/L) (Re ve ark., 1999).

4.2.6. Serbest radikali giderme aktivitesi (DPPH•)

Analiz için 0.06 mM DPPH çözeltisi hazırlanmıştır. Çözelti 4°C’de karanlıkta 1 saat bekletilmiştir. Saf su, %80’lik etanol ve %70’lik metanol ile hazırlanan ekstraktlardan 100 µL tüp içerisine alınmış ve üzerine 3.9 mL hazırlanan DPPH çözeltisinden eklenerek vorteksle karıştırılmış ve 30 dk karanlıkta bekletilmiştir. Süre sonunda örneklerin absorbans değerleri 517 nm’de spektrofotometrede ölçülmüştür. Kullanılan troloksun farklı derişimleri ile (0, 15, 30, 60, 120, 240, 250 mg/L) kalibrasyon eğrisi elde edilmiş ve sonuçlar bu eğriye göre mg TE/g olarak hesaplanmıştır (Topuz, 2019).

4.2.7. Renk tayini

Örneklerin renk tayini, objektif ölçüm yöntemi kullanılarak Minolta CR300 renk ölçer cihazı ile üç farklı noktadan L*, a*, b* değerlerinin (Hunter kolorimetresi) ölçülmesiyle gerçekleştirilmiştir (Cemeroğlu ve ark., 2004).

Cihazda okunan;

L* değeri: (0) siyahlığı, (50) griliği, (100) beyazlığı,

a* değeri: (+) kırmızılığı, (-) yeşilliği,

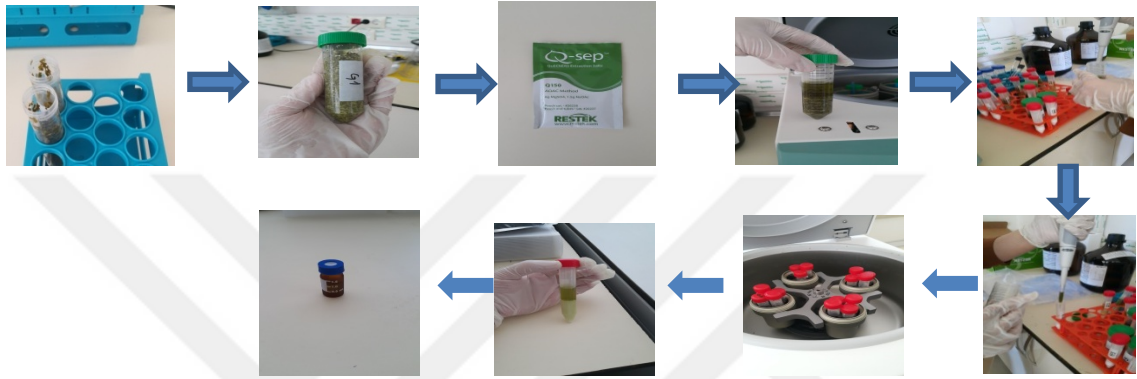
b* değeri: (+) sarılığı, (-) maviliği ifade etmektedir.

4.2.8. Pestisit analizi

Salamura asma yapraklarının pestisit tayini Quechers yöntemi uygulanarak gerçekleştirilmiştir. Bu metot ekstraksiyon ve yıkama (clean-up) olmak üzere iki aşamadan oluşmaktadır.

Ekstraksiyon işlemi; salamura asma yapraklarından ekstraksiyon kabına 15 g tartım yapılmış ve üzerine 15 mL %1 asetik asitli asetonitril eklenip karıştırılmıştır. Örnek içerisine tuz A karışımı (6 mg MgSO₄+1.5 g NaOA) eklenerek hızlıca 1 dk karıştırılmış daha sonra 4000 rpm’de 5 dk santirifüj edilmiştir.

Clean up işlemi: Süre sonunda santrifüjlenen örneğin üst kısımda bulunan sıvı kısımdan pipetle 8 ml alınarak içerisinde tuz B karışımı (1.2 MgSO₄+400 mg PSA+400 mg C18) bulunan tüplere doldurulmuştur. Tüpler 4000 rpm’de 5 dk santrifüj edilmiştir. Santrifüj işlemi sonunda örnek şırınga ile çekilerek 0.20 µm filtreden geçirilip viallere 1-1.5 mL alınmıştır. Hazırlanan örnekler karıştırılarak pestisit analizi için 20-22 °C’de LC-MS’de okuma yapılmıştır.



Şekil.4. 1. Pestisit analizinde ekstraksiyon aşaması

Örneklerin kalıntı analizleri TOGÜ Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Uygulama ve Araştırma Merkezi'nde LC-MS/MS kullanılarak yapılmıştır. LC analizi, degazör (DGU-20A3R), pompa (LC-30AD), otomatik örnekleyici (SIL-20A) ve kolon fırını (CTO-10AS VP) ile donatılmış kromatografi sistemi (Shimadzu, Kyoto, Japonya) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. MS/MS analizi, LCMS-8050 üçlü dört kutuplu tandem kütle spektrometresi (Shimadzu, Kyoto, Japonya) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Cihaz parametreleri Çizelge 4. 1'de verilmiştir.

Çizelge 4. 1. LC-MS/MS koşulları

Mobil faz A	Distile su+5 mmol amonyum format
Mobil faz B	Metanol+5 mmol amonyum format
Mobil faz akışı	0.4 mL/min
Kolon	C18 Inertsil ODS-4; 3µm; 2.1×150mm
Gradient	Zaman (dk) %A %B
	0-3 95 5
	3.01-6 40 60
	6.01-7 30 70
	7.01-8.50 20 80
	8.51-15 95 5
Kolon fırın sıcaklığı	35°C
Enjeksiyon hacmi	10 µl
MS gaz sıcaklığı	300°C
MS gaz akışı	10 L/dk
Nebuzilatör basıncı	270 kPa
Oda sıcaklığı	20°C

4.2.9. İstatiksel analiz

Araştırma sonuçlarının istatiksel değerlendirmesi SPSS (versiyon 21) istatistik programı aracılığıyla yapılmıştır.

5. BULGULAR ve TARTIŞMA

5.1. pH Değerleri, Toplam Asitlik ve Tuz Miktarları

Narince salamura asma yapraklarının pH, toplam asitlik ve tuz değerleri Çizelge 5.1’de verilmiştir.

Çizelge 5.1.Salamura asma yapraklarının pH, toplam asitlik ve tuz değerleri

Örnek adı	pH	Toplam asitlik (%)*	Tuz (g/100g)
E1	3.83±0.01	0.56±0.05	15.83±0.07
E2	3.47±0.01	1.28±0.05	16.19±0.18
E3	3.95±0.01	0.48±0.05	10.92±0.07
E4	3.83±0.01	0.30±0.05	13.81±0.23
E5	3.71±0.01	0.56±0.05	15.44±0.12
E6	3.71±0.01	0.74±0.10	18.33±0.07
E7	3.56±0.01	0.68±0.05	12.79±0.14
E8	3.65±0.01	0.86±0.05	17.00±0.07
E9	3.48±0.01	1.16±0.09	17.36±0.18
E10	3.63±0.01	0.30±0.05	16.77±0.14
E11	3.31±0.01	0.98±0.09	23.67±0.07
E12	3.43±0.01	1.01±0.05	13.77±0.18
G1	3.54±0.01	1.72±0.05	16.89±0.18
G2	3.46±0.01	1.57±0.05	22.97±0.18
G3	3.42±0.01	1.49±0.10	22.43±0.18
Ortalama	3.60	0.92	16.94

Sonuçlar, ortalama ± standart sapma şeklinde verilmiştir.

*Laktik asit cinsinden

Salamura asma yapraklarının pH değerleri 3.31-3.83 aralığında belirlenmiş olup ve ortalama pH değeri 3.60’dır. Üretim şeklinin endüstriyel ya da geleneksel metotlarla olmasının pH değeri üzerinde etkili olmadığı görülmektedir. Salamura yaprakların toplam asitlik değerleri (laktik asit cinsinden) %0.30-1.72 arasında saptanmıştır. Ortalama toplam asitlik değeri %0.92’dir. Geleneksel metotla üretilen salamura yaprakların (G1, G2, G3) toplam asitlik değerinin daha yüksek olduğu görülmektedir. Elde edilen analiz sonuçlarına göre tuz miktarı %10.92-23.67 gibi geniş bir aralıkta bulunmuştur. Tuz miktarının ortalama değeri %16.94’dür.

Laktik asit bakterileri ortamda bulunan karbonhidratları parçalayarak homofermentatif ve heterofermentatif özelliklerine göre şekeri laktik asit veya laktik asit, CO₂, asetik asit ve etanole dönüştürürler. Laktik asit bakterilerinin temel antimikrobiyal etkisi laktik asit üretimi ve bunun sonucunda ortam pH'sındaki düşüştür (Tokatlı, 2013). Asma yapraklarında gerçekleşen fermentasyon sonucunda ortamdaki laktik asitin artmasıyla toplam asitlik artmış ve pH düşmüştür.

Gülcü ve Demirci (2011) salamuraya işlenen asma yapraklarının bazı kalite belirleyici özelliklerini araştırmışlardır. %14.5 tuz+%1 sitrik asit ve %10 tuz+%1 sitrik asit ile hazırlanan iki farklı salamura kullanılarak fermentasyona bırakılan Yapıncak, Narince, Trakya İlkeren ve Tekirdağ çekirdeksizi üzerinde yapılan çalışma sonuçlarına göre pH değerleri incelendiğinde, salamura Narince çeşidinin pH değerleri diğer çeşitlere göre daha yüksek bulunurken (3.10-3.18), en düşük pH değeri Trakya İlkeren çeşidine aittir (2.82-2.79). Toplam asitlik değeri %0.94-1.30 aralığında tespit edilmiştir. İndirgen şeker miktarları %0.03-0.10 aralığında değişim gösterirken en yüksek değer %10 tuz+%1 sitrik asit salamuralı Narince ve %14.5 tuz+%1 sitrik asit salamuralı Trakya İlkeren çeşidine aittir.

Fırat ve Çetin (2014) yaptıkları çalışmada salamura asma yapraklarının bazı kimyasal özelliklerini araştırmışlardır. Çalışma kapsamında 48 farklı asma yaprağı örneği kullanılmıştır. Salamura yaprakların tuz değerleri ortalama %12.62; toplam asitlik değerleri ortalama %1.31; pH değerleri ortalama 3.36 olarak saptanmıştır.

İç ve Denli (1997), 1995-1996 yıllarında Sultani üzüm çeşidine ait asma yapraklarını salamuraya işlemiş ve 4 ve 8 hafta süreyle fermentasyona bırakmıştır. Salamuralarda pH, titrasyon asitliği, tuz ve indirgen şeker değişimleri gözlemlenmiştir. 1. ve 2. yıl ortalama değerleri sırasıyla, pH; 3.20-3.23, 3.09-3.17, titrasyon asitliği %0.81-0.98, %0.80-0.93, tuz %3.78-3.68, %3.89-3.64, indirgen şeker %0.49-0.43, %0.34-0.26 olarak tespit edilmiştir.

Toplam asitlik ve pH değerleri yapılan çalışmalarla paralellik gösterirken tuz değerleri yaptığımız çalışmada daha yüksek tespit edilmiştir.

5.2. Renk Değeri

Narince salamura asma yapraklarının renk tayini sonuçları Çizelge 5.2’de verilmiştir.

Çizelge 5.2. Salamura asma yapraklarının renk değerleri

Örnek adı	L*	a*	b*
E1	43.09±0.80 ^c	-3.07±0.25 ^{cd}	41.19±1.10 ^{cd}
E2	43.20±0.86 ^c	-1.68±0.40 ^a	42.20±0.40 ^c
E3	40.02±0.70 ^g	-2.25±0.10 ^b	32.61±1.39 ^g
E4	50.67±0.54 ^a	-2.82±0.06 ^c	54.82±1.28 ^a
E5	42.61±0.31 ^e	-2.88±0.11 ^c	39.95±0.43 ^{de}
E6	40.27±0.59 ^g	-2.30±0.11 ^b	35.54±1.27 ^f
E7	41.30±0.26 ^f	-3.34±0.05 ^d	45.90±1.03 ^b
E8	35.66±0.72 ⁱ	-2.80±0.27 ^c	35.62±1.04 ^f
E9	44.24±0.31 ^d	-4.53±0.17 ^h	40.81±0.62 ^{cde}
E10	37.29±0.30 ^h	-2.23±0.05 ^b	37.46±0.41 ^f
E11	45.60±0.11 ^b	-4.02±0.03 ^f	39.24±0.71 ^e
E12	44.48±0.28 ^{cd}	-4.47±0.01 ^{gh}	40.10±0.08 ^{de}
G1	50.22±0.46 ^a	-4.20±0.09 ^{fg}	45.63±1.05 ^b
G2	43.22±0.16 ^e	-3.73±0.13 ^e	36.03±0.70 ^f
G3	45.19±0.15 ^{bc}	-4.38±0.03 ^{gh}	42.25±0.42 ^c

*Aynı sütundaki küçük harfler yaprak çeşitleri arasındaki istatistiksel farkı göstermektedir (P<0.05)

L* değeri parlaklığı, a*/a kırmızılık, -a*/-a yeşillik ve b*/b sarılık, -b*/-b, mavilik ifade etmektedir (Anonim, 2014). Renk ölçümü sonucunda L* değeri 35.66-45.60; a* değeri -4.38 ve -1.68; b* değeri 32.61-54.82 aralığında saptanmıştır. Asma yapraklarının fermentasyonu sonucunda renk değişimi görülmekte renk yeşilden sarıya değişmektedir. E4 örneği L* (parlaklık) ve b* (sarılık) özellikleri bakımından en yüksek değeri alırken, E2 örneği a*(yeşillik) özellikleri bakımından en yüksek değeri almıştır.

