

**ANKARA ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**OZONLAMA İŞLEMİNİN ÜÇ FARKLI GRUP PESTİSİTİN  
DEGRADASYONU ÜZERİNE ETKİSİ**

**Yeşim KÖLÜK TATLI**

**GIDA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**ANKARA  
2016**

**Her hakkı saklıdır**

## TEZ ONAYI

Yeşim KÖLÜK TATLI tarafından hazırlanan “**Ozonlama İşleminin Üç Farklı Grup Pestisitinin Degradasyonu Üzerine Etkisi**” adlı tez çalışması 26/12/2016 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı’nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

**Danışman :** Prof. Dr. Y. Sedat VELİOĞLU  
Ankara Üniversitesi Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı

**Jüri Üyeleri :**

**Başkan :** Prof. Dr. Berrin ÖZKAYA  
Ankara Üniversitesi Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı

**Üye :** Prof. Dr. Behiç MERT  
Orta Doęu Teknik Üniversitesi Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı

**Üye :** Prof. Dr. Y. Sedat VELİOĞLU  
Ankara Üniversitesi Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı

**Yukarıdaki sonucu onaylarım.**

**Prof. Dr. İbrahim DEMİR**  
Enstitü Müdürü

## 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.

26/12/2016

Yeşim KÖLÜK TATLI

## ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

### OZONLAMA İŞLEMİNİN ÜÇ FARKLI GRUP PESTİSİTİN DEGRADASYONU ÜZERİNE ETKİSİ

Yeşim KÖLÜK TATLI

Ankara Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Y. Sedat VELİOĞLU

Bu çalışmada farklı gruplardan pestisitlerin suda ve farklı pH'lardaki tampon çözeltilerde (pH 5.5 ve 6.5), farklı sürelerde ozon gazı ile parçalanabilirliği incelenmiştir. Aktif maddelerin ozonlanmamış kontrol çözeltileri, çözelti miktarı 10 mL ve 20 ppm konsantrasyonunda olacak şekilde her bir aktif madde için standart şekilde hazırlanmıştır. Ozonlama işlemine tabii tutulan aynı grup içindeki (neonikotinoid) thiamethoxam, clothianidin ve imidacloprid su ortamında 10 dakikalık uygulama sonucunda sırasıyla % 97.50, 99.08 ve 21.16 oranlarında parçalanma göstermiştir. Ancak yine neonikotinoid grubunda bulunan thiacloprid ve acetamiprid sulu ortamda yapılan 20 dakikalık ozonlama işleminde sırasıyla %5 ve 0.22 oranında parçalanmış ve ozonlama işleminin bu iki aktif madde için etkin bir yöntem olmadığını göstermiştir. Tarımsal üretimde yaygın olarak kullanılmakta olan ve değişik gruplarda bulunan diğer aktif maddelerin sulu ortamda 2 dakika ozonlanması sonucunda ise şu sonuçlar elde edilmiştir: chlorpyrifos (organik fosforlu) %93.25, fenazaquin (METİ) %91.26, azoxystrobin (metoksiakrilat) %93.71, Lambda- cyhalothrin (pyretroid) %97. Genel olarak buffer kullanımı parçalanma düzeyi üzerinde etkisizdir. Yapılan toksisite çalışmaları ise ozonla Lambda- cyhalothrinin toksikliğini azaldığını ancak chlorpyrifosta ozonlama süresi arttıkça meydana gelen yeni ürünlerin de toksik olabileceğini göstermiştir.

**Aralık 2016, 42 sayfa**

**Anahtar Kelimeler:** Ozon, pestisit, parçalanma, kalıntı, toksisite, Daphnia magna

## ABSTRACT

Master Thesis

### EFFECTS OF OZONE TREATMENT ON DEGRADATION OF THREE DIFFERENT GROUPS OF PESTICIDES

Yesim KOLUK TATLI

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

Supervisor: Prof. Dr. Y. Sedat VELIOGLU

In this study, the ability of different groups of pesticides to be degraded by ozone gas at different times in water and buffered water (pH 5,5 and 6,5) at different pH were investigated. Non ozonated control solutions of the pesticides were prepared in standard form for each pesticide, such that the amount of solution was 10 mL and 20 ppm concentration. In the same group (neonicotinoid) thiamethoxam, clothianidin and imidacloprid subjected to the ozonation treatment, degradation rates of 97.50%, 99.08% and 21.16%, respectively, were observed in the water after 10 minutes of application. However, thiacloprid and acetamiprid in the neonicotinoid group were degraded by 5% and 0.22%, respectively, during 20 minutes ozonation in water, indicating that ozonation was not an effective method for these two pesticides. As a result of 2 minutes ozonation of the other pesticides which are widely used in agricultural production in different groups, the following results were obtained: chlorpyrifos (organic phosphorus) 93.25%, fenazaquin (METI) 91.26%, azoxystrobin (methoxyacrylate) 93.71%, lambda cyhalothrin (pyrethroid) 97%. In general, buffer usage has no effect on degradation rates. Toxicity studies have shown that the toxicity of lambda cyhalothrin is reduced by ozone, but that degradation products of chlorpyrifos were still toxic as chlorpyrifos ozonation time increases.

**December 2016, 42 pages**

**Key Words :** Ozone, pesticide, degradation, residue, toxicity, *Daphnia magna*

## TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın gerçekleştirilmesinde kıymetli bilgi, birikim ve tecrübeleri ile bana yol gösterici ve destek olan değerli danışman hocam sayın Prof. Dr. Y. Sedat VELİOĞLU'na (Ankara Üniversitesi Gıda Mühendisliği ABD) teşekkürlerimi sunarım.

Bilimsel çalışmaların yanında her aşamada pratik çözümleriyle destek olan Dr. Pelin AKSU'ya (Ankara Ziraî Mücadele Merkez Araştırma Enstitüsü), bildiklerini paylaşan ve bildiklerimizi paylaşmamızı öğreten Yrd. Doç. Dr. Hakan KARACA'ya (Pamukkale Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Gıda Mühendisliği Bölümü), çalışmam boyunca yardımlarını esirgemeyen ve katkıda bulunan Araş. Gör. Dr. Şeyda FİKİRDEŞİCİ ERGEN'e (Ankara Üniversitesi, Fen Fakültesi, Biyoloji Bölümü) ve çalışmalarım süresince pek çok fedakârlık göstererek beni destekleyen eşim ve aileme sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Bu tez çalışması, "Pestisit Kalıntılarının Ozonla Azaltılması Üzerinde Bir Araştırma (110O201)" başlıklı proje sonuçlarının bir bölümünden hazırlanmıştır.

Yeşim KÖLÜK TATLI  
Ankara, Aralık 2016

## İÇİNDEKİLER

<b>TEZ ONAY SAYFASI</b>	
<b>ETİK</b> .....	<b>i</b>
<b>ÖZET</b> .....	<b>ii</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>iii</b>
<b>TEŞEKKÜR</b> .....	<b>iv</b>
<b>SİMGELER DİZİNİ</b> .....	<b>vi</b>
<b>ŞEKİLLER DİZİNİ</b> .....	<b>vii</b>
<b>ÇİZELGELER DİZİNİ</b> .....	<b>viii</b>
<b>1. GİRİŞ</b> .....	<b>1</b>
<b>2. KURAMSAL TEMELLER ve KAYNAK ÖZETLERİ</b> .....	<b>3</b>
2.1 Pestisitlerin Sınıflandırılması ve Kalıntının Etkileri.....	3
2.2 Ozonun Kimyasal ve Fiziksel Özellikleri.....	4
2.3 Ozonun Üretimi.....	5
2.4 Ozonun Kullanımı.....	6
2.5 Ozonun Gıdada Pestisit Kalıntısı Gideriminde Kullanılması.....	8
<b>3. MATERYAL ve YÖNTEM</b> .....	<b>13</b>
3.1 Ozonlama İşlemi.....	13
3.2 Pestisit Stok Çözeltisi ve Test Çözeltilerinin Hazırlanması.....	13
3.3 Buffer Çözeltilerinin Hazırlanması.....	16
3.4 Pestisit Analizleri.....	17
3.5 Verilerin Değerlendirilmesi.....	20
3.6 Toksikite Testi.....	20
<b>4. ARAŞTIRMA BULGULARI</b> .....	<b>22</b>
4.1 Thiacloprid Üzerine Çalışmalar.....	22
4.2 Lambda-cyhalothrin Üzerine Çalışmalar.....	23
4.3 Chlorpyrifos Üzerine Çalışmalar.....	25
4.4 Farklı Pestisitlerle Yapılan Çalışmalar.....	28
<b>5. SONUÇ</b> .....	<b>30</b>
<b>KAYNAKLAR</b> .....	<b>32</b>
<b>EK 1 <i>Daphnia magna</i></b> .....	<b>41</b>
<b>ÖZGEÇMİŞ</b> .....	<b>42</b>

## SİMGELER DİZİNİ

°C	Santigrat
atm	Atmosfer Basıncı
mV	Milivolt
O <sub>2</sub>	Oksijen molekülü
O <sub>3</sub>	Ozon molekülü
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Hidrojenperoksit
OH	Hidroksil radikali
TiO <sub>2</sub>	Titanyumdioksit
S	Kükürt
N	Azot
O	Oksijen
Cl	Klor
MgSO <sub>4</sub>	Magnezyum sülfat
NaCl	Sodyum klorür
ppm	Milyonda bir kısım
mL	Mililitre
µm	Mikrometre
nm	Nanometre

### **Kısaltmalar**

AÜMF	Ankara Üniversitesi Mühendislik Fakültesi
DMSO	Dimetilsülfoksit
ECD	Elektron yakalama dedektörü
FDA	Food and Drug Administration
GC	Gaz kromatografisi
GRAS	Generally Recognized as Safe
HPLC	Yüksek performanslı sıvı kromatografisi
LC <sub>50</sub>	Ortalama öldürücü konsantrasyon
LD <sub>50</sub>	Ortalama öldürücü doz
MRL	Maximum Residue Level
MS	Kütle spektroskopisi
UV	Ultraviyole
ZMAE	Zirai Mücadele Merkez Araştırma Enstitüsü



## ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1 Korona akım metodu ile ozon üretimi .....	6
Şekil 4.1 Ozonlama işleminin thiaclopridin parçalanması üzerine etkisi (10 ppm, suda hazırlanmış, 20 mL çözelti, 20 dak ozonlama).....	23
Şekil 4.2 Ozonlama işleminin lambda- cyhalothrinin parçalanması üzerine etkisi (10 ppm, suda hazırlanmış, 20 mL çözelti, 2 dak ozonlama).....	24
Şekil 4.3 Chlorpyrifosun (10 ppm, 20 mL) farklı sürelerde ozonlanması ile görülen parçalanma .....	26

## ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1 Ozonun bazı fiziksel özellikleri .....	4
Çizelge 2.2 Bazı oksidanların oksidasyon potansiyelleri .....	5
Çizelge 3.1 Çalışmalarda kullanılan aktif maddelere ilişkin bazı bilgiler .....	14
Çizelge 3.2 Pestisit analizleri için HPLC çalışma koşulları .....	18
Çizelge 3.3 Pestisit analizleri için GC/ $\mu$ ECD ve GC/MS Çalışma Koşulları .....	18
Çizelge 3.4 Pestisit analizleri için HPLC Çalışma Koşulları .....	19
Çizelge 4.1 Thiaclopridin (10 ppm, 20 mL) ozon uygulamaları ile azalma düzeyi (%).....	22
Çizelge 4.2 Lambda- cyhalothrin (10 ppm, 20 mL) ozon uygulamaları ile azalma düzeyi (%).....	24
Çizelge 4.3 Chlorpyrifosun (10 ppm, 20 mL) ozon uygulamaları ile azalma düzeyi (%).....	25
Çizelge 4.4 Aktif maddelerin (10 ppm, 20 mL) ozon uygulamaları ile azalma düzeyi (%).....	29

## 1. GİRİŞ

Tarım bütün dünya ülkeleri için en önemli beslenme kaynağıdır. Artan nüfusun beslenme ihtiyacını sürekli karşılayabilmek için daha fazla ürün elde edebilmek amacıyla, ürüne zarar verecek ve verimliliği etkileyecek nitelikteki her türlü zararlı ot, bitki ve böceklerin, ürüne zarar vermesinin önüne geçilmeye çalışılmaktadır (Morsünbül vd. 2010). Bu kapsamda pestisitler; zararlıları, hastalıkları, yabancı otları ve diğer bitki patojenlerini engelleyerek ya da kontrol ederek verim kayıplarını ortadan kaldırmak veya azaltmak için dünya genelinde kabul edilmiş modern tarım teknolojisinin önemli bir bileşenidir (Damalas ve Eleftherohorinos 2011). Pestisitler 1950'lerden itibaren modern gıda üretiminin başarısında büyük rol oynamaktadır (Beddington 2010, Rahman 2013). Kimyasal mücadelenin neden olduğu sorunlar bilinmesine ve alternatif mücadele yolları üzerinde durulmasına karşın, pestisit kullanımı hızlı ve etkili sonuç vermesi gibi nedenlerden dolayı popülaritesini halen korumaktadır (Tort vd. 2004). Dünya genelinde tarım ürünlerinde pestisit kullanımı çoğalmakta ve bilinçli hareket edildiği takdirde bu durum gıda üretim miktarının artmasına (Wilson ve Tisdell 2001, Gonzalez-Rodriguez vd. 2008) ve kaliteli ürün sağlanmasına katkıda bulunmaktadır (Fenoll vd. 2007, Bidari vd. 2011, Fisher vd. 2012).

Ozon GRAS (*Generally Recognized as Safe-Genel Olarak Güvenli Kabul Edilen*) olarak tanımlanan güçlü bir oksitleyici ajandır (Kim vd. 1999). ABD Gıda ve İlaç Kurumu (Food and Drug Administration, FDA), 1982'de ozonun ambalajlı sudaki kullanımının güvenli statüsünde olduğunu açıklamıştır. 1997 yılında kanatlı etlerinde soğutma suyunda geri dönüşüm için ozonun kullanımı ABD Tarım Bakanlığı tarafından onaylanmıştır. Yine 1997'de gerçekleştirilen bir panelde iyi üretim uygulamalarına uygun olarak kullanıldığında, ozonun gıdalar için bir dezenfektan olarak görev yapmak üzere GRAS madde olduğuna hükmedilmiştir. FDA panelin bulgularına itiraz etmediği için sonuçta günümüzde ozon gıdalarda ve gıdaların işlenmesinde dezenfektan olarak kullanılmaktadır (Xu 1999). FDA'nın 2001 yılındaki raporundan sonra da ozonlu dezenfeksiyon sistemleri hızla kabul görmüştür.

