

**T.C.
AKDENİZ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**SEBZELERİN PESTİSİT GÜVENLİĞİNİN SAĞLANMASINDA ULTRASES VE
DÜŞÜK ŞİDDET ELEKTRİK AKIMININ BİRLİKTE KULLANILMA
OLANAKLARININ BELİRLENMESİ**

Onur BASANÇELEBİ

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
GIDA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

2017

**T.C.
AKDENİZ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**SEBZELERİN PESTİSİT GÜVENLİĞİNİN SAĞLANMASINDA ULTRASES VE
DÜŞÜK ŞİDDET ELEKTRİK AKIMININ BİRLİKTE KULLANILMA
OLANAKLARININ BELİRLENMESİ**

Onur BASANÇELEBİ

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
GIDA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

(Bu tez TÜBİTAK tarafından 113O448 nolu proje ile desteklenmiştir.)

2017

T.C.
AKDENİZ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**SEBZELERİN PESTİSİT GÜVENLİĞİNİN SAĞLANMASINDA ULTRASES VE
DÜŞÜK ŞİDDET ELEKTRİK AKIMININ BİRLİKTE KULLANILMA
OLANAKLARININ BELİRLENMESİ**

Onur BASANÇELEBİ

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
GIDA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

Bu tez 23/05/2017 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Oybirliği/Oyçokluğu ile kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Muharrem CERTEL (Danışman).....

Prof. Dr. Erdoğan KÜÇÜKÖNER.....

Doç. Dr. Mehmet Fatih CENGİZ.....

2017

ÖZET

SEBZELERİN PESTİSİT GÜVENLİĞİNİN SAĞLANMASINDA ULTRASES VE DÜŞÜK ŞİDDET ELEKTRİK AKIMININ BİRLİKTE KULLANILMA OLANAKLARININ BELİRLENMESİ

Onur BASANÇELEBİ

Yüksek Lisans Tezi, Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Muharrem CERTEL

Mayıs 2017, 84 sayfa

Gıda güvenliğinin sağlanabilmesi için gerekli üretim şartlarının yerine getirilememesi ve üretim aşamasındaki yanlış uygulamalardan dolayı sebzelerin yüksek oranda pestisit kalıntısı yüküne sahip olabildikleri pek çok çalışmada bildirilmektedir. Pestisit kalıntıları, insan ve çevre sağlığını tehdit etmesinin yanı sıra ciddi oranlarda ekonomik kayıplara da neden olabilmektedir. Bu nedenle sebzelerdeki pestisit kalıntılarının insan sağlığına ve ürün kalitesine zarar vermeyen yöntemlerle uzaklaştırılması toplum sağlığı açısından oldukça önemlidir.

Bu çalışmanın amacı; yenilikçi yöntemlerden olan ultrases ve elektrik akımı uygulamalarını birlikte kullanarak (elektrosonikasyon) sebzeleri, insan sağlığı açısından daha güvenli hale getirecek pratik bir yöntem geliştirmektir. Bu amaçla günlük yaş sebze tüketiminde önemli yeri olan domates ve marul, çalışma materyali olarak belirlenmiştir. Çalışmaya konu olması açısından Antalya Tarım İl Müdürlüğü verilerine göre son yıllarda domates ve marullarda sıkça kalıntılara rastlandığı bildirilen captan, thiamethoxam ve metalaxyl pestisitleri seçilmiştir. Pestisit kalıntılarını gidermek için farklı düzeylerde ultrases ve elektrik akımı denemeleri gerçekleştirilmiştir. Ayrıca literatür bilgileri ışığında, ultrases ve elektrik akımının eş zamanlı olarak uygulanmasının pestisitlerin degradasyonu üzerine sinerjist etkiler doğurabileceği düşünülmüş ve bu amaçla farklı frekanslara (24 ve 40 kHz) sahip ultrases işlemi ile farklı akımlardaki (0,2 A, 0,8 A ve 1,4 A) elektroliz ünitesi bir araya getirilerek denemeler gerçekleştirilmiştir. Ticari pestisit preparatları kullanılarak model sistemde ve sebze örneklerinde uygulamalar yapılmıştır. Örneklerdeki pestisit kalıntıları QuEChERS yöntemi kullanılarak ekstrakte edilmiş ve GC-ECD sistemi kullanılarak kalıntı düzeyleri belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar sebzeler arasında ve model sistem ile kıyaslanarak değerlendirilmiştir.

Pestisit kalıntı miktarlarını tespit etmek için kullanılan analitik yöntemin validasyon sonuçları, yöntemin kabul edilebilir değerlerde sonuçlar ürettiğini göstermektedir. Kalıntıları azaltıcı uygulama denemelerine ait bulgular değerlendirildiğinde ise pestisit kalıntılarını azaltıcı en etkili denemenin ultrasonik işlemci destekli elektrosonikasyon işleminin (1,4 A elektrik akımı + 24 kHz ultrases) 10 dakika boyunca uygulanması olduğu sonucuna varılmıştır. Captan, thiamethoxam ve metalaxyl için elde edilen en yüksek düzeyde giderim oranlarının domates numunesinde sırasıyla %94,24, %69,80, %95,06 olduğu, marul numunesinde sırasıyla %92,57, %81,99 ve %93,09 olduğu tespit edilmiştir. Sebzeler kendi içinde kıyaslandığında, hem domates hem de marul örnekleri için denemelerin sırasıyla metalaxyl, captan ve

thiamethoxam pestisitlerinin degradasyonları üzerinde etkili olduğu sonucuna varılmıştır. En yüksek giderimin sağlandığı domates numunelerindeki metalaxyl pestisitinin, kontrol numunesine kıyasla 20 kat degrade olduğu belirlenmiştir.

Sonuç olarak, kalıntı giderimi konusunda geliştirilen yöntemin çalışma kapsamındaki pestisitlerin kalıntılarını önemli düzeylerde azalttığı tespit edilmiştir. İlgili yöntem kullanılarak “Türk Gıda Kodeksi Pestisitlerin Maksimum Kalıntı Limitleri Yönetmeliğı”nde belirtilen mücade edilebilir değerlerin üzerinde captan, thiamethoxam ve metalaxyl kalıntısı içeren domates ve marul örneklerinde kabul edilebilir sınır değerlerinin altına düşürülebileceğı ve böylelikle bu ürünlerin kalıntı açısından güvenle tüketilebileceğı mümkün görölmektedir.

ANAHTAR KELİMELEER : Captan, domates, elektrik akımı, elektrosonikasyon, kalıntı, marul, metalaxyl, pestisit, thiamethoxam, ultrases

JÜRİ: Prof. Dr. Muharrem CERTEL (Danışman)
Prof. Dr. Erdoğan KÜÇÜKÖNER
Doç. Dr. Mehmet Fatih CENGİZ

ABSTRACT

DETERMINATION OF ENSURING OPPORTUNITIES OF COMBINATION OF ULTRASOUND AND LOW INTENSITY ELECTRIC CURRENT FOR PESTICIDE SAFETY OF VEGETABLE

Onur BASANÇELEBİ

M.Sc. Thesis in Food Engineering

Supervisor: Prof. Dr. Muharrem CERTEL

May 2017, 84 pages

Many studies have reported that vegetables can have a high pesticide residue burden due not to fulfilling the required production conditions to ensure food safety and misapplications in food production phase. Pesticide residues can cause serious economic losses as well as threaten human and environmental health. For this reason, the removal of pesticide residues in vegetables by methods which do not harm human health and product quality, is very important in terms of public health.

The purpose of this study is to develop a practical method in order to provide safer vegetables for human health by using a combination of innovative methods ultrasound and low intensity electrical current techniques (electrosonication). For this purpose, tomato and lettuce, which have an important place in daily vegetable consumption, were selected as study material. According to the data provided by the Antalya Provincial Directorate of Agriculture; captan, thiamethoxam and metalaxyl pesticides, which have been reported to be frequently found in tomato and lettuce samples in recent years, have been selected. Ultrasonic and electric current experiments were carried out at different levels to remove the pesticide residues. In addition, in the light of literature information, simultaneous application of ultrasound and electrical current is thought to have synergistic effects on the degradation of pesticides. For this purpose, the experiments were carried out by the combining the electrolysis unit with different currents (0,2 A, 0,8 A and 1,4 A) and ultrasonic processes with different frequencies (24 and 40 kHz). Applications were performed in the model system and in vegetable samples by using commercial pesticide preparations. The pesticide residues in the samples were extracted using the QuEChERS method and the residue levels were determined using the GC-ECD system. The results obtained were evaluated among the vegetables and compared with the model system.

The validation results of the analytical method used to determine pesticide residue quantities show that the method produces results at acceptable values. When the findings of reducing application experiments for residues were evaluated, it was determined that the most effective methods to decrease the pesticide residues was to apply ultrasonic processor assisted electrosonication experiment (1,4 A electrical current + 24 kHz ultrasound) for 10 minutes. The highest percentages of removal rates for captan, thiamethoxam and metalaxyl were 94.24%, 69.80%, 95.06% for tomato samples; 92.57%, 81.99% and 93.09% for the lettuce samples, respectively. When the vegetables were compared within themselves, it was concluded that the experiments for both tomatoes and lettuce samples were effective on the degradation of metalaxyl,

captan and thiamethoxam pesticides, respectively. It was determined that the metalaxyl pesticide in the tomato samples with the highest removal rate is 20 times more degraded than the control sample.

When the findings are evaluated, it can be said that the method developed for the residue removal gives very successful results. It is possible that certain levels of pesticide residues above the permissible values indicated in the "Turkish Food Codex Regulation On Maximum Residue Limits of Pesticides" may be reduced below the acceptable limit values using the relevant method.

KEYWORDS : Captan, electric current, electrosonication, metalaxyl, lettuce, pesticide, residue, thiamethoxam, tomato, ultrasound.

COMMITTEE: Prof. Dr. Muharrem CERTEL (Supervisor)
Prof. Dr. Erdoğan KÜÇÜKÖNER
Assoc. Dr. Mehmet Fatih CENGİZ

ÖNSÖZ

Gözümüzün alabildiğine ve daha ötesine...Büyük ve geniş alanlara yayılmış heybetli bir o kadar da sakin bir okyanus. İşte orada!... Öylesine uçsuz bucaksız, öylesine engin olsa da, damlalardan ibaret aslında o da. Minik bir damlayım okyanusa hasret. Düşünceliyim beni var eden bulutumdan kopup giderken. Acaba sever mi okyanus beni de, basar mı beni de bağrına, diğer damlaları bastığı gibi bağrına....

Göklerden düştüm bulutlara çarpa çarpa...Biliyordum ki ulaşacak yeryüzüne, sulayacaktım toprağı, yeşili, ovayı...Bu yüzden su buharı hapsedtim hep içime, her ne kadar düşerken canım yansa da...Soğuktan hep evim, kimi zaman karlıydı yollarım...Çok üşüdüm ama sıcaklığı görseydi yanardı kalbim, uçar giderdi benliğim ulaşmadan yeryüzüne...Okyanusa küçücük bir katkıydı yapmak istediğim, ona giden yollarda hayat vermektir amacım çiçeğe, ağaca....İşte o zaman tamamlamış olacaktım vazifemi, geldiğim gibi dönerken göklere yeniden usulca...

Sabrettim hep, sonunda karıştım toprağa, büyüdüm başka damlalarla...Yön verip kendime, ilerleyebileyecektim artık burada...Sardı beni toprağım, vermedi güneşe...Yol açtı bana, dedi git diğerlerinin yanına...Biliyordum ki küçücük bir damla tek başına delemeydi dağı taşı, güç yetiremezdi belki çağlayıp akmaya ama karıştı mı o damla sele, oynatırdı yeri göğü, söker götürürdü dağı taşı...

Gidiyorum toprağın açtığı yolda. Aklımda göller, nehirler, denizler...Her damla gibi sonunda döneceğim yer gökler...Ama biliyorum ki ne olursa olsun yine de okyanus beni bekler.

Büyük ve geniş alanlara yayılmış bir derya deniz bu bilim dediğimiz şey aslında. Küçücük katkısı olan, küçücük bir damla olmak istedim bu çalışmaya başlarken. Sele karışmak, çağlamak istedim. En sonunda o çok istediğim okyanusa ulaşmak istedim ve vazifemi tamamlamış bir şekilde dönmek istedim gökyüzüne. Bu yolculuğumda toprağım olan, bana yön veren değerli hocalarım **Prof. Dr. Muharrem CERTEL, Prof. Dr. Mehmet İNAN, Doç. Dr. Mehmet Fatih CENGİZ, Yrd. Doç. Dr. Mehmet BAŞLAR'a;** bulutum olan ve her daim canıma can katan **Aileme;** desteklerini esirgemeyen diğer damlalar olan sevgili ağabeylerim **Taner ERKAYMAZ, Timur TONGUR, Murat KILIÇ** ve sevgili arkadaşlarım **Ayşe Kevser Bilgin, Mahmut KILIÇLI, Nisa DURAK'a...**

...ve adını tek tek sayamadığım diğer tüm damlalara teşekkürlerimi bir borç bilirim. İyi ki varsınız!...

İÇİNDEKİLER

ÖZET	i
ABSTRACT	iii
ÖNSÖZ	v
İÇİNDEKİLER	vi
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	viii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	x
ÇİZELGELER DİZİNİ	xiii
1. GİRİŞ	1
2. KURAMSAL BİLGİLER VE KAYNAK TARAMALARI.....	5
2.1. Pestisitler, Pestisitlerin Kullanımı ve Sağlık Etkileri.....	5
2.2. Pestisit Kalıntılarının Uzaklaştırılmasında Kullanılan Yöntemler.....	9
2.3. Ultrases ve Elektrik Akımı Tekniklerinin Literatürdeki Yeri	12
2.4. Çalışılacak Pestisitlere Karar Verilmesi	18
2.5. Çalışma Konusu Pestisitlerin Genel Özellikleri.....	20
2.5.1. Captan	20
2.5.2. Thiamethoxam	21
2.5.3. Metalaxyl	22
2.5.4. Diethatyl-Ethyl (DEE)	22
2.6. Çalışma Konusu Pestisitlerin Maksimum Kalıntı Limit Değerleri.....	23
3. MATERYAL VE METOT	24
3.1. Materyal	25
3.2. Pestisit İçeren Sebzelerin Elde Edilmesi.....	26
3.3. Analitik Performans Testleri.....	27
3.3.1. Doğrusallık.....	27
3.3.2. Geri kazanım	27
3.3.3. Tespit sınırı ve ölçüm sınırı	28
3.3.4. Tekrarlanabilirlik	28
3.4. Model Sistemin Oluşturulması.....	28
3.5. Pestisit Kalıntılarını Azaltıcı Uygulama Denemeleri.....	29
3.6. Pestisit Kalıntılarının Ekstraksiyonu.....	32
4. BULGULAR.....	35
4.1. Analitik Performans Bulguları	35
4.2. Model Sistemde Pestisit Kalıntılarını Azaltıcı Uygulama Denemeleri	38
4.2.1. Captan	39
4.2.2. Thiamethoxam	40
4.2.3. Metalaxyl	43
4.3. Sebze Örneklerindeki Pestisit Kalıntılarını Azaltıcı Uygulama Denemelerine Ait Bulgular	46
4.3.1. Kontamine edilmiş domates numunelerindeki pestisit kalıntılarının azaltılması.....	47
4.3.1.1. Captan	47
4.3.1.2. Thiamethoxam	49
4.3.1.3. Metalaxyl	52
4.3.2. Kontamine edilmiş marul numunelerindeki pestisit kalıntılarının azaltılması.....	55
4.3.2.1. Captan	55

4.3.2.2. Thiamethoxam.....	57
4.3.2.3. Metalaxyl	58
5. TARTIŞMA	65
5.1. Pestisit Kalıntılarını Azaltıcı Uygulama Denemeleri.....	65
5.2. Pestisit Degradasyon Ürünlerinin Belirlenmesi	71
6. SONUÇ	73
7. KAYNAKLAR	75
ÖZGEÇMİŞ	



SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler

%	Yüzde
A	Amper
Atm	Atmosfer basınç
f	frekans
G	Genlik
kHz	Kilohertz
K _{ow}	Octanol-Water Partition Coefficient (Oktanol-Su Dağılım Katsayısı)
kV/cm	Kilovolt / santimetre
L	litre
mA	Miliamper
mg/kg	Miligram / kilogram
mg/L	Miligram / litre
ml/da	Mililitre / dekar
µs	Mikrosaniye
MgSO ₄	Magnezyum Sülfat
Na Citrate	Sodyum Sitrate
NaCl	Sodyum Klorür
ppb	parts per billion (milyarda bir kısım)
ppm	parts per million (milyonda bir kısım)
V	Volt
vd.	ve diğerleri

Kısaltmalar

ACL	Asetonitril
ADI	Acceptable Daily Intake (Günlük Kabul Edilebilir Alım Miktarı)
DDT	Dikloro Difenil Trikloroetan
DDVP	Dimethyl 2,2-dichlorovinyl phosphate
DEE	Diethyl-ethyl
DNA	Deoksiribo Nükleik Asit
EC	Emulsifiable concentrate (Emülsiyon Konsantre)
EFSA	The European Food Safety Authority (Avrupa Gıda Güvenliği Otoritesi)
EPA	US Environmental Protection Agency (Amerika Birleşik Devletleri Çevre Koruma Ajansı)
EPPO	European and Mediterranean Plant Protection Organization (Avrupa ve Akdeniz Bitki Koruma Teşkilatı)
g/L	gram / litre
FAO	Food and Agriculture Organization of the United Nations (Birleşmiş Milletler Gıda ve Tarım Örgütü)
GC-ECD	Gas Chromatography-Electron Capture Dedector (Gaz Kromatografisi-Elektron Yakalayıcı Dedektör)
GC-MS/MS	Gas Chromatography Tandem Mass Spectrometry (Gaz Kromatografisi-Kütle/Kütle Spektrometresi)

HCL	Hidroklorik asit
IS	Internal Standard
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry (Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği)
LOD	Limit of Dedection (Tespit Limiti)
LOQ	Limit of Quantification (Tayin Limiti)
MRL	Maximum Residue Limit (Maksimum Kalıntı Düzeyi)
PCB	Polychlorinated Biphenyl (Poliklorlu Bifenil)
PSA	Primary Secondary Amine
QuEChERS	“Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged ve Safe” kelimelerinin baş harflerinden oluşan, gıdalarda pestisit kalıntılarının analizi için kullanılan metot.
RSD	Relative Standard Deviation (Bağıl Standart Sapma)
USB	Ultrasonik Su Banyosu
USİ	Ultrasonik İşlemci
UV	Ultraviole
WG	Wettable Granul (Islanabilir Granül)
WHO	World Health Organization (Dünya Sağlık Teşkilatı)
WP	Wettable Powder (Islanabilir Toz)

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. 2009-2014 yılları arasında Türkiye, Avrupa Birliği ülkeleri ve Dünya çapında domates üretim miktarları (ton/yıl)	2
Şekil 1.2. 2009-2014 yılları arasında Türkiye, Avrupa Birliği ülkeleri ve Dünya çapında marul üretim miktarları (ton/yıl)	3
Şekil 2.1. Temel pestisit sınıflarının dünya çapındaki tüketim oranları (%)	5
Şekil 2.2. Temel pestisit sınıflarının 2015 yılında Türkiye çapındaki tüketim oranları (%)	6
Şekil 2.3. Etken madde bazında Avrupa Birliği ülkeleri ve Türkiye pestisit kullanım miktarlarının karşılaştırılması (ton/yıl)	7
Şekil 2.4. Çeşitli ses dalgalarının frekans aralıklarının gösterimi.....	12
Şekil 2.5. Örnek bir ultrasonik işlemci ve çeşitli ebatlarda ultrasonik banyolar	13
Şekil 2.6. Akustik kavitasyonun sönümlenirken materyalde açığa çıkardığı etki	14
Şekil 2.7. Captan moleküler yapısı	20
Şekil 2.8. Thiamethoxam moleküler yapısı	21
Şekil 2.9. Metalaxyl moleküler yapısı	22
Şekil 2.10. Diethatyl-ethyl (DEE) moleküler yapısı	22
Şekil 3.1. Elektroliz hücresine elektrik akımı uygulanan şekli	30
Şekil 3.2. Ultrases ve elektrik akımının birlikte uygulanışı (elektrosonikasyon)	31
Şekil 4.1. Araştırma konusu pestisitlere ait örnek bir kromatogram	35
Şekil 4.2. Captan pestisiti için elde edilen kalibrasyon eğrisi.....	36
Şekil 4.3. Thiamethoxam pestisiti için elde edilen kalibrasyon eğrisi	36
Şekil 4.4. Metalaxyl pestisiti için elde edilen kalibrasyon eğrisi.....	37
Şekil 4.5. Yüksek konsantrasyon model sistemde (1558,44 ppb) gerçekleştirilen denemeler ile elde edilen captan degradasyon oranları (%).....	39
Şekil 4.6. Düşük konsantrasyon model sistemde (57,14 ppb) gerçekleştirilen denemeler ile elde edilen captan degradasyon oranları (%).....	40
Şekil 4.7. Yüksek konsantrasyon model sistemde (1190,95 ppb) ultrasonik su banyosu destekli elektrosonikasyon uygulaması ile elde edilen thiamethoxam degradasyon oranları (%)	41
Şekil 4.8. Yüksek konsantrasyon model sistemde (1190,95 ppb) elektrik akımı uygulaması ile elde edilen thiamethoxam degradasyon oranları (%)	41
Şekil 4.9. Yüksek konsantrasyon model sistemde (1190,95 ppb) ultrasonik işlemci destekli elektrosonikasyon uygulaması ile elde edilen thiamethoxam degradasyonları (%)	42
Şekil 4.10. Düşük konsantrasyon model sistemde (65,83 ppb) gerçekleştirilen denemeler ile elde edilen thiamethoxam degradasyon oranları (%)	43
Şekil 4.11. Yüksek konsantrasyon model sistemde (1985,69 ppb) ultrasonik su banyosu destekli elektrosonikasyon uygulaması ile elde edilen metalaxyl degradasyon oranları (%)	44
Şekil 4.12. Yüksek konsantrasyon model sistemde (1985,69 ppb) ultrasonik işlemci destekli elektrosonikasyon uygulaması ile elde edilen metalaxyl degradasyonları (%)	44
Şekil 4.13. Yüksek konsantrasyon model sistemde (1985,69 ppb) elektrik akımı uygulaması ile elde edilen metalaxyl degradasyon oranları (%)	45
Şekil 4.14. Düşük konsantrasyon model sistemde (82,35 ppb) gerçekleştirilen denemeler ile elde edilen metalaxyl degradasyon oranları (%)	46

Şekil 4.15. Domates numunelerinde ultrasonik su banyosu destekli elektrosonikasyon uygulamaları ile elde edilen captan degradasyon oranları (%)	47
Şekil 4.16. Domates numunelerinde ultrasonik işlemci destekli elektrosonikasyon uygulamaları ile elde edilen captan degradasyonları (%)	48
Şekil 4.17. Domates numunelerinde elektrik akımı uygulaması ile elde edilen captan degradasyon oranları (%).....	49
Şekil 4.18. Domates numunelerinde ultrasonik işlemci destekli elektrosonikasyon uygulamaları ile elde edilen thiamethoxam degradasyon oranları (%).....	50
Şekil 4.19. Domates numunelerinde elektrik akımı uygulamaları ile elde edilen thiamethoxam degradasyon oranları (%)	51
Şekil 4.20. Domates numunelerinde ultrasonik su banyosu destekli elektrosonikasyon uygulamaları ile elde edilen thiamethoxam degradasyon oranları (%)	52
Şekil 4.21. Domates numunelerinde ultrasonik işlemci destekli elektrosonikasyon uygulamaları ile elde edilen metalaxyl degradasyon oranları (%).....	53
Şekil 4.22. Domates numunelerinde elektrik akımı uygulamaları ile elde edilen metalaxyl degradasyon oranları (%)	54
Şekil 4.23. Domates numunelerinde ultrasonik su banyosu destekli elektrosonikasyon uygulamaları ile elde edilen metalaxyl degradasyon oranları (%)	54
Şekil 4.24. Marul numunelerinde ultrasonik işlemci destekli elektrosonikasyon uygulamaları ile elde edilen captan degradasyon oranları (%)	55
Şekil 4.25. Marul numunelerinde elektrik akımı uygulamaları ile elde edilen captan degradasyon oranları (%)	56
Şekil 4.26. Marul numunelerinde ultrasonik su banyosu destekli elektrosonikasyon uygulamaları ile elde edilen captan degradasyon oranları (%)	57
Şekil 4.27. Marul numunelerinde ultrasonik işlemci destekli elektrosonikasyon uygulamaları ile elde edilen thiamethoxam degradasyon oranları (%).....	58
Şekil 4.28. Marul numunelerinde elektrik akımı uygulamaları ile elde edilen thiamethoxam degradasyon oranları (%)	59
Şekil 4.29. Marul numunelerinde ultrasonik su banyosu destekli elektrosonikasyon uygulamaları ile elde edilen thiamethoxam degradasyon oranları (%).....	60
Şekil 4.30. Marul numunelerinde ultrasonik işlemci destekli elektrosonikasyon uygulamaları ile elde edilen metalaxyl degradasyon oranları (%).....	61
Şekil 4.31. Marul numunelerinde elektrik akımı uygulamaları ile elde edilen metalaxyl degradasyon oranları (%)	62
Şekil 4.32. Marul numunelerinde ultrasonik su banyosu destekli elektrosonikasyon uygulamaları ile elde edilen metalaxyl degradasyon oranları (%).....	62

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1. Pestisitlerin insan sağlığına karşı olumsuz etkileri	8
Çizelge 2.2. Pestisit kalıntılarının uzaklaştırılmasında kullanılan yöntemler	10
Çizelge 2.3. Marullarda kullanılabilen, ruhsatlandırılmış bitki koruma ürünleri	19
Çizelge 2.4. Domateslerde kullanılabilen, ruhsatlandırılmış bitki koruma ürünleri	20
Çizelge 2.5. Türkiye'de kullanımına izin verilen pestisitlerin kabul edilebilir en yüksek kalıntı limitleri (MRL)	23
Çizelge 3.1. Çalışmada kullanılan referans standart maddeler ve özellikleri	24
Çizelge 3.2. Analizlerde kullanılan kimyasal maddeler ve özellikleri	25
Çizelge 3.3. Araştırma konusu pestisitlerin ticari preparatları ve bazı özellikleri	26
Çizelge 3.4. Pestisit çözeltisinde kullanılan ticari preparat miktarları	27
Çizelge 3.5. Pestisit kalıntılarını azaltıcı uygulamalara ait deneme planı	29
Çizelge 3.6. GC-ECD için uygulanan enstrümental analiz şartları	33
Çizelge 3.7. GC-MS için uygulanan enstrümental analiz şartları	34
Çizelge 4.1. Çalışma konusu olan pestisitlere ait analitik performans test sonuçları	38
Çizelge 4.2. Kalıntı azalışı açısından en verimli uygulamalar ve bu uygulamalara ait giderim oranları	63
Çizelge 5.1. Denemeler sonucunda elde edilen degradasyon oranları (%)	66
Çizelge 5.2. Denemeler sonucunda elde edilen sinerjist etkiler (%)	66

1. GİRİŞ

Pestisit olarak adlandırılan tarım ilaçları, istenmeyen bitki ve canlıları kontrol altında tutmak veya önlemek amacıyla yararlanılan aktif maddeler ve bu maddelerin değişik formülasyonları olarak bilinmektedir. Hastalık ve zararlı etkilerinden koruyucu fonksiyonunun yanı sıra pestisitler; bitki gelişmesini düzenleyici (BGD), rutubet çekici (desikant) ve yaprak dökülmesini sağlayıcı (defoliant) özelliklerinden dolayı da kullanılabilirler. Elde edilen etki açısından kimyasal bir madde, biyolojik bir ajan, antimikrobiyal bir madde veya herhangi bir madde pestisit olarak tanımlanabilmektedir. Günümüzde etkinlikleri tespit edilmiş aktif maddeler tanımlanıp kullanılmadan önce arsenik, kükürt ve nikotin gibi kimyasal bileşiklerin; ilerleyen zamanlarda ise civa ve kurşun gibi metal bileşiklerinin tarımsal üretimde bazı hastalık ve zararlılara karşı kullanıldığı bilinmektedir.

Genel olarak zirai ilaç yapımında kullanılan aktif maddeler, bazı yardımcı maddeler ile karıştırılarak kullanılmaktadır. Bu karışımlar formülasyon şeklinde olup formülasyonlar bitki koruma ürünleri olarak adlandırılmaktadır. Formülasyon uygulamanın amacı daha emniyetli ve daha ekonomik kullanım sağlamaktır. İlaç formülasyonunun içinde; etken maddeler/aktif maddeler, yardımcı maddeler, emülgatörler ve dolgu maddeleri bulunabilmektedir.

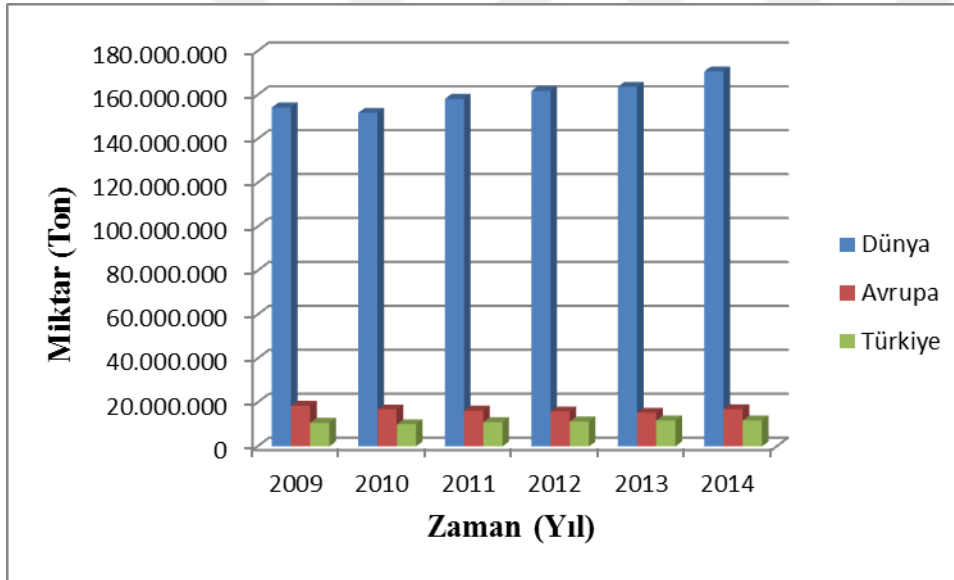
Pestisitler tarımsal mücadelede önemli bir yer tutmaktadır. Karşılaşılan hastalık ve zararlıların oluşturduğu kayıplar ve bitki gelişimindeki problemler tarımsal üretimde pestisitlerin kullanılmasını gerekli kılmaktadır. Pestisit uygulaması, diğer mücadele yöntemlerine kıyasla tatbik etmesi kolay, etkisini hızlı bir şekilde gösteren ve nispeten daha ekonomik yöntemlerden olduğu için bunların üreticiler tarafından zirai üretimde kabul görmüş, elzem girdilerden olduğu söylenebilmektedir. Bununla birlikte sürekli artan nüfusa paralel olarak daha fazla üretim yapma isteği içinde bulunduğumuz tarımsal üretim sisteminde pestisit kullanımının daha da yaygınlaşmasına neden olmaktadır.

Yetiştirme sırasında kullanılan pestisitler sebzelere nüfuz ederek pestisit kalıntılarına sebep olmaktadır. Gıda güvenliği açısından risk teşkil eden kalıntılar, gıdalarda tespit edilen zirai ilaç konsantrasyonunun ne kadar fazla oranda sınır değerlerinin üzerinde bulunduğu ile ilişkilidir. Çeşitli toksikolojik çalışmalar neticesinde belli oranlarda varlığına müsaade edilmiş bileşiklerin bahsedilen sınır değerleri Maksimum Kalıntı Limitleri (MRL) olarak bilinmektedir. Pestisit kalıntı düzeyleri MRL değerlerinin üzerine çıktıkça risk artmakta ve olumsuz sağlık etkilerinin ortaya çıkma ihtimali giderek güçlenmektedir. Bu kalıntıların kanserojen, mutajen ve teratojen özellikleriyle uzun vadede insan sağlığı açısından ciddi oranda tehdit oluşturduğu bildirilmektedir (Bkz. Çizelge 2.1).

Yaş meyve ve sebzelerdeki pestisit kalıntılarının yıkama, kabuk soyma, haşlama gibi işlemler neticesinde büyük oranda uzaklaştırılabildiği bilinmektedir (Bajwa ve Sandhu 2014). Fakat marulun tamamen, domatesin ekseriyetle olmak üzere herhangi bir işleme tabi tutulmadan taze tüketimleri bu sebzelerdeki pestisit kalıntılarını halk sağlığı açısından önemli bir noktaya taşımaktadır.

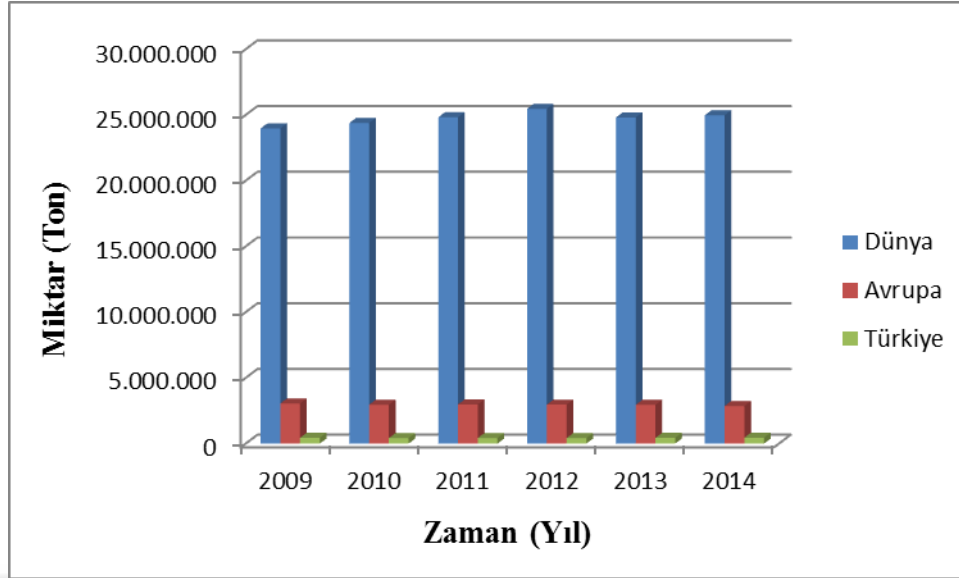
Bu noktada risk değerlendirmesi konusu ile alakalı MRL gibi önem taşıyan başka bir değer olan Kabul Edilebilir Günlük Alım Miktarı'ndan (ADI) bahsetmenin faydalı olacağı düşünülmektedir. Birtakım toksikolojik testler ve hayvan deneyleri sonucunda ortaya konan ADI değerleri, söz konusu gıdanın günlük tüketim miktarına bağlı olarak vücuda alınan kimyasal madde konsantrasyonuna sınırlama getiren tavsiye niteliğindeki limitlerdir.

Domates (*Lycopersicon esculentum*), dünyada en çok üretilen, ülkemizde ise en çok üretilen ve tüketilen ürünler arasında olmakla birlikte, gıda sanayinde çeşitli kullanım alanlarına sahip *Solanaceae* ailesinden bir türdür (Keskin ve Gül 2004). Birleşmiş Milletler Gıda Tarım Örgütü (FAO) verilerine göre dünyada 2014 yılı içerisinde yaklaşık 171 milyon ton domates üretimi gerçekleşmiştir. Aynı yılın değerleri ile kıyaslandığında 11 milyon 850 bin ton üretim miktarı ile dünya üretiminin yaklaşık %7'si Türkiye tarafından karşılanmıştır (FAOSTAT 2017). Şekil 1.1'de domates yıllık üretim miktarları Dünya, Avrupa Birliği ülkeleri ve Türkiye açısından kıyaslanmıştır. Şekil 1.1 incelendiğinde Türkiye'nin domates üretiminin tüm Avrupa Birliği üyesi ülkelerin toplam üretim hacmine yakın düzeyde gerçekleşmiş olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 1.1. 2009-2014 yılları arasında Türkiye, Avrupa Birliği ülkeleri ve Dünya çapında domates üretim miktarları (ton/yıl) (FAOSTAT 2017)

Bir diğer önemli sebze olan marul (*Lactuca Sativa var. longifolia*) da sıklıkla tüketilen sebzeler arasındadır. FAO verilerine göre 2014 yılı içerisinde dünyadaki toplam marul üretimi 24.976.318 ton olarak gerçekleşmiştir. Aynı yıl içerisinde Türkiye'de marul üretiminin ise 451.485 ton olduğu tespit edilmiştir (FAOSTAT 2017). Konuyla ilgili grafiksel gösterim Şekil 1.2'de sunulmuştur.



Şekil 1.3. 2009-2014 yılları arasında Türkiye, Avrupa Birliği ülkeleri ve Dünya çapında marul üretim miktarları (ton/yıl) (FAOSTAT 2017)

Domates ve marul gibi günlük tüketim sıklığı yüksek olan gıdalarda pestisit kalıntılarının olumsuz etkileri insan sağlığı açısından daha fazla risk oluşturmaktadır. Bu nedenle pestisit kalıntılarını mümkün olan en fazla oranda MLR değerinin altına düşürülmesi gıdaların pestisit güvenliğinin sağlanmasında arzu edilen temel husustur.

Pestisit kalıntılarını uzaklaştırma yöntemleri konusunda yıkama, kabuk soyma, doğrama, ısıl işlem uygulama ve diğer geleneksel yöntemlerin yanı sıra son zamanlarda üzerinde sıkça çalışmalar yapılan ozon uygulaması, fenton prosesi, ultrases uygulaması, elektrik akımı uygulaması, ultraviyole uygulaması gibi yenilikçi yöntemler literatürde yer almaktadır. Bu çalışmalardan ultrases uygulaması sistemde akustik kavitasyonlar ve serbest radikaller oluşturarak kimyasal bağların kırılmasını teşvik etmektedir. Elektrik akımı ise kimyasal bileşiklerin bağ yapılarındaki elektronların enerji seviyelerini değiştirerek bileşiklerde oksidasyon ve redüksiyon reaksiyonlarının gerçekleşmesine neden olmaktadır.

Ultrases ve elektrik akımının eş zamanlı uygulanması ile ortaya çıkan teknik elektrosonikasyon olarak adlandırılmaktadır. Farklı yöntemlerin birlikte kullanılması ile çeşitli sinerjist etkilerin elde edilebildiği bilinmektedir (Farooq vd 2008, Jawale ve Gogate 2017). Bu yüzden elektrik akımı ve ultrases uygulamalarından ayrı ayrı elde edilen verimlerin elektrosonikasyon işlemi sayesinde artırılabilirliği düşünülmüştür.

Bu çalışmada elektrosonikasyon etkisiyle sebzeleri, insan sağlığı açısından daha güvenli bir hale getirebilecek pratik bir yöntemin geliştirilmesi amaçlanmıştır. Pestisit güvenliğinin sağlanmasının yanı sıra ürünlerin bilinen karakteristik özelliklerinin maksimum seviyede tutulması ve bu sayede tüketici beklentilerinin çok yönlü olarak karşılanmasını sağlamak hedeflenmiştir.

Elektrosonikasyon işlemiyle elde edilen sonuçlar, hazır yemek sektörü, otel ve lokantalarda salata yapımında kullanılan sebzelerin güvenilir olarak temizlenebilmesinin yanı sıra marketlerde yavaş yavaş yer almaya başlayan hazır salata/yeşilliklerin sağlık açısından daha güvenli bir şekilde sunulmasının önünü açacaktır. Sebzelere zarar vermeden pestisit güvenliğini sağlayabilen bir yöntem, tüm dünyada kabul görme potansiyeline sahip bir yöntemdir.