Klorofilin birçok türü bulunmakla birlikte en önemlileri klorofil a ve klorofil b’dir. En önemli görevleri bitkide fotosentez esnasında güneş enerjisinin kimyasal enerjiye dönüşümünü sağlamaktır. Güneş ışınları farklı dalga boylarında klorofil a ve klorofil b tarafından absorblanmakta ve iki klorofil birbirini tamamlamaktadır. 500-600 nm arasındaki spektral bölgede ışık çok az absorblanır ve çoğu yansıtılır bu sebeple bitkiler

yeşil renkli görünür (Ergün, 2003). Klorofil pigmentleri gıdalara uygulanan işlemler sırasında (ısı, ışık, asit vb.) yıkıma uğramakta ve bitkide renk değişimleri görülmektedir. Fermantasyon etkisiyle de ortamdaki laktik asit artmakta ve yaprağa rengini veren klorofil asit etkisiyle yıkıma uğramaktadır. Bunun sonucunda klorofil feofitin ve feoforbidlere dönüşmekte ve yaprakların yeşil rengini kaybetmesiyle parlak yeşil yerine mat yeşilden zeytin sarısına renk değişimi görülmektedir (Kazancı, 2008).

Yapıncak, Narince, Trakya İlkeren ve Tekirdağ Çekirdeksiz çeşitlerinin renk analizi yapıldığı bir çalışmada, L* değerleri 28.84 ile 38.48; a* değerleri -2.69 ile -1.44; b* değerleri 16.23 ile 21.73 arasında tespit edilmiştir (Gülcü ve Demirci, 2011).

5.3. Toplam Fenolik Bileşik Miktarı

Narince çeşidine ait salamura asma yapraklarının toplam fenolik madde miktarları Çizelge 5.3'te verilmiştir.

Çizelge 5.3. Salamura asma yapraklarının toplam fenolik madde miktarı (mg GAE/g)

Örnek adı	Saf su	%80 etil alkol	%70 metil alkol
E1	1.26±0.13 ^{Bj}	5.00±0.57 ^{Afgh}	5.28±0.16 ^{Ai}
E2	2.85±0.25 ^{Bf}	6.23±0.39 ^{Ac}	6.15±0.40 ^{Agh}
E3	0.55±0.06 ^{Ck}	3.98±0.16 ^{Ah}	3.49±0.03 ^{Bj}
E4	1.55±0.16 ^{Cij}	4.90±0.05 ^{Bgh}	5.78±0.43 ^{Ahi}
E5	1.51±0.13 ^{Bij}	5.28±0.40 ^{Aefg}	5.16±0.04 ^{Ai}
E6	2.12±0.09 ^{Cgh}	6.17±0.03 ^{Bef}	6.86±0.27 ^{Ag}
E7	2.24±0.03 ^{Bg}	5.99±0.05 ^{Aefg}	6.54±0.45 ^{Agh}
E8	3.25±0.09 ^{Ce}	9.00±0.24 ^{Ac}	7.87±0.11 ^{Bf}
E9	7.03±0.14 ^{Bb}	12.38±1.04 ^{Ab}	12.69±0.56 ^{Ac}
E10	1.76±0.08 ^{Bhi}	5.69±0.11 ^{Aefg}	5.26±0.40 ^{Ai}
E11	3.82±0.32 ^{Bd}	7.69±0.59 ^{Ad}	8.88±0.48 ^{Ac}
E12	5.97±0.05 ^{Bc}	12.19±0.68 ^{Ab}	11.11±0.53 ^{Ad}
G1	7.60±0.18 ^{Ba}	14.54±0.40 ^{Aa}	15.33±0.35 ^{Ab}
G2	5.71±0.37 ^{Bc}	15.66±0.59 ^{Aa}	16.85±0.45 ^{Aa}
G3	7.81±0.30 ^{Ca}	15.15±0.91 ^{Aa}	12.15±0.25 ^{Bc}

*Aynı sütunda bulunan küçük harfler örnekler arasındaki farkı, aynı satırdaki büyük harfler çözücüler arasındaki farkı göstermektedir (P<0.05).

Toplam fenolik madde miktarı çözücü olarak saf suyun kullanıldığı salamura asma yapraklarında etil alkol ve metil alkol kullanılarak elde edilenlere göre daha düşük olarak belirlenmiştir. Saf su kullanılarak elde edilen ekstralarda toplam fenolik madde miktarı 0.55-7.81 mg GAE/g aralığında belirlenmiştir. Etil alkol veya metil alkolün çözücü olarak kullanıldığı örneklerin toplam fenolik madde miktarı birbirine yakın tespit edilmiştir. Her iki çözücü için de en yüksek fenolik madde miktarının G2 salamura asma yaprağında olduğu tespit edilmiştir. Toplam fenolik madde miktarı etil alkol ekstraktlarında 4.90-15.66 mg GAE/g, metil alkol ekstralarında ise 3.49-16.85 mg GAE/g aralığında belirlenmiştir.

E1, E2, E5, E7, E9, E10, E11, E12, G1, G2 örneklerinin etil alkol ve metil alkol ekstraktlarının toplam fenolik madde miktarları arasındaki fark istatistiksel olarak önemsiz ($P>0.05$), bu örneklerin su ekstraktları ile arasındaki fark ise istatistiksel olarak önemli bulunmuştur ($P<0.05$). E3, E4, E6, E8, G3 örneklerinin su, etil alkol ve metil alkol ekstraktlarının toplam fenolik madde miktarları arasındaki farklar ise istatistiksel olarak önemli bulunmuştur ($P<0.05$).

Çözücü olarak saf suyun kullanıldığı G1 ve G3; G2 ve E12; E6 ve E7; E6 ve E10; E4, E5 ve E10; E1, E4 ve E5 örneklerinin toplam fenolik madde miktarları arasındaki farklar istatistiksel olarak önemsiz bulunmuştur ($P>0.05$).

Çözücü olarak etil alkolün kullanıldığı G1, G2 ve G3; E9 ve E12; E2, E5, E7 ve E10; E1, E5, E6, E7 ve E10; E1, E4, E5, E7 ve E10; E1, E3 ve E4 örneklerinin toplam fenolik madde miktarları arasındaki farklar istatistiksel olarak önemsiz bulunmuştur ($P>0.05$).

Çözücü olarak metil alkolün kullanıldığı E9 ve G3; E2, E6 ve E7; E2, E4 ve E7; E1, E4, E5 ve E10 örneklerinin toplam fenolik madde miktarları arasındaki farklar istatistiksel olarak önemsiz bulunmuştur ($P>0.05$).

5.4. Katyon Radikali Giderme Aktivitesi (ABTS^{•+})

Narince salamura asma yapraklarının antioksidan aktivitesi Çizelge 5.4'te verilmiştir.

Çizelge 5. 4.Salamura asma yapraklarının katyon radikali giderme aktivitesi (mg TE/g)

Örnek adı	Saf su	%80 etil alkol	%70 metil alkol
E1	2.82±0.42 ^{Aef}	4.80±0.32 ^{Agh}	5.67±1.77 ^{Agh}
E2	3.02±0.78 ^{Cdef}	12.02±0.64 ^{Ae}	8.15±0.95 ^{Bef}
E3	2.25±0.18 ^{Bg}	2.75±0.04 ^{Ah}	3.57±0.42 ^{Ah}
E4	1.95±0.39 ^{Cfg}	5.27±0.28 ^{Bg}	8.00±0.60 ^{Aef}
E5	2.17±0.21 ^{Bf}	4.95±0.95 ^{Bg}	8.30±1.52 ^{Aef}
E6	4.25±0.74 ^{Bde}	7.6±0.67 ^{ABf}	10.90±1.66 ^{Ad}
E7	3.72±1.06 ^{Adef}	7.8±2.65 ^{Af}	8.42±0.07 ^{Ae}
E8	4.65±0.88 ^{Bde}	9.42±1.13 ^{Af}	11.37±0.28 ^{Ad}
E9	12.42±0.35 ^{Bb}	16.95±1.03 ^{Ad}	18.15±0.25 ^{Ac}
E10	1.87±0.14 ^{Bfg}	7.75±0.39 ^{Af}	5.95±1.10 ^{Afg}
E11	4.82±0.14 ^{Bd}	12.10±0.67 ^{Ae}	11.40±0.53 ^{Ad}
E12	9.55±0.39 ^{Cc}	20.52±1.20 ^{Bc}	25.05±1.38 ^{Aa}
G1	12.02±1.34 ^{Bb}	22.45±0.25 ^{Abc}	22.07±1.06 ^{Ab}
G2	15.42±1.56 ^{Ba}	24.85±0.53 ^{Aa}	22.17±0.85 ^{Ab}
G3	9.22±1.48 ^{Cc}	24.32±0.71 ^{Aab}	17.35±0.95 ^{Bc}

*Aynı sütunda bulunan küçük harfler örnekler arasındaki farkı, aynı satırdaki büyük harfler çözücüler arasındaki farkı göstermektedir (P<0.05).

Çözücü olarak saf suyun kullanıldığı salamura asma yaprağı ekstraktlarında katyon radikali giderme aktivitesi etil alkol ve metil alkol ekstraktlarından daha düşük olarak saptanmıştır. Saf su kullanılarak elde edilen ekstraktlarda katyon radikali giderme aktivitesi 1.87-15.42 mg TE/g aralığında belirlenmiştir. Etil alkol veya metil alkolün kullanıldığı ekstraktların katyon radikali giderme aktivitelerinin birbirine yakın olduğu tespit edilmiştir. Katyon radikali giderme aktivitesi etil alkol ekstraktlarında 2.75-24.85 mg TE/g aralığında, metil alkol ekstraktlarında ise 3.57-25.05 mg TE/g aralığında belirlenmiştir.

E1 ve E7 örneklerinin katyon radikali giderme aktiviteleri arasında fark istatistiksel olarak önemsiz bulunmuştur (P>0.05). E2, E4, E12 ve G3 örneklerinin katyon radikali giderme aktiviteleri arasındaki fark istatistiksel olarak önemli bulunmuştur (P<0.05). E3, E8, E9, E10, E11, G1 ve G2 örneklerinin etil alkol ve metil alkol ekstraktlarının antioksidan aktiviteleri arasındaki fark istatistiksel olarak önemsiz (P>0.05), bu örneklerin su

ekstraktları ile arasındaki fark ise istatistiksel olarak önemli bulunmuştur ($P<0.05$). E5 örneğinin saf su ve etil alkol ekstraktlarının katyon radikali giderme aktiviteleri arasındaki fark istatistiksel olarak önemsiz ($P>0.05$), bu örneğin metil alkol ekstraktı ile saf su ve etil alkol ekstraktları arasındaki fark ise istatistiksel olarak önemli bulunmuştur ($P<0.05$). E6 örneğinin saf su ve etil alkol ekstraktlarının ve etil alkol ve metil alkol ekstraktlarının katyon radikali giderme aktiviteleri arasındaki fark istatistiksel olarak önemsiz bulunmuştur ($P>0.05$).

Çözücü olarak saf suyun kullanıldığı E9 ve G1; E12 ve G3; E2, E6, E7, E8 ve E11; E1, E2, E6, E7 ve E8; E1, E2, E5, E7 ve E10; E3, E4 ve E10 örneklerinin katyon radikali giderme aktivitesi arasındaki farklar istatistiksel olarak önemsiz bulunmuştur ($P>0.05$).

Etil alkolün çözücü olarak kullanıldığı G2 ve G3; E12 ve G1; E2 ve E11; E6, E7, E8 ve E10; E1, E4 ve E5; E1 ve E3 örneklerindeki katyon radikali giderme aktiviteleri arasındaki farklar istatistiksel olarak önemsiz bulunmuştur ($P>0.05$).

