

**ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Zeynep ASLANSOY

**OZONLAMA İŞLEMİNİN LİMONDAKİ PESTİSİT
KALINTILARI ÜZERİNE ETKİSİ**

GIDA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

ADANA, 2012

**ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**OZONLAMA İŞLEMİNİN LİMONDAKİ PESTİSİT KALINTILARI
ÜZERİNE ETKİSİ**

Zeynep ASLAN SOY

YÜKSEK LİSANS TEZİ

GIDA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

Bu Tez 07/11/2012 Tarihinde Aşağıdaki Jüri Üyeleri Tarafından
Oybirliği/Oyçokluğu ile Kabul Edilmiştir.

.....
Prof. Dr. Hasan FENERCİOĞLU
DANIŞMAN

.....
Prof. Dr. Elife Sultan VAYISOĞLU GİRAY
ÜYE

.....
Yrd. Doç. Dr. Asiye AKYILDIZ
ÜYE

Bu Tez Enstitümüz Gıda Mühendisliği Anabilim Dalında hazırlanmıştır.

Kod No:

Prof. Dr. Selahattin SERİN
Enstitü Müdürü

Bu Çalışma Ç. Ü. Araştırma Projeleri Birimi Tarafından Desteklenmiştir.
Proje No: ZF2011YL29

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaktan yapılan bildirişlerin, çizelge ve fotoğrafların kaynak gösterilmeden kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

ÖZ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**OZONLAMA İŞLEMİNİN LİMONDAKİ PESTİSİT KALINTILARI
ÜZERİNE ETKİSİ**

Zeynep ASLANSOY

**ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
GIDA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

Danışman :Prof. Dr. Hasan FENERCİOĞLU

Yıl: 2012, Sayfa:86

Jüri :Prof. Dr. Hasan FENERCİOĞLU

:Prof. Dr. E. Sultan VAYISOĞLU GİRAY

:Yrd. Doç. Dr.Asiye AKYILDIZ

Bu çalışma farklı parametrelerdeki suda çözünmüş ozonun 3 farklı pestisit (chlorothalonil, chlorpyrifos ethyl, tetradifon) yıkımı üzerine olan etkisini belirlemek amacıyla yapılmıştır. Çalışmada material olarak Interdonato cinsi limonlar kullanılmıştır. Yapılan çalışmalarda 3,6 ve 9 dakika ozonlu su (2, 4, 8 mg/l) uygulamalarında chlorothalonil için kabuklu örneklerde %28-92, kabuksuz örneklerde %70-89 oranları arasında; chlorpyrifos ethyl için kabuklu örneklerde %18-82; kabuksuz örneklerde %7-89 oranları arasında; tetradifon için kabuklu örneklerde %16-95, kabuksuz örneklerde %14-100 oranları arasında parçalanmalar belirlenmiştir. 3, 6, 9 dakika şebeke suyu ile yapılan çalışmalarda chlorothalonil için kabuklu örneklerde %17-30, kabuksuz örneklerde %26-35 oranları arasında; chlorpyrifos ethyl için kabuklu örneklerde %16-27; kabuksuz örneklerde %25-36 oranları arasında; tetradifon için kabuklu örneklerde %11-22, kabuksuz örneklerde %14-100 oranları arasında uzaklaştırma belirlenmiştir.

AnahtarKelimeler:Interdonato, limon, pestisit, ozon

ABSTRACT

MSc THESIS

EFFECT OF OZONE TREATMENT ON PESTICIDE RESIDUE OF LEMONS

Zeynep ASLANSOY

**ÇUKUROVA UNIVERSITY
INSTITUTE OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES
DEPARTMENT OF FOOD ENGINEERING**

Supervisor :Prof. Dr. Hasan FENERCİOĞLU

Year: 2012, Pages: 86

Jury :Prof. Dr. Hasan FENERCİOĞLU

:Prof. Dr. E. Sultan VAYISOĞLU GİRAY

:Asst. Prof. Dr. Asiye AKYILDIZ

Degradation levels of the three pesticides by dissolved ozone in water were investigated in order to establish the effect of different parameters: chlorothalonil, tetradifon, chlorpyrifos ethyl. Interdonato lemons was used as the material. Ozonated water (2, 4, 8 mg/l) was effective to degraded 28–92% peeled, 70-89% unpeeled samples of chlorothalonil; 15-82% peeled, 7-89% unpeeled samples of chlorpyrifos ethyl; 16-95% peeled, 14-100% unpeeled samples of tetradifon in aqueous solution in 3, 6 and 9 minutes. Tap water was effective to degraded 17-30% peeled, 26-35% unpeeled samples of chlorothalonil; 16-27% peeled, 17-29% unpeeled samples of chlorpyrifos ethyl; 11-22% peeled, 25-36% unpeeled samples of tetradifon; in 3,6 and 9 minutes applications.

Keywords: Interdonato, lemon, pesticide, ozone

TEŞEKKÜR

Çalışmalarım boyunca bana bilgi ve deneyimlerini aktaran, fikirleri ile yoluma ışık tutan, yapıcı ve yönlendirici tutumuyla bana yol gösteren çok kıymetli hocam, danışmanım Sayın Prof. Dr. Hasan FENERCİOĞLU'na sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmamın her anında bana yardımcı olan ve fikirleriyle beni hep bir adım öne taşıyan değerli hocam Yrd. Doç. Dr. Asiye AKYILDIZ'a ve yardımlarından dolayı jüri üyem sayın Prof. Dr. Elife Sultan GİRAY'a teşekkür ederim.

Çalışmalarım sırasında benden desteklerini esirgemeyen hocam Yrd. Doç. Dr. Hakan BENLİ'ye, araştırma görevlisi Erdal AĞÇAM'a ve değerli arkadaşım Filiz UÇAN'a teşekkür ederim.

Kuruluşundan açılışına dek tüm validasyon çalışmalarını bizzat yürüttüğüm ve tez çalışmalarımı gerçekleştirdiğim Tuna Özel Kontrol Laboratuvarı'na ve çalışmalarım boyunca bana destek olan iş arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Öğrencilik hayatıma ve iş hayatıma destekleriyle beni yetiştiren, maddi, manevi her türlü sıkıntıda ve mutlulukta yanımda olan babam Lütfi ASLANSOY'a ve annem Fatma ASLANSOY'a, her anımda yanımda hissettiğim, sabrı ve desteğiyle bana güç veren, şu an özlemini duyduğum hayat arkadaşım Asteğmen Diş Hekimi Kerem İŞİGÜZEL'e içten teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmalarım esnasında tüm bölüm olanaklarından yararlanmamı sağlayan Ç.Ü. Ziraat Fakültesi Gıda Mühendisliği Bölüm Başkanlığı'na, maddi destek veren Ç.Ü. Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi'ne (Proje no: ZF2011YL29) teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

SAYFA

ÖZ.....	I
ABSTRACT.....	II
TEŞEKKÜR.....	III
İÇİNDEKİLER.....	IV
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	VI
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	VIII
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	X
1. GİRİŞ.....	1
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR.....	5
3. MATERYAL VE METOD.....	37
3.1. Materyal.....	37
3.1.1. Pestisitler.....	38
3.2. Metod.....	40
3.2.1. Pestisit Çözeltilisinin Hazırlanması.....	40
3.2.2. Ozonlama İşlemi.....	40
3.2.3. Uygulanan Analizler.....	43
3.2.3.1. Meyve Ağırlığı.....	43
3.2.3.2. pH Analizi.....	43
3.2.3.3. Titrasyon Asitliği Analizi.....	43
3.2.3.4. Suda Çözünür Kuru Madde Analizi.....	43
3.2.3.5. Kalıntı Analizi.....	44
3.2.4. İstatistiksel Değerlendirme.....	46
4. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	47
4.1. Limon Meyvesinin Genel Özellikleri.....	47
4.2. Ozonlanan Limon Meyvelerinde Kalıntı Pestisit Miktarlarının Belirlenmesi.....	48
4.2.1. Chlorothalonil Kalıntı Miktarının Belirlenmesi.....	49
4.2.2. Chloropyriphos Ethyl Kalıntı Miktarının Belirlenmesi.....	53
4.2.3. Tetradifon Kalıntı Miktarının Belirlenmesi.....	58

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	65
KAYNAKLAR.....	69
ÖZGEÇMİŞ	81
EKLER.....	82

ÇİZELGELER DİZİNİ

SAYFA

Çizelge 2.1. Adana İli'nde turunçgil zararlılarına karşı kullanılan ilaçlar ve miktarları.....	25
Çizelge 2.2. Adana İli'nde turunçgil zararlılarına karşı kullanılan akarisitlerin ve insektisitlerin etkili madde grubuna göre miktarları (kg-lt).....	26
Çizelge 2.3. Ozonun fiziksel ve kimyasal özellikleri	27
Çizelge 2.4. Ozonun diğer dezanfektanlarla oksitleme gücünün karşılaştırılması.....	29
Çizelge 2.5. Ozona dayanıklı malzemeler.....	30
Çizelge 2.6. Ozonun pestisitlerin parçalanması üzerine etkisi.....	33
Çizelge 3.1. Banko marka pestisitinin özellikleri.....	39
Çizelge 3.2. Baron marka pestisitinin özellikleri	39
Çizelge 3.3. Kor-Dion marka pestisitinin özellikleri.....	39
Çizelge 4.1. Ekim, Kasım ve Aralık ayı Interdonato çeşidi limon meyvesinin genel özellikleri.....	48
Çizelge 4.2. Meyvelerdeki Chlorthalonil miktarının Ekim, Kasım ve Aralık Ayı ortalama ölçüm değerleri.....	50
Çizelge 4.3. Kabuklu meyvelerin Chlorothalonil miktarlarındaki parçalanma oranları.....	51
Çizelge 4.4. Kabuksuz meyvelerin Chlorothalonil miktarlarındaki parçalanma oranları.....	52
Çizelge 4.5. Meyvelerdeki Chlorpriphos Ethyl miktarının Ekim, Kasım ve Aralık Ayı ortalama ölçüm değerleri.....	54
Çizelge 4.6. Kabuklu meyvelerin Chlorpyriphos Ethyl miktarlarındaki parçalanma oranları	55
Çizelge 4.7. Kabuksuz meyvelerin Chlorpyriphos Ethyl miktarlarındaki parçalanma oranları	57
Çizelge 4.8. Meyvelerdeki Tetradifon miktarının Ekim, Kasım ve Aralık Ayı ortalama ölçüm değerleri.....	59

Çizelge 4.9. Kabuklu meyvelerin Tetradifon miktarlarındaki parçalanma oranları.....	60
Çizelge 4.10. Kabuksuz meyvelerin Tetradifon miktarlarındaki parçalanma oranları.....	61

ŞEKİLLER DİZİNİ

SAYFA

Şekil 2.1. Pestisitlerin doğada dönüşüm mekanizması	7
Şekil 2.2. Parathion' un Paraoxon'a dönüşümü	8
Şekil 2.3 DDT'nin anaerobik ve aerobik yollarla degradasyonu	9
Şekil 2.4. Sudaki ozonun hidroksil iyonu tarafından başlatılan bozunması için dairesel zincir mekanizması.....	29
Şekil 3.1. Interdonato limon çeşidi	37
Şekil 3.2. Pestisitlerin ticari formülasyonları	38
Şekil 3.3. Ozon jeneratörü ve reaksiyon tankı.....	40
Şekil 3.4. Ozonlama işleminin limona uygulanması	42
Şekil 3.5. Quechers metodu ile ekstraksiyon	45
Şekil 4.1. Ekim, Kasım, Aralık Ayı İnterdonato meyvesi	47
Şekil 4.2. Kabuklu meyvelerin Chlorothalonil miktarlarındaki parçalanma oranları.....	51
Şekil 4.3. Kabuksuz meyvelerin Chlorothalonil miktarlarındaki parçalanma oranları.....	53
Şekil 4.4. Kabuklu meyvelerin Chlorpyriphos Ethyl miktarlarındaki parçalanma oranları	56
Şekil 4.5. Kabuksuz meyvelerin Chlorpyriphos Ethyl miktarlarındaki parçalanma oranları	57
Şekil 4.6. Kabuklu meyvelerin Tetradifon miktarlarındaki parçalanma oranları....	60
Şekil 4.7. Kabuksuz meyvelerin Tetradifon miktarlarındaki parçalanma oranları.....	62

SİMGELER VE KISALTMALAR

AB	: Avrupa Birliği
°C	: Santigrat derece
CAC	: Kodeks Alimentarius Komisyonu
dak.	: Dakika
EPA	: Çevre Koruma Ajansı
FAO	: Birlesmis Milletler Gıda ve Tarım Organizasyonu
GC-MS	: Gaz Kromotografi- Kütle Spektrofotometre
g	: gram
mg	: miligram
mL	: mililitre
MRL	: En yüksek kalıntı limiti
µL	: mikrolitre
ppm	: Milyonda 1 (bir) kısım
SÇKM	: Suda Çözünür Kuru Madde
WHO	: Dünya Sağlık Örgütü

1. GİRİŞ

Turunçgiller; turunç, portakal, mandalina, greyfurt, bergamot ve limon gibi ekonomik değeri yüksek olan *Citrus* cinsi meyve ağacı türlerini içine alan bir bitki topluluğudur (Akgün, 2006). Turunçgiller ülkemizde en fazla Akdeniz, Ege ve kısmen de Doğu Karadeniz bölgelerinde yetiştirilmektedir. Çukurova bölgesinde Türkiye'deki toplam turunçgilin %70'i üretilmektedir. Greyfurt ve limonun %90'ı, portakal ve mandarinin %60'ı bu bölgede üretilir. Mersin limon üretiminde ilk sırada iken Adana ve Hatay'da portakal en fazla üretilen üründür. Adana, greyfurt ve mandarin üretiminde ülkemizde birinci sırada yer almaktadır (Akgün, 2006).

Yurdumuz, dünya narenciye üretim alanının en kuzey sınırında yer almaktadır. Miktar açısından baktığımızda yaklaşık 2 milyon ton olan yaş meyve ve sebze ihracatımızın yarısını narenciye ürünlerinin oluşturduğunu söylemek mümkündür. Narenciye ihracatımızda en önemli ülkeler; Rusya Federasyonu, Ukrayna, Suudi Arabistan, Romanya, Almanya, Polonya, Yunanistan, Hollanda, Birleşik Krallık (İngiltere), Makedonya, Macaristan, Bulgaristan ve Çek Cumhuriyeti olarak sayılabilir. Türkiye'nin narenciye ihracatında en yüksek pay limondur (Akgün, 2006).

'Pest' kavramı; ürünlere, insanlara ve hayvanlara zarar veren canlıları (böcekler, fareler, istenmeyen bitkiler, bakteri, virüs gibi çeşitli mikroorganizmalar) ifade eder. İnsanlara, çevreye, sağlığa ve/veya ürünlere zarar veren 'Pest' olarak tanımlanan organizmaları engelleyen, uzaklaştıran, hafifleten ve/veya imha eden kimyasal ve biyolojik maddelere de pestisit denir (Anon., 2007a).

Pestisitler; tarımsal ürünlerin yetiştiriciliği, depolanması, taşınması, dağıtımı sırasında veya gıdaların, zirai ürünlerin işlenmesi sırasında istenmeyen zararlıları ve türlerini önlemek, yok etmek ve kontrol etmek için kullanılan kimyasal maddelerdir. Bu terim, bitki gelişimini düzenleyiciler ve hasat zamanından önce veya sonra depolama ve taşıma sırasındaki bozulmalardan korumak için kullanılan maddeleri de kapsamaktadır. Pestisit kalıntıları; bir gıda, zirai ürün veya hayvan yeminde pestisit kullanımı sonucu kalan herhangi bir madde veya maddeler grubudur. Bu terim,

pestisitlerin dönüşüm ürünleri, metabolitleri, reaksiyon ürünleri ve toksikolojik önemi olabilen safsızlıklar gibi tüm pestisit türevlerini içerir. Bu kimyasal değişme veya parçalanma ürünleri de son kalıntı olarak ifade edilir (Tatlı, 2006).

İyi tarım uygulamaları (GAP- Good Agricultural Practices) sonucu gıdalarda, tarımsal ürünlerde veya hayvansal yemlerde yasal olarak bulunmasına izin verilen en yüksek pestisit kalıntı miktarı maksimum kalıntı limitleri (MRL) olarak belirlenmektedir. Dünya Sağlık Örgütü (WHO) ve Birleşmiş Milletler Gıda ve Tarım Organizasyonu (FAO)'nun bünyesinde bulunan Kodeks Alimentarius Komisyonu (CAC), ABD Çevre Koruma Ajansı (EPA), AB Komisyonu gibi kurumlar tarafından limitler belirlenmekte ve yönetmelikler düzenlenmektedir.

Günümüzde tarımsal ürünlerde pestisit kalıntı düzeylerinin araştırılması oldukça önem kazanmıştır. Pestisit analizi bakanlıkların laboratuvarları dışında özel laboratuvarlarda da hızla yerini almaktadır.

Pestisit kalıntılarının analiz edilmesinde genellikle kromatografik yöntemler kullanılmaktadır. Ancak bu yöntemlerin başarısı, kullanılan ekstraksiyon yöntemi ile kalıntının ekstraksiyon çözücüsüne geçirilebilme derecesine bağlıdır (Tiryaki, 2003).

Quechers metodunda tek tip çözügen ile hem polar hem de apolar karakterli pestisitlerin ekstraksiyonu gerçekleştirilmekte, aynı zamanda ilave bir konsantre etme işlemine ihtiyaç duyulmadan, hem GC/MS hem de LC/MS-MS ile analiz yapılabilmektedir (Lehotay ve ark., 2005). Quechers metodunun farklı formları Lehotay ve ark. tarafından 2005 ve 2007 yıllarında AOAC metodu olarak yayımlanmıştır (Lesueur ve ark., 2008; Türköz ve Hışıl, 2008).

Quechers metodunun diğer geleneksel pestisit analiz metotlarına karşı bazı avantajları bulunmaktadır. Farklı polaritede ve uçuculuk değerlerine sahip pestisitlerde yüksek geri kazanımlar (>% 85) elde edilmiştir. İç standart kullanımı ile ürünlerin su içerikleri nedeniyle oluşabilecek hacimsel hataların önüne geçilerek, doğruluğu ve kesinliği yüksek sonuçlar elde edilmiştir. Analiz süresinin oldukça kısa olmasının yanında, aynı anda birden fazla numunenin çalışılmasına da olanak sağlamaktadır. Çözügen tüketimi ve atık oluşumu oldukça düşük düzeyde kalmaktadır. İşgücü açısından bakıldığında maliyeti oldukça düşüktür. Sınırlı alanda, sınırlı ekipmanla ekstraksiyona imkan tanır (Lehotay ve ark.,2005).

Ozon mavi renkli, 1.66 yoğunluğunda solunumu tehlikeli, kuvvetli, keskin kokulu üç oksijen atomundan oluşmuş bir gazdır. Ozon suda kolaylıkla çözünebilir, kirliliğe sebep olan mikroorganizmaları yok etme niteliği çok yüksektir. Oksidasyon gücünün yüksekliğinden dolayı, dezenfeksiyon amacıyla yaygın şekilde kullanılmaktadır (Ekici ve ark., 2006).

Gıda sanayinde ozon kullanımı, gün geçtikçe artmaktadır. Gıda sanayinde doğrudan gıda ile temas eden veya dolaylı olarak gıdaların işlenmesinde kullanılan suların bakteriyolojik dezenfeksiyonu ve kimyasal arıtımında ozonlama başarılı bir şekilde uygulanmaktadır. Günümüzde ozon gıda sanayinde yüzey hijyeninin sağlanmasında, ekipmanların ve soğutma sularının dezenfeksiyonunda yaygın olarak kullanılmaktadır (Ekici ve ark., 2006).

Pratikte meyveler hasat edildikten sonra fabrikalara taşınıp, çeşitli temizleme işlemlerinden geçirilerek işlenmektedir. İşlenen ürünler yurt içi ve yurt dışı pazara sunularak nihai tüketiciye ulaştırılmaktadır. Bahçe ilaç uygulamalarının kontrolsüz, bilinçsiz bir şekilde gerçekleştirilmesi ve meyvenin program dışı (erken) hasat edilmesi ilaç kalıntı miktarlarının yüksek olmasına neden olmaktadır. Bu ürünlerin pazara sunulması, insan sağlığını tehdit etmektedir.

Pestisitler yüksek kalıntı miktarları nedeniyle ihracatta önemli sorunlara neden olmaktadır. Ülkeler tarafından belirlenen maksimum kalıntı miktarı üzerinde pestisit içeren ürünler o ülke tarafından kabul edilmemekte ve birçok ürünün satın alınan ülkeye geri dönmesine neden olmaktadır. Gerek üreticiye gerekse ürünü işleyen ve alan firmalara büyük maddi sıkıntılar doğuran bu durum ülkelerin ihracat profilini de zedelemektedir. Ayrıca ihraç edilen yüksek kalite ürünler, geri dönene kadar geçen süreç içerisinde hem kalite kayıplarına hem de değer kayıplarına uğramaktadır.

Yurdumuzda yanlış dozlarda ve uygunsuz zamanlarda bilinçsiz olarak uygulanan bahçe ilaç uygulamaları nedeniyle ihracatta büyük sorunlar yaşanmaktadır. Turunçgillerde yaşanan sıkıntılar genel olarak Tetradifon, Chlorpyrifos-ethyl, Chlorothalonil, Abamectin, Acetamiprid ve bunlar gibi bir çok pestisitten kaynaklanmaktadır. Bu pestisitlerden yola çıkılarak seçilen fungusid

sınıfına ait Chlorothalonil, insektisit grubuna ait Chlorpyrifos Ethyl ve akarisit grubuna ait Tetradifon çalışmamızda kullanılmıştır.

Bu çalışmada, limonlarda bulunan pestisitleri uzaklaştırmada, uygulanabilirliği kolay, yatırım ve işletme maliyeti düşük olan farklı ozon uygulamalarının etkisi araştırılmıştır. Ozonun farklı konsantrasyonları ve uygulama süreleri kullanılarak ozonlu suyun limonda pestisit kalıntı miktarları üzerine etkileri belirlenmiştir. Yüksek miktarlarda pestisit içeren ürünlerin işleme esnasında pestisitlerinin yıkıma uğratılması ile kalıntı miktarlarının düşürülmesi sağlanmaya çalışılmıştır. Pestisit kalıntı miktarı yüksek olan meyvelerin paketlenme veya işleme sırasında pestisitlerinden arındırılabilmesi açısından bu çalışma önem taşımaktadır.

2.ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Turunçgil yetiştiriciliğinde, iklim koşulları (don,rüzgar vb.), toprak, turunçgil bahçesi yerinin seçimi, bahçenin tesisi, toprağın işlenmesi, ürünün sulanması/budanması/gübrelenmesi, hormon uygulamaları, hasat, ambalajlama, depolama, ürünün hastalıklara ve zararlılara karşı korunması, ürünün pazarlanması gibi bir çok unsur bulunmaktadır. Turunçgil üretiminde uçkurutan hastalığı, çeşitli virüs hastalıkları, cüceleşme hastalığı, gözenekleşme hastalığı, palamutlaşma veya yediverenleşme hastalığı gibi birçok önemli hastalıklar söz konusudur. Hastalıkların yanı sıra kırmızı ve sarı kabuklu bitler, unlu bitler, yaprak bitleri, yaprak pireleri, limon çiçek güvesi, harnup güvesi, beyaz sinekler, torbalı koşnil, yıldız koşnili, Akdeniz meyve sineği, pas böcüsü, turunçgil tomurcuk akarı gibi bir çok zararlılara karşı da önlem alınması zorunludur (Akgün, 2006).

Pestisitler, kullanımamacına göre sınıflandırıldığında ilk sırayı insektisitler, herbisitler vefungisitler oluşturmaktadır. Pestisitlerin kimyasal yapılarına göresınıflandırılmalarında ise ana grupları organik klorlular, organikfosforlular, karbamatlar, doğal ve sentetik pretroidler oluşturmaktadır(Saner ve ark., 2007).

Pestisitlerin uygulandıkları meyve ve sebzelerde bileşimleri bozulmadan kalmasüreleri, pestisitlerin grubuna, iklim koşullarına, formülasyonşekline ve meyve sebzelerin yapısına göre değişmektedir. Genellikle, organik fosforlu pestisitlerin kısa zamanda kalıntı bırakmadan bileşimleri bozulur veya kaybolur. Diğer taraftan organik klorlu pestisitler uzun süre meyve-sebze üzerinde kalmaktadır. Bu nedenle organik fosforlu pestisitler kullanımda tercih edilmektedirler (Tatlı, 2006).

İdeal bir pestisit; istenmeyen zararlıyı kontrol edebilmesi, hedef alınmayan canlıya zarar vermemesi yani seçici olması, uygun bir zaman sürecinde ekolojik olarak kabul edilebilir ürünlere dönüşmesi, uygulama alanında kalabilmesi, çevrede birikme potansiyelinin olmaması gibi özelliklere sahip olması gerekmektedir (Kumbur ve ark., 2005).

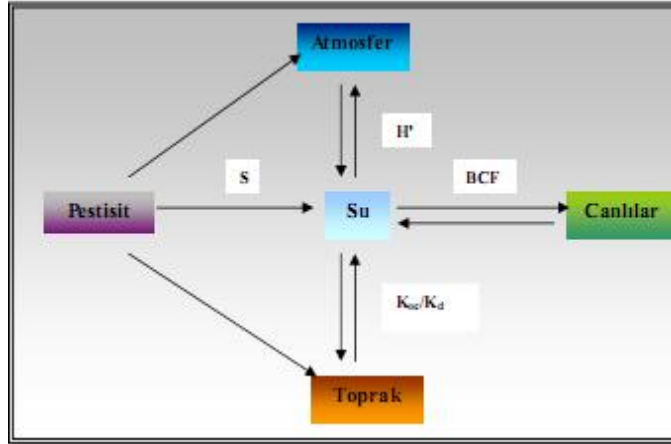
Kültür bitkilerine zarar veren hastalık etmenlerini, zararlılar veyabancı otlar gibi organizmaları öldüren pestisitler farklı birtakımözelliklerine göre

sınıflandırılmaktadır. En yaygın olan sınıflandırmabıçimi ise etkiledikleri canlı gruplarına göre sınıflandırma şeklidir. Buna göre pestisitler;

- 1-İnsektisitler (Böcekleri öldüren): Klorlanmış hidrokarbonlular,organik fosforlular, karbamatlılar, sentetik pretroidler,bakteriler.
- 2-Akarisitler (Akarları öldüren): Amin ve hidrazin türevleri,kükürtlüler, organik kalaylılar.
- 3-Nematisitler (Nematodları öldüren)
- 4-Mollusisit (Yumuşakçaları öldüren)
- 5-Rodentisit (Kemirgenleri öldüren)
- 6-Avisit (Kuşları öldüren)
- 7-Fungisit (Fungusları öldüren): Bakırlılar, kalaylılar, kükürtlüler, dithiokarbamatlılar, benzimidazoller, piperazinler, triazoller.
- 8-Bakterisit (Bakterileri öldüren)
- 9-Herbisit (Yabancı otları öldüren): Benzimidazoller,karbamatlılar, anilidler, triazinler, uraciller.
- 10-Algisit (Algleri öldüren) olmak üzere sınıflandırılmaktadır (Karadağ, 2007).

