ANKARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

OZONLA PESTİSİT GİDERİMİ UYGULAMASININ DOMATESTE RENK VE C VİTAMİNİNE ETKİLERİ

Havva Merve BALTACI (YİĞİT)

GIDA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

ANKARA
2015

Her hakkı saklıdır

ETİK

Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez içindeki bütün bilgilerin doğru ve tam olduğunu, bilgilerin üretilmesi aşamasında bilimsel etiğe uygun davrandığımı, yararlandığım bütün kaynakları atıf yaparak belirttiğimi beyan ederim.

09 /11 / 2015

Havva Merve BALTACI (YİĞİT)

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

OZONLA PESTİSİT GİDERİMİ UYGULAMASININ DOMATESTE RENK VE C VİTAMİNİNE ETKLİERİ

Havva Merve BALTACI (YİĞİT)

Ankara Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Sedat VELİOĞLU

Bu tez kapsamında tarla koşullarında yetiştirilen domatesler üç farklı pestisit (neonikotinoidlerden imidacloprid, METI grubundan fenazaquin ve sentetik piretroidlerden lambda cyhalothrin) ile ilaçlanmış ve hasat edilen domateslerde yapılan ozonlama işleminin pestisit giderimine, C vitaminine ve renge etkisi ortaya konulmuştur. Ozonlu su ile yıkama işlemi sonucunda imidacloprid, fenazaquin ve lambda cyhalothrinin sırasıyla; %40,9, %57,8, %20,4 oranında, doğrudan suda yıkama işlemi sonucunda ise; %32,6, %57,9, %8,3 oranında azaldığı görülmüştür.

Pestisit uygulaması domateslerde a/b değerinde %7-8 kadar bir azalmaya yol açarken ozonlama işleminin neden olduğu a/b değeri azalması yaklaşık %4 oranında bulunmuştur. Pestisit uygulaması domateslerde C vitamininde %3-11 kadar bir azalmaya yol açarken, suyla veya ozonlu suyla yıkamada görülen kayıplardaki farklılık oldukça az olmuş ve görülen kayıpta ozonlama işleminin etkisinden daha çok C vitamininin sudaki yüksek çözünürlüğünün etkisinin olduğu anlaşılmıştır. Elde edilen bulgular sudaki çözünürlüğü yüksek olan pestisitlerde etkin bir yıkama işleminin giderime önemli etkisi olduğunu göstermiştir. Suda çözünürlüğü az olan lambda cyhalothrinde ise ozonlama işleminin giderimde önemli etkisi görülmüştür.

Kasım 2015, 41 sayfa

Anahtar Kelimeler: Pestisit giderimi, ozon, domates, C vitamini, renk

ABSTRACT

Master Thesis

EFFECTS of PESTICIDE DEGRADATION by OZONE on COLOUR and VITAMIN C CONTENTS of TOMATOES

Havva Merve BALTACI (YİĞİT)

Ankara University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Food Engineering

Supervisor : Prof. Dr. Sedat VELİOĞLU

Tomatoes grown under field conditions were applied with three different pesticides (imidacloprid of neonicotinoids, fenazaquin of METI's and lambda-cyhalothrin of synthetic pyrethroids) and the effect of ozonation on vitamin C and colour were determined. Reduction rates were found as 40,9%, 57,8%, and 20,4% in imidacloropid, fenazaquin and lambda-cyhalothrin treated and ozonated water washed tomatoes, respectively. The reduction rates were found as 32,6%, 57,9%, and 8,3%, respectively, with water washed tomatoes. Pesticide treatments itself, yielded. 7-8% reduction in a/b values as compared to non-treated tomatoes. The reduction rates were found ca. 4% with ozone washes.

Vitamin C reductions were found as 3-11% in pesticide treated tomatoes and washes with water or ozonated water had no significantly different effect on vitamine C losses. It was assumed that high water solubility of vitamin C is major factor on vitamin C losses as compared to oxidative effects of ozone. The findings shows that an efficient washing is most important factor on the removal of pesticides, especially with high water solubility. Ozonation is beneficial on pesticide removal in low-water solubility pesticides such as in lambda-cyhalothrin studied in this work.

November 2015, 41 pages

Key Words: Pesticide removal, ozone, tomatoes, vitamin C, colour

TEŞEKKÜR

Yüksek Lisans Programına başladığım günden bugüne ilgi ve alakasını gördüğüm, her daim sabır ve iyi niyetle bizlere yaklaşan, engin bilgi ve deneyimlerinden geniş ölçüde yararlandığım, değerli hocam Prof. Dr. Sedat VELİOĞLU'na (Ankara Üniversitesi Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı) teşekkür ve saygılarımı sunarım.

Çalışmamızı destekleyen TÜBİTAK'a, bilimsel katkıları ve çalışmalarımın yönlendirilmesinde destek olan Dr. Pelin AKSU (Gıda Mühendisi - ZMMAE) ve Ergün CONGER'e, çalışmamın başlangıcından bitimine kadar yardımını benden esirgemeyen, güler yüzü ve dostluğuyla yanımda olan çok sevdiğim değerli arkadaşım Yeşim KÖLÜK' e teşekkürü borç bilirim.

Tüm eğitim hayatım boyunca maddi ve manevi destekleri için, önüme ışık tutan ve her zaman güç veren canım babam Feyzullah YİĞİT'e, canım annem Miyase YİĞİT'e, sevgili eşim Aydın BALTACI'ya ve tüm aileme, ilgisini ve manevi desteğini benden esirgemeyen tüm sevdiklerime sonsuz teşekkürler ederim.

Havva Merve BALTACI (YİĞİT)
Ankara, Kasım 2015

İÇİNDEKİLER

TEZ ONAY SAYFASI
ETİK ..... **i**
ÖZET ..... **ii**
ABSTRACT ..... **iii**
TEŞEKKÜR ..... **iv**
KISALTMALAR DİZİNİ ..... **vi**
ŞEKİLLER DİZİNİ ..... **vii**
ÇİZELGELER DİZİNİ ..... **viii**
1. GİRİŞ **1**
2. KAYNAK ÖZETLERİ **2**
3. MATERYAL VE YÖNTEM **9**
3.1 Çalışmada Kullanılan Pestisitler **9**
3.2 Tarlada İlaçlama Uygulamaları **9**
3.3 Deneme Parsellerinden Alınan Domateslerin Ozonlanması **12**
3.4 Domateslerde Kalıntı Analizleri **12**
3.5 Domateste Renk Tayini **14**
3.6 Domateste Askorbik Asit Tayini **15**
4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA **17**
5. SONUÇ **27**
KAYNAKLAR **29**
EKLER **35**
EK 1 Domateslerin hasadı ve numune alınması **36**
EK 2 Domates fidelerinin parselasyon çalışmaları **37**
EK 3 Parselasyonu ve etiketlenmesi tamamlanmış tarlanın görünümü **38**
EK 4 Domateslerin sabit sıcaklıkta ($15^{o}C$) ozonlanması **39**
EK 5 Askorbik asit analizi için kartuşların şartlandırılması **40**
ÖZGEÇMİŞ **41**

KISALTMALAR DİZİNİ

ZMMAE	Ankara Zirai Mücadele Merkez Araştırma Enstitüsü
BKÜ	Bitki Koruma Ürünü
ETU	Ethylenethiourea
SC	Süspansiyon Konsantre
CS	Kapsül Süspansiyon
MRL	Maksimum Kalıntı Limiti
WHO	Dünya Sağlık Örgütü
FAO	Birleşmiş Miller Gıda ve Tarım Örgütü
CAC	Kodeks Alimentarius Komisyonu
EPA	ABD Çevre Koruma Ajansı
GRAS	Genel Olarak Güvenli Kabul Edilen
GTHB	Gıda, Tarım ve Hayvancılık Bakanlığı
BGD	Bitki Gelişim Düzenleyiciler

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 3.1 Askorbik asit standart eğrisi……...…….……..…...16

Şekil 4.1 BKÜ uygulamasının domateslerin renkleri üzerine etkisi…….....….18

Şekil 4.2 Tarla denemesi sonucunda pestisit miktarındagörülen azalmalar……21

Şekil 4.3 Tarla koşullarında üretilen domateslerde lambda cyhalothrinin giderim durumu……..…….....….23

Şekil 5 Tarla denemelerinde kullanılan aktif maddelerin C vitaminine etkisi…….....24

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1 Domatesin kimyasal bileşimi 8
Çizelge 3.1 Araştırmada kullanılan ticari preparat ve analitik standartlara ilişkin bazı bilgiler 10
Çizelge 3.2 Domateslerin ilaçlanmasında kullanılan pülverizatörün özellikleri 11
Çizelge 3.3 Fenazaquin ve imidacloprid analizleri için HPLC çalışma koşulları..... 13
Çizelge 3.4 Lambda cyhalothrin analizleri için GC çalışma koşulları..... 13
Çizelge 3.5 Askorbik asit analizi için HPLC çalışma koşulları 15
Çizelge 4.1 BKÜ uygulamasının domateslerin renkleri üzerine etkisi 17
Çizelge 4.2 Tarla denemeleri sonucunda elde edilen renk değerleri ve kontrole göre oransal değişimi (%) 19
Çizelge 4.3 Tarla denemesi sonucunda pestisit miktarında görülen azalmalar (%) 20
Çizelge 4.4 Tarla denemelerinde kullanılan aktif maddelerin C vitaminine etkisi 24
Çizelge 4.5 Tarla denemeleri ile belirlenen C vitamini düzeyleri ve oransal değişimi 25

1. GİRİŞ

Tarımsal üretimde verimin azalmasına neden olan etkenlerden biri de tarımsal zararlılardır ve bunlarla savaşımda pestisit kullanımı kaçınılmaz olarak ortaya çıkmaktadır. Günümüzde 1000' in üzerinde aktif madde bu zararlılara karşı savaşımda kullanılmaktadır (Fernandez-Alba ve Garcia-Reyes 2008) ve yapılan yeni çalışmalarla zaman zaman yeni aktif maddeler keşfedilmekte, mevcut olanların bazılarının kullanımı yasaklanmakta veya kısıtlanmaktadır. Pestisitler tarımsal üretimdeki önemli yararlarına karşın, az veya çok toksik bileşiklerdir ve izin verilen düzeylerin üzerinde pestisit kalıntısı içeren gıdaların tüketimi insan sağlığı üzerinde risk oluşturmaktadır (Beyer ve Biziuk 2008, Kruve vd. 2008).

Gıdalarda pestisit kalıntısı istenmemekle birlikte bunu sağlamak çoğu zaman mümkün olmamaktadır. Bu nedenle kalıntılar için belli limitler konulmaktadır. Bu kalıntıların özellikle meyve ve sebzelerden tamamen giderimi veya izin verilen limitlerin çok az üzerindeki kalıntı düzeyinin izin verilen düzeye getirilmesi amacıyla bazı teknikler kullanılmaktadır. Bu tekniklerden biri de ozon uygulamalarıdır. Ozon, kuvvetli bir oksidandır ve bu etkisi klordan yaklaşık 1,5 kat daha fazladır. Ozon, özellikle benzen halkasına veya doymamış bağlara sahip bazı organik bileşikleri okside edebilmekte ve dolayısı ile düzeyini azaltabilmektedir (Xu 1999).

Bu tez kapsamında ele alınan domates bitkisinin yetiştiriciliğinde çoğu zaman pestisit kullanımı söz konusudur ve bu amaçla kullanımına izin verilmiş pek çok aktif madde bulunmaktadır. Bu çalışmada, tarla koşullarında yetiştirilen domateslere uygulanan üç farklı pestisitin ozonla ne düzeyde giderilebileceği araştırılmış, yapılan ozonlama işleminin domateslerin C vitamini ve rengi üzerinde oluşturduğu etki ortaya konulmuştur.