Metil alkolün çözücü olarak kullanıldığı G1 ve G2; E9 ve G3; E6, E8 ve E11; E2, E4, E5 ve E7; E2, E4 ve E5; E1 ve E10; E1 ve E3 örneklerindeki katyon radikali giderme aktiviteleri arasındaki farklar istatistiksel olarak önemsiz bulunmuştur ($P>0.05$).

5.5. Serbest Radikali Giderme Aktivitesi (DPPH●)

Salamura asma yapraklarının serbest radikali giderme aktivitesi Çizelge 5.5.'te verilmiştir. Serbest radikali giderme aktivitesi çözücü olarak saf suyun kullanıldığı salamura asma yapraklarında (E10 örneği dışında) etil alkol ve metil alkol kullanılarak elde edilenlere göre daha düşük olarak belirlenmiştir. Saf su kullanılarak elde edilen ekstraktlarda serbest radikali giderme aktivitesi 2.89-8.89 mg TE/g aralığında belirlenmiştir. Serbest radikali giderme aktivitesi etil alkol ekstraktlarında 5.46-10.57 mg TE/g aralığında, metil alkolde ekstraktlarında ise 6.33-12.13 mg TE/g aralığında tespit edilmiştir. Her üç çözücüde de en yüksek serbest radikali giderme aktivitesi G1 örneğinde tespit edilmiştir.

Çizelge 5.5. Salamura asma yapraklarının serbest radikali giderme aktivitesi (mg TE/g)

Örnek adı	Saf su	%80etil alkol	%70 metil alkol
E1	3.60±0.35 ^{Bg}	5.69±0.06 ^{Ag}	6.81±0.49 ^{Agh}
E2	4.07±0.55 ^{Bfg}	6.56±0.02 ^{Aef}	7.32±0.27 ^{Ag}
E3	2.89±0.18 ^{Bh}	6.96±0.51 ^{Ae}	6.33±0.45 ^{Ah}
E4	4.39±0.06 ^{Cef}	8.26±0.20 ^{Bd}	9.15±0.04 ^{Ade}
E5	4.58±0.06 ^{Cef}	6.04±0.16 ^{Bfg}	7.01±0.39 ^{Ag}
E6	4.60±0.59 ^{Cef}	7.26±0.04 ^{Be}	8.57±0.20 ^{Aef}
E7	4.33±0.06 ^{Bef}	6.56±0.33 ^{Aef}	7.24±0.27 ^{Ag}
E8	4.97±0.29 ^{Cde}	7.06±0.41 ^{Be}	8.19±0.14 ^{Af}
E9	3.93±0.08 ^{Bfg}	9.65±0.24 ^{Abc}	10.46±0.39 ^{Ab}
E10	7.85±0.51 ^{Bb}	5.46±0.31 ^{Ag}	7.18±0.27 ^{Ag}
E11	5.36±0.02 ^{Cd}	7.14±0.10 ^{Be}	8.57±0.47 ^{Aef}
E12	7.39±0.06 ^{Cb}	10.19±0.14 ^{Aab}	9.76±0.04 ^{Bcd}
G1	8.89±0.06 ^{Ca}	10.57±0.20 ^{Ba}	12.13±0.04 ^{Aa}
G2	8.60±0.47 ^{Ba}	9.43±0.31 ^{Bc}	11.71±0.08 ^{Aa}
G3	6.42±0.33 ^{Bc}	9.60±0.67 ^{Abc}	10.17±0.22 ^{Abc}

* Aynı sütunda bulunan küçük harfler örnekler arasındaki farkı, aynı satırdaki büyük harfler çözücüler arasındaki farkı göstermektedir (P<0.05).

E4, E5, E6, E8, E11, E12 ve G1 örneklerinin serbest radikali giderme aktiviteleri arasında fark istatistiksel olarak önemli bulunmuştur (P<0.05). E1, E2, E3, E7, E9, E10 ve G3 örneklerinin etil alkol ve metil alkol ekstraktlarının serbest radikali giderme aktiviteleri arasındaki fark istatistiksel olarak önemsiz (P>0.05), bu örneklerin su ekstraktları ile metil ve etil alkol ekstraktlarının farkı ise istatistiksel olarak önemli bulunmuştur (P<0.05). G2 örneğinin çözücünün saf su ve etil alkol olduğu serbest radikali giderme aktiviteleri arasındaki fark istatistiksel olarak önemsiz (P>0.05), bu örneğin metil alkol ekstraktının saf su ve etil alkol ekstraktlarından farkı ise istatistiksel olarak önemli bulunmuştur (P<0.05).

Çözücü olarak saf suyun kullanıldığı G1 ve G2; E8 ve E11; E4, E5, E6, E7 ve E8; E2, E4, E5, E6, E7 ve E9; E1, E2 ve E9 örneklerinin serbest radikali giderme aktiviteleri arasındaki farklar istatistiksel olarak önemsiz bulunmuştur (P>0.05).

Çözücü olarak etil alkolün kullanıldığı E12 ve G1; E12 ve G3; E9, G2 ve G3; E2, E3, E6, E7, E8 ve E11; E2 ve E5; E1, E5 ve E10 örneklerinin serbest radikali giderme aktiviteleri arasındaki farklar istatistiksel olarak önemsiz bulunmuştur (P>0.05).

Çözücü olarak metil alkolün kullanıldığı G1 ve G2; E9 ve G3; E12 ve G3; E4 ve E12; E4, E6 ve E11; E6, E8 ve E11; E1, E2, E5, E7 ve E10; E1 ve E3 örneklerinin serbest radikali giderme aktiviteleri arasındaki farklar istatistiksel olarak önemsiz bulunmuştur ($P>0.05$).

Çizelge 5.6'da toplam fenolik madde miktarı ile katyon radikali giderme aktivitesi (ABTS), toplam fenolik madde miktarı ile serbest radikali giderme aktivitesi (DPPH), katyon radikali giderme aktivitesi (ABTS) ile serbest radikali giderme aktivitesi (DPPH) arasındaki korelasyon katsayıları verilmiştir. E10 örneğinde, toplam fenolik madde miktarı ile ABTS ve ABTS ile DPPH arasında ters yönlü bir ilişki olduğu tespit edilmiştir. E10 dışındaki tüm örneklerde toplam fenolik madde miktarı ile ABTS, toplam fenolik madde ile DPPH ve ABTS ile DPPH arasında pozitif korelasyon görülmektedir.

Çizelge 5. 6. Korelasyon sonuçları

Örnek adı	Korelasyon kat sayısı		
	Toplam fenolik madde ile ABTS	Toplam fenolik madde ile DPPH	ABTS ile DPPH
E1	0.824	0.931	0.770
E2	0.877	0.939	0.741
E3	0.922	0.991	0.894
E4	0.959	0.853	0.753
E5	0.796	0.885	0.884
E6	0.903	0.969	0.936
E7	0.872	0.972	0.913
E8	0.865	0.939	0.971
E9	0.978	0.969	0.974
E10	0.971	-0.735	-0.838
E11	0.919	0.966	0.827
E12	0.902	0.987	0.900
G1	0.985	0.917	0.848
G2	0.907	0.769	0.444
G3	0.993	0.840	0.789

5.6. Pestisit Analizi

Yapılan pestisit analizinde 243 pestisit etken maddesinden 15 tanesine rastlanmış ve 8 pestisit etken maddesi MRL değerinin üzerinde tespit edilmiştir. Çalışmada 15 adet örneğin her birinde en az 1 adet pestisit kalıntısına rastlanmıştır. Amitraz, insektisit ve

akarisit olarak kullanılan kontak ve solunum etkili bir kimyasaldır. Hayvanlarda dış parazit ve bal arılarında varroa karşı kullanılmaktadır (Tüze, 2004). Ethiofencarb, insektisit ve akarisit olarak kullanılmaktadır (Anonim, 2012b). Ethiofencarb ve amitraz Türk Gıda Kodeksi Pestisitlerin Maksimum Kalıntı Limitleri Yönetmeliği' ne göre Türkiye'de kullanımı sonlandırılan yasaklı pestisitler listesinde yer almaktadır. Azoxystrobin, boscalid, carboxin, cyhalothrin, metalaxyl m, methacrifos, pyraclostrobin, pyrimethanil, triticonazole fungusit; amitraz, cypermethrin, ethiofencarb, isocarbofos, methacrifos insektisit olarak kullanılan tarım ilaçlarıdır (Anonim, 2021). Bağcılıkta azoxystrobin, bağ mildiyösü, bağ küllemesi ve kurşuni küf ile mücadelede; boscalid, bağ küllemesi ve kurşuni küf ile mücadelede; cypermethrin, salkım güvesine karşı; cyhalothrin, salkım güvesi ve bağ maymuncuğuna karşı; metalaxyl m, bağ mildiyösüyle mücadelede; metrafenone bağ küllemesine karşı; pyraclostrobin; bağ mildiyösü ve bağ küllemesiyle mücadelede; pyrimethanil ise kurşuni küfe karşı kullanılmaktadır (Anonim,2015). Carboxin buğday, arpa ve pamukta çökerten hastalığı için kullanılmaktadır. Triticonazole mısır, buğday ve arpa hastalıklarına karşı kullanılmaktadır. Hexythiazox, bağcılıkta kırmızı örümcek hastalığında kullanılan bir tür akarisitir (Anonim, 2015).

MRL değerlerine göre en yüksek madde miktarları sırasıyla, cyhalothrin> pyraclostrobin> boscalid> pyrimethanil şeklindedir. Etken maddeler içerisinde en yüksek değerler sırası ile 0.316 mg/kg, 0.294 mg/kg, ve 0.215 mg/kg'dır. En çok rastlanan pestisit etken maddesi sırasıyla, ethiofencarb> isocarbofos > cyhalothrin'dir. Yasaklı olmasına rağmen ethiofencarb bütün, amitraz 1, hexythiazox 1, methacrifos 3, isocarbofos 7 salamura yaprak örneğinde belirlenmiştir. Boscalid 3 salamura yaprak örneğinde 3.5-21.5, cyhalothrin 5 salamura yaprak örneğinde 4.5-15.8, metrafenone 1 salamura yaprak örneğinde 3.9, pyrimethanil 1 salamura yaprak örneğinde 6.2 kat MRL değerinden daha yüksek olarak saptanmıştır. En fazla pestisit kalıntısı bulunan örnekler E1 ve E2 örnekleri iken en az pestisit kalıntısına rastlanan örnekler E6 ve G3 örnekleridir (Çizelge 5.7).

Bakırcı ve ark. (2019) yapmış oldukları çalışmada 2017 yılında Manisa ilinden toplanan 232 asma yaprağı örneğini pestisit kalıntı yönünden sıvı kromatografisi-tandem kütle spektrometresi (LC-MS/MS) ile QuEChERS yöntemi kullanılarak incelemiş ve çalışma

neticesinde 42 farklı pestisit çeşidine ve 210 farklı sonuca ulaşmışlardır. Tespit edilen pestisit etken maddelerinin 92 tanesi MRL değeri üzerinde bulunmuştur. En yüksek miktar azoxystrobine aitken en sık rastlanan pestisit ise metalaxyl olmuştur.

Kuşaksız ve Çimer (2019) tarafından yapılan bir çalışmada, kuru (salamurasız), soğuk salamura (26.5 °C) ve sıcak salamura (80 °C) uygulanan asma yapraklarının 4 ay süren fermentasyon sonundaki kalıntı düzeyleri araştırılmıştır. Yapraklarda Tebucanozole, Metrofenone ve Pyrimethanil etken maddeli fungusitler dikkat çekmiştir. Araştırma sonuçlarına göre sıcak ve soğuk salamura uygulanan asma yapraklarında kalıntı düzeyi düşerken salamurasız yapraklarda kalıntı düzeyinin çok yüksek olduğu bildirilmiştir.



Çizelge 5. 7.Salamura asma yapraklarının pestisit değerleri (mg/kg)

Pestisit adı	MRL	E1	E2	E3	E4	E5	E6	E7	E8	E9	E10	E11	E12	G1	G2	G3
Amitraz	*	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	0.004	---	---	---	---
Azoxystrobin	0.01	---	---	---	---	---	---	0.006	---	---	---	---	---	---	---	---
Boscalid	0.01	---	0.215	---	0.040	---	---	---	---	---	0.035	---	---	---	---	---
Carboxin	0.01**	0.007	0.007	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
Cyhalothrin	0.02	0.09	0.053	0.138	---	---	---	---	---	---	0.109	---	---	---	0.316	---
Cypermethrin	0.05	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	0.276	---
Ethiofencarb	*	0.011	0.009	0.009	0.009	0.008	0.009	0.009	0.008	0.008	0.009	0.009	0.009	0.009	0.009	0.009
Hexythiazox	0.5	---	---	---	0.018	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
Isocarbofos	*	0.029	---	0.016	0.045	0.054	---	---	0.052	---	0.015	---	---	0.004	---	---
Metalaxyl M	0.05	---	0.027	0.045	---	---	---	---	0.034	---	---	---	---	---	---	---
Methacrifos	*	0.007	0.006	---	---	---	---	0.011	---	---	---	---	---	---	---	---
Metrafenone	0.01	---	---	---	---	---	---	---	0.039	---	---	---	---	---	---	---
Pyraclostrobin	0.02	---	---	---	---	---	---	---	---	---	0.294	---	0.128	---	---	---
Pyrimethanil	0.01	---	---	---	0.062	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
Triticonazole	0.01**	0.004	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---

*Türk Gıda Kodeksi Pestisitlerin Maksimum Kalıntı Limitleri Yönetmeliğinde etken madde yer almamaktadır.