Tarımsal ürünlerin üretiminde zararlı organizmaların gelişimini önlemek, bu zararlıları yok etmek, engellemek veya azaltmak için yapılan uygulamalar sırasında pestisitler çeşitli yollarla havaya, suya ve toprağa karışmakta, bazı ürünlerde ise kalıntı olarak kalmakta veya çeşitli dokularda birikme eğilimi göstermektedirler (Türköz ve Hışıl, 2008).

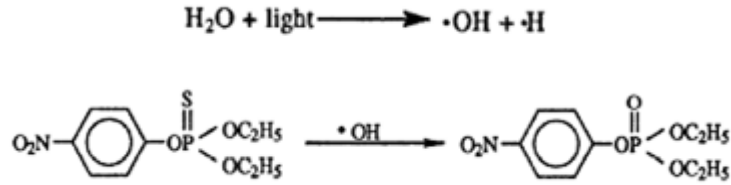
Pestisitler, uygulanmalarının hemen ardından çevrede sedimentasyon, adsorpsiyon ve buharlaşma gibi yollarla yayılırlar. Parçalanma ve dönüştürülmeleri ise farklı kimyasal ve/veya biyolojik süreçlerle gerçekleşir. Kimyasal süreçler genellikle su ve atmosferde yükseltgenme, indirgenme, hidroliz ve fotoliz, biyolojik prosesler ise toprak ve yaşayan canlılar üzerinden yükseltgenme, indirgeme, hidroliz ve birleşme reaksiyonları şeklinde gerçekleşmekte olup Şekil 2.1'de bu dönüşüm mekanizması yer almaktadır. (Linde, 1994).



Şekil 2.1. Pestisitlerin doğada dönüşüm mekanizması (Linde, 1994)

Çok çeşitli pestisit etken maddeleri, uygulanmalarının ardından havaya karışmakta ve havada iki ana bozunma mekanizması pestisitlerin parçalanmalarına neden olmaktadır. Bunlar fotokimyasal reaksiyonlar ve serbest radikal reaksiyonlarıdır. Fotokimyasal reaksiyonlar suda veya havada gerçekleşebilen ve güneş ışığı tarafından yönetilen reaksiyonlardır. Bozunma reaksiyonları sonrasında asıl bileşikten daha çok veya daha az toksisitede yeni ürünler oluşabilmektedir (Linde, 1994).

Güneş ışığı fotonlar şeklinde yayılır. Bu ışın demeti enerjileri pestisitler tarafından absorplandığında kimyasal bağlar kırılır. Pestisitlerin parçalanmaları genellikle güneşten gelen % 4 oranındaki 290-400 nm dalga boylu ışınlar tarafından gerçekleştirilmektedir. 290 nm'nin altındaki dalga boyları ozon tarafından filtre edilirken, 400 nm üzerindeki ise bu bağları kırabilecek kapasitede enerji yoğunluğuna sahip değildir. İkinci tip bozunma reaksiyonu da fotonların havada bulunan diğer moleküller ile etkileşimlerinin ardından oluşan serbest radikallerin pestisitlerle reaksiyona girmeleri şeklindedir (Linde, 1994). Şekil 2.2'de Parathion'un paraoxona dönüşümü yer almaktadır.

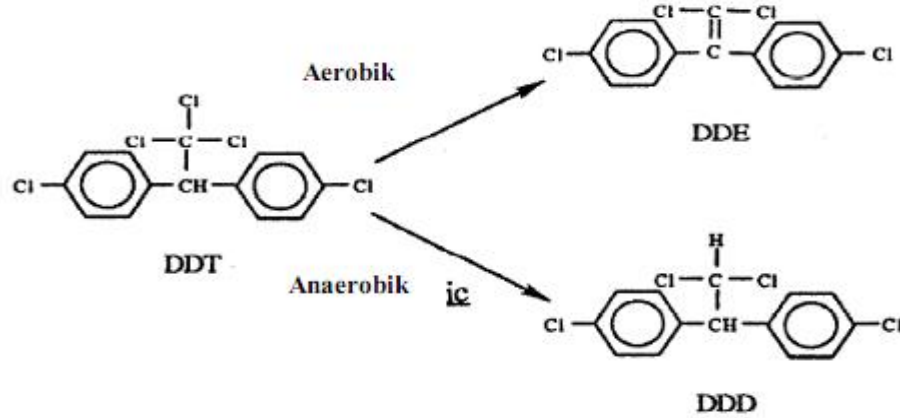


Şekil 2.2.Parathion'unParaoxona dönüşümü (Linde, 1994)

Bozunma mekanizmaları güneş ışığı ile direkt bağlantılı olduğu için, gün ortasında güneş ışınları yeryüzüne ulaşırken daha az yol kat etmekte, böylece bu ışınlar ozon tarafından daha az filtre edilmekte, dolayısıyla daha fazla fotokimyasal reaksiyon gerçekleşmektedir. Fotokimyasal bozunma reaksiyonları, sıcaklık artışı ile birlikte artmaktadır (Linde, 1994).

Pestisitlerin bozunma mekanizmalarından biri de mikrobiyal yolla gerçekleşen bozunmalardır. Bu süreç, kimyasalların hücre duvarlarından geçerek absorbe edilmesi ile CO_2 , H_2O ve mineral tuzlara kadar parçalanmasını içermektedir. Ancak daha gelişmiş canlılarda, örneğin balıklarda, kimyasalların parçalanma işlemlerinde mineralizasyon aşaması gerçekleştirilememektedir. Enzimler bu parçalanma işlemlerinde aktif olarak rol almakta ve sonuç ürünler ana molekülden daha çok veya daha az toksik olabilmektedir. Bakteriler $\text{pH}>5.5$ olan toprak ve sularda, küfler ise daha çok asidik ortamlarda yıkım işlemini gerçekleştirirler (Linde, 1994).

Ortam koşulları da prosesin aerobik veya anaerobik bir yıkım süreci olacağını etkiler. Toprak üst yüzeyinde daha çok aerobik yıkımlar gözlenirken, toprağın alt kısımlarında ve sularda, ortamda daha az oksijen bulunması nedeniyle anaerobik yıkımlar gözlenmektedir (Linde, 1994). Şekil 2.3 DDT'nin hem aerobik ortamda hem de anaerobik ortamda yıkımını göstermektedir.



Şekil 2.3.DDT'nin anaerobik ve aerobik yollarla degradasyonu(Linde, 1994)

İnsanlarda zehirlenmeler pestisitlerin vücuda deri, solunum veya sindirim yolları ile alınması ile gerçekleşmektedir. Zehirlenme akut (bir defada tek bir dozdan) veya kronik (uzun sürede birikim sonucu) olarak iki şekilde gerçekleşir. Gıdalardaki pestisit kalıntılarının vücuda alımı ile oluşan kronik zehirlenme sonucu, akciğer hastalıkları, kanser, beyinde hasar, karaciğer ve böbrekte nefrozlar oluşabilir. Teratojen (anakarnında bebekte deformasyon), mutajen (genetik bozukluklar) ve alerjik etki gösteren pestisitler de vardır. Koruyucu elbise ve maske giymeden bazı organik fosfor bileşiklerinin kullanılması ani ölümlere neden olabilmektedir. Pestisitlerle ilgili zehirlenmeler genellikle pestisit üretim tesislerinde, ilaç hazırlama ve ilaçlama sırasında ve ilaçlı besinlerin yenmesi sonucu ortaya çıkmaktadır. İlaçlı gıdaların yenmesi ile ortaya çıkanlar en yaygın olanlardır. Pestisitlere uzun süre maruz kalındığında sinir, solunum, kalp, damar, mide, bağırsak ve dolaşım sistemlerinde, karaciğer, böbrek gibi iç organlarda, deri ve gözlerde çeşitli hasarlar meydana gelmektedir (Tatlı, 2006).

Son yıllarda, gıdalardaki çoklu kalıntı (multiresidue) analizlerinde önemli gelişmeler sağlanmıştır. Solvent ile ekstraksiyon, sıvı-sıvı partiyon, kolon sıvı-katı adsorbsiyon gibi geleneksel pestisit analiz metotları hala sıklıkla kullanılsa da, sondönemde kullanılmaya başlanan modern teknikler daha seçici ekstraksiyon metotlarını içermektedir. Katı faz ekstraksiyonu, süperkritik sıvı ekstraksiyonu bunlardan birkaçıdır. Bu yöntemlerin uygulanabilirliği, seçiciliği iyidir, doğruluğu ve keskinliği fazladır. Ayrıca analiz hızını ve otomasyon derecesini

arttırlar, analitik vezararlı solvent atılımını azaltırlar (Schenck ve ark., 1994; Voorhees ve ark., 1998;Yoshii ve ark., 1999; Fiddler ve ark., 1999; King 1998; Lehotay ve ark.; 1995;Hopper 1997; Swami ve ark., 1997).

Ekstrakte edilen pestisit kalıntılarının ayırımı, belirlenmesi ve miktarınınsaptanması, HPLC, GC gibi cihazlarda oldukça seçici detektörler kullanarak yapılmaktadır. Bu konuda en çok tercih edilen GC/ECD ile pestisit kalıntılarının tanımlanması ve miktarsal analizlerinin yapılması, sonra da GC/MS ile doğrulanmasıdır (Sherma,1999).

Pestisit analizleri için genel prosedür, gıda ürününün en az üç dakikahomojenizasyonu ve aseton veya etil asetat gibi çözücülerle sıvı ekstraksiyonu ile başlar ve bunu saflaştırma ve konsantrasyon işlemleri izler.Geleneksel metotlar, gıda örneğinin aseton gibi solventlerle ekstrakte edilmesini ve sıvı-sıvı partiyonla saflaştırılmasını daha sonrada GC/MS veya HPLC ile analizini içerir (Jing ve Amirav,1997).

Barwick ve ark. (1999), SPE metodunun sebze ve meyvelerdeklorlu solvent kullanımına bir alternatif olduğunu belirtmişlerdir. Ekstraksiyon SPE kartuflarda yapılmış analizler GC/MS'te ve HPLC'de floresans dedektör kullanılarak gerçekleştirilmiştir. GC/MS ile analizde SIM metodu ile doğrulama ve kantitatif analiz yapılmıştır. Sonuç olarak bu çalışma, rutin analizlere uygulanabilmiştir.Homojenize edilmiş matriks örnekler farklı konsantrasyonlardaki pestisit karışımları ile zenginleştirilip geri kazanım çalışmaları yapılmıştır. Örnekler GC/NPD'de OV-1701 fused silika kapiler kolon ve GC/ECD'de SE-54 fused silika ve OV-1701 kolonları kullanılarak analiz edilmiştir. Yapılan çalışma sonucunda ENV+(Polystrene-Divinylbenzene) ekstraksiyon kolonu meyve ekstraktları için yeterli saflaştırma sağlamıştır. Çalışılan pestisitler katı faz üzerinde iyice adsorbe olmuştur. Modifiye edilmiş saflaştırma adımı analizi basitleştirmiş, zamanı azaltmış ve birçok pestisit için kabul edilebilir geri kazanımlar sağlamıştır (Pihlström ve Österdahl,1999).

Son zamanlarda birçok multiresidue metodu geliştirilmiş olup 100'den fazla pestisit kalıntısı gıda örneklerinde belirlenebilmektedir (Yu ve ark.,1997).

Miyahara ve ark. (1993) organik klorlu pestisitlerden olan heptachlor, dieldrinve DDT'nin etlerde silikajelkromatografik saflaştırma prosedürünü sunmuşlardır.GC/ECD'de yapılan analizler sonucunda geri kazanım ve tekrarlanabilirliğin düzenlibir izleme için yeterli olduğu görülmüştür.

Kanada'da 32 aylık periyod boyunca 13230 adet zirai örnekte pestisitkalıntılarının durumu incelenmiştir. Hem yerel hem de ithal edilen ürünlerde 200'denfazla kalıntıyı rutin olarak belirleyen multiresidue metodu kullanılmıştır.224 örnekteKanada'nın belirlediği sınırların üzerinde kalıntı bulunmuştur. 2501 örnekte en az 1pestisit bulunmakta ve sınırları geçmeyen düzeydedir (Neidert ve ark.,1994).

Sheridan ve Meola (1999) 100'den fazla pestisit belirlenmesi, miktarlarının bulunması ve doğrulanması ile ilgili GC ve iyon tuzaklı kütle spektrometresinde(MS/MS) bir metot geliştirmişlerdir. Bu metotun duyarlılığı birçok analit için,GC'nin diğer dedektörleri FPD ve ECD ile aynı veya daha yüksektir.

Öden ve ark. (1959), mikrobioassay yolu ile kirazlarda DDT tayini üzerine birçalışma yapmıştır. Bu amaçla DDT ile ilaçlanmış kirazlardan alınan örneklerekstrakte edilmiş ve standartların eklenmesiyle bir seri solüsyon hazırlanmıştır. Busolüsyonlar içine daha sonra *Drosophilamelonogaster*(Meig.) (Dipt.:Drosophilidae) konulacak kavanozlara uygulanmıştır. *D. melonogaster*'in ölümoranlarına dayanarak örneklerdeki DDT kalıntı miktarları tayin edilmiştir.

Kaya (1960), metil bromid ile fümige edilen antep fıstıklarında kalıntı analiziçalışması yapmıştır. Elde edilen sonuçlara göre tespit edilen kalıntı miktarlarınınAmerika Birleşik Devletleri tolerans değerlerini aşmadığı belirtilmektedir.

Güvener ve ark. (1965), ekonomik öneme sahip meyvelerden elmada ilaçkalıntılarını üzerine çalışmalar yapmışlardır. Araştırma sonucunda ilaçlamadan 20 günsonra elmaların tam olgunluğa erişmediği ve bulunan kalıntı miktarlarının toleransmaltında olduğu, dolayısıyla da uygulama dozu ve zamanlarının ülkemiz şartlarınauygun olduğu belirtilmiştir.

Güvener ve Günay (1967), 1965 ve 1966 yılları arasında kirazlarda Kirazsineği (*Rhagoletthiscerasi*L.) (Dipt.:Tephritidae) ve portakallarda Akdeniz meyvesineği (*Ceratitiscapitata*(Wied.)) (Dipt.:Tephritidae) mücadelesinde

kullanılan Rogor ilacının kalıntı miktarının insan sağlığına zararlı seviyede bulunup bulunmadığını tespit etmek için çalışmışlardır. Sonuç olarak kirazlarda bu ilacın, 14gün olarak belirlenen bekleme süresine uyulması halinde kullanılabilceği belirtilmiştir. Ancak mandarinlerin iç kısmında ve kabuklarında toleransın çok üstünde kalıntı bulunduğunu bu nedenle de Rogor uygulamasının *C. Capitata* mücadelesinde kullanılmaması uygun görülmüştür.

Otacı ve ark. (1971a), şeftalide kullanılan imidan'ın bekleme süresini tespit etmek için ilacın kalıntılarını araştırmışlardır. Bulunan değerlerin toleransın altında olduğu tespit edilmiş ve bu nedenle ilacın şeftalide kalıntı bırakmadığı sonucuna varılmıştır.

Otacı ve ark. (1971b), 1969 ve 1970 yıllarında İstanbul'da çeşitli pazarlardan ve manavlardan alınan ve Adana'dan getirilen bazı sebzelerde parathion'un kalıntı analizlerini yapmışlardır. Bulunan değerlerin toleransın altında olduğu ve bu düzeydeki kalıntının da ani zehirlenmeye neden olmayacağı bildirilmiştir.

Güvener (1972), Çay koşnili (*Chloroulvinaria floccifera* (Westw.)) (Hom.: Coccidae)'ne karşı ilaçlanan çaylarda DDT, carbaryl, lebaycid ve parathion bileşimli ilaçların kalıntılarını araştırmışlardır. Sonuçlara göre DDT ve lebaycid tolerans değerlerini aşmıştır. Carbaryl kalıntısına ise ya hiç rastlanmamış ya da tolerans değerlerinin altında bulunmuştur.

Yiğit (1975), tarafından yapılan araştırmada Türkiye'deki meyve suyu sanayi ve ihracatı için önemli olan şeftali suları örnek olarak seçilmiştir. Bu çalışmada dünyada ve ülkemizde kullanımı giderek artan organik fosforlu ilaçların kalıntıları araştırılmıştır. Araştırmada uygulanan pestisitler ve onların metabolitleri incelenmiştir. Sonuç olarak meyve sularında parathion, malathion, malaaxon ve trichlorfon kalıntılarının saptandığı ancak tespit edilen değerlerin toleransların çok altında bulunduğu bildirilmiştir. Meyve sularının işlenmiş ürünler olduğu ve bu nedenle kalıntı miktarının işlenmemiş gıdalara nazaran daha düşük tespit edildiği belirtilmiştir.

Yiğit (1977), tarafından Marmara Bölgesi'nde birçok meyve ve sebze pestisit kalıntıları araştırılmıştır. Yapılan araştırma kapsamındaki

örneklerin%83'ünde çeşitli ilaç kalıntılarına rastlanmıştır. Analize alınan meyve ve sebzeörneklerinin ortalama % 4'ünde, % 10-16 arasında değişen miktarlarda tolerans üstükalıntı hesaplanmıştır. Tespit edilen etkili maddelerden bazıları DDT, endosülfan,parathion, lindane ve aldrin'dir.

Özgün ve ark. (1997), tarafından gerçekleştirilen bir çalışmada ise meyvesularındaki bazı pestisitlerin kalıntıları araştırılmıştır. Çalışmada şeftali ve kayısınektarı ile vişne ve elma suları materyal olarak kullanılmıştır. Yapılan çalışmasonuçlarına göre toplam 203 adet örneğin 26 adedinde klorlandırılmış hidrokarbonluinsektisit kalıntısı bulunmuştur. Meyve suyu teknolojisinde uygulanan işlemlerinpestisit kalıntı düzeyini azalttığını ve yarılanma ömürleri çok kısa olan organikfosforlu ve karbamatlı pestisitlerin kalıntısına rastlanmadığını belirten araştırmacılar enfazla pestisit kalıntısına elma ve vişne sularında rastlandığını bildirmektedirler.Ayrıca bu çalışma kapsamında incelenen bütün meyve sularındaki insektisitkalıntılarının önemli bir sorun olmadığı bildirilmektedir.

Fillion ve Thorp (1995) tarafından yapılan bir çalışmada, meyve ve sebzelerdebirçok pestisit GC/MSD ile teşhisi ve izlenmesi yer almaktadır. Bu çalışmada,örneklerde bulunan pestisit kalıntılarının saptanması ve tanımlanması amaçlanmıştır.Bu amaçla, basit bir örnek hazırlama yöntemi geliştirilmiş, ekstraksiyon işlemindeC18 ve Envirocarb katı faz ekstraksiyon kartuşları kullanılmış ve GC/MSD koşullarında belirlenerek, pek çok pestisit tek bir analizle izlenmiştir.

Fillion ve ark. (1995) tarafından gerçekleştirilen meyve ve sebzelerde 199 pestisit kalıntısının analiz metodunun geliştirildiğiçalışmada, GC-MS ve LC-FLD cihazları kullanılmıştır. Pestisit kalıntıları asetonitril ile ekstrakte edildikten sonra karbon kömüründen (charcoal) – Celite kolondangeçirilerek analiz edilmiştir. Analizler GC-MS'de SIM modda gerçekleştirilmiştir.Tüm bileşenlerin analizi örneklerin, 2 kez enjekte edilmesi ile yapılmıştır. Alıkonmazamanları ve iyon oranları ile doğrulama yapılmıştır. Karbamatlı pestisitler kolonsonrası reaksiyon ile LC-FLD kullanılarak belirlenmiştir. Şeftali, havuç ve muzörneklerinin 0.1 ve 0.5 ppm konsantrasyonlarında zenginleştirilmesi ile gerikazanımlar elde edilmiştir. Çalışmada, aktiflerin LOD değerlerinin aktif maddeyebağlı olarak 0.02 ile 0.2ppm arasında değiştiği belirtilmiştir.

Moore ve ark. (1995) tarafından, karbamatlardan carbendazim, chlorotoluron, diuron, isoproturon, linuron, methiocarb ve uron aktif maddelerinin suda tayini için Çoklu Kalıntı Analiz metodu geliştirilmiştir. Oktadesil-bağlı silika kartuşları ile katıfaz ekstraksiyonu yapılarak LC/MS' e örnekler verilmiştir.

Thiabendazole, tecnazene ve chlorpropham ile ilaçlanmış patatesler ve bupatateslerden üretilen patates cipslerinde kalıntı durumuna bakılması amacıyla GC/MS' e dayalı Çoklu Analiz Metodu geliştirilmiş, her üç pestisit kalıntısının bakılmıştır (Lewis ve ark., 1996).

Gökçay ve ark. (1995), çekirdeksiz üzüm çeşidinde sofralık ve kurutmalık amaçlı Gibberellik asit (GA3) uygulamaları ve kalıntı araştırmaları yapmışlardır. Etkin bulunduz ve zamanda yapılan uygulamalardan alınan yaş ve kuru üzüm örneklerindeki GA3 kalıntı değerleri, Türkiye, ABD ve İtalya'nın belirlediği tolerans değerlerinin altındadır bulunmuştur.

Özgün ve ark. (1997), meyve sularındaki bazı pestisitlerin kalıntılarını araştırmışlardır. Çalışmada şeftali ve kayısı nektarı ile vişne ve elma suları materyal olarak kullanılmıştır. Yapılan çalışma sonuçlarına göre toplam 203 adet örneğin 26 adedinde klorlandırılmış hidrokarbonlu insektisit kalıntısı bulunmuştur. Meyve suyu teknolojisinde uygulanan işlemlerin pestisit kalıntı düzeyini azalttığını ve yarılanma ömürleri çok kısa olan organik fosforlu ve karbamatlı pestisitlerin kalıntısının arastlanmadığını belirten araştırmacılar en fazla pestisit kalıntısına elma ve vişne sularında rastlandığını bildirmektedirler. Ayrıca bu çalışma kapsamında incelenen bütün meyve sularındaki insektisit kalıntılarının önemli bir sorun oluşturmadığı bildirilmektedir.

Aysal ve ark. (1998), domates yetiştiriciliğinde Yeşil kurt, Yaprakbitleri, Bozkurt ve Danaburnuna karşı yaygın olarak kullanılan organik fosforlu insektisitlerden biri olan chlorpyrifos'un domates ve domates ürünlerindeki kalıntısını belirlemek için denemeler yapmışlardır. Domates bitkisinde en yüksek kalıntıya yapraklarda rastlandığı görülmektedir. Domates ve domates ürünlerindeki toplam kalıntı miktarlarına bakıldığında zamanla ise salçada erken sezonda kalıntı miktarının en yüksek olduğu belirtilmektedir.

Burçak ve ark. (1998), sera domateslerinde bazı fungusitlerin kalıntı düzeylerini araştırmışlardır. Çalışmada, örtü altı domateslerinde önemli kayıplara neden olantomateste kurşuni küf ve erken yanıklık hastalıklarına karşı kullanılan metiramkompleks, iprodione ve vinclozoline'in kalıntı seyirini belirlemek amacıyla kalıntıanalizleri yapılmış ve son ilaçlama ile hasat arasındaki süreleri tespit etmeye yönelikparçalanma seyirleri ortaya konmuştur. Sonuç olarak metiramkompleks etkili maddeli bir preparat, iprodione etkili maddeli bir preparat ve vinclozoline etkili maddeli birpreparat talimatlarında önerildiği şekilde sera domateslerinde uygulanmış ve bulunankalıntı miktarları ülkesel kalıntı limitlerimizle kıyaslanarak, son ilaçlama ile hasatarasındaki sürenin metiram kompleks için 8 gün, iprodione için 6 gün ve vinclozolin içinise 1 gün olması gerektiği saptanmıştır.

Büyükkurvay ve Karaca (1998), Karadeniz Bölgesi'nde kiraz ve vişnelerdeYaprak lekeli hastalığına karşı kullanılan ilaçların bekleme sürelerini araştırmışlardır.Yapılan çalışma sonucu kalıntı miktarları tolerans değerleri ile karşılaştırıldığında kirazve vişnelerde benomyl için 7 gün, captan için 14 gün, yine vişnelerde carbendazim için14 gün bekleme süresinin bırakılması gerektiği sonucuna varılmıştır. Ancak thiram için14 gün sonrasında alınan örneklerdeki kalıntı miktarının tolerans değerine çok yakınlığı, dolayısıyla bu konuda bir kaniya gidilmediği bildirilmiştir.

Domates ve hıyarlarda ethylenebis ve ethylenethiourea kalıntılarında bakılmıştır.Bulunan kalıntı miktarları toleransları ile kıyaslandığında; mancozeb'li ilaç uygulanan domateslerde 5. günde, maneb'li ilaç kullanılanlarda 2. günde ayrıca mancozeb vemaneb'li hıyarlarda ise sırasıyla 3. ve 5. günde EBDC kalıntılarının tolerans değerinedüştüğü belirtilmiştir. Ancak asıl riski bu ilaçların dönüşüm ürünü olan ETU teşkiletliğinden bu ilaçlarla yapılan araştırmalarda ETU kalıntı miktarının göz önünde bulundurulmasının uygun olacağı bildirilmektedir (Büyükkurvayve ark., 1998).

Domates ve hıyarlarda ethylenebis ve ethylenethiourea kalıntılarında bakılmıştır.Bulunan kalıntı miktarları toleransları ile kıyaslandığında; mancozeb'li ilaç uygulanan domateslerde 5. günde, maneb'li ilaç kullanılanlarda 2. günde ayrıca mancozeb vemaneb'li hıyarlarda ise sırasıyla 3. ve 5. günde EBDC kalıntılarının

tolerans değerinedüştüğü belirtilmiştir. Ancak asıl riski bu ilaçların dönüşüm ürünü olan ETU teşkilettiğinden bu ilaçlarla yapılan araştırmalarda ETU kalıntı miktarının göz önünde bulundurulmasının uygun olacağı bildirilmektedir (Büyükkuruyve ark., 1998).

