

**FARKLI SOFRALIK ZEYTİN İŞLEME
YÖNTEMLERİNİN MALATHİON VE PARÇALANMA
ÜRÜNÜ OLAN MALAOXON KALINTILARI ÜZERİNE
ETKİLERİ**

Abdurahman LUYINDA



T.C.
BURSA ULUDAĞ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**FARKLI SOFRALIK ZEYTİN İŞLEME YÖNTEMLERİNİN MALATHİON VE
PARÇALANMA ÜRÜNÜ OLAN MALAOXON KALINTILARI ÜZERİNE
ETKİLERİ**

Abdurahman LUYINDA
0000-0001-7281-3340

Doç. Dr. Ayşegül KUMRAL
(Danışman)

YÜKSEK LİSANS TEZİ
GIDA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

BURSA – 2022
Her Hakkı Saklıdır

TEZ ONAYI

Abdurahman LUYINDA tarafından hazırlanan “FARKLI SOFRALIK ZEYTİN İŞLEME YÖNTEMLERİNİN MALATHİON VE PARÇALANMA ÜRÜNÜ OLAN MALAOXON KALINTILARI ÜZERİNE ETKİLERİ” 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 İmza
0000-0002-3550-7181
Bursa Uludağ Üniversitesi,
Ziraat Fakültesi,
Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı
- Üye** : Doç. Dr. Perihan YOLCI ÖMEROĞLU İmza
00001-0001-8254-3401
Bursa Uludağ Üniversitesi,
Ziraat Fakültesi,
Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı
- Üye** : Dr. Öğr. Üyesi Adnan Fatih DAĞDELEN İmza
00001-0001-8254-3401
Bursa Teknik Üniversitesi,
Mühendisliği ve Doğa Bilimleri Fakültesi,
Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı

Yukarıdaki sonucu onaylarım

Prof. Dr. Hüseyin Aksel EREN
Enstitü Müdürü

.././.....

B.U.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada;

- 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.

04/07/2022

Abdurahman LUYINDA

TEZ YAYINLANMA FİKRİ MÜLKİYET HAKLARI BEYANI

Enstitü tarafından onaylanan lisansüstü tezin/raporun tamamını veya herhangi bir kısmını, basılı (kâğıt) ve elektronik formatta arşivleme ve aşağıda verilen koşullarla kullanıma açma izni Bursa Uludağ Üniversitesi'ne aittir. Bu izinle Üniversiteye verilen kullanım hakları dışındaki tüm fikri mülkiyet hakları ile tezin tamamının ya da bir bölümünün gelecekteki çalışmalarda (makale, kitap, lisans ve patent vb.) kullanım hakları tarafımıza ait olacaktır. Tezde yer alan telif hakkı bulunan ve sahiplerinden yazılı izin alınarak kullanılması zorunlu metinlerin yazılı izin alınarak kullandığımı ve istenildiğinde suretlerini Üniversiteye teslim etmeyi taahhüt ederiz.

Yükseköğretim Kurulu tarafından yayımlanan “**Lisansüstü Tezlerin Elektronik Ortamda Toplanması, Düzenlenmesi ve Erişime Açılmasına İlişkin Yönerge**” kapsamında, yönerge tarafından belirtilen kısıtlamalar olmadığı takdirde tezin YÖK Ulusal Tez Merkezi / B.U.Ü. Kütüphanesi Açık Erişim Sistemi ve üye olunan diğer veri tabanlarının (Proquest veri tabanı gibi) erişimine açılması uygundur.

Doç. Dr. Ayşegül KUMRAL

Abdurahman LUYINDA

.././.....

.././.....

İmza

Bu bölüme kişinin kendi el yazısı ile okudum anladım yazmalı ve imzalanmalıdır.

İmza

Bu bölüme kişinin kendi el yazısı ile okudum anladım yazmalı ve imzalanmalıdır.

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

FARKLI SOFRALIK ZEYTİN İŞLEME YÖNTEMLERİNİN MALATHİON VE PARÇALANMA ÜRÜNÜ OLAN MALAOXON KALINTILARI ÜZERİNE ETKİLERİ

Abdurahman LUYINDA

Bursa Uludağ Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Ayşegül KUMRAL

Tarımsal üretimde çeşitli zeytin hastalıkları ve zararlılarına karşı mücadelede pestisit kullanımı kaçınılmaz hale gelmiştir. Fakat ilaçlamada yapılan uygulama hataları ve farklı işleme yöntemlerinin etkisi ile tüketiciye ulaşan ürünlerde kalıntı sorunu oluşmaktadır. Bu çalışmanın amacı, sofralık zeytin işleme yöntemlerinin Türkiye'de izin verilen ve yaygın olarak kullanılan malathion ve parçalanma ürünü olan malaoxon kalıntıları üzerine etkisini incelemektir. Deneyde kullanılan zeytin meyveleri hasat edilmeden 7 gün önce 975 mg/L dozda (Türkiye ve Avrupa Birliği ülkelerinde izin verilen yasal doz) ticari malathion formülasyonu ile ilaçlanmıştır. Hasat sonrası ilaçlı ve ilaçsız olarak gruplandırılan zeytin meyveleri, (i) vakum ambalajlı olarak buzdolabında (4°C) depolanarak, (ii) alkali ile acılığı giderilip salamuralı olarak ve (iii) salamuralı doğal fermentasyon yolu ile 20°C'de karanlık ortamda 60 gün fermentasyona bırakılmıştır. Deney süresince muameleler 0., 1., 3., 5., 7., 15. 30. ve 60. günlerde mikrobiyal gelişmeler (toplam mezofil aerob bakteri, laktik asit bakterisi, maya-küf ve enterobakteri), asitlik-pH değişimi ile malathion ve parçalanma ürünü malaoxon düzeyleri yönünden incelenmiştir.

Fermentasyon sürecinde örneklerin hiçbirinde laktik asit bakterisi ve maya-küf gelişimi görülmezken, ilaçlı muamelelerde doğal fermentasyon uygulanmış örnekler dışında mezofil aerob bakteri ve enterobakteri gelişimine de rastlanmamıştır. İşleme süreçleri boyunca malathion ve malaoxon konsantrasyonları değişimine fermentasyon süresinin ve zeytin işleme yöntemlerinin ayrı ayrı ve birlikte etkileri istatistiki olarak önemli bulunmuştur. Malathion konsantrasyonlarında en fazla düşüş alkali uygulanmış örneklerde görülürken (%95,17-98,55), salamuralı doğal fermente örnekler (%76,81-88,41) ikinci, vakumlu örnekler ise (%74,40-75,85) üçüncü sırada yer almıştır.

Anahtar Kelimeler: Pestisitler, pestisit kalıntısı, malathion, malaoxon, MRL, zeytin
2022, viii + 47 sayfa.

ABSTRACT

MSc Thesis

EFFECTS OF DIFFERENT TABLE OLIVE PROCESSING METHODS ON THE RESIDUES OF MALATHION AND MALAOXON A DEGRADATION PRODUCT

Abdurahman LUYINDA

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

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Ayşegül KUMRAL

The control of pests and diseases involved in olive fruit cultivation has made the use of pesticides indispensable. However, the errors made while applying these pesticides and the effect of the different steps of olive processing cause pesticide residues in the final consumer products. This study aims to examine the effects of table olive processing methods on the residues of malathion being allowed and widely used in Turkey and malaoxon its degradation product. For the olive fruits used in the experiment, some of the trees were sprayed homogeneously with a commercial malathion formulation at a dose of 975 mg/L (legal dose allowed in Turkey and European Union countries) 7 days before harvest. The olive fruits, having been grouped as-sprayed and non-sprayed after harvest, were treated in three different ways as follows; - (i) packaged in vacuum polyethene bags and stored in a refrigerator (4°C), (ii) brined after debittering with a caustic solution, and (iii) directly brined for natural fermentation. Both (ii) and (iii) were left for fermentation at 20°C in a dark environment for 60 days. During the experimental period, changes in microbial groups (total mesophilic aerobic bacteria, lactic acid bacteria, yeast-mold, and enterobacteria growth), acidity-pH, and malathion and malaoxon concentrations were monitored at 0, 1, 3, 5, 7, 15, 30, and 60 days. Lactic acid bacteria and yeast-mold growth was not observed in any of the samples during the fermentation processes. No growth of mesophilic aerobic bacteria and enterobacteria was detected in the sprayed samples, except for the samples treated with caustic solution. The effects of fermentation period and processing methods both as separate and combined on the change in malathion and malaoxon concentrations during processing were found to be statistically significant. The most significant decrease in malathion concentrations was observed in alkali treated samples (%95,17-98,55), and followed by naturally fermented (%76,81-88,41) and vacuum packed samples (%74,40-75,85).

Keywords: Pesticides, pesticide residues, malathion, malaoxon, MRL, olives
2022, viii + 47 pages.

ÖNSÖZ ve TEŞEKKÜR

Bu tez çalışması, Bursa Uludağ Üniversitesi Ziraat Fakültesi Gıda Mühendisliği Bölümü öğretim üyesi Doç. Dr. Ayşegül KUMRAL'ın danışmanlığında tarafımda hazırlanmış, Bursa Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü'ne yüksek lisans tezi olarak sunulmuştur.

Bu çalışmanın tüm aşamalarında bilgi, tecrübe ve desteğinden faydalandığım, danışman hocam, Doç. Dr. Ayşegül KUMRAL'a, ilaçlama prosedürlerinin uygulanmasında desteğini ve emeğini esirgemeyen Prof. Dr. N. Alper KUMRAL'a, tez projeme (FYL-2022-745) maddi destek sağlayan Bursa Uludağ Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimine, Türkiye'de yaşadığım süre zarfında ve yüksek öğrenim sürecimin tamamında bana burs desteği ve diğer imkanları sunan Yurtdışı Türkler ve Akraba Topluluklar Başkanlığı'na, ayrıca desteğini hiçbir zaman eksik etmeyen Prof. Dr. M. Lütfi Arslan'a, laboratuvar çalışmalarım sırasında desteklerini esirgemeyen arkadaşlarım Büşra MADEN, Zehra DENİZ, ve Melek ÇİL'e, sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Abdurahman LUYİNDA
04/07/2022

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
ÖNSÖZ ve TEŞEKKÜR.....	iii
İÇİNDEKİLER.....	iv
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ.....	v
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	viii
1.GİRİŞ.....	1
2.KAYNAK ARAŞTIRMASI.....	6
3.MATERYAL ve YÖNTEM.....	15
3.1.Materyal.....	15
3.1.1.Kimyasallar ve reaktifler.....	15
3.2.Yöntem.....	15
3.2.1.Zeytin meyvelerinin ilaçlanması.....	15
3.2.2.Zeytin meyvelerinin fermantasyona hazırlanması ve deney tasarımı.....	15
3.2.3.Mikrobiyal gelişmenin izlenmesi.....	18
3.2.4.Zeytinlerde toplam asitlik tayini ve pH analizi.....	20
3.2.5.Malathion ve malaoxon değişiminin izlenmesi.....	20
3.2.5.1.Örnek hazırlama (İnsektisit ekstraksiyon prosedürü).....	20
3.2.5.2.Standard çözeltilerinin hazırlanması.....	21
3.2.5.3.Analiz.....	21
3.2.5.4.Metot validasyonu.....	22
3.2.5.5.İşlem faktörünün hesaplanması.....	22
3.2.5.6. İstatistiksel analiz.....	23
4.BULGULAR ve TARTIŞMA.....	24
4.1.Mikrobiyal Gelişme.....	24
4.2.pH ve Asitlik Değişimleri.....	26
4.3.Malathion ve Malaoxon Konsantrasyonlarındaki Değişimleri.....	29
4.4.İşleme Faktörleri.....	34
5.SONUÇ.....	36
KAYNAKLAR.....	38
ÖZGEÇMİŞ.....	47

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler	Açıklama
bw	Vücut ağırlığı
°C	Santigrat derece
H ₂ O	Su
Meq	miliesdeğer
MgSO ₄	Magnezyum sülfat
MnSO ₄	Mangan sülfat
N ₂	Nitrojen gazı
NaCl	Sodyum klorür
NaOH	Sodyum hidroksit
µg	Mikrogram
mm	Miligram
Ö	Örnek
g	Gram
KH ₂ PO ₄	Potasyum sülfat
L	Litre
Log	Logaritma
ppm	Milyonda bir kısım
W	Watt
P	Fosfor
OH	Hidroksil iyonları
KOB	Koloni oluşturan birim

Kısaltmalar	Açıklama
ADI	Kabul edilebilir günlük alım
AL	İlaçlanmamış alkali tatlandırıcı fermantasyon uygulanmış zeytinler
ARfD	Akut referans doz
C	Vakumlu ilaçlanmamış taze zeytinler
AERU	Agriculture and Environment Research Unit
DRBCA	Dichloran Rose Bengal Chloramphenicol Agar
DT	Yarılanma ömrü
EC	Emülsifiye edilebilir konsantre
EFSA	Avrupa Gıda Güvenliği Otoritesi
ESI	Elektrosprey iyonizasyon
ENB	Enterobakteri
FAO	Birleşmiş Milletler Gıda ve Tarım Organizasyonu
FDA	Gıda ve İlaç İdaresi
FTS	Fizyolojik tuzlu su
GC	Gaz kromatografisi
LAB	Laktik asit bakterisi
LC-MS-MS	Liquid chromatography / Mass spectrometry Sıvı kromatografisi / Kütle spektrometresi
LD	Öldürücü doz
LOD	Tespit limiti
LOQ	Ölçüm limiti
MAB	Mezofilik aerobik bakteriler
MANOVA	Çok değişkenli varyans analizi
MK	Maya-küf
ML	Malathion
ML-AL	Malathion ile ilaçlanmış alkali tatlandırıcı fermantasyon uygulanmış
ML-C	Malathion ile ilaçlanmış taze zeytinler
ML-NAT	Malathion ile ilaçlanmış doğal fermantasyon uygulanmış zeytinler
MO	Malaoxon
MRL	Maksimum kalıntı limiti
MRM	Çoklu reaksiyon izleme
MRSA	De Man, Rogosa ve Sharpe Agar
NAT	İlaçlanmamış doğal fermantasyon uygulanmış zeytinler
ND	Tespit Edilmedi (Not Detected)
OFP	Organik fosforlu pestisitler
PCA	Plate Count Agar
pH	Asitlik veya bazlık derecesini gösteren ölçü birim
PHI	Hasat öncesi bekleme süresi
PSA	Primer ve sekonder amin exchange materyali
QUECHERS	Hızlı, kolay, ucuz, etkili, sağlam ve güvenli
SD	Standart sapma
UV	Ultra viyole
VRBD	Violet Red Bile Dextrose Agar
WHO	Dünya Sağlık Örgütü

ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa
Şekil 3.1. Zeytin meyvelerinin ilaçlama ve hasat aşaması	17
Şekil 3.2. Mikrobiyolojik sayım aşamaları	18
Şekil 4.1 Mikrobiyolojik aktivitelerdeki değişimler	25
Şekil 4.2 Fermantasyon süreçleri sırasında pH değişimleri	27
Şekil 4.3 Fermantasyon süreçleri sırasında asitlik değişimleri	28
Şekil 4.4 Malathion konsantrasyonlarındaki değişimler	30
Şekil 4.5 Malaoxon konsantrasyonlarındaki değişimler	33

ÇİZELGELER DİZİNİ

	Sayfa
Çizelge 3.1	ML ve MO'un fizikokimyasal ve toksikolojik özellikleri.....16
Çizelge 3.2	Deney tasarımı ve uygulamalar.....17
Çizelge 3.3	Demam, Rogosa Sharpe Agar bileşenleri19
Çizelge 3.4	Violet Red Bile Dextrose Agar bileşenleri.....19
Çizelge 3.5	Dichloran Rose Bengal Chloramphenicol agar bileşenleri.....19
Çizelge 3.6	Pestisit bilgileri ve optimize edilmiş LC-MS/MS koşulları.....22
Çizelge 3.7	Metod validasyon parametreleri ve kriterleri.....23
Çizelge 4.1	Metod validasyon sonuçları.....30
Çizelge 4.2	Malathion konsantrasyonlarındaki değişimler.....31
Çizelge 4.3	Malathion azalma oranı.....32
Çizelge 4.4	Malaoxon konsantrasyonlarındaki değişimler.....34
Çizelge 4.5	Malathion işleme faktörleri.....34

1. GİRİŞ

Zeytin Akdeniz ülkelerine özgü bir ürün olup, tarihi 8000 yıl öncesine dayanmaktadır (Küçükkömürler ve Ekmen, 2008). Zeytin tarımının ortaya çıktığı ve zeytin ürünlerinin ilk kullanıldığı ülkeler Akdeniz bölgesinde bulunan ülkelerdir (Çelik, 2021). Dünya genelinde ekonomik olarak zeytin yetiştiriciliğini yapan ülke sayısı 38'dir. Zeytin üretimi yaklaşık 10,5 milyon ha alanda yapılmaktadır. 2019 yılı itibarıyla Dünya'da zeytin üretimi yapan ülkeler arasında 2 601 900 ha alan ile başta İspanya yer almaktadır. İspanya'dan sonra yetiştirme alanları en fazla olan ülkeler sırayla Tunus, İtalya, Fas, Yunanistan, Türkiye ve Suriye'dir. Türkiye 879 177 ha üretim alanı ile 6'ncı sırada yer almaktadır (Gıda ve Tarım Örgütü [FAO], 2021).