2. KAYNAK ÖZETLERİ

Dünyada ve ülkemizde nüfusun hızla artması, tarımsal üretimin bu artışa karşılık verememesi günümüzde yetersiz ve dengesiz beslenme sorunlarını beraberinde getirmektedir. Aynı zamanda sanayi sektörüne uygun ve yeterli hammaddenin sağlanması ve dış satım için yeterli ve kaliteli ürün elde edilebilmesi için tarımsal üretimde verimin artırılmasını amaçlayan çalışmalara büyük önem verilmektedir (Demirci vd. 2005). Bu amaçla en sık kullanılan tekniklerden biri de kimyasal savaşımdır. Kimyasal savaşımda kullanılan bileşiklere tarım ilaçları veya pestisitler adı verilir. Pestisitler, "tarımsal ürünlerin üretim, tüketim ve depolanmaları sırasında; onların besin değerini bozan, onlara zarar veren veya onları tamamen tahrip eden hastalık, zararlı ve yabancı otları kontrol altına almak için kullanılan, insan yapımı ya da bitkilerde doğal olarak bulunan kimyasal maddeler" olarak tanımlanmaktadır. Pestisit terimi; insektisitler ve akarisitleri, böcek ve akarların uzaklaştırıcılarını, fungisitleri, herbisitleri, nematositleri, rodentisitleri, mollusisitleri, kuş ve vahşi hayvan uzaklaştırıcılarını, bakterisitleri, yaprak dökülmesini sağlayıcıları (defoliantlar) ve bitki gelişim düzenleyicilerini (BGD) kapsamaktadır (Öncüer 2000).

Günümüzde pestisitler, tarımsal üretimde sağladığı artışla önemli bir girdi oluştururken, aynı zamanda bilinçsiz kullanım nedeniyle, bir kısmının gıdalarda kalarak beslenme yoluyla insan bünyesine alınması bir takım sağlık risklerinide beraberinde getirmektedir. Genellikle bitkiler ve bitkisel ürünler üzerinde az ya da çok pestisit kalıntısı bulunmaktadır. Tarım ilaçları yüksek kaliteli bitki üretimini kolaylaştırmakla birlikte doğa, insanlar ve hayvanlar için zararlı olabilmektedir. Kalıntı pestisitler insanlarda ciddi sağlık sorunlarına sebep olabilir. Bu nedenle son zamanlarda pestisit kontaminasyonu gibi bitki güvenlik sorunları hem tüketicide hem de üreticide büyük endişe uyandırmaktadır. Sonuç olarak tarımsal ürünlerden kalıntı pestisitleri uzaklaştırmaya yönelik metotlar geliştirilmeye başlanmıştır.

Ürün üzerinde veya içinde bulunan pestisit ve/veya pestisit türevlerine "pestisit kalıntısı*"* denmektedir. Pestisit kalıntıları, kendi kimyasal yapıları veya metabolitleri

halinde bulunabilmektedir. Burada önemli olan kalıntının miktarıdır. Kalıntı düzeyinin insan ve hayvan sağlığı açısından risk oluşturmadığı sınır, genellikle maksimum kalıntı limiti (tolerans, MRL) olarak tanımlanır (Aksu 2007). MRL, 1 kg üründe bulunmasına izin verilen mg aktif madde (mg a.m./kg ürün, ppm) olarak ifade edilmektedir. Gıdalarda, tarımsal ürünlerde veya hayvansal yemlerde yasal olarak bulunmasına izin verilen MRL düzeyleri Dünya Sağlık Örgütü (WHO) ve Birleşmiş Milletler Gıda ve Tarım Organizasyonu'nun (FAO) bünyesinde bulunan Kodeks Alimentarius Komisyonu (CAC), ABD Çevre Koruma Ajansı (EPA), AB Komisyonu gibi kurumlar tarafından belirlenmekte ve yönetmelikler düzenlenmektedir. Ülkemizde pestisit kalıntı limitleri konusundaki yasal belge Türk Gıda Kodeksi'dir (03.01.2013-28517 Sayılı Resmi Gazete) ve AB uyum çalışmaları gereğince sürekli güncellenmektedir (Anonim 2013).

Dünyada yetiştirilen toplam yaş sebze miktarı 1,1 milyar ton iken ülkemiz 27,4 milyon tonluk üretimi ile dünya sıralamasında dördüncü sırada yer almakta ve küresel yaş sebze üretiminden %2,5 oranında pay almaktadır. Ülkemiz 27,4 milyon tonluk üretimi ile dünya sıralamasında dördüncü sırada yer almakta ve küresel yaş sebze üretiminden %2,5 oranında pay almaktadır. Mevcut potansiyelin bunun çok üzerinde olduğu da düşünüldüğünde, bu sektörün ülkemiz ekonomisi için ne kadar önemli bir yer işgal ettiği çok açık bir şekilde ortaya çıkmaktadır. Ancak zaman zaman tarım ürünlerinde zirai ilaç kalıntılarının toleransların üstünde olması nedeniyle ürünlerimiz geri çevrilmekte veya imha edilmektedir. Bu konu yaş meyve-sebze ihracatı sektöründe söz sahibi olan diğer ülkeler tarafından da propaganda malzemesi haline getirilerek ihracatımız sekteye uğratılmaktadır (Anonim 2011).

Hasat edilmiş ürünlerdeki kalıntıların etkin bir şekilde giderimi için özellikle son yıllarda oksidanların kullanımı gündeme gelmiştir. Bu maddelerden biri de yüksek oksidasyon kapasitesine sahip olan ozondur. Ozon, doğal olarak oksijenin UV ışık etkileşimi sonucu elde edilmektedir (Kim vd. 1999). Ozon gazı, alternatif sanitasyon teknolojisi olarak kullanım ve klor gibi diğer sanitasyon ajanlarının yerini alma potansiyeline sahiptir. Avrupa'da uzun yıllardan beri kullanılan ozon, ABD'de ise kullanımı özellikle son yıllarda yaygın olarak denenen güçlü bir oksidan ve

dezenfeksiyon maddesidir. ABD'de 1997 yılında GRAS (genel olarak güvenli kabul edilen) statüsüne alınan ozonun gıda uygulamalarında kullanımına izin verilmiştir. Çünkü ozonun tek parçalanma ürünü oksijendir. Bu amaçla ozonun doğrudan gaz olarak veya sulu çözeltilerinin kullanımı mümkündür. Her iki uygulamanın avantaj ve dezavantajları söz konusudur. Sulu çözelti kullanımının en önemli avantajı dozun duyarlı bir şekilde ayarlanabilmesine olanak sağlamasıdır. Ozonun bir taraftan pestisit kalıntılarını azaltırken diğer taraftan oksidasyona duyarlı besin ögelerini azaltması ve rengi gidermesi gibi olumsuz etkileri de söz konusu olabilmektedir. Bu nedenle uygulanacak doz çok önemlidir.

Ozon, gıda sanayinde çeşitli amaçlarla kullanılmaktadır. Bunlar arasında meyve ve sebzelerde mikroorganizmaların inaktivasyonu, mikotoksinlerin giderilmesi, hatta ürünün raf ömrünün uzatılması sayılabilir (Guzel-Seydim vd. 2004). Meyve-sebze sektörünün önemli problemlerinden mikotoksin (Akbaş ve Özdemir 2006, İnan vd. 2007, Karaca ve Velioğlu 2009, 2010) ve pestisit (Hwang vd. 2001a, 2001b, 2002, Wu vd. 2007) kalıntılarının gıdalardan uzaklaştırılmasında da umut veren sonuçlar göstermektedir. 0,15-5,0 ppm konsantrasyonlarında ozon gazının mayalar başta olmak üzere bakteri gelişimini engellediği gözlemlenmiştir (Jay vd. 2005). Ozon uygulaması portakal, ahududu, üzüm, armut ve elmaların raf ömrünü uzatmada etkin rol almaktadır (Skog ve Chu 2001).

Ozonun, uygulamada yasal sınırlamaları ve stabil olmaması ve oksidasyona duyarlı bazı gıda bileşenlerinin değerini azaltması gibi olumsuz yönleri de mevcuttur. Bu nedenle ozon dozunun çok duyarlı olarak belirlenmesi önemlidir. Burada ortamın pH'sı, sıcaklığı, ozonlama süresi ve ozona ilgi gösteren metaller gibi faktörler önem kazanmaktadır (Karaca ve Velioğlu 2007).

Ozon, özellikle sularda pestisit kalıntılarının azaltılması amacıyla halen yaygın olarak kullanılmaktadır (Paillard vd. 1990, 1992, Prados vd. 1995, Meijers vd. 1995a, 1995b, Lambert vd. 1996). Günümüze kadar yapılan çalışmalarda, ozonla sulu çözeltilerde; 2,4-dichlorophenoxyacetic asit (Brillas vd. 2003, Chu ve Ching 2003), carbofuran (Benitez

vd 2002), phorate (Ku ve Lin 2002), dissuloton, terbufos ve dyfonate (Chen vd. 2003), malathion (Masten vd. 2001), atrazine (Ma ve Graham 2000), diazinon (Ku vd. 1998), pirimiphos-methyl (Chiron vd. 1998) ve chlorophenylurea (Tahmasseb vd. 2002), pyrimethanil (Aguera vd. 2000) gibi pestisitlerin parçalanabileceği belirlenmiştir.

Ong vd. (1996) azinphos-methyl, captan ve formetanate-HCl' nin çözeltide ve taze/işlenmiş elmaların üzerindeki dağılımında, klorlanmış ve ozonlanmış suya daldırmanın etkinliğini araştırmışlardır. Model sistem çalışmalarında ozonlu suya daldırma ile azinphos-methylde %83, captanda %100'e varan degradasyon oranları saptanmıştır.

Hwang vd. (2001a), mancozebin ozonlama dahil birçok uygulamayla degradasyonunu incelemişlerdir. Elmalara iki farklı seviyede (1 ve 10 ppm) uygulanan mancozeb kalıntılarının ozon uygulamalarıyla %56-97 oranında azaldığı bildirilmiştir. 1 ve 3 ppm konsantrasyonundaki ozonlu suyun üç farklı pH (4,6; 7,0; 10,7) ve iki farklı sıcaklıkta (10 ve 21^{o}C) mancozeb degradasyonundaki etkinliğini incelediği model sistem çalışmalarında degradasyonun pH' ya bağlı olarak değiştiğini ve en hızlı degradasyonun pH 7' de gerçekleştiğini saptamışlardır. Araştırmacılar ozonun sıcaklık ve pH' ya bağlı olarak pestisit degradasyonunda etkili olduğunu ve işlenmiş ürünlerde ve meyvelerdeki pestisitlerin gideriminde gücünü ortaya koyduğunu bildirmişlerdir (Hwang vd. 2001b).

Hwang vd. (2002) mancozeb uygulanmış ve farklı yıkama uygulamalarına tabi tutulmuş elma ve ürünlerindeki mancozeb ve ethylenethiourea (ETU) seviyelerini incelemişlerdir. Sonuç olarak, hem mancozebin hem de kanserojen ETU bileşiğinin giderilmesinde 3 ppm konsantrasyondaki ozonlu su, 500 ppm klorlu su ile birlikte en etkin yöntem olarak belirlenmiştir. Ozonun etkinliği farklı ürün çeşitleri için mancozeb gideriminde %82-100 ve ETU gideriminde %76-100 olarak belirlenmiştir. Ozonlu su uygulamasının tüm meyve, meyve dilimi, kabuğu soyulmuş ve soyulmamış elmalardan yapılan soslarda gerek mancozeb gerekse ETU miktarını tespit edilebilir limitin altına düşürdüğü bildirilmiştir.

Düşük konsantrasyonda çözünmüş ozonun dört farklı pestisitin parçalanması üzerine etkisini araştıran Wu vd. (2007), çalışma sonunda 30 dakika içinde %60 ila %99 oranında parçalanma olduğu, etkinliğin suda çözünmüş ozon miktarı ve sıcaklık ile doğrudan ilgili olduğu belirlemiştir.

Taze çay yapraklarında $O_3/UV/TiO_2$ uygulaması ile cypermethrinde %80, malathionda ise %78 azalma görülmüştür. Çalışma sırasında taze çay yapraklarında ve suda yapılan $O_3/UV/TiO_2$ uygulamalarında pH'nın sudaki denemelerde etkili, çay yapraklarında ise etkisiz olduğu görülmüştür (Lin vd. 2012).

Üç farklı sebzede fenitrothion kalıntılarının gideriminde farklı tip mikrobaloncuk kullanımının etkilerinin incelendiği bir çalışmada dekompresyon tip jeneratörün gaz - su sirkülasyon tip jeneratöre göre daha etkili olduğu görülmüştür (Ikeura vd. 2011)**.** Fenitrothionun marul ve çeri domateslerindeki kalıntısının azaltılmasında 30^oC' lik sıcaklık uygulamasının denenen diğer sıcaklıklara göre daha etkin olduğu anlaşılmıştır (Ikeura vd. 2013a).