Bir gıdanın içerdiği kalıntı miktarının izin verilen düzeyleri aşmaması, ve eğer aşıyorsa bu ürünün imha edilmesi gerekir. Bu ise önemli bir ekonomik kayıp anlamını taşır. Öte yandan ülkemizde çiftçilerin yeterli bilince sahip olmaması nedeniyle önerilen dozdan fazla pestisit uygulanması veya uygulama ile hasat arasında yeterli süre bırakılmaması sonucu ürünlerde zaman zaman yüksek düzeylerde kalıntıya rastlanmaktadır. Bu çalışmada, izin verilen düzeylerin en çok %20 üzerinde kalıntı içeren ürünlerin özellikle de endüstride değerlendirilebilmesi amacıyla ozon gazının kullanım olanakları incelenmiştir.

## 2. KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAK ÖZETLERİ

### 2.1 Pestisitlerin Sınıflandırılması ve Kalıntının Etkileri

Kullanım amaçlarına göre pestisitler; insektisitler, herbisitler, fungusitler, akarisitler, rodentisitler, nematisidler, avisitler, ağaç koruyucular ve kirliliği önleyiciler (defoliant) olarak gruplandırılmaktadır (Laetz vd. 2009). Pestisitler içerdikleri aktif maddelerine göre de ayrıca anilin türevleri, karbamatlar, klorofenoksi bileşikler, organoklorlu bileşikler, organofosforlu bileşikler, pridin ve primidin türevleri, triazinler, üre içeren bileşikler ve sınıflandırılmamış bileşikler olarak tanımlanmaktadır (Ikehata vd. 2005, 2006). Etki mekanizmalarına göre ise pestisitler sistemik ve kontakt etkili olarak iki gruba ayrılmışlardır. Kontakt pestisitler çevre şartlarının etkisiyle kalıcılıklarını koruyamazlar ancak sistemik pestisit grubundaki aktif maddeler bitki dokusuna nüfuz ederek doku içinde çeşitli bölgelere yerleşerek etkilerini gösterirler (Ayaz ve Yurttagül 2012). Türkiye’de de tarımsal zararlılar ile mücadelede pestisit kullanımı çok yaygınlaşmıştır. 1960’lı yıllardan başlayarak her gruptan pestisit, ilaçlama programına alınmıştır. Ülkemizde pestisit tüketimi genellikle bölgesel olarak ağırlık kazanmakta, özellikle farklı türlerde ürünün yetiştirildiği Akdeniz bölgesinde bu kimyasalların tüketimi yoğunlaşmaktadır. Pestisit kullanımının tartışılmaz yararlarına karşın etkin denetimden yoksun bırakılması ve aşırı miktarlarda uygulanması insan dahil hedef olmayan diğer canlılarda zehirlenmelere ve ölümlere neden olmakta, ekosistemlerin ve besinlerin kirlenmesine yol açmaktadır (Çömelekoğlu vd. 2000). Bazı durumlarda; kanser, alerjiler, nörolojik bozukluklar ve üreme bozuklukları gibi hastalıkların pestisite maruz kalma ile ilgili olabileceği öne sürülmüştür (Hercegova vd. 2007, Guan vd. 2010, Chowdhury vd. 2013, Mostafalou ve Abdollahi 2013) . Kontrolsüz kullanımın, sağlık ve çevre sorunlarının yanı sıra tarım ürünü dış satımımızda da sorunlara yol açması her zaman olasıdır (Delen 2002). Ayrıca pestisit kalıntı limitlerinin ihlali bizde olduğu gibi diğer ülkelerde de yaygın bir sorundur (Winter 2012).

Bakteriyel patojenler, taze ürünler için en önemli gıda güvenliği sorunu olarak kabul edilmektedir. Bu sıralamayı gıda kaynaklı virüsler, pestisit kalıntıları ve mikotoksinler takip etmektedir (Van Boxstael vd. 2013). Tarımsal gıdalardaki pestisit kalıntıları; insan sağlığında nörotoksik, kanserojen, anormal hücre oluşumu ve gelişmesi gibi sıkıntılar yaratmaktadır (Burrows vd. 2002).

## 2.2 Ozonun Kimyasal ve Fiziksel Özellikleri

Ozon ilk olarak Alman araştırmacı C. F. Schonbein tarafından 1839'da keşfedilmiştir. Ticari anlamda ozon gazı ilk olarak 1907'de Nice'de ve 1910'da St. Petersburg'da şehir sularının dezenfeksiyonunda kullanılmıştır (Kogelschatz 1988).

Ozon organik bileşiklerle; moleküler ozon ile (doğrudan reaksiyon) veya serbest radikal türleri gibi ikincil oksidanların oluşumu ile (dolaylı reaksiyon) olmak üzere iki yoldan reaksiyona girer (Hoigné ve Bader 1983, Arslan-Alaton 2003, Broséus vd. 2009). Genellikle her iki mekanizma da kimyasal kirliliğe bağlı olarak gerçekleşebilir. OH radikali oluşum hızı; suyun matrisine, pH değerine, alkaliliğine, organik içeriği ve tipine bağlıdır (Guten 2003).

Saf halde bulunan ozonun bazı özellikleri çizelge 2.1'de verilmiştir.

Çizelge 2.1 Ozonun bazı fiziksel özellikleri (Manley ve Niegowski 1967)

Özellik	Düzye
Kaynama Noktası	-111.9±0.3°C
Erime Noktası	-192.5±0.4°C
Kritik Sıcaklık	-12.1°C
Kritik Basınç	54.6 atm

Ozon kuvvetli bir oksidan maddedir ve diğer oksidanlarla oksidasyon potansiyeli karşılaştırması çizelge 2.2'deki gibidir.

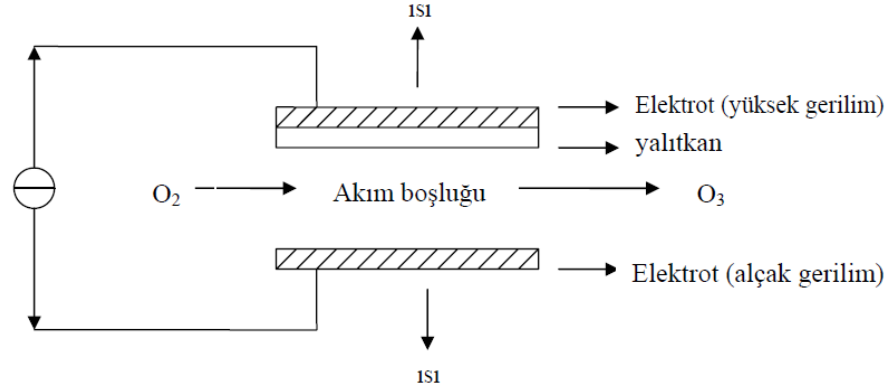
Çizelge 2.2 Bazı oksidanların oksidasyon potansiyelleri (Ward 2003)

Oksidan	Oksidasyon Potansiyeli (mV)
Ozon	2.07
Hidrojen peroksit	1.77
Permanganat	1.67
Klor dioksit	1.57

Ozon suda kısmen çözünür ve diğer gazlarda olduğu gibi sıcaklık arttıkça çözünürlüğü azalır (Manley ve Niegowski 1967). Sıvı ozon, %20'den fazla oksijen-ozon karışımı oluştuğunda kolayca patlayabilmektedir. Patlamalar elektrik kıvılcımları, ani sıcaklık ve basınç değişimleri sonucunda da gerçekleşebilmektedir. Bununla birlikte, ozon patlamalarıyla pek sık karşılaşılmadığı belirtilmektedir (Guzel-Seydim vd. 2004b).

### 2.3 Ozonun Üretimi

Ozon, diatomik oksijen molekülüne ( $O_2$ ), oksijen atomunun eklenmesiyle oluşan son derece kararsız bir moleküldür. Ozon, hava ya da oksijen gazının yüksek voltajlı elektrik deşarjı yolundan ya da mor ötesi ışınlama yolundan geçişi ile elde edilebilir (Mahapatra vd. 2005). Ozon günümüzde ticari olarak şekil 2.1'de gösterilen "Korona Akım Metodu" ile oksijen moleküllerinin elektrik akımından geçirilmesi yoluyla üretilmektedir (Rice vd. 1981). Oksijenin elektrik akımından geçirilmesi sırasında oksijen molekülü parçalanarak reaktif serbest oksijen atomuna dönüşmektedir. Serbest oksijen atomları ( $O^{\cdot}$ ) moleküler oksijenle karşılaştığında son derece kararsız olan ozon molekülü ( $O_3$ ) oluşmaktadır. Ozon tekrar hızlı bir şekilde oksijene ve serbest oksijen atomlarına dönüşmektedir. Daha sonra yeniden diğer serbest oksijen atomları ile birleşebileceği gibi; serbest oksijen atomları moleküler oksijene de dönüşebilmektedir. Bu moleküller ortamdaki diğer reaktiflerle de reaksiyona girebilmektedir. Bu nedenle ozon son derece reaktif bir bileşen olarak tanımlanmaktadır (Guzel-Seydim vd. 2004a).



Şekil 2.1 Korona akım metodu ile ozon üretimi (Rice vd. 1981)

Korona akım yönteminde biri yüksek diğeri alçak akım elektrotu olmak üzere iki adet elektrot kullanılmaktadır. Bunlar seramik dielektrik alanı ve dar bir boşaltım aralığı ile ayrılmışlardır. Yeterli kinetik enerji olması durumunda elektrotlar oksijen molekülünü ayrıştırır ve her bir oksijen atomundan bir ozon molekülü oluşur. Jeneratörden hava geçirilmesi durumunda %1-3 ozon üretilebilmektedir. Ozon gazı, kendiliğinden oksijen atomlarına parçalanması nedeniyle depolanamamaktadır (Guzel-Seydim vd. 2004b). Yüksek enerjili bir molekül olan ozonun oda sıcaklığında yarılanma süresinin 20 dakika olduğu ve bu süre sonunda kalıntı bırakmadan oksijene parçalandığı belirtilmektedir (Xu 1999).

#### 2.4 Ozonun Kullanımı

Ozonlama tekniği, içme suyunun dezenfeksiyonu amacıyla Avrupa'da yıllardır kullanılmaktadır. Şişelenmiş su dezenfeksiyonu, yüzme havuzları, soğutma kulelerinde kirlilik önlenmesi ve atık su arıtma ozonlamanın kullanıldığı diğer ticari alanlardır (Rice vd. 1981, Legeron 1982, Schneider 1982, Echols ve Mayne 1990, Costerton 1994, Videla vd. 1995, Strittmatter vd. 1996).

Gıda endüstrisinde ise yüzey hijyeni, ekipman sanitasyonu, atık suyun yeniden kullanımı, gıda-bitki atıklarının biyolojik/kimyasal oksijen talebini (BOD/COD) düşürücü olarak kullanılmaktadır (Liangji 1999). Zararlı kimyasal kalıntıları ortadan



kaldırarak, atmosferik oksijene dönüşmesi ozon gazının avantajlarından biridir (McDonough vd. 2011).

Tarımda yanlış pestisit kullanımıyla kirlenen içme suları ve atık sular; fiziksel uygulamalar (aktif karbon adsorpsiyonu ve buharlaştırma yatakları), kimyasal uygulamalar (fotoliz, hidroliz ve kimyasal oksidasyon) ve biyolojik uygulamalar (aktif çamur, biyoyataklar ve sulak alanların yapılandırılması) ile temizlenmeye çalışılmıştır (Ikehata ve Gamal El-Din 2006).

Suların arındırılmasının haricinde, hasat sonrasındaki aşamada da ürünler;

- Bakteri inaktivasyonu (Xu 1999, Kim ve Yousef 2000, Achen ve Yousef 2001)
- Mantar kaynakları çürümelerin önlenmesi (Palou vd. 2002)
- Kimyasal kalıntıların ve pestisit kalıntılarının yok edilmesi (Ong vd. 1996)
- Depolama zararlılarının kontrolü (Kells vd. 2001, Hercegova vd. 2007, Romero-Gonzalez vd. 2008) gibi amaçlarla ozonlanmıştır.

Meyve ve sebzelerde yapılan çalışmalar; mikrobiyel yükün düşürülmesinde ozonlu suyun, normal suda yıkamaya kıyasla daha etkili olduğunu göstermiştir (Alexandre vd. 2011).

Karaca ve Velioğlu (2007), ozonun işleme sularındaki pestisit kalıntıları ile depolanan ürünlerdeki mikotoksinlerin azaltılmasındaki etkinliğini değerlendirdikleri bir derleme makalede, özellikle yapısında doymamış bağlar ve fenolik halkalar bulunduran organik bileşiklerin oksidasyonunda ozonun büyük rolü olduğunu bildirmektedir. Karaca vd. (2012) tarafından yapılan başka bir çalışmada, sofralık üzümün depolama sırasında gaz ozonla muamele edilmesinin fungusit kalıntısı kontrolünde önemli bir potansiyele sahip olduğunu göstermiştir. Ozon atmosferinde depolanan üzümde; fenhexamid, cyprodinil ve pyrimethanil için önemli miktarda azalma tespit edilmesine rağmen, boscalid ve iprodione için azalma görülememiştir. Bu direncin nedeninin boscalid bileşeninin yapısında bulunan heteroaromatik ve aromatik halkaların stabil olmasının olduğu düşünülmektedir. Aynı şekilde Kırış ve Velioğlu (2016) da, pestisitlerin ozon ile

oksidasyonuna olan direncin pestisitlerin yapısındaki fenil halkaya, alkil zincire ve çift bağlara bağlı olduğunu bildirmektedir.