Zeytin kış dönemlerinde ılıman ve yağışlı, yaz dönemlerinde ise sıcak ve kurak iklim koşullarında yetişen bir bitkidir (Koyuncu ve Cabaroğlu, 2020). Zeytin gelişimi için optimum sıcaklık koşulları 15-20°C olup, dayanabilecekleri en yüksek ve en düşük sıcaklık dereceleri sırasıyla 40°C ile -7°C'dir (Özkaya ve diğerleri, 2017). Yıllık ortalama 400-600 mm yağış alan ve suyu iyi tutan topraklarda optimum gelişim göstermektedir (Mendilcioğlu, 1999). Ancak yüksek verim elde etmek için yıllık 600-800 mm'lik yağış ihtiyacının karşılanması gerekmektedir (Atasoy, 2018).

Türkiye'de zeytin uzun zamandır yetiştiriciliği yapılan bir üründür (Küçükkömürler ve Ekmen, 2008). Türkiye'de 88 çeşit zeytin türü mevcuttur. Bu çeşitlerden Gemlik, Ayvalık ve Memecik çeşitlerinin üretimi yaygın olarak gerçekleştirilmektedir (Koyuncu ve Cabaroğlu, 2020). Gemlik tipi en fazla yayılım gösteren zeytin tipi olup, bütün zeytin ağacı varlığının %11'ini oluşturmaktadır. Ağaç sayısı bakımından Memecik ve Ayvalık'tan sonra üçüncü sıradadır. Bu tipin kabuğu ince ve etine yapışık olup, yüksek et kalınlığı ve küçük çekirdeği ile oldukça aromatiktir (Koyuncu ve Cabaroğlu, 2020).

Zeytin "Oleaceae" familyasının bir üyesidir. Bileşiminde bulunan oleuropeinden kaynaklanan acılık, zeytinlerin hasat sonrası taze olarak tüketilmesini imkânsız kılmaktadır. Oleuropein, glikozit yapısında bir polisakkarittir ve meyvenin ham döneminde bol miktarda bulunur. Olgunlaşmanın ilerlemesiyle miktarı azalır ancak bu acılığın işlenerek uzaklaştırılması ve tüketilebilir bir düzeye getirilmesi gerekir. Zeytin meyveleri farklı yöntemler ile işlenerek veya yağı elde edilerek tüketilmektedir

(Küçükkömürler ve Ekmen, 2008). Sofralık zeytinler, zeytin meyvesinin en çok bilinen ürünleridir. Dünya çapında özellikle Akdeniz ülkelerinde ekonomi üzerinde büyük etkisi olmuştur (Rocha ve diğerleri, 2020).

FAO (2021) verilerine göre dünyada zeytinlik alanları 2010-2019 yılları arasında %7 artış göstermiştir. 2019 yılında 10,58 milyon hektar olarak gerçekleşen dünya zeytinlik alanlarının yıllara göre artış eğiliminde olduğu belirtilmektedir. Ülkelerin zeytinlik alanlarına bakıldığında İspanya (%24,6), Tunus (%15,2), İtalya (%10,8), Fas (%10,1), Yunanistan (%8,5) ve Türkiye (%8,3) ilk sıraları paylaşmaktadır.

Yüksek besin değeri, içeriğindeki lifler, amino asitler, doymamış yağ asitleri, vitaminler ve antioksidan bileşikler nedeniyle sofralık zeytin önemli bir fonksiyonel gıda olarak kabul edilmektedir (Bonatsou ve diğerleri, 2017). Bileşimindeki fenolik bileşiklerin güçlü antioksidan etkisi zeytinlerin kalitesini büyük ölçüde etkiler ve lipid oksidasyonunun neden olduğu acılaşmayı azaltır. Dengeli bir yağ asidi bileşiminin yanı sıra biyoaktif polifenoller (örneğin tirozol, hidrokstirosol, hidrokstirosil asetat, 3,4-dihidroksifenilglükol ve oleuropein) ve vitaminler (α -Tokoferol vb.) içerir (Fayek ve diğerleri, 2021). Zeytinyağı tüketimi, koroner kalp hastalıkları, kan basıncı bozuklukları, mikrobiyal enfeksiyon ve inflamasyon gibi sağlık sorunlarının azalması ile ilişkilendirilmiştir. Ayrıca zeytinin oleanolik, ursolik, maslinik asitleri, uvaol ve eritrodiol triterpenleri içerdiği, sayısız anti-inflamatuar, antioksidan, vazodilatör, anti-hipertansif ve anti-aterosklerotik aktivite gösterdiği rapor edilmiştir (Fayek ve diğerleri, 2021).

Pestisitler, bitki, hayvan ve bütün tarımsal ürünlere zarar verme potansiyeline sahip canlı organizmaları öldürmek için kullanılan kimyasal ilaçlardır. Basit kullanımları ve hızlı etkileri nedeniyle zararlı ve hastalıklara karşı mücadele yanısıra tarımsal üretim miktarı ve kalitesini arttırmak amacıyla da kullanılmaktadır (Kırış ve diğerleri, 2015).

Zeytin yetiştiriciliğinde kullanılan kimyasallar farklı amaçlara yönelik olarak uygulanmaktadır. Örneğin kullanılan pestisitler genel olarak insektisit (böcek öldürücü), herbisit (yabani ot öldürücü) ve fungusit (küf öldürücü) olarak sınıflandırılan kimyasal maddelerin tamamını kapsamaktadır (Özdemir ve diğerleri, 2020).

Artan insektisit kullanımı, zeytinyağı ve sofralık zeytinlerin kalitesini etkileyen kabuk lekeleri, yara izleri, delinmeler veya haşerelerin neden olduğu diğer hasarlar gibi kusurlar ile bağlantılıdır. Bu nedenle, pestisit uygulaması hastalık ve zararlılar ile mücadele ve ayrıca zeytin üretimi ve/veya verimliliğini artırmak için önemlidir (Kırış ve Velioglu 2015).

Organik Fosforlu pestisitler (OFP) grubu biyolojik olarak parçalanabildiği için son yıllarda zeytin zararlıları ile mücadelede en çok kullanılan insektisit grubudur . Genel olarak, OFP bileşikleri küresel olarak kullanılan toplam pestisitlerin %38'ini oluşturmaktadır (Singh ve diğerleri, 2014). Türkiye’de yaygın olarak kullanılan OFP’ler dimetoate ve malathion’dur. Ayrıca malathion diğer OFP’lere göre daha hızlı parçalandığı (Yarılanma Ömrü, DT50: 1 gün) için, zeytinde ve birçok üründe kullanımı hala devam etmektedir.

Karbofos, maldison ve merkaptothion olarak da bilinen Malathion [S-(1,2-dicarbetoxyethyl)-O, O-dimethyldithiophosphate], halk sağlığı uygulamaları ile konutlar ve tarımsal alanların ilaçlanmasında kullanılan sistemik etkili olmayan, geniş spektrumlu organik fosforlu bir pestisittir. Öncelikle gıda üretimini iyileştirmek ve hastalık taşıyıcı böceklerle karşı koruma sağlamak için yaygın olarak kullanılmaktadır (Singh ve diğerleri, 2012).

Malathion, emülsifiye edilebilir konsantre (EC), toz, ıslatılabilir toz, basınçlı sıvı ve ultra düşük hacimli uygulamalar için kullanıma hazır sıvılar olarak formüle edilmektedir. Malathion’un yaygın olarak kullanılan isim örnekleri arasında Agrisect, Atrapa, Bonide, Prentox, Clean Crop malathion, Acme malathion, Black Leaf malathion spray, Eliminator, Fyfanon and Gowan malathion dust yer almaktadır (Singh ve diğerleri, 2014).

Genel olarak kullanımından hasat dönemine kadar geçen süre ve kendi kimyasal içeriğine bağlı olarak pestisitlerin stabilitesi değişkenlik göstermektedir. Pestisitlerin uygunsuz

şekilde depolanması, kullanılması ve uygulanması, ayrıca uygulama esnasında eldiven, maske gibi kişisel koruyucuların kullanılmıyor olması tarımsal ürünlerde pestisit kalıntılarının oluşmasına sebep olmaktadır (Özdemir ve diğerleri, 2020). Pestisit kalıntılarını içeren veya pestisit kalıntıları iyi giderilmemiş gıdaları tüketen insanlarda veya çevredeki diğer canlılarda akut ve kronik zehirlenmeler görülebilmektedir. Yapılan çalışmalarda, gıdalardaki pestisit kalıntılarının vücuda alımı ile ortaya çıkan kronik etkinin uzun vadede çeşitli akciğer hastalıkları, kanser, beyinde hasar, karaciğer ve böbreklerde nefrozlara sebep olduğu belirtilmiştir. Teratojen, mutajen ve alerjen etkisi olan pestisitler de mevcuttur (Kırış ve diğerleri, 2015).

Genellikle tarımsal amaçlar için kullanılan malathion teknik dereceli olup, üretimi ve/veya depolanması sırasında oksidasyon sonucunda 11 kadar parçalanma ürünü oluşabilmektedir. Bunlardan Malathion'un kendisinden daha toksik (60 kat daha fazla akut toksik) veya malathion toksisitesini güçlendiren ürünler izomation ve malaaxon'dur (El-Abd ve diğerleri, 2021).

İyi tarım uygulamalarına göre pestisit kullanımından sonra gıda maddesinde veya hayvan yemleri üzerinde bulunması muhtemel maksimum pestisit kalıntı limiti (MRL) bir kilogram ürün başına miligram veya mikrogram kalıntı olarak ifade edilir. Zeytin meyvesinde malathion için Türkiye ve Avrupa birliği ülkelerinde izin verilen MRL değeri 0,02 mg/kg'dır (FAO, 1993).

Avrupa Birliği ve ülkemizde OFP'lerin insan ve çevre sağlığına olan olumsuz etkilerinden dolayı, birçok OFP'in ruhsatı iptal edilmiştir. Ani öldürücü etkisinin yüksek olması ve maliyetlerinin düşük olması zeytin üreticisinin OFP'leri tercih etmesinde önemli rol oynamaktadır. Son yıllarda zeytin zararlıları ile mücadelede kullanılan birçok OFP in ruhsatı iptal edilmiş olup, ülkemizde tek kalan OFP'ler dimetoate ve malathion'dur. Dimetoatın sofralık zeytinlerdeki kalıntıları ile ilgili çalışmalar Kumral ve ark. (2020) tarafından gerçekleştirilmiştir. Yapılan literatür araştırması sonucunda, malathionun zeytin işleme süreçlerindeki kalıntıları ile ilgili olarak veriye rastlanmamıştır. Malathion diğer OFP'lere göre daha hızlı parçalandığı (DT₅₀: 1 gün) için, zeytinde ve birçok üründe kullanım hala devam etmektedir. Ancak, malathionun izin verilen en yüksek kalıntı limiti (MRL) zeytin için 0.02 mg/kg'dır. Zeytin sineğinin çok düşük hacim (ULV) ilaçlamasından sonra hasat için bekleme süresi 7 gün olarak

belirtilmiştir (BKU Tarım 2021). Pestisitlerin hasata yakın sürede uygulandığı düşünüldüğünde, 7 gün beklemeden sonra işlenmiş sofralık zeytinlerde risk oluşturup, oluşturmayacağı henüz araştırılmamıştır.

Yapılan birçok araştırma, gıda işleme ve depolama süreçlerinin gıda maddelerindeki pestisit kalıntı miktarını önemli ölçüde etkilediğini göstermektedir. Kırış & Velioglu (2015), bir gıda maddesinin içerdiği pestisit kalıntı miktarı MRL'in altında olsa bile, ozonlama ile pestisit ve mikotoksin kalıntılarının daha da azaltılmasının mümkün olduğunu ifade etmişlerdir. Bazı gıda muhafaza ve hazırlama yöntemlerinin hammaddenin üzerinde var olan pestisit miktarlarını artırdığı (kurutma, dehidrasyon), bazılarının azalttığı (öğütme, pişirme, malt, şarap yapımı) ve bazılarının ise değişen etkiler gösterdiği (rafinasyon, fermantasyon) ifade edilmiştir (Bajwa ve Sandhu, 2014; González-Rodríguez et al., 2011; Kaushik, Satya, ve Naik, 2009; Keikotlhaile, Spanoghe, ve Steurbaut, 2010; Mazloomi ve Sefidkar, 2015; Zhao, Ge, Liu, ve Jiang, 2014). Gıda işleme teknikleri, gıda maddesindeki pestisit kalıntı içeriğini azaltabilir, artırabilir veya bazı durumlarda, orijinal olarak ham ürüne uygulanan ana pestisit bileşiğinin daha toksik yan ürünleri veya metabolitlerinin oluşmasına etki edebilir (Kong ve diğerler, 2016).

Sofralık zeytin üretiminde alkali ile muamele etme, salamuralı fermantasyon ve kuru tuzlama gibi çeşitli yöntemler kullanılmaktadır. Ancak, sofralık zeytinlerin işlenmesi veya tüketime hazırlanması işlemlerinin pestisit kalıntıları üzerine etkisi üzerinde yapılan araştırmalar kısıtlıdır. Bu nedenle, bu çalışma ile farklı işleme yöntemlerinin zeytin tarımında yaygın olarak kullanılan malathion ve parçalanma ürünü olan malaokson üzerine etkilerinin saptanması amaçlanmaktadır.

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

Hance (1979), pH'ın toprakta atrazin, dichlorprop, linuron ve propyzamide parçalanması üzerine etkisini araştırmıştır. Bu amaçla atrazin, dichlorprop, linuron ve propyzamide kalıntısını içeren toprak numuneleri ayrı ayrı dört farklı pH seviyelerinde 22°C'de 35 gün süre ile inkübe edilmiştir. İnkübasyon süresi sonunda yapılan kalıntı analizleri sonucunda atrazin parçalanmasının artan pH'ile arttığı, aksine dichlorprop, linuron ve propyzamide'in daha yavaş parçalandığını raporlanmıştır.

Gözek (1996), çeşitli tahıllarda malathion kalıntı miktarlarını araştırmıştır. Bu amaçla mısır, fasulye, buğday ve arpa örnekleri %2 oranında malathion ile ilaçlanıp 10-30°C sıcaklık koşullarında saklanmıştır. Dokuz ay sonra tüm tahıl örneklerden numune alınarak kabuklardaki, ekstrakte edilebilir ve ekstrakte edilemeyen malathion kalıntıları analiz edilmiştir. Sonuç olarak, en yüksek kalıntı miktarları fasulye kabuklarında tespit edilmiştir. Mısır buğday ve arpa kabuklarında daha az kalıntı miktarı bulunmuştur. Aynı zamanda fasulyelerdeki ekstrakte edilebilir kalıntı miktarları, diğer tahıl numunelerine kıyasla düşük bulunmuştur. Mısır, buğday ve arpada nispeten daha yüksek miktarlarda kalıntı tahıl dokularına nüfuz ederken, fasulyelerde depolama süresi boyunca çok az kalıntı difüzyonunun meydana geldiğini ifade edilmiştir.

Leyva vd. (1998), yaptıkları çalışmada marul yapraklarının malathion ile ilaçlanmasından sonra bekleme süresinin ve yıkamada kullanılan maddenin malathion uzaklaştırılmasındaki etkilerini araştırmışlardır. Bu amaçla marul yaprakları malathion ile ilaçlanıp mavi buz üstüne yerleştirilerek açık buzlukta 12 ve 36 saat bekletilmiştir. Bu periyotların herbirinin sonrasında ilaçlı marul yaprağı örneklerinin bir kısmı su, diğer kısmı %2 Sur-ten çözeltisi ile yıkanarak malathion miktarı analiz edilmiştir. Sonuç olarak, ilaçlamadan 12 saat sonra, her iki yıkama yöntemiyle malathion'un %30,8'inin, 36 saatlik bekleme süresi sonunda da yine her iki prosedürle %29,5'inin uzaklaştırılabildiği ifade edilmiştir. İlaçlı marul yaprakları yıkanırken kullanılan %2 Sur-Ten ve suyun malathion kalıntılarını uzaklaştırmada aynı etkiyi gösterdiği belirtilmiştir.

Uygun vd. (2007), hasat sonrası malathion ve fenitrothion ile ilaçlanmış arpada depolama ve maltlama sırasında kalıntı seviyeleri ve metabolit (malaoxon, isomalathion and fenitrooxon) miktarlarını araştırmışlardır. Bu amaçla arpa, %2 konsantrasyonda malathion tozu ile ve %41,6 konsantrasyonda fenitrothion emülsiyonu ile kirletilmiştir. Depolama sırasında yaklaşık 1 aylık aralıklarla arpada ve farklı periyotlarda depolanan arpadan üretilen maltta pestisit kalıntılarının seviyeleri belirlenmiştir. Sonuç olarak, başlangıçta izin verilen ilaç dozu uygulanmasına rağmen depolama başında kalıntı seviyeleri MRL'den fazla bulunmuştur. Depolama süresi boyunca arpada malathion ve iso-malathion'un %65-72, malaoxon'un ise %85 oranında parçalandığı belirtilmiştir. Fenitrothion kalıntılarının ise kısa sürede önemli bir oranda (%80) parçalandığı gözlenmiştir. Depolama ve maltlama sırasında artan ısı nedeniyle arpa ve malttaki pestisit kalıntılarının parçalanma oranlarının arttığı ifade edilmiştir.

Amvrazi ve Albanis (2009), fermantasyon süresince zeytin meyvelerinden zeytinyağına geçen pestisit kalıntı düzeylerini incelemişlerdir. Analize alınan örneklerin %80'inde yirmi çeşit insektisit kalıntısı tespit edilmiş, en yüksek oranların fenthion, dimethoate ve endosulfan kalıntılarında gözlemlendiği ifade edilmiştir.

