

**ALMAN TİPİ LAHANA TURŞUSU FERMANTASYONU  
SIRASINDA BAZI İNSEKTİSİTLERİN DEĞİŞİMİNİN  
İNCELENMESİ**

**Büşra MADEN**



T.C.  
BURSA ULUDAĞ ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ALMAN TİPİ LAHANA TURŞUSU FERMANTASYONU SIRASINDA BAZI  
İNSEKTİSİTLERİN DEĞİŞİMİNİN İNCELENMESİ

**Büşra MADEN**  
0000-0002-0176-3435

Doç. Dr. Ayşegül KUMRAL  
(Danışman)

YÜKSEK LİSANS  
GIDA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

BURSA – 2020  
**Her Hakkı Saklıdır.**

## TEZ ONAYI

Büşra MADEN tarafından hazırlanan "ALMAN TİPİ LAHANA TURŞUSU FERMANTASYONU SIRASINDA BAZI İNSEKTİSİTLERİN DEĞİŞİMİNİN İNCELENMESİ" adlı tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Bursa Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

**Danışman** : Doç. Dr. Ayşegül KUMRAL

**Başkan** : Doç. Dr. Ayşegül KUMRAL  
0000-0002-3550-7181  
Bursa Uludağ Üniversitesi,  
Ziraat Fakültesi,  
Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı

İmza

**Üye** : Prof. Dr. Nurcan DEĞİRMENCİOĞLU  
0000-0002-1186-3106  
Bandırma Onyediy Eylül Üniversitesi,  
Bandırma Meslek Yüksekokulu,  
Gıda İşleme Bölümü

İmza

**Üye** : Dr. Öğr. Üyesi Perihan YOLCI ÖMEROĞLU  
0000-0001-8254-3401  
Bursa Uludağ Üniversitesi,  
Ziraat Fakültesi,  
Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı

İmza

Yukarıdaki sonucu onaylarım

Prof. Dr. Hüseyin Aksel EREN  
Enstitü Müdürü  
06/08/2020

**B.U.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmasında;**

- tez içindeki bütün bilgi ve belgeleri akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- görsel, işitsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçları bilimsel ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda ilgili eserlere bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunduğumu,
- atıfta bulunduğum eserlerin tümünü kaynak olarak gösterdiğimi,
- kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapmadığımı,
- ve bu tezin herhangi bir bölümünü bu üniversite veya başka bir üniversitede başka bir tez çalışması olarak sunmadığımı

**beyan ederim.**



06/08/2020

**Büşra MADEN**

## ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

### ALMAN TİPİ LAHANA TURŞUSU FERMANTASYONU SIRASINDA BAZI İNSEKTİSİTLERİN DEĞİŞİMİNİN İNCELENMESİ

**BÜŞRA MADEN**

Bursa Uludağ Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı

**Danışman:** Doç. Dr. Ayşegül KUMRAL

Bu çalışmanın amacı, tarımsal üretim aşamasında lahanalarda zararlı güvelerin mücadelesi için kullanılan Türkiye’de ruhsatlı üç insektisit kalıntılarını lahana turşusu örneklerinde 14 günlük fermentasyon süresi boyunca izlemektir. Bu çalışmanın hipotezi, "Lahana turşusu üretmek için uygulanan farklı fermentasyon süreçlerinin lahanada bulunan insektisit kalıntılarının parçalama sürecini etkileyebileceği" yönünde oluşturulmuştur. Bu amaçla, lambda-cyhalothrin, malathion ve chlorpyrifos-methyl ile kirletilmiş taze lahana yaprakları, Alman tipi lahana turşusu olarak hazırlanarak, ortama starter ilave (*Lactobacillus plantarum*’un 112 suşu) ederek veya startersiz (doğal-spontan) olarak fermentasyona tabi tutulmuştur. İnsektisit parçalanma süreçlerinde fermentasyonun etkisini ortaya koymak amacıyla yine aynı insektisitlerle kirletilmiş ve işlem görmeden taze bir şekilde vakumlanmış lahana yaprakları kontrol grubu olarak kullanılmıştır. Fermentasyon süresi boyunca lahana turşusu örneklerinde pH, asitlik ve tuz değişimi ile mikrobiyal gelişme periyodik olarak izlenmiştir. Aynı günlerde kontrol grubu ve turşu örneklerinin insektisit kalıntıları LC-MS-MS cihazı kullanılarak tespit edilmiştir. Chlorpyrifos-methyl ve malathion ile kirletildikten 14 gün sonra, bu insektisitlerin parçalanma oranı kontrol örneklerinde sırasıyla %69 ve %98 iken; starterli ve doğal fermente lahana turşusularında bu oran sırasıyla %12 ve %59, %31 ve %34 olarak tespit edilmiştir. Lambda-cyhalothrin ile kirletilen tüm muamele ve kontrol örneklerinde %13-19 oranında bir azalma görülürken, bu azalma oranı istatistiki anlamda önemli bulunmamıştır. Ayrıca, lahana turşusu fermentasyonu sırasında laktik asit bakterisi varlığının pH düşüşünü hızlandırdığı ( $\leq 4$ ) ve buna bağlı olarak malathion ve chlorpyrifos-methyl parçalanmasının yavaşladığı görülmüştür. Bunlara ek olarak, aynı fermentasyon koşullarında farklı insektisitlerin farklı stabilite özellikleri gösterdiği belirlenmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** fermentasyon, insektisitler, lahana, laktik asit bakterisi, mayalar, parçalanma

**2020, viii + 56 sayfa.**

## ABSTRACT

MSc Thesis

### A RESEARCH ON THE CHANGES OF SOME INSECTICIDES DURING SAUERKRAUT FERMENTATION

**Büşra MADEN**

Bursa Uludağ University  
Graduate School of Natural and Applied Sciences  
Department of Food Engineering

**Supervisor:** Doç. Dr. Ayşegül KUMRAL

The aim of this study was to monitor the degradation of three insecticides licensed for the control of cabbage moths during the 14-day fermentation period of sauerkraut samples. The hypothesis of this study is that the different sauerkraut fermentation processes could affect the degradation process of the insecticides. For this purpose, the fresh cabbage leaves polluted with (lambda-cyhalothrin, malathion and chlorpyrifos-methyl) were left for fermentation with and without (natural) starter addition (*Lactobacillus plantarum* 112), and vacuum packed as control under laboratory conditions. The pH, total acidity and salt values and microbial growth were periodically monitored in sauerkraut samples during the fermentation period. In same days, the insecticide residues were detected in control and treatment samples with LC-MS-MS. In control samples, the degradation of chlorpyrifos-methyl and malathion were higher with rates of 69 and 98%, respectively, compared with the sauerkraut samples (12 and 59%; 31 and 34%, respectively) 14 days after the insecticide pollution. At the end of fermentation (14 d), no significant reduction in lambda-cyhalothrin was detected in both treatments and control (13-19% reduction). The current study demonstrated that the presence of the lactic acid bacteria in the sauerkraut fermentation accelerated pH decline ( $\leq 4.0$ ) and these fermentation conditions decelerated the degradation of malathion and chlorpyrifos-methyl. The results showed that, the stability of different insecticides varied during same fermentation processes.

**Keywords** fermentation, insecticides, cabbage, lactic acid bacteria, yeasts, degradation

**2020, viii + 56 pages.**

## TEŞEKKÜR

Tez çalıőmam sűresince ilminden ve tecrűbesinden faydalandıđım, naif kiőiliđi ve ahlaki deđerleriyle örnek aldıđım, kendisi ile çalıőırken her cevabından bilgi edindiđim, tűm olumsuzluklara karőı pozitif bakmayı öđrendiđim, eđitimi sırasında göstermiő olduđu sabır ve műsamahadan dolayı deđerli hocam, danıőmanım Sayın Doç. Dr. Ayőegűl KUMRAL' a teőekkűrlerimi sunarım.

Çalıőmamda bana destek olan, fikirleriyle beni destekleyen, takıldığım konularda beni aydınlatan, tecrűbesini ve çalıőma performansını benden esirgemeyen değerli hocam Sayın Prof. Dr. Nabi Alper KUMRAL' a teőekkűrlerimi sunarım.

Laboratuar çalıőmalarım esnasında bana destek olan, muhabbeti ve samimi davranıőları ile beni yalnız bırakmayan ekip arkadaőım Buse ARTIK' a teőekkűr ederim.

Pestisit analizlerinde yardımcı olan Ziraat Yűksek Műh. Gűlden HAZARHUN ve Yűk. Ziraat Műh. Ayőenur KOLCU'ya ayrıca teőekkűr ederim.

Benim bugűnlere gelmeme vesile olan, her anımda arkamda duran, fikirlerimin arkasında durup beni destekleyen, iyi gűnűmde ktű gűnűmde sırtımı yasladıđım, eđitim ve đretim hayatımın baőkahramanları baőtta babam Seyfeddin MADEN olmak űzere annem Hamide MADEN'e, kardeőlerim Esad MADEN ve Rumeysanur MADEN'e sonsuz teőekkűrlerimi borç bilirim.

**Bűőra MADEN**  
**06/08/2020**

## İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ .....	v
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ .....	viii
1. GİRİŞ.....	1
2. KAYNAK ARAŞTIRMASI .....	7
3. MATERYAL VE YÖNTEM .....	22
3.1. Materyal .....	22
3.1.1. Kimyasallar ve reaktifler.....	22
3.1.2. Denemede kullanılan starter kültür .....	23
3.1.3. Denemede kullanılan starter kültürün çoğaltılması.....	23
3.2. Yöntem.....	24
3.2.1. Taze lahanaların insektisitlerle kirletilmesi .....	24
3.2.2. Lahana turşularının hazırlanması ve deney tasarımı.....	24
3.2.3. Mikrobiyal gelişmenin izlenmesi.....	26
3.2.4. Lahana turşularında toplam asitlik tayini, pH analizi ve tuz tayini.....	28
3.2.6. LC-MS-MS analizi.....	30
3.2.7. İstatistik analiz .....	31
4. BULGULAR.....	32
4.1. İsektisit kalıntısı .....	32
4.2. Mikrobiyal değişim .....	33
4.3. pH değişimi .....	36
4.4. Toplam asitlik değişimi.....	38
4.5. Tuz değişimi.....	39
5. TARTIŞMA ve SONUÇ .....	40
KAYNAKLAR .....	45
ÖZGEÇMİŞ .....	56



## SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler	Açıklamalar
°C	Santigrat derece
β	Beta
γ	Gama
μg	Mikrogram
μm	Mikrometre
AgNO <sub>3</sub>	Gümüş Nitrat
Ca	Kalsiyum
<i>F</i>	Dağılım İstatistik Değeri
g	Gram
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Hidrojen Peroksit
mg	Miligram
nM	Nanometre
K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Potasyum Kromat
K	Potasyum
KCl	Potasyum Klorür
kg	Kilogram
kob	Koloni Oluşturan Birim
K-Na Tartarat	Potasyum-Sodyum Tartarat
L	Litre
Log	Logaritma
Mg	Magnezyum
Na	Sodyum
NaCl	Sodyum Klorür
NaOH	Sodyum Hidroksit
<i>P</i>	İstatistik Anlamda Fark
ppm	Milyonda Bir
Rpm	Dakikada Devir Sayısı
R <sup>2</sup>	Korelasyon Katsayısı

<b>Kısaltmalar</b>	<b>Açıklama</b>
C	Vakumlu, Taze Lahana Yaprakları (Kontrol)
CAC	Kodeks Alimentarius Komisyonu
CM	Chlorpyriphos Metil
DNA	Deoksiribonükleik Asit
DNS	Dinitrosalisilik
DRBC	Dichloran Rose Bengal Chloramphenical
DT	Yarılanma Ömrü
ENB	Enterobakteri
EPA	Çevre Koruma Ajansı
EPN	O-Etil O-4-Nitrofenil Fenilfosfonotioat
ESI	Elektrosprey İyonizasyon
FAO	Birleşmiş Milletler Gıda Ve Tarım Organizasyonu
FTS	Fizyolojik Tuzlu Su
GAP	Good Agricultural Practices-İyi Tarım Uygulamaları
GC	Gaz Kromatografisi
HPLC	High Performance Liquid Chromatography (Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi)
QuEChERS	Hızlı, Kolay, Ucuz, Etkili, Sağlam Ve Güvenli
LAB	Laktik Asit Bakterisi
LC	Lambda-Cyhalothrin
LC-MS-MS	Liquid Chromatography / Mass Spectrometry Sıvı Kromatografisi / Kütle Spektrometresi
LD	Öldürücü Doz
LODs	Cihaz Tespit Sınırları
LOQs	Metot Tespit Sınırları
LS	<i>L. plantarum</i> 112 Suşu ile İlaveli Lahana Turşusu
MAB	Mezofilik Aerobik Bakteriler
ML	Malathion
MANOVA	Tekrarlı Ölçüm Varyans Analizi
MRL	Maksimum Kalıntı Limiti
MRS	De Man, Rogosa ve Sharpe
MRM	Çoklu Reaksiyon İzleme
MS	Kütle Spektrometresine
NEO	Neonikotinoid
NS	Doğal Lahana Turşusu
OP	Organik Fosforlu Pestisitler
PCA	Plate Count Agar
pH	Asitlik-Bazlık Derecesini Gösteren Birim
PHI	Preharvest İnterval
PSA	QuEChERS Dispersif Kit
p-DDT	Diklor Difenil Trikloroethan
rRNA	Ribozomal Ribonükleik Asit
SP	Sentetik Piretroid
VRBD	Violet Red Bile Dextrose
WHO	Dünya Sağlık Örgütü

## ŞEKİLLER DİZİNİ

### Sayfa

Şekil 3.1. Denemelerde kullanılan ticari insektisit formülasyonları (a) malathion, (b) chlorpyrifos-methyl, (c) lambda-cyhalothrin... ..	22
Şekil 3.2. İnsektisitlerin dozlarının ayarlanma aşaması.....	24
Şekil 3.3. Kontrol grubu olarak vakumlanan lahana yaprakları.....	25
Şekil 3.4. Alman tipi lahana turşusu hazırlama aşamaları. ....	25
Şekil 3.5. Mikrobiyal ekim aşamaları. ....	26
Şekil 3.6. pH ölçümlerinin yapıldığı ph metre.....	28
Şekil 3.8. İnsektisit ekstrasyon ve analiz aşamaları. ....	31
Şekil 4.1.Malathion (ML), chlorpyrifos-methyl (CM) ve lambda-cyhalothrin (LC) varlığında ve yokluğunda farklı lahana turşusu örneklerinde mikrobik aktivite: <i>L. plantarum</i> 112 (LS) ile lahana turşusu ve doğal fermente lahana turşusu (NS).....	35
Şekil 4.2.Malathion (ML) chlorpyrifos-methyl (CM) ve lambda-cyhalothrin (LC) varlığında ve yokluğunda farklı lahana örneklerinde pH değişiklikleri: Doğal fermente lahana turşusu (NS); <i>L. plantarum</i> 112 (LS) ile lahana turşusu; vakumlu lahana yaprakları (C). ....	37

## ÇİZELGELER DİZİNİ

### Sayfa

Çizelge 3.1. De Man, Rogosa ve Sharpe (MRS) sıvı besiyerinin kompozisyonu (g/L).....	23
Çizelge 3.2. Deneysel tasarım, muameleler ve koşullar .....	25
Çizelge 3.3. Violet Red Bile Dextrose (VRBD) Agar bileşenleri.....	27
Çizelge 3.4. Dichloran Rose Bengal Chloramphenical (DRBC) Agar besiyeri .....	27
Çizelge 4.1. Muameleler sırasında malathion, chlorpyrifos-methyl ve lambda-cyhalothrin konsantrasyon değişimleri.....	33
Çizelge 4.2. Toplam asitlik değişimleri. ....	38
Çizelge 4.3. Tuz değişimi .....	39

## 1. GİRİŞ

Beyaz lahana (*Brassica oleracea* L. var. *capitata* L. f. *Alba*) dünya çapında yetiştirilen sebze türlerinden biridir. Bu bitkinin Avrupa kökenli olduğu düşünülmektedir (Singh ve ark. 2006). Beyaz lahana dışında farklı çeşitler de bulunmakta olup, bunlar yaprak boyutu, şekli ve rengi yanısıra baş kısmının boyutu, şekli ve rengi ile farklılık gösterebilmektedir. Beyaz lahana dışında kırmızı lahana (*Brassica oleracea* L. var. *capitata* L. f. *rubra*) ve savoy lahana (*Brassica oleracea* L. var. *sabauda*) olmak üzere üç farklı çeşidi yaygın olarak yetiştirilmektedir (Nieuwhof 1969, Wold ve ark. 2006).

Lahana diyet lifi, mineral, aminoasit, vitamin, karotenoid, glukosinolat ve polifenol gibi sağlıklı gıda bileşenleri içermektedir. Beyaz lahananın kuru ağırlığının yaklaşık %90'ı karbonhidrattan oluşmaktadır. Besin açısından zengin lahananın ana bileşenlerinin, yaklaşık üçte biri diyet lifi ve üçte ikisi düşük molekül ağırlıklı karbonhidratlardır (Wennberg ve ark. 2006). Örnek olarak, Çin lahanasında çeşit, tarımsal uygulamalar, hasat zamanı ve tespit metoduna bağlı olarak değişmekle birlikte, A, C vitaminleri, Ca, Mg, K ve Na mineralleri, başta threonin, arjinin,  $\gamma$ -aminobütirik asit, alanin, asparajin, serin ve glutamik asit olmak üzere 34 farklı aminoasit ile lutein ve  $\beta$ -karoten gibi karotenoidlerin varlığı rapor edilmiştir (Wills ve Ranga 1996, Watanabe ve ark. 2011, Kim ve ark. 2014, Raak ve ark. 2014, Bhandari ve ark. 2015, Patra 2016).

FAO 2017 verilerine göre, Çin (34 043 344 ton) başta olmak üzere Hindistan (8 807 000 ton), Rusya (3 530 487 ton), Güney Kore (2 390 697 ton) ve Japonya (1 384 787 ton) lahana üretiminin en çok yapıldığı ülkelerdir (Anonim 2017). Dünya' nın birçok ülkesinde olduğu gibi Türkiye' de de lahana yaygın olarak üretilmektedir (Ayaz ve ark. 2005, Cao ve ark. 2005). Ülkemizde 2019 yılı lahana üretimi miktarı 819 667 tondur. Bu miktarın 567 622 tonu beyaz lahana, 192 219 tonu kırmızı lahana, 56 726 tonu kara lahana ve 3 100 tonu Brüksel lahanasından oluşmaktadır. Ayrıca ülkemizin en önemli beyaz lahana üreticisi illeri, Niğde (118 593 ton), Samsun (91 312 ton), Bursa (37 848 ton), Mersin (28 271 ton), Muğla (24 865 ton), Sakarya (23 434 ton), İzmir (22 196 ton), Antalya (20 817 ton), Adana (19 640 ton) ve Afyonkarahisar (17 998 ton)'dır (Anonim 2019a). Türkiye'de üretimi yapılan sebzelerin %6,2'lik kısmını lahana üretimi

oluşturmaktadır. Kışlık sebzeler açısından değerlendirildiğinde de en fazla üretilen sebze türleri arasında beyaz lahana onuncu sırada yer almaktadır (Balkaya ve ark. 2016). Hasadı yapılan lahananın büyük bir kısmı iç piyasaya sunulmaktadır. Ülkemizde 2018-2019 yılı lahana ihracat miktarı 10 888 ton ve ithalat miktarları 2 323 ton olarak raporlanmıştır (Anonim 2019b).

Lahana güvesi *Mamestra brassicae* L. (Lepidoptera: Noctuidae) ve lahana yaprak güvesi *Plutella xylostella* (L.) (Lepidoptera: Plutellidae) gibi lahana yaprakları ile beslenen böcek türleri üründe önemli zararlar oluşturmaktadırlar (Yıldırım ve ark. 2009, Guereña 2006, Zhou ve ark. 2017). Lahana üretiminde ciddi verim kaybına neden olan bu güve türlerinin mücadelesinde Türkiye’de lambda-cyhalothrin (LC), malathion (ML) ve chlorpyrifos-methyl (CM) etken maddeli insektisitler (böcek öldürücü kimyasallar) ruhsatlı olup, yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu insektisitlerin zararlılara karşı önerilen en yüksek tarla dozları sırasıyla 12,5, 1105 ve 345 mgL<sup>-1</sup>’dir (Anonim 2020a).

Lahana verimini artırmak ve olası zararlardan kaçınmak için insektisitlerin kullanımı oldukça yaygındır. Ayrıca, bu kimyasalların ucuz, kolay uygulanabilir, hızlı ve yüksek etkili olmaları üreticilerin kullanımını arttırmaktadır (Aziz 2011, González-Rodríguez ve ark. 2008, Machekano ve ark. 2017, 2019). Bununla birlikte, yüksek konsantrasyonları insanlarda akut veya kronik zehirlenmelere neden olan bu kimyasalların işlenmiş gıdalar veya işlenmemiş taze ürünler üzerinde kalıntılarının bulunması sağlık açısından risk oluşturmaktadır (González-Rodríguez ve ark. 2011). Bu insektisitlerin kullanımı üretim verimi için gerekli olduğu için, bunların kalıntılarının hatta zehirli parçalanma ürünlerinin (metabolit) izin verilen sınırlarda (Maksimum Kalıntı Limiti: MRL) olması istenir (Cao ve ark. 2005, Taneja 2005, Chauhan ve ark. 2014). İyi Tarım Uygulamaları (Good Agricultural Practices-GAP) ile üretilen gıdalarda yasal olan MRL değeri Dünya Sağlık Örgütü (WHO), Birleşmiş Milletler Gıda ve Tarım Organizasyonu (FAO), Kodeks Alimentarius Komisyonu (CAC), ABD Çevre Koruma Ajansı (EPA) ve AB Komisyonu gibi uluslararası kuruluşlar tarafından belirlenip yönetmelikler oluşturulmaktadır (Tiryaki 2003). Türkiye’de de 2016 yılında hazırlanan 29899 sayılı Resmi Gazete’de yayınlanan Türk Gıda Kodeksi Pestisitlerin Maksimum Kalıntı Limitleri Tebliği de bu yönetmeliklere uygun olarak hazırlanmıştır (Anonim 2016).