Ülkemizde gıda güvenliği en önemli gıda problemlerinden birisi kabul edilmekte olup bu başlık ile çeşitli projelere çağrılar açılmakta ve teorik bilgilerin endüstriye aktarılması teşvik edilmektedir. Mevcut metotlara göre daha üstün olması beklenen böyle bir metot ile uygulanabilirliği kolay, etkin ve basit bir yöntemin geliştirilmesi planlanmıştır. Yeterli olgunluğa erişmesiyle bu yöntemin patentlenerek sanayiye aktarılabilmesinin yolları araştırılacaktır. Dolayısıyla yeni bir teknolojinin bu alanda kullanımı açısından da ülkemiz gıda sanayine önemli katkılar sağlayacağı düşünülmektedir.



2. KURAMSAL BİLGİLER VE KAYNAK TARAMALARI

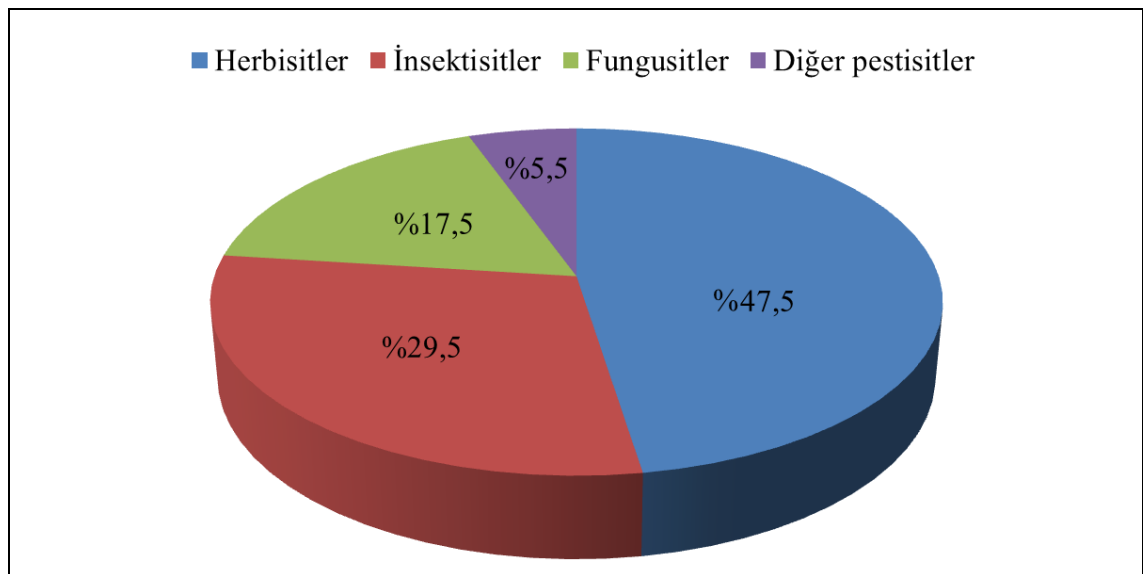
2.1. Pestisitler, Pestisitlerin Kullanımı ve Sağlık Etkileri

Günümüzde farklı etkilere sahip çok çeşitli pestisitler kullanılmaktadır. Etki ettiği canlı türüne göre pestisitleri çeşitli sınıflara ayırmak mümkündür. İnsektisitler (böcek ve haşere öldürücü), fungusitler (funguslar yani mantar öldürücü), herbisitler (yabancı ot öldürücü), mollusisitler (salyangoz, sümüksü böcek gibi yumuşakça öldürücü), rodentisitler (fare vb. kemirgen öldürücü), nematisitler (nematod öldürücü), akarisitler (kırmızı örümcek ve diğer akarları öldürücü), avisitler (kuş öldürücü), afisitler (yaprak biti öldürücü), bakterisitler (bakteri öldürücü), algisitler (alg öldürücü) ve slaymisitler (salgı üreten canlı öldürücü) şeklinde pestisitleri gruplandırmak mümkündür.

Avrupa Komisyonu veritabanından elde edilen bilgiye göre hâlihazırda kullanımda olan 496 adet pestisit aktif maddesi bulunmaktadır (EC 2017). Pestisit aktif maddelerinin değişik formülasyonlarından oluşan 50 binin üzerinde zirai ilaç geliştirildiği bildirilmiştir (EPPO 2015).

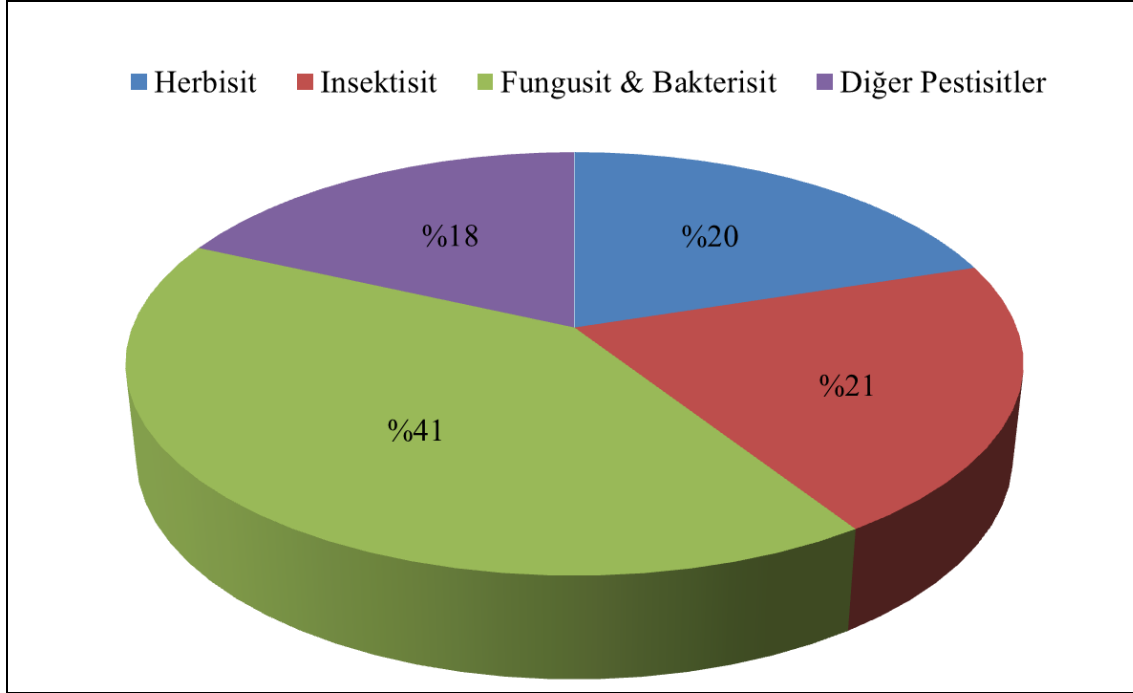
Tarım ilaçlarının, mücadele yöntemleri içerisinde %95 üzerinde bir paya sahip olduğu ifade edilmektedir (Tiryaki 2010). Önceki yıllara ait pestisit satışları incelendiğinde; küresel pestisit satışlarının 2000-2010 yılları arasında %289 oranında bir yükselme gösterdiği gözlenmektedir (Rojas 2014).

Dünya genelinde pestisit tüketiminin yılda yaklaşık 2 milyon ton olduğu ifade edilmektedir (De vd 2014). Kullanım oranlarına göre temel pestisit gruplarının dağılımı incelendiği zaman dünyada en fazla %47,5 oranı ile herbisitlerin, ardından %29,5 oranı ile insektisitlerin, %17,5 oranı ile fungusitlerin ve %5,5 oranı ile diğer pestisitlerin kullanıldığı tespit edilmiştir (De vd 2014). İfade edilen değerler daire grafiği ile Şekil 2.1’de sunulmuştur.



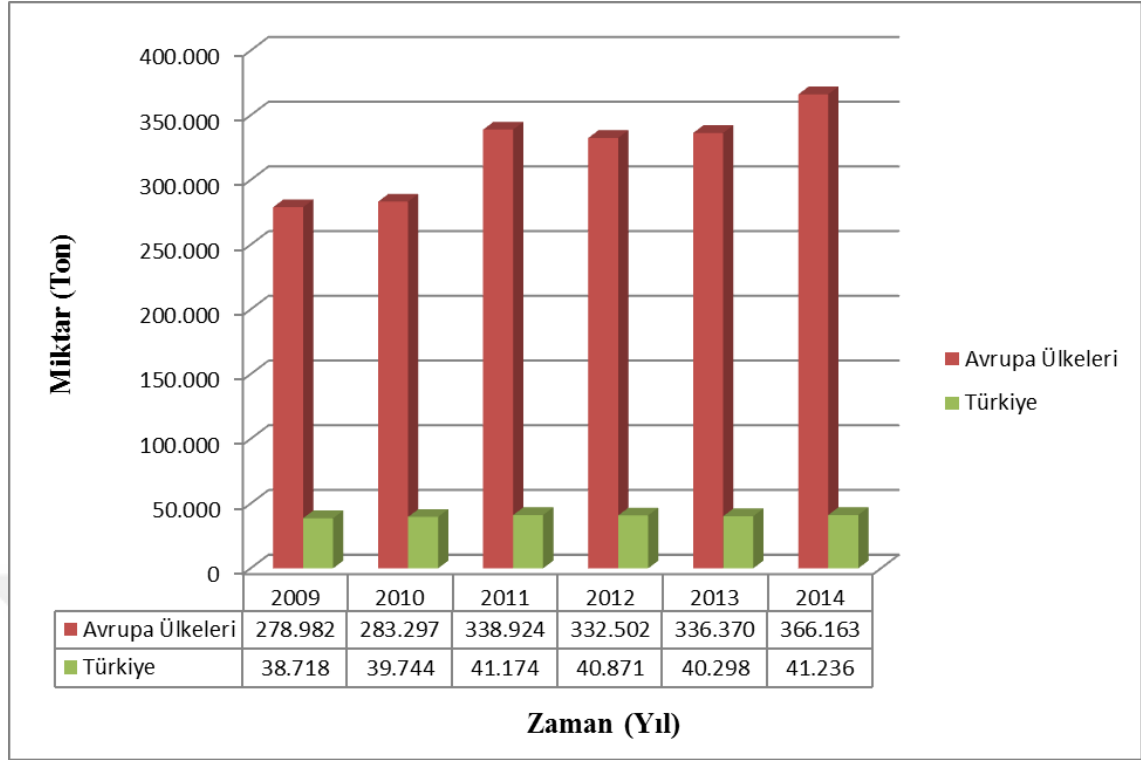
Şekil 2.1. Temel pestisit sınıflarının dünya çapındaki tüketim oranları (%) (De vd 2014)

Türkiye İstatistik Kurumu'nun 2015 yılı verilerine göre 15 bin 984 ton ile Türkiye'de en fazla fungusit & bakterisit grubunun kullanıldığı, bu değerın kullanılan toplam pestisit miktarının %41 oranına tekabül ettiği tespit edilmiştir. Ardından %21 kullanım oranı ile insektisitlerin ve %20 kullanım oranı ile herbisitlerin tarımsal mücadelede yer aldığı gözlenmiştir. Pestisit sınıflarına ait söz konusu kullanım oranları daire grafiği şeklinde Şekil 2.2'de sunulmuştur.



Şekil 2.2. Temel pestisit sınıflarının 2015 yılında Türkiye çapındaki tüketim oranları (%) (TUIK 2017)

Birleşmiş Milletler Gıda ve Tarım Örgütü (FAO) kaynaklarına göre Şekil 2.3'de görüldüğü gibi 2014 yılı içerisinde etken madde bazında kullanılan pestisit miktarının Türkiye'de 41.236 ton, Avrupa Birliği ülkelerinde toplam 366.163 ton olduğu tespit edilmiştir (FAOSTAT 2017).



Şekil 2.3. Etken madde bazında Avrupa Birliği ülkeleri ve Türkiye pestisit kullanım miktarlarının karşılaştırılması (ton/yıl) (FAOSTAT 2017)

Dünya çapında pestisit kullanım istatistikleri incelendiği zaman veriler ışığında tarımsal üretimde pestisit kullanımının kolay vazgeçilebilir bir uygulama olduğu söylenememektedir.

Pestisitlerin her ülkede farklı otoriteler tarafından deklare edilmiş MRL değerleri bulunmaktadır. Meyve ve sebzelerdeki pestisit düzeyinin kabul edilebilir değerlerin üzerine çıkmaması için birtakım kriterlere uyulması gerekmektedir. Bu kriterler; önerilen doz, önerilen uygulama şekli, önerilen uygulama alanı ve önerilen bekleme süresi olarak özetlenebilir. Türkiye’de MRL değerleri ile ilgili söz sahibi kuruluş *Gıda, Tarım ve Hayvancılık Bakanlığı* bünyesindeki *Gıda ve Kontrol Genel Müdürlüğü*’dür.

Önerilen dozda kullanılan pestisitler hasata kadar olan süreçte rüzgar, güneş ışığı ve sıcaklık gibi etkilerle belli oranda parçalanmaktadır. Bu durum üründe oluşabilecek istenmeyen düzeyde bir kalıntı oluşumunun önüne geçmektedir. Bununla birlikte gerek pestisit konusunda yeterli bilinç oluşmaması gerek ise ticari kaygılar nedeniyle pestisitlerin bitkide ve toprakta kalış süresi kimi zaman göz ardı edilmekte ve ürünlerde kalıntı problemi oluştuğu gözlenmektedir.

Tarımsal ürünlerde oluşan pestisit kaynaklı kalıntıların insan sağlığına karşı olumsuz etkileri birçok çalışmaya konu olmuştur. Söz konusu etkiler Çizelge 2.1’de özetlenmiştir.

Çizelge 2.1. Pestisitlerin insan sağlığına karşı olumsuz etkileri

AKUT ETKİLER	
Alerjik reaksiyonlar	<i>Fukuyama vd 201</i>
Zehirlenme	<i>Walton 2016, Dandapani 2003, Cha vd 2014</i>
Ölüm	<i>Osborne 2017, Cha vd 2014</i>
KRONİK ETKİLER	
DNA tahribatı ve kanser	<i>Hreljac 2008, Rodríguez 2017</i>
Doğumsal bozukluklar	<i>Heeren vd 2003, Winchester v 2009</i>
Öğrenme güçlüğü, hafızada zayıflama	<i>Koger vd. 2005, Farahat vd 2003</i>
Dikkat eksikliği ve hiperaktivite	<i>Wagner-Schuman vd 2015</i>
Nörodavranışsal bozukluklar	<i>Baldi vd. 2001, Farahat vd 2003</i>
Enzimsel tahribat ve Parkinson hastalığı	<i>Hancock vd 2008, Betarbet vd 2000, Altuntas vd 2004</i>
Kan hücreleri, karaciğer ve böbrekler üzerine olumsuz etkileri	<i>Hu vd 2015, Dahamna vd 2004</i>
Fertilite üzerindeki istenmeyen etkiler	<i>Bretveld vd 2006, Saadi ve Abdollahi 2012</i>

Pestisit denilince akla ilk gelen kimyasal madde olan DDT (*Dikloro Difenil Trikloroetan*), 1972 yılında Amerika Birleşik Devletleri'nde, 1986 yılında Birleşik Krallık'ta ve nihai olarak 2001 yılında Stockholm Sözleşmesi kararınca tüm dünyada yasaklanmış olmasına rağmen günümüzde hala DDT kalıntılarına rastlanabilmektedir. Çin Halk Cumhuriyeti Chaohu Gölü ve ekosistemi üzerinde yapılan bir araştırmada tarımsal amaçlı kullanılmış DDT pestisitinin bölge için ciddi tehdit oluşturduğu bildirilmektedir (Liu vd 2016).

Senegal Cumhuriyeti Niayes bölgesinde yapılan izleme çalışmalarında pestisit kullanımının kontrol altında tutulmasının ivedilikle karşılanması gereken bir durum olduğu ifade edilmiştir. 57 tanesi domates örneklerinden, 88 tanesi marul örneklerinden ve geriye kalan kısmı lahana örneklerinden oluşan 175 adet materyal ile çalışılmıştır. Gerçekleştirilen kromatografik analizler sonucunda domates örneklerinin %65'inde, marul örneklerinin %71'inde ve lahana örneklerinin %93'ünde en az bir veya daha fazla pestisit kalıntısı tespit edildiği ifade edilmiştir. İzlenen pestisitler arasında en fazla dicofol, chlorpyrifos, DDT, dimethoate ve λ -cyhalothrin kalıntılarının tespit edildiği,

her sebze grubunun en az %35'inde bu kalıntılara rastlandığı ortaya konmuştur (Diop vd 2016).

Fransa'nın 5 farklı bölgesinden elde edilen polen numunelerinde pestisit kalıntıları açısından 3 yıl boyunca izleme çalışmaları sürdürülmüştür. Arı kovanlarından yılda 4 kez alınan polen numunelerinin analizi sonucunda araştırılan 36 farklı pestisit bileşiğinden 19 tanesinin kalıntılara rastlanmıştır. Çalışmada kalıntıları en fazla düzeyde tespit edilen pestisitlerin 925.0 µg/kg konsantrasyon ile coumaphos ve 487.2 µg/kg konsantrasyon ile tau-fluvalinate olduğu, imidacloprid pestisitinin ise numunelerin %69'unda tespit edildiği ifade edilmiştir (Chauzat vd 2006).

Togo Cumhuriyeti'nde 150 çiftçi ile yapılan bir anket çalışması neticesinde araştırmanın yapıldığı Togo sahil kesimlerinde pestisit uygulamasının çevre, çiftçiler ve tüketiciler açısından potansiyel risk taşıdığı ifade edilmiştir. Çalışma, farklı zamanlarda gerçekleştirilen pestisit uygulamaları arasında bulunması zorunlu minimum bekleme sürelerinin üreticiler tarafından dikkate alınmadığını ortaya koymuştur. Katılımcıların %97 oranının pestisit uygulaması sırasında kullanılması gereken alet ve ekipmanları kullanmadığı ve sadece %21 oranında katılımcının pestisit kullanımı konusunda eğitim aldığı ifade edilmiştir (Adjrah vd 2013).

2.2. Pestisit Kalıntılarının Uzaklaştırılmasında Kullanılan Yöntemler

Birçok pestisit doğası gereği inatçı bir yapıdadır ve sorunun çözümü konusunda kimi zaman geleneksel yöntemler yeterli gelmemektedir (Reddy ve Kim 2015). Problemin çözümü konusunda gıda ürününe mümkün olan en az ölçüde zarar verecek tekniklerin geliştirilmesi bilim çevrelerinin gündem maddelerindendir. Günümüzde bu konuda ortaya konulmuş pek çok alternatif yöntem bulunmakta ve bu yöntemler, içerisinde bulunduğumuz süreçte geliştirilmeye devam etmektedir. Çizelge 2.2'de pestisit kalıntılarının uzaklaştırılmasında kullanılan geleneksel ve yenilikçi yöntemler sıralanmıştır.

Çizelge 2.2. Pestisit kalıntılarının uzaklaştırılmasında kullanılan yöntemler

Geleneksel Yöntemler	
Yıkama, kabuk soyma, doğrama gibi mekanik işlemler	<i>Cengiz vd 2007, Bajwa ve Sandhu 2014, Han vd 2013, Rania vd 2013</i>
Isıl işlemler	<i>Certel vd 2012, Cengiz vd 2015, Ledford vd 1968, Cabras vd 1998, Rania vd 2013</i>
Depolama	<i>Cengiz vd 2007, Miyake vd 2002, Bajwa ve Sandhu 2014</i>
Bazı katkı maddelerinin ilavesi (asetik asit, askorbik asit gibi)	<i>Bajwa ve Sandhu 2014</i>
Kimyasal oksidasyon (klor, potasyum permanganat, kalsiyum hipoklorit gibi kimyasal maddelerin kullanımı)	<i>Chen vd 2014, Özdemir vd 2008, Hwang vd 2001</i>
Yenilikçi Yöntemler	
Ozon uygulaması	<i>Ikeuraa vd 2011, Cengiz ve Certel 2014</i>
Fenton reaktifleri ile oksidasyon	<i>Guivarch vd 2003, Özdemir vd 2008, Chen vd 2015</i>
Ultrases uygulaması	<i>Lozowicka vd 2016, Thangavadivel vd 2009, Collings vd 2010, Matouq vd 2007, Peller vd 2001</i>
Elektrik akımı uygulaması	<i>Kitous vd 2009, de Lima Leite vd 2002, Glavaški vd 2014, Souza vd 2016, Hao vd 2011, Hachami 2015, Arslan vd 2008, Bazrafshan 2016, Ghalwa vd 2015, Abdel-Gawad vd 2012, John vd 2016</i>
Ultraviyole uygulaması	<i>Shayeghi vd 2012, Nieto vd 2009</i>
Gama ışını uygulaması	<i>Dessouki vd 1999</i>
Mikrodalga uygulaması	<i>Barros vd 2013, Cheng vd 2015</i>
Mikroorganizmalar yoluyla parçalama	<i>Haia vd 2012</i>

Pestisit kalıntılarının uzaklaştırma yöntemleri konusunda yıkama, kabuk soyma, doğrama gibi mekanik işlemler temel düzeyde pestisit giderimi sağlamaktadır. Domates salçası veya konservesi üretiminde olduğu gibi domateslere ısıtma işlemi uygulandığı zaman pestisit kalıntılarında azalma görüldüğü bildirilmektedir. Asetik asit, klor gibi bileşiklerin de özellikle yıkama suyuna eklenerek yapılan uygulamalarında giderim konusunda belli oranlarda etkili olduğu bilinmektedir.

Belirtilen yöntemler giderim konusunda etkili olsa da uygulamaların etkinliği kimi zaman sınırlı düzeyde kalmaktadır. Ayrıca herhangi bir işlem görmeden taze tüketilecek meyve ve sebzelerde bu uygulamalar kimi zaman ürünün renk, tat, koku gibi duysal özelliklerinde ve besinsel değerlerinde olumsuz etkilere neden olabilmektedir. Bu yüzden son zamanlarda yenilikçi yöntemler olarak adlandırılabileceğimiz birtakım uygulamalar pestisit giderimi konusunda çalışmalara konu oluşturmaktadır.

Yenilikçi yöntemlerden ozon reaktif bir maddedir ve birçok organik bileşenle tepkimeye girebilme yeteneğine sahiptir. Oksidasyon yeteneği oldukça güçlü olan bu bileşik pestisitleri okside ederek zararsız bileşikler haline dönüştürmektedir.

Fenton reaktifleri olarak bilinen hidrojen peroksit ve demir tuzları karışımları da benzer bir mekanizma ile pestisitleri uzaklaştırmaktadır. Fenton prosesinde önceden optimize edilen pH değerinde hidroksil radikallerinin oluşumu sağlanarak birçok kompleks reaksiyon zinciri başlatılmaktadır (Babuponnusamia ve Muthukumar 2014). Bileşiklerin oksidasyonu ve arkasından okside olan bileşiklerin koagülasyonu şeklinde ilerleyen bir mekanizma gerçekleşmektedir (Ozdemir vd 2008).

Ultrases ve elektrik akımı uygulamaları bir sonraki bölümde ayrı bir başlık halinde incelenecektir. (Bkz. “2.3. *Ultrases ve Elektrik Akımı Tekniklerinin Literatürdeki Yeri*”).

Ultraviyole uygulaması pestisitler tarafından kontamine olmuş yer altı ve yer üstü sularının detoksifikasyonunda sıklıkla kullanılmaktadır. İhtiyaca göre belirlenen güçte ve sayıda ultraviyole (UV) lambalarının reaksiyon ortamına yerleştirilerek çalışılan numunenin belli bir dalga boyu aralığına sahip ışınlar maruz bırakılması ile gerçekleştirilmektedir. Bu sayede reaksiyon ortamında birçok serbest radikal oluşturularak pestisitlerin dekompozisyonu sağlanmaktadır. Gerekli önlemler alındığı takdirde oldukça güvenli olan ve uygulaması kolay bir yöntemdir.

Belirli bir titreşim sayısına sahip atom altı parçacıkların gerçekleştirdiği elektromanyetik ışıma olarak bilinen gama ışını pestisitlerin radyolize uğramasını sağlamaktadır. Reaksiyon ortamında gama ışınları tarafından oluşturulan iyonize radyasyon etkisiyle pestisitlerde ışınsal bozunum gerçekleşmektedir.

Mikrodalga uygulamasının genellikle pestisit uzaklaştırma yöntemlerinin başarısını artırıcı etkisiyle diğer yöntemlerle kombine edilerek uygulandığı görülmektedir. UV uygulaması ve Fenton reaksiyonu gibi yöntemlerle birlikte pestisit dekompozisyonu ve mineralizasyonunun gerçekleşmesine katkı sağlamaktadır. UV ışıması ile birlikte uygulanan mikrodalga yönteminin UV ışınının fotodegradasyon etkisini artırdığı ifade edilmektedir (Barros vd 2013).

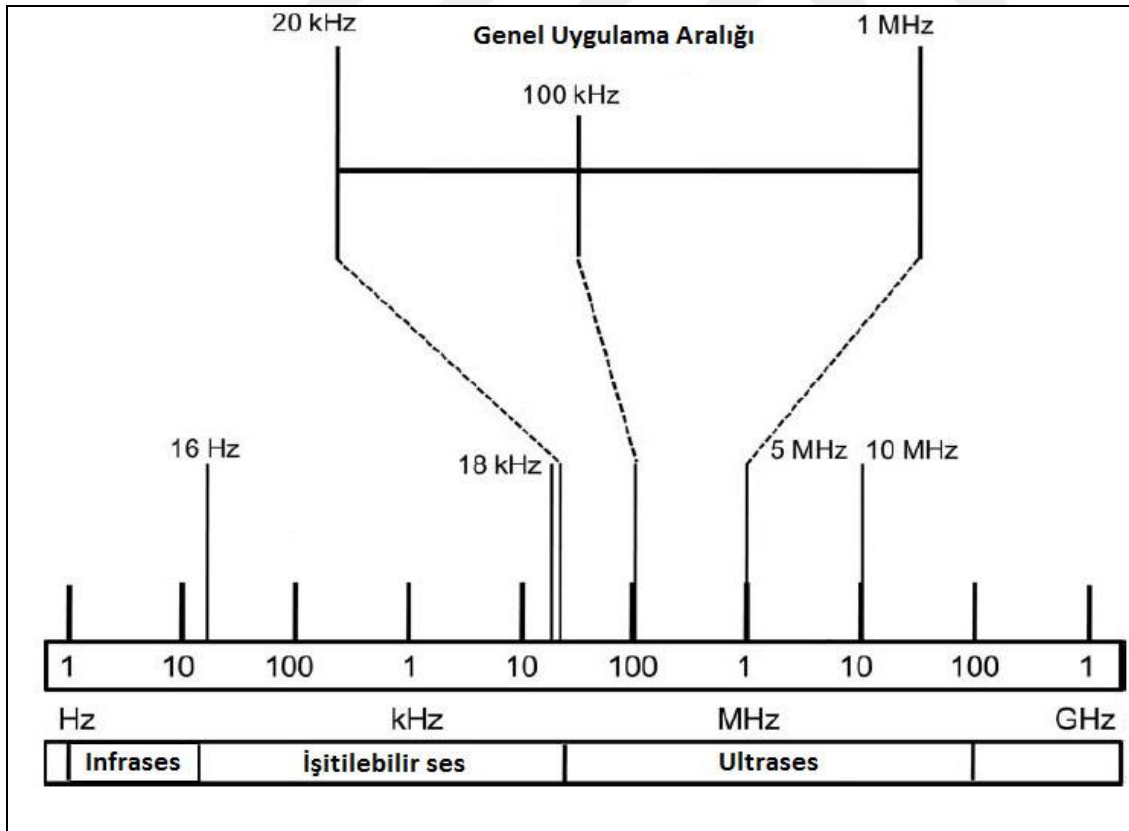
Mikroorganizmalar yoluyla parçalama yönteminde ise organik kirleticiler ile beslenen belirli birtakım bakteri ve mantar kültürleri çalışma ortamına inoküle edilerek organik kirleticilerin zararsız bileşiklere parçalanması sağlanmaktadır.

2.3. Ultrases ve Elektrik Akımı Tekniklerinin Literatürdeki Yeri

Isıl işlem yöntemleri kullanılarak gıdalar güvenli hale getirildiği zaman, gıdaların fiziksel ve besinsel değerlerinde bazı olumsuzluklar meydana gelebilmektedir. Arzu edilmeyen tekstürel değişimler ve vitamin kayıpları bu konuda başlıca örneklerdendir. Bu nedenle gıdalarda ısıl olmayan yöntemlerin uygulanabilirliği bilim insanlarının üzerinde önemle durduğu konulardan bir tanesidir. Ultrases ve elektrik akımı uygulamalarının nispeten ısıl olmayan teknikler olmalarından dolayı sebzelerin fiziksel özelliklerinde nispeten değişikliğe sebebiyet vermedikleri bilinmektedir. Dolayısıyla gıdanın söz konusu özellikleri büyük oranda korunmuş olmaktadır.

Ultrases, insanların işitebildiği 20 kHz değeri üzerindeki frekanslara sahip bir enerji biçimidir. Ultrases ile ilgili çalışmalar 1920’li yıllarda başlamış ve günümüze kadar devam etmiştir. Doğa dostu bir teknik olmasından dolayı kullanımı son 20 yıllık süreçte büyük ölçüde gelişme göstermiştir. Bu konuda en büyük etkiyi kaynak kullanımı ve atık üretimi konusunda temiz bir teknoloji olması sağlamıştır.

İnsan kulağının işitebildiği ses (audible sound) frekansı 16 Hz ile 20 kHz aralığındadır. Genel anlamda işitilebilir ses frekans aralığının altında yer alan sesler infrases (1 Hz-16 Hz), işitilebilir ses frekans aralığının üstünde yer alan sesler ultrases (20 kHz- yaklaşık 1 GHz) olarak adlandırılmaktadır. Ses olgusuna ait frekans aralıkları Şekil 2.4’te görsel olarak verilmektedir.



Şekil 2.4. Çeşitli ses dalgalarının frekans aralıklarının gösterimi (Rastogi 2011)

Çalışmalarda genellikle 20 kHz ile 10 MHz frekans aralığındaki ultrases ekipmanları kullanılmaktadır. Şekil 2.5'te görüldüğü üzere ekipmanlar, çeşitli kapasitelerde ultrasonik işlemciler veya ultrasonik banyolar şeklinde olabilmektedir.

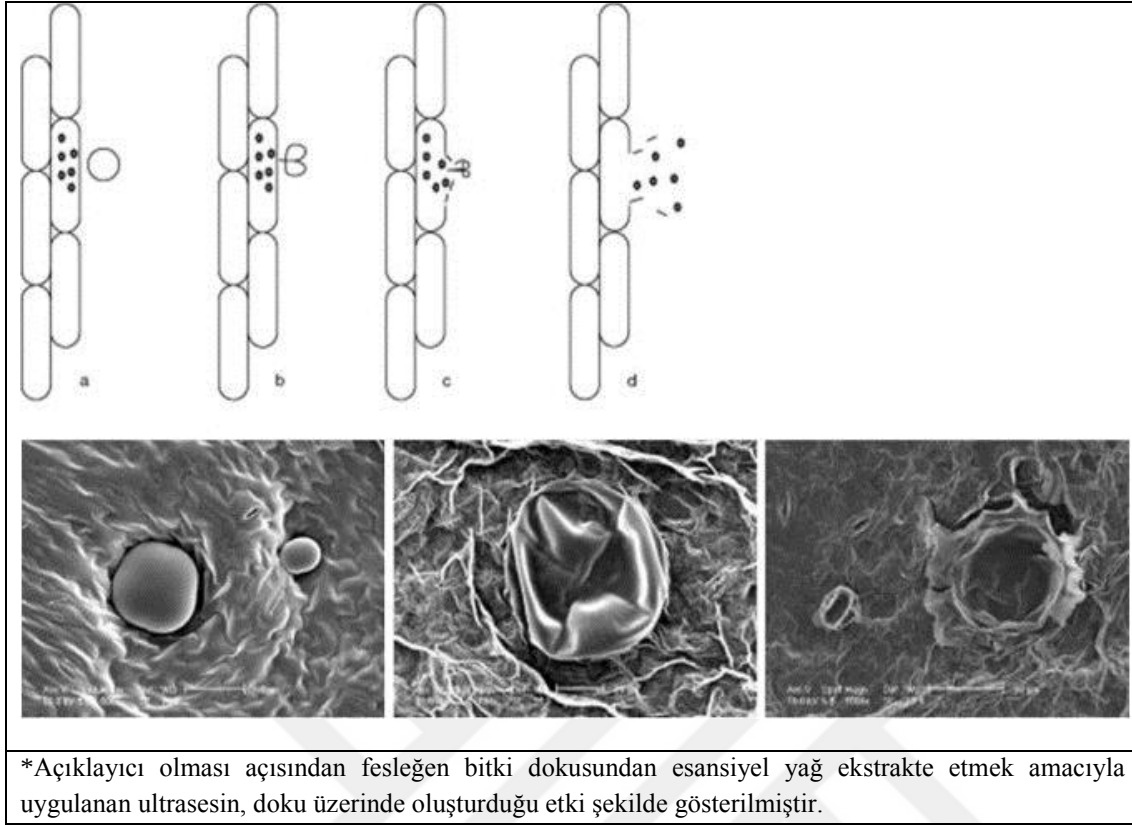


Şekil 2.5. Örnek bir ultrasonik işlemci ve çeşitli ebatlarda ultrasonik banyolar

Ultrases uygulamasının etkinliğinin değerlendirilmesinde genel olarak frekans ve genlik değerleri dikkate alınmaktadır. Ultrasesin kullanım alanı ve kullanım amacına göre frekans ve genlik değerleri belirlenmektedir. Frekans, bir saniyede gerçekleşen titreşim sayısı; genlik ise reaksiyon ortamında sıkışma ve genişleme şeklinde ortaya çıkan atmosferik basınç değişimleri olarak ifade edilmektedir (Kantas 2017, Yılmaz 2011)

Ultrases etkisiyle pestisit ve bitkisel ürün arasında meydana gelen kimyasal bağların kırılması temel olarak akustik kavitasyon olarak bilinen olgu ile gerçekleştirilmektedir. Ultrases uygulaması ile moleküller arası mesafenin giderek açılması sonucu ortamda içleri boş, çeşitli büyüklüklerde kabarcıklar oluşmaktadır. Dalga hareketinin etkisiyle bu kabarcıklar üzerinde kısmi basınçların oluşup, ardından basıncın kalkması şeklinde ilerleyen periyodik bir döngü meydana gelmektedir. Basınç değişimleri kabarcıklarda sıkışma ve genişleme hareketleri meydana getirmektedir. Genleşme sırasında belli bir hacimsel büyüklüğe ulaşan kabarcıkların içeri doğru sönmelenmesi ve bu şekilde yeni kabarcıkların oluşması akustik kavitasyon olarak tanımlanmaktadır (Kantas 2007).

Kabarcıklarda meydana gelen ani patlamalar, sıvı fazın yüksek hızla (156 m/s hızlarına varan düzeylerde) hareket etmesine bağlı olarak çarpma etkisi oluşturmaktadır (Plesset ve Chapman 1971). Oldukça yüksek sıcaklık (5000 °C) ve basınç (2000 atm) değerleri açığa çıkaran kavitasyonel kabarcıklar, kimyasal bileşik üzerinde mikromekaniksel şoklar oluşturarak pestisit parçalanmasını sağlamaktadır.



Şekil 2.6. Akustik kavitasyonun sönümlenirken materyalde açığa çıkardığı etki (Chemat vd 2011)

Kontaminasyonların giderimi hususunda ayrıca literatürde “serbest radikal teorisi” olarak bilinen bir olgudan bahsetmek bu noktada önem arz etmektedir. Bu teoriye göre; kavitasyonların patlayarak oluşturduğu yüksek sıcaklık ve basınç değerleri, suyun dissosiyasyon olarak oldukça reaktif hidrojen atomları ($H\bullet$) ve hidroksil radikallerinin ($OH\bullet$) oluşmasını sağlamaktadır. Bu iyonlar çok hızlı ve seçici olmayan bir şekilde elektronca zengin, neredeyse tüm organik bileşiklerle reaksiyona girme eğilimindedirler. Böylece gıdalara kontamine olan organik bileşikler ve inorganik maddeler okside olmakta veya indirgenmektedirler.

Ultrases destekli yıkama işlemi yapılan çilek numunelerinde 16 adet pestisit etken maddesinin %45,1 ile %91,2 arasında değişen oranlarda azalış gösterdiği tespit edilmiştir. Söz konusu pestisitler *Boscalid*, *pyraclostrobin*, *bupirimate*, *cyprodinil*, *fludioxonil*, *fenhexamid*, *folpet*, *iprodione*, *tetraconazole*, *trifloxystrobin*, *acetamiprid*, *alpha-cypermethrin*, *chlorpyrifos*, *deltamethrin*, *lambda-cyhalothrin*, *pirimicarb* etken maddelerinden oluşmaktadır. 40 kHz frekans, 2x240 W gücüne sahip ultrasonik banyo ile 1 litre suyun içerisinde 200 gram çilek numunesi olacak şekilde 5 dakika süren bir uygulama gerçekleştirilmiştir (Lozowicka vd 2016).

Çamurlu su örneğinden *DDT* uzaklaştırmak amacıyla yapılan bir çalışmada (Thangavadi vd 2009), 150 W/L gücünde ve 1,6 MHz frekansında uygulanan ultrases etkisi ile 90 dakika içerisinde %90 oranında giderim sağlandığı ifade edilmektedir. Uygulama 50 mL hacminde cam bir reaktör içerisinde 8 ppm başlangıç

konsantrasyonuna sahip 40 mL DDT çözeltisi ve 16 mm çapında ultrasonik prob ile gerçekleştirilmiştir.

Collings vd'nin (2010) kontamine toprak ve sedimentlerde ultrases etkisinin araştırıldığı çalışmalarında 1 dakikalık uygulama sonunda *Atrazine* ve *Simazine* herbisitlerinde %96 oranında giderim sağlandığı ifade edilmektedir. 45 mm çapında reaksiyon tüpünde gerçekleştirilen uygulamada 38 mm çapına sahip 1-1,5 kW gücünde sahip ultrasonik prob kullanılmıştır. 12,5 mm çapına sahip 150 W gücünde çalışan ultrasonik prob ile yapılan başka bir uygulamada poliklorlu bifenil bileşiklerinden *Arochlor-1254* degradasyonu incelenmiştir. 100 mL cam tüp içerisinde başlangıç konsantrasyonu 39 ppm olan 30 mL *Arochlor-1254* örneğine yapılan 1,5 dakikalık uygulamanın sonunda %90 oranında, 10 dakikalık uygulama sonunda %99 oranında kontaminant gideriminin sağlandığı ifade edilmektedir.

Diazinon pestisitinin ultrasonik degradasyonunun araştırıldığı bir çalışmada (Matouq vd 2007) 10 dakikalık uygulama sonunda pestisit %70 oranında çözeltiden uzaklaştırıldığı tespit edilmiştir. 44 mm iç çapında, 270 mm yüksekliğinde bir tankın alt kısmına tutturulmuş sonikatör ile 1,7 MHz frekansında ve 9.5 W gücünde ultrases dalgaları uygulanmıştır. Çalışma, başlangıç konsantrasyonu 1200 ppm olan 50 mL *Diazinon* çözeltisi ile ultrasesin oda sıcaklığında 10 dakika boyunca uygulanması ile gerçekleştirilmiştir.

600 mL kapasiteye sahip bir reaktörde yaklaşık 30 °C sıcaklıkta sabit tutulan *2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D)* herbisit çözeltisine 50 W güç ve 640 kHz frekans değerine sahip ultrases dalgaları uygulanmıştır. 0,22 mM herbisit çözeltisine 21 dakika boyunca oksijen ve argon gazı ortamında uygulanan ultrasonik etki sonucunda herbisit tamamiyle degrade edildiği ifade edilmiştir (Peller vd 2001).

