

COĞRAFI ORIJİN BELİRLEMEDE KARARLI İZOTOPIK VE ELEMENTAL ANALİZ YÖNTEMLERİNİN KULLANILMASI

Ayça AYLANGAN, Okan OKTAR, Yüksel MERT, Eren ÇANTAY, Ece ERGUN, Erhan İÇ*

Hande TAHMAZ, Gökhan SÖYLEMEZOĞLU**

*Türkiye Atom Enerjisi Kurumu, Sarayköy Nükleer Araştırma ve Eğitim Merkezi

**Ankara Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Bahçe Bitkileri Bölümü

Son yıllarda, gıda gerçekliğinin ve orijininin kontrol edilmesinin önemi genişleyen küresel pazarlara bağlı olarak artış göstermektedir. Bu küreselleşme ile tüketim mallarının kalite, gerçeklik ve orijininin belirlenmesi için gıda sektöründe daha gelişmiş izleme sistemlerine ihtiyaç doğmuştur. Ülkemizde son yıllarda giderek yaygınlaşan şaraplık üzüm yetiştiriciliğinin artması ve bunlardan elde edilen şarabın orijin kontrolünün yapılması gelişen ticaret hacmi için büyük önem taşımaktadır. Önemli şarap üreticisi Avrupa Birliği ülkelerinin yıllardır benimsediği "Kökeni Kontrollü İsimlendirme Sistemi" henüz Türkiye de yeterince uygulanmamakta, bu olumsuzluk ise Türk şaraplarının iç ve dış piyasalarda kalite şarapları ve coğrafi işarete sahip sofr şarapları karşısında rekabet gücünü zayıflatmaktadır. Gıda izlenebilirliği ve gerçekliğinin önem kazandığı Dünya'da ülkemiz açısında potansiyel üretim hacmine sahip şarabın dış rekabete hazır hale gelebilmesi için "Kökeni Kontrollü İsimlendirme Sistemi"ne geçilmesi gerekmektedir. Kararlı izotop ve elemental analiz yöntemleri kullanılarak belirli bölgelerden elde edilen şaraplarda gıda izlenebilirliğinin önemli bir parçasını teşkil eden orijin belirlenmesi yapılabilmektedir. Bu çalışmada, nükleer analitik teknikler ile belirlenen kararlı izotop analizlerinin şarap örneklerinde uygulanabilirliği ile ilgili örnekler verilmesi amaçlanmıştır.

Anahtar Sözcükler: Üzüm, Şarap, Gıda izlenebilirliği, Gıda gerçekliği, Coğrafi orijin

Giriş

Gıda gerçekliği son yıllarda önem kazanmış ve bu konuda tüketiciler de bilinçlenmeye başlamıştır. Avrupa'da köken kontrolü, gıda için temel konulardan biridir ve Avrupa Mevzuatları da açıkça bu konuya eğilim göstermektedir. Avrupa Komisyonunun 509/2006 numaralı yönetmeliğın ardından kökeni belirlenmiş ve coğrafi işaretli yüksek kaliteli ürünler genellikle pahalıdır ve sıradan ürünlere göre üreticilere daha yüksek bir fayda getirmektedir (Ghidini ve ark., 2006).

Asma, dünyada kültüre alınan en eski meyveli bitki türlerinden biridir. Bağcılık ve şarapçılık kültürünün Anadolu'nun kuzeydoğu kesimini de içine alan bölgede binlerce yıl önce başladığı ve buradan bütün dünyaya yayıldığı kabul edilmektedir. Taze üzüm suyundaki şekerin fermantasyon yoluyla alkole dönüşmesi ile elde edilen, birçok çeşide sahip olan ve medeniyet tarihi kadar eski olan şarap, tarihte bereketin ve bolluğun simgesi olarak anılmış, efsanelerde en az buğday kadar yerini almıştır. Türkiye, geniş bağ alanları, ekolojik uygunluğu, ucuz işgücü ile katma değeri çok daha yüksek olan şarap üretiminde büyük bir potansiyele sahip olmakla birlikte, henüz dış rekabete hazır bir şarap piyasasına sahip değildir (Karaoğlu, 2007).