Yapılan başka bir çalışmada chlorfluazuron ve chlorothalonil uygulanan sebzeler ozonla 15 dakika 250 mg/saat ve 500 mg/saat akış hızı olmak üzere iki ayrı işleme tabi tutulmuştur. Uygulanan işlemler sonucunda; 250 mg/saat akış hızında chlorfluazuron için %51, chlorothalonil için %53 azalma görülmüştür. Akış hızı 500 mg/saat olduğunda ise chlorfluazuron için %75, chlorothalonil için %77 azalma olduğu belirlenmiş ve sebzelerdeki pestisit kalıntı miktarları "Gıdalarda Pestisit Kalıntı Limit Standartları-Standards for Pesticide Residue Limits in Foods" seviyesine düşürülmüştür (Chen vd. 2013).

Karaca vd. (2012) üzümlerin ozon atmosferinde depolanması sonucu fenhexamid, cyprodinil ve pyrimethanilin azalmasının hızlandığını belirlemişlerdir. Metzger vd. (2007) yaptıkları çalışmada mum ile kaplanmış Navel portakallarının 180-200 µg/L düzeyinde ozon içeren atmosferde 35 gün depolanması sonucunda imazalil, malathion

ve chlorpyrifos kalıntılarının normal atmosferde depolamaya göre çok daha fazla azaldığını belirlemişlerdir.

Bu tez kapsamında materyal olarak kullanılmış olan domates, tüm dünyada ve özellikle de Akdeniz mutfağında geniş kullanım alanına sahiptir. Doğrudan taze olarak (salata veya garnitür) tüketilebileceği gibi pek çok yemeğin hazırlanmasında veya sosların üretiminde kullanılabilmektedir. Domates düşük kalori içeriği, buna karşın önemli sayılabilecek A, C vitaminleri, başta likopen olmak üzere antioksidan bileşikler, diyet lif ve yüksek potasyum içeriği nedeniyle değerli bir gıdadır (Çizelge 2.1) ve hasattan tüketime geçen sürede bu besin öğelerinin en üst düzeyde korunması önem taşımaktadır.

Rodoni vd. (2010), kısa süreli gaz ozon uygulaması ile (10 µL/L; 10 dak) domates hücre duvarında oluşabilecek degradasyon ve meyve kalite kriterlerine etkisini incelemişlerdir. Araştırmaları sonucunda elde ettikleri veriler ışığında domates meyvelerinde renk, ağırlık, şeker miktarı, asitlik ve antioksidan kapasitesi gibi özelliklerinde herhangi bir değişim gözlemlenmemiştir.

Karaca ve Velioğlu (2014), ozon uygulamasının ıspanak, maydanoz ve marulda mikrobiyolojik özellikler ve bazı kimyasal özellikler üzerine etkisini araştırmışlardır. Taze kesilmiş ıspanak, marul ve maydanozu 15 dakika süreyle 5^{o}C'de 12 mg/L ozonlu suda ve saf suda muamele etmişlerdir. Sonuç olarak askorbik asit miktarında herhangi bir değişim gözlememişlerdir.

Çizelge 2.1 Domatesin kimyasal bileşimi (Sarıbay 2004, Souci vd. 2000)

Bileşim Öğesi	Birim	Değişim Aralığı	Ortalama
Kuru madde	%	4,80 – 6,60	5,80
Sitrik asit	%	1,92 – 4,74	3,33
İndirgen şeker	%	1,66 – 3,99	3,00
Glikoz	%	0,79 – 1,90	1,49
Früktoz	%	1,15 – 2,59	1,90
Protein	%	0,69 – 1,00	0,95
Ham selüloz	%	0,60 -0,84	0,75

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1 Çalışmada Kullanılan Pestisitler

Tarla denemelerinde domateslere uygulanmak üzere farklı gruplarda yer alan üç aktif madde seçilmiştir. Seçilen ticari preparat ve analitik standartlara ilişkin bazı bilgiler çizelge 3.1'de verilmiştir.

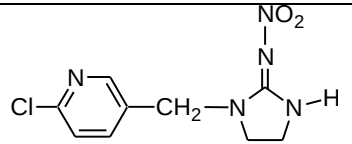
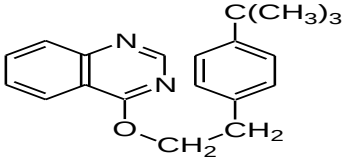
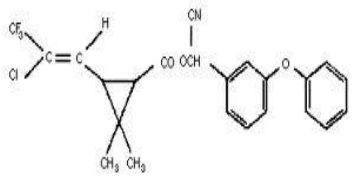
3.2 Tarlada İlaçlama Uygulamaları

Tarla denemeleri için Ankara - Beypazarı yolu 85.km civarında bulunan İlyas Uğur'a ait domates tarlasında, kullanılması amaçlanan 3 farklı pestisit için 3 parsel ve kontrol grubu için de 1 parsel ayrılarak 13.07.2011 tarihinde parselasyon işlemi yapılmıştır. Domates bitkisine bitki koruma ürünü (BKÜ) uygulaması yapılmıştır. Uygulamaya ilişkin bazı bilgiler çizelge 3'1'de verilmiştir. Domates örneklerinin alımlarına ait örnek fotoğraflar Ek 1'de verilmiştir.

Her aktif madde için ve kontrol grubu örneklerinin alınabilmesi için 10x3=30 m^2 alanda deneme parselleri oluşturulmuştur (Ek 2 ve Ek 3). Aralarında 1,5 m güvenlik şeridi bırakılan parsellerin köşelerine kazıklar çakılmış ve kazıklar arası beyaz iple çevrilerek parseller belirgin hale getirilmiştir.

Denemeye alınan imidacloprid ve fenazaquin aktif maddeli pestisitlerin zirai mücadele teknik talimatlarında belirtilen uygulama sayıları gereğince 10 - 14 gün aralıklarla üçer defa, lambda cyhalothrin aktif maddeli pestisitin ise bir defa ilaçlanması gerekmektedir. Bu amaçla fenazaquin ve imidacloprid 10, 23 Ağustos ve 7 Eylül 2011 tarihlerinde olmak üzere üç kez, lambda cyhalothrin ise 7 Eylül 2011 tarihinde bir kez olmak üzere tarlada yetiştirilen domateslere uygulanmıştır.

Çizelge 3.1 Araştırmada kullanılan ticari preparat ve analitik standartlara ilişkin bazı bilgiler

Aktif Madde	Fonksiyonu ve Sınıfı	Analitik Standardın Sağlandığı Firma[1] ve Saflığı	Tarla Denemelerinde Kullanılan Ticari Preparat			Formülü
			Oranı ve formülü	Ticari Adı ve Üreticisi[1]	Önerilen Dozu ve Domateste Kullanılan Pest	
Imidacloprid	İnsektisit Neonikotinoid	Agro-Best %99	350 g/L – SC[2]	Confidor SC 350 Bayer	100mL/da Beyazsinek	
Fenazaquin	Akarisit METİ	Agro-Best %96	200 g/L – SC	Totem 200 SC Tancan	50mL/100L su Kırmızı örümcek	
Lambda cyhalothrin	İnsektisit Piretroid	Safa Tarım %95	50 g/L – CS[3]	Karate Zeon Syngenta	50 mL/da Yeşil kurt	

[1]: Agro-Best: Atatürk Mah. Kazım Karabekir Cad. No:61 Ulucak Mevkii 35735 Kemalpaşa-İzmir/Türkiye
Safa Tarım: 3. OSB İhsandede Cad. 20. Sokak No: 35 42300 Selçuklu / Konya / Türkiye
Bayer: Fatih Sultan Mehmet Mah. Balkan Cad. No:53 34770 Ümraniye / İSTANBUL
Tancan: Kayış Dağı Caddesi Karaman Çiftlik Yolu Eston Blokları Kat.14 Dai.51 İçerenköy/İstanbul
Syngenta: Kazım Dirik Mahallesi 364. Sokak No: 11 35100 Bornova-İZMİR

[2]: Süspansiyon konsantre

[3]: Kapsül süspansiyon

Pestisit uygulamada özellikleri çizelge 3.2'de belirtilen basınçlı sırt pülverizatörü kullanılmıştır.

Çizelge 3.2 Domateslerin ilaçlanmasında kullanılan pülverizatörün özellikleri

Pülverizatör	**Özellik**
Depo hacmi	12 L
Pompa tipi	Membranlı
Çalışma basıncı	2-5 bar
Meme tipi:	İçi boş konik huzmeli
Meme sayısı	1
Meme açısı:	80°
Püskürtme mesafesi	50 cm

İlaçlamadan önce kalibrasyon yapılarak ilaç normu belirlenmiştir. Bunun için ilaçlama pompasının haznesine 10 litre su ölçülerek konulmuş ve 30 m^2'lik parseller için harcanan su miktarı belirlenmiştir. Bu işlemde ilaçlamada harcanacak muhtemel su miktarının 4 litre olacağı anlaşılmıştır. Harcanması beklenen su miktarına göre kullanılacak pestisit miktarları hesaplanmıştır. Her ilaç uygulaması öncesinde kalibrasyon işlemi tekrarlanmıştır.

Imidacloprid aktif maddeli pestisit 100 mL/da dozunda ruhsatlı ve deneme parsellerimiz de 30 m^2 olduğundan bir parsele 3 mL dozunda ilaç uygulanmıştır. Aynı şekilde lambda cyhalothrin aktif maddeli pestisit dozu 50 mL/da'dır ve dolayısıyla bir parsele 1,5 mL ilaç uygulanmıştır. Fenazaquin aktif maddeli pestisit 50 mL/100L su dozunda ruhsatlıdır. Kalibrasyon sırasında 4 litre su harcandığı belirlendiğinden her bir parsele 2 mL dozunda ilaç uygulanmıştır.

Domates örnekleri, kalıntının en yüksek andaki durumu ortaya koyabilmek amacıyla en yüksek kalıntı içereceği gün olan sıfırıncı günde (pestisit uygulamasından 3 saat sonra), her parselden en az 2 kg (en az 8 adet olgun domates) olacak şekilde "Sistematik

Örnekleme" metoduna uygun olarak örneklemeler yapılmış (Anonim 2011). Bu örneklemeler; kontrol (3 tekerrür), suda bekletme (3 tekerrür) ve ozonlama (3 tekerrür) işlemleri için ayrılarak laboratuvara getirilmiştir.

3.3 Deneme Parsellerinden Alınan Domateslerin Ozonlanması

Hasadı takiben laboratuvara taşınan domatesler, her deneme için 8'er tane olmak üzere dış kısmından soğutucu sıvı geçen ve sıcaklığı 15^{o}C'de sabit tutulan ve içerisinde tam olarak 2,5 L çeşme suyu bulunan ozonlama tankına, tanka uygun boyuttaki çelik bir sepet içerisinde konulmuştur (Ek 4). Suyun içine jeneratörden (20g/saat kapasiteli Opal OG 20, Ankara) elde edilen gaz ozon, gaz dağıtıcı paslanmaz çelik poröz dağıtıcı (Fisher Sientific Solvent Inlet Filter, 10µm gözenek çaplı) ile verilmiştir. Ozon miktarı debi ölçer (Riteflow flow-meter, 150 mm, size 2, Bel-Art Products Pequannock, NJ, ABD) kullanılarak 600mL/dak olacak şekilde ayarlanmıştır. Ozon gazının suya verilmesini takiben derhal domatesler tanka alınmıştır. Domatesler istenilen sürede ozonlandıktan sonra akış kesilmiş, 1 mL reaksiyon durdurucu (5,2 g/L konsantrasyondaki Difco Neutralizing Buffer, Cat. Nr. 236210, Becton, Dickinson and Sparks, MD, ABD) eklenmiş ve domatesler sudan hızlıca alınmıştır. Su ile yapılan yıkama işleminde ise tüm koşullar aynı tutulmuş, ancak ozon gazı çıkışının çalkalama etkisini elemine edebilmek için bu kez suya aynı başlıkla ve aynı düzeyde azot gazı verilmiştir. Her işlem sonunda su yenilenmiş ve suyun sıcaklığı 15^{o}C'ye ulaştığında bir sonraki denemeye geçilmiştir. Ozonlama sürelerinin seçiminde her bir pestisit için yapılan ön deneme bulguları dikkate alınmıştır.