Başka bir çalışmada ultrases uygulaması; hidrojen peroksit, ozon ve fenton prosesi tekniklerinin her biri ile ayrı ayrı kombine edilmiş ve sonuçlar değerlendirilmiştir. 37 °C sıcaklıkta 20 ppm başlangıç konsantrasyonuna sahip 4 L *triazophos* çözeltisi, kontinü akışlı ultrases hücresinden geçirilerek 90 dakika boyunca ultrases uygulamasına maruz bırakılmıştır. Hidrojen peroksit ile yapılan denemelerde optimum *Triazophos*/Hidrojen peroksit oranı 1/3 olarak belirlenmiş ve bu oran ile yapılan uygulama sonucunda %48,6 oranında degradasyon elde edilmiştir. Ozon ile yapılan çalışmada optimum ozon konsantrasyonu 400 mg/h olarak belirlenmiş ve bu akış hızında yapılan uygulama sonunda %54,6 oranında degradasyon elde edilmiştir. Fenton reaktifleri ile yapılan çalışmada ise optimum *Triazophos*/Demir Sülfat/ Hidrojen Peroksit oranı 1/2/4 olarak belirlenmiş ve bu oran ile yapılan uygulama sonucunda %92.2 oranında degradasyon elde edilmiştir (Jawale ve Gogate 2017).

Ultrases ile ilgili bazı çalışmalarda daha yüksek düzeyde bir etkinlik sağlayabilmek amacıyla ultrases işleminin ayrıca sıcaklık ve basınç uygulaması gibi çeşitli yöntemlerle kombine edildiği görülebilmektedir. Ultrases ile ısı işlemin birlikte uygulanması sebzelerin haşlanmasına sebep olurken, basınç altında ultrases işlemi sebzelerin fiziksel olarak bozulmasına ve ezilmesine sebep olmaktadır. Bu çalışmada etkili kavitasyonların oluşabilmesi için sıcaklık veya basınç yerine elektrik akımı uygulanmıştır.

Elektrik akımı, kimyasal bileşiklerin bağlarındaki elektronlara etki ederek son yörüngedeki elektronların yer değiştirmesine neden olmaktadır. Elektrik akımı aracılığıyla bileşiğe verilen enerji ile bileşikler indirgenmekte veya yükseltgenmekte, böylece kontaminant maddeler zararsız bileşikler haline dönüştürülmektedir.

Elektrik akımı uygulaması ile ortamda çeşitli kimyasal reaksiyonların oluşturulduğu teknikler elektrokimyasal prosesler olarak isimlendirilmektedir. Elektrokimyasal prosesler elektroliz ve elektrokoagülasyon olarak temelde iki kısma ayrılmaktadır. Kontaminatların giderimi elektroliz proseslerinde genellikle oksidasyon, redüksiyon, ayrışma, parçalanma gibi mekanizmalar üzerinden gerçekleşirken; elektrokoagülasyonda adsorpsiyon, koagülasyon, flokleşme ve çökeltme gibi proseslerden yararlanılmaktadır (Abdel-Gawad vd 2012).

Elektroliz prosesi sonucu oksijen molekülünden peroksosülfat, peroksokarbonat ve peroksofosfat gibi birçok okside edici ajanın üretildiği ve bunun yanı sıra klor iyonu içeren tuzlu sularda oluşan klor radikalleri elde edildiği bilinmektedir. Oksijen ve klor radikallerinin elektrik akımı varlığında, birbirleriyle reaksiyona girerek hipokloröz asit (HOCl) ve hipoklorit iyonu (OCl⁻) gibi serbest oksidanlar oluşturduğu rapor edilmektedir (Gil vd 2009).

İndirgeme potansiyelleri açısından bazı okside edici ajanlar çok güçlü özelliklere sahiptir. Bahsedilen güçlü etkiden yararlanabilmek için okside edici ajanların aktive edilerek daha fazla girişim yapan bir hale getirilmeleri gerektiği ifade edilmektedir. Aktive etme işleminin, okside edici maddelerin ultraviyole ışığı veya ultrases uygulaması ile kombine edilerek mümkün olduğu bildirilmektedir (Santos vd 2017).

Elektroliz prosesinin ultrases ile kombine edilmesi sonucunda aşağıdaki eşitliklerde görülmekte olan hidroksil, sülfat, oksijen, klor ve hidrojen radikalleri gibi güçlü reaktifler açığa çıkmaktadır (Santos vd 2017).



Elektrik akımı uygulamaları direkt veya indirekt olarak uygulanabilmektedir. Direkt uygulama yapılan teknikte elektrik akımı kontaminant maddeye veya onun bulunduğu ortama doğrudan verilmektedir. Bu şekilde organik kontaminantlar anotta CO₂ ve H₂O moleküllerine okside edilmektedir. İndirekt uygulama yapılan teknikte ortama yükseltgenme seviyesi yüksek bir aracı madde (çoğunlukla geçiş metalleri) eklenmektedir. Yükseltgenme seviyesi yüksek olan bu madde, reaksiyona girme eğilimi daha fazla olduğundan dolayı suyun oksidasyonunun istenmediği veya kontaminant çözünürlüğünün düşük olduğu durumlarda tercih edilebilmektedir (Galla vd 2000).

Dimethenamid-P herbisitinin elektrokimyasal degradasyonunun gerçekleştirildiği bir çalışmada 150 mA akım şiddeti uygulanarak 30 dakika sonunda %88,3 oranında *Dimethenamid-P* degradasyonunun elde edildiği bildirilmiştir (Glavaški vd 2014). Elektrokimyasal yolla açığa çıkarılan aktif klor aracılığıyla söz konusu herbisit indirekt olarak okside edilmiş, yaklaşık 33 ppm *Dimethenamid-P* içeren 0,17 M sodyum klorür çözeltisinde DSA Ti/RuO₂ elektrodu kullanılarak işlem yapılmıştır.

2,4-D herbisitinin elektroliz yoluyla uzaklaştırılması konusunda yapılan bir çalışmada (Souza vd 2016) 10 mA/cm² akım şiddeti ile 4 saat içerisinde, 100 mA/cm² akım şiddeti ile 30 dakika içerisinde pestisit gideriminin sağlandığı rapor edilmektedir. Sodyum sülfatın elektrolit olarak bulunduğu ortamda, boron katkılı elmas elektrot kullanılmıştır.

Elektroliz edilmiş su örneğinde ortaya çıkan oksidasyon potansiyeli aracılığıyla taze ıspanaklardaki *Acephate*, *Omethoate* ve *DDVP* (*Dimethyl 2,2-dichlorovinyl phosphate*) pestisitlerinde sırasıyla %74, %62 ve %59 oranına varan düzeylerde azalmalar tespit edildiği bildirilmiştir (Hao vd. 2011). Uygulama 30 dakika boyunca gerçekleştirilmiş ve eş zamanlı olarak karıştırma sağlanmıştır.

Bileşiklerin dekompozisyonu ve oksidasyonu için gerekli oksijen miktarı olarak tanımlanan Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ) değeri ortamdaki kimyasal kirliliğin derecesi olarak kullanılan bir indikatördür. *Methidathion* insektisitinin elektrokimyasal oksidasyonunun değerlendirildiği bir çalışmada (Hachami 2015) çözeltiye ait KOİ değerinde %85 oranında bir düşüş elde edilebildiği rapor edilmiştir. Bu durum söz konusu elektrik akımı uygulaması sonunda ortamdan %85 oranında *Methidathion* uzaklaştırılabildiğini göstermektedir. 60 mA/cm² akım şiddeti, %2 tuz konsantrasyonu ve 25 °C sıcaklıkta gerçekleştirilen uygulamada boron katkılanmış ince elmas film (BDD) elektrot kullanılmış ve uygulama 120 dakika boyunca gerçekleştirilmiştir.

Elektrik akımı uygulamalarından elektrokoagülasyon prosesi temel olarak alüminyum ve demir elektrotlarının anodik çözünmeye uğraması ve çözünen metal iyonlarının metal-polimer kompleksleri oluşturarak ortamdaki istenmeyen bileşiklerin çöktürülmesi şeklinde tanımlanabilir. Geleneksel koagülasyon flokülasyon uygulamalarına kıyasla elektriksel alanın etkisiyle gerçekleşen elektrokoagülasyon işleminin çok küçük kolloidal tanecikleri dahi uzaklaştırabilme avantajına sahip olduğu belirtilmektedir (Pouet ve Grasmick 1995). Ayrıca oluşan çamurun, temel olarak metal oksitleri veya hidroksitleri içermesi sebebiyle çökebilir ve ortamdan kolay uzaklaştırılabilir bir özellik gösterdiği rapor edilmiştir (Arslan vd 2008).

Elektrokoagülasyon tekniği kullanılarak yapılan bir çalışmada (Bazrafshan 2016) çeşitli başlangıç konsantrasyonlarında hazırlanan diazinon çözeltilerine elektrik akımı uygulanmıştır. Demir elektrotlardan yararlanılarak 20-40 Volt(V) aralığında yapılan uygulamalar neticesinde elde edilen sonuçlar değerlendirilmiştir. 50 ppm başlangıç konsantrasyonuna kadar olan *diazinon* çözeltilerinde 40 V voltaj değeri ile %90 - >%99.9 aralığında giderim sağlandığı bildirilmiştir.

Elektrokoagülasyon tekniğinin kullanıldığı benzer bir çalışmada (Ghalwa vd 2015^a) demir elektrotlar kullanılarak gerçekleştirilen 60 dakikalık bir uygulama sonunda

Imidacloprid insektisitinde %95 oranında giderim sağlanmıştır. Başlangıç konsantrasyonu 50 ppm *Imidacloprid* olan çalışma 20 °C sıcaklık, 1 g/L tuz konsantrasyonu ve 18,5 mA/cm² akım şiddetinde gerçekleştirilmiştir.

Paslanmaz çelik elektrotların kullanıldığı başka bir çalışmada (Ghalwa vd 2015^b) ise 87,5 mA/cm² şiddetine sahip bir elektrik akımı ile başlangıç konsantrasyonu 150 ppm olan *Abamectin* insektisit çözeltisinde %94 oranında giderim sağlanmıştır. Uygulama 30 °C sıcaklıkta 1 g/L tuz konsantrasyonu ile gerçekleştirilmiştir.

Atık su örneklerinden *Malathion*, *Imidacloprid* ve *Chlorpyrifos* pestisitlerinin uzaklaştırılması amacıyla yapılan bir çalışmada (Abdel-Gawad vd 2012) demir anot kullanılarak yapılan 1 mA/cm² akım şiddetine sahip 10 dakika süren elektroliz uygulaması sonunda pestisitlerde %98-99 oranlarında giderim sağlanmıştır. Uygulama sırasında 1g/L tuz konsantrasyonuna sahip çözelti kullanılmıştır.

Atık su örneğinden *Acetamiprid* uzaklaştırmak amacıyla gerçekleştirilen bir çalışmada (John vd 2016) alüminyum elektrotlar kullanılarak 0,3 A/dm² elektrik akım şiddeti uygulanmış ve 0,458 g/L tuzlu su içeren çözeltide 60 dakika sonunda %83,48 oranında giderim sağlanmıştır.

Pestisit giderimi konusunda ultrases ve elektrik akımının tek başına yapılan uygulamaları incelendiğinde ki her iki uygulamanın da başarılı sonuçlar verdiği gözlemlenmiştir. Fakat suların dezenfekte edilmesi hariç, ne sebzelerde ne de herhangi bir gıda ürününde ultrases ve elektrik akımının birlikte kullanıldığı herhangi bir çalışmaya rastlanmamıştır.

2.4. Çalışılacak Pestisitlere Karar Verilmesi

Kalıntılarının izlenmesi gereken pestisitler konusunda “Antalya Tarım İl Müdürlüğü Bitki Koruma Şubesi” ile görüşülerek bu ürünlerde ruhsatlı ve son zamanlarda oldukça yaygın kullanılan pestisitlerin seçimi yoluna gidilmiştir. Bu kapsamda captan, thiamethoxam ve metalaxyl etken maddeli pestisitler hedef olarak seçilmiştir.

Antalya Tarım İl Müdürlüğü’nden elde edilen bilgilere göre marullarda kullanımına mücade edilen bitki koruma ürünleri Çizelge 2.3 ile verilmiştir.

Çizelge 2.3. Marullarda kullanılabilen, ruhsatlandırılmış bitki koruma ürünleri
(Kaynak: Antalya Tarım İl Müdürlüğü, Bitki Koruma Şubesi)

Bitki Koruma Ürünü Aktif Maddesi	Etki Ettiği Zararlı Organizma	Kullanım Dozu
400 g/L Fosforoz asit	Mildiyö (sera)	400 ml/100 lt
600 g/l Fosforoz asit	Mildiyö	275 ml/100 lt
625 g/l Propamocarb-HCL+62,5 Fluopicolide	Mildiyö	200 ml/da
%70 Propinep + %6 Cymoxanil	Mildiyö	200g/100lt
Captan 50%WP	Mildiyö	300 g/100 lt
Propineb 70%WP	Mildiyö	200 g/100 lt
Pyridalyl 500 g/l	Marul Pamuk Yaprak Kurdu	30 ml/100 lt
Metaflumizone 240 g/l	Marul Pamuk Yaprak Kurdu	100 ml/da
Thiamethoxam	Marulda Yaprak Biti	20 ml/da
100 g/l Spirotetramat	Marulda Yaprak Biti	75 ml/da
%50 Clothianidin	Marulda Yaprak Biti	14g/da
Boscalid+Pyraclostrobin %26,7+%6,7 WG	Kurşuni Küf	150 g/100 lt (04.2015'e kadar geçici tavsiye)
Ametoctradin 300 g/l + Dimethomorph 225 g/l	Marulda Mildiyö	80 ml/da
Metalaxyl-M	Tohum Fide Kök Çürüklülüğü	100 ml/100 kg tohum

Domateslerde kullanılan etken madde sayısının çok fazla olmasından dolayı domates için Çizelge 2.4'te sadece çalışma konusu pestisitlerle ilgili bilgilere yer verilmiştir.

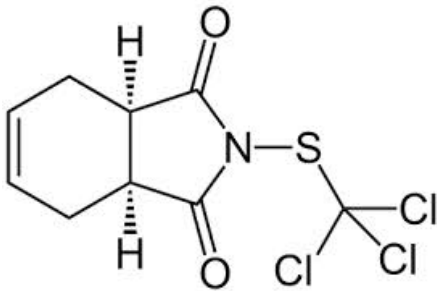
Çizelge 2.4. Domateslerde kullanılabilen, ruhsatlandırılmış bitki koruma ürünleri

Bitki Koruma Ürünü Aktif Maddesi	Etki Ettiği Zararlı Organizma	Kullanım Dozu
Captan 50%WP	Domates mildiyözü, Domateste yaprak küfü	500g/l
Thiamethoxam	Domateste Yaprak biti	240 g/l
Metalaxyl	Fide kök çürüklüğü	200 g/l

2.5. Çalışma Konusu Pestisitlerin Genel Özellikleri

2.5.1. Captan

Captan fitalimid grubunda yer alan ve geniş spektrumlu bir fungusittir. IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) tarafından isimlendirilmiş şekliyle kimyasal ismi *N*-(trichloromethylthio)cyclohex-4-ene-1,2-dicarboximide olan bileşiktir. EFSA (The European Food Safety Authority) kuruluşuna göre önerilen ADI (Acceptable Daily Intake) değeri 0,1 mg/kg'dır (EURL DataPool 2015).



Şekil 2.7. Captan moleküler yapısı

Captan 30 yılı aşkın bir süredir gıda ürünlerinde, tohum ürünlerinde ve süs bitkilerinde geniş bir kullanım alanı bulmaktadır.

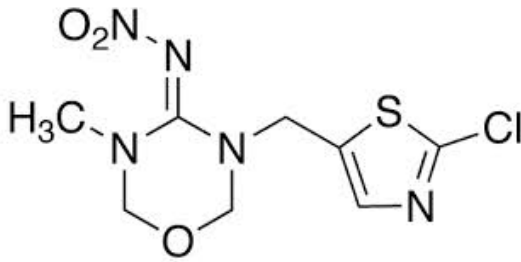
Captan'ın log oktanol/su dağılım katsayısı (log Kow) 2,352 olarak belirtilmektedir (EPA 1984). Sahip olduğu Kow değeri, temelde Captan'ın suda çözünmeyen bir bileşik olduğunu göstermektedir. Ticari pestisit preparatlarında kullanılan dolgu maddeleri captan pestisitinin suda çözünebilir bir özellik kazanmasını sağlamaktadır.

Captan, United States Environmental Protection Agency (EPA) tarafından 1984 yılında kimyasal maddelerin karsinojenite sınıflandırmasında "B2 grubu", yani "kansere yapması muhtemel" bir bileşik olarak ifade edilmiştir. Fakat daha sonra Gordon (2007)'un da çalışmasında ifade ettiği gibi 2004 yılında captan "kansere yapması muhtemel" kategorisinden "kansere yapması olası değil" kategorisine alınmıştır (Gordon

2007). Bununla birlikte Song (2014), captan pestisitinin nispeten düşük akut toksisite göstermesine rağmen depresyon, testis atropisi (körelme), uzun süreli ya da yüksek dozaja maruz kalındığında kanser gibi sonuçların ortaya çıkmasına sebep olduğunu ifade etmektedir (Song 2014).

2.5.2. Thiamethoxam

Thiamethoxam, neonikotinoid sınıfında yer alan sistemik etkili bir insektisittir. IUPAC tarafından isimlendirilmiş şekliyle kimyasal ismi 3-[(2-Chloro-1,3-thiazol-5-yl)methyl]-5-methyl-N-nitro-1,3,5-oxadiazinan-4-imine olan bileşiktir.



Şekil 2.8. Thiamethoxam moleküler yapısı

Pestisitinin sistemik olması, onun bitki tarafından hızlı bir şekilde absorbe edilmesi ve polen dahil bitkinin bütün kısımlarına ulaştırılması anlamını taşımaktadır. EFSA kuruluşuna göre thiamethoxam için önerilen ADI değeri 0,026 mg/kg'dır (EURL DataPool 2015).

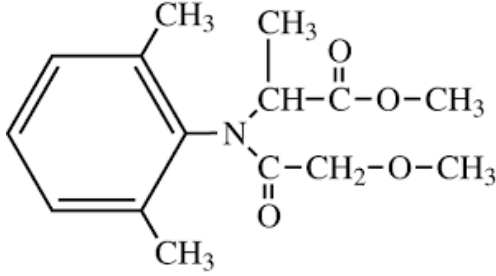
Neonikotinoidler, nöro-aktif insektisitler olarak adlandırılan ve kimyasal olarak nikotine benzer özellik gösteren bileşiklerdir. Organofosfatlar ve karbamatlı insektisitlerle kıyaslandıklarında kuşlara ve memelilere karşı haşerelerden daha az toksik özellik göstermektedirler.

Geniş spektrumlu bir insektisit olan thiamethoxam, böceklerin merkezi sinir sistemlerindeki nikotinik asetilkolin reseptör seviyelerine müdahale eder (Panićvd 2015). Böylece tarımsal ürünler için zararlı olan bu canlılar felce uğratılmış ve ürün korunmuş olur.

2013 yılında EFSA, thiamethoxam pestisitini de içeren neonikotinoidlerin arılar için yüksek risk oluşturduğunu belirtmiştir. Mısır, kolza ve tahıl tohumlarının ilaçlanmasında, pestisit zerreciklerinin sürüklenmesi ile bal arılarının yüksek akut zararlara maruz kaldığı tespit edilmiştir (EFSA 2013). Bu durum özellikle ilaçlamanın uçak veya hava üfleme pülverizatörlerle yapılmasında ortaya çıkmaktadır.

2.5.3. Metalaxyl

Metalaxyl, açılalanin sınıfına ait sistemik etkili bir fungusittir. IUPAC tarafından isimlendirilmiş şekliyle kimyasal ismi *N*-(2,6-dimethylphenyl)-*N*-(methoxyacetyl)-*D,L*-alaninester olan bir fenilamid bileşiğidir. EFSA'ya göre önerilen ADI değeri 0,08 mg/kg'dır (EURL DataPool 2015).



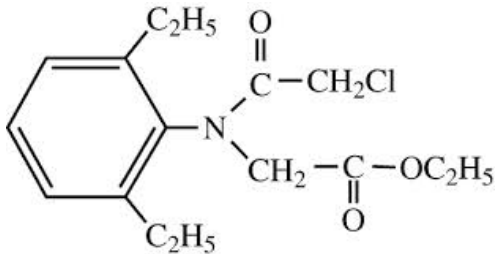
Şekil 2.9. Metalaxyl moleküler yapısı

Metalaxyl pestisiti, oomycete sınıfı ve gerçek mantarların sebep olduğu bitki hastalıklarına karşı kullanılır. Geniş spektrumlu olmasından dolayı birçok gıda ve yem ürününde, ayrıca süs bitkilerinde, fundalıklarda, çim sahalarda, üzüm bağlarında ve tütün gibi sera ürünlerinde de kullanılabilir. (Zhanget al. 2014).

Nispeten düşük toksisiteye sahip olmasına rağmen, toprağa kolaylıkla nüfuz edebilmekte ve toprakta uzun süre varlığını korumaktadır (Zhanget al. 2014). İzleme çalışmaları göstermektedir ki metalaxyl yer altı sularına karışma potansiyeline sahiptir ve giderek artan bir şekilde insan sağlığını tehdit etmektedir (Varshneyvd 2010).

2.5.4. Diethatyl-Ethyl (DEE)

Diethatyl-ethyl, chloroacetanilide sınıfına ait, diethatyl türevi bir herbisittir. IUPAC tarafından isimlendirilmiş şekliyle kimyasal ismi *Ethyl N*-(chloroacetyl)-*N*-(2,6-diethylphenyl)glycinate olan bileşiktir. DEE, çalışmada ölçüm doğruluğunun kontrol edilmesi amacıyla “*internal standart (IS)*” olarak kullanılmıştır.



Şekil 2.10. Diethatyl-ethyl (DEE) moleküler yapısı

2.6. Çalışma Konusu Pestisitlerin Maksimum Kalıntı Limit Değerleri

Çalışma konusu pestisitlere ait limit değerler, “Gıda, Tarım ve Hayvancılık Bakanlığı” tarafından çıkarılan 29899 sayılı 25 Kasım 2016 tarihli “*Türk Gıda Kodeksi Pestisitlerin Maksimum Kalıntı Limitleri Yönetmeliği*” EK-2’sinde yer almaktadır. Yönetmelikte yer alan ilgili MRL (Maximum Residue Limit) değerleri Çizelge 2.5’teki şekliyle derlenip aşağıda sunulmuştur.

Çizelge 2.5. Türkiye’de kullanımına izin verilen pestisitlerin kabul edilebilir en yüksek kalıntı limitleri (MRL)

	DOMATES (mg/kg)	MARUL (mg/kg)
Captan	1	0,03*
Thiamethoxam	0,2	5
Metalaxyl	0,2	3

*Analitik olarak tespit edilebilen en düşük limit (LOD)

Yönetmeliğe göre marul örneklerinde captan fungusiti için maksimum kalıntı limitinin 0,03 mg/kg olarak belirlendiği görülmektedir. Nispeten düşük bir konsantrasyon düzeyi olan bu değer marul örneklerinde mümkün olduğu ölçüde captan kalıntısı bulgularının istenmediğini ifade etmektedir. Bir gıda ürününün captan kalıntısı açısından güvenli olduğunun ortaya konabilmesi için 0,03 mg/kg konsantrasyon düzeyinin altında tespit limitine (LOD) sahip bir sistem aracılığı ile gıdanın analizinin yapılarak gıdadaki kalıntı düzeyinin, cihazın LOD değerinin altında olduğunun belirlenmesi gerekmektedir.

Avrupa Komisyonu tarafından pestisit kalıntılarıyla ilgili oluşturulmuş veritabanından elde edilen bilgilere göre söz konusu pestisitlerin Türkiye’de kullanılan MRL değerleri Avrupa ülkeleri mevzuatında yer alan MRL değerleri ile birebir örtüşmektedir (EU Pesticides database 2017).

3. MATERYAL VE METOT

3.1. Materyal

Kromatografik analizlerde kullanılan ve Çizelge 3.1’de özellikleri belirtilen referans standart maddeler, kromatografik saflıkta ve sertifikalı olup, Dr. Ehrenstorfer GmbH (Ausborg, Almanya) firmasından temin edilmiştir.

Çizelge 3.1. Çalışmada kullanılan referans standart maddeler ve özellikleri

Standart Madde Adı	Firma Adı	CAS No	Özellikleri
Captan	Dr. Ehrenstorfer	133-06-2	Sertifikalı 0.25 g
Thiomethoxam	Dr. Ehrenstorfer	153719-23-4	Sertifikalı 0.1 g
Metalaxyl	Dr. Ehrenstorfer	57837-19-1	Sertifikalı 0.1 g
Diethatyl-ethyl	Dr. Ehrenstorfer	38727-55-8	Sertifikalı 0.1 g

Analizlerde kullanılan kimyasal malzemeler, teknik özellikleri ve temin edilen firmalar Çizelge 3.2’de sunulmuştur.

Kromatografik analizler sırasında kullanılan ultra saf su (18,2 MΩ cm) Millipore/Milli-Q cihazında üretilmiştir. Gaz kromatografisi cihazlarında kullanılan helyum ve azot gazları yüksek saflıkta (%99,999) olup, Habaş firmasından temin edilmiştir. Denemeler sırasında kullanılan ticari pestisit preparatları ve özellikleri aşağıdaki Çizelge 3.3’te sunulmuştur. Ticari preparatların belirlenmesinde Antalya bölgesinde faaliyet gösteren Teknik Tarım A.Ş. firması ile görüşülmüş olup kullanım sıklığı açısından son zamanlarda en yaygın kullanılan ticari preparatların seçilmesi yoluna gidilmiştir. Ayrıca araştırma konusu pestisitlerin karışım halinde hazırlanarak uygulanabilirliği dikkate alınmıştır.

Elde edilen verilerin istatistiksel analizinde Statistical Analysis Software (SAS Institute Inc., ABD) yazılımı kullanılarak varyans analizi testi yapılmıştır. Regresyon analizleri ise Minitab Statistical Software (Minitab Inc., ABD) aracılığıyla gerçekleştirilerek kalibrasyon grafikleri oluşturulmuştur.

Çizelge 3.2. Analizlerde kullanılan kimyasal maddeler ve özellikleri

Kimyasal Madde Adı	Özelliği	Katalog No	Firma Adı
Asetonitril	Acetonitrile Chromasolv gradient grade for HPLC >99.9%	34851	Fluka
Toluene	Toluene puriss. P.a. ACS reagent, reag. ISO, reag. Ph. Eur., ≥99.7%(GC)	32249	Sigma
Asetik Asit	Acetic acid, Puriss, meets analytical specification of Ph. Eur., BP, USP, FCC, 99.8-100.5%	27225	Sigma
Sodyum klorit	Sodium chloride, Puriss, meets analytical specification of Ph. Eur., BP, USP, 99.0- 100.5%(calc. To the dried substance) ≤0.00002%Al)	13423	Sigma
Quechers ekstraksiyon kiti	Dispersive SPE 15ml, Pigment Sample EN	AGT-5982- 5256	Agilent
Quechers ekstraksiyon kiti	Dispersive SPE 15ml, Fruits And Veg, EN	AGT-5982- 5056	Agilent
Quechers ekstraksiyon kiti	QuEChERS Extraction Packets, EN Method	AGT-5982- 7650	Agilent
Quechers ekstraksiyon kiti	QuEChERS Extract Tubes, EN Method	AGT-5982- 5650	Agilent

Çizelge 3.3. Araştırma konusu pestisitlerin ticari preparatları ve bazı özellikleri

Aktif Madde Adı	Ticari Preparat Adı	Aktif Madde Konsantrasyonu (%)	Firma Adı
Captan	Odeon	50	Agri Sciences
Thiomethoxam	Artiste	24	Safa Tarım A.Ş.
Metalaxyl	Masspirin	35	Ertar Kimya

3.2. Pestisit İçeren Sebzelerin Elde Edilmesi

Domates ve marul numuneleri, organik ürün satan bölgesel marketlerden temin edilmiştir. Numunelerin organik ürün sertifikalarının ve izlenebilirlik belgelerinin bulunmasına dikkat edilmiştir. Organik marketlerden toplanan numuneler araştırılan pestisit kalıntıları açısından deneysel çalışmalar öncesi analiz edilerek bu maddelerin örneklerde bulunmadığı doğrulanmıştır.

Pestisitten ari bu sebzeler uygulama öncesi toz, toprak, kir ve benzeri yabancı maddelerden arındırılması amacıyla musluk suyu altında yıkanmıştır. Krol vd. (2000)'nin belirttiği gibi 15-30 saniye süren mutedil bir yıkama işlemi yapılarak evsel uygulamaların bir benzeri gerçekleştirilmiştir. Yıkanan sebzeler filtre kağıtları üzerinde oda sıcaklığında kurumaya bırakılmıştır.

Bitkiler üzerindeki pestisit kalıntı düzeyi, tarla veya sera ortamında tarım ilacı uygulaması sırasında ve sonrasında pek çok faktörden etkilenebilmektedir. Bu etkiler arasında, uygulanan tarım ilacının bitkinin bulunduğu konum itibarı ile homojen bir şekilde nüfuz edememesi, sıcaklık ve nem gibi ortam şartlarının tam olarak kontrol edilememesi, muhafazalı bir ortam oluşturulmaya çalışılsa da tarla veya sera ortamında kullanılan diğer kimyasallardan etkileşimin meydana gelmesi, ayrıca örnekleme ve taşıma sırasında meydana gelebilecek olumsuzluklar sıralanabilir. Literatürde kalıntı miktarını azaltıcı uygulamaların değerlendirilmesi çalışmalarında bu türlü faktörlerin etkilerini en aza indirebilmek ve çalışmayı kontrol edilebilir şartlarda gerçekleştirebilmek amaçları ile pilot sistemlerde çalışma geniş bir şekilde yer bulmaktadır (Chavarri vd 2005, Hwang vd 2001, Matthies vd 2008). Bu gerekçelere ilaveten, kalıntı düzeyi araştırılan pestisitlerin kolay bir şekilde modellenebilmesi nedeni ile pestisit içeren sebzelerin elde edilmesinde, laboratuvar ortamında uygun şartların oluşturulduğu pilot bir sistem kullanılmıştır. Bu amaçla araştırma konusu pestisitlerin prospektüsleri refereans alınarak 10 litrelik bir tank içerisinde ultra saf su ile çözeltileri hazırlanmıştır. Hazırlanan çözeltide kullanılan pestisit miktarları Çizelge 3.4.'te verilmiştir.

Çizelge 3.4. Pestisit çözeltisinde kullanılan ticari preparat miktarları

Ticari preparat	Captan (WP)	Thiamethoxam (EC)	Metalaxyl (WP)
Önerilen kullanım ölçüğü	30 g / 10 L	2 ml / 10 L	5 g / 10 L

WP: Wettable Powder (Islanabilir Toz),

EC: Emulsifiable concentrate (Emülsiyon Konsantre)

Hazırlanan homojen çözelti içerisinde sebze örnekleri daldırılarak bir saat boyunca bekletilmiş ve süre sonunda örnekler tanktan alınarak bir filtre kağıdı üzerinde oda sıcaklığında 24 saat boyunca kurumaya bırakılmıştır. Ortam şartları ve bekleme süresi konusunda literatür bilgisi referans alınmıştır (Karaca vd 2012). Tank içinde pestisit çözeltisinin homojen bir şekilde sebzeye nüfuz edebilmesini sağlamak için sebzelerin çözelti içerisinde tamamen daldırılmasına ve kurutma sırasında birbirleri ile temas etmemesine özen gösterilmiştir. Pestisit içeren sebzelerin kurduğundan emin olduktan sonra sebzeler uygulama denemeleri için 20'şer gramlık gruplara ayrılmıştır.

3.3. Analitik Performans Testleri

Örneklerdeki pestisit kalıntı düzeylerinin belirlenmesinden önce yöntem, aşağıda açıklanan şekilde metot analitik performans testleri ile optimize edilmiştir. Bu amaçla aşağıda belirtilen doğrusalılık, geri kazanım, tespit sınırı ve ölçüm sınırı çalışmaları gerçekleştirilmiştir.

3.3.1. Doğrusallık

Metodun analiz edilen maddenin konsantrasyonu ile orantılı sonuçlar elde etme özelliği doğrusalılık (linearity) olarak tanımlanmaktadır. Doğrusal aralık (linear range) ise kalibrasyon eğrisinde ölçülen analitin miktarı (konsantrasyon) ve dedektör yanıtının (response) doğru orantılı olarak görüldüğü aralıktır. Doğrusal aralık kalibrasyon eğrisi ile belirlenmiştir.

3.3.2. Geri kazanım

Geri kazanım (recovery) çalışması metodun gerçekliğinin en önemli göstergelerinden biridir. Çalışma, matriks içinden analitin ekstraksiyonu ile elde edilen miktarın, analitin saf çözeltisine göre % olarak ne kadar geri kazanıldığının analiz edilmesi olarak tanımlanmaktadır. Yüzde geri kazanım çalışması aşağıda belirtilen formül aracılığı ile tespit edilmiştir.

$$\text{Yüzde Geri Kazanım} = (\text{Tespit edilen miktar} / \text{İlave edilen miktar}) * 100$$

Yapılan çalışmada; araştırılan madde içermediği ön denemelerle belirlenen domates, marul ve tuzlu su örneklerine belirli düzeyde pestisit standart çözeltisinden

ilave edilmiştir. Araştırılan madde için örneğe uygulanan analitik işlem basamakları uygulanmış ve önceden oluşturulan kalibrasyon eğrisine göre cihazda analitik veriler elde edilmiştir. Örneğe uygulanan konsantrasyon düzeyi ile cihazda tespit edilen düzey karşılaştırılarak ilave edilen madde ve konsantrasyonu düzeyinde yüzde geri kazanım değeri tespit edilmiştir.

3.3.3. Tespit sınırı ve ölçüm sınırı

Tespit sınırı (LOD); analitle ilişkili sinyalin geri plan karıştırıcı etkenlerden (background noise) ayrılabilirdiği en düşük analit miktarıdır. Ölçüm sınırı (LOQ) ise; kabul edilebilir doğrulukta ve tekrarlanabilirlikte ölçülebilen en küçük konsantrasyondur. 10 kez tekrar edilen analizden elde edilen standart sapma değerinin 3 katı alınarak LOD değeri, 10 katı alınarak LOQ değeri belirlenmektedir. Tespit ve ölçüm sınır değerlerinin belirlenmesi çalışmasında, pestisitlerin en düşük kalibre edilen seviyelerinde standart maddenin cihaza 10 kez enjeksiyonu gerçekleştirilmiş ve aşağıda belirtilen eşitliklerin kullanılmasıyla tespit ve ölçüm sınır değerlerinin belirlenmesi sağlanmıştır.

LOD = Kalibre edilen en düşük standart düzeyindeki analiz sonuçlarının standart sapması x 3

LOQ = Kalibre edilen en düşük standart düzeyindeki analiz sonuçlarının standart sapması x 10

3.3.4. Tekrarlanabilirlik

Tekrarlanabilirlik; bir metodun aynı laboratuvarında, aynı cihazla, aynı kişi tarafından kısa zaman aralığında yapılan ölçüm sonuçlarının birbirine yakınlığının ölçüsüdür. Repeatability olarak da literatürde yer alan bu çalışmada tekrarlanabilirlik değeri; aynı gün içerisinde her bir konsantrasyon için yapılan analizlerden elde edilen sonuçların % bağıl standart sapmaları (RSD) olarak ifade edilmiştir.

Yüzde Bağıl Standart Sapma (%RSD) = (Standart Sapma / Ortalama) * 100

3.4. Model Sistemin Oluşturulması:

Çalışmada araştırılması planlanan pestisitlerin domates ve marul örneklerinde söz konusu denemelerle kalıntılarının değişimi izlenmeden önce, işlemlerin uygulanacağı tuzlu su çözeltisinde pestisitlerin iki farklı konsantrasyonda çözeltileri hazırlanarak işlemler uygulanmış ve kalıntı değişimleri incelenmiştir. Tuzlu su

çözeltilisinin konsantrasyon değeri için ön denemelerle optimize edilen konsantrasyon değeri (%1.5 tuz/ultra saf su) kullanılmıştır. Belirlenen konsantrasyonda tuzlu su çözeltisi kullanılarak kalıntı miktarları değişimleri araştırılacak pestisitlerin düşük ve yüksek konsantrasyonlarda çözeltileri hazırlanmıştır. Elde edilen çözeltiler, Çizelge 3.4'te belirtilen deneme planı çerçevesinde işlemlere tabi tutulmuş ve ekstrakte edilerek kalıntı miktarlarındaki değişimleri incelenmiştir. Model sistemde tuz ve pestisit dışında herhangi bir madde bulunmayacağı için işlem sonrasında pestisitlerde oluşan miktarsal değişimin girişim oluşturabilecek şartlardan mümkün olduğunca uzak bir şekilde tespit edilebilmesi amaçlanmıştır.

Çizelge 3.5. Pestisit kalıntılarını azaltıcı uygulamalara ait deneme planı

Uygulama No	Açıklama	Süre (dakika)				
		2	4	6	8	10
1	Kontrol	A*				
2	Elektrik akımı (0,2 A)	A	A	A	A	A
3	Elektrik akımı (0,8 A)	A	A	A	A	A
4	Elektrik akımı (1,4 A)	A	A	A	A	A
5	Ultrasonik Su Banyosu (40 kHz)	A	A	A	A	A
6	Ultrasonik Su Banyosu (40 kHz) + Elektrik akımı (0,2 A)	A	A	A	A	A
7	Ultrasonik Su Banyosu (40 kHz) + Elektrik akımı (0,8 A)	A	A	A	A	A
8	Ultrasonik Su Banyosu (40 kHz) + Elektrik akımı (1,4 A)	A	A	A	A	A
9	Ultrasonik İşlemci (24 kHz)	A	A	A	A	A
10	Ultrasonik İşlemci (24 kHz) + Elektrik akımı (0,2 A)	A	A	A	A	A
11	Ultrasonik İşlemci (24 kHz) + Elektrik akımı (0,8 A)	A	A	A	A	A
12	Ultrasonik İşlemci (24 kHz) + Elektrik akımı (1,4 A)	A	A	A	A	A

A* : Analiz

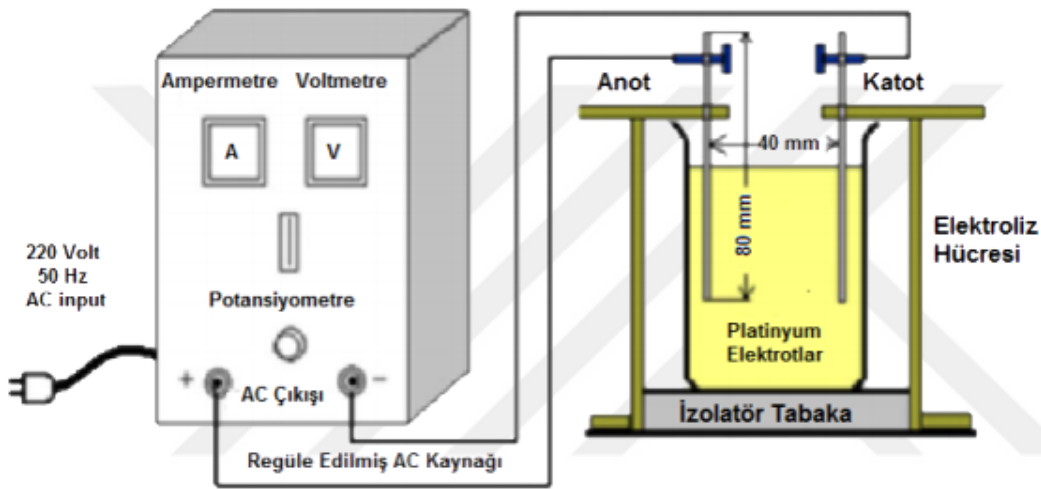
3.5. Pestisit Kalıntılarını Azaltıcı Uygulama Denemeleri

Hazırlanan tuzlu su ve sebze örnekleri Çizelge 3.4'te belirtilen deneme planına göre işlemlere tabi tutularak kalıntı analizlerine alınmışlardır.