Organik bulaşanların parçalanmasında etkinliği artırmak için ozon diğer tekniklerle (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, UV, ultrason) kombine edilebilir (Gogate ve Pandit 2004, Rodrigeüs 2009) ve oksidanların beraber kullanıldığı bu metoda “İleri Oksidasyon Prosesi (Advanced Oxidation Processes-AOPs)” denmektedir (Salama ve Osman 2013). Yapılan çalışmalarda; pestisitlerin parçalanmasında O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ya da O<sub>3</sub>/UV kombinasyonunun, tek başına ozonlamaya kıyasla daha etkili olduğu görülmüştür (Chelme-Ayala vd. 2011, Derco vd. 2015).

## **2.5 Ozonun Gıdada Pestisit Kalıntısı Gideriminde Kullanılması**

Uluslararası ticarete gıdalardaki kalıntıdan kaynaklanan sağlık riskinin toplumda endişe yaratmasından dolayı satın alma sırasında alıcılar en düşük pestisit kalıntılı tarımsal ürünü talep etmektedirler. Bulunmasına izin verilen en yüksek pestisit kalıntı miktarı, maksimum kalıntı limiti (Maximum Residue Level, MRL) olarak tanımlanmakta ve 1 kg üründe bulunmasına izin verilen mg aktif madde (mg/kg) olarak ifade edilmektedir (Dömötörova ve Matisova 2008). Gıdalardaki maksimum kalıntı limitleri uluslararası olarak Codex Alimentarius tarafından belirlenmiştir (Cunha vd. 2010). Bu durum, kalıntı miktarının azaltılması için güvenli ve etkili yöntemlerin geliştirilmesini gerektirmektedir (Karaca vd. 2012).

Pestisit kalıntısının azaltılmasına yönelik farklı proseslerin uygunluğu çeşitli çalışmalarda incelenmiştir. Fenton oksidasyonu (Wang ve Lemley 2002), biyo-uygulamalar (Liu vd. 2004), TiO<sub>2</sub> katalitik uygulamalar (Koulombos vd. 2003), toz haline getirilmiş aktif karbon filtrasyonu, ters osmoz gibi bir dizi fiziksel, kimyasal ve geleneksel metodun pestisitleri de içeren organik kimyasalların giderilmesinde son derece etkili olduğu görülmüştür (Heijman ve Hopman 1999). Bu teknikler esasen sulu çözeltilerde çözülmüş olan pestisitler üstünde uygulanmıştır. Ancak gıda üzerindeki pestisit kalıntısının giderilmesinde yetersiz kalmış ya da uygulanabilir olmamıştır (Wu vd. 2007b).

Ozon seçici şekilde S, N, O, ve Cl gibi halka yapıda karbonun yerini alabilen atomlar (hetero atom) içeren bileşikler ile reaksiyona girer. Bu nedenle, molekül yapısında hetero atoma sahip pestisitlerin genellikle ozonlama ile yapısının değiştirilebilmesi beklenmektedir (Hu vd. 2000). Whangchai vd. (2011) tarafından yapılan bir çalışmada da bu beklentiye destekleyen sonuçlar elde edilmiştir. Ozon uygulamasının su ile kombine edilmesi, ozonun gıda maddelerinin kabuklarından içlerine sızarak, kabuklarının iç tarafındaki pestisitlere de etki edebilmesi açısından avantaj sağlamaktadır (Ruan vd. 2014). Yapılan bazı çalışmalarda diazinon (Ku vd. 1998), atrazine (Ma ve Graham 2000), malathion (Masten vd. 2001), carbofuran (Benitez vd. 2002), bromoxynil ve trifluralin (Chelme-Ayala vd. 2011) gibi pestisitlerin sulu çözeltileri ozonlanmıştır. Suyun içindeki safsızlıklar (çözünmüş mineraller gibi) ozon ile reaksiyona girer ve tepkimede ozona olan gereksinimi artırır (Karaca ve Velioğlu 2007). “Ortamın ozon gereksinimi” ozonun etkinliğinde önemli faktörlerden birisidir (Kırış ve Velioğlu 2016). Kuşvuran vd. (2012) ve Wu vd. (2007a); pestisit kalıntılarının azaltılmasındaki oranın, pestisit yapısının özelliklerine ve matrisine bağlı olduğunu belirtmişlerdir. Ozonlama işlemi sırasındaki sıcaklık, pH, suyun özelliği ve ozon dozu organik kirliliklerin parçalanmasında etkili olan diğer faktörlerdir (Yargeau ve Leclair 2008).

Son yıllarda pestisit kalıntılarının azaltılmasına yönelik çalışmalar önem kazanmış olup, araştırmacılarca bu amaca yönelik çeşitli denemeler yapılmıştır (Ikehata ve Gamal El-Din 2005a, 2005b, 2006; Gabler vd. 2010, Ikeura vd. 2011, Kuşvuran vd. 2012, Ikeura vd. 2013). Kuşvuran vd. (2012) sıcaklığın parçalanma üzerindeki etkisini de görebilmek için limon, portakal ve greyfurtta üç farklı pestisit kalıntısını (chlorpyrifos etil, tetradifon ve chlorothalonil) 10°C, 20°C ve 40°C’de, 4-6 ve 10 ppm suda çözünmüş ozon konsantrasyonlarında 5 dakika olmak üzere ozonlamışlardır. Proses sonunda; portakaldaki chlorothalonilin tamamı giderilmiştir. Limonda tetradifon giderimi %98.6, greyfurtta chlorpyrifos etil giderimi ise %94.2’ye ulaşmıştır. Ulaşılan sonuçlarda kalıntı miktarının düşürülmesinde pestisit ve gıdanın kimyasal yapısının belirleyici olduğunu, yüksek sıcaklığın negatif etkisinin olduğunu ve ozon dozunun artırılmasının önemli bir etkisinin bulunmadığını görmüşlerdir. Yine bu çalışma ile, söz konusu

meyvelerdeki kalıntı miktarının düşürülmesinde ozonlamanın musluk suyuyla yıkamaya kıyasla daha etkili olduğu anlaşılmıştır.

Kuru ortamda yapılan ozonlamaya kıyasla, nemli bir ortam pestisitlerin parçalanma oranını arttıracaktır. Çünkü ortamdaki nem, gaz ozon ve pestisit arasındaki transfere yardımcı olur. Pestisitlerin suda çözünürlüğü ve suda çözünmüş ozon miktarı ne kadar fazlaysa degradasyon oranı da o denli yüksek olacaktır (Wu vd. 2007b, Bourgin vd. 2013). Ozonun pestisit kalıntısının azaltılmasında kullanılabilmesi için tercihen meyve ve sebzelerin ozon içeren suda yıkanması gerekmektedir (Ikeura vd. 2011).

Parçalanma üzerine sıcaklığın olumsuz etkisi Wu vd. (2007b) tarafından belirtilmiştir. Oksidasyon sıcaklığa bağlı bir süreçtir. Oksidasyon ve substratlar arasındaki kimyasal reaksiyonda yüksek sıcaklık her ne kadar yararlı olsa da, yüksek sıcaklık sulu ortamda çözünen ozonun kısmi basıncını düşürmektedir ve parçalanma oranını olumsuz etkilemektedir.

Ikeura vd. (2011) yaptıkları çalışmada, fenitrothion kalıntısı bulunan marul, çeri domates ve çilekte ozonlama yapılarak kalıntı miktarının düşürülmesinde ozonun meyvemsi sebzelerde de yapraklı sebzelerdeki kadar etkin olduğunu saptamışlardır.

Ikeura vd. (2013), fenitrothion ve benomyl kalıntılarının bulunduğu kırmızı ve yeşil hurma yapraklarında ozonlama işlemi uygulamışlardır. İşlem sonunda pestisit kalıntı miktarındaki azalmaların yine pestisitlerin kimyasal yapılarına ve ozonlanan gıdanın matrisine bağlı olduğunu, işlem bitiminde ozonlanan ürünlerin renginde, fiziksel özelliklerinde ve tadında herhangi bir değişikliğin olmadığını görmüşlerdir.

Depolarda insektisit ve fungusitlerin yanlış kullanımı kalıntı riskini önemli ölçüde arttırmaktadır. Depolanan tahıllardaki pestisit kalıntısını düşürmek için de tahılları ozonlamak cazip bir seçenek olarak görünmektedir. Savi vd. (2015) depolanmış buğdayı 60, 120 ve 180 dakika boyunca ozonlamışlar ve süreler sonunda deltamethrin

miktarında sırasıyla %67.5, 88.1 ve 89.8 oranında azalma meydana geldiğini belirlemişlerdir.

Ozon otoliz sonucunda oksijene dönüşür ve bu nedenle sebze ya da meyvenin ozon uygulaması sonucunda lezzetinin değişmemesi nedeniyle (Li ve Tsuge 2006) ozon sebze ve meyvelerde pestisit kalıntılarının azaltılması için uygun bir seçenek olarak kabul edilmektedir (Selma vd. 2008, Gabler vd. 2010).

Kırış ve Velioğlu (2016), dokuz farklı pestisit (diflubenzuron, triflumuron, imidacloprid,  $\lambda$ -cyhalothrin,  $\alpha$ -cypermethrin,  $\beta$ -cyfluthrin, deltamethrin, dimethoate ve chlorpyrifos) ile yaptıkları çalışmada pestisitleri sınıflarına göre üç gruba ayırmışlar ve farklı zeytin örneklerini bu üç grup pestisit karışımı ile belirli konsantrasyonda ayrı ayrı ilaçlamışlardır. İlaçlanan zeytin örnekleri, musluk suyu ile (2 ve 5 dakika) ve ozonlu su ile (2 ve 5 dakika) yıkanmıştır. Yıkama sonucunda yapılan analizler sonucunda; 2 dakika süreyle ozonlu suyla yıkanmış  $\lambda$ -cyhalothrin,  $\alpha$ -cypermethrin ve deltamethrin ile ilaçlanmış zeytinler hariç diğer grup zeytinlerde musluk suyuyla ya da ozonlu suyla yapılan yıkamanın pestisit kalıntı miktarının azaltılmasında öneminin olduğu görülmüştür. Genel olarak ozonlu suyla yıkamada uygulama süresi uzatıldıkça parçalanma miktarının arttığı, ancak musluk suyu ile yıkamada belirgin bir fark olmadığı görülmüştür. Ozonlu suyla yapılan 5 dakikalık yıkama işlemi; chlorpyrifos,  $\beta$ -cyfluthrin,  $\alpha$ -cypermethrin ve imidacloprid için sırasıyla %38, %50, %55 ve %61 düzeyinde azalma sağlamıştır. Zeytinlerin yağa işlenmesinde ise; imidacloprid dışında diğer sekiz aktif maddenin yağa geçtiği, pestisitlerin fizikokimyasal özelliklerine ve işleme tekniğine bağlı olarak uygulanan işlemler arasında neredeyse önemli bir fark olmadığı görülmüştür.

Gıda endüstrisinde, uygulanan ozonun seviyesini mümkün olduğunca düşük tutmak önemlidir. Birçok malzemenin ortalama 1-3 ppm konsantrasyondaki ozona dayanıklı olduğu bilinmektedir (Pascual vd. 2007). Paslanmaz çeliğin korozyon potansiyeli 1 ppm ozon konsantrasyonunun üzerinde artar. Çalışma ortamında ozona maruz kalma “Sınır Eşiği Değeri- Threshold Limit Value (TLV)” uzun vadede (8 saat) ve kısa vadede (15 dakika) sırasıyla 0.1 ppm ve 0.3 ppm’dir. Uygulanan ozon seviyesi düşük olduğu

takdirde, çalışma ortamındaki düşük ozon seviyesini korumak daha kolay olacaktır. Ayrıca suda çözülmüş ozon konsantrasyonunu yüksek seviyede ve stabil tutmak zor ve pahalı bir işlemdir. Bu nedenle, proses parametrelerinde gerekli optimizasyonların yapılarak gerekli ozon miktarının mümkün olduğunca düşürülmesi önemli ve gereklidir (Ölmez ve Yeşilçimen Akbaş 2009). Zaten uygulanan ozon dozunun artırılması, pestisit kalıntısının azaltılmasında belirli bir noktadan sonra önemli bir değişim de yaratmamaktadır. Bu çalışma, ozonlamanın her ne kadar çok ucuz ve kolay bir yöntem olmasa da depolanan tahıllarda kimyasal bulaşından kaynaklı kayıpların önüne geçmek için etkili bir teknoloji olduğunu göstermiştir (Savi vd. 2015). Bunlara ilaveten ozon patlamalarıyla pek sık karşılaşılmaması, ozonlama tekniğini cazip duruma getirmektedir (Güzel-Seydim vd. 2004b).

Toksik olan pestisitlerin ozonlanmasıyla toksik olması şüphesini doğuran parçalanma ürünleri oluşabilir (Vidal vd. 2009, Nieto vd. 2009). Bu parçalanma ürünlerine metabolitler ya da pestisit türevleri de denilmektedir. Günümüzde bu dönüşüm ürünlerinin ana pestisitlerden daha toksik ve daha dirençli olduklarına ilişkin kaygılar da vardır ve parçalanma ürünlerinin tanımlanması ve izlenmesi amacıyla da çalışmalar yapılmıştır (Bourgin vd. 2011).

Yapılan araştırmaların ışığında, sebzelerdeki pestisit kalıntılarının ozon uygulaması ile uzaklaştırılmasını sağlayan bir makine geliştirilmiştir. Bu küçük ölçekli makine; kapalı temizleme bölmesi, ozon jeneratörü, su devridaim pompası ve oksidasyon-redüksiyon potansiyelli (ORP) elektrottan oluşmaktadır. Chen vd. (2013) tarafından yapılan bu çalışmada bir yerel sebze (bokchoy) ile Çin beyaz lahanası ve pestisit olarak chlorfluazuron ile chlorothalonil kullanılmıştır. Sadece pompa devridaimiyle 15 dakikalık bir temizleme işleminden sonra chlorfluazuron % 51, chlorothalonil ise % 53 oranında azalmıştır. Ozon üretim hızı 250 mg/saat olarak ayarlandığında, aynı pestisitler sırasıyla % 60 ve % 55 oranında azalarak sadece pompa devridaimine göre % 2-9 arasında daha fazla azalma sağlanmıştır. Ozon üretim hızı 500 mg/saat kapasiteye çıkarıldığında ise pestisitler sırasıyla % 75 ve % 77 oranında azalarak sadece pompa devridaimine göre % 24 oranında daha fazla azalma sağlanmıştır.