**Ek-1'deki üründe ilgili pestisit için 6'ncı maddenin değerlendirmeye esas bölümünde MRL veya LOD bulunmuyor ise işlenmiş gıda için MRL olarak 0.01 mg/kg değeri kullanılır.

6. SONUÇ

Bağcılık ülkemizde çok yaygın olmakla birlikte bağcılıkla uğraşan kişilerin bilinçsiz olması ve yeterli eğitime sahip olmaması, uygun çeşit seçimi ve tarım ilacı kullanım sürecinin yeteri kadar takip edilememesi, salamura asma yaprak üretiminde yazılı belirli kalite standartlarının olmaması, üretim tekniklerinin üreticiden üreticiye farklılık göstererek standart bir üretimin yapılamaması ve bağcılıkla alakalı araştırma ve kaynakların yetersiz olması gibi sorunlar son üründe hatalara ve belirsizliklere yol açmaktadır. Üretim sırasında yapılan hatalar alandan elde edilen ürün miktarında azalmaya ve son ürün kalitesinde olumsuzluklara neden olabilmektedir.

Bağcılık alanında da diğer tarım ürünleri yetiştiriciliğinde olduğu gibi bilinçsiz tarım ilacı kullanımı ciddi bir sorun olmuştur. Zararlılarla mücadelede reçetesiz, ürünle uyumlu olmayan tarım ilacı tercihi ve gereğinden daha fazla dozda ilaç kullanımı bu sorunun temel nedenlerindendir. Tarım ilacı satışı yapan bayilerin %32'si, üreticilerin ise %56'sı zararlıları görür görmez çözüm olarak tarım ilacı kullanımını uygun görmektedir. Uzun süreli, yanlış doz ve yanlış yöntemlerle pestisit kullanımı uzun vadede yarardan çok zarar getirmektedir. Bitkide bulunan zararlıların tarım ilacına karşı duyarsızlaşması ve dayanıklılık kazanması yanlış kullanımın bir sonucu olarak karşımıza çıkmaktadır. Duyarlılık azalışı bitkinin kimyasal maddeye alışması sonucu ilacın etkinliğin azalması; dayanıklılık ise zararlının yapısında mutasyon meydana gelmesi sonucu artık kimyasal maddenin organizmaya etki etmemesi olarak ifade edilmektedir. Bu durumların sonucunda tarım ilacının etkisini göstermesi amacıyla daha fazla kimyasal madde kullanılmakta ve bitkide ciddi kalıntılara, çevre ve insan sağlığına zararlı etkiler yaratmaktadır. Türkiye'de bağ alanlarında kullanılan pestisit miktarına bakıldığında tarım alanlarında kullanılan toplam pestisit miktarının %7'sidir (Öz Arık ve ark., 2018).

Ülkemizde iç ve dış pazarda önemli yeri olan salamura asma yaprağı üretimi pestisit kalıntıları sebebiyle iç ve dış pazarda küçülme yaşayarak itibar kaybetmiş ve yerini Yunanistan'a bırakmaya başlamıştır.

Almanya'ya ihraç edilen üzüm örnekleri pestisit yönünden incelenmiş ve Greenpeace (Almanya) tarafından hazırlanan Pestisitsiz Gıda Rehberinde üzüme, tehlikeli ve riskli ürünler listesinde ilk sırada yer verilmiştir (Gazioğlu Şensoy ve ark., 2017).

Narince çeşidi asma yaprağı bölgeye ekonomik katkısı yüksek olan ve bölgenin tanıtımında önemli yeri olan coğrafi işaretli bir üründür. Ancak asma yaprağının üzümünden sonra ikincil ürün olması asma yaprağının işlenmesiyle alakalı belirlenmiş kalite standartlarının olmamasına neden olmuştur. Bu durum birbirinden farklı özellikte ve değişken kalite standartlarında son ürüne neden olmaktadır. Son yıllarda asma yaprağı üzerine çalışmalar yapılmış olsa da kaynaklar yetersiz kalmaktadır.

Bu çalışmada salamura asma yaprağıyla alakalı bazı kalite parametrelerini belirlemek, üretim ve pazarlama sorunlarına sebep olan kalıntı problemiyle alakalı veriler elde edilmek istenmiştir. Bu amaçla, endüstriyel ve geleneksel metotlarla üretilmiş Narince çeşidi salamura asma yapraklarının bazı fizikokimyasal özellikleri (pH, toplam asitlik, renk, tuz), toplam fenolik madde miktarları, antioksidan aktiviteleri ve pestisit kalıntı miktarları belirlenmiştir.

Çalışmada, salamura asma yapraklarının pH değerlerinin birbirine yakın değerler olduğu ve yaprak üretim metodunun sonuçları etkilemediği görülmektedir. Çalışmada örneklerin toplam asitlik miktarları geleneksel üretilen salamura asma yapraklarında daha yüksek bulunmuştur.

Salamura asma yapraklarının tuz miktarları endüstriyel ya da geleneksel metotlara göre farklılık göstermemektedir. Salamura asma yapraklarındaki tuz değerlerinin geniş bir aralıkta olduğu görülmekle birlikte yapraklarda yüksek oranda tuz tespit edilmiştir. Bu durum sağlık açısından risk oluşturabilmektedir.

Toplam fenolik madde miktarı ve antioksidan aktiviteleri için üç farklı çözücü kullanılmıştır (saf su, %80'lik etil alkol, %70'lik metil alkol). Antioksidan aktiviteleri ABTS ve DPPH yöntemleri kullanılarak belirlenmiştir. Kullanılan çözücülere göre sonuçlar değerlendirildiğinde etil alkol ve metil alkol kullanılarak elde edilen sonuçların birbirine yakın değerler olduğu ve saf su kullanılarak elde edilen sonuçlardan daha yüksek olduğu tespit edilmiştir.

Salamura asma yaprağının yüksek miktarda fenolik madde içermesine rağmen pestisit kalıntı miktarlarının yüksek çıkması kullanımını kısıtlamaktadır. Pestisit kalıntılarının vücutta toksik etkilere ve kronik hastalıklara neden olduğu birçok çalışmada ifade edilmektedir.

Pestisit kalıntı analizi QuEChERS metoduna göre belirlenmiş ve Türk Gıda Kodeksi Pestisitlerin Maksimum Kalıntı Limitleri Yönetmeliği'nde izin verilen maksimum kalıntı miktarlarının üzerinde pestisit etken maddeleri bulunmuştur. Ayrıca tespit edilen bazı pestisitler Türk Gıda Kodeksi Pestisitlerin Maksimum Kalıntı Limitleri Yönetmeliği'ne göre kullanımı sonlandırılan yasaklı pestisit listesinde yer almaktadır.

Elde edilen veriler değerlendirildiğinde; salamura asma yaprağı üretiminin belirli standartlara sahip olmayışı sebebiyle tuz miktarı gibi kalite parametrelerinde ciddi farklılıklar görülmüştür. Salamura asma yaprağı üretimi için diğer gıda ürünlerinde olduğu gibi standart üretim parametrelerinin belirlenmesinin güvenilir bir pazar oluşturulması açısından gerekli olduğunu göstermektedir. Ayrıca asma yaprakları için pestisit kalıntılarının ciddi risk oluşturduğu görülmektedir.

Elde edilen sonuçların Narince salamura asma yaprağının kalite özellikleriyle alakalı kapsamlı bir çalışma olması ve bundan sonra yapılacak olan araştırmalar ve çalışmalar için kaynak olması açısından önemlidir.

7. KAYNAKLAR

- Akdoğan, A., Divrikli, Ü., Elçi, Y. ve Yılmaz, Y., 2012. Bağcılıkta Kullanılan Bazı Pestisitlerin Toprakta Ekstraksiyonu ve Gc-MS İle Tayinleri. 2. Eser Analiz Çalıştayı, Karadeniz Teknik Üniversitesi.
- Aktaş, E., 2002. Bağcılığın Türkiye Ekonomisindeki Yeri. The Roll of Viniculture on Turkish Economy. Munich Personal RePEc Archive.
- Altıkat, A., Turan, T., Ekmekyapar- Torun, F., Bingöl, Z., 2009. Türkiye’de Pestisit Kullanımı ve Çevreye Olan Etkileri. Ankara Üniversitesi, Ziraat Fakültesi Dergisi. 40(2): 87-92.
- Anonim, 2009. Bahçecilik. Asma Yetiştiriciliği. Megep, Ankara.
- Anonim, 2012a. Pestisitler. Çevre Sağlığı. Milli Eğitim Bakanlığı, Ankara.
- Anonim, 2012b. Ülkemizde Bitki Koruma Ürünleri ile İlgili Yapılan Yasaklamalar. <https://isparta.tarimorman.gov.tr> [Ziyaret Tarihi: 9 Temmuz 2021]
- Anonim, 2013. Türkiye’de ve Dünya’da Tarım İlacı Kullanımı.
- Anonim, 2014. Gıdalarda Refraktif İndeks ve Renk Tayini. Erciyes Üniversitesi, Gıda Mühendisliği Bölümü, Gıda Analizleri ve Teknolojisi Laboratuvar Föyü.
- Anonim, 2015. Tarım ve Orman Bakanlığı, Gıda ve Kontrol Genel Müdürlüğü, Bitki Koruma Ürünleri Daire Başkanlığı. BKÜ veri tabanı, Zararlı Organizma Detay. <https://bku.tarimorman.gov.tr>. [Ziyaret Tarihi: 2 Haziran 2019]
- Anonim, 2016. Türk Gıda Kodeksi Pestisitlerin Maksimum Kalıntı Limitleri Yönetmeliği- Ek 2.
- Anonim, 2020a. Üzüm Değerlendirme Raporu. <https://www.tarimorman.gov.tr>. [Ziyaret Tarihi: 12 Haziran 2021]
- Anonim, 2020b. Tokat İli 2019 Yılı Tarım İstatistikleri. <https://tokat.tarimorman.gov.tr> [Ziyaret Tarihi: 12 Haziran 2021]
- Anonim, 2020c. Gıda Analizleri, pH tayini. <https://acikders.ankara.edu.tr>. [Ziyaret Tarihi: 7 Temmuz 2021]
- Anonim, 2019. Gıda Tarım ve Hayvancılık Bakanlığı, TUİK.
- Anonim, 2021a. Bitkisel Üretim Verileri. <https://www.tarimorman.gov.tr> [Ziyaret Tarihi: 13 Haziran 2021]
- Anonim, 2021c. Tarım Ürünleri Piyasaları- Üzüm. <https://www.tarimorman.gov.tr>. [Ziyaret Tarihi: 12 Haziran 2021]
- Anonim, 2021b. Gıda Tarım ve Hayvancılık Bakanlığı, TUİK.
- Atabey, T. 2016. Edirne Yöresinde Üretilen Pirinçlerde Pestisit Tayini. Namık Kemal Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, Tekirdağ.
- Bal, Gülse, S., Çallı, A., Yavuz, H. ve Buğancık, E. 2016. Salamuralık Yaprak Üreten Bağlarda Kimyasal İlaç Kullanımı, Kalıntı Sorunu ve Üretici Bilinci: Tokat Kazova. Süleyman Demirel Üniversitesi Ziraat Fakültesi Tarım Ekonomisi Bölümü. 12. Ulusal Tarım Ekonomisi Kongresi.
- Bakırcı Türküöz, G., Çınar, E. ve Karakaya, S., 2019. Manisa İlinden Toplanan Asma Yapraklarında Pestisit Kalıntıları. Akademik Gıda. 17 (1): 55-60.
- Cangi, R. ve Yağcı, A. 2012. Iğdır Yöresinde Salamuralık Asma Yaprığı Üretim İmkânları. Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi. (2): 9-14.
- Cangi, R. ve Yağcı, A. 2017. Bağdan Sofraya Yemeklik Asma Yaprak Üretimi. Nevşehir Bilim ve Teknoloji Dergisi. Cilt:6: 137-148.