Bu çalışmada ultrasonik su banyosu (40 kHz) ve ultrasonik işlemciden (24 kHz) elde edilecek 2 farklı ultrases kaynağı ile 3 farklı akım şiddetine (0,2 A, 0,8 A ve 1,4 A) sahip elektrik akımı kullanılmıştır. Denemelerde elektrik akımını iletmesi için işlem sıvısı olarak %1,5'lik tuzlu su çözeltisi kullanılmıştır. İşlem sıvısı konsantrasyonu ve akım şiddeti aralığı ön denemelerle belirlenmiştir. İşlemler 2 dakika aralıklarla, 10 dakikaya varan farklı süreler boyunca uygulanmıştır.

Çalışmaya konu olan pestisit kalıntıları parçalamak amacıyla elektrik akımının doğrudan uygulandığı 1-2000 mA aralığında çalışabilen bir elektroliz ünitesi (Junyi, JY200C, Çin) kullanılmıştır.

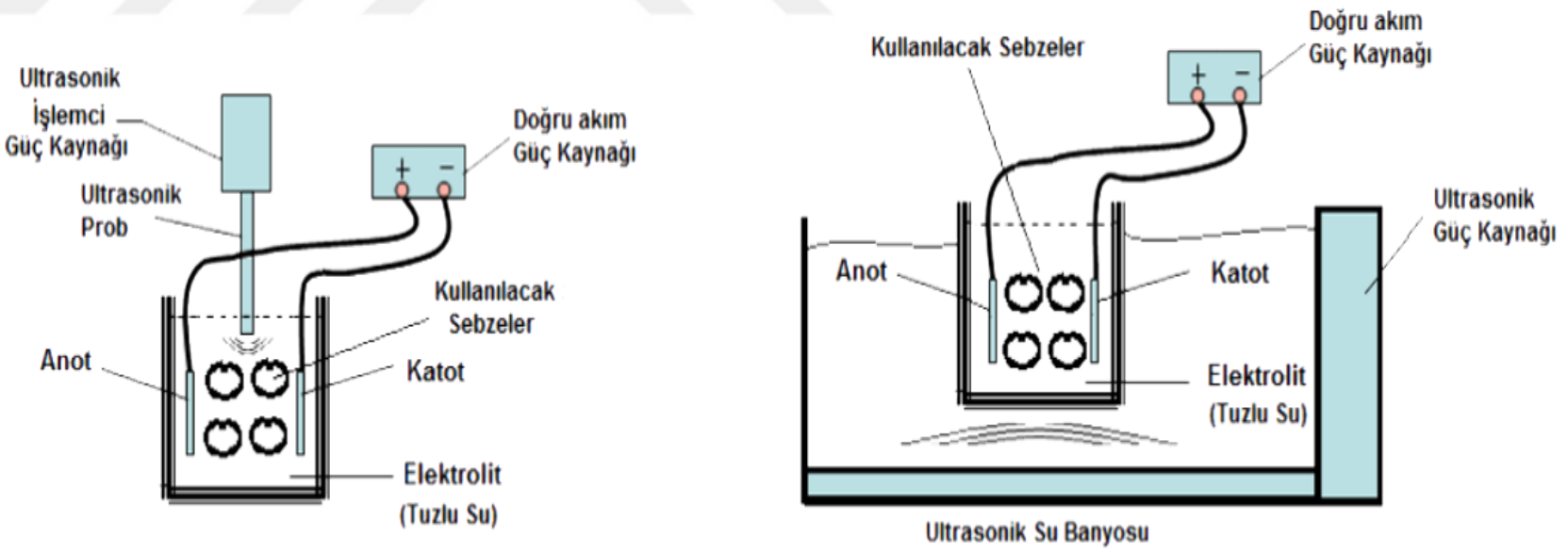
Elektrik akımı, güç kaynağına bağlı ve birbirine paralel 2 adet düz platinin (0.5 mm x 5 mm x 30 mm) kullanılmasıyla tuzlu suya aktarılmıştır. 600 mL hacimli bir beherin kenarlarına yerleştirilmiş olan bu elektrotlar, aralarındaki uzaklık 8 cm olacak şekilde ayarlanmıştır. Birbir vd (2009), Şekil 3.1’de verilen sistem ile *E.coli* ATCC 25922 ve *E.coli* MAAG 1405 suşlarını, alternatif elektrik akımı kullanarak 1-2 dakikada tamamen inaktive etmeyi başarmıştır. Bu çalışmada, Birbir ve arkadaşlarının çalışmasındaki gibi bir sistemin dizayn edilmesi ile pestisit degradasyonu konusunda olumlu sonuçların elde edilmesi planlanmıştır.



Şekil 3.1. Elektroliz hücresine elektrik akımı uygulanış şekli (Birbir vd 2009)

Çalışmada kullanılan ultrasonik su banyosu (Daihan WUC-D10H, Tayland) 40 kHz frekans ve 407 W güç değerine sahip olup %100 genlik (G) değerinde kullanılmıştır. Su banyosu 290 mm x 240 mm x 150 mm boyutlarında olup 10 litre sıvı hacmi kapasitesine sahiptir. 22 mm çapında proba sahip ultrasonik işlemci (UP400S, Hielscher, Almanya) ise 24 kHz frekans ve 400 W güç değerinde çalışmakta olup %100 genlik (G) değerinde kullanılmıştır. Tüm uygulamalar sırasında sıcaklık artışının engellenmesi amacıyla sirkülasyonlu su banyosu kullanılmıştır. İşlemlerin yapıldığı beherin hacmi 600 mL olup 250 mL işlem sıvısı kullanılmıştır.

Numunelere ultrases ve elektrik akımının birlikte uygulanışı Şekil 3.2’de verilen illüstrasyon ile sunulmuştur. Şekil 3.2.a’da elektrik akımının ultrasonik işlemci ile kombinasyonu, Şekil 3.2.b’de ise elektrik akımının ultrasonik su banyosu ile kombinasyonu verilmiştir.



(a) Ultrasonik İşlemci + Elektrik Akımı Uygulaması

(b) Ultrasonik Su Banyosu + Elektrik Akımı Uygulaması

Şekil 3.2. Ultrases ve elektrik akımının birlikte uygulanışı (elektrosonikasyon)

3.6. Pestisit Kalıntılarının Ekstraksiyonu

Domates, marul ve tuzlu su örneklerindeki araştırılan pestisitlerin kalıntıları QuEChERS yöntemi kullanılarak ekstrakte edilmiştir. Yöntem aşağıda belirtilen aşamaları içermektedir:

i. Yaklaşık 250 gram domates veya marul örneği blender yardımıyla homojenize edilmiş ve homojen hale getirilen örnekten 15 gramı ± 0.1 g hassasiyetle 50 ml'lik santrifüj tüpüne alınmıştır. Tuzlu su için yapılan analizlerde ise 10 ± 0.1 ml örnek alınmıştır.

ii. Santrifüj tüpüne 5 mg/L konsantrasyonundaki internal standart (*Diethyl-ethyl*) çözeltisinden 300 µl ilave edilerek 1 dakika vortekslenmiştir.

iii. 15 ml ekstraksiyon çözeltisi (asetonitril/asetik asit, 99/1, v/v) ilave edilmiş ve kapağı kapatılarak elle 1 dakika çalkalanmıştır.

iv. Santrifüj tüpünün kapağı açılarak içine 4 g MgSO₄, 1 g NaCl, 1 g Na Citrate ve 0.5 g Disodium citrate sesquihydrate içeren QuChers-1 paketi ilave edilmiş ve kapağı kapatılarak 3 dakika boyunca kuvvetlice çalkalanmıştır.

v. 4000 devir/dakika hızda 5 dakika santrifüj edilmiştir.

vi. Santrifüj işleminden sonra üstteki ACL fazından otomatik pipetle 4,5 ml alınarak içinde 150 mg PSA ve 900 mg MgSO₄ bulunan 15 ml'lik ekstraksiyon tüpüne konmuştur.

vii. Ekstraksiyon tüpünün kapağı kapatılarak 1 dakika vortekslenmiş ve daha sonra 4000 devir/dakika hızında 5 dakika santrifüj edilmiştir.

viii. Santrifüj sonrası elde edilen ekstrakt çözeltisine %20 oranında toluen ilave edilerek Çizelge 3.5.'te çalışma şartları verilen GC-ECD sistemine örnekler enjekte edilmiştir. Çalışma öncesinde kullanılması planan ancak validasyon çalışmaları sonucunda birtakım sebeplerden dolayı (Bkz. 4.1. Analitik Performans Bulguları) kullanımından vazgeçilen GC-MS sistemi için çalışma şartları ise Çizelge 3.6'da verilmiştir.

Çizelge 3.6. GC-ECD için uygulanan enstrümental analiz şartları

Gaz Kromatografi cihazı	GC-2010 Plus GC FID, ECD (Shimadzu Corporation, Kyoto, Japonya)
Dedektör	ECD
Kolon	TRB-5MS (30 m × 0.25 mm × 0.25 µm)
Enjeksiyon tipi	Autosampler / Pulsed Splitless
Enjeksiyon bloğu sıcaklığı	240 °C
Dedektör sıcaklığı	300 °C
Fırın sıcaklığı	70 °C'de 1 dakika 20 °C/dakika artışla 265 °C 265 °C'de 20 dakika
Kolon sıcaklığı	70 °C
Kolon gaz akışı	Azot/Hava
Taşıyıcı toplam gaz akışı	Toplam akış : 4 ml/dk Kolon akışı : 1 ml/dk, sabit akış
Taşıyıcı gaz (Azot) Basıncı	84.2 kPa
Enjeksiyon hacmi	2 µl

Çizelge 3.7. GC-MS için uygulanan enstrümental analiz şartları

Gaz Kromatografi cihazı	Thermo Scientific ISQ GC-MS (Thermo Fisher Scientific Inc. Waltham, Massachusetts, USA)
Dedektör	MS / MS
Kolon	TR-5MS (30 m × 0.25 mm × 0.25 µm)
Enjeksiyon tipi	Autosampler / Pulsed Splitless
Enjeksiyon bloğu sıcaklığı	280 °C
Dedektör sıcaklığı	150 °C
İyon kaynağı sıcaklığı	230 °C
Fırın sıcaklığı	50 °C'de 2,2 dakika 35 °C/dakika artışla 270 °C 270 °C'de 3 dakika
Taşıyıcı gaz	Helyum
Taşıyıcı gaz akışı	1 ml/dk, sabit akış
Tanımlama	SIM (Selective Ion Monitoring)
Spektral veritabanı	NIST (National Institute of Standards and Technology)
Enjeksiyon hacmi	1 µl

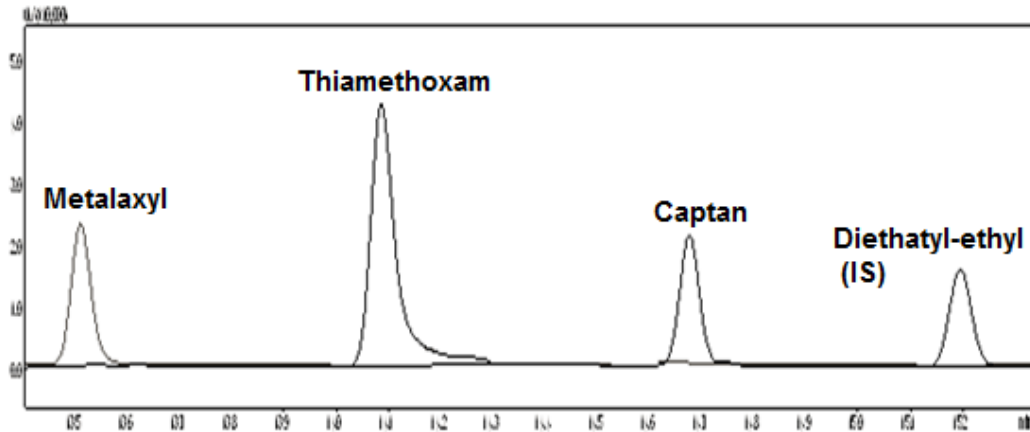
4. BULGULAR

4.1. Analitik Performans Bulguları

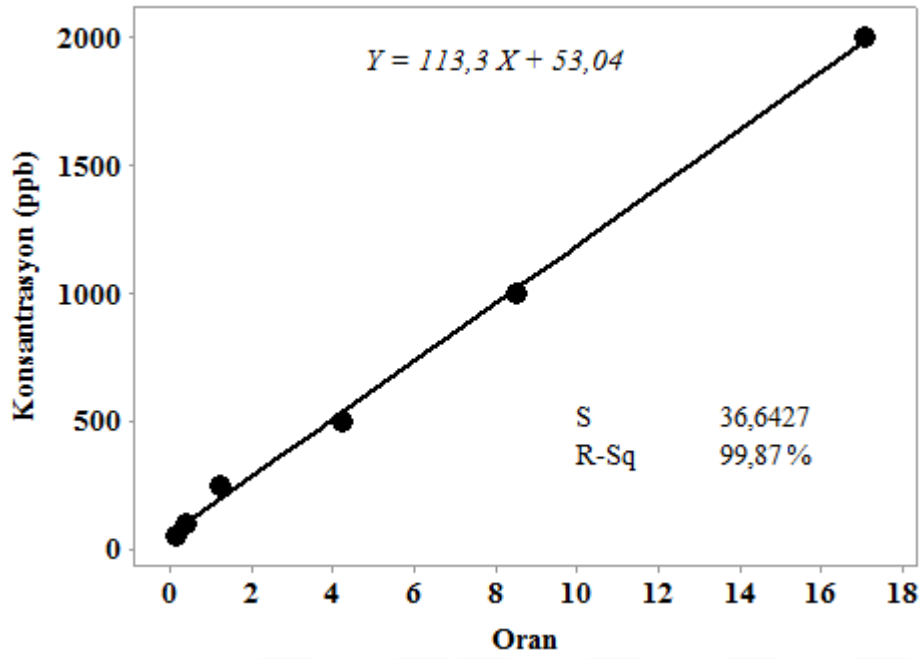
7 farklı konsantrasyonda hazırlanan referans standart çözeltileri 3 tekrarlı olacak şekilde (Eurachem 2014) GC-ECD ve GC-MS cihazlarına enjekte edilerek kalibrasyon tabloları oluşturulmuştur. Tabloların hazırlanmasında analitik tekrarlanabilirliği artırmak ve sistemden kaynaklanabilecek olumsuzlukları en aza indirmek amaçları ile her bir referans standart çözelti içine bilinen konsantrasyonda internal standart ilave edilmiştir. Kalibrasyon tablosu, ilgili pestisite ait konsantrasyon değerine karşılık referans standart/internal standart oranı değerleri kullanılarak oluşturulmuştur. Değerlerin regresyon analizine tabi tutulmasıyla kalibrasyon doğru denklemi elde edilmiştir.

Uygulama konsantrasyon değerlerine karşılık GC-ECD ve GC-MS cihazlarından elde edilen cevaplar değerlendirildiğinde GC-ECD cihazından elde edilen cevapların daha yüksek olduğu ve bunun yanında araştırma konusu üç pestisiti de aynı anda analiz edebilme imkanının olduğu belirlenmiştir. Tespit edilen bu durumun ECD dedektörün halojenik, organometalik, nitril ve azotlu gruplar içeren bileşiklere karşı olan yüksek hassasiyetinden kaynaklandığı sonucuna bağlanmıştır. Bu açıdan değerlendirildiğinde araştırma konusu pestisitlerden captan, thiamethoxam ve internal standart olarak kullanılan DEE pestisitlerinin halojenik gruplar, metalaxyl pestisitinin ise azotlu gruplar içerdiği Şekil 2.7, Şekil 2.8, Şekil 2.9 ve Şekil 2.10'da verilen moleküler yapılarından da anlaşılmaktadır.

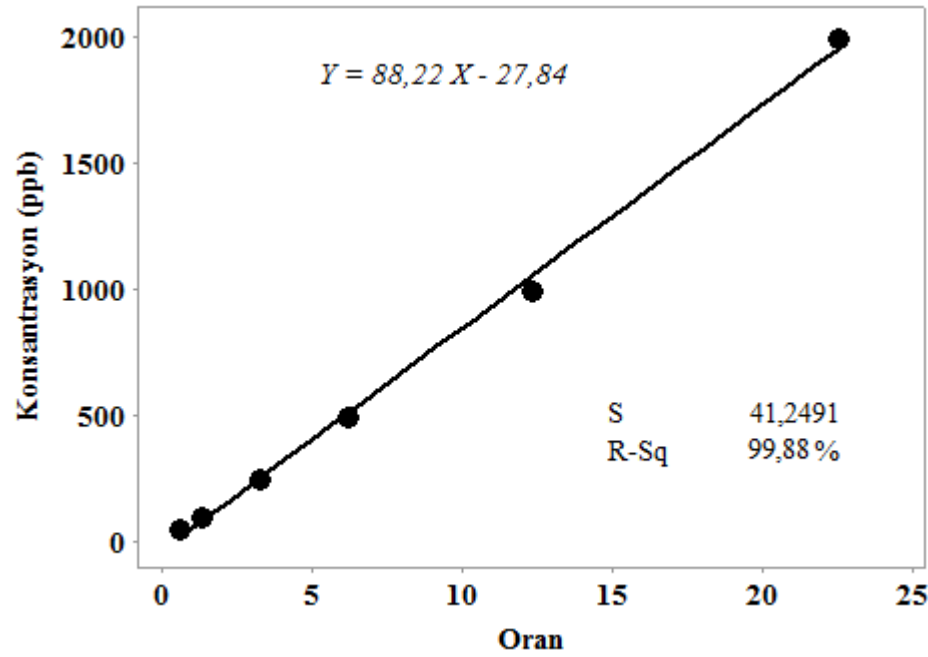
Sonuç olarak elde edilen araştırma konusu pestisitlerin cihazlardaki hassasiyet değerlerindeki artış, üç pestisit in de aynı anda analiz edilebilme imkanı ve aynı zamanda internal standart olarak kullanılan diethatyl-ethyl'in de ECD dedektörlü GC'de stabil sonuçlar üretmesi nedenleri ile çalışmanın GC-ECD cihazında yapılmasına karar verilmiştir. GC-ECD cihazına standart enjeksiyon sonucu elde edilen kromatogram Şekil 4.1'de ve pestisitlere ait oluşturulan kalibrasyon grafikleri Şekil 4.2, Şekil 4.3 ve Şekil 4.4'de sunulmaktadır.



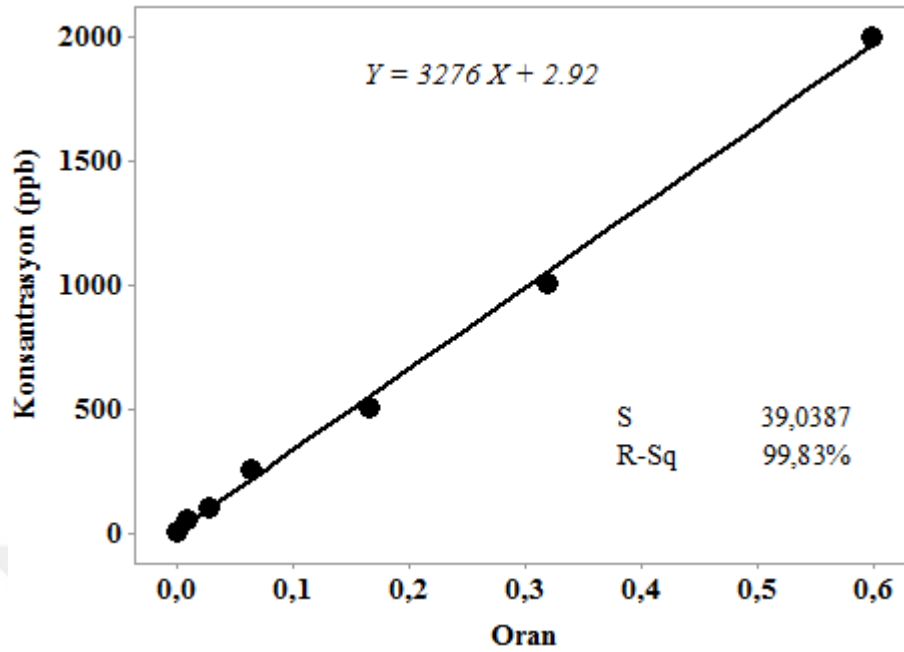
Şekil 4.1. Araştırma konusu pestisitlere ait örnek bir kromatogram



Şekil 4.2. Captan pestisiti için elde edilen kalibrasyon eğrisi



Şekil 4.3. Thiamethoxam pestisiti için elde edilen kalibrasyon eğrisi



Şekil 4.4. Metalaxyl pestisitleri için elde edilen kalibrasyon eğrisi

Araştırma konusu pestisitlere ait elde edilen diğer analitik performans testleri sonuçları Çizelge 4.1’de sunulmaktadır.

Çizelge 4.1’de belirtilmiş olan geri kazanım değerleri, 100 ppb konsantrasyonundaki standart karışım çözeltilerinin tuzlu su, domates ve marul örneklerine ayrı ayrı spike edildikten sonra, örneklerin ekstrakte edilmesi ve kromatografik analizlerinin gerçekleştirilmesi sonucu elde edilmiştir. Standart karışım çözeltileri validasyon çalışmasının tamamında olduğu gibi captan, thiamethoxam ve metalaxyl etken maddelerinin sertifikalı standart maddeleri kullanılarak hazırlanmıştır. Elde edilen sonuçlara göre, araştırma konusu her üç pestisit için 50-2000 ppb aralığında cihazda üretilen cevapların doğrusal ($R^2 > \%99,80$), tespit ve tayin sınır değerlerinin örneklerde tahmin edilen pestisit konsantrasyon değerlerinin ölçümlenebilmesi için yeterli düzeylerde, tekrarlanabilirlik değerlerinin $< \%5,10$ ve geri kazanım değerlerinin ise $\%76,34$ ile $\%104,95$ arasında olduğu tespit edilmiştir. Belirlenen bu değerlerin Avrupa Komisyonu tarafından yayınlanan gıda ve yemlerde pestisit kalıntıları için kalite kontrol prosedürleri ve metod validasyonu dökümanında belirtilen değerlerle (SANTE 2015) uyum içinde olduğu sonucuna varılmıştır.

Çizelge 4.1. Çalışma konusu olan pestisitlere ait analitik performans test sonuçları

Parametre	Captan	Thiamethoxam	Metalaxyl
Kalibrasyon Aralığı (ppb)	50-2000	50-2000	50-2000
Kalibrasyon Eşitliği	$y=113,3x+53,04$	$y=88,22x-27,84$	$y=3276x+2,92$
Korelasyon Katsayısı (R^2) (%)	99,87	99,88	99,83
Domates Geri Kazanım (%)	90,25	78,86	104,95
Marul Geri Kazanım (%)	85,16	76,34	95,86
Tuzlu Su Geri Kazanım (%)	93,26	89,82	99,17
Tespit sınırı (LOD) (ppb)	16,83	16,38	17,17
Tayin sınırı (LOQ) (ppb)	56,11	54,61	57,23
Tekrarlanabilirlik (%RSD)	3,77	5,10	3,54

4.2. Model Sistemde Pestisit Kalıntılarını Azaltıcı Uygulama Denemeleri

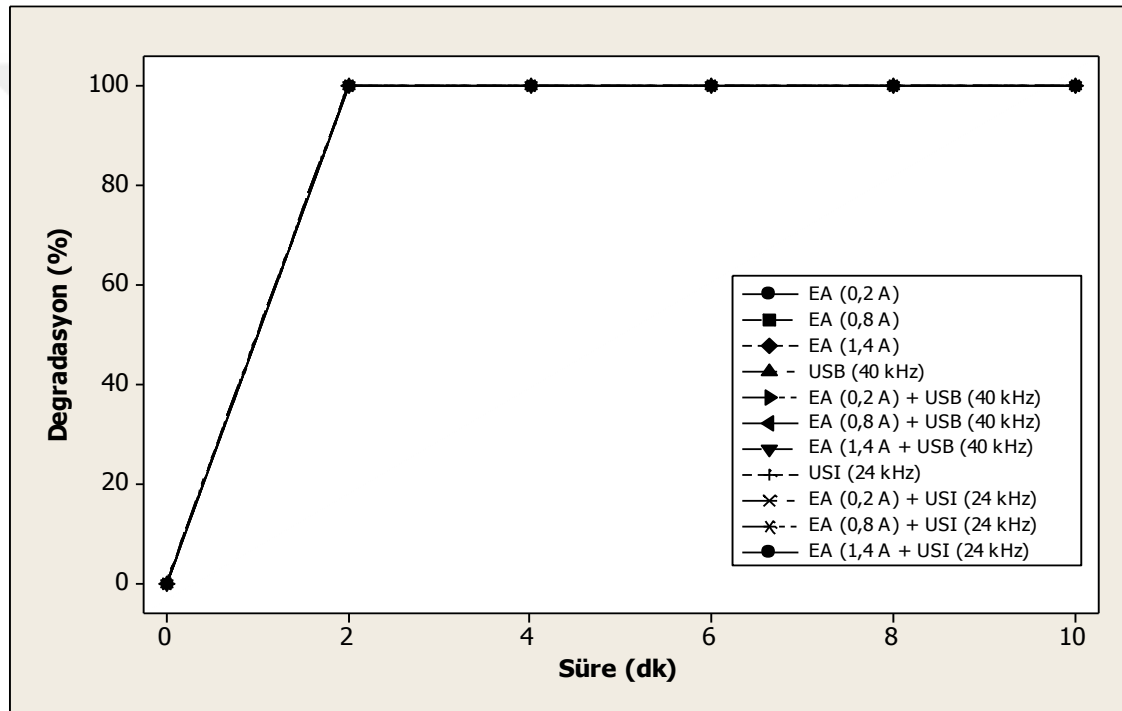
Pestisit kalıntılarının uzaklaştırılması amacıyla domates ve marul örneklerinde yapılacak denemelere geçmeden önce oluşturulan model sistemde çalışmalar yapılmıştır. Model sistem olarak ön denemelerle optimum konsantrasyonu belirlenen (%1,5) tuzlu suda hazırlanan yüksek ve düşük konsantrasyon olmak üzere 2 farklı ticari pestisit karışım çözeltisi kullanılmıştır. %1,5 tuzlu su çözeltisinin elektrik akımının iletilmesini sağlamak ve sebze örneklerinden gelebilecek interferanslardan arı bir kromatogram elde etmek amacıyla model sistem olarak seçildiği önceki bölümlerde ifade edilmişti. Çizelge 3.4’te verilen deneme planı çerçevesinde model sistemde çeşitli uygulamalar denenmiş ve elde edilen bulgular grafikler halinde aşağıda sunulmuştur.

Tuzlu su çözeltilerinden oluşan model sistemlerde yüksek dozda ve düşük dozda çözündürülen captan, thiamethoxam ve metalaxyl pestisitlerine uygulanan işlemlerde sadece elektrik akımı, sadece ultrases ve elektrosonikasyon (elektrik akımı + ultrases) işlemleri kullanılarak düşük dozdaki tüm pestisitlerin degrade edilebildiği (<LOD)

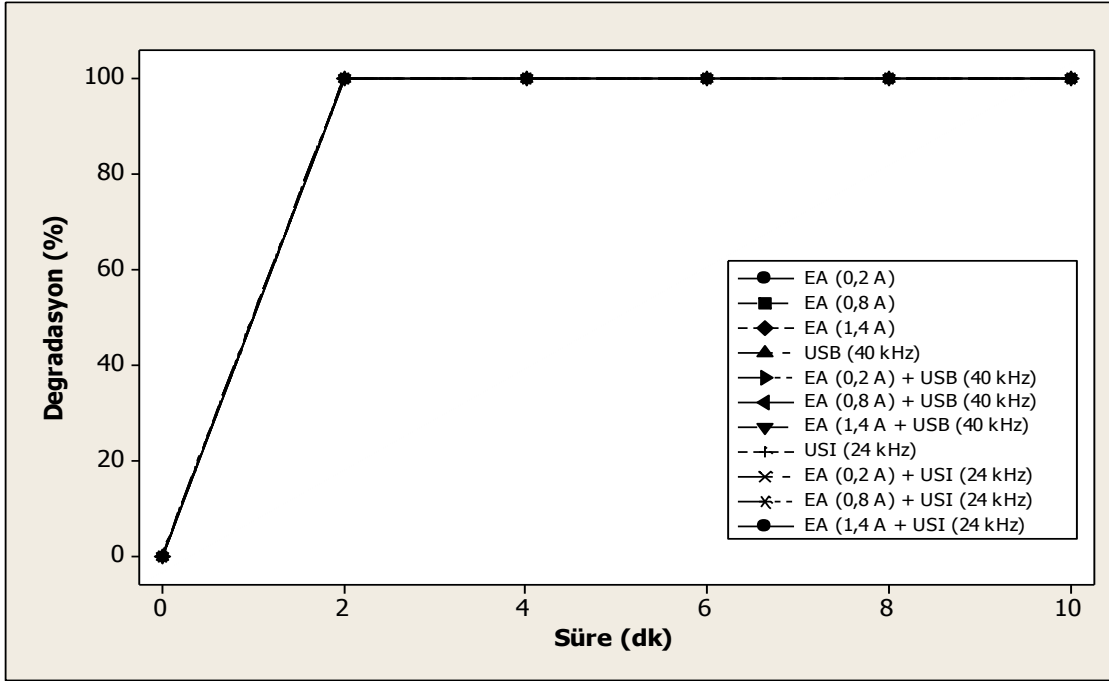
tespit edilmiştir. Yüksek dozdaki pestisitlerde ise sırasıyla %100 (<LOD), %98,89 ve %100 (<LOD) oranlarında kalıntı degradasyonu sağlandığı belirlenmiştir.

4.2.1. Captan

Tuzlu su içerisinde 1558,44 ppb (yüksek konsantrasyon) ve 57,14 ppb (düşük konsantrasyon) düzeyinde çözündürülen captan pestisitleri uygulama denemelerinin gerçekleştirilmesi sonucunda tespit edilebilir düzeylerde belirlenememiştir (Şekil 4.5 ve Şekil 4.6). Bununla birlikte captan kalıntısı içeren domates ve marul örneklerinde ise uygulanan işlemin türü ve süresine bağlı olarak çeşitli düzeylerde captan kalıntısı tespit edilmiştir. Belirlenen bu durum, captan pestisinin tuzlu su örneklerindeki stabilizasyonunun oldukça düşük ve kararsız olduğuna, bunun karşılığında bitki yüzeyine olan bağlanma ilgisinin yüksek olabileceğine işaret etmektedir



Şekil 4.5. Yüksek konsantrasyon model sistemde (1558,44 ppb) gerçekleştirilen denemeler ile elde edilen captan degradasyon oranları (%) (EA: Elektrik Akımı, USB: Ultrasonik Su Banyosu, USI: Ultrasonik İşlemci)

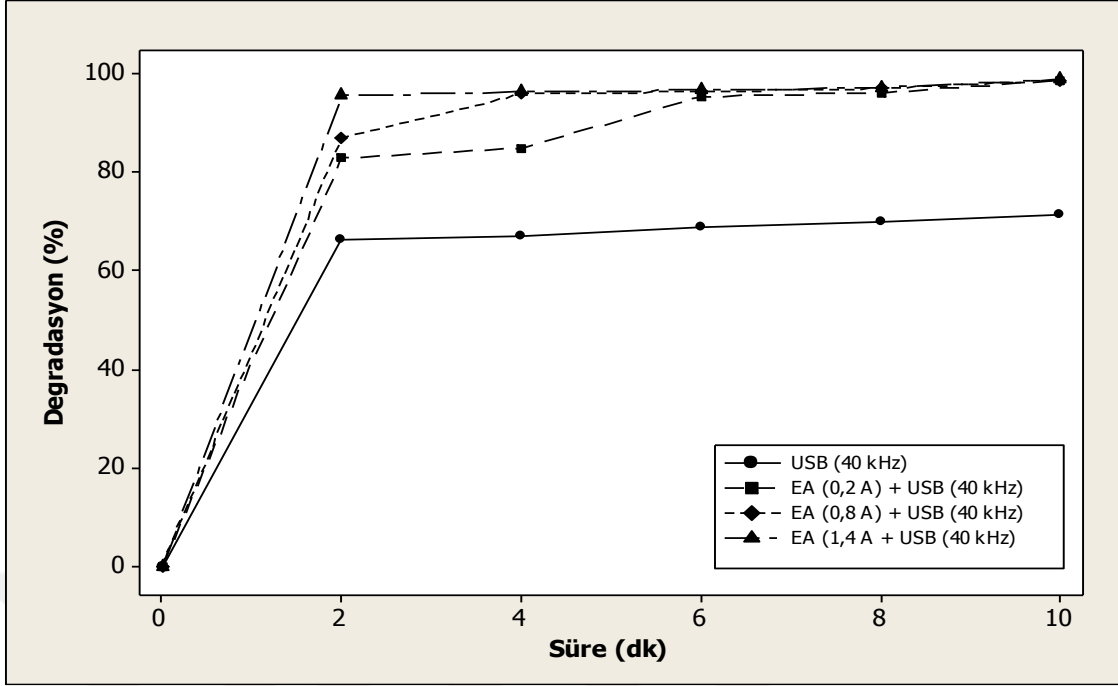


Şekil 4.6. Düşük konsantrasyon model sistemde (57,14 ppb) gerçekleştirilen deneyler ile elde edilen captan degradasyon oranları (%) (EA: Elektrik Akımı, USB: Ultrasonik Su Banyosu, USI: Ultrasonik İşlemci)

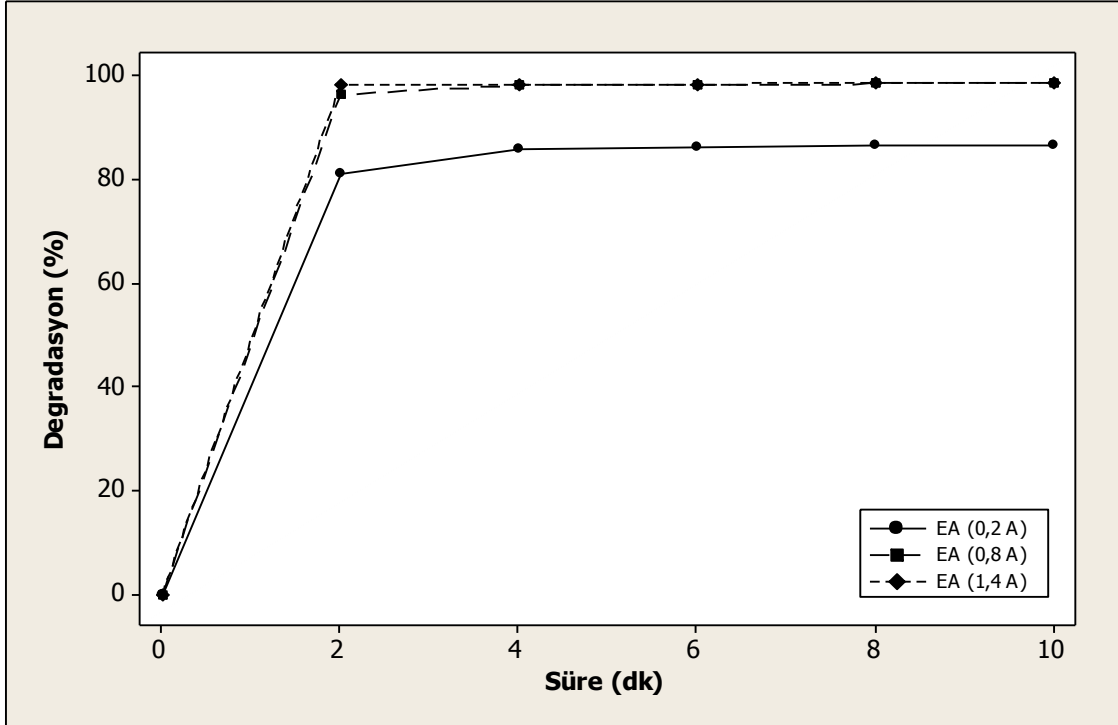
4.2.2. Thiamethoxam

Yüksek (1190,95 ppb) konsantrasyonda thiamethoxam pestisiti içeren model sistemde gerçekleştirilen uygulama deneylerinden sonra işlemin türü ve süresine bağlı olarak çeşitli düzeylerde kalıntı azalışı tespit edilmiştir. Yüksek konsantrasyon model sistemde thiamethoxam pestisitinin en fazla ultrasonik su banyosu destekli elektrosonikasyon denemesinin (*40 kHz ultrases + 1400 mA elektrik akımı*) 10 dakika boyunca uygulanması ile elde edilebildiği ve %98,89 oranında thiamethoxam degradasyonunun gerçekleştiği tespit edilmiştir (Şekil 4.7).

Yüksek konsantrasyon model sistemde thiamethoxam giderici deneylere ait diğer bulgular Şekil 4.8 ve Şekil 4.9 ile grafiksel olarak sunulmuştur.

