

**ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

DOKTORA TEZİ

Seçil GÜRKAN

**ELMA SUYU KONSANTRESİ ÜRETİMİNDE YER ALAN
İŞLEMLERİN PESTİSİT VE PATULİN İÇERİĞİ ÜZERİNE
ETKİLERİNİN BELİRLENMESİ**

GIDA MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI

ADANA-2021

ÖZ

DOKTORA TEZİ

**ELMA SUYU KONSANTRESİ ÜRETİMİNDE YER ALAN İŞLEMLERİN
PESTİSİT VE PATULİN İÇERİĞİ ÜZERİNE ETKİLERİNİN
BELİRLENMESİ**

Seçil GÜRKAN

**ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
GIDA MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI**

Danışman : Doç. Dr. Asiye AKYILDIZ
Yıl :2021, Sayfa :278
Jüri : Doç. Dr. Asiye AKYILDIZ
: Prof. Dr. Serkan SELLİ
: Prof. Dr. Mehmet Sertaç ÖZER
: Prof. Dr. Gülsün AKDEMİR EVRENDİLEK
: Prof. Dr. Haşim KELEBEK

Bu çalışmada, elma suyu konsantresi üretimi yapan fabrikadan üretim aşamalarından örnekler alınarak 212 adet pestisit ve bunların parçalanma ürünleri ile patulin analizleri LC-MS/MS cihazında gerçekleştirilmiş ve üretim aşamalarının bu parametreler üzerindeki etkileri incelenmiştir. Üretim aşamalarından alınan örneklerde acetamiprid, diclofop methyl, diflubenzuron, fenpyroximate, malathion, methoxyfenozide, pirimicarb, propargite, pyridaben, thiacloprid pestisit etken maddeleri tespit edilmiştir. Thiacloprid miktarını aktif karbon uygulaması ortalama 64% oranında düşürmüştür. Malathion miktarını en fazla etkileyen ise mayşeye öğütme ve pres aşamaları olmuştur. Acetamiprid etken maddesinde en fazla azalma %66.7 ile pastörizasyon aşamasında gerçekleşmiştir. Diclofop methyl miktarındaki azalma en çok %61.74 ile ultrafiltrasyon aşamasında olmuştur. Fenpyroximate etken maddesi ise %72.41 ile en çok durultma aşamasında azalma göstermiştir. Pyridaben etken maddesi 8. üretim gününde 12.85 µg/kg olarak tespit edilmiş ve yıkama-ayıklama ile mayşe işlemleri sonrası tespit edilebilir düzeyin altına inmiştir. Methoxyfenozide miktarında durultma aşamasında %39.60 düşüş gerçekleşmiştir. Diflubenzuron etken maddesinde en fazla azalma %39.35 ile ultrafiltrasyonda gerçekleşmiştir. Pirimicarb ise ultrafiltrasyon sonrası %58 oranında azalma göstermiştir. Patulin içeriklerinde ise üretimin tüm aşamaları etkili olmakla beraber patulin miktarını en fazla azalmasını sağlayan aşama aktif karbon uygulaması olmuştur. Aktif karbon uygulaması patulini başlangıç miktarına göre %41 ile %74 arasında düşürmüştür.

Anahtar Kelimeler: Elma suyu konsantresi, pestisit, kalıntı, patulin, aktif karbon

ABSTRACT

PhD THESIS

DETERMINATION OF THE EFFECTS OF THE PROCESSES IN THE PRODUCTION OF APPLE JUICE CONCENTRATE ON PESTICIDE AND PATULIN CONTENT

Seçil GÜRKAN

CUKUROVA UNIVERSITY
INSTITUTE OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES
DEPARTMENT OF FOOD ENGINEERING

Supervisor : Assoc. Prof. Dr. Asiye AKYILDIZ
Year : 2021, Pages : 278
Jüri : Assoc. Prof. Dr. Asiye AKYILDIZ
: Prof. Dr. Serkan SELLİ
: Prof. Dr. Mehmet Sertaç ÖZER
: Prof. Dr. Gülsün AKDEMİR EVRENDİLEK
: Prof. Dr. Haşim KELEBEK

In this study, samples were taken from the production stages of the factory that produces apple juice concentrate and 212 pesticides and their degradation products and patulin analyzes were carried out in the LC-MS/MS device and the effects of the production stages on these parameters were examined. Acetamiprid, diclofop methyl, diflubenzuron, fenpyroximate, malathion, methoxyfenozide, pirimicarb, propargite, pyridaben, thiacloprid pesticide actives were detected in the samples taken from the production stages. Activated carbon reduced the amount of thiacloprid an average of 64%. The milling and pressing steps of the mash had the greatest impact on the amount of malathion. The maximum decrease in the acetamiprid was 66.7% during the pasteurization stage. The decrease in the amount of diclofop methyl was the highest at the ultrafiltration stage with 61.74%. Fenpyroximate showed a decrease of 72.41% during the clarification stage. Pyridaben was determined as 12.85 µg/kg in the 8th production day and it decreased below the detectable level after selection, sorting and mash processes. There was 39.60% decrease in the amount of methoxyfenozide during the clarification stage. The highest decrease in diflubenzuron occurred in ultrafiltration with 39.35%. Pirimicarb showed a decrease of 58% after ultrafiltration. Although all steps were effective in terms of patulin content, the application of activated carbon had the greatest impact on the amount of patulin. Activated carbon application decreased patulin between 41% and 74% compared to the initial amount.

Keywords : Apple juice concentrate, pesticide, residue, patulin, activated carbon

GENİŞLETİLMİŞ ÖZET

Tarımsal alanların gün geçtikçe azalması ve bu alanlardan daha çok verim elde edilmesi ve ürün kayıplarının önüne geçilmek istenmesi nedeniyle pestisitlerin kullanımı kaçınılmaz hale gelmiştir. Pestisitlerin bilinçsiz ve yanlış kullanımı insan ve çevre sağlığına zarar vermekte, doğal kaynaklarımızı kirletmektedir. Tüm dünyada olduğu gibi ülkemizde de yaşam standartlarının iyileşmesi ile birlikte bilinçli tüketicilerin tercihleri güvenilir gıda satın alma yönünde değişmektedir.

Ülkemizde en çok yetiştirilen meyvelerden olan elma daha çok sofralık olarak tüketilmekte aynı zamanda elma suyu, elma püresi ve sirke üretiminde de kullanılmaktadır. Üretilen elma suyu ihracatta önemli bir paya sahiptir. Elma suyu üretiminde kullanılan ham madde, üretim yöntem ve aşamaları son ürünün kalitesini belirlemekte dolayısıyla elma suyunun ihracattaki pazar payını etkilemektedir.

Bu çalışmada meyve suyu konsantresi üretimi yapan fabrikadan üretimin farklı günlerinde örnekler alınarak pestisit, patulin ve kimyasal analizler gerçekleştirilmiştir. Örnekler 10 farklı üretim gününde ve 10 ayrı aşamadan 2 tekrarlı olarak temin edilmiştir. Üretim başlangıcında ham maddede tespit edilen pestisitler ve patulin miktarı üzerinde üretim aşamalarının etkisi incelenmiş ve üretim sonunda meyve suyunda hangi seviyede bulundukları tespit edilmiştir.

Pestisit analizleri için QUECHERS ekstraksiyon metodu kullanılmış ve toplam 212 adet pestisit LC-MS/MS (Sıvı kromatografi kütle kütle spektrometresi) cihazında analizi yapılmıştır. Analizi yapılan 212 adet pestisit metot doğrulama/verifikasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. 10 farklı üretim günü içinde 3 üretim gününde alınan örneklerde analizi yapılan pestisitler tespit edilebilir düzeyde bulunamamıştır. Diğer üretim günlerinde ise acetamiprid, diclofop methyl, diflubenzuron, fenpyroximate, malathion, methoxyfenozide, pirimicarb, propargite, pyridaben ve thiacloprid pestisitleri tespit edilmiştir. Tespit edilen bu pestisitlerin üretim aşamalarındaki değişimi incelenmiş ve her pestisit

bu aşamalardan farklı şekilde etkilendiği tespit edilmiştir. Acetamiprid ve pirimicarb pestisitlerinin her ikisi de sistemik etki gösteren insektisitler olmasına karşın her iki pestisiti işlem aşamaları farklı şekilde etkilemiştir. Acetamiprid en fazla aktif karbon uygulama aşamasında azalırken, pirimicarb miktarında ise ultrafiltrasyon aşaması sonrası en fazla düşüş gerçekleşmiştir.

Üretim günleri içinde 1. gün 5 farklı pestisit, 8.gün 4 farklı pestisit tespit edilmiş, tüm günler içerisinde en çok pestisit tespit edilen günler olmuştur. Ancak her iki üretim gününde de işlem aşamaları pestisitleri önemli ölçüde etkilemiş ve malathion haricindeki tüm pestisitler tespit düzeyi olan 0.010 mg/kg'ın altına düşmüştür. Pestisitlerden acetamiprid ve malathion 4 farklı üretimde ve thiacloprid 3 farklı üretimde tespit edilmiştir. Geçmişte yaygın olarak kullanılan bu pestisitlere günümüzde sınırlamalar getirilmiştir.

Patulin analizleri LC-MS/MS cihazında gerçekleştirilmiştir. Üretimde kullanılan elmanın kalitesine bağlı olarak çeşitli oranlarda tüm üretim günlerinde alınan örneklerde ham maddeden itibaren patulin tespit edilmiştir. Üretim günlerinde ham madde örneklerinde 21.15 µg/kg ile 104.15 µg/kg arasında patulin tespit edilmiştir. İşlem aşamaları içerisinde patulin miktarını en çok etkileyen aktif karbon uygulama aşaması olmuş ve %41 ile %74 arasında azalma gerçekleşmiştir. Üretilen son ürünlerdeki patulin miktarı Türk Gıda Kodeksi (TGK) Bulaşanlar Yönetmeliği'ndeki maksimum limit olan 50 µg/kg'ın altında tespit edilmiştir.

Elma suyu üretimindeki işlem aşamalarını inceleyen çalışmalar çoğunlukla laboratuvar ortamında ve model sistemler üzerine gerçekleştirilmiştir. Bu çalışma ise gerçek üretim koşullarında ve üretime herhangi bir müdahale olmaksızın yapılmıştır. Bu yönüyle gerçekleştirilen az sayıda çalışmadan biri olmuştur. Çalışma sonucunda gerçek üretim koşullarında da pestisitlerin hangi düzeylerde var olduğu ve meyvede üretimin başlangıcında bulunan pestisitlerin üretim aşamaları sonrasında azaldığı ortaya konulmuştur.

Günümüzde pestisitlerle ilgili en önemli konulardan birisi de pestisitlerin proses aşamaları sonrası metabolit ve diğer kimyasal formlara dönüşmesi ile bu

formların insan ve çevre sağlığı üzerine etkileridir. Çalışmada bu amaçla tespit edilen pestisitlere ait metabolitlerin analizleri gerçekleştirilmiş ancak çalışmanın fabrika koşullarında büyük tonajlı üretimden örnekler alınarak yapılmış olması nedeniyle bu metabolitler tespit edilebilir düzeyde bulunamamıştır. Çalışma sonucunda elde edilen bilgi ve veriler sonraki süreçlerde yapılacak olan çalışmaların pestisitlerin metabolitleri ve diğer dönüşüm ürünleri konularına yoğunlaşılması gerekliliğini göstermektedir.





TEŞEKKÜR

Doktora eğitimime başlamamı sağlayan, emekliliğine kadar tezi yürütmemde gösterdiği yardım ve destekleri için ilk danışman hocam Sayın Prof. Dr. Hasan FENERCİOĞLU'na,

İlk danışman hocamdan sonra beni cesaretlendirerek doktora eğitimimi tamamlamamda en büyük desteği sağlayan, sadece danışman olarak değil her konuda desteğini, ilgisini ve sabrını esirgemeyen, tanıdığım en hoşgörülü insan danışmanım Sayın Doç. Dr. Asiye AKYILDIZ'a,

Tez izleme komitemde yer alan ve jüri üyesi olarak tezimi izleyen ve değerlendiren hocalarım Sayın Prof. Dr. Elife Sultan GİRAY VAYISOĞLU'na ve Sayın Prof. Dr. Serkan SELLİ ve Sayın Prof. Dr. Mehmet Sertaç ÖZER'e, diğer tez jürisi üyeleri Sayın Prof. Dr. Gülsün AKDEMİR EVRENDİLEK'e ve Sayın Prof. Dr. Haşim KELEBEK'e,

Tezin her aşamasında sunduğu destek ve katkılar için Sayın Dr. Erdal AĞÇAM'a ve Dr.Öğr. Üyesi Süleyman POLAT'a,

Çalışmanın analiz bölümünün yürütüldüğü Mersin Gıda Kontrol Laboratuvar Müdürlüğünde görev alan kurum müdürlerim ve yardımlarını esirgemeyen mesai arkadaşlarım Mustafa ŞİMŞEK, Nesrin KIYMAÇ YAVUZ, Dilber ŞAHİN, Mustafa UÇAR ve doktora eğitimime başlamama vesile olan arkadaşım Berat DURU ÇETİNKAYA'ya ve kişisel destekleri için bölüm arkadaşlarım Ayşe AVCI, Ahmet AŞKIN ÇETİNKAYA, Ümmühan GÖKŞEN, Bülent MAHANOĞLU ve Erkan ÖZÇELİK'e, çalışmanın yürütülmesi için fabrika imkanlarını sunarak katkıda bulunan fabrika yetkililerine ve teknik personeline,

Çalışmaya maddi destek veren Ç.Ü. Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi (Proje no:ZF2010D30) ve Tarımsal Araştırmalar ve Politikalar Genel Müdürlüğü'ne (Proje No: TAGEM/HSGYAD/12/A05/P01/10),

Teşvik ve yardımlarıyla hep yanımda olan sevgili eşim Savaş GÜRKAN ve oğullarım Doğa Eren GÜRKAN ve Deniz GÜRKAN'a, beni bugünlere getiren, maddi manevi hiçbir desteğini esirgemeyerek her zaman yanımda olan annem, babam ve kardeşlerime,

Tüm kalbimle teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

SAYFA

ÖZ	I
ABSTRACT.....	II
GENİŞLETİLMİŞ ÖZET	III
TEŞEKKÜR.....	VII
İÇİNDEKİLER	VIII
ÇİZELGELER DİZİNİ	XII
ŞEKİLLER DİZİNİ	XIV
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	XVI
1. GİRİŞ	1
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR	7
2.1. Pestisitlerle İlgili Önceki Çalışmalar	7
2.1.1. Pestisitlerin Ekstraksiyonu ve Matriks Etkisi	7
2.1.2. Çeşitli Meyve ve Sebzelerde Uygulanan İşlemlerin Pestisit Kalıntılarına Etkileri	12
2.1.3. Elma ve Elma Suyunda Yapılan İşlemlerin Pestisitlere Etkileri Üzerine Yapılan Çalışmalar	16
2.2. Patulin İle İlgili Önceki Çalışmalar	25
2.2.1. Elma ve Elma Suyunda Patulin ile İlgili Çalışmalar	28
3. MATERYAL VE METOT	39
3.1. Materyal	39
3.1.1. Elma ve Elma Suyu Örnekleri	39
3.1.2. Pestisit ve Patulin Standartları	46
3.1.3. Kimyasal Maddeler	46
3.2. Metot.....	47
3.2.1. Pestisit Analizleri.....	47
3.2.1.1. Pestisit Standartlarının Hazırlanması.....	47
3.2.1.2. Pestisit analizi için örneklerin ekstraksiyonu.....	47

3.2.1.3. LC-MS/MS Cihaz Koşulları	48
3.2.1.4. Pestisit Analizleri Metot Doğrulama Çalışmaları	49
3.2.2. Üretim Aşamalarında Tespit Edilen Pestisitler ve Özellikleri.....	67
3.2.2.1. Acetamiprid	67
3.2.2.2. Diclofop methyl	68
3.2.2.3. Diflubenzuron	68
3.2.2.4. Fenpyroximate	70
3.2.2.5. Malathion.....	71
3.2.2.6. Methoxyfenozide	72
3.2.2.7. Pirimicarb	73
3.2.2.8. Propargite.....	74
3.2.2.9. Pyridaben	75
3.2.2.10. Thiacloprid.....	75
3.2.3. Üretim Aşamalarında Tespit Edilen Pestisitlerin Metabolitlerinin Metot Çalışmaları.....	77
3.2.4. Patulin Analizleri.....	79
3.2.4.1. Örneklerin Patulin Analizleri İçin Ekstraksiyonu.....	79
3.2.4.2. Örneklerin Patulin Analizi için LC-MS/MS Koşulları	79
3.2.4.3. Patulin Analizi İçin Metot Doğrulama Çalışmaları	81
3.2.5. pH Tayini.....	85
3.2.6. Toplam Asitlik Tayini	85
3.2.7. Suda Çözünür Kurumadde Tayini	85
3.2.8. İstatiksel Analizler.....	85
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	87
4.1. Elma Suyu Üretim Aşamalarındaki Örneklerin Pestisit İçerikleri	87
4.1.1. Acetamiprid Miktarındaki Değişimler	168
4.1.2. Diclofop Methyl Miktarındaki Değişimler	174
4.1.3. Diflubenzuron Miktarındaki Değişimler.....	176
4.1.4. Fenpyroximate Miktarındaki Değişimler.....	178

4.1.5. Malathion Miktarındaki Değişimler	180
4.1.6. Methoxyfenozide Miktarındaki Değişimler.....	183
4.1.7. Pirimicarb Miktarındaki Değişimler	185
4.1.8. Propargite Miktarındaki Değişimler	187
4.1.9. Pyridaben Miktarındaki Değişimler.....	188
4.1.10. Thiacloprid Miktarındaki Değişimler	190
4.1.11. Üretim Aşamalarında Tespit Edilen Pestisitlerin Parçalanma İyonlarına Ait Bulgular	192
4.2. Elma Suyu Üretim Aşamalarındaki Örneklerin Patulin İçerikleri	193
4.3. Elma Suyu Üretim Aşamalarındaki Örneklerin pH Değerleri	214
4.4. Elma Suyu Üretim Aşamalarındaki Örneklerin Toplam Asitlik Değerleri	217
4.5. Elma Suyu Üretim Aşamalarındaki Örneklerin Suda Çözünür Kurumadde Değerleri	221
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	227
KAYNAKLAR	233
ÖZGEÇMİŞ	249
EKLER.....	250



ÇİZELGELER DİZİNİ

SAYFA

Çizelge 2.1. İşlenmiş elma ürünlerine ait işleme faktörleri (Anon., 2016b)	22
Çizelge 2.2. Patulin'in farklı ürünlerde maksimum limitleri (Anon., 2011b).....	30
Çizelge 3.1. Analizi yapılan pestisit etken maddeleri	43
Çizelge 3.2. LC-MS/MS cihaz koşulları	48
Çizelge 3.3. LC-MS/MS zaman programı	49
Çizelge 3.4. Pestisitlerin tekrarlanabilirlik %RSD _r ve gerçeklik (geri kazanım) değerleri	53
Çizelge 3.5. Pestisitlere ait tekrarüretilebilirlik %RSD _R değerleri.....	60
Çizelge 3.6. Acetamiprid kimyasal ve fiziksel özellikleri	67
Çizelge 3.7. Diclofop methyl kimyasal ve fiziksel özellikleri	68
Çizelge 3.8. Diflubenzuron kimyasal ve fiziksel özellikleri	69
Çizelge 3.9. Fenpyroximate kimyasal ve fiziksel özellikleri	70
Çizelge 3.10. Malathion kimyasal ve fiziksel özellikleri.....	71
Çizelge 3.11. Methoxyfenozide kimyasal ve fiziksel özellikleri	72
Çizelge 3.12. Pirimicarb kimyasal ve fiziksel özellikleri	73
Çizelge 3.13. Propargite kimyasal ve fiziksel özellikleri.....	74
Çizelge 3.14. Pyridaben kimyasal ve fiziksel özellikleri	75
Çizelge 3.15. Thiacloprid kimyasal ve fiziksel özellikleri.....	76
Çizelge 3.16. Örneklerde tespit edilen pestisitler ve metabolitleri	77
Çizelge 3.17. Pestisitlerin metabolitlerine ait LC-MS/MS iyon parametreleri	78
Çizelge 3.18. Patulin analizleri için LC-MS/MS cihaz koşulları.....	80
Çizelge 3.19. Patulin analizleri için LC-MS/MS zaman programı	81
Çizelge 3.20. Patulin için performans kriterleri	82
Çizelge 3.21. % Geri kazanım ve tekrarlanabilirlik değerleri.....	83
Çizelge 3.22. Tekrarüretilebilirlik değerleri	83
Çizelge 3.23. FAPAS tekrarlanabilirlik değerleri	84

Çizelge 4.1. Pestisit analizleri tespit limiti (0.010 mg/kg) altındaki üretim günleri	87
Çizelge 4.2. Elma suyu 1.gün üretim aşamalarında pestisit analiz bulguları (µg/kg)	94
Çizelge 4.3. Elma suyu 2.gün üretim aşamalarında pestisit analiz bulguları (µg/kg)	104
Çizelge 4.4. Elma suyu 3.gün üretim aşamalarında pestisit analiz bulguları (µg/kg)	115
Çizelge 4.5. Elma suyu 5.gün üretim aşamalarında pestisit analiz bulguları (µg/kg)	126
Çizelge 4.6. Elma suyu 7.gün üretim aşamalarında pestisit analiz bulguları (µg/kg)	136
Çizelge 4.7. Elma suyu 8.gün üretim aşamalarında pestisit analiz bulguları (µg/kg)	146
Çizelge 4.8. Elma suyu 9.gün üretim aşamalarında pestisit analiz bulguları (µg/kg)	156
Çizelge 4.9. Elma suyu üretimi günlerine göre tespit limiti (10 µg/kg) üzerinde belirlenen pestisitler	166
Çizelge 4.10. Örneklerde tespit edilen pestisitlerin geri kazanım ve % RSDr değerleri	168
Çizelge 4.11. Patulin için metot performans kriterleri	194
Çizelge 4.12. Patulin RSDr ve geri kazanım sonuçları	195
Çizelge 4.13. Tüm üretim günlerinde patulin içerikleri (µg/kg)	197
Çizelge 4.14. Tüm üretim günlerinde pH değerleri	216
Çizelge 4.15. Tüm üretim günlerinde titrasyon asitliği değerleri (%)	220
Çizelge 4.16. Tüm üretim günlerinde suda çözünür kurumadde içerikleri (°B)	225

ŞEKİLLER DİZİNİ

SAYFA

Şekil 2.1.	Patulinin kimyasal yapısı.....	26
Şekil 2.2.	Penicillium expansum ile kontamine olmuş elma	28
Şekil 3.1.	Örnek temin edilen fabrikadan genel görünüm	39
Şekil 3.2.	Fabrikaya kamyonlarla gelen elmaların su kanalına boşaltılması	41
Şekil 3.3.	Elma suyu konsantresi üretim aşamaları ve numune alma noktaları.....	42
Şekil 3.4.	LC-MS/MS Cihazının görünümü	80
Şekil 4.1.	Farklı üretim günlerinde elma suyu üretim aşamalarında acetamiprid miktarındaki değişimler.....	169
Şekil 4.2.	Farklı üretim günlerinde elma suyu üretim aşamalarında diclofop methyl miktarındaki değişimler	175
Şekil 4.3.	Farklı üretim günlerinde elma suyu üretim aşamalarında diflubenzuron miktarındaki değişimler	178
Şekil 4.4.	Farklı üretim günlerinde elma suyu üretim aşamalarında fenpyroximate miktarındaki değişimler.....	180
Şekil 4.5.	Farklı üretim günlerinde elma suyu üretim aşamalarında malathion miktarındaki değişimler.....	181
Şekil 4.6.	Farklı üretim günlerinde elma suyu üretim aşamalarında methoxyfenozide miktarındaki değişimler	185
Şekil 4.7.	Farklı üretim günlerinde elma suyu üretim aşamalarında pirimicarb miktarındaki değişimler.....	186
Şekil 4.8.	Farklı üretim günlerinde elma suyu üretim aşamalarında propargite miktarındaki değişimler	188
Şekil 4.9.	Farklı üretim günlerinde elma suyu üretim aşamalarında pyridaben miktarındaki değişimler.....	189
Şekil 4.10.	Farklı üretim günlerinde elma suyu üretim aşamalarında thiacloprid miktarındaki değişimler	192

Şekil 4.11. Farklı üretim günlerinde elma suyu üretim aşamalarında patulin miktarındaki değişimler..... 198



SİMGELER VE KISALTMALAR

ADI	: Kabul edilebilir günlük alım
APCI	: Atmosferik basınç kimyasal iyonizasyon
BfR	: Almanya Federal risk değerlendirme enstitüsü (Bundesinstitut für Risikobewertung)
EFSA	: Avrupa Gıda Güvenliği Otoritesi
EPA	: Çevre Koruma Ajansı
ESI	: Elektrospray iyonizasyon
FAO	: Gıda Tarım Örgütü
GC	: Gaz kromatografi
GC-FPD	: Gaz kromatografi-Alev İyonlaşma Dedektörü
GC-MS	: Gaz kromatografi kütle spektrometresi
HMF	: Hidroksimetilfurfural
HPLC	: Yüksek performans sıvı kromatografisi
DAD	: Diod Array Dedektör
IARC	: Uluslararası kanser araştırma ajansı
İf	: İşleme faktörü
JECFA	: Gıda katkıları ortak uzman komitesi
JMPR	: Pestisit Kalıntısı Uzmanlar Kurulu, FAO/WHO Pestisit Kalıntıları Ortak Oluşumu
kg	: Kilogram
kGy	: Kilogray
Kow	: Oktanol-su bölme katsayısı
LC-MS/MS	: Sıvı kromatografi kütle kütle spektrometresi
LD50	: Ortalama öldürücü doz
mg	: Miligram
mL	: Mililitre
MRL	: Maksimum kalıntı limiti

MRM	: Multiple Reaction Monitoring
MSPD	: Matriks katı faz dağılımı
pK _{oc}	: Oktanol-su partiyon katsayısı
pK _{ow}	: Organik karbon partiyon katsayısı
ppm	: milyonda bir kısım
PSA	: Primer sekonder amin
PVPP	: Polivinilpolipirrolidone
Q1	: Quadropol 1
Q3	: Quadropol 3
RIVM	: Hollanda Ulusal Halk Sağlığı ve Çevre Enstitüsü
RSD _r	: Tekrarlanabilirlik Relatif Standart Sapması
RSD _R	: Tekrarüretilebilirlik Relatif Standart Sapması
SANTE	: Avrupa Komisyonu Sağlık ve Gıda Güvenliği Genel Müdürlüğü
SPE	: Katı faz ekstraksiyon
S _r	: Tekrarlanabilirlik standart sapması
S _R	: Tekrarüretilebilirlik standart sapması
TLC	: İnce tabaka kromatogramı
USEPA	: Amerika Birleşik Devletleri Çevre Koruma Ajansı
WHO	: Dünya sağlık örgütü

1. GİRİŞ

Dünya nüfusunun her geçen gün artması ve ekilebilir alanların sınırlı kalması toplumların besin temini, besine ulaşma ve beslenme sorunlarını beraberinde getirmektedir. Bu sorunların çözüme kavuşturulmak istenmesi üretimi artırma ve üretilen ürünü koruma ihtiyacını ortaya çıkarmıştır. Ülkeler bitkisel üretimde modern üretim teknikleri kullanarak birim alandan elde edilen ürün miktarını ve çeşitliliğini artırmaya yönelik tedbirler almak durumunda kalmaktadırlar. Günümüzde üretimi artırmak kadar üretileni korumak da önemli hale gelmiştir.

Tarımsal üretimin kalitesini artırmak ve üretileni korumak için bitkisel üretimi kısıtlayan her türlü hastalık, zararlı ile mücadele etmek gerekmektedir. Bu amaçla yapılan tüm işlemlere Bitki Koruma denmektedir. Bitki hastalıklarının, zararlıların ve yabancı otların neden olduğu ürün kayıplarının doğal denge ve çevreye zarar vermeden en aza indirgenmesi gerekmekte bu noktada bitki koruma ürünleri önem kazanmaktadır (Saldamlı, 1998).

Bitki koruma amacıyla kullanılan ürünler pestisitler, bitkisel gelişim düzenleyiciler, böcek cezbediciler, böcek uzaklaştırıcıları, böcek gelişim düzenleyicileri, beslenmeyi engelleyiciler, biyopreparatlar, bitki aktivatörleri, fizyolojik hastalıkların tedavisinde kullanılan maddeler, biyolojik mücadele etmenleri ve tuzak feromonlardır (Anon., 2015).

Ülkemizde bitki koruma amacıyla kullanılan ürünler içinde 2018 yılı verilerine göre %90 oran ile pestisitler ilk sırada yer almaktadır (Anon., 2019a).

Tüm dünyada kullanılan pestisitler, tarım ürünlerinin istenilen miktar ve kalitede üretilmesi ve ürünlerin korunmasında önemli bir yere sahiptir. Pestisitlerin bu etkilerine karşın insan sağlığı üzerine olumsuz etkileri nedeniyle birçok üründe kullanımı yetkili otoritelerce kısıtlanmıştır.

Pestisitlerin tarım alanlardaki uygulamalarında büyük bir kısmı bitkilere ulaşırken bir kısmı da atmosfere, toprağa ve suya geçmektedir. Su döngüsü ve hava

hareketleri ile taşınarak yağmur yoluyla hedef dışı bölge ve ortamlara sürüklenmekte ve çeşitli çevre sorunlarına sebep olabilmektedir. Tarım alanı bulunmayan kutuplarda yaşayan eskimo ve hayvanlarda bile pestisit varlığının saptanması, pestisitlerin atmosfer yoluyla dünyadaki sirkülasyonunu göstermektedir. Pestisitlerin toprak, su, bitki ve atmosferde kimyasal yapılarına göre farklı yok olma süreleri vardır. Bu süreler pestisitlerin yapılarına göre değişmektedir (Tarakçı, 2009).

Antik çağlarda Sümerliler tarafından böceklerle karşı kükürt kullanımı ile başlayan, günümüzde sayısı binleri bulan pestisitler, tarım ürünlerini hastalık, zararlı böcek ve yabancı otlardan korumak için kullanılan kimyasal maddelerdir (Anon., 2018).

Pestisitler kullanım tekniğine, kimyasal yapılarına, içerdikleri aktif kısmın cins ve grubuna, toksidite derecelerine göre çeşitli şekillerde sınıflandırılmaktadır. Bu sınıflandırmalardan en çok kullanılanlar ise kullanıldıkları zararlı grupları ve yapısındaki aktif madde grubuna göre yapılandır (Ağar ve ark, 1991).

Pestisitlerin bileşimindeki aktif madde grubuna göre sınıflandırılması şu şekilde yapılmaktadır;

- İnorganik pestisitler; arsenikli, civalı, florürlü, bakırlı pestisitler ve elementer kükürt,
- Doğal organik pestisitler; rotenonlar, pyrethrum, nikotin, allethrin
- Sentetik organik pestisitler; organofosfatlar, organosülfürler, karbamatlar, organoklorürlerdir.

Kullanıldıkları zararlılara göre sınıflandırma ise en önemli üç büyük pestisit grubu insektisit (böcekleri öldüren), fungusit (mantarları öldüren) ve herbisitlerdir (yabancı otları öldüren).

Pestisitlerin bileşimindeki aktif madde grubuna göre yapılan sınıflandırılma, bilimsel anlamda geçerli olan bir sınıflandırma olarak kabul edilmektedir (Öztürk ve Özge, 1978).

Ülkemiz tarımsal ürün çeşitliliği açısından yüksek bir potansiyele sahiptir. Üretilen tarımsal ürünlerin verimliliğin artırılması ve korunması amacıyla pestisit kullanımı kaçınılmazdır. Gıdalardaki bulaşanlar, katkı ve kalıntı miktarları sadece ülkemizde değil birçok ülkede problem yaratmaktadır.

Üretilen tarımsal ürünlerin çeşitliliğinin ve miktarı iç piyasada tüketilmesinin yanı sıra bazı ürünlerin önemli bir kısmı yurt dışına ihraç edilmektedir. Türkiye'den yurt dışına en fazla tarımsal ürünlerin ihracatı yapılmaktadır. Bununla beraber ülkemizde yurtdışına ihraç edilen ürünlerde kalıntı miktarlarının belirtilen limitlerin üzerinde olması zaman zaman problemler yaşanmasına neden olmakta yurt dışına gönderilen ürünler reddedilebilmektedir.

Başta gelişmiş ülkeler olmak üzere çoğu ülke ithal ettikleri gıda ürünleri konusunda oldukça titiz davranmakta vatandaşlarına güvenli gıda temin etmek istemektedirler. Ülkemiz ekonomisinde ihracat önemli bir parametre olduğu için güvenli gıda üretmek ülkemiz ihracatı açısından da gerekliliktir.

Ülkemizde son yıllarda bu konuda olumlu gelişmeler olmasına karşın, kullanılan yüksek dozlar nedeniyle hasat sonunda üründe bulunan pestisit kalıntıları problemlere neden olmaktadır. Ham maddede bulunan pestisitler, gıdaların muhafazasında yaygın olarak kullanılan ısıtma işlemi, soğukta muhafaza, dondurarak muhafaza ve kurutma gibi prosesler sonrasında son üründe bulunabilmektedir.

Günümüzde gıda ve tarım ürünlerinde pestisit birikimlerinin belirli bir seviyenin üzerinde olmasına ABD, Rusya ve Avrupa Birliği ülkelerinde izin verilmemekte ve bu ürünlerin tüketilmesi engellenmektedir. Tarımda ilaç kullanımının etkili bir şekilde denetlenmesi halinde bile gıdalarımız az veya çok pestisit içerebilirler. Dolayısıyla tarım ürünlerinin gıda olarak işlenmesi sürecindeki teknolojik işlemler ile pestisit kalıntılarını azaltmak ve kontrol etmek zorunlu hale gelmiştir. Bu amaçla ülkemizde ve diğer ülkelerde araştırmacılar

pestisit kalıntıları üzerine teknolojik işlemlerin etkilerini araştırmaya yönelmişlerdir. Gıda üreticileri de araştırmacılarla birlikte üretim aşamalarında gıdalarda bulunan pestisit kalıntıları ile ilgilenmektedirler.

Gülgiller familyasında yer alan elmanın ana vatanı Anadolu'yu da içine alan Güney Kafkaslardır. Ülkemizin hemen her bölgesinde elma yetiştiriciliği yapılabilmektedir. Ancak en uygun yetiştirme alanları Kuzey Anadolu, Karadeniz'in kıyı bölgeleri, İç Anadolu ve Doğu Anadolu yayları arasındaki geçit bölgesi ile Göller yöresidir. Değişik ekolojilerde üretimi yapılabildiği için dünya üzerinde çok geniş bir yayılma alanı bulmaktadır (Anon., 2003).

Türkiye elma üretiminde dünya genelinde Çin, ABD ve Fransa'dan sonra dördüncü sırayı almaktadır. Türkiye'de meyve veren elma ağacı sayısı, 2009 yılında ağaç sayısı 39.951.000 adet iken 2017 yılında 55.771.000 adet, 2019 yılında ise 64.558. 000 adet olmuştur. Elma üretimi ise 2009, 2017 ve 2019 yılları itibariyle sırasıyla 2.782.355 ton, 3.032.164 ton ve 3.618.752 tona ulaşmıştır (Anon., 2019b). Günümüzde dünyadaki elma çeşitlerinin sayısı 6500'ü aşmakta iken, Türkiye'de bu sayı 460'ı bulmaktadır. Çeşitler arasında kalite ve verim yönünden yüksek olan ve ticari anlamda yetiştiriciliği yapılanların sayısı çok azdır. Red chief, Starkrimson delicious, Starkspur golden delicious, Starking delicious, Jersey mac, Fuji, Golden delicious, Granny smith, Santana, Summer red, Top red ve Mondial gala elma çeşitlerine örnek olarak verilebilir. Starking delicious ve Golden delicious en yaygın yetiştiriciliği yapılan elma çeşitleridir (Anon., 2008).

Yetiştirilen elmaların kalitesi için elma bahçelerinde hastalık ve zararlılarla mücadele önem taşımaktadır. Elma yetiştiriciliğinde en çok karşılaşılan hastalık elma karalekesi ve elma küllemesi, zararlı ise elma içkurdudur. Elma karalekesi Nisan ayından Temmuz ayı sonuna kadar, elma küllemesi Mart ayı ortalarından Ağustos sonuna kadar elma iç kurdu ise Mayıs ayı ile Eylül ayı sonuna kadar etkili olup, elma bahçelerine zarar verebilmektedir. Bu hastalık ve zararlılar elma ağaçlarının yaprak, çiçek, sürgün ve meyvelerinde görülebilmektedir. Dolayısıyla

elma bahçelerindeki ağaçların sürekli kontrol altında tutulup hastalık ve zararlılara karşı zamanında mücadele edilmesi gerekmektedir.

Türkiye, meyve açısından olduğu kadar meyve suyu üretimi açısından da potansiyeli olan bir ülkedir. Ülkemizde meyvenin üretim miktarının yanı sıra çeşitliliği de önemlidir. Meyve suyuna işlenen başlıca meyve elma olmakla birlikte şeftali, vişne, kayısı, üzüm, portakal ve narın payı yıldan yıla artmaktadır. Bu durum tarımın gelişmesine, üretilen ürünlerin değerlendirilmesine, ihracatın artmasına ve aynı zamanda sağlıklı beslenmeye katkıda bulunmaktadır (Anon., 2009a).

Ülkemizde meyve suyuna işlenen meyve çeşitleri ve miktarlarında değişiklik olsa da en çok işlenen meyveler yerlerini korumaktadır. 2010 yılı verilerine göre meyve suyuna en çok işlenen ilk 6 meyve elma, şeftali, nar, vişne, portakal ve kayısı olmuştur. Meyve suyuna işlenen toplam meyve miktarları 2008 yılında 771.100 ton iken 2009 yılında 658.400 tona düşmüş ve 2010 yılında yeniden bir artış göstererek 824.800 ton olmuştur. Ham madde olarak elmanın payı yıldan yıla değişmekle beraber 2015 yılı verilerine göre 458.000 ton ile elma ilk sırada yer almaktadır (Anon., 2019c).

Meyve suyu sanayisinde üretilen meyve suyu ara ürün olarak konsantre veya püre şeklinde işlenmektedir. Meyve sularının ihracatı çoğunlukla konsantre ve püre olarak yapılmaktadır. İhracatı yapılan meyve suyu konsantreleri içinde elma suyu konsantresi en başta yer almaktadır. 2006 ila 2010 yılları arasında elma suyu konsantresi üretimi ortalama 45900 ton olmuştur. 2010 yılı verilerine göre 96200 ton toplam konsantre üretimi içinde elma suyu konsantresi 58200 ton üretim ile %60'lık bir paya ulaşmıştır (Anon., 2011a).

Meyve suyuna işlenen elmalarda depolama aşamasında küf gelişimi sonucunda bileşim öğelerinde değişimler meydana gelmektedir. Özellikle fiziksel olarak hasar görmüş meyvede küf gelişimi daha hızlı olmaktadır. Oluşan küfün yaşamsal faaliyeti sırasında metabolit olarak bir mikotoksin olan patulin ortaya çıkmaktadır. Patulin başta *Penicillium*, *Aspergillus*, *Byssoschlamys spp.* olmak üzere

bazı patojenik ve bozulma etmeni olan küfler tarafından üretilmektedir. Patulin insan ve hayvanlara karşı toksik etki gösteren ikincil metabolizma ürünleridir (Sant'Ana ve Rosenthal, 2008). Patulin birçok meyvede görülmekle birlikte en çok elmada oluşmaktadır. Küflenmiş ve patulin oluşmuş elmalardan üretilen meyve suyu da patulin içermektedir. Elma suyu ve elma ürünlerinde patulin bulunması önemli bir sağlık sorunu olmaktadır.

Üretilen meyve suyundaki patulin varlığı ürünün pazar bulmasının önündeki bir engel olmakla beraber bertaraf edilmesi sağlık açısından bir zorunluluk olmuştur (Dias ve ark, 2019).

Mikotoksinle kontamine olmuş ham maddelerdeki potansiyel riskleri azaltmak için işleme yöntemleri önemli rol oynamaktadır. Hasat sırasında ve hasat sonrası uygulanacak işlemlerle, küf miktarı kontrol altında tutularak patulin seviyesi düşürülebilmektedir. Meyve suyu üretiminde patulinin değişimi ve stabilitesi hakkında elde edilen bilgileri kullanmak, güvenli gıda üretiminin geliştirilmesinde önemlidir.

Elma suyunda pestisitle ilgili çok sayıda çalışma yapılmış ancak yapılan çalışmaların çoğunluğu günümüzde kullanılan pestisitleri kapsamamakta ve çalışmalar gerçek üretim koşullarında olmayıp laboratuvar ölçekli çalışmalardır. Endüstriyel ölçekli çok az sayıdaki çalışmanın da yenilenme zorunluluğu ortaya çıkmıştır. Bu çalışmada amaç, endüstriyel elma suyu üretiminde uygulanan teknolojik işlem aşamalarının pestisit kalıntıları ve patulini ne düzeyde etkilediğini araştırmaktır.

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

2.1. Pestisitlerle İlgili Önceki Çalışmalar

2.1.1. Pestisitlerin Ekstraksiyonu ve Matriks Etkisi

Pestisitlerin analizlerinde analizi yapılacak örneğe bağlı olarak birçok örnek hazırlama tekniği ve analiz metodu bulunmaktadır. Örnek hazırlama tekniklerine sıvı sıvı ekstraksiyonu, jel permasyon, katı faz ekstraksiyonu ve dispersive katı faz ekstraksiyonu örnek olarak verilebilir.

Ekstraksiyon etkili ve seçici bir çözücü kullanılarak pestisit kalıntısının örnekten ekstrakt edilmesi ve bu ekstraktın girişim yapan matriks bileşenlerinden uzaklaştırılması için çeşitli temizleme(clean-up) aşamalarından geçirilmesi esasına dayanır. Günümüzde çoklu pestisit analizlerinde en çok kullanılan ekstraksiyon metodu olan ve Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged and Safe kelimelerinin baş harflerinden oluşan kısaca QUECHERS ekstraksiyon yöntemi 2003 yılında Anastassiades tarafından geliştirilmiştir (Anastassiades ve ark, 2003). Bu tarihten itibaren metodla ilgili çeşitli modifikasyonlar yapılmış ve pestisitle ilgili yapılan çalışmaların birçoğu bu metod kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Pestisit analizinde ekstraksiyondan sonraki aşama ise örneğin ve pestisitinin yapısına uygun kromatografi cihazlarında ekstraktın okutulmasıdır. Geçmişte pestisit kalıntıları ince tabaka kromatografisi (TLC), gaz kromatografisi (GC) ve yüksek performanslı sıvı kromatografisinde (HPLC) farklı dedektörler kullanılarak analiz edilmekte iken günümüzde yaygın olarak GC-MS/MS ve LC-MS/MS sistemleri kullanılmaktadır. GC-MS/MS ve LC-MS/MS sistemleri yüksek hassasiyet ve seçicilik sağlamanın yanı sıra yüksek analiz doğruluğu ile farklı yapıdaki pestisit gruplarının tespitini kolaylaştırmaktadır.

Ekstraksiyon sonrası elde edilen ekstrakt içinde analit dışındaki diğer bileşenlerin iyonizasyon verimliliğini etkilemesi matriks etkisi olarak ifade edilir. Kruve ve ark. (2008), yaptıkları çalışmada 5 farklı elma çeşitinde matriks etkisini

tespit etmek için 3 farklı ekstraksiyon metodu (Luke, QUECHERS, MSPD (matrix solid-phase dispersion)) kullanmışlardır. Luke ve QUECHERS metodlarının geri kazanımlarını daha yüksek tespit etmişler ve matriksin etkisini en az Luke metodunda daha sonra QUECHERS metodunda bulmuşlar ve elma çeşitlerinin matriks etkisi üzerine etkili olduğunu tespit etmişlerdir.

Chu ve ark (2005), yaptıkları çalışmada berrak elma suyunda 266 adet pestisit analizini çoklu kalıntı yöntemi kullanılarak GC-MS cihazında yapmışlardır. Çalışmada sıvı sıvı ekstraksiyon ile katı faz ekstraksiyon yöntemi karşılaştırmışlardır. Geri kazanım oranlarının katı faz ekstraksiyon yönteminde daha iyi olduğunu tespit etmişlerdir.

Pestisitlerin GC-MS/MS ve LC-MS/MS sistemlerinde analizinin yapılması o pestisit değişik tekniklerle iyonlaştırılması ile mümkündür. İyon haline geçirilemeyen pestisit bu cihazlarla analizi yapılamamaktadır. Bu iyonlaştırma sırasında matriks bileşenlerinin damlacık oluşumunu engellemesi (viskozite değişikliği) analitin iyonizasyon etkinliğini değiştirmektedir (Kwon ve ark, 2012). Matriks etkisi pestisit analizinin zorluklarından birisidir. Pestisit analizlerinde kromatografik sinyalin artması pozitif matriks etkisi, sinyalin azalması ise negatif matriks etkisi ile açıklanmaktadır.

Giacinti ve ark (2016), GC-MS/MS cihazında elmadaki pestisitlerin tespitinde negatif matriks etkisi yaratan terpenoitlerin belirlenmesi üzerine yaptıkları çalışmada; GC-MS/MS cihazında matriks etkisi yapan bileşenlerin lipidler, pigmentler ve yüksek molekül ağırlığına sahip diğer moleküller olduğunu bildirmişlerdir. Elma analizlerde matriks etkisine sebep olabilecek şeker, protein, lipid, polifenol, parafin ve alkoller içerir. Elmanın etli kısmı, kabuk ve meyvenin tamamından hazırlanan 3 ayrı ekstraktın yüksek performanslı ince tabaka kromatografisinde yapılan analizlerinde, kabuğun 25 mg/kg'a varan triterpenik asitleri (oleanolik ve ursolik asit) içerdiği bildirilmiştir. Bu bileşenlerin etli kısımda tespit edilmediği ve bu nedenle GC-MS/MS cihazında negatif matriks

etkisi yaratan moleküllerin triterpenler olduğunu bildirmişlerdir. Meyve kabuğundaki triterpenik asit konsantrasyonunun yüksek olması nedeniyle cihazdaki sinyal baskılanmaktadır.

Pestisitlerin fizikokimyasal özelliklerinin farklılıklarından kaynaklı matriks etkisi davranışlarının farklılaştığı bildirilmiştir. Çalışma sonucunda kimyasal yapıları farklı olduğu için elma kabuğunun negatif, etli kısmın ise pozitif etki yaptığını, çalışmada matriksten en fazla etkilenen pestisitlerin triterpenik asitlerle etkileşime geçen Fludioxonil ve Boscalid olduğunu bildirmişlerdir. Ayrıca matriks etkisinin aşağıdaki formülle hesaplanabileceğini belirtmişlerdir (Giacinti ve ark, 2016);

$$\% ME = (S_m - S_s) / S_s \times 100$$

ME: Matriks etkisi

S_m: Kalibrasyon eğrisinin solventteki eğimi

S_s: Kalibrasyon eğrisinin matrikstekki eğimi

Matriks etkisinin belirlenmesi üzerine elma, portakal, ıspanak ve pirinç olmak üzere 4 farklı ürün seçilmiş ve her birinin 20 farklı çeşidi kullanılarak çalışma yapılmıştır. Çalışmada, matriks etkisini tespit için iç standart ekleme yöntemi ile her bir çeşit için matriks uyumlu kalibrasyonlar oluşturulmuştur. Aynı matrikstekki 20 farklı çeşidin matriks etkisi pirinç haricinde elma, portakal ve ıspanakta birbirine yakın çıkmıştır. GC-MS'de kahverengi ve beyaz pirinç arasındaki fark %18 olmuştur. Elma çeşitleri için hesaplanan matriks etkilerinin ortalamalarında LC-MS/MS'deki değişim negatif yönde %8 olurken, GC-MS/MS'de pozitif yönde %25 olarak gerçekleşmiştir. Elma için matriks etkisi en az LC-MS/MS cihazında gerçekleşmiş ve matriks uyumlu kalibrasyonun hem pratik hem de gerçekçi olarak matriks etkisini dengelediği bildirilmiştir (Kwon ve ark, 2012).

Durmaz ve ark (2018), Starking ve Golden cinsi iki elma çeşidinde QUECHERS metodu ile chlorpyrifos için yaptıkları validasyon çalışmasında aynı matriste farklı çeşitlerin geri kazanımlarının da farklı olduğunu belirtmişlerdir. Golden cinsi elmada ortalama geri kazanımı %89.32, Starking cinsi elmada ise %79.82 tespit edildiğini bildirmişlerdir.

Türkiye’de pestisit tüketimi 1980’lerden 2008’e kadar gerek aktif madde ve gerekse preparat olarak bazı istisnalar dışında her yıl az ya da çok artmaktadır. Bu artışa karşın ülkemizde pestisit kullanımı gelişmiş ülkelere göre halen düşüktür. Fakat seracılığın yoğun olarak yapıldığı Akdeniz ve Ege Bölgelerindeki pestisit kullanımı, ülke toplamının üçte ikisine yakındır. 1987 yılında 12.122 ton olan pestisit kullanımı, 2002 yılında 12.199 ton civarlarında iken bu yıldan itibaren artış göstererek 2010 yılında 30.000 ton civarlarına yükselmiştir. 2006-2015 yılları arasında kullanılan pestisit miktarlarına bakıldığında yıllık ortalama 40.000 ton civarında olmuş 2015-2019 yılları arasında bu artışlarla ortalama 54.000 tona yükselmiştir (Anon., 2019a). Diğer taraftan kullanılan pestisitlerin özelliklerine bakıldığında, büyük çoğunluğunun insan ve çevre sağlığı açısından önemli riskler taşıdığı dikkat çekmektedir (Durmuşoğlu ve ark, 2009).

Ülkemizde 2019 yılında toplam 51297 ton tarım ilacı kullanılmış ve bu miktar içinde kullanıldıkları zararlılara göre, %38 fungusit, %24 herbisit ve %22 insektisit en çok kullanılan pestisit grupları olmuştur. Yıllar itibarıyla bu oranlar değişmekle beraber fungusit kullanımı 2007 yılı haricinde her yıl ilk sırada yer alırken onu sırasıyla herbisit ve insektisit grubu izlemiştir (Anon., 2019a).

Pestisit limitlerinin uluslararası düzeyde belirlenmesi için Dünya Sağlık Örgütü (World Health Organization, WHO), Codex Alimentarius, USEPA (United States Environmental Protection Agency) gibi kuruluşların bu değerleri içeren listeleri bulunmaktadır. Tarımsal ürünlerin ihracatında limit değerleri önemli olup, pestisit kalıntısı tespit edilen tarımsal ürünler alıcı ülkeler tarafından geri çevrilmektedir.

Ülkemizde ruhsatlandırılmış olan pestisitlerin en yüksek kabul edilebilir limitleri (MRL) Tarım ve Orman Bakanlığı tarafından 25 Kasım 2016 tarihli 29899 sayılı resmi gazetede yayınlanan Türk Gıda Kodeksi Yönetmeliği Pestisitlerin Maksimum Kalıntı Limitleri Yönetmeliği eklerinde belirtilmiştir (Anon., 2016a).

Bitkilere ulaşan ve bitki üzerinde kalan pestisit kalıntıları bazen gıdalar yolu ile insan ve hayvanlara geçmekte ani zehirlenmeler, hatta genetik yapıyı etkileyecek ve kansere sebep olabilecek düzeyde tehlikeler yaratabilmektedir (Llewellyn ve ark, 1998).

Dünya Sağlık Örgütü (World Health Organization, WHO)'ne bağlı olarak çalışan Uluslararası Kanser Araştırmaları Ajansı (International Agency for Research on Cancer, IARC)'nın yapmış olduğu sınıflandırmaya göre kanserojen maddeler, kanserojen olma durumlarına göre Grup 1, Grup 2A, Grup 2B, Grup 3 ve Grup 4 olmak üzere beş gruba ayrılmıştır. Grup 1'e giren pestisitler çok tehlikeli kanserojen maddeleri içermektedir ve bu maddeler yasaklanmıştır. Grup 2A'ya giren pestisitler tehlikeli, Grup 2B'ye giren pestisitler orta düzeyde tehlikeli, Grup 3'e giren pestisitler hafif derecede tehlikelidir. Grup 4'e giren pestisitler ise normal kullanımları sonucunda muhtemel akut tehlike oluşturmayan ürünler olarak tanımlanmaktadır (Anon., 2020a).

Akut toksisite, tek bir dozun ağız veya cilt yoluyla uygulanmasını takiben veya 24 saat içinde uygulanan birden fazla dozu takiben veya 4 saatlik bir soluma yoluyla maruz kalmayı takiben meydana gelen olumsuz etkiler şeklinde tanımlanmaktadır (Anon., 2020b).

Pestisitlerin akut toksisite değeri Letal (öldürücü) Doz 50 veya LD50 ile ifade edilir. LD50 değeri bir kimyasal maddenin maruz kalındığında deney hayvanlarının popülasyonda %50 ölüme sebep olan doz miktarıdır. LD50 genellikle, vücut ağırlığının kilogramı başına alınan maddenin miligramı (mg/kg) olarak gösterilir. Bu değerin düşük olması, o pestisitinin toksisitesinin yüksek olduğunu gösterir (Anon., 2020b).

Kronik toksisite ise uzun bir süreçte pestisit vücutta birikimi sonucu gerçekleşen etkilendir. Pestisitlerin kronik toksisitesi ADI ve MRL olarak iki şekilde ele alınmaktadır;

- ADI (Kabul edilebilir günlük alım; Acceptable Daily Intake):

Bir kişinin bir günde alabileceği kabul edilebilir günlük pestisit miktarını mg/kg (ppm) olarak ifade eden değerdir.

- MRL (Maksimum kalıntı limiti; Maximum Residue Limits):

Gıda maddelerinde bulunmasına izin verilen maksimum kalıntı miktarına verilen addır. MRL değeri, mg/kg (ppm) ile ifade edilir.

2.1.2. Çeşitli Meyve ve Sebzelerde Uygulanan İşlemlerin Pestisit Kalıntılarına Etkileri

Chavarri ve ark (2005), tarafından yapılan çalışmada işleme esnasında pestisit uzaklaştırılmasının birçok faktöre bağlı olarak değiştiği belirtilmiştir. Bu faktörlerin pestisit kimyasal özellikleri, gıda maddesinin yapısı, işlem basamağı ve pestisit gıda ile temas süresi olduğu belirtilmiştir. Çalışmada domates, biber, kuşkonmaz, ıspanak ve şeftali örnekleri 3 adet insektisit (acephate, chlorpyrifos ve cypermethrin) ve 4 adet dithiocarbamatlı fungusite (mancozeb, maneb, propineb, thiram) maruz bırakılarak yıkama, haşlama, kabuk soyma ve pişirme aşamalarındaki değişimleri incelenmiştir. Tüm örneklerde yıkama ve haşlama %50 oranında insektisit kalıntılarını azaltmış; domates, biber ve ıspanakta yıkama ve ardından haşlama dithiocarbamatları tamamen uzaklaştırmıştır. Biberde thiram konserve işlemi sonunda %55 oranında azalma göstermiştir. Şeftalide ise acephate pişirme işlemi sonunda %74 oranında azalmış ancak 2 yıllık depolama süreci sonunda %11'e düşmüştür. Şeftalide thiram konserve yapıldıktan sonra bile %45

oranında kalmış 1 yıllık depo sonrası tespit seviyesinin altına inmiştir. Bu çalışmaya göre, pestisitlerde domates, kuşkonmaz ve ıspanak matrikslerinde yıkama, pişirme işlemleri sonucunda %90 oranında azalma meydana gelmiş, bu işlemler şeftali ve biberde aynı etkiyi göstermemiştir. Çalışma sonucunda her ne kadar yıkamanın pestisitleri %50 oranında azalttığı tespit edilse de, geleneksel yöntemlerin pestisitleri tamamen uzaklaştırmada yeterli olmadığını bildirmişlerdir.

Rizos ve ark (2006), yaş üzümünden kuru üzüm elde edilirken uygulanan işlem basamaklarında sistemik bir fungusit olan azoxystrobin'in değişimini araştırmışlar ve yıkama işleminden sonra alkali uygulayarak güneşte kurutmanın pestisiti büyük oranda uzaklaştırdığını bildirmişlerdir. Geleneksel olarak alkali işlem uygulamadan güneşte kurutulan üzümlerde daha yüksek oranlarda azoxystrobin tespit edilmiştir. Çekirdeksiz üzümünden elde edilen kuru üzümdeki kalıntı miktarını alkali uygulanan örneklerde 0.51-1.49 mg/kg ve alkali uygulamaz kurutulan üzümlerde ise 1.42-2.08 mg/kg olarak bulmuşlardır.

Brezilya'da yapılan bir çalışmada QUECHERS temelli dört farklı ekstraksiyon metodu portakal suyunda kullanılarak metotlar arasında karşılaştırma yapılmıştır. Çalışma sonucunda asitlendirilmiş asetonitril ile sodyum asetat kullanılarak yapılan ekstraksiyon metodu portakal suyunda 74 pestisit analizi için daha efektif bulunmuştur. Analizler için seçilen bu metotla marketlerden alınan 14 farklı portakal suyunda LC-MS/MS cihazı kullanılarak 74 adet pestisit analizi yapılmıştır. 14 örneğin analiz sonucuna göre buprofezin, carbendazim, pirimiphos methyl, triazaphos, simazine ve paraoxon methyl tespit edilmiş ve miktarlarının AB, ABD ve Brezilya mevzuatındaki MRL düzeylerinin altında kaldığı bildirilmiştir. (Rizetti ve ark, 2016)

Atina Teknik Üniversitesince yapılan araştırmada kırmızı ve beyaz şarapta farklı özellikte 6 çeşit mikrofiltre kullanılarak bu filtrelerin pestisitleri uzaklaştırmadaki etkinlikleri tespit edilmiştir. 23 farklı pestisit her biri 0.1 mg/L olacak şekilde şaraplara uygulanmış ve mikrofiltrelerden geçirilmiştir. Selüloz asetat ve selüloz nitrat mikrofiltreleri pestisitleri uzaklaştırmada en etkili filtreler

iken polyamid ise en az etkili filtre olmuştur. Kırmızı ve beyaz şaraplarda pestisitlerin uzaklaştırılmalarında farklılıklar olduğu bildirilmiştir (Doulia, 2016).

Rubio ve ark (2008), zeytinyağı üretiminde kullanılan zeytinlerin hasat ve yıkama aşamalarının pestisit kalıntısı üzerine etkilerini araştırmışlardır. Çalışmalar GC-MS/MS cihazında yapılmış, zeytin ve zeytinyağında sıklıkla bulunan kalıntılar endosulfan sulfat ve iki herbisit; diuron ve terbutilazine olduğunu göstermiştir. Zeytinde bulunan herbisit konsantrasyonunda hasat yönteminin kesin bir etkisi bulunmaktadır. Şöyle ki, ağaçtan düştükten sonra topraktan hasat edilen zeytinlerin %16 ve %48'inde MRL (maksimum kalıntı limiti) düzeyinin üzerinde diuron ve terbutilazin tespit edilmiştir. Doğrudan ağaçtan hasat edilen zeytinlerdeki diuronun miktarı MRL düzeyinin altında tespit edilirken örneklerin sadece % 10'nunda MRL düzeyinin üzerinde terbutilazine tespit edilmiştir. Zeytin değirmenlerinde rutin olarak yapılan yıkama işlemi ile topraktan toplanan zeytinlerdeki herbisit konsantrasyonu etkin bir şekilde uzaklaştırılmıştır. Bununla beraber yıkama sonrası topraktan toplanan zeytinlerle yapılan zeytinyağında bulunan herbisit konsantrasyonunun, ağaçtan toplanan zeytinle yapılan yağdan daha yüksek çıktığını bildirmişlerdir.

Sonchieu ve ark (2008), Roma VF çeşidi domateste kullanılan bir fungusit olan maneb kalıntısı üzerine kabuk soymanın, yıkamanın ve depolamanın etkisini incelemişlerdir. 14 gün açık hava ortamında depolama sonrasında başlangıca göre pestisit konsantrasyonunda % 56 ile % 72 oranında azalma olduğunu bildirmişlerdir. Kabuk soyma yıkamaya göre pestisit uzaklaştırılmasında daha etkili olmakla birlikte vitamin kaybına sebep olduğu bildirilmiştir.

Nguyen ve ark (2008), lahana ve turpta QUECHERS ekstraksiyon metodu kullanarak çoklu kalıntı yöntemi ile 107 adet pestisit tespitine yönelik çalışma yapmışlar ve çalışma sonunda %80 ile %115 arasında geri kazanım elde etmişlerdir.

Soler ve Hamilton (2006), portakalda karbosulfan ve metabolitlerinin analizinin optimizasyonunu LC-MS/MS cihazı kullanarak yapmışlardır.

Karbamatlı insektisitlerden karbosulfanın sistemik ve yağda yüksek çözünürlüğe sahip olduğunu ve memeliler için toksik olduğunu bildirmişlerdir. Ayrıca karbosulfanın kendisinin az toksisiteye sahip olduğu halde yüksek toksisiteye sahip metaboliti olan karbofurana dönüştüğünü belirtmişlerdir.

Pico ve Barselo (2008), gıda ürünlerinde metabolitler ve bozunma ürünlerinde LC-MS analizlerinin rolü ile ilgili yaptıkları araştırmada, pestisit analizlerinde LC-MS cihazı kullanmanın özellikle çok sayıda metabolitin tespitinde önemli olduğunu vurgulamışlardır. Aynı araştırmacılar, metabolitleri yaşayan organizmada (gıda veya insan vücudunda) gerçekleşen kimyasal reaksiyon sonucu oluşan madde olarak tanımlamışlardır. Pestisit kendisi çok fazla toksik olmamasına rağmen metabolitleri yüksek toksisitede olabilmektedir. Dolayısıyla metabolitlerin analizinin yapılması önemlidir. Çalışmada meyve ve sebzelerde pestisit ve metabolitlerinin analizi için QUECHERS metodunun uygun metot olduğu belirtilmiştir.

Ripley ve ark (2000), 1536 adet sebze ve 802 adet meyve örneğinde pestisit kalıntılarını inceledikleri çalışmada örneklerin % 68.5'inde kalıntı tespit etmişlerdir. Meyvelerin % 91.4'ünde sebzelerin ise % 56.6'sında kalıntı belirlenmiştir. Sebze örnekleri ile karşılaştırıldığında meyve örneklerinde daha çok kalıntı bulunmuştur. Bununla birlikte meyvelerin sadece % 3.1'inde tolerans limitini aşan kalıntı tespit edildiği bildirilmiştir. Bian ve ark. (2018), analize alınmadan önce bekletilen salatalık örneğinde malathion, diazinon ve diclorvos pestisitlerinin depolama stabilitesini tespit amacıyla yaptıkları çalışmada saklama süresi, sıcaklığı ve örneğin formunun önemli olduğunu bildirmişlerdir. Salatalık örnekleri önce ikiye bölünmüş ve yarısı homojenize edilmiş diğer yarısı ise irice doğranmış ve -20 °C, +4 °C ve oda sıcaklığında depolanmıştır. Daha sonra -20°C'deki örnekler 0, 15, 30, 90 ve 180. günlerde; +4 °C'deki örnekler 0, 3, 7, 15 ve 30. günlerde; oda sıcaklığındaki örnekler ise 0, 1, 3, 5 ve 7. günlerde analiz edilmiştir. Depolama sıcaklığının pestisitlerin stabilitesini etkileyen en önemli parametre olduğunu bildirmişlerdir. Pestisitler içerisinde malathion'un en kararsız

yapıda olduğu tespit edilirken, salatalığın homojenize edilmiş halinde pestisitlerin daha kararlı olduğunu bildirmişlerdir. Ayrıca eklenen ilave enziminde depolama stabilitesini etkilediğini bildirmişlerdir.