Gıda gerçekliğinin kontrol edilmesinin önemi genişleyen küresel pazarlara bağlı olarak artış göstermiştir. Bu küreselleşme ile tüketim mallarının kalite, gerçeklik ve kökeninin belirlenmesi için gıda sektöründe daha gelişmiş izleme sistemlerine ihtiyaç doğmuştur. Dünya çapında insan tüketiminde önemli artış gösteren bir bileşen olan şarap özellikle kültürel ve sosyal stratejiler ile ilgilidir. Coğrafi

yapı, şarap üretim biçimleri, alan, şaraplık üzüm üretim yılı, tarım ve kalite gibi faktörlerin etkili olduğu önemli bir üründür (Raco ve ark., 2015).

Kararlı İzotoplar

Tüm maddeler atomlardan meydana gelirler. İzotoplar, çekirdeklerinde aynı sayıda protona sahip olmalarına rağmen nötron sayıları farklı olan atomlardır. Bu nedenle izotopların atom numaraları aynı olmakla birlikte atom ağırlıkları dolayısıyla nükleer özellikleri birbirlerinden farklıdır. Bir atomun kimyasal davranışı büyük oranda atomun elektronik yapısı tarafından belirlenir, farklı izotoplar hemen hemen benzer kimyasal özellikler göstermelerine rağmen farklı fiziksel özelliklere sahiptirler. Atomların α -, β -, γ -ışınları gibi ışınlar yayarak radyoaktif bozunmaya uğrayan izotopları kararsız izotoplar veya radyoaktif izotoplar, herhangi bir radyoaktif bozunmaya uğramayan izotopları da kararlı (ağır) izotoplar olarak tanımlanır. Karbon, hidrojen, oksijen, azot ve sülfür içeren birçok element iki veya daha fazla kararlı izotoplara sahiptir. Biyolojik sistemlerde yapılan analizlerde kullanılan başlıca kararlı izotoplar ^1H ve ^2H , ^{14}N ve ^{15}N , ^{12}C ve ^{13}C , ^{18}O ve ^{16}O , radyoaktif izotoplar ise ^3H , ^{14}C , ^{32}P , ^{35}S , ^{125}I ve ^{131}I 'dir. Kararlı izotoplar doğal olarak meydana gelmektedirler. Normalde izotop oranları sabittir. Ancak, izotopik ayrışma olarak adlandırılan fiziksel, kimyasal veya biyolojik süreçler nedeniyle atomların izotopik oranları değişir. Moleküller faz değiştirdiklerinde (su $\rightarrow$ su buharı gibi) aynı izotopik bileşimde bulunmazlar. Ağır izotoplar daha az hareketlidir. İzotopik ayrışmaya her bir izotopun azda olsa farklı bağ enerjilerine sahip olması neden olur. Bağlanma enerjileri ve reaksiyon hızları arasındaki fark izotoplar arasındaki kütle farkıyla orantılıdır. Gıda maddelerinin coğrafi orijininin belirlenmesinde karbon, azot ve oksijen elementlerinin kararlı izotop oranlarının ölçülmesi kullanılmaktadır.

Kararlı İzotopların Analizi - İzotop Oranı Kütle Spektrometre Sistemi (IRMS)

Karbon, azot, oksijen ve sülfür gibi elementlerin kararlı izotop oranlarının belirlenmesinde izotop oranı kütle spektrometresi (IRMS) kullanılmaktadır. İzotop oranı kütle spektrometresi gıda örneklerinin köken tanımlanmasında son yıllarda kullanılmaya başlamıştır. Bu teknik coğrafi orijinin tanımlanmasında ve ayrılmasında tek başına sonuç verebilmektedir (Ghidini ve ark., 2006). IRMS ile sadece gaz halindeki organik örnekler analiz edilebilir. Bu nedenle analiz öncesi numune gaz formuna çevrilir. Bu nedenle, numune türüne bağlı olarak elementel analizör, gaz kromatografisi gibi cihazlar kütle spektrometresine bağlıdır ve numunenin gaz formunda kütle spektrometresine verilmesinde kullanılırlar. Ayrıca, kütle spektrometresi ile çok düşük miktarlarda numune ile çalışıldığı için sistemde yardımcı numune seyreltme sistemleri ve otomatik numune yükleyicileri bulunur (Kozat ve ark., 2016). Gıda ürünlerinin coğrafi kökenlerinin belirlenmesinde en uygun yöntem kararlı izotop oranlarının tespitidir (Ghidini ve ark. 2006).

