

Trakya Bölgesinde Üretilen Şarapların Ağır Metal İçeriklerinin Belirlenmesi Üzerine Bir Araştırma

Osman Şimşek¹, Gülhan Saygı Şenol², Serap Duraklı Velioglu^{1*}

¹Namık Kemal Üniversitesi Ziraat Fakültesi Gıda Mühendisliği Bölümü, Tekirdağ

²Tarım ve Köyişleri Bakanlığı İl Kontrol Laboratuvar Müdürlüğü, Tekirdağ

*svelioglu@nku.edu.tr

Özet

Bu çalışmada, Tekirdağ, Şarköy ve Mürefte bölgelerinde yetiştirilen üzümlerden üretilen, 25 kırmızı ve 25 beyaz olmak üzere toplam 50 şarap örneğinin kurşun (Pb), kadmiyum (Cd), bakır (Cu), demir (Fe) ve arsenik (As) içerikleri Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi (AAS) kullanılarak belirlenmiştir. Toplam 50 adet şarap örneğinde ortalama değerler olarak, Pb beyaz şaraplarda 0,0539 ppm, kırmızı şaraplarda 0,1284 ppm, Cd beyaz şaraplarda 0,0107 ppm, kırmızı şaraplarda 0,0103, Cu beyaz şaraplarda 0,1777 ppm, kırmızı şaraplarda 0,2529 ppm, Fe beyaz şaraplarda 0,8517 ppm, kırmızı şaraplarda 1,3915 ppm ve As beyaz şaraplarda 0,0212 ppm, kırmızı şaraplarda 0,0661 ppm olarak tespit edilmiştir. Bu sonuçlara göre, analiz edilen 50 örneğin 7'sinin Pb içeriğinin, 30'unun ise Cd içeriğinin Türk Gıda Kodeksi'nde belirtilen sınırların üzerinde olduğu belirlenmiştir. Şarap örneklerinde tespit edilen Cu, Fe ve As içerikleri ise Türk Gıda Kodeksi'nde izin verilen değerlere uygundur.

Anahtar Kelimeler: Şarap, Ağır metal, AAS

Giriş

Gıda ve içeceklerde belirli sınırlar içerisinde bulunmasına izin verilen metaller hem gıda ve içecekler yoluyla insanlara geçerek zararlı etkilere neden olmakta hem de buldukları ürünün yapısını bozarak kalite ve dayanım sürelerinin azalmasına neden olmaktadır (1). Düşük konsantrasyonlardaki bakır ve demirin sırada enzimler ve vitaminler için kofaktör olarak görev yapmalarına karşın, bu elementlerin yüksek konsantrasyonları ile kurşun, civa, kadmiyum ve selenyumun toksik etkiler oluşturdukları belirlenmiştir (2,3). Demir, kurşun, kadmiyum ve bakır gibi ağır metallerin şaraplarda bulanıklaşmaya neden olarak kalitesini olumsuz yönde etkiledikleri ortaya konmuştur (1). Şaraptaki kurşunun (Pb) kaynağı, toprak, atmosfer, tarımsal uygulamalar ve trafiktir (4,5,6,7). Önemli bir enzim inhibitörü olarak hücrelere geçen kurşun, selenyum ve sülfür içeren enzimlerin antioksidan etkinlik göstermesini engellemektedir (8). Yüksek miktarda ve tekrarlanarak alınan kurşun, ağızda metalik tat, mide ağrısı, kusmadan başlayan; sinir sistemi hasarında bağlı intoksikasyon, koma, solunum durması ve hatta ölüme kadar uzayan sonuçlar doğurabilir (9). Kadmiyum (Cd) da en az kurşun kadar üzerinde durulan diğer bir