Yıkama işleminin pestisitleri uzaklaştırmadaki etkisinin araştırıldığı bir çalışmada (Chen ve ark, 2014) önceden diazinon ve phorate pestisitlerini içeren suya 5 dakika daldırılmış olan marul örnekleri daha sonra çeşme suyu, 10 mg/L ve 20 mg/L klordioksit çözeltilerine 5, 10, 15 ve 20 dakika süresince daldırılmıştır. Daldırma süresi bitiminde örnekler analiz edilmiştir. Pestisitlerdeki azalma miktarı incelendiğinde 20 mg/L klordioksit uygulanan marul örneklerinde diazinon miktarında başlangıca göre %60, phorate miktarında ise %75 oranında azalma olduğu tespit edildiği bildirilmiştir.

Acoğlu ve ark (2018), işlem aşamalarının pestisit kalıntıları üzerine etkilerini içeren derleme çalışmasında Dordevic ve Durovic-Pejcev (2016)'ın depolama ve bekletme işleminde pestisit miktarındaki değişiminde pestisit buharlaşma metabolizması, uygulanan formülasyon, depolama sıcaklığı ve depo nemine bağlı olarak değişim gösterdiğini belirtmişlerdir.

Tiryaki (2016), chlorpyrifos, dimethoate, indoxacarb ve imidacloprid pestisitlerinin Golden ve Starking çeşidi iki farklı elmada validasyonunu yapmış ve elma çeşidinin sonuçları etkileyip etkilemediğini incelemiştir. Çalışma sonucuna göre analizi yapılan dört pestisit için Starking cinsi elmadaki geri kazanım değerleri Golden cinsine göre düşük çıktığı bildirilmiştir.

2.1.3. Elma ve Elma Suyunda Yapılan İşlemlerin Pestisitlere Etkileri Üzerine Yapılan Çalışmalar

Alcântara ve ark (2019), meyvelerde QUECHERS ekstraksiyon metodu kullanılarak farklı sınıflarda yer alan pestisitlerin analizine ilişkin son on yılın literatür taramasını yapmışlardır. Tarama sonuçlarına göre en çok çalışması yapılan ve makale yayınlanan meyvenin elma olduğunu bildirmişlerdir. Elma üzerine çalışmaların çoğunluğunun Çin, Hindistan, Polonya ve ABD'li araştırmacılar

tarafından yapıldığı ortaya konmuştur. QUECHERS metodunun farklı modifikasyonları ile yapılan bu tarama çalışması sonuçlarına göre en çok çalışılan pestisit grubu ise organofosforlar grubu olmuş, bu grup içerisinde ise diazinon, dimethoate ve chlorpyrifos olmak üzere üç pestisit yer almıştır. Bu pestisitlerin Avrupa Birliğinde özellikle elma yetiştiriciliğinde yaprak ve toprakta kullanıldığı belirtilmiştir. Aynı şekilde piretroid grubunda son on yılda en çok çalışma yapılan meyve yine elma olmuştur. Bu da tüm dünyada yetiştiriciliği en çok yapılan meyvenin elma olması ve dolayısı ile elma yetiştiriciliğinde özellikle insektisit mücadelesinde piretroidlerin kullanılmasının artması ile açıklanmıştır.

Pestisitlerin meyve ve sebzede parçalanması fiziksel, kimyasal ve biyolojik işlemlerle gerçekleşmektedir. Yıkama, meyve yüzeyindeki pestisitlerin hidroliz olarak parçalanmasına neden olmaktadır. Organik fosforlu pestisit grubunda yer alan kontak etkili ve non-sistemik azinphos metil'in yüksek asitli limon ile asitliği düşük elmadaki parçalanması karşılaştırılmıştır. Limon ve elma ağaçlarına uygulanan azinphos metil'in, hasat sonrası buzdolabı koşullarında depolama süresince meyve asitliğinin pestisit yarılanma ömrüne etkisi araştırılmıştır. Aynı miktarda azinphos methyl'in uygulanmasına karşın elma suyunda kalıntı tespit edilirken limon suyunda tespit edilmemiştir. Azinphos metil'in yarılanma süresinin limonda elmadan 2.5 kat daha kısa olduğu bildirilmiştir. Ayrıca depolamada 26. günün sonunda limonun kabuk kısmında azinphos methyl tespit edilmesine rağmen limon suyunda tespit edilmemiştir. Bunun nedenini ise pestisit limonun flavedo ve albedo kısmına geçememesine bağlamışlardır (Athanasopoulos ve Pappas, 2000).

Chen ve ark (2009), yaptıkları çalışmada methamidophos ve chlorpyrifos (2-3 mg/L her bir bileşikten) eklenmiş 13 briks elma suyuna vurgulu elektrik alan uyguladıktan sonra pestisit kalıntılarını gaz kromatografisi alevli fotometrik dedektörle (GC-FPD) tespit etmişlerdir. Sonuç olarak 8-20 Kv/cm elektrik alan şiddeti ve 6-26 vuruş sayısı uygulamanın elma suyunda metamidophos ve chlorpyrifos kalıntıları üzerine önemli derecede etkili olduğunu tespit etmişlerdir.

Araştırmacılar vurgu sayısının ve elektrik alan şiddetinin artırılması ile pestisitlerin bozunma hızının arttığını bildirmişlerdir.

Zhang ve ark (2010), değişik süre ve güçteki ultrason uygulaması ile elma suyundaki malathion ve chlorpyrifos konsantrasyonundaki değişim ve parçalanma kinetiklerini incelemişlerdir. Sonuçta uygulama süresi ve ultrasoniğin gücü ile parçalanma oranının orantılı geliştiğini tespit etmişlerdir.

Elma suyu yapmak için evde uygulanan işlemlerin pestisit kalıntıları üzerine etkilerinin araştırıldığı çalışmada yıkama, soyma, çekirdek çıkarma ve meyve suyu yapım aşamalarından sonra chlorpyrifos, beta cypermethrin, tebuconazole, acetamiprid ve carbendazim analizleri yapılarak başlangıç değerlerine göre değişimler incelenmiştir. Pestisitler elma ağaçlarına ayrı ayrı uygulanarak 7 gün beklendikten sonra toplanmış ve analizlere hasattan 1 gün sonra başlanmıştır. Analiz sonuçlarına göre yıkama işlemi pestisitleri uzaklaştırmada en etkili aşama olmakla beraber pestisitlerden acetamiprid ve carbendazim en çok azalan, beta cypermethrin ise en az etkilenen olmuştur. Araştırmacılar bunu pestisitlerin suda çözünürlükleri ile ilişkili olabileceğini belirtmişlerdir. Ancak bu ilişki sadece yıkama aşamasında tespit edilmiş, bunu da pestisit elmanın kütükula tabakasında bulunması ile açıklamışlardır. Pestisitlerin suda çözünme özelliği özellikle meyve suyu çıkarma aşamasında önem kazanmış, yüksek çözünürlüğe sahip pestisitler meyve suyuna daha çok geçmiştir. Aynı çalışmada pestisit kalıntılarının azalmasında pestisit özellikleri, suda çözünürlüğü ve oktanol-su bölme katsayısı (Kow)'nın etkili olduğunu belirtmişlerdir (Kong ve ark, 2012).

Christensen ve ark (2009), pestisit ve patulin analizini LC-MS/MS cihazında yapmak için çalışma yapmışlardır. Pestisit ve patulin için örnek hazırlama, ekstraksiyon ve miktar tespitinde ortak bir metot geliştirerek bunların analizini yapmışlardır. Çalışmada elmada en çok kullanılan fungusit olarak tespit ettikleri trifloxystrobin, flusilazole, pirimicarb, tolylfluanide ve thiacloprid kullanarak elma ağaçlarında uygulama yapmışlardır. Elmaları hasat sonrası, kontrollü atmosferde 4 °C'de 6 ay depolama, depodan çıkarıp 10 dakika 30 °C su

banyosunda bekletme ve 28 gün oda sıcaklığında bekletme işlemlerinden sonra analiz ederek bu süreçte pestisitlerin değişimini incelemişlerdir. Pestsit uygulamasından 50 gün sonra elmaların hasat edilmesi nedeniyle trifloxystrobin, flusilazole, pirimicarb düşük konsantrasyonlarda tespit edilirken depolama süresince miktarlarında önemli değişiklik oluşmamıştır. Başlangıçtaki seviyelerin düşük olması nedeniyle örneklerdeki değişim izlenememiştir. Örneklerde thiacloprid tespit edilemezken, tolylfluanide miktarı ise diğer pestisitlerden daha yüksek düzeyde tespit edilmiştir. Aynı çalışmada A, B, C, olmak üzere 3 ayrı gruba ayrılmış elmalardan A grubunun dış yüzeyine ve B grubunun iç kısmına *P.expansum* aşılması yapılmış, C grubu kontrol grubu olarak ayrılmış ve her bir grupta patulin analizi yapılmıştır. Analiz sonuçlarında fungusitlerle ilaçlanan ve 28 gün oda sıcaklığında bırakılan elmalarda patulin oluşmadığı belirtilmiştir. *P.expansum* aşılması yapılanlarda patulin tespit edilirken, iç kısma aşıl原因 örneklerde patulin miktarının dış kısma aşıl原因lardan 2 ila 5 kat daha yüksek bulunduğu belirtilmiştir.

Montiel-Leon ve ark (2019), marul, elma, üzüm ve domateste yaptıkları çalışmada, dinamik ve örnekten örneğe olarak ifade ettikleri farklı matris etkilerine değinmişlerdir. Kanada'nın Quebec kentinden temin ettikleri 133 tane meyve ve sebze örneğinde 22 adet pestsitin analizini yapmışlar ve örneklerin %47'sinde bu pestsitlerden en az bir tanesini tespit etmişlerdir. Tespit edilen bu pestsitler içerisinde en çok neonikotinoid grubu yer almıştır. Çalışmada tespit edilen clothianidin, thiamethoxam ve imidacloprid aktif maddeleri kullanımı insan sağlığına olan zararları nedeniyle 2018 yılı itibarıyla AB'de sonlandırılmıştır. Geleneksel ve organik olarak yetiştirilen meyve sebze örnekleri karşılaştırıldıklarında ise her iki yetiştirme şekli arasında önemli ölçüde farklılıklar olduğunu tespit etmişlerdir. Bu farklılık özellikle neonikotinoid grubu pestsitlerinde olmuştur. Imidacloprid tespit edilen 9 adet örneğin 8 tanesi geleneksel yolla yetiştirilmişken, sadece 1 tanesinin organik olarak yetiştirilen meyve olduğu belirtilmiştir.

Bala ve ark (2018), yaptıkları çalışmada malathion'un tespitine yönelik geliştirdikleri içerisinde hexapeptit ve malathion'a özel oligonükleotid ile gümüş nanopartiküller bulunan nanoprob sensör ile bu pestisit'in kolorimetrik olarak tespit edilebileceğini bildirmişlerdir. Organofosforlu grubun ziraat, ilaç ve kimya endüstrisinde yaygın olarak kullanılması ve yüksek derecede toksik olması nedeniyle çalışmada malathion'un seçildiği belirtilmiştir. Geliştirilen bu nanosensörün elma, içme suyu ve göl suyunda malathion varlığı için uygulamaları yapılmış ve malathion'un hızlı yöntemle tespit edilebileceği ortaya konulduğu belirtilmiştir. Organofosforlu pestisit grubu 100 'den fazla bileşikten oluşmakta ve yüksek toksik olarak sınıflandırılmaktadır. Maruz kalınma şekline göre akut organofosforlu pestisit zehirlenmesinde aynı anda veya aynı saat içinde semptomları görülmektedir. Maruz kalma soluma, ağız yoluyla ve cilde temasla olmaktadır (US EPA, 2013).

Pestisitlerin mevzuattaki varyasyonu ve MRL değerlerindeki sağlık risklerini değerlendirmek amacıyla yapılmış olan çalışma için dünyanın her tarafındaki 16 farklı ülkenin veri kayıtları incelendiği bildirilmiştir. Araştırmanın yapıldığı bu ülkelerde en çok tüketilen sebze soğan, patates ve domates; en çok tüketilen meyve elma, muz, üzüm ve portakal; taneli ürünlerde ise mısır, pirinç ve buğday olduğu belirtilmiştir (Li, 2018). Dünyanın değişik kıtalarındaki bu 16 ülke de yaygın olarak kullanılan pestisit sayısı 128 adet olarak tespit edilmiştir. Bu pestisitler içerisinde glyphosate en yaygın kullanılan aktif olarak bildirilmiştir. Daha sonra 2,4-D, aldicarb, atrazin, malathion, chlorpyrifos, diazinon, dicamba, mancozeb, trifluralin, MCPA ve metolachlor olarak belirtilmiştir. MRL değeri teorik olarak gıdalardan günlük alım miktarıdır.

Gıdaları hazırlama ve işleme esnasında uygulanan yıkama, kabuk soyma, haşlama ve pişirme uygulamaları pestisitlerin azaltılmasında önemli bir etkiye sahiptir. Her bir işlem pestisit yükünü düşürmede kümülatif etkiye sahiptir. Yıkama yüzeydeki kalıntıların özellikle polar pestisitlerin büyük oranda uzaklaştırılmasında etkilidir. Sıcak suda haşlama stabil olmayan pestisitleri çözerek önemli ölçüde

uzaklaştırmada etkilidir. Apolar pestisitler meyve ve sebzelerin kabuklarındaki wax tabakasında tutunmaktadır. Kabuk soyma ve suyunu çıkarma işlemleri klorlu hidrokarbonların uzaklaştırılmasını sağlar, pestisit katı atık kısmında kalır (Kaushik, 2009).

İşlenmiş ürünlerin ham maddesinde bulunan pestisit kalıntıları işlem sonrasında başlangıç miktarına göre azalıp artabilir. Pestisitlerin fiziko-kimyasal özellikleri nedeniyle işlem basamaklarında değişime uğraması işlenmiş ürünlerin MRL (maksimum kalıntı limiti) değerlendirmesinde önemli hale gelmektedir. Bu değişim etkisine işleme faktörü (İf) denmektedir. İşleme faktörü (İf) işlenmiş üründe bulunan pestisit miktarının ham maddede bulunan pestisit miktarına oranıdır. İşleme faktörünün 1’ den büyük olması işlem basamaklarında kalıntı seviyesinin arttığını gösterirken 1’den küçük olması kalıntı seviyesinin düştüğünü göstermektedir (Aguilera ve ark, 2014).

Ülkemizdeki işlenmiş ürünlerdeki kalıntı miktarlarının yasal standartlara uygunluğunun değerlendirilmesinde, FAO/WHO Pestisit Kalıntıları Ortak Oluşumu (JMPR) ve Avrupa Gıda Güvenliği Otoritesi (EFSA) raporları, Hollanda Ulusal Kamu Sağlığı ve Çevre Enstitüsü (RIVM) ile Almanya Federal Risk Değerlendirme Enstitüsü (BfR) işleme faktörleri listeleri, ülkesel pestisit değerlendirme raporları ve diğer bilimsel yayınlardan faydalanılarak Tarım ve Orman Bakanlığı tarafından hazırlanan “Pestisitlerin Kalıntı Limitlerinin Değerlendirilmesinde Kullanılacak İşleme Faktörleri Veri Tabanı” kullanılmaktadır (Anon., 2016b). Bu veri tabanı kullanıcıların talepleri doğrultusunda güncellenmektedir.

İşleme faktörleri veri tabanında yer alan temel ürün elma olan ve işlenmiş elma ürünlerine ait işleme faktörleri aşağıda Çizelge 2.1’de verilmiştir.

Çizelge 2.1. İşlenmiş elma ürünlerine ait işleme faktörleri (Anon., 2016b)

Pestisit	İşlenmiş ürün	İşleme Faktörü (İf)
Acetamiprid	kurutulmuş	4
Acetamiprid	meyve suyu	0.8
Benzovindiflupyr	kurutulmuş	4
Bifenthrin	kurutulmuş	4
Boscalid	meyve suyu	0.08
	posa (sulu)	6.0
	posa (kuru)	18.35
Captan	kurutulmuş	1.0
Carbendazim ve benomyl (benomyl ve carbendazim toplamı, carbendazim cinsinden)	meyve suyu	1.58
Chlorpyrifos	meyve suyu	0.20
	kurutulmuş	4
Cyflumetofen	kurutulmuş	0.52
Cyfluthrin (izomerler toplamı)	kurutulmuş	0.2
Cypermethrin (izomerler toplamı)	kurutulmuş	4
Cyprodinil	meyve suyu	0.25
	kurutulmuş	4
Difenoconazole	kurutulmuş	4.8
	meyve suyu	0.07
Diflubenzuron	meyve suyu	0.09
	kurutulmuş	4
	püre	0.2
Dithianon	meyve suyu	0.03
	kurutulmuş	0.1
Fluopyram	kurutulmuş	0.64
Flutriafol	meyve suyu	0.48
Fluxapyroxad	kurutulmuş	0.80
İmidacloprid	kurutulmuş	0.87
	meyve suyu	0.66
İsopirazam	kurutulmuş	6.66
Milbemectin	kurutulmuş	4
Penconazole	kurutulmuş	4

Çizelge 2.1. devamı

Phosmet (phosmet ve phosmet oxon, phosmet cinsinden)	meyve suyu	0.63
	kurutulmuş	4
Pirimicarb: pirimicarb ve desmethyl pirimicarb toplamı, pirimicarb cinsinden	meyve suyu	0.75
Propargite	meyve suyu	0.07
	kurutulmuş	4
Pyridaben	meyve suyu	1.0
	kurutulmuş	4
Pirimethanil	meyve suyu	0.62
	kurutulmuş	4
Spirodiclofen	meyve suyu	0.02
	kurutulmuş	0.09
Tebuconazole	kurutulmuş	0.61
	meyve suyu	0.23
Tebufenpyrad	kurutulmuş	0.92
Teflubenzuron	kurutulmuş	4
Thiacloprid	kurutulmuş	0.5
	meyve suyu	0.25
	püre	0.7
Thiamethoxam	meyve suyu	0.93
Trifloxystrobin	kurutulmuş	0.39
Triflumuron	kurutulmuş	0.20

Çizelge 2.1’de görüldüğü gibi elma suyu ürünlerinde işleme faktörü 1 değerinden küçüktür. Bu da pestisitlerin meyve suyu üretim basamaklarında azaldığını göstermektedir. Kurutulmuş elma ürünlerinde ise işleme faktörleri 1 değerinin oldukça üstündedir. Kurutma işlemi, ürünlerdeki pestisit kalıntı miktarını artırmaktadır.

Ülkemizde ruhsatlı olmayan yasaklı pestisitlerin kullanımına izin verilmediğinden bu pestisitler için işleme faktörü de kullanılamaz.

İşlenmiş gıda için bulunan analiz sonucu, veri tabanındaki işlenmiş ürün ve pestisit için belirlenmiş işleme faktörüne bölünerek işlenmiş gıdanın elde edildiği temel ürünler için hesaplanmış pestisit değeri bulunur. Hesaplanan değer

Pestisitlerin Maksimum Kalıntı Limitleri (Anon., 2016a) Yönetmeliğine göre değerlendirilir.

Bajwa ve Sandhu (2014) bildirdiğine göre, Neicheva ve ark (1993), tarafından yapılan çalışmada, ham madde olarak kullanılan elmaya tetrachlorvinphos, chlorpyrifos, cyhalothrin ve hexythiazox pestisitleri uygulanmıştır. Daha sonra elma püresi üretiminde yıkama, kaynatma, presleme, pastörizasyon ve sterilizasyon işlemleri boyunca pestisitlerin değişimleri incelenmiştir. Çalışma sonucunda pestisitlerin seviyesinde %43 ile %91 arasında azalma tespit edildiği bildirilmiştir.

Kuzey İspanya’da yapılan çalışmada 12 farklı pestisit karışımı ile ilaçlanan elma ağaçlarından 10 gün sonra elmalar hasat edilmiş ve hasat sonrası 3 farklı pestisit karışımı ile uygulama yapılmıştır. Uygulama sonrası endüstriyel olarak elma suyu üretimi gerçekleştirilmiştir. LC-MS/MS ve GC-MS/MS cihazlarında pestisit analizleri yapılmıştır. Elma suyu üretiminde pestisit konsantrasyonlarının azaldığını gösteren çalışma sonucunda işlem basamakları sonrası işleme faktörü hesaplanmış ve pestisit kalıntı düzeyleri ile pestisitlerin fiziko kimyasal özellikleri arasındaki ilişki ortaya konmuştur. Araştırma sonucu işleme faktörü ile pestisit pKow (oktanol-su partiyon katsayısı), pKoc (organik karbon partiyon katsayısı) ve suda çözünürlüğü arasında çoklu doğrusal korelasyonları göstermiştir. İşleme faktörünü belirlemek için pKow ve pKoc değerleri kullanılarak teorik bir eşitlik hesaplandığı belirtilmiştir (Martin ve ark, 2013).

İşleme faktörü hesaplaması için Kong ve ark (2012), yaptıkları çalışmada domates salçası üretimindeki işlem basamaklarının difenoconazole pestisiti üzerindeki etkisini belirlemişler ve yıkama, kabuk soyma, homojenizasyon, kaynatma ve sonrası işleme faktörlerini hesaplamışlardır. Buna göre işleme faktörleri sırasıyla yıkama sonrası 0.75, kabuk soymada 0.049, homojenizasyonda 0.71, kaynatmada 0.49 ve sterilizasyonda 0.86 olarak hesaplanmıştır.

2.2. Patulin İle İlgili Önceki Çalışmalar

Elma suyu üretiminde sınıflandırma dışı, sofralık kalitesi olmayan meyvelerin kullanılması, meyvelerin fiziksel olarak hasara uğraması ve çoğunlukla dökme olarak taşınması sonucunda mikotoksin üreten birçok mikroorganizma faaliyeti kaçınılmaz olmaktadır.

Meyvelerin olgunlaşma aşamasında, dokularda pH'nın yükselmeye başlaması nedeniyle koruyucu tabakanın yumuşaması ve meyvenin savunma mekanizmasının zayıflamasına sebep olmaktadır. Bunun sonucunda meyve fungal saldırıya karşı hassas hale gelmektedir (Aziz ve Moussa, 2002).

Patulin 1943 yılında antibiyotik olarak tanımlanmıştır. Küf ve bakterilere karşı etkili olduğu görülmüş ancak yapılan çalışmalar sonucunda hayvanlarda toksik etki gösterdiği tespit edilmiştir (Ekşi, 1977). İlk olarak *Penicillium patulum* ve *Penicillium expansum* küfleri izole edildiğinde oluşan ikincil ürüne patulin ismi verilmiştir. Gökmen ve Acar'ın (1998) bildirdiğine göre, Woller (1986) ve Harrison (1989) patulinin *Penicillium* (*Penicillium expansum*, *P.leucopus* , *P.patulum*, *P.calavrforme*, *P.melinii*, *P.equinum*, *P.roqueforti*) , *Aspergillus* (*A.clavatus*, *A.giganteus* ve *A.terreus*) ve ısıya dayanıklı *Byssoschlamys* (*B. fulva*, *B.nivea*) küflerinin çeşitli türleri tarafından üretildiğini bildirmişlerdir.

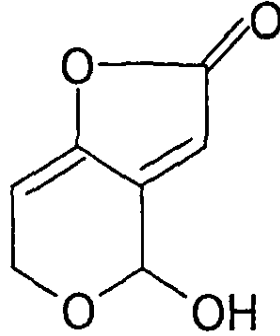
Patulin üreten küfler içerisinde en yaygın olarak rastlanılan küf türü *Penicillium expansum*' dur. Tarımsal alanlarda yaygın olarak bulunması nedeniyle çalışmaların çoğunun *Penicillium expansum* ile ilgili yapıldığı bildirilmiştir. Psikrotrof bir küf olan ve "mavi küf çürüklüğü" olarak adlandırılan hastalığa neden olan *Penicillium expansum* özellikle çürümüş elmalardan izole edilmektedir (Shephard ve Leggott, 2000; Kadakal ve Nas, 2000).

Penicillium expansum için optimum gelişme sıcaklığı 23-25 °C civarında olduğu belirtilmekle beraber patulinin 4 °C sıcaklıkta bile gelişiminin devam ettiği bildirilmiştir. Aynı çalışmada patulinin oldukça düşük oksijen seviyelerinde (%2) bulunabildiği ve %15 CO₂ seviyelerinde gelişiminin hızlandığı belirtilmiştir.

P.expansum spor oluşumu için minimum su aktivitesi 0.82-0.83 aralığındadır (Baert ve ark, 2007a).

Patulin [4-hydroxy-4H-furo (3, 2-c) pyran-2 (6H)-one] kapalı lakton yapısındadır. Kristal yapıda ve renksiz bir bileşik olan patulinin erime noktası 111°C'dir. Kapalı formülü $C_7H_6O_4$ ve moleküler ağırlığı 154 daltondur. Patulin su, etanol, aseton, etil asetat, etil eter ve kloroformda çözünebilirken, benzen ve petrol eterinde çözünmemektedir (Yılmazer, 2002).

Patulinin kimyasal yapısı Şekil 2.1'de gösterilmektedir.



Şekil 2.1.Patulinin kimyasal yapısı

Elma ürünlerinde patulin oluşumunu birçok faktör etkilemektedir. Bazı faktörler aşağıda belirtilmiştir:

1-Elmaların fiziksel, kimyasal ve mikrobiyal özellikleri

Farklı meyve çeşitlerinin *P.expansum*' a dayanıklılıkları da farklı olmaktadır. Farklı çeşitlerdeki elmanın kabuk kalınlığı ve direnci, meyvenin pH değeri, şeker seviyesi, antimikrobiyal bileşiklerin seviyesi fiziksel ve kimyasal faktörlerdendir. Açık çiçek çanağına sahip elma çeşitlerinde patulin gelişme riski daha fazladır (Anon., 2002a).

Elmaların mikrobiyolojik florası, coğrafi alan, iklimik koşullar, pestisit uygulamaları, çeşit ve hasat yöntemi ve hasat sonrası uygulamalar patulin oluşumunu etkileyen mikrobiyolojik faktörlerdendir.

2-Hasat öncesi faktörler

Patulin oluşumunun asıl olarak hasat sonrası gerçekleştiği düşünülse de hasat öncesi meyve ağaçlarının yetiştirme koşulları elmalarda küf enfeksiyonlarını ve mikotoksin oluşumunu etkileyebilir. Küf gelişiminin önlenmesi için iyi tarım uygulamasına geçilip hastalıklı ağaçları kesmek, ağaçların ölü dallarını ve mumlaşmış meyveleri uzaklaştırmak ve hava sirkülasyonu sağlayacak ve ışık geçecek şekilde budama yapmak gereklidir (Anon., 2002a).

3-Hasat sırasındaki faktörler

Meyvenin hasat sırasındaki olgunluk derecesi, mikrobiyal yükü ve kabukta kusur olması depolama süresini etkiler. Hasattaki olgunluk seviyesi, meyvenin mekanik hasara karşı dayanıklılığında ve hasat sonrası depolamada mavi küf oluşumunda önemli bir etkidir. Olgunlaşma süresince dokunun pH değeri artar, çözünebilir şekerler oluşur, kabuğu yumuşar ve koruma bariyerleri zayıflayarak küf enfeksiyonlarına karşı meyve hassaslaşır (Aziz ve Moussa, 2002; Torres ve ark, 2003).

4-Hasat sonrası faktörler

Elmada oluşan patulinin çoğu hasat sonrası oluştuğundan, depolama süresince patulin oluşumu ve küf patojenlerinin gelişimini engellemek için büyük çabalar sarf edilmektedir. Toprak, bitki ve hasarlı elma gibi organik maddeler küf sporları için depo görevi yapar. Bu nedenle meyvenin ambalajlanıp, depolandığı ve işlendiği tüm alanlarda hijyen koşullarının sağlanması küf kontaminasyonunu engellemek için gereklidir (Anon., 2002a).

Şekil 2.2’de *P.expansum* ile kontamine olmuş elma fotoğrafı görülmektedir.



Şekil 2.2. *Penicillium expansum* ile kontamine olmuş elma

2.2.1. Elma ve Elma Suyunda Patulin ile İlgili Çalışmalar

Patulin analizi ile ilgili çalışmalar 2000'li yılların ortalarına kadar HPLC sistemleri ile yapılmakta iken, teknolojinin ilerlemesiyle geliştirilen GC-MS, LC-MS/MS cihazları ile yapılan metot çalışmalarına ağırlık verilmeye başlanmıştır. Sınırlı sayıdaki bu araştırmalar da çoğunlukla yurt dışındaki araştırmacılar tarafından yapılmıştır.

Pestisit analizi için geliştirilen QUECHERS ekstraksiyon metodu ve modifikasyonları son yıllarda patulin analizi ile ilgili yapılan çalışmalarda da ekstraksiyon aşamasında kullanılmaya başlanmıştır. QUECHERS ekstraksiyon metodunun pratik olması, az çözücü kullanılması, daha az örnek ve ekipman ile yapılması ve maliyetinin düşük olması patulin analizinde de kullanımını cazip hale getirmektedir (Christensen ve ark, 2009; Desmarkhelier ve ark, 2011; Kharandi ve ark, 2013). Çalışmamızda kullandığımız ekstraksiyon metodunu uygulayan araştırmacılar (Christensen ve ark, 2009) yayınladıkları makalede QUECHERS metodu ile hem pestisit hem de patulin analizi gerçekleştirmişlerdir.

Dünyada 100' ün üzerinde küf türü tarafından üretilen yaklaşık 400 kadar ikincil metabolitin toksik aktiviteye sahip olduğu ve dünyada yetiştirilen tarım

ürünlerin dörtte birinin mikotoksinlerle kontamine olduğu belirtilmektedir. İnsanların patuline maruz kalmalarının en önemli nedeninin beslenmelerinde tükettikleri elma suları olduğu bildirilmiştir (Welke ve ark, 2009).

Meyve ve sebzeler yüksek su içerikleri ve besin ögeleri nedeniyle küf gelişimine karşı hassastırlar. Patulin özellikle elma ve elma ürünlerinde ve seyrek olarak da şeftali, üzüm, domates, portakal ve bunlardan elde edilen ürünlerde bulunabilmektedir (Gökmen ve Acar, 1996; Gökmen ve Acar, 1998).

Patulin meyvenin küf ile enfekte olmuş (çürümüş) bölgesinde oluşmakla birlikte, sağlıklı dokunun yaklaşık 1 cm' lik çevresine de yayılabilmektedir. Elma suyu üretimi sırasında öncelikle çürümüş bölgenin uzaklaştırılması, son üründe patulin konsantrasyonunun azaltılması için önemli bir basamaktır (Gökmen ve Acar, 2005). Bu nedenle patulin, işlem görmüş elma ve diğer meyve sularında bir kalite kriteri olarak da görev yapmaktadır.

Meyvelerin meyve suyuna işlenmesi aşamasında küflerin zarar görmesine rağmen oluşturdukları patulin suda çözünme özelliği gösterdiğinden kolaylıkla meyve suyuna geçebilmekte ve termal olarak stabil oldukları için pastörizasyon sıcaklığında ve daha sonraki depolama aşamasında stabilitesini koruyabilmektedir (Gökmen ve Acar, 1998).

Patulinin muhtemel kanserojen ve mutajen özellikte olması nedeniyle son yıllarda patulin araştırmaları önem kazanmıştır. Patulinin, kromozomlara zarar verdiği, hücre çekirdekciğine, sülfidril gruplarına, aminoasitlere ve proteinlere kovalent bağla bağlanarak kanserojenik aktivitede bulunduğu belirtilmektedir (Fliege ve Metzler, 1999; Llewellyn ve ark, 1998).

Önemli sağlık sorunlarına sebep olduğu için pek çok ülkenin gıda güvenliği organizasyonları elma suyu ve diğer meyve sularında bulunabilecek maksimum limitleri belirlemişlerdir. Bazı ülkelerde meyve suyu ve diğer meyve ürünlerinde bulunabilecek maksimum patulin miktarı 20 – 50 µg/L arasında değişirken, Dünya Sağlık örgütü (WHO) elma suyu ve diğer meyve sularında bulunabilecek maksimum miktarı 50 µg/L olarak sınırlamıştır (Gökmen ve Acar,

1996; Gökmen ve Acar, 1998; Welke ve ark, 2009). Diğer yandan Gıda Katkı Maddeleri Uzman Komitesi ((JECFA (The Joint Food and Agriculture Organization / World Health Organization Expert Committee on Food Additives)) maksimum tolere edilebilir günlük patulin alımının 0.4 µg/kg olduğunu bildirmiştir (Anonim, 1995; Drusch ve ark, 2007).

Ülkemizde patulin için limit değerleri Tarım ve Orman Bakanlığı'nın yayınlamış olduğu 29.12.2011 tarih ve 28157 Türk Gıda Kodeksi Bulaşanlar Yönetmeliğinde belirtilmiştir (Anon., 2011b). Patulin'in farklı ürünlerdeki maksimum limit değerleri Çizelge 2.2'de verilmiştir.

Çizelge 2.2. Patulin'in farklı ürünlerde maksimum limitleri (Anon., 2011b)

Gıda	Maksimum Limit (µg/kg)
Meyve suları, konsantreden üretilen meyve suyu ve meyve nektarları	50
Distile alkollü içkiler, elma şarabı ve elmadan üretilen veya elma suyu içeren diğer fermente içkiler	50
Katı haldeki elma ürünleri (elma kompostosu ve doğrudan tüketime sunulan elma püresi dahil)	25
Bebek ve küçük çocuklar için üretilen ve bu amaçla piyasaya arz edilen/etiketlenen elma suyu ve katı haldeki elma ürünleri (elma kompostosu ve elma püresi dahil)	10
Tahıl bazlı olmayan ek gıdalar	10

Araştırmacılar organik elmalardan üretilen elma suyu ve elma ürünlerindeki patulin seviyesinin daha yüksek olduğunu belirtmişlerdir. Bunun nedenini ise organik elma yetiştiriciliğinde fungusit uygulanmamasına bağlamaktadırlar. Meyvede küf gelişimi engellenemediği için küf miktarı artmakta ve metabolit olarak patulin oluşmaktadır (Piemontese ve ark, 2005).

Elmada fungusit uygulaması genellikle hasat sonrası depolama aşamasında küf oluşumunu engellemek amacıyla yapılmaktadır. Morales ve ark (2010),

bildirdiklerine göre hasat sonrası sistemik fungusit (thiabendazole, imazalil) uygulaması *P.expansum* sporlanmasını ve meyvedeki mavi küf miktarını azaltmaktadır.

Gökmen ve Acar (1998), İstanbul piyasasından temin ettikleri elma sularının analizlerini yapmışlar ve 45 elma suyu örneğinin 27 tanesinde (%60) patulin tespit etmişler ve patulin bulunan örneklerin %74.1'inde kontaminasyon miktarının 50 µg/L'nin üzerinde olduğunu tespit etmişlerdir.

Elma ürünleri ve diğer meyve ürünlerinde patulin varlığı ve miktarını tespit etmek amacıyla ince tabaka kromatografisi (TLC), gaz kromatografisi (GC), yüksek basınçlı sıvı kromatografisi (HPLC), gaz kromatografisi-kütle spektrometresi (GC-MS) ve yüksek basınçlı sıvı kromatografisi-kütle spektrometresi (LC-MS/MS) teknikleri kullanılmaktadır. Ancak analizlerde en yaygın kullanılan cihaz HPLC cihazıdır.

Elma suyuna işlenecek elmalarda mikotoksin oluşturan küflerin gelişimini önceden engellemek ve sağlıklı meyveleri ham madde olarak kullanmak patulin sorununun çözümünde birinci adım olmalıdır. Bunun sağlanması için özellikle meyvelerin hasattan sonra kısa süreli depolanması, işletmeye taşınması ve presleme aşamasına kadar uygun koşullarda muhafaza edilip etkili bir şekilde yıkanıp seçilmesi gerekmektedir. Aksi halde durultma ve filtrasyon aşamalarında ekstra önlemlerin alınması gerekmekte; ancak buna rağmen üründe belirli düzeyde patulin kalmaktadır. Ayrıca, son yıllarda batılı ülkelerde yaygınlaşan doğal bulanık elma suyunda filtrasyon söz konusu olmadığı için patulinin sonradan üründen uzaklaştırılması çözüm yolu olarak düşünülmemelidir. Patulinin asidik koşullarda (pH <6) stabil bir yapı göstermesi nedeniyle meyve suyuna uygulanan pastörizasyon işleminin patulin degradasyonuna neden olmadığı belirtilmektedir (Acar ve ark, 1998; Gökmen ve ark, 2001).

Patulinle ilgili Güney Afrika, Brezilya, Küba, Türkiye, İsviçre, Belçika, İran ve İtalya'da farklı bilimsel çalışmalar yapılmıştır. Çoğunda tespit edilen miktar Avrupa Birliği'nin elma ürünleri için 50 µg/kg, bebek mamaları için 10

$\mu\text{g/kg}$ olarak koyduğu limitin altında kalmıştır. Sadece Türkiye ve İran'da limitlerin üzerinde patulin bulunmuştur (Iha ve ark, 2009).

Wu ve ark (2008), iki farklı ekstraksiyon metodu kullanarak patulin analizi üzerine çalışmışlardır. Patulin analizinde ekstraksiyon aşamasında yaygın olarak kullanılan sıvı sıvı ekstraksiyon yöntemi hem zaman alıcıdır hem de çok fazla kimyasal kullanılmaktadır. Ayrıca temizleme (clean up) aşamasında kullanılan sodyum karbonatın patulinin parçalanmasına neden olduğunu bildirmişlerdir. Yeni ve hızlı metotlara ihtiyaç olduğundan çalışmada klasik sıvı sıvı ekstraksiyonu ile matrikste katı faz ekstraksiyon yöntemini karşılaştırmışlardır. Çalışma sonucunda katı faz yönteminin geri kazanım oranlarının daha iyi olduğu görülmüştür. Aynı zamanda ekstraksiyonun daha kısa sürmesi ve çok daha az kimyasal kullanılmasının da diğer avantajları olduğunu bildirmişlerdir.

Sant Ana ve Rosenthal (2008), yaptıkları çalışmada elma suyu üretiminin tüm aşamalarını tek tek incelemişler ve patulin oluşumunu üretimin tüm basamaklarında tespit etmişlerdir. Hasat öncesi, hasatta ve hasat sonrası uygulamalarda hasar görmüş elmaların patulinin ana kaynağı olduğunu bildirmişlerdir. Elma suyunun filtrasyonu aşamasında diatoma toprağı kullanımını kritik nokta olarak tespit etmişlerdir.

Gökmen ve Acar (1998), Türkiye'deki 3 farklı üretici firmadan 215 elma suyu konsantresi örneği temin ederek ters farz kolon kullanarak HPLC sisteminde patulin analizi yapmışlardır. Suda çözünür katı madde oranları 69.6 ve 76.2 olan konsantreler 11.2 brikse seyreltilmiş ve analizleri yapılmıştır. Çalışma sonucunda örneklerin %11'inin Dünya Sağlık Örgütü (WHO)' nün belirlediği 50 $\mu\text{g/kg}$ limit seviyesinin üzerinde çıktığı belirtilmiştir. Aynı araştırmacıların bundan önceki çalışmalarında Türkiye'de tüketilen elma sularında patulin seviyesinin yüksek olduğu bildirilmiştir.

Cheraghali ve Mohammodi (2005), İran'daki perakendecilerden temin ettikleri 65 farklı örnekteki patulin miktarlarını TLC (ince tabaka kromatografisi) metodu kullanarak analiz etmişlerdir. Çalışma sonunda elma suyu örneklerinin %

33'ünde 50 µg/kg'dan daha yüksek patulin tespit etmişlerdir. Elma suyu konsantrelerinin ise % 56'sında 50 µg/kg'dan yüksek seviyede patulin bulmuşlardır.

Murillo ve Amezcua (2009), İspanya'daki değişik marketlerden aldıkları 100 elma suyu örneğinde patulin analizi yaparak insanların günlük tüketiminde ne kadar patulin aldıklarını araştırmışlardır. Klasik etil asetatlı ekstraksiyon metodu kullanarak HPLC-DAD cihazında analizleri yapmışlardır. 100 örnek içerisinde 11 tanesinin sonucu, patulin için yasal limit olan 50 µg/L seviyesinin üzerinde çıkmıştır. 34 örnekteki patulin miktarı LOD seviyesinin altında çıkmış, 55 örnekte ise yasal limiti geçmeyen seviyelerde bulunmuştur.

Morales ve ark (2010), elmada soğuk depolama süresince *Penicillium expansum* gelişiminde hasat sonrası teknolojilerin etkisi üzerine çalışmışlardır. Çalışmada genel hijyenik koşulların küf gelişimini etkilediği belirtilmiş ayrıca bir fungusit olan captan uygulamasının küf gelişiminin kontrolü üzerine etkisi olmadığı tespitine yer verilmiştir.

Gökmen ve ark (2001), yaptıkları çalışmada elma suyunda dört değişik durultma maddesinin (jelatin, bentonit, aktif kömür ve PVPP-Polivinilpolipirrolidone) patulin miktarına etkisini incelemişlerdir. Araştırmacılar elma suyundan patulinin uzaklaştırılmasında jelatin, bentonit ve aktif kömür uygulamalarının oldukça etkili olduğunu, ancak PVPP uygulamasının patulinin uzaklaştırılmasında herhangi bir etkisinin olmadığını bildirmişlerdir.

Morales ve ark (2007), elmada hasat sonrası patulin birikimi, kontrollü atmosferde depolama ve fungusit uygulamasının etkileri üzerine yaptıkları çalışmada 1 °C' de 2 farklı kontrollü atmosfer uygulamasında (2.5% O₂ ve 3.9% CO₂ (LOW); 1.5% O₂ ve 2.5% CO₂ (U-LOW)) *Penicillium expansum* gelişimini ve patulin oluşumunu incelemişlerdir. Kontrollü atmosferde soğukta depolanan elmalarda patulin bulunmadığını bildirmişlerdir. Çalışmada ayrıca folpet, thiabendazole ve imazalil'den oluşan fungusit karışımı ile muamele edilen elmalarda *Penicillium expansum* gelişimini incelemişlerdir. Yaygın olarak

kullanılan fungusitlere karşı *P. expansum*'un dirençli olması nedeniyle fungusit uygulamasının bozulmayı tamamen engellemediğini bildirmişlerdir. Ayrıca elmanın olgunluk derecesi arttıkça fungusitleri etkinliğinin de arttığını belirtmişlerdir.

Katerere ve ark (2008), yaptıkları çalışmada literatürde validasyonu yapılan tüm metotlar berrak ve bulanık meyve suları ve püreler için yapılmış olduğundan kurutulmuş elma halkalarında patulin analizi yaparak bu üründe ilk çalışma yapan araştırmacı olduklarını bildirmişlerdir. Patulin analizi için sıvı-sıvı ve katı faz ekstraksiyon metotlarının her ikisiyle de çalışmalar yapılmış ancak katı faz metodunun sonuçları kullanılmıştır. Geri kazanımlar ise 10 ppb konsantrasyonunda %53, 20 ppb ve 50 ppb konsantrasyonların da %63 olmuştur. Aynı araştırmacıların daha önce berrak elma suyunda yaptıkları çalışmalarda %77 ile %102 aralığında geri kazanımlar elde edildiği bildirilmiştir. Berrak elma suyuna göre bulanık elma suyunda geri kazanımın düşük olmasını patulinin katı kısımda bulunan proteine bağlanması ile açıklamaktadırlar. Analizi yapılan 8 endüstriyel üründen 2 tanesinde patulin tespit edilmiş ve bu değerler katı elma ürünlerindeki limit değer olan 25 ppb'nin altında bulunmuştur.

Moukas ve ark (2008), Yunanistan'daki marketlerden toplanan 90 adet meyve suyu örneğinde patulin analizi yapmışlar ve çalıştıkları bu örneklerden 23 elma suyunun Türkiye' den, 14 elma suyu ve 2 kayısı suyunun Çin'den ithal edildiğini ve örneklerdeki patulin miktarlarının 50 µg/L'nin altında tespit edildiğini bildirmişlerdir. Bu çalışmada ayrıca HPLC-DAD ve GC-MS cihazları kullanılarak analizler karşılaştırılmış ve sonuçta HPLC'de geri kazanım % 99.5 seviyelerinde sağlanırken GC-MS cihazında % 41.3'lerde geri kazanım elde etmişlerdir.

Kadalkal ve ark (2005), elma suyunda yaptıkları çalışmada, bakterilerde eser miktarda yer alan bir küf sterolu olan ergosterolün varlığının ortamdaki küf varlığı ile yakından ilişkili olduğunu bildirmişlerdir. Ergosterol küf miktarı hakkında bilgi verdiği için, varlığı ile patulin miktarı arasında ilişki kurularak

araştırma yapılmış çalışma sonunda patulin ve ergosterol miktarlarının orantılı olarak geliştiğini bildirmişlerdir.

Kadalkal ve ark (2003), elma suyu ve konsantresi üretiminde patulinin elmaların çürüme oranına bağlı olarak son ürüne geçme düzeyini tespit etmek amacıyla yaptıkları çalışmada; elmaları sağlam, % 30, % 60 ve % 100 çürük şeklinde sınıflandırmış ve berrak elma suyu üretimi gerçekleştirmişlerdir. Elma suyu üretiminde sağlam elmaların kullanıldığında patulin belirlenmemiş, % 30, % 60 ve % 100 oranında çürümüş elmaların kullanılması durumunda ise sırasıyla 36.2 – 360.1 ppb, 96.1 – 1153.2 ppb ve 66.7 – 564.7 ppb arasında değişen miktarlarda patulin tespit etmişlerdir. %100 çürümüş elmada patulin seviyesinin daha düşük olmasının nedenini elmanın çürüme sonrası doku kaybına uğraması ve patulin içeren bu kısmın yıkama suyuna geçmesiyle açıklamaktadırlar.

Yun ve ark (2008), sulu model sistemde patulinin parçalanmasında ortamda bulunan organik asit, aminoasit ve etanol varlığının etkilerini araştırmışlardır. 50 ppm patulin içeren örnekler polietilen tüplere 50 mL konulmuş ve 0.5, 1.0, 3.0 ve 5.0 kGy gama ışını verilerek patulin üzerine etkilerini incelemişlerdir. Çalışmada, araştırmacılar distile suda çözünen patulinin %99'dan fazla parçalanırken elma suyunda çözünen patulinin sadece %33 oranında parçalandığını bildirmişlerdir. Araştırmacılar patulinin düşük pH değerlerinde ısı ve kimyasal parçalanmaya çok dirençli olduğunu tespit etmişlerdir.

Beltran ve ark (2014), yaptıkları çalışma ile LC-MS/MS cihazında APCI ve ESI iyonlaştırma tekniklerini karşılaştırarak dört farklı elma matriksinde (elma, elma suyu, püre ve komposto) patulin analizi yapmışlardır. Çalışmada APCI ve ESI teknikleri çözücüdeki patulin standartlarının analizinde benzer sonuç vermesine rağmen matriksteki sonuçlar birbirinden farklılıklar göstermiştir. APCI yöntemi ile matriks etkisi daha az olmuş ve bu yöntemle daha iyi iyonlaştırma gerçekleşmiştir. Bu sayede elma suyunda dört kat seyreltme yapılarak direkt enjeksiyonla analiz yapılmıştır. Çalışma sonucunda hem sıvı hem de katı örneklerde aynı metodun kullanılabileceğinin uygun olduğu saptanmıştır.

Janotova ve ark (2011), gerçek üretim koşullarına benzer olarak tesis ettikleri elma püresi pilot üretiminde, işlem aşamalarında patulin miktarlarındaki değişimi tespit amaçlı bir çalışma yapmışlardır. Bu çalışmada patulinle kontamine edilmiş ve edilmemiş elmalar karıştırılarak buradan homojenize edilen elmalardan alınarak haşlama, pulp üretme, pastörizasyon, soğutma ve paketlenme aşamalarından geçirilmiştir. Daha sonra elde edilen sonuçlarda her aşamadaki patulin miktarı başlangıç miktarıyla kıyaslanmıştır. Çalışma sonucunda, pulp üretme aşamasındaki azalmanın %29 ile %80 aralığında gerçekleşerek en fazla patulinin bu aşamada azaldığını tespit etmişlerdir.

Patulinin LC-MS/MS cihazında analizi için yapılan çalışmada HPLC-DAD metodlarında kullanılan ekstraksiyon metodu değiştirilmeden uygulanmış ve hazırlanan ekstrakt doğrudan LC-MS/MS'e enjekte edilmiştir. Geliştirilen metod ile Brezilya'da piyasadan toplanan 36 adet elma ve 26 adet elma suyu örneği analiz edilmiştir. Analiz sonrası elmaların %30'unda, elma suyu içeren örneklerin %92.3'ünde tespit edilen patulin miktarı Brezilya'daki maksimum limit değerinin (50 µg/kg) üzerinde çıkmıştır (Dias ve ark, 2019). Bu çalışma dünyanın her tarafında patulinin bir sorun olarak karşımıza çıktığını göstermektedir.

Malezya'da gerçekleştirilen survey çalışmasında piyasadan alınan 56 meyve suyu örneğinde LC-MS/MS cihazında patulin ve 5-HMF (hidroksimetilfurfural) analizleri sonucunda örneklerin sadece %5'nin patulin ile kontamine olduğunun tespit edildiği ve tüm örneklerde Maillard reaksiyonu sonucu oluşan 5-HMF tespit edildiği bildirilmiştir (Lee ve ark, 2014).

QUECHERS ve katı faz ekstraksiyonu (SPE) birleştirilerek oluşturulmuş bir metodla ekstrakte edilen 135 adet meyve örneğinin LC-MS/MS cihazında patulin analizi gerçekleştirilmiştir. Elma, armut, böğürtlen, muz, kayısı, erik ve şeftaliden oluşan örneklerden sadece armut ve elma örneklerinin patulinle kontamine olduğu tespit edilmiştir. Diğer meyvelerde de patulin varlığına rastlanan çalışmalar olsa da esas olarak patulinin elma ve armutta olduğu bildirilmiştir.

Beslenmede patuline maruz kalınmasında en önemli kaynağın elma ürünleri ve elma suyu olduğu bilinmektedir (Vaclavikova ve ark, 2015).

Meyveleri meyve suyuna veya başka bir ürüne işlerken çürük kısım kesilip uzaklaştırılsa da küf meyvedeki çürüğün etrafını da kontamine ettiği için belli bir kısma kadar patulin bulunabilmektedir. Çürük armut örneğinde patulin dağılımını tespit etmek amacıyla modifiye edilmiş QUECHERS ekstraksiyonu ile örnekler çalışılarak LC-MS/MS cihazında analiz edilmiş ve örneklerdeki çürümüş bölgeyi kesip atmanın patulini yok etmediği sonucuna varılmıştır. Çürük bölgede en yüksek olmak üzere, çürük kısmın 10 mm'lik çevresine kadar patulin tespit edilmiştir. Çalışma verilerine göre, 5 mm'lik çapta çürük bulunan meyvede 20 mm'lik kısmına kadar *P. expansum* izole edilmiş, patulin tespit edilmemiştir. 10 mm'lik çürük olan meyvede 30 mm'ye kadar *P. expansum* izole edilmiş, patulin tespit edilmemiştir. 30 mm çapında çürük bulunan meyvede ise 40 mm'lik kısma kadar küf izole edilirken patulin tespit edilmediği bildirilmiştir. 30 mm'den büyük olan çürüklerde ise meyvenin tamamının atılması gerektiği bildirilmektedir. Çalışma verileri armut dokusuna *P. expansum*'un patulinden daha hızlı bir şekilde yayıldığını göstermektedir (Wei ve ark, 2017).



3. MATERYAL VE METOT

3.1. Materyal

3.1.1. Elma ve Elma Suyu Örnekleri

Analizlerde kullanılan örnekler, Mersin’de Şekil 3.1’de genel görünümü verilen meyve suyu konsantresi üretimi yapan fabrikadan temin edilmiştir. Fabrika konsantre elma suyu üretimi için elma alımına Eylül ayının ortalarında başlamakta ve Ocak ayına kadar müşterinin talebine göre üretim yapmaktadır. Elmalar fabrikaya çeşitli bölgelerden karışık olarak gelmektedir. Çalışmada kullanılan elma ve üretim aşamalarından alınan elma suyu örnekleri, 2012 yılı sezonunda Eylül ve Kasım arasındaki üretimler sırasında temin edilmiştir. Çalışma fabrika koşullarında yapıldığı için gerçek bir ticari üretimi temsil etmektedir.



Şekil 3.1. Örnek temin edilen fabrikadan genel görünüm

Elma suyu konsantresi üretiminde bahçeden hasat edilen elmalar fabrikaya dökme olarak nakliye edilmekte ve içi su dolu boşaltma kanallarına döküldükten sonra fabrikaya su kanalı ile taşınmaktadır (Şekil 3.2). Taşıma bandı ile işleme hattına alınan elmalar basınçlı su püskürtülerek yıkanmaktadır. Daha sonra üretime uygun olmayan ıskarta çürük meyveler, yaprak, dal parçaları ve yabancı maddeler seçme ayıklama bantlarında ayıklanmaktadır. Ayıklanan meyvelere yeniden yıkama işlemi uygulanarak çekiçli tip öğütme değirmenine alınır. Meyve değirmeninde öğütülen meyveler mayşe halini almaktadır.

Elmalar değirmende mayşe haline getirildikten sonra hidrolik pres ile 5 bar basınçla preslenir (Bucher HPX5005İ). Presleme ile mayşedeki sıvı faz elma suyu olarak ayrılır ve sarsak eleğe gönderilerek kaba, katı parçalardan ayrılır. Daha sonra 90-95 °C'de borulu pastörizatörde 4 dakika pastörizasyon uygulanmakta ve aroma ayrıldıktan sonra elma suyu durultma tanklarına geçmektedir. Hazırlanan pektolitik ve amilaz enzimleri ile muamele edildikten sonra jelatin, bentonit eklenerek durultma işlemi yapılır. Daha sonra ultrafiltrasyon işlemi uygulanır. Renk açmak için aktif karbon eklenerek sonrasında tanbur filtrede aktif karbon uzaklaştırıldıktan sonra kieselguhr filtreden ve plakalı filtreden (parlatma filtresi) geçirilir. Parlatma filtresinde K7 ve K10 tipi filtre kartonları kullanılmaktadır. Bu filtreler ile ultra ince partiküllerin tutulması sağlanarak yüksek seviyede berraklaştırılmış elma suyu elde edilir. Filtreden sonra evaporatöre geçen meyve suyu uygun konsantrasyona (68- 70 °Bx) getirildikten sonra soğutularak konsantre dolum makinesine geçer ve nonseptik olarak 220 L'lik bidonlarda ambalajlanır.

Fabrikada elma boşaltma kanalının fotoğrafı Şekil 3.2.'de gösterilmiştir.



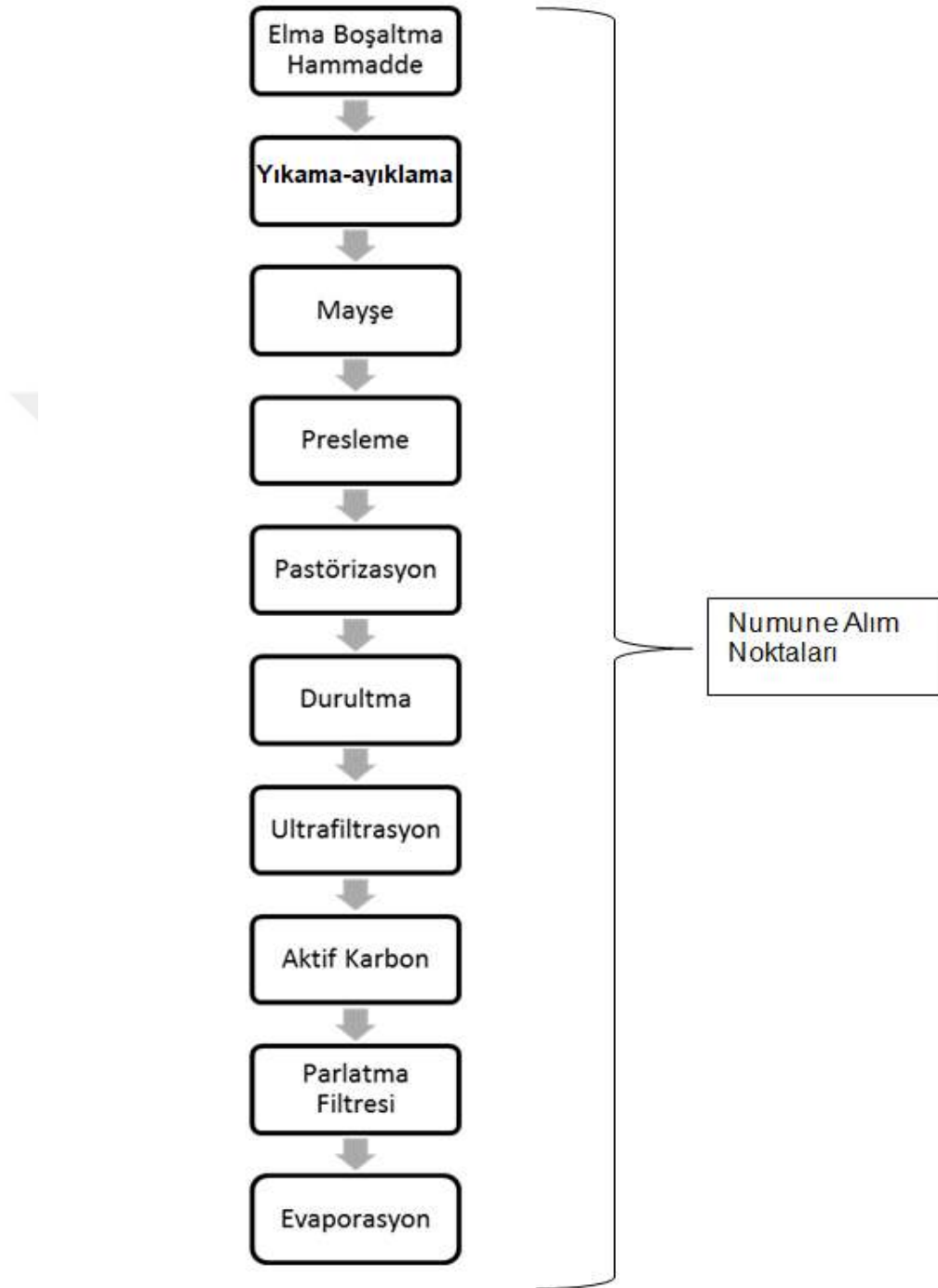
Şekil 3.2. Fabrikaya kamyonlarla gelen elmaların su kanalına boşaltılması

Elma suyu konsantresi üretim aşamaları ve numune alma noktaları Şekil 3.3'te gösterilmiştir. Şekil 3.3'te belirtilen 10 farklı üretim aşamasından (ham madde, yıkama-ayıklama, öğütme (mayşe), pres, pastörizasyon, durultma, ultrafiltrasyon, aktif karbon, parlatma filtresi ve evaporasyon) 10 ayrı üretim gününde 2 paralel olmak üzere toplam 200 örnek alınmıştır.

Örneklerin alınma tarihleri şu şekildedir;

1.Üretim 03.10.2012, 2.Üretim 08.10.2012 3.Üretim 09.10.2012, 4.Üretim 10.10.2012, 5.Üretim 12.10.2012, 6.Üretim 16.10.2012, 7.Üretim 19.10.2012, 8.Üretim 20.10.2012, 9.Üretim 22.10.2012 ve 10.Üretim 03.11.2012'dir.

Üretimde ham madde olarak kullanılan elmalar 1.üretim günü Doğu Anadolu Bölgesinden, 2.üretim günü Karadeniz Bölgesinden, diğer üretim günlerinde ise Akdeniz ve İç Anadolu bölgelerinden karışık olarak temin edilmiştir.



Şekil 3.3. Elma suyu konsantresi üretim aşamaları ve numune alma noktaları

Örnekler analizler öncesi -18 °C’de derin dondurucuda saklanmıştır. Pestisit analizlerinde örneklerin ekstraksiyonu için QUECHERS ekstraksiyon metodu kullanılmış (AOAC, 2007), ekstrakte edilen örnekler LC-MS/MS (API 3200, 2007) cihazında okutulmuş ve 212 adet pestisit analizleri yapılmıştır. Analizi yapılan 212 adet pestisit listesi Çizelge 3.1’de verilmiştir.

Çizelge 3.1. Analizi yapılan pestisit etken maddeleri

Sıra No	Pestisit Adı	Sıra No	Pestisit Adı
1	2,4 D	107	Haloxyp-R-methyl
2	Abamectin	108	Heptenofos
3	Acephate	109	Hexaflumuron
4	Acetamiprid	110	Hexythiazox
5	Acetochlor	111	Imazalil
6	Acibenzolar-S-methyl	112	Imazamox
7	Alachlor	113	Imazapyr
8	Aldicarb	114	Imazethapyr
9	Aldicarb sulfone	115	Iodosulfuron-methyl
10	Aldicarb sulfoxide	116	Isoxaflutole
11	Amitraz	117	Imidacloprid
12	Antu	118	Ioxynil
13	Atrazine	119	Iprodione
14	Azadirachtin	120	Kresoxim methyl
15	Azimsulfuron	121	Lenacil
16	Azinphos ethyl	122	Linuron
17	Azinphos methyl	123	Lufenuron
18	Azoxystrobin	124	Malathion
19	Benalaxyl	125	MCPA
20	Benfurocarb	126	Mecarbam
21	Benomyl	127	Mefenpyr-diethyl
22	Bensulfuron methyl	128	Mesotrione
23	Bentazone	129	Metalaxyl methyl
24	Bifenazate	130	Metamitron
25	Boscalid	131	Metconazole
26	Bromoconazole	132	Methiocarb

Çizelge 3.1. devamı

27	Bromoxynil	133	Methocrifos
28	Buprimate	134	Methomyl
29	Buprofezine	135	Methoxyfenozide
30	Carbaryl	136	Metolachlor
31	Carbendazim	137	Metribuzin
32	Carbofuran	138	Metsulfuron-methyl
33	Carbosulfan	139	Molinate
34	Carboxin	140	Monocrotophos
35	Carfentrazone ethyl	141	Monolinuron
36	Chlorpyrifos ethyl	142	Nicosulfuron
37	Chlorfentezine	143	Nuarimol
38	Chlorfluazuron	144	Omethoate
39	Chlormequatchloride	145	Oxadixyl
40	Chlorsulfuron	146	Oxamyl
41	Clethodim	147	Paraoxon ethyl
42	Clodinafop-propargyl	148	Penconazole
43	Clopyralid	149	Pendimethanil
44	Cloridazone	150	Phenmedipham
45	Clothianidin	151	Phenthoate
46	Cycloate	152	Phosalone
47	Cyhalofop buthyl	153	Phoshamidone
48	Cymoxanil	154	Phosmet
49	Cyproconazole	155	Pirimicarb
50	Cyprodinil	156	Pirimiphos methyl
51	Dazomet	157	Prochloraz
52	Deltamethrin	158	Profenofos
53	Demeton-s-methyl	159	Profoxydim
54	Diafenthiuron	160	Promecarb
55	Dicamba	161	Prometryn
56	Dichlofluanide	162	Propamocarb
57	Dichlorvos	163	Propaquizafop
58	Diclofop methyl	164	Propargite
59	Dicrotophos	165	Propazine
60	Diethofencarb	166	Propiconazole

Çizelge 3.1. devamı

61	Difeconazole	167	Propoxur
62	Diflubenzuron	168	Propyzamide
63	Dimethenamid	169	Prothiophos
64	Dimethoate	170	Pymetrozine
65	Dimethomorph	171	Pyraclostrobin
66	Dimethylaniline,2,4	172	Pyraflufen-ethyl
67	Dimethylphenylformamide,2,4	173	Pyridaben
68	Dimethylphenyl-N-methylformamidine,N-2,4	174	Pyridafenthion
69	Diniconazole	175	Pyridate
70	Dinocap	176	Pyriproxyfen
71	Diphenamid	177	Pyrizaphos
72	Diphenylamine	178	Quizalofop-p-ethyl
73	Dithianon	179	Rimsulfuron
74	Diuron	180	Sethoxydim
75	Epoxiconazole	181	Simazine
76	EPTC	182	Spinosad
77	Ethalfuralin	183	Spirodiclofen
78	Ethiofencarb	184	Spiroxamine
79	Ethofenprox	185	Sulfosulfuron
80	Ethofumesata	186	Tebuconazole
81	Etoxazole	187	Tebufenozide
82	Fenamidone	188	Tebufenpyrad
83	Fenamiphos sulfone	189	Tepraloxym
84	Fenamiphos sulfoxide	190	Terbuthylazine
85	Fenarimol	191	Terbutryn
86	Fenazaquin	192	Thiacloprid
87	Fenbuconazole	193	Thiamethoxam
88	Fenbutatine oxide	194	Thifensulfuron-methyl
89	Fenhexamide	195	Thiobencarb
90	Fenoxaprop-p-ethyl	196	Thiodicarb
91	Fenoxycarb	197	Thiometon
92	Fenpropathrin	198	Thiophonate methyl
93	Fenpyroximate	199	Tiabendazole

Çizelge 3.1. devamı

94	Fipronil	200	Tolyfluanide
95	Fluazifop p-buthyl	201	Tralkoxydim
96	Fluazinam	202	Triadimefon
97	Flufenoxuron	203	Triadimenol
98	Fludioxonil	204	Triallate
99	Flurochloridone	205	Triasulfuron
100	Flusilazole	206	Triazophos
101	Flutriafol	207	Tribenuron methyl
102	Famoxadone	208	Trichlorfon
103	Formetanate hydrochloride	209	Trifloxystrobin
104	Fosthiazet	210	Triflumizole
105	Furathiocarb	211	Triticonazole
106	Haloxyp-etoxy ethyl	212	Zoxamide

3.1.2. Pestisit ve Patulin Standartları

Pestisit standartları Dr. Ehrenstorfer (Ausborg, Almanya) firmasından 10 ng/mL konsantrasyonlarında sıvı olarak temin edilmiştir. Patulin standardı ise %98 saflıkta P1639 kodlu Sigma Aldrich (Natick, MA, USA) firmasından sağlanmıştır.