1996 yılında, Isparta, Çanakkale, Antalya, Ankara, İzmir, İçel, Konya ve Denizli İl Kontrol Laboratuvar Müdürlüklerinin katılımıyla elma, armut ve yaş üzüm örnekleriyle çalışılarak toplam 311 adet numune analiz edilmiştir. 1997 yılında, Isparta, Ankara, İzmir, Konya, Bursa ve Denizli İl Kontrol Laboratuvar Müdürlüklerinin katılımıyla elma, armut, şeftali ve yaş üzüm örnekleriyle çalışılarak toplam 273 adet numune analiz edilmiştir. 1998 yılında, İçel, Çanakkale, Isparta, Antalya, Konya, Denizli ve İzmir İl Kontrol Laboratuvar Müdürlüklerinin katılımıyla elma, armut, şeftali ve yaş üzüm örnekleriyle çalışılarak toplam 280 adet numune analiz edilmiştir. 1999 yılında, Ankara, İzmir İl Kontrol Laboratuvar Müdürlükleri ve Bursa Gıda Kontrol ve Merkez Araştırma Enstitüsü sera domatesi, hıyarı ve biberi olmak üzere toplam 135 adet örnekle çalışmıştır. Kalıntı izleme projesi kapsamında 1996-2000 yılları arasında toplam 999 adet örneklerle çalışılmış ve sonuç olarak; yapılan çalışmada 429 adet elma örneğinin 6 adedinde tolerans üstü dithiocarbomatlı pestisit saptanmıştır. % 1,39 oranında limit üzerinde örnek bulunmuştur. İnsektisitler bakımından sorun görülmemiştir. 137 adet armut örneğinin 2 tanesinde limit üzerinde dithiocarbomatlı pestisit saptanmıştır. % 1,46 oranında limit üzerinde örnek bulunmuştur. Diğer insektisitler saptanmamıştır. Yapılan çalışma sonucu 63 adet şeftali örneğinde dithiocarbomatlı pestisit aranmış ve bulunmamıştır. 180 adet yaş üzüm örneğinde dithiocarbomatlı pestisit aranmış ve bulunmamıştır. İnsektisit grubundan ise 12 adet örnekte limit üzerinde değer bulunmuştur. Yapılan çalışma sonucu yaş üzüm örneklerinde % 6,6 oranında tolerans üzerinde değerlere rastlanmıştır. 45 adet sera domates örneğinde aranan insektisitlerden tolerans üstü değere rastlanmamıştır. 45 adet sera hıyar örneğinde aranan insektisitlerden tolerans üstü değere rastlanmamıştır. 45 adet sera biberi örneğinde aranan insektisitlerden tolerans üstü değere rastlanmamıştır (Tatlı, 2006).

Cabrasve ark. (1998) kayısıların güneşte ve fırında kurutulmaları sırasında bitertanol, diazinon, iprodione, phosalone ve procymidone'un durumlarını

incelemiştir. Diazinon'un bir hafta sonra tamamen bozulup yok olduğunu bununla beraber diğer pestisitlerin hasat öncesi maksimum kalıntı limitlerinin (MRLs) % 50 altında kalıntı bulundurduğu saptamıştır. 1996 yılında AB (Avrupa Birliği) komisyonunun direktifleri doğrultusunda pestisit kalıntı izleme programı çerçevesinde üye ülkeler elma, üzüm, domates, çilek ve marul ürünlerinde çalışmalar yapmışlar, sonuç olarak, toplam örneğin % 60'ını kalıntı tespit edilemeyen örnek miktarı, % 37'sini MRLs değerinde veya altında kalıntı tespit edilen örnek miktarı ve % 3'ünü ulusal ve uluslararası MRL değerinin üzerinde kalıntı tespit edilen örnek miktarı oluşturmuştur (Anon., 1998).

AB ülkelerinde pestisit kullanımı 1,2–13,8 kg/ha arasında ülkelere göre değişen oranlar görülmektedir. Ülkemizde ise 1993 - 1999 arası yıllar değerlendirildiği zaman pestisit kullanımı 490 – 700 g/ha'dır (Delen ve ark., 2005; Turabi, 2004).

Ülkemizde ilaç kullanımı polikültür tarımın yapıldığı Ege ve Akdeniz Bölgelerinde yoğunlaşmaktadır. Ülkemizdeki yıllık pestisit tüketiminin % 40'ı Adana, Mersin ve Antalya illerinde yoğunlaşmaktadır. İzmir ve yöresi de bu değerlere ilave edildiği zaman bu oran % 65'i aşmaktadır. Bu değerlendirmelere göre, ülkemizde entansif tarım yapılan bölgelerdeki pestisit kullanımının ülke ortalamasının çok üzerinde olduğu ve bu bölgelerdeki tüketimin gelişmiş ülkelerdeki kullanılan pestisit düzeyine ulaştığı söylemek mümkündür. Yoğun pestisit tüketilen Ege ve Akdeniz Bölgelerinin beslenmemizde büyük yer alan sebze ve meyvelerin entansif biçimde yetiştirildiği alanlar olmasının yanı sıra, ihracata yönelik hammaddeleri de büyük ölçüde bu bölgelerimizden sağlanmaktadır. Üzerinde durulması gereken bir nokta da bu iki bölgemizin ülkemizin en kalabalık bölgesi olmasıdır (Delen ve ark., 2005; Dağ ve ark., 2000).

1997 yılında AB komisyonunun önerileri doğrultusunda pestisit kalıntı izleme programı çerçevesinde üye ülkeler mandalina 1037 numune, bezelye 1354 numune, muz 1193 numune, taze fasulye 779 numune ve patates 1658 numune olmak üzere toplam 6021 numune çalışmaları yapmışlar, sonuç olarak, toplam örneğin % 61'ini kalıntı tespit edilemeyen örnek miktarı, % 36'sını MRL değerinde veya altında

kalıntı tespit edilen örnek miktarı ve % 5,5'ini ulusal ve uluslar arası MRL değerinin üzerinde kalıntı tespit edilen örnek miktarı oluşturmuştur (Anon., 1999).

1998 yılında AB komisyonunun önerileri doğrultusunda pestisit kalıntı izleme programı çerçevesinde üye ülkeler portakal 1592 numune, şeftali 1240 numune, havuç 1429 numune, ıspanak 913 numune olmak üzere toplam 5174 numunede çalışmaları yapmışlar, sonuç olarak, toplam örneğin % 61'ini kalıntı tespit edilemeyen örnek miktarı, % 36'sını MRL değerinde veya altında kalıntı tespit edilen örnek miktarı ve % 3,3'ünü ulusal ve uluslar arası MRL değerinin üzerinde kalıntı tespit edilen örnek miktarı oluşturmuştur (Anon., 2000a).

1999 yılında AB komisyonunun önerileri doğrultusunda pestisit kalıntı izleme programı çerçevesinde üye ülkeler karnabahar 942 numune, biber 1730 numune, buğdayunu 1159 numune, kavun 876 numune olmak üzere toplam 4707 numunede çalışmaları yapmışlar, sonuç olarak, toplam örneğin % 64'ünü kalıntı tespit edilemeyen örnek miktarı, % 32'sini MRL değerinde veya altında kalıntı tespit edilen örnek miktarı ve % 4,3'ünü ulusal ve uluslar arası MRL değerinin üzerinde kalıntı tespit edilen örnek miktarı oluşturmuştur (Anon., 2001).

İtalya'da üzümler üzerine yapılan çalışmada 84'ü fungusit, 88'i insektisit ve 29'u herbisitten oluşan toplam 201 pestisit tescil edilmiştir. Son olarak şarapta, yapılan çalışma sonucu 16 fungusit ve 5 insektisit MRL'leri belirlenmiştir. İtalya'da Sağlık Bakanlığı tarafından yapılan manav ve hipermarketlerde satılan meyve ve sebzelerde yaptığı kalıntı incelemeleri neticesinde 1996 yılında % 1,0; 1997 yılında % 0,9; 1998 yılında % 1,8; 1999 yılında ise % 1,9 kalıntı seviyeleri tespit edilmiştir. Bunun üzerine Ulusal Kalıntı İzleme Programının bir parçası olarak Tarım Bakanlığı tarafından düzensizlikleri belirlemek ve gerekli önlemleri almak için kalıntı incelemeleri yapılmıştır. Tarladan direkt olarak toplanan, 1996 yılında 481 adet, 1998 yılında 1195 adet ve 1999 yılında 1949 adet üzüm numunelerinde kalıntı incelemesi yapılmıştır. 1996 yılında % 7,9; 1998 yılında % 6,5; 1999 yılında ise % 2,5 oranlarında numunelerde kalıntı tespit edilmiştir. 259 şarap numunesinde ise kalıntı bulunamamıştır. Ayrıca 1998 ve 1999 yıllarında yapılan farklı enstitülerdeki yapılan çalışmalarda toplam 846 üzüm numunesi ve 190 şarap numunesi analize alınmış,

üzüm numunesinde, 1998 yılında % 6,1 ve 1999 yılında % 2,1 oranında kalıntı tespit edilmiş ve şarap numunelerinde kalıntı tespit edilememiştir (Cabras ve Conte, 2001).

Dogheim ve ark. (2001), tarafından 6 ilden ve 8 yerel marketten en çok tüketilensebze ve meyvelerden toplanan 1579 örnek organik fosforlu, organik nitrojen bileşikler ve bazı sentetik peritroidler içeren 53 farklı pestisit kalıntıları yönünden incelenmiştir. Analiz edilen 1579 örneğin 510 adedinde sadece dithiocarbamate kalıntı analiz yapılmıştır. Analize alınan tüm örneğin % 76,1'inde tespit edilebilir kalıntı olmadığı, kalıntı tespit edilen örneklerin % 2,59'unda ise MRL'i aştığı bildirilmiştir. Her bir üründen incelemeye alınan numunelerde, % 0'dan % 96'ya değişen oranlarda bulaşık örnek bulunduğu ve her bir ürünün örneğindeki en yüksek ihlal yüzdesi % 12,5 olarak tespit edilmiştir. Meyve ve sebzelerde ihlal edici pestisit olarak chlorpyrifos, carbaryl, dimethoate, bromopropylate, profenofos kalıntılarının bulunduğu ve dithiocarbamate kalıntısı için incelenen 510 örneğin % 9,4'ünde (bir üzüm ve bir şeftali ile temsil edilen) dithiocarbamate kalıntısı tespit edilmiş, bu oran kalıntı tespit edilen örneklerin tümünün % 0,39 kısmını teşkil ettiği belirtilmiştir.

2000 yılında AB komisyonunun önerileri doğrultusunda pestisit kalıntı izleme programı çerçevesinde üye ülkeler pirinç-869, salatalık-1202, lahana-914 ve bezelye-711 numune olmak üzere toplam 3696 numunede çalışmalar yapılmışlar, sonuç olarak, toplam örneğin % 61'ini kalıntı tespit edilemeyen örnek miktarı, % 34'ünü MRL değerinde veya altında kalıntı tespit edilen örnek miktarı ve % 4,5'ini ulusal ve uluslararası MRL değerinin üzerinde kalıntı tespit edilen örnek miktarı oluşturmuştur (Anon., 2002).

2001 yılında AB komisyonunun önerileri doğrultusunda pestisit kalıntı izleme programı çerçevesinde üye ülkeler elma-2641, domates-2016, marul-1838, çilek-1652 ve üzüm-1721 numune olmak üzere toplam 9868 numunede çalışmalar yapılmışlar, sonuç olarak, toplam örneğin % 59'unu kalıntı tespit edilemeyen örnek miktarı, % 37'sini MRL değerinde veya altında kalıntı tespit edilen örnek miktarı ve % 4,3'ünü ulusal ve uluslararası MRL değerinin üzerinde kalıntı tespit edilen örnek miktarı oluşturmuştur (Anon., 2003).

2002 yılında AB komisyonunun önerileri doğrultusunda pestisit kalıntı izleme programı çerçevesinde üye ülkeler armut-1330, muz-883, taze fasulye-896, patates-1502, havuç-1457, portakal/mandalina-2144, şeftali-1190 ve ıspanak-644 numune olmak üzere toplam 10046 numunede çalışmalar yapmışlar, sonuç olarak, toplam örneğin % 56'sını kalıntı tespit edilemeyen örnek miktarı, % 38'ini MRL değerinde veya altında kalıntı tespit edilen örnek miktarı ve % 5,5'ini ulusal ve uluslar arası MRL değerinin üzerinde kalıntı tespit edilen örnek miktarı oluşturmuştur (Anon., 2004).

2003 yılında AB komisyonunun önerileri doğrultusunda pestisit kalıntı izleme programı çerçevesinde üye ülkeler karnabahar 631 numune, biber 1754 numune, buğday 1021 numune, patlıcan 706 numune, pirinç 635 numune, üzüm 2163 numune, salatalık 1150 numune ve bezelye 519 numune olmak üzere toplam 8579 numunede çalışmalar yapmışlar, sonuç olarak, toplam örneğin % 65'ini kalıntı tespit edilemeyen örnek miktarı, % 32'sini MRL değerinde veya altında kalıntı tespit edilen örnek miktarı ve % 3'ünü ulusal ve uluslar arası MRL değerinin üzerinde kalıntı tespit edilen örnek miktarı oluşturmuştur (Anon., 2005).

Tatlı (2006), tarafından yapılan çalışmada toplam 128 adet yaş meyve, sebze ve kurutulmuş gıda örnekleri incelenmiştir. 42 adet numunede en az bir adet pestisit kalıntısına rastlanmıştır. Kalıntı rastlanan numuneler toplam numunenin % 31,81'ini temsil etmektedir. 3 adet numunede ise TGK ve AB MRLs toleranslarının üzerindeki kalıntı tespit edilmiştir. Bu numuneler ise toplam numunenin % 2,34'ünü temsil etmektedir. Bu yapılan çalışma ile daha önce ülkemizde ve yurtdışında yapılan çalışmalar ile karşılaştırılacak olursak, tarımsal ürünlerdeki pestisit kalıntı düzeyleri önemsenecek kadar bulunmamıştır.

Tağa ve Dağlıoğlu (2007), toplam 110 narenciye örneğinde (45 mandalina, 35 limon ve 30 portakal) organik klorlu, organik fosforlu, organik klorlu ve fosforlu ile 25 sentetik pyrethroid grubu pestisitlerden 120 pestisit kalıntısına bakmışlardır. Sonuç olarak, 96 adet numunede en az bir adet pestisit kalıntısına rastlanmıştır. Analiz yapılan narenciye ürünlerinin % 12,73'ünde kalıntı görülmemiş, % 82,73'ünde TGK ve AB MRLs'in altında kalıntı ve % 4,54'ünde ise TGK ve AB MRLs'in üzerinde kalıntı tespit edilmiştir.

Hogenboom ve ark. (2000), Hollanda'da yetişen çeşitli havuç ve patates örneklerinde bulunabilecek pestisitleri LC-MS/MS aracılığıyla incelemiştir. 9 farklı pestisit kalıntısı (dimethoate, metoxuron, carbofuran, atraton, atrazine, diuron, linuron, metalachlor, dizinon) belirlemişler ve kalıntıların miktarlarının 0.2-2 mg kg-1 arasında değiştiğini belirtmişlerdir.

Taylor ve ark.(2002), İngiltere'deki marketlerden almış oldukları uzum, kivi, çilek, ıspanak, limon, şeftali ve nektarin örnekleri üzerinde LC-MS/MS aracılığıyla yapmış oldukları incelemeler sonucunda 38 çeşit pestisit kalıntısı belirlemiştir. Örneklerdeki pestisitlerin konsantrasyonlarının 0.01-0.8 mg kg-1 arasında değiştiğini belirtmişlerdir.

Blasco ve ark. (2004), İspanya'da yetişen portakal örneklerinde yaygınca bulunan carbendazim, thiabendazole, imizalil, hexythiazox, methiacarb ve imidacloprid gibi pestisitleri APCI-MS, APCI-MS2 ve APCI-MS3 aracılığıyla belirlemeye çalışmışlardır. MS3 aracılığıyla elde edilen sonuçların diğerlerinden çok daha hassas ve tekrarlanabilir olduğunu, bununla birlikte her üç yöntemin de portakal örneklerinde bulunan pestisitleri belirlemede başarıyla kullanılabileceğini ileri sürmüşlerdir.

Granby ve ark.(2004), Danimarka'daki marketlerden alınan elma, avokado, havuç, marul, portakal, patates ve buğday örneklerinde LC-MS/MS aracılığıyla 19 adet pestisit saptamışlardır. Örneklerde bulunan pestisit miktarlarının 0.02-0.2 mg kg-1 arasında değiştiğini belirtmişlerdir. LC-MS/MS metodunun thiabendazole, carbendazim, carbamates gibi pestisitleri belirlemede son derece uygun bir metod olduğunu ileri sürmüşlerdir.

Jansson ve ark. (2004), İsveç marketlerinden aldıkları çok çeşitli meyve ve sebze örneklerinde (greyfurt, mandalina, portakal, limon, elma, armut, kayısı, nektarin, şeftali, uzum, muz, kivi, ananas, havuç, patates, soğan, salatalık, kavun, biber, domates, lahanası, karnabahar, marul, ıspanak, pırasa, kereviz) LC-MS/MS aracılığıyla 57 çeşit pestisit kalıntısı saptamışlardır. Örneklerde bulunan kalıntı miktarlarının 0.01-0.5 mg kg-1 arasında değiştiğini, bununla birlikte örneklerin % 70'inden fazlasında 0.01 mg kg-1 civarında olduğunu belirtmişlerdir. Ayrıca çok

çeşitli ekstraksiyon yöntemlerini denediklerini ve en sağlıklı sonuçları etil asetat ekstraksiyonu ile elde ettiklerini ortaya koymuşlardır.

Ortelli ve ark. (2004), İsviçre marketlerinden aldıkları 2500'den fazla meyve ve sebze örneklerinde bulunabilecek 74 çeşit pestisit varlığını LC-MS aracılığıyla incelemiştir. Carbamate, canozole, benzimidazole ve pyrimidine türü pestisitlerinde daha fazla miktarlarda bulduklarını belirlemiştir. İnceledikleri örneklerin %45.5'inde kalıntı bulamadıklarını, % 47.9'unda bulduklarını ve % 6.6'sında sınır değerlerin üzerinde bulduklarını belirtmişlerdir.

Sannino ve ark. (2004), elma püresi, konsantre limon suyu, kayısı nektarı ve domates püresi örneklerinde 24 farklı yeni pestisit bulunup bulunmadığını LC-ESI-MS aracılığıyla araştırmışlardır. İtalya'daki marketlerden aldıkları 100 ticari örnek üzerinde yaptıkları incelemeler sonucunda, örneklerin büyük çoğunluğunda 10 [g/kg-1'den daha fazla pestisit kalıntısına rastlamadıklarını, sadece iki kayısı nektarı örneğinde bu değer üzerinde pestisit kalıntısı belirlediklerini (3.3 [g/kg-1 tebuconazole, 2 [g/kg-1 tetraconazole) ileri sürmüşlerdir.

Öztek (2005), şeftali ve şeftali sularında bulunabilecek bazı organik fosforlu ve bromlu pestisit kalıntılarını incelemiştir. Ziraî mücadele teknik talimatında önerilen doz ve bu dozun 2 katı doz ile ilaçlanan şeftali ağaçlarından alınan şeftalilerde diazinon, methidathion ve bromopropylate kalıntı miktarlarını belirlemiştir. İlaçlı şeftalilerden meyve suyu yapılarak meyve suyu işleme teknolojisi basamaklarındaki kalıntı miktarlarının hangi seviyede azaldığını belirlemiştir. Aşırı dozda ilaçlama yapılan şeftalilerde normalin 3 katı pestisit kalıntısı bulmuştur.

Tatlı (2006), Ege Bölgesine ait 128 adet yas meyve, sebze ve kurutulmuş gıda örneklerinde bulunabilecek pestisitleri incelemiştir. Organik klorlu ve sentetik peritroil pestisitleri GC/ECD sistemi ile organik fosforlu pestisitleri GC/NPD sistemi ile ve benzimidazole grubu fungusitleri HPLC/DAD sistemi ile belirlemiştir. 42 adet numune en az 1 adet pestisit kalıntısına rastladığını belirtmiştir. Bunlardan 3 tanesinde Türk Gıda Kodeksi ve Avrupa Birliği maksimum kalıntı limiti değerlerinin üzerinde kalıntı olduğunu saptamıştır.

Tağa (2007), Ege ve Akdeniz Bölgelerinde yetiştirilen 210 adet narenciye (mandalina, portakal, limon) örneğinde bulunabilecek pestisitleri

araştırmıştır. 105 numunede en az 1 adet pestisit kalıntısına rastlamıştır. 5 adet numunede ise, Türk Gıda Kodeksi ve Avrupa Birliği maksimum kalıntı limiti değerlerinin üzerinde kalıntı tespit etmiştir.

Cünha ve ark. (2007), Portekiz’de yetişen zeytin ve üretilen zeytin yağında bulunabilecek 16 çeşit pestisit varlığını DSI-GC-MS ve LC-MS/MS aracılığıyla belirlemiştir. QuEChERS metodunun zeytinyağında uygulanıp uygulanamayacağını araştırmışlar ve başarıyla uygulanabildiğini saptamışlardır. Ayrıca GC-MS analizlerinde DSI aygıtının kullanılmasıyla tayin sınırının düştüğünü ve kolonun ömrünün uzadığını ileri sürmüşlerdir.

Paya ve ark. (2007), İspanya’daki çeşitli marketlerden almış oldukları limon, kuru üzüm, buğday unu ve salatalık örneklerinde bulunabilecek 38 çeşit pestisit GCMS/MS aracılığı ile portakal, kırmızı şarap, kırmızı üzüm örneklerinde bulunabilecek 42 çeşit pestisit ise LC-MS/MS aracılığı ile bakmışlardır. Her iki yöntemin de yüksek hassasiyete sahip olduğunu ve oldukça düşük konsantrasyonları bile belirleyebildiklerini belirtmişlerdir.

Örnek (2008), İzmir, Denizli ve Manisa’da bulunan konvansiyonel, bütünleşmiş ve organik bağ alanlarından toplamış olduğu 99 adet yaş üzüm ve 74 adet kuru üzüm örneklerinde bulunabilecek 27 çeşit pestisit varlığını GC-MS aracılığıyla incelemiştir. 17 adet yaş üzüm ve 7 adet kuru üzüm örneğinde MRL’nin üzerinde kalıntı tespit etmiştir. Organik ve bütünleşmiş bağ alanlarından almış olduğu örneklerde pestisit kalıntısına rastlamadığını belirtmiştir.

Pan ve ark. (2008), Çin’de lifli sebzelerde yaygınca kullanılan 6 çeşit pestisit varlığını (monocrotophos, dimethoate, imidacloprid, carbendazim, carbaryl, simazine) marul, lahanada ve ıspanak örneklerinde incelemiştir. Pestisit miktarlarını ucuz, basit ve efektif bir metot olan LC-MS-MS aracılığıyla belirlemiştir. Marulda carbendazim, ıspanakta carbaryl ve lahanada monocrotophos kalıntılarının 0.035-0.14 mg kg⁻¹ arasında bulunduğunu ileri sürmüşlerdir.

Scordino ve ark. (2008), İtalya’daki marketlerden aldıkları 77 adet narenciye örneğinde kullanımı yasaklanmış bir pestisit olan guazatine’nin bulunup bulunmadığını incelemiştir. Guazatine’nin ana bileşenlerini (GN, GG, GNG, GGN, GGG, GGGN, GGGG) Aquasil C18 kolonlu HPLC ile ayırmışlar ve

ESI/MS/MS aracılığıyla miktarlarını belirlemişlerdir. 77 örneğin 49 tanesinde 0.02-0.150 mg kg⁻¹ arasındaguazatine saptamışlardır. Bu çalışmanın sonucunda 280 tonun üzerinde narenciye nin İtalyan marketlerinden geri çekildiğini belirtmişlerdir.

Balayiannis ve ark. (2009), organik tarımda kullanılan sülfür formulasyonuna sahip carbendazim miktarını saptamak için basit, hızlı ve son derece güvenilir bir LCMS/MS metodu geliştirmişlerdir. Bu metot ile analizlerin 5 dakikada tamamlandığını, tampon, asidik ve bazik çözeltili kullanımının gerekmediğini, 0.01-2 [g ml⁻¹ arasındakikonsantrasyonları da kesin olarak ölçebildiklerini belirtmişlerdir. Seralarda organik olarak yetiştirilen salatalıklarda sülfür ile yapılan işlemler sonucunda carbendazim kalıntısının oluştuğunu ileri sürmüşlerdir

Zeren ve Erem (1999), Çukurova Bölgesinde polikültür tarım yapıldığı Adana İli'nde iklim ve diğer çevreyle ilgili özelliklerin hastalık, zararlı ve yabancı otların gelişimine uygun olmasınedeniyle kimyasal mücadele adı verilen ve yoğun pestisit uygulamasının yapıldığı zirai mücadele yapıldığını belirtmişlerdir. Bu mücadele yöntemiyle çiftçi ürününü koruyup daha fazla verim alırken, çoğu zaman bilinçsiz ilaçlama nedeniyle çevre kirlenmesine neden olunmakta ve bu ilaçların zamanla toprakta birikmesi veya ilaç kalıntısı bulunan ürünlerin yenmesi halinde insan ve diğer canlılar zehirlenme riski ile karşılaşmaktadır. Adana ilinde en fazla yetiştirilen ve en çok gelir elde edilen ürünleri turunçgil, pamuk ve sebze oluşturmuştur. Bu ürünlerde kullanılan pestisitleri tespit etmek amacıyla pestisit kullanım değerleri Adana Bitki Koruma Şubesi'nden elde edilmiş, ilaçlar bitki guruplarına, etkili madde gurubuna, kullanıldığı hastalık veya zararluya göre çizelgeler halinde toplanmıştır.

Adana İli'nde turunçgil zararlılarına karşı kullanılan ilaçlar ve miktarları Çizelge 2.1'de verilmiştir. Çizelge 2.1 'de görüldüğü gibi turunçgil zararlılarına karşı Adana İli'nde en fazla 569250 kg ile beyaz yağ kullanılmıştır. Bunu spesifik akarisitlerden Dicofol (26450 kg) izlemiştir. Geniş spektrumlu insektisilerden Methidathion ise 22000 kg ile üçüncü sırada yer almıştır. Çizelgeden görüldüğü gibi turunçgil zararlılarına karşı ağırlıklı olarak yağ ve akarisit kullanılmaktadır. Turunçgil zararlılarına karşı daha çok biyolojik mücadeleye ağırlık verilmektedir. Akarisitlerden Dicofol, kalıcı etkili bir bileşiktir. Bu bileşik ABD'de

kısıtlı olarak kullanılmakla birlikte bizde hala ruhsatlardır. Adana İli'ndeturunçgilzararlılarına karşı kullanılan akarisitlerin ve insektisitlerin etkili madde gurubuna göre miktarları sırasıyla Çizelge2.2' de verilmiştir. Çizelge 2.2'de görüldüğü gibi, Adanaİli'ndeakarisitlerin dışında kullanılan insektisitlerarasında organikfosforlu bileşikler başta gelmektedir.Buna karşılık, İçel İli'nde daha çok akarisit kullanılmakta olup, insektisit kullanımı yok denecek kadar azdır.