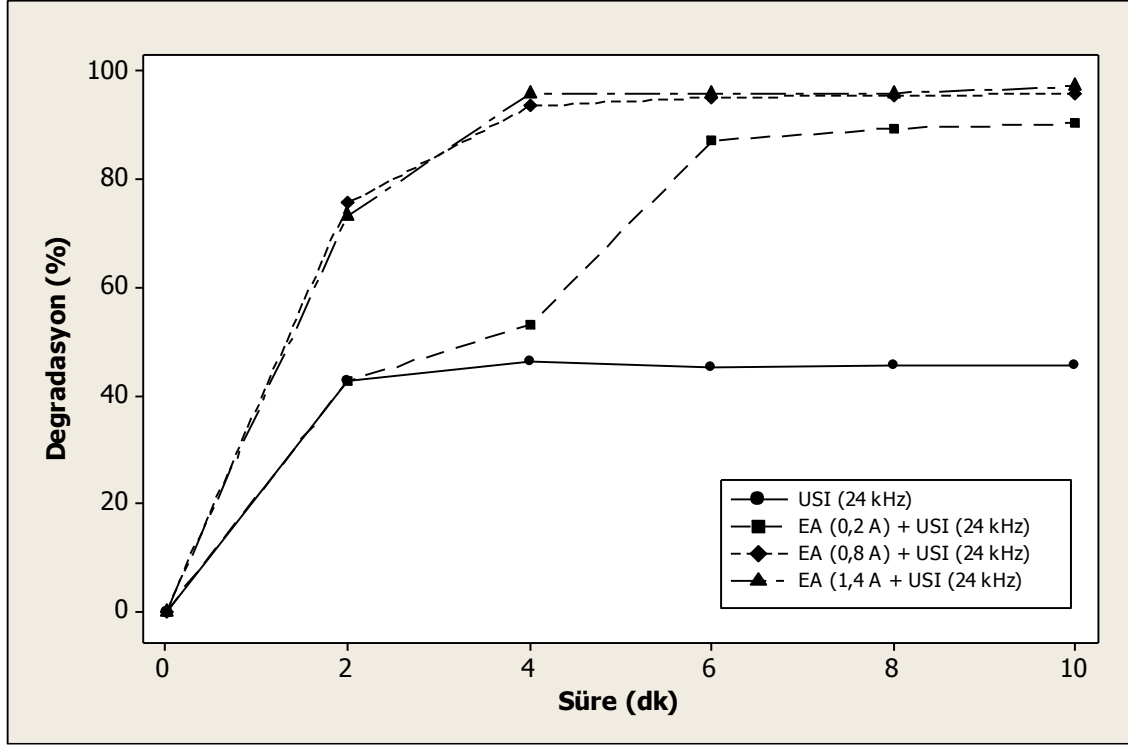


Şekil 4.7. Yüksek konsantrasyon model sistemde (1190,95 ppb) ultrasonik su banyosu destekli elektrosonikasyon uygulaması ile elde edilen thiamethoxam degradasyon oranları (%) (USB: Ultrasonik Su Banyosu, EA: Elektrik Akımı)



Şekil 4.8. Yüksek konsantrasyon model sistemde (1190,95 ppb) elektrik akımı uygulaması ile elde edilen thiamethoxam degradasyon oranları (%) (EA: Elektrik Akımı)

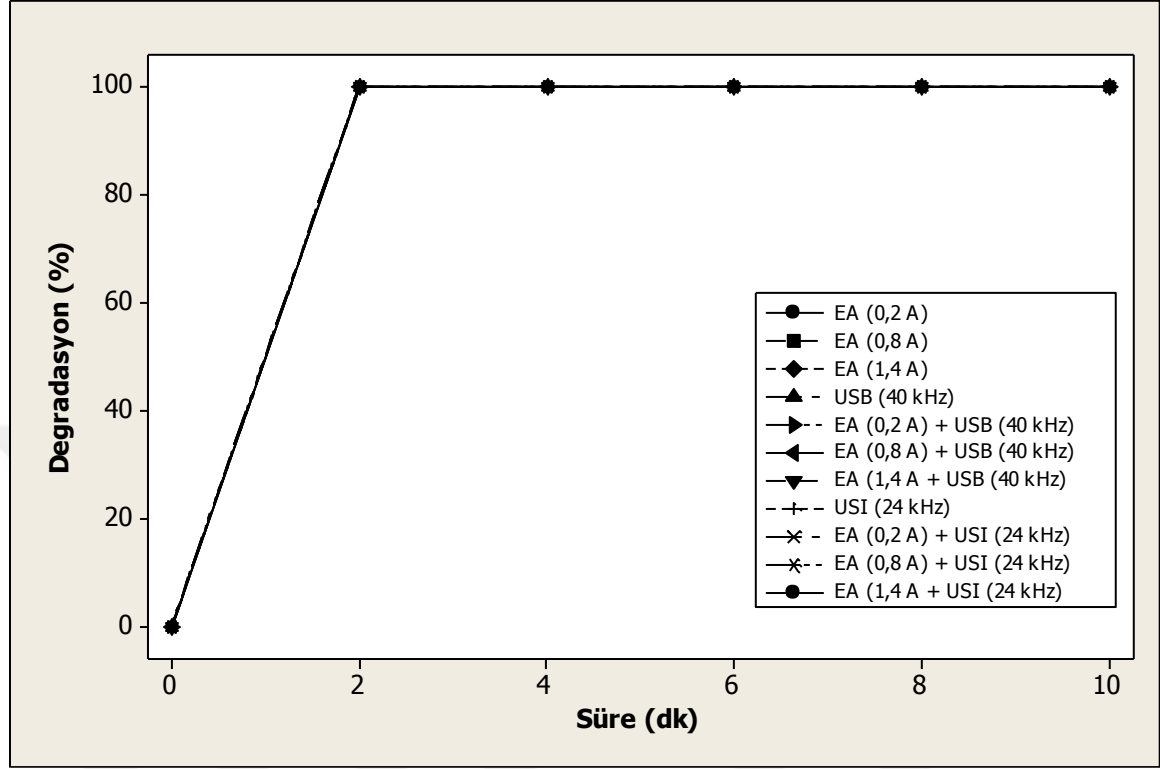
Şekil 4.8’de görüldüğü gibi elektrik akımının tek başına uygulandığı 0,8 ve 1,4 A akım şiddetlerinin önemli oranlarda pestisit giderimi sağladığı gözlenmiştir. 0,2 A akım şiddetine sahip elektrik akımı uygulaması bu konuda nispeten daha düşük oranda degradasyon ortaya çıkarmıştır. Elektrik akımının tek başına uygulandığı denemelerden yüksek konsantrasyon model sistemde thiamethoxam pestisitinin en fazla giderildiği uygulamanın 1,4 A akım şiddetinin 10 dakika boyunca tatbik edilmesi olduğu bilinmesine rağmen 1,4 A akım şiddeti uygulaması sonucunda elde edilen degradasyon oranları ile 0,8 A akım şiddeti uygulaması sonucu elde edilen degradasyon oranları arasındaki farkın istatistiksel anlamda önemli olmadığı tespit edilmiştir ($p>0,05$).



Şekil 4.9. Yüksek konsantrasyon model sistemde (1190,95 ppb) ultrasonik işlemci destekli elektrosonikasyon uygulaması ile elde edilen thiamethoxam degradasyonları (%) (USI: Ultrasonik İşlemci, EA: Elektrik Akımı)

Şekil 4.7 ve Şekil 4.9’de görüldüğü üzere yüksek konsantrasyon model sistem uygulamasının genelinde elektrik akımı ve ultrasesin eş zamanlı etkisi ile degradasyon oranlarında uygulama süresiyle doğru orantılı olarak birtakım artışlar elde edilmiştir. Ultrasonik su banyosunun ve ultrasonik işlemcinin tek başına gerçekleştirilen uygulamalarında ise giderim oranlarının kontrol örneklerine göre önemli düzeyde artmış olmasına rağmen, kalıntı düzeyinin süreye bağlı olarak dikkate değer ölçüde değişmediği gözlenmiştir. Ancak ultrasonik su banyosu ve ultrasonik işlemci uygulamaları elektrik akımı ile birlikte uygulandığında, özellikle 6. dakikadan itibaren önemli düzeylerde kalıntı azalışının gerçekleştiği tespit edilmiştir (Şekil 4.7 ve Şekil 4.9).

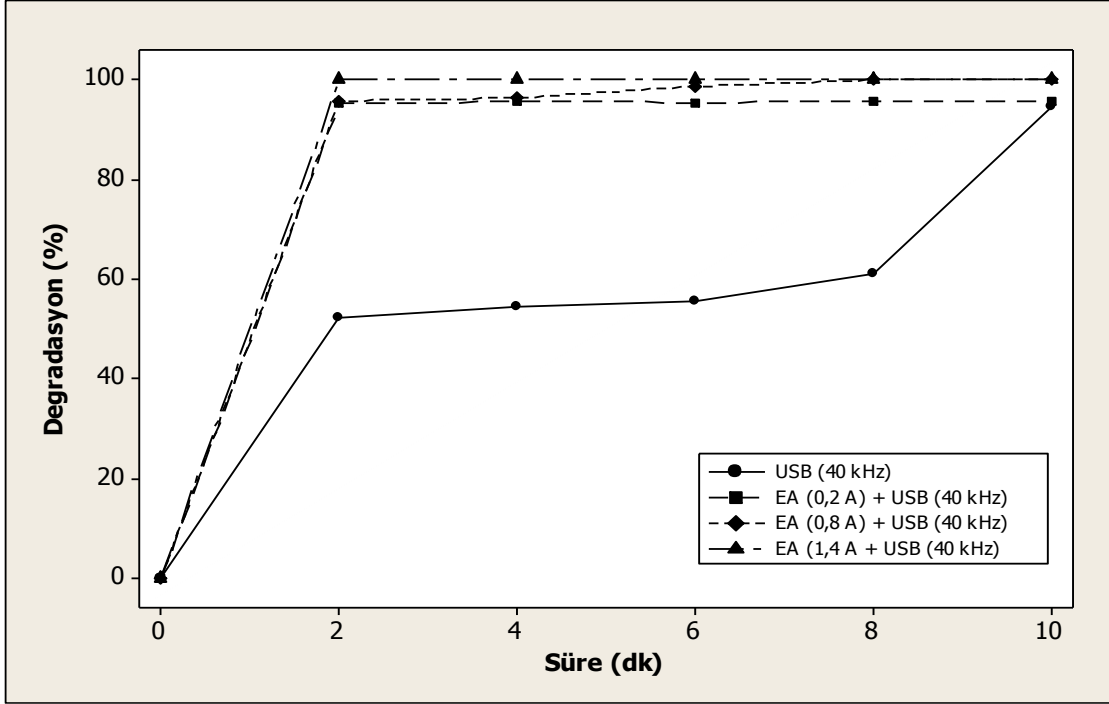
Düşük düzeyde çözündürülen thiamethoxam pestisitinin model sistemdeki davranışı incelendiğinde uygulama denemelerinin tümünde thiamethoxam pestisitinin işlem sonrası tespit edilebilir düzeyde belirlenemediği tespit edilmiştir (Şekil 4.10).



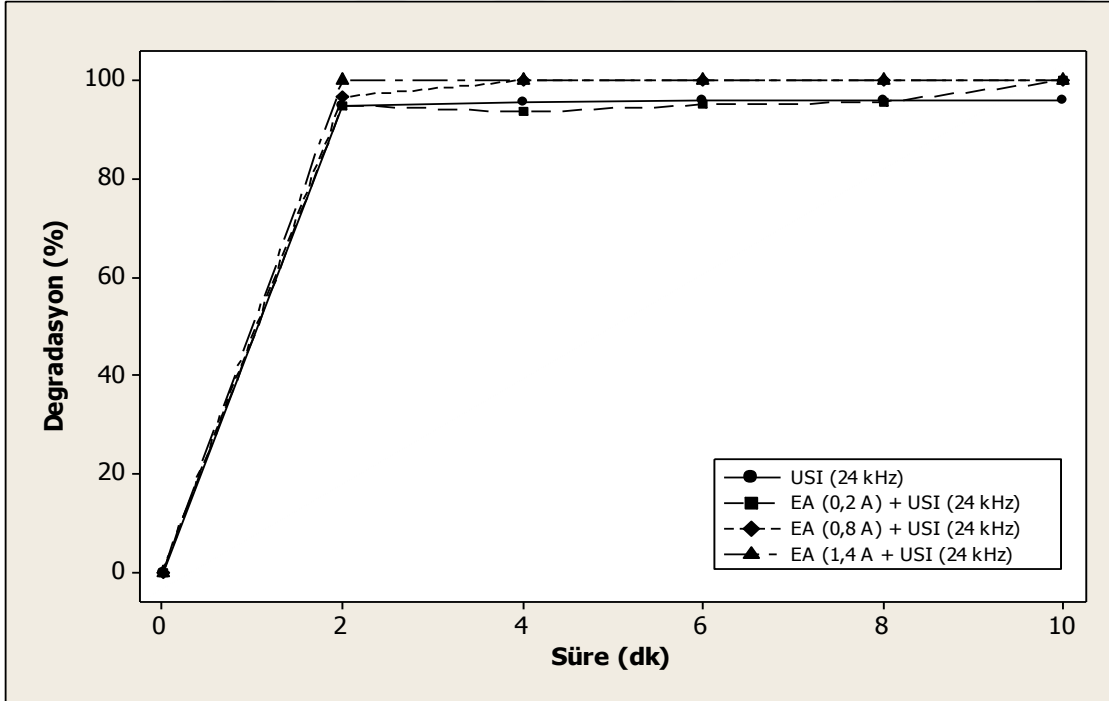
Şekil 4.10. Düşük konsantrasyon model sistemde (65,83 ppb) gerçekleştirilen denemeler ile elde edilen thiamethoxam degradasyon oranları (%) (USB: Ultrasonik Su Banyosu, USI: Ultrasonik İşlemci, EA: Elektrik Akımı)

4.2.3. Metalaxyl

Tanımlama kolaylığı açısından uygulama denemelerine numaralar verilmiş ve “Pestisit kalıntılarını azaltıcı uygulamalara ait deneme planı” başlığı ile Çizelge 3.4’te bu numaralar sunulmuştur. Bu açıdan yüksek konsantrasyon model sistemde metalaxyl giderimi incelendiğinde ultrasonik su banyosu destekli elektrosonikasyon işleminin 7 ve 8 numaralı uygulamaları ve ultrasonik işlemci destekli elektrosonikasyon işleminin 10, 11 ve 12 numaralı uygulamaları ile metalaxyl kalıntılarının tespit limitinin altına düşürülebildiği söylenebilir (Şekil 4.11 ve Şekil 4.12). En az kaynak kullanımı ile elde edilen en etkili uygulamaların ultrasonik su banyosu destekli elektrosonikasyon uygulamasının (40 kHz ultrases + 0,8 A elektrik akımı) 8 dakika boyunca uygulanması ve ultrasonik işlemci destekli elektrosonikasyon uygulamasının (24 kHz + 0,2 A elektrik akımı) 10 dakika boyunca uygulanması olduğu tespit edilmiştir.



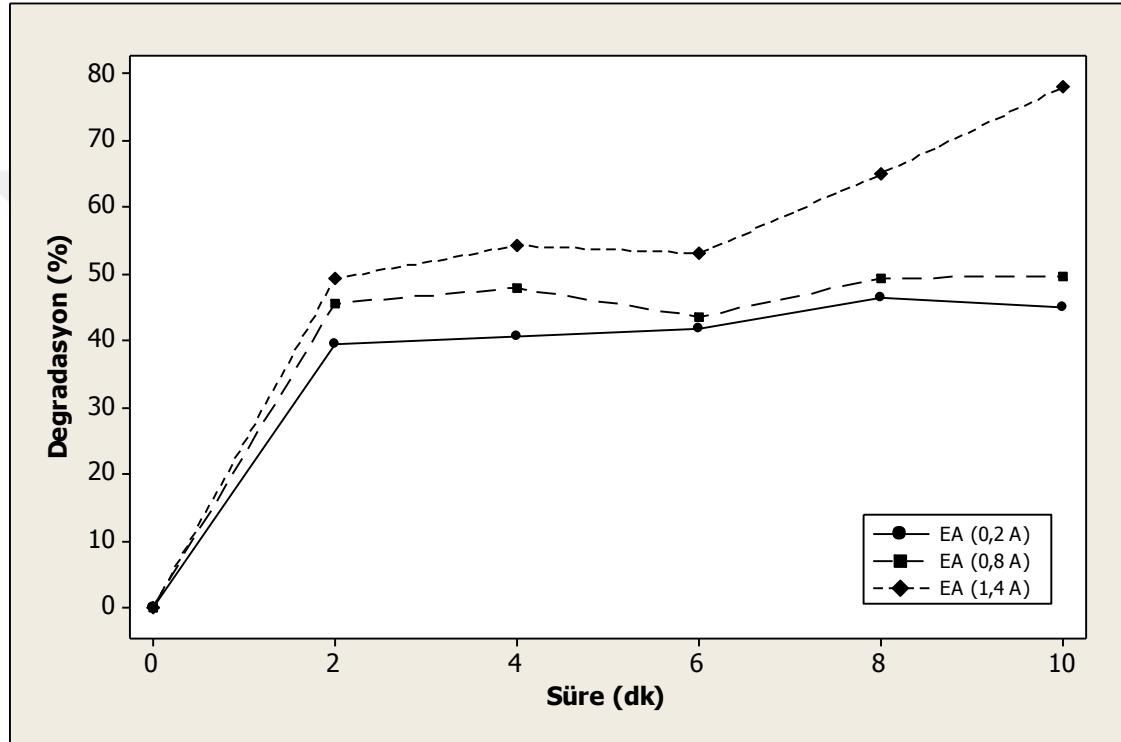
Şekil 4.11. Yüksek konsantrasyon model sistemde (1985,69 ppb) ultrasonik su banyosu destekli elektrosonikasyon uygulaması ile elde edilen metalaxyl degradasyon oranları (%) (USB: Ultrasonik Su Banyosu, EA: Elektrik Akımı)



Şekil 4.12. Yüksek konsantrasyon model sistemde (1985,69 ppb) ultrasonik işlemci destekli elektrosonikasyon uygulaması ile elde edilen metalaxyl degradasyonları (%) (USI: Ultrasonik İşlemci, EA: Elektrik Akımı)

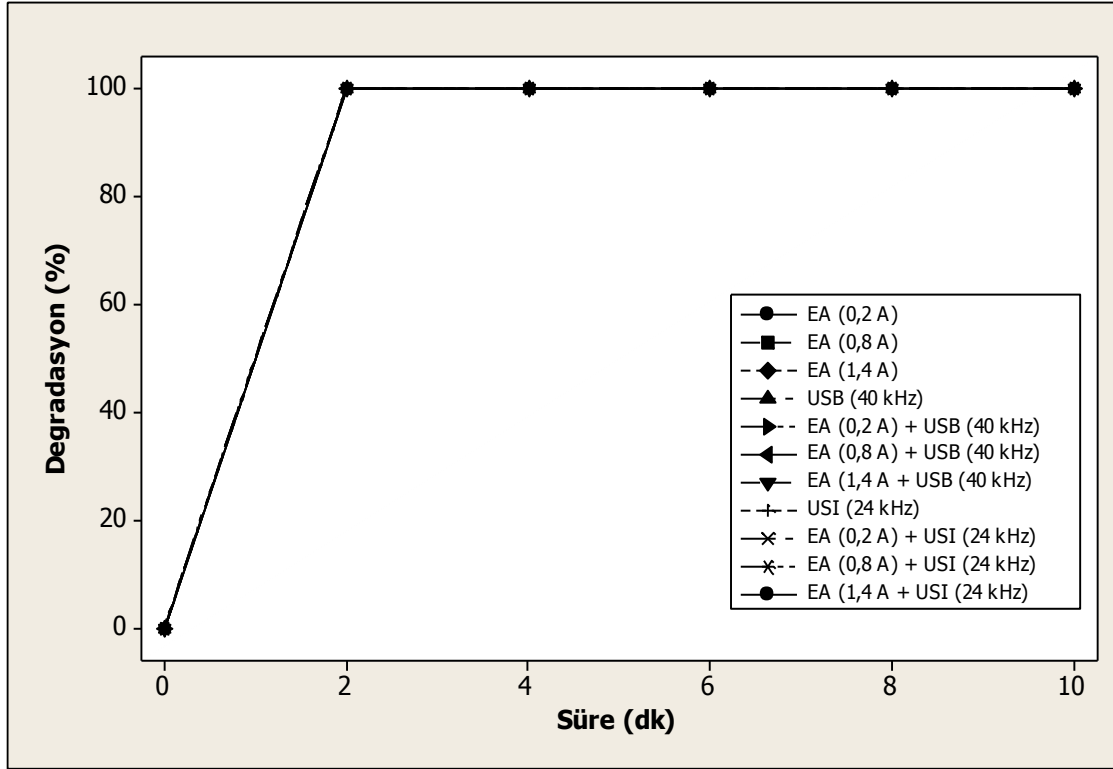
Şekil 4.11 incelendiğinde ultrasonik su banyosu uygulaması ile metalaxyl gideriminin 8.dakikaya kadar sınırlı düzeyde kaldığı fakat 10 dakikalık uygulama sonucunda %94,63 oranında metalaxyl degradasyonunun sağlandığı tespit edilmiştir.

Elektrik akımı uygulaması ile metalaxyl giderimi incelendiğinde (Şekil 4.13) 0,2 A ve 0,8 A akım şiddetlerinde gerçekleşen degradasyon oranlarının sınırlı düzeylerde kaldığı görülürken akım şiddetinin 1,4 A olarak uygulanması ile özellikle 6.dakikadan sonra ilerleyen süre değerlerinde daha fazla degradasyon oranları elde edildiği görülmektedir. Metalaxyl pestisitinin elektrik akımı aracılığıyla (10 dakika) %78,06 oranında azaltılabildiği olması oldukça önemli bir sonuçtur.



Şekil 4.13. Yüksek konsantrasyon model sistemde (1985,69 ppb) elektrik akımı uygulaması ile elde edilen metalaxyl degradasyon oranları (%) (EA: Elektrik Akımı)

Düşük konsantrasyon model sistemde (82,35 ppb) ise gerçekleştirilen tüm denemelerin sonucunda metalaxyl kalıntılarının tespit edilebilir düzeylerde bulunamadığı belirlenmiştir (Şekil 4.14).



Şekil 4.14. Düşük konsantrasyon model sistemde (82,35 ppb) gerçekleştirilen denemeler ile elde edilen metalaxyl degradasyon oranları (%) (EA: Elektrik Akımı, USB: Ultrasonik Su Banyosu, USI: Ultrasonik İşlemci)

4.3. Sebze Örneklerindeki Pestisit Kalıntılarını Azaltıcı Uygulama Denemelerine Ait Bulgular

Çizelge 3.4’te verilen deneme planı çerçevesinde domates ve marul örneklerindeki pestisit kalıntılarının uzaklaştırılması amacıyla çalışma kapsamına giren çeşitli uygulamalar denenmiş ve elde edilen bulgular aşağıda yer alan şekillerdeki grafiklerle sunulmuştur.

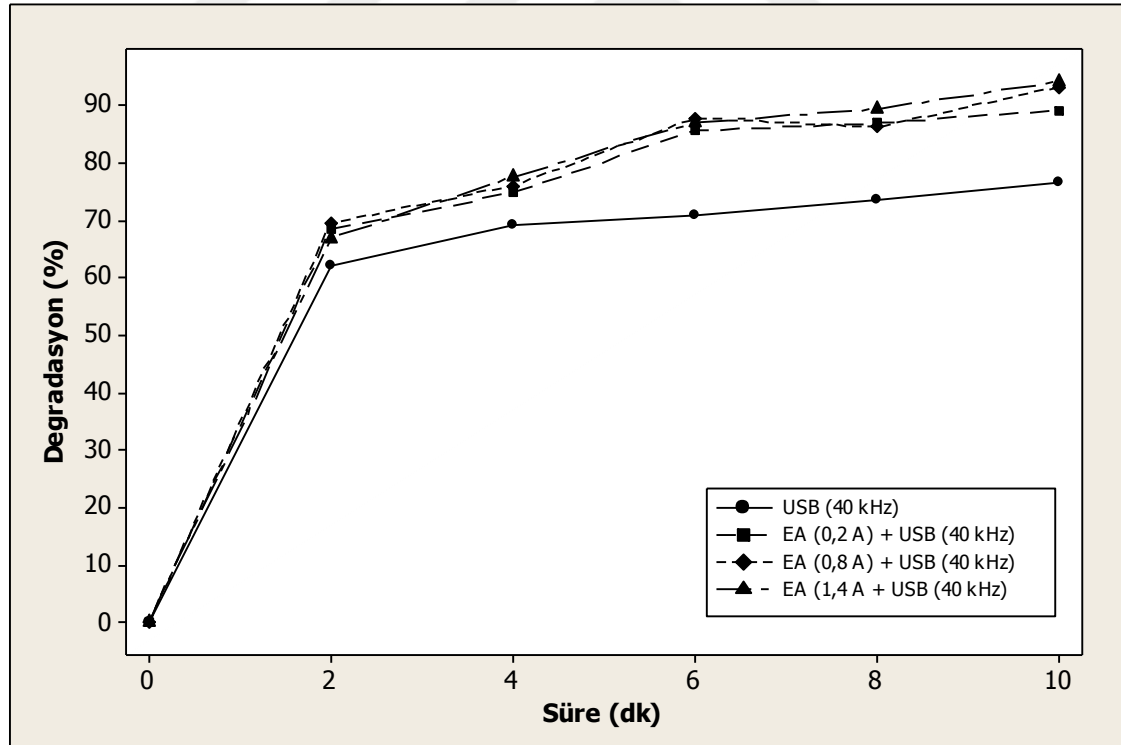
Domates ve marul örnekleri aynı süre ve konsantrasyonda ticari pestisit preparatları içinde bekletilmelerine rağmen, kontrol örneklerinde tespit edilen pestisit kalıntı düzeyleri karşılaştırıldığında marul örneklerinde domates örneklerine göre daha fazla miktarda kalıntı düzeyi belirlenmiştir. Tespit edilen bu farklılığın domates ve marulların yüzey karakteristiklerine ve birim ağırlık başına marulların daha fazla yüzey alanına sahip olmaları ile ilişkilendirilmiştir. Yüzey karakteristikleri açısından domatesin daha mumsu ve daha pürüzsüz bir yapıya sahip olduğu söylenebilir.

4.3.1. Kontamine edilmiş domates numunelerindeki pestisit kalıntılarının azaltılması

4.3.1.1. Captan

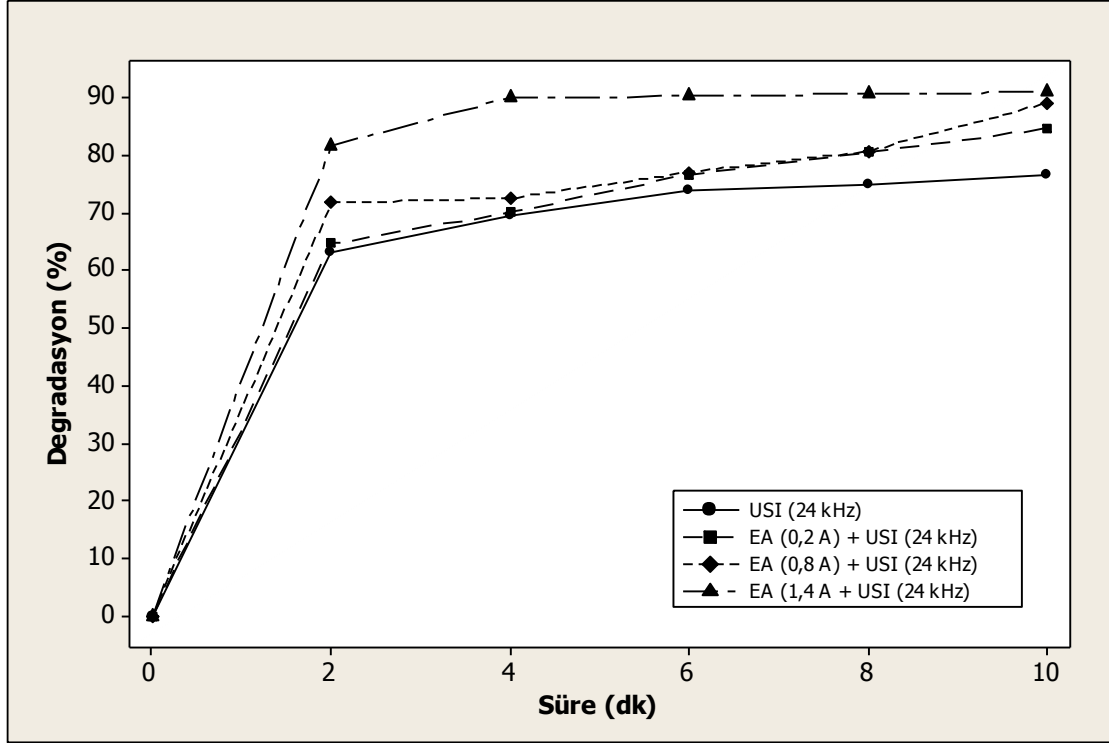
Ticari pestisit uygulanmış domates numuneleri üzerine yapılan kalıntı azaltıcı uygulama çalışmalarında; kontrol örnekleri ile karşılaştırıldığında captan düzeylerinin uygulama türüne ve süre değerlerine bağlı olarak farklılık arz ettiği belirlenmiştir. Uygulanan işlem süresinin artmasıyla birlikte pestisit degradasyonunun da istatistiksel olarak anlamlı bir şekilde arttığı tespit edilmiştir ($p < 0,05$).

Pestisit kontamine edilen domateslerde $1290,46 \pm 23,53$ ppb düzeyinde captan kalıntısı tespit edilmiştir. Captan kalıntısı uygulanan işlemler sonucunda kalıntı düzeyi $74,28 \pm 4,04$ ppb konsantrasyonuna kadar düşürülebilmektedir. Ultrasonik su banyosu destekli elektrosonikasyon uygulamasının (40 kHz ultrases + 1,4 A elektrik akımı) 10 dakika tatbiki ile ortaya çıkan bu durum captan pestisitinin domates numunesinde %94,24 oranında uzaklaştırılabildiğini ifade etmektedir. Literatür verileri ile kıyaslandığında bu oranın captan giderimi açısından oldukça önemli olduğu düşünülmektedir (Bkz. 5.1. *Pestisit Kalıntılarını Azaltıcı Uygulama Denemeleri*). Şekil 4.15’de ultrasonik su banyosu destekli elektrosonikasyon işlemi sonucunda elde edilen degradasyon oranları grafiksel olarak sunulmuştur.



Şekil 4.15. Domates numunelerinde ultrasonik su banyosu destekli elektrosonikasyon uygulamaları ile elde edilen captan degradasyon oranları (%) (USB: Ultrasonik Su Banyosu, EA: Elektrik Akımı)

Ultrasonik işlemci destekli elektrosonikasyon uygulamasında ise (24 kHz ultrases + 1,4 A elektrik akımı) 10 dakika sonunda domates numunelerindeki captan kalıntılarındaki %90,96 oranında degradasyon elde edilmiştir (Şekil 4.16).



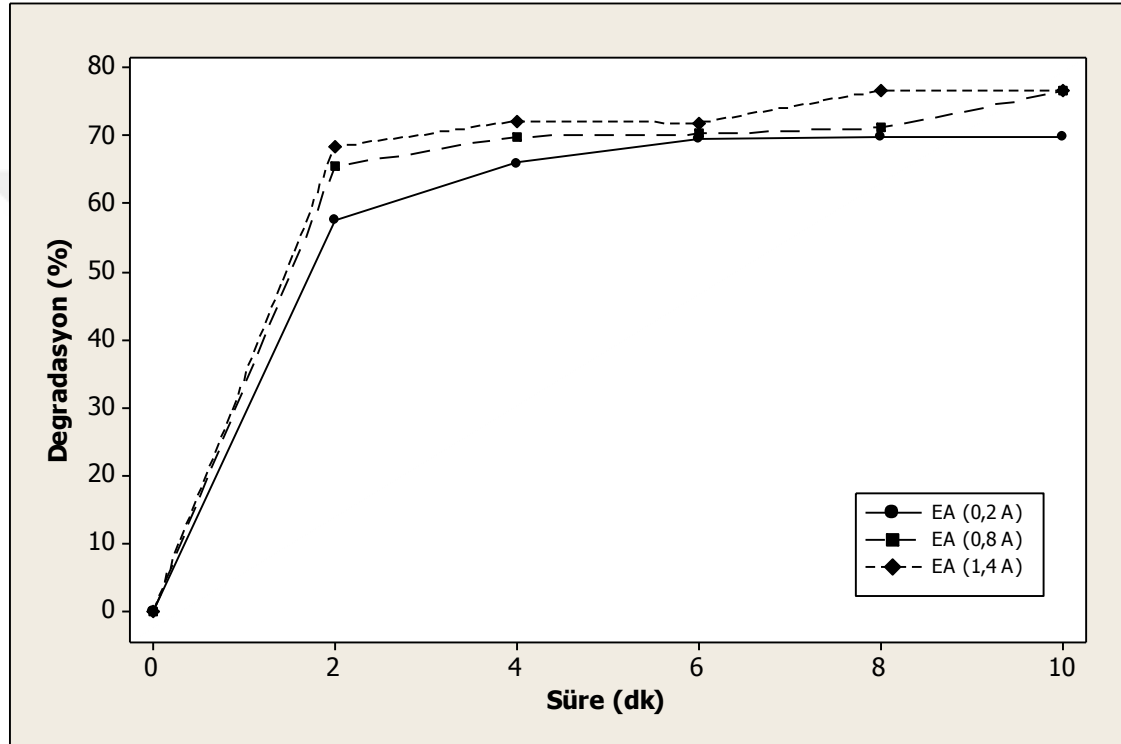
Şekil 4.16. Domates numunelerinde ultrasonik işlemci destekli elektrosonikasyon uygulamaları ile elde edilen captan degradasyonları (%) (USI: Ultrasonik işlemci, EA: Elektrik Akımı)

Domates numunelerindeki captan kalıntılarının giderilmesi hususunda sebze örneklerindeki diğer denemelerden farklı olarak en fazla degradasyon oranının ultrasonik su banyosu destekli elektrosonikasyon uygulaması ile ortaya çıkarıldığı belirlenmiştir. Bununla birlikte söz konusu uygulamanın ultrasonik işlemci destekli elektrosonikasyon denemesi ile kıyaslanmasıyla iki uygulamaya ait degradasyon düzeylerinin birbirlerine yakın değerlerde sonuç verdiği görülmüştür. Captan kalıntılarının giderimi açısından, ultrasonik su banyosu destekli elektrosonikasyon uygulamasının domates numunelerinde ortaya çıkardığı etkinin (%94,24) marul numunelerinde ortaya çıkan etkiye (%82,05) kıyasla daha yüksek düzeyde gerçekleştiği belirlenmiştir.

Ultrasonik su banyosu ve ultrasonik işlemci etkinlikleri değerlendirildiğinde mümkün olan en yüksek giderim oranının en kısa sürede elde edilmesi ve açığa çıkan toplam degradasyon açısından ultrasonik işlemcinin tek başına uygulanmasının daha etkili olduğu tespit edilmiştir. Ultrasonik işlemci veriminin daha yüksek düzeyde meydana gelmiş olması ultrasonik işlemcinin sahip olduğu frekans değerinin ultrasonik su banyosu frekans değerine göre daha düşük olmasına bağlanmıştır. Daha düşük frekans değerindeki ultrasonik etkinin daha yoğun bir mekanik etki oluşturarak

reaksiyon ortamında anaför oluşumunu ve kütle transferini teşvik ettiği ifade edilmektedir (de Lima Leite vd 2015).

Domates numunelerinde captan pestisitinin degradasyonu üzerine elektrik akımının etkisi incelendiğinde akım şiddeti ve uygulama süresinin artışıyla orantılı olarak degradasyon oranlarında da artış gerçekleştiği gözlenmiştir. Sadece elektrik akımı uygulayarak en yüksek düzeyde elde edilen degradasyon oranının 1,4 A akım şiddetinin 10 dakika uygulanması sonucunda ortaya çıktığı ve söz konusu degradasyon oranının %76,76 olarak elde edildiği tespit edilmiştir. Elektrik akımı uygulaması sonucu captan pestisitinde ortaya çıkan degradasyon oranları Şekil 4.17’de sunulmuştur.



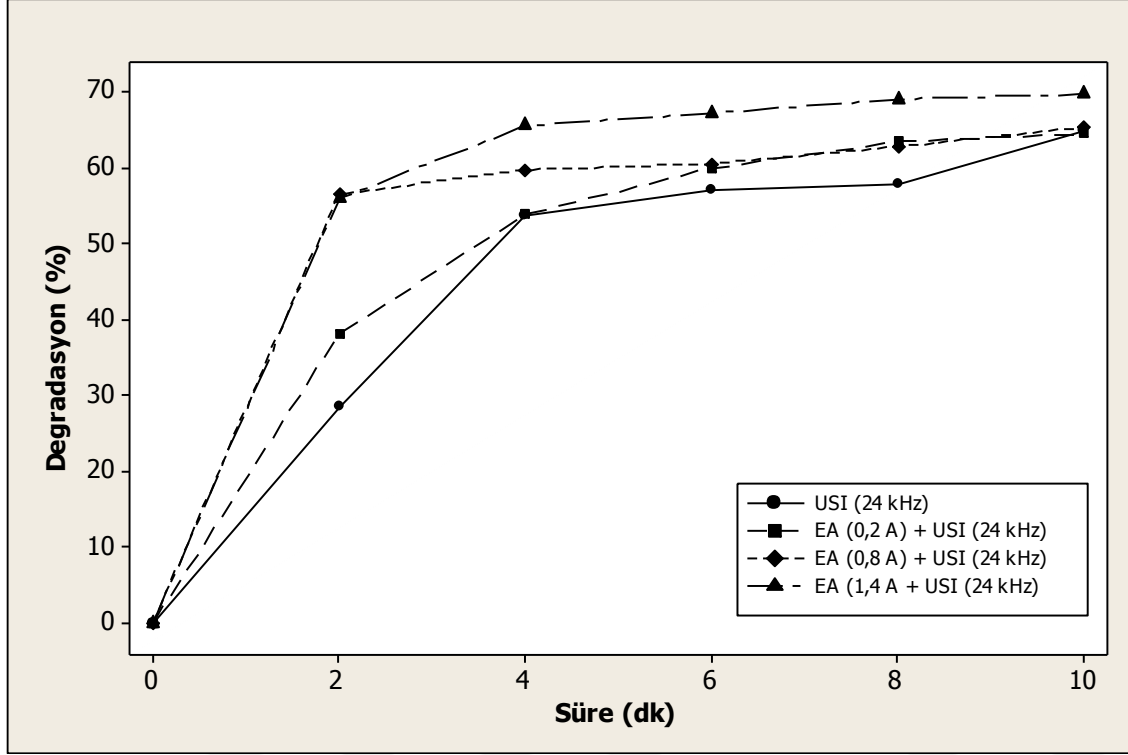
Şekil 4.17. Domates numunelerinde elektrik akımı uygulaması ile elde edilen captan degradasyon oranları (%) (EA:Elektrik Akımı)

4.3.1.2. Thiamethoxam

Ticari pestisit uygulanmış domates numuneleri üzerine yapılan kalıntı azaltıcı uygulama çalışmalarında; kontrol örnekleri ile karşılaştırıldığında thiamethoxam düzeylerinin uygulama türüne ve süre değerlerine bağlı olarak farklılık arz ettiği belirlenmiştir. Uygulanan işlem süresinin artmasıyla birlikte pestisit degradasyonunun da istatistiksel olarak anlamlı bir şekilde arttığı tespit edilmiştir ($p < 0,05$).

Pestisit kontamine edilen domateslerin kontrol örneklerinde $78,62 \pm 0,67$ ppb düzeyinde thiamethoxam tespit edilmiştir. Kontrol örnekleri ile yapılan denemeler sonucunda kalıntı düzeyinin $23,74 \pm 2,45$ ppb konsantrasyon seviyesine indirilebildiği gözlenmiştir. Elde edilen bu değer thiamethoxam pestisitinin %69,80 oranında degrade edilebildiğini göstermektedir. Elde edilen bu etkinin ultrasonik işlemci destekli

elektrosonikasyon denemesinin (24 kHz ultrases + 1,4 A elektrik akımı) 10 dakika boyunca domates numunelerine uygulanması sonucunda ortaya çıktığı tespit edilmiştir. Şekil 4.18’de ultrasonik işlemci destekli elektrosonikasyon uygulamaları sonucu elde edilen degradasyon oranları grafiksel olarak sunulmuştur.



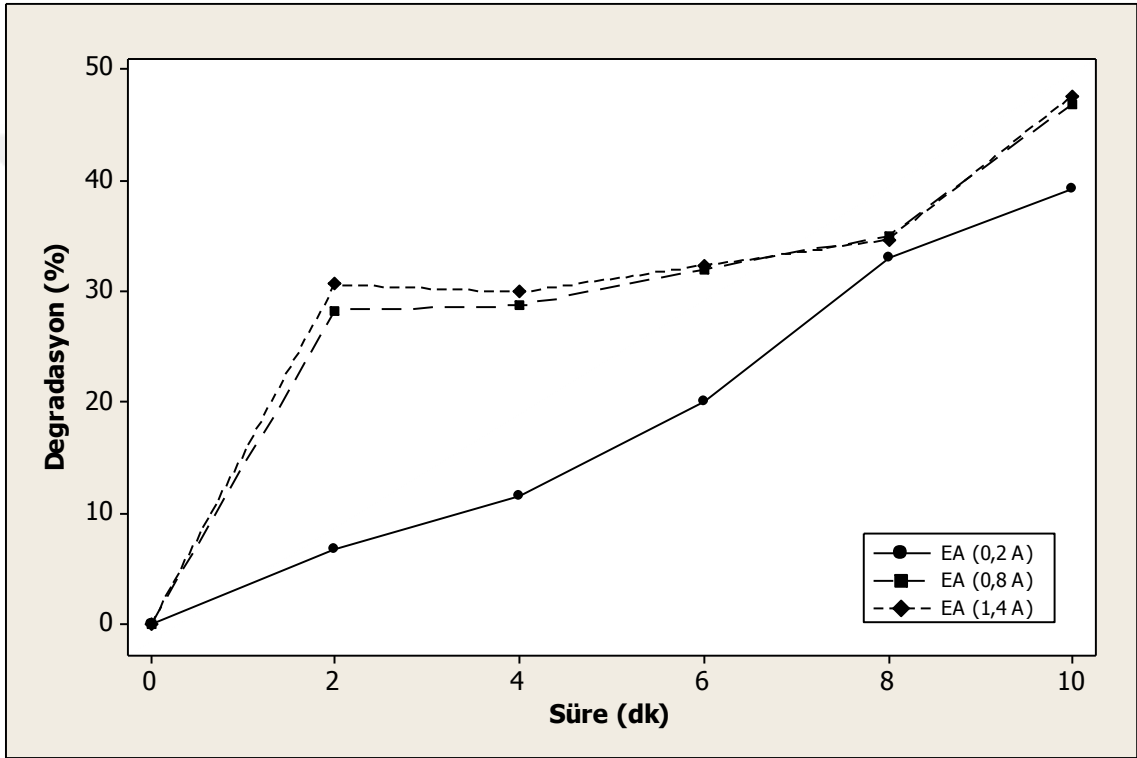
Şekil 4.18. Domates numunelerinde ultrasonik işlemci destekli elektrosonikasyon uygulamaları ile elde edilen thiamethoxam degradasyon oranları (%) (USI: Ultrasonik İşlemi, EA:Elektrik Akımı)

Domates numunelerinde elde edilen thiamethoxam kalıntı azalışlarının model sistemde ortaya çıkan thiamethoxam kalıntısı azalışlarına kıyasla daha düşük seyrettiği tespit edilmiştir. Thiamethoxam pestisitinin tuzlu suda kısa sürede dekompoze olurken domates yüzeyinde daha stabil olarak kalması, thiamethoxam pestisitinin moleküler yapı olarak domates yüzeyine olan affinitesinin yüksek olabileceğini ortaya koymaktadır. Domates numunelerinde elde edilen kalıntı azalışlarının ayrıca marul numunelerindeki kalıntı azalışlarından da düşük düzeyde elde edildiği tespit edilmiştir. Bu durum thiamethoxam pestisitinin domates yüzeyine olan söz konusu affinite düşüncesini güçlendirmektedir. Aynı zamanda ticari pestisit preparatlarında molekülün bitki yüzeyine bağlanmasını artırıcı bir takım ilave kimyasalların da buna katkı sağlamış olabileceği düşünülmektedir.