3.4 Domateslerde Kalıntı Analizleri

Farklı yıkama işlemleri uygulanan domatesler, pestisit kalıntı analizleri için hazırlanmıştır. Kontrol grubu, ozonlanan grup ve suda bekletilen domateslerde tekerrür edilen her grup için üçer ekstraksiyon yapılmıştır.

Ozon uygulanmış çözeltideki pestisit miktarları, yüksek basınçlı sıvı kromatografisi (HPLC) veya gaz kromatografisi (GC) cihazı kullanılarak belirlenmiştir. Bu tez Gıda, Tarım ve Hayvancılık Bakanlığı Zirai Mücadele Merkez Araştırma Enstitüsü (ZMMAE) ile ortak yapılan bir TÜBİTAK projesinin bir bölümünün kapsamında yapıldığından HPLC ve GC ile yapılan tüm analizler bu kurumda yapılmıştır. Bu aygıtlara ilişkin bazı özellikler ve çalışma koşulları çizelge 3.3 ve 3.4'de verilmiştir.

Çizelge 3.3 Fenazaquin ve imidacloprid analizleri için HPLC çalışma koşulları

Sistem	Agilent 1100, otomatik enjektörlü, 100 örnek tepsili
Akış hızı	1,0 mL/dakika
Pompa	Dereceli elüsyon pompası
Kolon	Intertsil-ODS-3 (5 µm, 250x4,6mm, GL Sciences Inc., Tokyo, Japonya)
Kolon sıcaklığı	25°C
Detektör ve ölçüm dalga boyu	DAD (Diode Array Detektör), 267 nm
Enjeksiyon hacmi	20µL
Mobil faz	Metanol:Su (28:72, v/v)
Data analiz programı	ChemStation LC 3D (rev. B.01.01)

Çizelge 3.4 Lambda cyhalothrin analizleri için GC çalışma koşulları

Sistem	Agilent 6890N GC
Oto örnekleyici (ALS)	Agilent 6890 Series oto örnekleyici, 100 örnekli
Taşıyıcı gaz	Helyum (yüksek saflıkta, %99,999 BOSS)
Akış hızı	1 mL/dak, sabit akış
Kapiler Kolon	HP-5 (%5 phenyl methyl siloxane) (30m x 0.25mm x 0.25µm film kalınlığı)
Bölünmeli/bölünmesiz enjeksiyon blok sıcaklığı	250 °C
Enjeksiyon hacmi	1 µL, bölünmeli enjeksiyon

Çizelge 3.4 Lambda cyhalothrin analizleri için GC çalışma koşulları (devam)

Bölünme oranı	1:50
Kolon sıcaklık programı	70°C (2 dak), 25°C/dak ile 280°C (7 dak), toplam analiz süresi: 17.40 dak
Detektör	μECD
Detektör sıcaklığı	300 °C
Detektör make up gazı ve akışı	N2 gazı (%99,999 saflıkta), akışı: 59 mL/dak

Ekstraksiyon işlemleri, Aksu (2007) ve Quechers (Lehotay vd. 2005) metotlarına göre yapılmıştır. 10 g homojenize domates örneği 10 mL asetonitril: diklorometan (1:1) ilave edilip, bir dakika karıştırıldıktan sonra üzerine 4 g susuz $MgSO_4$ ve 0,5 g NaCl ilavesi yapılarak 2 dakika daha tüp karıştırıcıda karıştırılmış ve homojenat 5000 devir/dak' da 5 dakika süre ile santrifüj edilmiştir. Ekstrakttan 2 mL alınarak, içinde 0,03 g diamino + 0,03 g PSA sorbentleri ve 0,3 g susuz $MgSO_4$ bulunan tüpe konarak karıştırıldıktan sonra aynı devir ve sürede tekrar santrifüj işlemine tabi tutulmuştur. Imidacloprid ve fenazaquin için örnekten 20 μL HPLC cihazına, lambda cyhalothrin için örnekten 2 μL GC cihazına verilmiştir (Aksu 2007, Lehotay vd. 2005). Hesaplamalar söz konusu aktif maddelerin standartları ile hazırlanan kurvelerden yararlanılarak yapılmıştır.

3.5 Domateste Renk tayini

Örneklerde Minolta 300 CR kolorimetresi ile Hunter sistemine göre L, a, b renk ölçümleri yapılmıştır. Renk tayininde tüm parseller için alınan domateslerin tamamı analize alınmıştır. Aygıtın kendi plakasıyla kalibrasyonundan sonra her bir domates örneği 4 tekrarlı olarak okunmuş ve değerler L, a, b olarak kaydedilmiştir. Domateslerde bulguların yorumlanmasında a/b (kırmızılık/sarılık) değeri dikkate alınmıştır. Renk analizleri ve yıkama işlemleri tamamlandıktan sonra domatesler parçalanmış ve bunun bir kısmı pestisit analizleri, diğer bir kısmı C vitamini analizleri için ayrılmıştır. C vitamini analizleri için ayrılan parçalanmış domatesler, kapaklı

plastik beherlere konulmuş ve C vitamini analiz süresine kadar -18^{o}C'de derin dondurucuda saklanmıştır.

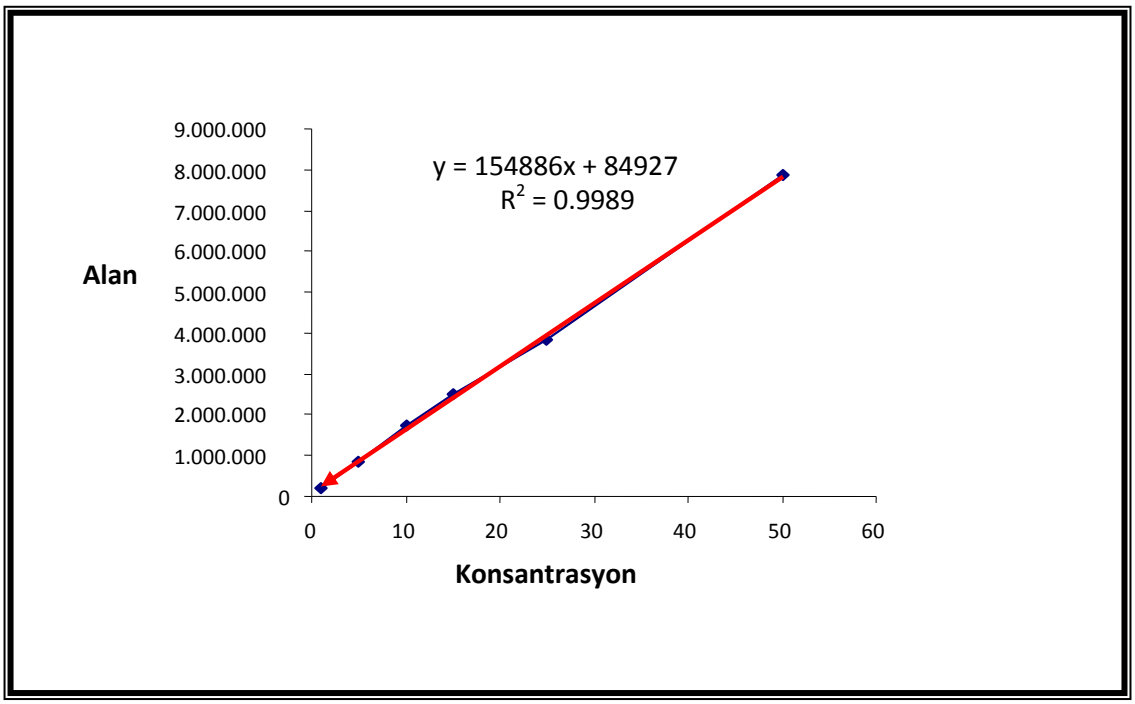
3.6 Domateste Askorbik Asit Tayini

Analizlerde Reyes vd. (2007) tarafından önerilen yöntem kullanılmıştır. Bölüm 3.5'te belirtildiği gibi plastik beherde muhafaza edilmiş olan domateslerden yaklaşık ±0,001 g duyarlılıkla 4 g örnek tartılmış ve üzerine %3'lük sitrik asit çözeltisinden 24 mL ilave edilmiştir. Bu karışım, ultra turrax cihazında, beherin etrafına buz poşetleri sarılarak homojenize edilmiş ve kaba filtre kağıdından bir santrifüj tüpüne süzülmüş ve süzüntü 0^{o}C' de 6000 devir/dakika hızda 10 dakika santrifüj edilmiştir. Katı faz ekstraksiyon kartuşları (Phenomenex, Strata C18-E, 55µm, 70A, 100 mg, Torrance, CA, ABD) vakum manifold cihazına yerleştirildikten sonra üst kısım, işlem öncesinde önce 3 mL metanol ve bunu takiben 3 mL su ile şartlandırılıp, kartuşların içinde su damlası kalmayacak şekilde vakumlanarak kurutulmuştur. Vakum manifold cihazında yapılan şartlandırma işlemi Ek 5'te gösterilmiştir. Şartlandırılmış kartuşlardan, santrifüj edilen örneklerin üst fazı geçirilmiştir ve HPLC aygıtına enjekte edilmiştir. çizelge 3.5'de askorbik asit tayini için HPLC analiz koşulları görülmektedir.

Çizelge 3.5 Askorbik asit analizi için HPLC çalışma koşulları

Sistem	Agilent 1100, otomatik enjektörlü, 100 örnek tepsili
Akış hızı	0,5 mL/dakika
Pompa	Dereceli elüsyon pompası
Mobil faz	%2' lik potasyum dihidrojen fosfat (KH_2PO_4) çözeltisi (*o*-fosforik asit ile pH' sı 2,4' e ayarlanmış), isokratik akış
Kolon	Thermo Scientific RP-C18 (250 x 4.6mm x 5µm)
Kolon sıcaklığı	25°C
Detektör ve ölçüm dalga boyu	DAD (Diode Array Detektör), 242 nm
Enjeksiyon hacmi	20µL
Data analiz programı	ChemStation LC 3D (rev. B.01.01)

L-askorbik asit standardının (Sigma-Aldrich) %3'lük sitrik asit çözeltisi içerisinde çözdürülmesiyle askorbik asit stok çözeltisi (500 ppm'lik) elde edilmiştir. Bu stok çözeltiden de 250, 100, 50 ve 25 ppm' lik standart çözeltiler yine %3' lük sitrik asit çözeltisi içerisinde hazırlanmış ve HPLC cihazında okumaları gerçekleştirilerek askorbik asit standart eğrisi çizilmiş ve eğrinin regresyon katsayısı R^2 = 0,9989 olarak bulunmuştur. Söz konusu eğri şekil 3.1'de verilmiştir. Ayrıca hesaplamalarda kullanılmak üzere domateslerde kuru madde miktarı refraktometre ile ölçülmüş ve 5,3 briks olarak bulunmuştur. Askorbik asit standart eğrisinin çizilmesiyle örneklerdeki askorbik asit miktarlarının kantitatif hesaplamaları gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.1 Askorbik asit standart eğrisi

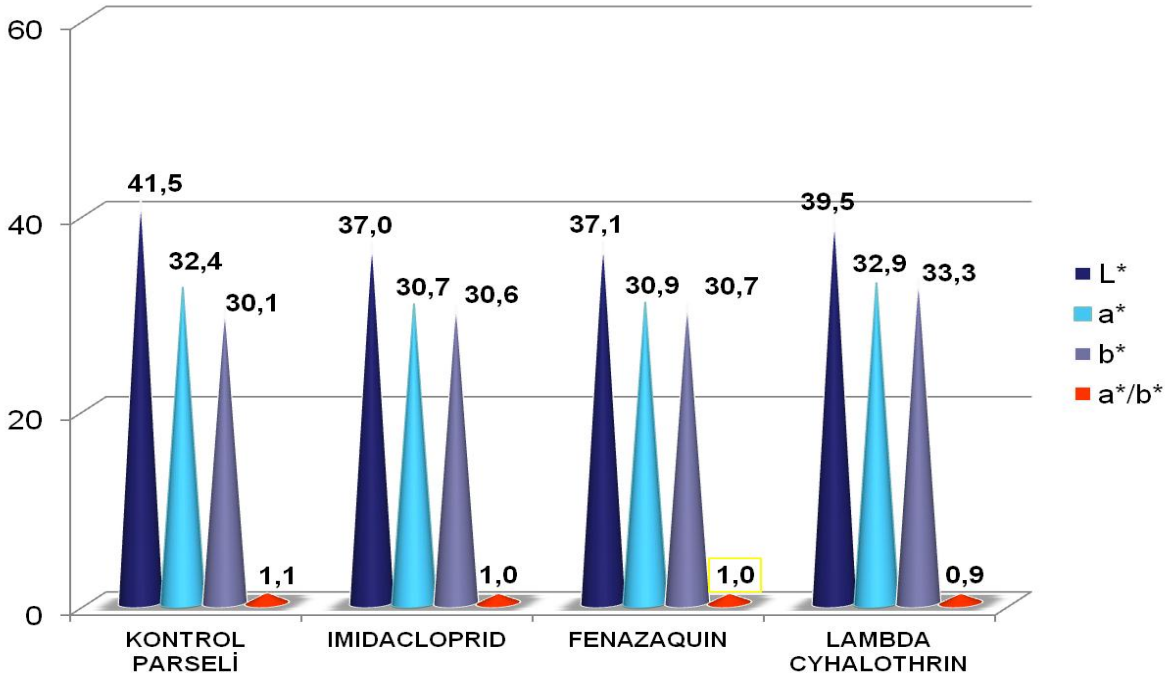
4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

Çalışmada öncelikle herhangi bir ozonlama söz konusu olmaksızın yalnızca bitkisel koruma ürünü (BKÜ) uygulamasının domateste renk üzerinde bir etkisinin olup olmadığına bakılmıştır. Bulgular çizelge 4.1'dedir.