Lahana üzerinde pestisit kalıntılarının izin verilen MRL değerlerinde olması için, bu kimyasalların önerilen dozlarda kullanılması ve uygulandıktan belli bir süre sonra (hasat öncesi süre, Preharvest interval: PHI) sonra hasat edilmesi gerekmektedir (Cho ve ark. 2009). Avrupa Birliği ülkelerinde ve birçok gelişmiş ülkede organik fosforlu (OP) insektisitlerin kullanımı kısıtlanmış olmasına rağmen, ML ve CM hala dünyanın büyük bir bölümünde ve ülkemizde yaygın olarak kullanılmaktadır (Anonim 2020b, Anonim 2020c, Anonim 2020d). OP maddeler, 1950'lerin başından beri temas etkili sinir zehiri insektisit veya akarisit olarak kullanılan kimyasallardır. Deney hayvanları (fareler) için sırasıyla 1 778 ve 5 000 mgkg<sup>-1</sup> LD<sub>50</sub> akut oral toksisiteye sahip olan ML ve CM bileşikleri memelilere orta derecede toksiktir. Ayrıca, insanlarda kolinesteraz inhibitörü olarak göreceli bir risk oluşturmaktadır. ML ve CM'nin yarılanma ömrü, hidroliz aktivitelerine ve metabolizmaya bağlı olarak laboratuvar koşullarında sırasıyla 0,17-1 gün ve 12-12,5 gündür (Anonim 2020d, Simon 2014, Roberts ve ark. 1999). Her iki insektisit de hasat öncesi süre aralıkları lahana için 7 gündür (Anonim 2020d). MRL değerleri 0,02 ve 0,01 mgkg<sup>-1</sup> olarak belirlenmiş olup, bu limitler oldukça düşüktür (Anonim 2020b).

Lahanada kullanılan diğer bir ilaç ise Sentetik piretroitli (SP) insektisit lambda-cyhalothrin (LC)'dir. SP intektisitler, insanlar dahil hedef olmayan organizmalara düşük yan etkileri nedeniyle 1980'lerden beri çeşitli tarımsal zararlıların ve halk sağlığını tehdit eden vektörlerin mücadelesinde yaygın olarak kullanılmaktadır (Anonim 2020d, Simon 2014, Roberts ve ark. 1999). SP insektisitler düşük konsantrasyonlarda dahi etkilidirler. Çevrede daha az kalıcılığa sahiptirler, fotostabil dirler (gün ışığında parçalanmazlar), organik klorlu ve OP insektisitlerinden daha kolay parçalanabilirler. Tüm bu özelliklerinden dolayı çoğu üründe kullanımı giderek artmıştır (Pang ve ark. 1994). Lahanada ruhsatlı LC, fareler için 56 mgkg<sup>-1</sup> LD<sub>50</sub> değeri ile oldukça toksik bir kimyasaldır. LC'nin yarılanma ömrü saha koşullarında 27 gündür. LC'nin PHI ve MRL değerleri, lahana için sırasıyla 2 gün ve 0,15 mgkg<sup>-1</sup>'dir (Anonim 2020b, Anonim 2020d).

Son dönemde araştırmalar, pestisitlerin işlenmemiş gıda ürünlerindeki kalıntılarını yanında çeşitli işleme faktörlerinin (pişirme, depolama, fermente etmek vb.) bu kimyasalların kalıntılarına etkisine odaklanmıştır. Yapılan araştırmalar, bazı gıda

muhafaza ve hazırlama yöntemlerinin hammadde üzerinde var olan pestisit miktarlarını artırdığını (kurutma, dehidrasyon), bazılarının azalttığını (öğütme, pişirme, malt, şarap yapımı) ve bazılarının ise değişen etkiler gösterdiğini (rafinasyon, fermantasyon) ortaya koymuştur (Bajwa ve Sandhu 2014). Pestisitlerin parçalanması ve gıdadan uzaklaştırılma derecesi, pestisit kimyasal yapısına, gıda ile temas süresine, gıdanın yapısına, gıda işleme yöntemleri ve ticari işlem adımlarına göre değişmektedir. Bununla birlikte, pestisitler gıda ürünlerine nüfuz etmişse, kalıntının miktarı pestisit parçalanma özelliğine yani suda çözünürlüğüne de bağlıdır. Pestisitlerin gıdaya nüfuz etme hızı fizikokimyasal özellikleri ile yakından ilişkilidir. Termal bozulma, çözündürme, hidroliz, oksidasyon ve indirgeme, fotoliz, uçuculuk, mikrobiyal bozulmaya bağlı enzimatik transformasyon, ağırlık değişimlerine bağlı pestisit kalıntı seviyelerindeki değişiklikler ve pestisitlerin parçalanma özelliklerinden dolayı bu işleme mekanizmaları pestisit kalıntıları miktarlarında değişikliğe yol açmaktadır (Farris ve ark. 1992, Holland ve ark. 1994, Dordevic ve Durovic-Pejcev 2016).

Fermentasyonun gıdalardaki pestisit seviyesini çeşitli derecelerde etkilediği bildirilmiştir. Ürün işlenirken mikroorganizmalardan yararlanılması ve fermentasyon uygulanması pestisitlerin parçalanmasına olanak sağlayabilmektedir (Sharma ve ark. 2005, Bajwa ve Sandhu 2014). Geleneksel bir gıda koruma tekniği olan fermentasyon, ekmek, süt ürünleri, şarap ve biranın başta olmak üzere çeşitli gıdaların raf ömrünü arttıran, besleyici değerlerini ve duyu özelliklerini iyileştiren en basit biyoteknolojik işlemlerden biridir (Buckenhüskes 1997). Çoğu üründe fermentasyon esnasında pestisit kalıntılarında azalma olduğu kaydedilmiştir. Fermentasyon sırasında insektisit kalıntıları, mikroorganizmalar tarafından karbon ve enerji kaynakları olarak kullanılmakta ve/veya esterase enzimleri ile metabolize edilebilmektedir (Regueiro ve ark. 2015, Choi ve ark. 2004, Islam ve ark. 2010, Kumral ve ark. 2020, Zao ve Wang 2012, Dordevic ve ark. 2013). Bunun yanı sıra fermentasyonun pestisitler üzerine etkisi hakkında birkaç olası tahmin bulunmaktadır. Bazı araştırmacılar mikroorganizmalar tarafından pestisit kalıntılarının parçalanma olasılığının yüksek bir olasılık olduğunu düşünmektedirler ki bu hücre duvarlarındaki polisakkaritler üzerindeki pestisit adsorpsiyonunun bir sonucudur. Bununla birlikte, diğerleri mikroorganizmaların pestisitlerle kontamine olmuş ortama girdiklerinde, hücre gelişimi için gerekli miktarda



karbon, azot ve fosfor sağlamak amacıyla bu kimyasalları beslenme kaynağı olarak kullanacaklarına veya basitçe biyolojik bozulmayla çevresel dekontaminasyonda rol oynayan pestisit parçalayıcı enzimler üreteceklerine inanmaktadır (Azizi 2011, Regueiro ve ark. 2015, Dordevic ve Durovic-Pejcev 2016). Bakterilerin hücre dışı enzimleri pestisitleri parçalamada oldukça etkilidir. Aislabie ve Lloyd-Jones (1995) yaptıkları çalışmada *Alcaligenes*, *Flavobacterium*, *Pseudomonas* ve *Rhodococcus* cinslerinin üyeleri de dahil olmak üzere çeşitli bakteri gruplarının pestisit kalıntılarını parçalayabildiğini gözlenmiştir. *Lactobacillus* ve *Leuconostoc* cinsine ait bazı laktik asit bakterileri (LAB), SP'leri, OP'ları ve Neonicotonoid (NEO)'leri, esteraz enzimleriyle parçalayabildikleri gibi bu insektisitleri karbon ve enerji kaynakları olarak kullanarak metabolize de edebilmektedirler (Regueiro ve ark. 2015, Choi ve ark. 2004, Islam ve ark. 2010, Kumral ve ark. 2020, Zao ve Wang 2012, Dordevic ve ark. 2013, Cho ve ark. 2009).

Lahana yaprakları, çiğ tüketilebildiği gibi pişirildikten veya fermentasyon işleminden sonra da tüketilmektedir. Dünya genelinde Alman tipi lahana turşusu (sauerkraut) olarak bilinen ürün, protein, vitamin, essansiyel aminoasitler ve yağ asitlerince zengindir ve hoş tat ve aromaya sahiptir. (Steinkraus 1994). Lahana turşusu, bol miktarda C vitamini, organik asit, aminoasit ve diğer besin maddeleri içeriği ile popüler laktik asit fermentasyonu ürünlerinden biridir. Bu turşu geleneksel olarak taze lahanalarda bulunan *Lactobacillus* ve *Leuconostoc* cinsine ait LAB tarafından spontan fermentasyon ile olgunlaşmaktadır (Müller ve ark. 2018). Mikrobiyal flora fermentasyonun başlangıç aşamalarında değişkenlik gösterebilir, ancak ortamdaki bileşiklerin konsantrasyonu ve ortam sıcaklığı LAB'nin baskın hale gelmesine olanak sağlar (Zabat ve ark. 2018). Fermente ürünlerin tat, koku ve raf ömrü gibi karakteristik özellikleri için LAB'nin varlığı önemlidir. LAB ürününün duyusal özelliklerinden sorumlu organik asitleri, lezzet bileşenleri ve vitaminleri üretmekte (Pardez-Lopez ve ark. 1991, Harris ve ark. 1992, Cheigh ve Park 1994, Holzaphel ve ark. 2008, Settanni ve Corsetti 2007, Turpin ve ark. 2011), ayrıca LAB probiyotik özellik de gösterebilmektedir (Ljungh ve Wadstrom 2006, Maragkoudakis ve ark. 2006). Sağlıklı yaşam tarzı hakkındaki popüler makaleler, düzenli lahana turşusu tüketiminin sağlıklı bir sindirim florasına katkıda bulunabileceğini göstermektedir. Bu makalelerin yazarları, diyetle lahana turşusu veya

kimchi gibi gıdaların eklenmesinin, gastrointestinal sisteme probiyotik sağlayabileceğinden faydalı olduğunu iddia etmektedirler (Chris ve ark. 2013).

Lahana turşusuna egemen olan LAB esas olarak *Lactobacillus*, *Leuconostoc* ve *Pediococcus* cinsine aittir. Bu bakterilerin homofermantatif olanları glikozdan %85 oranında laktik asit üretirken heterofermantatif olanları laktik asit, karbon dioksit, etanol ve asetik asit üretmektedir (Mäki 2004). Bu nedenle lahana turşusu fermantasyonunda pH değeri 4.0'ın altına kadar düşürebilir (Müller ve ark. 2018). Düşük pH değerleri bazı insektisitlerin parçalanma süreçlerini yavaşlatmakta, çoğu zaman da stabil kalmasına neden olabilmektedir. Tüm bu bilgiler ışığı altında, ML, CM ve LC gibi insektisitlerle kirletilmiş lahana yapraklarının fermantasyonu sürecinde bu insektisitlerin parçalanma durumlarının ne olacağı tam olarak bilinmemektedir. LAB'nin metabolik faaliyetlerine bağlı olarak bu insektisitlerin parçalanmaları kuvvetli bir ihtimal iken, turşu ortamında pH'ın hızlıca 4,0'ın altına düşmesi pestisitlerin stabilitesini arttırabilmektedir. Tüm bu nedenlerle, bu tez çalışmasında, üç insektisitle (ML, CM, LC) kirletilmiş lahana yapraklarındaki fermantasyon sürecindeki parçalanma süreçleri doğal ve starter ilave edilmiş (*Lactobacillus plantarum* 112) örneklerde LC-MS-MS cihazı kullanılarak incelenmiştir. Kontrol grubu olarak insektisitle kirletme işleminden sonra sadece laboratuvar koşullarında vakumlanmış taze lahana yaprakları kullanılmıştır. Ayrıca fermantasyon süresi boyunca lahana turşusu numunelerinde pH değerleri ve mikrobiyal gelişme periyodik olarak izlenmiştir.

## 2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

Lahana turşusu, LAB'nin fermentasyonu sonucunda elde edilen üründür ve dolayısıyla potansiyel bir probiyotik kaynaktır (Touret ve ark. 2018). İçerdiği mikrofloradan dolayı çoğu araştırmaya konu olmuştur. Önceki çalışmalarda heterofermentatif *Leuconostoc mesenteroides*; fakültatif homofermentatif *Lactobacillus plantarum*; homofermentatif *Pediococcus pentosaceus* ve heterofermentatif *Lactobacillus brevis*'in fermentasyondan sorumlu birincil mikroorganizmalar olduğu belirtilmiştir (Orillo ve ark. 1969, Fleming ve ark. 1988, Hui ve ark. 2012). Bununla birlikte, DNA parmak izi teknikleri ile lahana turşusu fermentasyonunda aralarında *Leuconostoc citreum*, *Leuconostoc argentinum*, *Leuconostoc fallax*, *Lactobacillus paraplantarum*, *Lactobacillus coryniformis* ve *Weissella* sp. da dahil olmak üzere daha fazla laktik asit bakterisi türü bulunduğu tespit edilmiştir (Plengvidhya ve ark. 2007). Ancak, kontrolsüz olarak spontan fermentasyon koşullarında lahana turşusunun yapısını, kokusunu ve tadını olumsuz etkileyebilecek istenmeyen mikroorganizmalar da ortamda bulunabilmektedir. Bundan dolayı starter kültürlerin kullanımı lahana turşusu kalitesindeki değişimleri en aza indirdiğinden ve tuz miktarını potansiyel olarak azalttığından, son yıllarda starter kullanımı üzerindeki araştırmalara yoğunlaşmıştır (Breidt ve ark. 1995, Kalac ve ark. 2000, Holzaphel ve ark. 2008, Viander ve ark. 2003, Yang ve ark. 2019).

Bu nedenle Alman tipi lahana turşusu üretimi üzerine gerçekleştirilen araştırmalar daha çok katılan tuz oranının düşürülmesi ve starter eklenmesi yolu ile daha kontrollü bir üretim yapılması yönündedir. Alkali eklenmiş tuzlar asidi nötralize edebildiği için saf sodyum klorür kullanmaktadır. Üretimde kullanılan NaCl miktarı tüketici taleplerine bağlı değişmekle birlikte genellikle %0,6 ile %2,5 arasında değişmektedir (Holzapfel ve ark. 2008, Hui ve ark. 2012). Fermentasyon heterofermentatif *Leu. mesenteroides* öncülüğünde başlar. Toplam asitlik %0,25-0,3'e ulaştığında bu bakteri grubunun aktivitesi yavaşlar, ancak enzimleri çalışmaya devam eder. Fermentasyon *L. plantarum*, *L. cucumeris* ve *L. brevis* türleri yardımıyla asitlik %1,5-2,0 olana kadar devam eder. Fermentasyon toplam asitlik %2,0-2,5'a ulaştığında son bulur. Asitler alkol ile birlikte lahana turşusunun karakteristik lezzetini oluşturur. Asitlik, istenmeyen mikroorganizmaların gelişmesini engelleyerek ürünün raf ömrünü de uzatmaktadır (Hui ve ark. 2012).

Lahana turşusu üretiminde diğer bir kritik nokta da fermentasyon sırasında en uygun ortam sıcaklığının belirlenmesidir. Fermentasyon için en uygun sıcaklık yaklaşık 21°C olarak bulunmuştur. *Leu. mesenteroides*'in gelişebilmesi için başlangıç sıcaklığının 18°C ile 22°C aralığında olması istenmektedir. Buna karşılık, 22°C'den yüksek sıcaklıklar *Lactobacillus* türlerinin gelişmesini desteklemektedir (Holzapfel ve ark. 2008, Hui ve ark. 2012). Lahana turşusunun kalitesi, taze lahanadaki orijinal mikrobiyel popülasyona bağlı olarak değişebilmektedir. Ancak ürünün kalitesi için bu popülasyona güvenmek yerine starter kültürlerinin kullanımı, daha güvenli ve sağlıklı ürünlerin üretilebilmesi için fermentasyon sürecini iyileştirebilmekte ve fermentasyon sürecini hızlandırabilmektedir. Ayrıca asitliğin kontrolü ile üründe istenmeyen (gram-negatif) mikroorganizmaların gelişmesi engellenmektedir (Mäki 2004).

Alman tipi lahana turşusu fermentasyonu sırasında üreyen LAB, bağışıklık sistemi, kardiyovasküler sistem ve metabolizma sağlığı üzerinde potansiyel etkileri olan biyoaktif peptitler ve poliaminler üretirler. Aynı zamanda fenolik bileşikleri (flavonoidler gibi) biyolojik olarak aktif metabolitlere dönüştürebilir, toksinleri ve anti-besinleri azaltabilirler. Fermente gıdalarda bulunan prebiyotikler ve vitaminler gibi gıda bileşenleri de sağlık için faydalıdır (Abu-Salem ve ark. 2014, Filannino ve ark. 2015, Pessione ve Cirrincione 2016, Salazar ve ark. 2016, Dimidi ve ark. 2019). Yapılan bilimsel çalışmalarda yüksek seviyelerde glukozinolatların, askorbigen ve askorbik asidin kanser hastalarında DNA hasarını ve hücre mutasyon oranını azalttığı bulunmuştur. Fermentasyonun koşullarına bağlı olmamakla beraber, lahana turşusunda bu bileşiklerin yüksek oranda bulunduğu bildirilmektedir (Spicka ve ark. 2002, Mattila ve Hellstrom 2007, Chen ve ark. 2013, Seong ve ark. 2016). Yukarıda kısaca özetlenen süreçlerle ilgili son yıllarda yapılan çalışmalar kronolojik sıralamaya göre aşağıda verilmiştir:

Güven ve ark. (1983) beyaz lahana kullanılarak Alman tipi lahana turşusu üretimi üzerinde incelemeler yapmışlardır. Materyal olarak beyaz ve mor lahana kullanılan araştırmada kıyaslama yapabilmeleri için salamura turşuya da yer vermişlerdir. Sonuç olarak, sauerkrautun, besin öğelerince salamura turşudan daha zengin olduğunu ve Türkiye'de sauerkraut üretimine yer verilebileceğini de belirtmişlerdir.

Kalac ve ark. (2000) 3 farklı beyaz lahana çeşidinden Alman tipi lahana turşusu üretimi gerçekleştirmişlerdir. Lahana turşularını 14 gün boyunca 22°C'de fermentasyona bırakmışlar ve daha sonrasında 5-6°C'de altı ay depoladıktan sonra analiz etmişlerdir. Bu çalışmada araştırmacılar, starter olarak *L. plantarum*, *L. casei*, *P. pentosaceus*, *E. faecium* ve karışık Microsil ticari kültürlerini  $5 \times 10^6$  kobg<sup>-1</sup> konsantrasyonunda denemişler, kendiliğinden fermente olan lahana turşusunu kontrol grubu olarak kullanmışlardır. Örneklerin pH, toplam asitlik, laktik asit, asetik asit, amonyak, alfa-amino grupları ve etanol miktarına ek olarak biyojenik amin içerikleri de tespit edilmiştir. Histamin, triptamin, spermidin ve spermin konsantrasyonlarının genellikle 10 mg kg<sup>-1</sup>'in, bazen de tespit limitlerinin altında olduğunu bulmuşlardır. Kontrol grubunda toplam konsantrasyonları 450 ile 780 mgkg<sup>-1</sup> olan tiramin, putresin ve kadaverin oluşumunun, *L. plantarum* ve Microsil ilaveli örneklerde önemli ölçüde baskılandığını belirtmişlerdir. Benzer şekilde, ilave edilen kültürlerin asetik asit, amonyak ve alfa-amino gruplarının oluşumunu da önemli ölçüde azalttığı, diğer mikroorganizmaların etkilerinin ise sınırlı olduğu araştırmacılar tarafından belirtilmiştir.

Viander ve ark. (2003), düşük NaCl (%0,5 ve %1,2 NaCl) ve mineral tuz (%0,3 NaCl'e eşdeğer %0,5 mineral tuz karışımı, %28 KCl+ %57 NaCl) konsantrasyonlarının beyaz lahanadan elde edilen Alman tipi lahana turşuları ve sularına etkisini incelemişlerdir. pH en hızlı %1,2 NaCl içeren örneklerde düşse de, 6. gün sonunda örneklerin pH değerleri arasında istatistiki olarak önemli bir fark görülmemiştir. Fermentasyon işleminin başlangıcında LAB'nin gelişiminin, %1,2 NaCl'lü örneklerde çok hızlı ve %0,5 mineral tuzu ile yapılan numunelerde ise çok yavaş olduğunu ifade edilmiştir. %1,2 NaCl'lü örneklerde fermentasyonun üçüncü gününde  $10^8$  kobml<sup>-1</sup> LAB sayısına ulaşılmış iken, aynı seviyeye %0,5 mineral tuzlu örneklerde 6., %0,5 NaCl'lü örneklerde ise 4. günde ulaşılmıştır. Fermentasyonun sonunda, sıkılan turşu sularının tamamında tuz konsantrasyonu fark etmeksizin LAB sayısı  $10^8$  kobml<sup>-1</sup> olarak tespit edilmiştir. Turşu sularının duyu kalite değerlendirmesinde %0,5 mineral tuz ile fermente edilen lahana turşusu suyunun en iyi lezzete sahip olduğu bildirilmiştir. Ayrıca 4°C'de saklama sırasında tüm turşu sularında LAB, maya, küf, enterobakter, mezofilik ve termofilik spor sayısının azaldığı gözlemlenmiştir.