Homayouni ve Azizi (2009), farklı sebze kaynaklarından izole edilmiş doğal mikrofloranın, fermantasyon işlemi sırasında diazinon and malathion'un parçalanması üzerine olan etkilerini araştırmıştır. Sebzeler 0,002 g/L konsantrasyonda diazinon ve malathion ile ilaçlanıp olgunlaşma aşamasında hasat edilmiştir. Çalışmada, domates, kereviz, yeşil fasulye, bezelye, lahana, karnabahar turşusu hazırlanarak 48 saat süre ile fermantasyona bırakılmıştır. Fermantasyon süresince her 12 saatte örnek alarak gelişen mikroorganizmaların türleri ve sayıları belirlenmiştir. 48 saat sonra fermantasyon durdurulup pestisit kalıntı seviyeleri incelenmiştir. Sonuç olarak, fermantasyonun ilk 24 saatinde, mikroorganizma popülasyonunun arttığı, ardından popülasyonda ani bir düşüş gözlemlendiği ifade edilmiştir. İdenfikasyon testlerinden elde edilen sonuçlara göre izole edilen mikroorganizmaların tamamının laktik asit bakterisi olduğu ve bu bakterilerin *Lactobacillus*, *Streptococcus*, *Pediococcus* ve *Leuconostoc* cinslerinin temsilcileri olduğu belirtilmiştir. Malathion ve diazinon'un başlangıçtaki konsantrasyonunun sırasıyla 3,5 ve 0,6 mg kg⁻¹ olduğu, fermantasyon sonunda ise malathion ve diazinon konsantrasyonunun sırasıyla %14,0 ve %17,0 oranlarında azaldığı gözlenmiştir. Pestisit kalıntılarının konsantrasyonlarındaki bu düşüşün pH düşmesinden kaynaklandığı ifade edilmiştir.

Zhang vd. (2009), malathion ve chlorpyrifos ile kirletilmiş elma suyunu ultrases ile muamele ederek pestisitlerin parçalanma durumunu incelemişlerdir. Bu amaçla 13 briks elma suyuna, 2-3 mg/L konsantrasyonlar arasında malathion ve chlorpyrifos ilave ederek 120 dakika boyunca 500 W gücünde ultrases ile muamele etmişlerdir. Sonuçlar, chlorpyrifos'un ultrases işlemine malathion'dan daha dayanıksız olduğunu göstermiş, parçalanma oranları ise malathion için %41,7 ve chlorpyrifos için %82,0 olarak ifade edilmiştir. Ayrıca malaoxon ve chlorpyrifos okson, sırasıyla malathion ve chlorpyrifos'un parçalanma ürünleri olarak tanımlanmıştır.

Singh vd. (2012), malathion ile kontamine tarladan toplanan toprak örneklerinden izole edilen *Brevibacillus* sp. KB2 ve *Bacillus cereus* PU suşlarının malathion'u parçalama kapasitesini araştırmışlardır. Her iki suş da aerobik ortamda kısıtlı enerji kaynağı ve malathion varlığında 7 gün süre ile inkübasyona bırakılmıştır. Sonuç olarak *Brevibacillus* suşunun malaoxon ve malathion'u sırasıyla %72,2 ve %36,2 oranında parçalandığı, *Bacillus cereus* suşu için ise bu oranların %87,4 ve %49,3 olarak bulunduğu ifade edilmiştir.

Haleem vd. (2013), bazı organik fosforlu insektisitlerin topraktaki mikroorganizma popülasyonu üzerine etkisini araştırmışlardır. Üç farklı insektisit (malathion, diazinon ve dimethoate), toprak numunelerine 50, 100 ve 250 ppm dozlarda ayrı ayrı uygulanmıştır. İnsektisitlerin bakteriler, küfler ve *Actinomyces* popülasyonları üzerinde olan etkileri periyodik olarak 24, 48 ve 72 saat sonunda ölçülmüştür. 250 ppm uygulama dozunda, 24, 48 ve 72 saat sonunda, bakteriler üzerindeki inhibisyon oranları sırasıyla malathion için %16,0 %24,0 ve %40,0 diazinon için %16,0 %44,0 ve %48,0 dimethoate için %24,0 %32,0 ve %40; küfler üzerindeki inhibisyon oranları malathion için %44,0 %47,0 ve %58,0 diazinon için %33,0 %35,0 ve %41,0; *Actinomyces* popülasyonları üzerinde 72 saatteki inhibisyon oranları malathion için %72 diazinon için %54 ve dimethoate için %65 olarak belirlenmiştir. En fazla inhibisyon oranı, 72. saatte 250 ppm'de görülmüştür. İnhibisyon etkisinin, inkübasyon süresi yanı sıra uygulama dozunun konsantrasyonuna bağlı olarak da değiştiği ifade edilmiştir.

Mahanta (2013), topraktaki mikrobiyal popülasyon ile asit ve alkali fosfataz aktivitesi üzerine malathion'un etkisini araştırmıştır. Bu amaçla toprak numuneleri %1, %0,50 ve %0,20 konsantrasyonda malathion ile kirletildikten sonra, on günlük bir süre boyunca

mikroorganizma sayısı, asit ve alkali fosfataz aktiviteleri yönünden incelenmiştir. Sonuç olarak, mikrobiyal popülasyonun malathion'dan 7 gün süresince yüksek oranda etkilendiği, topraktaki mikroorganizma yoğunluğunun, kontrol grubunda $7,55 \times 10^6$ kob/g iken, %0,2 konsantrasyonda $6,2 \times 10^6$ kob/g, %0,5 konsantrasyonda $1,4 \times 10^6$ kob/g ve seyreltilmemiş konsantrasyonda $0,6 \times 10^6$ kob/g olduğu, ilaç dozunun artmasıyla mikroorganizma yükünün azaldığı ifade edilmiştir.

Zhang vd. (2014), OFP'lerin yağsız sütte parçalanma eğilimini araştırmışlardır. Bu amaçla 1,2 mg/kg chlorpyrifos, 0,6 mg/kg diazinon, 1,2 mg/kg fenitrothion, 1,2 mg/kg malathion, ve 1,2 mg/kg metil parathion ile karıştırılmış yağsız sütü, on tane farklı laktik asit bakterisi (LAB) suşu, *L. plantarum* 1.0317, *L. plantarum* 1.0624, *L. plantarum* 1.0315, *L. brevis* 1.0209, *L. plantarum* 1.0662, *L. helveticus* 1.0203, *L. helveticus* 1.9204, *L. lactis* 4.0611, *L. bulgaricus* L6 ve *Streptococcus thermophilus* 3.0503 ve dört farklı suş kombinasyonu (*L. plantarum* 1.0317 ve *L. helveticus* 1.0203; *L. helveticus* 1.0203 ve *L. brevis* 1.0209; *L. helveticus* 1.9204 ve *L. plantarum* 1.0317; *L. brevis* 1.0209 ve *L. helveticus* 1.9204) ile 42°C'de 24 saat inkübasyona bırakılmıştır. Süre sonunda ekstraksiyon ve saflaştırma işlemlerinden sonra insektisit kalıntı analizi yapılmıştır. Sonuç olarak, fermantasyon ilerledikçe sütteki beş OFP konsantrasyonunun azalma eğilimi gösterdiği belirtilmiştir. Diazinon ve metil parathion mikrobiyal parçalanmaya karşı dirençliken chlorpyrifos, fenitrothion ve malathion'un daha hızlı parçalandığı ifade edilmiştir. *Lactobacillus brevis* 1.0209, spesifik olarak diazinon, chlorpyrifos, fenitrothion ve malathion'u hızlı parçalama yeteneği göstermiştir. *L. helveticus* 1.9204 ve *L. bulgaricus* kombinasyonu, tek başına *Lactobacillus brevis* 1.0209'den yüksek olmasa da, OFP parçalama diğer suşlara göre üstünlük göstermiştir. *L. helveticus* 1.0203'un en zayıf parçalama yeteneğine sahip olduğu, düşük yeteneğe sahip suşların birleştirilmesi ile tek başına kullanıldığı durumlara göre daha yüksek OFP parçalama etkisi olabileceği bildirilmiştir.

Malathion, dünya çapında halk sağlığı uygulamaları ve tarımsal alanlarda böcek popülasyonunun kontrolü amacıyla yaygın olarak kullanılmaktadır. Yüksek toksisitesi nedeniyle, malathion ve parçalanma ürünlerinin çevreden uzaklaştırılmasına yönelik çalışmalar devam etmektedir. Singh ve diğerleri (2014), malathion'un mikroorganizmalar tarafından parçalanmasının etkili ve çevre dostu bir yöntem olduğunu ifade etmişlerdir.

Kırış ve Velioğlu (2015), zeytinleri farklı sürelerde musluk suyu ve ozonlu su ile yıkayarak pestisit kalıntılarını azaltmayı ve zeytinyağına geçiş düzeylerini belirlemeyi amaçlamışlardır. Sonuç olarak musluk suyu ve ozonlu su ile yıkamanın zeytinlerdeki pestisit kalıntılarını önemli ölçüde azalttığını, ozonlu su ile yıkamada, yıkama süresinin uzamasının kalıntı miktarını azaltmada etkili olduğunu belirtmişlerdir. Ayrıca pestisit kalıntılarının zeytinyağına geçişi üzerine, zeytinyağı işleme tekniği ve fizikokimyasal özelliklerin etkili olduğunu ifade etmişlerdir.

Regueiro vd. (2015), gıdaların işlenme sürecinde pestisit kalıntılarının birçok mekanizma yoluyla parçalanarak, miktarlarının azalabildiğini veya farklı pestisit yan ürünlerine dönüşebildiklerini ifade etmişlerdir. Ayrıca, pestisit kalıntılarının fermantasyon sırasındaki davranışlarının, kimyasalın fiziksel-kimyasal özelliğine ve ürüne uygulanan prosese bağlı olarak değişkenlik gösterebileceğini belirtmişlerdir.

Salah-Tazdaıt ve Abdi (2015), malathion'un aktif çamurdaki mikrobiyal flora üzerindeki etkisini araştırmışlardır. Bu amaçla %95,0'lik malathion konsantrasyonu 60mg/L olacak şekilde, MgSO₄·7H₂O (400 mg), (NH₄)₂SO₄ (7000 mg), FeSO₄ (13,66 mg), MnCl₂·4H₂O (3,14 mg), ZnSO₄·7H₂O (4,4 mg), CuSO₄·5H₂O (0,79 mg) ve CaCl₂ (55,43 mg) içeren genel besiyerine ilave edilmiştir. Atıksu arıtma tesisinin havalandırma havuzundan toplanan yerli karışık aktif çamur kültürü hem malathion içeren hem de içermeyen besiyerinde paralel olarak geliştirilmiştir. Daha sonra ilgili identifikasyon ve izolasyon işlemlerinden sonra Toplam Mezofilik Aerob Bakteri (MAB), toplam koliform bakteri, fekal koliform, *Escherichia coli*, fekal streptokok, *Pseudomonas aeruginosa*, *Staphylococcus aureus*, kükürt indirgeyen *Clostridium* türleri, maya ve küf sayımları gerçekteştirilmiştir. Sonuç olarak, malathion ilavesinden sonra *Pseudomonas aeruginosa* ile maya ve küf sayılarının arttığı, *Staphylococcus aureus* ve kükürt indirgeyen *Clostridium* türleri sayılarının düştüğü, toplam koliform, fekal koliform, *Escherichia coli* ve fekal streptokok sayılarının etkilenmediği ifade edilmiştir.

Han vd. (2016), sorgumun damıtılmasıyla üretilen içkilerinin üretimi sırasında dichlorvos, fenitrothion, pirimiphos-methyl, malathion ve deltamethrin seviyelerinin değişimini incelemişlerdir. Islatma, buhar uygulaması, fermantasyon ve damıtma işlemlerinin öncesi ve sonrasında pestisit kalıntı seviyelerini, gaz kromatografisi kütle spektrometresi (GC-MS/MS) ile belirlemişlerdir. Sonuç olarak ıslatma işlemi sırasında

yüksek buhar basıncı uygulanması ile diklorvos miktarının %87 oranında düştüğünü, buhar uygulaması sırasında ise, buharlaşma veya termal parçalanma nedeniyle pestisit düzeylerinin ortalama %42-83 oranında azaldığını belirtmişlerdir. Ayrıca, fermantasyon sırasında pestisit kalıntılarının %40-63 oranında azaldığı, damıtmanın ise pestisit kalıntılarını azaltmada diğer işlemlere göre daha etkili olduğunu ifade etmişlerdir.

Kong vd. (2016), triadimefon, malathion, dichlorvos ve bunların ana metabolik ürünlerinin arpa depolama ve bira işleme sırasında değişimini incelemişlerdir. Çalışma kapsamında arpa hasadından 7 ve 14 gün önce olarak ikişer kez %20,0 triadimefon ve %40,0 malathion izin verilen dozlarda uygulanmıştır. Hasattan sonra arpalar -20°C'de 53 gün muhafaza edilmiştir. Depolama süresince triadimefon ve malathion parçalanma eğilimini izlemek için pestisit kalıntı analizleri belli periyotlarda yapılmıştır. Sonuçlar triadimefon ve triadimenol konsantrasyonları sırasıyla 898,9 ve 808,20 ppb olarak bulunmuştur. Malathionun %5,80'ni malaoxona indirgenmiştir. Arpadaki malathion ve malaoxonun kalıntı seviyeleri, triadimefon ve triadimenol'den çok düşük bulunmuştur. Malathion'un başlangıç konsantrasyonunun %50,0'sinden fazlası 7 gün içinde parçalanmıştır. Bira işleminin malathion ve dichlorvos düzeyleri üzerindeki etkisini araştırmak için ayrı olarak 500 mg malathion ve 260 mg dichlorvos 100mL suda karıştırılarak hiç ilaçlanmayan depolanmış arpa örneklerine püskürtülmüştür. Arpalar örnekleri biraya işlenirken her proses aşamasında malathion ve dichlorvos kalıntısı analiz edilerek azalma oranları kaydedilmiştir. Sonuç olarak, maltlama ile %11,0 malathion ve %9,0 dichlorvos; öğütme ile %89,0 malathion ve %97,0 dichlorvos; mayşeleme ile de %40,0 malathion ve %21,0 dichlorvos azalması tespit edildiği belirtilmiştir.

Zhao vd. (2018), jujube meyvesinin kurutulması sırasında dichlorvos, malathion, chlorpyrifos, triadimefon, hexaconazole, myclobutanil, kresoxim-methyl, tebuconazole, epoxiconazole, bifenthrin, ve cyhalothrin değişimini incelemişlerdir. Bu amaçla hasat dönemi öncesinde jujube ağaçları dichlorvos, malathion, chlorpyrifos, triadimefon, hexaconazole, myclobutanil, kresoxim-methyl, tebuconazole ile sırasıyla, 80%, 45%, 40%, 125g/L 430g/L, 125g/L, 25g/L, %2,5'lik konsantrasyonlarda ilaçlanmıştır. Daha sonra jujube meyveleri gruplandırılarak bir parti güneş altında, ikinci parti 70°C'de 8 saat fırında, üçüncü parti 700W mikrodalga fırında 4 dakika, dördüncü parti ise 50°C'de 48 saat dondurarak kurutulmuştur. Bir kısım örnek hiç kurutulmadan taze olarak içindeki

kalıntı miktarı incelenmiştir Tüm bu işlemlerden sonra meyvelerdeki insektisit kalıntıları analiz edilmiştir. Taze örneklerdeki kalıntı konsantrasyonları 0,04-18,9mg/kg düzeyinde iken, kurutulmuş örneklerdeki kalıntı konsantrasyonları 0,04-26,78 mg/kg arasında tespit edilmiştir. Dondurarak kurutma, güneş altında kurutma, fırında kurutma ve mikrodalgada kurutma işlemlerinin kalıntıların parçalanma oranları üzerindeki etkileri sırasıyla %17,9-68,1; %11,4-95,1; %38,1-93,1; %66,9-93 arasında değiştiği görülmüştür. Malathion'un parçalanma oranları dondurarak kurutmada %59,4 güneş altında kurutmada %62,3 fırında kurutma %60,2 mikrodalgada kurutmada %72,5 olarak bulunmuştur. Mikrodalgada kurutulmuş meyvelerin pestisit kalıntıları taze meyvelere göre daha düşük bulunmuştur. Güneşte, fırında ve dondurarak kurutulmuş meyvelerdeki diklorvos, malathion, chlorpyrifos ve triadimefon dışındaki tüm pestisitlerin miktarları taze meyveden daha yüksek bulunmuştur.

Sema, Hakan ve Altan (2019), Bursa ve çevresinde üretilen 36 adet naturel sızma zeytinyağı örneğinde azinphos-methyl, chlorpyrifos, cyfluthrin, cypermethrin, deltamethrin, diazinon, dimethoate, endosülfan (alfa, beta), fenitrothion, fenthion, formothion, lambda cyhalothrin, malathion, methidathion, parathion methyl, monocrotophos, omethoate, phenthoate, phosphamidone, tetradifon ve trichlorfon kalıntı seviyelerini Gel Permeation Chromatography-Gas Chromatography yöntemiyle tespit etmeyi amaçlamışlardır. Sonuç olarak, analiz edilen örneklerin 2 tanesinde hiçbir pestisit kalıntısı tespit edilmemiş iken diğer örneklerde yalnızca chlorpyrifos kalıntısı tespit edilmiştir. 5 örnekte ölçüm limiti (Limit of Quantification, LOQ) olan 10 µg/kg'ın altında, 19 örnekte 10-50 µg/kg aralığında, 10 örnekte ise Türk Gıda Kodeksi Pestisitlerin Maksimum Kalıntı Limitleri Yönetmeliği'nde sofralık zeytin ve yağlık zeytin için belirtilen MRL değeri olan 50 µg/kg'dan daha yüksek chlorpyrifos kalıntısı tespit ettiklerini ifade etmişlerdir.