Çizelge 4.1 BKÜ uygulamasının domateslerin renkleri üzerine etkisi

Aktif Madde ve Uygulanan İşlem	**L**	**a**	**b**	**a/b**	**%Azalma (a/b)***
Kontrol Parseli (ilaçsız parsel)	41,48±3,0	32,38±2,7	30,10±3,9	$1,08^{A}$	-
Imidacloprid-Kontrol Grubu	37,0±2,6	30,70±2,7	30,60±2,5	$1,00^{B}$	$7,4±3,2^{a}$
Fenazaquin-Kontrol Grubu	37,06±2,6	30,85±4,0	30,70±3,9	$1,00^{B}$	$7,4±3,5^{a}$
Lambda cyhalothrin-Kontrol Grubu	39,45±2,1	32,85±3,1	33,27±3,3	$0,99^{B}$	$8,3±2,1^{b}$

* Aynı sütundaki farklı harfler istatistiki olarak farklılığı göstermektedir ($p<0.05$).



Şekil 4.1 BKÜ uygulamasının domateslerin renkleri üzerine etkisi

Çizelge 4.1 ve şekil 4.1'den de görüleceği üzere tarlada tarım ilacı uygulanmış domateslerin kırmızılık/sarılık oranında (a/b) ilaçlanmamış domateslere göre yaklaşık %7-8' lik bir azalma meydana gelmiştir.

Heleno vd. (2014) yaptıkları araştırmada çilekte gaz ozon uygulamasının difenoconazole üzerine etkisini araştırmak amacıyla 400 µL difenoconazole içeren 1,0 litre sulu çözeltiye 1 dakika süreyle çilekleri batırmışlardır. Daha sonra kurutulan meyveler 1 saat süreyle 0,3, 0,6 ve 0,8 mg/L konsantrasyonlarında gaz ozona maruz bırakmışlardır. İşlem sonucunda çilekteki difenoconazole miktarında %95 azalma gözlemlemişlerdir. Ozonlanan ve ozonlanmayan (kontrol) grupları 4°C'de 10 gün muhafaza etmişlerdir. Süre sonunda çilek gruplarının pH ve renk değerlerinde anlamlı bir değişim gözlemlenmemiştir. Bu tez kapsamında sadece BKÜ uygulanmış kontrol gruplarında görülen a/b değerlerindeki azalmanın uygulanan BKÜ' nün yapısındaki bir veya bir kaç maddenin karotenoidlere verdiği zarardan (muhtemelen oksidatif zararlanma) kaynaklandığı söylenebilir.

Tarladan hasat edilen domateslerde daha sonra ozonlama işlemine geçilmiştir. Fenazaquin içeren BKÜ uygulanmış örnekler 2 dakika; imidacloprid içeren BKÜ

uygulanmış örnekler 5 dakika; lambda cyhalothrin içeren BKÜ uygulanmış örnekler 1 dakika süreyle suda bekletme ve ozonlama işlemine tabi tutulmuş olup renk değerleri ölçülmüştür. Bulgular çizelge 4.2'de verilmiştir.

Çizelge 4.2 Tarla denemeleri sonucunda elde edilen renk değerleri ve kontrole göre oransal değişimi (%)

Aktif Madde ve Uygulanan İşlem	**L**	**a**	**b**	**a/b**	**%Azalma (a/b)***
Kontrol Parseli					
İlaçsız parsel	41,48±3,0	32,38±2,7	30,10±3,9	1,08^{A}	-
1 dak ozonlama	40,95±2,2	30,02±3,0	29,82±4,1	1,00^{AB}	7,4±5,1^{a}
2 dak ozonlama	41,36±2,3	32,36±3,1	33,40±3,5	0,97^{B}	10,2±2,0^{b}
5 dak ozonlama	40,83±3,1	31,75±2,9	32,54±3,5	0,97^{B}	10,2±2,7^{b}
Imidacloprid					
Kontrol Grubu	37,0±2,6	30,70±2,7	30,60±2,5	1,00^{C}	-
5 dak ozonlama	41,24±2,9	32,35±3,2	33,70±4,0	0,96^{C}	4,0±1,6^{c}
5 dak suda bekletme	42,18±3,0	30,22±3,2	30,57±3,9	0,99^{C}	1,0±0,7^{d}
Fenazaquin					
Kontrol Grubu	37,06±2,6	30,85±4,0	30,70±3,9	1,00^{D}	-
2 dak ozonlama	38,35±3,0	31,33±3,3	32,70±4,0	0,96^{D}	4,0±0,6^{e}
2 dak suda bekletme	39,76±2,3	31,77±2,4	33,18±3,9	0,96^{D}	4,0±0,8^{e}
Lambda cyhalothrin					
Kontrol	39,45±2,1	32,85±3,1	33,27±3,3	0,99 ^{E}	-
1 dak ozonlama	39,50±2,8	31,49±3,5	33,67±4,2	0,94^{E}	5,1±2,4^{f}
1 dak suda bekletme	39,45±2,9	32,50±2,5	34,42±4,1	0,94^{E}	5,1±2,9^{f}

* Aynı sütundaki farklı harfler istatistiki olarak farklılığı göstermektedir ($p<0.05$).

Çizelge 4.2'den de görüleceği üzere tarladan toplanan domateslerde uygulanan ozonlama işlemi domateste asıl önem taşıyan a/b değeri üzerinde herhangi bir değişikliğe yol açmamıştır. Benzer şekilde yapılan bir çalışmada, kırmızı ve yeşil trabzon hurması yapraklarında mikrobaloncuk ozon uygulamasının fenitrothion ve benomyl pestisit kalıntıları ve trabzon hurması yapraklarının rengi, fiziksel özellikleri, lezzeti gibi özellikleri üzerine etkisi araştırılmıştır. Mikrobaloncuk ozonlama işleminin, ozonlu suda bekletmeye göre kırmızı ve yeşil trabzon hurması yapraklarında kalıntı fenitrothion ve benomylin giderilmesinde daha etkili olduğu belirlenirken; diğer taraftan uygulanan ozonlama işleminin meyve yapraklarında renk üzerine herhangi bir etki oluşturmadığı belirtilmiştir (Ikeura vd. 2013b).

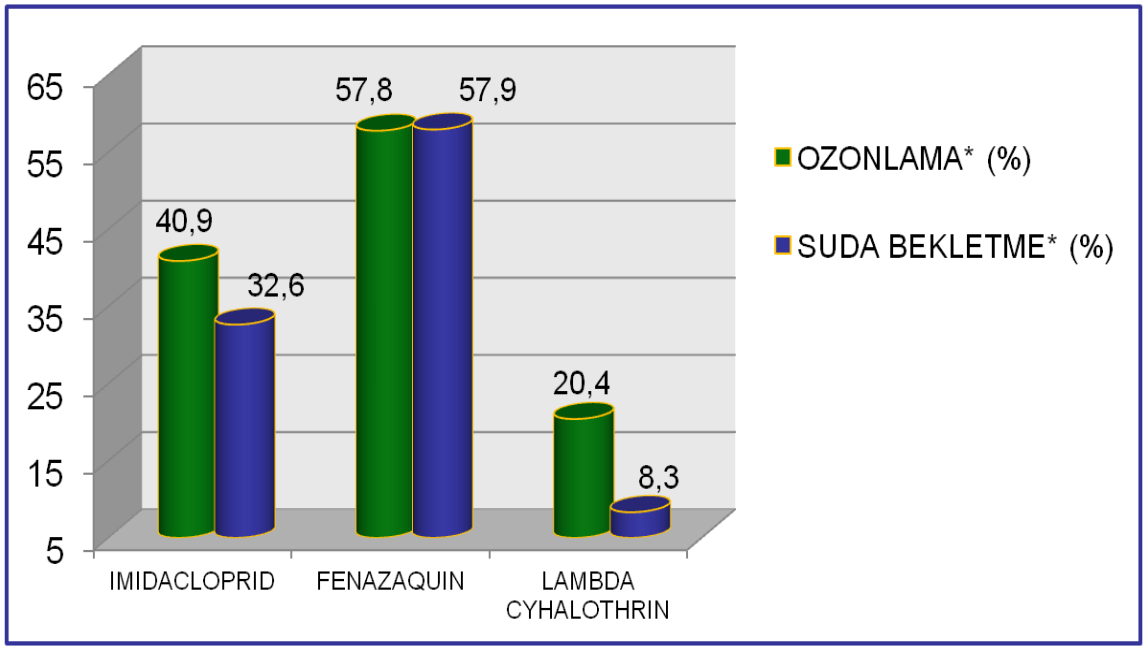
Rodoni vd. (2010) yaptıkları çalışmada kısa süreli gaz ozon uygulaması ile (10 µL/L; 10 dakika) domates hücre duvarında oluşabilecek degradasyonu ve ozonun meyve kalite kriterlerine etkisini incelemişlerdir. Araştırmaları sonucunda elde ettikleri veriler ışığında domates meyvelerinde renk, ağırlık, şeker miktarı, asitlik ve antioksidan kapasitesi gibi özelliklerinde herhangi bir değişim gözlemlememişlerdir. Dolayısıyla ozon kullanımının renk açısından bir sakıncası söz konusu değildir.

Renk analizlerini takiben kalıntı analizlerine geçilmiştir. Örneklerin kalıntı analizlerinden elde edilen sonuçlar çizelge 4.3 ve şekil 4.2'de verilmiştir.

Çizelge 4.3 Tarla denemesi sonucunda pestisit miktarında görülen azalmalar (%)

Uygulanan işlem*	**Imidacloprid****	**Fenazaquin****	**Lambda cyhalothrin****
Ozonlama	40,88±3,43[a]	57,76±2,44[a]	20,4±1,1 [a]
Suda bekletme	32,63±2,61[b]	57,92±1,07[a]	8,32±0,6 [b]

* Ozonlama ve suda bekletme işlemleri imidacloprid için 5 dakika, fenazaquin için 2 dakika, lambda cyhalothrin için 1 dakika olarak uygulanmıştır.
** Aynı sütundaki farklı harfler istatistiki olarak farklılığı göstermektedir ($p<0.05$).