3.1.3. Kimyasal Maddeler

Kullanılan kimyasal maddeler kromatografik saflıkta olup, asetonitril ve metanol Merck (Darmstadt, Almanya), asetik asit Riedel-de Haen (Almanya), sodyum asetat Alfa Aesar (Karlsruhe, Almanya), susuz magnezyum sülfat Sigma Aldrich (St.Louis, USA), primer sekonder amin (PSA) Supelco (Bellefonte, USA) ve amonyum format Fluka (Steinheim, USA) firmasından temin edilmiştir.

3.2. Metot

3.2.1. Pestisit Analizleri

3.2.1.1. Pestisit Standartlarının Hazırlanması

Bu çalışmada kullanılan pestisit etken maddelerinin saf standartları asetonitrilde çözünmüş, 10 mg/L konsantrasyonunda stok çözelti olarak temin edilmiştir. Daha sonra 1 mg/L konsantrasyonunda ara stoklar hazırlanmış ve çalışma standartları, bu standartlardan matriks match (matriks uyumlu) yöntemi ile daha önceden ekstraksiyonu yapılan pestisit içermeyen elma kullanılarak hazırlanan elma matriksi ile seyreltilmiştir. Metotların ve cihaz koşullarının optimizasyonu için öncelikle etken maddelerinin her biri ayrı ayrı cihaza enjekte edilerek cihaz parametreleri tespit edilmiştir. LC-MS/MS cihazında analiz edilen etken maddeler işlem kolaylığı için 2 farklı miks haline getirilerek her bir pestisit için kalibrasyon grafikleri çizilmiştir.

3.2.1.2. Pestisit analizi için örneklerin ekstraksiyonu

Pestisit analizlerinde örneklerin ekstraksiyonu için hızlı, kolay, ucuz, etkili, sağlam ve güvenli terimlerini içeren QUECHERS metodu kullanılmıştır (AOAC 2007). Kullanılan ekstraksiyon metodu günümüzde çoklu pestisit analizlerinde en yaygın kullanılmakta olan metottur.

Analiz için üretim aşamalarından alınan örnekler iki paralel olarak ekstrakte edilmiştir.

Ham madde analizi için bütün meyve olarak alınan yaklaşık 2 kg'lık elmaların tamamı ev tipi mutfak robotunda (Arnica Prokit 444) parçalanarak homojenize edilmiştir. Mayşe halini aldıktan sonraki aşamalardan alınan örnekler kapları çalkalandıktan sonra tartım işlemine geçilmiştir. Homojenize örnekten $15 \text{ g} \pm 0.05$ yaklaşık olarak 50 mL' lik poli propilen santrifüj tüpüne tartılmıştır. Üzerine %1 asetik asit içeren asetonitrilden 15 mL eklendikten sonra tüpün kapağı kapatılarak aşağı yukarı dikey bir şekilde 1 dakika kuvvetlice çalkalanmıştır. Üzerine 6 g susuz magnezyum sülfat, 1.5 g sodyum asetat karışımı eklenmiştir.

Tüm kristal yapılar, örnek ve çözücü homojen şekilde karışımaya kadar elle çalkalandıktan sonra 5000 rpm’ de 3 dakika santrifüj (Eppendorf 5804) edilmiştir. Üst sıvı fazdan 2 mL alınarak PSA (primer sekonder amin) ve susuz magnezyum sülfat içeren santrifüj tüpüne eklenmiştir (1 mL ekstrakt için 50 mg PSA+ 150 mg susuz magnezyum sülfat kullanılmıştır). Tüpün kapağı kapatılarak toz karışım sıvının içinde tamamen dağılana kadar vortekste karıştırılmış daha sonra 3 dakika 5000 rpm’ de santrifüj edilmiştir. Üst faz viallere alınmış ve LC-MS/MS cihazında okutulmuştur.

3.2.1.3. LC-MS/MS Cihaz Koşulları

Pestisitlerin tayininde AB SCIEX marka API 3200 Model LC-MS/MS cihazı kullanılmıştır. Cihazda iyonlaştırma tekniği olarak elektrosprey iyonizasyon (ESI) kullanılmıştır. LC-MS/MS cihaz çalışma koşulları Çizelge 3.2’de verilmiştir.

Çizelge 3.2. LC-MS/MS cihaz koşulları

LC-MS/MS modeli	: Shimadzu 20A Serisi HPLC (Japonya), API 3200 (AB- SCIEX, Kanada) Üçlü Quadropol sistemi
Akış hızı	: 0.25 ml/dak
Enjeksiyon miktarı	: 10 µl
Kolon	: Synergi 4u Fusion – RP 80A
Analiz Süresi	: 20 dak.
Mobil faz	: A: Methanol +50 mM Amonyum Format B: Su + 50 mM Amonyum Format

LC-MS/MS cihazı LC kısmına ait zaman ve mobil fazların akış programı Çizelge 3.3’de verilmiştir.

Çizelge 3.3. LC-MS/MS zaman programı

Zaman	Mobil faz B (%)	Mobil faz A (%)
5	20	80
8	90	10
14	90	10
15	20	80
20	20	80

LCMSMS cihazında metot optimizasyonu için, sertifikalı standart madde enjeksiyonu yapılarak her bir pestisite ait Q1(iyonlaşmış ana molekül), Q3 (parçalanma iyonları) ve bu iyonlara ait enerji değerleri tespit edilmiş ve MRM (Multiple Reaction Monitoring; çoklu reaksiyon izleme yani bir analiz için yapılan işlemin çoklu parçalanma iyonu için gerçekleştirilmesi) metodu için parametreler belirlenmiştir. Oluşturulan MRM metoduna ait parametreler ve analizi yapılan 212 adet pestisite ait iyon geçiş parametreleri listesi EK-1’de verilmiştir.

Ekteki her bir pestisit için Q1 değerleri kantifikasyon, Q3 değerleri doğrulama için kullanılmıştır.

3.2.1.4. Pestisit Analizleri Metot Doğrulama Çalışmaları

Avrupa Komisyonu Sağlık ve Gıda Güvenliği Genel Müdürlüğü tarafından yayınlanan “Gıda ve Yemlerde Pestisit Kalıntıları ve Analizleri İçin Analitik Kalite Kontrol ve Metot Validasyonu Prosedürleri (SANTE/12982/2019) “dokümanı ülkemizde Tarım ve Orman Bakanlığı’nca tercüme edilerek temel rehber doküman olarak yayınlanmıştır.

Dokümanda belirtildiği üzere “metot kapsamındaki tüm bileşikler için, tekrarlanabilirlik $RSDr \leq \%20$ olmak üzere, kabul edilebilir geri kazanımlar $\%70-120$ aralığındadır. LOQ, bu metot performans kabul kriterlerini karşılayan, validasyonun en düşük zenginleştirme (spike) düzeyidir. $\% 70-120$ aralığı dışındaki

geri kazanım oranları, tutarlı olduğu ($RSD \leq 20\%$) ve sebebi açıkça ortaya konduğu (örneğin ayırma aşamasında analit dağılımı sebebiyle) sürece kabul edilebilir, ancak ortalama geri kazanım değeri % 30'un altında ya da % 140'ın üzerinde olmamalıdır. Ancak bu gibi durumlarda geri kazanım düzeltilmesi gerekir ya da mümkünse daha doğru bir metot kullanılmalıdır. Devam eden metot validasyonu/doğrulamasından elde edilen laboratuvar içi tekrarüretilebilirlik $RSD_R \leq \%20$ olmalıdır.”

Metot çalışmalarında validasyon ve verifikasyon (doğrulama) olmak üzere iki kavram kullanılmaktadır. Bir metodun amacına uygunluğunu göstermek, metodu geçerli kılmak için yapılan çalışmalar metot validasyonu olarak adlandırılmaktadır.

Tez çalışması kapsamındaki pestisit ve patulin analizleri için standart metotlar kullanıldığından verifikasyon (doğrulama) çalışması yapılmıştır.

Tekrarlanabilirlik (r): Aynı numune, aynı uygulayıcı, aynı cihaz, aynı laboratuvar gibi tekrarlanabilirlik koşulları altında kısa zaman aralıklarıyla yapılan iki analiz sonucu arasındaki (genellikle % 95 olan belirli bir güven aralığında) mutlak farkı göstermektedir.

Tekrarüretilebilirlik (R): yani aynı numunede, aynı metot kullanılarak, ancak farklı laboratuvarlardaki uygulayıcılar tarafından yapılan iki analiz sonucu arasındaki (genellikle % 95 olan belirli bir güven aralığında) mutlak farktır.

Tekrarlanabilirlik ve tekrarüretilebilirlik verilerindeki standart sapma relatif standart sapma (RSD) olarak ifade edilir. RSD hesaplamaları aşağıdaki eşitliklerde gösterilmiştir.

RSD_r = Tekrarlanabilirlik koşulları altında elde edilen sonuçlardan hesaplanan relatif standart sapma,

$$RSD_r = s_r / x_{ort} * 100$$

s_r = Tekrarlanabilirlik koşulları altında elde edilen sonuçlardan hesaplanan standart sapma

RSD_R = Tekrarüretilebilirlik koşulları altında elde edilen sonuçlardan hesaplanan relatif standart sapma,

$$RSD_R = s_R / x_{ort} * 100$$

s_R = Tekrarüretilebilirlik koşulları altında elde edilen sonuçlardan hesaplanan standart sapma,

x_{ort} = Sonuçların aritmetik ortalaması

Elma ve elma suyu örneklerini temsilen elmada pestisit analizleri için uluslararası standart bir metot analiz metodu (Anon., 2007) kullanıldığından laboratuvar koşullarında doğrulanması amacıyla verifikasyon çalışmaları yapılmıştır. Metot performans kriterlerini doğrulamak amacıyla aşağıdaki çalışmalar yapılmıştır;

- Doğrusallık
- Tespit/Ölçüm Limiti (LOD, LOQ)
- Gerçeklik (Geri Kazanım)
- Doğruluk (Kesinlik)
 - Tekrarlanabilirlik
 - Tekrarüretilebilirlik

Geri kazanım çalışmalarında kullanılmak üzere piyasadan temin edilen elma homojen hale getirildikten sonra pestisit analizi yapılmıştır. Analiz sonrası taraması yapılan pestisitler tespit edilmemiştir. Bu örnek geri kazanım çalışmaları için kör olarak kullanılmıştır. Geri kazanım için 15 g homojenize edilmiş örnek tartılmış ve analiz sonrası hedeflenen miktarlara uygun sertifikalı pestisit standart karışımı eklenerek ekstraksiyona devam edilmiştir. Ekstraksiyonu yapılan örnekler viallere alınmış ve LC-MS/MS cihazında okutulmuştur. Analiz sonucu elde edilen verilerle % geri kazanım ve relatif standart sapma değerleri hesaplanmıştır.

Doğrusallık: Verifikasyon çalışmasında referans olarak alınan SANTE/12682/2019 sayılı belgeye göre; uygun bir kalibrasyon fonksiyonu için en az üç konsantrasyonda çalışılarak kalibrasyon grafiği oluşturulmalıdır. Kalibrasyon standartlarının kalibrasyon fonksiyonu kullanılarak hesaplanan konsantrasyonları, gerçek konsantrasyonlardan $\pm \%20$ 'den fazla sapma göstermemelidir (Madde C17).

Çalışmamızda; LC-MS/MS cihazında 5 noktalı olarak 10, 20, 30, 40 ve 100 $\mu\text{g/kg}$ konsantrasyonlarında kör (blank) elma kullanılarak matriks uyumlu (matrix match) yöntem ile kalibrasyon grafiği oluşturulmuştur. Matriks etkisini dengelemek amacıyla yapılan bu uygulama için, kör olarak kullanılan elmanın ekstraksiyonu yapılmış elde edilen ekstrakt ile pestisit standartları seyreltilerek kalibrasyon serisi hazırlanmıştır. Pestisitlere ait kalibrasyon fonksiyonlarının sapma değerleri $\%20$ 'nin altında olmuştur.

Tespit/Ölçüm Limiti (LOD, LOQ): Doğrulama (verifikasyon) çalışmasında referans olarak alınan SANTE/12682/2019 sayılı belgeye göre metot kapsamındaki tüm pestisitler için tekrarlanabilirlik $\text{RSDr} \leq 20$ olmak üzere, kabul edilebilir geri kazanımlar $\%70$ - 120 aralığında olmalıdır. Ölçüm limiti (LOQ) değeri olarak ise metot performans kriterlerini karşılayan en düşük doğrulanmış spike düzeyi olarak tanımlanmaktadır (Madde G6).

Doğrulama (verifikasyon) çalışmaları en düşük 10 ppb seviyesinde yapıldığı için, çalışılan tüm pestisitlerin LOQ değeri 10 ppb olarak alınmıştır.

Gerçeklik ve Doğruluk (Kesinlik): Verifikasyon amacıyla 10 $\mu\text{g/kg}$ ve 50 $\mu\text{g/kg}$ konsantrasyonunda geri kazanım yapılmıştır. Geri kazanım verileri üzerinden tekrarlanabilirlik ve tekrarüretilebilirlik değerleri hesaplanmıştır.

Homojenize edilmiş kör(blank) elma örneğinden 15 g tartılmış ardından 10 $\mu\text{g/kg}$ ve 50 $\mu\text{g/kg}$ olacak şekilde pestisitler miks halinde eklenerek (spike) ekstraksiyona devam edilmiştir. Tekrarlanabilirlik için her bir konsantrasyonda 5'şer adet, tekrarüretilebilirlik için ise 4 farklı günde 1'er adet olmak üzere geri kazanım çalışmaları yapılmıştır.

Tekrarlanabilirlik, tekrarüretilebilirlik ve geri kazanım çalışmalarının tamamında hesaplanmış olan % RSD_r ve % RSD_R (relatif standart sapma) değerleri %20'den küçük olması gerekliliği analiz kapsamındaki tüm pestisit etken maddeleri için sağlanmıştır.

Çalışma sonucu elde edilen verilerle hesaplanan tekrarlanabilirlik % RSD_r ve geri kazanım değerleri Çizelge 3.4'te verilmiştir. Tekrarüretilebilirlik % RSD_R, değerleri ise Çizelge 3.5'de verilmiştir.

Çizelge 3.4. Pestisitlerin tekrarlanabilirlik %RSD_r ve gerçeklik (geri kazanım) değerleri

SIRA NO	ANALİT	10 ppb		50 ppb	
		% Geri kazanım	% RSD	% Geri kazanım	% RSD
		70-120	<20	70-120	<20
1	2,4D	86.2	15.2	100.3	14.9
2	Abamectin	101.2	2.6	100	12.4
3	Acephate	109.4	12.1	95.7	8
4	Acetamiprid	107.8	16.4	83.4	12.2
5	Acetochlor	84.2	15.7	99.4	5.9
6	Acibenzolar-S-methyl	97	12	93.9	10.9
7	Alachlor	112.8	4.1	94.1	11
8	Aldicarb sulfone	116.4	2.2	84.6	12.8
9	Aldicarb sulfoxide	100	10.3	112	3.7
10	Aldicarb	87.6	17.8	84	13.7
11	Amitraz	83.8	19.3	96.6	13
12	Antu	77.6	5.9	95.8	13.1
13	Atrazine	103.6	10.9	79.9	7.4
14	Azadirachtin	98.4	14.7	93.1	10.8
15	Azimsulfuron	90.8	8.3	93	13
16	Azinphos ethyl	82.2	16.7	100.2	15
17	Azinphos methyl	113.8	3.2	77.6	7.2
18	Azoxystrobine	98.6	20	103.3	8.4

Çizelge 3.4. devamı

19	Benalaxyl	79.4	16.6	101.6	11.1
20	Benfurocarb	94	18.8	95.4	13.9
21	Benomyl	99.8	9.5	96.7	14.1
22	Bensulfuron methyl	86	15.5	99.7	8.2
23	Bentazone	93.4	17.2	103.6	5.9
24	Bifenazate	105.8	12.4	100.2	13.9
25	Boscalid	100.8	8.8	103.7	5.2
26	Bromoconazole	97.2	12.3	100.7	6.7
27	Bromoxynil	85.6	15.1	87.6	9.6
28	Buprimate	93.4	16.6	97.2	6.9
29	Buprofezine	86	16.3	110.9	7.5
30	Carbaryl	83.4	18.5	93.3	14.5
31	Carbendazim	110.2	4.9	76.9	7.5
32	Carbofuran	86.2	17.9	102.2	9.8
33	Carbosulfan	111	12.7	80.2	5.1
34	Carboxin	90.6	14.8	78.8	6.2
35	Carfentrazone ethyl	112	11.1	90.4	20
36	Chlorpyrifos ethyl	78.4	11	82.4	11
37	Chlofentezine	98	13.8	84.2	10.4
38	Chlorfluazuron	91.6	17.8	104	9.3
39	Chlormequatchloride	113.6	6.9	73.8	5.1
40	Chlorsulfuron	100.8	10.3	83.4	8.9
41	Clethodim	92.8	9.3	82.5	13.2
42	Clodinafop-propargyl	92.2	15.2	101.1	7
43	Clopyralid	85.6	21.5	104.1	13.7
44	Cloridazone	102	7.9	75.9	6.4
45	Clothianidin	101.6	16.2	80.2	2.5
46	Cycloate	99.6	8.7	99.2	1.9
47	Cyhalofop buthyl	80	6.8	108.8	3.6
48	Cymoxanil	113.2	8.2	85.6	9
49	Cyproconazole	91	19.6	89.6	13.4
50	Cyprodinil	91.8	16.3	100.1	10.2

Çizelge 3.4. devamı

51	Dazomet	79.8	7.4	99.3	4.9
52	Deltamethrin	83.2	12.9	100.2	9
53	Demeton s methyl	100.4	17.1	76.4	6.3
54	Diafenthuron	102.2	7.2	107.5	9.5
55	Dicamba	92.6	4.5	101	6.7
56	Dichlofluanide	99.8	16.8	103.4	10.2
57	Dichlorvos	98.2	12.1	80.9	5.5
58	Diclofop methyl	114.2	2.7	102	19
59	Dicrotophos	94	10.6	94.5	6.2
60	Diethofencarb	99.8	6.7	108.2	5.2
61	Difeconazole	91	13.3	100.1	11.4
62	Diflubenzuron	94.2	19.2	106	14.3
63	Dimethenamid	90.4	10.6	85.7	15.7
64	Dimethoate	101	11.9	94.6	15.4
65	Dimethomorph	92.4	18.7	77	6
66	Dimethylaniline,2,4	91.6	19.9	108.8	6.1
67	Dimethylphenylformamide,2,4	104.8	8.5	109.7	9.4
68	Dimethylphenyl-N-Methylformamidine,N-2,4	106	13.2	109.2	5.3
69	Diniconazole	100.2	12.7	107.9	7.7
70	Dinocap	107.8	12.8	68.6	39
71	Diphenamid	98.6	11.4	100.8	8.6
72	Diphenylamine1	80.8	8.2	110.5	8.3
73	Dithianon	97.2	13.1	108.2	6.6
74	Diuron	114.4	7.2	59.3	43.1
75	Epoxiconazole	88.4	5.5	114.8	5.5
76	EPTC	82.6	7.5	91.5	16.1
77	Ethalfuralin	103	17.9	105.4	9.5
78	Ethiofencarb	96.2	10.9	75.3	6.4
79	Ethofenprox	106.2	12.6	104.6	8.8
80	Ethofumesata	111.4	4.6	79.6	9.4
81	Etoxazole	81.8	12.7	84.6	18.2

Çizelge 3.4. devamı

82	Fenamidone	89.6	19.2	109.9	6.1
83	Fenamiphos sulfone	83.8	15	95.6	14.8
84	Fenamiphos sulfoxide	96.2	11.8	74.1	17
85	Fenarimol	83.6	10.9	105.6	12.1
86	Fenazaquin	100	12.2	98.8	7.2
87	Fenbuconazole	111	7.5	93.1	13.6
88	Fenbutatine oxide	107.6	11.6	87.2	19.7
89	Fenhexamide	89.6	11.7	95.2	8
90	Fenoxaprop-p-ethyl	104.6	11.7	104	10.7
91	Fenoxycarb	80.2	11.3	110.4	9.1
92	Fenpropathrin	109.8	7.6	75	4.3
93	Fenpyroximate	94	9.4	79.5	10.2
94	Fipronil	98.6	17.9	89.3	12.1
95	Fluazifop p-buthyl	95	9.1	91.2	14.1
96	Fluazinam	97.6	18	104	10.2
97	Flufenoxuron	92.2	19.6	86	16.3
98	Fludioxonil	102.8	16.4	102.6	10
99	Flurochloridone	91.4	13.8	80.4	16.5
100	Flusilazole	98.4	18.7	101.6	18.9
101	Flutriafol	105.4	17.6	100.3	4.1
102	Famoxadone	107	8.2	103	11.9
103	Formetanate hydrochloride	89.6	14.1	105.7	7.6
104	Fosthiazet	89	14.7	105.2	12.2
105	Furathiocarb	95.2	17.2	107.4	9
106	Haloxifop-etoxy ethyl	83.6	16	100.6	8.7
107	Haloxifop-R-methyl	113.8	6.7	83.3	12.6
108	Heptenofos	89.4	17.4	114	3
109	Hexaflumuron	80	12.8	98.2	6.5
110	Hexythiazox	108.6	5.2	100.4	16
111	Imazalil	98.4	13.9	102.8	15.1
112	Imazamox	102.4	7.7	83.4	19
113	Imazapyr	81.4	9.5	87.3	9.3

Çizelge 3.4. devamı

114	Imazethapyr	92	19.8	99.3	9.5
115	Iodosulfuron-methyl	84.4	8.3	101.7	4.1
116	Isoxaflutole	90.2	11.8	111.8	8.7
117	Imidacloprid	78	7.5	113.6	5.2
118	Ioxynil	96.8	7.7	113.4	3.6
119	Iprodine	85.4	5.3	103.9	12.7
120	Kresoxim methyl	101.4	11.6	93.4	8.5
121	Lenacil	99.4	4.2	98.8	15.7
122	Linuron	90.2	17.3	80.7	9.3
123	Lufenuron	100.2	4.2	78.7	9
124	Malathion	90.6	19.6	94.9	15.7
125	MCPA	99	13.2	96.7	14.7
126	Mecarbam	92.2	11.9	88.7	5.5
127	Mefenpyr-diethyl	100	18.7	92.8	15.1
128	Mesotrione	100.2	18.6	91.8	13.5
129	Metalaxyl methyl	77.6	2.2	96.2	3.4
130	Metamitron	102.4	7	102.9	10.1
131	Metconazole	95.8	21.3	112.6	4.6
132	Methiocarb	81.6	13.8	105.9	10
133	Methocrifos	75.6	5.3	112.7	1.8
134	Methomyl	79.6	12.9	111.1	9.4
135	Methoxyfenozide	108.2	10.2	77.2	10.5
136	Metolachlor	82.6	11.8	75.8	1.9
137	Metribuzin	140.4	6.6	32.7	23.7
138	Metsulfuron-methyl	114.4	8.1	86.6	12.4
139	Molinate	96.6	18.9	91.4	6.3
140	Monocrotophos	112.2	4.8	82.4	11
141	Monolinuron	87.6	13.8	101.7	10
142	Nicosulfuron	107	6.8	103.1	6.8
143	Nuarimol	115.4	5	76.5	5.1
144	Omethoate	103.2	8.2	101	9.4
145	Oxadixyl	110	6.6	95.7	11

Çizelge 3.4. devamı

146	Oxamyl	108.6	9.8	93.3	4.6
147	Paraaxon ethyl	87.2	7.6	81.8	6.9
148	Penconazole	102.4	17.2	29.1	28
149	Pendimethanil	88	7.7	108	5.2
150	Phenmedipham	104.6	11.1	77	5.7
151	Phenthoate	105.2	3	98.2	10.5
152	Phosalone	77	6.6	83	6.7
153	Phoshamidone	86.6	16.4	76.2	11.1
154	Phosmet	111	6.9	76.4	5.3
155	Pirimicarb	97.8	16.6	85.3	6
156	Pirimiphos methyl	114.4	4.8	103	8.6
157	Prochloraz	106	2.5	105.6	8.6
158	Profenofos	103.6	8.9	95.4	10.4
159	Profoxydim	100.4	13.4	10	73.7
160	Promecarb	83.4	17.1	82.1	14.1
161	Prometryn	101.2	15.2	99.2	18.6
162	Propamocarb	112	8.3	99.8	11.3
163	Propaquizafop	106	8.5	82	3.5
164	Propargite	110	11.2	100.8	4.5
165	Propazine	115.2	3.8	75.9	6.7
166	Propiconazole	84.6	18.4	98.2	8.7
167	Propoxur	87.8	17.5	77.2	8.7
168	Propyzamide	96.6	16.5	92.8	9.2
169	Prothiophos	104.8	12.9	80.4	5.7
170	Pymetrozine	99.4	2.5	103.2	9.8
171	Pyraclostrobin	103.4	18.6	97.4	10.1
172	Pyraflufen-ethyl	95.6	7.4	108	12
173	Pyridaben	84.4	15.5	94.6	11.5
174	Pyridafenthion	81	28.7	108.6	11.3
175	Pyridate	100.6	8.9	82.1	5.6
176	Pyriproxyfen	93.4	8.3	100.2	6.3
177	Pyrizaphos	101	13.2	90	9.8

Çizelge 3.4. devamı

178	Quizalofop-p-ethyl	114.4	6.6	78.1	10.5
179	Rimsulfuron	117	3.1	81.9	11.4
180	Sethoxydim	92.8	19.2	102.3	9.2
181	Simazine	101.8	4.1	75.9	10
182	Spinosad	82.8	10.4	79.8	7.9
183	Spirodiclofen	105.8	13.8	101.5	11.2
184	Spiroxamine	76.6	12.1	95.4	6.2
185	Sulfosulfuron	92.6	18.9	99.9	6.7
186	Tebuconazole	117.4	2.1	88.7	4
187	Tebufenozide	92.4	14.5	86.5	7.8
188	Tebufenpyrad	85.4	5.5	82.8	11.4
189	Tepraloxym	110.6	6.7	75.3	3.8
190	Terbuthylazine	94.4	19.5	74.4	4.4
191	Terbutryn	91.4	17	83.9	6
192	Thiacloprid	100.4	17.7	92.8	13.5
193	Thiamethoxam	103.4	17	95.4	7.2
194	Thifensulfuron-methyl	91.4	11.7	111.1	5.4
195	Thiobencarb	89.6	17.1	77.7	6
196	Thiodicarb	101	17.8	107.8	5.5
197	Thiometon	113.8	3.2	74	4.2
198	Thiophonate methyl	102.8	12.7	80.6	7.7
199	Tiabendazole	97.2	17.1	94.4	15.6
200	Tolyfluanide	82.4	19.1	105.2	9.3
201	Tralkoxydim	106.8	8.8	91.2	19.2
202	Triadimefon	104.2	14.9	83.6	7.2
203	Triadimenol	87.7	30.4	112.2	4.4
204	Triallate	89.8	14.9	111.8	8.2
205	Triasulfuron	98	8.4	107	12.5
206	Triazophos	89.6	10.7	98	35.6
207	Tribenuron methyl	97.8	19.9	86.2	16.6
208	Trichlorfon	109.6	7.8	107.8	8.9
209	Trifloxystrobin	99.8	12.2	99.8	17.4
210	Triflumizole	105	12.5	102.4	11.6
211	Triticonazole	104.4	13.2	113	2.1
212	Zoxamide	99.4	16.2	109.6	9.3

Çizelge 3.5. Pestisitlere ait tekrarüretilebilirlik %RSD_R değerleri

Sıra No	ANALİT	10 ppb		50 ppb	
		% Geri kazanım 70-120	% RSD <20	% Geri Kazanım 70-120	% RSD <20
1	2,4D	101.5	9.8	87.6	11
2	Abamectin	101.1	13.3	95.5	6.5
3	Acephate	102.17	6.97	101.17	5.48
4	Acetamiprid	113.5	5.6	99.3	11.8
5	Acetochlor	104.39	16.3	84.3	12.25
6	Acibenzolar-S-methyl	107.9	7.7	98.3	8.6
7	Alachlor	96.1	9.1	99.8	8.9
8	Aldicarb sulfone	111.2	5.1	94.8	5.7
9	Aldicarb sulfoxide	113.8	3.5	86.5	7.8
10	Aldicarb	104.6	7.2	102.4	6.4
11	Amitraz	87.84	11.4	86.65	8.56
12	Antu	95.2	14.9	90.4	11.9
13	Atrazine	97.3	15.6	100.3	10.8
14	Azadirachtin	104.43	8.03	78.68	6.92
15	Azimsulfuron	97.3	14.6	96.9	7.2
16	Azinphos ethyl	98.5	13.5	93.1	11
17	Azinphos methyl	89.5	16.6	103	11.5
18	Azoxystrobin	98.3	19.7	78.4	9.3
19	Benalaxyl	93.1	19.9	100.3	9.1
20	Benfurocarb	96.9	19.6	97.7	10.7
21	Benomyl	94.36	21.43	90.38	24.36
22	Bensulfuron methyl	107.95	6.4	92.16	12.31
23	Bentazone	85.23	16.09	103.16	11.19
24	Bifenazate	87.6	12.6	97.74	7.48
25	Boscalid	103.52	8.9	103.38	12.81
26	Bromoconazole	109.7	6.5	107.2	8.4
27	Bromoxynil	111	6	97.5	7.4
28	Buprimate	89.8	14.9	88.6	9.5

Çizelge 3.5. devamı

29	Buprofezine	96.96	14.96	92.64	14.78
30	Carbaryl	106.4	9.2	108.9	4.8
31	Carbendazim	97	17.1	105.9	7.9
32	Carbofuran	90.2	13.3	78.5	8.9
33	Carbosulfan	97.5	16.1	101.8	9.2
34	Carboxin	110.13	10.04	77.51	8.18
35	Carfentrazone ethyl	101	14.5	85.2	13
36	Chlorpyrifos ethyl	103	12.8	85.9	14.1
37	Chlofentezine	86.7	14.8	84.7	8.6
38	Chlorfluazuron	96.8	18.8	93	11.3
39	Chlormequatchloride	101.5	8.3	107.7	5.8
40	Chlorsulfuron	114.57	4.68	78.58	10.22
41	Clethodim	99	14	78.7	7.3
42	Clodinafop-propargyl	98.4	15.3	87.3	13.4
43	Clopyralid	104.37	17.49	92.97	8.67
44	Cloridazone	90.11	16.55	99.48	18.91
45	Clothianidin	101.91	16.52	77.1	4.1
46	Cycloate	95.4	15.4	83	11.3
47	Cyhalofop buthyl	108.4	6.2	92.3	5.4
48	Cymoxanil	96.5	9.1	108.1	6
49	Cyproconazole	108.17	9.85	80.71	13.64
50	Cyprodinil	105.2	9.6	84.7	12.2
51	Dazomet	100.17	15.81	94.64	8.87
52	Deltamethrin	90.5	12.2	98.5	3.1
53	Demeton s methyl	94.1	15.2	103	6.3
54	Diafenthiuron	102.11	14.27	77.2	10.76
55	Dicamba	102.9	7.9	109.8	4.9
56	Dichlofluanide	92.56	16.65	100.44	10.01
57	Dichlorvos	106.35	5.25	86.44	11.36
58	Diclofop methyl	103.7	14	90.8	15.3
59	Dicrotophos	111.45	3.9	79.5	6.9
60	Diethofencarb	86.3	11.7	89.4	8

Çizelge 3.5. devamı

61	Difeconazole	106.4	6.3	109.1	4.7
62	Diflubenzuron	105.1	6.4	103.6	7.9
63	Dimethenamid	98.4	13.6	84.3	8.2
64	Dimethoate	90.6	14.5	88.5	14
65	Dimethomorph	89.5	17.8	82	11.2
66	Dimethylaniline,2,4	109.08	11.5	96.16	8.72
67	Dimethylphenylformamide2,4	99.6	14.9	94.4	14.7
68	Dimethylphenyl-N-Methylformamidine,N-2,4	108.77	6.88	105.41	10.51
69	Diniconazole	106.3	6	104.4	7.8
70	Dinocap	103.52	13.07	101.51	10.06
71	Diphenamid	104.96	13.74	80.6	9.6
72	Diphenylamine1	104.8	6.6	101.8	8.8
73	Dithianon	108.9	10.1	107.3	5.6
74	Diuron	106.8	7.7	102.6	8.6
75	Epoxiconazole	190.28	11.2	76	7.4
76	EPTC	81.35	9.89	87	16.63
77	Ethalfuralin	98.7	20.6	94.9	11.9
78	Ethiofencarb	110.2	5.8	102.1	14.9
79	Ethofenprox	95.1	17.5	78.2	10.5
80	Ethofumesata	108.28	8.25	100.93	4.74
81	Etoxazole	113.87	5.52	86.1	13
82	Fenamidone	104.4	8.5	106.4	7.9
83	Fenamiphos sulfone	88.2	14.8	97.5	15.6
84	Fenamiphos sulfoxide	92.7	12.3	74.5	8.2
85	Fenarimol	100.9	12.8	104.1	10.1
86	Fenazaquin	108.3	6.8	100.7	8.7
87	Fenbuconazole	105.6	12.7	90.2	13.4
88	Fenbutatine oxide	108.5	9.8	85.2	13.4
89	Fenhexamide	85.6	11.5	98.4	14.2
90	Fenoxaprop-p-ethyl	93.1	15.1	105.2	7.6
91	Fenoxycarb	98.7	12.5	108.1	6.8

Çizelge 3.5. devamı

92	Fenpropathrin	110.59	7.2	74.22	5.87
93	Fenpyroximate	89.2	15.7	78.5	6
94	Fipronil	102.8	12.5	86.6	15.3
95	Fluazifop p-buthyl	104.1	10.8	85.4	7.4
96	Fluazinam	107.9	7.1	104.5	6.1
97	Flufenoxuron	95.52	19.9	75.51	6.22
98	Fludioxonil	100.3	13.5	91.1	11.9
99	Flurochloridone	97.67	10.89	76.4	4.8
100	Flusilazole	101.9	13.8	87.3	9.8
101	Flutriafol	100.83	18.97	101.43	7.3
102	Famoxadone	111.5	3.7	100.7	9.9
103	Formetanate hydrochloride	105.8	11.3	98.9	15.5
104	Fosthiazet	104.39	14.08	100.52	8.19
105	Furathiocarb	107.9	8.1	102.7	9.1
106	Haloxypop-etoxy ethyl	97.4	12.7	104.4	7.2
107	Haloxypop-R-methyl	108.97	5.5	86.7	10.11
108	Heptenofos	101.6	12.5	107.1	7.2
109	Hexaflumuron	81.8	13.7	96.2	5.2
110	Hexythiazox	112.8	4.6	94	13.3
111	Imazalil	96.91	8.37	96.34	14.32
112	Imazamox	91.7	12.1	80.3	11.2
113	Imazapyr	86.5	14.1	81.6	10.6
114	Imazethapyr	94.1	17.3	102.9	8.2
115	Iodosulfuron-methyl	96	14.1	106.3	4.6
116	Isoxaflutole	107.1	10.1	106	5.3
117	Imidacloprid	99	9.8	111.4	3.3
118	Ioxynil	110.3	6.5	112.2	2.5
119	Iprodine	103.8	11.4	100.7	7.1
120	Kresoxim methyl	101.67	10.14	89.71	8.28
121	Lenacil	103.9	8.7	90.9	13
122	Linuron	86.4	13.9	80.9	10.4
123	Lufenuron	99.05	4.53	81.36	14.11

Çizelge 3.5. devamı

124	Malathion	112.4	7.3	93.5	16.4
125	MCPA	103.4	12.4	87.7	8.1
126	Mecarbam	91.3	10.6	94.2	7
127	Mefenpyr-diethyl	91.2	16.5	95.8	15.8
128	Mesotrione	99.1	18.2	96.3	13.9
129	Metalaxyl methyl	88.2	11.1	93.1	6
130	Metamitron	111.95	5.25	101.78	10.28
131	Metconazole	84.21	18.34	105.52	9.61
132	Methiocarb	101.3	11.4	107.9	7.2
133	Methocrifos	89.7	14.9	111.1	5.9
134	Methomyl	93.7	14.4	107.8	6.4
135	Methoxyfenozide	99.65	16.33	77.77	8.53
136	Metolachlor	91	12.3	74.1	3.7
137	Metribuzin	113.25	5.5	79.24	7.87
138	Metsulfuron-methyl	102.1	9	96.8	8.4
139	Molinate	99.23	18.03	88.19	16.53
140	Monocrotophos	103.4	8.4	104.9	6
141	Monolinuron	111.2	4.3	106	7.3
142	Nicosulfuron	110.73	5.87	79.7	7.07
143	Nuarimol	110.6	6.2	102.3	5.7
144	Omethoate	114.21	3.62	102.93	7.91
145	Oxadixyl	105.67	12.91	102.47	8.37
146	Oxamyl	85.8	11.9	82.4	9.4
147	Paraoxon ethyl	98.5	10.2	105.4	6.3
148	Penconazole	101.7	11.5	77.1	6.3
149	Pendimethanil	92.1	13.8	99.3	5.9
150	Phenmedipham	88.9	14.3	83.1	4.2
151	Phenthoate	93.3	14.7	78.7	9.1
152	Phosalone	109.17	4.95	76.61	8.03
153	Phoshamidone	102.7	13.6	81.3	7.4
154	Phosmet	109.6	6.6	109.1	4.6
155	Pirimicarb	100	10.96	100.37	10.02

Çizelge 3.5. devamı

156	Pirimiphos methyl	96.5	17.8	81.6	8.1
157	Prochloraz	101.8	19	97.4	14.7
158	Profenofos	110.69	7.26	91.16	13.62
159	Profoxydim	104.68	7.01	66.96	30.54
160	Promecarb	107.04	5.91	100.7	10.62
161	Prometryn	99.69	17.38	78.32	12.48
162	Propamocarb	83.6	13.5	87.6	10.7
163	Propaquizafop	85.5	13.2	82.4	11.4
164	Propargite	91.3	21.1	83.1	13
165	Propazine	92.4	14.6	81.1	4.8
166	Propiconazole	108.12	7.34	99.89	11.96
167	Propoxur	113.9	5.3	97.8	12
168	Propyzamide	103.7	14	102.7	8
169	Prothiophos	108	8.9	91.9	15.2
170	Pymetrozine	95.8	16.8	84.2	7.6
171	Pyraclostrobin	108.1	6.3	108	6.4
172	Pyraflufen-ethyl	108.2	6.6	89.7	9.7
173	Pyridaben	118.7	1.2	79.1	9.4
174	Pyridafenthion	111.9	10	82.7	12
175	Pyridate	84.3	12.4	92.4	12.7
176	Pyriproxyfen	107.87	7.18	81.9	9.34
177	Pyrizaphos	84.8	14.9	79.6	7.4
178	Quizalofop-p-ethyl	101.4	15	101.3	8.4
179	Rimsulfuron	89.4	13.4	98.9	6.1
180	Sethoxydim	91.55	9.82	95.59	6.6
181	Simazine	113	6.2	88.1	12.5
182	Spinosad	97.1	11.6	82.4	9.5
183	Spirodiclofen	86.5	11.3	76.5	5.7
184	Spiroxamine	113.32	3.44	79.84	11.18
185	Sulfosulfuron	91.7	17.6	83.3	11.7
186	Tebuconazole	95.44	15.25	85.05	12.97
187	Tebufenozide	92.2	13.9	88.3	15.2

Çizelge 3.5. devamı

188	Tebufenpyrad	99.4	9.8	105.1	5.9
189	Tepraloxym	79.3	11.2	83	10.7
190	Terbutylazine	104.41	12.1	100.97	9.37
191	Terbutryn	109.03	6.98	74.99	4.52
192	Thiacloprid	99.5	15.9	78.6	8.5
193	Thiamethoxam	107.9	7.4	93.2	10
194	Thifensulfuron-methyl	98.9	15.2	95.3	15.1
195	Thiobencarb	80	6.4	73	2.6
196	Thiodicarb	85.8	9.9	94.1	14.6
197	Thiometon	72.7	2.7	81.9	10.7
198	Thiophonate methyl	83.7	11.3	79.3	8.6
199	Tiabendazole	74.9	4.1	75.7	3.3
200	Tolyfluanide	77.4	8.9	98.4	12.3
201	Tralkoxydim	95.4	14.4	96.5	19.7
202	Triadimefon	82.1	8.1	94.6	14.9
203	Triadimenol	103.3	11.7	75.6	4.7
204	Triallate	82.4	7.3	90.1	11.4
205	Triasulfuron	77.1	8.5	80.5	8.2
206	Triazophos	79.9	10.9	94.1	12.3
207	Tribenuron methyl	79.4	5.9	78.9	6.4
208	Trichlorfon	79.6	8	82.4	9.8
209	Trifloxystrobin	77.5	7.6	80.8	4.6
210	Triflumizole	81.1	8.7	76	2.2
211	Triticonazole	87.2	11.7	104.6	13.6
212	Zoxamide	78.7	7.9	76.4	4.8

3.2.2. Üretim Aşamalarında Tespit Edilen Pestisitler ve Özellikleri

3.2.2.1. Acetamiprid

ıçkurduNeonikotinoid pestisit grubunda yer alan acetamiprid aktif maddesi sistemik etki göstermektedir. Elma ıçkurdu, yeşil yaprak biti mücadelesinde kullanılan acetamiprid ülkemizde 1996 yılında ruhsatlandırılmıştır. Türk Gıda Kodeksi Pestisitlerin Maksimum Kalıntı Limitleri Yönetmeliğine göre elma için MRL değeri 0.8 mg/kg'dır (Anon., 2016a).

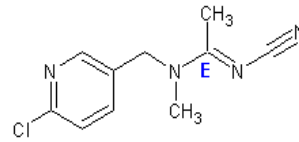
Sentetik orijinli olan acetamiprid için kimyasal ve fiziksel özellikler Çizelge 3.6'da verilmiştir (Anon., 2020c).

Çizelge 3.6. Acetamiprid kimyasal ve fiziksel özellikleri

Pestisit Adı	Acetamiprid
Etki Şekli	Sistemik
Kimyasal Grubu	Neonicotinoid
Kullanımı	İnsektisit
Kaynama Noktası (°C)	Kaynamadan önce paçalanmaktadır
Oktanöl-su ayrılım katsayısı logKow (20 °C)	0.8
Sudaki çözünürlük (mg/L) 20°C'de	2950
Buhar basıncı (mPa) 25°C'de	0.000173
Formül	C ₁₀ H ₁₁ ClN ₄
Molekül ağırlığı (g/mol)	222.67

Acetamiprid

Molekül yapısı



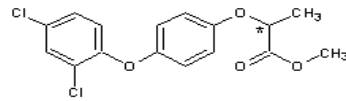
3.2.2.2. Diclofop methyl

Ülkemizde bitki koruma mücadelesinde çeşitli sebzelerde (şeker pancarı, buğday, mercimek, fasulye ve soğan) kullanım tavsiyeli ve ruhsatlı olmasına karşın diclofop methyl'in elmada ruhsatı bulunmamaktadır. Örneklerde tespit edilmiş olması yanlış ve bilinçsiz kullanım sonucu olduğunu düşündürmektedir.

Diclofop methyl kimyasal ve fiziksel özellikleri Çizelge 3.7'de verilmiştir (Anon., 2020c).

Çizelge 3.7. Diclofop methyl kimyasal ve fiziksel özellikleri

Pestisit Adı	Diclofop methyl
Etki Şekli	Sistemik
Kimyasal Grubu	Aryloxyphenoxypropionic acid/ester
Kullanımı	Herbisit
Kaynama Noktası (°C)	370
Oktan-ol-su ayrılma katsayısı logKow (20 °C)	4,8
Sudaki çözünürlük (mg/L) 20°C'de	0.39
Buhar basıncı (mPa) 25°C'de	2.5×10^{-02}
Formül	$C_{16}H_{14}Cl_2O_4$
Molekül ağırlığı (g/mol)	341.19

Diclofop-Methyl**Molekül yapısı****3.2.2.3. Diflubenzuron**

Ülkemizde 1994 yılından beri ruhsatlı olan diflubenzuron insektisit sınıfının benzoylurea grubunda yer alıp, WHO (Dünya Sağlık Örgütü) tarafından "Güvenli Bileşikler" sınıfında gruplandırılmaktadır. Elma yetiştiriciliğinde elma içkurdu,

elma ağ kurdu, yaprak galeri güvesi mücadelesinde kullanılmaktadır. Diflubenzuron larvanın dış tabakasında (kütikula) bulunan kitin (N-acetil-glukozamin) mikrofibrillerin sentezini engelleyerek deri değiştirme safhasında etki eder. Embriyolar normal gelişmelerine rağmen, kütikula salgılanması bozulduğu için dış iskelet oluşturamaz ve yumurtadan çıkmayı başaramaz. Larva kütiküladan dışarı çıkamadan ölür. İlaçlama yapıldıktan sonra bekleme süresi 14 gün olup analizlerin gerçekleştiği tarihte yürürlükte olan 31.12.2009 tarih ve 27449 sayılı Türk Gıda Kodeksi Pestisitlerin Maksimum Kalıntı Limitleri Yönetmeliğine (Anon., 2009b) göre 0.5 mg/kg iken, halen yürürlükte olan 25.11.2016 tarih ve 29899 sayılı Türk Gıda Kodeksi Pestisitlerin Maksimum Kalıntı Limitleri Yönetmeliğine (Anon., 2016a) göre MRL değeri 5 mg/kg 'dır. Diflubenzuron kimyasal ve fiziksel özellikleri Çizelge 3.8'de verilmiştir (Anon., 2020c).

Çizelge 3.8. Diflubenzuron kimyasal ve fiziksel özellikleri

Pestisit Adı	Diflubenzuron
Etki Şekli	Sistemik
Kimyasal Grubu	Benzoylurea
Kullanımı	İnsektisit
Kaynama Noktası (°C)	Kaynama noktasından önce parçalanıyor
Oktanöl-su ayrılma katsayısı logKow(20 °C)	3.89
Sudaki çözünürlük (mg/L) 20°C'de	0.08
Buhar basıncı (mPa) 25°C'de	1.2000E-007
Formül	C ₁₄ H ₉ ClF ₂ N ₂ O ₂
Molekül ağırlığı (g/mol)	310.7

Molekül yapısı



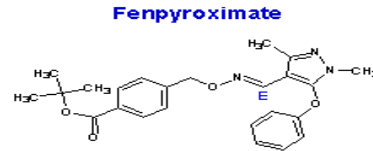
3.2.2.4. Fenpyroximate

Akarisit grubunda yer alan ve elma yetiştiriciliğinde Avrupa kırmızı örümceği mücadelesinde kullanılan fenpyroximate sentetik olarak üretilmektedir. Ülkemizde 1992 yılında ruhsat almış olan fenpyroximate hem kontak hem de mide etkilidir. Fenpyroximate mitokondrial kompleks I elektron taşınımını engelleyerek hücrenin enerji kullanmasını engellemektedir (Anon., 2018).

Analizlerin gerçekleştirildiği tarihte yürürlükte olan 31.12.2009 tarih ve 27449 sayılı Türk Gıda Kodeksi Pestisitlerin Maksimum Kalıntı Limitleri Yönetmeliğine (Anon., 2009b) göre 0.1 mg/kg iken, halen yürürlükte olan 25.11.2016 tarih ve 29899 sayılı Türk Gıda Kodeksi Pestisitlerin Maksimum Kalıntı Limitleri Yönetmeliğine (Anon., 2016a) göre MRL değeri 0.3 mg/kg 'dır. Fenpyroximate kimyasal ve fiziksel özellikleri Çizelge 3.9'da verilmiştir (Anon., 2020c).

Çizelge 3.9. Fenpyroximate kimyasal ve fiziksel özellikleri

Pestisit Adı	Fenpyroximate
Etki Şekli	Non-sistemik
Kimyasal Grubu	Pyrazol
Kullanımı	Akarisit, İnsektisit
Kaynama Noktası (°C)	Kaynama noktasından önce parçalanıyor
Oktan-ol-su ayrılma katsayısı logKow(20 °C)	5.01
Sudaki çözünürlük (mg/L) 20°C'de	0.023
Buhar basıncı (mPa) 25°C'de	1.0000E-005
Formül	C ₂₄ H ₂₇ N ₃ O ₄
Molekül ağırlığı (g/mol)	421.49

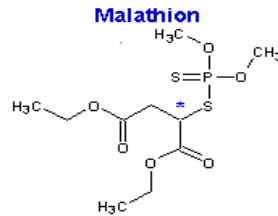
Molekül yapısı

3.2.2.5. Malathion

Analizlerin gerçekleştiği tarihte yumuşak çekirdekli için ruhsatlı olan malathion için MRL değeri 0.5 mg/kg olarak belirtilmiştir. Tarım Orman Bakanlığı malathion aktif maddesini elma ağkurdu, elma pamuklu biti, elma yeşil yaprakbiti ve altın kelebek mücadelesinde 1966 yılında ruhsatlandırmıştır. Halen yürürlükte olan 25.11.2016/ 29899 sayılı Türk Gıda Kodeksi Yönetmeliği'ne (Anon., 2016a) göre ise MRL değeri 0.02 mg/kg'dır. Malathion'un kimyasal ve fiziksel özellikleri Çizelge 3.10'da verilmiştir (Anon., 2020c).

Çizelge 3.10. Malathion kimyasal ve fiziksel özellikleri

Pestisit Adı	Malathion
Etki Şekli	Non-sistemik
Kimyasal Grubu	Organofosfatlı
Kullanımı	İnsektisit
Kaynama Noktası (°C)	156 °C
Oktan-ol-su ayrılma katsayısı logKow(20 °C)	2,75
Sudaki çözünürlük (mg/L) 20°C'de	148
Buhar basıncı (mPa) 25°C'de	3,1
Formül	C ₁₀ H ₁₉ O ₆ PS ₂
Molekül ağırlığı (g/mol)	330.36

Molekül yapısı

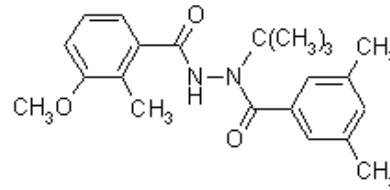
3.2.2.6. Methoxyfenozide

İnsektisit grubunda yer alan methoxyfenozide için U.S. EPA (ABD Çevre Koruma Ajansı) 2012 yılında yayınladığı raporda kabul edilebilir maximum limiti 700 µg/gün olarak bildirmiştir. Elma içkurdu mücadelesinde kullanılan methoxyfenozide aktifinin elma için ülkemizdeki MRL değeri 2 mg/kg'dır (Anon., 2016a).

Methoxyfenozide'nin kimyasal ve fiziksel özellikleri Çizelge 3.11'de verilmiştir (Anon., 2020c).

Çizelge 3.11. Methoxyfenozide kimyasal ve fiziksel özellikleri

Pestisit Adı	Methoxyfenozide
Etki Şekli	Sistemik
Kimyasal Grubu	Diacylhydrazine
Kullanımı	İnsektisit
Kaynama Noktası (°C)	Kaynama noktasından önce parçalanıyor
Oktan-ol-su ayrılım katsayısı logKow(20 °C)	3.72
Sudaki çözünürlük (mg/L) 20°C'de	3.3
Buhar basıncı (mPa) 25°C'de	1.33 x 10 ⁻⁰²
Formül	C ₂₂ H ₂₈ N ₂ O ₃
Molekül ağırlığı (g/mol)	368.47

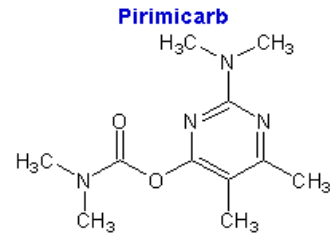
Methoxyfenozide**Molekül yapısı**

3.2.2.7. Pirimicarb

25.11.2016/ 29899 sayılı Türk Gıda Kodeksi Yönetmeliği'ne (Anon., 2016a) göre MRL değeri elma için 0,5 mg/kg'dır. Elma yaprakbiti mücadelesinde kullanılan pirimicarb için son ilaçlama ile hasat arasındaki süre 21 gündür. Pirimicarb'ın kimyasal ve fiziksel özellikleri Çizelge 3.12'de verilmiştir (Anon., 2020c).

Çizelge 3.12. Pirimicarb kimyasal ve fiziksel özellikleri

Pestisit Adı	Pirimicarb
Etki Şekli	Sistemik
Kimyasal Grubu	Karbamat
Kullanımı	İnsektisit
Kaynama Noktası (°C)	373.40
Oktan-ol-su ayrılma katsayısı logKow(20 °C)	1.7
Sudaki çözünürlük (mg/L) 20°C'de	3100
Buhar basıncı (mPa) 25°C'de	4,30E-03
Formül	C ₁₁ H ₁₈ N ₄ O ₂
Molekül ağırlığı (g/mol)	238.39

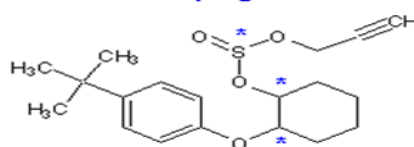
Molekül yapısı

3.2.2.8. Propargite

Akarisit grubunda yer alan propargite, analiz çalışmalarının gerçekleştiği tarihte yürürlükte olan 31.12.2009 tarih ve 27449 sayılı resmi Türk Gıda Kodeksi Gıda Maddelerinde Bulunmasına İzin Verilen Pestisitlerin Maksimum Kalıntı Limitleri Tebliğine (Anon., 2009b) göre MRL değeri 2 mg/kg olarak belirlenmiştir.

AB ve diğer ülkelerde yapılan çalışmalar sonucu zaman içerisinde insan ve çevre sağlığına zararları tespit edilen aktif maddelerin kullanımı ile ilgili kısıtlamalar getirilmektedir. Avrupa Birliği'nin EC 1107/2009 nolu regülasyonu ile propargite kullanımı yasaklanmış devamında 2015 ve 2018 tarihlerinde yeni referans değerler belirlenmiştir. Ülkemizde ise 30.06.2013 tarihinden sonra kullanımı sonlandırılmış olup, yasaklı pestisitler listesinde yer almaktadır. Propargite'nin kimyasal ve fiziksel özellikleri Çizelge 3.13'de verilmiştir (Anon., 2020c).

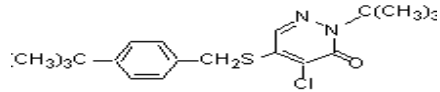
Çizelge 3.13. Propargite kimyasal ve fiziksel özellikleri

Pestisit Adı	Propargite
Etki Şekli	Sistemik
Kimyasal Grubu	Organosülfür
Kullanımı	Akarisit
Kaynama Noktası (°C)	Kaynamadan önce parçalanmakta
Oktan-ol-su ayrılma katsayısı logKow(20 °C)	5,7
Sudaki çözünürlük (mg/L) 20°C'de	0.215
Buhar basıncı (mPa) 25°C'de	4.0400E-005
Formül	C ₁₉ H ₂₆ O ₄ S
Molekül ağırlığı (g/mol)	350.47
Molekül yapısı	Propargite 

3.2.2.9. Pyridaben

Hem akarisit hem de insektisit özelliği bulunan pyridaben aktif maddesi ülkemizde 1992 yılında ruhsatlandırılmıştır. Elmada Avrupa kırmızı örümceği ve iki noktalı kırmızı örümcek mücadelesinde kullanılmaktadır. Son ilaçlama ile hasat arasındaki süre 21 gündür. Pyridaben'in kimyasal ve fiziksel özellikleri Çizelge 3.14'de verilmiştir (Anon., 2020c).

Çizelge 3.14. Pyridaben kimyasal ve fiziksel özellikleri

Pestisit Adı	Pyridaben
Etki Şekli	Non-sistemik
Kimyasal Grubu	Pyridazinone
Kullanımı	Akarisit, İnsektisit
Kaynama Noktası (°C)	429.90
Oktan-ol-su ayrılma katsayısı logKow(20 °C)	6.7
Sudaki çözünürlük (mg/L) 20°C'de	0.022
Buhar basıncı (mPa) 25°C'de	0.001
Formül	C ₁₉ H ₂₅ ClN ₂ OS
Molekül ağırlığı (g/mol)	364.93
Molekül yapısı	Pyridaben 

3.2.2.10. Thiacloprid

Elma içkurdu ve elma yeşil yaprak biti mücadelesinde kullanılan thiacloprid ülkemizde 2006 yılında ruhsatlandırılmıştır. Neonicotinoid grubunda

yer alan thiacloprid, EFSA (Avrupa Gıda Güvenliği Otoritesi) tarafından yayınlanan rapora göre kanserojen maddele grubunda 2.kategoride ve toksik etkide 1B grubunda yer almaktadır (Anon.,2019c).

Neonikotinoid grubu pestisitler bitki ve hayvanlarda çeşitli parçalanma ürünlerine dönüşmekte ve ana molekülden çok daha toksik olmaktadır (Chen ve ark, 2014). AB’de 2018 yılı içerisinde bu grubu içeren pestisitlerin (İmidacloprid, Thiametoxam, Thiacloprid, Clothianidin) kullanımına kısıtlamalar getirilmiştir. Halen yürürlükte olan 25.11.2016/ 29899 sayılı Türk Gıda Kodeksi Yönetmeliği’ne (Anon., 2016a) göre ise MRL değeri 0.3 mg/kg’dır. Thiacloprid’in kimyasal ve fiziksel özellikleri Çizelge 3.15’ de verilmiştir (Anon., 2020c).

Çizelge 3.15. Thiacloprid kimyasal ve fiziksel özellikleri

Pestisit Adı	Thiacloprid
Etki Şekli	Sistemik
Kimyasal Grubu	Neonicotonoid
Kullanımı	İnsektisit
Kaynama Noktası (°C)	423.1
Oktan-ol-su ayrılma katsayısı logKow (20 °C)	1.26
Sudaki çözünürlük (mg/L) 20°C’de	184
Buhar basıncı (mPa) 25°C’de	3.00 X 10 ⁻⁰⁷
Formül	C ₁₀ H ₉ ClN ₄ S
Molekül ağırlığı (g/mol)	252.72

Molekül yapısı



3.2.3. Üretim Aşamalarında Tespit Edilen Pestisitlerin Metabolitlerinin Metot Çalışmaları

İşletmeden alınan örneklerde yapılan pestisit analizleri sonucu tespit edilen pestisitlerin parçalanma ürünleri ve metabolitleri için LC-MS/MS cihazında ayrı bir analiz metodu oluşturulmuştur.

Örneklerde tespit edilen pestisitlerin bitki ortamında oluşabilecek olası parçalanma ürünleri çeşitli kaynaklardan (Anon., 2011c) araştırılmış ve literatürde yer alan parçalanma ürünleri Çizelge 3.16’da verilmiştir. Daha sonra çizelgede gösterilen metabolitlerin sertifikalı saf standart maddeleri temin edilerek asetonitril ile uygun konsantrasyonlarda saf çözeltileri hazırlanmıştır. Hazırlanan pestisit standartları ile LC- MSMS cihazında infüzyonları yapılarak Q1, Q3 ve diğer cihaz parametreleri tespit edilmiş ve parçalanma ürünlerinin analizleri için yeni analiz metodu oluşturulmuştur. Bu metot için LC akış programı değiştirilmemiş sadece iyon geçiş parametreleri kullanılmıştır.

Çizelge 3.16.Örneklerde tespit edilen pestisitler ve metabolitleri

Pestisit Adı	Metabolitleri
Acetamiprid	Acetamiprid-N-desmethyl
Diclofop methyl	Diclofop methyl-5-hydroxy free acid
Diflubenzuron	4-chlorophenylurea 4-chloroaniline
Fenpyroximate	-
Malathion	isomalathion
Methoxyfenozide	-
Pirimicarb	Desmethyl-desamido Desmethylformamido
Propargite	Cyclohexanol-2-(4-tert-butyl-phenoxy)
Pyridaben	-
Thiacloprid	-

LC-MS/MS cihazında oluşturulan metabolitlerin analiz edildiği metodun iyon parametreleri Çizelge 3.17’de verilmiştir.

Çizelge 3.17. Pestisitlerin metabolitlerine ait LC-MS/MS iyon parametreleri

Sıra No	Pestisit Adı	Q1 Mass	Q3 Mass	Time (msec)	DP (volts)	EP (volts)	CEP (volts)	CE (volts)	CXP (volts)
1	4-chlorophenylurea	171	128	50	36	10	10	39	4
		171	93	50	36	10	10	27	4
		173	130	50	36	10	10	25	8
		173	93	50	36	10	10	19	4
2	4-cloroanilin	97.9	102.9	50	46	12	10	11	10
3	Acetamiprid-N-desmethyl	209	126.3	50	36	10	12	21	4
		209	73	50	36	10	12	31	8
4	Cyclohexanol-2-(4-tertbutyl phenoxy)	160.9	165.9	50	51	11	14	21	4
		172.575	177.575	50	51	11	14	13	4
5	Desmethyl-desamido	168	71	50	36	11	12	37	4
		168	151	50	36	11	12	15	4
6	Desmethylformamido	253	72.1	50	31	10	14	25	4
		253	225.1	50	31	10	14	15	4
7	Diclofop methyl-5-hydroxy free acid	106.7	111.7	50	61	12	14	25	4
		278.1	280.8	50	61	12	14	15	6
8	Isomalathion	124.524	129.524	50	31	10.5	14	19	4
		142.5	147.5	50	31	10.5	14	27	4

Q₁: İyonlaşmış ana molekül

Q₃: Parçalanma iyonları

Time: Tarama süresi

DP: Molekül iyonlaştıktan sonraki MS giriş enerji değeri (Declustering Potential)

EP: Giriş voltajı (Entrance Potential)

CEP: Parçalama hücresi giriş enerji değeri (Collision Cell Entrance Potential)

CE: Parçalama hücresindeki enerji değeri (Collision Cell)

CXP: Parçalama hücresinden çıkış enerji değeri (Collision Cell Exit Potential)

3.2.4. Patulin Analizleri**3.2.4.1. Örneklerin Patulin Analizleri İçin Ekstraksiyonu**

Çalışmada, Christensen ve ark (2009), tarafından LC-MS/MS (API 3200, 2007) cihazında patulin analizi için önerilen yöntem kullanılarak örneklerin ekstraksiyonu ve analizleri yapılmıştır.