Plengvidhya ve ark. (2007), 4 ticari Alman tipi lahana turşusu örneğinden elde ettikleri 686 laktik asit bakterisi izolatının teşhisini DNA parmak izi yöntemi kullanarak yapmıştır. Araştırma sonuçları, Alman tipi lahana turşularında bulunan LAB'nin daha önceki çalışmalarda fermentasyonda etkili birincil mikroorganizmalar olarak belirtilen *Leu. mesenteroides*, *L. plantarum*, *P. pentosaceus* ve *L. brevis*'den çok daha fazla çeşitliliğe sahip olduğunu ve *Leuconostoc citreum*, *Leuconostoc argentinum*, *Lactobacillus paraplantarum*, *Lactobacillus coryniformis* ve *Weissella* türlerinin de varlığını göstermiştir. Araştırmacılar ayrıca, düşük tuzlu ve arzu edilen mikroflora ve duyusal özelliklere sahip ürün eldesi için, mikrobiyotanın iyi bir şekilde analiz edilmesinin gerekliliğini vurgulamışlardır.

Penas ve ark. (2010), 1-3 ay süre ile soğukta muhafaza edilen Alman tipi beyaz lahana turşularının mikrobiyal kalitesine yüksek hidrostatik basıncın (HHP) etkisini araştırmışlardır. Turşular 2 farklı tuz konsantrasyonunda (%0,5 ve %1,5) doğal ve *L. plantarum* (CECT 748) ve *L. mesenteroides* (CECT 219) (1:1) içeren karışık starter kültür ilaveli olarak hazırlanıp 7 gün oda sıcaklığında fermentasyona bırakılmıştır. Fermentasyon ile toplam koliform bakteri sayısının azaldığı, aerobik mezofilik bakteri ve LAB sayısının arttığı, en fazla artışın ise starter ilaveli fermentasyonda olduğu bildirilmiştir. Çalışmada HHP'nin genel mikroflorayı azalttığı (4-5 log kobg<sup>-1</sup>) ve depolama süresinde aerobik mezofilik bakteriler ve LAB'da bir artış meydana getirdiği belirtilmiştir. Araştırmacılar tarafından HHP uygulamasının lahana turşusunun mikrobiyal kalitesi ve raf ömrünün iyileştirilmesinde olumlu etkide bulunduğu bildirilmiştir.

Beganovic ve ark. (2011) yaptıkları çalışmada kontrollü ve kontrolsüz fermentasyonla üretilen Alman tipi lahana turşularında meydana gelen mikrobiyel değişimleri araştırmışlardır. Kontrollü fermentasyon için probiyotik *L. plantarum* L4 suşu ve *Leu. mesenteroides* LMG 7954 suşunu kullanmışlardır. Starter kültürlerin etkisini kontrol etmek amacıyla fermentasyon sonunda rastgele 10 LAB örneği seçip API50CHL testi ile tanımlamışlar ve probiyotik kültürün varlığını Jel Elektroforezi ile doğrulamışlardır. NaCl konsantrasyonunun %4'ten %2,5'e indirildiği LAB ilaveli örneklerin 14 günlük fermentasyon süresini hızlandırdığı ve ürün kalitesini de arttırdığı, probiyotik hücre sayısının 10<sup>6</sup> kobg<sup>-1</sup>'dan fazla çıkmasından dolayı bu ürünün probiyotik ürün olarak

kullanılabileceğini bildirmişlerdir. Ayrıca düşük NaCl konsantrasyonlu, probiyotik değere sahip fermente lahanaların üretilmesi ve fermentasyon süresinin kısaltılması ekonomi için önemli olduğu kadar ekoloji içinde önemli olduğu belirtilmiştir.

Jagannath ve ark. (2012) çalışmalarında iki aşamalı kontrollü lahana fermentasyonda, %0,5 tuz ve *Leu. mesenteroides* ve *L. plantarum* kültürlerini kullanmışlardır. Kontrollü fermentasyonunda pH'ın 60 saat içinde 4,5'in altına düştüğü, 15 gün içinde de glikozun tamamının kullanıldığı gözlemlenmiştir. Buna karşılık doğal fermentasyonlu kontrol grubunda aynı süre içerisinde glikozun %15-18'i kullanılmadan kalmıştır. LAB ilaveli örneklere kıyasla, doğal fermentasyonda 90 günlük depolama süresi boyunca tirozin, histidin, treonin, alanin, valin, fenilalanin, izolösin, lösin, metionin gibi amino asitlerin önemli ölçüde azaldığı da gözlemlenmiştir. Kontrollü fermentasyonla ürünün 15 günde stabil hale geldiği ve 3 aya kadar duyuşsal kabul edilebilirliğini koruduğu bildirilmiştir.

Xiong ve ark. (2012) halk dilinde "PaoCai" olarak da bilinen Çin tipi lahana turşusunun spontan fermentasyonu süresince LAB florasını incelemişlerdir. Gözlemleri sonucunda fermentasyonda *Enterococcus faecalis*, *Lactococcus lactis* subsp. *lactis*, *Leuconostoc mesenteroides* subsp. *mesenteroides*, *L. plantarum*, *Lactobacillus casei* ve *Lactobacillus zae* baskın tür olarak bulunduğunu bildirmişlerdir. *E. faecalis* and *Leu. mesenteroides* subsp. *mesenteroides* lahana turşuya işlenir işlenmez salamurada bulunurken diğer 4 tür fermentasyon süresi boyunca art arda izole edinmişlerdir. *E. faecalis* and *L. lactis* subsp. *lactis* fermentasyonun ilk aşamalarında rastlamalarına rağmen sonraki aşamalarda yok olmuşlardır. *Leu. mesenteroides* subsp. *mesenteroides* 5., *L. zae* 5,5. gün sonuna kadar canlılığını sürdürmüştür. Fermentasyonun son aşamasında ise *L. plantarum* ve *L. casei*'nin baskın tür olduğu bildirilmiştir. Özetle fermentasyon işleminin *Leu. mesenteroides* subsp. *mesenteroides* tarafından başlatıldığını, bunu *E. faecalis*, *L. lactis*, *L. zae*'un izlediği ve en sonunda da *L. plantarum* ve *L. casei* tarafından başarılı bir şekilde sonuçlandırıldığı belirtilmiştir.

Orgeron ve ark.'a (2016) yaptıkları çalışmada, doğal fermentasyonla ürettikleri Alman tipi lahana turşusunun farklı porsiyon miktarlarında probiyotik özellik taşıyabilecek miktarda mikroorganizmaya sahip olma potansiyelini ticari probiyotik gıda takviyesi (kontrol) ile karşılaştırmalı olarak araştırmışlardır. Kontrol grubunun probiyotik mikroorganizma yükü  $4,3 \times 10^7$  kob olarak tespit edilirken, 2 yemek kaşığı porsiyonda

1,5x10<sup>6</sup>, ½ kap porsiyonda 5,9x10<sup>6</sup> ve 1 kap porsiyonda ise 1,2x10<sup>7</sup> kob mikroorganizma yükü belirlenmiştir. Sonuç olarak, en küçük porsiyonda bile tavsiye edilen hücre sayısına erişildiği, bu bulgulara dayanarak lahana turşusunun probiyotik süper gıda olarak değerlendirilebileceği belirtilmiştir.

Müller ve ark. (2018), %1,0 iyotlu tuz ve laktik starter kullanarak iyodun fermentasyondan sorumlu LAB ile etkileşimi olup olmadığını araştırmışlardır. İyotun etkisi, doğal fermentasyona ek olarak 1x10<sup>7</sup> kobml<sup>-1</sup> oranında *L. plantarum* ve *Leu. mesenteroides* varlığında test edilmiştir. 24 saat sonra starter ilave edilen örneklerde mikroorganizma yükünün 1x10<sup>9</sup> kobml<sup>-1</sup>'ye ulaştığı ve pH'ın 4,0'ın altına düştüğü gözlemlenmiştir. Buna karşılık, doğal fermente örneklerde LAB sayısı 1x10<sup>5</sup> kobml<sup>-1</sup>'den 1x10<sup>9</sup> kobml<sup>-1</sup>'ye daha yavaş yükselmiş, 4,0'ın altında bir pH seviyesi ancak 3 gün sonra sağlanmıştır. Yapılan iyot analizleri, fermentasyonun iyot miktarını etkilemediğini göstermiştir. Ayrıca, iyotlu tuz kullanımının istatistiki olarak mikrobiyel popülasyonları etkilemediği, yaygın inanışın tersine, fermentasyonda etkili mikroorganizmaların gelişmesi üzerine herhangi bir olumsuz etkisinin olmadığı belirtilmiştir.

Touret ve ark. (2018) 4 farklı şekilde fermente edilmiş lahana turşusundan probiyotik mikroorganizmaların izolasyonu ve karakterizasyonu gerçekleştirmişlerdir. Toplam 114 izolatin fenotipik ve genotipik karakterizasyonu gerçekleştirilerek, cins düzeyinde tanımlanmış, güvenlik ve probiyotik özellik açısından değerlendirilmiştir. İzolatlardan %52'sinin *Lactobacillus* cinsine, %33'ünün ise *Leuconostoc* cinsine ait olduğu belirtilmiştir.

Zhou ve ark. (2018), kuzeydoğu Çin lahana turşusunun mikrobiyel çeşitliliği ve üründe nitrit birikimini araştırmışlardır. Klasik kültür yöntemleri ile polimeraz zincir reaksiyonu denature gradyent jel elektroforezi yöntemlerini birlikte kullanarak Çin lahana turşusunun mikrobiyal çeşitliliğini belirlemişlerdir. *Lactobacillus*, *Leuconostoc*, *Enterobacter*, *Accumulibacter*, *Thermotoga*, *Pseudomonas*, *Clostridium*, *Rahnella* ve *Citrobacter*'in farklı fermentasyon dönemlerinde baskın mikroorganizmalar olduğunu tespit etmişlerdir. pH değeri ve nitrit konsantrasyonunun LAB düzeyi ile ilişkili olduğu



belirtilmiştir. Ayrıca *Lactobacillus* ve *Leuconostoc*'ların, *Enterobacter*' ler gibi nitratı indirgeyen bakterileri engelleyerek nitriti azaltma yeteneğine sahip olduğu bildirilmiştir. Yang ve ark. (2019) farklı tuz konsantrasyonlarının (%0,5, %15, %2,5 ve %3,5) kuzeydoğu Çin lahanası turşusu fermentasyonu üzerindeki etkilerini incelemek için *Leu. mesenteroides* ORC2 ve *L. plantarum* HBUAS 51041 kültürlerini starter olarak kullanmışlardır. pH değişimi, titre edilebilir asit, nitrit, aminoasit, indirgen şeker, metabolit (organik asitler, alkoller ve şekerler) analizleri ile mikrobiyal (LAB, mayalar, toplam koliformlar) sayımlar ve duyuşal testler sonucunda, %0,5 tuz konsantrasyonunun lahanası turşusunun mikrobiyal metabolizması ve duyuşal kalitesi üzerinde olumlu etki gösterdiği belirlenmiştir. Aynı zamanda diğler üç tuz konsantrasyonu ile kıyaslandığında %0,5'lik gruptaki glikoz ve früktoz tam anlamıyla tüketilerek organik aside metabolize edilmiştir. Sonuç olarak %0,5 tuzun olgunlaşmayı önemli ölçüde hızlandırdığı ve lahanası turşusunun duyuşal kalitesini iyileştirdiği bildirilmiştir.

Liu ve ark. (2019) çalışmalarında Paocai ve baharatlı Çin lahanasındaki mikrobiyal florayı kıyaslamışlardır. Bu fermente sebzelerde 26 şube, 480 cins ve 338 türe ait bakteri temsilcilerine rastlamışlardır. Her iki üründe de yaygın olarak *Firmicutes* ve *Proteobacteria* şubeleri ile *Lactobacillus*, *Pediococcus*, *Serratia*, *Stenotrophomonas* ve *Weissella* cinsleri tespit edilmiştir. Baharatlı Çin lahanasındaki mikrobiyal floranın toplam asitlik, laktik asit ve asetik asit içeriği ile pozitif, tuzluluk ile negatif korelasyon gösterdiği, Paocai'de ise tam tersi bir durum geliştiği belirtilmiştir.

Bu tez çalışmasının asıl amacı lahanası yaprakları üzerinde bulunan bazı insektisit kalıntılarının Alman tipi lahanası turşusu fermentasyonu sırasında parçalanma süreçlerini belirlemektir. Pestisitlerin insan sağlığına olan olumsuz etkilerinin tespit edilmesi ile birlikte dünyada ilk pestisit kalıntı çalışmaları 1950'li yıllarda başlamıştır. Ülkemizde ise 1959 yılında Ankara Ziraî Mücadele İlaç ve Aletleri Araştırma Enstitüsü'nde Kalıntı Analiz Laboratuvarı'nın kurulması ile ilk araştırmalar yapılmıştır (Durmuşoğlu ve Çelik 2001). Günümüzde işlenmiş ve işlenmemiş gıdalardaki pestisit kalıntı düzeyleri bakanlık laboratuvarları yanı sıra özel laboratuvarlarda da tespit edilebilmektedir. Kalıntıların belirlenmesinde yaygın olarak kromotagrafik metotlar kullanılmaktadır.

Ancak bu metotların başarısı kullanılan ekstraksiyon yöntemine ve pestisitlerin ekstrakta geçişine bağlı olmaktadır (Tiryaki 2003).

İlk zamanlarda birçok pestisitlerin güvenli ve hızlı ekstrasyonu için yöntem çalışmaları ağırlık kazanmıştır. Bu yöntemler arasında en çok tercih edilen Anastassiades ve ark.'nın (2003) meyve ve sebzelerde pestisitlerin çok sınıflı ve çok aşamalı analizi için geliştirdiği "hızlı, kolay, ucuz, etkili, sağlam ve güvenli" sözcüklerinin kısaltılması olarak isimlendirilen QuEChERS yöntemi olmuştur. Geliştirilen daha önceki birçok geleneksel kromatografik analiz yönteminin aksine QuEChERS yaklaşımı, tespit için kütle spektrometresine (MS) bağlı gaz (GC) ve sıvı kromatografisi (LC) sistemleri sayesinde yüksek derecede seçicilik ve hassasiyet sağlamaktadır. GC-MS/MS ve LC-MS/MS ile birlikte QuEChERS numune hazırlama yaklaşımı pratik faydalar ve mükemmel sonuçlar sağladığından bu analiz yöntemine büyük ilgi duyulmuştur. QuEChERS yaklaşımı çok esnek ve laboratuvarında bulunan analit özelliklerine, matriks kompozisyonuna, ekipmana ve analitik tekniğe bağlı olarak modifikasyonlar yapılabilmektedir. Modifikasyonlarda farklı büyüklükte örnek, farklı oranlarda tuzlar ve çözücüler kullanılsa bile, birçok matriksteki birçok pestisit için yüksek geri kazanım elde edilebilen bir uygulama olduğu belirtilmektedir (Çetinkaya Açar 2015, Lehotay ve ark. 2010). Bu tez çalışmasında QuEChERS ekstraksiyon yöntemi kullanılarak LC-MS-MS cihazında malathion (ML), chlorpyrifos-methyl (CM) ve lambda-cyhalothrinin (LC) kalıntıları saptanmaya çalışılmıştır. Bu tez çalışması kapsamında incelenen insektisitler üzerine yapılan kalıntı araştırmaları, lahanalar üzerinde yapılan pestisit kalıntı çalışmaları ve pestisitlerin parçalanmasında LAB'nin etkisi ile ilgili çalışmalar aşağıda kronolojik sıraya göre verilmiştir.

Freed ve ark. (1979) yaptıkları çalışmada fermantasyon sırasında ML'nin parçalanmasının bakteriyel olmadığı, bu parçalanmanın düşük pH aralığında ML'nin kararsızlığından kaynaklandığını bildirmişlerdir.

Wen ve ark. (1985) kaynatmanın pestisitlerin parçalanması üzerine etkilerini belirlemek üzere yaptıkları çalışmada, 30 dakika kaynatılmış Çin lahanasında, OP'lu ve organik klorlu insektisitlerden diazinon, dieldrin, dimetoate, fenitrothion ve chlorthalonilin parçalanma oranının %72-99 arasında olduğunu belirlemişlerdir.

Yun (1989), fermentasyon boyunca Kimchi'de bulunan chlorpyrifos miktarını izlemiştir. Bu amaçla geleneksel yöntemle Kimchi hazırladıktan sonra 4 hafta boyunca 4°C'de fermente etmiştir. Sonuçta çiğ lahanadaki 0,161 ppm chlorpyrifos kalıntı miktarının 4 kez yıkama ile 0,0938 ppm'e ve 4 haftalık Kimchi fermentasyonu sonunda ise 0,0099 ppm'e düştüğünü gözlemlemiştir.

Sharma ve ark. (1994) fungusit olarak kullanılan mancozeb'in bulaşık olduğu örneklerde yıkama ve pişirme kombinasyonunun lahana, domates, banya ve patlıcanda %53-79 oranında pestisit dekontaminasyonu sağladığını, sadece yıkamanın %20-52 oranında mancozeb kalıntısını azalttığını tespit etmişlerdir.

Lee ve Chou (1995) Çin lahanasında bulunan chlorothalonil'in uygulanan ön işlemler arasından en yüksek oranda %1 tuzlu su ile yıkama sonucu azaltılabildiğini bildirmişlerdir.

Nagesh ve Verma (1997) yaptıkları çalışmada önemli zararlıları kontrol etmek için ayrı arazilerdeki lahanaları (*Brassica oleracea* var. *capitata*) chlorpyrifos (%0,05) ve quinalphos (%0,05) ile muamele etmişlerdir. Farklı süreçlerdeki kalıntıların yıkama ve pişirme gibi çeşitli işleme yöntemleri ile azaltılabildiğini göstermişlerdir. Numunelerin tuzlu suyla yıkanmasının, musluk suyu ile yıkamasından önemli ölçüde farklı olmadığını gözlemlemiştir.

Lee ve Lee (1997) yaptıkları çalışmada 4 mgkg<sup>-1</sup> düzeyinde OP insektisit O-etil O-4-nitrofenil fenilfosfonotioat (EPN) kullanarak püskürtme yöntemiyle kirletilen tipik Çin lahanası Kimchi'nin hazırlama işlemlerinin etkisini değerlendirmişlerdir. EPN kalıntılarının tuzlama ve yıkama ile %31 oranında uzaklaştırıldığı, fermentasyonla da ek olarak %3 oranında azaldığı gözlemlenmiştir. Ayrıca, Kimchi'de EPN'nin LAB tarafından mikrobiyal yolla parçalanmasının çok az olduğu bildirilmiştir.

Park ve ark. (2002) Çin lahanasında bulunan üç farklı pestisit kalıntılarının Kimchi fermentasyonu sürecinde uzaklaştırılmasını araştırmışlardır. Kimchi'nin su ile yıkanması esnasında OP'lu insektisitler pirimiphos-methyl %62, chlorpyrifos %54,8 ve prothiofos'un %61,1 oranında azaldığı, yıkama sonrası tuzlama ile de kalıntı

miktarlarının %22,4-23,8'e düştüğü belirtilmiştir. 4°C'de 24 günlük fermentasyon süresince de, pH'nın 5,8'den 4,5'e düştüğü, yıkama ve tuzlamadan sonra kalan pestisit miktarının tüm pestisitler için %51,4-69,4 oranlarında azaldığı belirtilmiştir. Ayrıca, 11 gün boyunca 4, 10 ve 20°C'de tutulan Kimchi örneklerinde chlorpyrifos miktarının başlangıç konsantrasyonuna göre sırasıyla %29,2, %45,0 ve %77,3 oranında azaldığı, kalan chlorpyrifos miktarının ise 100°C'de 6,5 dakika ısıtılarak ancak %16,3 oranında düşürülebildiği aktarılmıştır.

Kang ve Lee (2005), Çin lahanası ve ıspanak örneklerine sekiz farklı pestisiti iki farklı konsantrasyonda uygulayarak salamurada bekletme, pişirme ve haşlama işlemleri sırasında kalıntı veya transfer oranını belirlemeye çalışmışlardır. Çin lahanalarını salamura için 4 saat boyunca %8'lik tuzlu suyla hazırlamışlar, pişirme işlemi için ise 20 dakika boyunca suda kaynatmışlardır. Tuzlu suda bekletme ile diazinon ve dichlorvos'un yaklaşık %20 oranında azaldığı, ancak diğer pestisitlerde azalma olmadığı belirtilmiştir. Ev tipi pişirme yönteminde en yüksek konsantrasyona sahip kalıntıların diazinon ve dichlorvos (%80-90) olduğu, SP'li insektisitlerden cypermethrin, deltametrin ve fenvalerate'in konsantrasyonlarının ise bir miktar arttığı bildirilmiştir.