Heshmati vd. (2019), depolama, yıkama ve pişirmenin yenilebilir *Agaricus bisporus*'ta diazinon, malathion, permethrin, propargite, ve fenpropathrin kalıntıları üzerindeki etkisini araştırmışlardır. *Agaricus bisporus* numuneleri on gün süre ile 25°C, 4°C, -18°C olmak üzere üç farklı sıcaklık koşulunda depolanmıştır. Yıkamanın etkisini araştırmak için numuneler farklı pH seviyelerindeki su ve çeşitli konsantrasyonlarda sodyum klorür içeren tuzlu su çözeltileri ile 10, 20, 30 dakikada yıkanmıştır. Mikrodalgada pişirme,

kaynatma ve kızartma işlemleri ayrı ayrı uygulanmıştır. Sonuç olarak, tüm depolama koşullarında, propargite'in diğer insektisitlere kıyasla oldukça dirençli olduğu, permethrin'in ise en kararsız insektisit olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca akarisitlerin (propargite ve fenpropathrin) parçalanma oranının diazinon, malathion ve permethrin gibi insektisitlerinkinden daha düşük olduğu belirtilmiştir. Genel olarak en yüksek azalma; diazinon, malathion, permethrin, propargite ve fenpropathrinde sırasıyla 12, 2, 12, 7 ve 9 pH seviyelerinde görülmüştür. Pişirme yöntemi fark etmeksizin, pişirme süresinin artması ile pestisit seviyesinde önemli bir düşüş gözlenmiştir. Fakat organofosfatların stabilitesi, tüm pişirme tekniklerinde propargite ve fenpropathrinden daha düşük bulunmuştur.

Yildirim-Kumral vd. (2020), zeytin yetiştiriciliğinde sık sık kullanılan sentetik insektisitler olan deltametrin, dimethoate ve imidacloprid'in zeytin işleme prosesleri boyunca değişimini izlemişlerdir. Çalışma kapsamında insektisitlerle belirli konsantrasyonlarda kirletilen zeytin meyveleri doğal fermente zeytin, *L. plantarum*'un iki farklı suşu (112 ve 123) eklenmiş kontrollü fermente siyah zeytin ve siyah sele zeytin olmak üzere üç farklı yöntemle muamele edilmiştir. Fermantasyonun 8 ve 60. günlerinin sonunda doğal fermente zeytin ve *L. plantarum* suşları eklenmiş kontrollü fermente zeytinlerde sırasıyla %11,0-22,0 ve %53,0-61,0 deltametrin, %32,0-37,0 ve %66,0-68,0 dimethoate ve %51,0-61,0 ve %42,0-50,0 imidacloprid'in parçalandığı, sele zeytinlerinde ise bu oranların deltametrin, dimethoate ve imidacloprid için 8 gün sonunda %1,50, %3,80 ve %0; 60 gün sonunda %9,7, %40 ve %13,4 olduğu belirtilmiştir. Çalışmanın sonucunda, doğal ve kontrollü fermantasyonun pestisitlerin parçalanmasını hızlandırdığı ifade edilmiştir.

El-Abd vd. (2021), *L.casei* (NRRL 1922) ve *L. acidophilus* (NRRL23431) suşlarının malathion'un biyolojik yıkımı üzerindeki etkisini ve parçalanma ürünlerini araştırmışlardır. Bu amaçla yağsız sütü 5ng/ml malathion ile kirleterek, *L.casei* (NRRL 1922) ve *L. acidophilus* (NRRL23431) kültürleri ile ayrı ayrı aşılamışlardır. 48 saatlik inkübasyon sonunda malathionun biyolojik bozunma ürünlerinin yanısıra fosfataz enzim seviyesi analiz edilmiştir. Sonuç olarak, *L. acidophilus*'un (NRRL23431) *L.casei*'ye (NRRL 1922) göre malathion parçalanmasında daha yüksek etkiye sahip olduğu, fosfataz enzimi seviyesinin malathion varlığında her iki suşta da yüksek olduğu ve azalan

malathionun seviyesine bağlı olarak kademeli bir dūşüş gösterdiği belirtilmiştir. Ayrıca fosfataz enziminin malathionun biyolojik olarak parçalanmasında oldukça etkili olduğu ifade edilmiştir.

3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1 Materyal

3.1.1. Kimyasallar ve reaktifler

Validasyon çalışmalarında kullanılan malathion (ML) ve malaon (MO) standartları analitik saflıkta olup ($\geq 96\%$), Dr. Ehrenstorfer GmbH (Germany) firmasından temin edilmiştir. Kullanılan diğer tüm kimyasallar analitik saflıktadır. Quick Easy Cheap Effective Rugged Safe (QUECHERS) ekstraksiyon kitleri (AOAC 2007.01 method, Q16E15E092, Q2A23Z592) QuE Lab (Italy) firmasından, zeytin meyvelerine püskürtülmek üzere kullanılan emülsifiye ticari ML konsantresi (650 g/L Malathion EM), Koruma Klor Alkali, Türkiye’den temin edilmiştir. ML ve MO’un kimyasal ve toksikolojik özellikleri Çizelge 3.1’de verilmiştir.

3.2. Yöntem

3.2.1. Zeytin meyvelerinin ilaçlanması

Siyah sofralık işleme olgunluğuna erişmiş Gemlik çeşidi zeytin meyveleri 2021 yılı Kasım ayında Bursa’nın Mudanya ilçesinde bulunan deney bahçesinden hasat edilmiştir. Bu bahçedeki zeytin ağaçlarına ML dışında hiçbir pestisit uygulanmamıştır. Zeytin meyveleri hasat edilmeden 7 gün önce ağaçların bir kısmı 650 mg/L dozda (Türkiye ve AB ülkelerinde izin verilen yasal doz) ML ile tüm yüzeyleri homojen bir şekilde ilaçlanmıştır (Şekil 3.1). ML için hasat sonrası bekleme süresi (PHI, 7 gün) tamamlandıktan sonra meyveler hasat edilmiştir. Aynı bahçedeki ilaçlanmamış ağaçlardan elde edilen meyveler kontrol grubu olarak kullanılmıştır.

3.2.2. Zeytin meyvelerinin fermantasyona hazırlanması ve deney tasarımı

Taze zeytin meyvelerinin sofralık zeytine işlenmesi sırasında ML ve MO değişiminin tespit edilmesi için ilaçlı ve ilaçsız meyvelere üç farklı muamele uygulanmıştır. Bu amaçla zeytinler (i) herhangi bir işleme tabi tutulmaksızın vakum poşetleri içinde 50 şer gram zeytin meyveleri vakum ambalajlanarak, (ii) alkali uygulaması ile acılığı giderildikten sonra 110mL’lık kavanozlara 50 şer gram zeytin meyveleri doldurulduktan

sonra salamuraya alınıp fermantasyona tabi tutularak ve (iii) 110mL'lık kavanozlara 50 şer gram zeytin meyveleri doldurulduktan sonra direkt salamuraya alınarak doğal fermantasyona tabi tutularak işlenmiştir. Kavanozlara alınan zeytinlerin üzerine salamura ilave edilmiş (yaklaşık 50 mL) ve 20°C'de karanlık ortamda fermantasyona bırakılmıştır. Vakum paketlenmiş örnekler ise analiz periyoduna dek buzdolabı koşullarında (4°C) muhafaza edilmiştir. Örnekler 0., 1., 3., 5., 7., 15. 30. ve 60. günlerde analize tabi tutulmuştur. Tüm muameleler ve analizler 3'er tekerrürlü olarak gerçekleştirilmiştir. Zeytin işleme koşulları ve deney tasarımı Çizelge 3.2'de özetlenmiştir.

Çizelge 3.1. ML ve MO'un fizikokimyasal ve toksikolojik özellikleri (Agriculture and Environment Research Unit [AERU], 2016)

Kimyasal adı		Malathion	Malaoxon
Kimyasal grubu		Organofosforlu	Organofosforlu
Etki şekli		Insektisit	Metabolit
Toksikolojik özellikleri	ADI - Kabul Edilebilir Günlük Alım (mg kg ⁻¹ bw day ⁻¹)	0,03	-
	ARfD - Acute Reference Dose (mg kg ⁻¹ bw day ⁻¹)	0.3	-
	Memeliler için Akut Oral LD ₅₀ (mg kg ⁻¹ bw day ⁻¹)	>5	-
	Memeliler için Dermal LD ₅₀ (mg kg ⁻¹ bw day ⁻¹)	2000	-
	Memeliler için İnhalasyon LD ₅₀ (mg kg ⁻¹ vücut ağırlığı)	1778	-
	WHO sınıflandırması	III	-
	MRL-Maksimum Kalıntı Limiti (Avrupa Birliği, mg kg ⁻¹)	0.02	-
Fizikokimyasal özellikleri	Buhar Basıncı	1.78 x 10 ⁻⁴ mmHg (25 °C)	-
	Oktanöl-Su Ayrılma katsayısı (log K _{ow})	2.75, 2.36-2.89	-
	Suda çözünürlük	145 mg/L	-
	Toprakta sorpsiyon katsayıları (K _{oc})	30,93-1800	-

Çizelge 3.2. Deney tasarımı ve uygulamalar

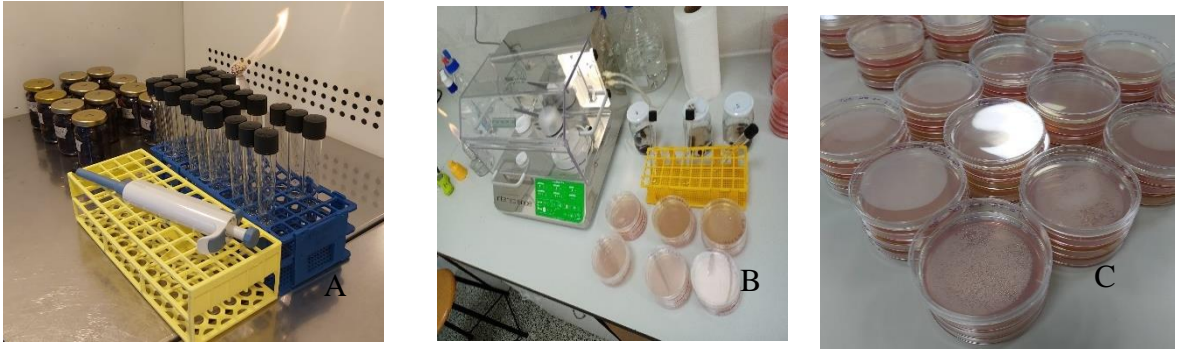
Muameleler	Muamele kodu	Uygulama detayları
İlaçlanmamış taze zeytinler (Kontrol)	C	İlaçlanmamış taze zeytinler vakum paketlenildikten sonra, periyodik analiz dönemlerine kadar buzdolabı koşullarında (4°C) saklanmıştır
İlaçlanmamış alkali tatlandırıcı fermantasyon uygulaması	AL	Acılık gidermek için, ilaçlanmamış taze zeytinler, meyve etinin 2/3'üne nüfuz edene kadar (60-90 dakika) alkali çözeltide (%2 NaOH) tutulmuştur. Musluk suyu ile birkaç yıkama ile alkali giderildikten sonra, zeytinler %8 tuzlu salamura ile cam kavanozlara konulup fermantasyona bırakılmıştır.
İlaçlanmamış doğal fermantasyon uygulaması	NAT	İlaçlanmamış taze zeytinleri, %8 tuzlu salamura ile cam kavanozlara konulup fermantasyona bırakılmıştır.
ML ile ilaçlanmış taze zeytinler	ML-C	ML ile ilaçlanmış taze zeytinler vakum paketlenildikten sonra, periyodik analiz dönemlerine kadar buzdolabı koşullarında (4°C) saklanmıştır
ML ile ilaçlanmış alkali tatlandırıcı fermantasyon uygulaması	ML-AL	Acılık gidermek için, ilaçlanmış taze zeytinler, meyve etinin 2/3'üne nüfuz edene kadar (60-90 dakika) alkali çözeltide (%2 NaOH) tutulmuştur. Musluk suyu ile birkaç yıkama ile alkali giderildikten sonra, zeytinler %8 tuzlu salamura ile cam kavanozlara konulup fermantasyona bırakılmıştır.
ML ile ilaçlanmış doğal fermantasyon uygulaması	ML-NAT	ML ile ilaçlanmış taze zeytinleri, %8 tuzlu salamura ile cam kavanozlara konulup fermantasyona bırakılmıştır.



Şekil 3.1. Zeytin meyvelerinin ilaçlama ve hasat aşaması

3.2.3. Mikrobiyal gelişmenin izlenmesi

Doğal ve alkali uygulamalı fermantasyon örneklerinden düzenli periyotlarda aseptik olarak örnekler alınmış ve toplam mezofilik aerobik bakteri (MAB), laktik asit bakterisi (LAB), Enterobakteri (ENB) ve maya-küf (MK) sayımları gerçekleştirilmiştir (Kumral ve diğerleri, 2020; Yıldırım Kumral ve diğerleri, 2020). Fizyolojik tuzlu su (FTS) ile hazırlanan seri dilüsyonlardan, spiral ekim sistemi (Easy Spiral, Interscience, France) kullanılarak, MAB için Plate Count Agara (PCA, Merck KGaA, Darmstadt, Germany), LAB için sodium azide (% 0,01) ve cycloheximide (% 0,01) içeren De Man Rogosa Sharpe Agara (MRSA), ENB için Violet Red Bile Glucose Agara (Merck KGaA, Darmstadt, Germany) ve MK için Dicloran Rose Bengal Chloramphenicol Agara (Merck KGaA, Darmstadt, Germany) ekim yapılmıştır (Pereira ve diğerleri, 2008; Chen ve diğerleri, 2021;). MAB, LAB ve MK gelişmeleri 30°C’de, ENB gelişmeleri 35°C’de izlenmiştir. İnkübasyon süresi sonunda petripler sayım şablonu ile sayılarak sonuçlar KOB/mL olarak kaydedilmiştir. Gelişme verileri Microsoft Excel programı ile işlenmiş ve grafiğe dönüştürülmüştür.



Sekil 3.2. Mikrobiyolojik sayım aşamaları A: Dilüsyon hazırlama, B, C: Spiral ekim

Çizelge 3.3. De man, Rogosa and Sharpe (MRS AGAR) bileşenleri (pH: 5,7±0,2)

Bileşen adı	Miktar (g/L)
Peptone	10,0
Et ekstraktı	8,0
Maya ekstraktı	4,0
Glikoz	20,0
K ₂ HPO ₄	2,0
Tween 80	1,0
Di-Amonyum hidrojen sitrat	2,0
Sodyum asetat	5,0
MgSO ₄	0,2
MnSO ₄	0,04
Sodyum azit	0,1
Siklohegzamit	0,1
Agar	15

Çizelge 3.4. Violet Red Bile Dextrose (VRBD) Agarı oluşturan bileşenler

Bileşen adı	Miktar (g/L)
Pepton	7,0
NaCl	5,0
Maya ekstraktı	3,0
Glikoz	10,0
Neutral red	0,03
Crystal violet	0,002
Ox bile	1,50
Agar	13,0

Çizelge 3.5. Dichloran Rose Bengal Chloramphenicol DRBC agar (pH 5,6±0,2) bileşenleri

Bileşen adı	Miktar (g/L)
Pepton	5,0
MgSO ₄	0,5
KH ₂ PO ₄	1,0
Glikoz	10,0
Dichloran	0,002
Rose bengal	0,025
Chloramphenicol	0,1
Agar	15,0

3.2.4. Zeytinlerde toplam asitlik tayini ve pH analizi

Toplam asitlik analizi için zeytin salamurasından alınan örnekler 2-3 damla %1 fenol fitalein indikatörlüğünde 0.1 N NaOH çözeltisi ile pembe renk oluşana kadar titre edilmiştir (Alan 2019). Elde edilen sarfiyat üzerinden toplam asitlik laktik asit cinsinden hesaplanmıştır (Fernandez-Diez ve diğerleri, 1985).

$$\% \text{ Toplam Asitlik Miktarı (g/100mL)} = \frac{a \times N \times meq \times F}{\ddot{o}} \times 100 \quad (3.1)$$

a – Titrasyonda sarf edilen NaOH miktarı
Ö – Örnek Miktarı (mL)
N – NaOH normalitesi
F – NaOH'un faktörü
meq – Organik asidin meq ağırlığı

Salamuraların pH ölçümleri pH315i model (WTW Germany) pH metre ile gerçekleştirilmiştir. Ölçümler öncesi pH 4 ve pH 7 tampon çözeltileri kullanılarak pH-metre kalibrasyonu yapılmıştır.

3.2.5. Malathion ve Malaoxon Değişiminin İzlenmesi

3.2.5.1. Örnek hazırlama (İnsektisit ekstraksiyon prosedürü)

Zeytin örnekleri rondo (Arçelik K-1254 Lila El Blender) yardımıyla homojen hale getirilmiştir. İnsektisit ekstraksiyon ve ayrıştırılması, üreticinin talimatlarına göre Hızlı, Kolay, Ucuz, Etkili, Sağlam ve Güvenli (QuEChERS) yöntemiyle yapılmıştır (Association of Official Agricultural Chemists [AOAC], 2007). Homojenize edilmiş zeytin örneklerinden 15 gr'lık kısım 50mL'lik polypropylene santrifüj tüpüne aktarılmış ve ardından üzerine 10 mL %1 asetik asit içeren asetonitril ilave edilmiştir. Tüpler 1 dakika boyunca kuvvetli bir şekilde 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- 56505982-5056CH) 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 (Sıvı Kromatografisi-Kütle/Kütle Spektrometresi) analizi için cam viallere aktarılmıştır.