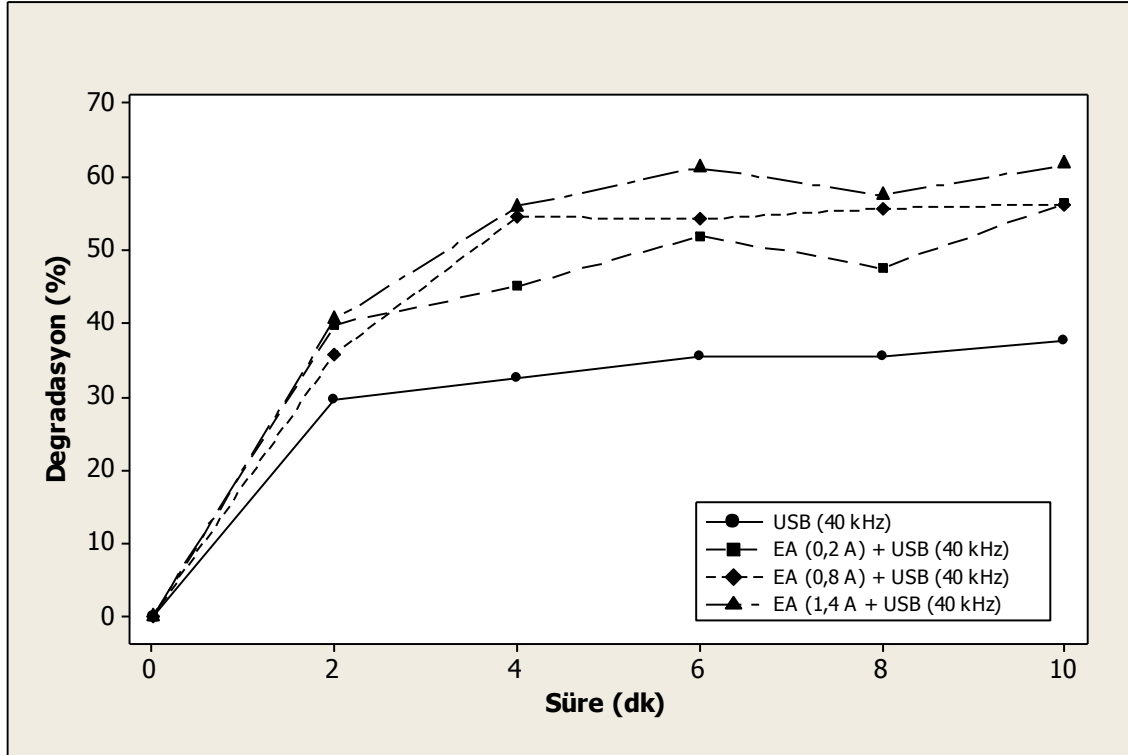
Domates numunelerindeki thiamethoxam kalıntılarının azaltılmasında elektrik akımı ve ultrasonik su banyosunun tek başına gerçekleştirilen uygulamalarında elde edilen degradasyon oranlarının sınırlı düzeylerde kalırken, ultrasonik işlemcinin tek başına uygulanması ile daha yüksek oranlarda thiamethoxam gideriminin elde edilebildiği tespit edilmiştir (Şekil 4.18, Şekil 4.19, Şekil 4.20). Sadece elektrik akımı uygulaması ile (1,4 A, 10 dakika) %47,63 oranında, sadece ultrasonik su banyosu

uygulaması ile (40 kHz, 10 dakika) %37,74 oranında ve sadece ultrasonik işlemci (24 kHz, 10 dakika) uygulaması ile %64,98 oranında degradasyon elde edilebildiği belirlenmiştir. Ultrases ve elektrik akımının eş zamanlı olarak kullanıldığı denemelerinde degradasyon oranlarında artış görüldüğü, ultrasonik işlemci destekli elektrosonikasyon uygulamalarında bu artışın yaklaşık %5 oranında elde edildiği görülmüştür.

Şekil 4.19’te elektrik akımı uygulamaları sonucu ortaya çıkan thiamethoxam degradasyon oranları, Şekil 4.20’te ultrasonik su banyosu destekli elektrosonikasyon uygulamaları sonucu ortaya çıkan thiamethoxam degradasyon oranları grafiksel olarak sunulmuştur.



Şekil 4.19. Domates numunelerinde elektrik akımı uygulamaları ile elde edilen thiamethoxam degradasyon oranları (%) (EA:Elektrik Akımı)



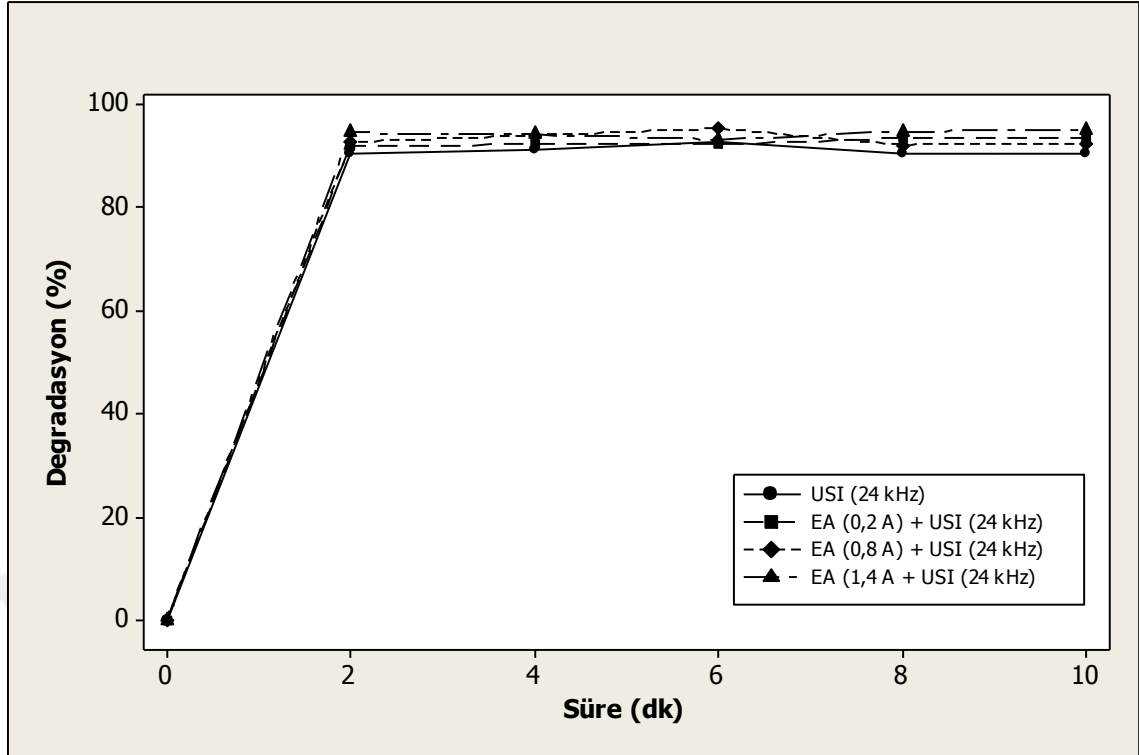
Şekil 4.20. Domates numunelerinde ultrasonik su banyosu destekli elektrosonikasyon uygulamaları ile elde edilen thiamethoxam degradasyon oranları (%) (USB: Ultrasonik Su Banyosu, EA: Elektrik Akımı)

Domates örneklerinde thiamethoxam kalıntı düzeyleri oldukça düşük düzeylerde belirlenmiş olup uygulamalara bağlı kalıntı seyirlerinin oransal olarak marul örneklerinden elde edilenlere göre benzerlikler gösterdiği bulunmuştur.

4.3.1.3. Metalaxyl

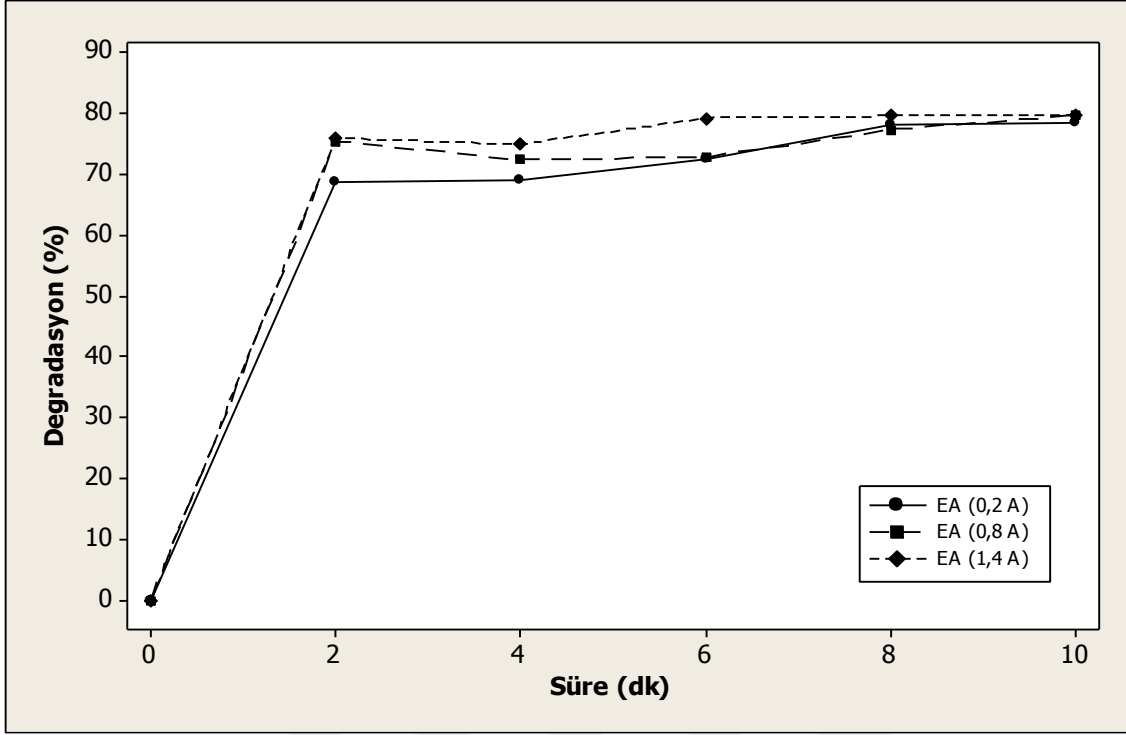
Ticari pestisit uygulanmış domates numuneleri üzerine yapılan kalıntı azaltıcı uygulama çalışmalarında; kontrol örnekleri ile karşılaştırıldığında metalaxyl düzeylerinin uygulama türüne ve süre değerlerine bağlı olarak farklılık arz ettiği belirlenmiştir. Uygulanan işlem süresinin artmasıyla birlikte pestisit degradasyonunun da istatistiksel olarak anlamlı bir şekilde arttığı tespit edilmiştir ($p < 0,05$).

Pestisit kontamine edilen domateslerin kontrol örneklerinde $2493,26 \pm 245,64$ ppb düzeyinde metalaxyl tespit edilmiştir. Kontrol örnekleri ile yapılan denemeler sonucunda kalıntı düzeyinin $123,24 \pm 5,61$ ppb konsantrasyonuna kadar düşürülebildiği gözlenmiştir. Elde edilen bu değer ile metalaxyl pestisinin %95,06 oranına kadar degrade edilebildiği söylenebilir. Bu degradasyon oranı, ultrasonik işlemci destekli elektrosonikasyon uygulamasının (24 kHz ultrases + 1,4 A elektrik akımı) 10 dakikalık tatbiki sonucunda elde edilmiştir. Ultrasonik işlemci destekli elektrosonikasyon uygulamasına ait denemeler Şekil 4.21 ile grafiksel olarak sunulmuştur.

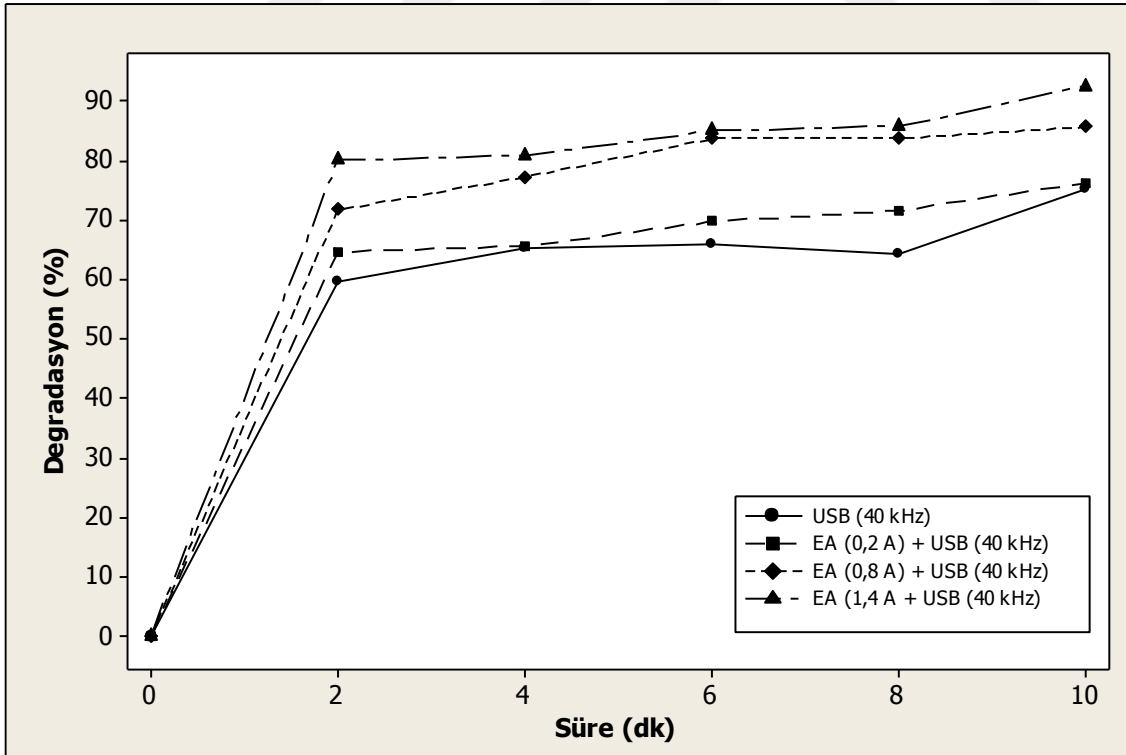


Şekil 4.21. Domates numunelerinde ultrasonik işlemci destekli elektrosonikasyon uygulamaları ile elde edilen metalaxyl degradasyon oranları (%) (USI: Ultrasonik İşlemci, EA: Elektrik Akımı)

Şekil 4.22’de elektrik akımı uygulamaları ile elde edilen metalaxyl degradasyon oranları, Şekil 4.23’de ultrasonik su banyosu destekli elektrosonikasyon uygulamaları ile elde edilen metalaxyl degradasyon oranları grafiksel olarak sunulmuştur. Domates numunelerindeki metalaxyl pestisitinin sadece ultrasonik işlemci uygulaması sonucunda %92,83 oranına (Şekil 4.21), sadece elektrik akımı uygulaması sonucunda %79,82 oranına (Şekil 4.22) ve sadece ultrasonik su banyosu uygulaması sonucunda %75,37 oranına (Şekil 4.23) varan düzeylerde degrade edilebildiği tespit edilmiştir. Ultrases ve elektrik akımının kombine edildiği denemelerde degradasyon oranlarında artış görüldüğü, ultrasonik işlemci destekli elektrosonikasyon uygulamasında bu artış oranının %2,2 olarak elde edildiği belirlenmiştir.



Şekil 4.22. Domates numunelerinde elektrik akımı uygulamaları ile elde edilen metalaxyl degradasyon oranları (%) (EA:Elektrik Akımı)



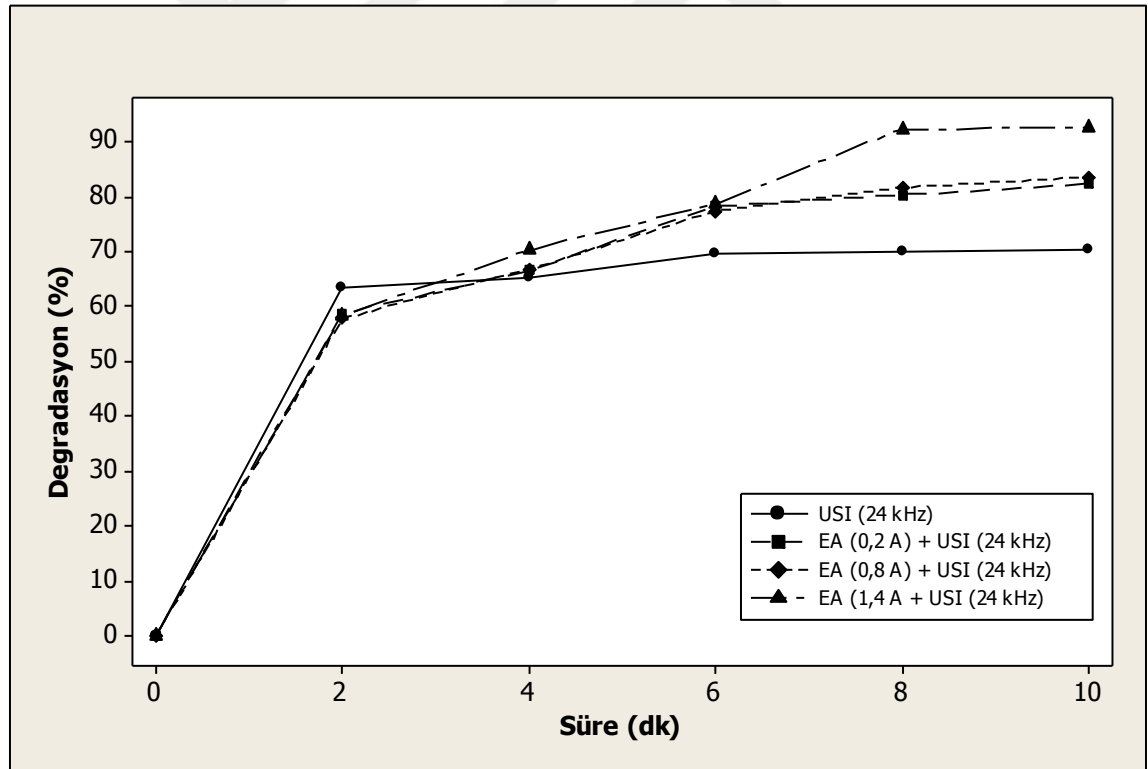
Şekil 4.23. Domates numunelerinde ultrasonik su banyosu destekli elektrosonikasyon uygulamaları ile elde edilen metalaxyl degradasyon oranları (%) (USB: Ultrasonik Su Banyosu, EA: Elektrik Akımı)

4.3.2. Kontamine edilmiş marul numunelerindeki pestisit kalıntılarının azaltılması

4.3.2.1. Captan

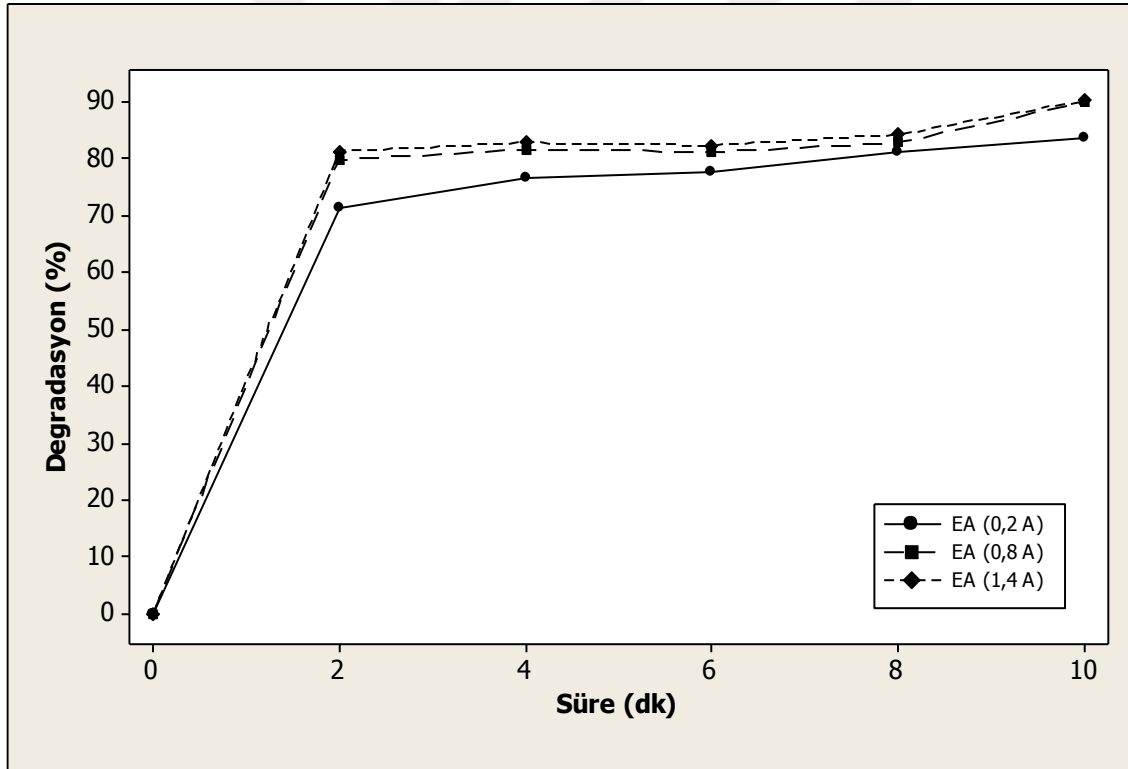
Ticari pestisit uygulanmış marul numuneleri üzerine yapılan kalıntı azaltıcı uygulama çalışmalarında; kontrol örnekleri ile karşılaştırıldığında captan düzeylerinin uygulama türüne ve süre değerlerine bağlı olarak farklılık arz ettiği belirlenmiştir. Uygulanan işlem süresinin artmasıyla birlikte pestisit degradasyonunun da istatistiksel olarak anlamlı bir şekilde arttığı tespit edilmiştir ($p < 0,05$).

Pestisit kontamine edilen marul numunelerinin kontrol örneklerinde $5572,93 \pm 33,63$ ppb düzeyinde captan kalıntısı tespit edilmiştir. Kontrol örnekleri ile yapılan uygulama denemeleri sonucunda kalıntı düzeyinin $413,82 \pm 25,53$ ppb konsantrasyonuna düşürülebildiği gözlenmiştir. Elde edilen bu değer ile captan pestisitinin %92,57 oranında degrade edilebildiği söylenebilir. Bu degradasyon oranı, ultrasonik işlemci destekli elektrosonikasyon uygulamasının (24 kHz ultrases + 1,4 A elektrik akımı) 10 dakikalık tatbiki sonucunda elde edilmiştir. Ultrasonik işlemci destekli elektrosonikasyon uygulamasına ait denemeler Şekil 4.24 ile grafiksel olarak sunulmuştur.

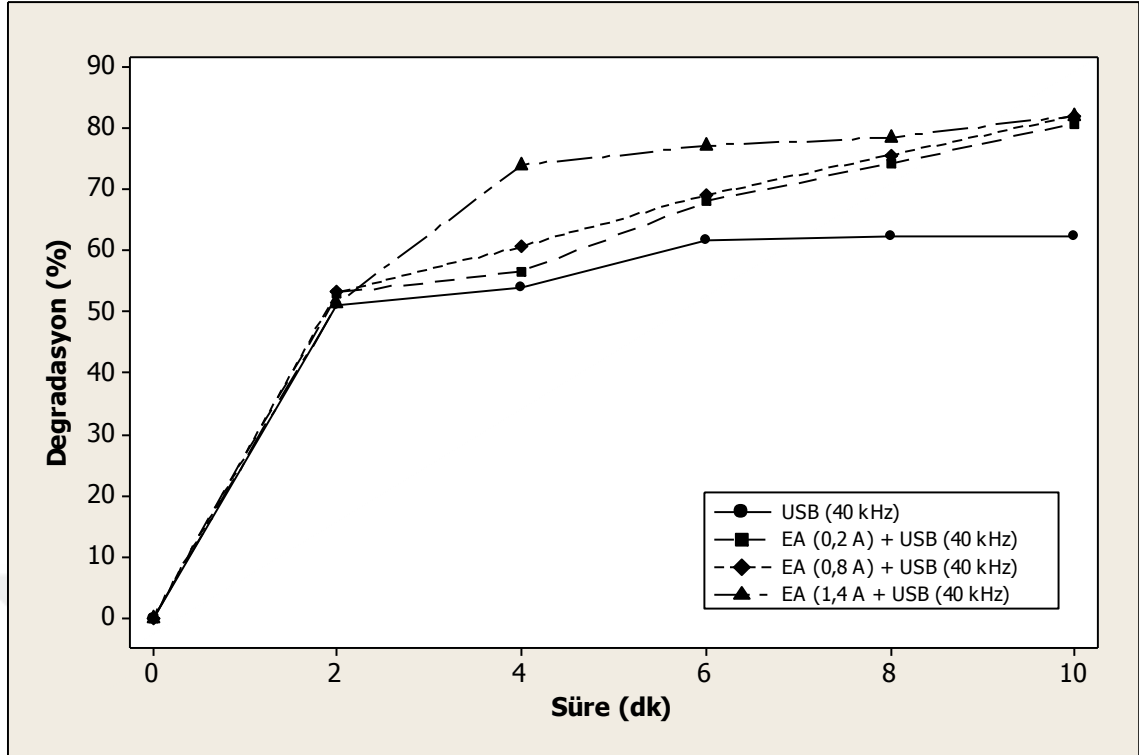


Şekil 4.24. Marul numunelerinde ultrasonik işlemci destekli elektrosonikasyon uygulamaları ile elde edilen captan degradasyon oranları (%) (USI: Ultrasonik İşlemci, EA: Elektrik Akımı)

Marul numunelerindeki captan pestisitinin sadece ultrasonik işlemci uygulaması sonucunda %70,41 oranına (Şekil 4.24), sadece elektrik akımı uygulaması sonucunda %90,25 oranına (Şekil 4.25) ve sadece ultrasonik su banyosu uygulaması sonucunda %62,32 oranına (Şekil 4.26) varan düzeylerde degrade edilebildiği tespit edilmiştir. Elde edilen bu oranlarla elektrosonikasyon uygulaması karşılaştırıldığında ultrasonik işlemci destekli elektrosonikasyon denemesi sonucu captan degradasyonunda %2,32 artış gerçekleştiği, ultrasonik su banyosu destekli elektrosonikasyon işleminde ise böyle bir artışın söz konusu olmadığı belirlenmiştir. Elektrik akımının tek başına uygulandığında ortaya çıkardığı degradasyon oranı %90,25 olarak tespit edilirken bu oranın ultrasonik su banyosu destekli elektrosonikasyon uygulaması sonucunda %82,05 olduğu tespit edilmiştir. Bu durum marul numunelerinde captan degradasyonu için ultrasonik su banyosunun (40 kHz) elektrik akımı ile birlikte antagonistik etki oluşturabildiğini ve marul numunelerinde captan giderimi konusunda ultrasonik işlemci (24 kHz) destekli elektrosonikasyon uygulamasının daha uygun olacağını göstermektedir. Şekil 4.25’de elektrik akımı uygulamaları sonucu ortaya çıkan captan degradasyon oranları, Şekil 4.26’ta ise ultrasonik su banyosu destekli elektrosonikasyon uygulamaları sonucu ortaya çıkan thiamethoxam degradasyon oranları grafiksel olarak sunulmuştur.



Şekil 4.25. Marul numunelerinde elektrik akımı uygulamaları ile elde edilen captan degradasyon oranları (%) (EA:Elektrik Akımı)



Şekil 4.26. Marul numunelerinde ultrasonik su banyosu destekli elektrosonikasyon uygulamaları ile elde edilen captan degradasyon oranları (%) (USB: Ultrasonik Su Banyosu, EA: Elektrik Akımı)

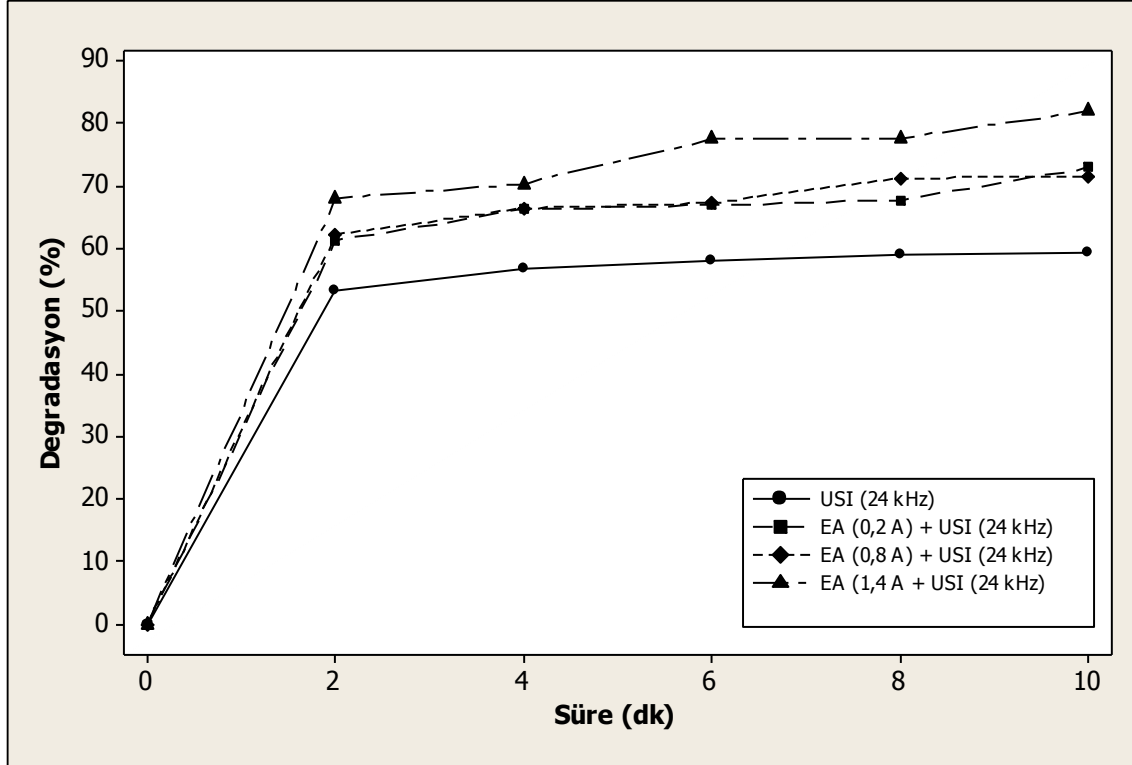
Model sistemde 1558,44 ppb konsantrasyon düzeyinde tespit edilen captan kalıntıların uygulama denemeleri sonucunda tamamen degrade edilebildiği ifade edilmişti. Marul numunelerinin kontrol örneklerinde ise captan kalıntıların bu düzeyin oldukça üzerinde bir değerde elde edildiği belirlenmiştir. Kontrol örneklerindeki kalıntılar söz konusu denemelerle büyük oranda giderilebilmiştir. Bu durum marul numunelerinde captan giderimi konusunda başarılı sonuçlar alınabileceğini göstermektedir.

En yüksek düzeyde degradasyon oranının elde edildiği elektrik akımı uygulaması ile kıyaslandığında, ultrasonik işlemci destekli elektrosonikasyon denemesinin %2,32 oranında degradasyon artışı sağladığı tespit edilmiştir. Bu oran marul numunesinde captan pestisiti için 129,29 ppb konsantrasyonuna tekabül etmektedir. *Maksimum Kalıntı Limitleri Yönetmeliği*'ndeki captan pestisitinin 30 ppb konsantrasyonu altında bulunma zorunluluğu göz önüne alındığında söz konusu sinerjist etkinin önemi bu açıdan ortaya çıkmış olmaktadır.

4.3.2.2. Thiamethoxam

Ticari pestisit uygulanmış marul numuneleri üzerine yapılan kalıntı azaltıcı uygulama çalışmalarında; kontrol örnekleri ile karşılaştırıldığında thiamethoxam düzeylerinin uygulama türüne ve süre değerlerine bağlı olarak farklılık arz ettiği belirlenmiştir. Uygulanan işlem süresinin artmasıyla birlikte pestisit degradasyonunun da istatistiksel olarak anlamlı bir şekilde arttığı tespit edilmiştir ($p < 0,05$).

Pestisit kontamine edilen marulların kontrol örneklerinde $10115,10 \pm 713,42$ ppb düzeyinde thiamethoxam kalıntısı tespit edilmiştir. Kontrol örnekleri ile yapılan uygulama denemeleri sonucunda kalıntı düzeyinin $1821,34 \pm 15,08$ ppb konsantrasyonuna düşürülebildiği gözlenmiştir. Elde edilen değer ile thiamethoxam pestisitinin yaklaşık %82 oranında degrade edilebildiği söylenebilir. Bu degradasyon oranı, ultrasonik işlemci destekli elektrosonikasyon uygulamasının (24 kHz ultras + 1,4 A elektrik akımı) 10 dakikalık tatbiki sonucunda elde edilmiştir. Ultrasonik işlemci destekli elektrosonikasyon uygulamasına ait denemeler Şekil 4.27 ile grafiksel olarak sunulmuştur.

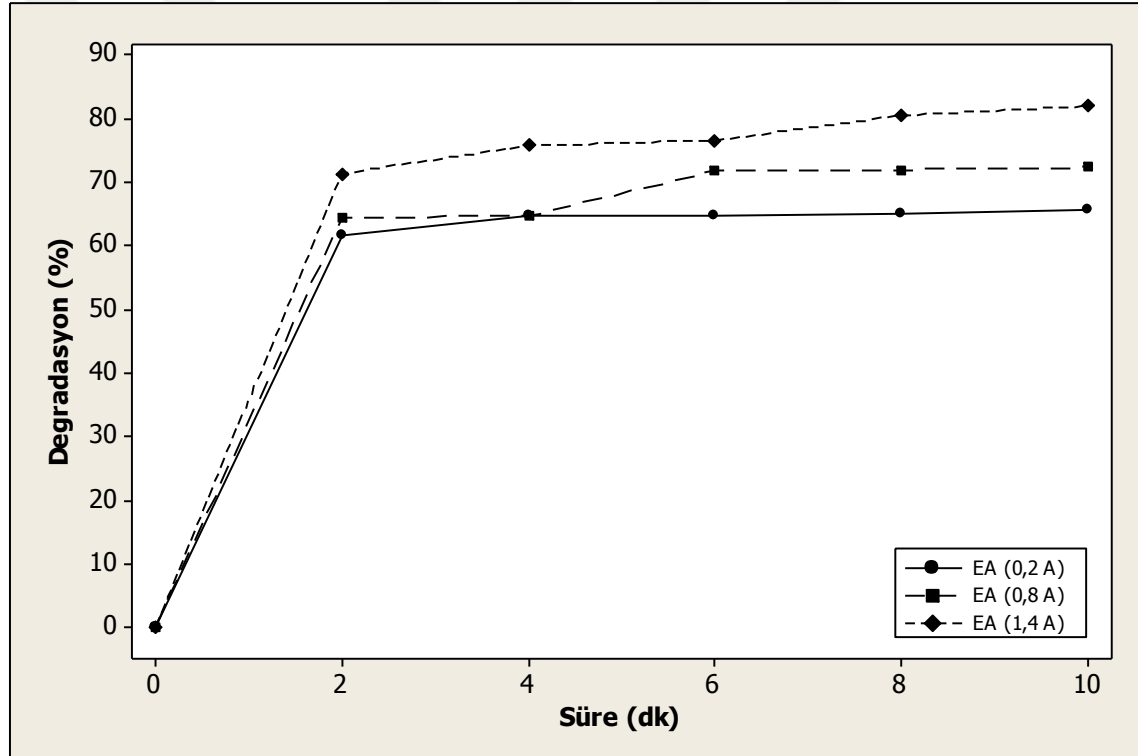


Şekil 4.27. Marul numunelerinde ultrasonik işlemci destekli elektrosonikasyon uygulamaları ile elde edilen thiamethoxam degradasyon oranları (%) (USI:Ultrasonik İşlemci, EA:Elektrik Akımı)

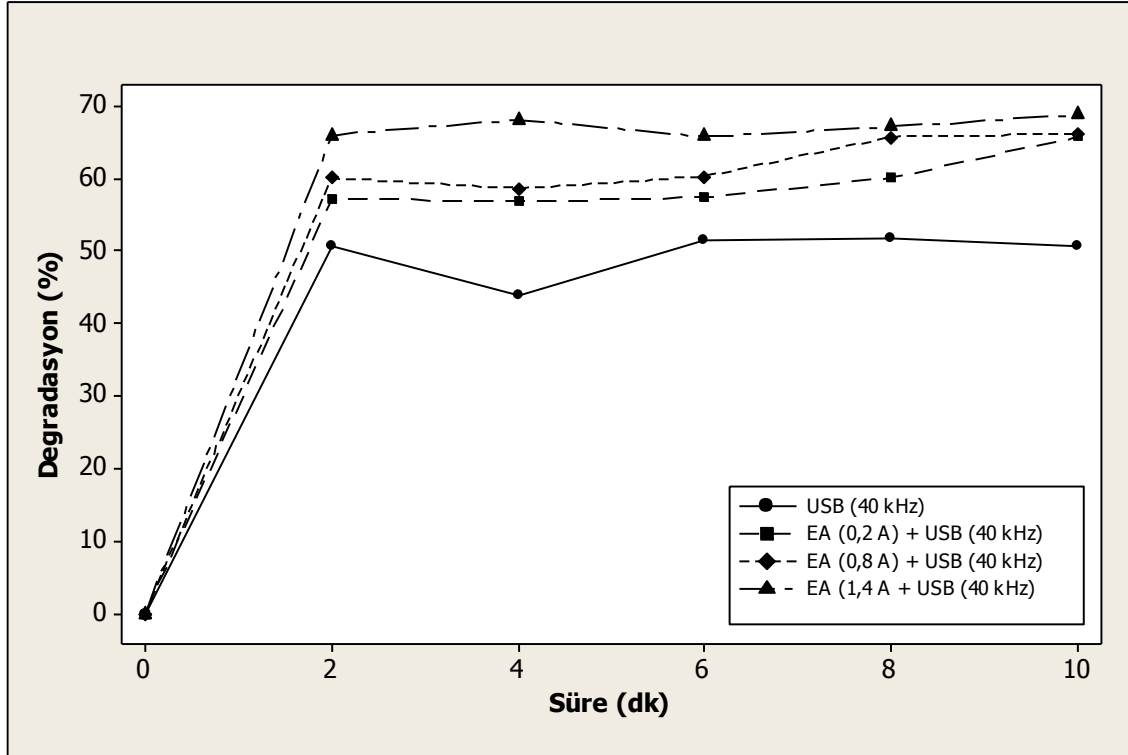
Elektrik akımı uygulamaları ve ultrasonik işlemci destekli elektrosonikasyon uygulamalarında uygulanan işlem süresinin artmasıyla birlikte pestisit degradasyonunun da istatistiksel olarak anlamlı bir şekilde arttığı tespit edilmiştir ($p < 0,05$). Bununla birlikte ultrasonik su banyosu destekli elektrosonikasyon uygulamasında önemli düzeyde degradasyon artışının gerçekleşmediği tespit edilmiştir. Çalışmanın geneli incelendiğinde ultrasonik su banyosunun etkisinin diğer yöntemlere kıyasla daha az düzeyde ortaya çıktığı belirlenmiştir. Bu durum sebze örneklerinin yüzeyine adsorbe olmuş pestisit kalıntılarının belli bir düzeyin üzerinde frekansa sahip ultras titreşimleri ile kısmen sebzeye nüfuz edebileceğine ve degradasyon verimini düşürücü etkide bulunabileceğine işaret etmektedir.