Zhang ve ark. (2007) %10 asetik asit ve %10 sodyum klorür içeren çözeltiyle yıkama işleminin sadece musluk suyu ile yıkanan taze lahana yapraklarına kıyasla chlorpyrifos, p, p-DDT, cypermethrin ve chlorhalonil kalıntılarının yaklaşık %65-74'ini uzaklaştırılabildiğini gözlemlemişlerdir. Bunun yanı sıra, 48 saatlik soğutmanın pestisitlerin %3,6'sını, kızartmanın ise %86,6'sını parçalayabildiğini belirtmişlerdir.

Khay ve ark. (2008), sera koşullarında Çin lahanasını lufenuron'un tavsiye edilen dozu ve bu dozun 2 katı ile ilalayarak hasat sonrası 4,6-5,8 gün yarılanma ömrü boyunca değişen parçalanma durumunu incelemişlerdir. Çalışma sonucunda, kalıntı seviyelerine bakıldığında, sera şartlarında Kore Gıda ve İlaç İdaresi' nin 0,2 mgkg<sup>-1</sup> MRL değerine uygun bir şekilde Çin lahanası üretiminin zor olduğunu bildirmişlerdir.

Cho ve ark. (2009) kimchi fermentasyonu sırasında OP'lu pestisitlerden CP (30 mgL<sup>-1</sup>)' un parçalanması üzerine mikroorganizmaların etkisini araştırmışlardır. Chlorpyrifos'un

ilk 3 günde % 83,3 oranında yıkıldığı, 9 günde ise tamamen yok olduğu belirtilmiştir. 200 mg L<sup>-1</sup> CP içeren kimchi fermentasyonu sırasında chlorpyrifos yıkama yeteneğine sahip 4 LAB'si izole edilmiş ve bunların *L. mesenteroides*, *L. brevis*, *L. plantarum* ve *L. sakei* olarak tanımlandığı ifade edilmiştir.

Islam ve ark. (2010) chlorpyrifos'u biyolojik olarak parçalayabilen *L. brevis* WCP902'i kimchi'den izole etmişlerdir. Bu mikroorganizmadan klonladıkları 825 baz çiftlik opdB geninin, 274 aminoasidi kodlayan ve yaklaşık 27 kDa molekül ağırlığına sahip bir organophosphorus hydrolase (OpdB) enzim molekülünü ifade ettiğini bulmuşlardır. Optimim OpdB aktivitesinin pH 6,0 ve 35°C'de ve chlorpyrifos, caumaphos, diazinon, methyl-parathion ve parathion'un yıkımı sırasında görüldüğü belirtilmiştir.

Osman ve ark. (2010) Suudi Arabistan'da sera koşullarında yetiştirilen 160 sebze numunesinde kalıntı çalışması yürütmüş, 23 farklı pestisit taramasını yapmışlardır. Piyasadan toplanan 160 örnekten %55,6'ında pestisit kalıntısına rastlanılmış, bu örneklerin %59,6'sı MRL üzerinde bulunmuştur. MRL değeri üzerinde kalıntıya en fazla lahana örneklerinde rastlanmıştır. Lahana örneklerinde en yüksek konsantrasyona sahip pestisit 6,21 mgkg<sup>-1</sup> ile CM olduğu belirtilmiştir.

Azizi (2011) İran'da sebzelerden izole edilmiş mikrofloranın fermentasyon işlemi sırasında insektisitlerin parçalanması üzerindeki etkilerini araştırmıştır. 48 saatlik fermentasyon sonrasında ML konsantrasyonun %86, diazinon konsantrasyonunun ise %17 oranında azaldığını belirtmişlerdir.

Bo ve ark. (2011) yoğurt oluşumu sırasında pestisitlerin bozunma kinetiklerini araştırmak için 7 farklı OP'lu insektisit (dimetoate, fenthion, ML, methyl-parathion, monocrotophos, phorate, trichlorphon) eklenen sığır sütünü ticari DVS starter kültürleri ile 42°C'de fermente etmişlerdir. GC ile analizleri yapılan numunelerde yoğurt işleme sırasında ML hariç diğer tüm insektisitlerin parçalanma hızının starterlerin biri veya ikisinin etkisi ile arttığı, iki ticari kültürün, pestisitlerin bozunma kinetiği üzerinde farklı etkileri olduğu belirtilmiştir.

Lozowicka ve ark. (2012) *Brassica* sebzelerinde pestisit kalıntılarını izlemişlerdir. 118 numunede (%32) on beş farklı pestisit (esas olarak insektisitler) tespit

edildiği, numunelerin yaklaşık %4'ünde birden fazla pestisit kalıntısı bulunduğu bildirilmiştir. Bu pestisitlerden en çok chlorpyrifos ve cypermethrin'e rastlandığı, chlorpyrifos'un %27,4 örnekte mevcut olduğu ve miktarının 0,005 ile 1,51 mgkg<sup>-1</sup> arasında değiştiği, %3,3 numunede de cypermethrinin varlığının saptandığı ve 0,02 ile 0,19 mgkg<sup>-1</sup> arasında bulunduğu ifade edilmiştir.

Zao ve Wang (2012), dimethoate, fenthion, ML, methyl parathion, monocrotophos, phorate ve trichlorphon içeren yağsız sütleri *L. bulgaricus*, *L. paracasei* ve *L. plantarum* suşları ekleyerek 42°C'de 24 saat inkübasyona bırakmışlardır. Sonuç olarak, seçilen bu *Lactobacillus* türlerinin bu insektisitlerin yıkımını hızlandırdığını, dimethoate ve methyl-parathion'un diğer insektisitlere göre daha kararlı olduğunu, buna karşın en kararsız insektisit ML olduğunu belirtmişlerdir. Ayrıca *L. bulgaricus* ve *L. plantarum*'un incelenen OP insektisitlerin bozunmasında daha güçlü bir etkiye sahip olduğu ifade edilmiştir.

Chen ve ark. (2013) yaptıkları çalışmada beyaz lahana ve Çin lahanasına ozon ile muamelede bulunmuşlardır. Bu muamele sonucunda 250 mgsaat<sup>-1</sup> ozon uygulaması ile chlorfluazuron'un %60 ve chlorothalonil'in %55 oranında azaldığını gözlemlemişlerdir. Aynı şekilde 500 mgsaat<sup>-1</sup> ozon uygulandığında chlorfluazuron'un %75 ve chlorothalonil'in %77 oranında azalma gösterdiğini bildirmişlerdir.

Bajwa ve Sandhu (2014), gıda maddeleri üzerinde bulunan pestisit kalıntılarının uluslararası ticarete önemli dar boğazlardan biri olduğunu, hasat sonrasında gıdalar üzerinde kalan pestisit kalıntılarının tüketicinin kontrolü dışında bir durum olduğunu ve ciddi sağlık riskleri oluşturduğunu belirtmişlerdir. Bu çalışmalarında gıdalarda pestisit dekontaminasyonu için alternatif uygulamalardan bahsetmişlerdir. Çalışmada, su veya farklı kimyasal çözeltileriyle yıkamanın, kabuk soymanın, ısı işlemlerin (pastörizasyon, kaynatma, pişirme, buhar uygulama, konserve etme), öğütme, fırınlama, şarap yapımı, maltlama, demleme gibi işlemlerin son üründe pestisit kalıntılarını azalttığı, kurutma/dehidrasyon ve konsantrasyon gibi tekniklerin ise konsantre etme etkileri nedeniyle pestisit miktarını oransal olarak arttırdığı, fermentasyon gibi diğer bazı tekniklerin ise pestisit seviyesini çeşitli derecelerde etkilediği ifade edilmiştir.

Yuan ve ark. (2014) süpermarketlerde satışı sunulan sebzelerden örnekledikleri ürünlerin yaklaşık %1,4'ü chlorpyrifos, %0,3'ü ise cypermethrin açısından MRL değerini aştığını belgelemişlerdir.

Regueiro ve ark. (2015) fermentasyonun pestisit kalıntıları üzerine etkileri hakkında yaptıkları literatür taramasında, fermentasyon gibi işleme yöntemlerinin ürünler üzerindeki kalıntı miktarlarını düşürerek, farklı pestisit yan ürünlerine dönüştürdüğünü ifade etmişlerdir. Çalışmada, pestisit kalıntılarının fermentasyon sırasındaki davranışlarının, kimyasalın fiziksel-kimyasal özelliğine ve ürüne uygulanan prosesin şekline göre değişebildiği, ayrıca pestisitlerin fermentatif mikroorganizmaların (maya ve bakteri) gelişimini azalttığı belirtilmiştir.

Szpyrka ve ark. (2015), Polonya orijinli 1026 farklı meyve ve sebze örneğini pestisit kalıntı düzeyleri ile ilgili olarak test etmişlerdir. 547 meyve örneğinin %50,6'sında ve 479 sebze örneğinin %20,7'sinde kalıntı tespit edildiğini, sebze örnekleri arasında en çok kereviz (%62,5), domates (%59,5), tatlı biber (%55,6) ve Pekin lahanasında (%53,8) pestisit kalıntısına rastlandığını, bu örneklerin 6 adedinin (%1,3) MRL sınırını aştığını belirtmişlerdir.

Zhou ve ark. (2015) çalışmalarında buğday unu hamurunda mayaların, salamura Çin lahanasında *L. plantarum*'un ve Mao-tuof'da *Mucor*'un geleneksel fermentasyonda kullanıldığını belirtmişler ve bu mikroorganizmaların, dört OP'lı insektisit (chlorpyrifos, dichlorvos, phorate ve trichlorphon) parçalanması üzerine etkilerini incelemişlerdir. GC analiz sonuçları OP'ların 5 saat, 42 ve 6 günlük fermentasyon sürelerinde sırasıyla %16,6-31,8, %96,2-99,7 ve %79,7-99,5'inin parçalandığı bulunmuştur. Fermente gıdalarda kullanılan maya ve *Mucor*'un pestisitler üzerinde *L. plantarum*'dan daha etkili olduğunu bildirmişlerdir.

Zhoua ve Zhaoa (2015) çalışmalarında dokuz OP'li insektisit (chlorpyrifos, CM, diazinon, dichlorvos, fenthion, ML, phorate, pirimiphos-methyl and trichlorphon) parçalanmasına yağsız sütte bulunan LAB ve yoğurt starterlerinin etkisini gözlemlemişlerdir. Pestisitler ile kirletilen yağsız süte 5 çeşit LAB suşu ve iki ticari yoğurt starteri ilave edip 42°C'de inkübasyona bırakmışlardır. Sonuçta LAB suşları OP

konstrayonunu %7,0-64,6 oranında, yoğurt starterleri ise %7,4-19,2 oranında azaltmıştır. Çalışmada incelenen 9 OP'nin duyarlılığı farklı olsa da hem LAB hemde yoğurt starterlerinin yağsız sütte OP parçalanmasını arttırabileceği bulunmuştur.

Kocourek ve ark. (2017), Çin lahanası, lahanada ve karnabaharda örneklerinde sırasıyla 20, 17 ve 18 farklı insektisit ve fungusit özellikteki kimyasal maddenin (acetamiprid, azoxystrobin,  $\beta$ -cyfluthrin, chlorpyrifos, cypermethrin, deltamethrin, difenoconazole, diflubenzuron, dimethoate, dimethomorph, indoxacarb, iprodione, lambda-cyhalothrin, metalaxyl, methoxyfenozide, pirimicarb, pymetrozin, pyridaben, spinosad, tebuconazole, thiacloprid, thiamethoxam) kalıntı miktarını incelemiştir. İncelenen örnekler arasında en yüksek parçalanma hızının lahanada tespit edildiği, onu Çin lahanası ve karnabaharın izlediği belirtilmiştir. Sebzeledeki pestisitlerin yarılanma ömürlerinin Çin lahanasında 1,55 ile 5,25 gün, lahanada 0,47 ile 6,54 gün ve karnabaharda 1,88 ile 7,22 gün arasında değiştiği ifade edilmiştir.

Huang ve ark. (2019) geliştirdikleri basit, hızlı ve etkili bir analitik yöntemi farklı gıda örneklerinde OP quinalphos ve analoglarının saptanması için kullanmışlardır. Optimize edilmiş deneysel koşullar altında, beş OP bileşiğin (quinalphos, triazophos, parathion, fenthion ve CM) 0,02 ile 2,0  $\mu\text{g mL}^{-1}$  aralığında iyi bir doğruluk sergilediği, tespit sınırı aralığının 3,0 ile 10,0  $\mu\text{g L}^{-1}$  olduğu belirtilmiştir. Sonuç olarak yöntemin, domates, lahanası, arpa ve su örneklerinde quinalphos ve analoglarının kalıntılarını tespit etmek için başarıyla kullanıldığı, tüm kirletilmiş örneklerde hedef analitler için %82 ile %98 arasında geri kazanım oranı verdiği bildirilmiştir.

Kumral ve ark. (2020) yaptıkları çalışmada *L. plantarum*'un iki farklı suşunun (LB-1 ve LB-2) chlorpyrifos ve deltamethrin'i parçalama potansiyellerini araştırmışlardır. Chlorpyrifos ve deltamethrin içeren mineral tuz (MS) ortamında LB-2'nin aksine LB-1'in önemli miktarda geliştiği ve hidroliz aktivitesinin arttığını saptamışlardır. Periyodik GC-MS analizleri sonucunda, LB-1 ve LB-2 kültürleri ile inoküle edilmiş MS ortamında 3 günün sonunda parçalanma oranlarını chlorpyrifos için sırasıyla %96 ve 90, deltamethrin için %24 ve 53 olarak belirlemişlerdir. Deltamethrin için önemli düzeyde bir parçalanmanın (%86-82) inkübasyondan 10 gün sonra gerçekleştiği ifade edilmiştir.



Yildirim-Kumral ve ark. (2020) zeytin sineği gibi zararlıların mücadelesinde en sık tercih edilen sentetik insektisitler olan deltametrin, dimethoate ve imidacloprid'in kalıntı düzeylerindeki değişimi zeytin işleme süreçleri boyunca izlemişlerdir. Bu doğrultuda, insektisitlerle belirli konsantrasyonlarda kirletilmiş zeytin meyvelerini doğal fermente zeytin, *L. plantarum*'un iki farklı suşu (112 ve 123) ilave edilmiş kontrollü fermente siyah zeytin ve siyah sele zeytin olmak üzere üç farklı yöntemle muamele etmişlerdir. Fermantasyonun 8 ve 60. Günlerinin sonunda doğal fermente zeytin ve *L. plantarum* suşları eklenmiş kontrollü fermente zeytinlerde sırasıyla %11-22 ve 53-61 deltametrin, %32-37 ve 66-68 dimethoate ve %51-61 ve %42-50 imidacloprid'in parçalandığı, sele zeytinlerinde ise bu oranların deltametrin, dimethoate ve imidacloprid için 8 gün sonunda %1,5, %3,8 ve %0; 60 gün sonunda %9,7, %40 ve %13,4 olduğu belirtilmiştir. Çalışmanın sonucunda, doğal ve kontrollü fermentasyonun pestisitlerin parçalanmasını hızlandırdığını ifade edilmiştir.

### 3. MATERYAL VE YÖNTEM

#### 3.1. Materyal

##### 3.1.1. Kimyasallar ve reaktifler

Analitik standartlar; malathion [ML; diethyl ((dimethoxyphosphinothioyl) thio) butanedioate], chlorpyrifos-methyl [CM; O, O-dimethyl O- (3,5,6-trichloro-2-pyridinyl) phosphorothioate] ve lambda-cyhalothrin [LC; (R)-cyano(3-phenoxyphenyl)methyl(1S,3S)-rel-3-((1Z)-2-chloro-3,3,3-trifluoro-1-propenyl)-2,2-dimethyl cyclo propane carboxylate] Dr. Ehrenstorfer GmbH (Almanya) firmasından temin edilmiştir. Lahana yapraklarının insektisitlerle kirletilmesinde kullanılan ML (Malathion 65 EM, Koruma Klor Alkali Şirketi, Türkiye), CM (Reldan 22 EC, Corteva Agrosience, ABD) ve LC (Sumosa 5 EC, Cansa, Türkiye)'nin ticari ürünleri ilgili üreticilerden temin edilmiştir (Şekil 3.1). QuEChERS yönteminde kullanılan ekstraksiyon kiti (extract pouch En Metodu, Agilent 5982-5650) ve temizleme kiti (Dispersif Kit, Genel Meyve ve Sebzeler, EN yöntemi, Agilent 5982- 56505982-5056CH) Agilent firmasından sağlanmıştır. Bu tez çalışmasında ayrıca asetonitrile, amonyum format, disodyum hidrogensitrat seskihadrat, etil alkol, fenolfitaleyin, formik asit, gümüş nitrat, potasyum kromat sodyum hidroksit, potasyum-sodyum tartarat, susuz magnezyum sülfat, metanol, sodyum klorür, trisodyum sitrat dehidrat kullanılmıştır. Tüm bu reaktifler analitik saflık derecesinde olacak şekilde farklı kimya firmalarından sağlanmıştır.



**Şekil 3.1.** Denemelerde kullanılan ticari insektisit formülasyonları (a) malathion, (b) chlorpyrifos-methyl, (c) lambda-cyhalothrin

### 3.1.2. Denemede kullanılan starter kültür

Bu çalışmada starter olarak *L. plantarum*'un 112 nolu suşu kullanılmıştır. Bu kültür daha önce zeytin salamuralarından (Kumral ve ark. 2013) izole edilmiş ve 16s rRNA tekniği ile tanımlanmıştır (Torriani ve ark. 2001).

### 3.1.3. Denemede kullanılan starter kültürün çoğaltılması

Denemelerde kullanılan *L. plantarum*-112 De Man, Rogosa ve Sharpe (MRS) Broth'ta 30°C'de 18-24 saat süreyle çoğaltılmıştır (Anonim 1996, Çizelge 3.1).  $10^8$ - $10^9$  kobmL<sup>-1</sup> konsantrasyonda 18-24 saatlik kültür iki kez steril fizyolojik tuzlu su ile yıkayıp, santrifüjlenmiş (10 000 g) ve steril fizyolojik tuzlu su içinde süspansiyon edilmiştir (Cho ve ark. 2009). Lahana turşusu denemeleri, üründe  $10^7$ - $10^8$  kobmL<sup>-1</sup> hücre sayısına erişilecek şekilde kültür ilave edilmiştir.

**Çizelge 3.1.** De Man, Rogosa ve Sharpe (MRS) sıvı besiyerinin kompozisyonu (pH: 6,2±0,2)

Bileşen adı	Miktarı (gL <sup>-1</sup> )
Kazein peptonu	10,0
Et ekstratı	8,0
Maya ekstratı	4,0
D (+) - glukoz	20,0
Dipotasyum hidrojen fosfat	2,0
Tween-80	1,0
Di-ammonium hidrojen sitrat	2,0
Sodyum asetat	5,0
Magnezyum sülfat	0,2
Mangan sülfat	0,04
Saf su	1000 mL

## 3.2. Yöntem

### 3.2.1. Taze lahanaların insektisitlerle kirletilmesi

Taze lahanalar 2019 yılı kasım ayında Bursa'nın Nilüfer ilçesinde bulunan bir tarladan hasat edilmiştir. Lahana yaprakları deneysel muameleye tabi tutulmadan önce ilaçlama spreyi kullanılarak homojen bir şekilde ilaçlanmıştır. Bu amaçla lahana yaprakları tek tek ayıklanmış ve yapraklar ağırlıkları ölçülerek üç eşit gruba ayrılmıştır. Her grupta bulunan yaprakların hem alt hem üst yüzeyi ticari formülasyon halindeki ML, CM ve LC çözeltilerinin her biri ile ayrı ayrı homojen bir şekilde kirletilmiştir. Yapraklar PHI dikkate alınarak MRL değerlerinin üzerindeki dozlarda (ML: 2 mg kg<sup>-1</sup>; CM: 4 mg kg<sup>-1</sup>; LC: 2 mgkg<sup>-1</sup>) ilaçlanmıştır. Her yaprak grubu sadece 1 ilaç ile kirletilmiş ve diğer işlemler başlamadan önce yarım saat kurumaya bırakılmıştır (Şekil 3.2).



Şekil 3.2. İsektisitlerin dozlarının ayarlanma aşaması

### 3.2.2. Lahana turşularının hazırlanması ve deney tasarımı

Lahana turşusu hazırlama yöntemi ve deney tasarımı Çizelge 3.2'de özetlenmiştir. İsektisit parçalanma eğilimleri üç farklı muamelede araştırılmıştır: (i) kontrol, taze lahana yaprakları (C-ML, C-CM, C-LC); (ii) doğal lahana turşusu (NS-ML, NS-CM, NS-LC), (iii) *L. plantarum*'un 112 suşu (LS-ML, LS-CM, LS-LC) ilave edilmiş lahana turşusu. Tüm muameleler ve analizler üç tekerrürlüdür. Her analiz periyodunda örnekleme için günlere göre ayrı kavanoz ve vakum paketleri oluşturulmuştur. Muamele

kavanozları ve vakumlu paketler örnekleme günlerine kadar karanlık koşullar altında 25°C’de tutulmuştur (Şekil 3.3, 3.4).