3.2.5.2. Standart çözeltilerinin hazırlanması

Her bir pestisit stok solüsyonları asetonitril içinde 1000 µg kg⁻¹ konsantrasyonda hazırlanmıştır. 5 ila 250 µg kg⁻¹ arasında değişen altı kalibrasyon standardı seviyesi hazırlanmıştır. Daha sonra hazırlanan standart karışım, saf zeytin numunelerine spike edilerek matris içi uyumlu kalibrasyonu hazırlanmıştır.

3.2.5.3. Analiz

Analiz Agilent 6470 Triple Quadrupole Sıvı Kromatografi Kütle Spektrometresi sistemi (Agilent Technologies, Santa Clara, CA, ABD) ile yapılmıştır. Kromatografik ayırma, 40°C'de Agilent Poroshell SB-C18 analitik kolonu (3 x 100 mm x 2,7 µm) ile gradyan elüsyonu kullanılarak gerçekleştirilmiştir. 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 ayarlanmıştır. 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. Nitrojen gazı (N₂), nebulize edici ve kurutucu gaz olarak kullanılmıştır ve nitrojen jeneratöründen (Peak Scientific Scotland, UK) sağlanmıştır. Gaz akışı 10 psi, gaz kılcal voltajı 3600V ve kaynak sıcaklığı 100°C olacak şekilde ayarlanmıştır. Numune enjeksiyon hacmi 1 µL'dir. Çizelge 3.6, her bir pestisit için LC-MS/MS deneysel parametrelerini (öncü ve ürün iyonları, çarpışma enerjisi) göstermektedir.

Çizelge 3.6. Pestisit bilgileri ve optimize edilmiş LC-MS/MS koşulları (AERU, 2016)

Kimyasal Adı	CAS Numarası	Molekül ağırlığı (g/mol)	Molekül formülü	İyonlaşma	Öncü iyon (g/mol)	Ürün iyon (g/mol)	Çarpışma enerjisi (V)	Alkoma zaman (Dakika)
Malathion	121-755	330,36	C ₁₀ H ₁₉ O ₆ PS ₂	[M+H] ⁺	330,9	127	4	7,21
Malaoxon	1634-782	314,29	C ₁₀ H ₁₉ O ₇ PSH ₂	[M+H] ⁺	315,1	125	36	5,33
						99	20	

3.2.5.4. Metot validasyonu

Metod validasyonu, Çizelge 3.7. gösterildiği gibi SANTE/11312/2021 yönergelerine göre yapılmıştır. Yönerge kapsamında seçicilik, doğrusalılık, algılama limiti (LOD), tayin limiti (LOQ), gerçeklik (geri kazanım yüzdesi) ve kesinlik (günler arası) parametreleri test edilmiştir (Çizelge 3.7.). Validasyon çalışmaları pestisit içermeyen zeytin örnekleri ile gerçekleştirilmiştir. Seçicilik, takviye edilmiş ve kör numuneler analiz edilerek belirlenmiştir. Doğrusallık 5 ila 250 µg kg⁻¹ arasında değişen altı matris uyumlu kalibrasyon seviyesi ile değerlendirilmiştir. En Düşük Kalibrasyon Düzeyi (LCL = 5 µg kg⁻¹), malathion ve malaoxon tayin limitlerinden malathion için (8,69 µg kg⁻¹ ve malaoxon için 5,82 µg kg⁻¹) daha düşük olamayacak şekilde ayarlanmıştır.

Gerçeklik (geri kazanım) ve kesinlik iki seviye (10 ve 50 µg kg⁻¹) kullanılarak beş gün boyunca hesaplanmıştır. Metodun duyarlılığı (LOD ve LOQ), en düşük seviye (5 µg kg⁻¹) ile spike edilmiş numunelerin analiz sonuçlarının standart sapması (SD) kullanılarak hesaplanmıştır.

3.2.5.5. İşleme faktörünün hesaplanması

İşleme Faktörü (PF), gıda işlemeden önce ve sonra numunedeki pestisit kalıntılarının konsantrasyonları arasındaki oran olarak tanımlanır (OECD, 2008). PF, işlenmiş zeytin meyvelerindeki malatyon kalıntılarının konsantrasyonunun taze zeytin meyvelerindeki malatyon kalıntılarının konsantrasyonuna oranı olarak her bir işlem için özel olarak hesaplanmıştır. PF>1 (konsantrasyon faktörü), işlenmiş ürünlerdeki kalıntı

konsantrasyonunda bir artış anlamına gelirken, $PF < 1$ (indirgeme faktörü), işlenmiş ürünlerdeki kalıntı konsantrasyonunda bir azalma anlamına gelir (Zhang, et al., 2020).

3.2.5.6. İstatistiksel analiz

Çok değişkenli varyans analizi (MANOVA) her gözlem zamanı için belirlenen ortalama değerler üzerinden gerçekleştirilmiştir. Zaman ve işleme yönteminin etkileri ve her iki faktörün etkileşimi fit model of SAS (Gordon Johnston, SAS Institute Inc., Cary, NC) istatistik programı kullanılarak analiz edilmiştir. Daha sonra muamelelerin posthoc testi çoklu karşılaştırması Tukey testi ile gerçekleştirilmiştir.

Çizelge 3.7. Validasyon parametreleri ve kriterleri

Validasyon parametreleri ve kriterleri		Kriter
Hassasiyet/ Doğrusallık	Beş nokta üzerinden doğrusallık kontrolü	Hesaplanan konsantrasyonun gerçek konsantrasyondan sapması $\leq \pm 20\%$
LOQ	Doğruluk ve kesinlik için, metot performans kriterlerinin karşılandığı en düşük konsantrasyon düzeyi	$\leq MRL$
Spesifiklik	Reaktif blank ve blank kontrol numunelerinde elde edilen respons	$\leq 30\%$ of RL
Gerçeklik (Geri kazanım)	Test edilen spike düzeyleri için ortalama geri kazanım	% 70-120
Kesinlik (RSDr)	Test edilen spike düzeyleri için tekrarlanabilirlik RSDr'si	$\leq \%20$
Ara kesinlik (RSDwR)	Devam eden metot validasyonu/ doğrulamasından elde edilen laboratuvar içi tekrar üretilebilirlik	$\leq \%20$

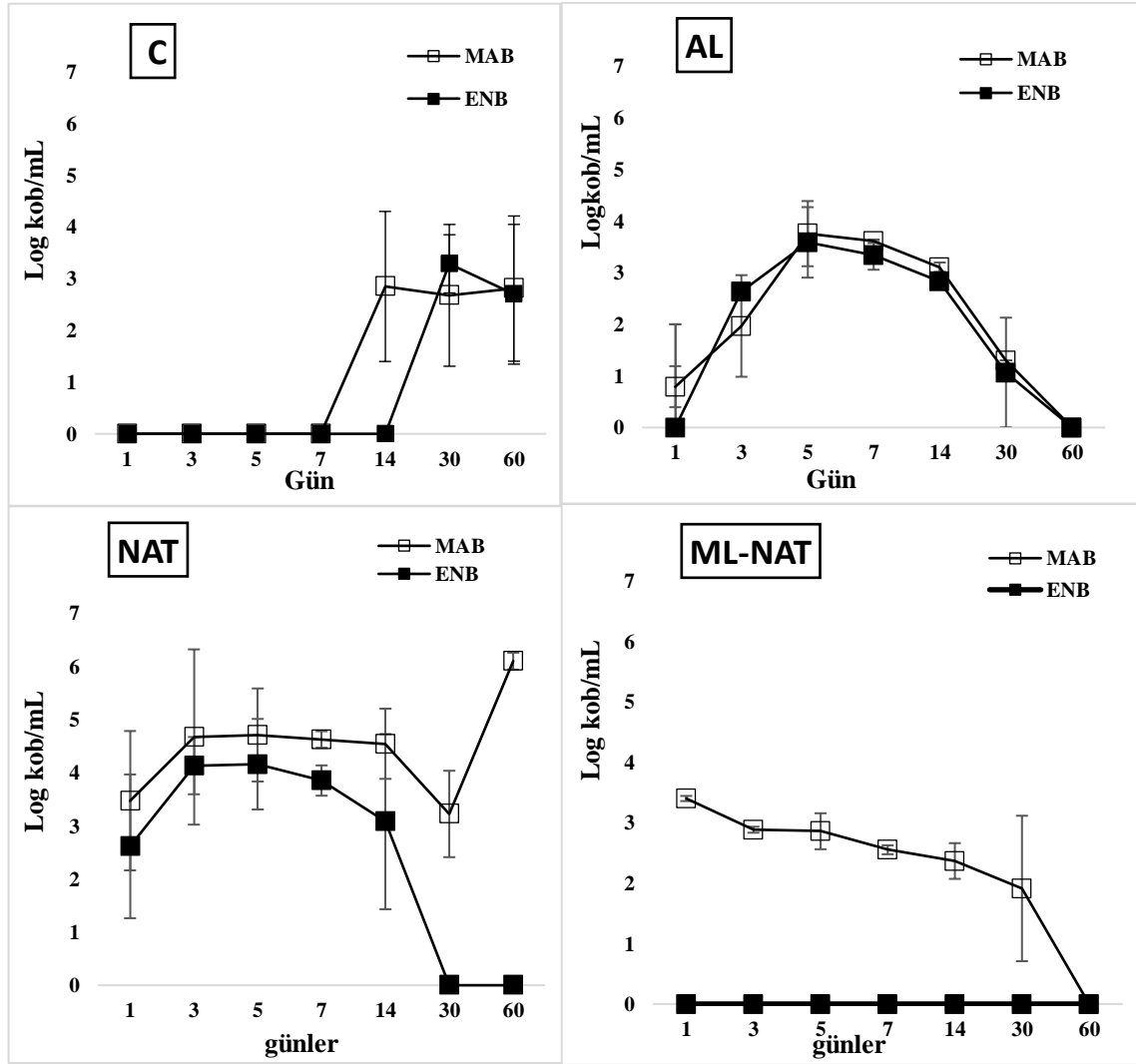
4. BULGULAR ve TARTIŞMA

4.1. Mikrobiyal Gelişme

Fermentasyon süresince düzenli aralıklarla zeytin salamuralarından örnek alınarak MAB, LAB, ENB ve MK gelişmeleri izlenmiştir. Mikrobiyal popülasyonlardaki değişimler Şekil 4.1’de gösterilmektedir. Fermentasyon sürecinde ilaçlı ve ilaçsız tüm muamelelerde LAB ve MK gelişimi görülmemiştir. İlaçlı muamelelerden, ML-C ve ML-AL gruplarında hiçbir mikrobiyal grup gelişmezken, sadece ML-NAT grubunda MAB gelişimi tespit edilmiştir. İlaçlı muamelelerin tersine, ilaçsız numunelerde baskın şekilde MAB ve ENB gelişimi tespit edilmiştir.

Zeytin fermentasyonları sırasında farklı mikrobiyal grupların varlığının, pH, salamuralardaki NaCl konsantrasyonu, doğal mikrofloranın çeşitliliği, besin maddelerinin varlığı ve zeytin kabuğundan salamuraya geçiş düzeyleri, zeytin meyvesinin polifenol içeriği, zeytin ağacı kültürüne yapılan teknolojik uygulamalar, fermentasyon sıcaklığı, işleme yöntemi ile havalandırma etkinliği gibi faktörlerden etkilendiği birçok araştırmacı tarafından bildirilmiştir (Rejano Navarro ve diğerleri, 1977; Durán Quintana ve diğerleri, 1999; Spyropoulou and Nychas, 1999; Spyropoulou ve diğerleri, 2001; Tassou ve diğerleri, 2002; Chammen ve diğerleri, 2005; Medina ve diğerleri, 2007; Hurtado ve diğerleri, 2009; Hurtado ve diğerleri, 2012; Kumral ve diğerleri, 2013). Deneyler sırasında LAB ve MK gelişmesinin olmaması farklı araştırmacılar tarafından da gözlenmiş ve yukarıda sayılan faktörlere bağlı olarak geliştiği ifade edilmiştir (Borcaklı ve diğerleri, 1993; Kumral ve diğerleri, 2013). Tüm muamelelerde pH değerleri 5,44 ile 4,77 arasında değişmiştir. Kiai ve Hafidi (2014)’nin de belirttiği şekilde, doğal fermentasyonda ve alkali uygulamasında görülen yüksek pH değerleri *Enterobacteriaceae* familyasından gram negatif bakterilerin ortaya çıkması ve çoğalmasına zemin hazırlamıştır. İlaçlı muamelelerde diğer tüm muamelelerin aksine özellikle ENB gelişimi görülmemesinin, ML’un mikroorganizmalar üzerine durdurucu etkisinden kaynaklanabileceği düşünülmektedir. Salah-Tazdaït ve Abdi (2015), malathion varlığından kaynaklı olarak mikroorganizmaların inhibe olabileceğini ifade etmişlerdir. Malathion’un mikroorganizmalar üzerine durdurucu etkisinin artan malathion konsantrasyonu ve maruz kalma süresi ile arttığı farklı araştırmacılar tarafından ifade edilmiştir (Rangaswamy ve Venkateswarlu 1992; Gonzalez ve diğerleri,

1993; Tu 1995; Mandic ve diğ erleri, 1997; Ismail ve diğ erleri, 1998; Lodhi ve diğ erleri, 2000; Singh ve diğ erleri, 2002; Gundi ve diğ erleri, 2007; Haleem ve diğ erleri, 2013; Mahanta ve diğ erleri, 2013). ML-NAT grubunda baş langıçta gör ülen ve fermantasyon sonunda yok olan MAB geliş iminin zeytin doğ al florasından kaynaklandı ğ ı düşün ülmektedir (Kumral ve diğ erleri, 2013).



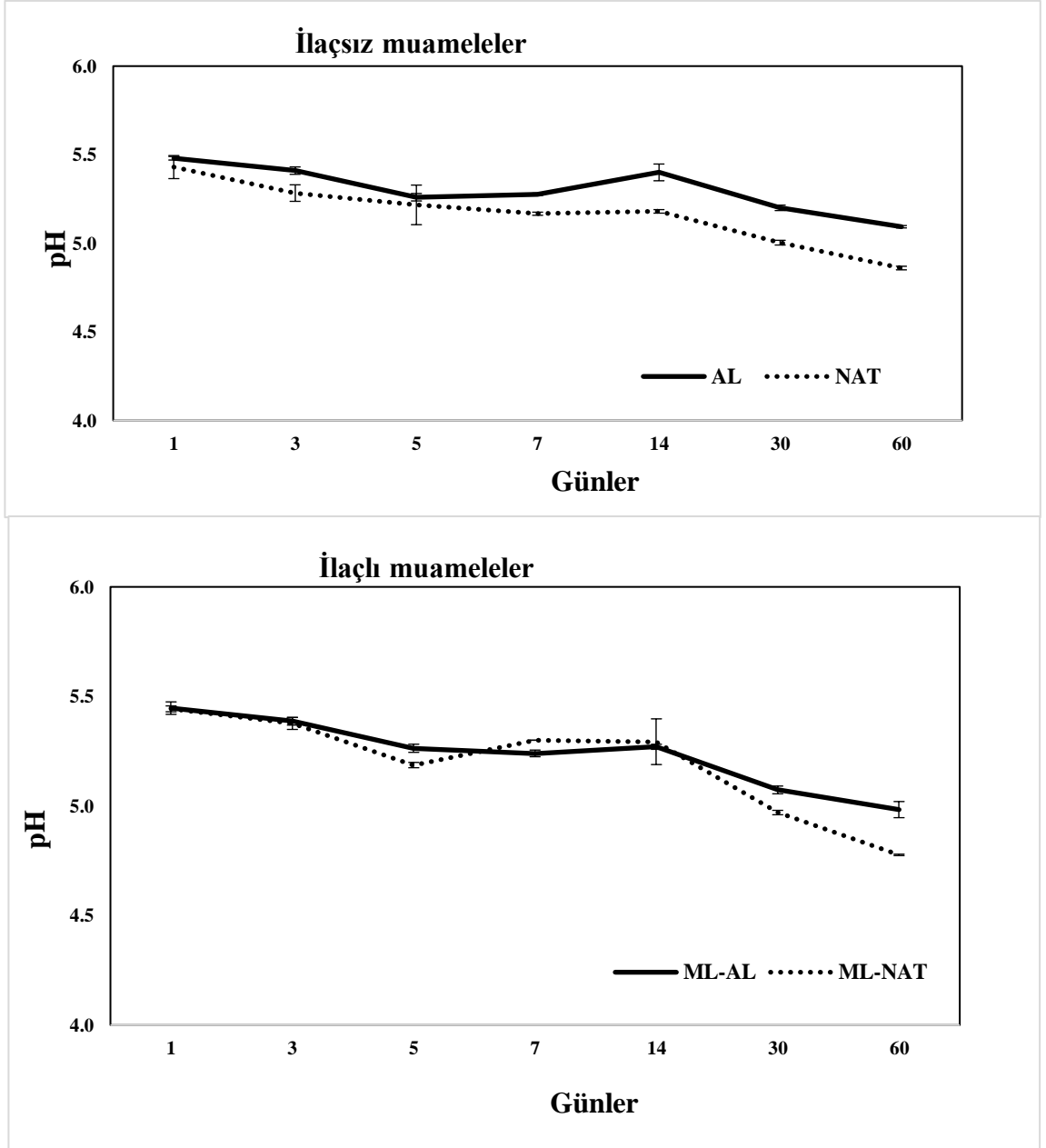
Ş ekil 4.1 Mikrobiyolojik aktivitelerdeki de ğ iş imler. □: MAB Log kob/ml; ■: ENB Log kob/ml