Şarap ve Üzüm Örneklerinde Kararlı İzotop Analizlerinin Kullanılması

Literatür incelendiğinde diğer tarımsal ürünler ile kıyaslandığında daha yüksek fiyata sahip olan şarap kökeninin belirlenmesinde izotopik analizlerin kullanılması ile ilgili birçok araştırma vardır. $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ izotop oranı şarapların kökeninin yanlış beyan edildiğinin ve su eklendiğinin doğrulanması için kullanılan bir parametredir. Daha sonradan, çoklu element izotop kompozisyonu şarapların coğrafi kökenlerinin belirlenmesinde kullanılmıştır (Zhao ve ark., 2014). Day ve ark. (1995) kararlı izotop ve elemental analiz ile 1982-1990 yılları arasında Fransa'nın spesifik bir bölgesindeki üzüm bağlarından elde edilen şaraplarda coğrafi köken tanımlaması ve üretim yılının etkilerini incelemişlerdir. Slovenyanın kıyı ve iç kesimlerindeki üzüm örnekleri $\delta^{13}\text{C}$ değerleri ile ayırt edilmiştir (Ogrinc ve ark., 2001). Rossmann ve ark. (1999) tarafından şarap etanolünde karbon izotopu ve şarap suyundaki oksijen izotopu analiz edilerek İtalyan, Fransa ve Almanya şaraplarının köken kontrolü yapılmıştır. Aynı şekilde, Arjantin kırmızı şarapları, güney Brezilya şaraplarında $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ ve $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ izotop oranları ile köken kontrolü yapılmıştır. Şaraptaki $\delta^{18}\text{O}$ izotop analizi ve Mg, Rb minerallerinin analizi bölgeler

arasındaki farklılıkların tespiti için önemli parametrelerdir. Köken kontrolü ve gıdanın gerçekliğinin sağlanması açısından kararlı izotop oranları yapılması muhtemel hilelere karşı oldukça güvenilir sonuçlar verdiği son yıllarda önem arz etmeye başlamıştır. Genellikle, şaraptaki suyun izotop içeriği onun kökeninden gelen çevresel ve doğal faktörlere bağlıdır. Suyun izotopik bileşimindeki temel doğal etkiler sırasıyla su-toprak etkileşimi, geçiş süresi, buharlaşma işlemidir. Yöresel yağışlardaki farklılıklar $\delta^{18}\text{O}$ - $\delta^2\text{H}$ içeriğini etkileyerek köken yani coğrafi farklılıkları oluşturmaktadır (Raco ve ark., 2015). Gremaud ve ark. (2004) İsviçre bağlarını IRMS ile karakterize ederek 5 temel üretim alanına ayırmayı başarmışlardır. Sonuçları elde ederken $\delta^{18}\text{O}$ değişikliklerine ve element analizi (Mn, Al, B, Ba, Ca, Fe, Mg, Na, Rb, Sr, Zn) yapmışlardır.