**Çizelge 3.2.** Deneysel tasarım, muameleler ve koşullar

Örnek İsmi	Örnek Kodu	Muameleler ve Koşullar
Vakumlu, taze lahana yaprakları (Kontrol)	C	Her bir insektisit püskürtülmüş 1 kg lahana yaprağı 15 pakete eşit miktarda aktarılıp, vakumlanarak mühürlenmiş ve karanlık koşullar altında 25°C'de tutulmuştur.
Doğal lahana turşusu	NS	Her bir insektisit püskürtülmüş 1 kg lahana yaprağı doğranıp (1,5 mm genişlik) ve % 2,5 tuz ile karıştırılmıştır. Daha sonra 15 kavanoza (105 mL) eşit miktarda aktarılıp ve karanlık koşullar altında 25°C'de fermantasyona bırakılmıştır.
<i>L. plantarum</i> 112 suşu ilave edilmiş lahana turşusu	LS	Her bir insektisit püskürtülmüş 1 kg lahana yaprağı doğranıp (1,5 mm genişlik) ve % 2,5 tuz ile karıştırılmıştır. Daha sonra 15 kavanoza (105 mL) eşit miktarda aktarılıp ve $10^7$ - $10^8$ kobmL <sup>-1</sup> 'lik son konsantrasyonlu <i>L. plantarum</i> 112 suşu ile ilave edilmiştir. Karanlık koşullar altında 25°C'de fermantasyona bırakılmıştır.



**Şekil 3.3.** Kontrol grubu olarak vakumlanan lahana yaprakları



**Şekil 3.4.** Alman tipi lahana turşusu hazırlama aşamaları

### 3.2.3. Mikrobiyal gelişmenin izlenmesi

Lahana turşularından steril koşullarda örnek alınarak steril fizyolojik tuz suya (%0,85 NaCl) aktarılmıştır. Bu işlem ile seyreltilen numuneler mezofilik aerobik bakteri (MAB), laktik asit bakterisi (LAB), enterobakteri (ENB), maya ve küf (MK) sayımları için düzenli aralıklarla analiz edilmiştir (Ozay ve Borcaklı 1996, Tassou ve ark. 2002, Peñas ve ark. 2010, Beganovic ve ark. 2011, Kumral ve ark. 2020, Yildirim- Kumral ve ark. 2020). Mikroorganizmaların sayımı spiral plating sistem (Easy spiral, Interscience, Fransa) kullanılarak periyodik olarak yapılmıştır (Şekil 3.5).



**Şekil 3.5.** Mikrobiyal ekim aşamaları

MAB sayımı için Plate Count Agar (PCA) besiyeri kullanılmıştır. Reçetede miktar tartılıp saf su ilave edildikten sonra otoklavlanıp petrilere dökülmüştür. Hazır hale gelen Petrilere belirlenen dilüsyonlarda ekim yapılmış ve 30°C’ de 48 saat süre ile inkübasyona bırakılmıştır. Bu süre sonunda koloni sayımları yapılmıştır (Doğan ve Tükel 2000, Panagou ve ark. 2002).

Laktik asit bakterisi (LAB) sayımı için MRS Broth (Çizelge 3.1.) besiyerine % 1,5 agar ilave edilip otoklavlanmıştır. Otoklavdan çıkartılıp ılık hale getirilen besiyerine 1 mL 100mL<sup>-1</sup> %2’lik Na-Azide ve 5 mL L<sup>-1</sup> %0,1’lik cycloheximide aseptik koşullarda ilave edilip, petri kaplarına dökülmüştür. Petri kaplarına ekilen örnekler 30°C’de 48-72 saat süre ile inkübasyona bırakılmış ve gelişme sonunda kolonilerin sayımları yapılmıştır (Panagou ve ark. 2002).

ENB sayımı Çizelge 3.3’de bileşenleri verilmiş Violet Red Bile Dextrose (VRBD) Agar kullanılarak yapılmıştır (Çizelge 3.3) (Hechelmann ve ark. 1973).

**Çizelge 3.3.** Violet Red Bile Dextrose (VRBD) Agar bileşenleri (pH: 7,3)

<b>Bileşen adı</b>	<b>Miktarı (g<sup>L</sup><sup>-1</sup>)</b>
Et peptonu	7,0
Maya ekstratı	3,0
Sodyum klorür	5,0
D (+) glukoz	1,0
Safra tuzu karışımı	1,5
Neutral red	0,03
Kristal viyole	0,02
Agar-agar	13,0
Saf su	1000

MK sayımı Çizelge 3.4’de verilen bileşime sahip Dichloran Rose Bengal Chloramphenical (DRBC) Agar besiyeri kullanılarak yapılmıştır. 30 °C’de inkübasyona bırakılan petrilere 48-72 saat sonunda gelişen koloniler sayılmıştır (King ve ark. 1979).

**Çizelge 3.4.** Dichloran Rose Bengal Chloramphenical (DRBC) Agar besiyeri (pH: 5,6)

<b>Bileşen adı</b>	<b>Miktarı (g<sup>L</sup><sup>-1</sup>)</b>
Pepton	5,0
Glukoz	10,0
Potasyum Dihidrojen Fosfat	1,0
Dichloran	0,002
Magnezyum sülfat	0,5
Rose Bengal	0,025
Chloramphenicol	0,1
Agar-Agar	15,0
Saf su	1000

### 3.2.4. Lahana turşularında toplam asitlik tayini, pH analizi ve tuz tayini

Toplam asitlik için analiz edilecek numuneden 10 gr tartılıp balon joje kullanılarak hacmi saf suyla 100 ml'ye tamamlanmıştır. Homojen hale gelecek şekilde çalkalandıktan sonra filtre kağıdı yardımı ile filtre edilmiştir. Filtrattan 25 ml bir Erlenmayer'e alınıp üzerine 2-3 damla %1'lik fenol fitalein indikatörü damlatılmıştır. 0,1 N NaOH çözeltisi ile açık pembe renk oluşuncaya kadar titre edilmiştir. Harcanan NaOH miktarı mL olarak kaydedilip sonuçlar laktik asit miktarı cinsinden aşağıdaki formül kullanılarak hesaplanmıştır (Anonim 1997, Uylaşer ve Başoğlu 2000).

$$\% \text{Toplam Asitlik Miktarı (g/100g)} = \frac{a \cdot N \cdot \text{meq} \cdot F}{\text{Örnek}} \cdot 100 \quad (3.1)$$

a= Titrasyonda harcanan NaOH miktarı (mL)

Ö= Örnek miktarı (g)

N= Titrasyonda kullanılan NaOH normalitesi

F= Titrasyonda kullanılan NaOH faktörü

meq= Organik asidin meq ağırlığı

Örneklerin pH değerleri pH 315i model (WTW, Germany) pH metre ile periyodik olarak (0., 3., 7., 10. ve 14. gün) izlenmiştir (Şekil 3.6). Vakumlu örnekler rondodan geçirilip homojen hale getirilerek pH ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Lahana turşularının pH değerleri pH elektrodunun kavanoz içine direkt olarak daldırılması ile belirlenmiştir. Ölçümler öncesi pH 4 ve pH 7 tampon çözeltileri kullanılarak pH-metre kalibrasyonu yapılmıştır.



Şekil 3.6. pH ölçümlerinin yapıldığı ph metre



Tuz tayini için analiz edilecek numuneden 10 gr tartılıp balon joje kullanılarak hacmi saf suyla 100 ml'ye tamamlanmıştır. Homojen hale gelecek şekilde çalkalandıktan sonra filtre kağıdı yardımı ile filtre edilmiştir. Filtrattan 25 ml bir Erlenmayer'e alınıp %5'lik K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ayıracı eşliğinde 0,1 N AgNO<sub>3</sub> çözeltisi ile kiremit kırmızısı renk oluşana kadar titre edilmiştir. Tuz miktarı aşağıdaki formül kullanılarak hesaplanmıştır (Uylaşer ve Başoğlu 2000).

$$\% \text{ Tuz Miktarı (g/100g)} = \frac{(V_2 - V_1) * N * \text{meq} * F}{\text{Örnek}} * 100 \quad (3.2)$$

V<sub>1</sub> = Şahit denemede harcanan AgNO<sub>3</sub> miktarı (mL)

V<sub>2</sub> = Esas denemede harcanan AgNO<sub>3</sub> miktarı (mL)

N = AgNO<sub>3</sub> çözeltisinin normalitesi

F = AgNO<sub>3</sub> çözeltisinin faktörü

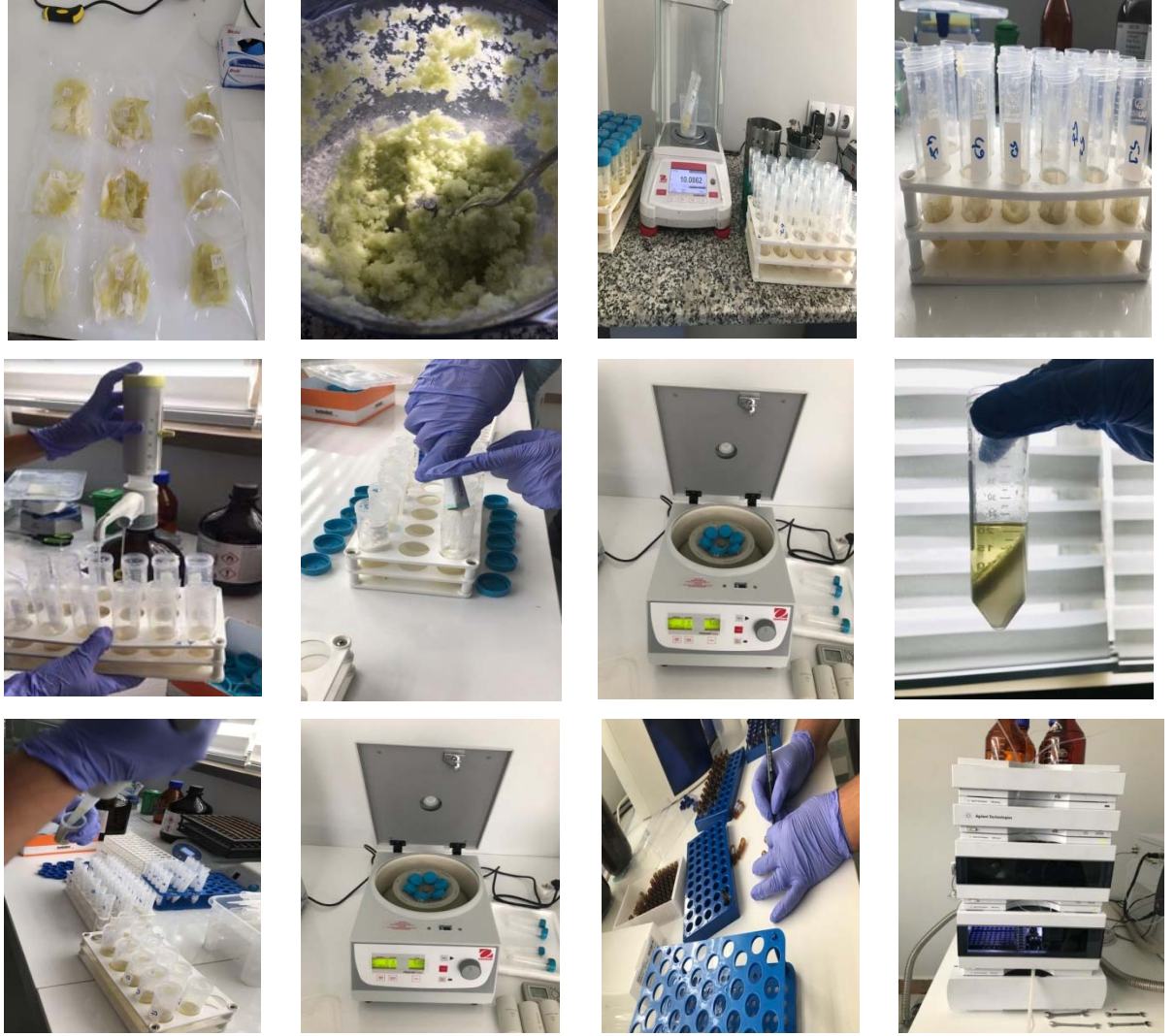
Örnek = Örnek miktarı (g)

### 3.2.5. İnsektisit ekstraksiyonu

ML, CM ve LC'nin ekstraksiyonu QuEChERS kiti kullanılarak üretici firmanın talimatlarına uygun bir şekilde yapılmıştır (Anonim 2019c). İnsektisit ile kirletilmiş 100'er gram C, NS ve LS örnekleri bir rondo yardımıyla parçalanıp, homojenize edilmiştir. Homojenize edilen bu örneklerin 10 gr'lık kısmı 50 mL'lik polypropylene santrifüj tüpüne konmuş ve üzerine 10 mL acetonitrile ilave edilmiştir. Tüpler 1 dakika boyunca kuvvetlice çalkalanmıştır. Daha sonra tüplere 4 g susuz magnezyum sülfat, 1 g sodyum klorür, 1 g trisodyum sitrat dehidrat ve 0,5 g disodyum hidrogensitrat sesquihidrat (QuEChERS extract pouch En Metodu, Agilent 5982-5650) ilave edilmiş ve tekrar 1 dakika boyunca kuvvetlice çalkalanmıştır. Daha sonra tüpler 5 dakika boyunca 3000 rpm'de santrifüjlenmiştir. Tüplerdeki üst tabaka (6 mL) pipetle dikkatlice çekilerek 900 mg susuz magnezyum sülfat ve 150 mg PSA (QuEChERS Dispersif Kit, Genel Meyve ve Sebzeler, EN yöntemi, Agilent 5982- 5650/5982-5056CH) içeren 15 mL'lik falkon tüpünde aktarılmıştır. Tüpler 30 sn vorteksle karıştırılıp, 3 000 rpm'de 5 dakika santrifüjlenmiştir. Üst tabaka 0,45 µm çaplı membran filtre (Bond Elut Hidrofobik 17 576 filtre, Agilent) ile süzülmüştür. Örnek vialine 10 µL formik asit (asetonitril içinde %5) ilave edilmiştir. Son olarak, her bir tüpten 1 mL supernatant alınıp LC-MS-MS analizi için cam viallere aktarılmıştır (Şekil 3.8).

### 3.2.6. LC-MS-MS analizi

ML, CM ve LC konsantrasyonları Agilent 6470 Triple Quad Liquid-Mass Spectrometry (Agilent Technologies, Santa Clara, CA, USA) cihazı kullanılarak düzenli aralıklarla (0., 3., 7., 10. ve 14. günler) ölçülmüştür (Şekil 3.8). Koromatografik ayırma için Agilent Poroshell SB-C18 kolonu (3x100 mmx 2,7 µm) kullanılmıştır. Mobil faz % 0,1 formik asit ve 1 mM amonyum format (A) ve metanol (B) içeren sulu bir çözeltiden oluşmaktadır. Mobil faz akış hızı, 0,52 mL /dakika olarak ayrılanmıştır. Gradyan elüsyon sırasıyla 0-0,5 dk %70 A, 0,5-8 dk %70 A, 8-12,5 dk %5 A, 12,5-15,0 dk %70 A olacak şekilde programlanmıştır. Kütle spektrofotometresi (MS) ile tespit, çoklu reaksiyon izleme (MRM) ve elektrosprey iyonizasyon (ESI) modunda gerçekleştirilmiştir. Gaz akışı 10 psi, gaz kılcal voltajı 3600V ve kaynak sıcaklığı 100°C olacak şekilde ayarlanmıştır. Numune enjeksiyon hacmi 1 µL'dir. Bu kromatografik koşullar altında ML, CM ve LC için alıkonma süreleri sırasıyla 7,36, 8,51 ve 9,34 dakika olarak ölçülmüştür. ML, CM ve LC için ürün iyonları sırasıyla 127 ve 285, 125 ve 289, 225 ve 450 bulunmuştur. Validasyon çalışmaları Avrupa Komisyonu DG Sağlık ve Gıda Güvenliği Kılavuzuna (Anonim 2019d) uygun olarak pestisit içermeyen lahana örnekleri ile gerçekleştirilmiştir. Her bir insektisit kalibrasyon eğrileri yedi konsantrasyonda (0,02 ile 2 mgL<sup>-1</sup>) üç tekerrürlü olarak belirlenmiştir. Tüm bileşikler için elde edilen kalibrasyon eğrilerinin korelasyon katsayısı (R<sub>2</sub>) ≥ 0,99 kullanılmıştır. Ortalama geri kazanım ve hassasiyet 0,002 mgL<sup>-1</sup> konsantrasyonlu kirletilmiş lahana örneklerinin analiz edilmesiyle elde edilmiştir. ML, CM ve LC için cihaz tespit sınırları (LODs) ve metot tespit sınırları (LOQs) sırasıyla 0,0024 ve 0,0036, 0,0027 ve 0,0043, 0,0023 ve 0,0029 mgL<sup>-1</sup> olarak tespit edilmiştir. 0,25, 0,5 ve 1 mgkg<sup>-1</sup> seviyelerinde ML, CM ve LC için ortalama geri kazanım sırasıyla % 118, %112 ve %122 olmuştur. Tekrarlanabilirlik yüzdeleri ise sırasıyla %12,3, %6,17 ve %5,84'e eşit veya daha küçük bulunmuştur.



**Şekil 3.7.** İnsektisit ekstrasyon ve analiz aşamaları

### **3.2.7. İstatistik analiz**

Tekrarlı ölçüm varyans analizi (MANOVA) her gözlem zamanı için belirlenen ortalama değerler üzerinden gerçekleştirilmiştir. Zaman ve işleme yönteminin etkileri ve her iki faktörün etkileşimi JMP istatistik programı kullanılarak analiz edilmiştir. Muamelelerin çoklu karşılaştırması Tukey testi ( $p < 0,05$ ) ile gerçekleştirilmiştir (Anonim 2007).

## 4. BULGULAR

### 4.1. İnektisit kalıntısı

C, NS ve LS örneklerindeki ML, CM ve LC'nin kalıntı seviyelerindeki değişiklikler Çizelge 4.1'de gösterilmiştir. C, NS ve LS örnekleri inektisitle kirletildikten üç gün sonra, ML kalıntı seviyeleri başlangıç konsantrasyonuna göre anlamlı ölçüde (%34-98 oranında;  $F_{8,8}=29,85$ ,  $P < 0,01$ ) azalmıştır. C grubu örneklerindeki parçalanma hızı, NS ve LS örneklerindeki parçalanma hızlarından önemli ölçüde farklı bulunmuştur. Denemenin 14. gününde yapılan analizlerde C örneklerinde diğer örneklere göre daha düşük ML kalıntısı tespit edilmiştir. Aynı gün en yüksek ML kalıntısı LS grubunda belirlenirken, bunu NS örnekleri izlemiştir. Tüm muameleler için farklı analiz sürelerindeki kalıntı miktarları arasında önemli bir farklılık bulunmamıştır. Starter kültür eklenmiş lahana turşusu örneklerinde ML'nin parçalanması olumsuz yönde etkilenmiştir.

Örnekler CM ile kirletildikten üç gün sonra, inektisit miktarı bütün muamelelerde anlamlı ölçüde (%19-65,  $F_{8,8}=15,97$ ,  $P < 0,01$ , Çizelge 4.1) azalmıştır. Tüm örnekleme günlerinde, C örneklerindeki CM kalıntı miktarları, hem NS hem de LS örneklerine göre anlamlı ölçüde düşük bulunmuştur. 14. günde en yüksek CM kalıntısı NS'de belirlenirken, bunu LS takip etmiştir. NS numunelerindeki CM azalma oranları 10. günden 14. güne kadar LS oranlarından daha düşük bulunmuştur. Starter eklenmesi lahana turşusu örneklerinde CM kalıntılarını istatistiki anlamda azaltmıştır.

Denemenin 14. gününde tüm muamelelerde LC'nin kalıntı miktarında anlamlı bir azalma saptanmamıştır (%13-19 azalma,  $F_{8,8}=2,58$ ,  $P=0,03$ ). Her ne kadar başlangıç LC konsantrasyonuna kıyasla NS ve LS numunelerinde 7. ve 10. günlerde anlamlı azalma oranı saptanmış olsa da, oranlar 14. günde önemli bulunmamıştır. Ne starter eklenmiş örneklerde ne de vakumlu örneklerde 14 gün içinde LC kalıntı miktarı değişmemiştir.