Şekil 4.2 Tarla denemesi sonucunda pestisit miktarında görülen azalmalar

Yapılan analizler sonucunda imidacloprid için domateslerin ozonlu suda yıkanması ve sadece suda bekletilmesi arasındaki farkın istatistiki olarak önemli olduğu, ancak bu aktif maddenin suyla yıkamada bile %32,6 oranında azaldığı düşünüldüğünde ozon uygulamasının çok da fazla bir anlamı olmadığı anlaşılmaktadır. Fenazaquinde ise iki işlem arasında bir fark olmadığı görülmüştür. Bu durumun söz konusu iki aktif maddenin de sudaki çözünürlüklerinin çok yüksek olmalarından kaynaklandığı sonucuna varılmıştır. Bu tez kapsamında ele alınan fenazaquin, imidacloprid ve lambda cyhalohtrinin sudaki çözünürlükleri sırasıyla 0,22 mg/L, 0,61 g/L ve 0,005 mg/L olarak bildirilmektedir (Tomlin 2003). Bu bulgu, ozon uygulamasının suda çözünürlüğü az olan aktif maddelerde kullanımının daha uygun olacağını göstermektedir.

Çalışmada elde edilen bulgular yıkama işlemlerinin suda çözünürlüğü yüksek olan pestisitler meyve ve sebzelerin yüzeyinden etkin bir yıkama ile giderilebildiğini göstermiştir.

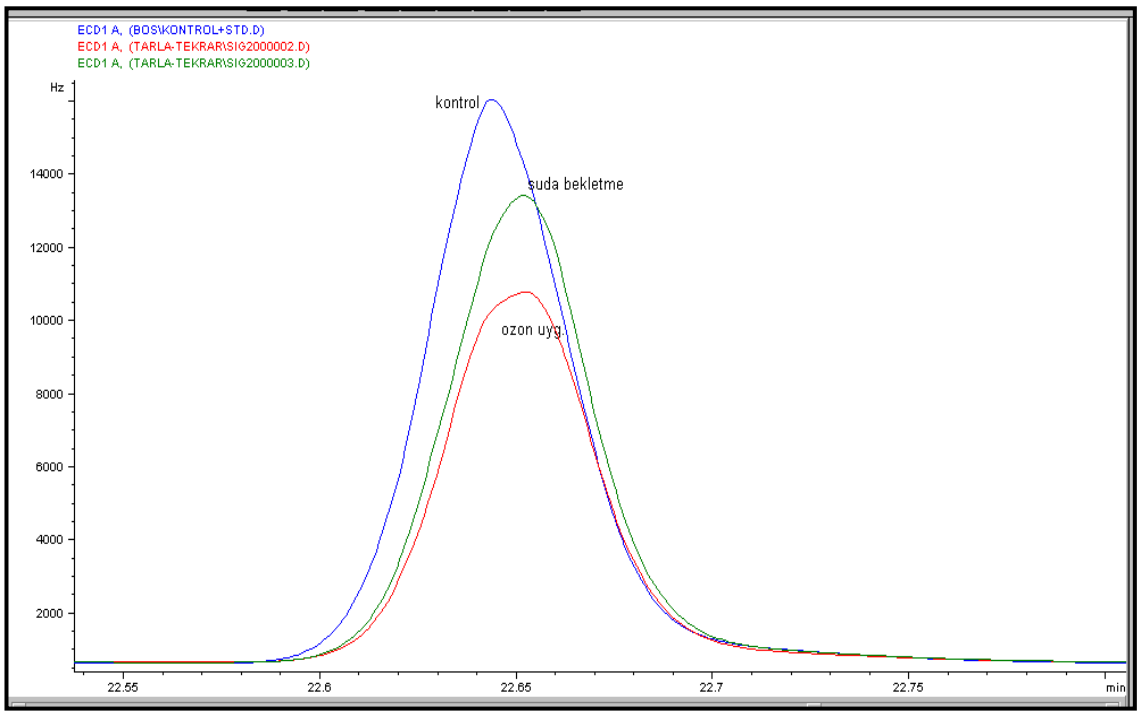
Lambda cyhalothrin için yapılan yıkama işlemlerinde aktif madde miktarındaki azalma kontrol ile kıyaslandığında su ile yıkamada %8,32 kadarken ozonlama ile bu oran %20,4'e çıkmıştır (Şekil 4.3). Moore vd. (2001) tarafından yapılan bir çalışmada

gelişmiş oksidasyon prosesleri ve biyolojik oksidasyon uygulamalarının kombinasyonu ile lambda cyhalothrin, deltamethrin ve triadimenol pestisitlerinin degradasyonu incelenmiştir. 1 atm ve 25°C'de ozon üretim hızı 1,2 g/h olan ozon jeneratörü kullanılarak her pestisit için 210 dakika ozonlama işlemi uygulanmıştır. Sonuç olarak deltamethrinde %100, lambda cyhalothrinde %96 ve triadimenolde %92 azalma olduğu görülmüştür. Yine aynı pestisit ile yapılan başka bir araştırmada Mississippi Delta bölgesinde tarımsal direnaj hendeklerinden atrazine ve lambda cyhalothrin pestisitlerini taşımak veya yok etmek için bazı çalışmalar yapmışlardır. Bu çalışmalar sırasında lambda cyhalothrin yarılanma süresini belirleyebilmek amacıyla amber beherde su içinde bekletilmiştir. Sonuç olarak lambda cyhalothrinin suda yarılanma süresi 4,6 gün (110,4 saat) bulunmuştur. Yapılan çalışmalarla ortak sonuç olarak, lambda cyhalothrin ozonlu su ile yıkamada normal su ile yıkamaya göre çok daha iyi sonuç vermektedir.

Bu tez kapsamında ele alınan fenazaquin ve imidacloprid aktif maddeleri genel olarak tarımsal alanda kullanımları henüz yeni olan bileşiklerdir. Bu bileşikler üzerinde yapılmış benzer çalışmalara rastlanmamıştır. Ancak chlorothalonil, tetradifon ve chloropryifos ethyl aktif maddelerinde yapılan çalışmalarda benzer bulgulara ulaşılmıştır. Bunun en önemli nedeni bu aktif maddelerin saf olarak piyasada bulunmayışları nedeniyle teminlerinin zor olmasıdır.

Benzer olarak yapılan bir çalışmada limon ve portakalda kullanılan chlorothalonil, tetradifon ve chloropryifos ethyl pestisitlerinin farklı konsantrasyon ve farklı sıcaklık ile ozonlama uygulamasının pestisitler üzerine etkileri incelenmiştir (Kuşvuran vd. 2012). Bulgulara göre; 10°C'de sırasıyla 4,6 ve 10 mg/L konsantrasyonda 5 dakika süreyle ozonlama uygulamasının limonda chlorothalonil için sırasıyla %97,5, %92,0, %92,6; tetradifon için, %94,4, %98,6, %98,1 ve chloropryifos ethyl için, %37,3, %35,2, %57,2 oranlarında azalma yaratmıştır. Portakalda ise aynı koşulların chlorothalonil için; %100, %100, %100; tetradifon için, %68,3, %66,7, %65,8 ve chloropryifos ethyl için, %25,8, %28,0, %27,3 oranlarında azalma yaratmıştır. Sıcaklık 20°C 'ye çıkarıldığında ise limonda chlorothalonil için; %96,9, %92,5, %92; tetradifon için, %58,7, %53,5, %59,9 ve chloropryifos ethyl için, %32,6, %36,1, %48,5 oranlarında azalma oluşurken portakalda chlorothalonil için; %100, %100, %100; tetradifon için, %59,5, %49,3,

%56,6 ve chloropryifos ethyl için, %50,2, %43, %40,4 oranlarında azalma görülmüştür. Su ile yıkamada ise 10°C'de limonda chlorothalonil için, %5,8, %18,4, %24,7; tetradifon için, %3,8, %3,8, %3,4 ve chloropryifos ethyl için, %18,0, %18,8, %21,2 oranlarında azalma yarattığı görülmüştür. Portakalda ise chlorothalonil için, %10, %15, %20; tetradifon için, %14,1, %18, %16,4 ve chloropryifos ethyl için, %18,9, %25,7, %17,4 oranlarında azalma görülmüştür. Çalışılan pestisitlerin suda çözünürlükleri tetradifonun 0,08 mg/L, chloropryifos ethylin 1,18 mg/L ve chlorothalonilin 1,0 mg/L'dir. Suda bekletilerek izlenen azalma oranlarında, sonuçlardan görülebileceği gibi suda çözünürlüğü en fazla olan chloropryifos ethyl için ozonlama işlemi ile suda bekletme işlemi arasında ufak farklılıklar vardır. Bu çalışmada ve bizim çalışmamızda belirlenen pestisitler arasında farklı düzeylerde azalmaların görülmesi meyvelerin pestisit adsorbsiyon düzeyleri, pestisitlerin yapısı ve suda çözünürlükleri, ozon konsantrasyon ve süresi, sıcaklık gibi faktörlerin etkisi olduğunu göstermektedir.



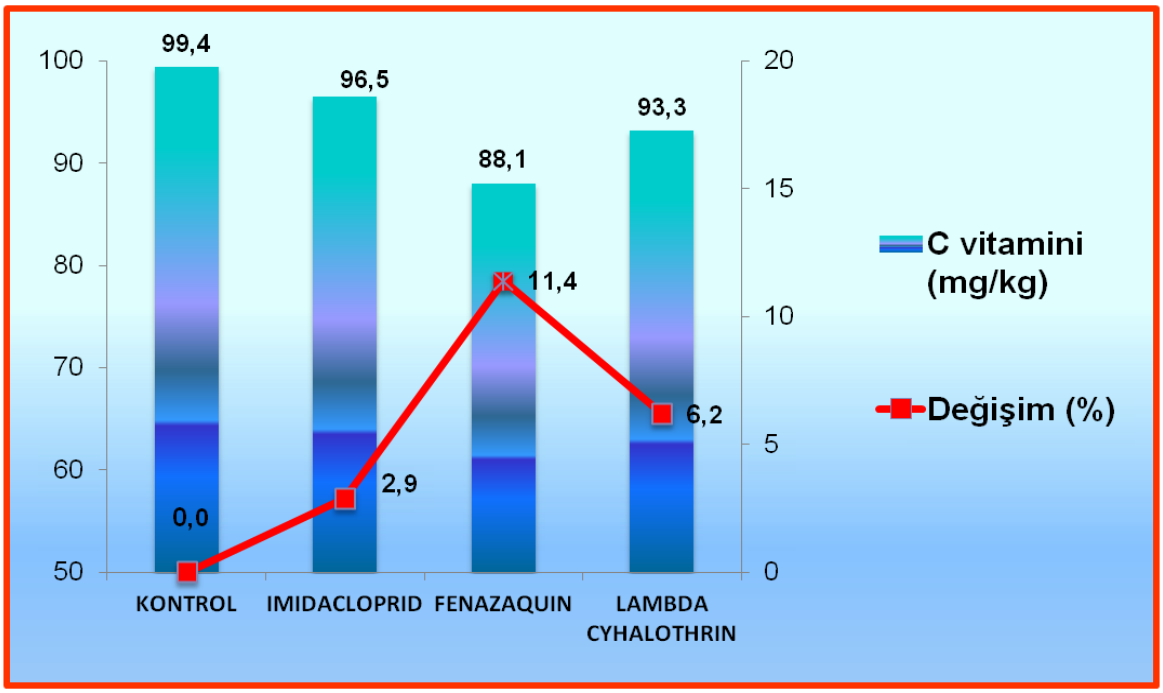
Şekil 4.3 Tarla koşullarında üretilen domateslerde lambda cyhalothrinin giderim durumu

Pestisit analizleri için hazırlanan domateslerin bir bölümünün dondurularak daha sonra C vitamini analizinde kullanılacağı Bölüm 3.5'te belirtilmişti. Bu domateslerde yapılan analizlerin sonuçları çizelge 4.4 ve şekil 4.4'te verilmiştir.

Çizelge 4.4 Tarla denemelerinde kullanılan aktif maddelerin C vitaminine etkisi

Aktif Madde - Uygulanan İşlem	C vitamini		% Değişim
	mg/kg*	mg/kg KM	
Kontrol parseli (İlaçsız domates)	$99,4 \pm 3,5^{a}$	$1875,5 \pm 34,9$	-
Imidacloprid - kontrol grubu	$96,53 \pm 2,7^{a}$	$1821,3 \pm 42,6$	$2,9 \pm 2,6^{A}$
Fenazaquin - kontrol grubu	$88,06 \pm 2,2^{b}$	$1661,5 \pm 27,2$	$11,4 \pm 0,7^{B}$
Lambda cyhalothrin - kontrol grubu	$93,24 \pm 2,8^{ab}$	$1759,3 \pm 30,2$	$6,2 \pm 1,6^{AB}$

* Aynı sütundaki farklı büyük ve küçük harfler istatistiki olarak farklılığı göstermektedir ($p<0.05$).