4.2. pH ve Asitlik Değişimleri

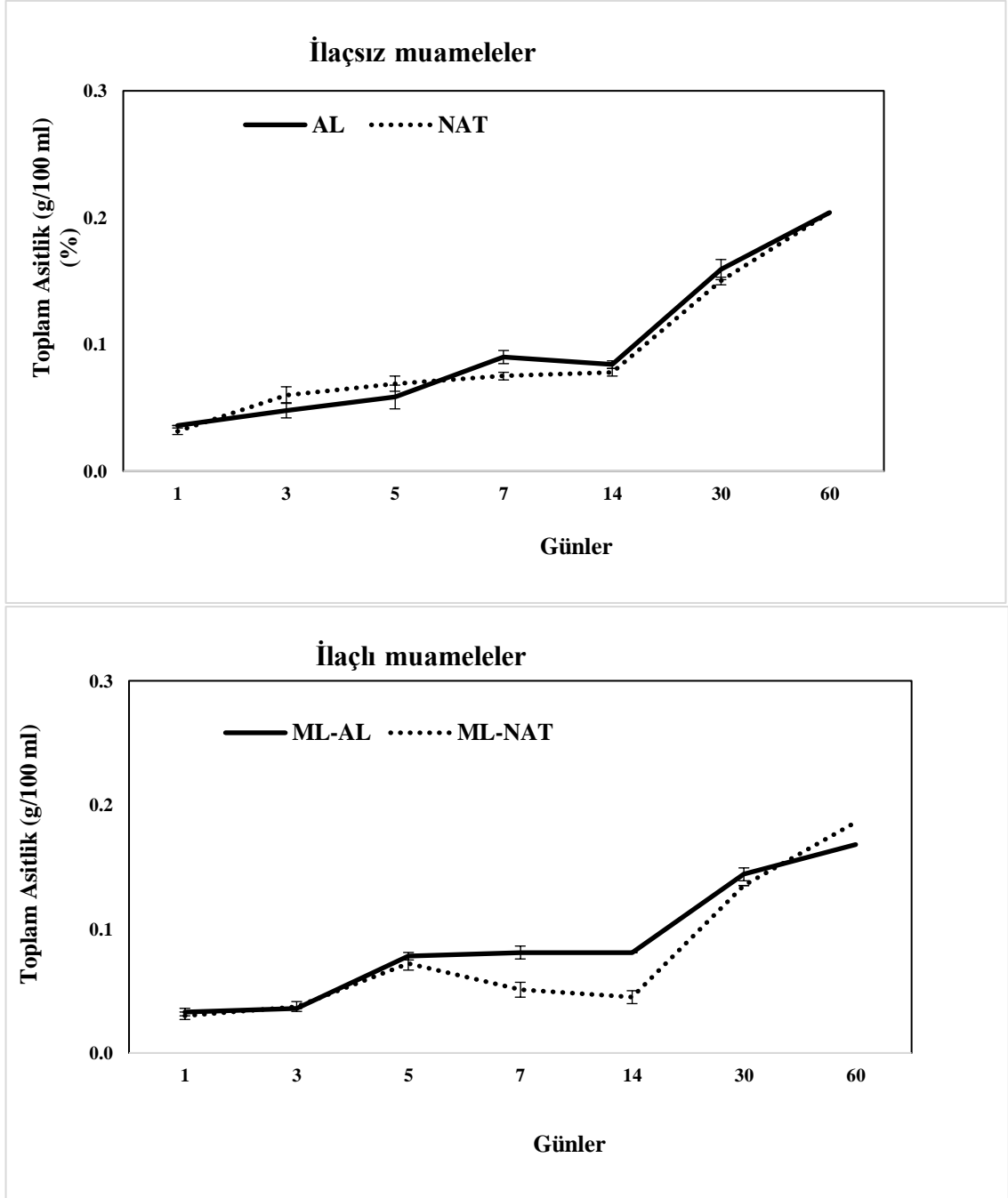
Fermentasyon süreçleri sırasında pH değişimleri düzenli olarak izlenmiştir. İlaçlı ve ilaçsız muamelelerde fermentasyon başlangıcında pH değerleri 5,43-5,48 olarak ölçülmüş, fermentasyon sonunda da 4,77-4,86 seviyelerine düşmüştür.

İlaçlı ya da ilaçsız fark etmeden NAT örneklerinin salamuralarında AL gruplarına göre daha düşük pH değerleri gözlenmiştir. Doğal fermentasyonda asitlik ve pH gibi kimyasal değişimler, eşlik eden mikrobiyal grupların aktiviteleri ile ilişkilendirilmiştir (Borcaklı ve diğerleri, 1993). pH seviyelerindeki düşüş, fermentasyon işlemleri sırasında şekerlerin (glikoz, fruktoz ve sakaroz) metabolik yollarla organik asitlere dönüşümüne bağlanmaktadır. Ayrıca bazı fenolik asitlerin salamuraya geçişleri ile diğer fenolik bileşiklerin ve oleuropeinin alkali hidrolizi ve parçalanmasından elde edilen elenolik asit gibi asitler zeytin fermentasyonu sırasında pH düşüşüne katkıda bulunabilmektedir (Kiai ve Hafidi (2014). pH değerleri ve toplam asitlik seviyeleri, istenmeyen mikrobiyal gelişimin önlenmesi için birincil derecede öneme sahiptir. Bu nedenle prosesin güvenliği için pH'ın 4-4,5'in altında tutulması gerekmektedir (Borcaklı ve diğerleri, 1993). Laktik asit bakterilerinin gelişmemesi veya çok kısıtlı üremesi durumunda pH değerleri genellikle 4-4,5'in üzerindedir. (Borcaklı ve diğerleri, 1993; Kumral et al 2013; Tassou et al., 2002).

pH ve Toplam asitlik değişimleri şekil 4.2 ve 4.3'te gösterildiği gibi fermentasyon süresi boyunca düzenli olarak izlenmiştir. Toplam asitlik ve pH değişimleri, birbirine benzer şekilde seyretmiştir (Borcaklı ve diğerleri, 1993).



Şekil 4.2 Fermantasyon süreçleri sırasında pH değişimleri



Şekil 4.3 Fermantasyon süreçleri sırasında asitlik değişimleri

4.3. Malathion ve Malaoxon Konsantrasyonlarındaki Değişimler

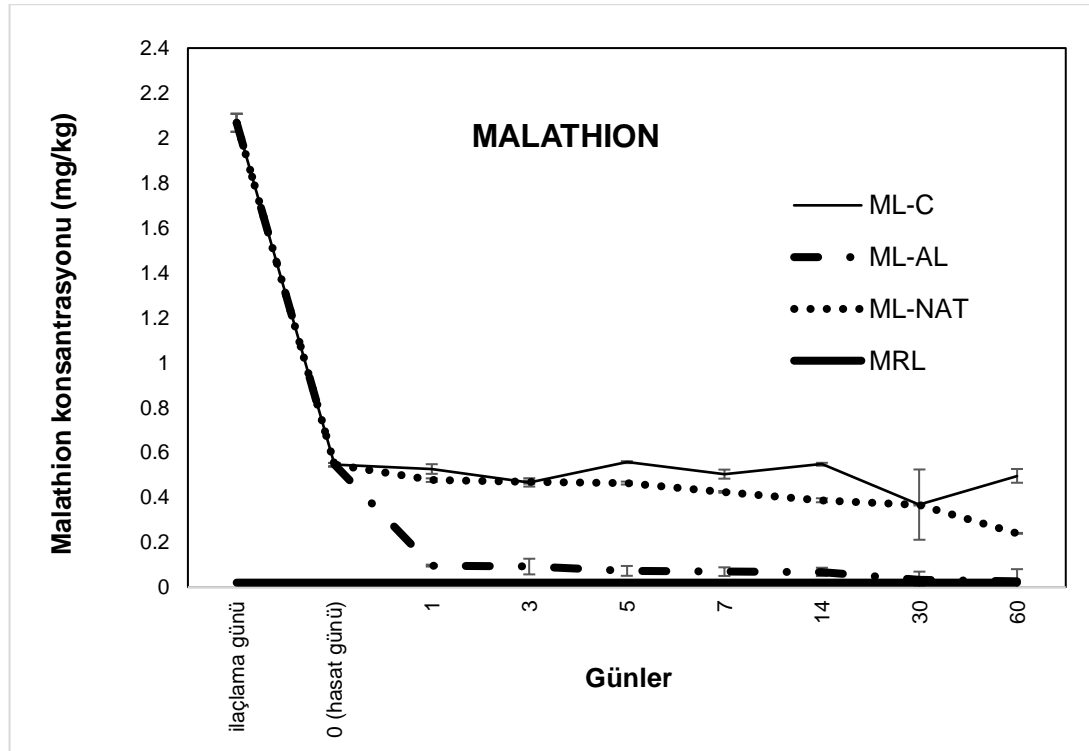
Zeytin ağaçlarına Türkiye ve Avrupa ülkelerinde tavsiye edilen yasal dozda (650 mg/L) ticari bir ML formülasyonu homojen bir şekilde ilaçlanmıştır. PHI (7 gün) sona erdikten sonra zeytin meyveleri hasat edilerek işlenmeye hazırlanmıştır. Malathion ve malaoxon konsantrasyonları, ilaçlama, hasat ve işleme sırasında LC-MS/MS analizi ile düzenli olarak izlenmiştir. Metod validasyon değerleri Çizelge 4.1’de verilmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.4-4.5 ve Çizelge 4.2-4.4’de gösterilmiştir. İşleme süreçleri boyunca malathion ve malaoxon konsantrasyonları değişimine zamanın ve muamelelerin (işleme yöntemi) ayrı ayrı ve birlikte etkileri istatistiki olarak önemli bulunmuştur ($p < 0,01$). İlaçlama ve hasat günlerinde zeytin meyvelerinde malathion seviyeleri sırasıyla 2,07 ve 0,55 mg/kg olarak tespit edilmiştir. PHI süresince malathion konsantrasyonu belirgin bir şekilde azalmasına rağmen, hasat gününde 0,02mg/kg (MRL değeri)’den (Anonim, 1993) daha yüksek bulunmuştur. Hasat sonrası işlemlerin başlangıcında (1. gün), alkali ile muamele edilmiş numunelerde (ML-AL), NaOH uygulamasının ardından malathion konsantrasyonu azalmıştır. Ancak fermantasyonun 30’uncu gününe kadar MRL değerinin üzerinde kalmıştır. Diğer taraftan, vakumla paketlenmiş (ML-C) ve doğal olarak fermente edilmiş (ML-NAT) numunelerinin malathion konsantrasyonları göze çarpan bir stabilite göstermiş ve tüm işlem süresi boyunca MRL değerinin üzerinde kalmıştır.

Fermente zeytin işleme süreçlerinde düşük pH seviyeleri ($\leq 4-4,5$) ürün muhafazası açısından istenen bir durum olmasına karşın (Corsetti ve diğerleri, 2012), bazı pestisitlerin bu durumda stabil hale geçmesi ve yarılanma ömürlerinin uzaması dezavantaj yaratmaktadır (Coulibaly ve Smith, 1994). Yasuko ve Takayuki (2004), kuşkonmaz, havuç, lahana, ıspanak ve brokoli örneklerinde 3 farklı pH seviyesinde (4 7,4 9) malathion parçalanma oranının en yüksek pH 9’da en düşük ise pH 4’te tespit edildiğini ifade etmişlerdir. Malathion parçalanmasının ultraviyole (UV), demirli persülfat gibi oksidan ajanlar tarafından desteklendiği durumlarda, oksidan ajanlarının etkinliği pH ile ters orantılı olduğu için malathion yıkımının pH’ın düşmesi ile arttığı bildirilmiştir (Vasseghian ve diğerleri, 2020). Malathion ve malaoxonun hidrolizinin klorlama ile gerçekleştirildiği çalışmalarda, pH yükselmesi ile hem malathion hem de malaoxonun hidroliz oranlarının arttığı belirtilmiştir (Li ve diğerleri, 2020). Yüksek pH değerlerinin,

fosfat-ester bağlarının ayrılmasına etki ederek organik fosforlu pestisitlerin çözünürlüğünü ve hidrolizini artırdığı ifade edilmiştir (Ajiboye ve diğerleri, 2022).

Çizelge 4.1. Metod validasyon sonuçları

Kimyasal Adı	Kalibrasyon Konsantrasyon aralığı ($\mu\text{g}/\text{kg}^{-1}$)	R^2	LOD ($\mu\text{g}/\text{kg}^{-1}$)	LOQ ($\mu\text{g}/\text{kg}^{-1}$)	Spike seviyesi ($\mu\text{g}/\text{kg}^{-1}$)	Ara kesinlik ($\mu\text{g}/\text{kg}^{-1}$)	RSDR (%)	Ortalama geri alım (%)
Malathion	5-250	0,99	6,11	8,69	10	10,87	6,52	108,66
					50	56,77	3,78	113,53
Malaoxon	5-250	0,99	5,24	5,82	10	10,94	5,94	109,39
					50	55,97	4,71	111,94



Şekil 4.4 Malathion konsantrasyonlarındaki değişimler

Çizelge 4.2. Malathion konsantrasyonlarındaki değişimler (mg/kg)

Zaman	Muameleler			
	ML-C	ML-AL	ML-NAT	MRL
İlaçlama günü ¹	2,07a	2,07a	2,07a	0,02
0. gün (hasat günü)	0,55b	0,55b	0,55b	0,02
1. Gün	0,53b	0,10de	0,48b	0,02
3. Gün	0,47b	0,09de	0,47b	0,02
5.Gün	0,56b	0,07de	0,46b	0,02
7.Gün	0,50b	0,07de	0,42bc	0,02
14.Gün	0,55b	0,07de	0,39bc	0,02
30.Gün	0,37bc	0,03de	0,37bc	0,02
60.Gün	0,50b	0,03e	0,24cd	0,02
ANOVA				
Zaman	**	**	**	
Muameleler	**	**	**	
Zaman x Muameleler	**	**	**	

¹, Hasattan 7 gün önce

** 0,01 anlamlılık düzeyi Değer rakamları ortalamadır ve farklı harflere sahip olanlar önemli ölçüde farklıdır ($p < 0,01$)

Deneme süresince malathion seviyelerinde meydana gelen azalma oranları Çizelge 4.2’de gösterilmiştir. İlaçlama sonrasında hasat gününe kadar %73,43 oranında malathion düşüşü gerçekleşmiş ve hasat sonrasında da muamelelere göre farklılık göstererek düşüş trendine devam etmiştir (Şekil 4.4). En fazla düşüş ML-AL örneklerinde görülürken (%95,17-98,55), ML-NAT örnekleri (%76,81-88,41) ikinci, ML-C örnekleri (%74,4-75,85) ise üçüncü sırada yer almıştır. Radwan ve diğerleri (2005), %10 NaOH çözeltisi ile yıkanan patlıcan ve biberlerde profenofos kalıntılarının sırasıyla %92 ve %79 oranında azaldığını ifade etmişlerdir. Birçok çalışma NaOH çözeltisinin OFP’leri parçalanmada etkili olduğunu göstermiştir (Banshtu ve Kumar Patyal, 2018; Munnecke, 1976; Radwan ve diğerler, 2005). NaOH çözeltisi iyonlaşarak ortamdaki OH⁻ iyonlarının konsantrasyonunu yükseltmektedir. Dolayısı ile OH⁻ iyonları P-O, P-S, P-F ve C-P bağlarını hidrolize ederek pestisitlerin parçalanmalarını hızlandırmaktadır (James ve Ramsay,1964).