**Çizelge 4.1.** Muameleler sırasında malathion, chlorpyrifos-methyl ve lambda-cyhalothrin konsantrasyon değişimleri

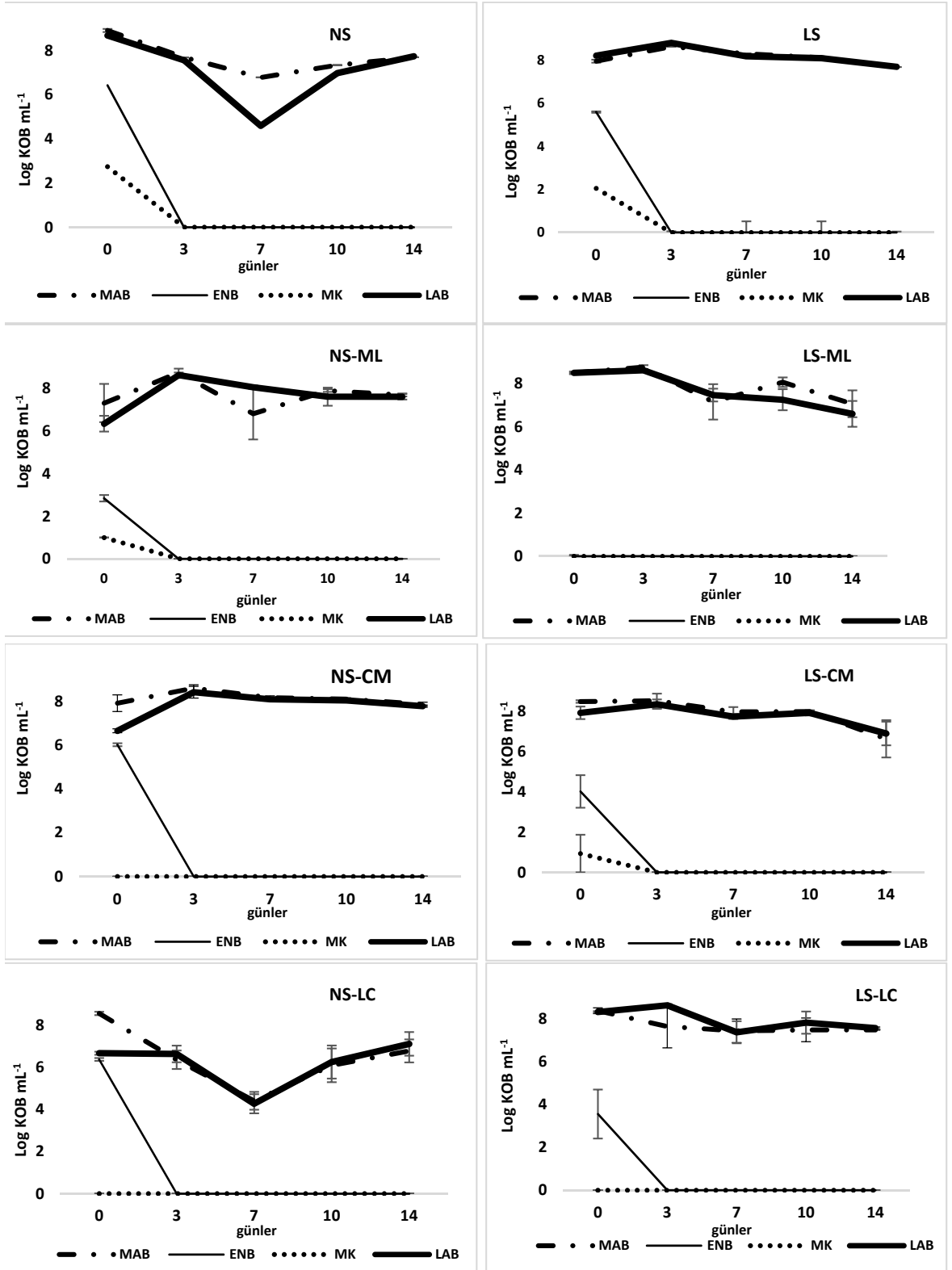
Muameleler	Gün	ML (mg/kg)	Azalma (%)	CM (mg/kg)	Azalma (%)	LC (mg/kg)	Azalma (%)
Taze lahana yaprakları	0	1.98±0.04a*	-	4.08±0.05a	-	2.18±0.04a	-
	3	0.04±0.01d	97.71	1.42±0.09e	65.29	2.08±0.11abc	4.27
	7	0.03±0.01d	98.52	1.38±0.09e	66.19	2.15±0.06ab	1.56
C	10	0.06±0.01d	96.90	1.26±0.02e	69.11	2.06±0.02abc	5.58
	14	0.04±0.01d	97.71	1.27±0.06e	68.87	1.76±0.05abc	19.28
	3	0.71±0.02c	64.15	3.32±0.16bcd	18.66	1.71±0.04bc	21.46
NS	7	0.66±0.02c	66.49	3.35±0.11bcd	18.01	1.66±0.03c	23.13
	10	0.75±0.03c	67.32	3.57±0.06abc	12.60	1.89±0.02abc	13.31
	14	0.82±0.01c	58.56	3.61±0.05ab	11.68	1.90±0.06abc	12.62
	3	1.27±0.03b	36.06	2.78±0.07d	31.84	1.77±0.04abc	18.98
LS	7	1.22±0.02b	38.50	2.92±0.1cd	28.49	1.70±0.03bc	21.99
	10	1.44±0.01b	26.99	2.98±0.06bcd	27.07	1.72±0.01bc	21.14
	14	1.30±0.02b	34.04	2.83±0.04cd	30.70	1.77±0.06abc	18.63

\* Aynı sütundaki farklı harfler istatistiki olarak farklılığı göstermektedir. NS: Doğal fermente lahana turşusu, LS: *L. plantarum* 112 suşu ile aşılınmış lahana turşusu, C: vakumlu lahana yaprakları, ML: malathion, CM: chlorpyrifos-methyl, LC: lambda-cyhalothrin

#### 4.2. Mikrobiyal değişim

Fermantasyon süresince MAB, MK, ENB ve LAB değişimi Şekil 4.1'de verilmiştir. ENB ve MK hücreleri, LS-ML dışındaki tüm muamelelerde sadece denemenin başlangıcında tespit edilmiştir. ENB hücreleri tüm denemelerde fermantasyonun 3. gününden sonra yok olmuştur. LAB ve MAB hücrelerinin gelişimi benzer bir eğilim göstermiştir. Başlangıçtaki LAB konsantrasyonu, kontrolsüz fermantasyon muamelelerinde (NS, NS-ML, NS-CM, NS-LC) 6,34-8,68 kobmL<sup>-1</sup> iken *L. plantarum* 112 ile aşılınmış muamelelerde (LS, LS-ML, LS-CM, LS-LC) 7,94-8,49 kobmL<sup>-1</sup> düzeyinde tespit edilmiştir. Başlangıç LAB konsantrasyonları, starterin ilavesiyle anlamlı ölçüde değişmiştir (ML  $F_{4,4}=2,50$ ,  $P=0,05$ ; CM  $F_{4,4}=2,89$ ,  $P=0,03$ ; LC  $F_{4,4}=9,43$ ,  $P<0,01$ ). Fermantasyon süresince LAB varlığını sürdürmüştür.

NS ve NS-LC muamelelerinde 0-7 gün aralığında LAB hücre sayısının belirgin şekilde azaldığı gözlenmiştir ( $F_{4,4}=14,61$ ,  $P<0.01$ ). Bu iki muameleye kıyasla diğer muamelelerde bu dönemdeki LAB seviyesi, daha yüksek bulunmuştur. Denemenin 14. gününde, bu muamelelerde LAB sayısı hemen hemen başlangıçtaki seviyelerine (sırasıyla 7,59 ve 7,69 kobmL<sup>-1</sup>) ulaşmıştır. LAB hücrelerinin konsantrasyonu starter ilavesinden etkilenmemiştir (ML  $F_{1,1}=3,22$ ,  $P=0,08$ ; CM  $F_{1,1}=0,87$ ,  $P=0,32$ ; LC  $F_{1,1}=2,29$ ,  $P=0,14$ ). Buna karşılık, insektisit varlığı NS-LC muamelelerinde LAB konsantrasyonunu önemli ölçüde etkilemiştir (ML  $F_{1,1}=0,01$ ,  $P=0,93$ ; CM  $F_{1,1}=0,41$ ,  $P=0,53$ ; LC  $F_{1,1}=10,46$ ,  $P<0,01$ ). Farklı fermantasyon dönemlerinde starter ilavesi ve insektisit varlığının birlikte LAB sayısını etkilediği tespit edilmiştir (ML  $F_{4,4}=6,28$ ,  $P<0,01$ ; CM  $F_{4,4}=6,49$ ,  $P=0,53$ ; LC  $F_{4,4}=0,52$ ,  $P=0,72$ ). LS-ML ve LS-CM numunelerinde LAB hücre sayısının 10. günden 14. güne kadar belirgin şekilde azaldığı gözlemlenmiştir (Şekil 4.1).

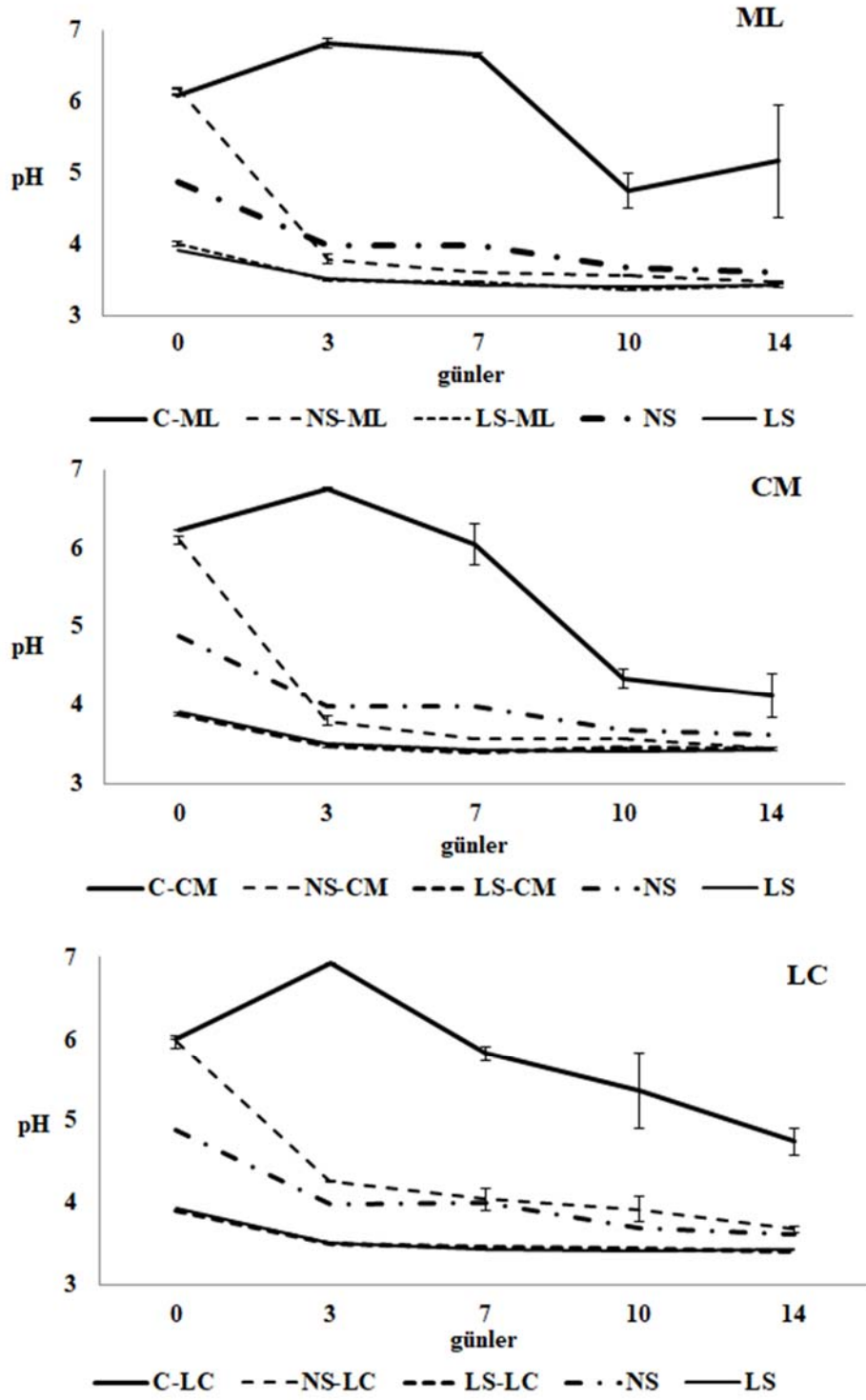


Şekil 4.1. Fermentasyon sürecinde mikrobiyal değişiklikler. Doğal fermente lahana turşusu (NS), *L. plantarum* 112 ilave edilmiş lahana turşusu (LS)

### 4.3. pH değişimi

Denemeler sırasında gözlenen pH değişimleri Şekil 4.2'de gösterilmiştir. Vakumlu lahana yaprakları (C, kontrol) ile insektisitli ve insektisitsiz lahana turşusu örneklerinin pH seviyeleri arasında önemli farklılıklar gözlenmiştir (ML  $F_{4,4}=42,05$ ,  $P<0,01$ ; CM  $F_{4,4}=183,61$ ,  $P<0,01$ ; LC  $F_{4,4}=86,95$ ,  $P<0,01$ ). Fermentasyon süresi boyunca Tüm LS örneklerinin pH dereceleri NS örneklerine göre düşük bulunmuştur. C grubunun pH seviyeleri başlangıçta 5,00-6,19 arasındayken, 14 gün sonunda 4,13-5,18'e kadar düşmüştür. 14. günde en düşük pH derecesi C-CM'de tespit edilmiş, onu C-LC ve C-ML numuneleri izlemiştir. NS muamelelerinde, numunelerin başlangıç pH seviyelerinde farklılıklar gözlemlenmiştir. İnsektisit içeren NS örneklerinin pH seviyeleri başlangıçta daha yüksekken, 3 gün içinde belirgin bir şekilde azalarak 3,49-4,25 seviyesinde stabil hale gelmiştir. En düşük pH, NS-ML'de tespit edilmiş, onu NS-CM ve NS-LC örnekleri izlemiştir. LS grubunun pH seviyeleri incelendiğinde, tüm örneklerin pH değerlerinin süreç boyunca 4'ten düşük olduğu görölmüştür. pH seviyeleri 3. günden sonra düşüş göstererek, 3,39-3,44 seviyelerine ulaşmıştır. En düşük pH değeri LS-LC'de tespit edilmiş olup, onu LS-ML ve LS-CM örnekleri izlese de bu farklılıklar istatistiki düzeyde anlamlı bulunmamıştır (Şekil 4.2).





**Şekil 4.2.** Farklı lahana örneklerinde pH değişiklikleri: Doğal fermente lahana turşusu (NS); *L. plantarum* 112 ilave edilmiş lahana turşusu (LS), vakumlu lahana yaprakları (C)

#### 4.4. Toplam asitlik değişimi

Fermentasyon süresince gözlenen toplam asitlik değişimleri Çizelge 4.2’de verilmiştir. Tüm muamelelerde başlangıç gününde diğer günlere nazaran daha düşük asitlik değerleri saptanmıştır. Her üç ilaçla da kirletilen kontrol örneklerinde (C-vakumlu), 10. günden sonra belirgin bir artış gözlenirse de bu artış istatistiki anlamda önemli bulunmamıştır. NS ve LS örneklerinde ise 3. günden sonra önemli bir toplam asitlik artışı belirlenmiştir. Her iki muamelede de en yüksek asitlik 10 ve 14. günlerde saptanmıştır.(ML  $F_{14/44}=17,80$   $P<0,01$ ; CM  $F_{14/44}=38,94$   $P<0,01$ ; LC  $F_{14/44}=46,28$   $P<0,01$ ; İlaçsız  $F_{9/29}=36,84$   $P<0,01$ )

Çizelge 4.2. Toplam asitlik değişimleri ( $g100g^{-1}$ )

Muameleler	Günler	ML	CM	LC	İlaçsız
C	0	0,15±0,02d*	0,13±0,03f	0,14±0,00e	
	3	0,19±0,02d	0,17±0,02f	0,24±0,05e	
	7	0,24±0,04d	0,17±0,03f	0,21±0,02e	-
	10	0,46±0,16bcd	0,67±0,12cde	0,29±0,04e	
	14	0,44±0,32bcd	0,54±0,16de	0,31±0,01de	
NS	0	0,21±0,02d	0,23±0,01f	0,18±0,03e	0,36±0,00fg
	3	0,68±0,02abc	0,72±0,00cd	0,47±0,04cd	0,68±0,07de
	7	0,94±0,02a	1,03±0,05ab	0,57±0,04bc	0,72±0,11de
	10	1,09±0,03a	1,14±0,07a	0,66±0,10ab	1,30±0,02a
	14	1,10±0,03a	1,03±0,04ab	0,82±0,05a	1,24±0,04ab
LS	0	0,28±0,05cd	0,38±0,03ef	0,30±0,05de	0,25±0,02g
	3	0,70±0,06abc	0,75±0,02bcd	0,65±0,00ab	0,62±0,05ef
	7	0,77±0,03ab	0,82±0,06bcd	0,69±0,02ab	0,88±0,04cde
	10	1,02±0,11a	0,85±0,06abc	0,73±0,04ab	1,01±0,13bc
	14	0,90±0,03a	0,88±0,07abc	0,69±0,02ab	0,93±0,07cd

\* Aynı sütundaki farklı harfler istatistiki olarak farklılığı göstermektedir. NS: Doğal fermente lahana turşusu, LS: *L. plantarum*112 suşu ilave edilmiş lahana turşusu, C: vakumlu lahana yaprakları, ML: malathion, CM: chlorpyrifos-methyl, LC: lambda-cyhalothrin

#### 4.5. Tuz değişimi

Lahana turşularının tuz değişimi izelge 4.3'de verilmiştir. Tüm örneklere örnek hazırlama aşamasında aynı miktarda tuz uygulanmıştır. Yapılan analizler sonucunda muameleler arasında istatistiki anlamda bir fark gözlemlenmemiştir.

**Çizelge 4.3.** Tuz değişimi ( $g100g^{-1}$ )

Muameleler	Günler	ML	CM	LC	İlaçsız
NS	0	1,79±0,24a	1,81±0,06a	2,13±0,08a	1,69±0,35a
	14	1,99±0,03a	1,58±0,12a	2,16±0,03a	1,93±0,17a
LS	0	2,03±0,18a	2,04±0,08a	2,18±0,34a	1,13±0,02a
	14	2,30±0,07a	2,23±0,06a	2,32±0,11a	1,62±0,10a

\* Aynı sütundaki farklı harfler istatistiki olarak farklılığı göstermektedir. NS: Doğal fermente lahana turşusu, LS: *L. plantarum*112 suşu ilave edilmiş lahana turşusu, C: vakumlu lahana yaprakları, ML: malathion, CM: chlorpyrifos-methyl, LC: lambda-cyhalothrin

## 5. TARTIŞMA ve SONUÇ

Laktik asit fermentasyonu, taze sebzeleri korumak için yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir. Lahananın uzun süre muhafazası için fermentasyon yaygın olarak uygulanmaktadır. Alman tipi lahana turşusu üretiminde ince kıyılmış lahanalara eklenen tuz meyve suyunun hücrelerden çıkmasını sağlayarak, turşu fermentasyonu sırasında, doğal mikrobiyal flora için substrat görevi görmektedir. Fermentasyon sırasında bozulmaya sebep olan mikroorganizmaların gelişmesini önlemek için hızlı bir pH düşüşü ve anaerobik koşullar gerekmektedir (Steinkraus 1992). Lahana turşusunun fermentasyon sürecinde üç evre görülmektedir. İlk evrede (yaklaşık 3 gün) hakim olan aerobik mikrobiyota, enterobakterler, asetik asit bakterileri, mayalar ve küflerden oluşmaktadır. Takip eden evrede (yaklaşık 3 gün) heterofermentatif LAB (*Leuconostoc* türleri) gelişmekte ve laktik asit, asetik asit ve karbon dioksit üretmektedirler. Böylece anaerobik koşulları oluşturup pH'ı 4'ün altına düşürerek istenmeyen mikroorganizmaların gelişmesini engellemektedirler. Üçüncü evre yaklaşık 3-5 hafta sürmektedir. Bu evrede laktik asit (yaklaşık %1,5-2,0) üretebilen, pH'ı 3,5 civarına düşürebilen ve aside toleranslı LAB (*L. plantarum*) ortama hakimdir (Müller ve ark. 2018, Plengvidhya ve ark. 2007). *L. plantarum*'un varlığı yüksek asitlik derecelerine ulaşarak fermentasyonun güvenliğini sağlamak için istenilmektedir (Steinkraus 1992, Müller ve ark. 2018). Bu çalışmada, incelenen tüm mikrobiyal gruplar arasında LAB, hem doğal fermente hem de starter ilave edilmiş örneklerde baskın mikrobiyal grup olmuştur. Fermentasyon başlangıcında Enterobakteriler, mayalar ve küfler tespit edilmesine rağmen, bu mikroorganizmaların hepsi lahanaya özgü LAB florası ve *L. plantarum* ilave edilmesinin neden olduğu pH düşüşünün bir sonucu olarak 3 gün içinde inhibe edilmiştir (Steinkraus 1992). Benzer şekilde, Müller ve ark. (2018) tarafından da en hızlı enterobakter inhibasyonunun starter kültür eklenmiş lahana turşusu fermentasyonunda görüldüğü belirtilmiştir. Plengvidhya ve ark. (2007), doğal lahana turşusu fermentasyonunda pH 3,9'un altına ulaştığında, dokuz LAB türü arasında *L. plantarum*'un baskın olduğunu gözlemlemişlerdir. Tüm süreç boyunca pH seviyesi starter eklenmiş örneklerde, doğal fermente ve kontrol grubuna oranla daha düşük tespit edilmiştir. Araştırma sonuçlarımıza benzer olarak, diğer araştırmacılar da starter eklenmiş lahana turşusu örneklerinde doğal olarak fermente edilenlere ( $pH \leq 4,0$ , 3 gün)

göre daha hızlı pH düşüşleri ( $\text{pH} \leq 4,0$ , 1 gün) bildirmişlerdir (Müller ve ark. 2018, Holzaphel ve ark. 2008, Gardner ve ark. 2001, Zhou ve ark. 2018).

Fermentasyon başlangıcında, insektisit içeren NS denemelerinin pH seviyeleri, insektisit içermeyen NS'lere daha yüksek bulunmasına rağmen, fermentasyon sürecinde tüm NS gruplarında pH değişimleri benzer bulunmuştur. Bu örneklerde net bir pH düşüşü gözlenmesine rağmen, pH seviyeleri LS grubuna nazaran daha yüksek kalmıştır. *L. plantarum* aşılması fermentasyonu hızlandırmış ve pH seviyesini beklendiği gibi düşürmüştür. pH'ın, fermente ürünlerin mikrobiyal stabilitesi üzerinde kritik bir rol oynadığı ve ayrıca insektisitlerin parçalanma sürecinde de önemli bir etkiye sahip olduğu bilinmektedir. Birçok insektisit parçalanması pH koşullarına bağlıdır (El Beit ve ark. 1978). OP bileşiklerin hidrolizinin alkali (pH 9'a kadar) koşullar altında daha hızlı olduğu belirtilmiştir (Roberts ve ark. 1999, El Beit ve ark. 1978, Lee ve Lee 1997). Malathion ve chlorpyrifos-methyl'in yarılanma ömrünün ( $\text{DT}_{50}$ ), asidik pH'da (sırasıyla 107 gün ve 27 gün), alkali pH (sırasıyla 0,5 gün ve 13 gün) koşullarına göre daha uzun olduğu rapor edilmiştir (Anonim 2020d).