### **3. MATERYAL VE YÖNTEM**

#### **3.1 Ozonlama İşlemi**

Ozonlama işlemi, çalışılacak olan hacme bağlı olarak 50 mL'lik Falcon tüplerinde ve 100 ya da 250 mL'lik cam şişelerde (Isolab, Boro 3.3, Germany) gerçekleştirilmiştir. Şişelerin plastik kapakları, ortasından ozon gazının geçeceği hortumun geçebileceği kadar delinmiş ve hortumun ucuna gaz dağıtıcı paslanmaz çelik filtre (Fisher Scientific Solvent Inlet Filter, 10 µm gözenek çaplı; Loughborough, UK) takılmıştır. Ozonlama sırasında gazın dışarıya çıkabilmesi amacıyla plastik kapakta hortumun çevresine yaklaşık 3 mm çapta 8 delik daha açılmıştır.

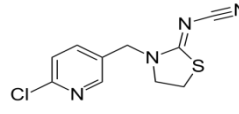
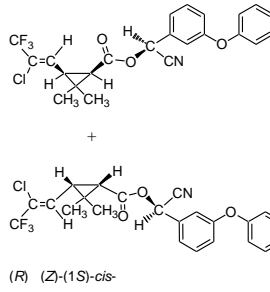
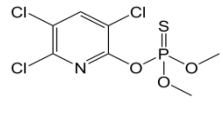
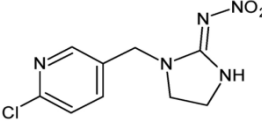
Su ve buffer ortamlarında belirli konsantrasyonlarda hazırlanan test çözeltileri 15°C ye ayarlanmış olan soğutmalı su banyosuna (Polyscience, Niles, IL, ABD) alınmıştır. Çalışmada kullanılacak olan ozon gazı, yüksek kapasiteli (20g/saat) jeneratörde (Opal OG 20, Ankara) anlık olarak üretilmiş ve bir debi ölçer (Riteflow flow-meter, 150 mm, size 2, Bel-Art Products Pequannock, NJ, ABD) kullanılarak dozu 600 mL/dak'ya ayarlanmıştır. Ozonlama süresinin sonunda gaz akışı kesilip, ozonun meydana getirdiği reaksiyonu durdurma amacı ile çözeltiye 5.2g/L konsantrasyondaki Difco Neutralizing Buffer'dan (Cat. Nr. 236210, Becton, Dickinson and Company, Sparks, MD, ABD) 10 mikrolitre eklenmiştir. Yapılan ön denemelerde bufferın gerekliliği ve bunun yanında da toksisite testlerini etkilememesi yönünden canlı ölümüne neden olmadığı görülmüştür. Ozonlama testlerinin tümü en az 3 tekerrürlü olarak gerçekleştirilmiştir.

#### **3.2 Pestisit Stok Çözeltisi ve Test Çözeltilerinin Hazırlanması**

Kullanılacak pestisitler, Zirai Mücadele Merkez Araştırma Enstitüsü Müdürlüğü tarafından (ZMMAE) doğrudan üretici firmalarla görüşülerek temin edilmiş ve Enstitü bünyesindeki "Pestisit Kalıntı Laboratuvarı"nda stok çözeltiler hazırlanmıştır. Çalışmada kullanılan aktif maddelere ait bazı özellikler ve stok çözeltinin hazırlanmasında kullanılan çözücüler çizelge 3.1'de verilmiştir.

Stok çözeltiler, aktif maddelerden bazılarının dimetilsülfoksit (DMSO) içerisinde çözündürülmesi ile hazırlanmış ve çalışma süresince -18°C’de muhafaza edilmiştir. Stok çözeltinin hazırlanmasında DMSO kullanılmasının sebepleri, pestisitlerin suda çözünürlüklerinin düşük olması, DMSO’nun çoğu pestisit için iyi bir çözen olması (Weiss ve Orzel 1967) ve toksisitesinin etanolden bile daha düşük (DMSO: LD<sub>50</sub> Oral-Rat-14.500 mg/kg, Etanol:LD<sub>50</sub> Oral-Rat-7.060 mg/kg) olmasıdır(www.sciencelab.com, 2016).

Çizelge 3.1 Çalışmalarda kullanılan aktif maddelere ilişkin bazı bilgiler

Aktif madde (Kaynak Firma)	Fonksiyonu /sınıfı	Safılık (%) ve stok çözelti derişimi (ppm)-Kullanılan çözücü	Açık formülü	Analiz yöntemi /aygıtın olduğu kurum*
Thiacloprid (BAYER)	İnsektisit (Neo-nikotinoid)	99.7 10000 (DMSO)		HPLC (AÜMF)
Lambda cyhalothrin (Dr. EHRENS-TORFER ve SAFA TARIM)	İnsektisit (Pyretroid)	95.0 10000 (Asetonitril)		GC/μECD (ZMMAE) GC/MS (doğrulama için-ZMMAE)
Chlorpyrifos (Dr. EHRENS-TORFER)	İnsektisit (Organik-fosforlu)	98.5 10000 (Asetonitril)		GC/μECD (ZMMAE) GC/MS (doğrulama için-ZMMAE)
Imidacloprid (AGRO-BEST)	İnsektisit (Neo-nikotinoid)	99.0 20000 (DMSO)		HPLC (AÜMF)



Çizelge 3.1 Çalışmalarda kullanılan aktif maddelere ilişkin bazı bilgiler (devam)

Aktif madde (Kaynak Firma)	Fonksiyonu /sınıfı	Saflık (%) ve stok çözelti derişimi (ppm)- Kullanılan çözücü	Açık formülü	Analiz yöntemi /aygıtın olduğu kurum*
Thiamethoxam (SYNGENTA)	İnsektisit (Neo-nikotinoid)	99.7 10000 (DMSO)		HPLC (AÜMF)
Clothianidin (BAYER)	İnsektisit (Neo-nikotinoid)	99.7 10000 (DMSO)		HPLC (AÜMF)
Acetamiprid (AGRO-BEST)	İnsektisit (Neo-nikotinoid)	99.0 10000 (DMSO)		HPLC (AÜMF)
Fenazaquin (AGRO-BEST ve TANCAN)	Akarisit (METİ)	96.0 10000 (DMSO)		HPLC (ZMMAE)
Azoxystrobin (SYNGENTA)	Fungusit (Metoksi-akrilat)	98.0 10000 (Asetonitril)		HPLC (ZMMAE)

\*AÜMF: Ankara Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Gıda Mühendisliği Bölümü  
ZMMAE: Ziraî Mücadele Merkez Araştırma Enstitüsü Müdürlüğü (Ankara)

Çalışma kapsamında çok düşük konsantrasyonlu çözeltiler kullanılacak ve stok çözelti seyreltilecek olmasına rağmen, *Daphnia magna* ile yapılacak toksisite testlerinde çözücünün toksik etkisini ortadan kaldırmak çözücü seçiminde dikkate alınması gereken bir nokta olmuştur. Aktif maddelerimizden olan lambda cyhalothrin ve chlorpyrifos DMSO'da çözünmemiştir. Bu durum üzerine, ozon ile etkileşiminin çok düşük olması (Yao ve Haag 1991) ve *Daphnia magna* ile yapılan toksisite denemelerinde olumlu sonuç alınmasıyla lambda cyhalothrin ve chlorpyrifos aktif maddeleri için çözücü olarak asetonitril kullanımının herhangi bir sorun oluşturmayacağı görülmüştür.

Test çözeltileri ise; çalışılacak aktif maddeden hazırlanan 10000 ppm konsantrasyonundaki stok çözeltinin, su ve buffer çözeltileri ile seyreltilmesi ile 10 ppm'lik çözeltiler olarak hazırlanmıştır. Ozonlamaya kadar geçen sürede -18°C'de muhafaza edilen çözeltilerin bu şartlarda stabil kaldığı yapılan ön denemelerde saptanmıştır. Test çözeltileri, Falcon tüplerine 20 mL alınmış olup belirli sürelerde ve 3 tekerrürlü olarak ozonlama işlemleri gerçekleştirilmiştir. Ozonlamanın ardından çözeltilere 10 µL reaksiyon durdurucu eklenmiştir.

### 3.3 Buffer Çözeltilerinin Hazırlanması

Çalışmada buffer olarak gıdalarda kullanıma son derece uygun olan sitrat buffer kullanılmıştır. Bufferın pH ve gücünün seçiminde suya yakın olmasına dikkat edilmiştir. Buffer aşağıdaki gibi hazırlanmıştır.

#### Çözelti A:

$10^{-3}M$  sitrik asit: 0.2101 g sitrik asit monohidrat ( $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$ ) (Riedel de Haen, cat no. 27102, Sigma-Aldrich GmbH, St. Louis, MO, USA) 1000 mL'ye saf su ile tamamlanmıştır.

#### Çözelti B:

$10^{-3}M$  sodyum sitrat: 0.2941g tribazik sodyum sitrat dihidrat ( $C_6H_5Na_3O_7 \cdot 2H_2O$ ) (Riedel de Haen, cat no. 25116, Sigma-Aldrich GmbH, St. Louis, MO, USA) 1000 mL'ye saf su ile tamamlanmıştır.

Çalışılacak pH ortamını sağlayacak olan buffer çözeltiler ise aşağıda belirtilen şekilde hazırlanmıştır;

pH 5.5 buffer: 14.85 mL Çözelti A ve 35.15 mL Çözelti B karıştırılmıştır.

pH 6.5 buffer: 3.75 mL Çözelti A ve 46.25 mL Çözelti B karıştırılmıştır.

Yukarıda belirtilen şekilde hazırlanan karışımların pH'ları pH metre ile (NEL, model890) kontrol edilmiş olup kullanılmadan önce gerekiyorsa son bir ayarlama yapılmıştır.

### **3.4 Pestisit Analizleri**

Ozonlanmış test çözeltilerindeki pestisit miktarı, yüksek basınçlı sıvı kromatografisi (HPLC) ve farklı dedektörleri bulunan gaz kromatografisi (GC) cihazları kullanılarak belirlenmiştir. Analizlerde AÜMF'deki HPLC ile ZMMAE'deki GC ve HPLC aygıtları kullanılmıştır. Bu cihazlara ilişkin bazı özellikler ve çalışma koşulları çizelge 3.2, 3.3 ve 3.4'te verilmiştir. HPLC'de su ve buffer ortamında hazırlanıp ozonlanmış test örnekleri ve kontrol örneklerindeki pestisit miktarının kantitatif tayini, herhangi bir ekstraksiyon aşamasına gerek olmaksızın, örneklerin 0.45 µm'lik şırınga ile filtrasyonu takiben direkt olarak kolona enjeksiyonu yapılarak gerçekleştirilmiştir. Ancak GC ile yapılan çalışmalarda, enjeksiyon öncesinde bir ekstraksiyon işlemi gerekmektedir. Bu amaçla 10 g örnek, 50 mL'lik santrifüj tüpüne alınıp üzerine 10 mL asetonitril, 4 g susuz MgSO<sub>4</sub> ve 0.5 g NaCl eklenerek, elde edilen karışım 2 dakika tüp karıştırıcıda karıştırılmıştır. Karışım 5000 devir/dak'da 5 dak süre ile santrifüj edilmiştir. Elde edilen ekstraktan 2 µL GC/MS ve 1µL GC/µECD cihazlarına enjekte edilerek analizleri gerçekleştirilmiştir.

Çizelge 3.2 Pestisit analizleri için HPLC çalışma koşulları (AÜMF)

<b>Sistem</b>	Shimadzu-Prominence serisi
<b>Mobil (isokratik) faz</b>	Metanol: Su (50:50, v/v)
<b>Akış Hızı</b>	0.5 mL/dakika
<b>Pompa</b>	Shimadzu LC-20AD
<b>Kolon</b>	Nucleosil (5µm, C18, 250x4,6mm,Phenomenex, Torrance, CA, ABD)
<b>Kolon fırını ve çalışma sıcaklığı</b>	Shimadzu CTO-10AS VP 25°C
<b>Dedektör</b>	SPD M20A, foto diyot array dedektör
<b>Enjeksiyon hacmi</b>	20µL
<b>Deteksiyon dalgaboyu</b>	242 nm;

Çizelge 3.3 Pestisit analizleri için GC/µECD ve GC/MS çalışma koşulları (ZMMAE)

**GC/ µECD**

<b>Gaz kromatografisi</b>	Agilent 6890N GC
<b>Oto örnekleyici (ALS)</b>	Agilent 6890 Series oto örnekleyici, 100 örnekli
<b>Taşıyıcı gaz</b>	Helyum (yüksek saflıkta, %99.999 BOSS)
<b>Akış Hızı</b>	1 mL/dak, sabit akış
<b>Kapiler Kolon</b>	HP-5 (%5 phenyl methyl siloxane) (30m x 0.25mm x 0.25µm film kalınlığı)
<b>Bölünmeli/Bölünmesiz Enjeksiyon</b>	
<b>Blok Sıcaklığı</b>	250 °C
<b>Enjeksiyon Hacmi</b>	1 µL, bölünmeli enjeksiyon
<b>Bölünme Oranı</b>	1:50
<b>Kolon sıcaklık programı</b>	70°C (2 dak), 25°C/dak ile 280°C (7 dak), toplam analiz süresi:17.40 dak
<b>Dedektör</b>	µECD
<b>Dedektör sıcaklığı</b>	300 °C
<b>Dedektör makeup gazı ve akışı</b>	N <sub>2</sub> gazı (%99.999 saflıkta); akış: 59 mL/dak

Çizelge 3.3 Pestisit analizleri için GC/ $\mu$ ECD ve GC/MS çalışma koşulları (devam)  
GC/MS