Çizelge 2.1. Adana İli'nde turunçgil zararlılarına karşı kullanılan ilaçlar ve miktarları

Etkili Madde İsmi	Kullanım Miktarları (kg-lt)			
	1994	1995	1996	1997
Beyaz yağ	652579	789150	846900	569250
Methidathion	25600	20000	32500	22000
Chlorpyrifos-ethyl	23106	20000	29900	13375
B.thurigiensis	2023	665	420	980
Malathion	968		480	1600
Trichlorfon	120	400	-	-
Tau-Fluvalinate	720	-	990	845
Primicarb	152	513	126	288
Benfuracarb	1500	16	-	150
Furathiocarb	1950	-	1824	1575
Diazinon	100	2313	-	-
Carbosulfan	4200	-	5175	5850
Bromopropylate	17330	6075	27715	18350
Dicofol	23200	40090	20650	26450
Fenbutation oksit	4600	7879	12128	5790
Üuinomethionate	250	3438	-	-
Tetradifon	4700	3280	7125	13125
Fenazaquin	160	625	450	1231
Pyridaben	2400	-	-	-
Hexaflumuron	-	130	410	1280
Abamectin	-	775	225	677
Thiocyclamhydrojenoksalat	-	464	425	110
Chlorfluazuron	-	100	175	1500
Acetamiprid	-		-	17
Diflubenzuron			-	320

Çizelge 2.2. Adana ili'ndeturunçgil zararlılarına karşı kullanılan akarisitlerin ve insektisitlerin etkili madde grubuna göre miktarları (kg-lt)

Etkili Madde İsmi	Kullanım Miktarları (kg-lt)			
	1994	1995	1996	1997
K.Hidrokarbonlular	-	-	-	-
O.Fosforlular	49894	40400	62880	36975
Karbamatlılar	7802	8404	7125	7863
S.Piretroidler	720	513	990	845
Akarisitler	52640	56087	68293	66903
TOPLAM	111056	105404	139288	112586

Tağa ve Bilgin (2008), Ege ve Akdeniz Bölgelerinde yetiştirilen mandalina, portakal ve limondan oluşan toplam 210 narenciye numunesinin pestisit kalıntı düzeyleri araştırılmıştır. Kalıntısı araştırılan 107 adet pestisit, organik klorlu, organik fosforlu ve organik klorlu ve fosforlu pestisitlerden oluşmuştur. Araştırma sonunda 105 numunedeki (%50) en az bir adet pestisit kalıntısına rastlanmıştır. 5 adet numunedeki (%2,4) Türk Gıda Kodeksi (TGK) ve Avrupa Birliği (AB) Maksimum Kalıntı Limitleri (MRLs)'nin üzerinde kalıntı tespit edilmiştir. Araştırma materyalini, İzmir (Seferihisar, Karaburun, Menderes), Muğla (Ortaca, Köyceğiz, Fethiye), Antalya (Kumluca, Finike, Demre, Kemer) ve Mersin (Erdemli, Silifke) illerine ait ilçelerden toplanan toplam 210 narenciye numunesi (70 mandalina, 70 portakal ve 70 limon) oluşturmuştur. Numuneler 3'er tekerrürlü olmak üzere üreticilerden, semt pazarlarından ve marketlerden rastgele 2'er kg olarak alınmıştır. Ürünlerin pestisit içerikleri "Lüke Ekstraksiyon" metoduyla GC/MS (gaz kromatografisi/kütle spektrofotometresi) aletinde yapılmıştır. Toplam 210 narenciye örneğinin 105 tanesinde en az bir adet pestisit kalıntısı bulunmuştur. Kalıntı bulunan numuneler toplam numunenin % 50'sini temsil etmektedir. 36 mandalina, 21 portakal ve 20 limon numunesinde organik klorlu pestisitlerden imazalil, 8 mandalina, 11 portakal ve 11 limon numunesinde organik klorlu ve fosforlu pestisitlerden chlorpyrifos, 6 mandalina ve 4 portakal numunesinde organik klorlu pestisitlerden bromopropylate, 2 mandalina, 5 portakal ve 26 limon numunesinde organik fosforlu pestisitlerden

quinalphos saptanırken, 2portakal numunesinde de organik fosforlu pestisitlerden malathion saptanmıştır.Limonlarda saptanan organik fosforlu pestisitlerden quinalphos, 5 örnekte TGK veAB MRLs'nin izin verdiği sınır değerlerinin üzerinde çıkmıştır.

Ozon, oksijen yoğunluğunun 1.5 katı yoğunluğa ve oksijen çözünürlüğünün 12.5 katı çözünürlüğe sahiptir. Standart koşullar altında gaz formunda bulunan ozonun fiziksel-kimyasal özellikleri Çizelge 2.3' de verilmiştir.

Çizelge 2.3. Ozonun fiziksel ve kimyasal özellikleri

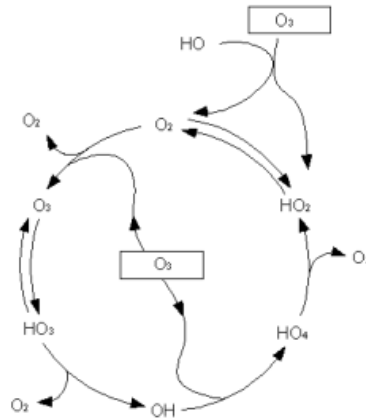
Görünen renk :mavi	τ_{max}	570 – 610 nm
UV-absorpsiyonu	τ_{max}	253.7 nm
Oluşum enerjisi	ΔH	144.42 kJ/mol
Kaynama noktası	K_p	-111.9 °C
Donma noktası	K_d	-192.5 °C
Kritik sıcaklık	T_k	-12.1 °C
Kritik basınç	P_k	53.54 bar
Kritik hacim	V_k	111 cm ³ /mol
Yoğunluk	D	2.133 g/l
Bağ uzaklığı	A	127.8 pm
Valans açısı	α	116°45'

Ozonun çözünürlüğü, büyük ölçüde sıcaklığa ve ozonun kısmi basıncına bağlıdır; bu nedenle ozonun çözünürlüğünün artırılmasında aşağıdaki yöntemlerden faydalanılmaktadır (Horvarth ve diğ., 1985).

- a. Sıcaklığı düşürmek
- b. Havadaki (oksijendeki) ozon konsantrasyonunu arttırmak
- c. Hava (oksijen) basıncını arttırmak
- d. Etkin hava (oksijen) karışımını / dağıtımını sağlamak ve temas süresini arttırmak

Ozon mavi renkli, 1.66 yoğunluğunda solunumu tehlikeli, kuvvetli, keskin kokulu üç oksijen atomundan oluşmuş bir gazdır. Soğukta iyodu, hemen hemen tüm metalleri, özellikle civa ve gümüşü yükseltger; klor, brom ve iyodu hidrojen ya da metallerle oluşturduğu bileşiklerden açığa çıkarır. Kükürt, fosfor ve arsenik asitlerini maksimum düzeyde yükseltger; amonyağı, amonyum nitrit ile amonyum nitrate dönüştürür. Ayrıca organik maddeleri yükseltgeyerek parçalar. Alkali pH değerlerinde ($\text{pH} > 11$) ozonlama prosesinin boyalı atıksuların arıtımında önemli etkileri olduğu görülmüştür (Shu ve ark, 1994).

Dairesel zincir prosesi uyarınca ozonun bozunması sonucunda meydana gelen başlıca türler Şekil 2.4'te sunulmuştur. Söz konusu proses, hidroksil iyonu gibi bir bazın ilavesi veya şekilde de gösterildiği üzere hidrojen peroksidin verilmesi veya ozonun fotolizi aracılığıyla başlamaktadır. Zincir bozunması mekanizmasının en belirgin özelliği, hidroksil radikalinin oluşumudur. Hidroksil radikali, neredeyse tüm organik maddelerle tepkimeye girebilen çok reaktif bir türdür. Oksidasyon potansiyeli ozondan büyük olan tek element, florudur. Bununla birlikte oksidasyon potansiyeli, oksidasyonun relatif hızını ve oksidasyon reaksiyonunun ne kadarını tamamladığını simgelememektedir (Tünay ve ark., 1996).



Şekil 2.4. Sudaki ozonun hidroksil iyonu tarafından başlatılan bozunması için dairesel zincir mekanizması

Ozon suda kolaylıkla çözünebilir, kirliliğe sebep olan mikroorganizmaları yoketme niteliği çok yüksektir. Oksidasyon gücünün, yüksekliğinden dolayı, dezenfeksiyon amacıyla yaygın şekilde kullanılmaktadır.

Çizelge 2.4.Ozonun diğer dezanfektanlarla oksitleme gücünün karşılaştırılması

Dezenfektan	Oksitleme Gücü (Volt)	Dezenfektan	Oksitleme Gücü (Volt)
Ozon	2,07	Oksijen	1,23
Hidrojen Peroksit	1,77	Brom	1,09
Permanganat	1,67	Hipoklorid	0,94
Klor Dioksit	1,57	Klorür	0,76
Hipoklorik asit	1,49	İyot	0,54
Klor Gazı	1,36		

Yaklaşık yüz yıldır hem su, hem de hava temizleme amacıyla kullanılırken, son yıllarda kullanımı gıda sanayinde de yaygınlaşmaktadır. Yüksek oksidasyon kuvveti, ozonun bakterilerin tahribatında tam etkin bir rol oynamasına sebep olur. Bakterilerin, alglerin, virüslerin ve normal klorlama metotlarının çoğuyla yok edilmeyen *Ceptosporidium*Ocysts adı verilen tek hücrelilerin yok edilmesinde etkindir.

Doğal bir dezenfektan oluşu, hızla yaygınlaşmasına ve güvenle kullanılmasına neden olmuştur. Ayrıca ozon, havada bulunan oksijenin parçalanması yoluyla elde edildiği için kararsız yapısı nedeniyle dezenfeksiyon görevini tamamladıktan sonra daima hammaddesi olan oksijene dönüşür. Ozon gazının dezenfeksiyon sonrasında artık ve kalıntı bırakmayan tek dezenfektan oluşu, özellikle gıda sanayinde kullanımını, diğer dezenfektanlara göre avantajlı kılmaktadır.

Ozonlama işlemi sırasında kullanılacak malzeme seçimi de önemlidir. Malzemelerin ozonlama esnasında yıkıma uğramaması gerekmektedir. Çizelge 2.5’de ozona dayanıklı malzemeler görülmektedir (Anon.,2012).

Çizelge 2.5. Ozona dayanıklı malzemeler

Ozon Gazı	Sulu Çözeltilerde Çözünmüş Ozon
1.Cam	1. Paslanmaz çelik (300 serisi) 5. Plexiglass
2.Teflon	2. PVC 6. Cam
3.Paslanmaz çelik (300 serisi)	3. Beton 4. FRP (Fiber Reinforced Polymers)

Ozonlama tesisinde jeneratör sadece ozon üreten kısımdır. Ancak ozon uygulanmasında ilave ekipmanlarında olması gerekir; bunlar, ozon jeneratörünü soğutmak için kapalı devre soğuk su sistemi, kuru hava veya PSA (Polimer Seconder Amin) oksijeni üretimi için gerekli ekipmanlar, ozonun suda çözündürülmesi için uygun ozon dozaj sistemi, ozon temas tankı, artık ozon giderici, ozon kaçak detektörü, ozon konsantrasyonu ölçüm cihazı ve kontrol kabinidir (ATVHandbuch, 1997).

Ozonlama İşleminin Yarar ve Sakıncaları

Ozonlama İşleminin Yararları

- İçindeki kirletici konsantrasyonları az olan ve okside olabilen maddeleri içeren atıksular için ozonlama uygundur. Böyle seyreltik suların solvent ekstraksiyonu veya çökeltme gibi giderim prosesleriyle arıtılması güçtür.

- Ozonlama sisteminin ilk yatırım maliyeti yüksek olmasına rağmen işletme masrafları yüksek değildir. Yalnızca ozon üretimi için gerekli enerji maliyetini içerir.
- Ozon üretimi için gerekli enerji fazladır, fakat bu diğer arıtım yöntemlerinden fazla değildir.
- Ozon, su arıtımında kullanılan diğer kimyasal maddelere göre yüksek reaktiviteye ve oksitleme gücüne sahiptir.
- Ozonun tekstil atık sularının arıtımında da etkili olduğu görülmüştür.
- Ozonun dezenfektan özelliği diğer dezenfektanlara göre çok daha iyidir.
- Ozonlama ile çoğu organik ve inorganik kirleticiler suda zararsız bileşiklere ve maddelere ayrıştırılır. Bu zararsız madde ve bileşikler, daha sonra çöktürme, filtrasyon ve biyolojik prosesler gibi konvansiyonel metotlarla kolayca ayrıştırılabilir.
- Klorlama sonucu ortaya çıkan çeşitli klorlu hidrokarbonlar, klor aminler ve klorofenoller gibi zehirli maddeler ve rahatsız edici reaksiyon ürünleri oluşmaz.
- Ozonla oksidasyon sonucunda çamur üretilmez.

Ozonlama İşleminin Sakıncaları

- İçme suyu dezenfeksiyonunda ozon kullanılması ozonun su içinde hızlı bir şekilde bozunmasından dolayı olumsuz etki yaratabilmektedir. Kanal sisteminde oluşabilecek sızmalar bir tehlike yaratabilir. Bunun için ozonlamadan sonra son klorlama işlemi gerekmektedir.
- Ozonlama prosesinin tek başına kullanılması ekonomik olmamaktadır. Ancak kompleks atıksu arıtma tesislerinde bir arıtma ünitesi olarak kullanılabilir.
- Ozonlama prosesinin verimi su kalitesine bağlıdır. Yüksek konsantrasyonlarda organik maddelerin olduğu bir ortamda verim önemli ölçüde azalır, ozon tüketimi artabilir. Çünkü ozonun okside etme etkileri seçici değildir ve ozonun büyük bir kısmı hedef dışı bileşiklere gider.

- Alkali bir ortam ozonlama prosesinin verimini artırır.
- Ozon kararsız bir gaz olduğundan, taşınmaz ve depolanamaz. Bu nedenle yerinde üretilmesi gerekir.
- Ozonlama prosesinin ilk yatırım maliyeti yüksektir (Kiang ve Metry, 1982., EPA, 1999b).

Ozon gazı; doğada, güneşten gelen mor ötesi ışınların atmosferdeki oksijeni parçalayarak ozon moleküllerine çevirmesi sonucu oluşur. Teknolojik olarak ise, elektron boşalımı yardımıyla soluduğumuz havadan ya da saf oksijenden elde edilir.

Yaş meyve ve sebzeler için ozon, mevcut en güçlü oksidandır. Meyve ve sebzelerin ozonlu su ile yıkanması başlangıçtaki toplam mikrobiyal yükü %99 oranında azaltmaktadır. Mikrobiyal yükü azaltmasıyla birlikte ozon bu ürünlerin raf ömürlerini de uzatmaktadır. Elma, armut vb. meyvelere 2-11 ppm ozon uygulandığında bu ürünler 5 ay depolanabilmektedir (Ekici ve ark., 2006).

Kim ve ark. (1999), doğranmış marulları 1,3 mM konsantrasyonundaki ozonlu suyla yıkadıklarında toplam aerobik mezofil bakteri sayısında 2 logkob/g azalma olduğunu görmüşlerdir.

Ekici ve ark., (2006), aynı uygulama ile lahanaların toplam bakteri sayısında %90'ın üzerinde azalma sağlandığını bildirmişlerdir.

Kuşçu ve Pazır (2004), soğan ve patateslerin 5 gün boyunca 8'er saat 0,2 ppm ozon konsantrasyonunda depolandığı çalışmada oksijen tüketimi, katalaz ve peroksidaz aktiviteleri ile yüzeydeki mikroorganizma sayısında azalma olduğunu görmüşlerdir.

Achen ve Yousef (2001) tarafından *E.coli O157:H7* ile aşılanan elmaların, ozonlu suyla yıkandığında uygulama sıcaklığındaki artışa bağlı olarak *E. coli O157:H7* bakterisinin ölüm hızının arttığı belirtilmektedir.

Das ve ark., (2006), domateslerde yüksek dozda ozon kullanıldığında rengin kırmızıdan sarıya döndüğünü belirtmişlerdir.

Barth ve ark., (1995), böğürtlenlerin 2 °C sıcaklıkta 0,3 ppm ozon verilerek depolandığında küf gelişiminin durduğunu gözlemlemişlerdir.

Xu (1999), çilek, ahududu ve üzüm depolanan bir depoya günde birkaç saat aralıklarla 2–3 ppm düzeyinde ozon verilmesinin meyvelerin raf ömrünü 2 katına çıkardığını saptamışlardır.

Wu ve ark., (2007), sebzelerde yüksek miktarda kalıntısına rastlanan metil parathion, cypermethrine, parathion ve diazinon pestisitlerinin 1.4 mg/l suda çözünmüş ozonda %60-99 oranında parçalandıklarını tespit etmişlerdir. 30 dk süren uygulamada ozonla parçalanma işlemi ilk 5. dakikada tümüyle tamamlanmıştır. Parçalanma birincil ürünleri olarak paraoxon ve dioxon belirlenmiştir. Farklı süre, sıcaklık ve konsantrasyonda ozonun pestisitlerin parçalanması üzerine etkisi Çizelge 2.6'da verilmiştir.

Çizelge 2.6. Ozonun pestisitleri parçalaması üzerine etkisi (Wu ve ark., 2007)

Ürün	Yıkama	Uygulama Süresi Sıcaklığı	Pestisit	Parçalanma
Sebze	Şebeke Suyu	15 dk - 24 °C	Diazinon	% 24.9
Sebze	Şebeke Suyu	30 dk - 24 °C	Diazinon	% 27.3
Sebze	Ozonlu Su (1.4 ppm/2 ppm)	15 dk - 24 °C	Diazinon	% 33.8 %44.5
Sebze	Ozonlu Su (1.4 ppm/2 ppm)	30 dk - 24 °C	Diazinon	% 40.5 % 53.4
Sebze	Şebeke Suyu	15 dk - 24 °C	Metil Parathion	% 16.4
Sebze	Şebeke Suyu	30 dk - 24 °C	Metil Parathion	% 30
Sebze	Ozonlu Su (1.4 ppm/2 ppm)	15 dk - 24 °C	Metil Parathion	% 26.6 % 28.6
Sebze	Ozonlu Su (1.4 ppm/2 ppm)	30 dk - 24 °C	Metil Parathion	% 39.6 % 47.9
Sebze	Şebeke Suyu	15 dk - 24 °C	Parathion	% 19.2
Sebze	Şebeke Suyu	30 dk - 24 °C	Parathion	% 30.5
Sebze	Ozonlu Su (1.4 ppm/2 ppm)	15 dk - 24 °C	Parathion	% 28.1 % 30.4
Sebze	Ozonlu Su (1.4 ppm/2 ppm)	30 dk - 24 °C	Parathion	% 52.1 % 55.3
Sebze	Şebeke Suyu	15 dk - 24 °C	Cypermethrine	% 25.5
Sebze	Şebeke Suyu	30 dk - 24 °C	Cypermethrine	% 30.8
Sebze	Ozonlu Su (1.4 ppm/2 ppm)	15 dk - 24 °C	Cypermethrine	% 33.4 % 53.5
Sebze	Ozonlu Su (1.4 ppm/2 ppm)	30 dk - 24 °C	Cypermethrine	% 54.3 % 61.1

Whangchai ve ark., (2009), olgunlaşmamış mısırların 200 ppm suda çözünmüş ozonda ve ozon gazında 10 dakika reaksiyonu sonucu, mısırda bulunan chlorpyrifos miktarında %68.35-31.87 oranında azalma meydana geldiğini belirlemişlerdir.

Liu ve ark., (2003), 30 dk ozonlu su ile yıkanan meyve ve sebzelerdeki 4 ppm miktarında bulunan malathionun %80'inin parçalandığını , 4 ppm miktarında bulunan captanın ise tamamının parçalandığını tespit etmişlerdir. Yapılan çalışmada ortam pH' sının artmasıyla parçalanma oranının da arttığı tespit edilmiştir.

Reynolds ve ark., (1989), pestisitleri 5 gruba ayrılarak ozonlu su ile reaksiyon dereceleri ve reaksiyon ürünlerini tanımlamışlardır. Yapılan çalışmalara göre;

- 1-4 ppm ozon uygulaması ile %89-100 oranında parçalanan aldrin, parçalanma ürünü olarak dieldrini oluşturmuştur.
- DDT pestisitinin ozonla düşük seviyelerde reaksiyona girdiği belirlenmiş fakat parçalanma ürünleri tanımlanamamıştır.
- Dieldrinin 1-36 ppm ozon uygulaması ile %15-90 oranında parçalanabildiği gözlemlenmiştir. Bu pestisitinin parçalanma ürünleri belirlenememiştir.
- Endosülfanın ve heptachlorepoxyde pestisitlerinin ozon ile parçalanmasının yapılan çalışmalarda ya çok az olduğu yada hiç olmadığı gözlemlenmiştir.
- Fenitrothionun 1-5 ppm ozon konsantrasyonlarında %40-60 oranında parçalanabildiği tespit edilmiştir.
- 2.45 ppm konsantrasyondaki fenthionun 149 ppm ozonda tamamının parçalandığı tespit edilmiştir.
- Malathionun 5 ppm ozon konsantrasyonundaki uygulamalarında %75'inin parçalanabildiği belirlenmiş olup, fosforik asit, süksinik asit ve malaokongibi parçalanma ürünlerini oluşturduğu tespit edilmiştir.
- Parathionun 5 ppm ozon konsantrasyonundaki uygulamalarda iyi derecede reaksiyon gözlemlenmiş olup, paraokson ve sülfat gibi parçalanma ürünlerini oluşturduğu gözlemlenmiştir.

- Methylparathionun ozon ile reaksiyonlarında %90-95 oranında parçalanma tespit edilmiş olup, parçalanma ürünü olarak metilparaoksonları oluşturmuştur.
- Phosalone üzerinde yapılan denemeler parçalanma reaksiyonu ile ilgili yeterli bilgi vermemiş olup, parçalanma ürünlerinin fosforik asit ve türevleri, 3-chlorobenzene ve benzoaxalone olduğu tespit edilmiştir.
- 2,4D'nin 30 dak. boyunca ozon uygulamasında iyi derecede reaksiyon verdiği parçalanma ürünleri olarak CO₂, oksalik asit, glikolik asit, aldehit bileşenleri ve chloride oluşturduğu tespit edilmiştir.
- MCPA'nın 30 dak. boyunca ozon uygulamasında iyi derecede reaksiyon verdiği parçalanma ürünleri olarak aromatik bileşenler ve kısa zincirli alifatik asitlerin oluştuğu bildirilmiştir
- MCPB'nin 32 dak. ozon uygulamasında %99'unun parçalandığı ve parçalanma ürünü olarak CO₂, oksalik asit, glikolik asit ve chloride oluşturduğu tespit edilmiştir. Reaksiyonlarda düşük konsantrasyondaki ozonun etkisinin daha yüksek olduğu belirlenmiştir.
- 2,4,5-T'nin ozon ile reaksiyonlarında %34 oranında parçalandığı ve parçalanma ürünleri olarak CO₂, oksalik asit, chloride iyonları, glikolik asit oluşturduğu tespit edilmiştir. Ayrıca ortam pH sınırın artması ile reaksiyon derecesinin arttığı belirlenmiştir.
- Carbaryl'in ozon ile reaksiyonlarında yaklaşık tamamının parçalandığı belirlenmiştir.
- 12 ppm Phenmediphamın 2.65 ppm konsantrasyondaki ozon ile 5 dk reaksiyonu sonucunda pestisit'in %80'inin parçalanabildiği tespit edilmiştir.
- Propoxur'un 15 dak. ozon uygulamasında %99'unun parçalandığı tespit edilmiştir.
- Amitrole'ün 25 ppm ozon konsantrasyonundaki uygulamasında %100 oranında parçalanabildiği, parçalanma ürünü olarak carbamic asit ve 1-3-5 triatrazine oluşturduğu tespit edilmiştir.
- 20 ppm Atrazine'nin 113 ppm ozon ile reaksiyonu sonucu tamamının 1-2 saatte parçalandığı tespit edilmiştir. Ayrıca uygulamanın şebeke suyu kullanılarak yapılması durumunda herhangi bir reaksiyon

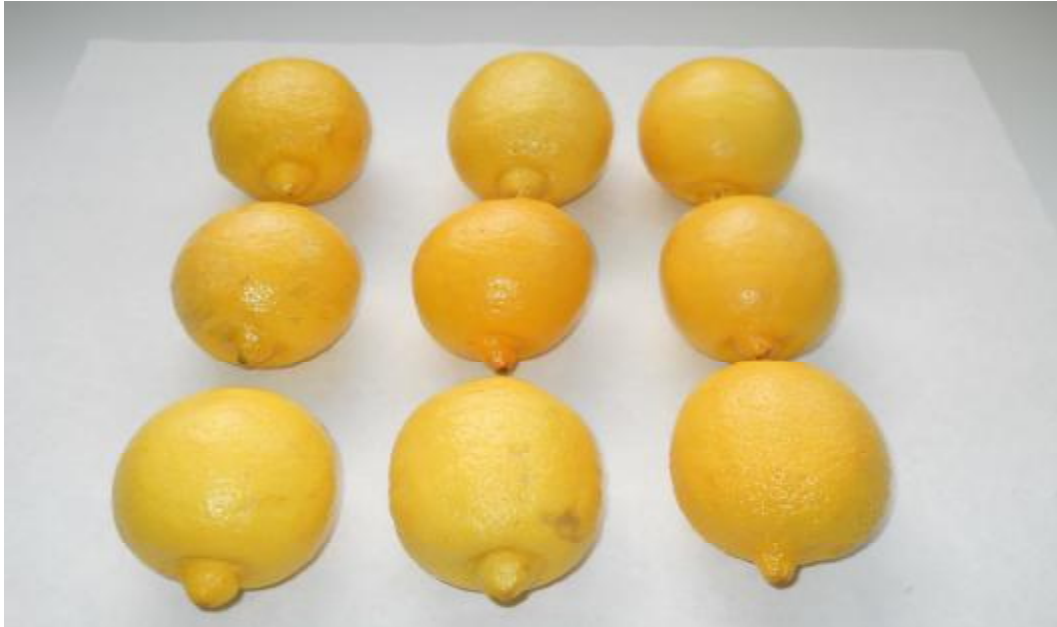
gözlemlenmemiştir.Saf suda yapılan reaksiyonlarda bu sonuçlar tespit edilmiştir. Ozonun pestisit üzerindeki etkisi öncelikle yapısındaki amino grubunun azot atomunda daha sonra da C=N bağları üzerinde gerçekleşmiştir.