Türkiye’de şarap sektörü

Şarapçılık sektörünün işleyişi 1940’lı yıllardan itibaren TEKEL’e verilmiştir. Bu dönemde Fransa gibi ülkelerden şarap uzmanları getirilip bütün topraklar taratılmış, devlet tarafından Urfa, Isparta, Yozgat gibi birçok ilde 45 deneme şarap evleri kurulmuştur. Söz konusu şarap evleri yerini daha sonra 6 adet modern şarap işletmesi ve büyük bölümü aileler tarafından idare edilen özel sektör işletmelerine bırakılmıştır. 1940’lı yıllarda sektörde yakalanan bu ivme, daha sonraki dönemde, tüketici eğiliminin farklı içeceklerle kayması ve eşgüdüm eksikliği gibi çeşitli sebeplerden dolayı Türk şarapçılık sektörü, iklim açısından en iyi konumda bulunmasına ve geniş bağ alanlarına rağmen, bir duraklama sürecine girmiştir. Türkiye’nin AB’ye olan taahhütleri çerçevesinde, alkol ve alkollü içki sektöründeki üretim ve dağıtımdaki devlet monopolü kaldırılmış, TEKEL’in 2003 yılında özelleştirilmesi söz konusu kurumun yerini Tütün, Tütün Mamülleri ve Alkollü İçkiler Piyasası Kurumu (TAPDK) almıştır. Şarap ithalatı ise, 2003 yılına kadar devlet kontrolündeyken, bu tarihten sonra tamamen serbest bırakılmıştır. Uluslararası Bağ ve Şarap Örgütü (OİV)’nün etkinlikleri daha önceden TEKEL tarafından takip edilmekteyken, sözkonusu kurumun özelleştirilmesiyle, yerini TAPDK’ya bırakmıştır.

Şarap sektöründe son yıllarda yaşanan çeşitli akımlar, Türk şarabının kendisini geliştirmesi durumunda şansı olduğunu göstermektedir. Bunların başında, şarap piyasasında belli şaraplara karşı artık bir doyum noktasına gelinmesi ve tüketicilere sunmak üzere, her yerde bulunmayan, bölgesel özellikler taşıyan şaraplara ilginin giderek artması yer almaktadır. Türk şarap sektörünün gelişmesi ve köken kontrollü etiketleme sitemine geçiş ve böylece yüksek getirili kalite şarap üretiminin mümkün kılınması, AR-GE çalışmalarına ağırlık verilmesi ve kamu kurumları ile kamu-özel sektör arasında eşgüdümün sağlanması gerekmektedir (Karaoğlu, 2007).

Coğrafi İşaretlerin anlaşılmasında diğer bir sorun ise konuya ilişkin olarak ilgili çevrelerin yeterince bilgilenmemiş olmasıdır. Türkiye’nin Coğrafi İşarete konu olabilecek ürün kapasitesinin yüksek olduğu tahmin edilmekle beraber, konuya ilişkin somut bir araştırma yapılmamıştır. TRIPS (Agreement on Trade-Related Aspects of Intellectual Property Rights) Anlaşması’nın şaraplar ve diğer sert içecekler hakkında sağladığı ek koruma dikkate alındığında Türkiye’nin özellikle bu alandaki kaynaklarını tespit edecek araştırmalar yapılması gereği ortaya çıkmaktadır. Dolayısıyla Türkiye çapında belli bölgelerin coğrafi özelliklerinden kaynaklanan ürünlerin, bölgeye ve ürün cinsine göre sınıflandırılması, daha sonra da ilgili çevrelerin bilinçlendirilmesi gerekmektedir (Kan ve Gülçubuk, 2008).

Temeli Avrupa Ekonomik Topluluğunun kuruluş yıllarına kadar giden Türkiye-AB ilişkileri kapsamında Türkiye’nin hemen bütün alanlarda yasal mevzuatını AB müktesebatı ile uyumlu hale getirmesi ihtiyacı ortaya çıkmış ve ulusal program ile de Türkiye bu kararlılığını ifade etmiştir. AB Ortak Tarım Politikası içerisindeki 23 ortak piyasa düzeni arasında yer alan Şarap Ortak Piyasa Düzeni ile Türkiye şarap sektörünün işleyişi arasında, sektörün yapısı ve temel özellikleri bakımından önemli farklılıklar bulunmaktadır.

Dünya şarap üretiminde ilk sıralarda yer alan İtalya, Fransa, İspanya gibi ülkelerin ekonomilerinde bağcılık ve şarap sanayii büyük bir yer tutmaktadır. Bu ülkelerde şarap sanayinin yanı sıra şarap ve şaraplık üzüm üretimine ilişkin makine ve ekipmanların üretiminde ve pazarlama faaliyetleri alanında büyük bir iş hacmi ve istihdam yaratılmaktadır. Dünya şaraplarının beşte birini üreten Fransa'da her altı kişiden biri, geçimini bağcılık ve şarapçılıktan sağlamaktadır. AB'de şarap iki ana kategoride ele alınmaktadır. Üretim alanlarının yaklaşık %40'ı sofr şarabı, %60'ı ise "belirli bölgelerde üretilmiş kalite şarap" üretimi için kullanılmaktadır. Son yıllarda AB ülkelerinde tüketim trendindeki değişim meydana gelmiş ve bunun temel nedeninin kalite şarap talebi olduğu görülmektedir. Kalite ve sofr şarabı tüketim trendi incelendiğinde de, sofr şarabı tüketiminin son yıllarda azaldığı görülmektedir.