<b>Gaz kromatografisi</b>	Agilent 6890N GC
<b>Kütle Spektroskopisi</b>	Agilent 5973 MSD
<b>Oto örnekleyici (ALS)</b>	Agilent 6890 Series oto örnekleyici, 100 örnekli
<b>Taşıyıcı gaz</b>	Helyum (yüksek saflıkta, %99,999 HABA)
<b>Kapiler Kolon</b>	HP-5MS (%5 phenyl methyl siloxane) (30m x 0.25mm x 0.25 $\mu$ m film kalınlığı) (Agilent 19091S-433)
<b>Bölünmeli/Bölünmesiz Enjeksiyon</b>	
<b>Blok Sıcaklığı</b>	250 °C
<b>Enjeksiyon Hacmi</b>	2 $\mu$ L, bölünmesiz
<b>Kolon sıcaklık programı</b>	70°C (2 dak), 25°C/dak ile 150°C (0 dak), 2.7°C/dak ile 200°C (0 dak), 6°C/dak ile 280°C (10 dak), post temp: 285°C (5 dak)
<b>Acquisition mode</b>	(50–450 amu) ve SIM
<b>Çözücü gecikme süresi</b>	4.50 dak
<b>Electron Multiplier offset</b>	400 (1882 EM voltage)
<b>Transfer line</b>	280 °C
<b>MS quadrapole</b>	150 °C
<b>MS source</b>	230 °C

Çizelge 3.4 Pestisit analizleri için HPLC çalışma koşulları (ZMMAE)

<b>Sistem</b>	Agilent 1100 serisi (otomatik enjektörlü, 100 örnek tepsili)
<b>Data Analiz Programı</b>	ChemStation LC 3D (rev. B.01.01)
<b>Mobil (isokratik) faz</b>	Metanol:Su (28:72,v/v)
<b>Akış Hızı</b>	1,0 mL/dakika
<b>Pompa</b>	Dereceli elüsyon pompası
<b>Kolon</b>	Reverse faz-C18 kolon
<b>Kolon fırını çalışma sıcaklığı</b>	25 °C
<b>Dedektör</b>	DAD (Diode Array Dedektör)
<b>Enjeksiyon hacmi</b>	20 $\mu$ L
<b>Dedeksiyon dalgaboyu</b>	267

### 3.5 Verilerin Değerlendirilmesi

Çalışmaya ait verilerin değerlendirilmesinde Windows için SPSS paket programının 16.0 sürümü (SPSS, Chicago, IL, USA) kullanılmıştır. Değişkenler için ortalama ve standart sapmalar hesaplanmıştır. Süre ve ortam pH'sı arasındaki etkileşimi görebilmek adına tek yönlü ANOVA (analysis of variance) kullanılmıştır. Ortalamalar arasındaki farklılıklar "Duncan çoklu karşılaştırma testi" ile belirlenmiştir ve istatistiksel anlamlılık  $p < 0.05$  olarak kabul edilmiştir.

### 3.6 Toksikite Testi

Ozonlama işlemi sonrasında pestisit parçalanma ürünlerinin başlangıç bileşiğinden daha toksik olabileceğine ilişkin literatürde bilgi bulunmaktadır. Örneğin; isoproturon'un parçalanma ürünleri *Daphnia magna* üzerinde, ana bileşiğe göre daha toksiktir (Mansour 1999). Bu nedenle ozonlama ile oluşan pestisit parçalanma ürünlerinin toksisitesinin bilinmesine gerek duyulmuştur.

Toksikite çalışmaları, Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Biyoloji Bölümü'ndeki Toksikoloji Laboratuvarında yürütülmüştür. Testlerde kullanılacak olan *Daphnia magna*'nın (*Arthropoda*-eklem bacaklılar, *Crustacea*-kabuklular, *Branchiopoda*-dallı bacaklılar, *Cladocera*-su pireleri) kültür şartları ISO-6341 prosedürüne göre hazırlanmıştır. Kültüre alınacak olan test organizması; Gıda, Tarım ve Hayvancılık Bakanlığı Kepez Araştırma Enstitüsünden temin edilmiş olup, laboratuvar şartlarındaki 30 litrelik akvaryumlara alınmıştır. *Daphnialar* için gerekli olan saf su ortamı Millipore milli-Q ultra saf su sistemi kullanılarak elde edilmiştir. Akvaryumlar 12 saat karanlık-12 saat aydınlık olacak şekilde ışıklandırılmış, sıcaklık  $20.2 \pm 1.3^\circ\text{C}$ 'de, çözünmüş oksijen düzeyi ve elektriksel iletkenlik ise sırasıyla 6 mg/L ve 250  $\mu\text{S}/\text{cm}$  olarak sabitlenmiştir. Toksikite denemelerinde partenogenez ile elde edilmiş organizmaların en az üçüncü nesil ve yaşı 24 saatten küçük olanları kullanılmıştır.

Literatürde her bir pestisit için toksisite sınır tespit deneyi (LC<sub>50</sub>) ile belirlenen değerler dikkate alınarak giderek artan miktarlarda ozonlanmış ve ozonlanmamış kontrol pestisit çözeltisi behere alınmış ve üzerine her bir beherde 10 adet olacak şekilde *D. magna* (EK 1) eklenmiştir.

Kullanılacak olan konsantrasyon aralığı ön denemelerle belirlenmiş ve ön deneyin sonuçları dikkate alınarak en küçük değerden başlayıp aritmetik artışla konsantrasyonlar belirlendikten sonra deney çözeltisi deney kaplarına hacimleri giderek artacak şekilde konulup deney için istenen derişimi sağlamak için seyreltme suyu ilave edilmiştir. (Anonim 1999). Deneyle birlikte, deneyin yapıldığı şartlarda yürütülen kontrol grubu da kullanılmıştır. 24 saatlik deney süreci sonunda, her bir beherdeki hareketli *D. magna* bireyi sayılmıştır. Hareketsiz bireylerin kontrolü için ortam hafifçe karıştırılmış ve bu bireyler ölü olarak değerlendirilmiştir. LC<sub>50</sub> değerinin hesaplanmasında konsantrasyonlar, her deney için kullanılan toplam canlı sayısı ve her deneyde mevcut ölüm sayısından yola çıkarak probit analiz yöntemi ile hesaplanmıştır. Testte kullanılmamış ve yumurtlamaya hazır bireyler, taze seyreltme suyu ile daha küçük akvaryumlara aktarılıp 24 saatlik süre sonunda üreyen yeni bireylerle deneyin devamlılığı sağlanmıştır.

## 4. ARAŞTIRMA BULGULARI

### 4.1 Thiocloprid Üzerine Çalışmalar

Ozonlanmış ve kontrol çözeltilerindeki pestisit miktarı HPLC cihazında çizelge 3.2’de belirtilen koşullarda tespit edilmiştir. Ozonlama sürelerine bağlı olarak elde edilen azalma düzeyleri çizelge 4.1’de, kromatogram ise şekil 4.1’de verilmiştir.

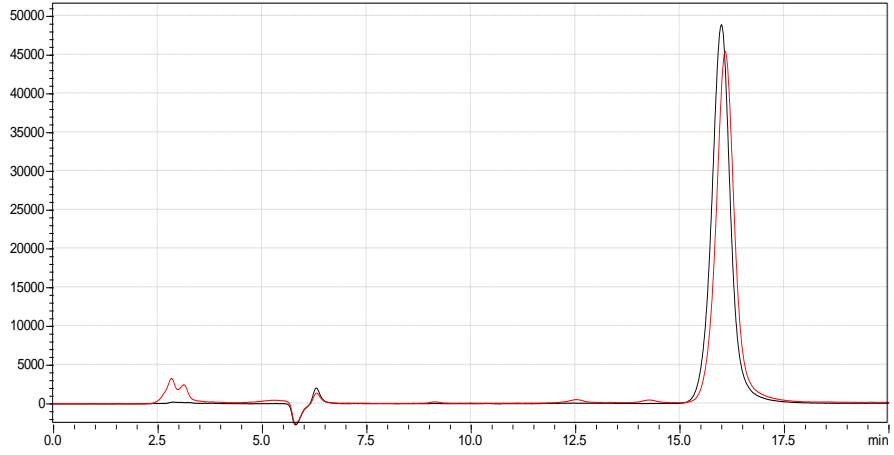
Çizelge 4.1 Thioclopridin (10 ppm, 20 mL) ozon uygulamaları ile azalma düzeyi\* (%)

Ozonlama Süresi (dakika)	Sudaki azalma	pH 5.5 bufferda azalma	pH 6.5 bufferda azalma
2	1.4 ± 1.07 <sup>A</sup>	1.60 ± 1.03	0.80 ± 0.23
6	2.6 ± 1.14 <sup>AB</sup>	0.43 ± 0.13	1.41 ± 1.85
10	2.6 ± 0.20 <sup>AB</sup>	0.47 ± 0.37	2.07 ± 0.12
20	5.0 ± 0.06 <sup>B</sup>	--	--

\*Aynı sütundaki farklı harfler istatistiksel olarak farklılığı göstermektedir (p<0.05).

Uygulanan süre ve buffer uygulamasıyla değişen ortam şartları arasındaki etkileşimi anlayabilmek için ANOVA testi yapılmış ve  $p = 0.775$  bulunmuştur. Bu sonuç uygulamalar arasında fark olmadığını ( $p>0.05$ ) göstermiştir. Bu durumda, 20 mL gibi küçük bir hacimde ve 10 ppm’lik düşük konsantrasyonda yapılan 10 dakikalık bir ozonlama işleminin oluşturduğu %2.6 oranındaki azalma pratikte bir anlam taşımamaktadır. Ancak pestisit miktarındaki azalma oranının zamanla değişip değişmediğini görebilmek için, ozonlama süresi 20 dakikaya çıkarılıp deney bir kez de bu şartlarda tekrarlanmış, parçalanma oranı %5e ulaşmış ve 2, 6 ve 10 dakikalık uygulamalara kıyasla farklılık ortaya çıkmıştır ( $p=0.041$ ). 20 dakikalık ozonlama süresinin uygulanabilirlik bakımından bir faydasının görülmemesi nedeniyle deney buffer ortamında tekrarlanmamıştır.





Şekil 4.1 Ozonlama işleminin thiaclopridin parçalanması üzerine etkisi  
(10 ppm, suda hazırlanmış, 20 mL çözelti, 20 dak ozonlama)

Elde edilen bu veriler; thiaclopridin ozon ile parçalanabildiğini, buna rağmen parçalanmanın çok zor gerçekleştiğini ve bu uygulama koşullarında parçalanmanın pratik olarak yarar sağlamayacak düzeyde olduğunu göstermektedir.

Thiaclopriddeki parçalanma oranının, istenilen düzeyin altında kalması nedeniyle toksisite çalışmalarının yapılmasına gerek duyulmamıştır.

#### 4.2 Lambda-cyhalothrin Üzerine Çalışmalar

Sentetik piretroid grubunda yer alan bileşiklerden olan lambda-cyhalothrin ile yapılan çalışmalarda, pestisit analizleri GC tekniği ile gerçekleştirilmiştir. Örnek ekstraktları Bölüm 3.4’de belirtildiği şekilde hazırlanmış ve hem GC/MS hem de GC/ $\mu$ ECD cihazlarına verilmiştir. Ancak GC/ $\mu$ ECD ile daha hassas sonuçlar elde edildiği için bu cihaz ile elde edilen sonuçlar kullanılmıştır.

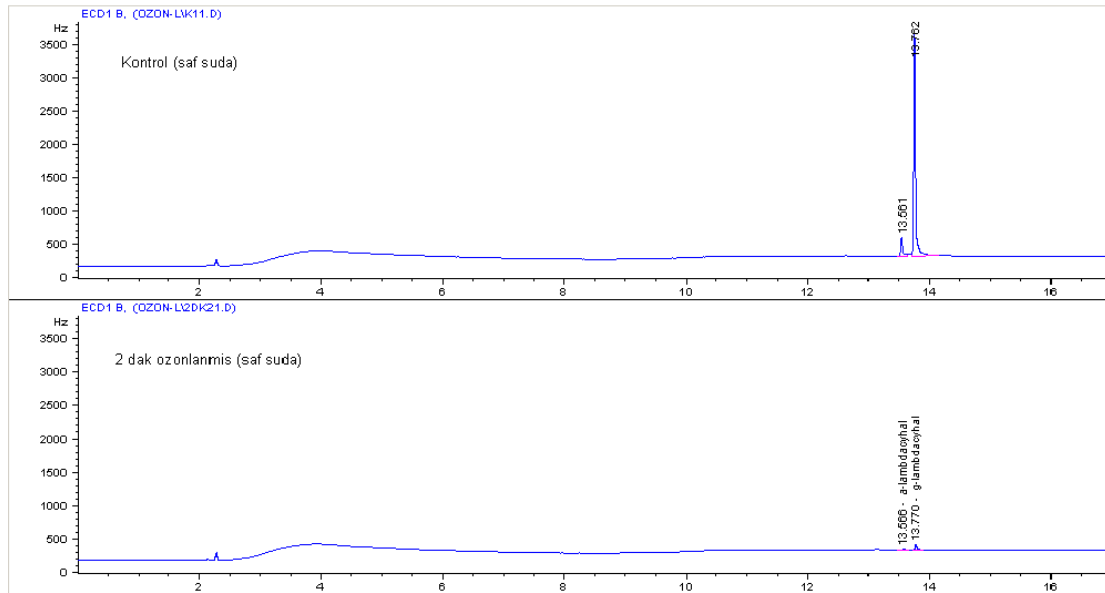
Asetonitrilde çözünebilen lambda-cyhalothrin, Bölüm 3.2’deki gibi hazırlanmış ve test çözeltileri ozonlanmıştır. Ozonlama sonucunda aktif maddenin parçalanma durumunu gösteren kromatogram ve analize ilişkin bulgular çizelge 4.2’de, kromatogramı ise şekil 4.2’de verilmiştir.