Şekil 4.4 Tarla denemelerinde kullanılan aktif maddelerin C vitaminine etkisi

BKÜ uygulaması yapılan domateslerde, ilaçlanmamış olan domateslere göre sınırlı bir C vitamini kaybına yol açmaktadır. Bu tez kapsamında domateslerdeki C vitamini kaybı yapılan araştırmalarla benzer nitelikte değildir. Yapılan araştırmalarda ilaçlanmamış domateslere ozon uygulanması sonucu c vitamini tayini yapılmıştır. Tezin bu kısmında

görülen kaybın nedeni C vitamini kaybına tarım ilacının yapısında bulunan maddelerin bir veya birkaçının okside olmasının sebep olduğu düşünülmektedir.

Hasattan sonra ozonlama işlemi uygulanan domateslerde ulaşılan bulgular çizelge 4.5' de verilmiştir.

Çizelge 4.5 Tarla denemeleri ile belirlenen C vitamini düzeyleri ve oransal değişimi

	C vitamini		
Aktif Madde - Uygulanan İşlem	**mg/kg***	**mg/kg KM**	**% Değişim***
Kontrol Parseli			
İlaçsız domates	$99,4 \pm 3,5^{a}$	$1875,5 \pm 34,9$	-
1 dakika ozonlama	$80,64 \pm 3,2^{b}$	$1521,5 \pm 38,6$	$18,9 \pm 0,6^{A}$
2 dakika ozonlama	$69,95 \pm 2,6^{c}$	$1314,2 \pm 49,1$	$29,9 \pm 2,6^{B}$
5 dakika ozonlama	$67,62 \pm 2,1^{c}$	$1275,8 \pm 40,2$	$32,0 \pm 2,1^{B}$
Imidacloprid			
Kontrol Grubu	$96,53 \pm 2,7^{d}$	$1821,3 \pm 42,6$	-
5 dakika ozonlama	$57,26 \pm 3,8^{e}$	$1080,4 \pm 44,2$	$40,7 \pm 2,5$
5 dakika suda bekletme	$69,02 \pm 3,4^{f}$	$1302,3 \pm 40,2$	$28,5 \pm 2,3^{D}$
Fenazaquin			
Kontrol Grubu	$88,06 \pm 2,2^{g}$	$1661,5 \pm 27,2$	-
2 dakika ozonlama	$66,43 \pm 3,7^{h}$	$1253,4 \pm 39,6$	$24,6 \pm 3,9^{E}$
2 dakika suda bekletme	$72,31 \pm 4,3^{h}$	$1364,3 \pm 43,7$	$17,9 \pm 4,7^{E}$
Lambda cyhalothrin			
Kontrol Grubu	$93,24 \pm 2,8^{i}$	$1759,3 \pm 30,2$	-
1 dakika ozonlama	$63,77 \pm 3,2^{j}$	$1203,2 \pm 37,2$	$31,6 \pm 3,8^{F}$
1 dakika suda bekletme	$73,85 \pm 4,5^{j}$	$1393,4 \pm 38,7$	$20,8 \pm 4,8^{F}$

* Aynı sütundaki farklı büyük ve küçük harfler istatistiki olarak farklılığı göstermektedir ($p<0.05$).

Elde edilen veriler ışığında, ozonlama işlemi uygulanan ilaçlanmış domateslerde ozonlama süresi ile doğru orantılı olarak C vitamini kaybının olduğu anlaşılmaktadır. Fakat aynı zamanda uygulanan suda bekletme işlemi ile de C vitamini kaybı olduğu

görülmektedir. Bu durum C vitaminin suda iyi çözünen bir vitamin olmasından ileri gelmektedir. Genel olarak ozonlu suyla yıkama işlemi, suda yıkama işlemine göre C vitamininde %10-22 kadar daha fazla C vitamini kaybına yol açmaktadır.

Yapılan bir araştırmada, 4±0,5 $\mu L/L^{-1}$ oranında gaz ozon her 3 saatte 30 dakika boyunca dilimlenmiş domateslere uygulanmış ve 5°C' de 15 gün depolanarak meyvelerin mikrobiyolojik ve duyusal kalitesi, askorbik asit miktarındaki değişim incelenmiştir. Domateslerin askorbik asit miktarında belirgin bir değişim gözlemlenmemiştir (Aguayo vd. 2006). Bizim çalışmamızda farklı olarak suda bekletme ve suda gaz ozon uygulaması olduğundan, suda çözünme faktörü etkin rol almıştır.

Tiwari vd. (2009) yaptıkları çalışmada çilek suyu örneklerinde 1,6-7,8 %w/w oranlarında ve 0-10 dakika süreyle ozonlama işlemi uygulamışlardır. İşlem değişkenlerinin antosiyaninler, askorbik asit ve renk değerleri üzerine etkisini araştırmışlardır. 10 dakika %7,8 ozon konsantrasyonunda uygulanan işlemin antosiyaninlerde %98,2 ve askorbik asitte %85,8 oranında azalma; renkte ise L, a, b değerlerinde ozon konsantrasyonu ile doğru orantılı azalma oluşturduğunu görmüşlerdir. Bu çalışmada ozon konsantrasyonuyla doğru orantılı azalma görülürken bizim çalışmamızda ozonlama süresi ile doğru orantılı azalma görülmüştür. Bu da C vitamini miktarı üzerine hem ozonlama süresi hem de ozon konsantrasyonunun etkili olduğunu göz önüne sermektedir.

5. SONUÇ

Yapılan analizler sonucunda imidaclopridin gideriminde domateslerin ozonlu suda yıkanması ve sadece suda bekletilmesi arasındaki farkın istatistiki olarak önemli olduğu, ancak bu aktif maddenin suyla bile %32,6 oranında azaldığı düşünüldüğünde ozon uygulamasının çok da fazla bir anlamının olmadığı görülmektedir. Çünkü bu çalışmada esasen %20-25 kadar bir giderim hedeflenmişti ve bu düzey zaten normal yıkama ile de sağlanabilmektedir. Fenazaquinde iki işlem arasında bir fark olmadığı görülmüştür. Bu yüzden de ozonlama işleminin tahmin edilen düzeyde (%25-30) bir etkisinin olmadığı sonucuna varılmıştır. Bu durumun söz konusu iki aktif maddenin de sudaki çözünürlüklerinin çok yüksek olmasından kaynaklandığı sonucuna varılmıştır. Bu bulgu ozon uygulamasının suda çözünürlüğü az olan aktif maddelerde kullanımının daha uygun olacağını göstermektedir. Lambda cyhalothrinin ise ozonlu su ile yıkamada normal su ile yıkamaya göre çok daha iyi sonuç verdiği anlaşılmıştır.

Tarlada tarım ilacı uygulanmış ancak herhangi bir yıkama yapılmamış domateslerin kırmızılık/sarılık (a/b) oranında ilaçlanmamış domateslere göre yaklaşık %7-8'lik bir azalma meydana getirmiştir. Bu durumun uygulanan BKÜ' nün yapısındaki bir veya birkaç maddenin karotenoidlere verdiği zarardan (muhtemelen oksidatif zararlanma) kaynaklandığı söylenebilir.

Tarladan toplanan domateslerde uygulanan ozonlama işlemi domateste asıl önem taşıyan a/b değeri üzerinde herhangi bir değişikliğe yol açmamıştır. Dolayısıyla ozon kullanımının renk açısından bir sakıncası söz konusu değildir.

BKÜ uygulaması yapılan domateslerde, ilaçlanmamış olan domateslere göre sınırlı bir C vitamini kaybı söz konusudur. Bu kaybın da tarım ilacının yapısında bulunan maddelerin bir veya birkaçının neden olduğu oksidasyondan kaynaklandığı düşünülmektedir.

Elde edilen veriler ışığında, ozonlama işlemi uygulanan ilaçlanmış domateslerde ozonlama süresi ile doğru orantılı olarak C vitamini kaybının olduğu anlaşılmaktadır. Fakat aynı zamanda uygulanan suda bekletme işlemi ile de C vitamini kaybı olduğu görülmektedir. Bu durum C vitaminin suda çözünür bir vitamin olmasından ileri gelmektedir. Genel olarak ozonlu suyla yıkama işlemi, suda yıkama işlemine göre C vitamininde %10-22 kadar daha fazla C vitamini kaybına yol açmaktadır.

Su ile ve ozonlu su ile lambda cyhalothrinin gideriminde ortaya çıkan giderim düzeyi ele alınan diğer aktif maddelere oranla çok azdır ve bu durumun lambda cyhalothrinin sudaki düşük çözünürlüğünden (0,005 mg/L) kaynaklandığı söylenebilir.

Bu tezde ulaşılan bulguların ışığında ulaşılan bulgular özetlenecek olursa:

(1) Suda çözünürlüğü yüksek ve sistemik olmayan pestisitlerde yeterli bir yıkama ile önemli düzeyde giderim söz konusudur ve ozonlama işleminin uygulanmasına gerek yoktur.

(2) Pestisitin suda çözünürlüğü az ise ozonlama uygulaması giderimde uygun bir yöntem olabilir. Endüstriyel boyutta meyve ve sebze işlenen tesislerde bu iş doğrudan yıkama havuzuna ozon gazı verilerek yapılabilir.

(3) Ozon gazı kuvvetli bir oksidan olduğundan renk ve C vitaminine –ve muhtemelen başka bileşenlere- olumsuz etkileri söz konusudur. Bu nedenle dozu çok dikkatle ayarlanmalıdır.

(4) Bazı durumlarda oksidasyon işleminin pestisitin toksisitesinde artışa neden olması söz konusu olabilir. Bundan sonraki çalışmalarda bu husus göz önünde bulundurulmalıdır.

KAYNAKLAR

Aguera, A., Almansa, E., Tejedor, A. and Fernández-Alba, A. 2000. Photocatalytic pilot scale degradation study of pyrimethanil and of its main degradation products in waters by means of solid-phase extraction followed by gas and liquid chromatography with mass spectrometry detection. Environmental Science & Technology, 34, 1563-1571.

Aguayo, E., Escalona, V. H. and Art´es, F. 2006. Effect of cyclic exposure to ozone gas on physicochemical, sensorial and microbial quality of whole and sliced tomatoes. Postharvest Biology Technology, 39, 169–177.

Akbaş, M.Y. and Özdemir, M. 2006. Effect of different ozone treatments on aflatoxin degradation and physicochemical properties of pistachios. Journal of the Science of Food and Agriculture, 86(13), 2099–210.

Aksu, P. 2007. Meyve ve Sebzelerdeki Pestisit Kalıntılarının Tayininde Gaz Kromatografisi/Kütle Spektrofotometresi (GC/MS) ile Çoklu Kalıntı Analiz Yönteminin Geliştirilmesi, Doktora Tezi (yayınlanmamış), E.Ü. Fen Bilimleri Ens. Gıda Müh. Anabilim Dalı, İzmir, 389 s.

Anonim. 2013. Gıda Maddelerinde Bulunmasına İzin Verilen Pestisitlerin Maksimum Kalıntı Limitleri Yönetmeliği. Resmi Gazete (03.01.2013 tarih ve 28517 sayılı), Ankara.

Anonim. 2011. Bitki veya Bitkisel Ürünlerde Bitki Koruma Ürünlerinin Kalıntı Denemelerinin Yapılması İle İlgili Standart Deneme Metodu, Tarim ve Köyişleri Bakanlığı, Ankara, 107 s.

Anonim. 2011. TC Ekonomi Bakanlığı İhracat Genel Müdürlüğü. Web Sitesi: http://www.ibp.gov.tr/pg/sektorpdf/tarim/yasmeyvesebze.pdf, Erişim Tarihi: 01.04.2014.

Benitez, F.J., Acero, J.L. and Real, F.J. 2002. Degradation of carbofuran by using ozone, UV radiation and advanced oxidation process. The Journal of Hazardous Materials, B89, 51-65.

Beyer, A. and Biziuk, M. 2008. Applications of sample preparation techniques in the analysis of pesticides and PCBs in food. Food Chemistry, 108, 669-680.