Thiamethoxam pestisitinin marul numunelerinden uzaklaştırılması konusunda elektrosonikasyon denemelerinin sadece ultrasonik su banyosu veya sadece ultrasonik işlemcinin uygulandığı denemelere kıyasla degradasyon oranlarında artışlar elde edildiği belirlenmiştir. Bununla birlikte elektrosonikasyon denemeleri elektrik akımının tek başına uygulandığı denemelerle kıyaslandığında önemli oranda degradasyon artışının ortaya çıkmadığı tespit edilmiştir ($p>0,05$). Thiamethoxam pestisitinin model sistemdeki elektrik akımı uygulamasında da benzer bir durum ortaya çıkmıştır (Şekil 4.8). Bu durum, thiamethoxam kalıntıları için elektrik akımının tek başına uygulanarak elektrosonikasyon etkisiyle eşdeğer bir pestisit giderimi ortaya çıkarılmasının mümkün olacağını göstermektedir.

Marul numunelerindeki thiamethoxam kalıntıları için sadece ultrasonik işlemcinin uygulamaları sonucunda %59,22 oranına (Şekil 4.27), sadece elektrik akımı uygulamaları sonucunda %81,96 oranına (Şekil 4.28) ve sadece ultrasonik su banyosu uygulamaları sonucunda %50,57 oranına (Şekil 4.29) varan düzeylerde degrade edilebildiği tespit edilmiştir.



Şekil 4.28. Marul numunelerinde elektrik akımı uygulamaları ile elde edilen thiamethoxam degradasyon oranları (%) (EA:Elektrik Akımı)



Şekil 4.29. Marul numunelerinde ultrasonik su banyosu destekli elektrosonikasyon uygulamaları ile elde edilen thiamethoxam degradasyon oranları (%) (USB: Ultrasonik Su Banyosu, EA: Elektrik Akımı)

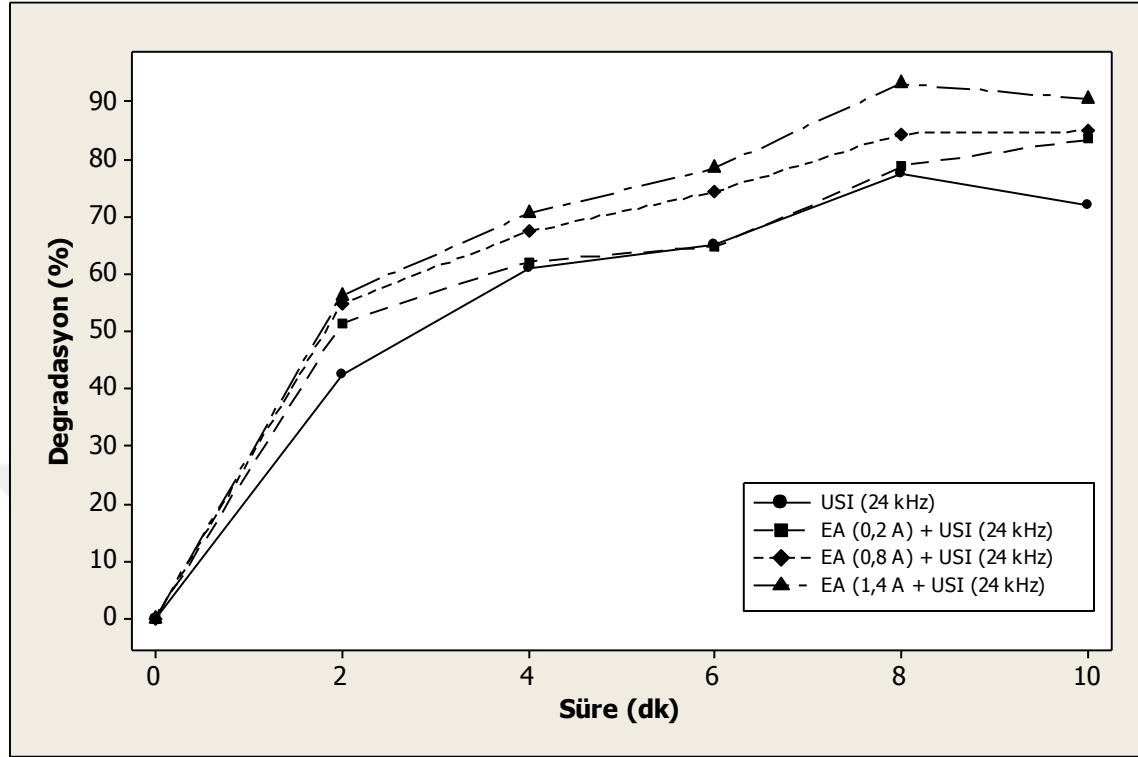
Marul numunelerinde thiamethoxam degradasyonunun domates numunelerine kıyasla daha kolay gerçekleştirilebildiği belirlenmiştir. Ayrıca her iki sebze türünde de thiamethoxam pestisiti açısından gerçekleşen kalıntı azalışlarının model sisteme kıyasla daha az oranda gerçekleştiği tespit edilmiştir. Sebze örneklerinin tekstürel yapıları ve bünyelerindeki biyokimyasal bileşiklerin degradasyon veriminde farklılıkların ortaya çıkmasında etken olduğunu söylemek mümkündür.

4.3.2.3. Metalaxyl

Ticari pestisit uygulanmış marul numuneleri üzerine yapılan kalıntı azaltıcı uygulama çalışmalarında; kontrol örnekleri ile karşılaştırıldığında metalaxyl düzeylerinin uygulama türüne ve süre değerlerine bağlı olarak farklılık arz ettiği belirlenmiştir. Uygulanan işlem süresinin artmasıyla birlikte pestisit degradasyonunun da istatistiksel olarak anlamlı bir şekilde arttığı tespit edilmiştir ($p < 0,05$).

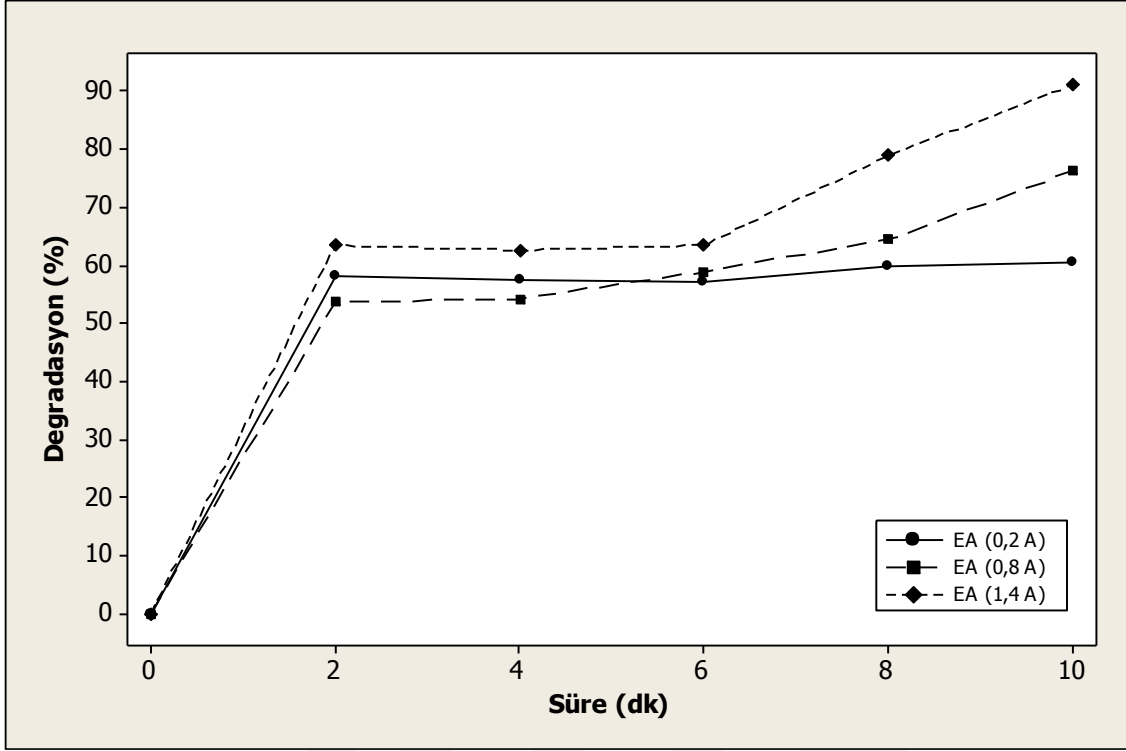
Pestisit kontamine edilen marulların kontrol örneklerinde $10162,32 \pm 46,85$ ppb düzeyinde metalaxyl kalıntısı tespit edilmiştir. Kontrol örnekleri ile yapılan uygulama denemeleri sonucunda kalıntı düzeyinin $702,36 \pm 6,00$ ppb konsantrasyonuna düşürülebildiği gözlenmiştir. Elde edilen değer ile metalaxyl pestisitinin %93,09 oranında degrade edilebildiği söylenebilir. Bu degradasyon oranı, ultrasonik işlemci destekli elektrosonikasyon uygulamasının (24 kHz ultrases + 1,4 A elektrik akımı) 10 dakikalık tatbiki sonucunda elde edilmiştir. Ultrasonik işlemci destekli

elektrosonikasyon uygulamasına ait denemeler Şekil 4.30 ile grafiksel olarak sunulmuştur.

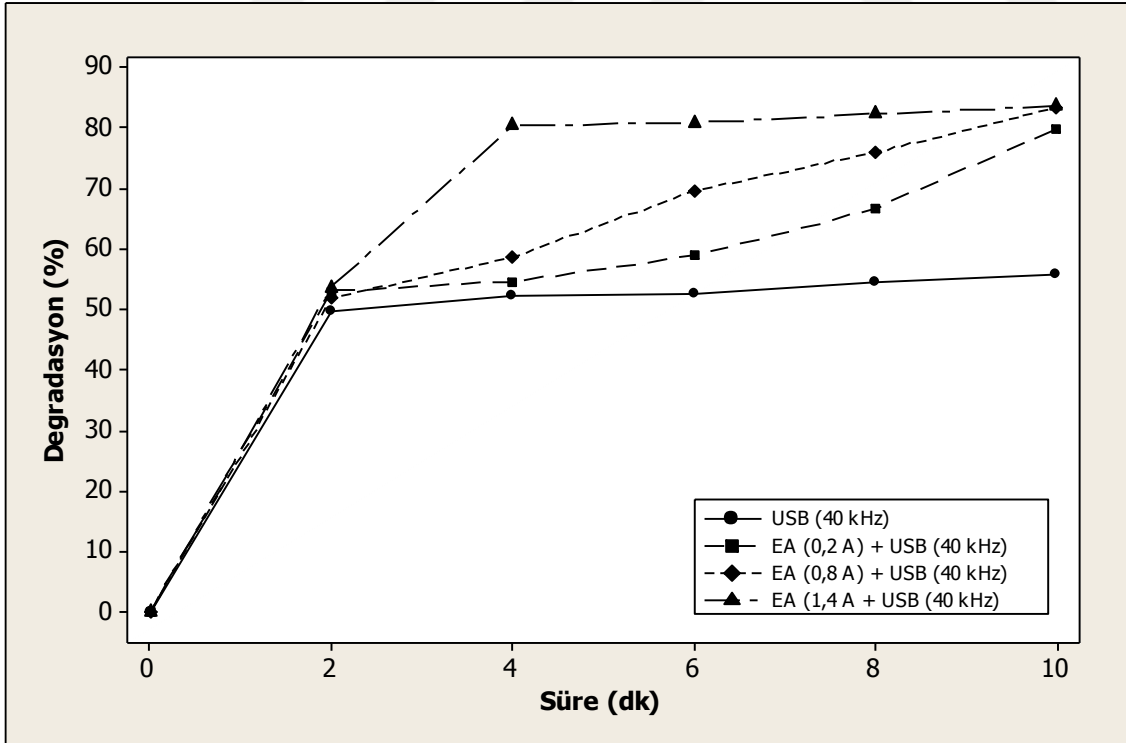


Şekil 4.30. Marul numunelerinde ultrasonik işlemci destekli elektrosonikasyon uygulamaları ile elde edilen metalaxyl degradasyon oranları (%) (USI: Ultrasonik İşlemci, EA:Elektrik Akımı)

Marul numunelerindeki thiamethoxam kalıntılarının sadece ultrasonik işlemci uygulaması sonucunda %77,52 oranına (Şekil 4.30), sadece elektrik akımı uygulaması sonucunda %81,24 oranına (Şekil 4.31) ve sadece ultrasonik su banyosu uygulaması sonucunda %55,69 oranına (Şekil 4.32) varan düzeylerde degrade edilebildiği tespit edilmiştir. Ultrasonik işlemcinin tek başına uygulanması ile elde edilen degradasyon oranlarının, denemelerin bir çoğunda ağırlıklı olarak görüldüğü gibi, ultrasonik su banyosundan elde edilenlerin üzerinde gerçekleştiği tespit edilmiştir.



Şekil 4.31. Marul numunelerinde elektrik akımı uygulamaları ile elde edilen metalaxyl degradasyon oranları (%) (EA:Elektrik Akımı)



Şekil 4.32. Marul numunelerinde ultrasonik su banyosu destekli elektrosonikasyon uygulamaları ile elde edilen metalaxyl degradasyon oranları (%) (USB: Ultrasonik Su Banyosu, EA: Elektrik Akımı)

Metalaxyl kalıntılarının uzaklaştırılması amaçlı gerçekleştirilen elektrosonikasyon denemelerinde önemli oranda sinerjist etkinin elde edildiği belirlenmiştir. En yüksek degradasyon oranının ortaya çıkarıldığı deneme olan elektrik akımı uygulaması (1,4 A elektrik akımı, 10 dakika) ile kıyaslandığında %11,85 oranında degradasyon artışı elde edilmiştir. Bu oran marul numunelerinde metalaxyl kalıntıları için 1204,23 ppb değerinde konsantrasyona tekabül etmektedir. “*Maksimum Kalıntı Limitleri Yönetmeliği*” açısından ele alındığında söz konusu değer müsadde edilebilir üst limitin %40,14’ünü oluşturmaktadır.

Captan, Thiamethoxam ve Metalaxyl için elde edilen en yüksek düzeyde giderim oranlarının domates numunesinde sırasıyla %94,24, %69,80, %95,06 olduğu, marul numunesinde sırasıyla %92,57, %81,99 ve %93,09 olduğu tespit edilmiştir. Pestisit kalıntılarını azaltıcı en etkili denemenin 1400 mA elektrik akımı ve ultrasonik işlemcinin (24 kHz frekansında ultrases işlemi) 10 dakika boyunca birlikte uygulanması ile elde edildiği belirlenmiştir. Domates numunelerindeki captan kalıntılarının giderilmesi hususunda diğer denemelerden farklı olarak en fazla degradasyon oranının ultrasonik su banyosu destekli elektrosonikasyon uygulaması ile ortaya çıkarıldığı gözlenmiştir. Elektrosonikasyon yöntemine karşı en duyarlı pestisit metalaxyl olduğu ve elektrosonikasyon yöntemine en az cevap veren pestisit thiamethoxam olduğu tespit edilmiştir. Kalıntı azalışı açısından en verimli uygulamalar Çizelge 4.2 ile gösterilmiştir.

Çizelge 4.2. Kalıntı azalışı açısından en verimli uygulamalar ve bu uygulamalara ait giderim oranları

Sebzenin Türü	Pestisit Türü	En Yüksek Giderim Oranı (%)	Uygulama Türü
Domates	<i>Captan</i>	94,24	(USB + 1400 mA EA) / 10.dakika
	<i>Thiamethoxam</i>	69,80	(USİ + 1400 mA EA) / 10.dakika
	<i>Metalaxyl</i>	95,06	(USİ + 1400 mA EA) / 10.dakika
Marul	<i>Captan</i>	92,57	(USİ + 1400 mA EA) / 10.dakika
	<i>Thiamethoxam</i>	81,99	(USİ + 1400 mA EA) / 10.dakika
	<i>Metalaxyl</i>	93,09	(USİ + 1400 mA EA) / 10.dakika

f: frekans ve **G:** Genlik, **EA:** Elektrik Akımı, **USB:** Ultrasonik Su Banyosu (**f:** 40 kHz ve **G:** %100), **USİ:** Ultrasonik İşlemci (**f:** 24 kHz ve **G:** %100)

En yüksek giderimin sağlandığı domates numunelerindeki Metalaxyl pestisitinin, kontrol numunesine kıyasla 20 kat degrade olduğu görülmüştür. Bu oransal azalmayı en az 17 kat ile domates numunesinde tespit edilen Captan, en az 14 kat ile marul numunesinde tespit edilen Metalaxyl ve en az 13 kat ile marul numunesinde tespit

edilen Captan pestisiti izlemiştir. Sebze örneklerinde 20 kata kadar gerçekleşen maksimum etki, tuzlu suda 40 kata varan azalma oranları şeklinde elde edilmiştir. Karşılaşılan bu durum, sebze örneklerindeki hücresel yapıların ve biyokimyasal bileşiklerin, elektrosonikasyon işlemine karşı adeta bir bariyer görevi üstlenerek koruyucu etkide bulunduğunu göstermektedir. Sebzelerde görülen bu özelliğe rağmen nihai durum değerlendirildiğinde yöntem ile başarılı sonuçlar elde edilebildiği söylenebilir.



5. TARTIŞMA

5.1. Pestisit Kalıntıların Azaltıcı Uygulama Denemeleri

Bu bölümde denemelerden elde edilen bulgular ışığında pestisitlerdeki giderim oranları literatür bilgileri ile kıyaslanacak, gerçekleştirilen uygulamalar arasındaki benzerlik ve farklılıklar tespit edilerek sistemin etkinliği konusunda değerlendirmelerde bulunulacaktır.

Farklı yöntemlerin birlikte uygulanması ile çeşitli sinerjist etkilerin açığa çıkarılabildiği bilinmektedir. Farooq ve diğerleri (2008), hidrojen peroksit varlığında uygulanan ultrases etkisinin sadece ultrases ile yapılan uygulamaya göre daha başarılı sonuçlar ortaya çıkardığını bildirmiştir. Bu yüzden elektrik akımı ve ultrases uygulamalarından ayrı ayrı elde edilen verimlerin elektrosonikasyon işlemi sayesinde artırılacağı düşünülmüştür. Gerçekleştirilen denemelerinin sonucunda elektrosonikasyon işlemleri ile %17,48 oranına varan düzeylerde degradasyon artışı elde edildiği tespit edilmiştir.

Gerçekleştirilen tüm denemelerden elde edilen en yüksek degradasyon oranları yüzdesel olarak Çizelge 5.1 ile özetlenmiş ve ortaya çıkan sinerjist etkiler ise Çizelge 5.2 ile sunulmuştur.

Çizelge 5.2’de verilen değerler, elektrik akımı, ultrasonik işlemci ve ultrasonik su banyosunun tek başına gerçekleştirilen uygulamalarına kıyasla elektrosonikasyon uygulaması ile degradasyon düzeylerinde elde edilebilecek minimum orandaki artış miktarlarını ifade etmektedir.

Suların dezenfekte edilmesi hariç (Schlager ve Gorski 2004), ne herhangi bir gıda ürününe ne de sebzelerde, pestisit degradasyonu için ultrases ve elektrik akımının birlikte kullanıldığı herhangi bir çalışmaya rastlanmamıştır. Yaptığımız çalışma, kullanılan yöntemin uygulandığı materyal ve çalışılan etken maddeler açısından daha önce denenmemiş bir nitelik taşımaktadır. Ultrases ve elektrik akımının birlikte kullanılarak domates ve marul numunelerine kontamine edilmiş captan, thiamethoxam ve metalaxyl pestisitlerinin ortamdan uzaklaştırılması hususunda çalışmalar yapılması bir ilktir. Bu açıdan elde edilen bulguların pestisit kalıntılarını uzaklaştırıcı diğer yöntemlerle mukayese edilmesi yoluna gidilmiştir.

Çizelge 5.1. Denemeler sonucunda elde edilen degradasyon oranları (%)

MODEL SİSTEM (Yüksek Konsantrasyon)			
UYGULAMA	Captan (%)	Thiamethoxam (%)	Metalaxyl (%)
Sadece elektrik akımı	100 (<LOD)	98,57	78,06
Sadece ultrasonik su banyosu	100 (<LOD)	71,41	94,63
Ultrasonik su banyosu destekli elektrosonikasyon	100 (<LOD)	98,89	100 (<LOD)
Sadece ultrasonik işlemci	100 (<LOD)	45,58	96,01
Ultrasonik işlemci destekli elektrosonikasyon	100 (<LOD)	97,24	100 (<LOD)
DOMATES			
UYGULAMA	Captan (%)	Thiamethoxam (%)	Metalaxyl (%)
Sadece elektrik akımı	76,76	47,63	79,82
Sadece ultrasonik su banyosu	76,52	37,74	75,37
Ultrasonik su banyosu destekli elektrosonikasyon	94,24	61,71	92,56
Sadece ultrasonik işlemci	76,58	64,98	92,83
Ultrasonik işlemci destekli elektrosonikasyon	90,96	69,80	95,06
MARUL			
UYGULAMA	Captan (%)	Thiamethoxam (%)	Metalaxyl (%)
Sadece elektrik akımı	90,25	81,96	81,24
Sadece ultrasonik su banyosu	62,32	50,57	55,69
Ultrasonik su banyosu destekli elektrosonikasyon	82,05	65,79	83,58
Sadece ultrasonik işlemci	70,41	59,22	77,52
Ultrasonik işlemci destekli elektrosonikasyon	92,57	81,99	93,09

*Tabloda her bir etken maddenin uygulamalar sonucundaki en yüksek değeri **kalın punto** ile yazılmıştır.

Çizelge 5.2. Denemeler sonucunda elde edilen sinerjist etkiler (%)

Domates			Marul		
Captan (%)	Thiamethoxam (%)	Metalaxyl (%)	Captan (%)	Thiamethoxam (%)	Metalaxyl (%)
17,48	4,82	2,23	2,32	0,03	11,85

Yıkama işleminin kalıntı giderimindeki etkisi etken madde türü veya sebze türüne bağlı olarak değişiklik göstermektedir. Nath vd (1975), gerçekleştirilen yıkama işlemi ile bamyı örneklerindeki carbaryl kalıntılarını %66,12 ile %69,55 arasında azaltmayı başarmışlardır. Bindra vd (1973) ise domates numunelerinde carbaryl kalıntılarını %80 ile %83 arasında değişen bir oranda uzaklaştırmışlardır. Bununla birlikte domateslerde endosulfan kalıntılarının %18 ile %55 arasında oranlarda uzaklaştırılabildiği bildirilmiştir. Salatalık numunelerindeki dieldrin ve heptachlor

kalıntılarının ise yıkama işlemi ile sırasıyla %8 ile %52 oranı arasında ve %19 ile %67 oranı arasında uzaklaştırılabildiği ifade edilmiştir. Çizelge 5.1'den elde edilen bilgiler incelendiğinde bu çalışma ile domates numunelerinde %37,74 ile %95,06 arasında, marul numunelerinde ise %50,57 ile %93,09 arasında degradasyon oranlarının elde edildiği görülmektedir. Bu açıdan elektrosonikasyon işleminin önemli oranda pestisit giderimi sağladığını söylemek mümkün görülmektedir.

Rani vd (2013), domateslerde bulunan chlorpyrifos pestisit kalıntılarının yıkama, parçalama ve ardından gerçekleştirilen haşlama işlemi ile %91 oranına varan düzeylerde azaltıldığını ifade etmektedir. Kabuk soyma işlemi ile %64 oranında elde edilen kalıntı azalışı, sadece yıkama işlemi sonucunda %41 ile %44 arasında tespit edildiği ifade edilmiştir. Elektronikasyon uygulaması ile reaksiyon ortamına ısı verilmediği ve işlemler sırasında oluşması muhtemel sıcaklık artışının sirkülasyonlu su ile uzaklaştırılmış olması göz önünde bulundurulduğunda çalışmamızda elde edilen degradasyon oranlarının sebzelerin taze tüketilebilirliği açısından Rani ve diğerlerinin bildirdiği sonuçlara göre amaca daha uygun olduğu söylenebilir. Ayrıca çalışmamızda kabuk soyma gibi bir işlem gerçekleştirilmemiş, numuneler bütün halde ekstrakte edilerek sonuçlar değerlendirilmiştir.

Benzer nedenleri bu çalışmanın Abou-Arab'ın rapor ettiği bazı verilerle kıyaslanması durumunda da ifade etmek mümkündür. Nitekim %10 asetik asit çözeltisi ile yıkanan domates numunelerinde %51,3 oranında HCB (hexachlorobenzene) ve %4 oranında lindane giderimi sağlandığı, salça haline getirilen domates püresinde HCB kalıntısı azalışının %42, lindane kalıntısı azalışının %45,4 olarak tespit edildiği ve dondurarak depolanan domateslerde (-10 °C'de) 12 gün sonunda %10,6 HCB kalıntısı azalışı, %16,3 lindane kalıntısı azalışı elde edildiği bildirilmiştir (Abou-Arab 1999). En fazla kalıntı azalışının elde edildiği kabuk soyma işleminde ise %80,6 oranında HCB gideriminin ve %82,4 oranında lindane gideriminin sağlandığı tespit edilmiştir. Abou-Arab'ın elde ettiği sonuçlar elektrosonikasyon denemeleri ile karşılaştırıldığında elektrosonikasyon denemelerinde daha fazla giderim oranlarının elde edilebildiği tespit edilmiştir.

Miyake vd (2002), arpa örneklerindeki phenthoate ve fenitrothion pestisitlerinin 2 ay boyunca gerçekleşen depolama işlemi sonucunda %20'ye varan oranlarda azaldığını, diğer bazı pestisitlerde %25 ile %85 arasında oranlarda degradasyon elde edildiğini ifade etmiştir. Elektronikasyon denemelerinde elde edilen bulgular ile Miyake ve diğerlerinin bildirdiği sonuçlar kıyaslandığında yöntemin kısa sürede uygulanabilirliği ve elde edilen degradasyon verimi açısından elektronikasyonun çok daha avantajlı olduğu söylenebilir. Bununla birlikte çalışmamızda izlenen yol düşünüldüğünde arpa örneklerinin işlem sıvısı ile temasının bir dezavantaj oluşturabileceği, bu açıdan arpa numunelerine elektronikasyon işleminin uygulanması için sistemde modifikasyonların gerektiği ortaya çıkmaktadır. Çalışmamızda oluşturulan sistem taze tüketilen sebzelerde tekniğin uygulanabilirliğini test etmek amacıyla kullanılmıştır.

Elektrosonikasyon uygulama denemeleri sonucunda elde edilen bulgular incelendiğinde Hwang vd (2001) ile benzer giderim oranlarının elde edildiği tespit edilmiştir. Hwang vd, 1 ppm ve 10 ppm başlangıç konsantrasyonlarındaki mancozeb kalıntıları içeren elma numunelerinin ozon, kalsiyum hipoklorit ve klor dioksit

çözeltileri içerisine daldırılarak 30 dakika boyunca bekletilmesi şeklinde denemeler gerçekleştirilmiştir.

Ultrasonik banyo destekli yıkama işlemi yapılan çilek numunelerinde 16 adet pestisit etken maddesinin %45,1 ile %91,2 arasında değişen oranlarda azalış gösterdiği tespit edilmiştir (Lozowicka vd 2016). Lozowicka ve diğerlerinin elde ettiği sonuçların çalışmamızdaki ultrasonik banyodan elde edilen sonuçlar olan %37,74 ile %76,52 aralığının biraz üzerinde olduğu tespit edilmiştir. Benzer özelliklere sahip ultrasonik banyoların kullanıldığı her iki çalışmada ortaya çıkan bu farkın denemeler için seçilen materyal farklılığından kaynaklanmış olabileceği düşünülmektedir.

Ozonlu su ile yıkama işleminin yapıldığı çilek numunelerinde ise %36,1 ile %75,1 arasında oranlarda pestisit degradasyonu elde edildiği bildirilmiştir (Lozowicka vd 2016). 1 L/dakika ozon akışı ile 5 dakika süren bir uygulama gerçekleştirilmiştir. Yöntem ve süre parametreleri de göz önünde bulundurularak elektrosonikasyon denemelerinden elde edilen bulgular incelendiğinde elektrosonikasyon uygulamaları sonucunda daha üst düzeylerde degradasyon oranlarının elde edildiği tespit edilmiştir.

Pestisit giderimi konusunda gerçekleştirilen diğer yöntemlerden olan ultraviyole uygulaması ile yapılan literatür çalışmaları incelendiğinde 60 dakika ve 150 dakika gibi uzun süreli uygulamalar sonucunda %87,25'e kadar çeşitli oranlarda pestisit degradasyonunun elde edilebildiği bildirilmiştir (Shayeghi vd 2012, Nieto vd 2009). Ultraviyole işleminde ihtiyaç duyulan uzun uygulama süreleri göz önünde bulundurulduğunda elektrosonikasyon uygulamasının belirtilen çalışmalardan daha üstün olduğu söylenebilir.

Ultrases tekniğinin kullanım amacına göre değişen optimum düzeyde frekans değerlerinden yararlanılmaktadır. Örneğin gıda alanındaki çalışmalarda genel olarak düşük frekans düzeylerinin (20-100 kHz) kullanıldığı bilinmektedir (Tüfekçi 2015). Bu çalışmada 24 kHz ve 40 kHz frekans değerlerinden oluşan iki farklı ultrases kaynağı kullanılmış olup literatürde düşük frekans ultrases kullanımının yanı sıra yüksek frekans ile denemelerin de yapıldığı belirlenmiştir. Yüksek frekansta çamurlu su örneğinden DDT uzaklaştırmak amacıyla yapılan bir çalışmada, 1,6 MHz frekansında uygulanan ultrasonik işlemci etkisi ile 90 dakika içerisinde %90 oranında giderim sağlandığı bildirilmiştir (Thangavadivel vd 2009). %90 oranında uzaklaştırılan pestisit miktarı, çalışma başarısı açısından önemli bir miktardır. Çizelge 5.1'de de görüldüğü gibi çalışmamızda gerçekleştirilen ultrasonik işlemcinin tek başına kullanıldığı denemelerde %59,22 ile %92,83 arasında degradasyon elde edildiği tespit edilmiştir. Uygulanan frekans düzeyi, süre ve çalışma materyali açısından çalışmamızda daha iyi sonuçlar elde edilebildiği düşünülmektedir. Çalışmamızda daha düşük frekans değerine sahip bir ultrasonik işlemci kullanılmış, daha kısa sürelerde uygulamalar gerçekleştirilmiş ve su örneğine kıyasla daha kompleks bir materyal olan sebze örneklerinde çalışılmıştır.

Atımlı olarak gerçekleştirilen elektrik akımı ve ultrases uygulamalarının kullanıldığı bir çalışmada 100 ppm başlangıç konsantrasyonuna sahip çözeltide p-nitrophenol bileşiğinin %94,12 oranına kadar ortamdan uzaklaştırılabildiği ifade edilmiştir (Xie vd 2016). Sadece ultrases, sadece elektrik akımı ve bunların birlikte kullanıldığı çeşitli denemeler gerçekleştirilmiştir. Xie ve diğerlerinin çalışmamıza en

yakın teknikleri kullandığı ve gerçekleştirilen denemelerde ultrases etkisinin tek başına kullanıldığı deneme haricinde benzer sonuçların elde edildiği tespit edilmiştir. Xie ve diğerlerinin çalışmada elde ettiği en yüksek degradasyon oranı %94,12 olarak belirlenirken çalışmamızın model sisteminde %100 (<LOD) oranına varan düzeylerde, sebze örneklerinde ise %95,06 oranına varan düzeylerde degradasyon elde edilebildiği tespit edilmiştir. Xie ve diğerlerinin çalışmasında 22 kHz frekansında tek başına uygulanan ultrasonik işlemci aracılığıyla %2,4 oranında giderim sağlanırken, çalışmamızda 24 kHz frekansında tek başına uygulanan ultrasonik işlemci ile captan, thiamethoxam ve metalaxyl pestisitlerinde %59,22 ile %92,83 oranları arasında giderim sağlandığı belirlenmiştir. Kullanılan sistemler benzerlik gösterse de çalışmalar arasında bazı farklılıklar bulunmaktadır. Xie vd, bazı denemelerde işlemleri atımlı olarak uygulamışlardır. Çalışma materyali olarak su örneği seçilmiş, giderimin gerçekleştirileceği madde olarak çözelti halinde fenol bileşiği kullanılmış ve çalışmamızda kullanılan elektrotlar platin iken söz konusu çalışmada titanyum elektrotlar kullanılmıştır.

0,25 ppm konsantrasyonuna sahip ozon ile yapılan yıkama işlemi sonucunda elma numunelerinde %72 oranında captan azalışı elde edildiğini bildirmiştir (Ong vd 1996). Çalışmamızda ise captan pestisiti domates numunesinde ultrasonik su banyosu destekli elektrosonikasyon uygulaması ile %94,24 ve marul numunesinde ultrasonik işlemci destekli elektrosonikasyon uygulaması ile %92,57 oranına kadar azaltılabildiği tespit edilmiştir. Ayrıca iki çalışmanın model sistemlerinden elde edilen sonuçların benzerlik gösterdiği belirlenmiştir.

Dimethenamid-P herbisitinin elektrokimyasal degradasyonunun gerçekleştirildiği bir çalışmada 0,15 A akım şiddeti uygulanarak 30 dakika sonunda %88,3 oranında Dimethenamid-P degradasyonunun elde edildiği bildirilmiştir (Glavaški vd 2014). Çalışmamızın model sisteminde ise sadece elektrik akımının uygulandığı denemelerle captan pestisitinde %100 oranına (<LOD), thiamethoxam pestisitinde %98,57 oranına varan ve metalaxy pestisitinde %78,06 oranına varan düzeylerde degradasyon sağlandığı tespit edilmiştir. Metalaxyl dışındaki diğer pestisitlerde çalışmamızda verimlerin daha üst düzeyde elde edildiği söylenebilirken uygulamalar arasındaki akım şiddetleri, elektrot ve süre farklarının göz önünde bulundurulması mukayesenin nesnelliği açısından önemli görülmektedir. Çalışmamıza dair söz konusu oranlar platin elektrotlardan üretilen 1,4 A elektrik akımının 10 dakika boyunca tuzlu suya uygulanması sonucu, Glavaški ve diğerlerinin çalışmasında ise titanyum/rubidyum oksit elektrotlardan üretilen 0,15 A akımın 30 dakika boyunca Dimethenamid-P çözeltisine uygulanması sonucu elde edilmiştir. Çalışmamızda sadece elektrik akımının uygulanması ile sebze örneklerindeki degradasyon oranları captan için %90,25, thiamethoxam için %81,96 ve metalaxyl için %81,24 oranına varan düzeylerde elde edilmiştir. Hao ve diğerleri elektroliz edilmiş su örneğinde ortaya çıkan oksidasyon potansiyeli aracılığıyla taze ıspanaklardaki acephate, omethoate ve DDVP (dimethyl 2,2-dichlorovinyl phosphate) pestisitlerinde sırasıyla %74, %62 ve %59 oranına varan düzeylerde azalmalar tespit edildiğini bildirmiştir (Hao vd 2011). 1170 mV oksidasyon-reduksiyon potansiyeline sahip çözelti içerisine sebzelerin daldırılarak 30 dakika boyunca bekletilmesi ve eş zamanlı olarak 150 rpm/dk hız ile karıştırma işlemi çalışmada öne çıkan farklılıklardandır.

Diazinon pestisitinin ultrasonik etki ile degradasyonunun araştırıldığı bir çalışmada 1200 ppm 50 mL diazinon çözeltisine ultrases dalgaları uygulanmıştır. 10 dakikalık uygulama sonunda pestisit %70 oranında çözeltiden uzaklaştırıldığı tespit edilmiştir (Matouq vd 2007). Çalışmamızda ultrasonik su banyosu ve ultrasonik işlemciden oluşan 2 farklı ultrases kaynağı kullanılırken Matouq ve diğerlerinin çalışmasında 1,7 MHz frekansında çalışan ve reaktör tabanına monte edilmiş bir sonikatörden yararlanılmıştır. Bu açıdan Matouq vd tarafından rapor edilen sonucu çalışmamızın ultrasonik su banyosu ile yapılan denemelerine ait sonuçlarla karşılaştırmak mümkündür. Çalışmamızda ultrasonik su banyosunun tek başına kullanıldığı denemelerle captan pestisitinde %76,52, thiamethoxam pestisitinde %50,57 ve metalaxyl pestisitinde %75,37 oranına varan düzeylerde degradasyonun elde edilebildiği tespit edilmiştir. Thiamethoxam haricinde elde edilen giderim oranlarının çalışmamızda daha yüksek olarak tespit edildiği söylenebilir. Bu etki düzeyinde, frekans değerlerinin ve işleme tabi tutulan pestisit konsantrasyonlarının farklılığının etkili olduğu düşünülmektedir. Nitekim çalışmamızda frekans değerinin 40 kHz ve kontrol numunelerindeki en yüksek konsantrasyon değerinin 10,162 ppm olduğu bilinmektedir. Bununla birlikte model sistemde thiamethoxam kalıntılarının ultrasonik su banyosu aracılığıyla Matouq vd ile benzer bir oranda (%71,41) uzaklaştırılabildiği söylenebilir. Captan kalıntısının ise model sistemde tespit edilebilir düzeyin altına indirilebildiği Şekil 4.5’de görülmektedir.

Yaklaşık 50 ppm konsantrasyonuna sahip 2,4-D herbisit çözeltisinin oksijen ve argon gazı destekli, 640 kHz frekans değerine sahip ultrases dalgaları ile 21 dakikanın sonunda tamamen degrade edilebildiği rapor edilmiştir (Peller vd 2001). Elde edilen başarıda oksijen ve argon gazının ultrasesin etkisini artırıcı etki oluşturduğu gösterilmiştir. Çalışma materyali olarak tuzlu suyun kullanıldığı model sistem ile benzer olması açısından model sistem ile karşılaştırma yapıldığında çalışmamızda ultrasonik işlemci su banyosu destekli elektrosonikasyon uygulaması ile captan ve metalaxyl pestisitlerinin tamamının, thiamethoxam pestisitinin ise %97,24 98,89 oranına varan düzeylerde degrade edilebildiği tespit edilmiştir. Domates ve marul örneklerinde ise captan pestisitinin %94,24, thiamethoxam pestisitinin %65,79 81,99 ve metalaxyl pestisitinin %95,06 oranına varan düzeylerde degrade edilebildiği ortaya konmuştur. 10 dakika uygulama sonucunda elde edilmiş bu düzeylerin uygulama süresinin artırılmasıyla orantılı olarak artırılabilceği düşünülmektedir.