- Cangi, R., Yanar, Y., Yağcı, A., Topçu, N., Sucu, S. ve Dülgeroğlu, Y. 2014. Narince Üzüm Çeşidinin Yapraklarında Farklı Fungusit Uygulamaları ve Salamura Yöntemlerine Bağlı Olarak Fungusit Kalıntı Düzeylerinin Belirlenmesi. Gaziosmanpaşa Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi. 31(2): 23-30.
- Canik, F. ve Yüksel, N. 2012. Gıda Güvenliği ve Pestisitler. Tarımsal Ekonomi ve Politika Geliştirme Enstitüsü. 14(4).
- Cemeroğlu, B. 2004. Meyve ve Sebze İşleme Teknolojisi 1. Cilt. Gıda Teknolojisi Derneği Yayınları, Ankara.
- Çetinkaya, Açar, Ö. 2015. Eğitim Notu, Pestisit Analizleri. T.C. Gıda Tarım ve Hayvancılık Bakanlığı Ulusal Gıda Referans Laboratuvarı.
- Çiçek, N. 2005. Toprağa Adsorbe Haldeki Karbamatlı Pestisitlerin Güneş Işığı Etkisi Altında Bozunma Süreçlerinin İncelenmesi. Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü. Kimya Ana Bilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, Adana.
- Dağlıoğlu, E., 2005. Kilis İli Merkez İlçede Üzüm Yetiştiren İşletmelerin Ekonomik Analizi. Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü. Tarım Ekonomisi Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi.
- Delen N., Tiryaki, O., Türkseven, S. ve Temur C., 2014. Türkiye’de Pestisit Kullanımı, Kalıntı ve Dayanıklılık Sorunları, Çözüm Önerileri. Türkiye Ziraat Mühendisliği VIII. Teknik Kongresi Bildiriler Kitabı- 2, 758.
- Demirhan, Y., 2006. Narince ve Sultani Çekirdeksiz Üzüm Çeşitlerinden Salamuralık Asma Yaprığı Üretimine Giberellik Asit ve Humik Asit Uygulamalarının Etkileri. Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü. Bahçe Bitkileri Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi.
- Doğan, C., Çelik, Ş., ve Doğan N., 2017. Siirt Bölgesi Menengiçlerin Toplam Fenolik Madde Miktarları ve Antioksidan Aktivitelerin Belirlenmesi. Harran Tarım ve Gıda Bilimleri Dergisi. 21(3): 293-298.
- Durmuşoğlu, E., Tiryaki, O. ve Canhilal, R. 2010. Türkiye’ de Pestisit Kullanımı, Kalıntı ve Dayanıklılık Sorunları. Türkiye Ziraat Mühendisliği 7. Teknik Kongresi, 11-15 Ocak 2010, Ankara. Bildiriler Kitabı 2, 589-607.
- Dülgeroğlu, Y., 2012. Alamuralık Asma Yaprığı Üretiminde Fungusit Kalıntı Miktarı Üzerine Hasat Zamanı ve Salamura Yöntemlerinin Etkisi. Gaziosmanpaşa Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Bahçe Bitkileri Anabilim Dalı. Yüksek Lisans Tezi.
- Eren, R., 2014. Türkiye’ de Yetiştirilen Şaraplık Üzümler ve Üretilen Şaraplar. <https://www.slideshare.net>. [Ziyaret tarihi: 15 Haziran 2019].
- Ergün, E., 2003. Klorofil a ve Klorofil b’nin Türev Spektrofotometrik Yöntem ile Tayini. İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı. Yüksek Lisans Tezi.
- Fırat, M. Ç. ve Çetin, B., 2014. Geleneksel ve Endüstriyel Yöntemlerle Üretilmiş Salamura Asma Yapraklarının Mikrobiyolojik ve Bazı Kimyasal Özellikleri. Atatürk Üniversitesi. Ziraat Fakültesi Dergisi. 45 (1): 15 – 19.
- Gazioğlu Şensoy, R.İ., Ersayar, L., ve Doğan, A., 2017. Van İlinde Satılmakta Olan Yaş ve Kuru Üzümler İle Salamura Asma Yapraklarında Pestisit Kalıntı Miktarlarının Belirlenmesi. Yüzüncü Yıl Tarım Bilimleri Dergisi, 27 (3), 436-446.
- Geboloğlu, N., Cangi, R., Edizer, Y., Sayılı, M. Ve Yağcı, A. 2011. Tokat İli Yaş Meyve ve Sebze Sektörü Rekabet Analizi. Tokat Merkez Sebze Ürünleri Tarımsal Üreticiler Birliği. Yayın No: 1.

- Göktürk, N., Artık, N., Yavaş, İ., ve Fidan, Y., 1997. Bazı Üzüm Çeşitleri ve Asma Anacı Yapraklarının Yaprak Konservesi Olarak Değerlendirilme Olanakları Üzerinde Bir Araştırma. *Gıda*, 22(1), 15-23.
- Gölge, Ö., 2020. Alanya ve Gazipaşa’da Üretilen Avokadolarda Pestisit Kalıntı Varlığının Araştırılması ve Quechers Analiz Metodunun Verifikasyonu. *Uluslararası Tarım ve Yaban Hayatı Bilimleri Dergisi*. 6(2): 229 – 245.
- Gülcü, M., 2012. Yemeklik Asma Yapağı Üretimi. Tekirdağ Bağcılık Araştırma İstasyonu Müdürlüğü. Çiftçi Broşürü, Yayın No: 22.
- Gülcü, M., ve Torçuk, A. İ., 2016. Yemeklik Asma Yapağı Üretimi ve Pazarlamasında Kalite Parametreleri. *Meyvecilik Araştırma Enstitüsü Müdürlüğü*. (1), 75-79.
- Gülcü, M. ve Demirci, A.Ş., 2011. Salamuraya İşlenen Bazı Asma Yapraklarının Kalite Özellikleri Üzerine Bir Araştırma. *Tekirdağ Ziraat Fakültesi Dergisi*, 8 (3).
- Gülse Bal, S., Çallı, A., Yavuz, H. ve Buğancık, E., 2016. Salamuralık Yaprak Üreten Bağlarda Kimyasal İlaç Kullanımı, Kalıntı Sorunu ve Üretici Bilinci: Tokat Kazova. Süleyman Demirel Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Tarım Ekonomisi Bölümü. XII. Ulusal Tarım Ekonomisi Kongresi. 25-27 Mayıs 2016.
- İç, E. ve Denli, Y., 1997. Sultani Asma Yapraklarından Salamura Yaprak Üretimi. *Gıda*, 22(2), 105-108.
- Kazancı, Y. T., 2008. Hıyar Turşusu Üretiminde Farklı Asit ve pH’nın Renk Stabilitesi Üzerine Etkisi. Uludağ Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı. Yüksek Lisans Tezi.
- Kendir, S., 2018. Biyolojik Materyallerin Spektroskopik Analizine Yönelik Ekstraksiyon Teknikleri Üzerine Çalışmalar. Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı. Yüksek Lisans Tezi.
- Kınık, Ö. ve Kavas, G., 2002 Süt ve Ürünlerinde Pestisitler. *Gıda Mühendisliği Dergisi*. S: 12.
- Kuşaksız, E., ve Çimer H., 2019. Asma (*Vitis vinifera* var. Sultani çekirdeksiz) Yapraklarında Farklı Salamura Ortamlarının Pestisit Kalıntı Düzeylerine Etkisi. Ege Üniversitesi, Ziraat Fakültesi Dergisi, 56(3): 267-272.
- Öz Arık, U., Onan, E., ve Aydın, Ş., 2018. Alaşehir Bağcılığında Bitki Koruma Ürünleri Kullanımı, Sorunlar ve Çözüm Önerileri. *Anadolu : Ege Tarımsal Araştırma Enstitüsü Dergisi*. 28(2), 88-98.
- Re, R., Pellegrini, N., Proteggente, A., Pannala, A., Yang, M. ve Rice-Evans, C., 1999. Antioxidant activity applying an improved ABTS radical cation decolorization assay. *Free radical biology and medicine*, 26(9-10), 1231-1237.
- Sağlam, H., 2008. Melen Havzasında Pestisit Uygulamaları ve Pestisitlerin Biyolojik Bozunma, Yüzeysel Akış ve Sızma Yüzdelelerinin Tahmini. İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı. Yüksek Lisans Tezi.
- Sağlam, H., ve Çalkan Sağlam, Ö., 2018. Türkiye Bağcılığına Tarihsel Bir Bakış; Asma Genetik Kaynaklarının Önemi. *Selçuk Journal of Agriculture and Food Sciences*, 32(3), 601-606.
- Taşçı, F., ve Şen, A., 2014. Üzüm. Tarımsal Araştırmalar ve Politikalar Genel Müdürlüğü Bahçe Bitkileri Araştırmaları Daire Başkanlığı.
- Tiryaki, O. 2016. Türkiye’de Yapılan Pestisit Kalıntı Analiz ve Çalışmaları. *Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*. 32(1): 72-82.
- Tiryaki, O., Canhilal, R. ve Horuz, S. 2010. Tarım İlaçları Kullanımı ve Riskleri. *Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*. 26 (2) : 154-169.

- Tokatlı, 2013. Ankara Çubuk Yöresi Turşularından İzole Edilen Laktik Asit Bakterilerinin Tanımlanmaları, Teknolojik ve Fonksiyonel Özelliklerinin Belirlenmesi ve Starter Olarak Kullanılma Olanaklarının Değerlendirilmesi. Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı. Doktora Tezi.
- Topuz, S., 2019. Farklı Zeytin Çeşidi Yapraklarından Oleuropeinin Ekstraksiyonu, Kısmi Saflaştırılması, Antioksidan Ve Antimikrobiyal Özelliklerinin Belirlenmesi. Gaziosmanpaşa Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Gıda Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi.
- Tüze, Ş., 2004. Bal Arısı (Apis Mellifera L.) (Hymenoptera: Apidae)'nda Zararlı Olan Varroa Jacobsoni Oudemans (Bal Arısı Akarı) (Acarina:Varroidae)'ye Karşı Kullanılan Amitraz (Varroaset) in Ballardaki Kalıntısının Araştırılması. Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Bitki Koruma Ana Bilim Dalı. Yüksek Lisans Tezi.
- Ünal, A., ve Soltekin, O. 2018. Dünya Kurutmalık Üzüm Üretimi ve Ticareti. Bahçe. Yalova Atatürk Bahçe Kültürleri Merkez Araştırma Enstitüsü Dergisi. Cilt: 47(1). Özel Sayı 1.
- Yavuz, F., 2005. Türkiye' de Tarım. Tarım ve Köyişleri Bakanlığı.
- Yavuz, O., 2016. Pestisit Analizlerinde Kullanılan Metotlar. <https://www.researchgate.net/publication> [Ziyaret Tarihi: 12 Haziran 2021]
- Yerlikaya, O., Akan, E. ve Kınık, Ö. 2016. Fermente Gıdalar ve Pestisit Kalıntıları, Pestisitlerin Fermantasyon ve Gıda Kalitesine Etkisi. Türkiye 12. Gıda Kongresi, Edirne.
- Yanar, Y., ve Cangı, R., 2013. Tokat Yöresinde Üretilen Salamuralık Asma Yapraklarında Pestisit Kalıntı Düzeylerinin Belirlenmesi. Selçuk Tarım ve Gıda Bilimleri Dergisi. Cilt: 27.
- Zoral, B., ve Turgay, Ö., 2014. Çeşitli Atıkların Toplam Fenolik Madde İçeriğinin, Antioksidan ve Antimikrobiyel Aktivitelerinin Araştırılması. Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi. Doğa Bilimleri Dergisi 17(2).

8. EKLER

8.1. Çözeltiler

0.1 N NaOH çözeltisi: 4 g NaOH tartılıp 1 L'lik balon jojeye aktarılmıştır. Balon joje çizgisine kadar saf su ile tamamlanmıştır.

% 1'lik fenolftalein: 1 g fenolftalein tartılıp 100 mL'lik balon jojeye aktarılmıştır. Balon joje çizgisine kadar %95'lik etil alkol ile tamamlanmıştır.

0.1 N AgNO₃: 16.99 g AgNO₃ tartılıp 1 L'lik balon jojeye aktarılmıştır. Balon joje çizgisine kadar saf su ile tamamlanmıştır.

% 5'lik K₂CrO₄: 5 g K₂CrO₄ tartılıp 100 mL'lik balon jojeye aktarılmıştır. Balon joje çizgisine kadar saf su ile tamamlanmıştır.

% 20'lik Na₂CO₃: 20 g Na₂CO₃ tartılıp bir miktar saf su ile manyetik karıştırıcıda ısı kullanılarak karıştırılıp ve çözündürülmüştür. Çözünme işleminden sonra 100 mL'lik balon jojeye alınıp saf su ile çizgisine kadar tamamlanmıştır.