3. MATERYAL VE METOD

3. 1. Materyal

Çalışmada Çukurova Bölgesinde yaygın olarak yetiştirilen Interdonato çeşidine (Şekil 3.1) ait limonlar kullanılmıştır. Bu araştırma yurt dışına satış amacıyla limonların hazırlandığı özel bir paketleme evi ve buna bağlı laboratuvar biriminde gerçekleştirilmiştir. Araştırmada kullanılan meyveler Ekim ayında işletmeye getirilen meyveler içinden yapılan analizlerle kalıntı içermediği tespit edilen limonlardan seçilmiştir. Seçilen meyveler sonraki dönemlerde (Kasım, Aralık) de kullanılmak üzere soğuk depoda (8-10 °C, %80+ oransal nem) ve kasalar içerisinde saklanmıştır.

Çalışma 3 tekerrürlü olarak yürütülmüştür. Tekerrürler Ekim, Kasım ve Aralık ayları olmak üzere 3 farklı ayda gerçekleştirilmiş ve her bir partide yüzey kirliliği su ile arındırılarak kurutulmuş 150 adet limon kullanılmıştır. Her partiye aşağıda açıklanan işlemler uygulanmıştır.



Şekil 3.1. Interdonato limon çeşidi

3.1.1 Pestisitler

Çalışmada kullanılmak üzere narenciye bahçe ilaç uygulamalarında yaygın olarak kullanılan 3 farklı pestisit seçilmiştir. Gerçek uygulama ile eşdeğer olması için farklı ticari formülasyonlarda kullanılan bu pestisitlerden, Chlorothalonil, Chlorpyrifos Etil, Tetradifon (Şekil 3.2) herhangi bir ileri saflaştırma uygulanmadan doğrudan kullanılmıştır.

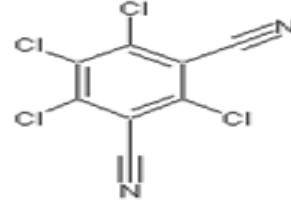


Şekil.3.2. Pestisitlerin ticari formülasyonları

Fungusid, insektisit ve akarisit sınıflandırma grubuna dahil olan bu pestisitlerin kimyasal özellikleri ve açık yapı formülleri Çizelge.3.1, Çizelge.3.2. ve Çizelge.3.3'te verilmiştir.

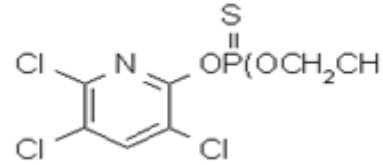
Çizelge 3.1. Banko marka pestisitinin özellikleri

Ticari Adı	Banko 500	Pestisit Sınıfı: Cloronitril
Firma	NM Agro	Etki Alanı: Fungusid
Grubu	Fungusitler	Cas. Num. 1897-45-6
Kimyasal Grubu	Koruyucu Fungusitler	Molekül Ağırlığı: 264.9 g/mol
Kimyasal Grubu 2	Nitro Bileşikler	
Etkin madde	CHLOROTHALONİL	
Formülasyon	Sıvı Formülasyonlar	
Etkin madde miktarı	500 g/l	
Ruhsat tarihi ve no	30.04.2004 – 4667	



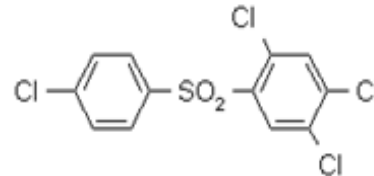
Çizelge 3.2 Baron marka pestisitinin özellikleri

Ticari Adı	Baron	Pestisit Sınıfı: Organofosforlu
Firma	Genova	Etki Alanı: İnsektisit
Grubu	İnsektisitler	Cas. Num. 2921-88-2
Etkin madde	CHLORPYRIPHOS ETHYL	Molekül Ağırlığı: 349.7 g/mol
Formülasyon	Sıvı Formülasyonlar	
Etkin madde miktarı	480 g/l	
Ruhsat tarihi ve no	16.12.2004 – 4944	



Çizelge 3.3. Kor-Dion marka pestisitinin özellikleri

Ticari Adı	Kor-Dion V-18 EC	Etki Alanı: Akarasit
Firma	Koruma	Cas. Num. 116-29-0
Grubu	Akarasitler	Molekül Ağırlığı: 350 g/mol
Etkin madde	TETRADİFON	
Formülasyon	Sıvı Formülasyonlar	
Etkin madde miktarı	75.2 g/l	
Ruhsat tarihi ve no	02.02.1979-1221	



3.2. Metod

3.2.1. Pestisit Çözeltisinin Hazırlanması

Her bir pestisit konsantrasyonu 150 mg/L (150 ppm) olacak şekilde 10 L pestisit çözeltisi şebeke suyu (18-20 °C) ile hazırlanmıştır. Yüzey kirinden su ile yıkanarak arındırılan limonlar bu çözeltiliye fileler içerisine konulup doğrudan daldırılarak 5 dak. süre ile bekletilmiştir. Bu süre sonunda fileler içerisindeki limonlar süzdürülerek yüzeyin kuruması oda sıcaklığında sağlanmış (3-4 saat) ve sonrasında ozonlama işlemleri gerçekleştirilmiştir.

3.2.2. Ozonlama İşlemi

Tüm ozonlama işlemleri ozon jeneratöründe gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.3). Ozon jeneratörü üzerinde ozon konsantrasyon ölçüm cihazı, kompresör ünitesi, oksijen konsantratörü, basınç regülatörü, ozon reaktörü ve bunun yanında 42 litrelik hacme sahip, içerisinde sıcaklık ve ozon konsantrasyon ölçüm problemleri içeren reaktörlü bir sistemden oluşmaktadır. Uygulamalarda su kaynağı olarak şebeke suyu kullanılmıştır.



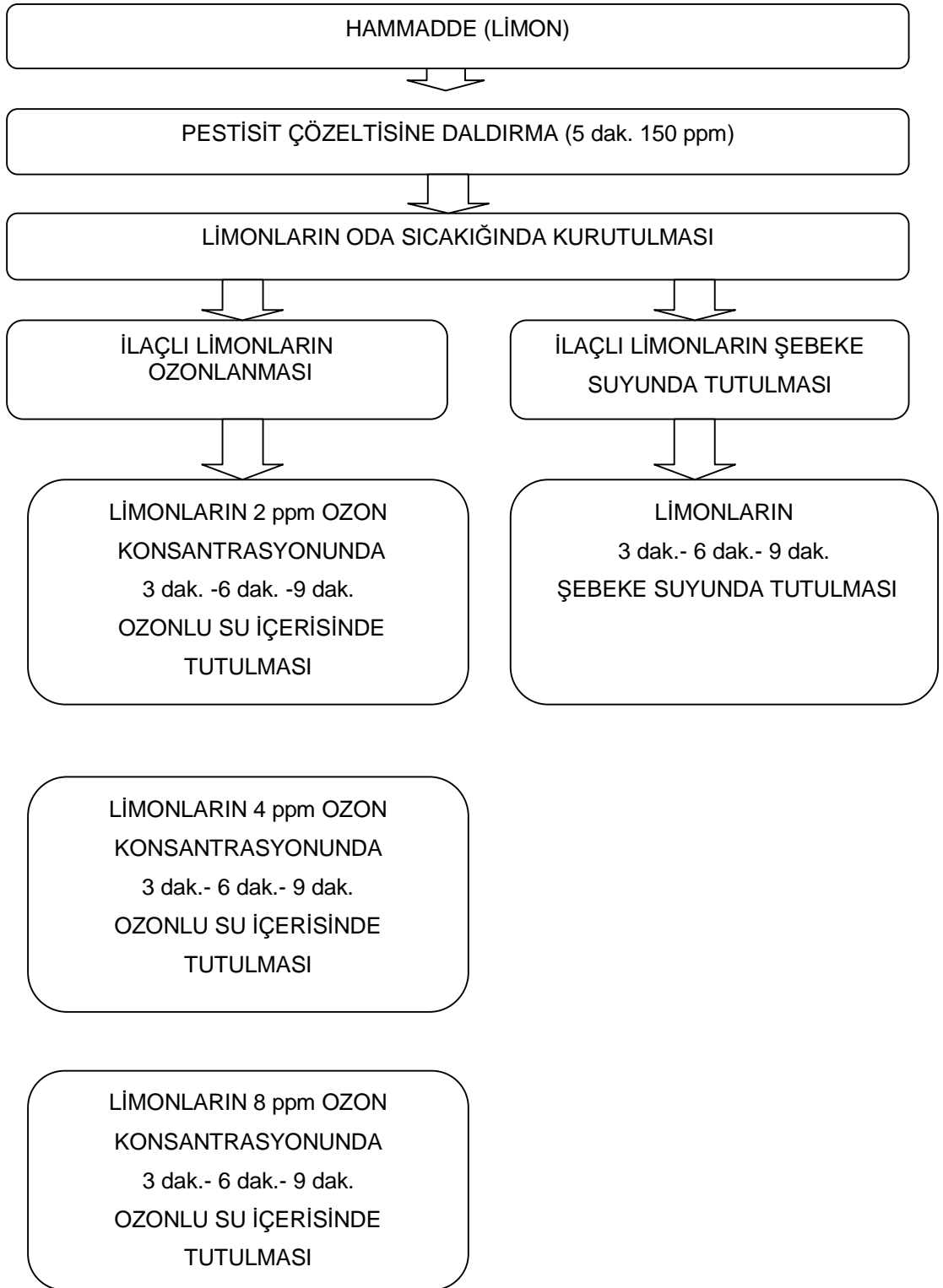
Şekil.3.3. Ozon jeneratörü ve reaksiyon tankı

Ozonlamada kullanılan işlem basamakları Şekil 3.4'te gösterilmiştir.

Ozonlama işlemi için ozon reaktörü şebeke suyu ile doldurulmuştur. Suyun sıcaklığı 10 °C ye ayarlanmıştır. Ozon jeneratörü ölçüm cihazı 2, 4 ve 8 mg ozon/L'ye ayarlanarak, pestisitle etkileştirilmiş limonlar ozon reaktörüne daldırılmıştır. Ozonlama işlemi 10 °C 'de 3, 6 ve 9 dak. uygulanmıştır. Kontrol olarak limonlar 10 °C sıcaklıkta şebeke suyu ile 3, 6 ve 9 dak. boyunca bekletilmiştir. Bu süreler sonunda limonlarda yüzeyin kuruması oda sıcaklığında sağlanmıştır.

Her bir parti için limonlar, temin edildikleri şekilde, pestisite daldırma işleminden sonra herhangi bir yıkama işlemi uygulanmadan ve ozonlama-şebeke suyu ile yıkama işlemlerinden sonra analizlere tabi tutulmuşlardır.

Çalışmalar başlandığı gün içerisinde bitirilecek şekilde programlanmış olup bu sayede beklemeden kaynaklı olası kayıpların analiz sonuçlarını etkilemesinin önüne geçilmeye çalışılmıştır.



Şekil 3.4. Ozonlama işleminin limona uygulanması

3.2.3. Uygulanan Analizler

Meyve ağırlığı, pH, titrasyon asitliği, briks analizleri sadece hammaddeye uygulanmıştır. Pestisit kalıntı analizleri ise hammaddeye ve her bir parametreden sonraki aşamalarda elde edilen ürünlere uygulanmıştır.

3.2.3.1. Meyve Ağırlığı

Her bir partideki limonlardan rastgele seçilen 10'ar adet limon hassas terazide tartılarak her bir parti için ortalama ağırlıklar belirlenmiştir.

3.2.3.2. pH Analizi

Limon suyu örneklerinde pH tayini doğrudan örnek içerisine cam elektrotlu pH metrenin cam elektrodunu daldırmak suretiyle yapılmıştır (Cemeroğlu, 1992).

3.2.3.3. Titrasyon Asitliği Analizi

Titrasyon asitliği, pH metre ile izlenerek yürütülen elektrometrik titrasyonla saptanmıştır. Bu amaçla 10 mL limon suyu örneği ayarlı 0.1 N NaOH çözeltisi ile pH 8.1'e ulaşıncaya kadar titre edilmiştir. Limon suyu örneklerinin titrasyon asitliği, yüzde sitrik asit cinsinden hesaplanmıştır (Shwartz ve ark., 2008).

3.2.3.4. Suda Çözünür Kuru Madde Analizi

Suda çözünür kuru madde tayininde refraktometrik yöntem uygulanmıştır. Örneklerin suda çözünür kuru madde değerleri (Briks) masa tipi Abbe refraktometresi kullanılarak 20°C'de ölçülmüştür (Uzuner, 2008).

3.2.3.5. Kalıntı Analizi

Meyvelerin bir kısmı bütün olarak (kabuklu) bir kısmı ise bıçak yardımıyla albedo ve flavedo tabakalarının el ile soyulmasıyla (kabuksuz) QUECHERS metoduna göre ekstrakte edilerek gaz kromatografisi kütle spektrometresinde (GC MS) analiz edilmiştir. Limonlar kabuklu ve kabuksuz olarak dilimlenmiş halde blenderda homojenize edilmiştir. İçerisinde 6 g magnezyum sülfat anhidrat ile 1.5 g sodyum asetat trihidrat bulunan 50 mL'lik polipropilen tüpe 15 g homojenize edilmiş numune tartılmıştır. Üzerine 15 mL %1 asetik asitli asetonitril eklenerek birkaç dakika el ile çalkalanmıştır. Polipropilen tüp 4000 devire ayarlanmış santrifüje konarak 5 dak. santrifüjlenmiştir. Santrifüjleme sonrası tüpün üzerindeki organik fazdan 8 mL mikropipetle alınarak, içerisinde 1,2 g magnezyumsülfat, 0,4 g PSA (Polimer seconder amin) bulunan 15 mL lik polipropilen tüpe koyulmuştur. 1-2 dakika el ile çalkalandıktan sonra 4000 devire ayarlanmış santrifüje konarak 5 dak. santrifüjlenmiştir. Santrifüjlenmiş tüpten 1,5 mL alınarak 0,45 µl'lik filtreden geçirilerek 1,5 mL'lik viallere alınmıştır (Lehotay ve ark.,2010).

Quechers Metodu ile ekstraksiyon Şekil.3.5'te gösterildiği gibidir. Viallere alınan numuneler içerisinde çalışılan pestisitlerinde yer aldığı 60 adet pestisit kalibrasyon ve validasyon çalışmalarının yapıldığı GC MS (Thermo Scientific, GC MS, 2010) cihazına enjekte edilmiştir. Sonuçlar cihazda okunan değerler olarak doğrudan kullanılmıştır.



Şekil 3.5. Quechers metodu ile ekstraksiyon

Kromatografik Koşullar;

Kolon: Thermo 330/350 °C Max TG-5MS, 250µmX30mX0,25 µm;

Kolon Sıcaklığı: 250 °C

Hareketli Gaz: Helyum (%99,8 saflık)

Hareketli Gaz Akışı: 1.2 mL / dak. (Constant Flow)

Enjeksiyon Miktarı : 1µL

Elüsyon Süresi: 12.50 dak.

Fırın Programı: 150 °C'de 3 dak., 20 °C/dak. artışla 280 °C. 280 °C'de 3 dak.

3.2.4. İstatistiksel Değerlendirme

Analiz sonuçları, SPSS 12.0.2. paket programı kullanılarak varyans analizine tabi tutulup önemli bulunan farklılıklar Duncan çoklu karşılaştırma testine göre belirlenmiştir (Bek ve Efe, 1988).

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1.Limon Meyvesinin Genel Özellikleri

Interdonato çeşidi limonların Ekim, Kasım ve Aralık aylarında elde edilen analiz sonuçları Çizelge 4.1’de verilmiştir.

Elde edilen sonuçlara göre Ekim ayında çalışmada kullanılan meyvelerin ortalama ağırlıkları 144.07 g olarak belirlenmiştir. Kasım ayı meyvelerinde 158.50 g Aralık ayında kullanılan meyvelerin ağırlığı ise 155.89 g olarak tespit edilmiştir.

Yapılan çalışmalarda Ekim, Kasım ve Aralık ayı pH değerleri sırasıyla 2.39, 2.36, 2.42 olarak bulunmuştur.

Meyvelerin titrasyon asitlikleri sitrik asit cinsinden hesaplanmış Ekim, Kasım ve Aralık ayı değerleri sırasıyla 5.97, 5.55, 4.78 g/100 mL olarak tespit edilmiştir.

Meyvelerden elde edilen limon suyunun Ekim, Kasım, Aralık aylarında SÇKM değerleri sırasıyla %8.75, % 9.25 ve % 9.92 bulunmuştur.



Şekil 4.1. Ekim, Kasım ve Aralık Ayı Interdonato meyvesi

Çizelge 4.1.Ekim, Kasım ve Aralık Ayı Interdonato çeşidi limon meyvesinin genel özellikleri

Özellikler	Interdonato		
	Ekim	Kasım	Aralık
Meyve Ağırlığı (g)	144.07±9.70	158.50±10.15	155.89±7.31
pH	2.39±0.02	2.36±0.04	2.42±0.05
Titrasyon Asitliği (g/100mL)	5.97±0.15	5.55±0.07	4.78±0.15
SÇKM (%)	8.75±0.00	9.25±0.25	8.92±0.12
Olgunluk İndeksi (SÇKM/Asit)	1.47±0.04	1.67±0.03	1.87±0.06

Gonzalez- Molina ve ark., (2009), limon suyu üzerine yaptıkları bir çalışmada limon suyunun pH değerini 2.45, titrasyon asitliği miktarını 5.40 g sitrik asit/100 mL limon suyu, toplam suda çözünür kuru madde miktarını ise 8.22 °B olarak bulmuşlardır.

Saura ve ark., (2012), berrak limon suyu üzerinde yaptıkları bir çalışmada limon suyu pH değerini 2.42, suda çözünür kuru madde miktarını 7.54 olarak bulmuşlardır.

Yapo, (2009), limon suyu kalitesi üzerine yaptığı bir çalışmada limon suyu pH değerini 2.39, titrasyon asitliğini 0.73 mol/L olarak bulmuştur.

4.2. Ozonlanan Limon Meyvelerinde Kalıntı Pestisit Miktarlarının Belirlenmesi

Limonlar bölüm 3.2.1 de belirtildiği gibi ilaçlanmış, bölüm 3.2.2’ de belirtilen farklı parametreler kullanılarak ozonlama işlemi yapılmıştır. Limonlar bölüm 3.2.4.3’de belirtilen Quechers metoduna göre kabuklu ve kabuksuz olmak üzere ekstrakte edilerek analiz edilmiştir. Ekim, Kasım ve Aralık aylarında yapılan pestisit analiz sonuçlarına göre pestisit konsantrasyonları EK.1, EK.2, EK.3, EK.4, EK.5, ve EK.6’da belirtilmiştir. Bu değerlerden yola çıkılarak her bir pestisit in parçalanma oranları hesaplanmış sonuçlar bu oranlara göre değerlendirilmiştir.

4.2.1. Chlorothalonil Kalıntı Miktarının Belirlenmesi

Ekim, Kasım ve Aralık ayında yapılan çalışmaların cihaz ölçüm miktarları ortalamaları ile oluşturulan Çizelge 4.2’de kabuklu ve kabuksuz meyvelerin Chlorothalonil miktarları yer almaktadır.

Kabuklu meyvelerin daldırma işleminde sonra analiz edilmesiyle bulunan Chlorothalonil miktarları ortalaması 1.868 ppm olarak ölçülmüştür. Bu meyvelerin şebeke suyu ile 3, 6 ve 9 dak. yıkanması sonrası analizlerinde bulunan değerler 1.308 ppm ile 1.543 ppm arasında değişmiştir. 2 ppm ozonlu su ile 3, 6 ve 9 dak. sürelerle yıkanan meyvelerde bulunan değerler 0.928 ppm ile 1.320 ppm arasında, 4 ppm ozonlu su ile 3, 6 ve 9 dak. sürelerle yıkanan meyvelerde bulunan değerler 0.295 ppm ile 0.650 ppm arasında, 8 ppm ozonlu su ile 3, 6 ve 9 dak. sürelerle yıkanan meyvelerde bulunan değerler 0.098 ppm ile 0.451 ppm arasında değişmiştir.

Daldırma işleminden sonra kabuksuz olarak analiz edilen meyvelerin Chlorothalonil miktarları ortalaması 0.687 ppm olarak ölçülmüştür. Bu meyvelerin şebeke suyu ile 3, 6 ve 9 dak. yıkanmaları sonrası analizlerinde bulunan değerler 0.378 ppm ile 0.417 ppm arasında değişmiştir. 2 ppm ozonlu su ile 3, 6 ve 9 dak. sürelerle yıkanan meyvelerde bulunan değerler 0.150 ppm ile 0.219 ppm arasında, 4 ppm ozonlu su ile 3, 6 ve 9 dak. sürelerle yıkanan meyvelerde bulunan değerler 0.090 ppm ile 0.149 ppm arasında, 8 ppm ozonlu su ile 3, 6 ve 9 dak. sürelerle yıkanan meyvelerde bulunan değerler 0.056 ppm ile 0.133 ppm arasında değişmiştir.

Çizelge 4.2. Meyvelerdeki Chlorothalonil miktarlarının Ekim, Kasım ve Aralık Ayı ortalama ölçüm değerleri

		Kabuklu	Kabuksuz
Başlangıç		1.868±0.30	0.687±0.30
0 PPM	3 DAK.	1.543±0.24	0.417±0.18
	6 DAK.	1.432±0.19	0.409±0.20
	9 DAK.	1.308±0.18	0.378±0.20
2 PPM	3 DAK.	1.320±0.22	0.219±0.12
	6 DAK.	1.025±0.11	0.150±0.06
	9 DAK.	0.928±0.06	0.153±0.04
4 PPM	3 DAK.	0.650±0.05	0.149±0.07
	6 DAK.	0.505±0.11	0.116±0.04
	9 DAK.	0.295±0.20	0.090±0.06
8 PPM	3 DAK.	0.451±0.11	0.133±0.07
	6 DAK.	0.306±0.08	0.087±0.06
	9 DAK.	0.098±0.05	0.056±0.05

Çizelge 4.2'deki değerlerden yararlanılarak hesaplanan parçalanma oranları kabuklu meyveler için Çizelge 4.3'de, kabuksuz meyveler için ise Çizelge 4.4'te verilmiştir.

Çizelge 4.3'e göre 3 dak. boyunca 10°C şebeke suyu ile yıkanan meyvelerdeki Chlorothalonil miktarında %17.35 oranında azalma tespit edilmiştir. 2 ppm, 4 ppm ve 8 ppm ozon konsantrasyonu ayarlanarak 10 °C sabit sıcaklıkta uygulanan yıkama işlemlerinde ise parçalanma miktarları sırasıyla %28.62, %64.52 ve %75.74 olarak tespit edilmiştir. En yüksek parçalanma düzeyi 8 ppm'de gerçekleşmiş olup sadece şebeke suyu ile yıkanan limonlarla karşılaştırıldığında %58.39 daha fazla parçalanma olduğu bulunmuştur.

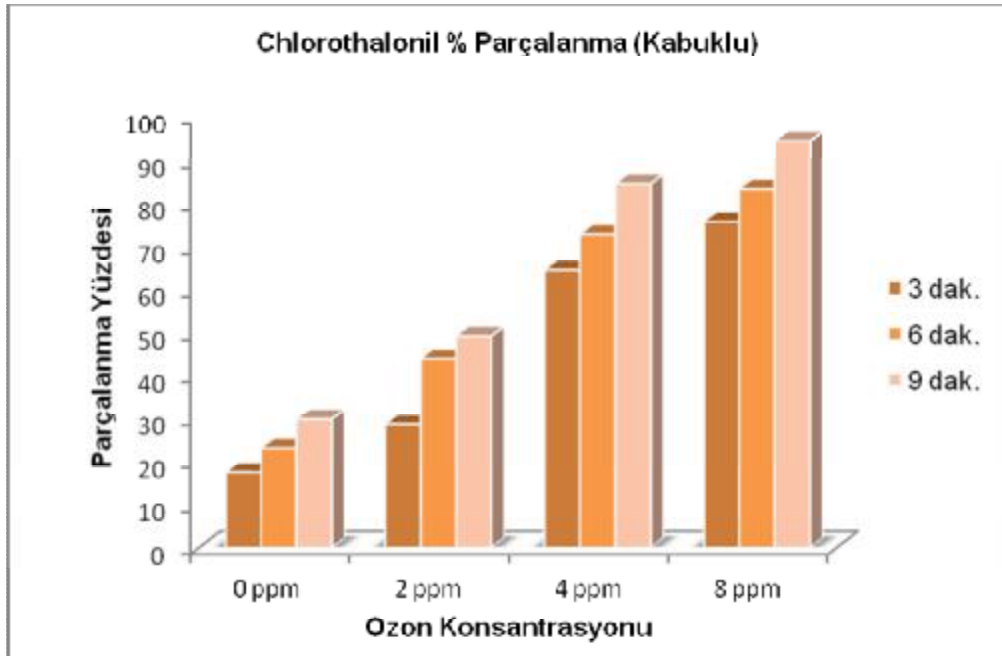
Uygulama süresi 6 dakikaya çıkarılarak yapılan çalışmalarda şebeke suyu ile yıkama sonucu analiz edilen kalıntı miktarında %23.08 oranında parçalanma bulunmuşken 2 ppm, 4 ppm ve 8 ppm ozon konsantrasyonlarında yapılan çalışmalarda parçalanma oranları sırasıyla %43.97, %72.82 ve %83.46 olarak tespit edilmiştir. Uygulama süresinin artması parçalanma oranlarında orantılı olarak bir artışa sebep olurken yüksek konsantrasyon ve uzun süreli uygulamalarda en yüksek parçalanma yüzdesi bulunmuştur.

9 dak. boyunca yapılan çalışmalarda şebeke suyu, 2 ppm, 4 ppm ve 8 ppm ozonlu su ile yıkandığında parçalanma oranları sırasıyla %29.84, %49.18, %84.62 ve %94.62 olarak belirlenmiştir. Yapılan uygulamalarda en yüksek parçalanma düzeyi 8 ppm olarak tespit edilmiş olup parçalanma düzeyi %95'lere kadar çıkmıştır. Sonuçlar grafiksel olarak Şekil 4.2'de belirtilmiştir.