AB'nin bağ alanları çok detaylı olarak kayıt altına alınmıştır. Köken kontrollü etiketleme sistemi ilk olarak 1935 yılında Fransa'da başlamış ve tüm Avrupa'ya yayılmıştır. İlk olarak peynir ve şarap üzerine yapılan çalışmalar daha ileri yıllarda mercimek, tavuk, zeytinyağı ve istiridye gibi ürünlerde de yaygınlaşmıştır. Bu sistem Fransa'da 1990 yılından sonra INAO (Institut National des Appellations d'Origine-Ulusal Köken Belirleme Enstitüsü) tarafından yönetilmeye başlanmıştır. Buna karşılık Türkiye'de bağ alanları henüz bütün detayları ile kayıt altına alınamamış durumdadır (Gümüş ve Gümüş, 2010). Bağ alanlarının kayıt altına alınmamış olmasının bir diğer sonucu da bağ alanlarının yer aldığı bölgenin klimatolojik şartları ve toprak yapısının bilimsel incelenmesinin tamamlanmaması nedeniyle, kalite şaraplık üzüm üretimlerine yönelik sınıflandırma yapılamamasıdır. Hangi bölgede hangi üzümün yetişeceği, bağ kurma ve bakım yöntemleri, üretim usulleri, hektar başına verim gibi unsurlar belirlenmediğinde, şarapçılığı ciddiye alan her ülkenin benimsediği "Köken Kontrollü İsimlendirme Sistemi"nin uygulanamaması ülkemiz şaraplarının iç ve dış piyasada belirli bölge şarapları ve coğrafi işarete sahip sofr şarapları karşısında rekabet gücünü zayıflatmaktadır (Akar, 2011). Kalite şaraplık üzüm üretim alanlarına yönelik sınıflandırma yapılmasına olanak tanıyan, "Köken Kontrollü Adlandırma" uygulamasını hayata geçirebilecek bir yaklaşımla şaraplık üzüm bağları kayıt altına alınmalı ve tescil edilmelidir. Türkiye'de üretilen şaraplara, AB ülkelerindeki belirli bölgelerde üretilmiş kalite şaraplar ve coğrafi işarete sahip sofr şarapları ile rekabet edebilme yeteneği kazandırabilmek amacı ile coğrafi işaret uygulamaları yaygınlaştırılmalıdır (Gümüş ve Gümüş, 2010).

Hem iç pazarlarda hem de ortak pazarda AB Şarap Ortak Piyasa Düzenine ilişkin Tüzük ve bu Tüzüğün uygulanmasına yönelik diğer tüzük ve direktiflerinde belirlenen şartlara uygun şarapları piyasaya arz etmek zorunda olan AB ülkelerinin, uluslararası şarap piyasasında her geçen gün artan rekabeti de göz önünde bulundurarak şarap kalitelerini devamlı bir şekilde yükseltme eğiliminde oldukları görülmektedir. Gelişen piyasa şartlarında daha az sofr şarabı tüketildiğinde ve tüketiciler, kökeni kontrollü şarapları tercih ettiğinden, kökeni kontrollü şarapçılık uygulamalarının önemi gün geçtikçe artmıştır. AB, kökeni kontrollü kalite şaraba ilişkin düzenlemelerin yapılması ve kontrolün sağlanması görevini üye ülkelere devrederken, sofr şarabına ilişkin düzenlemelerin yapılması ve kontrolün sağlanması görevini üye ülkelere devrederken, sofr şarabına ilişkin düzenlemeleri ve kontrolleri sıkı bir biçimde kendi elinde tutmaktadır. Bu ayrıcalığın temel nedeni, her üye ülkenin kalite şarap için, hammaddenin üretiminden başlayarak şarabın piyasaya sunumuna kadar devam eden bir kontrol sistemini kurmuş olması, bu sistemle şarapların üretimlerine ilişkin kural ve sınırların belirlenmiş olmasıdır. Kurulmuş olan bu kontrol sistemine bağlı olarak üretilmekte olan kalite şarap, yeterli bir pazar payını garantilemekte, ticaret alanında herhangi bir tehdit yaratmamakta ve hak ettiği yüksek fiyatı korunmaktadır. Başka bir deyişle kökeni kontrollü şarapçılık uygulamaları, üretim sınırlamalarıyla arzı kısıtlayıp fiyatları yüksek tutarken, şarabın kalitesini de korumaktadır. Diğer taraftan, sofr şarabının, üretim sınırlamalarından ve üretildiği bölgelerle bağlantılı sınırlamalardan yoksun olması, pazar dengesinin muhafaza edilmesi için bu şaraba ilişkin ortak politikaların geliştirilmesi ihtiyacını doğurmaktadır (Akar, 2011).