Ham madde analizi için meyve olarak alınan örnekler mutfak robotunda (Arnica Prokit 444, 2009) tamamen homojenize edildikten sonra analiz edilmiştir. Meyveler değirmende öğütülüp mayşe halini aldıktan sonraki aşamalarda alınan örnekler ise kaplarında çalkalanıldıktan sonra analiz için tartılmıştır. 10 farklı üretim gününde ve 10 farklı üretim basamağından 2 paralel olarak örnekler alınmıştır. Analizler iki paralel olarak gerçekleştirilmiştir.

50 mL'lik santrifüj tüpüne homojenize edilmiş örnekten 10 g tartılmıştır. Üzerine 40 mL mobil faz (Amonyum Asetat-Asetik asit 20 mM + Methanol: Su (95:5)) eklenerek tüpün kapağı kapatılmış ve 1 dakika çalkalanarak ultrasonik banyoda (Bandalin Sonorex, 2004) oda sıcaklığında 30 dakika bekletilmiştir. Daha sonra örnekler 3500 rpm'de 10 dakika santrifüj edilmiştir (Eppendorf, 5804). Üst faz 0.45 mikron enjekter ucu filtreden geçirilerek vialer alınmış ve cihaza enjekte edilmiştir (Christensen ve ark, 2009).

3.2.4.2. Örneklerin Patulin Analizi için LC-MS/MS Koşulları

Patulin analizlerinde de pestisit analizlerinde kullanılan AB SCIEX Marka API 3200 Model LC-MS/MS cihazı elektro spray iyonizasyon modunda (ESI) kullanılmıştır. Analizlerde kullanılan LC-MS/MS cihazı Şekil 3.4'te görülmektedir.



Şekil 3.4. LC-MS/MS Cihazının görünümü

Patulin analizlerinde Agilent marka 3.0x 100 mm büyüklüğünde 3 µm partikül büyüklüğüne sahip Pursuit 3 PFP kolonu kullanılmıştır. Patulin molekülü negatif iyonlaştığından negatif polarizasyon modunda analizi yapılmış ve analize ait cihaz çalışma koşulları Çizelge 3.18’de verilmiştir.

Çizelge 3.18. Patulin analizleri için LC-MS/MS cihaz koşulları

Akış	0.3 ml/dak
Fırın sıcaklığı	25 °C
Enjeksiyon miktarı	10 µL
Analiz süresi	8 dak
Mobil fazlar	A: Amonyum Asetat-Asetik asit 20 mM + Su B: Amonyum Asetat-Asetik asit 20 mM + Methanol : Su (95:5)
Polarizasyon	Negatif
İyonlar	Q1:152.9, Q3: 80.9 /108.9

Patulin analizleri için LC-MS/MS cihazında oluşturulan zaman programı Çizelge 3.219’da verilmiştir.

Çizelge 3.19. Patulin analizleri için LC-MS/MS zaman programı

Zaman	Mobil faz A	Mobil faz B
1.50	90	10
1.60	10	90
5.00	10	90
5.10	90	10
8.00	90	10

Homojenize edilen örnekten 10 g alınarak üzerine 40 mL mobil faz (Amonyum Asetat-Asetik asit 20 mM + Methanol:Su (95:5)) eklenmiştir. Çalkalandıktan sonra 30 dakika ultrasonik banyoda bekletilerek 3500 rpm’de 10 dakika santrifüj edilmiştir. Daha sonra 0.45 µ enjekter ucu filtreden geçirilerek vialer alınmış ve cihaza enjekte edilmiştir (Christensen ve ark, 2009).

3.2.4.3. Patulin Analizi İçin Metot Doğrulama Çalışmaları

Patulin analizlerinde metot performans çalışmaları ve değerlendirmesinde kullanılan Türk Gıda Kodeksi Gıdalardaki Mikotoksin Seviyelerinin Resmi Kontrolü İçin Numune Alma, Numune Hazırlama ve Analiz Metodu Kriterleri Tebliği (Tebliğ No: 2018/10 Ek-14’ de belirtilen) Patulin İçin Performans Kriterleri Çizelge 3.20’ de gösterilmiştir. Patulin analizlerinde kullanılan analiz metodunun laboratuvar koşullarında uygunluğunu göstermek için doğrulama çalışmaları yapılmıştır. Çizelgede gösterildiği üzere değişik konsantrasyonlarda yapılan çalışmaların değerlendirilmesinde çalışma sonucu hesaplanan % geri kazanım ve relatif standart sapma değerleri (RSD) kullanılmaktadır.

Çizelge 3.20. Patulin için performans kriterleri

Limit (µg/kg)	Patulin		
	RSD _r (%)	RSD _R (%)	Geri Kazanım (%)
<20	≤30	≤40	50-120
20-50	≤20	≤30	70-105
>50	≤15	≤25	75-105

RSD_r=Tekrarlanabilirlik relatif standart sapmasıRSD_R=Tekrarüretilebilirlik relatif standart sapması

TGK Gıdalardaki Mikotoksin Seviyelerinin Resmi Kontrolü İçin Numune Alma, Numune Hazırlama ve Analiz Metodu Kriterleri Tebliğinde (Tebliğ No: 2018/10) “Çizelgede verilmiş spesifik performans kriterlerini karşılaması şartıyla, diğer uygun geçerli kılınmış doğrulama metotları da (örneğin ilgili matriks için laboratuvar içi geçerli kılınmış metotlar) kullanılabilir. Mümkünse laboratuvar içi geçerli kılınmış metotlar için geçerli kılma, sertifikalı bir referans madde kullanılarak yapılmalıdır” denilmektedir.

Çalışmada metot doğrulama çalışmaları amacıyla; doğrusalılık, LOD/LOQ çalışması, tekrarlanabilirlik ve tekrarüretilebilirlik çalışmaları yapılmıştır. Doğruluk çalışması için yeterlilik testi materyali kullanılmıştır.

Doğrusallığın değerlendirilmesi için cihaza 10, 25, 50, 100 ve 200 µg/kg olmak üzere 5 noktalı patulin standardı okutularak kalibrasyon eğrisi çizilmiştir. Doğrusallık için hesaplanan (r^2) değeri 0.998 bulunmuştur.

Gerçeklik ve tekrarlanabilirlik verileri için kör elma suyu örneği kullanılarak 10 ve 100 µg/kg olmak üzere iki farklı seviyede 6 tekrarlı geri kazanım çalışması yapılmıştır. Elde edilen verilerle % geri kazanım ve %RSD_r hesaplamaları yapılmıştır. Hesaplanan % geri kazanım ve tekrarlanabilirlik değerleri Çizelge 3.21’de verilmiştir. Çizelgede gösterildiği gibi % geri kazanım değeri referans aralık olan %50- %120 aralığında ve tekrarlanabilirlik relatif standart sapması (RSD_r) en düşük limit olan %15 ‘in altındadır. Tekrarüretilebilirlik

çalışmalarında 5, 10 ve 25 µg/kg seviyelerinde 5 gün birer adet geri kazanım çalışması yapılmıştır. Tekrarüretilebilirlik verileri özetleri Çizelge 3.22’de gösterilmiştir. Çizelgede belirtildiği üzere tekrarüretilebilirlik relatif standart sapma (RSD_R) değerleri en düşük limit olan % 25’in altında hesaplanmıştır.

Çizelge 3.21. % Geri kazanım ve tekrarlanabilirlik değerleri

Konsantrasyon (µg/kg)	% Geri kazanım	% RSD_r
10	103.6	2.74
100	105.3	11.4

Çizelge 3.22. Tekrarüretilebilirlik değerleri

Konsantrasyon (µg/kg)	% RSD_R
5	3.8
10	6.3
25	7.1

Doğruluk çalışmasında CSL (Central Science Laboratory) tarafından gıda kimyası analizlerinde düzenlenen uluslararası yeterlilik testi olan FAPAS test örneği sertifikalı referans materyali olarak (Certified Reference Material, CRM) kullanılmıştır. FAPAS 1650 çevrim nolu elma suyu örneği temin edilerek patulin için analizi yapılmıştır. Analiz sonuçları ve değerlendirme kriterleri Çizelge 3.23’te gösterilmiştir. Çizelgede gösterilen atanan değer, yeterlilik testine katılanların bildirdiği sonuçların istatistiksel yöntemlerle değerlendirilmesiyle hesaplanmaktadır.

Yeterlilik testi analizi sonucu tespit ettiğimiz değer, çalışma sonucu olarak belirtilmiştir.

Çizelge 3.23. FAPAS tekrarlanabilirlik değerleri

Atanan değer (µg/kg)	Çalışma Sonucu (µg/kg)	z-skoru aralığı (µg/kg)
15.9	18.2	8.9-22.9

Her katılımcıya ait z-skoru aşağıdaki eşitlikteki gibi hesaplanmaktadır.

$$z = (x_i - x_{pt}) / \sigma_{pt}$$

x_i = Katılımcı çalışma sonucu

x_{pt} = Atanmış değer

σ_{pt} = Yeterlilik standart sapması

z-skoru, yeterlilik testi için hedef standart sapma ile katılımcı sonuçlarının atanmış değerden sapmalarını kıyaslamaktadır. Sonuçlar aşağıdaki gibi değerlendirilmektedir.

$|z| \leq 2$ ise uygun

$2 < |z| < 3$ ise sorgulanabilir

$|z| \geq 3$ ise uygun değil

Çizelgedeki z-skoru aralığı ise yeterlilik testine katılan tüm laboratuvarlar içerisinde %95 güven aralığında (± 2 std sapma) sonuç bulanların aralığını göstermektedir. Yani 8.9-22.9 aralığında patulin sonucu raporlayan laboratuvarlar bu yeterlilik testinde başarılı kabul edilmektedir ($|z| \leq 2$). Çalışma sonucu bulduğumuz değer çizelgede görüldüğü üzere z-skoru aralığında yer almaktadır.

3.2.5. pH Tayini

İşletmeden alınan örneklerin analizi, pH değeri 4 ve 7 olan tampon çözeltilerle ayarlanmış cam elektrotlu WTW marka pH metre kullanılarak yapılmıştır (TS 1728, Anon., 2001).

3.2.6. Toplam Asitlik Tayini

İşletmeden üretim aşamalarından alınan örneklerde toplam asitlik 0.1N NaOH çözeltisi kullanılarak titrasyon yöntemiyle yapılmıştır. Sonuçlar malik asit cinsinden hesaplanmıştır (TS 1115, Anon., 2002b).

3.2.7. Suda Çözünür Kurumadde Tayini

Suda çözünür kurumadde tayini masa tipi Abbe refraktometresi ile 20°C’de ölçülmüş ve sonuçlar °Briks olarak ifade edilmiştir (TS 4890, Anon., 1986).

3.2.8. İstatiksel Analizler

İstatiksel analizler SPSS 20.0 paket programı kullanılarak %95 güven aralığında ($p < 0.05$) gerçekleştirilmiştir. Örnekler arasında önemli fark olup olmadığının tespiti için tek yönlü varyans (one way ANOVA) analizi uygulanmış ve önemli bulunan farklılıklar Duncan çoklu karşılaştırma testine göre belirlenmiştir.



4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Elma Suyu Üretim Aşamalarındaki Örneklerin Pestisit İçerikleri

Meyve suyu üreten fabrikada elma suyu üretim aşamalarının her birinden iki tekrarlı olarak 10 ayrı üretim gününde alınan örneklerde 212 adet pestisit etken maddesi için analiz yapılmıştır. Fabrika elma suyu üretim aşamalarından örnek alınırken üretimin 4., 6. ve 10. günlerinde üretim aşamalarında analizi yapılan pestisitler tespit edilebilir düzeyde bulunamamıştır. Pestisit analiz sonuçları tespit limiti (0.010 mg/kg) altında bulunan üretim günlerine ait veriler Çizelge 4.1’de verilmiştir.

Çizelge 4.1. Pestisit analizleri tespit limiti (0.010 mg/kg) altındaki üretim günleri

SIRA NO	ANALİT	4.Üretim	6.Üretim	10.Üretim
1	2,4D	<0.010	<0.010	<0.010
2	Abamectin	<0.010	<0.010	<0.010
3	Acephate	<0.010	<0.010	<0.010
4	Acetamiprid	<0.010	<0.010	<0.010
5	Acetochlor	<0.010	<0.010	<0.010
6	Acibenzolar-S-methyl	<0.010	<0.010	<0.010
7	Alachlor	<0.010	<0.010	<0.010
8	Aldicarb sulfone	<0.010	<0.010	<0.010
9	Aldicarb sulfoxide	<0.010	<0.010	<0.010
10	Aldicarb	<0.010	<0.010	<0.010
11	Amitraz	<0.010	<0.010	<0.010
12	Antu	<0.010	<0.010	<0.010
13	Atrazine	<0.010	<0.010	<0.010
14	Azadirachtin	<0.010	<0.010	<0.010
15	Azimsulfuron	<0.010	<0.010	<0.010
16	Azinphos ethyl	<0.010	<0.010	<0.010
17	Azinphos methyl	<0.010	<0.010	<0.010
18	Azoxystrobin	<0.010	<0.010	<0.010

Çizelge 4.1. devamı

19	Benalaxyl	<0.010	<0.010	<0.010
20	Benfurocarb	<0.010	<0.010	<0.010
21	Benomyl	<0.010	<0.010	<0.010
22	Bensulfuron methyl	<0.010	<0.010	<0.010
23	Bentazone	<0.010	<0.010	<0.010
24	Bifenazate	<0.010	<0.010	<0.010
25	Boscalid	<0.010	<0.010	<0.010
26	Bromoconazole	<0.010	<0.010	<0.010
27	Bromoxynil	<0.010	<0.010	<0.010
28	Buprimate	<0.010	<0.010	<0.010
29	Buprofezine	<0.010	<0.010	<0.010
30	Carbaryl	<0.010	<0.010	<0.010
31	Carbendazim	<0.010	<0.010	<0.010
32	Carbofuran	<0.010	<0.010	<0.010
33	Carbosulfan	<0.010	<0.010	<0.010
34	Carboxin	<0.010	<0.010	<0.010
35	Carfentrazone ethyl	<0.010	<0.010	<0.010
36	Chlorpyrifos ethyl	<0.010	<0.010	<0.010
37	Chlofentezine	<0.010	<0.010	<0.010
38	Chlorfluazuron	<0.010	<0.010	<0.010
39	Chlormequatchloride	<0.010	<0.010	<0.010
40	Chlorsulfuron	<0.010	<0.010	<0.010
41	Clethodim	<0.010	<0.010	<0.010
42	Clodinafop-propargyl	<0.010	<0.010	<0.010
43	Clopyralid	<0.010	<0.010	<0.010
44	Cloridazone	<0.010	<0.010	<0.010
45	Clothianidin	<0.010	<0.010	<0.010
46	Cycloate	<0.010	<0.010	<0.010
47	Cyhalofop buthyl	<0.010	<0.010	<0.010
48	Cymoxanil	<0.010	<0.010	<0.010
49	Cyproconazole	<0.010	<0.010	<0.010
50	Cyprodinil	<0.010	<0.010	<0.010
51	Dazomet	<0.010	<0.010	<0.010
52	Deltamethrin	<0.010	<0.010	<0.010
53	Demeton s methyl	<0.010	<0.010	<0.010

Çizelge 4.1. devamı

54	Diafenthuron	<0.010	<0.010	<0.010
55	Dicamba	<0.010	<0.010	<0.010
56	Dichlofluanide	<0.010	<0.010	<0.010
57	Dichlorvos	<0.010	<0.010	<0.010
58	Diclofop methyl	<0.010	<0.010	<0.010
59	Diclotophos	<0.010	<0.010	<0.010
60	Diethofencarb	<0.010	<0.010	<0.010
61	Difeconazole	<0.010	<0.010	<0.010
62	Diflubenzuron	<0.010	<0.010	<0.010
63	Dimethenamid	<0.010	<0.010	<0.010
64	Dimethoate	<0.010	<0.010	<0.010
65	Dimethomorph	<0.010	<0.010	<0.010
66	Dimethylaniline,2,4	<0.010	<0.010	<0.010
67	Dimethylphenylformamide,2,4	<0.010	<0.010	<0.010
68	Dimethylphenyl-N-Methylformamidine,N-2,4	<0.010	<0.010	<0.010
69	Diniconazole	<0.010	<0.010	<0.010
70	Dinocap	<0.010	<0.010	<0.010
71	Diphenamid	<0.010	<0.010	<0.010
72	Diphenylamine1	<0.010	<0.010	<0.010
73	Dithianon	<0.010	<0.010	<0.010
74	Diuron	<0.010	<0.010	<0.010
75	Epoxiconazole	<0.010	<0.010	<0.010
76	EPTC	<0.010	<0.010	<0.010
77	Ethalfuralin	<0.010	<0.010	<0.010
78	Ethiofencarb	<0.010	<0.010	<0.010
79	Ethofenprox	<0.010	<0.010	<0.010
80	Ethofumesata	<0.010	<0.010	<0.010
81	Etoazole	<0.010	<0.010	<0.010
82	Fenamidone	<0.010	<0.010	<0.010
83	Fenamiphos sulfone	<0.010	<0.010	<0.010
84	Fenamiphos sulfoxide	<0.010	<0.010	<0.010
85	Fenarimol	<0.010	<0.010	<0.010
86	Fenazaquin	<0.010	<0.010	<0.010
87	Fenbuconazole	<0.010	<0.010	<0.010

Çizelge 4.1. devamı

88	Fenbutatine oxide	<0.010	<0.010	<0.010
89	Fenhexamide	<0.010	<0.010	<0.010
90	Fenoxaprop-p-ethyl	<0.010	<0.010	<0.010
91	Fenoxycarb	<0.010	<0.010	<0.010
92	Fenpropathrin	<0.010	<0.010	<0.010
93	Fenpyroximate	<0.010	<0.010	<0.010
94	Fipronil	<0.010	<0.010	<0.010
95	Fluazifop p-buthyl	<0.010	<0.010	<0.010
96	Fluazinam	<0.010	<0.010	<0.010
97	Flufenoxuron	<0.010	<0.010	<0.010
98	Fludioxonil	<0.010	<0.010	<0.010
99	Flurochloridone	<0.010	<0.010	<0.010
100	Flusilazole	<0.010	<0.010	<0.010
101	Flutriafol	<0.010	<0.010	<0.010
102	Famoxadone	<0.010	<0.010	<0.010
103	Formetanate hydrochloride	<0.010	<0.010	<0.010
104	Fosthiazet	<0.010	<0.010	<0.010
105	Furathiocarb	<0.010	<0.010	<0.010
106	Haloxypop-etoxy ethyl	<0.010	<0.010	<0.010
107	Haloxypop-R-methyl	<0.010	<0.010	<0.010
108	Heptenofos	<0.010	<0.010	<0.010
109	Hexaflumuron	<0.010	<0.010	<0.010
110	Hexythiazox	<0.010	<0.010	<0.010
111	Imazalil	<0.010	<0.010	<0.010
112	Imazamox	<0.010	<0.010	<0.010
113	Imazapyr	<0.010	<0.010	<0.010
114	Imazethapyr	<0.010	<0.010	<0.010
115	Iodosulfuron-methyl	<0.010	<0.010	<0.010
116	Isoxaflutole	<0.010	<0.010	<0.010
117	Imidacloprid	<0.010	<0.010	<0.010
118	Ioxynil	<0.010	<0.010	<0.010
119	Iprodine	<0.010	<0.010	<0.010
120	Kresoxim methyl	<0.010	<0.010	<0.010
121	Lenacil	<0.010	<0.010	<0.010
122	Linuron	<0.010	<0.010	<0.010

Çizelge 4.1. devamı

123	Lufenuron	<0.010	<0.010	<0.010
124	Malathion	<0.010	<0.010	<0.010
125	MCPA	<0.010	<0.010	<0.010
126	Mecarbam	<0.010	<0.010	<0.010
127	Mefenpyr-diethyl	<0.010	<0.010	<0.010
128	Mesotrione	<0.010	<0.010	<0.010
129	Metalaxyl methyl	<0.010	<0.010	<0.010
130	Metamitron	<0.010	<0.010	<0.010
131	Metconazole	<0.010	<0.010	<0.010
132	Methiocarb	<0.010	<0.010	<0.010
133	Methocrifos	<0.010	<0.010	<0.010
134	Methomyl	<0.010	<0.010	<0.010
135	Methoxyfenozide	<0.010	<0.010	<0.010
136	Metolachlor	<0.010	<0.010	<0.010
137	Metribuzin	<0.010	<0.010	<0.010
138	Metsulfuron-methyl	<0.010	<0.010	<0.010
139	Molinate	<0.010	<0.010	<0.010
140	Monocrotophos	<0.010	<0.010	<0.010
141	Monolinuron	<0.010	<0.010	<0.010
142	Nicosulfuron	<0.010	<0.010	<0.010
143	Nuarimol	<0.010	<0.010	<0.010
144	Omethoate	<0.010	<0.010	<0.010
145	Oxadixyl	<0.010	<0.010	<0.010
146	Oxamyl	<0.010	<0.010	<0.010
147	Paraoxon ethyl	<0.010	<0.010	<0.010
148	Penconazole	<0.010	<0.010	<0.010
149	Pendimethanil	<0.010	<0.010	<0.010
150	Phenmedipham	<0.010	<0.010	<0.010
151	Phenthoate	<0.010	<0.010	<0.010
152	Phosalone	<0.010	<0.010	<0.010
153	Phoshamidone	<0.010	<0.010	<0.010
154	Phosmet	<0.010	<0.010	<0.010
155	Pirimicarb	<0.010	<0.010	<0.010
156	Pirimiphos methyl	<0.010	<0.010	<0.010
157	Prochloraz	<0.010	<0.010	<0.010

Çizelge 4.1. devamı

158	Profenofos	<0.010	<0.010	<0.010
159	Profoxydim	<0.010	<0.010	<0.010
160	Promecarb	<0.010	<0.010	<0.010
161	Prometryn	<0.010	<0.010	<0.010
162	Propamocarb	<0.010	<0.010	<0.010
163	Propaquizafop	<0.010	<0.010	<0.010
164	Propargite	<0.010	<0.010	<0.010
165	Propazine	<0.010	<0.010	<0.010
166	Propiconazole	<0.010	<0.010	<0.010
167	Propoxur	<0.010	<0.010	<0.010
168	Propyzamide	<0.010	<0.010	<0.010
169	Prothiophos	<0.010	<0.010	<0.010
170	Pymetrozine	<0.010	<0.010	<0.010
171	Pyraclostrobin	<0.010	<0.010	<0.010
172	Pyraflufen-ethyl	<0.010	<0.010	<0.010
173	Pyridaben	<0.010	<0.010	<0.010
174	Pyridafenthion	<0.010	<0.010	<0.010
175	Pyridate	<0.010	<0.010	<0.010
176	Pyriproxyfen	<0.010	<0.010	<0.010
177	Pyrizaphos	<0.010	<0.010	<0.010
178	Quizalofop-p-ethyl	<0.010	<0.010	<0.010
179	Rimsulfuron	<0.010	<0.010	<0.010
180	Sethoxydim	<0.010	<0.010	<0.010
181	Simazine	<0.010	<0.010	<0.010
182	Spinosad	<0.010	<0.010	<0.010
183	Spirodiclofen	<0.010	<0.010	<0.010
184	Spiroxamine	<0.010	<0.010	<0.010
185	Sulfosulfuron	<0.010	<0.010	<0.010
186	Tebuconazole	<0.010	<0.010	<0.010
187	Tebufenozide	<0.010	<0.010	<0.010
188	Tebufenpyrad	<0.010	<0.010	<0.010
189	Tepraloxym	<0.010	<0.010	<0.010
190	Terbutylazine	<0.010	<0.010	<0.010
191	Terbutryn	<0.010	<0.010	<0.010
192	Thiacloprid	<0.010	<0.010	<0.010

Çizelge 4.1. devamı

193	Thiamethoxam	<0.010	<0.010	<0.010
194	Thifensulfuron-methyl	<0.010	<0.010	<0.010
195	Thiobencarb	<0.010	<0.010	<0.010
196	Thiodicarb	<0.010	<0.010	<0.010
197	Thiometon	<0.010	<0.010	<0.010
198	Thiophonate methyl	<0.010	<0.010	<0.010
199	Tiabendazole	<0.010	<0.010	<0.010
200	Tolyfluanide	<0.010	<0.010	<0.010
201	Tralkoxydim	<0.010	<0.010	<0.010
202	Triadimefon	<0.010	<0.010	<0.010
203	Triadimenol	<0.010	<0.010	<0.010
204	Triallate	<0.010	<0.010	<0.010
205	Triasulfuron	<0.010	<0.010	<0.010
206	Triazophos	<0.010	<0.010	<0.010
207	Tribenuron methyl	<0.010	<0.010	<0.010
208	Trichlorfon	<0.010	<0.010	<0.010
209	Trifloxystrobin	<0.010	<0.010	<0.010
210	Triflumizole	<0.010	<0.010	<0.010
211	Triticonazole	<0.010	<0.010	<0.010
212	Zoxamide	<0.010	<0.010	<0.010

Fabrikadan elma suyu üretim aşamalarından alınan örneklerde 212 adet pestisit etken maddesinden tespit limiti (0.010 mg/kg) üzerindeki sonuçlar Çizelge 4.2, Çizelge 4.3, Çizelge 4.4, Çizelge 4.5, Çizelge 4.6, Çizelge 4.7 ve Çizelge 4.8’de verilmiştir.

Çizelge 4.2. Elma suyu 1.gün üretim aşamalarında pestisit analiz bulguları (µg/kg)

Sıra No	Analit	Elma Boşaltma	Yıkama/ayıklama	Mayşe	Presleme	Pastörizasyon	Durultma	UF	Aktif Karbon	Parlatma Filtresi	Evaporasyon
1	2,4D	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010
2	Abamectin	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010
3	Acephate	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010
4	Acetamiprid	0.052	0.052	0.051	0.057	0.019	0.015	0.017	<0.010	<0.010	<0.010
5	Acetochlor	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010
6	Acibenzolar-S-methyl	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010
7	Alachlor	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010
8	Aldicarb sulfone	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010
9	Aldicarb sulfoxide	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010
10	Aldicarb	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010
11	Amitraz	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010
12	Antu	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010
13	Atrazine	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010
14	Azadirachtin	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010
15	Azimsulfuron	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010
16	Azinphos ethyl	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010

Çizelge 4.2. devamı

		0.030	0.042	0.024	0.031	0.048	0.032	0.012	<0.010	<0.010	<0.010
58	Diclofop methyl										
59	Dicrotophos	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010
60	Diethofencarb	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010
61	Difeconazole	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010
62	Diflubenzuron	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010
63	Dimethenamid	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010
64	Dimethoate	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010
65	Dimethomorph	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010
66	Dimethylaniline,2,4	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010
67	Dimethylphenylformamide,2,4	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010
68	Dimethylphenyl-N-Methylformamide,N-2,4	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010
69	Diniconazole	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010
70	Dinocap	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010
71	Diphenamid	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010
72	Diphenylamine1	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010
73	Dithianon	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010
74	Diuron	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010
75	Epoxiconazole	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010
76	EPTC	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010
77	Ethalfuralin	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010
78	Ethiofencarb	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010

Çizelge 4.2. devamı

[illegible]

Çizelge 4.3. Elma suyu 2.gün üretim aşamalarında pestisit analiz bulguları (µg/kg)

Sıra No	Analit	Elma Boşaltma	Yıkama/ayıklama	Mayşe	Presleme	Pastörizasyon	Durultma	UF	Aktif Karbon	Parlatma Filtresi	Evaporasyon
1	2,4D	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010
2	Abamectin	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010
3	Acephate	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010
4	Acetamiprid	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010
5	Acetochlor	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010
6	Acibenzolar-S-methyl	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010
7	Alachlor	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010
8	Aldicarb sulfone	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010
9	Aldicarb sulfoxide	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010
10	Aldicarb	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010
11	Amitraz	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010
12	Antu	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010
13	Atrazine	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010
14	Azadirachtin	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010
15	Azimsulfuron	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010
16	Azinphos ethyl	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010
17	Azinphos methyl	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010

Çizelge 4.3. devamı

[illegible]

Çizelge 4.3. devamı

[illegible]

Çizelge 4.3. devamı

[illegible]

Çizelge 4.4. Elma suyu 3.gün üretim aşamalarında pestisit analiz bulguları (µg/kg)

Sıra No	Analit	Elma Boşaltma	Yıkama/ ayıklama	Mayşe	Presleme	Pastörizasyon	Durultma	UF	Aktif Karbon	Parlatma Filtresi	Evaporasyon
1	2,4D	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010
2	Abamectin	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010
3	Acephate	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010
4	Acetamiprid	0.033	0.029	0.022	0.017	0.013	0.012	0.010	<0.010	<0.010	<0.010
5	Acetochlor	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010
6	Acibenzolar-S-methyl	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010
7	Alachlor	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010
8	Aldicarb sulfone	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010
9	Aldicarb sulfoxide	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010
10	Aldicarb	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010
11	Amitraz	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010
12	Antu	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010
13	Atrazine	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010
14	Azadirachtin	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010
15	Azimsulfuron	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010
16	Azinphos ethyl	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010
17	Azinphos methyl	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010
18	Azoxystrobin	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010

Çizelge 4.5. Elma suyu 5.gün üretim aşamalarında pestisit analiz bulguları (µg/kg)

Sıra No	Analit	Elma Boşaltma	Yıkama/ ayıklama	Mayşe	Presleme	Pastörizasyon	Durultma	UF	Aktif Karbon	Parlatma Filtresi	Evaporasyon
1	2,4D	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010
2	Abamectin	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010
3	Acephate	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010
4	Acetamiprid	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010
5	Acetochlor	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010
6	Acibenzolar-S-methyl	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010
7	Alachlor	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010
8	Aldicarb sulfone	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010
9	Aldicarb sulfoxide	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010
10	Aldicarb	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010
11	Amitraz	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010
12	Antu	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010
13	Atrazine	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010
14	Azadirachtin	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010
15	Azimsulfuron	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010
16	Azinphos ethyl	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010
17	Azinphos methyl	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010

Çizelge 4.5. devamı

[illegible]

Çizelge 4.5. devamı

164	Propargite	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010
165	Propazine	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010
166	Propiconazole	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010
167	Propoxur	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010
168	Propyzamide	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010
169	Prothiophos	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010
170	Pymetrozine	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010
171	Pyraclostrobin	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010
172	Pyraflufen-ethyl	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010
173	Pyridaben	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010
174	Pyridafenthion	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010
175	Pyridate	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010
176	Pyriproxyfen	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010
177	Pyrizaphos	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010
178	Quinalofop-p-ethyl	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010
179	Rimsulfuron	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010
180	Sethoxydim	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010
181	Simazine	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010
182	Spinosad	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010
183	Spirodiclofen	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010
184	Spiroxamine	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010
185	Sulfosulfuron	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010
186	Tebuconazole	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010
187	Tebufenozide	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010

Çizelge 4.6. Elma suyu 7.gün üretim aşamalarında pestisit analiz bulguları (µg/kg)

Sıra No	Analit	Elma Boşaltma	Yıkama/ ayıklama	Mayşe	Presleme	Pastörizasyon	Durultma	UF	Aktif Karbon	Parlatma Filtresi	Evaporasyon
1	2,4D	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010
2	Abamectin	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010
3	Acephate	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010
4	Acetamiprid	0.025	0.024	0.021	0.019	0.021	0.017	0.022	<0.010	<0.010	<0.010
5	Acetochlor	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010
6	Acibenzolar-S-methyl	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010
7	Alachlor	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010
8	Aldicarb sulfone	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010
9	Aldicarb sulfoxide	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010
10	Aldicarb	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010
11	Amitraz	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010
12	Antu	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010
13	Atrazine	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010
14	Azadirachtin	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010
15	Azimsulfuron	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010
16	Azinphos ethyl	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010
17	Azinphos methyl	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010
18	Azoxystrobin	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010

Çizelge 4.6. devamı

[illegible]

Çizelge 4.6. devamı

[illegible]

Çizelge 4.6. devamı

[illegible]

Çizelge 4.7. Elma suyu 8.gün üretim aşamalarında pestisit analiz bulguları (µg/kg)

Sıra No	Analit	Elma Boşaltma	Yıkama/ ayıklama	Mayşe	Presleme	Pastörizasyon	Durultma	UF	Aktif Karbon	Parlatma Filtresi	Evaporasyon
1	2,4D	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010
2	Abamectin	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010
3	Acephate	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010
4	Acetamiprid	0.014	0.015	0.014	0.017	0.011	0.012	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010
5	Acetochlor	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010
6	Acibenzolar-S-methyl	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010
7	Alachlor	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010
8	Aldicarb sulfone	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010
9	Aldicarb sulfoxide	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010
10	Aldicarb	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010
11	Amitraz	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010
12	Antu	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010
13	Atrazine	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010
14	Azadirachtin	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010
15	Azimsulfuron	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010
16	Azinphos ethyl	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010

Çizelge 4.8. Elma suyu 9.gün üretim aşamalarında pestisit analiz bulguları (µg/kg)

Sıra No	Analit	Elma Boşaltma	Yıkama/ayıklama	Mayşe	Presleme	Pastörizasyon	Durultma	UF	Aktif Karbon	Parlatma Filtresi	Evaporasyon
1	2,4D	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010
2	Abamectin	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010
3	Acephate	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010
4	Acetamiprid	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010
5	Acetochlor	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010
6	Acibenzolar-S-methyl	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010
7	Alachlor	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010
8	Aldicarb sulfone	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010
9	Aldicarb sulfoxide	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010
10	Aldicarb	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010
11	Amitraz	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010
12	Antu	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010
13	Atrazine	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010
14	Azadirachtin	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010
15	Azimsulfuron	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010
16	Azinphos ethyl	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010
17	Azinphos methyl	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010
18	Azoxystrobin	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010

Çizelge 4.8. devamı

62	Diflubenzuron	0.016	0.014	0.013	0.015	0.011	0.010	<0.010	0.010	<0.010	<0.010	<0.010
63	Dimethenamid	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010
64	Dimethoate	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010
65	Dimethomorph	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010
66	Dimethylaniline,2,4	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010
67	Dimethylphenylformamide,2,4	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010
68	Dimethylphenyl-N-Methylformamide,N-2,4	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010
69	Diniconazole	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010
70	Dinocap	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010
71	Diphenamid	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010
72	Diphenylamine1	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010
73	Dithianon	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010
74	Diuron	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010
75	Epoxiconazole	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010
76	EPTC	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010
77	Ethalfuralin	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010
78	Ethiofencarb	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010
79	Ethofenprox	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010
80	Ethofumesata	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010
81	Etoxazole	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010
82	Fenamidone	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010

Çizelge 4.8. devamı

[illegible]

Çizelge 4.8. devamı

[illegible]

Üretim aşamalarından alınan örneklerde analizi gerçekleştirilen 212 adet pestisit içinde sadece 10 farklı pestisit tespit edilmiştir. Örneklerde tespit limiti 10 µg/kg ve üzerinde belirlenen pestisitler özet bir çizelge ile gösterilmiştir. Tespit edilen pestisitler ve üretim günleri Çizelge 4.9'da verilmiştir.

Çizelge 4.9. Elma suyu üretimi günlerine göre tespit limiti (10 µg/kg) üzerinde belirlenen pestisitler

1.Üretim	2.Üretim	3.Üretim	5.Üretim	7.Üretim	8.Üretim	9.Üretim
Acetamiprid		Acetamiprid		Acetamiprid	Acetamiprid	
Diclofop methyl						Diflubenzuron
	Fenpyroximate					
Malathion		Malathion	Malathion		Malathion	
			Methoxyfenozide			
			Pirimicarb			
Propargite					Propargite	
					Pyridaben	
Thiacloprid	Thiacloprid	Thiacloprid				

Çizelge 4.9’ da görüldüğü üzere 10 µg/kg konsantrasyonu üzerinde 5 farklı pestisit ile en çok pestisit tespit edilen gün 1. üretim günü olmuştur. İkinci sırada ise 4 farklı pestisit ile 8. üretim günü olmuştur. Tespit edilen pestisitler içerisinde acetamiprid ve malathion dört üretim gününde birden, thiacloprid üç üretim gününde, propargite iki üretim gününde ve diğerleri bir üretim gününde tespit edilmiştir. Bu pestisitlerden özellikle malathion, acetamiprid ve thiacloprid’in meyve ve sebzecilikte yaygın kullanılan aktifler olduğu bilinmektedir. Fabrikada büyük miktarlarda üretim yapılıyor olmasının yanında üretimde farklı bölgelerden temin edilen ham madde kullanılmasının tespit edilen pestisit sayısını etkilediği düşünülmektedir.

Metot bölümünde pestisit analizleri kısmında yer alan metot doğrulama çalışmalarının üretim aşamalarında tespit edilen pestisitler için sonuçları özet olarak Çizelge 4.10’da gösterilmiştir.

Pestisit analizleri için kriterleri belirleyen SANTE/12682/2019 sayılı belgede de belirtildiği üzere, tüm pestisitler için tekrarlanabilirlik $RSDr \leq \%20$ olmak üzere, kabul edilebilir geri kazanım sonuçları $\%70-120$ aralığında bulunma koşulunu karşılamalıdır.

Pestisit analiz metot doğrulama amacıyla 0.010 mg/kg ve 0.050 mg/kg konsantrasyonlarında yapılan çalışmada ortalama geri kazanım en düşük $\% 90$ ile pyridaben’de, en yüksek geri kazanım ise $\%107.5$ ile malathion’da tespit edilmiştir. $\%RSD$ değerlerine bakıldığında en düşük $\%9.5$ ile diflubenzuron ve malathion’da, en yüksek ise $\%14$ ile acetamiprid ve pirimicarb’da tespit edildiği görülmektedir. Çizelge 4.9’ da gösterildiği üzere tespit edilen pestisitler için $\%$ geri kazanım ve $\% RSDr$ değerleri belirtilen aralıklarda yer almaktadır.

Bu değerler kullanılan metodun etkinliğini kanıtlamak için kullanılmakta olup, pestisit analiz sonuçlarında geri kazanım düzeltilmesi yapılmamaktadır.

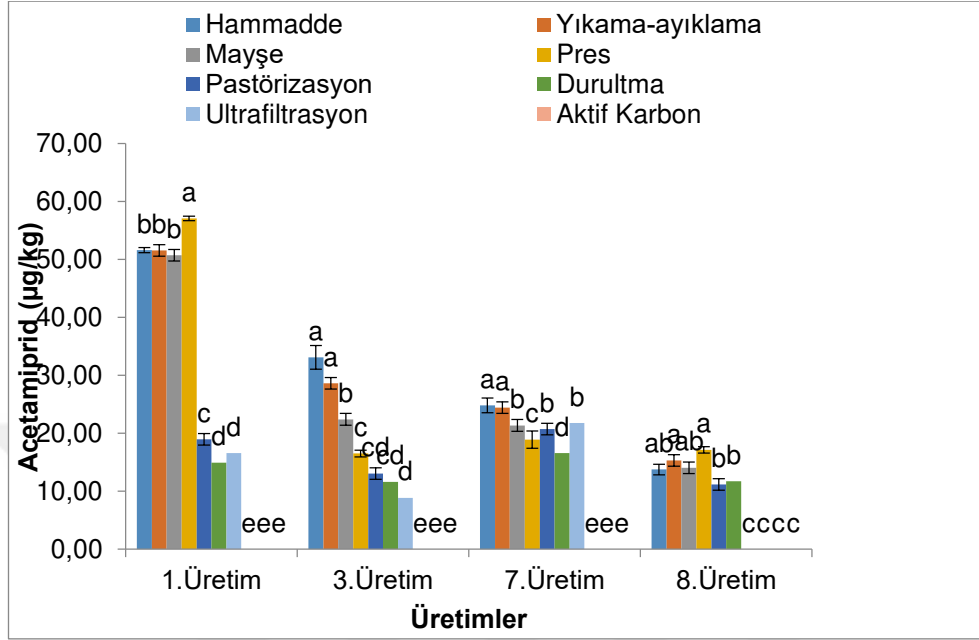
Çizelge 4.10. Örneklerde tespit edilen pestisitlerin geri kazanım ve % RSDr değerleri

Pestisit Adı	% Geri Kazanım		% RSDr	
	0.010 mg/kg	0.050 mg/kg	0.010 mg/kg	0.050 mg/kg
Acetamiprid	90	100	18	10
Diclofop methyl	96	97	13	11
Diflubenzuron	100	99	10	9
Fenpyroximate	98	101	14	11
Malathion	100	115	10	9
Methoxyfenozide	91	101	15	12
Pirimicarb	87	98	15	13
Propargite	98	100	14	10
Pyridaben	84	96	11	9
Thiacloprid	86	117	11	10

4.1.1. Acetamiprid Miktarındaki Değişimler

Elma suyu üretiminin yapıldığı 10 farklı üretim gününde alınan örneklerde yapılan pestisit analizleri sonucu 1., 3., 7. ve 8. üretim günlerinde acetamiprid etken maddesi tespit edilmiştir.

Fabrikadan alınan örneklerde tespit edilen acetamiprid aktif maddesinin üretim aşamalarındaki değişimi Şekil 4.1’de verilmiştir.



İstatistiksel farklılıklar her bir üretim için ayrı ayrı belirtilmiş olup, farklı harfler 0.05 düzeyinde önemli olduğunu göstermektedir ($p < 0.05$).

Şekil 4.1. Farklı üretim günlerinde elma suyu üretim aşamalarında acetamiprid miktarındaki değişimler

Şekil 4.1’de gösterildiği üzere 1. üretim gününde ham madde de bulunan acetamiprid miktarı diğer üretim günlerine göre daha yüksek oranda tespit edilmiştir. Üretimde kullanılan elmanın farklı bölgelerden temin edilmesi, üretimin büyük kapasitede yapılıyor olması ve farklı çeşitlerdeki elmaların üretime dahil olması üretim günleri arasındaki farklılıkları ortaya çıkarmaktadır. Fabrikaya taşınan meyvelerin meyve suyuna işlenmesinde ilk aşama meyvenin yıkanmasıdır. Yıkama işleminin meyvede bulunan kirlilik ve yabancı maddelerin uzaklaştırılmasının yanı sıra pestisit miktarının azaltılmasında az veya çok etkili olduğu bilinmektedir.

1. üretim gününde tespit edilen acetamiprid miktarı ham madde de $52 \mu\text{g/kg}$ iken yıkama-ayıklama ve mayşe işlemleri sonrasında önemli bir değişiklik olmamıştır. Pres sonrası bir miktar artış göstermiş bu artış istatistiki olarak önemli

bulunmuştur ($p < 0.05$). Bu artış ham maddenin farklı bölgelerden gelmesi ve yüksek tonajda üretim olması nedeniyle homojenliğin sağlanamaması ile açıklanabilir.

Şekil 4.1.'de görüldüğü üzere yıkama işleminin yapıldığı ham madde ve yıkama-ayıklama aşamaları sonrasında, alınan örneklerde yapılan analizlerden elde edilen verilere göre, tüm üretim günlerinde yıkamanın acetamiprid miktarında istatistiksel olarak anlamlı bir etkisi olmamıştır. Yıkama sonrası pestisit kalıntısında anlamlı bir değişiklik olmaması pestisit kütikül tabakasına geçmesi ve acetamiprid'in sistemik bir pestisit olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

Acetamiprid suda çözünürlüğü yüksek bir pestisittir (2950 mg/L). Acetamiprid için K_{ow} (oktanol-su partiyon katsayısı) değeri 6.31, K_{oc} (organik karbon partiyon katsayısı) değeri ise 107'dir. Bazı araştırmacılar suda çözünürlüğü yüksek ancak K_{ow} ve K_{oc} değerleri düşük olduğunda o pestisit meyvenin suyuna geçtiğini bildirmektedirler (Martin ve ark, 2013). Pestisitlerin azaltılmasında suda çözünürlük tek başına bir parametre olmayıp, pestisit fizikokimyasal özelliklerinin de etkili olduğu düşünülmektedir.

Yıkamanın pestisit kalıntıları uzaklaştırmadaki etkisini araştıran birçok çalışma bulunmaktadır (Aguilera ve ark, 2014; Kong ve ark, 2012; Ling ve ark, 2011; Chen ve ark, 2014). Meyve suyu üretiminde ilk aşama olan yıkama ile pestisit kalıntılarının geniş ölçüde uzaklaştırıldığı bilinmekle birlikte elde edilen çalışma sonuçları acetamiprid'in suda çözünürlüğü ile yıkama yoluyla uzaklaştırılması arasında doğrusal bir ilişki olmadığını göstermektedir. Çalışma sonuçlarına göre yıkama sonrası acetamiprid miktarında önemli bir değişiklik olmamıştır. Çalışmamıza benzer sonuçlar Kong ve ark (2012), tarafından da tespit edilmiştir.

Tüm üretim günleri karşılaştırıldığında 3. üretim gününde yıkama sonrası acetamiprid miktarındaki azalma diğer günlerden fazla olmuştur. 3. üretim gününde acetamiprid miktarı ham maddede 33 µg/kg iken yıkama ayıklama sonrası

%13.6 düşüş gerçekleşmiş ancak istatistiksel olarak bu değişiklik önemli bulunmamıştır.

Li ve ark (2018), tarafından yapılan çalışmada elma suyu konsantresi üretiminde üretim aşamalarının acetamiprid üzerine etkileri incelenmiş ve yıkamanın acetamiprid miktarını azaltmada etkin olduğunu bildirmişlerdir. Yıkama sonrasında başlangıç miktarına göre acetamiprid de %66.2 oranında azalma tespit etmişlerdir. Bizim çalışmamızdan farklı olarak suda çözünürlüğü yüksek olan acetamiprid'in yıkama ile uzaklaştırılabileceğini bildirmişlerdir. Meyve suyu elde edildikten sonra ise, suda çözünürlüğü en yüksek olan acetamiprid miktarında en az düşüş olduğunu bildirilmiştir.

Üretim aşamalarının etkilerinin araştırıldığı portakal suyunda yapılan çalışmada ise bizim çalışmamızla benzer şekilde sonuçlar elde edilmiş ve pestisit miktarındaki azalmanın suda çözünürlükten bağımsız olduğu bildirilmiştir (Li ve ark, 2012). Çalışmada imidacloprid, carbendazim, abamectin, cypermethrin ve prochloraz ile ilaçlanmış portakal örnekleri analiz edildiğinde yıkama sonrası pestisit miktarlarındaki azalmalarla bu pestisitlerin suda çözünürlüğü arasında bir bağlantı bulunmadığı bildirilmiştir. Şöyle ki suda çözünürlüğü yüksek olan imidacloprid (510 mg/L) miktarındaki yıkama sonrası azalma %57.3 iken suda çözünürlüğü 29 mg/L olan carbendazim'de azalma %85.4 olmuş, suda çözünürlüğü 0.0078 mg/L olan abamectin'deki azalmanın %73 şeklinde gerçekleştiği bildirilmiştir.

Üretimde yıkama ve ayıklamadan sonra elmalar parçalanıp mayşe haline getirilmektedir. Mayşeden alınan örneklerde yapılan analizler sonucu elde edilen verilere göre 3., 7. ve 8. gün üretimlerinde acetamiprid miktarında ortalama %10 civarında azalma tespit edilmiştir. Elmanın parçalanıp mayşe haline getirilmesi sonucunda acetamiprid miktarındaki değişiklikler 3., 7. ve 8. gün üretimlerinde istatistiksel olarak önemli bulunmuştur ($p < 0.05$). Sadece 1. üretimden alınan örneklerden elde edilen verilere göre değişim istatistiksel olarak önemli görülmemiştir ($p > 0.05$).

Mayşeden su ve posanın ayrılması presleme aşamasında gerçekleştiği için elma suyu elde etmede önemli bir aşamadır. Katı kısım ile sıvı kısmın presleme işlemi ile ayrılması nedeniyle bu aşamada suda çözünürlüğü yüksek olan pestisitlerin meyve suyuna geçmesi beklenmektedir. Çalışma sonuçlarına göre presleme uygulaması sonrası acetamiprid miktarlarında 1. ve 8. üretim günlerinde artış 3. ve 7. günlerde azalma gerçekleşmiştir. Presleme aşaması sonrası acetamiprid miktarındaki değişim elde edilen verilere göre istatistiksel olarak önemli bulunmuştur ($p < 0.05$). Pres sonrasında 3. üretimde %23 ve 7. üretimde %9.5 azalma olmuştur. 3. üretim gününde pres sonrası ise %23 azalma ile acetamiprid miktarı 22.40 µg/kg'dan 16.5 µg/kg'a düşmüştür. Acetamiprid miktarında 1. üretimde pres sonrası %11, 8. üretim gününde ise %21 artış tespit edilmiştir. Buradaki artışın üretimin büyük tonajlı yapılması nedeniyle homojenliğin sağlanamaması nedeniyle oluştuğu düşünülmektedir.

Pres sonrası pastörize edilen elma suyundan üretim günlerinde alınan örneklerde acetamiprid miktarları % 23.5 ile % 66.7 arasında azalma göstermiştir. Acetamiprid miktarında pastörizasyon tüm üretim günlerinde etkili olmakla beraber %66.7 azalma ile en çok 1. üretim gününde etkili olmuştur ($p < 0.05$). 8. üretim gününde %35 azalma olurken 7. üretim gününde ise %23.5 azalma tespit edilmiştir. Çalışma sonuçları pastörizasyonda 90-95 °C sıcaklığa maruz kalan elma suyundaki acetamiprid miktarının, ısının etkisiyle önemli miktarda azaldığını göstermektedir. 1. üretim gününde acetamiprid miktarı pastörizasyon işlemi ile önemli ölçüde azalma göstermiştir ($p < 0.05$). Pastörizasyon öncesi 57 µg/kg olan acetamiprid miktarı pastörizasyon sonrasında 19 µg/kg'a düşmüştür. Pastörizasyon sonrası durultma aşamasında fark istatistiksel olarak önemli bulunmuştur ($p < 0.05$). 3. üretim günü pastörizasyon sonrası 13 µg/kg'a düşen acetamiprid miktarındaki değişim önemli bulunmuştur ($p < 0.05$).

Bizim çalışma sonuçlarımızın aksine Martin ve arkadaşlarının (2013), elma suyunda işleme faktörlerini tespit etmek amacıyla yaptıkları çalışmada, 90 °C' de pastörize edilen elma suyunun pastörizasyon sonrası içinde acetamiprid etken

maddesinin de bulunduğu pestisitleri azaltmada önemli bir etkisinin olmadığını bildirmişlerdir.

Durultma aşaması sonrası acetamiprid miktarındaki en fazla azalma başlangıç miktarına göre %21 ile 1. ve 7. üretim günlerinde olmuştur. 3. ve 8. üretim günlerinde durultmanın acetamiprid miktarını azaltmada önemli bir etkisi olmamıştır. Durultma ve ultrafiltrasyon uygulaması sonrası ise acetamiprid miktarında önemli bir değişiklik olmamış durultmada 15 µg/kg, iken ultrafiltrasyon uygulamasında 17 µg/kg olarak tespit edilmiştir. Çalışma sonuçlarına göre ultrafiltrasyon acetamiprid'i uzaklaştırmada 8. Üretim gününde etkili olmuştur ($p < 0.05$) ancak 1. ve 3. üretim günlerinde istatistiksel olarak önemli bulunmamıştır. 7. üretim gününde ise acetamiprid miktarında yükselme olmuştur ve istatistiksel olarak önemlidir.

Meyve suyunda bulanıklığa neden olan proteinleri durultma aşamasında adsorbe ederek meyve suyundan uzaklaştırmada kullanılan bentonitin pestisitleri uzaklaştırmada da etkili olduğu birçok çalışmada gösterilmiştir (Bojemueller ve ark, 2001; Farghali ve ark, 2020; Ahmad ve Yasin, 2020; Bueno ve ark, 2020).

Aktif karbon uygulaması, parlatma filtrasyonu ve sonrasında evaporasyon aşamalarında ise acetamiprid tespit edilebilir düzeyin (< 0.010 mg/kg) altına düşmüş, aralarındaki fark istatistiksel olarak önemli çıkmıştır ($p < 0.05$).

Aktif karbon uygulaması tüm üretim günlerinde acetamiprid kalıntısını uzaklaştırmada istatistiksel olarak önemli bulunmuştur ($p < 0.05$). Aktif karbon uygulamasından sonra tüm üretim günlerinde acetamiprid miktarı tespit edilebilir düzeyde bulunamamıştır. Bu da aktif karbonun acetamiprid miktarını azaltmada etkin olduğunu göstermektedir.

Aktif karbon uygulaması sonrası elde edilen veriler endüstriyel üretimde aktif karbonun pestisitleri uzaklaştırmada en etkin aşama olduğunu göstermektedir.

Elma suyunda üretiminde renk açma işlemi için kullanılan aktif karbonun yüksek absorbe etme gücü ile pestisitleri de uzaklaştırdığı bilinmektedir. Aktif kömürün apolar pestisitleri uzaklaştırmada etkili olduğu, polar pestisitleri adsorbe

edemediği çeşitli kaynaklarda bildirilmektedir (Hopman ve ark, 1994). Çalışma sonuçlarımızda yüksek polaritede olan acetamiprid üzerinde aktif karbonun etkisinin önemli düzeyde olması bu durumla çelişkili gibi görünse de acetamipridin ortamda düşük miktarda bulunması bu etkiyi açıklayabilir.

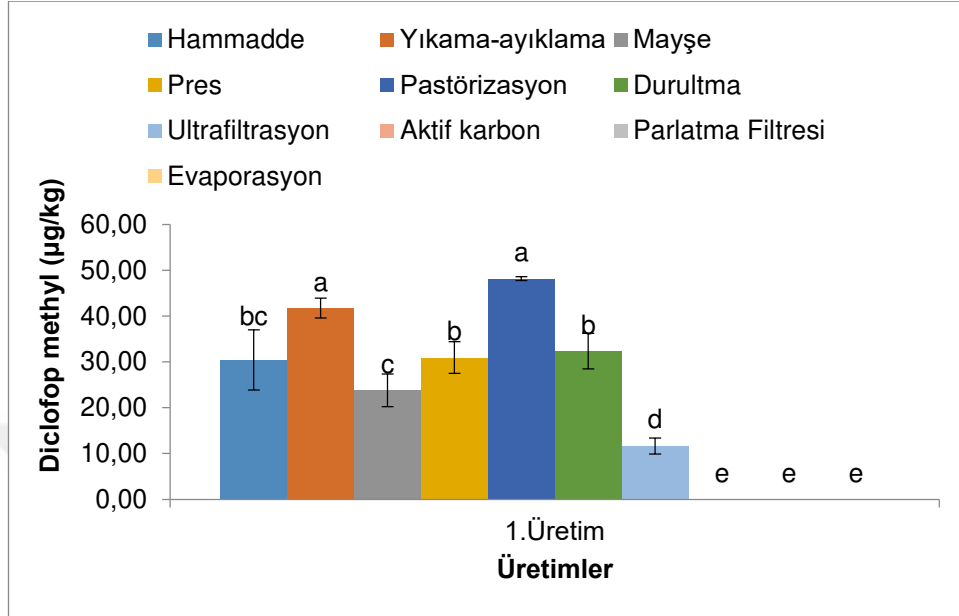
Tüm üretim günlerinde aktif karbon sonrası acetamiprid tespit edilebilir düzeyin altına düştüğü için parlatma filtresinin etkisi görülememiş ve bu aşama istatistiksel olarak önemsiz bulunmuştur ($p>0.05$).

Acetamiprid kalibrasyon grafiği ve kromatogramları için temsili örnekler EK-2, EK-3 ve EK-4'te verilmiştir.

4.1.2. Diclofop Methyl Miktarındaki Değişimler

Diclofop methyl ülkemizde 1986 yılında ruhsat almış ve herbisit grubunda yer alan sistemik etki gösteren bir pestisittir. 1986 yılında çeşitli ürünlerde ruhsatlandırılmıştır ancak elmada ruhsatı bulunmamaktadır (Anon., 2016a). Elmada ruhsatlı olmayan bu pestisitinin tespit edilmesi, birbirine bitişik bahçelerde farklı meyve ağaçlarının bulunması nedeniyle diğer bahçede yapılan ilaçlamanın rüzgâr ve hava akımı ile elma bahçesine taşınmış olabileceğini düşündürmektedir.

Diclofop methyl, fabrikadan alınan örneklerde sadece 1. üretim gününde tespit edilmiştir. Diclofop methyl miktarının üretim aşamalarındaki değişimi Şekil 4.2' de verilmiştir.



İstatistiksel farklılıklar her bir üretim için ayrı ayrı belirtilmiş olup, farklı harfler 0.05 düzeyinde önemli olduğunu göstermektedir ($p < 0.05$).

Şekil 4.2. Farklı üretim günlerinde elma suyu üretim aşamalarında diclofop methyl miktarındaki değişimler

Üretimin tüm aşamalarında tespit edilen diclofop methyl miktarındaki değişimler istatistiksel olarak önemli bulunmuştur ($p < 0.05$). Diclofop methyl miktarı sürekli yükselip düşme eğilimi gösterdiğinden işlemlerin diclofop methyl üzerinde etkisini anlamlı bir şekilde analiz etmek mümkün olamamıştır. Bu durum çalışmanın fabrika koşullarında gerçekleşmiş olması sebebiyle örneklerin homojen şekilde dağılmamış olması ile açıklanabilir.

Diclofop methyl'in suda çözünürlüğü düşüktür (0.39 mg/L). Suda çözünürlüğü düşük, polar olmayan pestisitlerin meyve kabuğundaki wax tabakasında tutunduğu için yıkama işlemi ile uzaklaştırılmadığı ve meyve suyuna geçişinin düşük olduğu bildirilmiştir (Kaushik ve ark, 2009). Çalışmamızda elde edilen verilerde de diclofop methyl için benzer sonuçlara ulaşılmıştır.

Bunun yanında diclofop methyl miktarında en fazla azalma %64 ile ultrafiltrasyon uygulaması sonrası olmuştur. Ultrafiltrasyon uygulaması

sonucundaki azalma istatistiksel olarak önemli bulunmuştur ($p < 0.05$). Ultrafiltrasyon uygulamasında, protein, pektin ve nişasta gibi büyük molekül ağırlıklı bileşenler tutulurken düşük molekül ağırlıklı bileşenler filtrelenir. Düşük molekül ağırlıklı meyve suyu bileşenleri şekerler, organik asitler, amino asitler, fenolik bileşikler, pigmentler, uçucu yağlar, vitaminler ve minerallerdir (Girard ve Fukumoto, 2000).

Aktif karbon pestisitleri adsorbe etmede, sudaki çözünürlüğü yüksek olan pestisitlere göre sudaki çözünürlüğü düşük olanlarda daha etkilidir (McCarty, 2016). Aktif karbon uygulaması sonrası alınan örneklerdeki azalma da diclofop methyl'in suda çözünürlüğünün düşük olmasının etkili olduğu düşünülmektedir. Aktif karbon uygulaması sonrasında diclofop methyl tespit edilebilir düzeyde bulunamamış ve bu azalma istatistiksel olarak önemli bulunmuştur ($p < 0.05$).

Tüm aşamalarda diclofop methyl tespit edilmesine karşın, aktif karbon sonrası tespit edilebilir düzeyde bulunmaması ultrafiltrasyon uygulamasından sonra aktif karbon aşamasının diclofop methyl miktarı üzerinde önemli düzeyde etkin olduğunu göstermektedir. Parlatma filtresi ve evaporasyon işlemleri sonrası diclofop methyl bir önceki aşamada uzaklaştırıldığından tespit edilir düzeyde bulunamamıştır.

Diclofop methyl kalibrasyon grafiği ve kromatogramları için temsili örnekler EK-5 ve EK-6'da verilmiştir.

4.1.3. Diflubenzuron Miktarındaki Değişimler

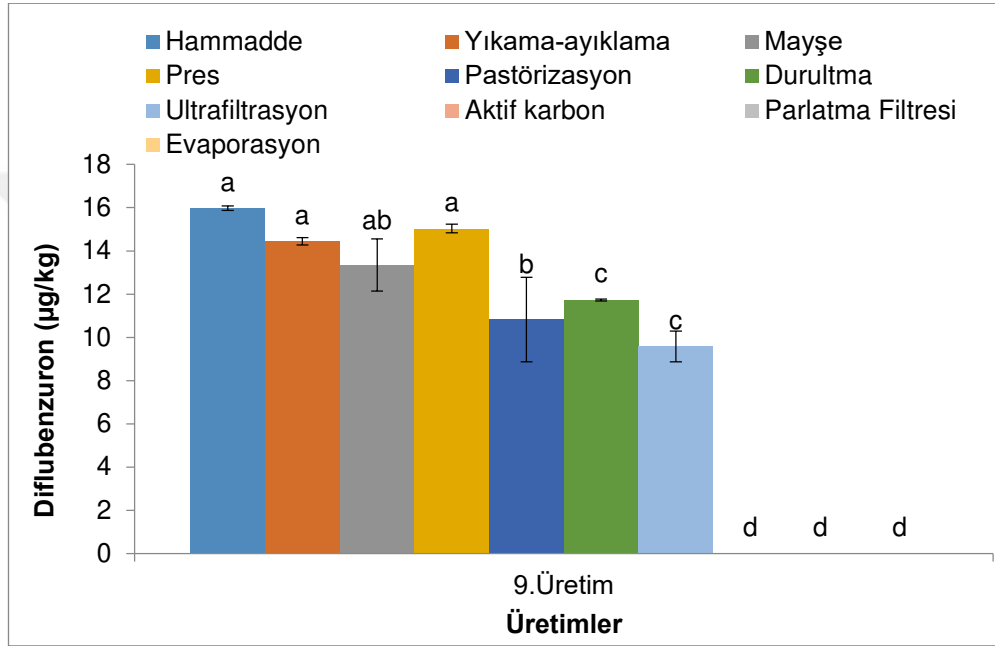
Ülkemizde 1994 yılından beri ruhsatlı olan diflubenzuron insektisit sınıfının benzoylurea grubunda yer alıp, WHO (Dünya Sağlık Örgütü) tarafından "Güvenli Bileşikler" sınıfında gruplandırılmaktadır. Elma yetiştiriciliğinde elma içkurdu, elma ağ kurdu, yaprak galeri güvesi mücadelesinde kullanılmaktadır. Diflubenzuron larvanın dış tabakasında (kütikula) bulunan kitin (N-acetil-glukozamin) mikrofibrillerin sentezini engelleyerek deri değiştirme safhasında etki eder. Embriyolar normal gelişmelerine rağmen, kütikula salgılanması bozulduğu

için dış iskelet oluşturamaz ve yumurtadan çıkmayı başaramaz. Larva kütiküladan dışarı çıkamadan ölür. İlaçlama yapıldıktan sonra bekleme süresi 14 gün olup, MRL değeri 5 mg/kg 'dır (Anon., 2016a). Diflubenzuron, suda çözünürlüğü düşük ve uçucu olmayan bir pestisittir (Anon., 2015).

Numune alınan 10 farklı üretim gününün sadece 9. üretim gününde diflubenzuron tespit edilmiştir.