Bizim çalışmamızda da, önceki araştırma verileriyle benzer olarak (Roberts ve ark. 1999, El Beit ve ark. 1978, Lee ve Lee 1997), malathion ve chlorpyrifos-methyl'in parçalanma düzeyi, tüm fermente lahana turşusu örneklerinde (doğal veya starter eklenmiş), vakumlu lahana yapraklarına göre önemli ölçüde düşük bulunmuştur. Bu iki insektisit, kontrol numunelerinde 3 gün içinde hızla %65 ve 98 oranında parçalanmıştır. Ancak insektisit ile kirletildikten 14 gün sonra parçalanma oranları doğal fermente turşu örneklerinde sadece %12 ve %59; starter eklenen lahana turşularında %31 ve %34 olduğu gözlemlenmiştir. İnsektisitler arasında malathion pH koşullarına bağlı olarak daha kararlı bir yapıya sahip olduğu için tüm fermente numunelerde pH düşüşünün bir sonucu olarak parçalanmasında bir duraklama gözlemlenmiştir. Benzer şekilde vakum ambalajlı kontrol örneklerinde (ilaçlamadan yedi gün sonra) pH seviyeleri 4,13-5,18'e düştüğünde bu bileşiğin parçalanması da yavaşlamıştır.

Sonuçlarımızla benzer olarak, yoğurt fermentasyonu sırasında en kararlı insektisit malathion olduğu Bo ve ark. (2011) tarafından belirtilmiştir. Bunun aksine *L. plantarum* eklenmiş lahana turşusu örneklerinde chlorpyrifos-methyl parçalanma oranı doğal

olarak fermente edilenlere kıyasla daha yüksek bulunmuştur. Malathion ve chlorpyrifos-methyl lahana turşusu fermentasyonları sırasında farklı parçalanma eğilimleri ve kararlılık davranışları sergilemiştir. Bu farklılıklar kimyasal yapılarındaki değişikliklerden kaynaklanabilmektedir (Zhou ve ark. 2015, Bo ve ark. 2011). Her iki insektisit de OP bileşikleri olmasına rağmen, kimyasal yapıları farklıdır. Malathion *Phosphorodithioates* kimyasal grubunun bir üyesiyken, chlorpyrifos-methyl *Phosphorothioates* grubu üyesidir (Simon 2014).

Fermente örneklerde malathion ve chlorpyrifos-methyl kontrol grubuna kıyasla nispeten daha düşük parçalanma oranları sergilemiştir. Buna rağmen hem doğal hem de aşılansız lahana turşusu fermentasyonları sırasında bu 2 insektisit konsantrasyonlarında önemli bir düşüş gözlenmiştir. Örneklerin asidik koşulları göz önüne alındığında, bu durumun bileşiklerin kimyasal hidrolizinden çok fermentasyonda gerçekleşen mikrobiyal aktivitelerden kaynaklandığı düşünülmektedir (Simon 2014). *L. plantarum* 112'nin chlorpyrifos-ethyl'i parçalama potansiyeli daha önce Kumral ve ark. (2020) tarafından tek karbon kaynağı olarak bu insektisiti içeren mineral tuz ortamında gösterilmiştir. Kumral ve ark. (2020)'in sonuçlarıyla uyumlu olarak bu çalışmada lahana turşusu fermentasyonunda *L. plantarum* 112'nin starter kültür olarak kullanımı, chlorpyrifos'un parçalanmasında olumlu bir etki göstermiştir. Çok sayıda çalışma, bazı mayaların (*Saccharomyces cerevisiae*) ve LAB'nin (*L. plantarum*, *L. bulgaricus*, *L. paracasei*, *Leu. mesenteroides*, *L. brevis*, *L. sakei*, *L. casei*) birçok OP bileşiği karbon ve enerji kaynağı olarak kullanarak veya esteraz enzimleri ile hidroliz ederek metabolize edebileceğini göstermiştir (Regueiro ve ark. 2015, Choi ve ark. 2004, Islam ve ark. 2010, Kumral ve ark. 2020, Yildirim- Kumral ve ark. 2020, Zao ve Wang 2012, Dordevic ve ark. 2013, Aislabie ve Lloyd-Jones 1995).

Farklı araştırma çalışmalarında, Çin lahanası içeren kimchi'nin (içeriğinde turp, yeşil soğan, kırmızıbiber, sarımsak, zencefil ve fermente deniz ürünleri-jeotgal bulunan bir fermentasyon ürünü) fermentasyonu sırasında bazı OP bileşiklerin konsantrasyonunda azalmalar rapor edilmiştir (Cho ve ark. 2009, Islam ve ark., 2010, Yun 1989, Lee ve Lee 1997, Park ve ark. 2002). Ayrıca, kimchi fermentasyonu sırasında LAB'nin katılmasıyla chlorpyrifos-ethyl'in hızlı bir şekilde parçalandığı belirtilmiştir (Cho ve ark. 2009). Zhou ve ark. (2015), doğal ve LAB aşılansız kimchi'nin fermentasyonunda

14 gün sonra sırasıyla %25 ve %35 oranlarında chlorpyrifos parçalanması tespit etmişlerdir. Benzer sonuçlar farklı fermentasyon süreçleri içinde rapor edilmiştir (Regueiro ve ark. 2015, Zhou ve Zhao 2015, Cabras ve Angioni 2000, Sharma ve ark. 2005, Bo ve ark. 2011, Kawar ve ark. 1979, Singh ve Walker 2006). Zhou ve Zhao (2015) 24 saat içinde yoğurt fermentasyonu sırasında sırasıyla %23-35 ve %15-30 oranlarında chlorpyrifos-methyl ve malathion'un parçalandığını göstermişlerdir. Aynı kimyasal grubun farklı üyelerinin farklı fermentasyon koşulları altında değişken davranışlar gösterebileceği de ifade edilmiştir (Zhou ve ark 2015, Zhou ve Zhao 2015, Bo ve ark. 2011).

LC-MS-MS analizleri sonuçları, lambda-cyhalothrin konsantrasyonunun hem fermente lahana turşularında hemde vakumlu lahana yapraklarında başlangıç konsantrasyonuna kıyasla değişmediğini göstermiştir. Her ne kadar lambda-cyhalothrin'in 14 gün sonra %13-18'i parçalanırsa da, fermentasyonun insektisit parçalanma hızı üzerindeki etkisi önemli bulunmamıştır. Laboratuvar koşullarında lambda-cyhalothrin'in yarılanma ömrünün, pH 5 ve altında 175 gün, pH 9 ve altında ise 7 gün olduğu belirtilmiştir (Anonim 2020d). Bu çalışmada bulgularına göre lambda-cyhalothrin parçalanma hızının düşük olmasının nedeni, asidik koşullar altında bu bileşiğin yüksek kararlılığına bağlanabilir.

Sonuç olarak,

- *L. plantarum* ilavesi fermentasyonu ve pH düşüşünü hızlandırmıştır.
- Fermentasyon işlemi, her iki OP insektisitinin parçalanmasını kontrole kıyasla yavaşlatmıştır.
- Hiçbir muamelede SP insektisit lambda-cyhalothrin konsantrasyonunda belirgin bir değişiklik tespit edilememiştir.
- Turşu örneklerinde malathion ve chlorpyrifos-methyl parçalanma oranları kontrole kıyasla daha düşük olsa da, bu iki insektisit kalıntıları hem doğal hem de aşılansız lahana turşusu fermentasyonları sırasında mikrobiyal aktivitenin bir sonucu olarak azalmıştır.
- Lahana turşusu fermentasyonu için starter kültür olarak *L. plantarum* 112 suşunun kullanılması chlorpyrifos parçalanmasını hızlandırmıştır.

- Denenen insektisitlerin tamamı, kimyasal farklılıklarından dolayı fermentasyon sırasında farklı parçalanma davranışları sergilemiştir.
- Çalışmanın sonunda, tüm muamelelerde 3 insektisit kalıntı seviyeleri MRL değerlerinin üzerinde bulunmuştur (Anonim 2020b).
- Bu sonuçlar lahana turşusu tüketimi için yüksek kimyasal kalıntı riski göstermektedir.
- LAB, insektisit parçalayıcı ajanlar olarak etki etmesine rağmen, etkilerinin asidik koşullar altında sınırlı olduğu görülmüştür.
- Fermentasyon uygulamalarının çoğunlukla gıdaların beslenme kalitesini ve depolama kapasitesini arttırdığı ve insektisit kalıntılarının ayrışmasına yardımcı olduğu bildirilmektedir (Bajwa ve Sandhu 2014, Regueiro ve ark. 2015, Oliva ve ark. 2007, 2017). Ancak, PHI ve iyi tarım uygulamalarına (GAPs) dikkat edilmediğinde, yüksek miktarda insektisit ile kontamine olmuş lahanalardan elde edilen turşuların sağlık risklerine sebep olacağı mutlaka göz önünde bulundurulmalıdır (Khay ve ark. 2008).



## KAYNAKLAR

- Abu-Salem, F.M., Mohamed, R., Gibriel, A., Rasmy, N.M.H. 2014.** Levels of Some Antinutritional Factors in Tempeh Produced From Some Legumes and Jojobas Seeds. *Int. Sch. Sci. Res. Innov.*, 8: 296-301.
- Aislabie, J., Lloyd-Jones, G. 1995.** A review of bacterial degradation of pesticides. *Aust. J. Soil. Res.*, 33: 925-942.
- Anastassiades, M., Lehotay, S.J., Štajnbaher, D., Schenck, F.J. 2003.** Fast and easy multiresidue method employing acetonitrile extraction/partitioning and "Dispersive Solid-Phase Extraction" for the Determination of Pesticide Residues in Produce. *Journal of AOAC International*, 86: 412-431.
- Anonim, 1996.** MERCK Microbiology Manual, Darmstadt, Germany, pp: 385.
- Anonim, 1997.** Sofralık Zeytin, TS 774. Türk Standartları Enstitüsü, Ankara. s:12.
- Anonim, 2007.** JMP version 7.0.2. SAS Institute, Cary, NC.
- Anonim, 2016.** Türk Gıda Kodeksi Pestisitlerin Maksimum Kalıntı Limitleri Yönetmeliği, 2016. T. C. Tarım ve Orman Bakanlığı Resmi Gazetesi, Yayın no: 29899, Ankara.
- Anonim, 2017.** Agriculture Statistics, 2017. FAO. (Food and Agriculture Organization of the United Nations), Rome.
- Anonim, 2019a.** TÜİK, Dış Ticaret İstatistikleri, 2019. Türkiye İstatistik Kurumu, <http://www.tuik.gov.tr/Start.do>- (Erişim Tarihi:01.06.2020).
- Anonim, 2019b.** TÜİK, Bitkisel Üretim İstatistikleri, 2019. Türkiye İstatistik Kurumu, <http://www.tuik.gov.tr/Start.do>-(Erişim Tarihi:01.06.2020).
- Anonim, 2019c.** QuEChERS Selection Guide. Agilent Technologies, 2011, 1-11. Retrieved from <https://www.agilent.com/cs/library/selectionguide/public/5990-8590EN.pdf> (Erişim Tarihi: 20.12.2019).
- Anonim, 2019d.** SANTE/11813/2017. Guidance document on analytical quality control and method validation procedures for pesticides residues analysis in food and feed. European Commission Directorate-General for Health and Food Safety. (rev.0). [https://ec.europa.eu/food/sites/food/files/plant/docs/pesticides\\_mrl\\_guidelines\\_wrkdoc\\_2017-11813.pdf](https://ec.europa.eu/food/sites/food/files/plant/docs/pesticides_mrl_guidelines_wrkdoc_2017-11813.pdf) (Erişim Tarihi: 20.12.2019).
- Anonim, 2020a.** BKUtarım. <https://bku.tarim.gov.tr/> -(Erişim Tarihi:13.03.2020).
- Anonim, 2020b.** EU Pesticides Database. <https://ec.europa.eu/food/plant/pesticides/eu-pesticides-database/public/?event=homepage&language=EN> -(Erişim Tarihi: 13.03.2020).

**Anonim, 2020c.** Republic of Turkey, Ministry of Food, Agriculture and Livestock, Plant Protection Products Database. <https://bku.tarim.gov.tr/Arama/Index> (Erişim Tarihi: 13.03.2020), Rome.

**Anonim, 2020d.** PPDB, University of Hertfordshire, Agricultural Substances Databases: Background and support Information. [https://sitem.herts.ac.uk/aeru/ppdb/en/docs/2\\_5eco.pdf](https://sitem.herts.ac.uk/aeru/ppdb/en/docs/2_5eco.pdf) (Erişim Tarihi: 13.03.2020).

**Ayaz, F.A., Glew, R.H., Millson, M., Huang, H.S., Chuang, L.T., Sanz, C., Hayırlioğlu-Ayaz, S. 2005.** Nutrient contents of kale (*Brassica oleraceae* L. var. *acephala* DC.). *Food Chemistry*, 96: 572-579.

**Azizi, A. 2011.** Bacterial-degradation of pesticides residue in vegetables during fermentation: Pesticides-Formulations, Effects, Fate, Editor(s): Stoytcheva, M., InTech Open Access Publisher, Rijeka, Croatia, pp: 651-660.

**Bajwa, U., Sandhu, K.S. 2014.** Effect of handling and processing on pesticide residues in food- a review. *Journal of Food Science and Technology*, 51(2): 201-220.

**Beganovic, J., Pavunc, A.L., Gjuracic, K., Spoljarec, M., Suskovic, J., Kos, B. 2011.** Improved Sauerkraut Production with Probiotic Strain *Lactobacillus plantarum* L4 and *Leuconostoc mesenteroides* LMG 7954. *Journal of Food Science*, 76(2). doi:10.1111/j.1750-3841.2010.02030.x.

**Balkaya, A., Saribas, S., Ozgen, T. 2016.** Türkiye’de kışlık sebze türlerinin tarımsal üretimdeki yeri ve önemi. *Journal of TURKTOB*, 5(20): 8-12.

**Bhandari, S.R., Jo, J.S., Lee, J.G. 2015.** Comparison of glucosinolate profiles in different tissues of nine *Brassica* crops. *Molecules*, 20: 15827-15841.

**Bo, L.Y., Zhang, Y.H., Zhao, X.H. 2011.** Degradation kinetics of seven organophosphorus pesticides in milk during yoghurt processing. *J. Serb. Chem. Soc.*, 76: 353-362.

**Breidt, F., Crowley, K.A., Fleming, H.P. 1995.** Controlling cabbage fermentations with nisin and nisin resistant *Leuconostoc mesenteroides*. *Food Microbiolog*, 12: 109-116.

**Buckenhüskes, H.J. 1997.** Fermented vegetables: Food microbiology: Fundamentals and frontiers, Editor(s): Doyle, P.D., Beuchat, L.R., Montville, T.J., DC:ASM Press., Washington, pp: 595-609.

**Cabras, P., Angioni, A. 2000.** Pesticide residues in grapes, wine and their processing products *J. Agric. Food Chem.*, 48: 967-972.

**Cao, Y., Chen, J., Wang, Y., Liang, J., Chen, L., Lu, Y. 2005.** HPLC/UV analysis of chlorfenapyr residues in cabbage and soil to study the dynamics of different formulations. *Science of the Total Environment*, 350(1-3): 38-46.

- Chauhan, R., Kumari, B., Rana, M.K. 2014.** Effect of Fruit and Vegetable Processing on Reduction of Synthetic Pyrethroid Residues. *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*, 229: 89-110.
- Cheigh, H.S., Park, K.Y. 1994.** Biochemical, microbiological, and nutritional aspects of kimchi (Korean fermented vegetable products). *Crit. Rev. Food Sci.*, 34: 175-203.
- Chen, J.Y., Lin, Y.J., Kuo, W.C., 2013.** Pesticide residue removal from vegetables by ozonation. *Journal of Food Engineering*, 114(3): 404-411.
- Cho, K.M., Math, R.K., Islam, S.M.A., Lim, W.J., Hong, S.Y., Kim, J.M., Yun, M.G., Yun, H.D. 2009.** Biodegradation of chlorpyrifos by lactic acid bacteria during kimchi fermentation. *J. Agric. Food Chem.*, 57: 1882-1889.
- Choi, Y.J., Miguez, C.B., Lee, B.H. 2004.** Characterization and heterologous gene expression of a novel esterase from *Lactobacillus casei* CL96. *Appl. Environ. Microbiol.*, 70: 3213-3221.
- Chris Habib, N., Kada, A., Negahban, A., Laframboise, L., 2013.** Probiotics-wide spectrum of important health benefits. *Naturopathic currents*, <http://www.naturopathiccurrents.com/article/probiotics> -(Erişim Tarihi: 29.09.2019).
- Çetinkaya Açar, Ö. 2015.** Pestisit Analizleri Eğitim Notu. T.C. Gıda Tarım ve Hayvancılık Bakanlığı Ulusal Gıda Referans Laboratuvarı, 32.
- Dimidi, E., Cox, S., Rossi, M., Whelan, K. 2019.** Fermented Foods : Definitions and Characteristics, Gastrointestinal Health and Disease. *Nutrients*, 11(1806): 26. <https://doi.org/https://doi.org/10.3390/nu11081806>.
- Doğan, H., Tükel, Ç. 2000.** Toplam Aerobik Mezofilik Bakteri. Gıda Mikrobiyolojisi ve Uygulamaları, Sim Matbaacılık, Ankara. s. 351.
- Đorđević, T.M., Siler-Marinkovic, S.S., Durovic, R.D., Dimitrijevic-Brankovic, S.I., Gajic Umiljendic, J.S. 2013.** Stability of the pyrethroid pesticide bifenthrin in milled wheat during thermal processing, yeast and lactic acid fermentation and storage. *J. Sci. Food Agric.*, 93: 3377-3383.
- Đorđević, T. M., Đurović-Pejčev, R. 2016.** Food processing as a means for pesticide residue dissipation. *Pestic. Phytomed*, 31(3-4): 89-105.
- Durmuşoğlu, E., Çelik, C. 2001.** Türkiye’de pestisit kalıntıları üzerinde yapılan çalışmalar. *Türkiye Entomoloji Dergisi.*, 25(1): 65-80.
- El Beit, I.O.D., Wheelock, J.V., Cotton, D.E. 1978.** Factors influencing the degradation of dimethoate in soils and solutions. *Int. J. Environ. Stud.*, 11: 253-260.
- Farris, G.A., Cabras, P., Spanedda, L. 1992.** Pesticide residues in food processing. *Italian J. Food Sci.*, 3: 149-169.

**Filannino, P., Bai, Y., Di Cagno, R., Gobbetti, M., Ganzle, M.G. 2015.** Metabolism of phenolic compounds by *Lactobacillus* spp. during fermentation of cherry juice and broccoli puree. *Food Microbiol.*, 46: 272-279.

**Fleming, H.P., McFeeters, R.F., Humphries, E.G. 1988.** A fermentor for study of sauerkraut fermentation. *Biotechnology and Bioengineering*, 31: 189-197.

**Freed, V.H., Chiou, C.T., Schmedding, D.W., 1979.** Degradation of selected organophosphorous pesticides in water and soil. *J. Agric. Food Chem.*, 27(4): 706-708.

**Gardner, N.J., Savard, T., Obermeier, P., Caldwell, G., Champagne, C.P. 2001.** Selection and characterization of mixed starter cultures for lactic acid fermentation of carrot, cabbage, beet and onion vegetable mixtures. *Int. J. Food Microbiol.*, 64: 261-275.

**González-Rodríguez, R.M., Rial-Otero, R., Cancho-Grande, B., Simal-Gándara, J. 2008.** Occurrence of fungicide and insecticide residues in trade samples of leafy vegetables. *Food Chemistry*, 107(3): 1342-1347.

**González-Rodríguez, R.M., Rial-Otero, R., Cancho-Grande, B., Gonzalez-Barreiro, C., Simal-Gándara, J. 2011.** A review on the fate of pesticides during the processes within the food-production chain. *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.*, 51: 99-114.

**Guerena, B.M. 2006.** Cole Crops and Other Brassicas. ATTRA Organic Production. Butte Montana. [www.attra.ncat.org](http://www.attra.ncat.org)- (Erişim Tarihi: 13.03.2020).

**Güven, S., Başaran, M., Erüstün, G., 1983.** Endüstri Tipi Lahana Turşusu (Sauerkraut) Üretimi Üzerinde Araştırma. *The Journal of Food*, 8(5): 1300-3070.

**Harris, L.J., Fleming, H.P., Klaenhammer, T.R. 1992.** Novel paired starter culture system for sauerkraut, consisting of a nisin- resistant *Leuconostoc mesenteroides* strain and a nisin-producing *Lactococcus lactis* strain. *Applied and Environmental Microbiology*, 58: 1484-1489.

**Hechelmann, H., Rossmanith, E., Peric, M., U. Leistner, L. 1973.** Untersuchung zur Ermittlung der Enterobacteriaceae. Zahl bei Schlachtgeflügel. *Fleischwirtsch.*, 53: 107-113.