Stok Gallik asit çözeltisi (500 mg/L): 0.05 g gallik asit tartılıp 100 mL'lik balon jojeye aktarılmıştır. Balon joje çizgisine kadar %96'lık etil alkol ile tamamlanmıştır.

7 mM ABTS: 0.0384 g ABTS tartılıp 10 mL saf suda çözündürülmüştür.

2.45 mM K₂S₂O₈: 0.0066 g K₂S₂O₈ tartılıp 10 mL saf suda çözündürülmüştür.

Stok ABTS çözeltisi: 7 mM ABTS ve 2.45 mM K₂S₂O₈ çözeltileri 1:1 oranında karıştırılıp oda sıcaklığında karanlıkta 12-16 saat bekletilmiştir.

ABTS çalışma çözeltisi: 1 mL stok çözelti 54 mL etil alkol ile seyreltilerek 734 nm'de 0.700 (±0.02) absorbans değeri verecek şekilde hazırlanmıştır.

Stok troloks çözeltisi (500 mg/L): 0.05 g troloks tartılıp 100 mL'lik balon jojeye aktarılmıştır. Balon joje çizgisine kadar %96'lık etil alkol ile tamamlanmıştır.

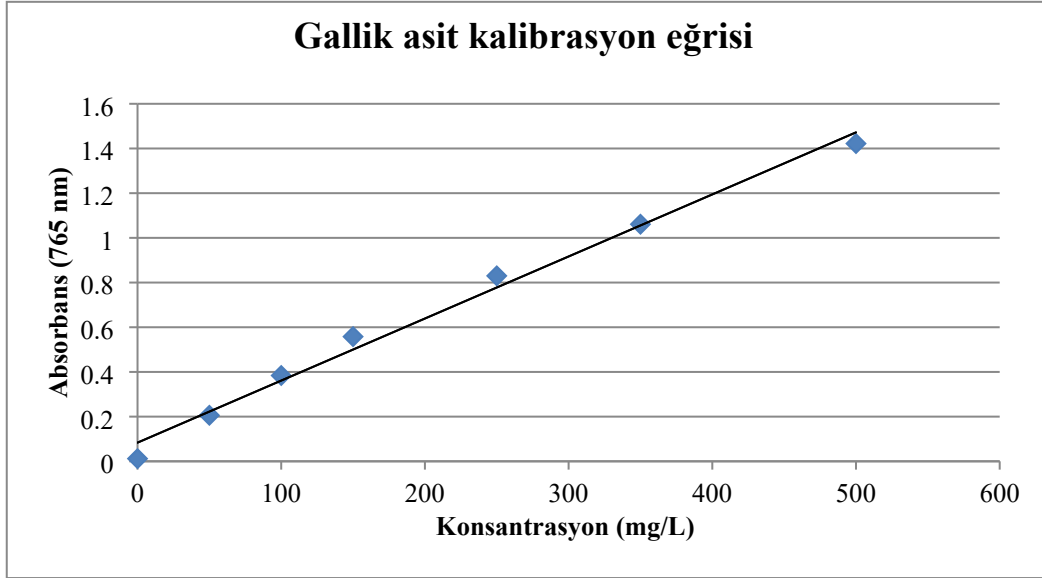
0.06 mM DPPH Çözeltisi: 0.0236 g DPPH tartılıp 1 L'lik balon jojeye aktarılmıştır. Balon joje çizgisine kadar %96'lık etil alkol ile tamamlanmıştır. Çözelti 4 °C'de karanlıkta 1 saat bekletilmiştir.

Stok troloks cözeltisi (250 mg/L):): 0.025 g troloks tartılıp 100 mL'lik balon jojeye aktarılmıştır. Balon joje çizgisine kadar %96'lık etil alkol ile tamamlanmıştır.

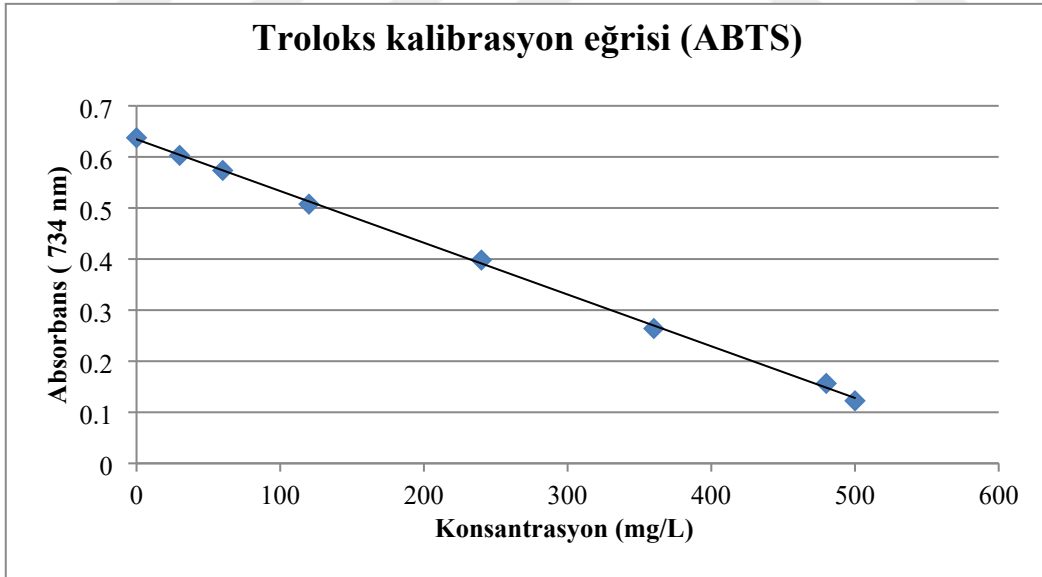


8.2. Kalibrasyon Eğrileri

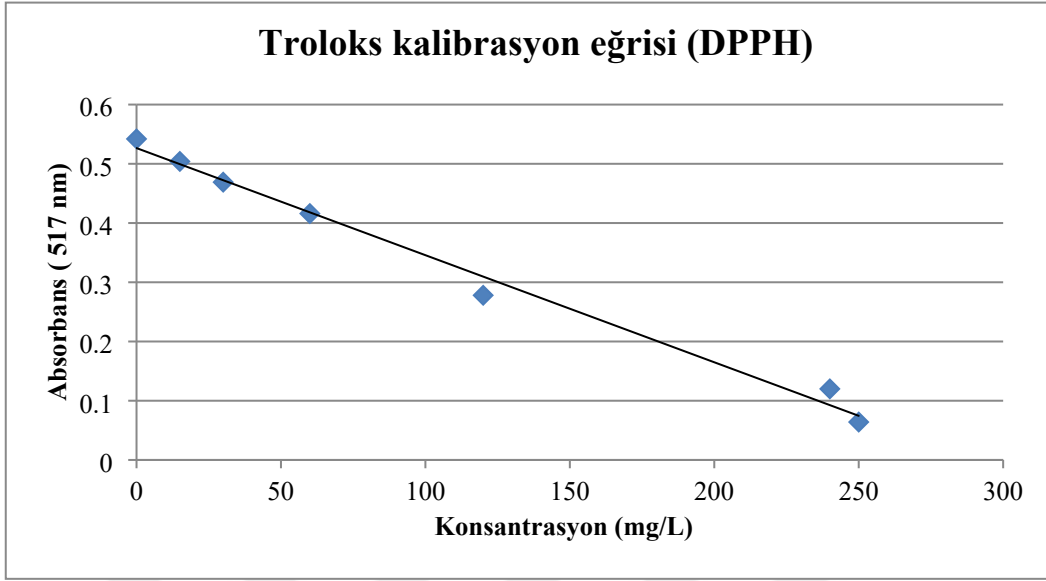
8.2.1. Gallik asit kalibrasyon eğrisi



8.2.2. Troloks kalibrasyon eğrisi (ABTS)



8.2.3. Troloks kalibrasyon eğrisi (DPPH)



8.3. Ülkemizde Asma Yaprağı İçin Kullanımına İzin Verilen Pestisitlerin Kabul Edilebilir En Yüksek Kalıntı Limitleri

Aktif madde	MRL (mg/kg)
Abamectin (avermectin B1a, avermectin B1b ve avermectin B1a'nın delta-8,9 izomeri toplamı) (F) (R)	0.01*
Acequinocyl	0.01*
Ametoctradin (R)	0.01*
Azadirachtin	1
Azoxystrobin	0.01*
Bakır bileşikler (Bakır)	20
Benalaxyl (Benalaxyl-M 'i içeren izomerleri toplamı)	0.05*
Bifenazate (Bifenazate ve bifenazate-diazane toplamı; bifenazate cinsinden)	0.01*
Bifenthrin (F)	0.05*
Boscalid (F) (R)	0.01*
Bromuconazole (diastereoisomerler toplamı) (F)	0.05*
Bupirimate	0.05*
Captan (R) (Captan ve THPI toplamı; captan cinsinden)	0.03*
Carbendazim ve benomyl (benomyl ve carbendazim toplamı; carbendazim cinsinden) (R)	0.1*
Chlorantraniliprole (DPX E-2Y45) (F)	20
Chlormequat	0.05*
Chlorothalonil (R)	0.01*
Chlorpyrifos-methyl (F)	0.05*
Clofentezine (R)	0.02*
Cyazofamid	0.01*
Cyflufenamid (cyflufenamid Z- izomeri ve E-izomerinin toplamı)	0.02*
Cymoxanil	0.05*
Cypermethrin (diğer bileşik izomer karışımları dahil cypermethrin (izomerleri toplamı)) (F)	0.05*
Cyprodinil (F) (R)	0.02*
Deltamethrin (cis-deltamethrin) (F)	0.5
Demirli bileşikler (Ferrous compounds)	MRL uygulanmaz
Diethofencarb	0.01*
Difenoconazole	0.05*
Diflufenican (F)	0.01*

Dimethomorph (izomerleri toplamı)	0.01*
Dithianon	0.1
Dithiocarbamates (maneb, mancozeb, metiram, propineb, thiram ve ziram dahil dithiocarbamatlar; CS2 cinsinden) ⁽¹⁾	0.05*
Emamectinbenzoat B1a (Emamectin cinsinden)	0.01*
Ethoprophos	0.02*
Etoxazole	0.02*
Famoxadone	0.01*
Fenamidone	0.02*
Fenazaquin	0.01*
Fenbuconazole	0.05*
Fenhexamid	0.01*
Fenoxycarb	0.05*
Fenvalerate (Esfenvalerate'yi içeren ilgili izomerlerin herhangi oranı (RR,SS,RS ve SR)) (F) (R)	0.02*
Fluazifop-P-butyl (fluazifop acid (serbest ve konjuge))	0.5
Flubendiamide (F)	0.01*
Fludioxonil (R)	0.01*
Fluopicolide	0.01*
Fluopyram (R)	0.01*
Flusilazole (F) (R)	0.01*
Flutriafol	0.01*
Folpet (Folpet ve Phtalimide toplamı;folpet cinsinden)	0.03*
Forchlorfenuron	0.01*
Fosetyl-Al (fosetyl + phosphorous asit ve tuzları toplamı; fosetyl cinsinden)	2*
Fosforoz asit (phosphorous acide)	MRL uygulanmaz
Gamma cyhalothrin	0.01*
Glyphosate	0.1*
Hexythiazox	0.5
Imazalil	0.05*
Imidacloprid	2
Iminoctadine trisalbesilate	0.01*
Indaziflam	0.01*

Indoxacarb (S ve R izomerleri toplamı olarak) (F)	0.02*
Iprodione (R)	0.01*
Iprovalicarb	0.01*
Kresoxim-methyl (F) (R) ⁽²⁾	15
Kükürt	MRL uygulanmaz
Lambda-Cyhalothrin (F) (R)	0.02*
Lufenuron (F)	0.02*
Mandipropamid	0.01*
Meptyldinocap (2,4 DNOPC ve 2,4 DNOP toplamı; meptyldinocap cinsinden)	0.05*
Metalaxyl ve metalaxyl-M (metalaxyl-M dahil diğer bileşik izomer karışımları ile birlikte metalaxyl (izomerler toplamı))	0.05*
Methoxyfenozide (F)	0.01*
Metrafenone	0.01*
Myclobutanyl (R)	0.02*
Penconazole (F)	0.05*
Propineb (propilendiamin cinsinden) ⁽³⁾	0.05*
Proquinazid	0.02*
Pyraclostrobin (F)	0.02*
Pyrimethanil (R)	0.01*
Quinoxifen (F)	0.02*
Spinetoram (XDE-175)	0.05*
Spinosad (spinosyn A ve spinosyn D toplamı; spinosad cinsinden) (F)	10
Spirodiclofen (F)	0.02*
Spirotetramat ve 4 metaboliti (BYI08330-enol, BYI08330-ketohydroxy, BYI08330-monohydroxy ve BYI08330 enol-glucoside) (spirotetramat cinsinden) (R)	0.1*
Tebufenozide (F)	0.05*
Tepraloxydim ((tepraloxydim ve 3-(tetrahydro-pyran-4-yl)-glutaric asit veya 3-hydroxy-(tetrahydro-pyran-4-yl)-glutaric aside hidrolize olabilen metabolitleri toplamı; tepraloxydim cinsinden)	0.1*
Tetraconazole (F)	0.02*
Thiophanate-methyl (R)	0.1*
Triadimefon ve triadimenol (triadimefon ve triadimenol toplamı) (F)	0.1*
Trifloxystrobin (F) (R)	0.01*