Elmanın, elma suyu konsantresine işlenme aşamalarında diflubenzuron pestisit kalıntısı değişimleri Şekil 4.6'da verilmiştir. Şekle göre ham maddede 15.98 ± 0.11 µg/kg olan diflubenzuron, yıkama-ayıklama işlemi ile 14.45 ± 0.18 µg/kg'a, parçalama sonrasında elde edilen mayşede 13.35 ± 1.12 µg/kg'a düşmüştür. Presleme sonrasında elde edilen elma ham suyunda kalıntı 15.04 ± 0.21 µg/kg'a çıkmış ancak istatistiksel olarak aralarındaki farklılıklar önemli bulunmamıştır ($p > 0.05$). Diflubenzuron'un suda çözünürlüğü çok düşük (0.08 mg/L) olduğu için ham maddeden parçalama aşamasına kadar çok az bir değişiklik olmuştur. Prese kadar olan üretim aşamaları arasında önemli farklılıklar bulunmamakla birlikte başlangıca göre yıkama-ayıklama sonrası %8.5, parçalama sonrası %15.51 azalma, pres sonrası %4.81 azalma olmuştur. Pres sonrasındaki azalmanın düşük olması kaba kısım uzaklaştırıldığı için oransal olarak düşüş daha az olmasından kaynaklanmış olabilir. Pastörizasyon uygulaması ile olan azalma %31.50 olarak 10.82 ± 1.95 µg/kg'a, durultma ve ultrafiltrasyon uygulaması ile sırasıyla 11.72 ± 0.05 µg/kg'a, 10.08 ± 0.00 µg/kg'dır. Diflubenzuron kalıntı miktarlarındaki azalma bu aşamalarda sırasıyla % 44.76 ve % 48.84 olmuştur. Pastörizasyon sırasında azalma miktarının daha yüksek olmasının nedeni bu pestisit kaynak noktasının düşük olması ile ilgili olabileceği düşünülmektedir. Durultma ve ultrafiltrasyon uygulamaları arasında istatistiksel olarak fark önemli bulunmaz iken durultma ile pastörizasyon uygulaması arasındaki fark önemli bulunmuştur ($p < 0.05$). Ultrafiltrasyonda molekül ağırlığı 1000 dalton ile 1000000 dalton arasındaki partiküller filtre edilebilmektedir.

Aktif karbon sonrası alınan örneklerde diflubenzuron kalıntısı tespit edilememiş ve bu aşama önemli bulunmuştur ($p < 0.05$). Sonrasında uygulanan parlatma filtresi ve evaporasyon aşamalarında da diflubenzuron tespit edilememiştir.



İstatistiksel farklılıklar her bir üretim için ayrı ayrı belirtilmiş olup, farklı harfler 0.05 düzeyinde önemli olduğunu göstermektedir ($p < 0.05$).

Şekil 4.3. Farklı üretim günlerinde elma suyu üretim aşamalarında diflubenzuron miktarındaki değişimler

Diflubenzuron kalibrasyon grafiği ve kromatogramları için temsili örnekler EK-7, EK-8 ve EK-9'da verilmiştir.

4.1.4. Fenpyroximate Miktarındaki Değişimler

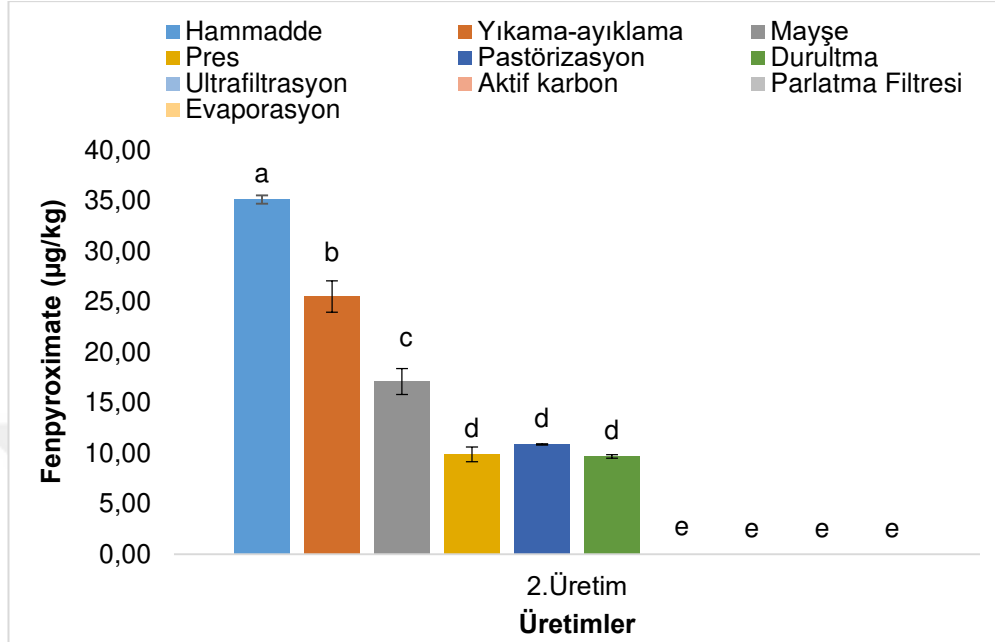
Fenpyroximate çeşitli meyve ağaçlarında yaygın kullanılan bir akarisitir. Elma yetiştiriciliğinde Avrupa kırmızı örümceği mücadelesinde kullanılan fenpyroximate etken maddesinin MRL değeri 0.3 mg/kg'dır (Anon., 2016a).

Fenpyroximate etken maddesinin suda çözünürlüğü oldukça düşük olup (0.023 mg/L), 215 °C'nin üzerinde bozunmaktadır. Bitkideki etki şekli non-sistemiktir.

Üretim yapılan 2. gün alınan örneklerde tespit edilen fenpyroximate miktarının üretim aşamalarındaki değişimi Şekil 4.4' de verilmiştir.

Şekilde 4.4'de görüldüğü üzere yıkama-ayıklama, parçalama ve presleme basamakları fenpyroximate miktarını önemli ölçüde etkilemiştir ($p < 0.05$). Ham madde de $35.10 \pm 0.42 \mu\text{g/kg}$ olan fenpyroximate, yıkama-ayıklama işlemi sonrası $25.50 \pm 1.56 \mu\text{g/kg}$ 'a, parçalama sonrasında elde edilen mayşede $17.10 \pm 1.27 \mu\text{g/kg}$ 'a düşmüştür. Pres sonrasında elde edilen elma ham suyunda kalıntı $9.91 \pm 0.73 \mu\text{g/kg}$ 'a düşmüş ve istatistiksel olarak aralarındaki farklılıklar önemli bulunmuştur ($p < 0.05$). Presleme sonrası alınan örneklerde %60 oranında azalma tespit edilmiştir. Fenpyroximate kalıntısının suda çözünürlüğünün çok düşük olması nedeniyle meyve suyuna geçmediği ve meyve posasında kaldığı, posa ile birlikte önemli oranda meyve suyundan uzaklaştırılmasının bu düşüşte etken olduğu düşünülmektedir. Presleme sonrasında ise pastörizasyon ve durultma basamaklarında fenpyroximate miktarları istatistiksel olarak farklılık göstermemiştir ($p < 0.05$). Pastörizasyonda ve durultmada azalma gerçekleşmemiştir. Pastörizasyon işlemi 90-95 °C sıcaklıklarda yapılmaktadır. Fenpyroximate'in erime noktasının 102 °C, parçalanma sıcaklığının ise 215 °C olması nedeniyle pastörizasyon sıcaklığının fenpyroximate miktarında bir düşüşe neden olmayacağı düşünülmektedir.

Ultrafiltrasyon uygulaması sonrası, aktif karbon, parlatma filtresi ve evaporasyon aşamalarında fenpyroximate tespit edilebilir düzeyde bulunamamış ve fark istatistiki olarak önemli çıkmıştır ($p < 0.05$).



İstatistiksel farklılıklar her bir üretim için ayrı ayrı belirtilmiş olup, farklı harfler 0.05 düzeyinde önemli olduğunu göstermektedir ($p < 0.05$).

Şekil 4.4. Farklı üretim günlerinde elma suyu üretim aşamalarında fenpyroximate miktarındaki değişimler

Fenpyroximate kalibrasyon grafiği ve kromatogramları için temsili örnekler EK-10 ve EK-11’de verilmiştir.

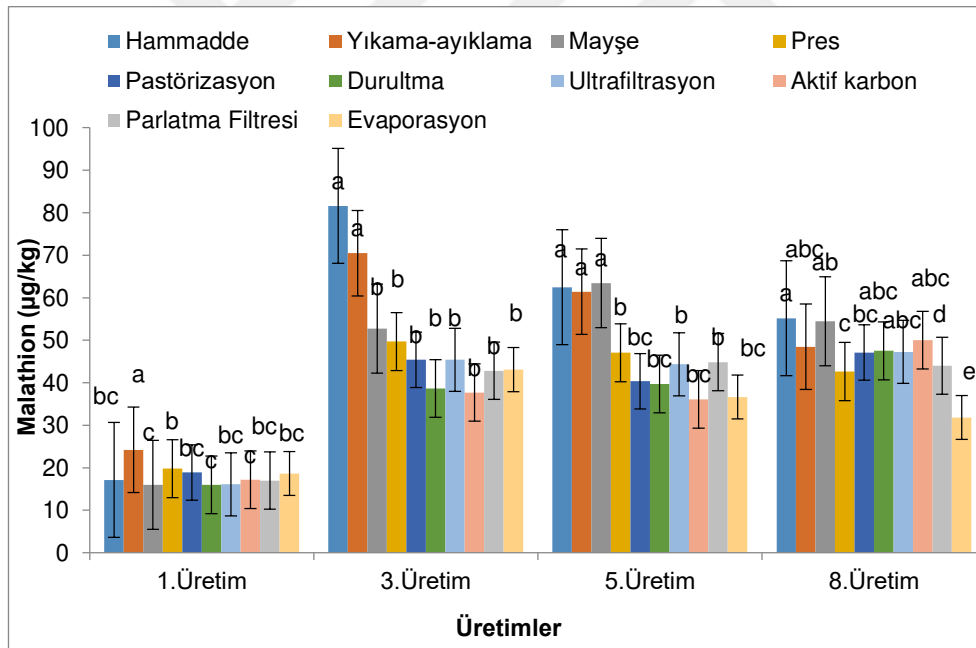
4.1.5. Malathion Miktarındaki Değişimler

Elma ağkurdu, pamuk biti ve altın kelebek mücadelesinde kullanılan malathion insektisit sınıfında organofosfatlar grubunda yer almakla birlikte akarisit etkisi de bulunmaktadır. BM Dünya Gıda ve Sağlık Örgütü (FAO) ve Dünya Sağlık Örgütü (WHO) ‘nun ortak oluşumu olan JMPR (Joint Meeting Pesticide Residues) tarafından periyodik izlemeye alınan malathion ülkemizde 1964 yılında ruhsatlandırılmıştır. Malathion organik çözücülerde iyi çözünmekle birlikte suda kısmen çözünmektedir.

1. üretim gününde (Şekil 4.5) alınan örneklerde tespit edilen malathion ham maddede $17.15 \pm 1.63 \mu\text{g/kg}$ iken yıkama-ayıklama sonrası % 41 artış ile $24.22 \pm$

1.86 µg/kg'a yükselmiştir. Bu artışın fabrikada yüksek tonajlı üretim yapılması nedeniyle örnek alımında homojenliğin yeterince sağlanamaması nedeniyle olduğu düşünülmektedir. Sonraki aşama olan öğütme sonrası mayşede ise % 34 azalma ile malathion miktarı 16.00 ± 0.99 µg/kg'a düşmüştür. Bu artış ve azalmalar istatistiki olarak önemli bulunmuştur ($p < 0.05$). Presleme işlemi sonrası ham elma suyunda bir miktar yükselerek 19.80 ± 2.83 µg/kg olarak tespit edilmiştir.

Pastörizasyonda 18.90 ± 0.57 µg/kg tespit edilirken durultma ve ultrafiltrasyon sonrası sırayla 15.99 ± 0.73 µg/kg, 16.10 ± 0.57 µg/kg olarak tespit edilmiştir. Aktif karbon uygulaması sonrası 17.22 ± 0.59 µg/kg, parlatma filtresi sonrası 17.35 ± 1.69 µg/kg, evaporasyon sonrası ise 18.65 ± 1.20 µg/kg malathion tespit edilmiştir. Bu aşamalarındaki değişimler önemsiz bulunmuştur ($p > 0.05$).



İstatistiksel farklılıklar her bir üretim için ayrı ayrı belirtilmiş olup, farklı harfler 0.05 düzeyinde önemli olduğunu göstermektedir ($p < 0.05$).

Şekil 4.5. Farklı üretim günlerinde elma suyu üretim aşamalarında malathion miktarındaki değişimler

3. üretim gününde alınan örneklerde tespit edilen malathion ham maddede $81.61 \pm 1.97 \mu\text{g/kg}$ iken yıkama ayıklama sonrası %16 azalma ile $70.50 \pm 3.54 \mu\text{g/kg}$ 'a mayşede ise, %25 azalma ile $52.75 \pm 16.04 \mu\text{g/kg}$ 'a düşmüştür. Bu azalmalar istatistiki olarak önemli bulunmuştur ($p < 0.05$). Pres sonrası ham elma suyunda $49.70 \pm 8.20 \mu\text{g/kg}$ tespit edilmiştir. Pastörizasyonda $45.40 \pm 1.56 \mu\text{g/kg}$ 'a düşmüş ve sonrasında durultma ve ultrafiltrasyon sonrası sırayla $38.65 \pm 11.95 \mu\text{g/kg}$, $45.40 \pm 0.57 \mu\text{g/kg}$ olarak tespit edilmiştir. Aktif karbon sonrasında %17 azalarak $37.70 \pm 5.23 \mu\text{g/kg}$ 'a düşmüştür. Parlatma filtresi ve sonrasında evaporasyon aşamalarında bir miktar yükselme olmuş $42.80 \pm 01.98 \mu\text{g/kg}$ ve $43.10 \pm 0.71 \mu\text{g/kg}$ olmuştur. Fark istatistiki olarak önemsiz bulunmuştur ($p > 0.05$).

5. üretimde gününde alınan örneklerde tespit edilen malathion ham maddede $62.45 \pm 4.17 \mu\text{g/kg}$ iken yıkama ayıklama sonrası $61.40 \pm 2.97 \mu\text{g/kg}$, mayşede ise, $63.45 \pm 1.06 \mu\text{g/kg}$ olarak tespit edilmiştir. Bu değişimler istatistiki olarak önemsiz bulunmuştur. Diğer üretim günlerine göre 5.gün farklılıkların önemsiz olması genel olarak malathion'un işlem aşamalarından fazla etkilenmemesiyle açıklanabilir. Presleme sonrası ham elma suyunda $47.05 \pm 5.16 \mu\text{g/kg}$ tespit edilmiştir. Pastörizasyonda $40.35 \pm 7.14 \mu\text{g/kg}$ olarak tespit edilmiştir. Durultma ve ultrafiltrasyon sonrası $39.70 \pm 0.28 \mu\text{g/kg}$ ve $44.35 \pm 0.64 \mu\text{g/kg}$ malathion tespit edilmiştir. Aktif karbon sonrası %18 azalma ile $36.10 \pm 0.42 \mu\text{g/kg}$ olarak tespit edilmiştir. Parlatma filtresi sonrası bir miktar artış olmuş $44.85 \pm 0.21 \mu\text{g/kg}$ ve evaporasyonda $36.65 \pm 0.35 \mu\text{g/kg}$ olmuştur.

8. üretimde gününde alınan örneklerde tespit edilen malathion ham maddede $55.15 \pm 1.34 \mu\text{g/kg}$ iken yıkama-ayıklama sonrası %12 azalma ile $48.45 \pm 3.18 \mu\text{g/kg}$ 'a mayşede ise, % 12 artış ile $54.45 \pm 6.86 \mu\text{g/kg}$ 'a yükselmiştir. Bu artışlar istatistiki olarak önemli bulunmuştur ($p < 0.05$). Pres sonrası ham elma suyunda $42.65 \pm 1.63 \mu\text{g/kg}$ tespit edilmiştir. Pastörizasyonda $47.12 \pm 4.21 \mu\text{g/kg}$ olarak bir miktar yükselmiş ve durultmada $47.50 \pm 2.55 \mu\text{g/kg}$ tespit edilmiştir. Ultrafiltrasyon sonrası $47.25 \pm 2.19 \mu\text{g/kg}$ olarak tespit edilmiştir. Aktif karbon sonrası $50.00 \pm 0.99 \mu\text{g/kg}$, parlatma filtresi sonrası $44.00 \pm 7.64 \mu\text{g/kg}$ ve

evaporasyon sonrası ise 31.84 ± 1.21 µg/kg olmuş ve fark istatistiki olarak önemli çıkmıştır ($p < 0.05$).

Pestisitler üzerinde prosesin tüm aşamaları etkili olmakla birlikte aktif karbon kullanımı malathion haricindeki pestisitleri uzaklaştırmada en etkili aşama olmuştur ($p < 0.05$). Aktif karbonun suda çözünürlüğü yüksek olan pestisitleri adsorbe etmediği çeşitli kaynaklarda bildirilmiştir (Boulton ve ark, 1996). Malathion etken maddesinin aktif karbonla tamamen uzaklaştırılamamış olması suda çözünürlüğünün kısmen yüksek olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

Bian ve arkadaşlarının (2018), hıyarda malathion, dichlorvos ve diazinon pestisitlerinin depolama stabilitesi üzerine yaptıkları çalışmada malathion'un en kararsız pestisit olduğunu bildirmişlerdir. Kabaca doğranmış hıyardaki malathion miktarı -20 C'de 90 gün sonunda %70 oranında kayba uğradığını tespit etmişler. Sıcaklık değişiminin stabilitede en önemli parametre olmasının yanında katalaz enzimi eklenmesi degradasyonu hızlandırdığı belirtilmiştir. Çalışma sonucuna göre malathion'un kimyasal olarak oldukça kararsız ve kolaylıkla degrade olan bir yapıda olduğu belirtilmiştir. Bunun sebebinin ise yapısında bulunan thioester bağının varlığı olabileceği belirtilmiştir. Ayrıca çalışmada tam olarak homojenize edilen örnekte kabaca doğranan örneğe göre malathion'un çok daha kararlı olduğu bildirilmiştir.

Çalışmamızdaki örneklerin de homojenliği göz önünde bulundurulursa üretim süresince malathion miktarının anlamlı bir şekilde değişmemesi açıklanabilir olmaktadır.

Malathion kalibrasyon grafiği ve kromatogramları için temsili örnekler EK-12, EK-13 ve EK-14'te verilmiştir.

4.1.6. Methoxyfenozide Miktarındaki Değişimler

İnsektisit grubunda yer alan methoxyfenozide için U.S. EPA (ABD Çevre Koruma Ajansı) 2012 yılında yayınladığı raporda kabul edilebilir maximum limiti

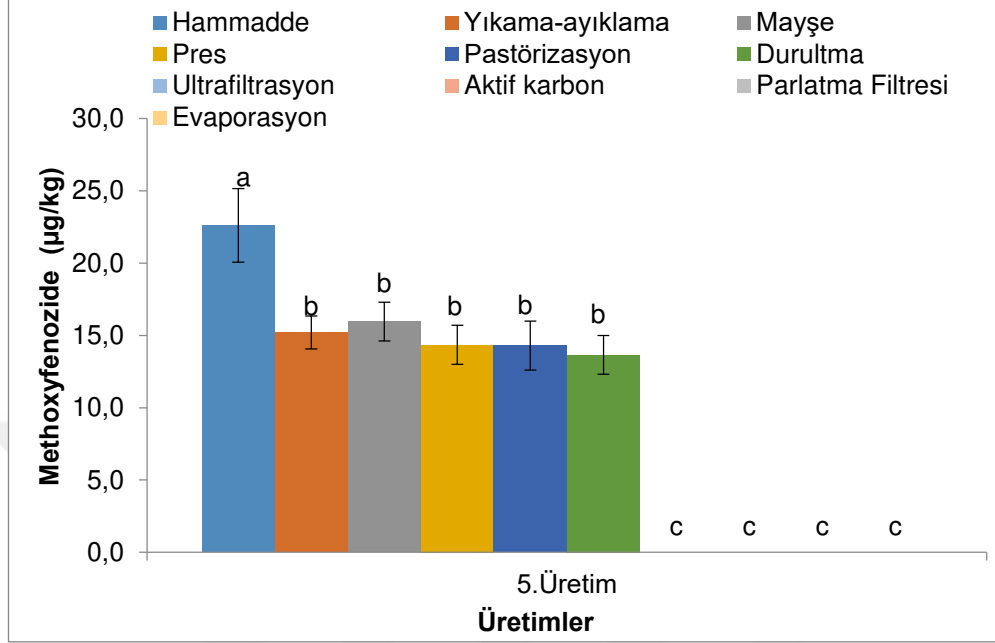
700 µg/gün olarak bildirmiştir. Elma içkurdu mücadelesinde kullanılan methoxyfenozide aktifinin elma için ülkemizdeki MRL değeri 2 mg/kg'dır.

Analiz için numune alınan tüm üretim günleri içinde sadece 5.gün yapılan üretimde tespit edilmiştir. Üretim aşamasındaki değişimler Şekil 4.6'de verilmiştir.

Ultrafiltrasyon aşamasına kadar ortalama 16.00 µg/kg olan methoxyfenozide miktarı ultrafiltrasyon sonrasında ise önemli ölçüde azalmış ($p < 0.05$) ve tespit seviyesinin altına inmiştir. Sonrasında aktif karbon, parlatma filtresi ve evaporasyon aşamalarında da tespit edilebilir düzeyde bulunamamıştır.

Yıkamanın pestisit kalıntıları uzaklaştırmadaki etkisini araştıran birçok çalışma ile methoxyfenozide sonuçları paralellik göstermekte olup, yıkama-ayıklama sonrası istatistiksel olarak anlamlı ölçüde azaldığı görülmüştür ($p < 0.05$) (Aguilera ve ark, 2014; Kong ve ark, 2012; Ling ve ark, 2011; Chen ve ark, 2014). Yıkama-ayıklama sonrası yapılan analizlerde yaklaşık %33 oranında azalma tespit edilmiştir. Sonraki aşamalardan mayşe, presleme sonrası, pastörizasyon ve durultma sonunda alınan örneklerde anlamlı değişiklik görülmemiş olup methoxyfenozide miktarı aynı seviyelerde kalmıştır.

Elma suyu üretiminde yer alan yıkama, presleme, sterilizasyon ve durultma işlemlerinin acetamiprid, carbendazim, cypermetrin, chlorpyrifos ve tebuconazole miktarlarında etkilerini araştıran çalışmada , bu pestisitlerde %85-%95 oranlarında azalma tespit edildiği bildirilmiştir (Li ve ark,2015).



İstatistiksel farklılıklar her bir üretim için ayrı ayrı belirtilmiş olup, farklı harfler 0.05 düzeyinde önemli olduğunu göstermektedir ($p < 0.05$).

Şekil 4.6. Farklı üretim günlerinde elma suyu üretim aşamalarında methoxyfenozide miktarındaki değişimler

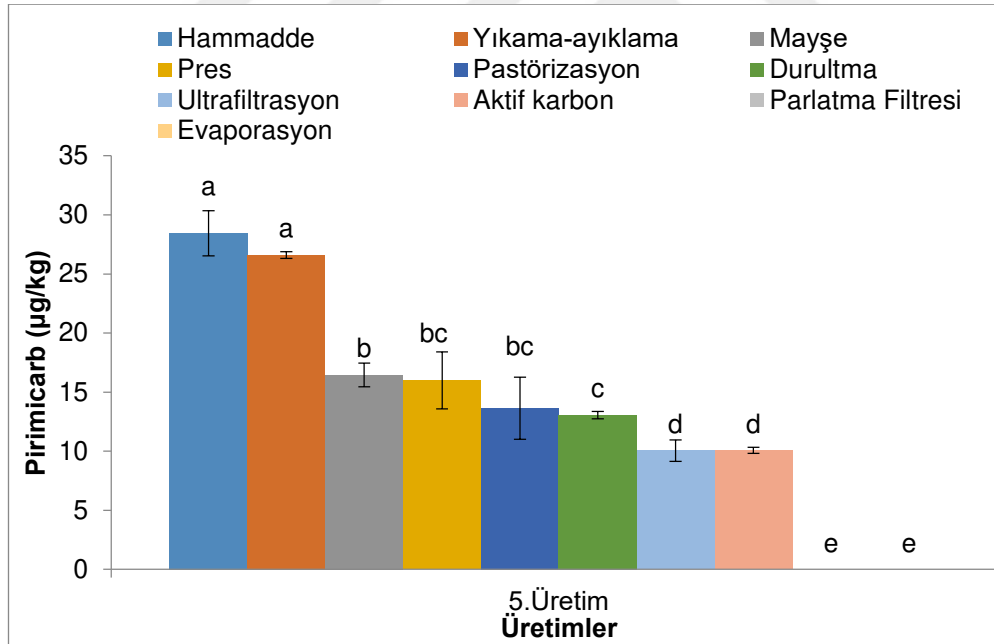
Methoxyfenozide kromatogramları için temsili örnekler EK-15ve EK-16'da verilmiştir.

4.1.7. Pirimicarb Miktarındaki Değişimler

İnsektisit grubunda yer alan pirimicarb elma yeşil yaprak biti mücadelesinde kullanılmaktadır. Ülkemizde 2001 yılında ruhsat almış olan pirimicarb'ın elma için Türk Gıda Kodeksi Pestisitlerin Maksimum Kalıntı Limitleri Yönetmeliğine göre MRL değeri 0.5 mg/kg'dır (Anon., 2016a). Pirimicarb sadece 5. üretim gününde tespit edilmiştir. MRL seviyesine göre oldukça düşük seviyelerde tespit edilen pirimicarb kalıntısının üretim aşamasındaki değişimleri Şekil 4.7'de verilmiştir.

Üretim başlangıcında 28.45 ± 1.91 µg/kg olan pirimicarb miktarı yıkama-ayıklama sonrası önemli bir değişiklik göstermemiştir ($p > 0.05$). Suda çözünürlüğü oldukça yüksek (3100 mg/L) olan pirimicarb miktarının yıkama sonrası önemli bir azalma göstermemesi pestisitın meyve dokusuna geçmiş olma olasılığı ile açıklanabilir. Meyve parçalanıp mayşe haline geldikten sonra pirimicarb miktarında önemli ölçüde azalma olmuş, %50 oranında düşme göstermiştir ($p < 0.05$).

Ultrafiltrasyon işlemi ve aktif karbon uygulaması pirimicarb üzerinde önemli bir etki yaratmazken ($p > 0.05$); parlatma filtresi sonrasında pirimicarb tespit edilememiştir ($p < 0.05$). Evaporasyon aşamasında tespit edilememiştir. Aktif karbonun suda çözünürlüğü yüksek pestisitleri adsorbe etmemesi pirimicarb sonuçlarında da doğrulanmıştır (Boulton ve ark, 1996).



İstatistiksel farklılıklar her bir üretim için ayrı ayrı belirtilmiş olup, farklı harfler 0.05 düzeyinde önemli olduğunu göstermektedir ($p < 0.05$).

Şekil 4.7. Farklı üretim günlerinde elma suyu üretim aşamalarında pirimicarb miktarındaki değişimler

Pirimicarb kromatogramları ve kalibrasyon grafikleri için temsili örnekler EK-17 ve EK-18’de verilmiştir.

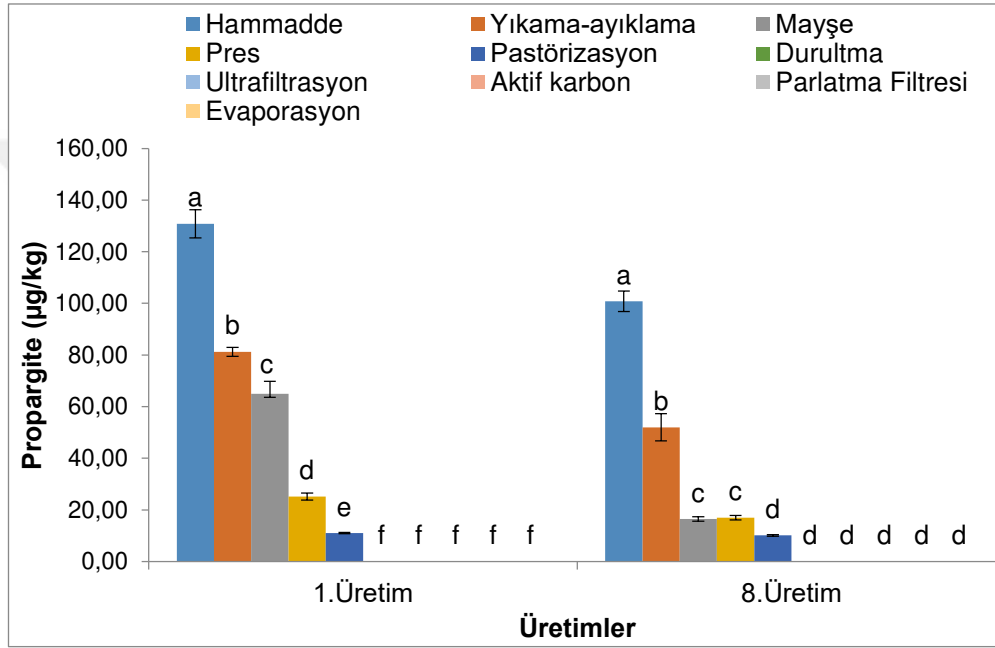
4.1.8. Propargite Miktarındaki Değişimler

Akarisit grubunda yer alan propargite tez analiz çalışmalarının yapıldığı tarihlerde ruhsatlı iken ülkemizde 2013 yılında ruhsatı iptal edilmiş olup halen yasaklı pestisitler listesinde dir. AB ve diğer ülkelerde zaman içinde insan ve çevre sağlığına zararları tespit edilen aktif maddelerle ilgili eş zamanlı olarak ülkemizde de kısıtlama getirilmektedir.

1.ve 8.üretim günlerindeki (Şekil 4.8) örneklerde tespit edilen propargite aktif maddesi, tespit edilen pestisitler içerisinde en yüksek miktarda bulunan pestisit olmuştur. Ham madde de 1.üretim için $130.85 \pm 5.44 \mu\text{g/kg}$ ve 8.üretim için $100.75 \pm 1.77 \mu\text{g/kg}$ olarak tespit edilmiştir. Proses boyunca propargite miktarında anlamlı düzeyde azalma gerçekleşmiştir ($p < 0.05$). Pres sonrası alınan örneklerde başlangıç miktarına göre ortalama %85 oranında azalma görülmüştür. Bu azalmanın yüksekliği propargite aktif maddesinin suda çözünürlüğünün (0.215 mg/L) çok düşük olması ve non-sistemik bir pestisit olması nedeniyle ve bitki dokusuna geçmemesi bitkinin kütikül tabakasında kalması ile açıklanabilir. Lozowicka ve ark (2020), tarafından Kazakistan’ da 80 farklı elma bahçesinden alınan örneklerde 426 pestisit aktif maddesi taranmış ve elma kabuğu, elma pulpu ve elmanın tamamı kullanılarak analizler yapılmıştır. Örnekler içerisinde en yüksek konsantrasyonda propargite aktif maddesi elma kabuğunda tespit edilmiştir. Non-sistemik pestisit olması nedeniyle meyve etine az miktarda geçiş olduğu bildirilmiştir.

Non-sistemik etki göstermesine rağmen propargite aktif maddesinin yaygın bir şekilde kullanılması ile elmanın olgunlaşma periyodunda haşerelerce hasarlanması ve elma yüzeyinde mikro çatlaklar oluşması nedeniyle bu pestisit iç kısımlara geçiş yapması da olasıdır (Lozowicka ve ark, 2020).

Pastörizasyon aşamasından sonra propargite miktarı istatistiksel olarak anlamlı düzeyde azalma göstermiş ve tespit edilebilir düzey olan 10 µg/kg'ın altına düşmüştür. Propargite kalıntısının pastörizasyon aşamasından sonra tespit edilebilir düzeyde bulunamamasının nedeni kaynama noktasına gelmeden parçalanıyor olması, termal olarak kararlı olmamasından kaynaklı olduğu düşünülmektedir.



İstatistiksel farklılıklar her bir üretim için ayrı ayrı belirtilmiş olup, farklı harfler 0.05 düzeyinde önemli olduğunu göstermektedir ($p < 0.05$).

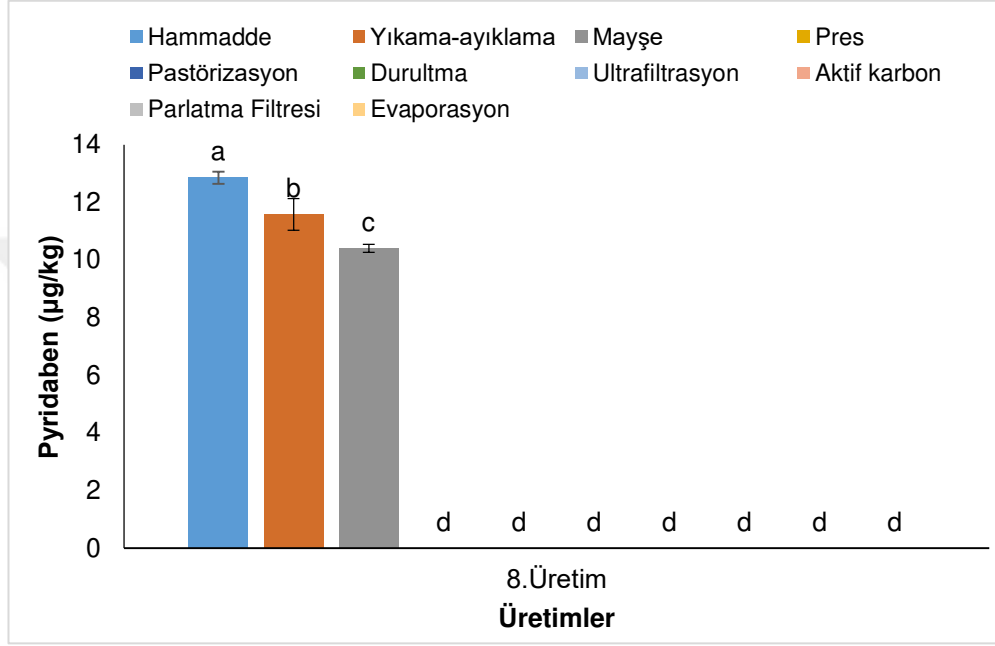
Şekil 4.8. Farklı üretim günlerinde elma suyu üretim aşamalarında propargite miktarındaki değişimler

Propargite kromatogramları ve kalibrasyon grafikleri için temsili örnekler EK-19 ve EK-20'de verilmiştir.

4.1.9. Pyridaben Miktarındaki Değişimler

Hem akarisit hem de insektisit özelliği bulunan ve 8. üretim gününde tespit edilen pyridaben aktif maddesi, elmada Avrupa kırmızı örümceği ve iki noktalı kırmızı örümcek mücadelesinde kullanılmaktadır. Ülkemizde 1992 yılında ruhsat

alan pyridaben'in Türk Gıda Kodeksi Pestisitlerin Maksimum Kalıntı Limitleri Yönetmeliğine göre elma için MRL değeri 0.5 mg/kg'dır (Anon., 2016a). Pyridaben kalıntısının üretim aşamasındaki değişimleri Şekil 4.9'da verilmiştir.



İstatistiksel farklılıklar her bir üretim için ayrı ayrı belirtilmiş olup, farklı harfler 0.05 düzeyinde önemli olduğunu göstermektedir ($p < 0.05$).

Şekil 4.9. Farklı üretim günlerinde elma suyu üretim aşamalarında pyridaben miktarındaki değişimler

Ham madde içinde oldukça düşük düzeyde ve 13 µg/kg olarak tespit edilen pyridaben miktarı presleme sonrası parçalanarak tespit seviyesinin altına düşmüştür. Yıkama-ayıklama aşaması pyridaben miktarının azalmasında önemli bulunmuştur ($p < 0.05$). Meyve öğütme sonrası mayşe aşamasındaki azalma önemli bulunmuştur ($p < 0.05$). Pyridaben'in suda çözünürlüğü oldukça düşüktür (0.022 mg/L). Bu sebeple meyve suyuna geçmediği ve pres sonrası ayrılan katı kısımda kaldığı düşünülmektedir. Sonraki aşamalarda pyridaben tespit edilebilir düzeyde bulunamamıştır. Çalışmamızla paralellik gösteren sonuçların elde edildiği

araştırmaların yanı sıra (Zabik ve ark, 2000) , suda çözünürlük ve pestisitlerin meyve suyuna geçişi arasında bir korelasyon tespit edilmediğini belirten araştırmalarda bulunmaktadır (Rasmussen ve ark, 2010).

Pyridaben kromatogramları ve kalibrasyon grafikleri için temsili örnekler EK-21, EK-22 ve EK-23’de verilmiştir.

4.1.10. Thiacloprid Miktarındaki Değişimler

Elma içkurdu ve elma yeşil yaprak biti mücadelesinde insektisit olarak kullanılan ve neonicotinoid grubunda yer alan thiacloprid, EFSA (Avrupa Gıda Güvenliği Otoritesi) tarafından yayınlanan rapora göre kanserojen maddeler grubunda 2. kategoride ve toksik etkide 1B grubunda yer almaktadır (Anon., 2019c). Neonikotinoid grubu pestisitler bitki ve hayvanlarda çeşitli parçalanma ürünlerine dönüşmekte ve ana molekülden çok daha toksik olmaktadır (Chen ve ark, 2014).

Ülkemizde 2006 yılında ruhsatlandırılmış olmasına karşın, AB’de 2018 yılı içerisinde bu grubu içeren pestisitlerin (İmidacloprid, Thiametoxam, Thiacloprid, Clothianidin) kullanımına kısıtlamalar getirilmiştir. Thiacloprid kalıntısının üretim aşamasındaki değişimleri Şekil 4.10’da verilmiştir.

1. üretim gününde tespit edilen thiacloprid ham madde örneklerinde $42.10 \pm 1.84 \mu\text{g/kg}$ iken yıkama-ayıklama sonrası %28 azalma ile $30.45 \pm 4.17 \mu\text{g/kg}$ ‘a mayşede ise, %38 azalma ile $18.95 \pm 0.06 \mu\text{g/kg}$ ’a düşmüştür. Bu azalmalar istatistiki olarak önemli bulunmuştur ($p < 0.05$). Pres sonrası ham elma suyunda $17.15 \pm 3.61 \mu\text{g/kg}$ tespit edilmiştir. Pastörizasyonda $19.60 \pm 1.27 \mu\text{g/kg}$ olarak bir miktar yükselmiş olmasına karşın durultma ve ultrafiltrasyon sonrası sırayla $15.86 \pm 0.36 \mu\text{g/kg}$, $15.20 \pm 2.83 \mu\text{g/kg}$ olarak tespit edilmiştir. Aktif karbon uygulaması sonrası alınan örneklerde % 10 azalma ile $13.60 \pm 0.57 \mu\text{g/kg}$ thiacloprid tespit edilmiştir. Bu azalma önemli bulunmuştur ($p < 0.05$). Parlatma filtresi ve sonrasında evaporasyon aşamalarında thiacloprid tespit edilebilir düzeyde ($10 \mu\text{g/kg}$) bulunamamış ve fark istatistiki olarak önemli çıkmıştır ($p < 0.05$).

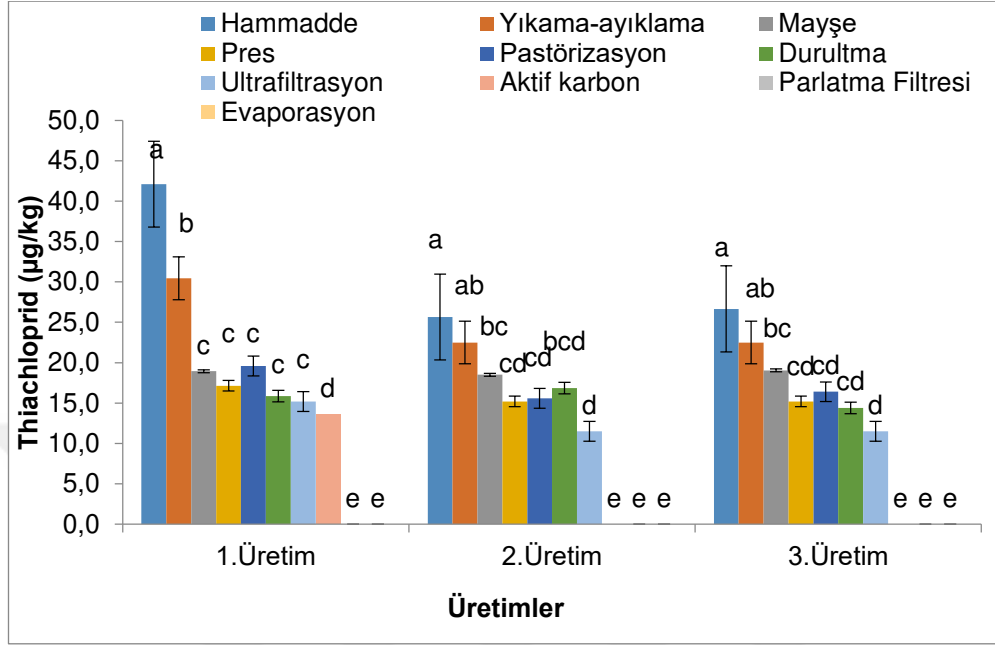
2. üretim gününde tespit edilen thiacloprid ham maddede 25.65 ± 6.58 µg/kg iken yıkama-ayıklama sonrası %12 azalma ile 22.50 ± 4.10 µg/kg 'a mayşede ise, %18 azalma ile 18.50 ± 0.57 µg/kg'a düşmüştür. Bu azalmalar istatistiki olarak önemli bulunmuştur ($p < 0.05$). Pres sonrası ham elma suyunda 15.20 ± 0.57 µg/kg tespit edilmiştir. Pastörizasyonda 15.60 ± 1.13 µg/kg olarak bir miktar yükselmiş olmasına karşın durultma ve ultrafiltrasyon sonrası sırayla 16.85 ± 2.90 µg/kg, 11.50 ± 0.00 µg/kg olarak tespit edilmiştir. Aktif karbon, parlatma sonrası ve evaporasyon aşamalarında thiacloprid tespit edilebilir düzeyde bulunamamış ve fark istatistiki olarak önemli çıkmıştır ($p < 0.05$).

3. üretim gününde tespit edilen thiacloprid ham maddede 26.65 ± 5.16 µg/kg iken yıkama ayıklama sonrası %16 azalma ile 22.50 ± 4.10 µg/kg 'a düşmüştür. Öğütme sonrası mayşede ise, %15 azalma ile 19.05 ± 0.64 µg/kg'a düşmüştür. Thiacloprid miktarındaki azalmalar istatistiki olarak önemli bulunmuştur ($p < 0.05$). Presleme uygulaması sonrası ham elma suyunda 15.20 ± 0.57 µg/kg tespit edilmiştir. Pres sonrası %20 azalma gerçekleşmiş ve bu azalma önemli bulunmuştur ($p < 0.05$).

Pres sonrası bu azalma thiacloprid'in non-sistemik etkide ve suda çözünürlüğünün düşük olması nedeniyle meyve suyuna geçmeyip, pestisit in meyve etinde ve meyve kabuğunda kalması ile açıklanabilir (Keikotlhaile ve ark, 2010).

Pastörizasyonda 16.40 ± 1.13 µg/kg olarak bir miktar yükselmiş olmasına karşın durultma ve ultrafiltrasyon sonrası sırayla 14.40 ± 2.83 µg/kg, 11.50 ± 0.00 µg/kg olarak tespit edilmiştir. Diğer üretim günlerinde olduğu gibi aktif karbon ve sonrasında parlatma filtresi ile evaporasyon aşamalarında thiacloprid tespit edilebilir düzeyde bulunamamış ve fark istatistiki olarak önemli çıkmıştır ($p < 0.05$).

Her üç üretim gününde de aktif karbon sonrası thiacloprid'in tespit edilebilir seviyenin altına düşmesi, bu uygulamanın pestisitleri uzaklaştırmada ne kadar etkin olduğunu göstermektedir.



İstatistiksel farklılıklar her bir üretim için ayrı ayrı belirtilmiş olup, farklı harfler 0.05 düzeyinde önemli olduğunu göstermektedir ($p < 0.05$).

Şekil 4.10. Farklı üretim günlerinde elma suyu üretim aşamalarında Thiachloprid miktarındaki değişimler

Thiachloprid kromatogramları ve kalibrasyon grafikleri için temsili örnekler EK-24, EK-25 ve EK-26'da verilmiştir.

4.1.11. Üretim Aşamalarında Tespit Edilen Pestisitlerin Parçalanma İyonlarına Ait Bulgular

Üretim aşamalarından alınan örneklerde tespit edilen pestisitlerden acetamiprid, diclofop methyl, diflubenzuron, malathion, pirimicarb ve propargite etken maddelerine ait metabolitler belirlenerek bu metabolitlerin sertifikalı standart maddesi temin edilmiştir. Metabolitlerin analizlerine yönelik yapılan çalışmalarda ilk olarak bu metabolitlerin LC-MS/MS cihazında infüzyon işlemi gerçekleştirilmiş ve iyon geçişleri tespit edilmiş ve analiz metodu oluşturulmuştur. Hazırlanan metabolit çözeltileri cihazda okutulmuş ancak 10 µg/kg, 50 µg/kg, 100 µg/kg

seviyelerinde tespit edilememiştir. Teşhis limiti (LOD) 200 µg/ kg olarak belirlenmiş daha sonra üretim aşamalarında pestisit tespit edilen örneklerin metabolitler için analizi yapılmıştır. Analiz sonucunda örneklerde pestisitlere ait metabolitler tespit edilememiştir. Cihaz hassasiyetinin düşük olması ve başlangıçta örneklerin düşük seviyelerde pestisit içermesi nedeniyle metabolitlerde düşük seviyelere inilmesini engellemiştir. Ayrıca fabrika koşullarında yüksek tonajlı üretim yapılması ve pestisitlerin metabolitlere dönüşse bile eser miktarlarda bulunması, pestisitlerin çok düşük seviyelere inmiş olması nedeniyle tespit seviyelerinin altında kaldığı düşünülmektedir. Üretim aşamalarında pestisit miktarlarında meydana gelen azalmalar sonrasında bu pestisitlerin metabolitlere ve bozunma ürünlerine dönüşüp dönüşmediği laboratuvar ortamında yapılacak daha detaylı model sistemlerde çalışmalarla ve hassasiyeti daha düşük cihazlarla sağlıklı olarak ortaya konulabilecektir.

4.2. Elma Suyu Üretim Aşamalarındaki Örneklerin Patulin İçerikleri

Patulin *Penicillium*, *Aspergillus* ve *Byssoschlamys* küfleri tarafından üretilen toksik ikincil metabolitlerdir. Özellikle elma, armut gibi meyveler olmak üzere birçok meyve türü ve meyve ürünlerinde bulunur. Patulin hasat öncesi zararlı istilası ile hasat sırasında ve sonrasında hasara uğrayan meyvede küf gelişimi sonrasında oluşur. Patulin insan ve hayvan sağlığı için zararlı olup kanserojendir. Patulin suda çözünürlüğünün yüksek olması ve ısıya dayanıklı olması nedeniyle birçok üründe bulunmaktadır (Diao ve ark, 2018).

Diğer meyve sularına göre elma suyunda patulin daha stabildir. Bu stabilite, düşük pH ve içindeki sülfhidril gruplarının düşük olmasından kaynaklanmaktadır (Harrison, 1988). Bu nedenle elma suyu küf kontaminasyonuna ve patulin oluşumuna daha yatkındır.

Janotova ve ark (2011), pH değeri 3.0 ve 6.5 arasında olduğu zaman patulinin kararlı olduğunu ve pH değeri yükseldikçe lakton zincirinin açılarak toksik etkinin kaybolduğunu bildirmiştir.

Ülkemizdeki ürünlerde bulunmasına izin verilen maksimum patulin limitleri 29.12.2011 Tarih ve 28157 Sayılı Resmi Gazetede yayınlanan TGK Bulaşanlar Yönetmeliğinde yayınlanmıştır. Ek-1 Bölüm 2.3’de belirtildiği üzere meyve suları, konsantreden üretilen meyve suyu ve meyve nektarlarında bulunmasına izin verilen maksimum patulin miktarı 50 µg/kg ve katı haldeki elma ürünlerindeki maksimum patulin miktarı 25 µg/kg’dır.

Patulin analizlerinde kullanılan analiz metodunun doğrulama çalışmaları ile elde edilen verilerin uygunluğunu göstermek için % geri kazanım ve relatif standart sapma değerleri (RSD) kullanılmaktadır. Patulin analizleri metot doğrulama çalışmaları sonuçlarının değerlendirmesinde kriter olarak kullanılan Türk Gıda Kodeksi Gıdalardaki Mikotoksin Seviyelerinin Resmi Kontrolü İçin Numune Alma, Numune Hazırlama ve Analiz Metodu Kriterleri Tebliği (Tebliğ No: 2018/10) Ek-14’ de belirtilen Patulin İçin Performans Kriterleri Çizelge 4.11’de gösterilmiştir.

Çizelge 4.11. Patulin için metot performans kriterleri

Limit (µg/kg)	RSD _r (%)	RSD _R (%)	Geri Kazanım (%)
<20	≤30	≤40	50-120
20-50	≤20	≤30	70-105
>50	≤15	≤25	75-105

RSD_r=Tekrarlanabilirlik relatif standart sapması

RSD_R=Tekrarüretilebilirlik relatif standart sapması

Patulin analizi için yapılan doğrulama çalışması sonuçları Çizelge 4.12’de verilmiştir.

Çizelge 4.12. Patulin RSDr ve geri kazanım sonuçları

Validasyon Seviyesi	%Geri Kazanım	%RSDr	LOQ (mg/kg)
0.005	78		
0.010	86	14	0.005
0.050	89		

Çizelge 4.12’de görüldüğü üzere sonuçlar 2011/32 nolu TGK Mikotoksin analizleri yönetmeliğine ait performans kriterlerini (RSD<20, Geri kazanım 50-120 %) karşılamaktadır.

Çalışmamızda kullanılan elma ve elma suyu örnekleri, fabrikanın üretim aşamalarının her birinden iki tekrarlı olarak 10 ayrı üretim gününde alınmış ve patulin analizleri gerçekleştirilmiştir. Farklı üretim günlerinden alınan örneklerin tamamında patulin tespit edilmiştir.

Elde edilen patulin analiz verileri istatistiki olarak değerlendirilmiş ve sonuçlar Çizelge 4.13’de gösterilmiştir. Ham madde örneklerinde patulin düzeyi 21.15 – 104.15 µg/kg aralığında değişmiştir. Çizelge 4.13’de görüldüğü üzere, üretimde kullanılan ham maddeler içinde 104.15 ± 6.86 µg/kg ile en yüksek patulin miktarı 6.gün gerçekleşen üretimde tespit edilmiştir. Ham maddeler içinde en düşük patulin miktarı ise 8.üretim gününde 21.15 ± 1.48 µg/kg olarak tespit edilmiştir. 8.gün üretimde kullanılan elmalar Doğu Anadolu bölgesi Erzurum ilinden temin edilmiştir.

1., 2., ve 3. üretim günündeki patulin miktarları elma suyunda bulunması gereken maksimum yasal limitin altında olmakla birlikte katı haldeki elma ürünleri için konulmuş yasal limitin üstündedir. Ham madde analizi yapılan elma örneklerinin %90’ında patulin miktarları bu limitlerin üzerinde tespit edilmiştir. Bu durum meyve suyu üretiminde kullanılan elmaların önemli bir kısmında bozulma, küflenme problemi olduğunu göstermektedir. Küflenme ve bozulma her zaman dış görünüşle tespit edilemeyebilir. Dışarıdan sağlam görünümlü elmalarda böcek

istilası veya hasar nedeniyle küf gelişimi meyve içinde gerçekleşebilmekte ve bu meyveler üretime dahil olup patulin miktarını artırmaktadır (Sant'Ana ve ark, 2008).

Meyve bahçelerinde hasat öncesinde uygulanacak iyi tarım uygulamaları meyvelerin en az hasar ile üretime dahil edilmesini sağlayabilir. Hasat sonrası ise hasarlı, çürük meyvelerin ayıklanması, taşımanın uygun koşullarda yapılması ve işletmede bekletilmeden üretime alınması veya düşük sıcaklıkta bekletilmesi üretilen meyve suyundaki patulin miktarını önemli ölçüde düşürecektir.

Üretim aşamaları boyunca patulin miktarındaki değişimler Şekil 4.14'de verilmiştir.

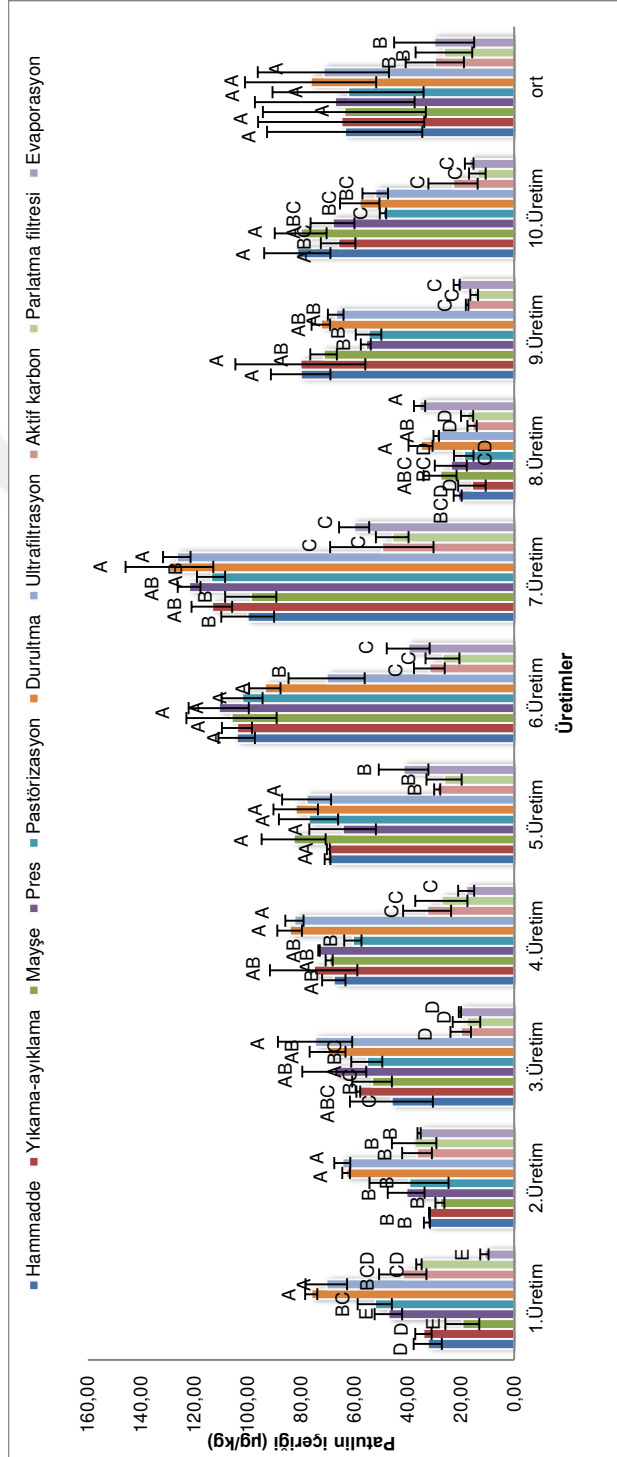
Örneklerin alındığı fabrika koşullarında durultma işleminde kullanılan jelatin, bentonit, pektolitik ve amilolitik enzimler tek bir aşamada uygulandığından, durultmanın pestisitler ve patulin üzerine etkisini ayrı ayrı inceleme imkanı olmamış hepsi birlikte durultma olarak değerlendirilmiştir.

Berrak elma suyu üretiminde durultma işleminin bir parçası olan ve berraklaştırma amacı ile kullanılan aktif karbon ayrı uygulandığı için durultmadan ayrı bir aşama olarak değerlendirilmiştir.

Çizelge 4.13. Tüm üretim günlerinde patulin içerikleri ($\mu\text{g/kg}$)

	1.Üretim	2.Üretim	3.Üretim	4.Üretim	5.Üretim	6.Üretim	7.Üretim	8.Üretim	9.Üretim	10.Üretim	ortalama
Ham madde	32.45±5.30 _{de}	32.70±1.13 _{de}	46.00±15.56 _{c,cd}	67.70±4.38 _{AB}	70.05±1.06 _b	104.15±6.86 _A	100.00±9.90 _B	21.15±1.48 _{BCD}	80.12±11.15 _A	81.40±12.45 _A	63.57±29.16 _A
Yıkama-ayıklama	34.05±3.04 _D	31.75±0.21 _E	58.50±0.71 _{ABC}	75.20±16.40 _{AB}	69.70±0.57 _A	104.00±5.66 _A	113.40±7.64 _{AB}	15.83±5.13 _D	80.23±24.37 _A	66.05±6.43 _{AB}	64.87±31.17 _A
Mayşe	19.49±6.39 _E	27.86±1.64 _E	53.32±7.47 _{BCD}	69.45±1.34 _{AB,cd}	82.80±12.02 _{A,bc}	106.05±16.90 _A	98.80±9.62 _{AB}	27.77±6.18 _{ABE}	71.52±4.93 _{AB,cd}	80.11±9.75 _{A,bc}	63.72±30.54 _{A,cd}
Pres	47.15±5.16 _{BCD}	40.50±6.93 _{DE}	67.50±12.02 _{AB}	73.20±0.28 _{AB}	64.35±12.52 _{A,bc}	110.85±11.24 _A	122.00±4.24 _{AB}	23.75±6.01 _{BCD}	55.65±1.91 _{B,cd}	68.15±8.27 _{AB}	67.31±29.98 _A
Pastörizasyon	52.25±6.43 _{CD}	39.40±14.85 _B	55.30±5.8 _{ABC,cd}	60.50±3.25 _E	77.15±11.10 _A	102.05±7.71 _A	113.75±5.30 _{AB}	18.90±3.88 _{CD}	54.60±4.81 _B	49.25±1.20 _{C,cd}	62.32±28.36 _{A,bc}
Durultma	76.15±2.33 _{A,cd}	63.05±1.48 _{A,de}	70.05±6.7 _{AB,de}	84.25±4.60 _{A,bc}	82.00±8.34 _{A,bc}	93.55±5.87 _A	129.35±16.5 _A	35.08±4.49 _A	72.53±3.50 _{AB,de}	57.95±7.42 _{BC}	76.40±24.66 _{A,cd}
Ultrafiltrasyon	70.50±7.78 _A	64.50±2.97 _A	74.75±13.93 _A	82.45±3.46 _B	77.90±9.19 _A	70.40±14.28 _B	126.65±5.16 _A	29.25±1.06 _{AB}	66.95±2.90 _{AB}	52.10±4.81 _{BC}	71.55±24.60 _A
Aktif karbon	41.80±8.9 _{BCD}	36.45±5.59 _{AB}	20.05±3.89 _{CD}	32.65±9.0 _{C,abcd}	28.90±1.13 _{B,cd}	31.80±5.8 _{C,abcd}	49.65±19.45 _C	15.75±1.77 _D	17.65±0.49 _{C,cd}	22.92±9.22 _{C,cd}	29.76±10.9 _{BCD}
Parlatma Filtrasyon	35.70±0.99 _{CD}	37.50±8.34 _{AB}	17.85±5.16 _D	27.30±9.76 _C	26.30±6.65 _B	26.91±6.37 _C	45.76±6.14 _C	17.65±2.33 _D	15.00±1.41 _C	13.80±3.11 _C	26.38±10.67 _{AB}
Evaporasyon	11.12±1.58 _E	35.65±0.64 _{BC}	20.40±0.42 _{DE}	18.00±2.97 _C	41.50±9.33 _B	39.70±8.06 _{BC}	60.00±5.66 _A	35.50±2.12 _A	21.50±1.13 _{C,de}	16.85±1.63 _C	30.02±15.01 _{A,cd}

Aynı sütunda üretim aşamaları arasındaki farklı büyük harfler ile aynı satırda üretimler arasındaki farklı küçük harfler ile gösterilmiştir ($p < 0.05$).



İstatistiksel farklılıklar her bir üretim için ayrı ayrı belirtilmiş olup, farklı harfler 0.05 düzeyinde önemli olduğunu göstermektedir ($p < 0.05$).

Şekil 4.11. Farklı üretim günlerinde elma suyu üretim aşamalarında patulin miktarındaki değişimler

Çizelgede görüldüğü üzere 1.üretim gününde ham maddedeki patulin miktarı $32.45 \pm 5.30 \mu\text{g/kg}$ ve yıkama ayıklama sonrası $34.05 \pm 3.04 \mu\text{g/kg}$ tespit edilmiş ve sonuçlar arasında istatistiksel olarak önemli bir değişiklik gerçekleşmemiştir. Patulin miktarı ham maddeye göre yıkama ve ayıklamadan sonra %5 artmıştır. Yıkama ayıklama işleminin etkisinin önemsiz olmasının meyvenin dış görünüşünün sağlam olması, meyve kabuğunda belirgin bir çürüklük olmaması ile ilgili olduğu düşünülmektedir.

Doğru ve etkili bir yıkama ve ayıklama işlemi ile özellikle basınçlı su ile yıkamanın elmadaki çürük, küflü kısımları uzaklaştırarak bu aşamada ortalama %47 olarak önemli oranda patulin miktarında azalma sağladığı belirtilmiştir (Acar ve ark, 1998b).

Sydenham ve ark (1995), yaptıkları araştırmada çalışmamızın aksine yıkamanın patulini azaltmada önemli etkisi olduğunu, küf ile enfekte olmuş hasarlı kısmın yıkama ayıklama aşamasında kesilip uzaklaştırılmasının meyve suyuna işlenmeden önce elmadaki patulin miktarını önemli ölçüde azaltılabileceğini bildirmişlerdir.

Mayşeye işlenen elmalarda mayşe aşamasında patulin miktarı % 42.76 azalma göstererek $19.49 \pm 6.39 \mu\text{g/kg}$ 'a düşmüştür. Mayşe aşamasındaki bu azalma istatistiksel olarak önemli bulunmuştur ($p < 0.05$).

Mayşedeki bu azalmadan sonra presleme işlemi sonrası patulin miktarı %142 artışla $47.15 \pm 5.16 \mu\text{g/kg}$ olmuştur. Pres sonrasında bu artış önemli bulunmuştur ($p < 0.05$). Patulinin suda çözünürlüğünün yüksek olması nedeniyle, patulinin presleme aşamasında meyve etinden ayrılarak meyve suyuna geçtiği düşünülmektedir. Aynı zamanda bu artışın örneklerin çok büyük tonajlı üretimden ve farklı noktalardan alınması nedeniyle homojenliğin sağlanamamasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Presleme aşamasının patulin üzerine etkisinin önemsiz olduğu, patulin miktarını değiştirmediği bazı çalışmalarda belirtilmiştir. (Kadalkal ve ark,2001)

Presleme sonrası pastörizasyonda yaklaşık %10.8 artış olmuş ve $52.25 \pm 6.43 \mu\text{g/kg}$ 'a yükselmiş ancak bu artış istatistiksel olarak önemsiz bulunmuştur ($p>0.05$). Patulinin 125°C sıcaklıkta 3.5 ile 5.5 arasında değişen pH seviyelerindeki asidik ortamda oldukça kararlı olduğu bildirilirken, Achachlouei ve arkadaşları (2007), yaptıkları çalışmada 90°C 'de 10 saniye pastörizasyonla %18.8 oranında azaldığını bildirmişlerdir. Bu çalışmadaki pastörizasyon sonrası düşüş yüzdesinin bizim sonuçlarımız ile uyumlu olduğu görülmektedir.

1. üretim günü pastörizasyon sonrası uygulanan durultma işlemleri sonrasında patulin miktarında %46'lık bir artış meydana gelmiş, bu artış istatistiksel olarak önemli bulunmuştur ($p < 0.05$). Sonrasında uygulanan ultrafiltrasyon işlemi ile patulin miktarında yaklaşık %7 azalma gerçekleşmiş, $70.50 \pm 7.78 \mu\text{g/kg}$ 'a düşmüş ve bu düşüş önemsiz bulunmuştur. Acar ve arkadaşları (1998), geleneksel durultmada kullanılan vakumlu tambur filtrenin elma suyundan patulini uzaklaştırmada yeni teknolojik uygulama olan ultrafiltrasyondan daha etkili olduğunu bildirmişlerdir.