Çizelge 4.2 Lambda- cyhalothrin (10 ppm, 20 mL) ozon uygulamaları ile azalma düzeyi\* (%)

Ozonlama Süresi (dak.)	Sudaki azalma	pH 5.5 bufferda azalma	pH 6.5 bufferda azalma
1	79.21 ± 1.74 <sup>Aa</sup>	82.22 ± 0.03 <sup>Aa</sup>	73.21 ± 2.40 <sup>Ab</sup>
2	97.00 ± 0.39 <sup>Ba</sup>	95.80 ± 0.37 <sup>Ba</sup>	94.93 ± 0.05 <sup>Ba</sup>
5	98.62 ± 0.62 <sup>Ba</sup>	99.19 ± 0.16 <sup>Ba</sup>	98.61 ± 0.10 <sup>Ca</sup>

\* Aynı sütündeki farklı büyük harfler veya aynı satırdaki farklı küçük harfler istatistiki olarak farklılığı göstermektedir (p<0.05).

Ozonlama sonucunda; 1 dakikalık bir uygulama ile lambda-cyhalothrin miktarında ortalama olarak %73-79'luk bir azalma meydana gelmişken, süre 2 dakikaya çıkarıldığında bu oran % 95-97'ye yükselmiştir. Süre daha da uzatıldığında ise 5. dakika sonunda azalma miktarı %100'e yaklaşmış olduğundan 10 dakikalık ozonlama işlemine gerek duyulmamıştır. ANOVA testinden de bufferların yani farklı pH'ların parçalanma üzerine etkisinin olmadığı anlaşılmıştır.



Şekil 4.2 Ozonlama işleminin lambda cyhalothrinin parçalanması üzerine etkisi (10 ppm, saf suda hazırlanmış, 20 mL çözelti, 2 dakika ozonlama)

Lambda-cyhalothrin için, *Daphnia magna* ile (48h) akut toksik etki çalışmaları yapılmış ve bulgular sonucunda kontrol çözeltisinde (ozonlanmamış lambda cyhalothrin çözeltisi) cansız *D. magna* sayısının, 2 dakika ozonlanmış lambda-cyhalothrin çözeltisine kıyasla daha yüksek olduğu görülmüştür.

Yapılan deneylerde lambda-cyhalothrinin *D. magna* üzerine (48h) akut toksik etkisinin LC<sub>50</sub> değeri 0.003µg/L olarak bulunmuştur. Aynı şartlarda ozonlanmış (2 dakika) lambda cyhalothrinin akut toksisite çalışması sonucunda ise LC<sub>50</sub> değeri 0.010 µg/L olarak bulunmuştur. Elde edilen bu veriler; ozonlama uygulamasının lambda-cyhalothrinin toksisitesini 3 kat azalttığını, yani bu aktif maddenin ozonlama ile giderilebileceğini göstermiştir.

### 4.3 Chlorpyrifos Üzerine Çalışmalar

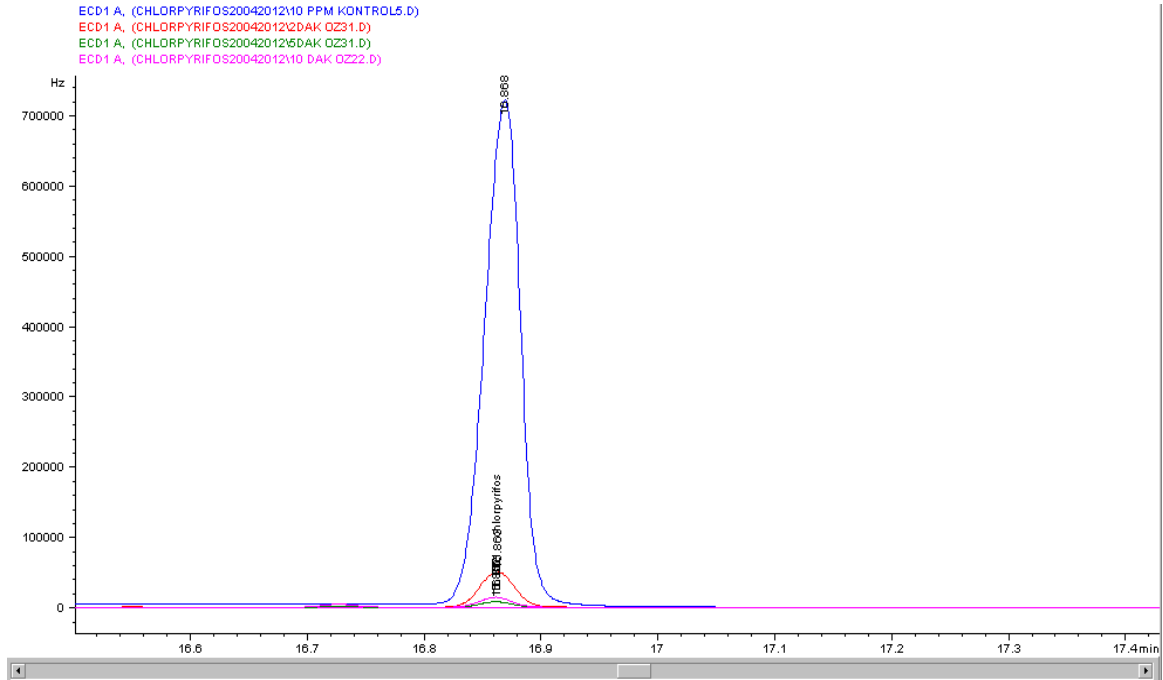
Chlorpyrifos, organik fosforlu grubu içinde yer alan pestisitlerden biridir. Çözelti, 2, 5, ve 10 dakika süreyle tekerrürlü olarak ozonlanmıştır. Bu ozonlanmış test çözeltilerinden ve kontrol çözeltisinden Bölüm 3.4’de bahsedildiği şekilde hazırlanan ekstraktlarda ZMMAE’deki GC/MS ve GC/µECD cihazları ile pestisit analizleri yapılmıştır. GC/µECD ile daha hassas sonuçlar alındığı için, bu cihaz ile elde edilen veriler burada sunulmuştur. Bu denemenin sonuçlarına ilişkin bulgular çizelge 4.3’de, chlorpyrifosun parçalanma durumunu gösteren örnek kromatogram ise şekil 4.3’te verilmiştir.

Çizelge 4.3 Chlorpyrifosun (10 ppm, 20 mL) ozon uygulamaları ile azalma düzeyi\* (%)

Ozonlama Süresi (dakika)	Sudaki azalma	pH 5.5 bufferda azalma	pH 6.5 bufferda azalma
2	93.25 ± 0.15 <sup>Ac</sup>	67.05 ± 1.63 <sup>Ab</sup>	24.90 ± 1.84 <sup>Aa</sup>
5	98.96 ± 0.04 <sup>Bc</sup>	72.14 ± 0.67 <sup>Ba</sup>	96.85 ± 0.32 <sup>Bb</sup>
10	99.00 ± 0.09 <sup>Bb</sup>	86.99 ± 0.29 <sup>Ca</sup>	98.70 ± 0.24 <sup>Bb</sup>

\* Aynı sütundaki farklı büyük harfler veya aynı satırdaki farklı küçük harfler istatistiki olarak farklılığı göstermektedir (p<0.05).

Su ortamındaki chlorpyrifosun 2 dakikalık ozonlanmasında, çizelge 4.3'de de görüleceği üzere ortalama % 93.25'lik bir parçalanma meydana gelmiştir ve bu yüksek parçalanma oranı ozon uygulama süresinin arttırılmasını gerektirmemektedir. ANOVA testinde de suda yapılan 5 ve 10 dakikalık ozonlama süreleri arasında bir fark oluşmadığı görülmüştür. Yine istatistiki verilere göre; suda ve pH 6.5'da 5. dakikadan sonra fark görülmezken, ortam pH 5.5 buffer olduğunda her üç sürede de parçalanma miktarları arasında farklılık ortaya çıkmıştır. Su, pH 5.5 ve pH 6.5 ortamlarında yapılan ozonlama uygulaması 10. dakikaya kadar degradasyon üzerine etkili olmuştur. Ancak 10 dakikalık uygulamada su ve pH 6.5 için bu etki ortadan kalkmıştır.



Şekil 4.3 Chlorpyrifosun (10 ppm, 20 mL) farklı sürelerde ozonlanması ile görülen parçalanma

[Pikler büyükten küçüğe doğru sırasıyla kontrol, 2, 5 ve 10 dakika ozon uygulamalarını göstermektedir-  
 $t_R = 16.87$  dak)

10 ppm ve 20 mL'lik kontrol chlorpyrifos çözeltisi ile 2 dakika ozonlanmış test çözeltisi toksisite deneyi için *Daphnia magna*'lara uygulanmış ve hem ozonlu hem de kontrol örneklerinde ölüm oranının yüksek olduğu görülmüştür. Ozonlama süresi 2 dakikayken

bile % 93 gibi gayet yüksek parçalanma oranı elde edilmiş ve denemeler birçok kez tekrarlanarak doğruluğundan emin olunmuştur. Bu sonuç da toksisiteyi düşürebilmek adına ozonlama süresinin arttırılmasının bir fayda sağlamayacağını göstermiştir. Elde edilen veriler ışığında, ozonlama süresinin artmasıyla yeni parçalanma ürünlerinin meydana geldiği ve bu ürün ya da ürünlerin toksik etkisi olabileceği düşüncesi ortaya çıkmıştır. Yapılan araştırmalarda literatürde de bu yönde bir bilgiye rastlanmıştır (Chao ve Casida 1997). Bu durumu netleştirmek için ozonlama süresi kısaltılarak önce 1 dakika ile, sonra da 30 saniye ile aynı deney aynı şartlarda tekrarlanmıştır Velioğlu vd. (2013) tarafından yürütülen çalışmada *Daphnia magna* üzerindeki ozonlanmamış chlorpyrifos (24 h ve 48 h) ve 1 dakika (24 h ve 48 h) ile 30 saniye (24 h ve 48 h) ozonlanmış chlorpyrifosun akut toksik etkileri en iyi ozonlama ve deney süresinin bulunması amaçlanarak çalışılmıştır. Tüm deneyler aynı şartlarda gerçekleştirilmiş ve bireyler deney süresince beslenmemiştir. 1 dakikalık ozonlamada 24. saatte LC<sub>50</sub> 0.525 µg/L değeri tespit edilirken, ozonlanmamış kontrol örneğinin 24. saatteki LC<sub>50</sub> değeri 0.046 µg/L olarak tespit edilmiştir. 24 saatlik deney süreci sonunda ozonlanmamış chlorpyrifos kontrol çözeltisi ile 1 dakika ozonlanmış test çözeltisi kıyaslanmış ve ozonlama işleminin toksisiteyi belirgin ölçüde düşürdüğü ortaya çıkmıştır.

30 saniyelik ozonlamada ise 24 saat deney sürecinde LC<sub>50</sub> değeri 1.089µg/L olarak, ozonlanmamış chlorpyrifosun LC<sub>50</sub> değeri 0.434 µg/L olarak bulunmuştur. Yani 30 saniyelik ozonlamanın bile pestisit çözeltisinde toksisite düşüşünü sağladığı görülmüştür.

Elde edilen bu sonuçlara ek olarak; 1 dakika ozonlanmış chlorpyrifos örnekleri ile 30 saniye ozonlanmış chlorpyrifos örnekleri kıyaslandığında ise, 30 saniyelik uygulamanın toksisiteyi düşürme bakımından daha etkili olduğu belirlenmiştir. Bu sonucu takiben 30 saniye boyunca ozonlanmış chlorpyrifos için en başarılı toksisite azalmasına dayanarak, aynı deney aynı şartlarda 48 saatlik olarak da gerçekleştirilmiştir ve bulunan LC<sub>50</sub> değerleri ile toksisitede yine düşüş olduğu tespit edilmiştir.

24. ve 48. saatteki 30 saniye ozonlanmış chlorpyrifos örnekleri kıyaslandığında; deney süresinin 24. saati daha başarılı sonuç vermiştir. Ozonlanmamış chlorpyrifosta ölen

*Daphnia magna* sayısının ozonlu chlorpyrifosa oranla daha yüksek olduğu açıkça görülmektedir.

Toksisite sıralaması yüksekten düşüğe doğru şu şekilde verilebilir;

-Ozonsuz Chlorpyrifos 24h. LC<sub>50</sub> değeri: **0.046 µg/L**

-Ozonsuz Chlorpyrifos 48h. LC<sub>50</sub> değeri: **0.220 µg/L**

-1 dakika Ozonlu Chlorpyrifos 24h. LC<sub>50</sub> değeri: **0.525 µg/L**

-30 saniye Ozonlu Chlorpyrifos 48h. LC<sub>50</sub> değeri: **1.037 µg/L**

-30 saniye Ozonlu Chlorpyrifos 24h. LC<sub>50</sub> değeri: **1.089µg/L**.

Tüm bu verilerin sonucunda; organofosforlu grubundan olan chlorpyrifos için 30 saniye ozonlama ve süresi 24 saat olarak belirlenmiş uygulama şartları en doğru sonucu vermiştir ve *Daphnia magna* üzerindeki akut toksik etkiyi önemli bir oranda düşürmüştür.

#### **4.4 Farklı Pestisitlerle Yapılan Çalışmalar**

Tez önerisinde belirtilen üç farklı gruba ait üç farklı aktif madde (thiachloprid, chlorpyrifos ve lambda cyhalothrin) ile amaçlanan ozonlama işlemleri gerçekleştirilmiş, tez konusu kapsamında olmamasına rağmen bu uygulamanın toksik etkiyi düşürmesi yönünde yarar sağlayıp sağlamadığının kontrolü için de toksikoloji çalışmaları yapılmıştır. Ozonla pestisitlerin gideriminde farklı gruplardan farklı aktif maddelerin bu uygulamaya nasıl tepki verdiği hakkında fikir sahibi olabilmek için, temin edilebilen birkaç aktif maddede daha aynı uygulamalar yapılmıştır. Çizelge 3.1'de belirtilen çözücüler ile yine aynı çizelgede belirtilen konsantrasyonlarda hazırlanan stok çözeltiler, su ve buffer ortamında 10 ppm ve 20 mL test çözeltileri olarak belirli sürelerde ozonlanmıştır.

Ozonlanan test çözeltilerindeki ve ozonlanmamış kontrol çözeltilerindeki pestisit miktarı, kullanılan aktif maddeye bağlı olarak çizelge 3.1'de belirtilen cihazlarla tespit edilmiştir. Ozonlama sonucunda meydana gelen degradasyon oranları çizelge 4.4'te

verilmiştir.