ağır metal olup, şaraptaki kadmiyumun en önemli nedenlerinin tarımsal uygulamalar, atmosferik kirlenme, şarap üretimi sırasındaki uygulamalar vb. olduğu belirlenmiştir (2,10). Kansızlık, kuru ve kepekli cilt, nefes darlığı, yorgunluk, saç dökülmesi, sırt ve bacaklarda ağrı, böbrek taşları veya hasarı, iştah kaybı, akciğer kanseri, kalp hastalığı, baskılanmış bağışıklık sistemi ve yüksek tansiyona neden olur (11). Bakır (Cu) da şaraplarda ancak belirli sınırlar içinde bulunmasına izin verilen bir elementtir ve düşük dozlarda, şurada enzim ve vitaminler için kofaktör iken yüksek dozlarda toksik etkilere neden olmaktadır (2,10). Gerektiği kadar alındığında insan sağlığı üzerinde son derece önemli etkileri olan demire (Fe) günlük 10-15 mg civarında ihtiyaç duyulmaktadır. 100 mg'ın üzerinde alındığında kalsiyum ve çinko alımını azaltan, karaciğer hastalığı ve kalp düzensizliği yaratan bir elementtir. Arsenik (As) de insan sağlığı üzerinde son derece önemli etkileri olan bir diğer elementtir. Arseniğin alındığı kaynaklar; kirli hava, kimyasal işleme, içme suyu, böcek öldürücüler, tarım ilaçları, deniz ürünleridir. Zehirlenme belirtileri; karın ağrısı, ağız ve boğazda yanma, koma, diyare, mide bulantısı, dolaşım sistemi problemleri, cilt lezyonlarıdır. Kronik olarak arseniğe maruz kalmanın en büyük tehlikesi akciğer ve cilt kanserleridir (11). Şaraplarda bulunan ağır metal içeriklerinin belirlenmesi amacıyla yapılan çalışmalardan birinde Alman çeşitlerine ait 150 şarapta ortalama olarak Cd 0,63 ppb, Pb 50 ppb, Cu 250 ppb olarak tespit edilmiştir (12). Diğer bir çalışmada ortalama değerler olarak Pb 0,056 mg/l, Cd 0,001 mg/l, Fe 2,08 mg/l, Cu 0,26 mg/l, bulunmuştur (13). Göktürk vd. (14)'nin yaptığı çalışmada Pb 0,13-0,25 mg/l, Cu 0,14-0,48 mg/l, Fe 0,83-2,39 mg/l, Zn 0,23-0,45 mg/l bulunmuşken Cd hiçbir örnekte bulunamamıştır. Yapılan bir çalışmada da , şaraplarda ortalama olarak Pb 55 ppb, Cd a 2 ppb den az, Zn 609 ppb, Cu da 198 ppb olarak (15), bir başka çalışmada ise Cd beyaz şaraplarda 0,2-0,6 ppb, kırmızı şaraplarda 1-2,3 ppb; Zn 65-165 ppb ve 175-635 ppb, Pb ise 43-109 ppb ve 33-73 ppb olarak belirlenmiştir (16). Benzer şekilde Yugoslavya'nın beyaz üzüm çeşitlerinde 0,25-0,1 ppb olan Cd, kırmızı çeşitlerde 0,3-2,05 ppb, yine beyaz şaraplarda 33-35 ppb olan Pb kırmızı şaraplarda 26-78 ppb, buna karşın beyaz şaraplarda 450-720 ppb olan Cu kırmızı şaraplarda 120-550 ppb olarak tespit edilmiştir (17). Tekirdağ ili, gelişmenin yoğun yaşandığı, aynı zamanda bağıcılığın yapıldığı ve çok fazla sayıda şarap tesisinin bulunduğu bir ildir. Bu çalışmada, Tekirdağ, Şarköy ve Mürefte bölgelerinde üretilen şaraplarda, çeşitli kaynaklardan bulaşabilecek ağır metallerin Tgk normlarına uygun olup olmadığını belirlemek amaçlanmıştır.

Materyal ve Yöntem

Tekirdağ, Şarköy ve Mürefte bölgelerinde yetiştirilen üzümlerden üretilen toplam 50 şarap örneğinde ağır metal analizleri yapılmıştır. Basınç altında mikrodalga fırında yaş yakmadan sonra, atomik absorpsiyon spektrofotometre (AAS) ile örneklerdeki Pb, Cd, Cu, Fe ve As içerikleri NMKL 161 metoduna göre

belirlenmiştir (18). Analizler 3'er paralel olacak şekilde gerçekleştirilmiş, SPSS paket programından yararlanılarak varyans analizleri yapılmıştır (19).