Ultrafiltrasyon işleminin ardından aktif karbon uygulaması ile % 40.7 oranında azalma gerçekleşmiş ve patulin miktarı $41.80 \pm 8.9 \mu\text{g/kg}$ 'a düşmüştür. Aktif karbon uygulaması sonrası patulin miktarındaki azalma istatistiksel olarak önemli bulunmuştur ($p < 0.05$).

Sonraki aşama olan parlatma filtrasyon işleminde patulin miktarı $35.70 \pm 0.99 \mu\text{g/kg}$ tespit edilirken % 14.6 oranında azalma gerçekleşmiş ve bu azalma önemsiz bulunmuştur. Son aşama olan konsantrasyon işleminin yapıldığı evaporasyon sonrası alınan 1. üretim günü örneklerinde ortalama $11.12 \pm 1.58 \mu\text{g/kg}$ patulin tespit edilmiştir.

2. üretim gününde ham madde içinde $32.70 \pm 1.13 \mu\text{g/kg}$ tespit edilen patulin miktarı yıkama ve ayıklama aşaması sonrasında %3 azalma ile $31.75 \pm 0.21 \mu\text{g/kg}$ 'a düşmüştür. Mayşe sonrası yapılan analizde %12 azalma ile patulin miktarı $27.86 \pm 1.64 \mu\text{g/kg}$ 'a düşmüştür. Presleme işlemi sonrasında %23 yükselerek $40.50 \pm 6.93 \mu\text{g/kg}$ olmuştur.

Pastörizasyon sonrası $39.40 \pm 14.85 \mu\text{g/kg}$ patulin tespit edilmiştir. Durultma aşamasına kadar olan aşamaların patulin üzerine önemli bir etkisi olmamış bu yükseliş ve düşüşler istatistiksel olarak önemsiz bulunmuştur. Pastörizasyon sonrası patulin miktarındaki azalmanın önemli düzeyde değişiklik oluşturmamasının patulinin ısıya dayanıklı olmasıyla ilgili olduğu düşünülmektedir.

2. üretim gününde uygulanan durultma işlemleri sonrası patulin %60 artış göstermiş ve $63.05 \pm 1.48 \mu\text{g/kg}$ 'a yükselmiştir. Bu artış önemli bulunmuştur ($p < 0.05$). Durultma sonrası ultrafiltrasyon uygulanmasında önemli bir değişiklik olmamış ultrafiltrasyon çıkışı alınan örneklerde $64.50 \pm 2.97 \mu\text{g/kg}$ patulin tespit edilmiştir. Patulin miktarının değişimi üzerinde ultrafiltrasyon işleminin etkisi önemsiz bulunmuştur. Ultrafiltrasyon sonrası uygulanan aktif karbon aşamasında patulin miktarı %43.5 azalma göstermiş $36.45 \pm 5.59 \mu\text{g/kg}$ 'a düşmüş ve bu azalma istatistiksel olarak önemli bulunmuştur ($p < 0.05$).

Parlatma filtrasyon işlemi sonrasında $37.50 \pm 8.34 \mu\text{g/kg}$ patulin tespit edilmiş ve bu işlem aşaması sonrası tespit edilen azalma istatistik olarak önemsiz bulunmuştur ($p > 0.05$).

Evaporasyon sonrası alınan örneklerde ortamdan suyun uzaklaşması nedeniyle patulin artmış ve $35.65 \pm 0.64 \mu\text{g/kg}$ olmuştur.

3. üretim günü ham madde içerisinde $46.00 \pm 15.56 \mu\text{g/kg}$ patulin tespit edilmiştir. Yıkama ayıklama sonrası patulin miktarında % 27 artış gerçekleşmiş ve $58.50 \pm 0.71 \mu\text{g/kg}$ 'a yükselmiş ancak bu artış istatistiksel olarak önemsiz bulunmuştur.

Mayşe haline geldikten sonra $53.32 \pm 7.47 \mu\text{g/kg}$ patulin tespit edilirken, bu aşamada yaklaşık %9 oranında azalma gerçekleşmiştir ($p > 0.05$).

Presleme işlemi sonrası patulin miktarında %26.5 artış gerçekleşmiş ve $67.5 \pm 12.02 \mu\text{g/kg}$ patulin tespit edilmiştir. Patulinin suda çözünürlüğünün yüksek olması nedeniyle patulinin pres sonrası meyve suyuna geçtiği düşünülmektedir.

3. üretim gününde pastörizasyon işlemi sonrası patulin miktarında ortalama %18 oranında azalma gerçekleşmiş ve 55.30 ± 5.8 µg/kg patulin tespit edilmiştir. Bu sonuçlar patulinin termal olarak stabil olduğunu göstermektedir. Bizim çalışmamızla paralel olarak Welke ve arkadaşları (2009), yaptıkları çalışmada elma suyunda 90 °C'de 5 sn pastörizasyon sonrası patulin miktarında %39.6 azalma tespit etmişler çalışmalarındaki bu azalmanın düşüklüğünü patulinin termal stabilitesine bağlamışlardır.

Durultma sonrası %20'lik bir artış göstermiş olmasına rağmen istatistiksel olarak bu artış önemsiz bulunmuştur ($p>0.05$). Üretimin büyük tonajlarda yapılması nedeniyle farklı patulin içerikli elma sularının karışması ile örneklemin homojen şekilde yapılamamasının bu artışa sebep olabileceği düşünülmektedir.

Durultma işlemindeki enzim uygulamasının benzer şekilde etkisinin az olduğu uygulama sonrası sadece %4 oranında patulin miktarında azalma gerçekleştiği benzer çalışmalarda da gösterilmiştir (Bissessur ve ark, 2001). Çalışmada araştırmacılar durultmanın etkisinin düşük olmasını, patulinin enzim uygulaması sonrası küçük parçacıklara bağlanması veya serbest kalması sonucu durultma ile çökeltilen tortulu kısma geçmemesi ile açıklamaktadırlar.

Ultrafiltrasyon aşaması sonrası alınan örneklerde 74.75 ± 13.93 µg/kg tespit edilmiş ve bu artış önemsiz bulunmuştur ($p>0.05$).

3.gün üretiminde aktif karbon uygulamasında patulin miktarında %73 azalma ile 9. üretim gününden sonra en fazla düşüşün gerçekleştiği gün olmuş, patulin miktarı aktif karbon sonrası 20.05 ± 3.89 µg/kg'a düşmüştür ($p < 0.05$).

Aktif karbonun toz veya granül formda olması, miktarı ve uygulama süresinin elma suyundaki patulin miktarındaki etkisi üzerine yapılan araştırmada (Achachlouei ve ark, 2007) toz formdaki aktif karbonun patulini uzaklaştırmada granül forma göre daha etkili olduğu tespit edilmiştir. Araştırmada uygulama süresi ve miktarı da aktif karbonun etkisini önemli ölçüde etkilemektedir. Meyve suyunda

3 g/L olarak uygulanan aktif karbonun 85 µg/L olan patulin miktarını 97% oranında azalttığı belirtilmiştir.

Tez çalışması için örneklerin temin edildiği fabrikada aktif karbon asıl olarak meyve suyu rengini düzenlemek amacıyla toz formunda kullanılmaktadır. Kullanılacak aktif karbon miktarı istenilen renk ve meyve suyu tonajına göre ayarlanmaktadır. Tez çalışması fabrika koşullarında yapıldığı ve üretime müdahale etme şansı bulunmadığı için aktif karbon miktarları tüm üretim günlerinde aynı olmamıştır. İşletmede meyve suyunun rengine göre aktif karbon miktarının ayarlanması ile üretim gerçekleştiğinden aktif karbonun patulin üzerindeki etkisinin günler arasındaki karşılaştırılması zorlaştırmıştır.

Sonraki aşama olan parlatma filtrasyonunda 17.85 ± 5.16 µg/kg patulin tespit edilmiştir. %11 oranında azalma gösteren patulin miktarındaki değişim önemsiz bulunmuştur.

Evaporasyon aşaması sonrasında ise 20.40 ± 0.42 µg/kg patulin tespit edilmiştir. Çizelgeye göre 3. üretim gününde iniş çıkışlar olsa da genel olarak patulin miktarında ham maddeden itibaren bir azalma görülmektedir. Başlangıç miktarına göre ham madde içindeki patulin miktarında % 55.65 oranında düşüş gerçekleşmiştir.

4. Üretim gününde üretimde kullanılan ham maddede tespit edilen patulin miktarı 67.70 ± 4.38 µg/kg olarak tespit edilmiştir. Yıkama ayıklama işleminden sonra patulin miktarında %11 'lik bir artış gerçekleşmiş ancak önemsiz bulunmuştur ($p>0.05$). Mayşe haline geldikten sonraki örneklerin analizinde ise %7.6 azalma gerçekleşmiş ve 69.45 ± 1.34 µg/kg olarak tespit edilen patulin miktarındaki bu azalma önemsiz bulunmuştur. Bu aşamadan sonra preslemede %5 ve pastörizasyonda yaklaşık %18'lik azalma gerçekleşmiştir. Durultma sonrası %39 artış ile 84.25 ± 4.60 µg/kg'a çıkmıştır. Durultma aşaması sonuçları pastörizasyona göre önemli çıkmakla beraber ham madde aşamasına göre değerlendirildiğinde önemsiz bulunmuştur. Durultma sonrası ultrafiltrasyondan

geçen elma suyu örneklerinde 82.45 ± 3.46 µg/kg patulin tespit edilmiş ve %2 oranındaki bu düşüş önemsiz bulunmuştur.

Patulin miktarı aktif karbon uygulaması sonrası %60 azalma ile 32.65 ± 8.98 µg/kg'a düşmüştür. Bu azalma istatistiksel olarak önemli bulunmuştur ($p < 0.05$). Sonraki aşamada parlatma filtresinden alınan elma suyu örnekleri içindeki patulin miktarı 27.30 ± 9.76 µg/kg'a düşmüş %16 azalma gerçekleşmiştir ($p > 0.05$). Son aşama olan evaporasyon işlemi sonrasında 18.00 ± 2.97 µg/kg patulin tespit edilmiştir.

5. üretim gününde ham madde örneklerinde patulin miktarı 70.05 ± 1.06 µg/kg tespit edilmiştir. Patulin miktarı yıkama ayıklama sonrası hemen hemen aynı kalarak 69.70 ± 0.57 µg/kg tespit edilmiş, mayşe sonrası ise % 18.8 artarak 82.80 ± 12.02 µg/kg tespit edilmiştir. Bu üretim gününde kullanılan ham maddenin dış görünüşünün sağlam olması nedeniyle yıkama ayıklama işleminin etkin bir şekilde yapılamaması ve meyve içindeki bozulmadan kaynaklanan patulinin mayşeye geçtiği düşünülmektedir.

Patulin miktarı presleme sonrası %22 azalma göstererek 64.35 ± 12.52 µg/kg'a düşmüştür. Pastörizasyon işlemi ise patulin miktarında önemli bir değişikliğe sebep olmamış ve 77.15 ± 11.10 µg/kg tespit edilmiştir. Pastörizasyon aşamasındaki %20 oranındaki artışın olması örneklerin homojen olmamasından kaynaklanmıştır. Her ne kadar aynı parti ham maddenin üretim aşamalarında takibi yapılarak örnekler alınmaya çalışılsa da farklı ham maddelerin işleme hattında karışması nedeniyle homojen bir örnekleme yapılamadığını göstermektedir.

Durultma aşamasında patulin %6'lık bir yükseliş göstermiş 82.00 ± 8.34 µg/kg olarak tespit edilmiştir. Ultrafiltrasyon uygulaması sonrasında ise 77.90 ± 9.19 µg/kg patulin tespit edilmiştir.

Çizelgede görüldüğü üzere aktif karbon uygulaması sonrası patulin miktarı % 63 azalmış ve 28.90 ± 1.13 µg/kg'a düşmüş ve bu azalma istatistiksel olarak önemli bulunmuştur ($p < 0.05$). Parlatma filtrasyonu işlemi sonrası alınan örneklerde ise 26.30 ± 6.65 µg/kg patulin tespit edilmiş ve önceki aşamaya göre bu

azalma önemsiz bulunmuştur ($p>0.05$). Evaporasyon sonrası ise 41.50 ± 9.33 $\mu\text{g/kg}$ patulin tespit edilmiştir. Evaporasyonda %58 oranında artış olsa da bu artış önemsiz bulunmuştur.

5. üretim günündeki işleme aşamalarında patulin miktarındaki değişimler aktif karbon uygulama aşamasına kadar istatistiksel olarak önemsiz bulunmuştur. Bu aşamaların patulin üzerinde önemli bir etkisinin olmaması diğer günler yapılan üretimlerdeki bulgularla paralellik göstermektedir.

6. üretim günü üretimde kullanılan elmalar, tüm günler içerisinde en yüksek patulin tespit edilen ham madde olmuştur. 6. üretim gününde üretimin başlangıcında ham maddede patulin miktarı 104.15 ± 6.86 $\mu\text{g/kg}$ tespit edilirken yıkama ayıklama sonrası hemen hemen aynı kalarak 104.00 ± 5.66 $\mu\text{g/kg}$ bulunmuştur. Mayşe halini aldıktan sonra alınan örneklerde 106.05 ± 16.90 $\mu\text{g/kg}$ tespit edilmiştir. Diğer aşamalarda olduğu gibi presleme işleminin patulin üzerinde önemli bir etkisi olmamış sadece %4'lük bir artış gerçekleşmiş ve 110.85 ± 11.24 $\mu\text{g/kg}$ olarak tespit edilmiştir ($p>0.05$).

Pastörizasyon sonrası %8'lik bir azalma gerçekleşmiş ve bu azalma önemsiz bulunmuştur ($p>0.05$). Bu aşama sonrası 102.05 ± 7.71 $\mu\text{g/kg}$ patulin tespit edilmiştir.

Durultma sonrası %8 oranında bir azalma olmuş ve bu azalmada önemsiz bulunmuştur ($p>0.05$). Durultma sonrası ultrafiltrasyon aşamasına geçen elma suyunda % 25'lik azalma gerçekleşmiş ve patulin miktarı 70.40 ± 14.28 $\mu\text{g/kg}$ 'a düşmüştür. Bu aşamadaki azalma önemli bulunmuştur ($p < 0.05$).

6. üretim gününde uygulanan aktif karbon aşamasında alınan örneklerinde %55 oranında azalma ile 31.80 ± 5.80 $\mu\text{g/kg}$ patulin tespit edilmiştir. Örneklerdeki patulin miktarındaki azalma istatistiksel olarak önemli bulunmuştur ($p < 0.05$).

Parlatma filtrasyonu işleminde alınan örneklerde ise 26.91 ± 6.37 $\mu\text{g/kg}$ olarak %15 oranında azalma gerçekleşmiş ancak bu azalma önemsiz bulunmuştur.

Evaporasyon aşamasında meyve suyunun suda çözünür katı madde miktarı çok yükseldiği için patulin miktarında yükselme olmuş ve örneklerde 39.70 ± 8.06 µg/kg patulin tespit edilmiştir.

Üretim öncesinde ham maddede tespit edilen patulin miktarları ile kıyaslandığında, işlem basamaklarının istatistiksel açıdan önemli düzeyde elma suyundan patulini uzaklaştırdığı görülmektedir ($p < 0.05$).

Nitekim farklı oranlarda çürüklük düzeyine sahip elmalarda bulunan patulin miktarları karşılaştırıldığında, çürüme oranı düşük olan elmalardan üretilen elma suyundaki patulin miktarı çürüme oranı yüksek olan elmalardan üretilen elma suyundan yüksek bulunduğu bildirilmiştir (Kadalkal ve ark, 2003).

7. üretim günü ham madde analizlerinde patulin miktarı 100.00 ± 9.90 µg/kg tespit edilmiştir. Yıkama ayıklama işlemi sonrasında %13 artış göstermiş ve 113.40 ± 7.64 µg/kg'a yükselmiştir. Mayşeye öğütüldükten sonra tekrar %13 azalma ile aynı seviyelerde kalarak 98.80 ± 9.62 µg/kg olmuştur. Preslenen örneklerde patulin miktarı %23 artmış ve 122.00 ± 4.24 µg/kg tespit edilmiştir. Pastörizasyon işlemi sonrasında patulin miktarında %6.7 azalma gerçekleşmiş ve 113.75 ± 5.30 µg/kg patulin tespit edilmiştir. Bu azalma önemsiz bulunmuş pastörizasyonun patulin üzerinde etkisinin az olmasının patulinin ısıya dayanıklı olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

Pastörizasyondan çıkan meyve suyu durultma tanklarında durultma işlemine tabi tutulmuş ve bu aşamadan sonra alınan örneklerde patulin %14 artmış ve 129.35 ± 16.48 µg/kg patulin tespit edilmiştir. Burada patulin miktarındaki artışın nedeninin tankların kapasitesinin yüksek olması nedeniyle kontinü sisteme giriş yapan elma sularında homojen bir dağılım olmamasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Ultrafiltrasyon aşamasından sonra alınan örneklerde ise 126.65 ± 16.48 µg/kg patulin tespit edilmiş bu değişim önemsiz bulunmuştur ($p > 0.05$).

Aktif karbon uygulamasından sonra patulin miktarı %61 oranında önemli ölçüde düşmüş ve 49.65 ± 19.45 µg/kg patulin tespit edilmiştir. 7. üretim gününde patulin miktarındaki en önemli azalma aktif karbon uygulaması aşamasında

olmuştur ($p < 0.05$). Parlatma filtrasyonu aşamasından alınan örneklerde $45.76 \pm 6.14 \mu\text{g/kg}$ patulin tespit edilmiştir. Diğer üretim günlerinde olduğu gibi parlatma filtresi patulin miktarında önemli bir değişikliğe neden olmamıştır.

Evaporasyon sonrası alınan örneklerde $60.00 \pm 5.66 \mu\text{g/kg}$ patulin tespit edilmiş, ortamdan suyun uzaklaşması nedeniyle patulin miktarında bu artış gerçekleşmiştir.

8. üretim günü kullanılan ham maddedeki patulin miktarı $21.15 \pm 1.48 \mu\text{g/kg}$ olarak tespit edilmiştir. Yıkama ve ayıklama işlemi sonrası %25 azalma ile $15.83 \pm 5.13 \mu\text{g/kg}$ 'a düşmüştür. Sonraki aşama mayşeden alınan örneklerde patulin miktarı $27.77 \pm 6.18 \mu\text{g/kg}$ olmuş %75 artış gerçekleşmiş ve bu artış istatistiki olarak önemli bulunmuştur ($p < 0.05$). Bu aşamada farklı patulin içeriğine sahip meyvelerin karışması ve dış görünüşü sağlam olmasına karşın meyve içindeki küf gelişimi nedeniyle bu artışın gerçekleştiği düşünülmektedir. Presleme aşamasındaki meyvedeki patulin miktarında ise %14 azalma gerçekleşmiş ve $23.75 \pm 6.01 \mu\text{g/kg}$ patulin tespit edilmiştir. Pastörizasyon çıkışındaki patulin miktarı ise $18.90 \pm 3.68 \mu\text{g/kg}$ olarak tespit edilmiş ve %20'lik azalma önemli bulunmuştur ($p < 0.05$). Durultma aşamasında uygulanan işlemlerden sonra patulin %86 artmış ve $35.08 \pm 4.49 \mu\text{g/kg}$ tespit edilmiştir. Ultrafiltrasyon sonrası patulin miktarı %17 azalmış ve $29.25 \pm 1.06 \mu\text{g/kg}$ 'a düşmüştür.

Aktif karbon uygulaması sonrası ise %46 azalma ile $15.75 \pm 1.77 \mu\text{g/kg}$ 'a düşmüştür. Bu azalma önemli bulunmuştur ($p < 0.05$).

Parlatma filtresi çıkışında alınan örneklerde $17.65 \pm 2.33 \mu\text{g/kg}$ olan patulin miktarı evaporasyon sonrasında ise $35.50 \pm 2.12 \mu\text{g/kg}$ olmuştur.

9. üretimde ham madde örneklerindeki patulin miktarı $80.12 \pm 11.15 \mu\text{g/kg}$ tespit edilmiştir. Yıkama ayıklama işlemi sonrası azalma olmamış ve $80.23 \pm 24.37 \mu\text{g/kg}$ patulin tespit edilmiştir. Mayşe örneklerinde ortalama %11 azalma tespit edilmiş ve $71.51 \pm 4.93 \mu\text{g/kg}$ patulin tespit edilmiştir. Pres sonrası ise %22 azalma gerçekleşmiş patulin miktarı $55.65 \pm 1.91 \mu\text{g/kg}$ 'a düşmüştür. Pastörizasyon

sonrası ise patulin miktarında önemli bir değişiklik olmamış ve $54.60 \pm 4.81 \mu\text{g/kg}$ tespit edilmiştir.

Durultma aşamasında uygulanan işlemler sonrasında patulin miktarı %33 artış ile $72.53 \pm 3.50 \mu\text{g/kg}$ 'a yükselmiştir. Ultrafiltrasyon sonrası alınan meyve suyu örneklerindeki patulin miktarında da önemli bir değişiklik olmamakla birlikte %7.6 azalarak $66.95 \pm 2.90 \mu\text{g/kg}$ olmuştur.

Aktif karbon uygulamasıyla %73.6 azalma göstererek $17.65 \pm 0.49 \mu\text{g/kg}$ 'a düşmüştür. Tüm üretim günleri içerisinde aktif karbon uygulama aşamasında en fazla azalma bu üretim gününde gerçekleşmiş ve istatistiksel olarak önemli bulunmuştur ($p < 0.05$). Aktif karbon sonrası uygulanan parlatma filtrasyonu ile patulin miktarında %15 azalma olmuş ve $15.00 \pm 1.41 \mu\text{g/kg}$ olarak tespit edilmiştir. Evaporasyon işlemi ile konsantre edilen elma suları örneklerinde $21.50 \pm 1.13 \mu\text{g/kg}$ patulin tespit edilmiş ve bu değişim önemsiz bulunmuştur ($p > 0.05$).

10. üretim gününde ham madde örneklerinde $81.40 \pm 12.45 \mu\text{g/kg}$ patulin tespit edilmiştir. Yıkama ayıklama işlemi sonrasında %19 oranında azalma gerçekleşmiş patulin $66.05 \pm 6.43 \mu\text{g/kg}$ 'a düşmüştür. Mayşe haline gelen meyvedeki patulin miktarı ise %21 artış göstermiş $80.11 \pm 9.75 \mu\text{g/kg}$ olarak tespit edilmiştir. Pres sonrası ise azalma devam ederek %15 düşüş gerçekleşmiş ve $68.15 \pm 8.27 \mu\text{g/kg}$ tespit edilmiştir. Bu dört aşama boyunca patulin miktarındaki değişimler istatistiki olarak önemsiz bulunmuştur ($p > 0.05$).

Pastörizasyon sonrası alınan örneklerde patulin miktarında %28 azalma olmuş ve patulin $49.25 \pm 1.20 \mu\text{g/kg}$ 'a düşmüştür. Pastörizasyon aşamasındaki patulin miktarındaki değişim önemli bulunmuştur ($p < 0.05$). Durultma aşamasında ise %18 'lik bir artış olmuş ve patulin $57.95 \pm 7.42 \mu\text{g/kg}$ 'a yükselmiştir. Bu yükselmenin farklı patulin seviyesine sahip meyve sularının aynı üretim hattına karışmasının neden olduğu düşünülmektedir. Durultma tanklarından ultrafiltrasyon aşamasına geçen meyve suyunda ultrafiltrasyon uygulaması sonrasında önemli bir değişiklik olmamış ve $52.10 \pm 4.81 \mu\text{g/kg}$ patulin tespit edilmiştir.

Aktif karbon sonrası %56 oranında düşüş gerçekleşmiş ve 10. üretim günü alınan örneklerde aktif karbon sonrası 22.92 ± 9.22 µg/kg patulin tespit edilmiştir. Aktif karbon aşamasından ardından parlatma filtrasyonu uygulanan elma suyundan alınan örneklerde %40 azalma gerçekleşmiş ve patulin miktarı 13.80 ± 3.11 µg/kg olmuştur. Son aşama olan evaporasyondan sonra 16.85 ± 1.63 µg/kg patulin tespit edilmiştir.

Tüm üretim günlerindeki ortalamalar değerlendirildiğinde Çizelge 4.27’de görüldüğü üzere patulin miktarındaki değişim her bir üretim günündeki sonuçlarla paralellik göstermektedir. Üretim aşamaları içerisinde patulini meyve suyundan uzaklaştırmada en etkili basamak aktif karbon uygulama aşaması olmuştur. Aktif karbon aşamasında ise patulin ortalama %58 oranında azalma göstermiştir.

Aktif karbon aşamasına kadar uygulanan işlem basamaklarının patulin miktarı üzerine önemli bir etkisi olmamış sonuçlar istatistiksel olarak önemsiz bulunmuştur. Ancak üretimler arasındaki farklar fazla olduğu için standart sapmalar da yüksek çıkmıştır. Bu nedenle de üretim aşamaları arasındaki farklar istatistiksel olarak önemsiz bulunmuştur.

Analizlerden elde edilen bulgularla üretim günleri karşılaştırıldığında yıkama ayıklama aşaması sonrasında elmadaki patulin seviyesi ortalama %0.5 ile %25 arasında azalmıştır. Üretim günlerinde yıkama ayıklama aşamasının patulin miktarı üzerine önemli bir etkisi olmamıştır. Yıkama ayıklamanın etkisinin az olması bu üretim günlerinde üretimde kullanılan elmaların dış görünüşlerinde çürüklük oranının az olması nedeniyle yıkama-ayıklama işleminin etkin bir şekilde yapılmamasından kaynaklanmış olabileceği düşünülmektedir. Patulin miktarı tüm üretim günleri içinde %25 ve %19 azalma ile en çok 8. ve 10. üretim günlerinde olmuştur. Basınçlı su kullanmanın yıkama aşamasında etkili olmasının yanı sıra patulini uzaklaştırmanın asıl etkili yöntemin küflü kısmın tamamen kesilip üretimden uzaklaştırılması ile mümkün olduğu bilinmektedir (Marin ve ark, 2006). Diğer taraftan yıkama aşamasında küfün dağılarak yıkama suyuna karışması da ortamdaki patulin miktarını etkileyen bir faktördür (Sydenham ve ark, 1995). 1., 3.,

4. ve 7. Üretim günlerindeki patulin miktarlarındaki artışların bu sebeple gerçekleştiği düşünülmektedir.

Farklı oranlarda klor içeren yıkama çözeltisi ve sadece su ile yıkamanın karşılaştırıldığı çalışmada klorlu suyun patulin miktarını azaltmada daha etkili olduğu vurgulanmıştır (Jackson ve ark, 2003).

Tüm üretim günlerinde mayşedeki patulin miktarları karşılaştırıldığında en fazla azalma %43 ile 1. üretim günü olmuştur. 5., 8. ve 10. günlerindeki üretimlerde ise %18.8, %75 ile %21 oranlarında artış olmuş, diğer günler %5 ile %43 arasında azalma gerçekleşmiştir.

Üretim günlerinde presleme işlemi sonrası patulin miktarı 1. üretim günü %142, 2. üretim günü %23 artış olurken, 4. ve 6. üretim günlerinde önemli bir değişiklik olmamıştır. Diğer üretim günlerinde ise presleme işlemi patulin miktarında %14 ile %22 arasında azalma sağlamıştır.

Pastörizasyon aşamasında üretim günleri patulin değişimi yönünden birbirinden farklı seyir izlemiştir. 2. ve 9. üretim günlerinde pastörizasyon işlemi sonrası alınan örneklerde patulin miktarında önemli bir değişiklik olmamıştır. 1., ve 5. üretim günlerinde patulin miktarlarında %10.8 ve %20 artış olurken diğer üretim günlerinde ise %6.7-%28 aralığında azalmalar gerçekleşmiştir.

Patulin stabilitesi üzerine yapılan çalışmalarda patulinin alkali ortamda lakton zincirlerinin açılması ile kararsız hale gelerek aktivitesini kaybettiği, asidik ortamda ise stabil kaldığı bildirilmiştir (Kadakal ve Nas, 2000; Morales ve ark, 2008). Patulin oluşumu ortamın pH değeri ile ters orantılıdır. Özellikle pH değerinin 4'ün altında ve 3'ün üstünde olduğu ortamlarda patulinin daha fazla üretildiği belirtilmektedir (Artık ve ark, 1995; Damoglou ve Campbell, 1986).

Elma suyunun pH değeri patulin oluşumu için uygun bir ortam sağlamaktadır. Collin ve ark (2008), yaptıkları çalışmada 105- 120 °C sulu çözeltilerde pH değeri 3.5 ile 5.5 arasında patulinin stabil kaldığını belirtmişlerdir. Aynı çalışmada pH 6 değerindeki elma suyuna 50, 80, 100 °C derecelerde sırasıyla

20, 40, 60 ve 100 dakika pastörizasyon işlemi uygulandığında sıcaklık değişiminin patulin miktarının azaltılmasında etkisinin olmadığı belirtilmiştir.

Çalışmamızda üretim aşamalarından alınan örneklerde pH değerleri 3.67 ile 4.34 arasında tespit edilmiştir. Asidik ortamda patulinin stabil kaldığı düşünüldüğünde patulin miktarındaki azalmalara pH değerlerinin önemli bir etkisi olmamıştır. Azalmalar pH değerinden bağımsız olarak üretim aşamalarından etkilenmiştir.

Üretim günlerindeki durultma işlemleri karşılaştırıldığında; durultmanın patulin miktarını artıran bir etkisinin olduğu görülmüştür. 6. gün haricindeki diğer günlerde patulin miktarında %6 ile %86 arasında artış gerçekleşmiştir. Çalışmanın fabrika koşullarında üretim devam ederken gerçekleştirilmiş olması nedeniyle farklı patulin seviyesine sahip meyvelerin aynı üretim hattına karışmasının ve meyve suyu durultma tanklarının kapasitesinin büyük olmasının bu artışa neden olduğu düşünülmektedir.

Ultrafiltrasyon uygulaması tüm üretim günlerinde patulini %2 ile %25 arasında azaltmıştır. Ultrafiltrasyon sonrası en çok düşüş %25 ile 6. üretim gününde gerçekleşmiştir. Çalışmamızla benzer şekilde patulini ultrafiltrasyon işleminin %2.6 oranında uzaklaştırdığı bildirilmiştir (Gökmen ve ark, 2001).

Üretimin tüm aşamalarında patulin miktarı azalmakla birlikte en önemli düşüş aktif karbon aşamasında olmuştur. Çalışma sonuçlarından elde edilen verilere göre aktif karbon uygulaması patulin miktarını azaltmada önemli bulunmuştur ($p < 0.05$). Örneklerde %41 ile %74 arasında azalma tespit edilmiştir.

Çalışmamıza benzer şekilde meyve sularından patulini uzaklaştırmak için en etkili yöntemin aktif karbon uygulamasının olduğu çeşitli çalışmalarda da belirtilmiştir (Kadalkal ve ark, 2002; Legott ve ark, 2000; Achachlouei ve ark, 2007; Gökmen ve ark, 2001; Huebner ve ark, 2000).

Elma suyu üretiminde durultma aşamasından sonra berraklaştırma amacıyla elma suyuna aktif kömür eklenerek elma suyu ile aktif karbonun etkileşimde bulunması sağlanmakta ve sonrasında aktif karbon filtre yardımı ile

ayrılmaktadır. Asıl kullanılma amacı meyve suyu rengini düzenleme olan aktif karbon aynı zamanda patulinde azalma sağlamaktadır (Kolukısa ve ark, 1990). Çalışmaya göre optimum aktif kömür oranı 3.75 g/L olduğunda elma suyu renginde iyileşme %53 düzeyinde olmuş, bu seviyenin üzerinde aktif karbon kullanımının ise elma suyu rengini olumsuz yönde etkilemiştir.

Kadalkal ve Nas (2000), aktif kömürün patulin miktarını azaltmadaki etkinliğini araştırdıkları çalışmada elma suyuna farklı doz ve süre aktif kömür uygulayarak patulin miktarını ölçmüşlerdir. Çalışma sonucunda en etkin doz olarak 3 g/L düzeyi ve 5 dak uygulama süresinin optimum olarak patulini azalttığını bildirmişlerdir. Ayrıca uygulanan aktif kömür miktarının artışının patulini azalttığını ancak uygulama süresini daha fazla artırmanın önemli bir etkisi olmadığını tespit etmişlerdir.

Farklı sıcaklık ve konsantrasyonlarda hazırlanmış elma sularında çeşitli aktif karbon formlarının patulin üzerine etkilerini araştıran bir çalışmada; düşük konsantrasyonlarda viskozite azaldığından patulinin aktif karbon içine yayılımı artarak aktif karbonun etkisinin arttığı, yüksek konsantrasyonlarda ise akışkanlık azaldığından aktif karbonun patulini uzaklaştırmada daha az etki gösterdiği bildirilmiştir. Yine aynı çalışmada eşit miktarda aktif karbon kullanılarak farklı sıcaklıklarda yapılan uygulamalar karşılaştırıldığında konsantrasyonlar farklı olsa da sıcaklığın aktif karbonun patulini uzaklaştırmasında etkisinin bulunmadığı bildirilmiştir (Leggott ve ark, 2001).

Çalışmamızda parlatma filtrasyonu aşaması sonrası en çok azalma %40 ile 10. üretim gününde olmuştur. 2. üretim gününde %3, 8. üretim gününde %12 artış olurken diğer üretim günlerinde %8 ile %16 arasında azalma gerçekleşmiştir.

Parlatma filtrasyonundan sonra üretimin en son aşamasında düşük basınç altında evaporatörle elma suyundaki su fiziksel olarak uzaklaştırılır ve konsantre ürün elde edilir. Evaporasyonla elma suyu yaklaşık 5 kat oranında konsantre edilmektedir. Üretilen konsantre elma suyu bir ara üründür ve tekrar seyreltilerek işlenir. %100 elma suyu olarak tüketime sunulacaksa su ve aroma ilavesi ile son

ürüne dönüşmektedir. Ayrıca diğer meyve sularını tatlandırmak amacıyla da meyve sularına ilave edilmektedir.

Evaporasyon sonrası alınan örneklerde patulin analizleri konsantreler seyreltilmeden gerçekleştirilmiştir. Bu nedenle evaporasyon sonrası patulin miktarları yükselmiş olarak görülmektedir. Evaporasyon aşaması sonrasında 1. ve 2. üretim günlerinde azalma olurken, diğer üretim günlerinde %14 ile %101 arasında yükselme gerçekleşmiştir. En yüksek patulin 7. üretim gününde 60 µg/kg olarak tespit edilmiştir. Elma suyu konsantresi TKG Meyve Suyu ve Benzeri Ürünler Tebliği'ne (2014/34) göre minimum 11.2 briks derecesine kadar meyve suyunun kalitesini bozmayacak nitelikte su ile seyreltilmektedir. Her ne kadar evaporasyon sonrası patulin değerleri yüksek ise de tekrar meyve suyuna seyreltildiğinde yasal limitlerin çok altına inecektir.

Çalışma sonuçları elma suyu üretim aşamalarında uygulanan işlemlerle patulin miktarını azaltmanın mümkün olduğunu göstermektedir. Çalışmamızda başlangıç miktarına göre tüm işlem basamakları sonrasında patulin miktarında ortalama %53 oranında azalma gerçekleşmiştir.

Benzer şekilde Welke ve ark (2009), yaptıkları çalışmada elma suyu üretimindeki tüm işleme aşamaları sonucunda toplamda %95 oranında patulinde azalma olduğunu bildirmişlerdir.

Literatürdeki çalışmalar ve bizim çalışmalarımız arasındaki farklılıkların daha önce yapılan çalışmaların çoğunlukla laboratuvar ölçekli ve model sistem üzerine olması ile ilgili olduğu düşünülmektedir. Çalışmamızın gerçek ölçeklerde, yüksek tonajlarda ve üretime müdahale edilemeyen fabrika koşullarında yapılmış olmasının sonuçlar arasındaki farklılıkları oluşturduğu düşünülmektedir.

Çalışma sonuçları elma suyu üretiminde kullanılan ham maddenin kalitesinin, üretilecek meyve suyunun kalitesini belirlediği göstermektedir. Son ürünlerdeki patulini azaltmanın en iyi yolu hasat sonrası küf gelişimini engelleyecek şekilde depolama ve uygun nakliye koşullarının sağlanmasıdır. Şöyle ki 1000 tane elmanın depolandığı ortamda *P. expansum* ile kontamine olmuş 1 tane elmanın

bulunması patulin konsantrasyonunun maximum patulin limitlerinin üzerine çıkması için yeterlidir (Salomao ve ark, 2009).

Gökmen ve Acar (1998) tarafından yapılan çalışmada ülkemizde elma suyu konsantresi üretimi yapan 3 farklı firmadan temin edilen 215 adet elma suyu konsantresi örneklerinin tamamında 7 ila 376 µg/L konsantrasyon aralığında patulin tespit edildiği bildirilmiştir. Örneklerin %43 'ünün elma suyundaki yasal limit olan 50 µg/L'nin üzerinde olduğu belirtilmiştir. Bu sonuçlar üretilen elma sularında patulin sorununun uzun yıllardır devam etmekte olduğunu göstermekle birlikte İran, Katar, Tunus ve çeşitli Avrupa Birliği ülkelerinde yapılan çalışmalarda elma suyundaki patulinin sadece ülkemize ait bir sorun olmadığı, dünyada birçok ülkede problem olduğu görülmektedir (Cheraghali ve ark, 2005; Saleh ve Goktepe, 2019; Baert ve ark, 2007b; Marin ve ark, 2013).

Patulin sonuçlarına ait kromatogramlar ve kalibrasyon grafikleri için temsili örnekler EK-27, EK-28, EK-29, EK-30, EK-31, EK-32, EK-33 ve EK-34'te verilmiştir.

4.3. Elma Suyu Üretim Aşamalarındaki Örneklerin pH Değerleri

10 farklı üretim gününde üretim aşamalarından alınan örneklerin pH analizleri yapılmıştır. Örneklerin ortalama pH değerleri Çizelge 4.14'de verilmiştir. Örneklerdeki pH değerleri 3.67 ile 4.34 arasında bulunmuştur. Çizelgede verilen bulgulara göre en düşük pH değeri 3.65 ile 5. üretim gününde ultrafiltrasyon işlemi sonunda, en yüksek pH değeri 4.51 ile 9. üretim gününde ham maddeden alınan örneklerde tespit edilmiştir.

Elma suyu standardı (Anon., 1997) ve Türk Gıda Kodeksi Meyve Suyu ve Benzeri Ürünler Tebliği'nde (2014/34) pH değeri için bir sınırlama bulunmamaktadır. Bununla birlikte literatürde ülkemizde elma suyu sanayisinde kullanılan elmaların asitliğinin düşük olduğu bildirilmektedir (Artık ve ark, 1996).

Çizelge 4.14'de görüldüğü üzere üretimde kullanılan ham maddenin pH değeri ortalama 4.26 ± 0.08 iken yıkama ayıklama aşaması pH değerini önemli ölçüde düşürmüştür ($p < 0.05$). Yıkama ayıklama sonrası pH değeri ortalama 3.95

ile 4.28 arasında değişmektedir. Sonrasında pH değerlerinde mayşe aşamasına göre; ortalama preslemede %5.85, pastörizasyonda %4.36, durultmada %2.38, ultrafiltrasyonda %8.61 ve karbonlama sonrasında %6.58 azalma göstermiştir. Ayrıca konsantr örneklerde oransal olarak kurumaddenin artışı ile pH değerleri düşmüştür. Ortalama değer ise 3.80 olarak tespit edilmiş olup, azalma ise mayşe aşamasına göre %9.28 olarak belirlenmiştir. Bu değişimler istatistiksel olarak önemli bulunmuştur ($p < 0.05$).

Patulinin pH değeri ile ilişkili olarak pH 3 ile 6.5 arasında iken stabil olduğu bilinmektedir. Bu nedenle çalışmamızda tespit edilen patulin miktarları üzerinde pH değerlerinin etkisinin olmadığı düşünülmektedir.

Bruijn ve ark (2003), ise elma suyunu berraklaştırma amacıyla yapılan ultrafiltrasyon uygulamasında kullandıkları carbosep membranı sonrasında elma suyunun pH değerinin 3.88 ± 0.07 ’ den 3.91 ± 0.06 değerine yükseldiğini bildirmişlerdir.

Kadalkal ve ark (2003), elma suyunda aktif karbon kullanımının vitamin değerlerinin değişimi üzerine yaptıkları çalışmada elma suyunun pH değerinin 3.82 ile 3.85 arasında tespit etmişlerdir.

Kadalkal ve ark (2001), elma suyu üretim aşamalarının patulin, HMF (hidroksimetilfurfural) ve fumarik asit üzerine etkilerini inceledikleri çalışmada elma sularının pH değerini 3.91-4.00 arasında değiştiğini ve proses aşamalarının pH değerleri üzerine önemli bir etkisinin olmadığını bildirmişlerdir ($p > 0.05$).

Elma ve armut çeşitlerinin ve pH değerinin patulin oluşumuna etkilerinin incelendiği çalışmada su aktivitesi ve pH değerinin yanısıra organik asit içeriğinin de patulin birikiminde önemli bir faktör olduğu belirtilmektedir (Morales ve ark, 2008). Çalışmada en yüksek patulin birikim Golden cinsi elmada ve pH 3.5 değerinde gerçekleştiği bildirilmiştir.

Elma suyu üretiminde kullanılan elmaların başlangıçta değeri 3.77 iken farklı bekletme ve depolama süresi sonrasında pH değerinin 5.34’e yükseldiği belirtilmektedir (Batkan ve Kundakçı, 2005).

Çizelge 4.14. Tüm üretim günlerinde pH değerleri

	1.Üretim	2.Üretim	3.Üretim	4.Üretim	5.Üretim	6.Üretim	7.Üretim	8.Üretim	9.Üretim	10.Üretim	ortalama
Ham madde	4.32	4.33	4.34	4.21	4.30	4.29	4.27	4.17	4.51	4.27	4.26±0.08 ^a
Yıkama-ayıklama	3.97	4.05	4.28	4.26	3.95	4.02	4.26	4.25	4.19	4.01	4.12±0.14 ^b
Mayşe	4.18	4.13	4.28	4.23	4.16	3.98	4.26	4.20	4.17	4.35	4.19±0.10 ^{ab}
Pres	4.05	3.87	4.12	3.75	4.04	3.85	4.08	3.73	4.25	3.76	3.95±0.18 ^d
Pastörizasyon	3.95	4.22	3.82	4.05	3.90	4.16	3.79	4.04	4.15	4.03	4.01±0.15 ^{cd}
Durultma	4.10	4.12	4.13	4.08	4.16	4.10	4.04	4.07	4.05	4.09	4.09±0.04 ^{bc}
Ultrafiltrasyon	3.68	3.92	3.86	3.84	3.67	3.90	3.84	3.81	3.85	3.96	3.83±0.09 ^{ef}
Aktif karbon	3.83	4.01	3.97	3.92	3.82	3.99	3.89	3.91	3.97	3.87	3.92±0.07 ^{de}
Parlatma Filtrasyon	3.85	4.04	3.90	3.94	3.84	3.99	3.89	3.93	3.82	3.91	3.91±0.07 ^{de}
Evaporasyon	3.67	3.84	3.89	3.81	3.65	3.73	3.87	3.83	3.86	3.91	3.80±0.09 ^f

Üretimlerin ortalamasında aynı sütunda yer alan üretim aşamaları arasındaki farklar farklı küçük harfler ile gösterilmiştir ($p < 0.05$).

4.4. Elma Suyu Üretim Aşamalarındaki Örneklerin Toplam Asitlik Değerleri

Fabrikadan üretim aşamasında alınan örneklerin titrasyon asitliği değerleri (%) malik asit cinsinden hesaplanarak Çizelge 4.15’de verilmiştir.

Üretim aşamalarından alınan örneklerdeki asitlik değerleri evaporasyon aşaması dışında ortalama %0.28 ile %0.41 arasında tespit edilmiştir. Üretim başlangıcında ham maddeler içinde %0.22 değeri ile en düşük asitlik 4.üretim gününde tespit edilirken, %0.35 ile en yüksek asitlik değeri 3.üretim günündeki örneklerde tespit edilmiştir.

Çizelge 4.15’de görüldüğü üzere başlangıçta ortalama %0.28 olan asitlik değeri yıkama ayıklama aşamasından sonra %14 ‘lük artışla %0.32 olmuştur. Yıkama ayıklama aşamasında asitlik değerindeki bu değişim önemsiz bulunmuştur. Mayşe aşamasında ortalama %16 artarak %0.37 olurken preslemede ortalama %13.5 azalarak tekrar %0.32 seviyesine düşmüştür. Sonraki aşama pastörizasyonda ise %9 azalma göstermiştir. Durultma aşamasında %41 artarak toplam asitlik ortalama %0.41 olmuştur. Tüm aşamalar içinde en fazla değişiklik durultma aşamasında gerçekleşmiştir. Ultrafiltrasyon aşamasında ise toplam asitlik %7 azalma göstermiştir. Aktif karbon aşamasında ise %26 azalma göstermiştir. Parlatma firtresinden alınan örneklerdeki toplam asitlik ise ortalama %11 artarak %0.31 olmuştur. İşlem aşamalarındaki bu değişimler istatistiksel olarak önemsiz bulunmuştur. Konsantrasyon işleminin yapıldığı evaporasyonda ise suyun uçurulması nedeniyle örneklerdeki asitlik değeri istatistiksel olarak önemli ölçüde artmış ve ortalama %1.61’e yükselmiştir.

Çalışmamızda ultrafiltrasyon ve aktif karbon uygulaması titrasyon asitliğini düşüren bir etki göstermiştir.

Aktif karbon büyük yüzey alana sahip, gözenekli ve amorf yapıda adsorban bir maddedir. Aromatik yapıda ve rastgele çapraz bağlarla birleşmiş karbon atomlarından oluşur. Karbon atomlarının rastgele çapraz bağlarla bağlanması karbon katmanları arasında çok sayıda çatlak, yarık ve boşluklar ile geniş yüzey alanı sahip gözenekli yapıyı oluşturmaktadır. Aktif karbonda adsorpsiyon ile

mekanizma ile gerçekleşir: fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon. Fiziksel adsorpsiyonda moleküller van der Waals kuvvetinin etkisi ile karbon yüzeyine bağlanırlar.

Çalışmamızla paralel olarak Çoklar (2007)'da yaptığı çalışmada benzer sonuçlar elde etmiş, aktif karbonun titrasyon asitliğini değiştirdiğini ve aktif karbon dozunun artışı ile titrasyon asitliğinin azaldığını bildirmiştir.

Akbulut (1995), yaptığı çalışmada elma suyu konsantresinde aktif karbon uygulamasının laktik, sitrik ve malik asit üzerine etkilerini incelemiş, aktif karbon uygulamasının laktik asit miktarını azalttığını ancak sitrik asit ve malik asit miktarlarını çok fazla etkilemediğini bildirmiştir. Buna karşın aktif kömür miktarı artırıldığında malik asit miktarının da azaldığı, toz formu şeklinde kullanıldığında bu azalmanın daha da artarak %13 oranında gerçekleştiğini belirtmiştir.

TS 3633 nolu Elma Suyu standardının (Anon., 2006) elma suyunun kimyasal özellikleri bölümünde yer alan çizelgeye göre toplam asitlik (susuz sitrik asit cinsinden) değeri en az 2g/L olması gerekmektedir. Üretilen elma suyu konsantresi ara ürün olduğundan elma suyuna geri sulandırma aşamasında asitlik standarda uygun hale getirilmektedir.

Çalışma sonuçlarında her ne kadar toplam asitlik miktarlarında artış ve azalmalar olsa da ortalama asitlik değerleri karşılaştırıldığında artış ve azalışlarda anlamlı sonuç bulunamamıştır.

Üretimde kullanılan elmaların değişik bölgelerden gelmesi ve farklı çeşitlerden oluşmasına karşın örneklerin asitlik düzeylerinin istatistiksel olarak farklı olmaması nedeniyle patulin içeriği üzerine etkisinin önemsiz olduğu düşünülmektedir. Bu düşüncemizden farklı olarak Marin ve ark (2006), Golden ve Fuji cinsi elma çeşitlerinde oluşan patulin birikimini karşılaştırdıkları araştırmada iki çeşit arasındaki asitlik farklılığının patulin oluşumunu etkileyen önemli bir faktör olduğunu bildirmişlerdir.

Çalışmada üretim günlerinde tespit edilen pestisit miktarlarının işlem basamaklarındaki örneklerin asitlik değişiminden çok fazla etkilenmediği

düşünülmektedir. Pestisit miktarlarındaki değişimlerin öncelikle uygulanan işlem basamaklarından etkilendiği düşünülmektedir.

Elmanın kimyasal bileşiminin elmanın çeşidine, türüne, yetiştiği coğrafi bölge, iklim koşullarına, hasat ve hasat sonrası depolama koşullarına bağlı olarak değiştiği bilinmektedir. Ülkemizde yetiştirilen elma çeşitlerinin ve üretilen elma sularının asitlikleri düşük olduğu için daha çok başka meyve sularını tatlandırma amacıyla kullanılmaktadır (Artık ve ark, 1996).

Karav (2009), yaptığı çalışmada 9 farklı elma çeşidinin titrasyon asitliğini belirlemiş ve ortalama %0.52 tespit etmiştir. Çalışmada en düşük asitlik derecesi Amasya çeşidinde %0.23 tespit edilirken Golden cinsi elmanın titrasyon asitliğinin %0.32 olduğu bildirilmiştir. Bu sonuçlarda çalışmamızda tespit edilen toplam asitlik değerleri ile benzerlik göstermektedir.

Çizelge 4.15. Tüm üretim günlerinde titrasyon asitliği değerleri (%)

	1.Üretim	2.Üretim	3.Üretim	4.Üretim	5.Üretim	6.Üretim	7.Üretim	8.Üretim	9.Üretim	10.Üretim	ortalama
Ham madde	0.26	0.26	0.35	0.22	0.24	0.30	0.30	0.31	0.27	0.29	0.28±0.04 ^d
Yıkama-ayıklama	0.31	0.30	0.40	0.29	0.27	0.38	0.35	0.29	0.33	0.32	0.32±0.04 ^{cd}
Mayşe	0.27	0.33	0.44	0.36	0.38	0.41	0.32	0.37	0.42	0.41	0.37±0.05 ^{bc}
Pres	0.32	0.29	0.43	0.22	0.31	0.35	0.28	0.32	0.31	0.34	0.32±0.05 ^{cd}
Pastörizasyon	0.35	0.12	0.37	0.25	0.20	0.33	0.42	0.26	0.30	0.28	0.29±0.09 ^d
Durultma	0.48	0.39	0.43	0.36	0.45	0.44	0.38	0.42	0.41	0.37	0.41±0.04 ^b
Ultrafiltrasyon	0.36	0.22	0.41	0.42	0.35	0.40	0.44	0.34	0.42	0.43	0.38±0.07 ^{bc}
Aktif karbon	0.07	0.27	0.40	0.36	0.38	0.29	0.25	0.21	0.28	0.31	0.28±0.10 ^d
Parlatma Filtrasyon	0.34	0.28	0.40	0.32	0.35	0.31	0.26	0.22	0.32	0.33	0.31±0.05 ^{cd}
Evaporasyon	1.70	1.69	1.78	1.34	1.40	1.60	1.71	1.58	1.72	1.57	1.61±0.14 ^a

Üretimlerin ortalamasında aynı sütunda yer alan üretim aşamaları arasındaki farklar farklı küçük harfler ile gösterilmiştir ($p < 0.05$).

4.5. Elma Suyu Üretim Aşamalarındaki Örneklerin Suda Çözünür Kurumadde Değerleri

Elma suyunda bulunan şekerler, asitler, fenolik bileşikler, HMF, mineral gibi maddeler suda çözünen kurumaddeleri oluşturur. Fabrikadan 10 farklı üretim gününde farklı aşamalardan alınan örneklerde yapılan suda çözünür kurumadde (SKÇM) analizi sonuçları Çizelge 4.16’da verilmiştir.

Çizelge 4.16’da görüldüğü üzere üretimde kullanılan ham maddelerin suda çözünür kurumadde değerleri 13.80 ile 15.90 değeri arasında değişmektedir. Başlangıçta ortalama 15.18 ± 0.76 iken yıkama ayıklama aşamasından sonra SKÇM değeri 15.80 ile 16.40 arasında değişmektedir. SKÇM değerindeki değişim önemsiz bulunmuştur. Yıkama ayıklama sonrası mayşe aşamasında SKÇM değerleri %4.77 azalma göstermiş ve ortalama 15.36 ± 1.05 ’ya düşmüştür. Preslemede ortalama %7.87 azalarak ortalama 14.18 ± 1.08 düşmüş sonraki aşama pastörizasyonda ise değişmemiştir. Presleme işlemi mayşeye basınç uygulayarak katı ve sıvı kısımlarını ayırma işlemi olduğundan pres sonrası değişimi uygulanan basınç ve pres süresi ile mayşe viskozitesinin etkilediği düşünülmektedir. Ayrıca presleme aşamasındaki bu azalmanın filtrelerin etkinliğini artırmak için yapılan yıkama işlemi ile bir miktar suyun üretime karışmasından kaynaklanabileceği düşünülmektedir. Durultma aşamasında %9.32, artarken, ultrafiltrasyonda %2.5 azalma göstermiştir. Ultrafiltrasyon sonrası bu azalmanın büyük molekülleri ultrafiltrasyonda filtre edilememesi sonucu gerçekleştiği düşünülmektedir. Aktif karbon aşamasında ve %5.65 azalma göstermiştir. Parlatma filtresinde ise ortalama %4.04 artış göstermiştir. SKÇM değerindeki her ne kadar artış ve azalmalar gerçekleşse de bu değişimler istatistiksel olarak önemsiz bulunmuştur ($p > 0.05$).

Elma suyundan konsantre elde etmek için suyun uçurulması ile örneklerde SKÇM değeri ortalama 70.76 ± 5.39 ’a yükselmiştir. Bu yükselme istatistiksel olarak önemli bulunmuştur ($p < 0.05$).

Türk Gıda Kodeksi Meyve Suyu ve Benzeri Ürünler Tebliği (2014/34) Ek-4’de belirtildiği üzere konsantreden elde edilen elma suyunun olması gereken

minimum briks derecesi 11.2'dir. Yüksek briks derecesinde üretilerek elde edilen konsantre ara ürün daha sonra su ilavesi ile minimum briks derecesine uygun olarak tüketime sunulmaktadır.

Çizelge 4.16'da yer alan değerlerin gösterdiği gibi tüm üretim günlerinde alınan örneklerde evaporasyon aşaması hariç briks değeri 13.8 ile 17 °B arasında değişmiştir. Üretim aşamalarının elma suyu briks değeri üzerine önemli bir etkisi olmamıştır ($p < 0.05$).

Çalışmamızla benzer şekilde, ham elma suyunun presleme sonrası briks değerinin 12-15 °B arasında olduğunu bildirilmiştir (Kaya, 2010).

Batkan ve Kundakçı (2005), Starking Delicious cinsi elmanın farklı bekletme süreleri ve farklı depolama sürelerinin pH, SÇKM (suda çözünür kurumadde) , asitlik, C vitamini ve toplam şeker miktarları üzerine etkilerini belirlemek üzere yaptıkları çalışmada; ön bekletme süresi ve depolama süresi uzadıkça SÇKM miktarında artış olduğunu bildirmişlerdir. Hasat sonrası bekletilmeden ön soğutma yapılan elmalarda depolama sonrası SÇKM değerleri artış göstermiş, başlangıçta %12.15 olan SÇKM, 2 ay sonra %12.90'a, 4 ay sonra 15.73'e çıkmıştır. Taşıma araçlarında 24 saat bekletilip soğuk hava deposunda 2 ay bekletilen elmaların SÇKM değerleri %12.15'den %14.40'a, 4 ay bekletilen elmaların ise %15.73'e çıktığını bildirmişlerdir. Hasat sonrası solunumla şeker kaybı olmasına karşın, nişastanın hidroliz olması sonucu ortaya çıkan maltoz ve glikoz miktarındaki artış nedeniyle SÇKM değerinin yükseldiği belirtilmektedir. Çalışmada elmada başlangıçta %12.15 olan SÇKM değerinin depolama sonrasında %16.15 'e kadar yükseldiği bildirilmektedir.

Ertan ve ark (1992), elmada başlangıçta %12.3 olan SÇKM değerinin 6 ay depolama sonrası %14.2 'ye çıktığını, 9 ay depolama sonrası ise %13.6 değerine düştüğünü bildirilmiştir. Depolamada SÇKM değeri önce artmış depolama süresi uzadıkça solunum hızının artması ile şekerlerin parçalanması ve su kaybı nedeniyle SÇKM değeri azalmıştır.

Eisele ve ark (2005), Amerika’da 175 farklı çeşit elmadan üretilmiş elma sularının kimyasal özelliklerini belirlemek amacıyla yaptıkları çalışmada, SÇKM değerlerini %10.26 ile %21.62 aralığında ve ortalama %14.24 olarak tespit etmişlerdir. Çalışmada elma sularının SÇKM değerlerindeki bu farklılığın elmanın cinsi, yetiştiği bölge, iklim, hasat olgunluğu, depolama atmosferi, depolama koşulları, taşıma ve işleme gibi etkenlere bağlı olduğu bildirilmektedir.

Analiz sonuçlarına göre briks değerinde aktif kömür uygulanması sonrasında 1., 2. ,5., 6., 9. ve 10. üretim günlerinde azalmalar olmuştur. Elma suyunun suda çözünen kurumaddesini şekerler, asitler, fenolik bileşikler, HMF, mineral maddeler gibi suda çözünen bileşikler oluşturur. Çoklar (2007), briks’teki azalmanın nedeni olarak aktif kömürün kurumaddeyi oluşturan bileşikler adsorbe etmesi nedeniyle ve filtrasyon sonrasında aktif kömürle uzaklaştırılması olduğunu bildirmiştir. Bizim çalışmamızda da aynı şekilde briks değerinin azalmasının aktif kömürün bu bileşikler adsorbe etmesi ve filtrasyon sonrasında aktif kömürle uzaklaştırılmış olabileceği düşünülmektedir.

Erdoğan ve ark (2011), ülkemizde elma suyu sanayi için üretilen elma çeşidi bulunmadığını bildirmiş ve ülkemizde yetiştirilen 11 çeşit elmanın meyve suyu üretimine uygunluğunu tespit amacıyla yaptıkları çalışmada briks değerlerini ortalama %13 ile %14.90 arasında tespit etmişlerdir.

Elma suyu üretim aşamalarının patulin, HMF ve fumarik asit üzerine etkilerinin incelendiği çalışmada elma suyunun briks değerleri 13.8-14.6 arasında tespit edilmiş ve proses aşamalarının briks değerleri üzere etkisinin önemsiz olduğu bildirilmiştir (Kadalkal ve ark, 2001). Aynı çalışmada %30 çürük elmalardan üretilen elma suyunun briks değerinin sağlam, %60 çürük ve %100 çürük olana göre daha yüksek olduğunu bildirmiştir.

Ülkemizde de elma suyu üretiminde en çok Starking Delicious ve Golden Delicious çeşit elmaların sofralık olarak pazarlanamayan düşük kalitede ve ıskarta olanları kullanılmaktadır (Erdoğan ve ark, 2011). Fabrikaya işlenmek üzere temin edilen elmalar genellikle kamyonların üzerinde açıkta ve yığın halinde

bekletilmekte ve fabrikanın kapasitesine göre işletme içine alınmaktadır. Bu da bekleme sürelerini uzatmakta ve elma kalitesini düşürmektedir. Uzun süre işlenmeyi bekleyen düşük kalitede elmaların SÇKM değerinin yüksek olması çalışmamız sonuçlarındaki bu durumu açıklamaktadır.

Arpaç (2006), mayşe enzimi uygulamasında optimum koşulları belirlemek için yaptığı çalışmada sağlam ve çürük elmaların mayşe örneklerinin briks değerlerini karşılaştırmıştır. Araştırma sonucunda sağlam elmalardan elde edilen mayşe örneklerinin briks değerinin 10.57- 14.91, %50 çürük elmalardan elde edilen mayşe örneklerinin briks değerinin 14.84-16.09 ve %100 çürük elmalardan elde edilen mayşe örneklerinin briks değerinin 13.96-15.02 arasında değişim gösterdiğini bildirmiştir.

Çizelge 4.16. Tüm üretim günlerinde suda çözünür kurumadde içerikleri (°B)

	1.Üretim	2.Üretim	3.Üretim	4.Üretim	5.Üretim	6.Üretim	7.Üretim	8.Üretim	9.Üretim	10.Üretim	ortalama
Ham madde	15.80	13.90	15.60	15.90	15.20	14.90	13.80	15.70	15.70	15.30	15.18±0.76 ^b
Yıkama-ayıklama	16.00	16.30	16.10	16.10	16.30	16.20	16.10	16.40	16.00	15.80	16.13±0.18 ^b
Mayşe	14.10	16.90	15.20	13.90	15.10	15.00	15.30	16.70	14.80	16.60	15.36±1.05 ^b
Pres	13.90	12.80	15.40	14.30	14.50	12.90	13.70	16.20	14.70	13.40	14.18±1.08 ^b
Pastörizasyon	12.80	13.80	16.10	15.10	13.60	14.70	15.00	13.70	15.40	12.50	14.27±1.17 ^b
Durultma	13.50	16.60	16.90	12.20	15.10	16.30	16.50	15.80	16.40	16.70	15.60±1.57 ^b
Ultrafiltrasyon	14.40	16.70	15.50	14.00	14.60	15.10	13.90	15.70	15.80	16.40	15.21±0.97 ^b
Aktif karbon	13.30	14.60	16.70	14.70	11.20	14.40	13.50	17.00	14.30	13.80	14.35±1.66 ^b
Parlatma Filtrasyon	14.50	13.50	16.80	15.30	14.80	13.60	15.60	14.70	14.80	15.70	14.93±0.99 ^b
Evaporasyon	62.40	75.40	77.50	69.30	65.00	68.40	71.20	77.10	66.00	75.30	70.76±5.39 ^a

Üretimlerin ortalamasında aynı sütunda yer alan üretim aşamaları arasındaki farklar farklı küçük harfler ile gösterilmiştir ($p < 0.05$).



5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada fabrika koşullarında elma suyu konsantresi üretiminde başlangıçta tespit edilen pestisit ve patulin miktarlarının üretim basamaklarındaki değişimi araştırılmıştır. Bu amaçla 10 farklı üretim gününde 10 üretim basamağından örnekler alınarak analizler gerçekleştirilmiştir. Çalışma sonuçlarından elde edilen bulgulara göre aşağıda yer alan sonuçlara ulaşılmıştır.

Fabrika üretim aşamalarından alınan örneklerde 212 adet pestisit analizi yapılmış 4., 6. ve 10. üretim günlerinde tespit edilebilir düzeyde pestisit bulunamamıştır. Diğer üretim günlerinde ise acetamiprid, diclofop methyl, diflubenzuron, fenpyroximate, malathion, methoxyfenozide, pirimicarb, propargite, pyridaben ve Thiacloprid pestisitleri tespit edilmiştir.

Tespit edilen pestisitler içerisinde acetamiprid ve malathion dört farklı üretim gününde, thiacloprid üç üretim gününde, propargite iki üretim gününde ve diğerleri bir üretim gününde tespit edilmiştir. Fabrikada yüksek tonajlarda üretim yapılması ve farklı bölgelerden ham madde temin edilmesinin tespit edilen pestisit çeşitliliğini etkilediği düşünülmektedir.