Çizelge 4.4 Aktif maddelerin (10 ppm, 20 mL) ozon uygulamaları ile azalma düzeyi\* (%)

Aktif Maddenin Adı	Ozonlama Süresi (dak)	Suda	pH 5,5 bufferda	pH 6,5 bufferda
Imidacloprid	10	21.16 ± 0.67 <sup>Aa</sup>	20.38 ± 2.78 <sup>Aa</sup>	31.26 ± 4.65 <sup>Ab</sup>
	15	23.42 ± 0.84 <sup>Aa</sup>	22.95 ± 0.19 <sup>Aa</sup>	37.62 ± 3.57 <sup>Ab</sup>
	30	42.94 ± 4.55 <sup>B</sup>	--	--
Clothianidin	2	88.17 ± 0.06 <sup>Ab</sup>	67.24 ± 6.92 <sup>Aa</sup>	66.32 ± 2.87 <sup>Aa</sup>
	5	98.45 ± 0.02 <sup>Ba</sup>	96.91 ± 0.58 <sup>Ba</sup>	93.12 ± 0.86 <sup>Ba</sup>
	10	99.08 ± 0.02 <sup>Ba</sup>	99.16 ± 0.04 <sup>Ba</sup>	99.16 ± 0.46 <sup>Ba</sup>
Thiamethoxam	2	71.15 ± 1.85 <sup>A</sup>	61.46 ± 1.06 <sup>A</sup>	61.44 ± 0.40 <sup>A</sup>
	5	85.36 ± 0.23 <sup>B</sup>	81.44 ± 0.02 <sup>B</sup>	79.00 ± 0.03 <sup>B</sup>
	10	97.50 ± 0.07 <sup>C</sup>	92.76 ± 0.03 <sup>C</sup>	92.79 ± 0.12 <sup>C</sup>
Fenazaquin	2	91.26 ± 0.61 <sup>Aa</sup>	94.56 ± 0.18 <sup>Aa</sup>	93.67 ± 0.12 <sup>Aa</sup>
	5	93.38 ± 0.21 <sup>Aa</sup>	96.46 ± 0.29 <sup>Aa</sup>	95.70 ± 0.32 <sup>Aa</sup>
Azoxystrobin	2	93.71 ± 0.67 <sup>Ab</sup>	89.76 ± 0.48 <sup>Aa</sup>	95.43 ± 0.21 <sup>Ac</sup>
	5	94.68 ± 0.17 <sup>Aa</sup>	95.02 ± 0.33 <sup>Ba</sup>	97.76 ± 0.15 <sup>Bb</sup>
	10	98.82 ± 0.14 <sup>Ba</sup>	98.19 ± 0.28 <sup>Ca</sup>	99.24 ± 0.04 <sup>Ca</sup>
Acetamiprid	20	0.22 ± 0.01	--	1.28 ± 0.18

\*İstatistiksel değerlendirme, her aktif grup için kendi arasında yapılmıştır. Aynı sütundaki farklı büyük harfler veya aynı satırdaki farklı küçük harfler istatistiki olarak farklılığı göstermektedir (p<0.05).

## 5. SONUÇ

Bu çalışmada, farklı gruplardan olan pestisitlerin üç farklı ortamda değişen sürelerde ozonlanması ile parçalanabilirliği incelenmiştir. Aktif maddenin ozonlanması ile meydana gelen azalmanın su, pH 5.5 ve pH 6.5 ortamlarındaki durumu karşılaştırılmıştır. Ayrıca aktif madde miktarındaki düşüşün toksisitenin de azalması bakımından fayda sağlayıp sağlamadığı *Daphnia magna* kullanılarak yapılan toksisite testleri ile belirlenmiştir. Araştırmadan elde edilen sonuçlar aşağıda maddeler halinde özetlenmiştir.

(1) Aynı grupta bulunan aktif maddelerin ozonlama ile azalma miktarları incelendiğinde, azalmanın aktif maddenin yapısına bağlı olarak değişkenlik gösterdiği tespit edilmiştir. Örneğin neonikotinoid grubunda bulunan thiacloprid, imidacloprid ve acetamiprid ozonla çok az parçalanırken, aynı grupta bulunan clothianidin ve thiamethoxam 2 dakikalık uygulama süresi sonunda bile hedeflenen miktardan daha fazla parçalanmıştır.

(2) Çalışılan aktif maddelere bakıldığında chlorpyrifos, lambda cyhalothrin, fenazaquin, ve azoxystrobinin düşük sürelerde ozonlanmasıyla yüksek oranlarda azalma meydana gelmiştir. Yüksek ozon dozu uygulamaları, ozonun pratikte gıdada kullanımı sırasında gıdanın kalitesini olumsuz etkileyecektir. Bu sebeple, ozonlama süresi ve dolayısıyla dozu en düşük seviyede tutularak yapılabilecek bir uygulama kalıntı düzeyinin düşürülmesinde önemli bir husustur.

(3) Ozonlama ile meydana gelen bu azalmaların aynı zamanda toksisitenin de düşürülmesine etkisinin olduğu, tezde çalışılması öngörülen ve yüksek parçalanma gösteren aktif maddelerden olan lambda cyhalothrin ve chlorpyrifosta yapılan toksisite testleriyle görülmüştür. Ancak chlorpyrifos için farklı bir durum ortaya çıkmıştır. Lambda cyhalothrin için 2 dakikada toksisite düşüşü sağlanmış, buna rağmen chlorpyrifosta 2 dakika ozonlanmış ve ozonlanmamış örnekler arasında toksisitede herhangi bir farklılık görülmemiştir. Bunun üzerine chlorpyrifosun farklı sürelerde



ozonlanmış örnekleriyle testler tekrarlanmış ve 30 saniye ozonlanmış örneğin toksisitesinde düşüş olduğu görülmüştür. Elde edilen tüm bu veriler ışığında, aktif maddenin yapısına bağlı olarak ozonlama sonucunda meydana gelen parçalanma ürünlerinin de toksik olabileceğini göz önüne almak gerekir.

(4) Buffer çözeltiler ile pH'nın sudan farklı olarak 5.5 ya da 6.5'e ayarlanması genel olarak aktif maddenin parçalanması üzerine artış sağlamamıştır.

## KAYNAKLAR

- Achen, M. and Yousef, A.E. 2001. Efficacy of ozone against *Escherichia coli* O157:H7 on apples. *Journal of Food Science*, 66 (9), 1380-1384.
- Alexandre, E.M.C., Brandão, T.R.S. and Silva, C.L.M. 2011. Modelling microbial load reduction in foods due to ozone impact. *Procedia Food Science* 1, 836-841.
- Anonim. 1999. *Daphnia magna* Straus'un (Cladocera, Crustacea) hareketliliğinin engellemesinin (inhibisyonu) tayini-akut zehirlilik deneyi. Su Kalitesi, TS 6050 EN ISO 6341, Türk Standartları Enstitüsü.
- Anonymous. 2016. Material Safety Data Sheet. Web Sitesi: <http://www.sciencelab.com/msds.php?msdsId=9927347> ve <http://www.sciencelab.com/msds.php?msdsId=9923955>, Erişim Tarihi: 03.11.2016.
- Arslan-Alaton, I. 2003. The effect of pre-ozonation on the biocompatibility of reactive dye hydrolysates. *Chemosphere*, 51 (9), 825–833.
- Ayaz, A. ve Yurttagül, M. 2012. Besinlerdeki toksik öğeler-II. Sağlık Bakanlığı, Yayın No: 727. İkinci Basım. 40 s., Ankara.
- Beddington, J. 2010. Food security: contributions from science to a new and greener revolution. *Philosophical Transactions of the Royal Society B Biological Sciences*, 365, 61–71.
- Benitez, F.J., Acero, J.L. and Real, F.J. 2002. Degradation of carbofuran by using ozone UV radiation and advanced oxidation process. *Journal of Hazardous Materials*, 89, 51-65.
- Bidari, A., Ganjali, M.R., Norouzi, P., Hosseini, M.R.M. and Assadi, Y. 2011. Sample preparation method for the analysis of some organophosphorus pesticides residues in tomato by ultrasound-assisted solvent extraction followed by dispersive liquid-liquid microextraction. *Food Chemistry*, 126, 1840-1844.
- Bourgin, M., Violleau, F., Debrauwer, L. and Albet, J. 2011. Ozonation of imidacloprid in aqueous solutions: Reaction monitoring and identification of degradation products. *Journal of Hazardous Materials*, 190, 60-68.
- Bourgin, M., Albet, J., and Violleau, F. 2013. Study of the degradation of pesticides on loaded seeds by ozonation. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 1, 1004-1012.
- Broséus, R., Vincent, S., Aboufadi, K., Daneshvar, A., Sauvé, S., Barbeau, B. And Prévost, M. 2009. Ozone oxidation of pharmaceuticals, endocrine disruptors and pesticides during drinking water treatment. *Water Research*, 43 (18); 4707-4717.

- Burrows, H.D., Canle, L.M., Santaballa, J.A., Steenken, S. 2002. Reaction pathways and mechanisms of photodegradation of pesticides, *Journal of Photochemistry*, 67, 71-108.
- Chao, S.L. and Casida, J.E. 1997. Interaction of imidacloprid metabolites and analogs with the nicotinic acetylcholine receptor of mouse brain in relation to toxicity, *Pesticide Biochemistry and Physiology*, 58, 77–88.
- Chelme-Ayala, P., El-Din, M.G., Smith, D.W. and Adams, C.D. 2011. Oxidation kinetics of two pesticides in natural waters by ozonation and ozone combined with hydrogen peroxide. *Water Research*, 45(8), 2517-2526.
- 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.
- Chowdhury, M.A.Z., Fakhruddin, A.N.M., Islam, M.N., Moniruzzaman, M., Gan, S.H. and Alam, M.K. 2013. Detection of the residues of nineteen pesticides in fresh vegetable samples using gas chromatography–mass spectrometry. *Food Control*, 34, 457–465.
- Costerton, J.W., Geesey, G.G., Lewandowski, Z. and Flemming, H.C. 1994. *Biofouling and biocorrosion in industrial water systems*. Lewis Publishers, Boca Raton, USA, 297p.
- Cunha, S.C., Lehotay, S.J., Mastovska, K., Fernandes, J.O., Beatriz, M. and Oliveira, P.P. 2010. Sample preparation approaches for the analysis of pesticide residues in olives and olive oils, In: *Olives and olive oil in health and disease prevention*. Preedy, V.R. and Watson, R.R. (eds.), Elsevier Inc., 653-666, USA.
- Çömelekoğlu, Ü., Mazmancı, B. ve Arpacı. A. 2000. Pestisitlerin Kronik Etkisine Maruz Kalan Tarım İşçilerinde Karaciğer Fonksiyonlarının İncelenmesi. *Turkish Journal of Biology*, 24, 461–466.
- Damalas, C.A. and Eleftherohorinos, I.G. 2011. Pesticide exposure, safety issues and risk assessment indicators. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 8, 1402-1419.
- Delen, N. 2002. Türkiye’de tarım ilacı kullanımı ve sorunları. *Tarımsal Araştırma Yayın ve Eğitim Koordinasyonu, 2002 Yılı Tarla Bitkileri Grubu Bilgi Alışveriş Toplantısı Bildirileri*, No:109, (233-247); Menemen, İzmir.
- Derco, J., Dudáš, J., Valičková, M., Šimovičová, K. ve Kecskés, J. 2015. Removal of micropollutants by ozone based processes. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 94, 78-84.
- Dömötörova, M. and Matisova, E. 2008. Fast gas chromatography for pesticide residues analysis. *Journal of Chromatography A*, 1207, 1-16.

- Echols, J.T. and Mayne, S.T. 1990. Cooling tower management using ozone instead of multichemicals. *ASHRAE Journal*, 32, 34–38.
- Fenoll, J., Hellin, P., Martinez, C.M., Miguel, M. and Flores, P. 2007. Multiresidue method for analysis of pesticides in pepper and tomato by gas chromatography with nitrogen-phosphorus detection. *Food Chemistry*, 105, 711-719.
- Fisher, M. C., Henk, D. A., Briggs, C. J., Brownstein, J. S., Madoff, L. C., McCraw, S. L. and Gurr, S. J. 2012. Emerging fungal threats to animal, plant and ecosystem health. *Nature*, 484, 186–194.
- Gabler, F.M., Smilanick, J.L., Mansour, M.F. and Karaca, H. 2010. Influence of fumigation with high concentrations of ozone gas on postharvest gray mold and fungicide residues on table grapes. *Postharvest Biology and Technology*, 55, 85–90.
- Gogate, P.R. and Pandit, A.B. 2004. A review of imperative technologies for wastewater treatment I: oxidation technologies at ambient conditions. *Advances in Environmental Research*, 8, 501–551.
- Gonzalez-Rodriguez, R.M., Rial-Otero, R., Cancho-Grande, B. and Simal-Gandara, J. 2008. Determination of 23 pesticide residues in leafy vegetable using gas chromatography-ion trap mass spectrometry and analyte protectants. *Journal of Chromatography A*, 1196-1197, 100-109.
- Guan, H., Brewer, W.E., Garris, S.T. and Morgan, S.L. 2010. Disposable pipette extraction for the analysis of pesticides in fruit and vegetables using gas chromatography/mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 1217 (12); 1867–1874.
- Guten, U.V. 2003. Ozonation of drinking water: part I. Oxidation kinetics and products formation. *Water Research*, 37 (7), 1443–1467.
- Guzel-Seydim, Z., Bever Jr., P. I. and Grene, A.K. 2004a. Efficacy of ozone to reduce bacterial populations in the presence of food components. *Food Microbiology*, 21, 475-479.
- Guzel-Seydim, Z., Grene, A.K. and Seydim, A.C. 2004b. Use of Ozone in the Food Industry. *Lebensm. Wiss. u.-Technol.*, 37, 453-460.
- Heijman, S. G. and Hopman, R. 1999. Activated carbon filtration in drinking water production: model prediction and new concepts. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 151, 303-310.
- Hercegova, A., Dömötörova, M. and Matisova, E. 2007. Sample preparation methods in the analysis of pesticide residues in baby food with subsequent