Çizelge 4.3. Kabuklu meyvelerin Chlorothalonil miktarlarındaki parçalanma oranları

Chlorothalonil % Parçalanma (Kabuklu)				
Süre (dak.)	0 ppm O ₃	2 ppm O ₃	4 ppm O ₃	8 ppm O ₃
3	17.35±1.23 ^d	28.62±1.90 ^c	64.52±2.61 ^b	75.74±3.80 ^a
6	23.08±4.35 ^c	43.97±6.64 ^b	72.82±2.18 ^a	83.46±3.19 ^a
9	29.84±2.17 ^c	49.18±5.88 ^b	84.62±8.36 ^a	94.62±3.15 ^a

*Aynı satırda yer alıp küçük harfler ile belirtilen değerler uygulamalar arasındaki farkı göstermektedir. (p<0.05)



Şekil 4.2. Kabuklu meyvelerin Chlorothalonil miktarlarındaki parçalanma oranları

Çizelge 4.4., 3 dakika boyunca 10 °C şebeke suyu ve ozonlu su ile yıkanan meyvelerin kabuksuz olarak yapılan ekstraksiyonları sonucu analizlerinin

yapılmasıyla oluşturulmuştur. Çizelgeye göre 3 dak. boyunca şebeke suyu ve 2 ppm, 4ppm ve 8ppm ozonlu su ile yapılan uygulamalarda parçalanma yüzdeleri sırasıyla %26.68, %69.70, %79.27 ve %81.64 olarak tespit edilmiştir. En yüksek parçalanma düzeyi 8 ppm olup 4 ppm ve 8 ppm arasındaki % parçalanma oranı farkı %3'ten az olarak tespit edilmiştir.

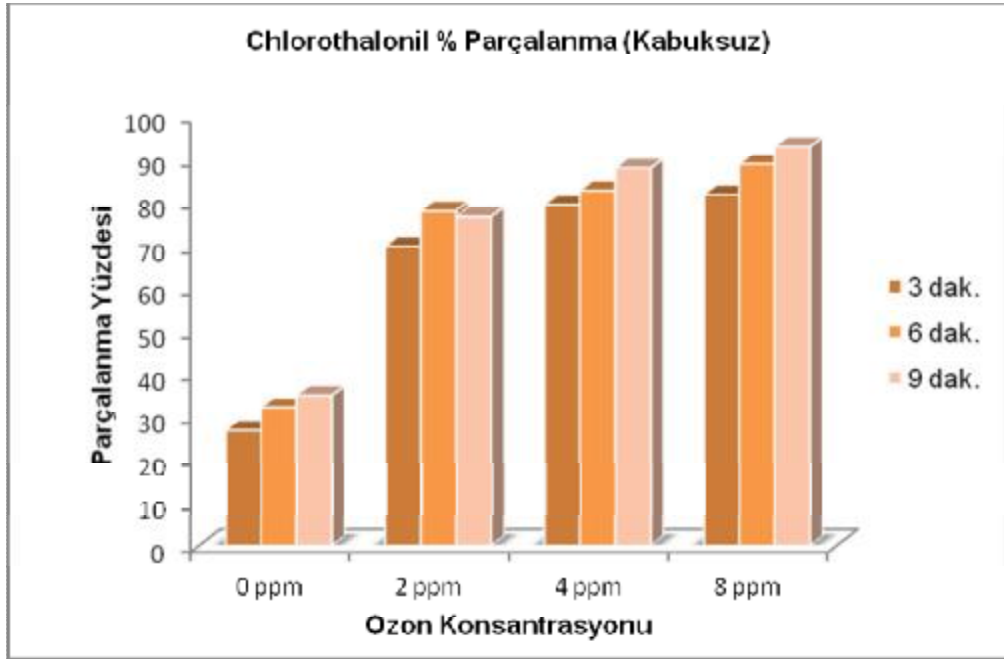
6 dak. boyunca gerçekleştirilen uygulamalarda ise şebeke suyu ile yıkama sonucu analiz edilen kalıntı miktarında %32.05 oranında parçalanma bulunmuşken; 2 ppm, 4 ppm ve 8 ppm ozon konsantrasyonlarında yapılan çalışmalarda parçalanma oranları sırasıyla %77.80, %82.60 ve %88.82 olarak tespit edilmiştir. Uygulama süresinin artışına paralel olarak pestisit kayıp oranları da artış göstermiştir..

9 dak. boyunca yapılan çalışmalarda şebeke suyu, 2 ppm, 4 ppm ve 8 ppm ozonlu su ile yıkandığında parçalanma oranları sırasıyla %34.93, %76.55, %87.88 ve %92.90 olarak belirlenmiştir. Yapılan uygulamalarda en yüksek parçalanma düzeyi 8 ppm'e ait olarak tespit edilmiş olup, parçalanma düzeyi %90'ın üzerine çıkmıştır. Sonuçlar grafiksel olarak Şekil 4.3'te belirtilmiştir.

Çizelge 4.4. Kabuksuz meyvelerin Chlorothalonil miktarlarındaki parçalanma oranları

Chlorothalonil % Parçalanma (Kabuksuz)				
Süre (dak)	0 ppm O ₃	2 ppm O ₃	4 ppm O ₃	8 ppm O ₃
3	26.68±2.84 ^c	69.7±5.39 ^b	79.27±2.50 ^{ab}	81.64±3.90 ^a
6	32.05±7.02 ^b	77.8±3.05 ^a	82.60±3.90 ^a	88.82±5.05 ^a
9	34.93±6.22 ^c	76.55±5.22 ^b	87.88 ±4.12 ^{ab}	92.90±3.89 ^a

*Aynı satırda yer alıp küçük harfler ile belirtilen değerler uygulamalar arasındaki farkı göstermektedir. (p<0.05)



Şekil 4.3. Kabuksuz meyvelerin Chlorothalonil miktarlarındaki parçalanma oranları

Wu ve ark., (2007), 24 °C'de 15 dak. boyunca şebeke suyu ile yıkanan sebze örneklerinde %24.9 oranında diazinon pestisitinin parçalandığını tespit etmişlerdir. Uygulama süresi 30 dakikaya çıkarıldığında parçalanma oranının da artarak %27.3'e çıktığını belirtmişlerdir. Aynı örnekler 1.4 ppm ozonlu suda 15 dak. boyunca yıkandıklarında diazinon miktarında %33.8 oranında, 2 ppm ozonlu suda yıkandıklarında ise %44.5 oranında parçalanma tespit edilmiştir. Süre 30 dakikaya çıkarıldığında ise 1.4 ppm ozonlu suda %40.5, 2 ppm ozonlu suda %53.4 oranında parçalanma hesaplanmıştır. 30 dak. süren uygulamalarda ozonla parçalanma işleminin ilk 5. dakikada tümüyle tamamlandığını tespit etmişlerdir.

4.2.2. Chlorpyriphos Ethyl Kalıntı Miktarının Belirlenmesi

Ekim, Kasım ve Aralık ayında yapılan çalışmaların cihaz ölçüm miktarları ortalamaları ile oluşturulan Çizelge 4.5'te kabuklu ve kabuksuz meyvelerin Chlorpyriphos Ethyl miktarları yer almaktadır.

Kabuklu meyvelerin daldırma işleminde sonra analiz edilmesiyle bulunan Chlorpyriphos Ethyl miktarları ortalaması 0.224 ppm olarak ölçülmüştür. Bu

meyvelerin şebeke suyu ile 3, 6 ve 9 dak. yıkanmaları sonrası analizlerinde bulunan değerler 0.134 ppm ile 0.180 ppm arasında değişmiştir. 2 ppm ozonlu su ile 3, 6 ve 9 dak. sürelerle yıkanan meyvelerde bulunan değerler 0.093 ppm ile 0.190 ppm arasında, 4 ppm ozonlu su ile 3, 6 ve 9 dak. sürelerle yıkanan meyvelerde bulunan değerler 0.066 ppm ile 0.111 ppm arasında, 8 ppm ozonlu su ile 3, 6 ve 9 dak. sürelerle yıkanan meyvelerde bulunan değerler 0.087 ppm ile 0.106 ppm arasında değişmiştir.

Daldırma işleminden sonra kabuksuz olarak analiz edilen meyvelerin Chlorpyrifos Ethyl miktarları ortalaması 0,105 ppm olarak ölçülmüştür. Bu meyvelerin şebeke suyu ile 3, 6 ve 9 dak. yıkanması sonrası analizlerinde bulunan değerler 0.076 ppm ile 0.087 ppm arasında değişmiştir. 2 ppm ozonlu su ile 3, 6 ve 9 dak. sürelerle yıkanan meyvelerde bulunan değerler 0.061 ppm ile 0.096 ppm arasında, 4 ppm ozonlu su ile 3, 6 ve 9 dak. sürelerle yıkanan meyvelerde bulunan değerler 0.024 ppm ile 0.065 ppm arasında, 8 ppm ozonlu su ile 3, 6 ve 9 dak. sürelerle yıkanan meyvelerde bulunan değerler 0.010 ppm ile 0.053 ppm arasında değişmiştir.

Çizelge 4.5. Meyvelerdeki Chlorpyrifos Ethyl miktarlarının Ekim, Kasım ve Aralık Ayı ortalama ölçüm değerleri

		Kabuklu	Kabuksuz
	Başlangıç	0.224±0.02	0.105±0.05
0 PPM	3 DAK.	0.180±0.04	0.087±0.04
	6 DAK.	0.152±0.06	0.082±0.04
	9 DAK.	0.134±0.05	0.607±0.04
2 PPM	3 DAK.	0.190±0.02	0.096±0.03
	6 DAK.	0.130±0.01	0.071±0.04
	9 DAK.	0.093±0.02	0.061±0.03
4 PPM	3 DAK.	0.111±0.01	0.065±0.04
	6 DAK.	0.104±0.01	0.055±0.03
	9 DAK.	0.066±0.01	0.024±0.02
8 PPM	3 DAK.	0.106±0.07	0.053±0.03
	6 DAK.	0.091±0.06	0.038±0.02
	9 DAK.	0.087±0.07	0.010±0.01

Çizelge 4.5'teki değerlerden yararlanılarak hesaplanan Chlorpyriphos Ethyl parçalanma oranları kabuklu meyveler için Çizelge 4.6'da, kabuksuz meyveler için ise Çizelge 4.7'de verilmiştir.

10 °C'de 3 dakika boyunca şebeke suyu ile yıkanan örneklerin kalıntı miktarlarında %10.70 oranında parçalanma meydana gelmiştir. 2 ppm ozonlu suda yıkama işlemi uygulanan örneklerin kalıntı miktarlarında %15.21 oranında, 4 ppm ozonlu suda %47.64 oranında, 8 ppm ozonlu suda ise %69.88 oranında parçalanma tespit edilmiştir.

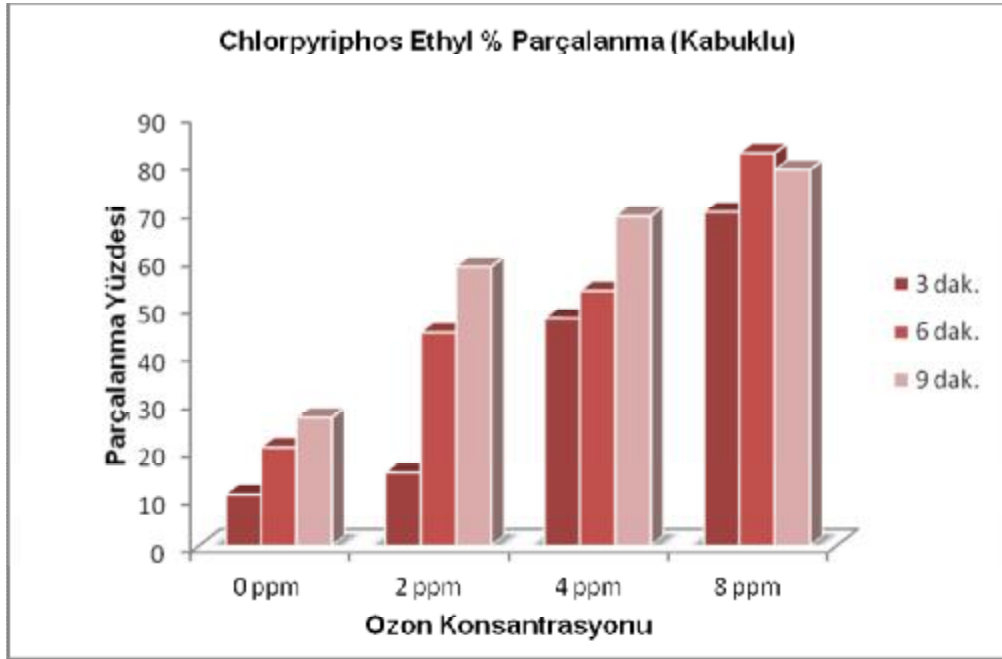
6 dakika boyunca süren uygulamalarda şebeke suyu ve 2 ppm, 4 ppm ve 8 ppm ozon konsantrasyonlarında parçalanma yüzdeleri sırasıyla %20.49, %44.66, %53.43 ve %82.26 olarak tespit edilmiştir. 2 ve 4 ppm ozonlu su uygulamaları arasındaki parçalanma oranı farkı %9'dan daha küçük olmasına karşın 4 ve 8 ppm arasındaki fark %20'leri bulmakta olup en yüksek parçalanma düzeyleri 8 ppm konsantrasyonunda gözlemlenmiştir.

9 dakikalık uygulamalarda parçalanma oranları şebeke suyunda %26.74, 2 ppm ozonlu suda %58.5, 4 ppm ozonlu suda %69.03, 8 ppm ozonlu suda ise %78.66 olarak tespit edilmiştir. Chlorpyriphos Ethyl'in en yüksek parçalanma düzeyi meyvelerin 8 ppm ozon konsantrasyonunda 6 dak. boyunca yıkandığı uygulamada tespit edilmiş olup bu miktar %83'ü bulmuştur. Sonuçlar grafiksel olarak Şekil 4.4'de belirtilmiştir.

Çizelge 4.6. Kabuklu meyvelerin Chlorpyriphos Ethyl miktarlarındaki parçalanma oranları

Chlorpyriphos Ethyl % Parçalanma (Kabuklu)				
Süre (dak.)	0 ppm O ₃	2 ppm O ₃	4 ppm O ₃	8 ppm O ₃
3	10.7±4.48 ^c	15.21±4.78 ^c	47.64±6.55 ^b	69.88±5.67 ^a
6	20.49±2.51 ^c	44.66±3.10 ^b	53.43±5.00 ^b	82.26±7.54 ^a
9	26.74±4.70 ^c	58.5±8.88 ^b	69.03±2.25 ^{ab}	78.66±6.36 ^a

*Aynı satırda yer alıp küçük harfler ile belirtilen değerlerler uygulamalar arasındaki farkı göstermektedir. (p<0.05)



Şekil 4.4. Kabuklu meyvelerin Chlorpyriphos Ethyl miktarlarındaki parçalanma oranları

Çizelge 4.6'ya göre kabuksuz olarak ekstrakte edilen meyvelerin 10 °C sabit sıcaklıkta 3 dakika boyunca şebeke suyu ve 2 ppm, 4 ppm ve 8 ppm ozonlu suda yıkanmaları sonucunda analiz edilmeleriyle bulunan parçalanma yüzdeleri sırasıyla %16.56, %22.33, %28.52, %30.86, %39.64 ve %50.73 olarak tespit edilmiştir. Şebeke suyunda yıkamanın 2 ppm ozon konsantrasyonunda yıkamadan daha etkili olduğu tespit edilmesine karşın 4 ppm ve 8 ppm' deki parçalanma yüzdeleri ozon konsantrasyonunun yükselmesiyle parçalanma oranlarının arttığını göstermektedir. Bu sonuç meyvelerin pestisit taşıma düzeylerinin farklı olmasından kaynaklanabilir.

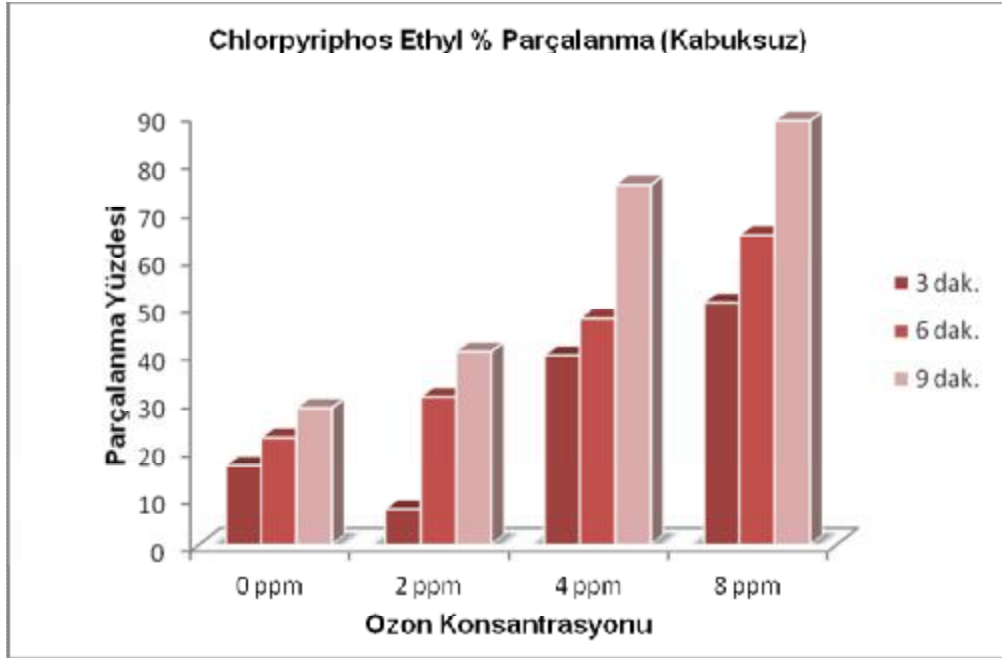
6 dakika boyunca devam eden uygulamalarda şebeke suyu ile yıkanan meyvelerde %22.33 oranında, 2 ppm ozonlu suda %30.86 oranında, 4 ppm ozonlu suda %47.41 oranında ve 8 ppm ozonlu suda %64.89 oranında parçalanma tespit edilmiştir. En yüksek parçalanma 8 ppm'de gerçekleşmiştir.

9 dakika boyunca devam eden uygulamalarda şebeke suyu ile yıkanan meyvelerde %28.52 oranında, 2 ppm ozonlu suda %40.43 oranında, 4 ppm ozonlu suda %75.39 oranında ve 8 ppm ozonlu suda %88.76 oranında parçalanma tespit edilmiştir. En yüksek parçalanma 8 ppm'de gerçekleşmiştir. Sonuçlar grafiksel olarak Şekil 4.5'te belirtilmiştir.

Çizelge 4.7. Kabuksuz meyvelerin Chlorpyriphos Ethyl miktarlarındaki parçalanma oranları

Chlorpyriphos Ethyl % Parçalanma (Kabuksuz)				
Süre (dak.)	0 ppm O ₃	2 ppm O ₃	4 ppm O ₃	8 ppm O ₃
3	16.56±2.45 ^b	7.47±2.72 ^b	39.64±6.98 ^a	50.73±4.45 ^a
6	22.33±1.37 ^c	30.86±7.95 ^{bc}	47.41±7.26 ^{ab}	64.89±9.21 ^a
9	28.52±4.74 ^b	40.43±5.00 ^b	75.39±10.75 ^a	88.76±6.80 ^a

*Aynı satırda yer alıp küçük harfler ile belirtilen değerler uygulamalar arasındaki farkı göstermektedir. (p<0.05)



Şekil 4.5. Kabuklu meyvelerin Chlorpyriphos Ethyl miktarlarındaki parçalanma oranları

Whangchai ve ark., (2009), olgunlaşmamış mısırlarının 200 ppm suda çözülmüş ozonda ve ozon gazında 10 dakika reaksiyonu sonucu, mısırdaki bulunan Chlorpyriphos miktarında sırasıyla %68.35-%31.87 oranında azalma meydana geldiğini belirlemiştir.

Wu ve ark., (2007), 24 °C'de 15 dakika boyunca şebeke suyu ile yıkadıkları sebze örneklerindeki Parathion miktarında %19.20 oranında, 30 dakika boyunca süren yıkama işleminde ise %30.80 oranında parçalanma tespit etmişlerdir. 24 °C'de 1.4 ppm ozonlu suda 15 dakika ve 30 dakika boyunca yapılan uygulamalarda

Parathion parçalanma oranları sırasıyla %28.1, %52.1 olarak tespit edilmiştir. 24 °C'de 2 ppm ozonlu suda 15 dakika uygulanan yıkama işleminde Parathion parçalanma oranı %30.4 iken süre 30 dakikaya çıkarıldığında parçalanma oranı da artarak %55.3 olarak bulunmuştur. 24 °C'de 15 dakika boyunca şebeke suyu ile yıkanan sebze örneklerindeki Cypermethrine miktarında %25.5 oranında, 30 dakikada yıkanan örneklerde ise %30.8 oranında parçalanma bulunmuştur. Aynı sıcaklıkta 1.4 ppm ozonlu suda yıkanan örneklerde 15 dakikada %33.4 oranında, 30 dakikada %54.3 oranında parçalanma tespit edilmiştir. 2 ppm ozonlu suda yıkanan örneklerde ise 15 dakikada %53.5 oranında, 30 dakikada ise %61.1 oranında parçalanma hesaplanmıştır.

4.2.3.Tetradifon Kalıntı Miktarının Belirlenmesi

Ekim, Kasım ve Aralık ayında yapılan çalışmaların cihaz ölçüm miktarları ortalamaları ile oluşturulan Çizelge 4.8'de kabuklu ve kabuksuz meyvelerin Tetradifon miktarları yer almaktadır.

Kabuklu meyvelerin daldırma işleminde sonra analiz edilmesiyle bulunan Tetradifon miktarları ortalaması 0.316 ppm olarak ölçülmüştür. Bu meyvelerin şebeke suyu ile 3, 6 ve 9 dak. yıkanmaları sonrası analizlerinde bulunan değerler 0.247 ppm ile 0.280 ppm arasında değişmiştir. 2 ppm ozonlu su ile 3, 6 ve 9 dak. sürelerle yıkanan meyvelerde bulunan değerler 0.178 ppm ile 0.266 ppm arasında, 4 ppm ozonlu su ile 3, 6 ve 9 dak. sürelerle yıkanan meyvelerde bulunan değerler 0.050 ppm ile 0.184 ppm arasında, 8 ppm ozonlu su ile 3, 6 ve 9 dak. sürelerle yıkanan meyvelerde bulunan değerler 0.018 ppm ile 0.184 ppm arasında değişmiştir.

Daldırma işleminden sonra kabuksuz olarak analiz edilen meyvelerin Tetradifon miktarları ortalaması 0.106 ppm olarak ölçülmüştür. Bu meyvelerin şebeke suyu ile 3, 6 ve 9 dak. yıkanması sonrası analizlerinde bulunan değerler 0.067 ppm ile 0.078 ppm arasında değişmiştir. 2 ppm ozonlu su ile 3, 6 ve 9 dak. sürelerle yıkanan meyvelerde bulunan değerler 0.033 ppm ile 0.091 ppm arasında, 4 ppm ozonlu su ile 3, 6 ve 9 dak. sürelerle yıkanan meyvelerde bulunan değerler 0.009

ppm ile 0.042 ppm arasında, 8 ppm ozonlu su ile 3, 6 ve 9 dak. sürelerle yıkanan meyvelerde bulunan değerler 0.000 ppm ile 0.017 ppm arasında değişmiştir.

Çizelge 4.8. Meyvelerdeki Tetradifon miktarlarının Ekim, Kasım ve Aralık Ayı ortalama ölçüm değerleri

		Kabuklu	Kabuksuz
	Başlangıç	0.316±0.12	0.106±0.04
0 PPM	3 DAK.	0.280±0.11	0.078±0.03
	6 DAK.	0.267±0.11	0.071±0.03
	9 DAK.	0.247±0.10	0.067±0.02
2 PPM	3 DAK.	0.266±0.11	0.091±0.04
	6 DAK.	0.223±0.09	0.039±0.01
	9 DAK.	0.178±0.06	0.033±0.02
4 PPM	3 DAK.	0.184±0.09	0.042±0.02
	6 DAK.	0.079±0.04	0.016±0.00
	9 DAK.	0.050±0.03	0.009±0.01
8 PPM	3 DAK.	0.184±0.06	0.017±0.01
	6 DAK.	0.033±0.06	0.009±0.00
	9 DAK.	0.018±0.02	0.000±0.00

Çizelge 4.8'deki değerlerden yararlanılarak hesaplanan Tetradifon parçalanma oranları kabuklu meyveler için Çizelge 4.9'da, kabuksuz meyveler için ise Çizelge 4.10'da verilmiştir.

Çizelge 4.9'da belirtildiği üzere, 10 °C sabit sıcaklıkta 3 dakika boyunca şebeke suyu ve 2 ppm, 4 ppm ve 8 ppm ozon konsantrasyonlarında yapılan uygulamalarda hesaplanan % parçalanma miktarı sırasıyla %11.84, %16.26, %42.92 ve %41 olarak tespit edilmiştir. Parçalanma miktarı en fazla 8 ppm'de olmasına karşın 4ppm ile 8 ppm arasındaki parçalanma yüzdesi farkının %1'den az olduğu gözlemlenmiştir.

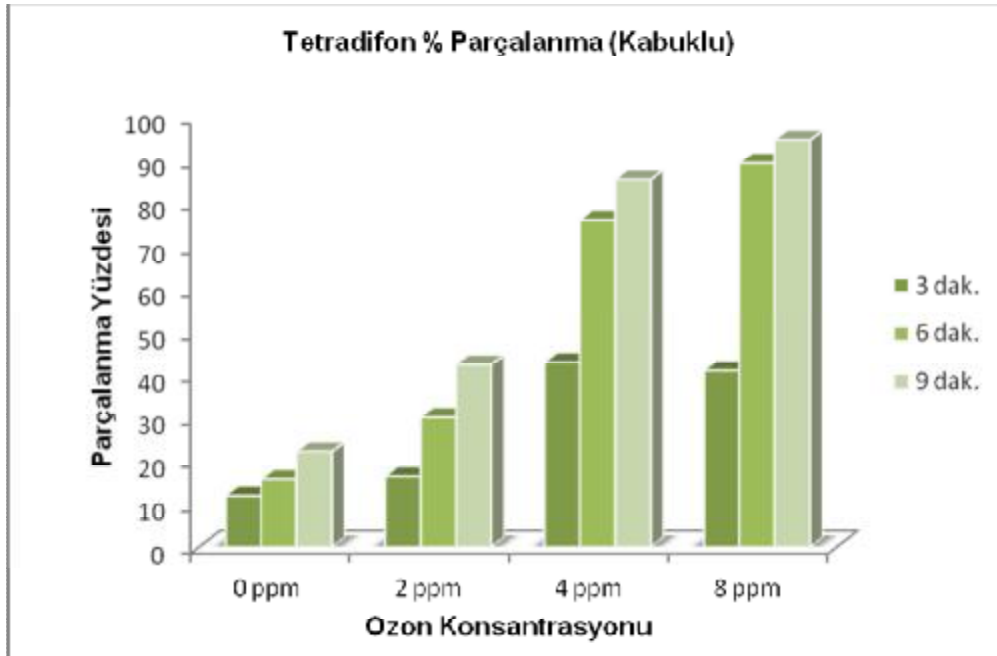
6 dakikalık uygulamalarda parçalanma oranları şebeke suyunda %15.59, 2 ppm ozonlu suda %30.06, 4 ppm ozonlu suda %75.98, 8 ppm ozonlu suda ise %89.36 olarak tespit edilmiştir. En yüksek parçalanma düzeyi 8 ppm'de gerçekleşmiş ve parçalanma yüzdesi %90'lara kadar çıkabilmiştir.