Brillas, E., Calpe, J.C. and Calbot, P.L. 2003. Degradation of herbicide of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid by ozonation catalyzed with Fe^{2+} and UVA light. Applied Catalysis B: Environmental, 46, 381-391.

Chen, J.Y., Lin, Y.J. and Kuo, W.C. 2013. Pesticide residue removal from vegetables by ozonation. Journal of Food Engineering, 114, 404-411.

Chen, W.R., Sharpless, C., Linden, K.G. and Suffet, I.H. 2003. Treatment of organophosphate pesticides on the EPA contaminant candidate list using ozonation. International Ozone Association 16th World Congress, Las Vegas Nevada USA, 261-274.

Chiron, S., Rodriguez, A. and Fernandez-Alba, A. 1998. Application of gas and liquid chromatography-mass spectrometry to the evaluation of pirimiphos methyl degradation products in industrial water under ozone treatment. Journal of Chromatography A, 823, 97-107.

Chu, W. and Ching, M.H. 2003. Modeling the ozonation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid through a kinetics approach. Water Research, 37(1), 39-46.

Demirci, F., Erdoğan, C. ve Tatlıdil, F.F. 2005. Ankara ili Ayaş ve Nallıhan ilçelerinde domates üretim alanlarında zirai mücadele uygulamaları. Tarım Bilimleri Dergisi, 11(4), 422-427.

Fernandez-Alba, A.R. and Garcia-Reyes, J.F. 2008. Large-scale multi-residue methods for pesticides and their degradation products in food by advanced LC-MS. Trends in Analytical Chemistry, 27, 973-990.

Guzel-Seydim Z.B., Grene A.K. and Seydim, A.C. 2004. Use of ozone in the food industry. Lebensmittel Wissenschaft und Technologie, 37, 45-460.

Heleno, F.F., Maria Eliana L.R. de Queiroza, Antônio, A.N., Romenique, S.F., Lêda Rita, A.F. and André Fernando de Oliveira. 2014. Effects of ozone fumigation treatment on the removal of residual difenoconazole from strawberries and on their quality. Journal of Environmental Science and Health, Part B: Pesticides, Food Contaminants and Agricultural Wastes, 49, 2.

Hwang, E.S., Cash, J.N. and Zabik, M.J. 2002. Degradation of mancozeb and ethylenethiourea in apples due to postharvest treatments and processing. Food and Chemical Toxicology, 67 (9), 3295-3300.

Hwang E.S., Cash, J.N. and Zabik, M.J. 2001a. Postharvest treatments for the reduction of mancozeb in fresh apples. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 49(6), 3127-3132.

Hwang, E.S., Cash, J.N. and Zabik, M.J. 2001b. Ozone and hydrogen peroxyacetic acid treatment to reduce or remove EBDCs and ETU residues in a solution. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 49 (11), 5689-5694.

Ikeura, H., Kobayashi, F. and Tamaki, M. 2013a. Ozone microbubble treatment at various water temperatures for the removal of residual pesticides with negligible effects on the physical properties of lettuce and cherry tomatoes. Journal of Food Science, 78, 350-355.

Ikeura, H., Hamasaki, S. and Tamaki, M. 2013b. Effects of ozone microbubble treatment on removal of residual pesticides and quality of persimmon leaves. Food Chemistry, 138, 366–371.

Ikeura, H., Kobayashi, F. and Tamaki, M. 2011. Removal of residual pesticide, fenitrothion, in vegetables by using ozone microbubbles. Journal of Food Engineering, 103, 345-349.

İnan, F., Pala, M. and Doymaz, I. 2007. Use of ozone in detoxification of aflatoxin B1 in red pepper. The Journal of Stored Products Research, 43, 425–429.

Jay, J. M., Loessner, M.J. and Golden, D.A. 2005. Modern food microbiology (7th ed.). New York: Springer.

Karaca, H. and Velioglu, Y.S. 2014. Effects of ozone treatments on microbial quality and some chemical properties of lettuce, spinach, and parsley. Postharvest Biology and Technology, 88, 46-53.

Karaca, H., Walse, S.S. and 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, 154-159.

Karaca, H., Velioglu, Y.S. and Nas S. 2010. Mycotoxins: contamination of dried fruits & degradation by ozone. Toxin Reviews, 29, 51-59.

Karaca H. and Velioglu, Y.S. 2009. Effects of some metals and chelating agents on patulin degradation by ozone. Ozone: Science & Engineering, 31, 224-231.

Karaca, H. and Velioglu, Y.S. 2007. Ozone applications in fruit and vegetable processing. Food Reviews International, 23 (1), 91-106.

Kim J.G., Yousef, A.E. and Dave, S. 1999. Application of ozon efor enhancing the microbiological safety and quality of foods: A review. J. Food Protect., 62(9): 1071-1087.

Kruve, A., Künnapas, A., Herodes, K. and Leito, I. 2008. Matrix effects in pesticide multi-residue analysis by liquid chromatography- mass spectrometry. Journal of Chromatography A, 1187, 58-66.

Ku, Y. and Lin, H.S. 2002. Decomposition of phorate in aqueous solution by photolytic ozonation. Water Research, 36, 4155-4159.

Ku, Y., Chang, J.L., Shen, Y.S. and Lin, S.Y. 1998. Decomposition of diazinon in aqueous solution by ozonation. Water Research, 32, 1957-1963.

Kuşvuran, E., Yıldırım, D., Mavruk, F. and Ceyhan, M. 2012. Removal of chlorpyrifos ethyl, tetradifon and chlorothalonil pesticide residues from citrus by using ozone. The Journal of Hazardous Materials, 241-242, 287-300.

Lambert, S.D., Graham, N.J.D. and Croll, B.T. 1996. Degradation of selected herbicides in a lowland surface water by ozone and ozone-hydrogen peroxide. Ozone: Science & Engineering, 18, 251-269.

Lehotay, S.J., Kok, A., Hiemstra, M. and Bodegraven, P. 2005. Validation of a Fast and Easy Method for the Determination of Residues from 229 Pesticides in Fruits and Vegetables Using Gas and Liquid Chromatography and Mass Spectrometric Detection, Journal. AOAC International, 88 (2), 595-614.

Lin, L., Xie, M., Liang, Y., He, Y., Chan, G.Y. and Luan, T. 2012. Degradation of cypermethrin, malathion and dichlorovos in water and on tea leaves with O_3/UV/TiO_2 treatment. Food Control, 28, 374-379.

Ma, J. and Graham, N.J.D. 2000. Degradation of atrazine by manganase-catalysed ozonation-influence of radical scavenges. Water Research, 34(15), 3822-3828.

Masten, S.J., Tian, M., Upham, B.L. and Trosko, J.E. 2001. Effect of selected pesticides and their ozonation by products on gap junctional intercellular communication using rate liver epithelial cell lines. Chemosphere, 44(3), 457-465.

Meijers, R.T., Oderwald-Muller, E.J., Nuhn, P. and Kruithof, J.C. 1995a. Degradation of pesticides by ozonation and advanced oxidation. 12th Ozone World Congress, 1, 337-348.

Meijers, R.T., Oderwald-Muller, E.J., Nuhn, P. and Kruithof, J.C. 1995b. Degradation of pesticides by ozonation and advanced oxidation, Ozone: Science & Engineering, 17, 673-686.

Metzger, C., Barnes, J.D., Singleton, I. and Andrews, P. 2007. Effect of low level ozone-enrichment on the quality and condition of citrus fruit under semi-commercial conditions, IOA Conference and Exhibition Valencia, Spain, 5.11:1-7.

Moore, M.T., Bennett, E.R., Cooper, C.M., Smith Jr, S., Shields Jr, F.D., Milam, C.D. and Farris, J.L. 2001. Transport and fate of atrazine and lambda-cyhalothrin in an agricultural drainage ditch in the Mississippi Delta, USA. 87, 3, 309-314.

Ong, K.C., Cash, J.N., Zabik, M.J., Siddiq, M. and Jonesc, A.L. 1996. Chlorine and ozone washes for pesticide removal from apples and processed apple sauce. Food Chemistry, 55(2), 153-160.

Öncüer, C. 2000. Tarımsal zararlılarla savaş yöntemleri ve ilaçları, Adnan Menderes Üniversitesi Yayınları, Aydın.

Paillard, H., Ciba, N., Martin, N. and Hotelier, J. 1992. Elimination des pesticides par oxydation: comparasion des systemes O_3, O_3/H_2O_2, O_3/UV. 10th Journees Informations Eaux, 1, 13.1-13.10.

Paillard, H., Cleret, D. and Bourbigot, M.M. 1990. Elimination des pesticides par oxydation et par adsorption sur charbon actif. 9th Journees Informations Eaux, Poitiers, 1, 12.1-12.15.

Prados, M., Paillard, H. and Roche, P. 1995. Hydroxyl radical oxidation processes for the removal of triazine from natural water. Ozone: Science & Engineering, 17, 183-194.

Reyes, L.F., Villareal, J.E. and Zevallos, L.C. 2007. The increase in antioxidant capacity after wounding depends on the type of fruit and vegetable tissue, Food Chemistry, 101, 1254-1262.

Rodoni, L., Casadel, N., Concell´on, A., Chaves, A. and Vicente, A.R. 2010. Effect of short-term ozone treatments on tomato (Solanum lycopersicum L.) fruit quality and cell wall degradation. Journal Agriculture Food Chem. 58:594–599.

Sarıbay, M.U. 2004. Domates salçasının raf ömrünün belirlenmesi. Yüksek lisans tezi (basılmamış). Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.

Skog, J. L. and Chu, C. K. 2001. Effect of ozone on qualities of fruits and vegetables in cold storage. Canadian Journal of Plant Science, 81, 773–778.

Souci, S.W., Fachmann, W. and Kraut, H. 2000. Food composition and nutrition tables. Medpharm Scientific Publishers, Stuttgart, 1182.

Tahmasseb, L.A., Nelieu, S., Kerhoas, L. and Einhorn, J. 2002. Ozonation of chlorophenylurea pesticides in water: reaction monitoring and degradation pathways. Science of the Total Environment, 291, 33-44.

Tiwari, B.K., O'Donnell, C.P., Patras, A., Brunton, N. and Cullen, P.J. 2009. Effect of ozone processing on anthocyanins and ascorbic acid degradation of strawberry juice. Food Chemistry, 113, 1119-1126.

Tomlin, C.D.S. 2003. Pesticide Manual (13th ed. ver. 3.0 2003-04) British Crop Protection Council, UK.

Wu, J.G., Luan, T.G., Lan, C.Y., Lo, W.H. and Chan, G.Y.S. 2007. Efficacy evaluation of low-concentration of ozonated water in removal of residual diazinon, parathion, methyl-parathion and cypermethrin on vegetable. Journal of Food Engineering, 79, 803-809.

Xu, L. 1999. Use of ozone to improve the safety of fresh fruits and vegetables. Food Technology, 53(10), 58-62.

EKLER

EK 1 Domateslerin hasadı ve numune alınması

EK 2 Domates fidelerinin parselasyon çalışmaları

EK 3 Parselasyonu ve etiketlenmesi tamamlanmış tarlanın görünümü

EK 4 Domateslerin sabit sıcaklıkta (15°C) ozonlanması

EK 5 Askorbik asit analizi için kartuşların şartlandırılması

EK 1 Domateslerin hasadı ve numune alınması



EK 2 Domates fidelerinin parselasyon çalışmaları



EK 3 Parselasyonu ve etiketlenmesi tamamlanmış tarlanın görünümü



EK 4 Domateslerin sabit sıcaklıkta (15°C) ozonlanması



EK 5 Askorbik asit analizi için kartuşların şartlandırılması



ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Havva Merve BALTACI (YİĞİT)
Doğum Yeri : Altındağ/Ankara
Doğum Tarihi : 1987
Medeni Hali : Evli
Yabancı Dili : İngilizce

Eğitim Durumu:

Lise : Mamak Anadolu Lisesi (2001-2005)
Lisans : Ankara Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Gıda Mühendisliği Bölümü (Eylül 2006 – Haziran 2010)
Yüksek Lisans : Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı (Eylül 2010- Kasım 2015)

Çalıştığı Kurum ve Yıl:

Gıda, Tarım ve Hayvancılık Bakanlığı (2013)