Örneklerde tespit edilen thiacloprid miktarında üretim aşamalarında bir önceki basamağa göre en fazla azalma 1. üretimde %38 oranında mayşede gerçekleşmiştir. Tüm üretim günlerinin ortalamalarına bakıldığında aktif karbon uygulaması thiacloprid'in azalmasında en etkili aşama olmuş ve bir önceki aşamaya göre %64.40 oranında düşmüştür. Malathion'da 1. üretim günü mayşede %34 ile en fazla azalmanın görüldüğü aşama olmuştur. Malathion sonuçlarında tüm günlerin ortalamalarına bakıldığında en etkili aşama %14.7 ile presleme aşamasında gerçekleşmiştir. Acetamiprid etken maddesinde 1. üretimde %66.7 ile en fazla azalma pastörizasyon aşamasında gerçekleşmiştir. Tüm üretim günlerinde aktif karbon uygulaması acetamiprid üzerinde en etkili aşama olmuş (%100) ve acetamiprid tespit edilebilir düzeyin altına inmiştir. 1. ve 8. üretim günlerinde tespit edilen propargite etken maddesindeki en fazla düşüş %61 ile pres sonrası, %68 ile

mayşe sonrasında gerçekleşmiştir. Her iki üretim gününde durultma sonrasında propargite miktarı tespit seviyesinin altına inmiştir. Pirimicarb etken maddesi sadece 5.üretimde tespit edilmiş ve en fazla düşüş %38 ile mayşe ve %23 ile ultrafiltrasyon sonrasında gerçekleşmiştir. Aktif karbon uygulamasının pirimicarb üzerinde etkisi olmazken, parlatma filtresi sonrası pirimicarb miktarı tespit edilebilir düzeyin altına inmiştir.

Analizler sonrası sadece 1.üretim günü tespit edilen diclofop methyl miktarındaki azalma en çok %61.74 ile ultrafiltrasyon aşamasında olmuştur. 2.üretim günü tespit edilen fenpyroximate etken maddesi ise %72.41 ile en çok durultma aşamasında azalma göstermiştir. Pyridaben etken maddesi 8.üretimde 12.85 µg/kg olarak tespit edilmiş ve yıkama-ayıklama ile mayşe işlemleri sonrası tespit edilebilir düzeyin altına inmiştir. Methoxyfenozide etken maddesi 5.üretim gününde tespit edilmiş ve durultma aşamasında %39.60 olarak en fazla düşüş gerçekleşmiştir. Diflubenzuron etken maddesi ise 9.üretim gününde tespit edilmiş ve en fazla azalma %39.35 ile ultrafiltrasyonda gerçekleşmiştir.

Meyve suyu üretiminde tüm kirlilikleri uzaklaştırmada etkili olan aşama olan yıkama, ayıklama işlemi sonrası pestisitlerde gerçekleşen azalma pestisitlerin yapısına göre değişmektedir. Tüm üretim günlerindeki bulgulara göre yıkama aşamasındaki en fazla azalma propargite etken maddesinde 1.üretim günü %37.94, 2.üretim gününde %48.38 gerçekleşmiştir. Propargite etken maddesinin bitkilerde kontak etkili olmasının, yıkama ayıklama işleminin etkisini artıran bir faktör olduğu düşünülmektedir. Kontak etkili olan fenpyroximate ve diflubenzuron etken maddelerinde de yıkama aşaması etkili olmuş %27 ve %9 azalmalar gerçekleşmiştir. Yıkama aşamasındaki değişikliklerin bir diğer sebebinin elmaların ilaçlandıktan ne kadar süre sonrasında hasat edildiği ile ilgili olduğu düşünülmektedir. Şöyle ki hasat süresinin uzaması pestisit in meyve dokusuna geçmesine ve meyve kabuğunda bulunan pestisit in önemli oranda azalması sonucunu doğurmakta ve yıkamanın etkinliği azalmaktadır. Tüm üretim günlerinde

örneklerdeki pestisitler, meyveye geçiş oranına göre önemli oranda azalma göstermiştir.

Pestisitler üzerinde prosesin tüm aşamaları etkili olmakla birlikte aktif karbon kullanım aşaması malathion haricindeki pestisitleri uzaklaştırmada en etkili aşama olmuştur. Genel olarak aktif karbon uygulaması analizi yapılan tüm pestisitlerde başlangıç miktarına göre önemli oranda pestisit kalıntılarının uzaklaşmasını sağlamıştır. Malathion ve diclofop methyl aktif maddelerinde ise aktif karbon uygulaması aynı etkinliği gösterememiştir

Elde edilen sonuçlardan da görüleceği üzere üretim aşamalarında pestisitlerdeki değişim aynı şekilde gerçekleşmemiş, her pestisit kimyasal özellikleri nedeniyle değişimleri de farklılıklar göstermiştir. Çalışmada tespit edilen pestisitlerden acetamiprid, diclofop methyl, pirimicarb ve thiacloprid sistemik, diflubenzuron, fenpyroximate, malathion, propargite ve pyridaben non-sistemik etkili pestisitlerdir. Çalışma sonuçları pestisit miktarlarının üretim aşamalarındaki değişiminin sadece pestisit etkisi şekli ve suda çözünürlüğüne değil aynı zamanda pestisit fizikokimyasal özellikleri, bitkiye uygulanma şekli ve miktarı, hasat süresi, hasat sonrası işlemler, üretimde kullanılan işleme teknik ve teknolojileri gibi birçok faktöre bağlı olduğunu göstermektedir. Üretimde tespit edilen pestisitler için ikinci olarak metabolit çalışması yapılmış ancak metabolitler tespit edilebilir düzeyde bulunamamıştır.

Çalışma sonuçları üretilen meyve suyu konsantrelerinin analizi yapılan pestisitler yönünden güvenilir olduğunu göstermektedir. Ülkemizde kullanılan pestisitlerin nihai etkileri ve bu etkilerin ortadan kaldırılması için daha fazla bilimsel ve teknik çalışmalara ihtiyaç olduğu düşünülmektedir.

Üretim aşamalarından alınan örneklerde tüm aşamalarda patulin miktarı azalmakla birlikte en fazla etkileyen aşama aktif karbon uygulama aşaması olmuş, başlangıç miktarına göre en fazla düşüş aktif karbon aşamasında gerçekleşmiştir. Aktif karbon uygulaması sonrasında üretim günlerinde patulin miktarı %41 ile %74 arasında azalmıştır. Çalışma sonuçları elma suyu üretim aşamalarında uygulanan

işlemlerin patulin içeriğini düşürmede etkin olduğunu göstermektedir. Elma suyu üretimindeki tüm aşamalarda patulin miktarı azalmaktadır. Son aşama olan konsantre ürünlerdeki patulin varlığı ham maddenin kalitesi hakkında en iyi göstergedir. Proses aşamalarında patulin miktarını azaltma yönündeki işlemlerin tüm etkinliğine rağmen, patulinin asıl kontrolünün hasat öncesi, hasatta ve hasat sonrası yapılacak olan iyileştirmelerle küfle kontamine olmamış elmalarla yapılacak olan üretim ile mümkün olacağı düşünülmektedir. Sanayiye uygun elma çeşidinin seçiminden, meyvelerin taşınması, saklanması, sınıflandırılması ve sonraki aşamalarda gösterilecek özen son ürün kalitesini artırmaktadır. Yapılacak olan bu çalışmalar patulin miktarının azaltılmasını sağlayacak ve üretimdeki verimliliği de artıracaktır. Bunların yanı sıra elma suyu üretiminde patulinin üretim boyunca değişimi ve stabilitesi hakkında elde edilen bilgileri kullanmak, güvenli gıda üretiminin geliştirilmesinde önemlidir.

Fabrika üretim aşamalarından alınan örneklerin suda çözünür kurumadde içerikleri evaporasyon işlemine kadar %13.8 ile %17 arasında değişmiştir. Bilindiği üzere meyve suyu konsantresi bir ara üründür. Taşıma, depolama ve raf ömrünü koruma amacıyla meyve konsantresi şeklinde üretim yapılmaktadır. Elde edilen 70-75 °B derecesindeki konsantre ürün, daha sonra pazar ihtiyacına göre tebliğe uygun miktarda su ilavesi ile seyreltilerek tekrar meyve suyu haline gelmektedir. Türk Gıda Kodeksi Meyve Suyu ve Benzeri Ürünler Tebliği (2014/34) Ek-4’de belirtildiği üzere, konsantreden elde edilen elma suyunun olması gereken minimum briks derecesi 11.2’dir. Seyreltilen konsantre ürün tüketime uygun meyve suyu halini aldığı anda içinde bulunan pestisit ve patulin miktarı da düşmektedir.

Üretimi aşamalarından alınan örneklerin pH değerleri 3.67-4.34 arasında değişmiştir. Analiz sonucu elde edilen bulgulara göre en düşük pH değeri 3.67 ile 5. üretim gününde durultma işlemi sonunda, en yüksek pH değeri 4.34 ile 3. üretim gününde ham maddeden alınan örneklerde tespit edilmiştir. Yıkama ayıklama aşaması pH değerini önemli ölçüde düşürmüştür. Sonrasında pH değerlerinde

mayşe aşamasına göre; ortalama preslemede %5.85, pastörizasyonda %4.36, durultmada %2.38, ultrafiltrasyonda %8.61 ve aktif karbon sonrasında %6.58 azalma göstermiştir. Ayrıca konsantre örneklerde oransal olarak kurumaddenin artışı ile pH değerleri düşmüştür. Ortalama değer ise 3.80 olarak tespit edilmiş olup, azalma ise mayşe aşamasına göre %9.28 olarak belirlenmiştir. Üretimde tespit edilen pH değerlerinin pestisitlerin fizikokimyasal yapılarına göre her birinde farklı etkiler gösterebileceği, patulin üzerinde ise; patulinin pH 3 ile pH 6 arasında stabil olması nedeniyle etkisinin önemsiz olduğu düşünülmektedir.

Günümüzde toplumların beslenme ihtiyacını karşılamamanın yanı sıra temiz içerikli sağlıklı gıdalara ulaşmak tüm dünyada olduğu gibi ülkemizde de gitgide önem kazanmaktadır. Dolayısıyla bu konuda yapılan çalışmaların artırılması, üretim teknik ve teknolojilerinin geliştirilerek güvenli gıda üretme yönünde kullanılması gerekmektedir.

Üretim süreci tohumdan hasada, hasattan markete bir bütündür ve bu süreçte ortaya çıkan ürünlerin kalitesini belirleyen en önemli unsur kullanılan ham madde ve kaliteli ham maddenin özelliklerini koruyarak yapılan üretimdir. Ham maddenin kalitesi fidanın dikileceği topraktan başlayarak seçilecek fidanın çeşidi, meyve suyu sanayisine uygunluğu ve hasada kadar geçen sürede ürünün hastalıklardan korunarak sağlıklı bir şekilde yetiştirilmesine bağlıdır. Buda bilinçli ve eğitilmiş çiftçiler ve onlara yol gösterecek alanında uzman mühendislerle gerçekleşecektir. Ham maddeden son ürüne kadarki aşamalarda kaliteyi korumak amacıyla yapılacak iş ve işlemlere yol göstermesi için ülkemizde daha fazla bilimsel çalışmaya ve çalışmaların model sistemlerden ziyade gerçek üretim koşullarında gerçekleştirilmesine ihtiyaç bulunmaktadır.



KAYNAKLAR

- Acar, J., Gökmen, V., Taydas, E. E., 1998. The effects of processing technology on the patulin content of juice during commercial apple juice concentrate production. *Zeitschrift fur Lebensmittel-Untersuchung und -Forschung A* (European Food Research and Technology), 207, 328–331.
- Achachlouei, B., F., Zenouz, A., A., Assadi Y., Hesari J. 2007. Reduction of patulin content in apple juice concentrate using activated carbon and its effects on several chemical constituents. *Journal of Food, Agriculture & Environment* 5(1), 12-18.
- Acoğlu B., Ömeroğlu Y.P., Çopur U.Ö., 2018. Gıda işleme süreçlerinin pestisit kalıntıları üzerine etkisi ve işleme faktörleri. *Gıda ve Yem Bilimi Teknolojisi Dergisi*, 19, 42- 54.
- Ağar, S., Aydınoğlu, H., Temel, O., İkizunal, K., Ece, H., 1991. Pestisit kullanımının tarihçesi, bugünü ve geleceği. *Türk Entomoloji Dergisi*, 15 (4), 247-256.
- Aguilera, A., Valverde, A., Camacho, F., Boulaid, M., 2014. Household processing factors of acrinathrin, fipronil, kresoxim-methyl and pyridaben residues in green beans. *Food Control*, 35, 146-152.
- Ahmad, S., Yasin, A., 2020. Photocatalytic degradation of deltamethrin by using Cu/TiO₂/bentonite composite. *Arabian Journal of Chemistry*, 13, 8481-8488.
- Akbulut, M., 1995. Elma Suyu Konsantrelerinde Aktif kömür Uygulamasının Organik Asit Dağılımı Üzerine Etkisi. Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü. Ankara, 68s.

- Alcântaraa, D., Fernandes T. M., Nascimentoa, H., Lopesa H., Menezesa, M.G., Limab, A.A., Carvalhoc, T., Grinbergd, P., Milhomee, M., Oliveiraa, A.B., Beckerf, H., Zocolog, G., Nascimentoa, R., 2019. Diagnostic detection systems and QuEChERS methods for multiclass pesticide analyses in different types of fruits: An overview from the last decade Food Chemistry, 298.
- Anastassiades, M., Lehotay, S.J., Stajnbaher, D., Schenck, F., J., 2003. Fast and Easy Multiresidue Method Employing Acetonitrile Extraction/Partitioning and Dispersive Solid Phase Extraction for the Determination of Pesticide Residues in Produce. Journal of AOAC International, 86 (2), 412-431.
- ANONYMOUS, 1986. TS 4890, Meyve ve sebze mamülleri-Çözünür katı madde miktarı tayini-Refraktometrik metod.
- ANONYMOUS, 1995. www.inchem.org/documents/jecfa/jecval/jec_1823.htm
- ANONYMOUS, 2001. TS 1728 ISO 1842, Meyve ve sebze ürünleri Ph tayini.
- ANONYMOUS, 2002a. Proposed draft code of practice for the prevention of patulin contamination in apple juice and apple juice ingredients in other beverages. Joint FAO/WHO Food Standards Programme, Codex Committee on Food Additives and Contaminants. February 2002.
- ANONYMOUS, 2002b. TS 1125 ISO 750, Meyve ve sebze ürünleri-Titrasyon asitliği tayini.
- ANONYMOUS, 2003. Tarımda elmanın yeri, ito.org.tr/Dokuman/Sektor/1-32.pdf Erişim .22.10.2019
- ANONYMOUS, 2008. www.tarimorman.gov.tr
- ANONYMOUS, 2009a. Meyve Suyu Endüstrisi Derneği www.meyed.org.tr
- ANONYMOUS, 2009b. TGK Gıda Maddelerinde Bulunmasına İzin Verilen Pestisitlerin Maksimum Kalıntı Limitleri Tebliği, <https://www.resmigazete.gov.tr/eskiler/2009/12/20091231M6-1.htm>
- ANONYMOUS, 2011a. Meyve Suyu Endüstrisi Derneği https://www.meyed.org.tr/files/bilgi_merkezi/sektorel_veriler/meyve_suyu_sektoru_raporu_2011.pdf, Erişim 15.10.2019

- ANONYMOUS, 2011b. TGK Bulaşanlar Tebliği
- ANONYMOUS, 2011c. www.crl-pesticides-datapool.eu
- ANONYMOUS, 2015. Bitki Koruma Ürünleri ve Pestisit Kalıntıları, (Editör Burçak, A.) Tarımsal Araştırmalar ve Politikalar Genel Müdürlüğü, 1.Baskı, Ezgi Ofset Matbaacılık, Ankara, s20.
- ANONYMOUS, 2016a. TGK Pestisitlerin Maksimum Kalıntı Limitleri Yönetmeliği <https://kms.kaysis.gov.tr/Home/Detay/43765> (Erişim Tarihi:21.03.2021).
- ANONYMOUS, 2016b. Pestisitlerin Kalıntı Limitlerinin Değerlendirilmesinde Kullanılacak İşleme Faktörleri Veritabanı https://www.tarimorman.gov.tr/Konu/1757/Pestisit_Kalinti_Limit_Degerlendirmesi_Isleme_Faktor (Erişim tarihi: 27.11.2016).
- ANONYMOUS, 2018. Teoriden Pratiğe Kimyasal Mücadele, (Editör Birişik N.), Gıda Kontrol Genel Müdürlüğü, 1.Baskı, Matsa Basımevi, Ankara, s317.
- ANONYMOUS, 2019a. Türkiye İstatistik Kurumu Verileri, Bitkisel Üretim İstatistikleri, Tarımsal İlaç İstatistikleri www.tuik.gov.tr/PreTablo.do?alt_id=1001, (Erişim tarihi:11.12.2019).
- ANONYMOUS, 2019b. Türkiye İstatistik Kurumu Verileri, Bitkisel Üretim İstatistikleri, Meyveler İçecek ve Baharat Bitkileri, [www.tuik.gov.tr/ PreTablo.do?alt_id=1001](http://www.tuik.gov.tr/PreTablo.do?alt_id=1001), (Erişim tarihi: 01.02.2020).
- ANONYMOUS, 2019c. <https://efsa.onlinelibrary.wiley.com>, (Erişim tarihi: 11.09.2019).
- ANONYMOUS, 2020a. WHO International Agency for Research on Cancer, IARC Monographs On The Identification Of Carcinogenic Hazards To Humans, <https://monographs.iarc.fr/agents-classified-by-the-iarc/>, (Erişim tarihi: 15.04.2020).

- ANONYMOUS, 2020b. Çalışma ve Sosyal Güvenlik Bakanlığı İş Sağlığı ve Güvenliği Genel Müdürlüğü İş Sağlığı ve Güvenliği Merkezi Müdürlüğü, Kimyasal Depolama Rehberi, Ankara, Kimyasal_depolama_rehberi.pdf, <http://www.isgum.gov.tr/rsm/file/isgdoc/IG7->, (Erişim tarihi: 19.04.2020).
- ANONYMOUS, 2020c. <https://sitem.herts.ac.uk/aeru/ppdb/en/Reports>, (Erişim tarihi: 01.04.2020)
- ANONYMOUS, 1997. TS 3633 Elma Suyu Standardı. Türk Standartları Enstitüsü. Ankara.
- Arpaç, Ş., 2006. Elma Suyu Üretiminde Uygulanan İşlemlerin Galakturonik Asit İçeriğine Etkisi Pamukkale Üniversitesi, Yüksek Lisans Tezi, Denizli, 64s. (yayınlanmamış).
- Artık N., Poyrazoğlu E., S., Akbulut M., 1996. Elma suyu konsantrelerinin L-Laktik asit düzeyleri üzerine bir araştırma. Gıda, 21(1), 41-48.
- Artık, N., Cemeroğlu, B., Aydar, G. ve Sağlam, N. 1995. Aktif Kömür Kullanılarak Elma Suyu Konsantresinde Patulin Miktarını Azaltma Olanakları. Türk Tarım ve Ormancılık Dergisi (19), 259-265.
- Athanasopoulos, P.E., Pappas, E., 2000. Effects of fruit acidity and storage conditions on the rate of degradation of azinphos methyl on apples and lemons. Food Chemistry, 69 (1), 69-72.
- Aziz, N.H., Moussa, L.A.A., 2002. Influence of gamma-radiation on mycotoxin producing moulds and mycotoxins in fruits. Food Control, 13, 281-8.
- Baert, K., Devlieghere, F., Flyps, H., Oosterlinck, M., Morshed, Ahmed, M., Rajković, A., Verlinden, B., Nicolaï, B., Debevere, J., Meulenaer, B.D., 2007a. Influence of storage conditions of apples on growth and patulin production by *Penicillium expansum*. International Journal of Food Microbiology, 119, 170-181.

- Baert, K., Meulenaer, B., Verdonck, F., Huybrechts, I., Henauw, S., Vanrolleghem, P.A., Debevere, J., Devlieghere, F., 2007b. Variability and uncertainty assessment of patulin exposure for preschool children in Flanders. *Food and Chemical Toxicology*, 45, 1745–1751.
- Bala, R., Mittal, S., Sharma, R.K., Wangoo R., 2018. A supersensitive silver nanoprobe based aptasensor for low cost detection of malathion residues in water and food samples. *Spectro Chimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 196.
- Bajwa, U., Sandhu, K., S., 2014. Effect of handling and processing on pesticide residues in food- a review. *Journal Food Sci Technology*, 51(2), 201–220.
- Batkan, A., Kundakçı, A., 2005. Soğukta Depolanan Starking Çeşidi Elma Kalitesine Ön Bekleme Süresinin Etkisi. *Gıda*, 30 (5), 349-355.
- Beltran, E., Ibanez, M., Sancho, J.V., Hernandez, F., 2014. Determination of patulin in apple and derived products by UHPLC-MS/MS. Study of matrix effects with atmospheric pressure ionization sources. *Food Chemistry*, 142, 400-407.
- Bian, Y., Liu, F., Chen, F., Sun, P., 2018. Storage stability of three organophosphorus pesticides on cucumber samples for analysis, *Food Chemistry*, Accepted Date: 1 January 2018.
- Bissessur, J., Permaul, K., Odhav, B., 2001. Reduction of Patulin during Apple Juice Clarification. *Journal of Food Protection*, Vol. 64(8), 1216–1219.
- Bojemueller, E., Nennemann, A., Lagaly, G., 2001. Enhanced pesticide adsorption by thermally modified bentonites. *Applied Clay Science*, 18, 277–284.
- Bruijn, J.P.F., Venegas, A., Martinez, J.A., Borquez, 2003. Ultrafiltration performance of Carbosep membranes for the clarification of apple juice. *Lebensm.-Wiss. U.-Technol.*, 36, 397–406.

- Bueno, S., Dur'an, E., G'amiz, B., Hermosín, M.C., 2020. Formulating low cost modified bentonite with natural binders to remove pesticides in a pilot water filter system. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, Article in press.
- Chavarri, M.J., Herrera, A., Arino, A., 2005. The Decrease in Pesticides in Fruit and Vegetables During Commercial Processing. *International Journal of Food Science and Technology*, 40, 205-211.
- Chen, F., Zeng, L., Zhang, Y., Liao, X., Ge, Y., Hua, X., Jiang, L., 2009. Degradation behaviour of methamidophos and chlorpyrifos in apple juice treated with pulsed electric fields. *Food Chemistry*, 112, 956–961.
- Chen, Q., Wang, Y., Chen, F., Zhang, Y., Liao, X., 2014. Chlorine dioxide treatment for the removal of pesticide residues on fresh lettuce and in aqueous solution. *Food Control*, 40, 106-112.
- Cheraghali, A.M., Mohammadi, H. R., 2005. Incidence of patulin contamination in apple juice produced in Iran. *Food Control*, 16, 165-167.
- Chu, X.G., Hu, X.Z., 2005. Determination of 266 pesticide residues in apple juice by matrix solid-phase dispersion and gas chromatography-mass selective detection. *Journal of Chromatography A*, 1063, 201-210.
- Christensen, H.B., Poulsen, M.E., Rasmussen, P.H., Christen, D., 2009. Development of an LC-MS/MS method for the determination of pesticides and patulin in apples. *Food Additives and Contaminants*, 26, 7, 1013–1023.
- Çoklar, H., 2007. Aktif Kömür Uygulamasının Ticari Elma Suyu Konsantresindeki Hidroksimetilfurfural (HMF) ve Toplam Fenolik Madde Düzeyi Üzerine Etkisi. *Yüksek Lisans Tezi, Konya*, 51s. (yayınlanmamış).
- Collin., S., Bodart., E., Badot., C., Bouseta A., Nizet., A., 2008. Identification of the Main Degradation Products of Patulin Generated Through Heat Detoxication Treatments. *Journal of Inst. Brew*, 114(2), 167-171.
- Damoglou, A.P. ve Campbell, D.S., 1986. The effect of pH on the production of patulin in apple juice. *Lett Appl Microbiol*, 2, 9–11.

- Desmarchelier, A., Mujahid, C., Racault, L., Perring, L., Lancova, K., 2011. Analysis of Patulin in Pear- and Apple-Based Foodstuffs by Liquid Chromatography Electrospray Ionization Tandem Mass Spectrometry. *Journal of Agriculture Food Chemistry*, 59, 7659-7665.
- Diao, E., Hou, H., Hu, W., Dong, H., Li, X., 2018. Removing and detoxifying methods of patulin: A review. *Trends in Food Science & Technology*, Accepted manuscript.
- Dias, J.V., Silva, R.C., Pizzutti, J.R., Santos, I.D., Dassi, M., 2019. Patulin in apple and apple juice: Method development, validation by liquid chromatography-tandem mass spectrometry and survey in Brazilian South supermarkets. *Journal of Food Composition and Analysis*, 82, 103242.
- Douliu, D.S., Anagnos, E.K., Liapis, K.S., Klimentzos, D.A., 2016. Removal of pesticides from white and red wines by microfiltration. *Journal of Hazardous Materials*, 317, 135–146.
- Durmaz, A., Tiryaki, O., 2018. Elmalarda Chlorpyrifos'un QuEChERS Analiz Yöntemi ile Metot Validasyonu. *Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 4, 2, 33-45.
- Durmuşoğlu, E., Tiryaki, O., Canhilal R., 2009. Türkiye'de Pestisit Kullanımı, Kalıntı ve Dayanıklılık Sorunları. *Türkiye III. Bitki Koruma Kongresi Bildirisi*.
- Drusch, S., Kopka, S., Kaeding, J., 2007. Stability of patulin in a juice-like aqueous model system in the presence of ascorbic acid. *Food Chemistry*, 100, 192–197.
- Eisele, T. A., Drake, S. R., 2005. The partial compositional characteristics of apple juice from 175 apple varieties. *Journal of Food Composition and Analysis*, 18, 213–221.
- Ekşi, A., 1977. Meyve Sularının İşlenmesinde Patulinin Anlamı. *Gıda Dergisi*, Sayı:2, 74-75.

- Erdoğan, S.S., Göksel, Z., Burak, M., Kılınç, A., 2011. Bazı Elma Çeşitlerinin Elma Suyu Üretimine Uygunluğunun Araştırılması. *Bahçe Dergisi*, 40 (1), 9-16.
- Eurachem, 2014. Analitik Metotların Amaca Uygunluğu, Metodun Geçerli Kılınması ve İlgili Konular için Laboratuvar Kılavuzu, 2.Baskı, Çeviri 2018.
- Farghali, R.A., Sobhi, M., Gaber, S. E., Ibrahim, H., Elshehy, E.A., 2020. Adsorption of organochlorine pesticides on modified porous Al30/bentonite: Kinetic and thermodynamic studies. *Arabian Journal of Chemistry*, 13, 6730-6740.
- Fliege R., Metzler M., 1999. The mycotoxin patulin induces intra- and intermolecular protein crosslinks in vitro involving cysteine, lysine, and histidine side chains, and α -amino groups. *Chemico-Biological Interactions*, 123, 85–103.
- Giacinti, G., Raynaud, C., Capblancq, S., Simon, V., 2016. Evaluation and prevention of the negative matrix effect of terpenoids on pesticides in apples quantification by gas chromatography–tandem mass spectrometry, *Journal of Chromatography A*, Accepted date: 19-12.
- Girard, B., Fukumoto, L. R., 2000. Membrane processing of fruit juices and beverages: a review. *Critical reviews in Food Science and Nutrition*, 40 (2), 91 – 157.
- Gökmen, V., Artık, N., Acar, J., Kahraman, N., Poyrazoğlu, E., 2001. Effects of various clarification treatments on patulin, phenolic compound and organic acid compositions of apple juice. *Eur Food Res Technol*, 213:194–199.
- Gökmen, V., Acar, J., 1996. Rapid reversed-phase liquid chromatographic determination of patulin in apple juice . *Journal of Chromatography A*, 730, 1-2, 53-58.
- Gökmen, V., Acar, J., 1998. Incidence of patulin in apple juice concentrates in Turkey. *Journal of Chromatography A*, 815, 99-102.

- Gökmen, V., Acar, J., Sarioğlu, K., 2005. Liquid chromatographic method for the determination of patulin in apple juice using solid-phase extraction. *Analytica Chimica Acta*, 543, 64–69.
- Harrison, M., 1988. Presence and Stability of Patulin In Apple Products: A Review. *Journal of Food Safety*, 9 (3), 147-153.
- Hopman, R., Meeker, M.A., Siegers, W.G., Kruitkof, J.C., 1994. The prediction and optimization of pesticide removal by GAC-filtration. *Water Supply*, 12 (3), 197-207.
- Huebner, H. J., Mayura, K., Pallaroni, L., Ake, C.L., Lemke, S.L., Herrera, P., Phillips, T. D. 2000. Development and Characterization of Carbon-Based Composite Material for Reducing Patulin Levels in Apple Juice. *Journal of Food Protection*, 63 (1), 106-110.
- Jackson, L.S., Beacham-Bowdem, T., Keller, S.E., Adhikari, C., Taylor, T.K., Chirtel, S.J., Merker, R.I, 2003. Apple Quality, Storage, and Washing Treatments Affect Patulin Levels in Apple Cider. *Journal of Food Protection*, 66 (4), 618–624.
- Janotova, L., Cizkova, H., Pivonka, J., Voldrich, M., 2011. Effect of processing of apple puree on patulin content. *Food Control*, 22, 977-981.
- Iha, M.H., Souza, S., Sabino, M., 2009. Single-laboratory validation of a liquid chromatography method for the determination of patulin in apple juice. *Food Control*, 20(6), 569-574.
- Kadalkal, Ç. ve Nas, S., 2000. Patulin İçeriği Yüksek Elma Sularına Farklı Doz ve Süre ile Toz Aktif Kömür Uygulamasının Elma Sularının Patulin, HMF, Fumarik Asit, Renk ve Berraklığı Üzerine Etkisi. *Food Blacksea and Central Asian Symposium on Food Technology (Kongre kitabı)*.
- Kadalkal, Ç., Nas, S., 2000. Elma ve Elma Ürünlerinde Patulin Miktarını Etkileyen Faktörler. *Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, Cilt:6, Sayı:1, 87-96.

- Kadalkal, Ç., Nas, S., Poyrazoglu, E.S., 2001. Effect Of Commercial Processing Stages Of Apple Juice On Patulin, Fumaric Acid And Hydroxymethylfurfural (HMF) Levels. A Research Note
- Kadalkal, Ç., Nas, S., Poyrazoğlu, E., Şimşek, A., 2003. Elma çürüklük düzeyinin elma suyunun patulin ve fumarik asit düzeyine etkisi. Gıda, 28 (3), 259-266.
- Kadalkal, Ç., Nas, S., Ekinci, R., 2005. Ergosterol as a new quality parameter together with patulin in raw apple juice produced from decayed apples. Food Chemistry, 90, 95-100.
- Karav, S., 2009. Farklı türden meyve sularının doğal sorbitol içeriği. Yüksek Lisans tezi, Ankara, 49 s. (yayınlanmamış).
- Katerere, R. D., Stockenström, S., Shephard, G.S., 2008. HPLC-DAD Method for the determination of patulin in dried apple rings. Food Control 19, 389-392.
- Kaushik, G., Satya S., Naik S., 2009. Food processing a tool to pesticide residue dissipation, Food Research International, 42, 26-40.
- Kaya, D., 2010. Elma Suyu Konsantresi Üretiminde Renk Stabilizasyonu. Yüksek Lisans Tezi, Bursa, 50s. (yayınlanmamış).
- Keikotlhaile, B. M., Spanoghe, P., Steurbaut, W., 2010. Effects of food processing on pesticide residues in fruits and vegetables: A meta-analysis approach. Food and Chemical Toxicology, 48, 1-6.
- Kharandi, N., Babri, M., Azad., J., 2013. A novel method determination of patulin in aple juice by GC-MS. Food Chemistry, 141, 1619-1623.
- Kolukisa, G., Artık, N., Yıldız, O. 1990. Aktif Kömürün Renk Kontrolü Amacıyla Elma Suyu Konsantresi (ESK) Üretiminde Kullanımı. Gıda 15 (5): 263-269.
- Kong, Z., Shan, W., Dong, F., Liu, X., Xu, J., Li, M., Zheng, Y., 2012. Effect of home processing on the distribution and reduction of pesticide residues in apples. Food Additives and Contaminants, 29 (8), 1280-1287.

- Kong, Z.Q., Dong, F.S., Xu, J, Liu, X.G., Zhang, C.P., Li, J., Li, Y.B., Chen, X., Shan, W.L., Zheng, Y.Q., 2012. Determination of difenoconazole residue in tomato during home canning by UPLC-MS/MS. *Food Control*, 23, 542–546.
- Kruve, A., Kunnapas, A., Herodes, K., Leito, I., 2008. Matrix Effects in Pesticide Multi-Residue Analysis by Liquid Chromatography-Mass Spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 1187, 58-66.
- Kwon, H., Lehotay, S.J., Asteggianti, L.G, 2012. Variability of Matrix Effects in Liquid and Gas Chromatography-Mass Spectrometry Analysis of Pesticide Residues After QUECHERS Sample Preparation of Different Food Crops. *Journal of Chromatography A*, 1270, 235-245.
- Lee, T., P., Sakai, R., Manaf, N., A., Rodhi, A., M., 2014. High performance liquid chromatography method for the determination of patulin and 5-hydroxymethylfurfural in fruit juices marketed in Malaysia. *Food Control*, 38, 142-149.
- Leggott, N.L., Shephard, G.S., StockenstroEm, S., Staal, E., Schalkwyk, D.J., 2001. The reduction of patulin in apple juice by three different types of activated carbon. *Food Additives and Contaminants*, 18 (9), 825-829.
- Li, M., Lui, Y., Fan, B., Lu, J., He, Y., Kong, Z., Zhu, Y., Jian, Q., Wang, F., 2015. A chemometric processing factor based approach to the determination of fates of the five pesticides during apple processing. *Food Science and Technology*, 63, 1102-1109.
- Li, Y., Jiao, B., Zhao, O., Wang, C., Gong, Y., Zhang, Y., Chen, W., 2012. Effect of commercial processing on pesticide residues in orange products. *Eur Food Res Technol*, 234:449–456.
- Li, Z., 2018. Evaluation regulatory variation and theoretical health risk for pesticide maximum residue limits in food. *Journal of enviromental management*, 219, 153-167.

- Ling, Y., Wang, H., Yong, W., Zhang, F., Sun, L., Yang, M.L., Wu, Y.N., Chu, X.G., 2011. The effects of washing and cooking on chlorpyrifos and its toxic metabolites in vegetables. *Food Control* 22, 54-58.
- Llewellyn, G.C., Mccay, J.A., Brown, R.D., Musgrove, D.L., Butterworth, L.F., Munson, A.E., White, K.L., 1998. Immunological evaluation of the mycotoxin patulin in female B6C3F1 mice. *Food and Chemical Toxicology*, 36, 1107–1115.
- Lozowickaa, B., Kaczyńska, P., Mojsaka, P., Rusiłowska J., Beknazarovab, Z., Ilyasovac, G., Absatarovad, D., 2020. Systemic and non-systemic pesticides in apples from Kazakhstan and their impact on human health. *Journal of Food Composition and Analysis*, 90, 103494.
- Marin, S., Morales, H., Hasan, H. A., Ramos, A. J., & Sanchis, V., 2006. Patulin distribution in Fuji and Golden apples contaminated with *Penicillium expansum*. *Food Additives and Contaminants*, 23, 1316–1322.
- Marin, S., Ramos, A. J., Sancho, G. C., Sanchis, V., 2013. Mycotoxins: occurrence, toxicology, and exposure assessment. *Food Chemistry Toxicology*, 60, 218-37.
- Martin, L., Mezcuca, M., Ferrer, C., Gil Garcia, M. D., Malato, O., Fernandez-Alba, A. R., 2013. Prediction of the processing factor for pesticides in apple juice by principal component analysis and multiple linear regression. *Food Additives & Contaminants: Part A*, Vol:30, No:3, 466-476.
- McCarty, B., 2016. Activated charcoal for pesticide deactivation. <http://media.clemson.edu/public/turfgrass/2016%20Pest%20Management/2016actcharcoal.pdf> , Erişim 20 Ocak 2021.
- Montiel-León, J., M., Duy, S.V., Munoz, G., Verner, M.A., Y. Hendawi, M., Moya Rojas, H.E., Amyot, M., Sauvé, S., 2019. Occurrence of pesticides in fruits and vegetables from organic and conventional agriculture by QuEChERS extraction liquid chromatography tandem mass spectrometry. *Food Control* , 104, 74-82.

- Morales, H., Barros, G., Marin, S., Chulze, S., Ramos, V., Sanchis, V., 2008. Effects of apple and pear varieties and pH on patulin accumulation by *Penicillium expansum*. *Journal of Science Food Agric.*, 88, 2738–2743.
- Morales, H., Sanchis, V., Rovina, A., 2007. Patulin accumulation in apples during postharvest: Effect of controlled atmosphere storage and fungicide treatments. *Food Control*, 18, 1443-1448.
- Morales, H., Marin, S., Ramos, J. A., 2010. Influence of post-harvest technologies applied during cold storage of apples in *Penicillium expansum* growth and patulin accumulation: A review. *Food Control*, 21, 953-962.
- Murillo, A. M., Amezcua, S., 2009. Occurrence of patulin and its dietary intake through apple juice consumption by the Spanish population. *Food chemistry*, 113, 420-423.
- Muokas, A., Panagiotopoulou, V., Panagiota, M., 2008. Determination of patulin in fruit juice using HPLC-DAD and GC-MSD techniques. *Food Chemistry*, 109, 860-867.
- Nguyen, T.D., Yu, J.E., Lee, D.M., Lee, G.H., 2008. A multiresidue method for the determination of 107 pesticides in cabbage and radish using QuEChERS sample preparation method and gas chromatography mass spectrometry. *Food Chemistry*, 110, 207–213.
- Piementose, L., Solfrizzo, M., Visconti, A., 2005. Occurrence of patulin in conventional and organic fruit products in Italy and subsequent exposure assessment. *Food Additives and Contaminants*, Volume 22, 437-442.
- Pico, Y., Barcelo, D., 2008. The expanding role of LC-MS in analyzing metabolites and degradation products of food contaminants. *Trends in Analytical Chemistry*, Vol. 27, No. 10.
- Rasmussen, R.R., Poulsen, M.E., Hansen, H.C.B., 2010. Distribution of multiple pesticide residues in apple segments after home processing. *Food Additive and Contaminants*, 20 (11), 1044-1063.

- Ripley, B.D., Lissemore, L.I., Leisman, P.D. Ve Denomme, M.A., 2000. Pesticide Residues on Fruits and Vegetables from Ontario. *Journal of AOAC International*, Kanada, 83, 1, 196-213.
- Rizzetti, T.M, Kemmerich, M., Martins, M.L., Prestes, O.D., Adaime, M.B., Zanella, R., 2016. Optimization of a QuEChERS based method by means of central composite design for pesticide multiresidue determination in orange juice by UHPLC–MS/MS. *Food Chemistry*, 196, 25-33.
- Rizos, L., Avramides, C.E., Kokkinaki, K., 2006. Residues of Azoxystrobin From Grapes to Raisins. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 54, 138-141.
- Rubio, G., Ruiz, M.M., Diaz, M.A., Ayora-Canada, M.J., 2008. Pesticide Residues in Washing Water of Olive Oil Mills: Effect on Olive Washing Efficiency and Decontamination Proposal. *Journal of The Science of Food and Agriculture*, 88, 2467-2473.
- Saldamlı, İ., 1998. Gıda Kimyası. Hacettepe Ü. Yayınları, Ankara, 527s.
- Saleh, I., Goktepe, İ., 2019. Health risk assessment of Patulin intake through apples and apple-based foods sold in Qatar. *Heliyon*, 5, e02754.
- Salomao, B. C., Aragao, G. M., Churey, J. J., Padilla-Zakour, O. I., Worobo, R. W. 2009. Influence of storage temperature and apple variety on patulin production by *Penicillium expansum*. *Journal of Food Protection* 72(5), 1030-1036.
- Sant Ana, A.S., Amauri, R., 2008. The fate of patulin in apple juice processing: A Review. *Food Research International*, 41, 441-453.
- SANTE, 2019. Gıda ve Yemde Pestisit Kalıntıları Analizi İçin Analitik Kalite Kontrol ve Metot Validasyonu Prosedürleri, (SANTE/12682/2019). https://www.tarimorman.gov.tr/GKGM/Belgeler/DB_Gida_Kont/Pestisit_El_Kitabi.pdf

- Shephard, S.G., Leggott, L.N., 2000. Chromatographic determination of the mycotoxin patulin in fruit and fruit juices. *Journal of Chromatography A*, 882, 17–22.
- Soler, C., Hamilton, B., 2006. Optimization of LC-MS/MS using triple quadrupole mass analyzer for the simultaneous analysis of carbosulfan and its main metabolites in oranges. *Analytica Chimica Acta*, 571, 1-11.
- Sonchieu, J., Mbofung, C.M., Kamga, C., 2008. Effect of Storage, Peeling and Washing on Residues of Maneb (ethylene-bis-dithiocarbamates) on Tomatoes (*Lycopersicon esculenta*, Var.Roma VF). *Toxicological and Environmental Chemistry*, 90(1), 23-29.
- Sydenham, E. W., Vismer, H. F., Marasas, W. F. O., Brown, N., Schlechter, M., van der Westhuizen, L., et al., 1995. Reduction of patulin in apple juice samples –influence of initial processing. *Food Control*, 6, 195–200.
- Tarakçı, Ü., Türel, İ., 2009. Halk Sağlığı Amaçlı Kullanılan Pestisitlerin (Biyosidal) Güvenilirlik Standartlarının Karşılaştırılması. *Yüzüncü Yıl Üniversitesi Veteriner Fakültesi Dergisi*, 20(1), 11 – 18.
- Tiryaki, O., 2016. Validation of QUECHERS method for the determination of some pesticide residues in two apple varieties. *Journal of Environmental Science and Health, Part B*, 1-8.
- Torres, R., Valentines, M.C., Usall J., Vin As I., Larrigaudiere C., 2003. Possible involvement of hydrogen peroxide in the development of resistance mechanisms in ‘Golden Delicious’ apple fruit. *Postharvest Biology and Technology*, 27, 235-242.
- Vaclavikova, M., Dzuman, Z., Lacina, O., Fenclova, M., Veprikova, Z., 2015. Monitoring survey of patulin in a variety of fruit based products using a sensitive UHPLC-MS/MS analytical procedure, *Food Control*, 47, 577-584.

- Wei, D., Xu, J., Dong, F., Liu, X., Wu, X., Zheng, Y., 2017. Penicillium and patulin distribution in pears contaminated with Penicillium expansum. Determination of patulin in pears by UHPLCMS/MS, Journal of Integrative Agriculture, 16(7), 1645–1651
- Welke, E.J., Hoeltz, M., Dottori, A.H., Noll, B.I., 2009. Effect of processing stages of apple juice concentrate on patulin levels. Food Control, 20, 48–52.
- Wu, R.N., Dang, Y.L., Niu, L., Hu, H., 2008. Application of matrix solid phase dispersion-HPLC method to determine patulin in apple juice concentrate and apple. Journal of Food Composition and Analysis, 21, 582-586.
- Yılmaz, M., 2002. Meyve Sularında Patulinin Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografi ile Tayini. Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü. Yüksek Lisans Tezi, 47s.
- Yun, H., Lim, S., 2008. Effect of organic acids, amino acids and ethanol on the radio-degradation of patulin in a aqueous model system. Radiation Physics and Chemistry, 77, 830-834.
- Zabik, M.J., El-Hadidi, M. F. A., Cash, J.N., Zabik M.E., Jones, A.L., 2000. Reduction of Azinphos-methyl, Chlorpyrifos, Esfenvalerate and Methomyl Residues in Processed Apples, J. Agric. Food Chem. 48, 4199–4203.
- Zhang, Y.Y., Xiao, Z., 2010. Degradation behavior and products of malathion and chlorpyrifos spiked apple juice by ultrasonic treatment. Ultrasonic Sonochemistry, 17, 72-77.

ÖZGEÇMİŞ

Nevşehir’de doğdu. İlköğrenimini Nevşehir’de, ortaokul ve lise öğrenimini Gaziantep’te tamamladı. Yükseköğrenimini Gaziantep Üniversitesi Gıda Mühendisliği Bölümünde tamamlayarak 1996 yılında mezun oldu. Gaziantep Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Gıda Mühendisliği Ana Bilim Dalında Yüksek Lisans eğitimini (Tez konusu: “Sucuğun Olgunlaşma Sürecinde Doğal Antioksidanların Biojenik Aminler Üzerine Etkisi”) 2006 yılında tamamladı. 1997-2004 yılları arasında özel sektörde çalıştı. 2004 yılında Mersin Gıda Kontrol Laboratuvarı Müdürlüğü’ne ataması yapıldı. Halen Mersin Gıda Kontrol Laboratuvarı Müdürlüğü’nde mühendis olarak çalışmaktadır. Evli ve iki çocuk annesidir.



EKLER



EK-1. Analizi yapılan pestisitlere ait iyon geçiş parametreleri

Sıra		Q1	Q3	Time	DP	EP	CEP	CE	CXP
No	Pestisit Adı	(Da)	(Da)	(msec)	(volts)	(volts)	(volts)	(volts)	(volts)
1	2,4D	218.965	161	15	-30	-3	-16	-20	-2
		218.965	125.1	15	-30	-3	-16	-36	0
2	Abamectin	890.312	305.2	5	21	7.5	40	37	6
		890.312	568.1	5	21	7.5	40	49	4
3	Acephate	184.053	125.1	50	21	7.5	12	27	4
		184.053	183	50	21	7.5	12	15	4
4	Acetamiprid	223.17	126	100	41	10.5	14	27	4
		223.17	99.1	100	41	10.5	14	49	4
5	Acetochlor	271.163	225.1	5	21	4.5	16	13	4
		271.163	149.2	5	21	4.5	16	25	4
6	Acibenzolar-S-methyl	210.9	136.1	5	61	10.5	10	39	4
		210.9	140	5	61	10.5	10	31	4
7	Alachlor	270.246	238.2	5	11	4.5	16	13	6
		270.246	162.2	5	11	4.5	16	27	4
8	Aldicarb sulfone	223.113	148	5	36	11.5	12	13	4
		223.113	149	5	36	11.5	12	15	4
9	Aldicarb sulfoxide	207.1	131.9	5	26	10.5	12	11	4
10	Aldicarb	191.166	116.2	5	26	10	12	9	4
		191.166	115.7	5	26	10	12	11	4
11	Amitraz	294.309	163.2	5	31	4	16	21	4
		294.309	122	5	31	4	16	43	4
12	Antu	203.057	144	5	41	9	12	25	4
		203.057	127.1	5	41	9	12	43	4
13	Atrazine	216.127	174.1	5	41	10.5	14	25	4
		216.127	103.9	5	41	10.5	14	37	4
14	Azadirachtin	721.327	184	5	106	10	26	45	4
		721.327	109	5	106	10	26	51	4
15	Azimsulfuron	425.143	182.2	5	36	8	18	23	4
		425.143	156.1	5	36	8	18	43	4
16	Azinphos ethyl	345.999	160.1	5	26	8.5	14	13	4
		345.999	132.1	5	26	8.5	14	21	4
17	Azinphos methyl	318.021	132.1	5	26	9.5	14	19	4
		318.021	160.1	5	26	9.5	14	13	4
18	Azoxystrobin	404.228	372.2	5	31	4.5	16	19	34
		404.228	344.1	5	31	4.5	16	31	32
19	Benalaxyl	326.208	148.2	5	36	8.5	14	27	4
		326.208	208.2	5	36	8.5	14	19	4
20	Benfurocarb	411.308	190.1	5	31	4.5	24	17	4
		411.308	195	5	31	4.5	24	33	4
21	Benomyl	192.237	160.2	5	31	1.5	12	27	4
		192.237	105	5	31	1.5	12	53	4

22	Bensulfuron methyl	411	118.99	5	31	9.5	34	57	4
		411	139	5	31	9.5	34	63	4
23	Bentazone	239.034	131.9	5	-45	-10.5	-14	-34	-2
		239.034	133	5	-45	-10.5	-14	-34	-2
24	Bifenazate	301.226	198.1	5	26	10	14	15	4
		301.226	170	5	26	10	14	27	4
25	Boscalid	342.979	307	5	51	10.5	12	25	6
		342.979	140	5	51	10.5	12	25	4
26	Bromoconazole	378.005	159	5	51	10.5	20	39	4
		378.005	161	5	51	10.5	20	39	4
27	Bromoxynil	275.767	80.9	5	-50	-4.5	-22	-44	-6
		277.706	81	5	-50	-7	-14	-46	-8
28	Buprimate	317.254	166.1	5	46	4.5	14	31	4
		317.254	108	5	46	4.5	14	37	4
29	Buprofezine	306.335	201	5	26	3.5	26	17	4
		306.335	56.9	5	26	3.5	26	41	4
30	Carbaryl	202.106	145.2	5	26	10	16	15	4
		202.106	127.2	5	26	10	16	39	4
31	Carbendazim	192.221	160.1	5	31	2.5	12	27	4
		192.221	104.9	5	31	2.5	12	53	4
32	Carbofuran	222.191	165.2	5	31	4.5	16	17	4
		222.191	123	5	31	4.5	16	29	4
33	Carbosulfan	381.354	118.1	5	46	4.5	22	27	4
		381.354	160.2	5	46	4.5	22	19	4
34	Carboxin	236.104	142.9	5	36	4.5	14	21	4
		236.104	124.1	5	36	4.5	14	29	4
35	Carfentrazone ethyl	412	140.90	5	66	4	16	75	4
		412	176.99	5	66	4	16	61	4
36	Chlorpyrifos	350.014	198	5	36	4.5	16	27	4
		350.014	97.2	5	36	4.5	16	49	4
37	Chlofentezine	303.265	137.9	5	41	4.5	16	23	4
		303.265	102.2	5	41	4.5	16	53	4
38	Chlorfluazuron	540.05	158.2	100	71	5	22	27	4
		540.05	141.1	100	71	5	22	75	4
39	Chlormequatchloride	122.111	58.2	5	51	10	10	29	4
		124.101	58.2	5	51	10	10	29	4
40	Chlorsulfuron	358	111	5	41	4.5	16	59	4
		358	167	5	41	4.5	16	25	4
41	Clethodim	360.142	164	5	36	4.5	16	25	4
		360.142	166	5	36	4.5	16	33	4
42	Clodinafop-propargyl	350	158.00	5	36	10.5	14	79	4
		350	221.82	5	36	10.5	14	41	4
43	Clopyralid	192.068	146.2	5	31	4.5	12	27	4
		192.068	109.9	5	31	4.5	12	49	4

44	Cloridazone	222.089	104.1	5	61	10	14	33	4
		222.089	92	5	61	10	14	37	4
45	Clothianidin	250.019	169	5	31	7	14	13	4
		250.019	132.1	5	31	7	14	31	4
46	Cycloate	216.193	83.2	5	31	4.5	14	23	4
		216.193	55	5	31	4.5	14	43	4
47	Cyhalofop buthyl	375.212	256.2	5	16	6.5	20	21	6
		375.212	120	5	16	6.5	20	43	4
48	Cymoxanil	199.168	128	5	26	5	12	13	4
		199.168	111	5	26	5	12	25	4
49	Cyproconazole	292.216	70.1	5	41	4.5	30	33	4
		292.216	125	5	41	4.5	30	43	4
50	Cyprodinil	226.224	93.1	5	61	4.5	14	47	4
		226.224	77.1	5	61	4.5	14	63	4
51	Dazomet	163.056	120	5	26	7.5	12	17	4
		163.056	90.1	5	26	7.5	12	15	2
52	Deltamethrin	523.17	281	5	46	3	24	21	4
		523.17	181.4	5	41	7	24	49	12
53	Demeton-s-methyl	231.01	156.9	5	21	7	12	13	4
		231.01	109	5	21	7	12	35	2
54	Diafenthiuron	385.264	329.1	5	51	4.5	18	25	6
		385.264	278.2	5	51	4.5	18	45	6
55	Dicamba	218.979	174.9	5	-20	-5	-14	-6	-6
		218.979	144.7	5	-20	-5	-14	-14	-6
56	Dichlofluanide	350.149	224	5	21	4	16	21	4
		350.149	123	5	21	4	16	41	4
57	Dichlorvos	220.945	109	150	41	12	12	25	4
		220.945	108	150	41	12	12	31	58
58	Diclofop methyl	358.064	281	5	16	4.5	14	19	6
		358.064	120.1	5	16	4.5	14	37	4
59	Dicrotophos	238.099	112.2	5	31	10	16	15	4
		238.099	193	5	31	10	16	13	4
60	Diethofencarb	268.156	226.1	5	26	10.5	14	13	4
		268.156	180.1	5	26	10.5	14	23	4
61	Difeconazole	406.181	251	5	51	4.5	18	33	6
		406.181	75	5	51	4.5	18	125	4
62	Diflubenzuron	309.007	156.1	5	-20	-7	-14	-14	-4
		309.007	113	5	-20	-7	-14	-42	-2
63	Dimethenamid	276.118	244.2	5	31	6.5	18	21	8
		276.118	168.2	5	31	6.5	18	33	6
64	Dimethoate	230.107	199	5	16	10.5	14	13	4
		230.107	124.9	5	16	10.5	14	29	4
65	Dimethomorph	388.21	301.1	5	51	6.5	20	29	10
		388.21	165.2	5	51	6.5	20	47	6

66	Dimethylaniline,2,4	122.055	103.1	5	46	10.5	10	35	58
		122.136	107.1	5	61	12	8	23	4
67	Dimethylphenylformamide,2,4	149.944	107.1	5	51	8	10	27	4
		149.944	106	5	51	8	10	41	4
68	Dimethylphenyl-N-Methylformamidine,N-2,4	163.099	122	5	41	10	10	23	4
		163.099	107	5	41	10	10	33	4
69	Diniconazole	326	159	5	51	6	18	41	4
		326	70	5	51	6	18	43	6
70	Dinocap	295.095	134	15	-55	-5	-16	-72	0
		295.095	209.2	15	-55	-5	-16	-46	-4
71	Diphenamid	240.248	134.1	5	46	4.5	18	31	4
		240.248	167.1	5	46	4.5	18	31	4
72	Diphenylamine	169.062	123.1	5	36	10	10	11	4
		169.062	109	5	36	10	10	19	4
73	Dithianon	295.908	82.1	15	-70	-4.5	-12	-62	0
		295.908	58	15	-70	-4.5	-12	-60	0
74	Diuron	233.076	72	5	36	7.5	16	35	4
		233.076	160	5	36	7.5	16	39	4
75	Epoxiconazole	330.153	121	5	36	4.5	16	29	4
		330.153	75	5	36	4.5	16	105	4
76	EPTC	190.195	128.1	5	26	4.5	12	15	4
		190.195	162.3	5	26	4.5	12	15	4
77	Ethalfuralin	351.178	207	5	56	10.5	16	21	4
		351.178	103.9	5	56	10.5	16	51	4
78	Ethiofencarb	226.188	107	5	21	10	14	23	4
		226.188	77	5	21	10	14	61	4
79	Ethofenprox	394.235	177.3	5	21	4.5	18	21	4
		394.235	107.1	5	21	4.5	18	59	4
80	Ethofumesata	304.336	121	5	21	4	18	27	4
		304.336	161.2	5	21	4	18	33	4
81	Etoxazole	360.201	141	5	41	9	18	41	4
		360.201	113.2	5	41	9	18	81	4
82	Fenamidone	312.122	236	5	36	4.5	14	19	4
		312.122	263.9	5	36	4.5	14	15	4
83	Fenamiphos sulfone	336.168	266	5	46	10.5	14	25	6
		336.168	188	5	46	10.5	14	37	4
84	Fenamiphos sulfoxide	320.188	108.1	5	46	10.5	14	55	4
		320.188	233	5	46	10.5	14	35	6
85	Fenarimol	331.136	81.1	5	46	4.5	16	45	4
		331.136	139	5	46	4.5	16	49	4
86	Fenazaquin	307.282	57.1	5	41	4.5	16	41	4
		307.282	161.3	5	41	4.5	16	21	4
87	Fenbuconazole	337.094	125	5	46	11	14	35	4
		337.094	103.1	5	46	11	14	57	4

88	Fenbutatine oxide	519.132	197	5	76	10	24	71	4
		519.132	350.8	5	76	10	24	43	6
89	Fenhexamide	302.114	143.1	5	56	9.5	12	45	4
		302.114	142.3	5	56	9.5	12	31	4
90	Fenoxaprop-p-ethyl	362.082	288	5	51	4.5	16	23	6
		362.082	121	5	51	4.5	16	39	4
91	Fenoxycarb	302.29	88	5	11	10.5	14	29	4
		302.29	116.2	5	11	10.5	14	15	4
92	Fenpropathrin	350.289	125	5	36	4.5	16	19	4
		350.289	97.1	5	36	12	20	45	4
93	Fenpyroximate	422.179	366	5	51	4	20	21	6
		422.179	135	5	51	4	20	43	4
94	Fipronil	437.005	368	5	51	10.5	20	23	12
		437.005	254.9	5	51	10.5	20	45	6
95	Fluazifop p-buthyl	384.151	281.9	5	51	4.5	18	27	6
		384.151	327.8	5	51	4.5	18	21	6
96	Fluazinam	462.9	334.63	5	-25	-3.5	-50	-60	-36
		462.9	369.69	5	-25	-3.5	-50	-46	-36
97	Flufenoxuron	488.959	158	5	51	10	22	27	4
		488.959	141	5	51	10	22	65	4
98	Fluodioxonil	246.968	126.1	15	-55	-11	-18	-42	0
		246.968	180.1	15	-55	-11	-18	-34	-2
99	Flurochloridone	312.034	291.9	5	56	4.5	14	31	6
		312.034	145	5	56	4.5	14	67	4
100	Flusilazole	316.088	247	5	51	11	14	21	4
		316.088	165.1	5	51	11	14	37	4
101	Flutriafol	302.182	123	5	36	4.5	20	41	4
		302.182	109.1	5	36	4.5	20	45	4
102	Famoxadone	392.369	331.2	5	16	4.5	18	19	10
		392.369	238.2	5	16	4.5	18	25	8
103	Formetanate hydrochloride	222.155	165.1	5	46	8.5	12	21	4
		222.155	164.2	5	46	8.5	12	23	58
104	Fosthiazet	284.105	228.1	5	26	9.5	12	15	4
		284.105	104	5	26	9.5	12	29	4
105	Furathiocarb	383.356	195.2	5	41	10.5	22	25	4
		383.356	167.1	5	41	10.5	22	35	4
106	Haloxfop-etoxy ethyl	434.119	315.9	5	41	10.5	18	23	6
		434.119	288	5	41	10.5	18	37	6
107	Haloxfop-R-methyl	376.1	271.803	5	41	8.5	26	51	6
		376.1	287.842	5	41	8.5	26	43	6
108	Heptenofos	251.003	127.1	5	31	10.5	16	15	4
		251.003	125.1	5	31	10.5	16	17	4
109	Hexaflumuron	461.031	158	5	46	7	20	25	4
		461.031	140.9	5	46	7	20	69	4

110	Hexythiazox	353.271	228.1	5	36	4.5	16	19	6
		353.271	168.1	5	36	4.5	16	35	4
111	Imazalil	297	158.901	5	61	5	16	35	4
		297	176.02	5	61	5	16	25	4
112	Imazamox	306.254	193.1	5	51	4.5	16	35	4
		306.254	261.1	5	51	4.5	16	27	6
113	Imazapyr	262.159	216.8	5	46	4.5	14	25	4
		262.159	149	5	46	4.5	14	35	4
114	Imazethapyr	290.1	245	5	56	4.5	18	25	4
		290.1	177.089	5	56	4.5	18	35	4
115	Iodosulfuron-methyl	507.9	133.854	5	41	4.5	20	71	4
		507.9	140.975	5	41	4.5	20	35	4
116	Isoxaflutole	377	101.012	5	21	3.5	26	83	4
		377	144.054	5	21	3.5	26	87	2
117	Imidacloprid	256.227	175	5	31	4.5	16	27	4
		256.227	209.2	5	31	4.5	16	23	4
118	Ioxynil	369.82	126.9	15	-55	-10.5	-18	-48	0
		369.82	214.9	15	-55	-10.5	-18	-46	-4
119	Iprodione	328.029	124	15	-30	-3	-14	-32	-2
		328.029	138.9	15	-30	-3	-14	-24	-2
120	Kresoxim methyl	314.241	116.1	5	26	4.5	28	21	4
		314.241	131	5	26	4.5	28	27	4
121	Lenacil	235.157	152.9	5	31	4.5	16	23	4
		235.157	136.1	5	31	4.5	16	43	4
122	Linuron	248.989	160	5	36	10	14	21	4
		248.989	182	5	36	10	14	19	4
123	Lufenuron	510.7	141.1	100	41	4.5	26	71	4
		510.7	158	100	41	4	22	31	4
124	Malathion	331.111	99.1	5	26	10	26	33	4
		331.111	127.2	5	26	10	26	17	4
125	MCPA	199	140.807	5	-30	-9.5	-10	-20	-2
126	Mecarbam	330.016	227	5	26	8.5	14	13	2
		330.016	198.9	5	26	8.5	14	19	4
127	Mefenpyr-diethyl	390.1	132.908	5	1	4.5	24	75	4
		390.1	159.958	5	1	4.5	24	51	4
128	Mesotrione	357.069	227.9	5	16	4.5	14	29	4
		357.069	104	5	16	4.5	14	47	4
129	Metalaxyl methyl	280.215	220.2	5	31	6	18	21	6
		280.215	160.2	5	31	6	18	33	6
130	Metamitron	203.107	175.1	5	46	4.5	12	23	4
		203.107	103.9	5	46	4.5	12	31	4
131	Metconazole	320.218	125.1	5	51	10	12	51	4
		320.218	177.1	5	51	10	12	33	4
132	Methiocarb	243.232	169	5	16	3	14	17	4

		243.232	121	5	16	3	14	33	4
133	Methocrifos	241.105	209.1	5	26	10.5	14	13	4
		241.105	125	5	26	10.5	14	23	4
134	Methomyl	163.166	88	5	21	10	10	13	4
		163.166	105.9	5	21	10	10	13	4
135	Methoxyfenozide	369.263	149.1	5	21	10.5	18	21	4
		369.263	313.1	5	21	10.5	18	13	6
136	Metolachlor	284.266	252.1	5	31	4	14	19	6
		284.266	176.3	5	31	4	14	35	4
137	Metribuzin	215.153	187.1	5	46	10	16	27	4
		215.153	74	5	46	10	16	43	4
138	Metsulfuron-methyl	382.36	134.984	5	36	5	18	47	4
		382.36	140.972	5	36	5	18	27	4
139	Molinate	188.133	126.1	5	31	7	10	17	4
		188.133	124.9	5	31	7	10	21	58
140	Monocrotophos	224.189	149.9	5	36	10.5	12	19	4
		224.189	148.1	5	36	10.5	12	19	4
141	Monolinuron	215.11	126.1	5	31	4.5	16	23	4
		215.11	99	5	31	4.5	16	43	4
142	Nicosulfuron	411.123	182	5	41	4.5	22	25	4
		411.123	212.9	5	41	4.5	22	23	4
143	Nuarimol	315.07	251.9	5	56	10.5	14	31	2
		315.07	243	5	56	10.5	14	35	2
144	Omethoate	214.152	125	50	26	9.5	14	29	4
		214.152	183.1	50	26	9.5	14	15	6
145	Oxadixyl	279.204	219.1	5	26	7.5	18	17	6
		279.204	132	5	26	7.5	18	25	4
146	Oxamyl	237.221	72	5	16	4.5	14	25	4
		237.221	90	5	16	4.5	14	13	4
147	Paraoxon ethyl	276.078	219.9	5	31	10	12	17	2
		276.078	248	5	31	10	12	13	4
148	Penconazole	284.191	159	5	41	4.5	16	39	4
		284.191	70.1	5	41	4.5	16	27	4
149	Pendimethanil	282.239	212.1	5	21	4.5	16	15	4
		282.239	194.1	5	21	4.5	16	23	4
150	Phenmedipham	301.193	167.9	5	41	10.5	12	15	4
		301.193	136	5	41	10.5	12	27	4
151	Phenthoate	321.145	79.1	5	26	10	14	57	4
		321.145	135.1	5	26	10	14	27	4
152	Phosalone	368.174	182	5	16	10.5	24	21	4
		368.174	111.2	5	16	10.5	24	53	4
153	Phoshamidone	300.065	174	5	41	9.5	14	17	4
		300.065	127.1	5	41	9.5	14	25	4
154	Phosmet	318.118	160.1	5	26	10	24	19	4