Triflumizole (triflumizole ve metaboliti FM-6-1 (N-(4-chloro-2-trifluoromethyl phenyl)-n-propoxyacetamide) metaboliti; triflumizole cinsinden) (F)	0.1*
Trimethyl-sulfonium katyonu, glyphosate kullanımından kaynaklanan (F)	0.05*
Valifenalate (Valiphenal)	0.01*
Zoxamide	0.02*

* Analitik olarak tespit edilebilen en düşük limit (LOD)



8.4. LC-MS/MS Yöntemi ile Tespit Edilen 243 Pestisit Etken Maddesi ve Tespit Edilebilir Minimum Limitleri

No	Pestisit	LOQ (µg/kg)	No	Pestisit	LOQ (µg/kg)
1	2.4-D	6.23	51	Cyproconazole	5.55

2	Abamectin	7.23	52	Cyprodinil	4.80
3	Acephate	7.20	53	Dazomet	5.67
4	Acequinocyl	7.15	54	Deltamethrin	7.32
5	Acetamiprid	6.65	55	Demeton-s-methyl	9.11
6	Acetochlor	4.58	56	Demeton-s-methyl-sulfone	6.03
7	Acrinathrin	3.32	57	Desmedipham	5.30
8	Alachlor	7.66	58	Diafenthiuran	4.08
9	Aldicarb	2.29	59	Diazinon	847
10	Aldicarb-sulfone	5.64	60	Dichlorfos	5.09
11	Aldicarb-sulfoxide	8.93	61	Diclofop -methyl	5.81
12	Ametoctradin	9.50	62	Dicrotophos	4.04
13	Amitraz	5.73	63	Diethofencarb	6.26
14	Atrazine	3.02	64	Difenacozole	6.15
15	Azinphos-ethyl	4.86	65	Diflubenzuran	5.61
16	Azinphos-methyl	5.62	66	Dimethenamid	5.83
17	Azoxystrobin	7.38	67	Dimethoate	2.05
18	Benalaxyl	5.00	68	Dimethomorph	6.40
19	Benfuracarb	2.34	69	Diniconazole	5.36
20	Bensulfuron-methyl	8.42	70	Dioxacarb	3.92
21	Bifenazate	9.19	71	Diphenamid	2.12
22	Bitertanol	4.83	72	Diphenylamine	6.72
23	Boscalid	7.32	73	Diuron	4.01
24	Bromuconazole	5.47	74	DMF	2.72
25	Buprimate	3.02	75	Dodine	2.66
26	Buprofezin	4.94	76	Eamectin	5.86
27	Butralin	5.50	77	Eamectin benzoat	2.70
28	Butylate	5.32	78	EPN	4.62
29	Carbaryl	7.73	79	Epoxiconazole	4.38
30	Carbendazim	7.89	80	EPTC	3.65
31	Carbofuran	2.65	81	Ethiofencarb	4.07
32	Carbofuran-3-hydroxy	6.62	82	Ethion	3.71
33	Carbosulfan	8.11	83	Ethirimol	3.44
34	Carboxin	4.91	84	Etofenprox	7.49
35	Carfentrazone-ethyl	3.78	85	Etiofazole	3.08
36	Chlorantraniliprole	5.65	86	Famaxadone	6.90
37	Chlorbufam	5.51	87	Fenamidon	3.31
38	Chlorflazuron	4.65	88	Fenamiphos	3.22
39	Chloridazon	6.72	89	Fenamiphos-sulfone	3.94
40	Chlorsulfuron	9.31	90	Fenamiphos-sulfoxide	3.50
41	Clethodim	2.01	91	Fenarimol	1.91
42	Clofentezine	8.68	92	Fenazaquin	4.20
43	Clothianidine	7.28	93	Fenbuconazole	4.11
44	Cyantraniliprole	4.00	94	Fenbutatin oxide	3.04
45	Cycloate	5.50	95	Fenhexamid	2.84
46	Cycloxydim	5.34	96	Fenoxycarb	3.55
47	Cyflufenamid	4.27	97	Fenoxypob-ethyl	4.42
48	Cyhalothrin	7.26	98	Fenpropathrin	2.61
49	Cymoxanil	3.91	99	Fenproximate	5.45
50	Cypermethrin	2.30	100	Fenthion	3.36

No	Pestisit	LOQ (µg/kg)	No	Pestisit	LOQ (µg/kg)
101	Fenthion-sulfone	3.42	155	Metribuzin	2.72
102	Fenthion-sulfoxide	2.52	156	Mevinphos	2.56
103	Fipronil	3.00	157	Molinate	3.21
104	Fipronil-sulfone	4.83	158	Monocrotophos	3.31
105	Fluazifop-p-butyl	1.82	159	Monolinuron	3.33

106	Fluazinam	4.04	160	Myclobutanil	3.12
107	Flubendiamide	4.31	161	Nicosulfuron	2.67
108	Fludioxinil	1.55	162	Novaluron	3.41
109	Flufenoxuron	2.78	163	Nuarimol	2.45
110	Fluopicolide	3.43	164	Omethoate	3.20
111	Fluopyram	2.23	165	Oxadixyl	3.34
112	Fluquinconazole	2.45	166	Oxamyl	3.55
113	Flurochloridone	3.19	167	Oxycarboxin	5.57
114	Fluroxypyr	3.27	168	Oxydemeton-methyl	3.99
115	Flusilazole	5.34	169	Paclobutrazol	6.69
116	Flutriafol	5.32	170	Paraoxon-ethyl	3.88
117	Forchlorfenuron	5.08	171	Paraoxon-methyl	2.79
118	Formetanete hydrochloride	4.06	172	Pencycuron	2.56
119	Fosthiazate	1.52	173	Pendimethalin	3.13
120	Furathiocarb	2.88	174	Permethrin	1.86
121	Haloxyp-R-methyl	4.75	175	Phenmedipham	2.91
122	Hexaconazole	3.11	176	Phorate	5.66
123	Hexaflumuron	4.62	177	Phorate-sulfone	3.63
124	Hexythiazox	2.85	178	Phorate-sulfoxide	1.83
125	Imazalil sulfate	3.05	179	Phosalone	2.35
126	Imidacloprid	3.31	180	Phosmet	2.50
127	Indoxacarb	3.66	181	Phosphamidon	3.12
128	Iodosulfuron-methyl-sodium	4.66	182	Pirimicarb-desmethyl	3.64
129	Ioxynil	3.38	183	Primicarb	3.69
130	Isocarbofos	5.34	184	Primiphos-ethyl	2.53
131	Kresoxim-methyl	2.28	185	Primiphos-methyl	3.05
132	Lenacil	2.38	186	Prochloraz	2.22
133	Linuron	3.49	187	Profenefos	2.97
134	Lufenuron	2.13	188	Profoxydim-lithium	1.88
135	Malaoxon	2.34	189	Promecarb	3.53
136	Malathion	4.49	190	Prometryn	2.62
137	Mandipropamid	6.18	191	Propaquizafob	2.55
138	Mecarbam	5.53	192	Propargite	2.21
139	Mepanipyrim	3.23	193	Propazine	3.12
140	Mepanipyrim-hydroxypropyl	3.30	194	Propiconazole	1.79
141	Metaflumizone	2.49	195	Propoxur	2.62
142	Metalaxyl-M	3.17	196	Propyzamide	2.49
143	Metamitron	3.64	197	Prothiophos	2.73
144	Methacrifos	2.15	198	Pymetrozine	3.19
145	Methamidophos	2.68	199	Pyraclostrobin	2.25
146	Methidathion	7.96	200	Pyrazophos	3.34
147	Methiocarb	5.75	201	Pyridaben	3.13
148	Methiocarb-sulfone	2.82	202	Pyridaphenthion	2.87
149	Methiocarb-sulfoxide	2.53	203	Pyridate	2.57
150	Methomyl	3.42	204	Pyrimethanil	2.97
151	Methoxyfenozide	4.83	205	Pyriproxyfen	3.05
152	Metolachlor-S	3.22	206	Quinalphos	4.19
153	Metosulam	3.39	207	Quizalofop-ethyl	2.97
154	Metrafenone	3.55	208	Rimsulfuron	6.23
No	Pestisit	LOQ (µg/kg)	No	Pestisit	LOQ (µg/kg)
209	Sethoxydim	2.63	226	Thiamethoxam	4.58
210	Simazine	2.69	227	Thifensulfuron-methyl	2.74
211	Spinosyn A	2.12	228	Thiodicarb	2.48
212	Spinosyn D	2.57	229	Tolclofos-methyl	5.98
213	Spirodiclofen	3.71	230	Tolfenpyrad	3.55

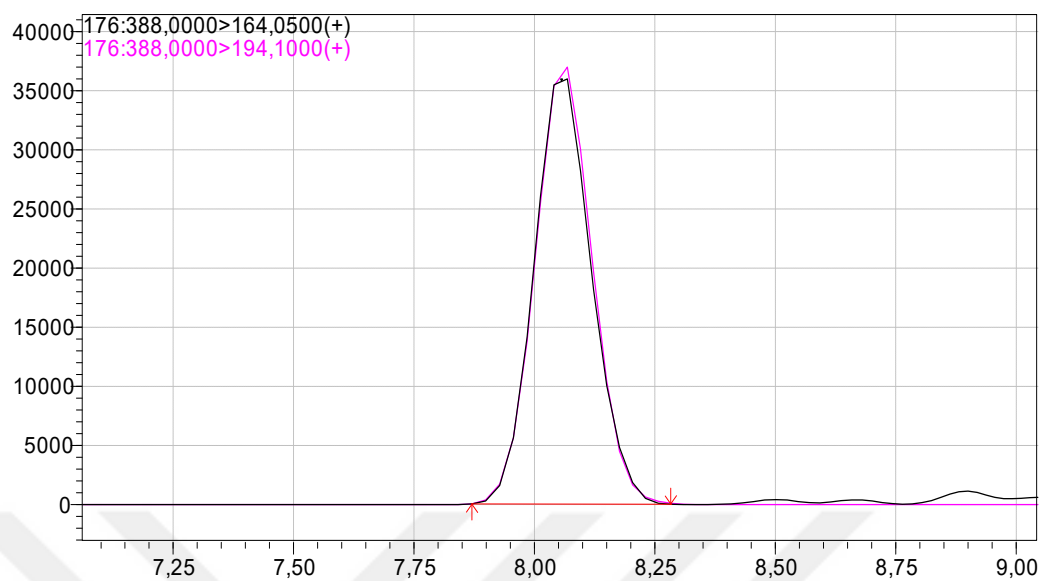
214	Spiroamine	2.52	231	Tolyfluanid	3.97
215	Sulfoxaflor	4.67	232	Tralkoxydim	2.87
216	Tebufenozide	4.60	233	Triadimefon	2.84
217	Tebufenpyrad	2.79	234	Triadimenol	2.14
218	Teflubenzuron	2.40	235	Tri-allate	5.60
219	Tepraloxym	4.87	236	Triasulfuron	5.41
220	Terbutryn	7.99	237	Triazophos	2.42
221	Terbutylazine	4.06	238	Tribenuron-methyl	3.22
222	Tetraconazole	5.47	239	Trichlorfon	4.72
223	Tetramethrin	1.61	240	Trifloxystrobin	4.25
224	Thiabendazole	4.96	241	Triflumizole	5.53
225	Thiacloprid	2.59	242	Triflumuron	5.90
			243	Triticonazole	3.13



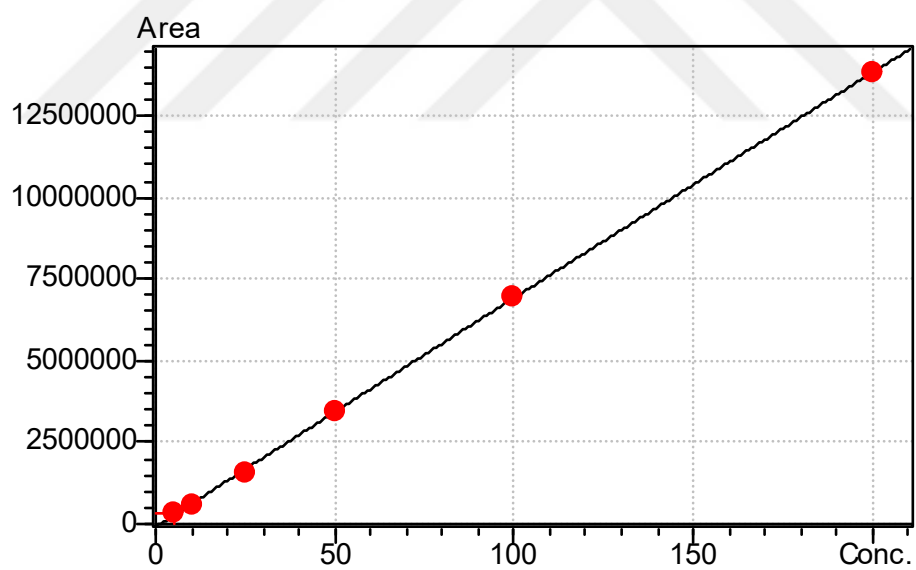
8.5. Salamura Asma Yapraklarında Tespit Edilen Bazı Pestisitlere Ait Kromotogram ve Kalibrasyon Eğrileri

8.5.1. Pyraclostrobin

8.5.1.a.