**Holland, P.T., Hamilton, D., Ohlin, B., Skidmore, M.W. 1994.** Effects of storage and processing on pesticide residues in plant products. *Pure and Applied Chemistry*, 66(2): 335-356.

**Holzaphel, W., Schillinger, U., Buckenhüskes, H.J. 2008.** Sauerkraut: Handbook of fermented functional foods, Editor(s): Farnworth E.R., CRC Press., London, New York, pp: 343-359.

**Huang, X.C., Ma, J.K., Feng, R.X., Wei, S.L. 2019.** Simultaneous determination of five organophosphorus pesticide residues in different food samples by solid-phase microextraction fibers coupled with high-performance liquid chromatography. *Journal*

*of the Science of Food and Agriculture*, 99(15): 6998-7007.

**Hui, Y.H., Özgül Evranuz, E., Arroyo-López, F.N., Fan, L., Hansen, S.S., Jaramillo-Flores, M.E., Rakin, M., Schwan, R.F., Zhou, W. 2012.** Fermentation and Biopreservation of Plant-Based Foods with Lactic Acid Bacteria: Handbook of Plant-Based Fermented Food and Beverage Technology. Editor(s): Fan, L., Hansen, L.T., 5 Howick Place, London SW1P 1WG, UK, pp: 35-45.

**Islam, S.M.A., Math, R.K., Cho, K.M., Lim, W.J., Hong, S.Y., Kim, J.M., Yun, M.G., Cho, J.J., Yun, H.D. 2010.** Organophosphorus hydrolase (OpdB) of *Lactobacillus brevis* WCP902 from kimchi is able to degrade organophosphorus pesticides. *J. Agric. Food Chem.*, 58: 5380-5386.

**Jagannath, A., Raju, P.S., Bawa, A.S. 2012.** A two step controlled lactic fermentation of cabbage for improved chemical and microbiological qualities. *Journal of Food Quality*, 35(1): 13-20.

**Kalac, P., Špička, J., Krizerk, M., Pelikanova, T. 2000.** The effects of lactic acid bacteria on biogenic amines formation in sauerkraut. *Food Chemistry*, 70: 355-359.

**Kang, S.M., Lee, M.G. 2005.** Fate of some pesticides during brining and cooking of Chinese cabbage and spinach. *Food Sci. Biotech.*, 14: 77-81.

**Kawar, N.S., Iwata, Y., Dusch, M.E., Gunther, F.A. 1979.** Behavior of dialifor, dimethoate and methidathion in artificially fortified grape juice processed into wine. *J. Environ. Sci. Health Part B.*, 14: 505-513.

**Khay, S., Choi, J.H., Abd El-Aty, A.M., Mamun, M.I.R., Park, B.J., Goudah, A., Shin, H.C., Shim, J.H. 2008.** Dissipation behavior of lufenuron, benzoylphenylurea insecticide, in/on Chinese cabbage applied by foliar spraying under greenhouse conditions. *Bull Environ. Contam. Toxicol.*, 81(4): 369-372.

**Kim, J.J., Maria-John, K.M., Moon, H.K., Jin, K., Enkhtaiwan, G., Kim, D.H. 2014.** Morphological and biochemical variation of Chinese cabbage (*Brassica rapa* spp. *pekinensis*) cultivated using different agricultural practices. *J. Food Comp. Anal.*, 36: 12-23.

**King, D.A., Hocking, A.D., Pitt, J.I. 1979.** Dichloran-rose bengal medium for enumeration and isolation of moulds from foods. *Appl. Environm. Microbiol.*, 37: 959-964.

**Kocourek, F., Stará, J., Holý, K., Horská, T., Kocourek, V., Kováčová, J., Kohoutková, J., Suchanová, M., Hajšlová, J. 2017.** Evaluation of pesticide residue dynamics in Chinese cabbage, head cabbage and cauliflower. *National Center for Biotech. Infor.*, 34(6): 980-989.

**Kumral, A., Korukluoglu, M., Romero, C., De Castro, A, Ruiz-Barba, J.L., Brenes. 2013.** Phenolic inhibitors involved in the natural fermentation of Gemlik cultivar black olives. *Eur. Food Res. Technol.*, 236: 101-107.

**Kumral, A., Kumral, N.A., Gürbüz, O. 2020.** Chlorpyrifos and deltamethrin degradation potentials of two *Lactobacillus plantarum* strains. *Turk. Entomol Derg.*, 44: 165-176.

**Lee, Y.S., Chou, S.S. 1995.** Reduced pesticide residues in vegetables by various methods of washing. Conf Proc. IFT Annual Meeting. Food Sci. Program, Univ. of the District of Columbia, Washington, DC 20008, USA.

**Lee, M.G., Lee, S.R. 1997.** Elimination of insecticide EPN residues during rice cooking and kimchi preparation. *Food Biotechnol.*, 6: 39-43.

**Lehotay, S.J., Son, K.A., Kwon, H., Koesukwiwat, U., Fu, W., Mastovska, K., Hoh, E. and Leepipatpiboon, N. 2010.** Comparison of QuEChERS sample preparation methods for the analysis of pesticide residues in fruits and vegetables. *Journal of Chromatography A.*, 1217(16): 2548-2560.

**Liu, Z., Peng, Z., Huang, T., Xiao, Y., Li, J., Xie, M., Xiong, T. 2019.** Comparison of bacterial diversity in traditionally homemade paocai and Chinese spicy cabbage. *Food microbiology*, 8: 141-149.

**Ljungh, A., Wadstrom, T., 2006.** Lactic acid bacteria as probiotics. *Current issues in intestinal microbiology*, 7(2): 73-90.

**Łozowicka, B., Jankowska, M. and Kaczyński, P., 2012.** Pesticide residues in Brassica vegetables and exposure assessment of consumers. *Food Control*, 25(2): 561-575.

**Machekano, H., Mvumi, B.M., Nyamukondiwa, C. 2017.** Diamondback moth, *Plutella xylostella* (L.) in southern Africa: research trends, challenges and insights on sustainable management options. *Sustainable Agriculture and Climate Change*, 9 (2): 91. <https://doi.org/10.3390/su9020091>.

**Machekano, H., Mvumi, B.M., Nyamukondiwa, C. 2019.** *Plutella xylostella*: pest status, control practices, perceptions and knowledge on existing and alternative management options in arid small-scale farming environments. *Int. J. Pest Manag. Sci.*, 66: 48-64.

**Mäki, M. 2004.** Lactic acid bacteria in vegetable fermentations: Lactic Acid Bacteria: Microbiological and Functional Aspects, Editor(s): Salminen, S., von Wright, A., Ouwehand, A., 3.rd ed., Marcel Dekker, New York, pp: 419-30.

**Maragkoudakis, P.A., Zoumpopoulou, G., Miaris, C. Kalantzopoulos, G., Pot, B., Tsakalidou, E. 2006.** Probiotic potential of *Lactobacillus* strains isolated from dairy products. *Int. Dairy J.*, 16: 189-199.

**Mattila, P., Hellström, J., 2007.** Phenolic acids in potatoes, vegetables and some of their products. *Journal of Food Composition and Analysis*, 20(3-4): 152-160.

- Müller, A., Rösch, N., Cho, G.S., Meinhardt, A.K., Kabisch, J., Habermann, D., Franz, C.M. 2018.** Influence of iodized table salt on fermentation characteristics and bacterial diversity during sauerkraut fermentation. *Food microbiology*, 76: 473-480.
- Nagesh, M., Verma, S. 1997.** Decontamination of cabbage treated with chlorpyrifos and quinalphos. *Indian J. Entomol*, 59: 404-410.
- Nieuwhof, M., 1969.** Cole Crops: Botany, Cultivation and Utilization: World Crops Series. Editor: Hill, L., London, UK, pp: 353.
- Orgeron II, R.P., Corbin, A., Scott, B. 2016.** Sauerkraut: A Probiotic Superfood. *Functional Foods in Health and Disease*, 6(8): 536-543.
- Orillo, C.A., Sison, E.C., Luis, M., Pederson, C.S. 1969.** Fermentation of Philippine Vegetable Blends. *Applied Microbiology*, 17(1): 10-13.
- Osman, K.A., Humaid, A.M., Al-Rehiyani, S.M., Al-Redhaiman, K.N. 2010.** Monitoring of pesticide residues in vegetables marketed in Al-Qassim region, Saudi Arabia. *Exotoxicology and Environmental Safety*, 73: 1433-1439.
- Oliva, J., Paya, P., Camara, M.A., Barba, A. 2007.** Removal of famoxadone, fluquinconazole and trifloxystrobin residues in red wines: effects of clarification and filtration processes. *J. Environ. Sci. Heal B.*, 42: 775-781.
- Oliva, J., Cermeno, S., Camara, M.A., Martínez, G., Barba, A. 2017.** Disappearance of six pesticides in fresh and processed zucchini, bioavailability and health risk assessment. *Food Chem.*, 229: 172-177.
- Ozay, G., Borcakli, M. 1996.** Effect of brine replacement and salt concentration on the fermentation of naturally black olives. *Food Rest. Int.*, 28(6): 553-559.
- Panagou, E.Z., Tassou, C.C., Katsaboxakis, C.Z. 2002.** Microbiological, physicochemical and organoleptic changes in dry-salted olives of Thassos variety stored under different modified atmospheres at 4 and 20°C. *International Journal of Food Science and Technology*, 37: 635-641
- Pang, G.F., Fan, C.L., Chao, Y.Z. and Zhao, T.S., 1994.** Packed-column gas chromatographic method for the simultaneous determination of 10 pyrethroid insecticide residues in fruits, vegetables, and grains. *Journal of AOAC International*, 77(3): 738-747.
- Pardez-L'opez, O., Gonzales-Casteneda, J., Carabenz-Trejo, A.J. 1991.** Influence of solid substrate fermentation on the chemical composition. *J. Ferment. Bioeng.*, 71: 58-62.
- Park, W.J., Joo, L.A., Kim, J.E. 2002.** Removal of organophosphorus pesticides during making and fermentation of kimchi. *J. Food Hyg. Safety*, 17: 87-93.

**Patra, J. K., Das, G., Paramithiotis, S., Shin, H. S. 2016.** Kimchi and other widely consumed traditional fermented foods of Korea: A review. *Frontiers in Microbiology*, 7(SEP): 1-15.

**Peñas, E., Frias, J., Gomez, R., Vidal-Valverde, C. 2010.** High hydrostatic pressure can improve the microbial quality of sauerkraut during storage. *Food Control*, 21: 524-528.

**Pessione E., Cirrincione S. 2016.** Bioactive molecules released in food by lactic acid bacteria: encrypted peptides and biogenic amines. *Front Microbiol*, 7: 74. <http://dx.doi.org/10.3389/fmicb.2016.00876>.

**Plengvidhya, V., Breidt, F., Lu, Z., Fleming, H. P. 2007.** DNA fingerprinting of lactic acid bacteria in sauerkraut fermentations. *Applied and Environmental Microbiology*, 73(23): 7697-7702.

**Raak, C., Ostermann, T., Boehm, K., Molsberger, F. 2014.** Regular Consumption of Sauerkraut and Its Effect on Human Health: A Bibliometric Analysis. *Global Advances in Health and Medicine*, 3(6): 12-18.

**Regueiro, J., López-Fernández, O., Rial-Otero, R., CanchoGrande, B., Simal-Gándara J. 2015.** A review on the fermentation of foods and the residues of pesticides-biotransformation of pesticides and effects on fermentation and food quality. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 55(6): 839-863.

**Roberts, T.R., Hutson, D.H., Lee, P.W., Nicholls, P.H., Plimmer, J.R. 1999.** Insecticides and Fungicides: Metabolic Pathways of Agrochemicals. Editors: Roberts, T.R, Hutson, D.H., Lee, P.W., Nicholls, P.H., Plimmer, J.R., Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK, pp: 1-1476.

**Salazar, N., Gueimonde, M., de Los Reyes-Gavilan, C.G., Ruas-Madiedo, P. 2016.** Exopolysaccharides Produced by Lactic Acid Bacteria and Bifidobacteria as Fermentable Substrates by the Intestinal Microbiota. *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.*, 56: 1440-1453.

**Seong, G.U., Hwang, I.W., Chung, S.K. 2016.** Antioxidant capacities and polyphenolics of Chinese cabbage (*Brassica rapa* L. ssp. *pekinensis*) leaves. *Food Chemistry*, 199: 612-618.

**Settanni, L. Corsetti, A. 2007.** The use of multiplex PCR to detect and differentiate food-and beverage-associated microorganisms. *Journal of Microbiological Methods*, 69(1): 1-22.

**Sharma, I.D., Nath, A., Dubey, J.K. 1994.** Persistence of mancozeb (Dithane M 45) in some vegetables and efficacy of decontamination processes. *J. Food Sci. Technol.*, 31: 215-18.

**Sharma, J., Satya, S., Kumar, V., Tewary, D.K. 2005.** Dissipation of pesticides during bread making. *J. Chem Health Safety*, 12: 17-22.



- Simon, J.Y. 2014.** The Toxicology and Biochemistry of Insecticides. CRC Press: London, England, pp: 231-250.
- Singh, J., Upadhyay, A.K., Bahadur, A., Singh, B., Singh, K.P., Rai, M. 2006.** Antioxidant phytochemicals in cabbage (*Brassica oleracea* L. var. *capitata*). *Scientia Horticulturae*, 108(3): 233-237.
- Singh, B.K., Walker, A. 2006.** Microbial degradation of organophosphorus compounds. *FEMS Microbiol. Rev.*, 30: 428-471.
- Špička, J., Kalac, P., Sara, B., Krizek, M. 2002.** Application of lactic acid bacteria starter cultures for decreasing the biogenic amine levels of sauerkraut. *Eur. Food Res. Technol.*, 215: 509-514.
- Steinkraus, K.H. 1992.** Lactic Acid Fermentations. Applications of Biotechnology to Traditional Fermented Foods: Report of an Ad Hoc Panel of the Board on Science and Technology for International Development. National Research Council (US) Panel on the Applications of Biotechnology to Traditional Fermented Foods. Washington.
- Steinkraus, K.H. 1994.** Nutritional significance of fermented foods. *Food Res. Int.*, 27(3): 259-67.
- Szpyrka, E., Kurdziel, A., Matyaszek, A., Podbielska, M., Rugar, J., Słowik-Borowiec, M. 2015.** Evaluation of pesticide residues in fruits and vegetables from the region of south-eastern Poland. *Food Control*, 48: 137-142.
- Taneja, A. 2005.** Monitoring of organochlorine pesticide residues in vegetables from Agra, India– a case study. *Environ. Monit. Assess.*, 110: 341-346.
- Tassou, C.C., Panagou, E.Z., Katsaboxakis, K.Z. 2002.** Microbiological and physicochemical changes of naturally black olives fermented at different temperatures and NaCl levels in the brines. *Food Microbiol.*, 19: 605-615.
- Temiz, A. 1994.** Genel Mikrobiyoloji Uygulama Teknikleri. Şafak Matbaacılık Ltd. Şti. Ankara. s. 266.
- Tiryaki, O., 2003.** Nükleer ve Kromatografik Tekniklerle Pestisit Kalıntılarının Analiz Edilmesi. VIII Ulusal Nükleer Bilimler ve Teknolojileri Kongresi, 15-17 Ekim 2003, Erciyes Üniversitesi, Kayseri.
- Torriani, S., Felis, G.E., Dellaglio, F. 2001.** Differentiation of *Lactobacillus plantarum*, *L. pentosus*, and *L. paraplantarum* by recA gene sequence analysis and multiplex PCR assay with recA gene-derived primers. *Appl. Environ. Microbiol.*, 67: 3450-3454.
- Touret, T., Oliveira, M. and Semedo-Lemsaddek, T., 2018.** Putative probiotic lactic acid bacteria isolated from sauerkraut fermentations. *PloS one*, 13(9). <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0203501>

- Turpin, W., Humblot, C., J.P. 2011.** Genetic screening of functional properties of lactic acid bacteria in a fermented pearl millet slurry and in the metagenome of fermented starchy foods. *Applied and Environmental Microbiology*, 77(24): 8722-8734.
- Uylaşer, V., Başoğlu, F. 2000.** Gıda Analizleri I-II Uygulama Kılavuzu. Bursa Uludağ Üniversitesi Ziraat Fakültesi Uygulama Kılavuzu No: 9. Bursa.
- Watanabe, M., Musumi, K., Ayugase, J. 2011.** Carotenoid pigment composition, polyphenol content, and antioxidant activities of extracts from orange-colored Chinese cabbage. *LWT Food Sci. Technol.*, 44: 1971-1975.
- Wen, K.C., Shimamoto, T., Nishihara, T., Kondo, M. 1985.** Behavior of pesticides during cooking treatments. II food samples. *Eisei Kagaku*, 31: 256-259.
- Wennberg, M., Ekvall, J., Olsson, K., Nyman, M. 2006.** Changes in carbohydrate and glucosinolate composition in white cabbage (*Brassica oleracea* var. *capitata*) during blanching and treatment with acetic acid. *Food Chemistry*, 95(2): 226-236.
- Wills, R.B.H., Rangga, A. 1996.** Determination of carotenoids in Chinese vegetables. *Food Chem.*, 56: 451-455.
- Wold, A., Rosenfeld, H., Lea, P., Baugerød, H. 2006.** The Effect of CA and Conventional Storage on Antioxidant Activity and Vitamin C in Red and White Cabbage (*Brassica oleracea* var. *capitata* L.) and Savoy (*Brassica oleracea* var. *sabauda* L.). *European Journal of Horticultural Science*, 71(5): 212-216.
- Viander, B., Maki, M., Palva, A. 2003.** Impact of low salt concentration, salt quality on natural large-scale sauerkraut fermentation. *Food Microbiology*, 20: 391-395.
- Xiong, T., Guan, Q., Song, S., Hao, M. and Xie, M., 2012.** Dynamic changes of lactic acid bacteria flora during Chinese sauerkraut fermentation. *Food control*, 26(1): 178-181.
- Yang, X., Hu, W., Jiang, A., Xiu, Z., Ji, Y., Guan, Y., Yang, X. 2019.** Effect of salt concentration on quality of Chinese northeast sauerkraut fermented by *Leuconostoc mesenteroides* and *Lactobacillus plantarum*. *Food Bioscience*, 30: 100421.
- Yıldırım, E., Çalmaşur, Ö., Kesdek, M. 2009.** Imidacloprid, Thiamethoxam and Cyromazine Seed Treatments for the Control of Cabbage Insect Pests in Erzurum, in Turkey. *Atatürk University Journal of Agricultural Faculty*, 40(2): 23-34.
- Yildirim Kumral, A., Kumral, N.A., Kolcu, A., Maden, B., and Artik, B. 2020.** Simulation Study for the Degradation of Some Insecticides during Different Black Table Olive Processes. *ACS Omega*. <https://dx.doi.org/10.1021/acsomega.0c01907>.
- Yuan, Y., Chen, C., Zheng, C., Wang, X., Yang, G. 2014.** Residue of chlorpyrifos and cypermethrin in vegetables and probabilistic exposure assessment for consumers in Zhejiang Province, China. *Food Contro.*, 36: 63-68.

- Yun, S. J. 1989.** The change of residual chlorpyrifos during fermentation of kimchi. *Korean. J. Food Sci. Technol.*, 21: 590-594.
- Zabat, M.A., Sano, W.H., Wurster, J.I., Cabral, D.J., Belenky, P. 2018.** Microbial community analysis of sauerkraut fermentation reveals a stable and rapidly established community. *Foods*, 7(5): <https://doi.org/10.3390/foods7050077>.
- Zao, X.H., Wang, J. 2012.** A brief study on the degradation kinetics of seven organophosphorus pesticides in skimmed milk cultured with *Lactobacillus* spp. at 42°C. *Food Chem.*, 131: 300-304.
- Zhang, Z.Y., Liu, X.J., Hong, X.Y. 2007.** Effects of home preparation on pesticide residues in cabbage. *Food Control*, 18: 1484-1487.
- Zhou, X.W., Liu, H.F., Zhao, X.H., 2015.** The potencies of three microorganisms to dissipate four organophosphorus pesticides in three food materials during traditional fermentation. *Journal of Food Science and Technology*, 52(11): 7353-7360.
- Zhou, X.W., Zhao, X.H. 2015b.** Susceptibility of nine organophosphorus pesticides in skimmed milk towards inoculated lactic acid bacteria and yogurt starters. *J. Sci. Food Agric.*, 95: 260-266.
- Zhou, X., Fan, X., Gao, Y., Yang, J., Qian, J., Fan, D. 2017.** Identification of two novel P450 genes and their responses to deltamethrin in the cabbage moth. *Mamestra brassicae* Linnaeus. *Pesticide Biochem. Physiol.*, 141: 76-83.
- Zhou, Q., Zang, S., Zhao, Z. and Li, X., 2018.** Dynamic changes of bacterial communities and nitrite character during northeastern Chinese sauerkraut fermentation. *Food science and biotechnology*, 27(1): 79-85.

## ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Büşra MADEN  
Doğum Yeri ve Tarihi : Bursa-06.02.1993  
Yabancı Dil : İngilizce

### Eğitim Durumu

Lise : Nilüfer Anadolu İmam-Hatip Lisesi  
Lisans : Bursa Uludağ Üniversitesi

Çalıştığı Kurum/Kurumlar : -

İletişim (e-posta) : 93busramaden@gmail.com

Yayımları :

**Kumral, A.Y., Kumral, N.A., Kolcu, A., Maden, B., Artik, B. 2020.** Simulation Study for the Degradation of Some Insecticides during Different Black Table Olive Processes. *ACS Omega*, 5(23): 14164-14172.