Bulgular ve Tartışma

Analiz edilen kırmızı ve beyaz şarap örneklerindeki Pb, Cd, Fe, Cu ve As düzeyleri, Çizelge 1'de özetlenmiştir.

Çizelge 1. Şarap Örneklerinin Pb İçerikleri

Ağır Metal	Analiz Edilen Örnek Sayısı		Tespit Edilebilir Düzeyde* Ağır Metal İçermeyen Örnek Sayısı	Tespit Edilebilir Düzeyin Üzerinde Ağır Metal İçeren Örnek Sayısı	Örneklerin İçerdiği Ağır Metal Miktarları (ppm)		
					Ortalama	Max.	Min.
Pb	Kırmızı Şarap	25	1	24	0,1284	0,2544	0,0051
	Beyaz Şarap	25	3	22	0,0539	0,1357	0,0120
Cd	Kırmızı Şarap	25	4	21	0,0103	0,0312	0,0019
	Beyaz Şarap	25	5	20	0,0107	0,0214	0,0014
Cu	Kırmızı Şarap	25	1	24	0,2529	0,7729	0,0366
	Beyaz Şarap	25	6	19	0,1777	0,7190	0,0044
Fe	Kırmızı Şarap	25	0	25	1,3915	1,7690	1,1570
	Beyaz Şarap	25	0	25	0,8517	1,7800	0,0250
As	Kırmızı Şarap	25	5	20	0,0661	0,1980	0,0120
	Beyaz Şarap	25	9	16	0,0212	0,1714	0,0100

*Teşhis limiti Pb için 0,003 ppm, Cd için 0,0002 ppm, Cu için 0,004 ppm, As için 0,005 ppm'dir.

Beyaz şaraplarda ortalama 0,0539 ppm olarak belirlenen kurşun düzeyi, daha önce yapılmış çalışmalar ile paralellik göstermektedir (12, 13, 15). Kırmızı şaraplarda 0,1284 ppm olarak belirlenen ortalama Pb değeri de önceki çalışmalar ile büyük benzerlik göstermektedir (14, 16). Bu değer, Maravic vd. (17) tarafından elde edilen değerlere göre ise yüksektir. Örneklerdeki Cd miktarları, daha önceden yapılmış çalışmaların sonuçlarına (12, 13, 15) göre yüksektir. Kırmızı şarap örnekleri için belirlenen ortalama 0,2529 ppm Cu düzeyi, önceki çalışmalarda elde edilen değerler ile benzerlik göstermektedir (12, 13, 15, 17). Beyaz şarap örneklerindeki ortalama 0,1777 ppm Cu düzeyi, ise literatürdeki bazı değerlere göre düşüktür (12, 13, 15, 17). Kırmızı şarap örnekleri için belirlenen ortalama 1,3915 ppm Fe düzeyi, Brunner vd. (13)'ne göre düşük olmasına rağmen, Göktürk vd. (14)'nin sonuçları ile paralellik göstermektedir. Beyaz şarap örnekleri için belirlenen Fe miktarı ortalama 0,8517 ppm olup, Brunner vd. (13) ve Göktürk vd. (14)'nin belirlediği Fe düzeylerine göre daha düşüktür. Yapılan varyans analizine göre; farklı firmalardan alınan kırmızı ve beyaz şarapların Pb, Fe ve As içerikleri arasındaki farklılıklar $p < 0,01$ düzeyinde önemli bulunmuştur.

Sonuç

Türk Gıda Kodeksi (TGK)'ne göre, şaraplarda Pb, Cd, Cu, Fe ve As için belirlenmiş olan üst limitler, sırasıyla 0,2 ppm, 0,01 ppm, 1 ppm, 25 ppm, 0,2

Türkiye 10. Gıda Kongresi; 21-23 Mayıs 2008, Erzurum

ppm'dir (20). Kırmızı şarap örneklerinin 7'sinin Pb içeriğinin, 14 tanesinin ise Cd içeriğinin, beyaz şarap örneklerinin ise 16'sının Cd içeriğinin TGK izin verilen limitlerin üzerinde olduğu, analiz edilen tüm örneklerin, Cu, Fe ve As düzeylerinin TGK limitlerinin altında olduğu belirlenmiştir.