		318.118	133.2	5	26	10	24	51	4
155	Pirimicarb	239.248	72	5	36	4.5	20	27	4
		239.248	182.1	5	36	4.5	20	21	4
156	Pirimiphos methyl	306.274	108	5	56	4.5	20	41	4
		306.274	164.2	5	56	4.5	20	29	4
157	Prochloraz	376	265.736	5	41	4.5	18	21	6
		376	301.852	5	41	4.5	18	25	6
158	Profenofos	373.101	302.8	5	36	4.5	16	23	8
		373.101	128.1	5	36	4.5	16	57	4
159	Profoxydim	466	280	5	46	5.5	22	23	6
		466	180.135	5	46	5.5	22	37	6
160	Promecarb	208.214	109.2	5	26	9.5	14	21	4
		208.214	151	5	26	9.5	14	13	4
161	Prometryn	242.237	158.1	5	51	4.5	14	31	4
		242.237	200	5	51	4.5	14	25	4
162	Propamocarb	189.209	102	5	36	4.5	12	23	4
		189.209	144.2	5	36	4.5	12	17	4
163	Propaquizafop	444.122	298.9	5	46	4.5	20	29	6
		444.122	371.1	5	46	4.5	20	21	6
164	Propargite	368.32	231.2	5	21	4.5	14	15	6
		368.32	175.1	5	21	4.5	14	21	4
165	Propazine	230.12	146	5	46	4.5	20	31	4
		230.12	188	5	46	4.5	20	23	4
166	Propiconazole	342.139	159.1	5	81	10.5	26	37	4
		342.139	122.9	5	81	10.5	26	79	4
167	Propoxur	210.176	111	5	21	4.5	16	19	4
		210.176	168	5	21	4.5	16	11	4
168	Propyzamide	256.205	190.1	5	31	4.5	16	19	4
		256.205	172.9	5	31	4.5	16	33	4
169	Prothiophos	345.094	241	5	31	4.5	16	25	6
		345.094	132.9	5	31	4.5	16	73	4
170	Pymetrozine	218.079	105	5	41	10	12	25	4
		218.079	104	5	41	10	12	53	58
171	Pyraclostrobin	388.14	194.2	5	26	8.5	16	17	4
		388.14	163.2	5	26	8.5	16	31	4
172	Pyraflufen-ethyl	413.053	339	5	56	9	16	25	6
		413.053	289.1	5	56	9	16	39	6
173	Pyridaben	365.244	147.2	5	46	4.5	16	35	4
		365.244	309.1	5	46	4.5	16	19	6
174	Pyridafenthion	341.156	189	5	46	4.5	16	31	4
		341.156	92	5	46	4.5	16	53	4
175	Pyridate	379.162	207	5	36	4.5	18	23	4
		379.162	351	5	36	4.5	18	15	6
176	Pyriproxyfen	322.24	96.2	5	31	4.5	14	23	4

		322.24	78.1	5	31	4.5	14	79	4
177	Pyrisaphos	374.229	222.2	5	66	4.5	16	29	4
		374.229	194.2	5	66	4.5	16	45	4
178	Quizalofop-p-ethyl	373.8	132.914	5	41	10	26	69	4
		373.8	163.929	5	41	10	26	59	4
179	Rimsulfuron	432.086	182.1	5	41	4.5	22	27	4
		432.086	325	5	41	4.5	22	21	6
180	Sethoxydim	328.164	178.1	5	36	4.5	14	27	4
		328.164	282	5	36	4.5	14	17	6
181	Simazine	202.098	132	5	46	4.5	12	27	4
		202.098	103.9	5	46	4.5	12	35	4
182	Spinosad	732.333	142.1	5	66	10.5	22	41	4
		732.333	99.2	5	66	10.5	22	67	4
183	Spirodiclofen	411	71.2	50	26	12	20	31	4
		411	313	50	26	12	20	19	6
184	Spiroxamine	298.307	144.3	5	46	4.5	16	27	4
		298.307	100.2	5	46	4.5	16	43	4
185	Sulfosulfuron	471.074	211.1	5	31	8	22	21	4
		471.074	261	5	31	8	22	25	6
186	Tebuconazole	308.27	70.1	5	46	4.5	14	43	4
		308.27	125	5	46	4.5	14	61	4
187	Tebufenozide	353.189	133.1	5	31	5	16	21	4
		353.189	297	5	31	5	16	13	6
188	Tebufenpyrad	334.172	145.2	5	71	10	14	35	4
		334.172	117	5	71	10	14	49	4
189	Tepraloxymid	342.171	250	5	31	4.5	22	19	4
		342.171	166.1	5	31	4.5	22	29	4
190	Terbutylazine	230.138	174.1	5	36	4.5	14	23	4
		230.138	104	5	36	4.5	14	43	4
191	Terbutryn	242.237	186.1	5	41	4.5	16	25	4
		242.237	68.1	5	41	4.5	16	59	4
192	Thiacloprid	253.066	126.1	5	46	4.5	16	29	4
		253.066	185.9	5	46	4.5	16	19	4
193	Thiamethoxam	292	211	5	31	4.5	18	15	4
		292	181	5	26	4.5	14	33	4
194	Thifensulfuron methyl	388	125.97	5	31	4.5	24	63	4
		388	140.94	5	31	4.5	24	31	4
195	Thiobencarb	258.12	125	5	36	7.5	14	21	4
		258.12	100.2	5	36	7.5	14	17	4
196	Thiodicarb	355.064	108	5	26	9.5	14	21	4
		355.064	163.1	5	26	9.5	14	13	4
197	Thiometon	247.055	123	5	26	7.5	16	21	4
		247.055	124.2	5	26	7.5	16	17	4
198	Thiophonate methyl	342.912	151	150	36	10.5	16	16	27

		342.912	311	150	36	10.5	16	16	17
199	Tiabendazole	202.1	175.1	5	66	10.5	12	33	4
		202.1	131.2	5	66	10.5	12	43	4
200	Tolyfluanide	364.215	136.9	5	16	4.5	24	43	4
		364.215	238.1	5	16	4.5	24	19	6
201	Tralkoxydim	330.48	110.918	5	81	10.5	16	75	4
		330.48	136.822	5	81	10.5	16	55	4
202	Triadimefon	294.183	197.2	5	31	4.5	16	21	4
		294.183	69.1	5	31	4.5	16	29	4
203	Triadimenol	296.265	227.2	5	16	2	14	15	4
		296.265	70.1	5	16	2	14	25	4
204	Triallate	304.232	142.9	5	36	3.5	16	37	4
		304.232	86	5	36	3.5	16	21	4
205	Triasulfuron	402.1	121.02	5	41	4.5	22	33	4
		402.1	136.63	5	41	4.5	22	43	4
206	Triazophos	314.046	162.1	5	41	10.5	14	23	4
		314.046	119.1	5	41	10.5	14	47	4
207	Tribenuron methyl	396.1	134.96	5	31	4.5	18	45	4
		396.1	154.97	5	31	4.5	18	23	4
208	Trichlorfon	257.077	108.9	5	36	4.5	16	23	4
		257.077	109	5	36	4.5	16	27	4
209	Trifloxystrobin	409.237	186.1	5	26	4.5	22	23	4
		409.237	145.2	5	26	4.5	22	61	4
210	Triflumizole	346.177	278.2	5	21	4.5	16	15	6
		346.177	73	5	21	4.5	16	25	4
211	Triticonazole	318.1	115.13	5	36	4.5	14	105	4
		318.1	124.52	5	36	4.5	14	41	4
212	Zoxamide	338.052	188.9	5	41	9	14	29	4
		338.052	186.9	5	41	9	14	29	4

Q₁: İyonlaşmış ana molekül

Q₃: Parçalanma iyonları

Time: Tarama süresi

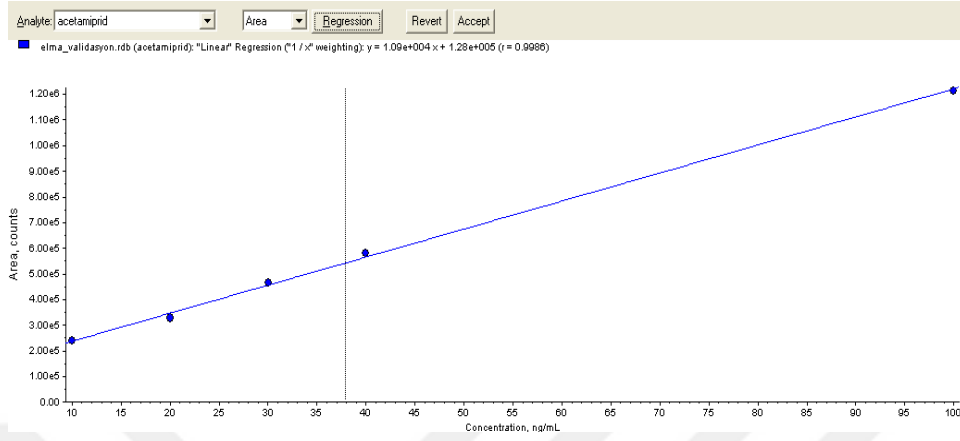
DP: Molekül iyonlaştıktan sonraki MS giriş enerji değeri (Declustering Potential)

EP: Giriş voltajı (Entrance Potential)

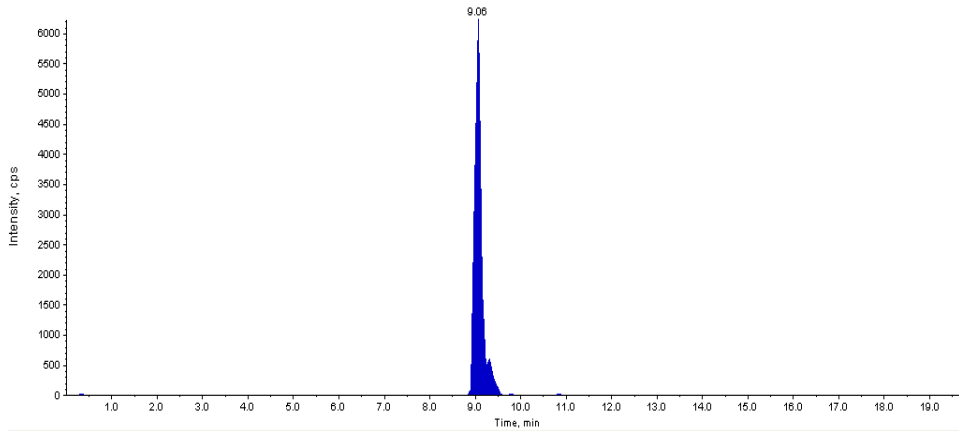
CEP: Parçalama hücresi giriş enerji değeri (Collision Cell Entrance Potential)

CE: Parçalama hücresindeki enerji değeri (Collision Cell)

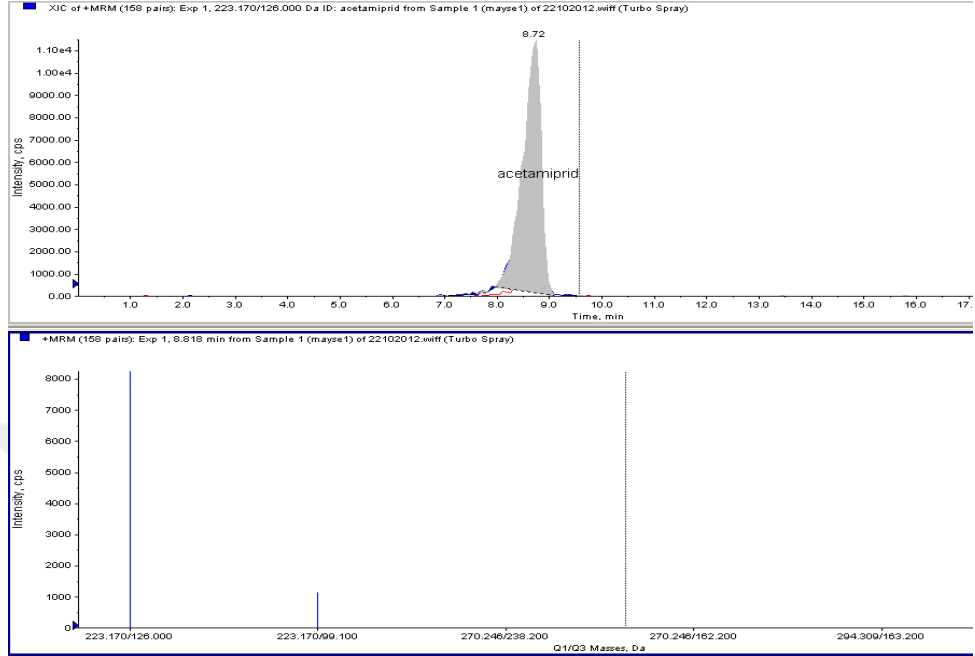
CXP: Parçalama hücresinden çıkış enerji değeri (Collision Cell Exit Potential)



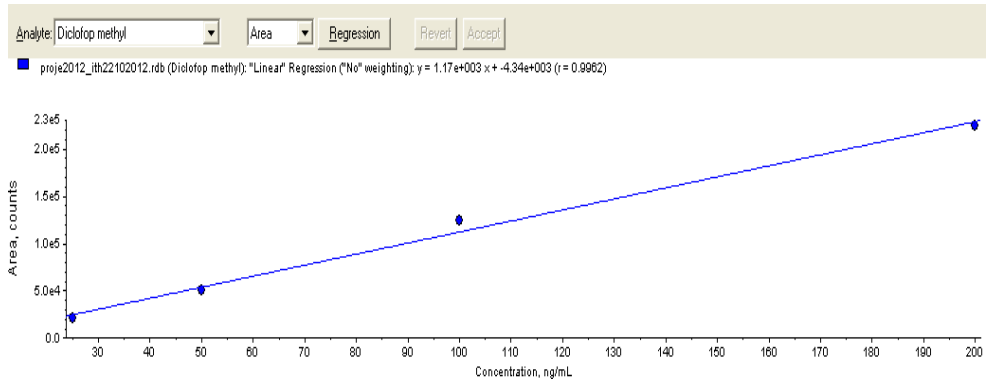
EK-2. Acetamidrid kalibrasyon grafiği



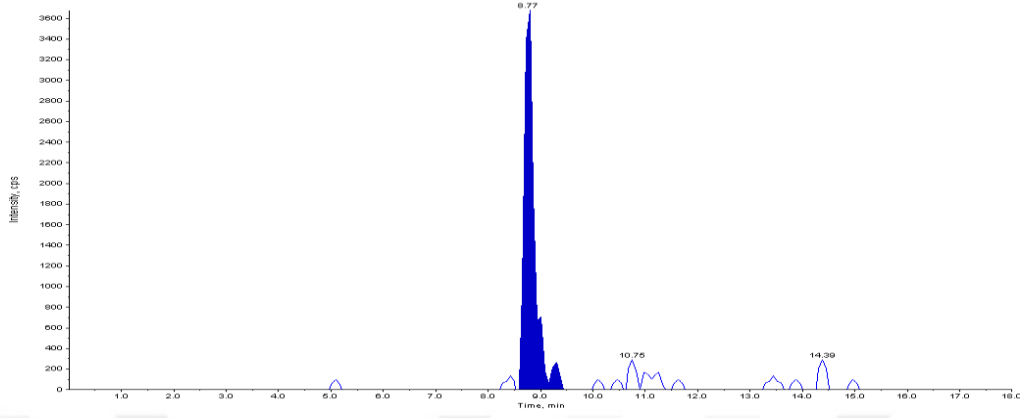
EK-3. 10 ppb Acetamidrid kromatogramı



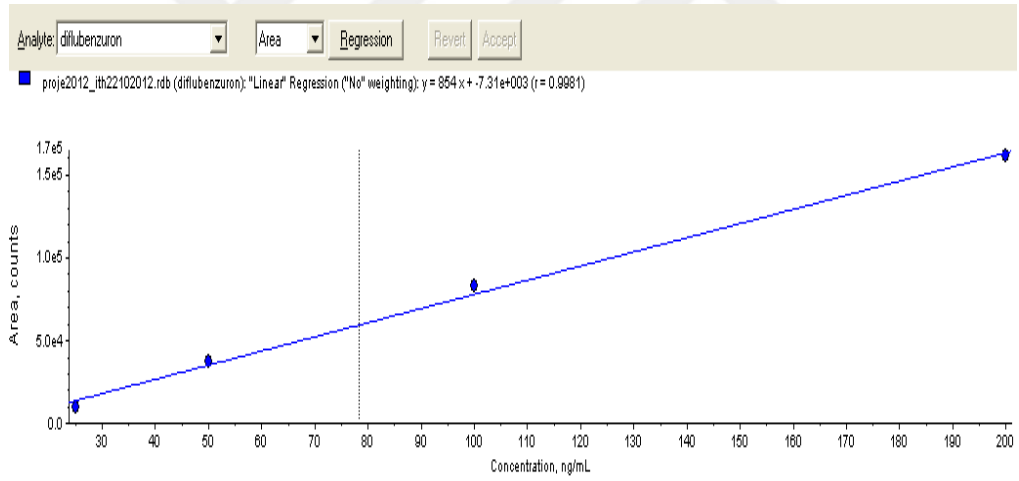
EK-4. Acetamiprid 1. üretim günü mayşe aşamasına ait kromatogram ve spektrumu



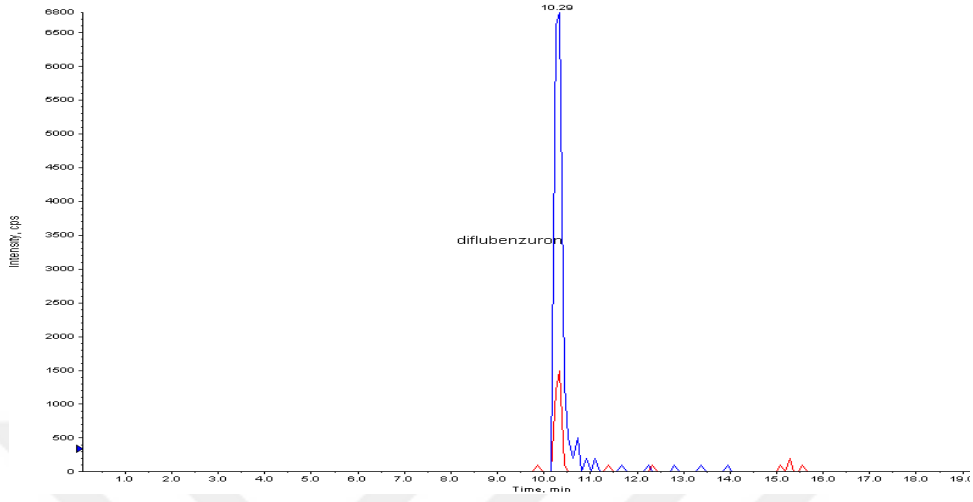
EK-5. Diclofop methyl kalibrasyon grafiği



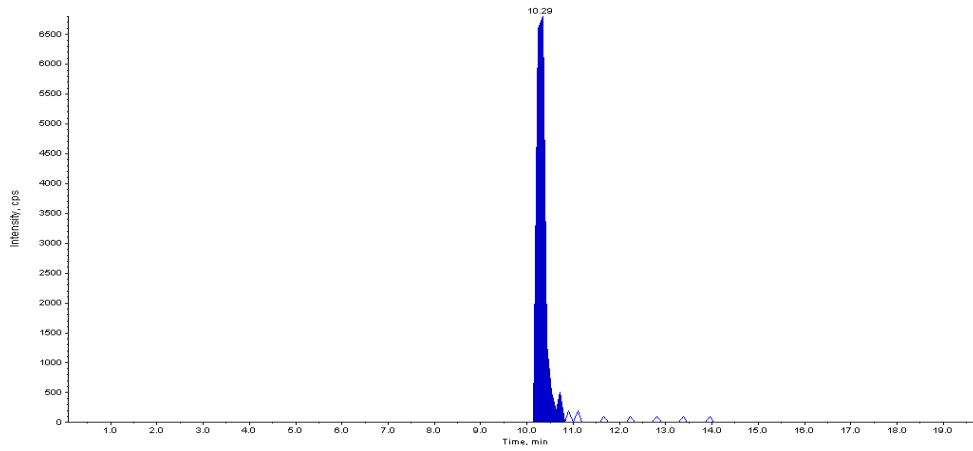
EK-6. 100 ppb Diclofop methyl kromatogramı



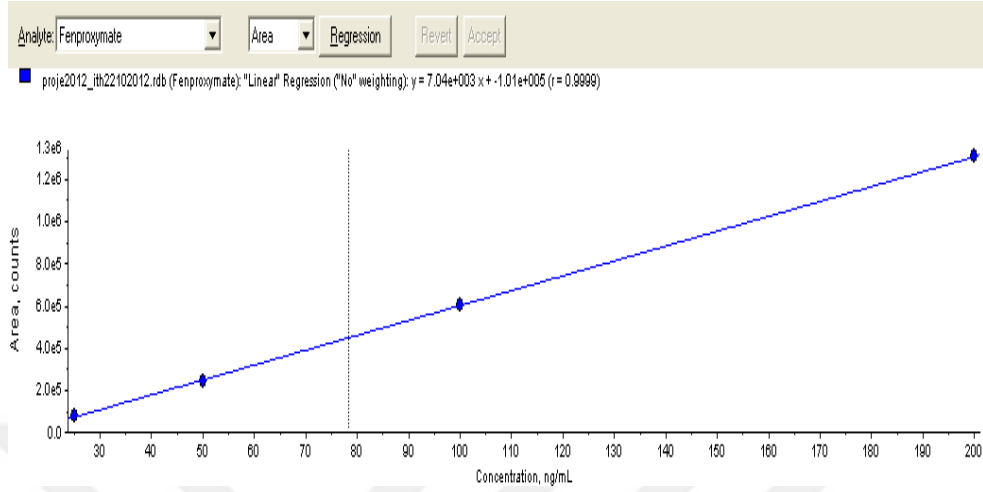
EK-7. Diflubenzuron kalibrasyon grafiği



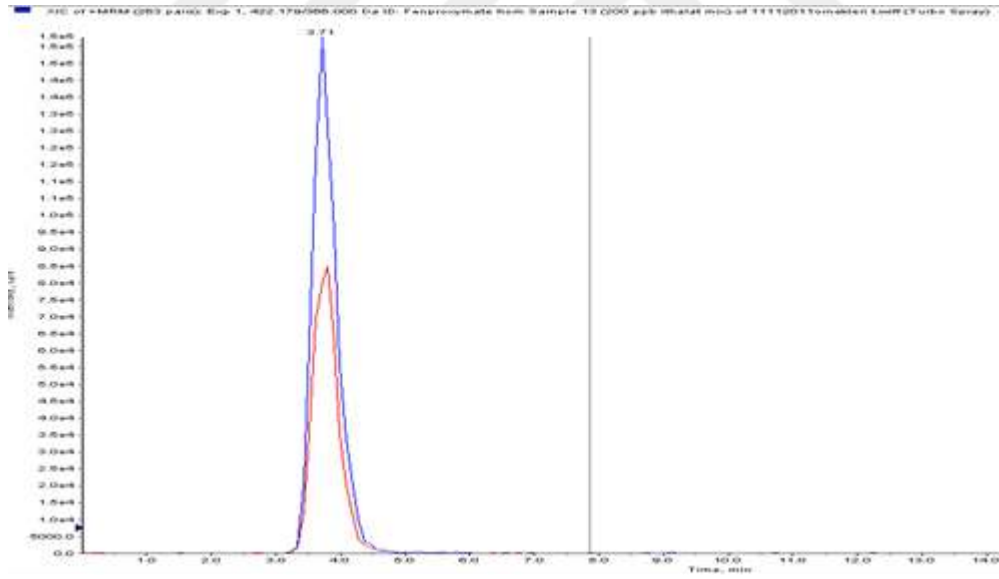
EK-8. 100 ppb Diflubenzuron kromatogramı



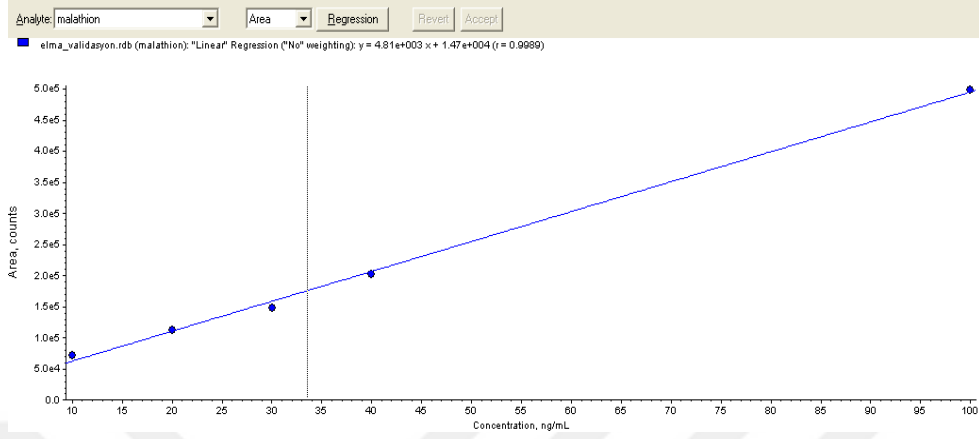
EK-9. Diflubenzuron 9.Üretim günü yıkama-ayıklama sonrası kromatogramı



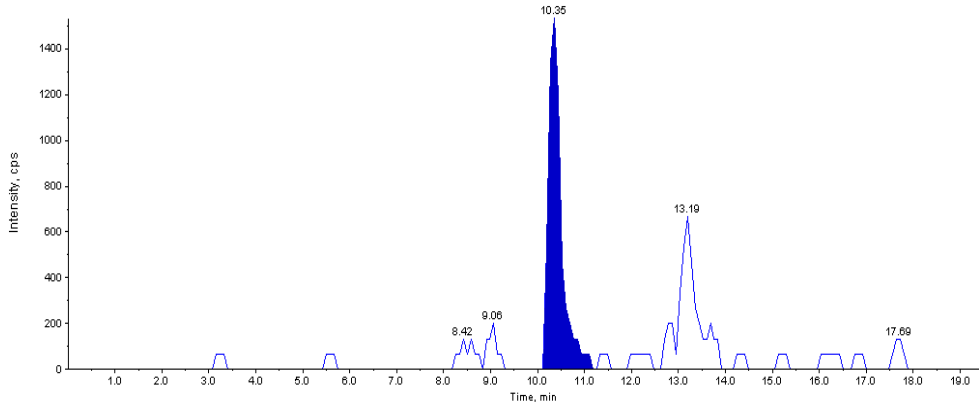
EK-10. Fenpyroximate kalibrasyon grafiği



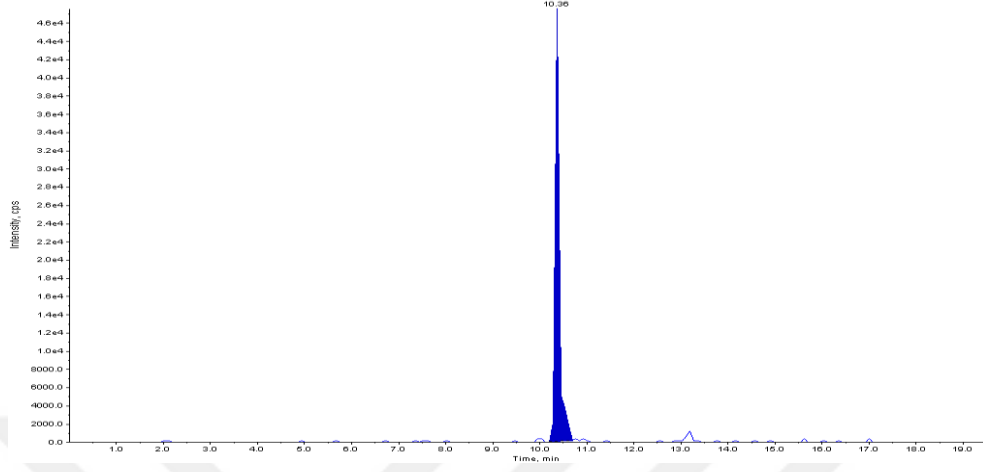
EK-11. Fenpyroximate kromatogramı



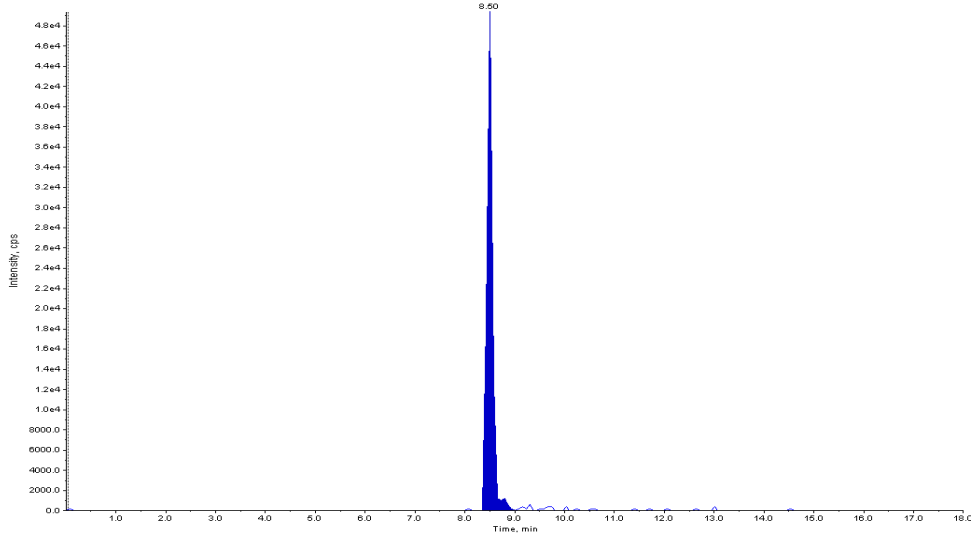
EK-12. Malathion kalibrasyon grafiği



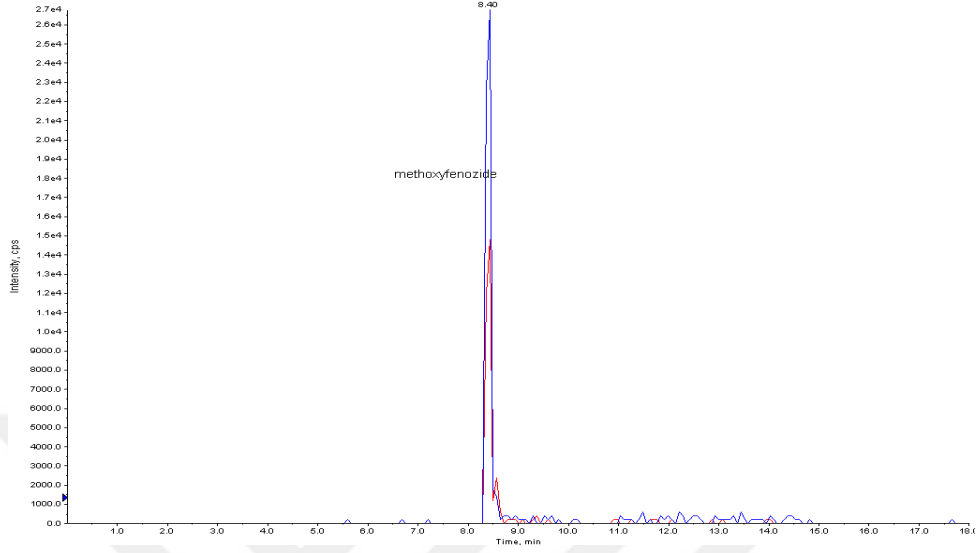
EK-13. 10 ppb Malathion kromatogramı



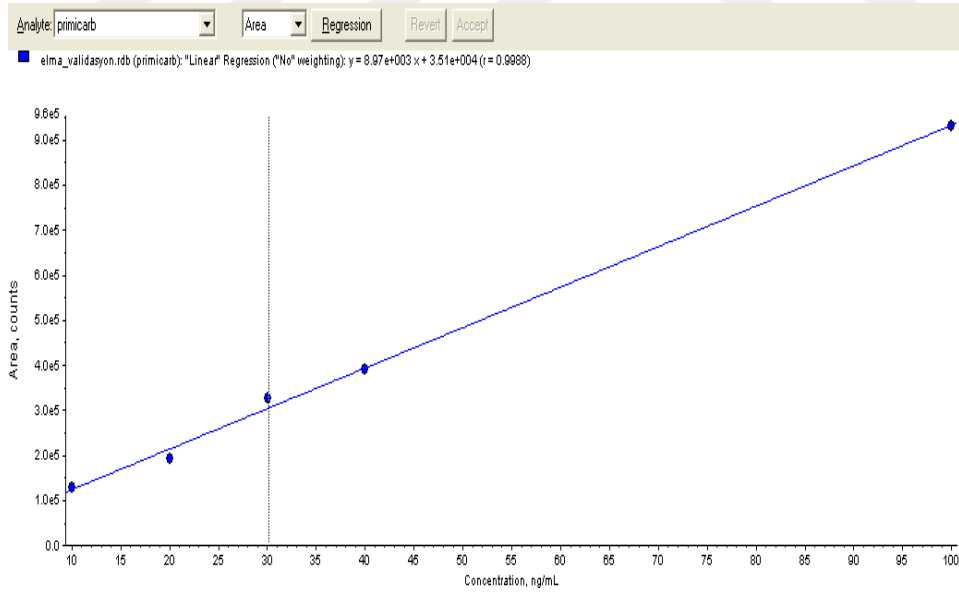
EK-14. Malathion 3. üretim günü ham madde kromatogramı



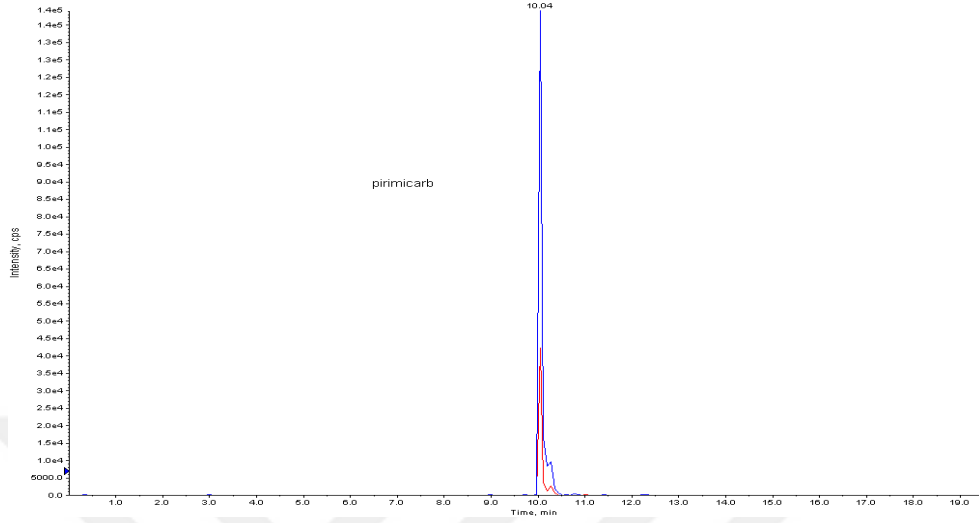
EK-15. 100 ppb Methoxyfenozide kromatogramı



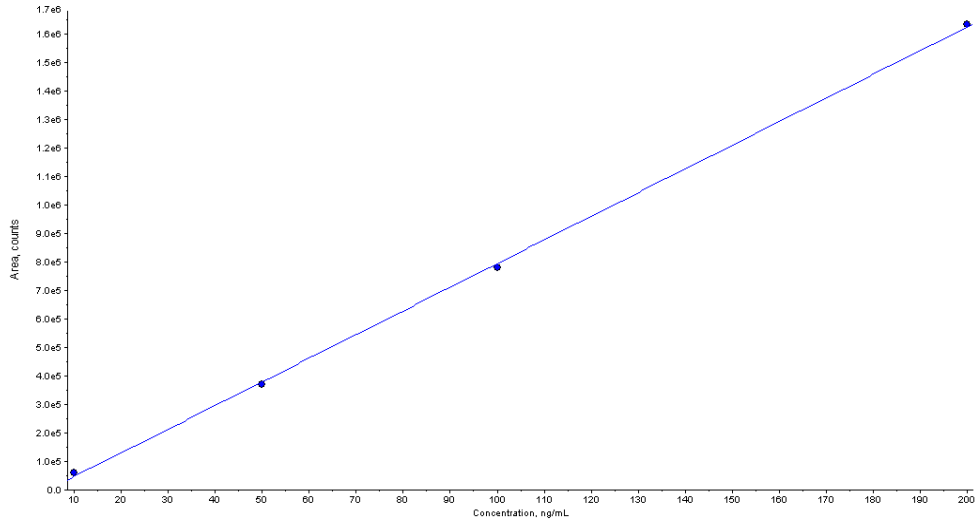
EK-16. Methoxyfenozide 5. üretim günü ham madde kromatogramı



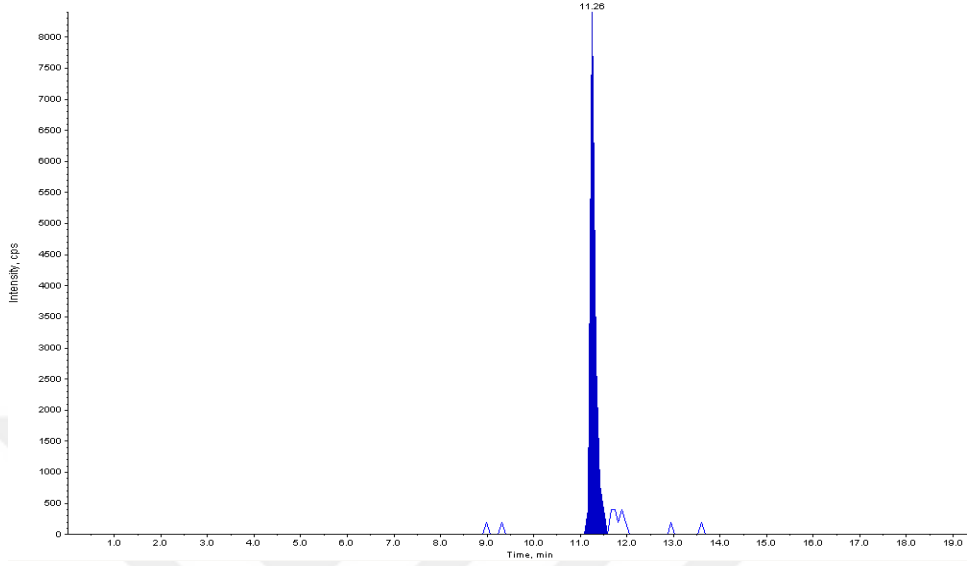
EK-17. Pirimicarb kalibrasyon grafiği



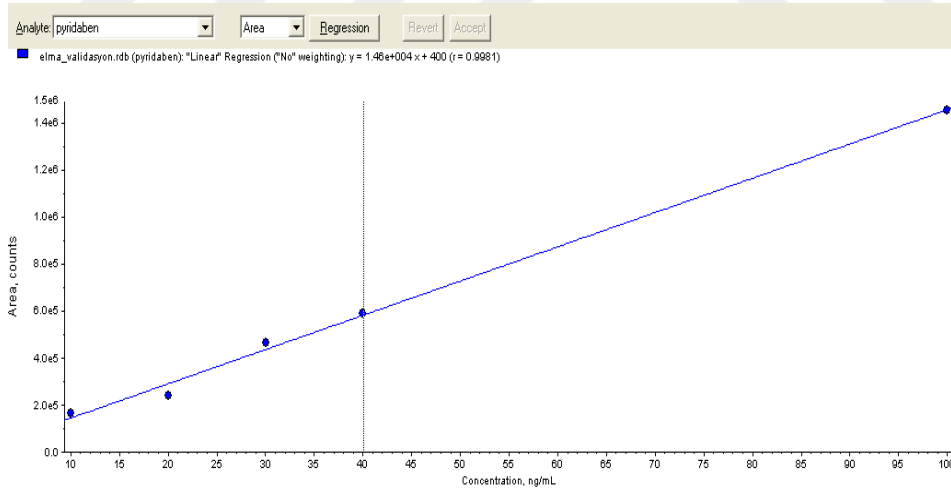
EK-18. Pirimicarb 5. üretim günü yıkama-ayıklama sonrası kromatogram örneği



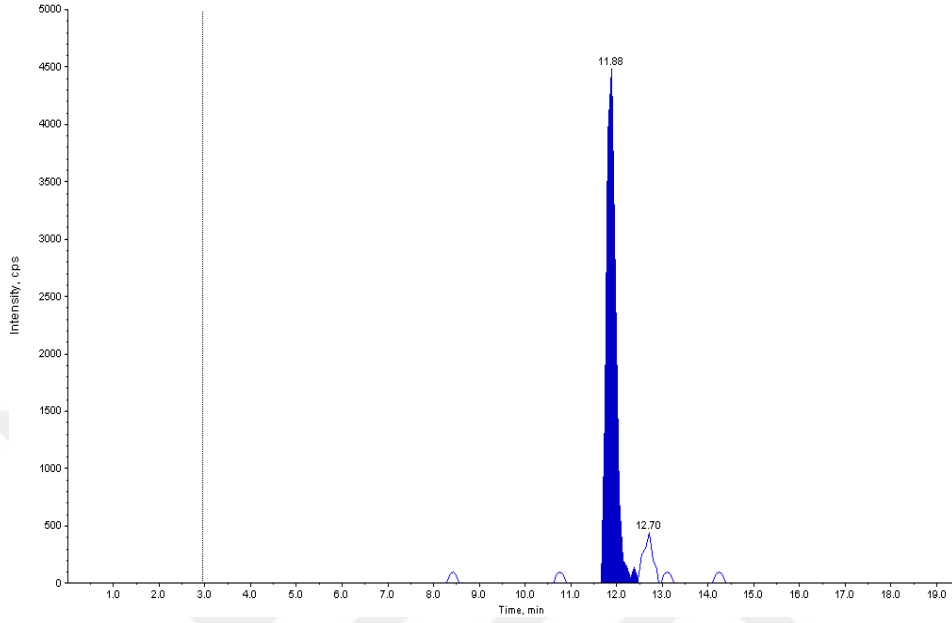
EK-19. Propargite kalibrasyon grafiği



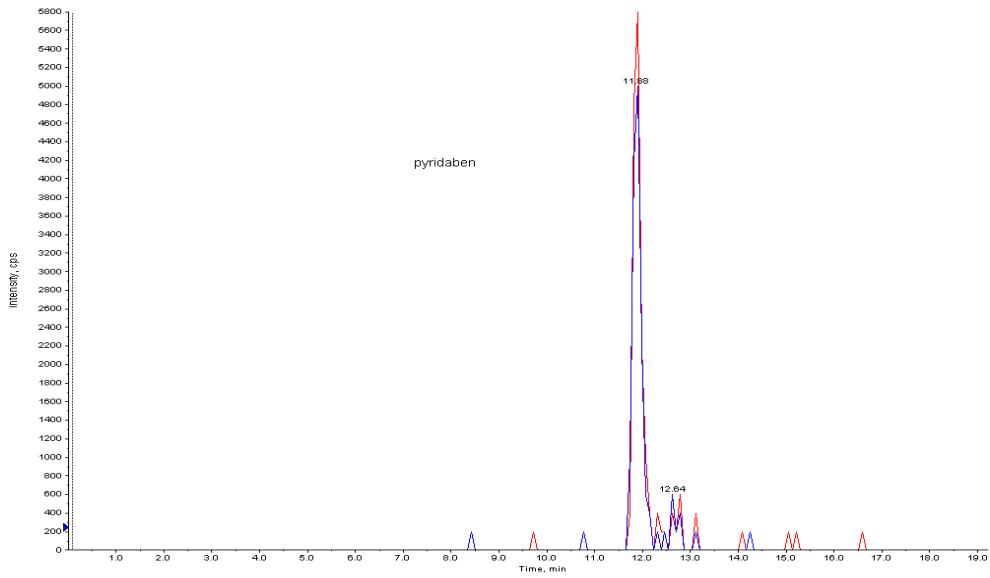
EK-20. 10 ppb Propargite geri kazanım çalışması



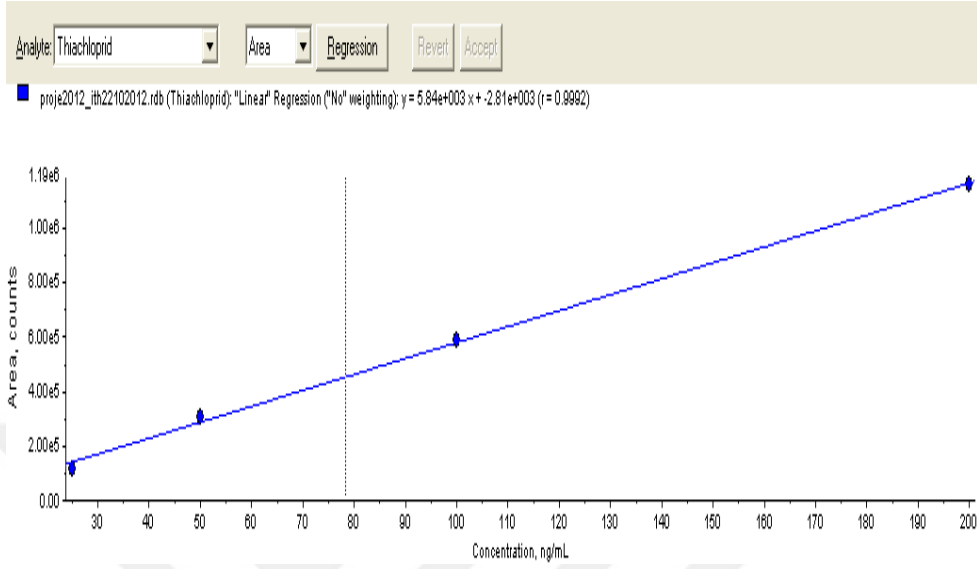
EK-21. Pyridaben kalibrasyon grafiği



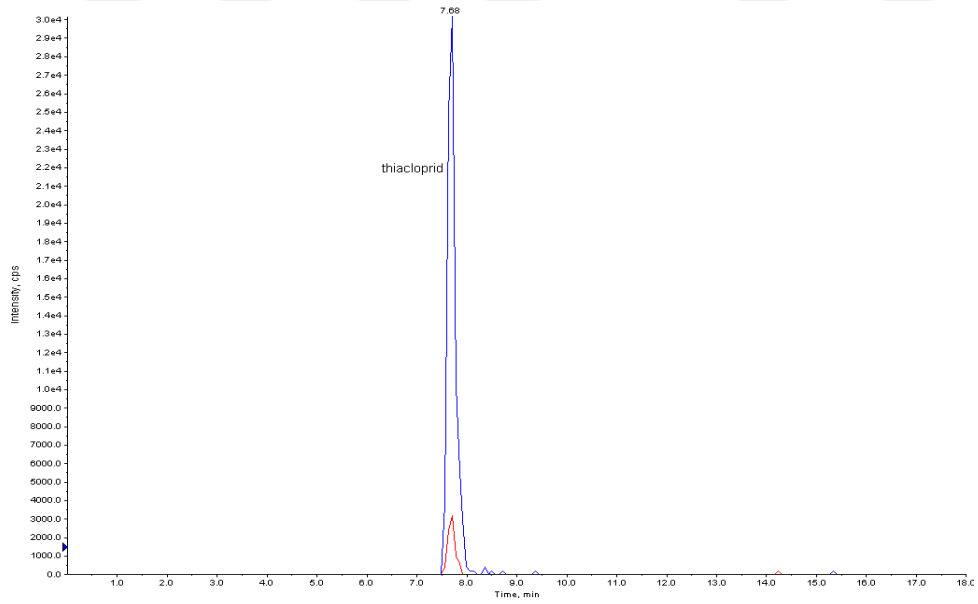
EK-22. 10 ppb Pyridaben kromatogramı



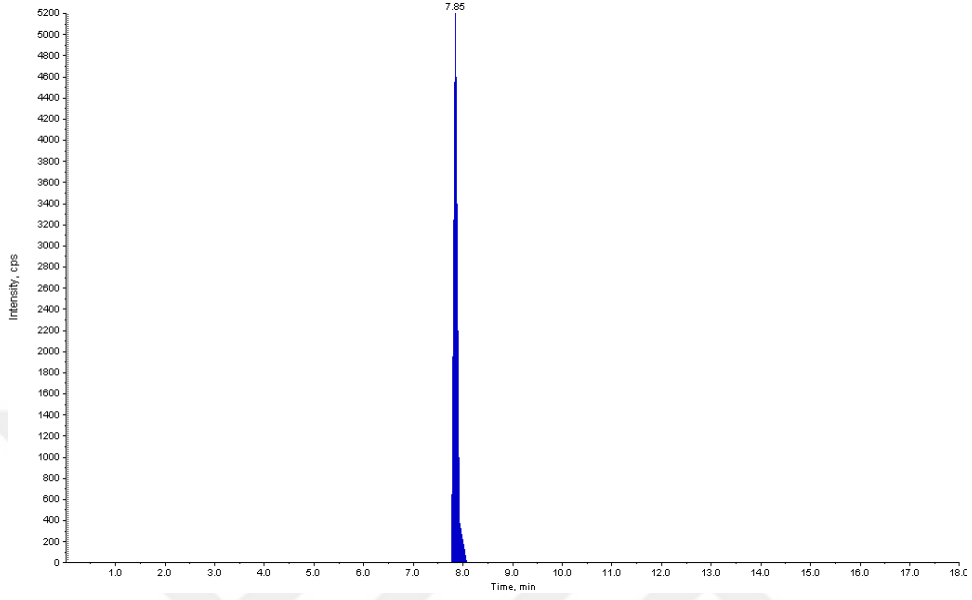
EK-23. Pyridaben 8. üretim günü mayşe sonrası kromatogramı



EK-24. Thiachlopid kalibrasyon grafiği

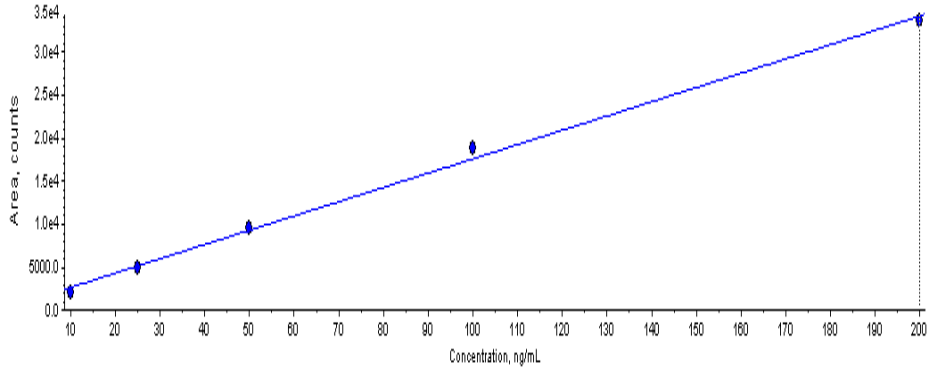


EK-25. Thiachlopid 3. üretim günü kromatogram örneği

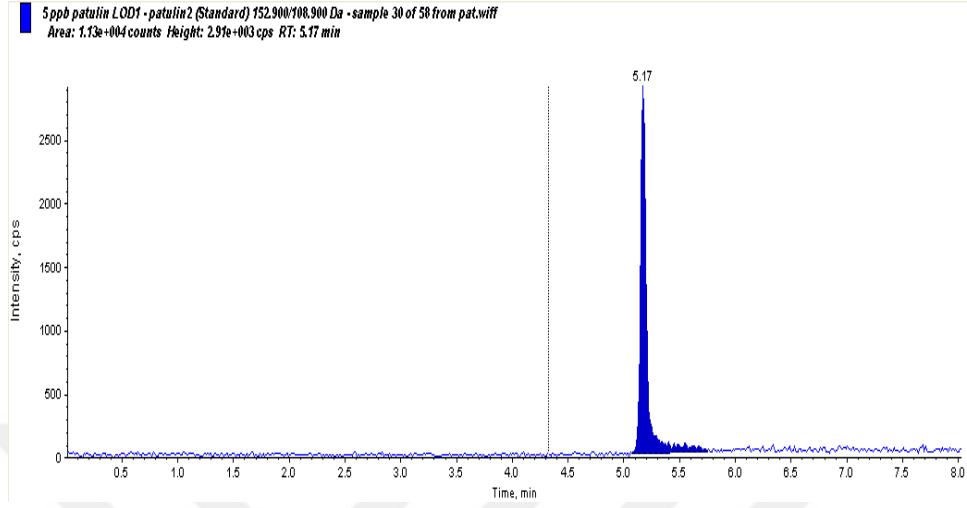


EK-26. Thiacloprid 2. üretim günü pastörizasyon sonrası kromatogramı

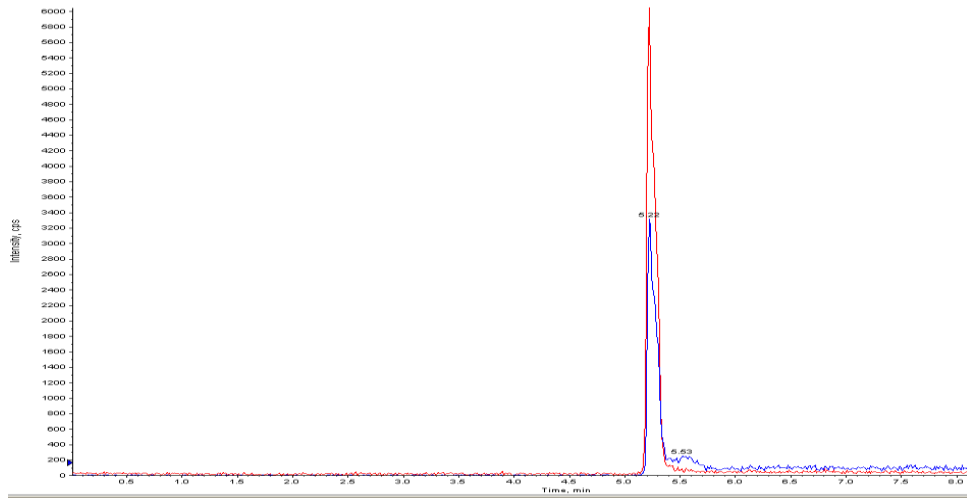
■ PATULIN2.rdb (patulin); "Linear" Regression ("No" weighting): $y = 166x + 1.04e+003$ ($r = 0.9980$)



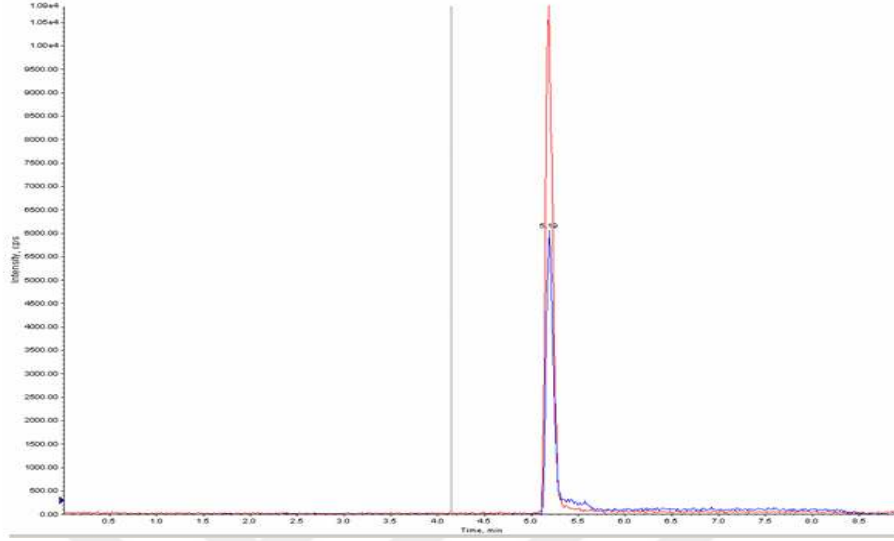
EK-27. Patulin kalibrasyon grafiği



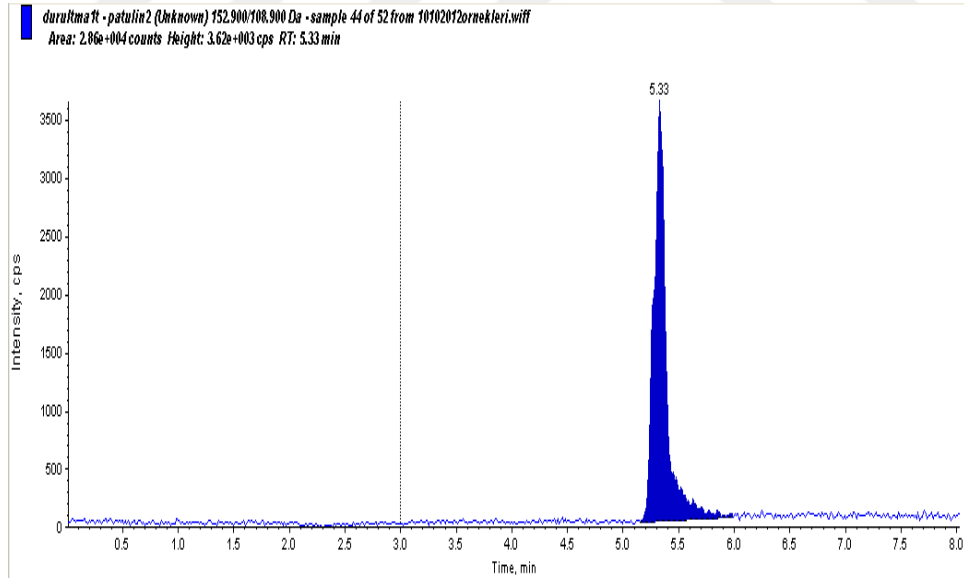
EK-28. Patulin 5 µg/L LOQ çalışması kromatogramı



EK-29. Patulin 100 µg/L kromatogramı

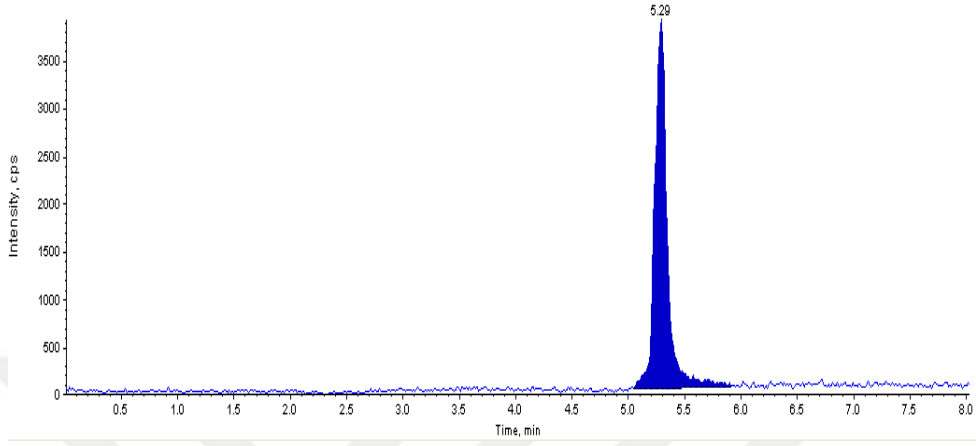


EK-30. Patulin 200 µg/L kromatogramı



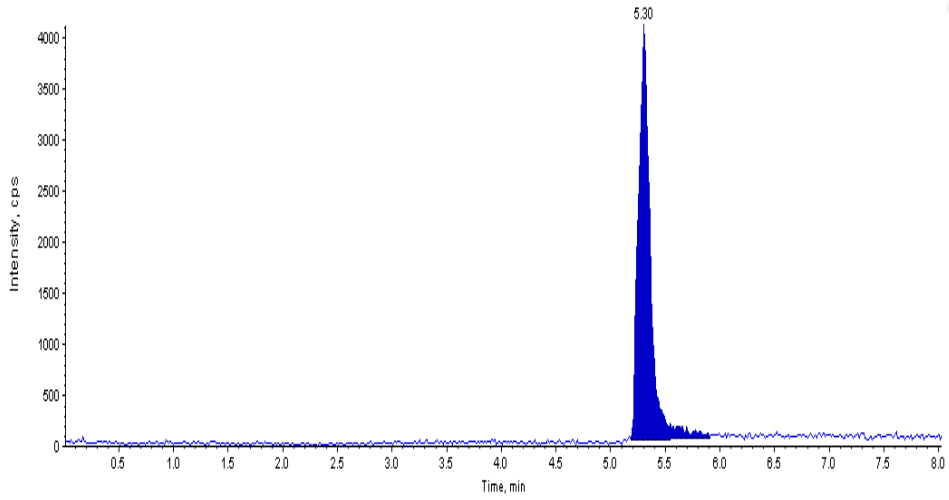
EK-31. Durultma aşaması 2 nolu örnek Patulin kromatogramı

evaporator2 - patulin2 (Unknown) 152.900/106.900 Da - sample 13 of 27 from 22102012ornekleri.wiff
Area: 3.02e+004 counts Height: 3.87e+003 cps RT: 5.29 min



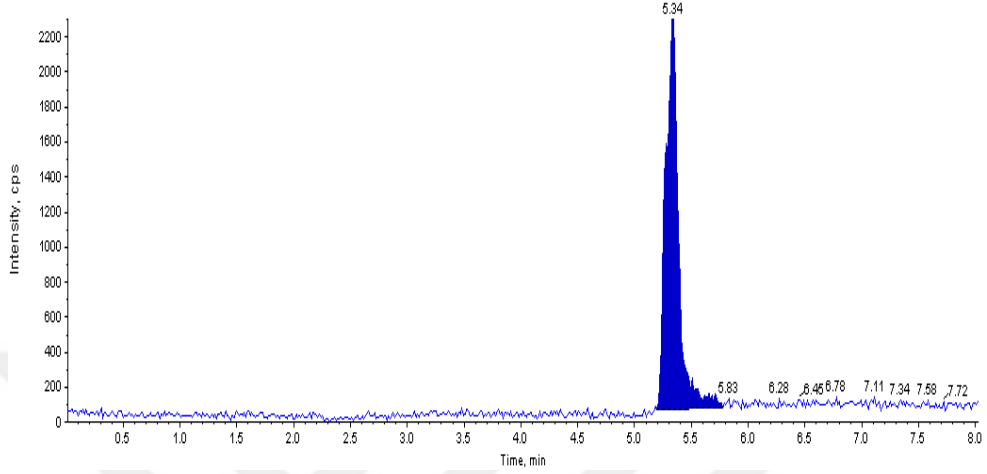
EK-32. Evaporasyon sonrası 7 nolu örneğin Patulin kromatogramı

pres 4 - patulin2 (Unknown) 152.900/106.900 Da - sample 40 of 43 from 20102012ornekleri.wiff
Area: 3.11e+004 counts Height: 4.06e+003 cps RT: 5.30 min



EK-33. Pres sonrası 9 nolu örneğin Patulin kromatogramı

UF - patulin2 (Unknown) 152.900/108.900 Da - sample 17 of 17 from 19092012ornekleri.wiff
Area: 1.80e+004 counts Height: 2.25e+003 cps RT: 5.34 min



EK-34. Ultrafiltrasyon aşaması 10 nolu örneğin Patulin kromatogramı