KAYNAKLAR

- Akar, Y., 2011, TR32 Düzey 2 Bölgesi'nde (Aydın, Denizli, Muğla) Bağcılık ve Şarapçılık İmalatı, TC. Güney Ege Kalkınma Ajansı
- Ghidini S., Ianieri A., Zanardi E., Conter M., Boschetti T., Iacumin P., Bracchi. P. G., 2006, Stable isotopes determination in food authentication: a review, Ann. Fac. Medic. Vet. di Parma (Vol. XXVI, 2006) pag. 193 - pag. 204.
- Gremaud G., Quaile S., Piantini U., Pfammatter E., Corvi C. (2004) Characterization of Swiss vineyards using isotopic data in combination with trace elements and classical parameters. European Food Research and Technology, 219, 97-104.
- Gümüş, S.G., Gümüş, A.H., 2010, Avrupa Birliği (AB) Şarap Ortak Piyasa Düzenindeki Değişmeler, AB'ye Üyelik Sürecinde Türkiye Şarap İşletmelerinin Uyum Durumu, Ege Üniv., Ziraat Fak. Derg., 47 (1), 31-41.
- Kan, M., Gülçubuk, B., 2008, Kırsal Ekonominin Canlanmasında ve Yerel Sahiplenmede Coğrafi İşaretler, U.Ü. Ziraat Fakültesi Dergisi, 22, 2, 57-66.
- Karaoğlu, D.K., 2007, Uluslararası Bağ ve Şarap Örgütü (OİV) ve AB Üyeliği Bağlamında Türk Şarap Sektörü: Potansiyel Fırsatlar ve Tehditler, Türkiye Cumhuriyeti, Dışişleri Bakanlığı
- Kozat, P., Güçlü, H., Köseoğlu, T., Mert, Y., Oktar, O., 2016, Türkiye'de gıda izlenebilirliğinde kararlı izotop ölçümlerinin uygulanması, TAEK yayını, 35 sayfa.
- Ogrinc, N., Kosir, I.J., Kocjancic, M., Kidric, J., 2001, Determination of authenticity, regional origin, and vintage of Slovenian wines using combination of IRMS and SNIF-NMR analyses. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 49, 1432-1440.
- Raco, B., Dotsika, e., Poutoukis, D., Battaglini, R., Chantzi, P., 2015, O-H-C isotope ratio determination in wine in order to be used as a fingerprint of its regional origin. Food Chemistry, 168, 588-594.
- Rossmann, A., Reniero, F., Moussa, I., Schmidt, H.L., Versini, G., Merle, M.H., 1999, Stable oxygen isotope content of water of EU data-bank wines from Italy, France and Germany. Zeitschrift Fur Lebensmittel-Untersuchung Und Forschung a- Food Research and Technology, 208, 400-407.
- Zhao, Y., Zhang, B., Chen, G., Chen, A., Yang, S., Ye, Z., 2014. Recent developments in application of stable isotope analysis on agro-products authenticity and traceability, Food Chemistry, 145, 300-305.