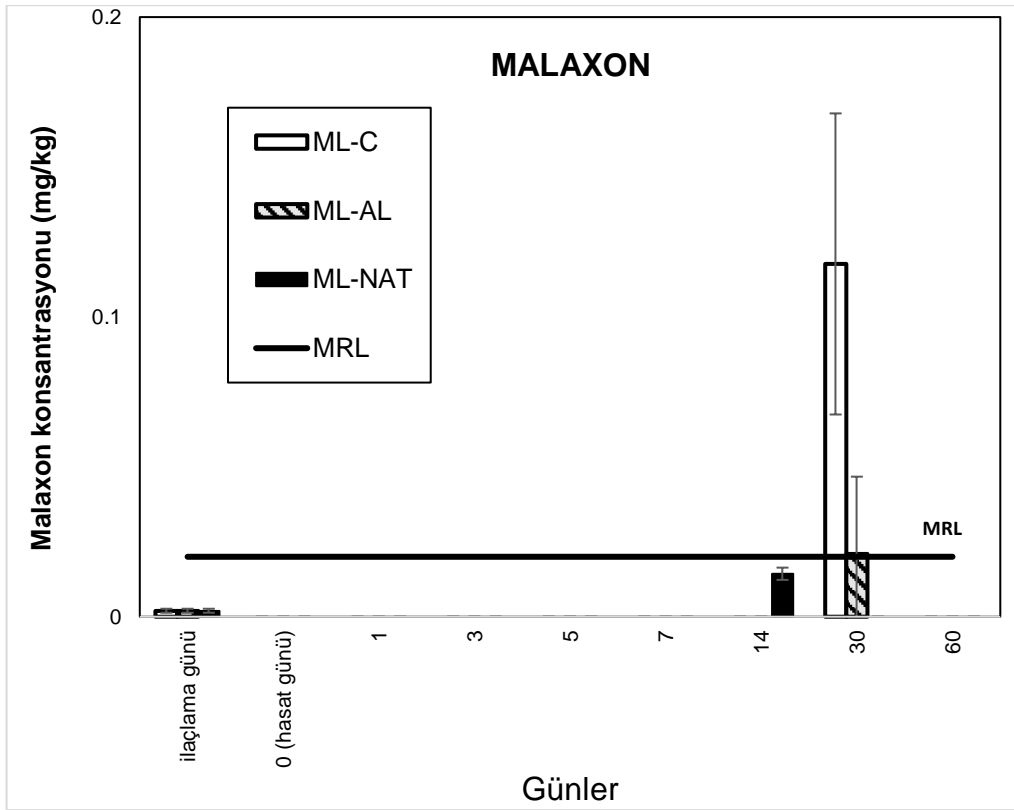
Çizelge 4.3. Malathion azalma oranı (%)

Zaman (gün)	ML-C	ML-AL	ML-NAT
0 (hasat)	73,43	73,43	73,43
1	74,40	95,17	76,81
3	77,29	95,65	77,29
5	72,95	96,62	77,78
7	75,85	96,62	79,71
17	73,43	96,62	81,16
30	82,13	98,55	82,13
60	75,85	98,55	88,41

Bunun dışında, Azizi ve Homayouni (2009)'ın gerçekleştirdikleri karışık sebze doğal fermantasyonunda inkubasyonun 48'inci saatinde malathionun %85 oranında azaldığını gözlemlenmiştir. Bazı mayaların (*Saccharomyces cerevisiae*) ve LAB'nin (*L. plantarum*, *L. bulgaricus*, *L. paracasei*, *Leu. mesenteroides*, *L. brevis*, *L. sakei*, *L. casei*) OFP karbon-enerji kaynağı olarak kullanarak veya esteraz enzimleri ile hidrolize ederek parçaladıklarına dair çok sayıda çalışma mevcuttur (Regueiro ve diğerleri 2015; Choi ve diğerleri 2004; Islam ve diğerleri 2010; Kumral ve diğerleri 2020; Yildirim-Kumral ve diğerleri 2020; Zao ve Wang 2012; Dordevic ve diğerleri 2013; Aislabie ve Lloyd-Jones 1995). Ayrıca biyolojik yıkım mekanizmaları dışında da (ML-C) pestisitlerin parçalandığı düşünülmektedir. Holland ve diğerleri (1994) ve Albaseer (2019) fotodegradasyon, termal bozulma, volatilizasyon, hidroliz, penetrasyon, metabolizma, enzimatik dönüşüm ve oksidasyon gibi temel mekanizma yollarının tarımsal ürünlerde pestisit kalıntılarının azalması yönünde etkili olduğunu ifade etmişlerdir.

Malathion, diğer birçok OFP'ler gibi, bir P=S grubu içermektedir. oksitleyici ajanlara maruz kaldığında, P=S grubundaki kükürt atomu bir oksijen atomu ile yer değiştirilerek bir okson (P=O) oluşumu meydana gelir ve böylece malathion malaokson'a dönüşmektedir (Magara ve diğerleri, 1994; Duirk ve diğerleri, 2009; Kamel ve diğerleri, 2009). İlaçlama gününde tüm numunelerde malaokson konsantrasyonu 0.002 mg/kg olarak bulunmuştur. O andan itibaren 14. güne kadar hiçbir malaokson kalıntısı tespit edilmemiştir ve bunun nedeni malaokson konsantrasyonu çok düşük olmasından kaynaklı olarak LOQ'nun (LOQ = 5.82 µg kg⁻¹) altında olduğu düşünülmektedir. 14. günde sadece ML-NAT örneklerinde 0.014mg/kg tespit edildi. 30. günde ML-C ve ML-AL numunelerindeki malaokson seviyeleri sırasıyla 0.12mg/kg ve 0.02mg/kg olarak bulundu.

Deneyin 60. gününde hiçbir malaoxon kalıntısı tespit edilmedi. Gerçekleşen kimyasal reaksiyonları nedeniyle malaoxon, sırasıyla bir karboksil ester hidrolizi ve bir eliminasyon reaksiyonu yoluyla malaoxon monoasit ve dietil 2 merkaptosüksinata oksitlenmiş olduğu düşünülmektedir (Li ve diğerleri, 2020). Malathion'daki P=S bağıyla karşılaştırıldığında, malaoxon'un P=O bağında, oksijenin daha yüksek elektronegatifliği nedeniyle merkezi fosfor atomundan daha fazla elektron alınır, böylece OH⁻ ile nükleofilik yer değiştirmek teşvik edilerek hidrolizi arttırılmaktadır (James ve Ramsay,1964).



Şekil 4.5 Malaoxon konsantrasyonlarındaki değişimler

Çizelge 4.4. Malaoxon konsantrasyonlarındaki değişimler (mg/kg)

Time	Treatment			MRL
	ML-C	ML-AL	ML-NAT	
İlaçlama günü ¹	0,002	0,002	0,002	0,02
0.gün (hasat günü)	ND	ND	ND	0,02
1.gün	ND	ND	ND	0,02
3. gün	ND	ND	ND	0,02
5. gün	ND	ND	ND	0,02
7. gün	ND	ND	ND	0,02
14. gün	ND	ND	0,014	0,02
30.gün	0,12	0,02	ND	0,02
60. gün	ND	ND	ND	0,02

¹, Hasattan 7 gün önce

4.4. İşleme faktörleri

ML-C, ML-NAT ve ML-AL için işleme faktörleri (tablo 4.4) 60. örnekleme gününden sonra belirlendi. Genel olarak, bozunma mekanizmalarının farklı yolları ile işleme yöntemleri, işlenmiş ürünlerdeki pestisit kalıntı düzeylerini farklı şekilde etkiler (Bai ve diğerleri, 2021).

Çizelge 4.5. Malathion İşleme Faktörleri (n=3)

Muameleler	İşleme Faktörü
ML-C	0,91
ML-NAT	0,44
ML-AL	0,04

n: tekrar sayısı

Tüm PF değerleri 1'den düşük bulunmuştur ve bu, üç uygulamanın da malathion konsantrasyonu üzerinde bir azaltma etkisi olduğunu göstermektedir (Zhang ve diğerleri., 2020). En düşük PF (PF=0.04), kostik solüsyonla acılığı giderildikten sonra salamura edilmiş numunelerde olup arkasından (PF=0.44) değeri ile doğal olarak fermente edilmiş zeytin numunelerinde bulunmuştur. Bu, kostik solüsyonun malathion parçalanmasını önemli ölçüde desteklediğini ima eder. Bu, NaOH çözeltisinin OFP'lerin parçlanması

üzerindeki etkinliğini araştıran birkaç araştırmacı tarafından desteklenmektedir (Banshtu & Kumar Patyal, 2018; Munnecke, 1976; Radwan ve diğerleri, 2005). Ayrıca fermentasyon işlemi (PF = 0,44) ile fark edilir şekilde malathion parçalanmasını kolaylaştırmıştır. Daha önce yapılan çok sayıda çalışma, fermentasyon sürecinin fermente gıda maddelerindeki pestisit kalıntılarının azalmasını artırabileceğini göstermiştir (Đorđevi'c & Đurovi'c-Pej'cev, 2015; Xu, Jia, Zhang, Zhang ve Nie, 2020; Kong ve diğerleri, 2016; Duşsek, Jandovska, ' & Olşsovska, 2018). Vakumla paketlenmiş numuneler için PF, 0.91 olarak bulunmuştur ve bu, Cengiz, Certel ve Göçmen (2006); Heshmati ve diğerleri, (2019) tarafından bildirildiği üzere, soğutma sırasında bir miktar malathion bozulmaktadır. Çok düşük sıcaklıklarda bile kayda değer miktarda pestisit kalıntısı kaybolabilir (Bian ve diğerleri, 2018). Sonuç olarak, her üç uygulamada da aynı pestisit kullanıldığından, PF değerinin yalnızca işleme prosedürlerinin teknolojik koşullarına bağlı olarak değiştiği gözlemlenmiştir (Quan ve diğerleri, 2020).

5. SONUÇ

Elde edilen bulgular ışığında, denemeler sırasında zeytin ağaçlarına yasal olarak izin verilen dozlarda malathion uygulanmasına rağmen nihai ürünlerde MRL değerinin üzerinde kalıntı tespit edilmiştir. Bu durumun ulusal ve uluslararası gıda güvenliği otoriteleri tarafından dikkate alınması gerektiği düşünülmektedir.

Ayrıca işleme yöntemine bağlı olarak malathion kalıntı düzeylerinin değişkenlik gösterdiği görülmüş, yasal uygulama dozuna uygun olarak ilaçlama yapılmasına rağmen, tüm işleme yöntemleri sonunda son ürünlerde MRL düzeyinin üstünde kalıntı oluşabileceği belirlenmiştir.

Alkali uygulaması sonucunda doğal fermentasyon yöntemine göre malathion miktarında daha fazla düşüş görülmesine rağmen yine de son ürünlerdeki kalıntı düzeyi MRL üzerinde bulunmuştur.

Deneme gruplarının tamamında ilaç uygulamasından bağımsız olarak LAB ve MK gelişimi görülmemiştir. Bu durumun, pH, NaCl konsantrasyonu, doğal mikrofloranın çeşitliliği, besin maddelerinin varlığı, polifenol içeriği, fermentasyon sıcaklığı, işleme yöntemi ile havalandırma etkinliği gibi faktörlere bağlı olarak geliştiği düşünülmektedir. Bunun dışında, ilaçlı gruplarda, ML-NAT grubu dışındaki muamelelerde ilaçsız muamelelerin aksine MAB ve ENB gelişimi de tespit edilememiştir. Bu durumun malathion'un mikroorganizmalar üzerine inhibe edici etkisine bağlı olarak ortaya çıktığı kanısına varılmıştır.

Tüm örneklerde LAB gelişimi rastlanmadığı için ENB ve MAB grupları fermentasyon süreçleri boyunca baskın olmuştur.

Alkali uygulanan tüm örneklerde fermentasyon süreçleri boyunca pH, doğal fermente örneklerle göre daha yüksek bulunmuştur.

Zeytin işleme yöntemleri malathion ve malaoson kalıntılarının azalmasına etkili görünmüş olsada çalışmamızdan bulduğumuz sonuçlar MRL'in (0,02g/mg) üzerindedir. Dolayısı ile gıda güvenliği açısından büyük bir risk oluşturmaktadır. Bu sebeple, tarımsal uygulamalarda hasat sonrası bekleme süresi ve iyi tarım uygulamaları gibi gıda güvenliği kurallarına mutlaka uyulmalı ve son ürün tüketiciye ulaşana kadar tüm süreç izlenmelidir.

Bu simülasyon çalışması ile, zeytinlerin işlenmesi sırasında meydana gelebilecek kimyasal kalıntı riskleri değerlendirilerek, azaltılması süreçlerine ışık tutmak, ayrıca elde edilen veriler ile de bu konuda aktivite gösteren bakanlıklar, FAO, Gıda ve İlaç İdaresi (FDA), Avrupa Gıda Güvenliği Otoritesi (EFSA) gibi gıda güvenliğinden sorumlu kurumlara ve bilimsel birikime katkıda bulunulması amaçlanmıştır.

KAYNAKLAR

- Aislabe, J., Lloyd-Jones, G. (1995). A review of bacterial degradation of pesticides. *Aust. J. Soil. Res*, 33, 925-942.
- Ajiboye, T. O., Oladoye, P. O., Olanrewaju, C. A., & Akinsola, G. O. (2022). Organophosphorus pesticides: Impacts, detection and removal strategies. *In Environmental Nanotechnology, Monitoring and Management*, 17, Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.enmm.2022.100655>
- Albaseer, S. S. (2019). Factors controlling the fate of pyrethroids residues during post-harvest processing of raw agricultural crops: An overview. *In Food Chemistry*, (295), 58–63. Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2019.05.109>
- Albert Hurtado, Cristina Reguant, Albert Bordons, Nicolas Rozès. (2012). Lactic acid bacteria from fermented table olives. *Food Microbiology*, 31, 1-8
- Alan, Y. (2019). Culture fermentation of *Lactobacillus* in traditional pickled gherkins: Microbial development, chemical, biogenic amine and metabolite analysis. *Journal of Food Science and Technology*, 56(8), 3930–3939. <https://doi.org/10.1007/s13197-019-03866-8>
- Amvrazi, E. G., & Albanis, T. A. (2009). Pesticide residue assessment in different types of olive oil and preliminary exposure assessment of Greek consumers to the pesticide residues detected. *Food Chemistry*, 113(1), 253–261. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2008.06.073>
- Anon. (2021). BKU Tarım. <https://bku.tarimorman.gov.tr/Zararli/Details/253>
- Anonim. (1993). Codex Alimentarius, Pesticide Residues in Food, Joint FAO/WHO Standards Program. FAO, Rome, Italy, p: 86.
- Anonim. (1996). MERCK Microbiology Manual, Darmstadt, Germany, pp: 385.
- Anonim. (2022). SANTE/11312/2021. 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_wrk_doc_2017-11813.pdf
- Anonim. (2019). QuEChERS Selection Guide. Agilent Technologies, 2011, 1-11. Retrieved from <https://www.agilent.com/cs/library/selectionguide/public/5990-8590EN.pdf>
- Arroyo-López, F. N., Bautista-Gallego, J., Rodríguez-Gómez, F., Garrido-Fernández, A., & Mendez-Vilas, A. (2010). Predictive microbiology and table olives. Current research, technology and education topics in applied microbiology and microbial biotechnology, 2(13), 1452-1461.

- Association of Official Agricultural Chemists. (2007). Pesticide Residues in Foods by Acetonitrile Extraction and Partitioning with Magnesium Sulfate (2007.01). <https://www.aoac.org/official-methods-of-analysis-21st-edition-2019/>
- Atasoy. (2018). ULUSLARARASI ÇALIŞMA ÖRGÜTÜ Gaziantep ve Kilis Zeytin ve Zeytinyağı Sektörleri için Değer Zinciri Analizi ve Proje Önerileri.
- Bai, A., Liu, S., Chen, A., Chen, W., Luo, X., Liu, Y., & Zhang, D. (2021). Residue changes and processing factors of eighteen field-applied pesticides during the production of Chinese Baijiu from rice. *Food Chemistry*, 359. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2021.129983>
- 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. <https://doi.org/10.1007/s13197-011-0499-5>
- Banshtu, T., Patyal, S. K., & Brar, G. S. (2018). Decontamination of cypermethrin residues in tomato fruits and cauliflower curds. *International Journal of Farm Sciences*, 8(3), 44-50.
- Bian, Y., Liu, F., Chen, F., & Sun, P. (2018). Storage stability of three organophosphorus pesticides on cucumber samples for analysis. *Food chemistry*, 250, 230-235.
- Bonatsou, S., Tassou, C. C., Panagou, E. Z., & Nychas, G. J. E. (2017). Table olive fermentation using starter cultures with multifunctional potential. *In Microorganisms*, 5(2), MDPI AG. <https://doi.org/10.3390/microorganisms5020030>
- Borcakli, B. M., Ozay, G., Ozsan, E., & Erdek, Y. (1993). Changes in chemical and microbiological composition of two varieties of olive during fermentation, (44) <http://grasasyaceites.revistas.csic.es>
- Cengiz, M. F., Certel M., & Göçmen, H. (2006). Residue Content of DDVP (Dichlorvos) and diazinon applied on cucumbers grown in green houses and their reduction by duration of a pre-harvet interval and post-harvest culinary application. *Food Chemistry*, 98(1), 127-135
- Chammen, N., Kachouri, M., Mejri, M., Peres, C., Boudabous, A., Hamdi, M. (2005). Combined effect of alkali pretreatment and sodium chloride addition on the olive fermentation process. *Bioresearch on Technology*, 96, 1311-1316.
- Chen, Z., Liu, T., Ye, T., Yang, X., Xue, Y., Shen, Y., Zhang, Q., & Zheng, X. (2021). Effect of lactic acid bacteria and yeasts on the structure and fermentation properties of Tibetan kefir grains. *International Dairy Journal*, 114. <https://doi.org/10.1016/j.idairyj.2020.104943>
- 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.