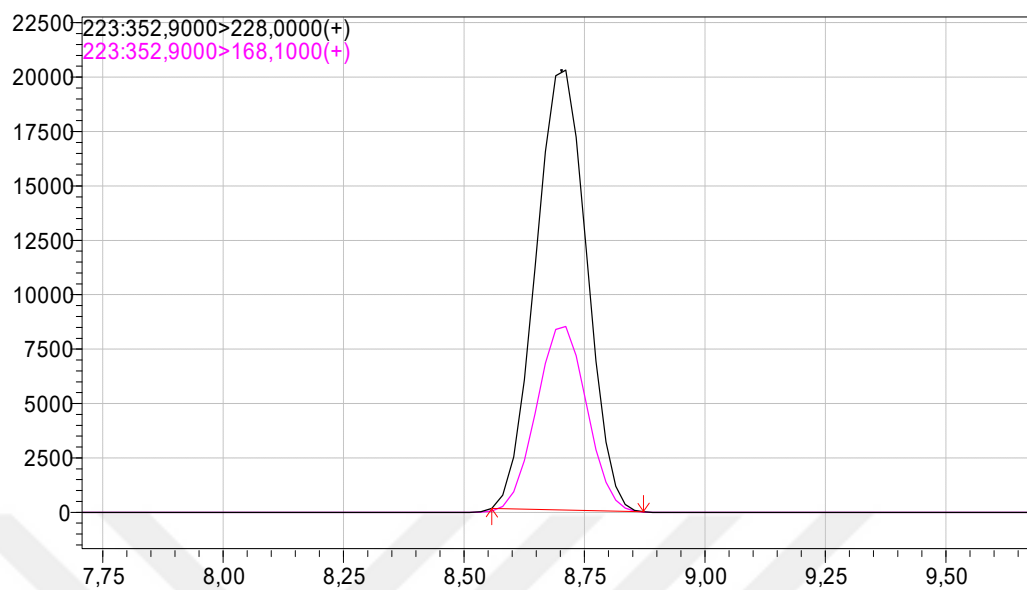


8.5.1.b.

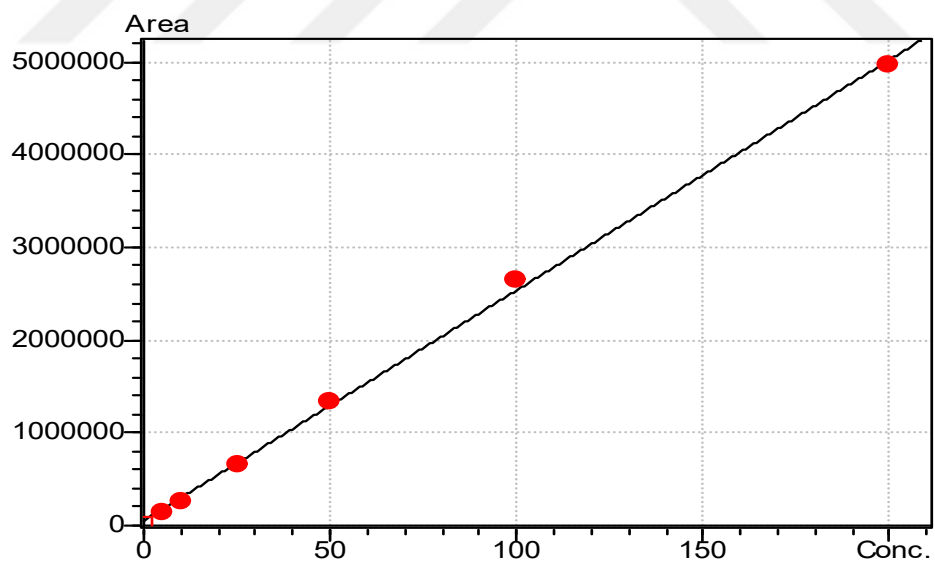


8.5.2. Hexythiazox

8.5.2.a.

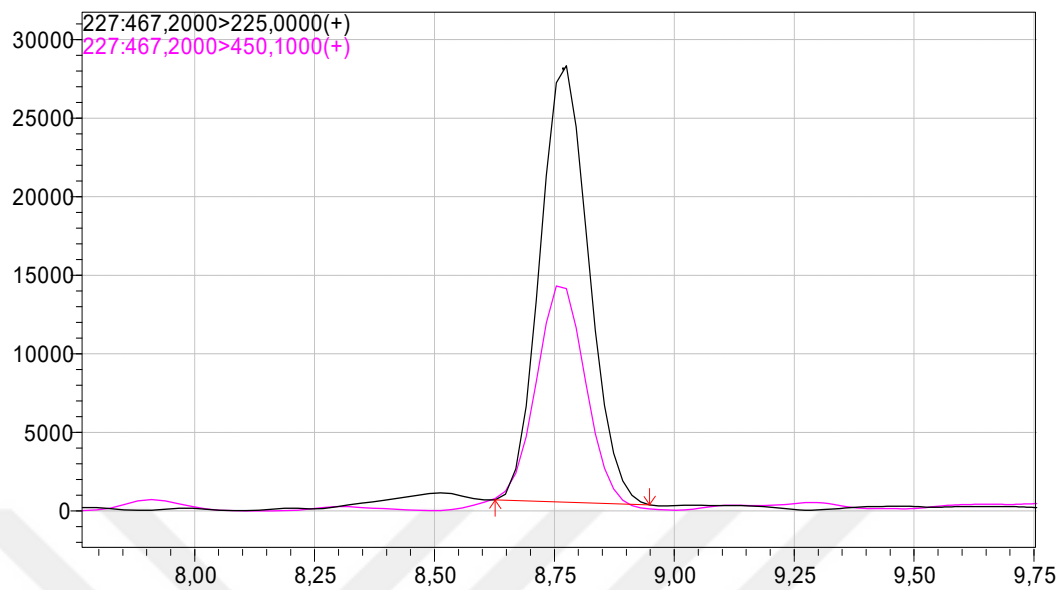


8.5.2.b.

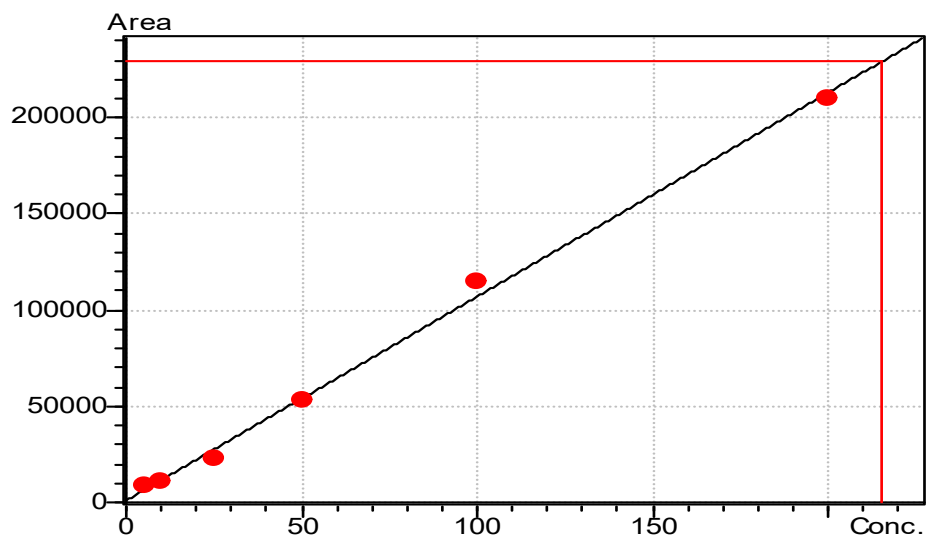


8.5.3. Cyhalothrin

8.5.3.a.

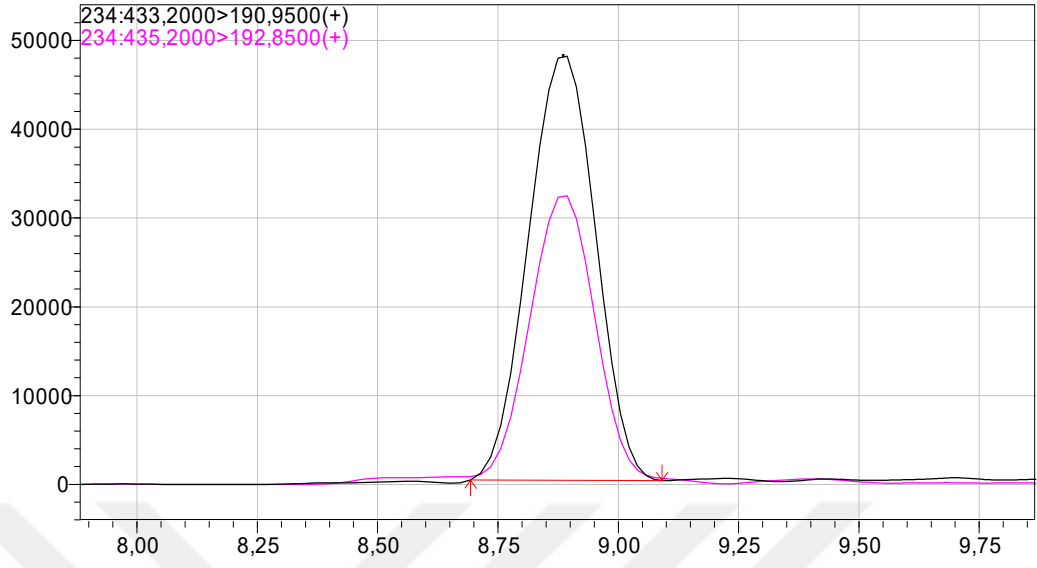


8.5.3.b.

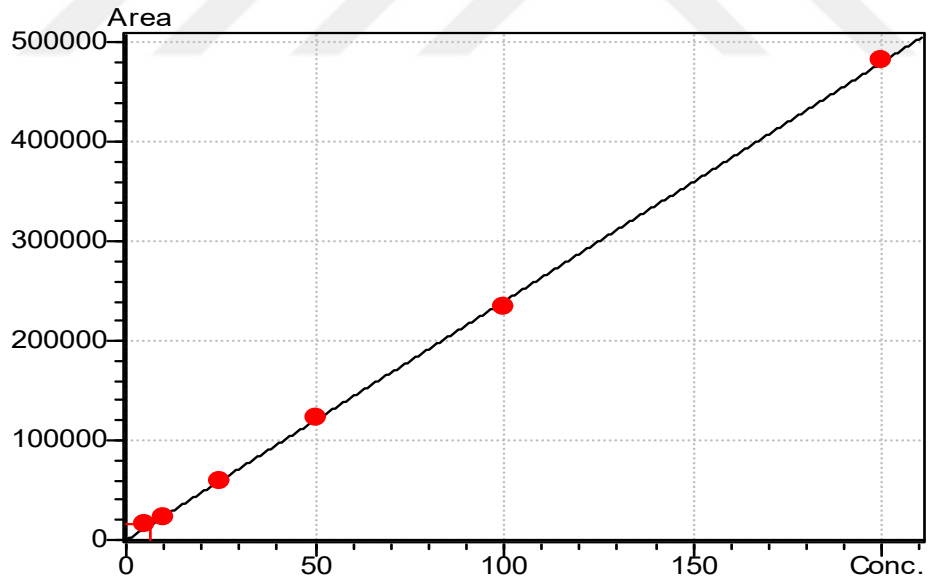


8.5.4. Cypermethrin

8.5.4.a.



8.5.4.b.



9. ÖZGEÇMİŞ