Hidrojen peroksit ve demir tuzlarının oksidatif etkilerinden yararlanıldığı fenton prosesinin ultrases etkisi ile bir araya getirilerek uygulanması sonucunda 20 ppm konsantrasyonundaki triazophos çözeltisinin %62,7 ile %92,2 oranları arasında degrade edildiği bildirilmiştir (Jawale and Gogate 2017). Önemli düzeyde gerçekleşen bu giderim oranları çalışmamızdaki elektrosonikasyon işlemleri ile elde edilen sonuçlarla (%61,71-%95,06) benzerlik göstermektedir. Daha önce de ifade edildiği gibi bu çalışma, Jawale and Gogate’in rapor ettiği şekilde çözeltiye yapılan uygulamaya kıyasla daha kompleks bir materyal olan sebze örneklerinde gerçekleştirilmiştir.

320 W gücünde mikrodalga uygulaması ile chlorpyrifos pestisitinde, 8 kGy düzeyinde gama ışını uygulaması ile cholorothalonil pestisitlerinde önemli oranda degradasyonlar elde edildiği bildirilmiştir (Barros vd 2013, Dessouki ve Sokker 1999). Çalışmamızda elde edilen sonuçların söz konusu tekniklerle elde edilen sonuçlarla

uyumlu olduğu belirlenmiştir. Bu açıdan çalışmamızın diğer tekniklere alternatif bir yöntem olarak kullanılabilmesinin mümkün olduğu görülmüştür.

Çalışmayla ilgili tamamlayıcı bilgilerin elde edilmesi ve çalışmanın yeterli olgunluğa erişmesi durumunda, bilgilerin sanayiye aktarılması yoluyla çıktıların ülke ekonomisine kazandırılması düşünülmektedir. Çıktıların bir ürüne dönüştürülmesi durumunda ise oluşturulacak teknoloji ile uygulama türü ve süre değerleri kalıntıların giderilmesi planlanan materyale göre belirlenebilecek ve optimum etkinin elde edilmesi sağlanabilecektir.

5.2. Pestisit Degradasyon Ürünlerinin Belirlenmesi

Degradasyon ürünlerinin belirlenmesi ile ilgili olarak, işlemler sonucunda meydana gelebilecek degradasyon ürünlerinin GC-MS cihazı ile test edileceği; model sistemde pestisit ve tuz haricinde başka madde bulunmaması gerekçesi ile bu analizler sırasında kütle spektroskopisinde belirlenen piklerin pestisit degradasyon ürünü olarak kabul edileceği planlanmıştır. Captan, thiamethoxam ve metalaxyl etken maddeleri ile yapılan ön denemelerde GC-MS ve GC-ECD sistemleri ile çalışılmış ve araştırma konusu pestisitlerin GC-ECD sisteminde daha fazla hassasiyet göstermesi, üç pestisitinin de aynı anda analiz edilebilme imkanı ve aynı zamanda internal standart olarak kullanılan diethatyl-ethyl'in de ECD dedektörlü gaz kromatografisinde stabil sonuçlar üretmesi nedenleri ile çalışmanın GC-ECD cihazında yapılmasına karar verilmiştir.

Teorik olarak hassasiyet artışının nedenleri “4.1. Analitik Performans Bulguları” bölümünde anlatılmıştır. GC-ECD sistemi araştırma konusu maddelere yönelik bir takım avantajlar sunmasına rağmen, kütsel anlamda bir tanımlama mekanizması içermemektedir ve bu nedenle kromatogram üzerindeki herhangi bir pikin moleküler yapısının tahminlenmesini gerçekleştirememektedir. Sonuç olarak elde edilen bir pikin, kalıntısı araştırılan pestisitinin degradasyonundan kaynaklanıp kaynaklanmadığını söylemek mümkün olamamaktadır.

Pestisit degradasyon ürünlerinin genellikle pestisitinin kendisine göre daha az toksik olduğu veya tamamen etkisiz forma dönüştüğü bilinmesine rağmen, bazı durumlarda pestisit degradasyon ürünlerinin pestisitinin kendisinden daha toksik olabildiği de ifade edilmektedir (Andreu & Picó, 2004). Dolayısıyla bu durumun da göz önünde bulundurulması konuyla ilgili önemli bir noktayı oluşturmaktadır.

Degradasyon ürünleri de pestisitler gibi üzerinde hassasiyetle çalışılmasını gerektiren önemli bir husustur. Bununla birlikte oluşabilecek degradasyon ürünleri yeni bir çalışma konusunu oluşturmaktadır. Yapılacak olan yeni çalışmalarla, elde edilen sonuçları tamamlayıcı verilerin ortaya konabileceği mümkün görülmektedir.

Domates ve marul örneklerindeki kalıntı düzeyinin belirlenmesinde gerçek durumu yansıtmaması açısından ticari pestisit preparatları kullanılmıştır. Model sistem denemelerinde de benzer şekilde ticari pestisit preparatları kullanılarak bu maddelerin bitki örneği olmadığı tuzlu su koşullarındaki kalıntı değişimi izlenerek elde edilen sonuçlar bitki örnekleri ile karşılaştırılmıştır. Ticari pestisit preparatları etken madde haricinde birtakım dolgu materyallerini de ihtiva etmekte ve bu maddelerden

kaynaklanan bileşikler kromatograma yansımaktadır. Bu noktadan hareketle pestisit aktif madde harici elde edilen diğerk pikleri degradasyon ürünü olarak değerklendirmek yanılmalara neden olabilecektir.

Verilen bu bilgiler ışığında, çalışma kapsamına giren analitlerin kalıntıları GC-ECD sistemi ile analiz edilmiş ve bu maddelerin degradasyon ürünleri belirtilen sistemle tanımlanamamıştır.



6. SONUÇ

Gıdalarda kalıntı problemine sebep olarak çevre ve insan sağlığını tehdit eden pestisitlerin kolay uygulanabilir ve pratik bir yöntemle meyve ve sebzelerden uzaklaştırılması önemli bir husustur. Bu çalışmada düşük şiddet elektrik akımı ve ultrasesin domates ve marul örneklerine kontamine edilmiş captan, thiamethoxam ve metalaxyl pestisitlerinin degradasyonu üzerine etkisi araştırılmıştır. Uygulanan yöntem ve süre bakımından farklı kombinasyonlar denenerek optimum etkinin tespit edilmesi amaçlanmıştır.

Çalışmada ultrasonik su banyosu (40 kHz) ve ultrasonik işlemciden (24 kHz) oluşan 2 farklı ultrases kaynağı kullanılmıştır. Elektroliz ünitesi vasıtasıyla 0,2 A, 0,8 A ve 1,4 A olmak üzere 3 farklı akım şiddeti uygulanmıştır. Elektrik akımını iletmesi açısından işlem sıvısı olarak %1,5 konsantrasyonunda tuzlu su kullanılmış ve 2 dakika aralıklarla, 10 dakikaya varan farklı süreler boyunca denemeler gerçekleştirilmiştir. Denemeler sonunda ekstraksiyon işlemine tabi tutulan numuneler GC-ECD sistemi ile analiz edilerek elde edilen sonuçlar değerlendirilmiştir.

Pestisit kalıntılarını azaltıcı uygulama denemelerine ait bulgular değerlendirildiğinde domates numunesinde elde edilen en yüksek düzeyde giderim oranlarının captan, thiamethoxam ve metalaxyl için sırasıyla %94,24, %69,80, %95,06 olduğu, marul numunesinde %92,57, %81,99 ve %93,09 olduğu tespit edilmiştir. Pestisit kalıntılarını azaltıcı en etkili denemenin 1400 mA elektrik akımı ve ultrasonik işlemcinin (24 kHz frekansında ultrases işlemi) 10 dakika boyunca birlikte uygulanması ile elde edildiği gözlenmiştir. Sebzeler kendi içerisinde kıyaslandığında, hem domates hem de marul örnekleri için denemelerin en çok metalaxyl pestisitinin degradasyonu üzerine etkili olduğu söylenebilir. Bu açıdan bakıldığında metalaxyl pestisitini sırasıyla captan ve thiamethoxam pestisitlerinin degradasyonu izlemiştir.

Captan, thiamethoxam ve metalaxyl etken maddeli bitki koruma ürünlerine ait kalıntı giderimleri incelendiğinde sonuçların oldukça başarılı olduğu görülmektedir. “Türk Gıda Kodeksi Pestisitlerin Maksimum Kalıntı Limitleri Yönetmeliği”nde belirtilen limitlerin üzerinde bulunan belli oranlardaki çalışma konusu pestisitlerin, uygulanan yöntem ile MRL değerlerinin altına düşürülebileceğini söylemek mümkündür.

Analitik performans sonuçları, üretilen cevapların kabul edilebilir değerlerde olduğunu göstermiştir. Denemeler sırasında ortaya çıkabilecek degradasyon ürünlerinin belirlenmesi ise çalışma kapsamında değerlendirilmeye alınmamıştır. Degradasyon ürünleri de pestisitler gibi üzerinde hassasiyetle çalışılmasını gerektiren önemli bir husustur. Bununla birlikte oluşabilecek degradasyon ürünleri yeni bir çalışma konusunu oluşturmaktadır.

Bulgular ışığında konunun başka çalışmalarla desteklenmesi, iletilmesi ve tamamlayıcı bilgilerin elde edilmesi hedeflenmektedir. Böylece gıda güvenliği alanında fayda sağlayabilecek yeni bir teknolojinin önü açılmış olacaktır. Hazır yemek sektörü, lokanta ve otellerde kullanım alanı bulabilecek bu teknoloji aynı zamanda marketlerde yavaş yavaş yer almaya başlayan hazır salata/yeşilliklerin sağlık açısından daha güvenli bir şekilde sunulması için alternatif ve pratik bir yöntem oluşturacaktır. Yeterli olgunluğa

erişmesiyle bu yöntemin patentlenerek sanayiye aktarılabilmesinin yolları araştırılacaktır. Dolayısıyla yeni bir teknolojinin bu alanda kullanımı açısından da ülkemiz gıda sanayine önemli katkılar sağlayacağı düşünülmektedir.

Elde edilmiş olan verilerin farklı matrisler ve farklı pestisitlerin çalışmalara dahil edilmesi sonucunda yeni çalışmalara ışık tutacağı düşünülmektedir.



7. KAYNAKLAR

- ABDEL-GAWAD, S.A.; BARAKA, A.M.; OMRAN, K.A.; MOKHTAR, M.M. 2012. Removal of Some Pesticides from the Simulated Waste Water by Electrocoagulation Method Using Iron Electrodes. *International Journal of Electrochemical Science*, Vol. 7, Issue 8, p.6654.
- ABOU-ARAB, A.A.K. 1999. Behavior of pesticides in tomatoes during commercial and home preparation. *Food Chemistry*; 65 (4): p.509-514.
- ADJRAH, Y., DOVLO, A., KAROU, S.D., EKLUGADEGBEKEU, K., AGBONON, A., DE SOUZA, C., GBEASSOR, M. 2013. Survey of pesticide application on vegetables in the Littoral area of Togo. *Ann Agric Environ Med.*, 20(4):715-20.
- ALTUNTAS, I., KILINC, I., ORHAN, H., DEMIREL R., KOYLU, H., DELIBAS N. 2004. The effects of diazinon on lipid peroxidation and antioxidant enzymes in erythrocytes in vitro. *Hum Exp Toxicol*; 23:p.9-13.
- ANDREU, V., & PICÓ, Y. 2004. Determination of pesticides and their degradation products in soil: critical review and comparison of methods. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 23(10-11), 772-789.
- ARSLAN, T., KABDAŞLI, I., ARSLAN-ALATON, İ., ÖLMEZ, T., ve TÜNAY, O. 2008. Kompleks olarak bağlı metal içeren atıksuların elektrokoagülasyon prosesi ile arıtımı. *İ.T.Ü. Su Kirlenmesi Kontrolü Dergisi*, Cilt 18, Sayı 11, 42-52.
- BABUPONNUSAMIA, A., MUTHUKUMAR, K. 2014. A review on Fenton and improvements to the Fenton process for wastewater treatment. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2(1):p. 557-572.
- BAJWA, U., SANDHU, K.S. 2014. Effect of handling and processing on pesticide residues in food- a review. *J Food Sci Technol.*, 51(2): p.201-220.
- BALDI, I., FILLEUL, L., MOHAMMED-BRAHIM, B., FABRIGOULE, C., DARTIGUES, J.F., SCHWALL, S., DREVET, J.P., SALAMON, R., & BROCHARD, P. 2001. Neuropsychologic effects of long-term exposure to pesticides: results from the French Phytoner study. *Environmental Health Perspectives*, 109(8), 839-844.
- BARROS, F.C.F., BARROS A.L., SILVA M.A.A., NASCIMENTO, R.F. 2013. Use of Microwave-Assisted Oxidation for Removal of the Pesticide Chlorpyrifos from Aqueous Media. *International Journal of Civil & Environmental Engineering*, 13 (6): p.16-27.
- BAZRAFSHAN, E., BALARAK, D. 2016. Diazinon Removal from Aqueous Environments by Electrocoagulation Process. *Journal of Scientific and Engineering Research*, 3(4):320-325.

- BINDRA, O.S. 1973. The magnitude of pesticidal pollution in India. In: Bindra OS, Kalra RL (eds) Progress and problems in pesticide-residue analysis. Punjab Agricultural University and Indian Council of Agricultural Research, Ludhiana, p.41–51.
- BIRBIR, M., HACIOĞLU, H., BIRBIR, Y., & ALTUĞ, G. 2009. Inactivation of *Escherichia coli* by alternative electric current in rivers discharged into sea. *Journal of Electrostatics*, 67(4), 640-645.
- BRETVELD, R.W., THOMAS, C.M.G., SCHEEPERS, P.T.J., ZIELHUIS, G.A., ROELEVELD, N. 2006. Pesticide exposure: the hormonal function of the female reproductive system disrupted?. *Reprod Biol Endocrinol*. 4: 30.
- BRINGAS, E., SAIZ, J., ORTIZ, I. 2011. Kinetics of ultrasound-enhanced electrochemical oxidation of diuron on boron-doped diamond electrodes. *Chemical Engineering Journal*; 172(2-3):p. 1016–1022.
- CABRAS, P., ANGIONI, A., GARAU, V.L., MELIS M., PIRISI, F.M., CABITZA, F. 1998. Pesticide residues in raisin processing. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 46: pp. 2309–2311.
- CENGİZ, M.F., CERTEL, M. 2014. Effects Of Chlorine, Hydrogen Peroxide, And Ozone On The Reduction Of Mancozeb Residues On Tomatoes. *Turkish Journal of Agriculture and Forestry*; 38:p.371-376.
- CENGİZ, M.F., CERTEL, M., KARAKAŞ, B., GÖÇMEN, H. 2007. Residue Contents Of Captan And Procymidone Applied On Tomatoes Grown In Greenhouses and Their Reduction By Duration of a Pre-Harvest Interval And Post-Harvest Culinary Applications. *Food Chemistry*; 100:p.1611-1619.
- CENGİZ, M.F., ÇATAL, M., ERLER, F., BİLGİN, K. 2015. The effects of heat treatment on the degradation of the organophosphate pesticide chlorpyrifos-ethyl in tomato homogenate. *Quality Assurance And Safety Of Crops & Foods*; 7:p.537-544.
- CERTEL, M., CENGİZ, M.F., AKÇAY, M. 2012. Kinetic and thermodynamic investigation of mancozeb degradation in tomato homogenate during thermal processing. *Journal of the Science of Food and Agriculture*; 92(3):p.534-541.
- CHA, E., KHANG, Y., & LEE, W. 2014. Mortality from and incidence of pesticide poisoning in South Korea: findings from national death and health utilization data between 2006 and 2010. *PLoS ONE*, 9(4), e95299-e95299.
- CHAUZAT, M.P., FAUCON J.P., MARTEL, A.C., LACHAIZE J., COUGOULE, N., AUBERT M. 2006. A Survey of Pesticide Residues in Pollen Loads Collected by Honey Bees in France. *Journal of Economic Entomology*, 99(2): p.253-262.
- CHAVARRI, M.J., HERRERA, A. and ARIÑO, A. 2005. The decrease in pesticides in fruit and vegetables during commercial processing. *International Journal of Food Science & Technology*, 40: 205–211.

- CHEMAT, F., HUMA Z., and KHAN M.K., 2011. Applications of ultrasound in food technology: Processing, preservation and extraction. *Ultrasonics Sonochemistry*, 18(4): p. 813-835.
- CHEN, F., ZENG, L., ZHANG, Y., LIAO, X., GE, Y., HU, X., & JIANG, L. 2009. Degradation behaviour of methamidophos and chlorpyrifos in apple juice treated with pulsed electric fields. *Food Chemistry*, 112(4), 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: p.106–112.
- CHENG, G., LIN, J., LU, J., ZHAO, X., ZHENGQING, C., FU, J. 2015. Advanced Treatment of Pesticide-Containing Wastewater Using Fenton Reagent Enhanced by Microwave Electrodeless Ultraviolet. *BioMed Research International*, 2015 (2015): p.8.
- COLLINGS, A.F., GWAN, P.B., & SOSA-PINTOS, A.P. 2010. Large scale environmental applications of high power ultrasound. *Ultrasonics Sonochemistry*, 17(6), 1049-1053.
- COLLINGS, A.F., FARMER, A.D., GWAN, P.B., SOSA PINTOS, A.P., LEO, C.J. 2006. Processing contaminated soils and sediments by high power ultrasound. *Minerals Engineering*, Volume 19, Issue 5. Pages 450-453, ISSN 0892-6875.
- DAHAMNA, S., SEKFALI, N., WALKER, C.H. 2004. Biochemical indicators of hepatotoxic effects of pesticides. *Commun Agric Appl Biol Sci.*;69(4):821-8.
- DANDAPANI, M., ZACHARIAH, A., KAVITHA, M.R., JEYASEELAN, L., OOMMEN, A. 2003. Oxidative damage in intermediate syndrome of acute organophosphorous poisoning. *Ind. J. Med. Res.*, 117:p.253–259.
- DE, A., BOSE, R., KUMAR, A., MOZUMDAR, S. 2014. Targeted Delivery of Pesticides Using Biodegradable Polymeric Nanoparticles. *SpringerBriefs in Molecular Science*. Chapter 2: p.5-6.
- DE LIMA LEITE, R.H., COGNET, P., WILHELM, A.M., DELMAS H. 2002. Anodic oxidation of 2,4-dihydroxybenzoic acid for wastewater treatment: study of ultrasound activation. *Chemical Engineering Science*. 57(5);p. 767–778.
- DESSOUKI, A.M., ALY, H.F., SOKKER, H.H. 1999. The use of gamma radiation for removal of pesticides from waste water. *Czechoslovak Journal of Physics*, 49 (Suppl 1): p. 521.
- DIOP, A., DIOP, Y.M., THIARÉ, D.D., CAZIER, F., SARR, S.O., KASPROWIAK, A., LANDY, D., DELATTRE, F. 2016. Monitoring survey of the use patterns and pesticide residues on vegetables in the Niayes zone, Senegal. *Chemosphere*, 144:p.1715-21

- DURMUŞOĞLU E., TİRYAKI, O., CANHİLAL R. 2010. Türkiye’de pestisit kullanımı, kalıntı ve dayanıklılık sorunları. Türkiye Ziraat Mühendisliği 7. Teknik Kongresi, Ankara, 11-15 Ocak.
- EC 2017. Active Substances Database. European COMmission. https://ec.europa.eu/food/plant/pesticides/approval_active_substances_en Son Erişim Tarihi:14.04.2017
- EFSA, 2013. Conclusion on the peer review of the pesticide risk assessment for bees for the active substance clothianidin. European Food Safety Authority, *EFSA Journal* 11(1):3066.
- EPA, 1984. Health and Environmental Effects Profile for Captan. EPA/600/x-84/253. Environmental Criteria and Assessment Office, Office of Health and Environmental Assessment, Office of Research and Development, Cincinnati, OH.
- EPPO, 2015. Databases on registered plant protection products in Europe. http://www.eppo.int/PPPRODUCTS/information/information_ppp.htm [Son Erişim Tarihi: 17.08.2015]
- ERSOY^a, N., TATLI, Ö., ÖZCAN, S., EVCİL, E., COŞKUN, L.Ş., ERDOĞAN, E. ve KESKİN, G. 2011. Konya’da Halkın Tüketimine Sunulan Bazı Yumuşak Çekirdekli Meyve Türlerinde Pestisit Kalıntı Düzeyleri. *Selçuk Tarım ve Gıda Bilimleri Dergisi*, 25 (1) 84-89.
- ERSOY^b, N., TATLI, Ö., ÖZCAN, S., EVCİL, E., COŞKUN, L.Ş., ERDOĞAN, E., KESKİN, G. 2011. Üzüm ve Çilekte Pestisit Kalıntılarının LC-MS/MS ve GC-MS ile Belirlenmesi. *Selçuk Tarım ve Gıda Bilimleri Dergisi*, 25 (2) 70-80.
- EU Pesticides database 2017. <http://ec.europa.eu/food/plant/pesticides/eu-pesticides-database/public/?event=pesticide.residue.CurrentMRL&language=EN>. Son Erişim Tarihi: 13.04.2017.
- EURACHEM 2014. The Fitness for Purpose of Analytical Methods: A Laboratory Guide to Method Validation and Related Topics: Second edition.
- EURL DataPool, 2015. EU Reference Laboratories for Residues of Pesticides. <http://www.eurl-pesticides-datapool.eu/default.aspx?ziel=asp/en/stoff.aspx> (Son Erişim Tarihi: 19.08.2015)
- FAOSTAT 2017. Statistical Database. Food And Agriculture Organization of the United Nations. <http://www.fao.org/faostat/en/#data/QC> Son Erişim Tarihi:15.04.2017.
- FARAHAT, T.M., ABDELRASOUL, G.M., AMR, M.M., SHEBL, M.M., FARAHAT, F.M., ANGER, F.K. 2003. Neurobehavioural effects among workers occupationally exposed to organophosphorous pesticides. *Occupational and Environmental Medicine*; 60:279-286.

- FAROOQ, R., SHAUKAT, S.F., KHAN, A.K. FAROOQ, U. 2008. Ultrasonic induced decomposition of methidathion pesticide. *Journal of Applied Sciences*; 8(1):p.140-145.
- FUKUYAMA, T., KOSAKA, T., TAJIMA, Y., UEDA, H., HAYASHI, K., SHUTOH, Y., HARADA, T. 2010. Prior exposure to organophosphorus and organochlorine pesticides increases the allergic potential of environmental chemical allergens in a local lymph node assay. *Toxicology Letters*, 199 (3):p.347–356.
- GALLA, U., KRITZER, P., BRINGMANN, J. and SCHMIEDER, H. 2000. Process for Total Degradation of Organic Wastes by Mediated Electrooxidation. *Chem. Eng. Technol.*, 23: 230–233.
- GHALWA, A., NASSER, M., FARHAT, N.B. 2015^a. Removal of Imidacloprid Pesticide by Electrocoagulation Process using Iron and aluminum Electrodes. *J Environ Anal Chem* 2:154
- GHALWA, A., NASSER, M., FARHAT, N.B. 2015^b. Removal of Abamectin Pesticide by Electrocoagulation Process Using Stainless Steel and Iron Electrodes. *J Environ Anal Chem* 2:134
- GIL, M.I., SELMA, M.V., LOPEZ-GALVEZ, F., & ALLENDE, A. 2009. Fresh-cut product sanitation and wash water disinfection: problems and solutions. *Int J Food Microbiol*, 134(1-2), 37-45.
- GLAVAŠKI, O.S., PETROVIC, S.D., MIJIN, D.A., JOVANOVIĆ, M.B., DugandA, Zeremski, T.M., & Ivić, M.L.A. 2014. Electrochemical Degradation of the Pesticide Dimethenamid-P at Gold, DSA Platinum and Ruthenium Oxide Electrodes in Different Electrolytes. *Electroanalysis*(9), 1877.
- GORDON, E. 2007. Captan: transition from 'B2' to 'not likely'. How pesticide registrants affected the EPA Cancer Classification Update. *J Appl Toxicol*, 27(5), 519-526.
- GUIVARCH, E., OTURAN, N. & OTURAN, M.A. 2003. Removal of organophosphorus pesticides from water by electrogenerated Fenton's reagent. *Environmental Chemistry Letters*, 1(3): p. 165-168.
- HACHAMI, F., ERRAMI, M., BAZZI, L., HILALI, M., SALGHI, R., JODEH, S., HAMMOUTI, B., HAMED, O.A. 2015. A comparative study of electrochemical oxidation of methidathion organophosphorous pesticide on SnO₂ and boron-doped diamond anodes. *Chemistry Central Journal*, 9, 59.
- HAIA, F.I., MODINB, O., YAMAMOTOA K., FUKUSHIC, K., NAKAJIMAA, F., NGHIEML, L.D. 2012. Pesticide removal by a mixed culture of bacteria and white-rot fungi. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 43(3): p.459-462.

- HAN, Y., LI, W., DONG, F., XU, J., LIU, X., LI, Y., KONG, Z., LIANG, X., ZHENG, Y. 2013. The behavior of chlorpyrifos and its metabolite 3,5,6-trichloro-2-pyridinol in tomatoes during home canning. *Food Control*. 31(2):p.560–565.
- HANCOCK, D.B., MARTIN, E.R., et al. 2008. Pesticide exposure and risk of Parkinson's disease: A family-based case-control study. *BMC Neurol.*; 8: 6.
- HAO, J., WUYUNDALAI, LIU, H., CHEN, T., ZHOU, Y., SU, Y.C., & LI, L. 2011. Reduction of pesticide residues on fresh vegetables with electrolyzed water treatment. *Journal Of Food Science*, 76(4), C520-C524.
- HEEREN, G.A., TYLER, J., MANDEYA, A. 2003. Agricultural chemical exposures and birth defects in the Eastern Cape Province, South Africa A case – control study. *Environmental Health* 2:11.
- HRELJAC, I., ZAJC, I., LAH, T., FILIPIC, M. 2008. Effects of model organophosphorous pesticides on DNA damage and proliferation of HepG2 cells. *Environ Mol Mutagen*, 49(5):360-7.
- HU, R., HUANG, X., HUANG, J., LI, Y., ZHANG, C., YIN, Y., CHEN, Z., JIN, Y., CAI, J., & CUI, F. 2015. Long- and Short-Term Health Effects of Pesticide Exposure: A Cohort Study from China. *PLoS ONE*, 10(6), 1-13.
- HWANG, E.S., CASH, J.N., ZABIK, M.J. 2001. Postharvest treatments for the reduction of mancozeb in fresh apples. *J Agric Food Chem*. 49(6):3127-32.
- IKEURAA, H., KOBAYASHIB, F., TAMAKI, M. 2011. Removal of residual pesticides in vegetables using ozone microbubbles. *Journal of Hazardous Materials*, 186 (1): p. 956–959.
- JAWALE, R.H. and GOGATE, P.R. 2017. Combined treatment approaches based on ultrasound for removal of triazophos from wastewater. *Ultrasonics Sonochemistry*.
- JOHN, S., SOLOMAN, P.A., FASNABI, P.A. 2016. Study on Removal of Acetamiprid from Wastewater by Electrocoagulation. *Procedia Technology*, Volume 24, Pages 619-630.
- KANTAS, Y. 2007. Effect of Ultrasound on Drying Rate of Selected Produce. PhD Thesis, Middle East Technical University, Ankara, Turkey.
- KESKİN, G., GÜL, U. 2004. Domates, Tarımsal Ekonomi Araştırma Enstitüsü, *Bakış* 5 (13):1-4.
- KITOUSSA, O., CHEIKHA, A., LOUNICIA, H., GRIB, H., PAUSS, A., MAMERI, N. 2009. Application of the electrosorption technique to remove Metribuzin pesticide. *Journal of Hazardous Materials*, 161 (2–3): p. 1035–1039.

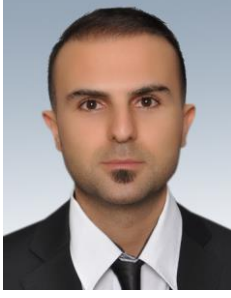
- KARACA, H., WALSE, S.S., & SMILANICK, J.L. 2012. Effect of continuous 0.3 µL/L gaseous ozone exposure on fungicide residues on table grape berries. *Postharvest Biology and Technology*, 64(1), 154-159.
- KAYMAK, S. ve SERİM, A.T. 2015. Pestisit Sektöründe Araştırma ve Geliştirme. *Meyve Bilimi Dergisi* 2 (1) 27-34.
- KOGER, S.M., SCHETTLER, T., & WEISS, B. 2005. Environmental toxicants and developmental disabilities: a challenge for psychologists. *Am Psychol*, 60(3), 243-255.
- KROL, W.J., ARSENAULT T.L., PYLYPIW, H.M., MATTINA, M.J. I. 2000. Reduction of Pesticide Residues on Produce by Rinsing. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, Vol. 48, No. 10, p. 4666–4670.
- LAMBERTH, C. 2010. Amino acid chemistry in crop protection. *Tetrahedron*, 66(36), 7239-7256.
- LEDFORD, R.A., CHEN, J.H., SHIPE W.F. 1968. Effect of Direct Steam Heating and Vacuum Treatment on Levels of Pesticide Residues in Milk. *Journal of Dairy Science*. 51(2):p.219-220.
- LIU, W.-X., WANG, Y., HE, W., QIN, N., KONG, X.-Z., HE, Q.-S., YANG, B., YANG, C., JIANG, Y.-J., JORGENSEN, S. E., & XU, F.-L. 2016. Aquatic biota as potential biological indicators of the contamination, bioaccumulation and health risks caused by organochlorine pesticides in a large, shallow Chinese lake (Lake Chaohu). *Ecological Indicators*, 60, 335-345.
- LOZOWICKA, B., JANKOWSKA, M., HRYNKO, I., & KACZYNSKI, P. 2016. Removal of 16 pesticide residues from strawberries by washing with tap and ozone water, ultrasonic cleaning and boiling. *Environmental Monitoring and Assessment*, 188,51.
- MATTHIES, M., WITT, J., KLASMEIER, J. 2008. Determination of soil biodegradation half-lives from simulation testing under aerobic laboratory conditions: A kinetic model approach, *Environmental Pollution*, 156(1):P.99-105.
- MATOUQ, M. A., AL-ANBER, Z. A., TAGAWA, T., ALJBOUR, S., & AL-SHANNAG, M. 2008. Degradation of dissolved diazinon pesticide in water using the high frequency of ultrasound wave. *Ultrasonics Sonochemistry*, 15(5), 869-874.
- MIYAKE, Y., HASHIMOTO, K., MATSUKI, H., ONO, M., TAJIMA, R. 2002. Fate of insecticide and fungicide residues on barley during storage and malting. *J Am Soc Brew Chem* 60:110–115.
- NATH, G., JAT, R.N., SRIVASTAVA, B.P. 1975. Effect of washing, cooking and dehydration on the removal of some Insecticides from Okra (*Abelmoschus esculentus* Moench.). *J Food Sci Technol.*; 12:p.127–130.

- NIETO L.M., HODAIFA, G., CASANOVA, M.S. 2009. Elimination of pesticide residues from virgin olive oil by ultraviolet light: Preliminary results. *Journal of Hazardous Materials*. 168(1):p.555–559.
- ONG, K.C., CASH, J.N., ZABIK, M.J., SIDDIQ, M., JONES, A.L. 1996. Chlorine and ozone washes for pesticide removal from apples and processed apple sauce. *Food Chemistry*; 55 (2):p.153-160.
- OSBORNE, N.J., CAIRNS, R., DAWSON, A.H., CHITTY K.M., BUCKLEY N.A. 2017. Epidemiology of coronial deaths from pesticide ingestion in Australia. *International Journal of Hygiene and Environmental Health*, 220(2B): p.478-484.
- ÖZDEMİR, C., ŞAHİNKAYA, S., ONÜÇYILDIZ, M. 2008. Treatment of Pesticide Wastewater by Physicochemical and Fenton Processes. *Asian Journal of Chemistry*, 20(5):p.3795-3804.
- PANIĆ, S., RAKIĆ, D., GUZSVÁNY, V., KISS, E., BOSKOVIC, G., KÓNYA, Z., & KUKOVECZ, Á. 2015. Optimization of Thiamethoxam adsorption parameters using multi-walled carbon nanotubes by means of fractional factorial design. *Chemosphere*, 141, 87-93.
- PELLER, J., WIEST, O., KAMAT P.V. 2001. Sonolysis of 2,4-Dichlorophenoxyacetic Acid in Aqueous Solutions. Evidence for •OH-Radical-Mediated Degradation. *The Journal of Physical Chemistry A*, 105 (13), 3176-3181.
- PLESSET, M.S. and CHAPMAN, R.B. 1971. Collapse of an initially spherical vapour cavity in the neighbourhood of a solid boundary. *Journal of Fluid Mechanics*, 47(2): p. 283-290.
- POUET, M.F. and GRASMICK, A. 1995. Urban wastewater treatment by electrocoagulation and flotation. *Water Science Technology*, Vol 31, 275-283.
- RANI, M., SAINI, S., KUMARI, B., 2013. Persistence and effect of processing on chlorpyrifos residues in tomato (*Lycopersicon esculantum* Mill.). *Ecotoxicology and Environmental Safety*; 95:p.247–252.
- RANIA, M., SAINIA S., KUMARIB, B., 2013. Persistence and effect of processing on chlorpyrifos residues in tomato (*Lycopersicon esculantum* Mill.) *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 95(1): p. 247–252.
- RASTOGI, N.K., 2011. Opportunities and challenges in application of ultrasound in food processing. *Crit Rev Food Sci Nutr.*, 51(8): p.705-22.
- RAWN, D.F., QUADE, S.C., SUN, W.F., FOUGUET, A., BÉLANGER, A., SMITH, M. 2008. Captan residue reduction in apples as a result of rinsing and peeling. *Food Chem.*; 109(4):790-796.

- RODRÍGUEZ, A.G.P., LÓPEZ, M.I.R., CASILLAS, T.A.D., LEÓN J.A.A., MAHJOUB O., PRUSTY, A.K. 2017. Monitoring of organochlorine pesticides in blood of women with uterine cervix cancer. *Environmental Pollution*. 220(B): p.853–862.
- ROJAS, L. 2014. International Pesticide Market and Regulatory Profile. http://wcropchemicals.com/pesticide_regulatory_profile/ (Son Erişim tarihi: 17.08.2015)
- REDDY, P.V.L., KIM, K.-H. 2015. A review of photochemical approaches for the treatment of a wide range of pesticides. *Journal of Hazardous Materials*, 285(0), 325-335.
- SAADI, H.S., & ABDOLLAHI, M. 2012. Is there a link between human infertilities and exposure to pesticides? *International Journal of Pharmacology*, 8(8), 708-710.
- SANTE 2015. Guidance document on analytical quality control and method validation procedures for pesticides residues analysis in food and feed. Document No SANTE/11945/2015.
- SANTOS., E.V.D., SÁEZ, C., CAÑIZARES, P., MARTÍNEZ-HUITLE C.A., RODRIGO, M.A., 2017. Treating soil-washing fluids polluted with oxyfluorfen by sono-electrolysis with diamond anodes, *Ultrasonics Sonochemistry*, Volume 34, Pages 115-122.
- SCHLAGER, K.J. and GORSKI, S.H. 2004. Electroionic water disinfection apparatus. United States Patent. Patent No: US 6,780,306 B2.
- SHAYEGHI, M., DEGHANI, M.H., ALIMOHAMMADI, M., GOODINI, K. 2012. Using Ultraviolet Irradiation for Removal of Malathion Pesticide in Water. *J Arthropod Borne Dis.*, 6(1): p.45–53.
- SONG, X. 2014. Captan. In P. Wexler (Ed.), *Encyclopedia of Toxicology (Third Edition)*, (pp. 659-660). Oxford: Academic Press.
- SOUZA, F.L., SÁEZ, C., LANZA, M.R.V., CAÑIZARES, P., RODRIGO, M.A. 2016. Removal of pesticide 2,4-D by conductive-diamond photoelectrochemical oxidation. 180; p.733–739.
- THANGAVADIVEL, K., MEGHARAJ, M., SMART, R. S., LESNIEWSKI, P. J., & NAIDU, R. 2009. Nieto. *J Hazard Mater*, 168(2-3), 1380-1386.
- TİRYAKİ, O., CANHİLAL, R. ve HORUZ, S. 2010. Tarım ilaçları kullanımı ve riskleri. *Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi* 26(2): 154-169.
- TÜİK 2017. Bitkisel Üretim İstatistikleri. Türkiye İstatistik Kurumu. http://www.tuik.gov.tr/PreTablo.do?alt_id=1001 Son Erişim Tarihi:13.04.2017.

- TÜFEKÇİ, S. ve ÖZKAL, S.G. 2015. Application of Ultrasound in Food Drying. *Pamukkale Univ Muh Bilim Derg.*, 21(9): p. 408-413.
- WALTON, E. L. 2016. Pralidoxime and pesticide poisoning: A question of severity? *Biomedical Journal*, 39(6):p. 373–375.
- VARSHNEY, A., SEN, P., AHMAD, E., REHAN, M., SUBBARAO, N., & KHAN, R. H. 2010. Ligand binding strategies of human serum albumin: how can the cargo be utilized? *Chirality*, 22(1), 77-87.
- WAGNER-SCHUMAN, M., RICHARDSON, J.R. et al. 2015. Association of pyrethroid pesticide exposure with attention-deficit/hyperactivity disorder in a nationally representative sample of U.S. children. *Environmental Health*, 14:44.
- WINCHESTER, P.D., HUSKINS, J., YING, J. 2009. Agrichemicals in surface water and birth defects in the United States. *Acta Paediatr.* Apr; 98(4): 664–669.
- XIE, F., XU, Y., XIA, K., JIA, C., ZHANG, P. 2016. Alternate pulses of ultrasound and electricity enhanced electrochemical process for p-nitrophenol degradation. *Ultrason Sonochem.*; 28: p.199-206.
- YILMAZ, T., 2011. Domates İşleme Atıklarından Ultrason Destekli Likopen Ekstraksiyonu İşleminin Optimizasyonu. Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı, Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü: Bornova-İzmir.
- ZHANG, P., ZHU, W., QIU, J., WANG, D., WANG, X., WANG, Y., & ZHOU, Z. 2014. Evaluating the enantioselective degradation and novel metabolites following a single oral dose of Metalaxyl in mice. *Pesticide Biochemistry and Physiology*, 116,32-39.

ÖZGEÇMİŞ



1989 yılında Karadeniz Ereğli/Zonguldak'ta doğdu. 2011 yılında “Akdeniz Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Gıda Mühendisliği Bölümü”nden ve 2013 yılında “Anadolu Üniversitesi İşletme Fakültesi İşletme Bölümü”nden mezun oldu. Mezuniyeti sonrasında özel bir catering firmasında “Sorumlu Yönetici Gıda Mühendisi” olarak çalıştı. Bir süre sonra özel bir laboratuvar grubunda çalışmaya başlayarak burada “Numune Alım Sorumlusu”, “Kalıntı-Kimyasal Bölüm Personeli” ve “

Mikrobiyoloji Bölümü Bölüm Personeli” görevlerinde bulundu. 2014 yılında Akdeniz Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Gıda Mühendisliği Bölümü’nde yüksek lisans eğitimine başladı. “Sebzelerin Mikrobiyal ve Pestisit Güvenliğinin Sağlanmasında Ultrases ve Düşük Şiddet Elektrik Akımının Birlikte Kullanılma Olanaklarının Belirlenmesi” başlıklı TÜBİTAK projesinde yer alarak projenin pestisit ile ilgili çalışmalarına katıldı. Halihazırda “Salebin Taklit ve Tağşişinin Belirlenmesinde Kullanılabilecek Hızlı Analiz Yöntem(ler)inin Geliştirilmesi” başlıklı TÜBİTAK projesinde bursiyer öğrenci olarak çalışmalarına devam etmektedir.