- chromatographic determination. *Journal of Chromatography A*, 1153(1-2), 54-73.
- Hoigné, I., Bader, H. 1983. Rate constants of reactions of ozone with organic and inorganic compounds in water Non-dissociating organic compounds. *Water Research*, 17, 173–183.
- Hu, J., Morita, T., Magara, Y. and Aizawa, T. 2000. Evaluation of reactivity of pesticides with ozone in water using the energies of frontier molecular orbitals. *Water Research*, 34 (8), 2215-2222.
- Ikehata, K. and Gamal El-Din, M. 2005a. Aqueous pesticide degradation by ozonation and ozone-based advanced oxidation processes: a review( Part I). *Ozone Science and Engineering* 27, 83–114.
- Ikehata, K. and Gamal El-Din, M. 2005b. Aqueous pesticide degradation by ozonation and ozone-based advanced oxidation processes: a review( Part II). *Ozone Science and Engineering*, 27, 173-202.
- Ikehata, K. and Gamal El-Din, M. 2006. Aqueous pesticide degradation by hydrogen peroxide/ultraviolet irradiation and Fenton-type advanced oxidation processes: a review. *Journal of Environmental Engineering Science*. 5, 81–135.
- Ikeura, H., Kobayashi, F. and Tamaki, M. 2011. Removal of residual pesticides in vegetables using ozone microbubbles. *Journal of Hazardous Materials*, 186(1); 956–959.
- Ikeura, H., Hamasaki, S. and Tamaki, M. 2013. Effects of ozone microbubble treatment on removal of residual pesticides and quality of persimmon leaves. *Food Chemistry*, 138, 366-371.
- Karaca, H., Walse, S.S. and Smilanick, J.L. 2012. Effect of continuous 0.3  $\mu\text{L/L}$  gaseous ozone exposure on fungicide residues on table grape berries. *Postharvest Biology and Technology*, 64(1), 154-159.
- Kells, S.A., Mason, L.J., Maier, D.E. and Woloshuk, C.P. 2001. Efficacy and fumigation characteristics of ozone in stored maize. *Journal of Stored Products Research*, 37, 371–382.
- Kırış, S. 2011. Zeytin ve Zeytinyağında Pestisit Kalıntılarının Ozonla Giderimi. Doktora tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı. 124 s., Ankara.
- Kiris, S. and Velioglu, Y.S. 2016. Reduction in pesticide residue levels in olives ozonated and tap water treatments and their transfer into olive oil. *Food Additives and Contaminants*, 33(1), 128-136.
- Kim, J.G., Yousef, A.E. and Dave, S. 1999. Application of ozone for enhancing the

- microbiological safety and quality of foods: A review. *Journal of Food Protection*, 62, 1071–1087.
- Kim, J.G. and Yousef, A.E. 2000. Inactivation kinetics of foodborne Spoilage and pathogenic bacteria by ozone. *Journal of Food Science*, 65 (3), 521-528.
- Kogelschatz, U. 1988. Advanced ozone generation, In: *Process technologies for water treatment*. S. Stucki (ed.), Plenum Publishers, 87–120, New York..
- Kouloumbos, V. N., Tsipi, D. F., Hiskia, A. E., Nicolic, D. and van Breeman, R. B. 2003. Identification photocatalytic degradation products of diazinon on TiO<sub>2</sub> aqueous suspensions using GC/MS/MS and LC/MS with quadrupole time-of-flight mass spectrometry. *Journal of the American Society for Mass Spectrometry*, 14, 803-817.
- 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 chloropyrifos ethyl, tetradifon, and chlorothalonil pesticide residues from citrus by using ozone. *Journal of Hazardous Materials*, 241-242, 287-300.
- Laetz, C. A., Baldwin, D. H., Collier, T. K., Hebert, V., Stark, J. D. and Scholz, N. L. 2009. The synergistic toxicity of pesticide mixtures: implications for risk assessment and the conservation of endangered pacific salmon. *Environmental Health Perspectives*, 117, 348-353.
- Legeron, J.P. 1982. Utilization of ozone in swimming pools, In: *Ozonation manual for water and wastewater treatment*. Masschelein, W.J (ed.), Wiley-Interscience, 243–247, New York.
- Li, P. and Tsuge, H. 2006. Ozone transfer in a new gas-induced contactor with microbubbles. *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 39, 1213-1220.
- Liangji, X. 1999. Use of ozone to improve the safety of fresh fruits and vegetables. *Food Technology*, 53, 58–61.
- Liu, Y. H., Liu, Y., Chen, Z. S., Lian, J., Huang, X. and Chung, Y. C. 2004. Purification and characterization of a novel organophosphorus pesticide hydrolase from penicillium lilacimum PB303. *Enzyme and Microbia Technology*, 34, 297-303.
- Ma, J. and Graham, N.J.D. 2000. Degradation of atrazine by manganese-catalysed ozonation-influence of radical scavenges. *Water Research*, 34, 3822-3828.

- Mahapatra, A.K., Muthukumarappan, K. and Julson, J.L. 2005. Applications of ozone, bacteriocins, and irradiation in food processing: a review. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 45, 447–461.
- Manley, T.C. and Niegowski, S.J. 1967. Ozone, In: *Encyclopedia of Chemical Technology*. John Wiley & Sons Inc., Second Edition, 14, 410-432, New York.
- 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 rat liver epithelial cell lines. *Chemosphere*, 44, 457465.
- McDonough, M.X., Mason, L.J. and Woloshuk, C.P. 2011. Susceptibility of stored product insects to high concentrations of ozone at different exposure intervals. *Journal of Stored Products Research*, 47 (4), 306–310.
- Mansour, M., Feicht, E.A., Behechti, A., Schramm, K. W., and Kettrup, A. 1999. Determination photostability of selected agrochemicals in water and soil. *Chemosphere*, 39(4), 575-585.
- Morsünbül, T., Solmaz, S.K.A., Azak, H. ve Üstün, G.E. 2010. Pestisit gideriminde Fenton proseslerinin kullanımına yönelik bir envanter çalışması. *Uludağ Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 15 (1), 179-194.
- Mostafalou, S. and Abdollahi, M. 2013. Pesticides and human chronic diseases: Evidences, mechanisms, and perspectives. *Toxicology and Applied Pharmacology*, 268, 157–177.
- Nieto, L.M., Hodaifa, G. and Casanova, M.S. 2009. Elimination of pesticides residues from virgin olive oil by ultraviolet light: Preliminary results. *Journal of Hazardous Materials*, 168, 555-559.
- Ong, K.C., Cash, J.N., Zabik, M.J., Siddiq, M. and Jones, A.L. 1996. Chlorine and ozone washes for pesticide removal from apples and processed apple sauce. *Food Chemistry*, 55(2), 153-160.
- Ölmez, H. and Yesilçimen Akbaş, M. 2009. Optimization of ozone treatment of fresh-cut green leaf lettuce. *Journal of Food Engineering*, 90 (4), 487–494.
- Palou, L., Usall, J., Munoz, J.A., Smilanick, J.L. and Vinas, I. 2002. Hot water, sodium carbonate, and sodium bicarbonate for the control of postharvest green and blue moulds of clementine mandarins. *Postharvest Biology and Technology*, 24, 93-96.
- Pascual, A., Llorca, I. and Canut, A. 2007. Use of ozone in food industries for reducing the environmental impact of cleaning and disinfection activities. *Trends in Food Science and Technology*, 18, S29-S35.

- Rahman, S. 2013. Pesticide consumption and productivity and the potential of IPM in Bangladesh. *Science of the Total Environment*, 445, 48–56.
- Rice, R.G., Robson, C.M., Miller, G.W. and Hill, A.G. 1981. Uses of ozone in drinking water treatment. *Journal of the American Water Works Association*, 73 (1), 44–57.
- Rodríguez, S.M. 2009. Innovative Processes and Practices for Wastewater Treatment and Re-use in the Mediterranean Region. *Proceedings from Inno-Med Conference*, 8–9 October 2009, (18–22); Chirona, Spain.
- Romero-Gonzalez, R., Frenich, A.G. and Vidal, J.L.M. 2008. Multiresidue method for fast determination of pesticides in fruit juices by ultra performance liquid chromatography coupled to tandem mass spectrometry. *Talanta*, 76, 211-225.
- Ruan, R., Liu, Z., Deng, S., Lin, X., Yu, F., Li, Y. and Chen, P.L. 2014. Removal of pesticides residues in produce with ozonated water wash. *CIGR International Conference*, 16 - 19 September 2014, (1-6); Beijing, China.
- Salama, A.K. and Osman, K.A. 2013. Remediation of pesticide-polluted water using ozonation as a safe method. *Global Journal of Human Social Science (B)*, 13(2), 10-18.
- Savi, G.D., Piacentini, K.C. and Scussel, V.M. 2015. Reduction in residues of deltamethrin and fenitrothion on stored wheat grains by ozone gas. *Journal of Stored Products Research*, 61, 65-69.
- Schneider, W. 1982. Ozonization of bottled water, In: *Ozonation manual for water and wastewater treatment*. Masschelein, W.J (ed.), Wiley-Interscience, 259–261, New York.
- Selma, M.V., Ibanez, A.M., Allende, A., Cantwell, M. and Suslow, T. 2008. Effect of gaseous ozone and hot water on microbial and sensory quality of cantaloupe and potential transference of *Escherichia coli* O157:H7 during cutting. *Food Microbiology*, 25, 162–168.
- Strittmatter, R.J., Yang, B. and Johnson, D.A. 1996. Ozone application for cooling tower water. *ASHRAE Journal*, 38, 27–34.
- Tort, N., Öztürk, İ. ve Tosun, N. 2004. Fungisit uygulamalarının domates (*Lycopersicon esculentum* Mill.)’in anatomik yapısı ve fizyolojisi üzerine etkisi. *Ege Üniv. Ziraat Fak. Dergisi*, 41 (2), 111-122.
- Van Boxtael, S., Habib, I., Jacxsens, L., De Vocht, M., Baert, L., Van De Perre, E., Rajkovic, A., Lopez-Galvez, F., Sampers, I., Spanoghe, P., De Meulenaer, B. and Uyttendaele, M. 2013. Food safety issues in fresh produce: Bacterial pathogens, viruses and pesticide residues indicated



as major concerns by stakeholders in the fresh produce chain. *Food Control*, 32 (1), 190-197.

- Vidal, J.L.M., Plaza-Bolanos, P., Romero-Gonzalez, R. and Frenich, A.G. 2009. Determination of pesticide transformation products: A review of extraction and detection methods. *Journal of Chromatography A*, 1219, 6767-6788.
- Videla, H.A., Viera, M.R. and Guiamet, P.S. 1995. Using ozone to control biofilms. *Material Performance*, 34, 40-44.
- Velioğlu, Y.S., Altındağ, A., Aksu, P. ve Cönger, E. 2013. Pestisit kalıntılarının ozonla azaltılması üzerine bir araştırma. TÜBİTAK Proje No:110O201; Ankara.
- Ward, D.B., Tizaoui, C. and Slater, M.J. 2003. Ozone-loaded solvents for use in water treatment. *Ozone Science and Engineering*, 25(6), 485-495.
- Wang, Q. Q. and Lemley, A. T. 2002. Oxidation of diazinon by anodic fenton treatment. *Water Research*, 36(13), 3237-3244.
- Weiss, L.R. and Orzel, R.A. 1967. Some comparative toxicologic and pharmacologic effects of dimethyl sulfoxide as a pesticide solvent. *Toxicology and Applied Pharmacology*, 11(3), 546-557.
- Whangchai, K., Uthaibutra, J., Phiyanalinmat, S. Pengphol, S. and Nomura, N. 2011. Effect of ozone treatment on the reduction of chlorpyrifos residues in fresh lychee fruits. *Ozone: Science & Engineering*, 33, 232-235.
- Wilson, C. and Tisdell, C. 2001. Why farmers continue to use pesticides despite environmental, health and sustainability costs. *Ecological Economics*, 39, 449-462.
- Winter, C.K. 2012. Pesticide residues in imported, organic, and “Suspect” fruits and vegetables. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 60 (18); 4425–4429.
- Wu, J.G., Luan, T.G., Lan, C.Y., Lo, T.W.H. and Chan, G.Y.S. 2007a. 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.
- Wu, J.G., Luan, T.G., Lan, C.Y., Lo, T.W.H. and Chan, G.Y.S. 2007b. Removal of residual pesticides on vegetable using ozonated water. *Food Control*, 18, 466-472.

- Xu, L. 1999. Use of ozone to improve the safety of fresh fruits and vegetables. *Food Technology*, 53(10), 58-63.
- Yao, C.C.D. and Haag, W.R. 1991. Rate constants for direct reactions of ozone with several drinking water contaminants. *Water Research*, 25, 761-773.
- Yargeau, V. and Leclair, C. 2008. Impact of operating conditions on decomposition of antibiotics during ozonation: a review. *Ozone Science and Engineering*, 30 (3), 175–188.

EK 1 *Daphnia magna*



## ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Yeşim KÖLÜK TATLI

Doğum Yeri : Malatya

Doğum Tarihi : 04.07.1987

Medeni Hali : Evli

Yabancı Dili : İngilizce

### Eğitim Durumu

Lise : Özel Turgut Özal Lisesi (2001-2004)

Lisans : Ankara Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Gıda Mühendisliği  
(2004-2009)

Yüksek Lisans : Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Gıda Mühendisliği  
Anabilim Dalı (Aralık 2016)

### Çalıştığı Kurum

Kadıköy İlçe Gıda, Tarım ve Hayvancılık Müdürlüğü (2012'den itibaren).

### Yayınları

Ergen-Fikirdesici, Ş., Velioglu, Y.S., Koluk, Y. and Conger, E. 2014. Does ozone treatment reduce azoxystrobin toxicity? International Conference of Young Scientists Advances in Botany and Ecology, 9-12 September 2014, Uman, Ukrayna. (sözlü sunum).

Kölük, Y., Velioglu, Y.S. 2011. Pestisitlerin gideriminde oksidanların kullanımı. Akademik Gıda, 9(1), 12-22.