9 dakika boyunca süren uygulamalarda şebeke suyu ve 2 ppm, 4 ppm ve 8 ppm ozon konsantrasyonlarında parçalanma yüzdeleri sırasıyla %22.13, %42.41, %85.45 ve %94.77 olarak tespit edilmiştir. 2 ppm ve 4 ppm uygulamaları arasında parçalanma yüzdesi 2 kattan daha fazla iken 4 ve 8 ppm arasında %10'a varan farklar bulunmuştur. En yüksek parçalanma 8 ppm'de gerçekleşmiştir. Sonuçlar grafiksel olarak Şekil 4.6'da belirtilmiştir.

Çizelge 4.9. Kabuklu meyvelerin Tetradifon miktarlarındaki parçalanma oranları

Tetradifon % Parçalanma (Kabuklu)				
Süre (dak)	0 ppm O ₃	2 ppm O ₃	4 ppm O ₃	8 ppm O ₃
3	11.84±2.15 ^b	16.26±2.09 ^b	42.92±6.70 ^a	41.00±4.26 ^a
6	15.59±2.88 ^d	30.06±4.02 ^c	75.98±3.90 ^b	89.36±3.84 ^a
9	22.13±2.80 ^c	42.41±6.65 ^b	85.45±5.33 ^a	94.77±5.40 ^a

*Aynı satırda yer alıp küçük harfler ile belirtilen değerler uygulamalar arasındaki farkı göstermektedir. (p<0.05)



Şekil 4.6. Kabuklu meyvelerin Tetradifon miktarlarındaki parçalanma oranları

Çizelge 4.10'a göre kabuksuz olarak ekstrakte edilen meyvelerin 10 °C sabit sıcaklıkta 3 dakika boyunca şebeke suyu ve 2 ppm, 4 ppm ve 8 ppm ozonlu suda

yıkamaları sonucunda analiz edilmeleriyle bulunan parçalanma yüzdeleri sırasıyla %25.13, %14.24, %59.7 ve %86.95 olarak tespit edilmiştir. Şebeke suyunda yıkamanın 2 ppm ozon konsantrasyonunda yıkamadan daha etkili olduğu tespit edilmesine karşın 4 ppm ve 8 ppm' deki parçalanma yüzdeleri yüksek konsantrasyondaki ozonlu suyun etkisinin de yüksek olduğunu göstermektedir. Limonlara daldırma işlemi ile ilaçlama yapılması homojen şekilde ilaçlanabilmeleri amacı taşımakta olmasına rağmen, gerek limon yüzey alanı gerekse limonların yüzey pürüzlülüğü yüklenen ilaç miktarını dolayısıyla da ekstraksiyon sonucu tespit edilen miktarı etkilemektedir.

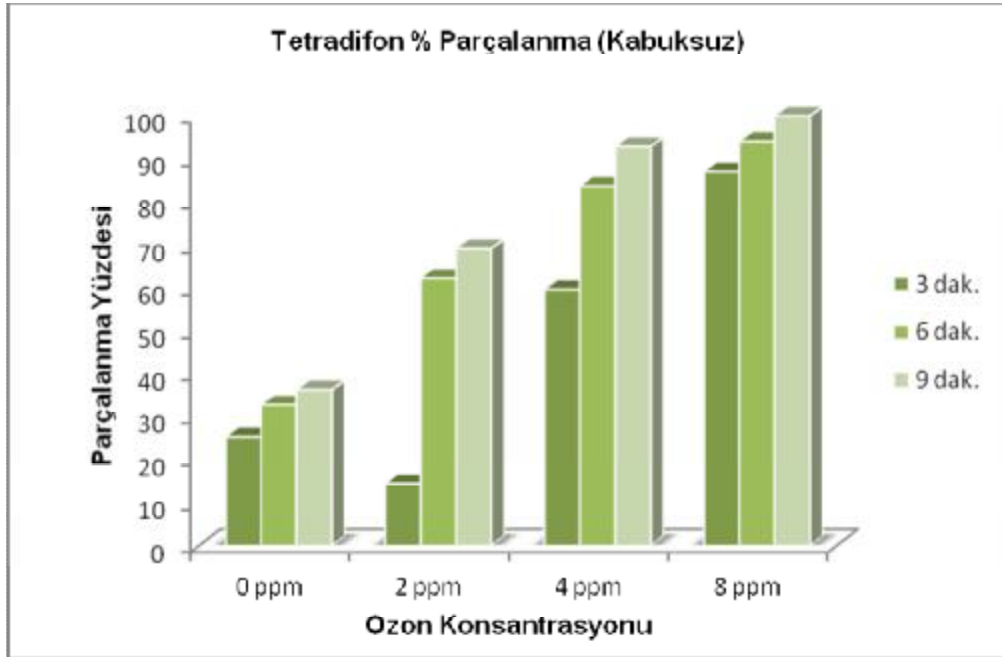
6 dakika boyunca devam eden uygulamalarda şebeke suyu ile yıkanan meyvelerde %32.73 oranında, 2 ppm ozonlu suda %62.25 oranında, 4 ppm ozonlu suda 83.65 oranında ve 8 ppm ozonlu suda %94.14 oranında parçalanma tespit edilmiştir. En yüksek parçalanma 8 ppm'de gerçekleşmiştir.

9 dakika boyunca süren uygulamalarda şebeke suyu ve 2 ppm, 4 ppm ve 8 ppm ozon konsantrasyonlarında parçalanma yüzdeleri sırasıyla %36.17, %69.22, %92.94 ve %100 olarak tespit edilmiştir. 8 ppm ozon konsantrasyonunda Tetradifon'un tamamı parçalanmış olup 4 ppm ile arasında %8'e varan bir fark bulunmuştur. Çalışılan ilaçlar arasında Tetradifon, ozonlu suyun tamamını parçaladığı tek ilaç olarak tespit edilmiştir. Sonuçlar grafiksel olarak Şekil 4.7'de belirtilmiştir.

Çizelge 4.10. Kabuksuz meyvelerin Tetradifon miktarlarındaki parçalanma oranları

Tetradifon % Parçalanma (Kabuksuz)				
Süre (dak)	0 ppm O ₃	2 ppm O ₃	4 ppm O ₃	8 ppm O ₃
3	25.13±1.55 ^c	14.24±2.23 ^c	59.70±4.29 ^b	86.95±11.30 ^a
6	32.73±3.95 ^c	62.25±6.65 ^b	83.65±5.25 ^a	94.14±4.49 ^a
9	36.17±3.36 ^c	69.22±3.79 ^b	92.94±6.11 ^a	100.00±0.00 ^a

*Aynı satırda yer alıp küçük harfler ile belirtilen değerler uygulamalar arasındaki farkı göstermektedir. (p<0.05)



Şekil 4.7. Kabuksuz meyvelerin Tetradifon miktarlarındaki parçalanma oranları

Liu ve ark., (2003), 30 dak. ozonlu su ile yıkanan meyve ve sebzelerdeki 4 ppm miktarında bulunan malathionun %80'i, 4 ppm miktarında bulunan captanın ise tamamı parçalanmıştır. Yapılan çalışmada ortam pH'ının artmasıyla parçalanma miktarının da arttığı tespit edilmiştir.

Wu ve ark., (2007), sebze örnekleri üzerindeki Methyl Parathion parçalanma oranlarını incelemek üzere önce şebeke suyu ile daha sonra da 1.4 ppm ve 2 ppm ozon konsantrasyonuna sahip ozonlu suda yıkama işlemleri uygulayarak çalışmalarda bulunmuşlardır. 24 °C sabit sıcaklıkta yapılan çalışmalarda 15 dak. şebeke suyu ile yıkanan sebzelerde parçalanma oranı %16.4, 30 dak. boyunca yıkanan sebzelerde ise parçalanma oranı %30 olarak tespit edilmiştir. 1.4 ppm ozonlu suda 15 dak. boyunca yapılan uygulamalar sonucu %26.6 olan parçalanma oranı, süre 30 dakikaya çıkarılınca %39.6 olarak tespit edilmiştir. 2 ppm ozonlu suda 15 dak. ve 30 dakika boyunca gerçekleşen uygulamalarda parçalanma oranları sırasıyla %28.6, %47.9 olarak bulunmuştur.

Yapılan uygulamalarda şebeke suyu ile yıkanan limonların kabuklu ekstraksiyonları sonucu analizlerindeki pestisit miktarları karşılaştırıldığında en fazla parçalanma Chlorothalonil'de gözlemlenmiş ve bu değer %30'u geçmemiştir.

Şebeke suyu ile yıkanıp kabuksuz yapılan ekstraksiyon sonucu analiz edilen limonların pestisit miktarları karşılaştırıldığında ise en fazla parçalanma Tetradifon'da gözlemlenmiş olup bu değer %36.17 olarak tespit edilmiştir.

2 ppm ozonlu su ile yıkanan kabuklu limonlar karşılaştırıldığında en yüksek parçalanma %58.5 oranında Chlorpyriphos Ethyl'de gözlemlenmişken kabuksuz örneklerde en yüksek parçalanma Chlorothalonil'de %77.80 oranında tespit edilmiştir.

4 ppm ozonlu su ile yapılan çalışmalarda, kabuklu örneklerde en yüksek parçalanma Tetradifon'da gözlemlenmiş olup bu miktar %85.45 olarak tespit edilmiştir. Kabuksuz örneklerdeki en yüksek parçalanma %92.94 oranı ile Tetradifon'a aittir.

8 ppm ozonlu su ile yıkanan kabuklu ve kabuksuz örneklerde en yüksek parçalanma oranı %94.77 ve %100 ile Tetradifon'da gözlemlenmiştir.

Yapılan çalışmalar yüksek konsantrasyon ve uzun sürelerin çalışılan pestisitlerin parçalanma oranlarını arttırdığını göstermektedir.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Laboratuar koşullarında daldırma yöntemi ile ilaçlanan ve farklı süre ve konsantrasyonlarda ozonlu su ile yıkanan limonların analiziyle elde edilen bulgulara dayanarak varılan sonuç ve öneriler aşağıdaki şekilde özetlenmiştir;

Tekerrür edilen aylarda limonların;

- Ortalama ağırlıkları 144.07 gr ile 158.50 gr arasında değişmiştir. Meyveler arası ağırlık farkları; Ekim, Kasım ve Aralık aylarında uygulama zamanına kadar soğuk depoda tutulmalarından, aynı bahçenin farklı ağaçlarından toplanmalarından ve yetiştirme süresindeki iklim ve çevre koşullarından kaynaklandığı düşünülmektedir.
- pH değerleri 2.36 ile 2.42 arasında değişmiştir.
- Titrasyon asitliği miktarları 100 ml 'de 4.78 gr ile 5.97 gr arasında değişmektedir.
- Suda çözünür kuru madde miktarları %8.75 ile %9.25 arasında değişmektedir.
- Meyvenin suda çözünür kuru madde miktarı ile asitliği göz önüne alınarak hesaplanan olgunluk indeksi ise 1.47 ile 1.87 arasında değişmektedir.
- Chlorothalonil miktarındaki parçalanmalar incelendiğinde; Kabuklu ekstraksiyon ile değerlendirilen örneklerde; şebeke suyu ile yıkamayla parçalanma oranı %30'lara ulaşmış olup, bu miktar zaman ile orantılı şekilde artmıştır. Bu da bize etkili bir yıkama ile ürünlerdeki kalıntıların bir miktarının uzaklaştırılabileceğini göstermektedir. Ozonlu su ile yapılan yıkama uygulamalarında parçalanma oranı %94.62'lere kadar ulaşmıştır. Bu miktar ozon konsantrasyonu ile orantılı olarak değişmektedir.
Kabuksuz ekstraksiyon ile değerlendirilen örneklerde; şebeke suyu ile yıkamayla uzaklaştırılan ilaç miktarı %34.9'lara ulaşırken ozonlu su ile yapılan yıkamalarda uzaklaştırılan Chlorothalonil miktarı %92.9'lara kadar çıkmıştır. Bu miktar ozon konsantrasyonu ve süre ile orantılı şekilde artmıştır.

Rusya Federasyonu'nda Bitkisel Ürünlerde Kullanılan Aktif Maddelerin Maksimum Kabul Edilebilir Limitleri (MRLS) Güncel Listesi – 27.01.2011 tarihli düzenleme incelendiğinde yaş meyve ve sebzelerde Chlorothalonil'in maksimum kalıntı miktarının 0.150 ppm olduğu görülmektedir. Ozonlu yıkama ile kabuklu çalışmalarda %94.62, kabuksuz çalışmalardaki %92.9 oranlarındaki parçalanmalar düşünüldüğünde 0.150 ppm den daha yüksek kalıntı miktarı ile işlemeye gelen bir partinin paketlenmeden sonra kalıntı sorunu çıkarmadan satışa sunulacağı düşünülebilir.

- Tetradifon miktarındaki parçalanmalar incelendiğinde;
Kabuklu ekstraksiyon ile değerlendirilen örneklerde; şebeke suyu ile yıkamayla parçalanma oranı %22'lere ulaşmış olup, bu miktar zaman ile orantılı şekilde artmıştır. Bu da bize yıkama ile üründeki kalıntıların bir miktarının uzaklaştırılabileceğini göstermektedir. Ozonlu su ile yapılan yıkama uygulamalarında parçalanma oranı %94.77'lere kadar ulaşmıştır. Bu miktar ozon konsantrasyonu ile orantılı olarak artmaktadır.
Kabuksuz ekstraksiyon ile değerlendirilen örneklerde; şebeke suyu ile yıkamayla uzaklaştırılan ilaç miktarı %36.17'lere ulaşırken ozonlu su ile yapılan yıkamalarda Tetradifon'un tamamı uzaklaştırılabilmektedir. Bu miktar ozon konsantrasyonu ve süre ile orantılı şekilde artmıştır.
- Rusya Federasyonu'nda Bitkisel Ürünlerde Kullanılan Aktif Maddelerin Maksimum Kabul Edilebilir Limitleri (MRLS) Güncel Listesi –27.01.2011 tarihli düzenleme incelendiğinde turunçgillerde Tetradifon'un maksimum kalıntı miktarının 0.200 ppm olduğu görülmektedir. Ozonlu yıkama ile kabuklu uygulamalarda %95 oranında uzaklaştırma, kabuksuz uygulamalarda ise tamamının uzaklaştırılabildiği düşünüldüğünde yine yüksek miktarda kalıntı ile işlemeye alınan ürünün kalıntı sorunu yaşamadan ihracatı sağlanabilir.
- Chlorpyrifos Ethyl miktarındaki parçalanmalar incelendiğinde;
Kabuklu ekstraksiyon ile değerlendirilen örneklerde; şebeke suyu ile yıkamayla parçalanma oranı %27'lere ulaşmış olup, bu miktar zaman ile

orantılı şekilde artmıştır. Ozonlu su ile yapılan yıkama uygulamalarında parçalanma oranı %82.27'lere kadar ulaşmıştır

Kabuksuz ekstraksiyon ile değerlendirilen örneklerde; şebeke suyu ile yıkamayla uzaklaştırılan ilaç miktarı %28.5'lere ulaşırken ozonlu su ile yapılan yıkamalarda %88.76'sı uzaklaştırılabilmektedir. Bu miktar ozon konsantrasyonu ve süre ile orantılı şekilde artmıştır.

Rusya Federasyonu'nda Bitkisel Ürünlerde Kullanılan Aktif Maddelerin Maksimum Kabul Edilebilir Limitleri (MRLS) Güncel Listesi –27.01.2011 tarihli düzenleme incelendiğinde turuncgillerde Chlorpyriphos Ethyl'in maksimum kalıntı miktarının 0.300 ppm olduğu görülmektedir. Ozonlu yıkama ile kabuklu uygulamalarda %82.7, kabuksuz uygulamalarda ise %88.76 oranında uzaklaştırma düşünüldüğünde yüksek miktarda kalıntı ile işlemeye alınan ürünün kalıntı sorunu yaşamadan ihracatı sağlanabilir.

Yapılan çalışmalarda seçilen pestisitler üzerine ozonun önemli bir etkisi olduğu saptanmıştır. Bu konu ile yapılan çalışmalar da bulgularımızı desteklemektedir.

Çalışmalarımız 10 °C'de gerçekleştirilmiş olup yapılan araştırmalarda ozonun düşük sıcaklıklardaki çözünürlüğünün daha yüksek olduğu bulunmuştur. Bu da suda daha fazla çözünebilen ozonun ilaçlar üzerine etkisinin daha fazla olacağı anlamına gelmektedir. Daha düşük sıcaklıkların uygulanabilirliğinin olmasına karşın işletme boyutunda düşünüldüğünde suyun soğutma maliyetinin önemi de göz önünde bulundurulmalıdır.

Çalışmamızda sabit sıcaklıkta farklı süre ve konsantrasyonlarda yıkama işlemi uygulanmış ve bunların sonuçları hakkında yorumlar yapılmıştır. Yapılan araştırmalar farklı süre, sıcaklık ve konsantrasyonların pestisitlerin uzaklaştırılmaları üzerine farklı etkilerinin olabileceğini göstermiştir.

Sonuçlarımız, pestisitlerin ozon uygulamaları ile yüksek oranlarda meyveden uzaklaştırıldığını göstermesine rağmen, ortaya çıkan pestisit parçalanma ürünlerinin de tespiti, uygulamanın işletme boyutunda kullanımı açısından büyük önem kazanmaktadır. Yapılan literatür araştırmaları, pestisitlerin parçalanma ürünleri üzerine çok fazla çalışma bulunmadığını göstermiştir. Bu

konuda yapılacak çalışmalarında ozonun uygulama öncesi çözümlenmesi gereken önemli bir araştırma konusu olarak karşımıza çıkmaktadır.

KAYNAKLAR

- ACHEN, M., YOUSEF, A.E., 2001. Efficiency of Ozone Against Escherichia Coli O157:H7 on Apples. Journal of Food Science, 66: 1380-1384.
- AKGÜN, C., 2006. Dış Ticaret Şubesi Uygulama Servisi, Turunçgiller Sektör Profili, Temmuz 2006.
- AYSAL, P., GÖZBEK, K., ARTIK, N. ve TUNÇBİLEK, A.S., 1998. Domates ve Domates Ürünlerindeki Chlorpyrifos Kalıntısının Radyoizotop İzleme Tekniği ile Araştırılması. V. Ulusal Nükleer Tarım ve Hayvancılık Kongresi, 20-22 Ekim 1998, Konya, 147-151.
- ANONYMOUS, 1998. Monitoring of Pesticide Residues in products of plant origin in the E.C., Report 1996, Annexes to the document XXIV/1774/98, Annex III.
- ANONYMOUS, 1999. Monitoring of Pesticide Residues in products of plant origin in the E.C., Report 1997
- ANONYMOUS, 2000a. Monitoring of Pesticide Residues in Products of Plant Origin in the E.C., Report 1998. Annex to SANCO/2597/00-Final.
- ANONYMOUS, 2001. Monitoring of Pesticide Residues in Products of Plant Origin in the E.C., Report 1999. Annex to SANCO/397/01-Final.
- ANONYMOUS, 2002. Monitoring of Pesticide Residues in Products of Plant Origin in the E.C., Report 2000. Annex to SANCO/687/02-Final.
- ANONYMOUS, 2003. Monitoring of Pesticide Residues in Products of Plant Origin in the E.C., Report 2001. Annex to SANCO/20/03-Final.
- ANONYMOUS, 2004. Monitoring of Pesticide Residues in Products of Plant Origin in the E.C., Report 2002. Annex to SANCO/17/04-Final.
- ANONYMOUS, 2005. Monitoring of Pesticide Residues in Products of Plant Origin in the E.C., Report 2003. Commission Staff Working Document, Brussels, 26.10.2005, SEC (2005) 1399.
- ANONYMOUS, 2007a. <http://www.epa.gov/pesticides/about> (Erişim Tarihi: 15 Ekim 2011)

- ANONYMOUS, 2012. <http://www.opalsu.com.tr/ozon.php?ozon=ozonnedir&menu=ozonmenu> (Erişim Tarihi: 17 Őubat 2012)
- ATV-Handbuch, 1997. Biologische and Weitergehende Abwasserreinigung, Ernst&Sohn A Wiley Company, 4.Auflage, Berlin
- AYSAL, P., GÖZBEK, K., ARTIK, N., TUNÇBİLEK, A.S., 1998. Domates ve Domates Ürünlerindeki Chlorpyrifos Kalıntısının Radyoizotop İzleme Tekniği ile Araştırılması. V. Ulusal Nükleer Tarım ve Hayvancılık Kongresi, 20-22 Ekim 1998, Konya, 147-151.
- BALAYIANNIS, G. P., ANAGNOSTOPOLUOS, H., KELLIDON, I., 2009. Facile and Rapid Determination of Contamination in Sulphur Pesticide Formulations by Liquid Chromatography – Tandem Mass Spectrometry. Bull. Environ. Contam. Toxicol 82: 133-136.
- BARTH, M.M., ZHOU, C., MERCIER, J., PAYNE, A.F., 1995. Ozone Storage Effects on Anthocyanin Content and Fungal Growth in Blackberries. Journal of Food Science, 60: 1286-1288.
- BARWICK, V.J., ELLISON, S.L.R., LACEY, S.J., MUSSEL,C.R. and LUCKING, C.L., 1999. Evaluation of a Solid Phase Extraction Procedure for the Determination of Pesticide Residues in Foodstuffs, Journal of Science Food Agriculture, 79:1190-1196.
- BEK, Y. ve EFE, E., 1988. Araştırma ve Deneme Metotları-1. Çukurova Üniversitesi Ziraat Fakültesi Ders Kitabı. Yayın No: 71, 395 s., Adana
- BLASCO, C., FONT, G., PICO, Y., 2004. Multiple Stage Mass Spectrometric of Six Pesticides in Oranges by Liquid Chromatography –Atmospheric Pressure Chemical Ionization–Ion Trap Mass Spectrometry. Journal of Chromatography A, 1043 :231-238.
- BURÇAK, A., KAYA, Ü., YALÇIN, E., 1998. Sera Domateslerinde Bazı Fungisitlerin Kalıntı Düzeylerinin Araştırılması. Türkiye VIII. Fitopatoloji Kongresi Bildirileri, 21-25 Eylül 1998, Ankara, 62-66.

- BÜYÜKURVAY S., KARACA, C., 1998. Karadeniz Bölgesinde Kiraz ve Vişnelerde Yaprak Lekesi (*Blumeriella jaapii* (Rehm)) Hastalığına Karşı Kullanılan İlaçların kalıntılarının araştırılması. TAGEM Tarımsal Araştırma Özetleri, 1996, No: 1, s. 74.
- BÜYÜKURVAY S., KARACA, C., KOCATÜRK, S., 1998. Domates ve Hıyarlarda Ethylenebis (dithiocarbamates) (EBDCs) ve Ethylenethiourea (ETU) Kalıntılarının Araştırılması. TAGEM Tarımsal Araştırma Özetleri 1996, No: 1, s. 76.
- CABRAS, P., ANGIANI, A., GARAU, V.L, MELIS, M., PIRISI, F.M., CABITZA, F. AND PALA, M., 1998. Pesticide Residues in Raisin Processing, *Journal of Agriculture Food Chemistry*, 46:2309-2311.
- CAPRAS, P., CONTE, E., 2001. Pesticide Residues in Grapes and Wine in Italy *Food Additives and Contaminants* 18 (10): 880-885 OCT.
- CEMEROĞLU, B., ARTIK, N., ERBAŞ, S., 1992. Gewinnung von Granatapfelsaft und seine. Zusammensetzung. *Flüssiges Obst*, 59, 335-340.
- CUNHA, S. C., LEHOTAY, S. J., MASTOVSKA, K., FERNANDES, J. O., BEATRIZ, M., OLIVERIA, P.P., 2007. Evolution of the QuEChERS Sample Preparation Approach for the Analysis of the Pesticides Residues in Olives. *J. Sep. Sci.* , 30: 620-632.
- DAĞ, S.S., AYKA., V.T., GÜNDÜZ, A., KANTARCI, M. ve ŞİŞMAN, N., 2000. Türkiye’de Tarım İlaçları Endüstrisi ve Geleceği. Türkiye Ziraat Mühendisliği V. Teknik Kongresi, Ankara, Cilt 2, 933 – 958.
- DAS, E., GÜRAKAN, G.C., BAYINDIRLI, A., 2006. Effect of Controlled Atmospher Storage, Modified Atmosphere Packaging and Gaseous Ozone Treatment on The Survival of *Salmonella Enteritidis* on Cherry Tomatoes. *Food of Microbiology*, 23(5): 430-438.
- DELEN, N., DURMUŞOĞLU, E., GÜNCAN, A., GÜNGÖR, N., TURGUT, C., BURÇAK, A., 2005. Türkiye’ de Pestisit Kullanımı, Kalıntı ve Organizmalarda Duyarlılık Azalış Sorunları. TMMOB, Ziraat Mühendisleri Odası, Türkiye Ziraat Mühendisliği VI. Teknik Kongresi, 3 – 7 Ocak 2005. Cilt-2, s: 629 – 648.