Kaynaklar

- 1.Pineda MS, Lopez EM. 1997. Heavy Metals in Wines. Alternatives to Treatment with Potassium Ferricyanide I, Alimentacion-Equipos Tecnologia, 16 (2), 43.
- 2.Eschnauer H. 1982. Trace Elements in Must in Wine. Primary and Secondary Contents. Amer. J. Enol. Vitic. 33, 226-230.
- 3.Pereira CF. 1988. The Importance of Metallic Elements in Wine, A Literature Survey. Z. Lebensm. Unters. Forsh. 186, 295-300.
- 4.Jaulmes P, Hamelle G, Rocques J. 1960. Le Plomb dans les Mouts et les Vins. Ann. Inst. Natl. Rec. Herce Argon. Ser. E. Ann. Techol. Agric. 9 (3), 189-245.
- 5.Edvars MA, Amerina MA. 1977. Lead Content of Determined by Atomic Absorption Spectrometry Using Flameless Atomization. Amer. J. Enol. Vitic. 28, 239-240.
- 6.Brun S. 1980. Pollution du Vin par le Bouchon et le Dispositif de Subouchage. Rev. Francaise Oenol 77, 53-58.
- 7.Kaiser R, Henderson AK. 2001. Daley WR et al. Blood Lead Levels of Primary School Children in Dhaka, Bangladesh. Environ Health Perspect 109 (6), 563-566.
- 8.Göker Ş. 1996. İstanbul Çocuklarında Kan Kurşun Taraması. İÜ Cerrahpaşa Tıp Fak. Uzmanlık Tezi.
- 9.WHO 1992. Major Poisoning Episodes From Environmental Chemicals. Geneva, 3-15.
- 10.Golimowski J, Valenta P, Wolfgang H. 1979. Toxic Trace Metals in Food. A New Voltametric Procedure for Toxic Trace Metal Control of Wines. Z.Lebensm. Unters. Forsch 168, 353-359.
- 11.Anonymous 1999. Oral Chelation and Nutritional Replacement Therapy for Chemical&Heavy Metal Toxicity and Cardiovascular Disease.
- 12.Ostopczuk P, Eschnauer HR, Scollary GR. 1997. Determination of Cadmium, Lead and Copper in Wine by Potentiometric Stripping Analysis. Fresenius-J. of Anal. Chem. 358,723-727.
- 13.Brunner HR. 1986. Heavy Metal Content of East Swiss Wines. Schweizerische Zeitschrift Fuer Obst. und Weinbau 122(6), 164-168.
- 14.Göktürk N, Anlı E, Akkurt M. 1999. Tarımsal Savaşımında Kullanılan Bazı Kimyasal Maddelerin Üzüm ve Şarap Kalitesi ile Bazı Element İçerikleri Üzerine Etkileri, Isparta.
- 15.Andrey D, Beuggert H, Ceschi M, Hermann A, Klein B, Probstt-Hensch N. 1998. Monitoring Programme for Heavy Metals in Food. Mitteilungen aus dem Gebiete der Leben und Hygiene 83, 711-736.
- 16.Findri N, Eder-Trifuovic J, Kozar S. 1990. Concentration of Cadmium, Lead, Copper and Zinc in Wines. Hrana-I-Ishrana 31, 35-36.
- 17.Maravic J, Eder-Trifuovic J, Kozar S. 1990. Contentration of Cadmium, Lead, Copper and Zinc in Wines. Hrana-I-Ishrana 31, 31-33.
- 18.NMKL 161. 1998. Nordic Committee on Food Analysis. Metals Determination by Atomic Absorption Spectrophotometry after Wet Digestion in a Microwave Oven.
- 19.Soysal İ. 1992. Biyometrinin Prensipleri. TÜ Tekirdağ Ziraat Fakültesi Yayınları 95.
- 20.Anonim 2002. Türk Gıda Kodeksi. Gıda Maddelerinde Belirli Bulaşanların Maksimum Seviyelerinin Belirlenmesi Hakkında Tebliğ. Tebliğ No: 2002/63.