- DOGHEIM, SM., ALLA, SAG., EL-MARSAFY, AM., 2001. 1996 Monitoring of Pesticide Residues in Egyptian Fruits and Vegetables During Journal of AOAC Interational 84 (2):519-531 MAR-APR 2001.
- EKİCİ, L., SAĞDIÇ, O., KESMEN, Z., 2006. Gıda Endüstrisinde Alternatif Bir Dezenfektan: Ozon. Gıda Teknolojileri Elektronik Dergisi, 1: 47-57.
- EPA, 1999b. Waste Water Technology Fact Sheet Ozone Disinfection, Office of Water, Washington D.C.
- FIDDLER, W., PENSABENE, J.,W, GATES, R.,A. AND DONOGHUE, D., J., 1999. Supercritical Fluid Extraction of Organachlorine Pesticides in Eggs, Joournal of Agriculture Food Chemistry, 47:206-211.
- FILLION, J., HINDLE, R., LACROIX, M. AND SELWYN, J., 1995. Multiresidue Determination of Pesticides in Fruit and Vegetables by Gas Chromatpgraphy – Mass Selective Detection and Liquid Chromatography with Fluorescence Detection, Journal of AOAC International, Vol. 78, No. 5, 1252 – 1266.
- FILLION, J. AND THORP, J., 1995. Multi- Pesticide Residue Analysis Utilizing SIM GC/MSD. Hewlett Packard Application Note. 228-348
- GONZALEZ-MOLINA E., A. MORENO, D., GARCÍA-VIGUERA, C., 2009. A New Drink Rich in Healty Bioactives Combining Lemon and Pomagrante Juices. Food Chemistry 115: 1364-1372
- GÖKÇAY, E., KOCAMAZ, A., AKMAN, İ., KÜÇÜKKALIPÇI, F., 1995. Çekirdeksiz Üzüm Çeşidinde Sofralık ve Kurutmalık Amaçlı “Giberellik Asit” Uygulamaları ve Kalıntılarının Araştırılması. Zir. Müc. A. Yıll., 174-175.
- GRANBY, K., ANDERSEN, J. H., CHRISTENSEN., 2004. Analysis of Pesticides in Fruit, Vegetables and Cereals Using Methanolic Extraction and Detection by Liquid Chromatography -Tandem Mass Spectrometry. Analytica Chimica Acta, 520:565
- GÜVENER A., GÜNAY, Y., SEVİMTUNA, C., 1965. İktisadi Önemi Haiz Meyva Çeşitlerinden Elmada İlaç Bakiyeleri Üzerinde Araştırmalar. Bit. Kor. Bül. 5 (1): 40-46.

- GÜVENER A., GÜNAY, Y., 1967. Kiraz ve Mandarinlerde Rogor Bakiyeleri Üzerine Araştırmalar. Bit. Kor. Bül. 7 (1): 17-29.
- GÜVENER A., 1972. Çay koşnili (*Pulvinaria floccifera*)'ne Karşı İlaçlanan Çaylarda İlaç Bakiye Miktarlarının Tespiti. Zir. Müc. Ar. Yıll., 60-61.
- HOGENBOOM, A.C., HOFMAN, M.P., KOK, S.J., NIESSEN, W.M.A., BRINKMAN, U. A. TH., 2000. Determination of Pesticides in Vegetables Using Large Volume Injection Column Liquid Chromatography-Electrospray Tandem Mass Spectrometry. Journal of Chromatography A, 892 : 379-390.
- HOPPER, M., L., 1997. Extraction and Cleanup of Organochlorine and Organophosphorus Pesticide Residues in Fats by Supercritical Fluid Techniques, J. AOAC Int.,80(3):639-646.
- HORVAT, H.M., HUTTNER, J., 1985. Ozone: Topics in Inorganic and General Chemistry, Elsevier, Hungary.
- JANSSON, C., PIHLSTROM, T., OSTERDAHL, B.G., MARKIDES, K. E., 2004. A New Multie Resudie Method for Analysis of Pesticide Residues in Fruit and Vegetables Using Liquid Chromatography with Tandem Mass Spectrometric Detection. Journal of Chromatography A, 1023 : 93-104.
- JING, H. AND AMIRAV, A., 1997. Pesticide Analysis With The Pulsed-Flame Photometer Detector and a Direct Sample Introduction Device, Anal.Chem., 69:1426-1435.
- KARADAĞ, H., 2007. Süperdioksit Dismutaz Enzimin İnsan Eritrositlerinden Saflaştırılması ve Bazı Pestisitlerin Enzim Aktivitesi Üzerine Etkisini İncelenmesi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi
- KAYA J., 1960. Methyl Bromide ile Fümige Edilen Antep Fıstıklarında Bakiye Tayini. Bit. Kor. Bül. 1 (3): 25-29.
- KIANG, Y., METRY, A.A., 1982. Hazardous Waste Processing Technology, Arbor Science Publishers, Michingan, USA.
- KIM, J.G., YOUSEF, A.E., CHISM, G.W., 1999. Use of Ozone to Inactivate Microorganisms on Lettuce. Journal of Food Safety, 19: 17-34.
- KING, J.W., 1998. Analytical Supercritical Fluid Techniques and Methodology: Conceptualization and Reduction to Practice, , J.AOAC Int.,81(1):9-17.

- KUMBUR, H., ÖZER, Z., VE ÖZSOY, H.D., 2005. Tarım İlaçlarının (Pestisitlerin) Çevresel Etkileri ve Mersin İlinde Kullanım Düzeyleri, GAP IV Tarım Kongresi.
- KUŞÇU, A., PAZIR, F., 2004. Gıda Endüstrisinde Ozon Uygulamaları. Gıda, 29(2): 123- 129.
- LEHOTAY, S.J., AHARONSON, N., PFEIL, E. and IBRAHIM, M.,A., 1995. Development of a Sample Preparation Technique for Supercritical Fluid Extraction for Multiresidue Analysis of Pesticides in Produce, J. AOAC Int.,78(3):831-840.
- LEHOTAY, S.J., DE KOK, A., HIEMSTRA, M., AND VAN BODEGRAVEN, P., 2005. Validation of a Fast and Easy Method for the Determination of Residues from 229 Pesticides in Fruits and Vegetables Using Gas and Liquid Chromatography and Mass Spectrometric Detection, J.AOAC Int. Vol. 88, No. 2, 595-614.
- LEHOTAY, S.J., SON, K.A., KWON, H., KOESUKWIWAT, U., FU, W., MOSTOWSKA, K., HOH, E., LEEPIPATPIBOON, N., 2010. Comparison of QuEchers Sample Preparation Methods for the Analysis of Pesticide Residues in Fruits and Vegetables, Journal of Chromatography A, 1217(2010), 2548-2560.
- LESUEUR, C., KNITTL, P., GARTNER, M., MENTLER, A. AND FUERHACKER, M., 2008. Analysis of 140 Pesticides from Conventional Farming Foodstuff Samples After Extraction with the Modified QuEChERS Method, Food Control, 19, 906-914.
- LEWIS, D. J., THORPE, S. A. AND REYNOLDS, S. L., 1996, The Carry-Through of Residues of Thiabendazole, Tecnazene and Chlorpropham from Potatoes Following Manufacture into Potato Crisps and Jacket Potato Crisps. Food Additives and Contaminants, 13(2): 221-229.
- LIU Z., RUAN, R., LI, Y., KRICK, T., 2003, Ozone Treatment to Reduce or Remove Pesticides in Fruits and Vegetables

- LINDE, C.D., 1994, Physico-Chemical Properties and Environmental Fate of Pesticides, Environmental Hazards Assessment Program, Environmental Protection Agency
- MIYAHARA, M., MURAYAMA, M. SUZUKI, T. AND SAITO, Y., 1993.Silica Gel Chromatographic Cleanup Procedure for Organachlorine Pesticide Analysis with Capillary Gas Chromatography, Journal of Agriculture. Food Chemistry, 41:221-226.
- MOORE, K. M., JONES, S. R. AND JAMES, C., 1995, Multi-residue Analytical Method for Uron and Carbamate Pesticides in Water Using Solid-Phase Extraction and Liquid Chromatography-Mass Spectrometry, Water-Research, 29(5): 1225-1230.
- NEIDERT, E., TROTMAN, R.B. AND SASCHENBRECKER, P.W.,1994. Levels and Incidences of Pesticide Residues in Selected Agricultural Food Commodities Available in Canada, J. Of AOAC Int., 77 (1):18-24.
- ORTELLI D., EDER P. AND CORVIC., 2004, Multiresidue Analysis of 74 Pesticides in Fruits and Vegetables by Liquid Cromatography-Electrospray-Tandem Mass Spestrometry, Analytical Chimica Acta, 520, 33-45 Tayini. Zir. Muc. Ar. Yill., s. 43.
- OTACI C., TUĞLULAR, P., TURHAN, K., BARKIN, S., ERTUĞRUL, G., 1971b. Sebzelerde Parathion Bakiyeleri. Bit. Kor. Bül. 12 (2): 124-128.
- ÖDEN T., ŞENTÜRK, İ., GENÇ, B., 1959. Memleketimizde Mikrobioassay ile Kirazlarda DDT Tayini Üzerinde Bir Çalışma. Bit. Kor. Bül. 1 (1): 17-19.
- ÖRNEK, H., 2008. Ege Bölgesi Bağlarından Elde Edilen Yas ve Kuru Üzümelerde Bazı Pestisit Kalıntılarının ve Risk Durumunun Araştırılması. Yüksek Lisans Tezi, Adnan Menderes Üniversitesi, 70 s, Aydın.
- ÖZGÜN, O., BONCUK, H., SARIGÜL, A., ATAMER, P., YÜKSEL, L., SALCI, B.,ŞENÖZ, B., 1997. Meyve Sularında Bazı Pestisit Kalıntıları Üzerine Araştırmalar. TAGEM İl Kontrol Laboratuvar Müdürlüğü, Ankara. Genel Yay. No: 35, Özel Yay. No: 31, 25 s.

- ÖZTEKİN, L., 2005. Seftali ve Şeftali Sularında Bazı Organik Fosforlu ve Bromlu Pestisit Kalıntılarının Saptanması. Yüksek Lisans Tezi, Uludağ Üniversitesi, 79 s, Bursa.
- PAN, J., XIA, X. X., LIANG, J., 2008. Analysis of Pesticides Multiresidues in Leafy Vegetables by Ultrasonic Solvent Extraction and Liquid Chromatography – Tandem Mass Spectrometry. *Ultrasonics Sonochemistry*, 15:25-32.
- PAYA, P., ANASTASSIADES, M., MACK, D. SIGALOVA, D., TASDELEN, B., OLIVA, J., BARBA, A., 2007. Analysis of Pesticide Residues Using the Quick Easy Cheap Effective Rugged and Safe (QuEChERS) Pesticide Multiresidue in Combination with Gas and Liquefied Chromatography and Tandem Mass Spectrometric Detection. *Anal Bioanal Chem.*, 389: 1697-1714.
- PIHLSTRÖM, T. AND ÖSTERDAHL, B.G., 1999. Analysis of Pesticide Residues in Fruit and Vegetables after Cleanup with Solid-Phase Extraction Using ENV+(Polystyrene-Divinylbenzene) Cartridges, *Journal of Agriculture Food Chemistry*, 47:2549-2552.
- REYNOLDS, G., GRAHAM, N., PERRY, R., RICE, R.G., 1989. Aqueous Ozonation Pesticides: A Review *Simplicio*, A.L. and Boas, L.V., 1999, Validation of a Solid-Phase Microextraction Method for the Determination of Organophosphorus Pesticides in Fruits and Fruit Juice, *Journal of Chromatography*, 833, 35-42
- SANER, S., ÖMEROĞLU, P.Y. VE KARADAĞ, A., 2007. Tarım İlaçları ve Gıda Güvenliği AB ile Son Yasal Düzenlemeler, Tarım İlaçları Kongre ve Sergisi Bildiriler Kitabı s:24-34
- SANNINO, A., BOLZONI, L., BANDINI, M., 2004. Application of Liquid Chromatography with Electrospray Tandem Mass Spectrometry to the Determination of a New Generation of Pesticides in Processed Fruit and Vegetables. *Journal of Chromatography A*, 1036 : 161-169.

- SAURO D., MARTI, N., VALERO, M., GONZALEZ, E., CARBONEL, A., LAENCINA, J., 2012. Separation of Aromatic Compounds During the Clarification of Lemon Juice by Cross-Flow Filtration. *Industrial Crops and Products*, 36: 543-548
- SCHENCK, F., J., WAGNER, R., HENNESSY, M., K. AND OKRASINSKI, J. L., 1994, Screening of Organochlorine Pesticide and Polychlorinated Biphenyl Residues in Nonfatty Seafood Products by Tandem Solid-Phase Extraction Cleanup, *J. of AOAC Int.*, 77(1):102-106.
- SCORDINO, M., SABATINO, L., TRAULO, P., GAGLIANO, G., GARGANO, M., PANTO, V., GAMBIANO, G. L., 2008. LC / MS / MS Detection of Fungicide Guazatine Residues for Quality Assessment Commercial Citrus Fruit. *Eur Food Res. Technol*, 227: 1339-1347.
- SHERMA, J., 1999, Pesticide Residue Analysis, *Journal of AOAC Int.*, 82 (3):561-574.
- SHERIDAN, R. S., AND MEOLA, J. R., 1999, Analysis of Pesticide Residues in Fruit, Vegetables, and Milk by Gas Chromatography/Tandem Mass Spectrometry, *Journal of AOAC Int.*, 82 (4):982-990.
- SHU, H. Y., HUANG, C. R., CHANG, M. C., 1994. Decolorization of Mono-Azo Dyes in Wastewater by Advanced Oxidation Process: A Case Study of Acid Red 1 and Acid Yellow 23. *Chemosphere* 29, 2597.
- SHWARTZ, E., GLAZER, I., BAR-YA'AKOV, I., MATITYAHU, I., BAR-ILAN, I., HOLLAND, D., AMIR, R., 2008. Changes in Chemical Constituents During the Maturation and Ripening of Tao Commercially Important Pomegranate Accessions. *Food Chemistry*, 115:965-973.
- SWAMI, K., NARANG, A. S. and NARANG, R. S., 1997, Determination of Chlordane, and Chlorpyrifos in Ambient Air at Low Nanogram-Per-Cubic Meter Levels by Supercritical Fluid Extraction, *J. AOAC Int.*, 80(1):74-77.
- TAĞA, O., 2007. Ege ve Akdeniz Bölgelerinde Yetisen Narenciye Ürünlerindeki Pestisit Kalıntı Düzeylerinin Belirlenmesi. Yüksek Lisans Tezi. Namık Kemal Üniversitesi, 83 s, Tekirdağ.

- TAĞA, Ö. ve DAĞLIOĞLU, F., 2007. Determination of Pesticide Residue Levels in Citrus Fruits of Izmir Region. 5th International Congress on Food Technology. Greece, 2007.
- TAĞA, Ö., BİLGİN, B., 2008. Ege ve Akdeniz Bölgelerinde Yetiştirilen Narenciye Ürünlerindeki Pestisit Kalıntı Düzeylerinin Belirlenmesi. Türkiye 10. Gıda Kongresi, 21-23 Mayıs 2008, Erzurum.
- TATLI, Ö., 2006. Ege Bölgesine Özgü Bazı Yaş Meyve, Sebze ve Kurutulmuş Gıda Ürünlerinde Pestisit Kalıntı Düzeylerinin Tespiti. Yüksek Lisans Tezi.
- TAYLOR, M. J., HUNTER, K., HUNTER, K. B., LINDSAY, D., BOUHELLEC, L. S., 2002. Multiresidue Method for Rapid Screening and Confirmation of Pesticides in Crude Extracts of Fruits and Vegetables Using Isocratic Liquid Chromatography with Electrospray Tandem Mass Spectrometry. Journal of Chromatography A, 982 :225-236.
- TİRYAKİ, O., 2003. Nükleer ve Kromatografik Tekniklerle Pestisit Kalıntılarının Analiz Edilmesi, VIII Ulusal Nükleer Bilimler ve Teknolojileri Kongresi.
- TUNAY, O., KABDAŞLI, I., EREMEKTER, G., ORHON, D., 1996. Color Removal From Textile Wastewaters. Water Science and Technology, 34(11),9-16
- TURABİ, M.S., 2004. Türkiye’ de Tarımsal İlaç Tescil ve Ruhsat Sistemi. Tarımsal İlaçlar ve Organik Tarım Konferansı. KTMMOB Ziraat Mühendisliği Odası, 9 Haziran 2004, Lefkoşe, KKTC.
- TÜRKÖZ, G. VE HIŞIL, Y., 2008. Pestisit Kalıntılarının Analizlerinde Son Gelişmeler, Dünya Gıda, 5, 76-79.
- UZUNER, S., 2008. Nar Suyunda Farklı Üretim ve Depolama Koşullarında Ellajik Asit ve Toplam Antioksidan Aktivitelerindeki Değişimler. Hacettepe Üniversitesi Yüksek Lisans Tezi, 61 sayfa.
- VOORHEES, K., J., GHARAİBEH, A.,A. and MURUGAVERL, B., 1998, Integrated SFE/SFC/MS System For The Analysis of Pesticides in Animal Tissues, Journal of Agriculture Food Chemistry, 46:2353-2359.
- WHANGCHAI, K., SAETUNG, W., UTHAIBUTRA, J., PENGPHOL, S., 2009, Effect of Ozone on the Reduction of Pesticide Residue in Baby Corn.

- WU, J., LUAN, T., LAN, C., LO, T. W. H., CHAN, G. Y. S., 2007. Removal of Residual Pesticides on Vegetable Using Ozonated Water
- XU, L., 1999. Use of Ozone to Improve the Safety of Fresh Fruits and Vegetables. *Food Technology*, 53(10): 58-63.
- YAPO, B. M., 2009. Lemon Juice Improves the Extractability and Quality Characteristic of Pectin From Yellow Passion Fruit by Product as Compared With Commercial Citric Acid Extractant. *Bioresource Technology* 100:3147-3151
- YİĞİT, V., 1975. Şeftali Sularında Bazı Organik Fosforlu Pestisit Kalıntıları Üzerinde Araştırmalar. *TÜBİTAK Marmara Bil. Araş. Ens.*, Yayın No: 6, 63 sayfa.
- YİĞİT, V., 1977. Türkiye’ de Meyve ve Sebzelere Bulunan Pestisit Kalıntıları Üzerine Araştırmalar. *TÜBİTAK Marmara Bil. Araş. Ens.*, Yayın No: 21, 70 sayfa.
- YOSHII, K., TSUMURA, Y., NAKAMURA, Y., ISHIMITSU, S. AND TONOGAI, Y., 1999, Supercritical Fluid Extraction of Ten Chloracetanilide Pesticides and Pyriminobac-Methyl in Crops: Comparison with the Japanese Bulletin Method, , *J. AOAC Int.*, 82(5):1239-1245.
- YU, L., SCHOEN, R., DUNKIN, A., FIRMAN, M. AND CUSHMAN, H., 1997. Rapid Identification and Quantitation of Diphenylamine, o-Phenylphenol, and Propargite Pesticide Residues on Apples by Gas Chromatography/Mass Spectrometry, *Journal of Agriculture Food Chemistry*, 45:748-752.
- ZEREN, O., EREM, G., 1999. Adana İl’inde Bazı Tarım Ürünlerinde Kullanılan Pestisitlerin Araştırılması, *ÇEV-KOR*. Cilt:9, Sayı:33, 25-29

ÖZGEÇMİŞ

1987 yılında Adana'da doğdu. İlk, orta ve lise eğitimini Adana'da tamamlayıp, 2005 yılında Çukurova Üniversitesi Ziraat Fakültesi Gıda Mühendisliği bölümünde lisans eğitimine başlayarak, 2009 yılında mezun oldu. Aynı zamanda 2006 yılında Anadolu Üniversitesi Açıköğretim Fakültesi İşletme Bölümünde lisans eğitimine başladı ve hala öğrenci olarak devam etmektedir. 2008 yılında öğrenci değişim programı ile lisans eğitiminin 2008 bahar dönemini Polonya'da University of Technology and Life Sciences'da tamamladı. 2009 yılında Özler Tarım'da kalite kontrol mühendisi olarak göreve başladı. 2010 yılının Nisan ayında görevinden istifa etti. 2010 yılı Ağustos ayında Tuna Tarım'da Tübitak proje mühendisi olarak göreve başlayıp, katkı kalıntı birim sorumlusu olarak görevine devam etti. 2010 yılı Eylül ayında Çukurova Üniversitesi Gıda Mühendisliği Anabilim Dalında yüksek lisans eğitimine başladı. 2012 Ocak ayında Tuna Tarım'daki görevinden ayrılarak tez çalışmalarını sürdürmeye devam etti. Hala aynı anabilim dalında öğrenimine devam etmektedir.

EKLER

EK 1

Kabuklu Meyvelerin Analizleri Sonucu Bulunan Chlorothalonil Miktarları (ppm)

		EKİM	KASIM	ARALIK	ORTALAMA
BAŞLANGIÇ		1.580	2.180	1.845	1.868±0.30
0 ppm	3 dak.	1.301	1.779	1.550	1.543±0.24
	6 dak.	1.221	1.578	1.496	1.432±0.19
	9 dak.	1.114	1.479	1.331	1.308±0.18
2 ppm	3 dak.	1.105	1.550	1.304	1.320±0.22
	6 dak.	0.914	1.026	1.136	1.025±0.11
	9 dak.	0.910	0.992	0.882	0.928±0.06
4 ppm	3 dak.	0.607	0.704	0.639	0.650±0.05
	6 dak.	0.391	0.610	0.514	0.505±0.11
	9 dak.	0.193	0.524	0.167	0.295±0.20
8 ppm	3 dak.	0.322	0.515	0.516	0.451±0.11
	6 dak.	0.279	0.401	0.239	0.306±0.08
	9 dak.	0.127	0.131	0.035	0.098±0.05

EK 2

Kabuksuz Meyvelerin Analizleri Sonucu Bulunan Chlorothalonil Miktarları (ppm)

		EKİM	KASIM	ARALIK	ORTALAMA
BAŞLANGIÇ		0.772	0.936	0.354	0.687±0.30
0 ppm	3 dak.	0.393	0.609	0.249	0.417±0.18
	6 dak.	0.387	0.621	0.219	0.409±0.20
	9 dak.	0.327	0.597	0.211	0.378±0.20
2 ppm	3 dak.	0.221	0.340	0.097	0.219±0.12
	6 dak.	0.147	0.210	0.094	0.150±0.06
	9 dak.	0.182	0.170	0.107	0.153±0.04
4 ppm	3 dak.	0.167	0.212	0.067	0.149±0.07
	6 dak.	0.103	0.166	0.079	0.116±0.04
	9 dak.	0.076	0.158	0.036	0.090±0.06
8 ppm	3 dak.	0.169	0.178	0.053	0.133±0.07
	6 dak.	0.096	0.145	0.021	0.087±0.06
	9 dak.	0.051	0.105	0.013	0.056±0.05

EK.3

Kabuklu Meyvelerin Analizleri Sonucu Bulunan Chlorpyriphos Ethyl Miktarları (ppm)

		EKİM	KASIM	ARALIK	ORTALAMA
BAŞLANGIÇ		0.206	0.222	0.243	0.224±0.02
0 ppm	3 dak.	0.132	0.187	0.221	0.180±0.04
	6 dak.	0.086	0.182	0.187	0.152±0.06
	9 dak.	0.075	0.158	0.170	0.134±0.05
2 ppm	3 dak.	0.181	0.176	0.212	0.190±0.02
	6 dak.	0.114	0.133	0.142	0.130±0.01
	9 dak.	0.100	0.070	0.108	0.093±0.02
4 ppm	3 dak.	0.101	0.116	0.117	0.111±0.01
	6 dak.	0.092	0.116	0.104	0.104±0.01
	9 dak.	0.069	0.057	0.071	0.066±0.01
8 ppm	3 dak.	0.191	0.070	0.058	0.106±0.07
	6 dak.	0.164	0.067	0.041	0.091±0.06
	9 dak.	0.162	0.062	0.037	0.087±0.07

EK 4

Kabuksuz Meyvelerin Analizleri Sonucu Bulunan Chlorpyriphos Ethyl Miktarları (ppm)

		EKİM	KASIM	ARALIK	ORTALAMA
BAŞLANGIÇ		0.143	0.129	0.043	0.105±0.05
0 ppm	3 dak.	0.121	0.104	0.037	0.087±0.04
	6 dak.	0.111	0.102	0.033	0.082±0.04
	9 dak.	0.110	0.088	0.030	0.076±0.04
2 ppm	3 dak.	0.132	0.116	0.041	0.096±0.03
	6 dak.	0.086	0.097	0.031	0.071±0.04
	9 dak.	0.075	0.084	0.025	0.061±0.03
4 ppm	3 dak.	0.086	0.087	0.023	0.065±0.04
	6 dak.	0.066	0.078	0.022	0.055±0.03
	9 dak.	0.018	0.043	0.012	0.024±0.02
8 ppm	3 dak.	0.075	0.066	0.019	0.053±0.03
	6 dak.	0.042	0.059	0.013	0.038±0.02
	9 dak.	0.005	0.018	0.007	0.010±0.01

EK 5

Kabuklu Meyvelerin Analizleri Sonucu Bulunan Tetradifon Miktarları (ppm)

		EKİM	KASIM	ARALIK	ORTALAMA
BAŞLANGIÇ		0.184	0.338	0.426	0.316±0.12
0 ppm	3 dak.	0.158	0.299	0.384	0.280±0.11
	6 dak.	0.156	0.275	0.371	0.267±0.11
	9 dak.	0.143	0.254	0.344	0.247±0.10
2 ppm	3 dak.	0.150	0.284	0.365	0.266±0.11
	6 dak.	0.122	0.251	0.295	0.223±0.09
	9 dak.	0.111	0.211	0.213	0.178±0.06
4 ppm	3 dak.	0.099	0.178	0.276	0.184±0.09
	6 dak.	0.036	0.087	0.114	0.079±0.04
	9 dak.	0.020	0.041	0.088	0.050±0.03
8 ppm	3 dak.	0.111	0.211	0.231	0.184±0.06
	6 dak.	0.024	0.021	0.054	0.033±0.02
	9 dak.	0.009	0.000	0.046	0.018±0.02

EK 6

Kabuksuz Meyvelerin Analizleri Sonucu Bulunan Tetradifon Miktarları (ppm)

		EKİM	KASIM	ARALIK	ORTALAMA
BAŞLANGIÇ		0.063	0.141	0.114	0.106±0.04
0 ppm	3 dak.	0.046	0.108	0.085	0.078±0.03
	6 dak.	0.043	0.099	0.072	0.071±0.03
	9 dak.	0.042	0.090	0.069	0.067±0.02
2 ppm	3 dak.	0.052	0.123	0.099	0.091±0.04
	6 dak.	0.028	0.052	0.036	0.039±0.01
	9 dak.	0.019	0.049	0.031	0.033±0.02
4 ppm	3 dak.	0.025	0.051	0.051	0.042±0.02
	6 dak.	0.014	0.019	0.015	0.016±0.00
	9 dak.	0.000	0.015	0.012	0.009±0.01
8 ppm	3 dak.	0.000	0.028	0.022	0.017±0.01
	6 dak.	0.006	0.010	0.010	0.009±0.00
	9 dak.	0.000	0.000	0.000	0.000±0.00