- Corsetti, A., Perpetuini, G., Schirone, M., Tofalo, R., & Suzzi, G. (2012). Application of starter cultures to table olive fermentation: An overview on the experimental studies. *Frontiers in Microbiology*, 3, <https://doi.org/10.3389/fmicb.2012.00248>
- Coulibaly, K., & Smith, J. S. (1994). Effect of pH and cooking temperature on the stability of organophosphate pesticides in beef muscle. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 42(9), 2035-2039.
- Cunha, S. C., Lehotay, S. J., Mastovska, K., Fernandes, J. O., & Oliveira, M. B. P. P. (2010). Sample Preparation Approaches for the Analysis of Pesticide Residues in Olives and Olive Oils. In *Olives and Olive Oil in Health and Disease Prevention* (pp. 653–666). Elsevier Inc. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-374420-3.00070-X>
- Çelik, S., Ateş-Aytunç, Uğur, E. (2021). Bölüm 7. Sosyal Bilimlerde Seçme Konuları, 213.
- Dorđević, T. M., Šiler-Marinković, S. S., Đurović-Pejčev, R. D., Dimitrijević-Branković, S. I., & Gajić Umiljendić, J. S. (2013). Dissipation of pirimiphos-methyl during wheat fermentation by *Lactobacillus plantarum*. *Letters in applied microbiology*, 57(5), 412-419.
- Dorđević, T. M., & Đurović-Pejčev, R. D. (2016). The potency of *Saccharomyces cerevisiae* and *Lactobacillus plantarum* to dissipate organophosphorus pesticides in wheat during fermentation. *Journal of Food Science and Technology*, 53(12), 4205–4215. <https://doi.org/10.1007/s13197-016-2408-4>
- Durán Quintana, M.C., Garcia Garcia, P., Garrido-Fernandez, A. (1999). Establishment of conditions for green table olive fermentation at low temperature. *International Journal of Food Microbiology*, 51, 133-143.
- Dušek, M., Jandovská, V., & Olšovská, J. (2018). Tracking, Behavior and Fate of 58 Pesticides Originated from Hops during Beer Brewing. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 66(38), 10113–10121.
- EC, 2020 EC EU Pesticides Database. 2020 European Commission.
- El-Abd, S. B. H., Abu-Shady, H. M., Elshebiny, H. A. F. M., Abdel-Aziz Ebrahim, M. A. A., & Sayed, H. A. (2021). Malathion biodegradation by *L. Casei* (NRR11922) and *L. Acidophilus* (NRR1 23431) in fermented skimmed milk. *Journal of Pure and Applied Microbiology*, 15(3), 1617–1624. <https://doi.org/10.22207/JPAM.15.3.58>
- Fernández-Díez, MJ, R de Castro, A Garrido Fernández, F González Cancho, F González Pellisso, M Nosti Vega, A Heredia Moreno, IM Mosquera, L Rejano Navarro, and MC Durán Quintana. (1985). Green Table Olives, in *Biotechnology of Table Olives*, I.d.l.G.y.s. Derivados, Editor: CSIC, Madrid.
- Food and Agriculture Organisation. (2021). FAOSTAT veri tabanı. <http://faostat.fao.org/site/339/default.aspx>.

- 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. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 51(2), 99–114. <https://doi.org/10.1080/10408390903432625>.
- Gonzalez-Lopez, J., Martinez-Toledo, M. V., Rodelas, B., & Salmeron, V. (1993). Studies on the effects of the insecticides phorate and malathion on soil microorganisms. *Environmental Toxicology and Chemistry: An International Journal*, 12(7), 1209-1214.
- Gözek, K. (1996). Residues of Malathion in Stored Grains. In *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, (57).
- Gundi, V. A., Viswanath, B., Chandra, M. S., Kumar, V. N., & Reddy, B. R. (2007). Activities of cellulase and amylase in soils as influenced by insecticide interactions. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 68, 278–285.
- Fayek, N. M., Farag, M. A., & Saber, F. R. (2021). Metabolome classification via GC/MS and UHPLC/MS of olive fruit varieties grown in Egypt reveal pickling process impact on their composition. *Food Chemistry*, 339. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2020.127861>
- Haleem, A. M., Kasim, S. A., & Al-Timimy, J. A. (2013). Effect of Some Organophosphorus Insecticides on Soil Microorganisms Populations under Lab Condition. *World Environment*, 2013(5), 170–173. <https://doi.org/10.5923/j.env.20130305.05>
- Han, Y., Huang, B., Liu, S., Zou, N., Yang, J., Zhong, Z., Zhang, X., Song, L., Qin, Y., & Pan, C. (2016). Residue levels of five grain-storage-use insecticides during the production process of sorghum distilled spirits. *Food Chemistry*, 206, 12–17. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2016.03.035>
- Hance, R. J. (1979). Effect of pH on the Degradation of Atrazine, Dichlorprop, Linuron and Propyzamide in Soil. In *Pestic. Sci.*, (10).
- Heshmati, A., Hamidi, M., & Nili-Ahmadabadi, A. (2019). Effect of storage, washing, and cooking on the stability of five pesticides in edible fungi of *Agaricus bisporus*: A degradation kinetic study. *Food Science and Nutrition*, 7(12), 3993–4000. <https://doi.org/10.1002/fsn3.1261>
- 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, 335– 356. doi:10.1351/pac199466020335.
- Homayouni, A. (2009). Bacterial-Degradation of Pesticides Residue in Vegetables During Fermentation. <https://www.researchgate.net/publication/287407717>
- Hurtado, A., Reguant, C., Bordons, A., Rozès, N. (2009). Influence of fruit ripeness and salt concentration on the microbial processing of Arbequina table olives. *Food Microbiology*, 26, 827-833.

- 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. FoodChem.*, 58, 5380-5386.
- Ismail, B. S., Yapp, K. F., & Omar, O. (1998). Effects of metsulfuron-methyl on amylase, urease and protease activities in two soils. *Australian Journal of Soil Research*, 36, 449–456.
- James R. Cox and O. Bertrand Ramsay. (1964). Mechanisms of Nucleophilic Substitution in Phosphate Esters. *Chemical Reviews*, 64 (4), 317-352. DOI: 10.1021/cr60230a001
- Kamel, A., Byrne, C., Vigo, C., Ferrario, J., Stafford, C., Verdin, G., ... & Hetrick, J. (2009). Oxidation of selected organophosphate pesticides during chlorination of simulated drinking water. *Water research*, 43(2), 522-534.
- Kaushik, G., Satya, S., & Naik, S. N. (2009). Food processing a tool to pesticide residue dissipation – A review. *Food Research International*, 42(1), 26–40. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2008.09.009>.
- Keikotlhaile, B. M., Spanoghe, P., & Steurbaut, W. (2010). Effects of food processing on pesticide residues in fruits and vegetables: A meta-analysis approach. *Food and Chemical Toxicology: An International Journal Published for the British Industrial Biological Research Association*, 48(1), 1–6. <https://doi.org/10.1016/j.fct.2009.10.031>
- Kelegoun Coulibaly and J. Scott Smith. (1994). Effect of pH and cooking temperature on the stability of organophosphate pesticides in beef muscle. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 42(9), 2035-2039, DOI: 10.1021/jf00045a038
- Kiai, H., & Hafidi, A. (2014). Chemical composition changes in four green olive cultivars during spontaneous fermentation. *LWT- Food Science and Technology*, 57(2), 663–670. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2014.02.011>
- Kırış, S., & Velioglu, Y. S. (2015). Reduction in pesticide residue levels in olives by ozonated and tap water treatments and their transfer into olive oil. *Food Additives and Contaminants- Part A Chemistry, Analysis, Control, Exposure and Risk Assessment*, 33(1), 128–136. <https://doi.org/10.1080/19440049.2015.1114683>
- Kong, Z., Li, M., Chen, J., Gui, Y., Bao, Y., Fan, B., Jian, Q., Francis, F., & Dai, X. (2016). Behavior of field-applied triadimefon, malathion, dichlorvos, and their main metabolites during barley storage and beer processing. *Food Chemistry*, 211, 679–686. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2016.05.058>
- Koyuncu, G., & Cabaroğlu, T. (2020). Adana İlinde Yetiştirilen Gemlik Çeşidi Zeytin Meyvesinin Kalite Özelliklerinin Ve Aroma Bileşiklerinin Belirlenmesi. *Gıda / The Journal Of Food*, 45(6), 1163–1174. <https://doi.org/10.15237/Gida.Gd20092>

- Kumral, A., Korukluoglu, M., Romero, C., de Castro, A., Ruiz-Barba, J. L., & Brenes, M. (2013). Phenolic inhibitors involved in the natural fermentation of Gemlik cultivar black olives. *European Food Research and Technology*, 236(1), 101–107. <https://doi.org/10.1007/s00217-012-1859-8>
- Kumral, A., Kumral, N.A., Gürbüz, O. 2020. Chlorpyrifos and deltamethrin degradation potentials of two *Lactobacillus plantarum* strains. *Turk. Entomol Derg.*, 44: 165-176.
- Küçükkömürler, S., & Ekmen, Z. (2008). Barışın simgesi zeytin ve Anadolu kültürü. *ICANAS-38, Bildiri Kitabı, Ankara*, 809-820.
- Lodhi, A., Malik, N. N., Mahmood, T., & Azam, F. (2000). Response of soil microflora, microbial biomass and some soil enzymes to baythroid (an insecticide). *Pakistan Journal of Biological Sciences*, 3, 868–871.
- Lewis, K.A., Tzilivakis, J., Warner, D. and Green, A. (2016). An international database for pesticide risk assessments and management. Human and Ecological Risk Assessment: *An International Journal*, 22(4), 1050-1064. DOI: 10.1080/10807039.2015.1133242
- Leyva, J., Lee, P., & Goh, K. S. (1998). Removal of Malathion Residues on Lettuce by Washing. In *Bull. Environ. Contam. Toxicol*, (60).
- Li, W., Yan, X., Gao, C., Duan, J., & Beecham, S. (2020). A consecutive chlorination and alkaline hydrolysis process for rapid degradation and detoxication of malathion in aqueous solution. *Chemical Engineering Journal*, 392. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.123793>
- M. Borcakli, G. Ozay, I. Alperden, E. Ozsan Y. Erdek. 1993. Changes in chemical and microbiological composition of two varieties of olive during fermentation. *Grasas y Aceites*, 44 (4-5), 253-258.
- Magara, Y., Aizawa, T., Matumoto, N., Souna, F. (1994). Degradation of pesticides by chlorination during water purification. *Water Sci. Technol.* 30 (7), 119–128.
- Mahanta, B. (2013). Effect of Malathion on Microbial Population, Acid and Alkaline Phosphatase Activity of Soil. In *International Journal of Science and Research*, (5), www.ijsr.net
- Mandic, L., Dukic, D., Govedarica, M., & Stanien Kovic, S. (1997). The effect of some insecticides on the number of amylolytic microorganisms and *Azotobacter* in apple nursery soil. *Jugoslovensko Vocarstvo*, 31, 177–184.
- Mazloomi, S. M., & Sefidkar, R. (2015). A review of the effects of different types of food processing methods on the amount of pesticides residues in raw and processed plantbased food. *Scientific Journal of Ilam University of Medical Sciences*, 22(6), 24–33.
- Mendilcioğlu, K. (1999). Suptropik İklim Meyveleri (Zeytin). E.Ü.Ziraat Fakültesi Yayınları No:12/5. E.Ü. Ziraat Fakültesi Ofset Basımevi, İzmir.43 s.

- Medina, E., Brenes, M., Romero, C., García, A., & de Castro, A. (2007). Main antimicrobial compounds in table olives. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 55(24), 9817–9823. <https://doi.org/10.1021/jf0719757>
- Munnecke D. M. (1976). Enzymatic hydrolysis of organophosphate insecticides, a possible pesticide disposal method. *Applied and environmental microbiology*, 32(1), 7–13. <https://doi.org/10.1128/aem.32.1.7-13.1976>
- Okamoto Y., Shibamoto T. (2004, 22 Eylül). Degradation of malathion, in aqueous extracts of asparagus (*Asparagus officinalis*). *J Agric Food Chem*, 52(19), 5919-23. doi: 10.1021/jf049158j
- Özdemir, F., Bulduk, İ., & Karakaş, K. (2020). Tarım Sektörü Zeytin Yetiştiriciliğinde Kimyasal Risk Faktörleri. In Ohs Academy, 3(1).
- Patyal SK, Lakhanpal AK, Nath A and Sharma PC. (2004). Effect of processing on endosulfan residues in apple. *Journal of Food Science and Technology Mysore*, 41(3), 316-319.
- Pereira, A. P., Pereira, J. A., Bento, A., & Estevinho, M. L. (2008). Microbiological characterization of table olives commercialized in Portugal in respect to safety aspects. *Food and Chemical Toxicology*, 46(8), 2895–2902. <https://doi.org/10.1016/j.fct.2008.05.033>
- OECD. (2008). OECD Guideline for the Testing of Chemicals. Magnitude of the Pesticide Residues in Processed Commodities, No. 508.
- Quan, R., Li, M., Liu, Y., Jin, N., Zhang, J., Li, R., ... Fan, B. (2020). Residues and enantioselective behavior of cyflumetofen from apple production. *Food Chemistry*, 321, 126687. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2020.126687>.
- Radwan, M. A., Abu-Elamayem, M. M., Shiboob, M. H., & Abdel-Aal, A. (2005). Residual behaviour of profenofos on some field-grown vegetables and its removal using various washing solutions and household processing. *Food and Chemical Toxicology*, 43(4), 553–557. <https://doi.org/10.1016/j.fct.2004.12.009>
- Rangaswamy, V., & Venkateswarlu, K. (1992). Activities of amylase and invertase as influenced by the applications of monocrotophos, quinalphos, cypermethrin and fenvalerate to groundnut soil. *Chemosphere*, 25, 525–530.
- Regueiro, J., López-Fernández, O., Rial-Otero, R., Cancho-Grande, 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. <https://doi.org/10.1080/10408398.2012.677872>
- Rejano Navarro, L., González Cancho, F., de la Borbolla y Alcalá, J.M.R., (1977). Estudios sobre el aderezo de aceitunas. XXIV. *Nuevos ensayos sobre el control de la fermentación. Grasas y Aceites*, 28, 255-265.

- Rocha, J., Borges, N., & Pinho, O. (2020). Table olives and health: A review. *In Journal of Nutritional Science*. Cambridge University Press. <https://doi.org/10.1017/jns.2020.50>
- S.E. Duirk, L.M. Desetto, G.M. Davis. (2009). Transformation of organophosphorus pesticides in the presence of aqueous chlorine: kinetics, pathways, and structure – activity relationships, *Environ. Sci. Technol.* 43, 2335–2340.
- Salah-Tazdaït, R., & Abdi, N. (2015). Effects Of Malathion On The Microbial Flora In Indigenous Activated Sludge. <https://www.researchgate.net/publication/277712240>
- Sema, D., Hakan, T., Altan, A. (2019). Natürel Sızma Zeytinyağlarında Bazı Pestisit Kalıntılarının GPC-GC Yöntemiyle Belirlenmesi Determination of Some Pesticide Residues in Extra Virgin Olive Oil by GPC-GC Method *Journal of Food and Feed Science - Technology* 2., 22, 11-18
- Singh, B. K., Allan, W., & Denus, J. W. (2002). Degradation of chloropyrifos, fenamiphos and chlorothalonil alone and in combination and their effects on soil microbial activity. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 21, 2600–2605.
- Singh, B., Kaur, J., & Singh, K. (2012). Biodegradation of malathion by *Brevibacillus* sp. strain KB2 and *Bacillus cereus* strain PU. *World Journal of Microbiology and Biotechnology*, 28(3), 1133–1141. <https://doi.org/10.1007/s11274-011-0916-y>
- Singh, B., Kaur, J., & Singh, K. (2014). Microbial degradation of an organophosphate pesticide, malathion. *In Critical Reviews in Microbiology*, 4(2), 146–154). <https://doi.org/10.3109/1040841X.2013.763222>
- Spyropoulou, K., Nychas, G.-J.E. (1999, 13-17 September). Addition of fermentable substrates and thiamine during the fermentation of green olives with or without starter cultures. In: Tuijtelaars, A.C.J., Samson, R.A., Rombouts, F.M., Notermans, S. (Eds.), 17th International Symposium of the International Committee on Food Microbiology and Hygiene (ICFMH), Veldhoven, The Netherlands, 685-689.
- Spyropoulou, K.E., Chorianopoulos, N.G., Skandamis, P.N., Nychas, G.-J.E., 2001. Control of *Escherichia coli* O157: H7 during the fermentation of Spanish-style green table olives (*Conservolea* variety) supplemented with different carbon sources. *International Journal of Food Microbiology*, 66, 3-11.
- 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. <https://doi.org/10.1006/yfmic.480>
- Tu, C. M. (1995). Effect of five insecticides on microbial and enzymatic activities in sandy soil. *Journal of Environment Science and Health*, 30B, 289–306.
- Uygun, U., Özkara, R., Özbey, A., & Koksel, H. (2007). Residue levels of malathion and fenitrothion and their metabolites in postharvest treated barley during storage and malting. *Food Chemistry*, 100(3), 1165–1169. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2005.10.063>

- Vasseghian, Y., Moradi, M., Pirsaeheb, M., Khataee, A., Rahimi, S., Badi, M. Y., & Mousavi Khaneghah, A. (2020). Pesticide decontamination using UV/ferrous-activated persulfate with the aid neuro-fuzzy modeling: A case study of Malathion. *Food Research International*, 137. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2020.109557>
- Yildirim, Aysen & Sevim, Didar & Büyükgök, Elif & Susamci, Erkan & Öztürk, Fatma & Güngör, Ferište & Özkaya, Fügen & Karaman, Hanife & Diraman, Harun & Kaya, Hülya & Veral, Melek Gurbuz & Yalçın, Mine & Ozkaya, Mucahit & Köseoğlu, O. & Otles, Semih & Irmak, Şahnur & Yaman, Şenay & Altunoğlu, Yeşim. (2017). Sofralık Zeytin ve Zeytinyağı Teknolojisi.
- 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>.
- Zao, X.H. and 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, J., Li, M.-M., Zhang, R., Jin, N., Quan, R., Chen, D.-Y., ... Fan, B. (2020). Effect of processing on herbicide residues and metabolite formation during traditional Chinese tofu production. *LWT – Food Science and Technology*, 131.
- Zhang, Y. H., Xu, D., Liu, J. Q., & Zhao, X. H. (2014, 05.). Enhanced degradation of five organophosphorus pesticides in skimmed milk by lactic acid bacteria and its potential relationship with phosphatase production. *Food Chemistry*, 164, 173–178. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem>.
- Zhang, Y., Xiao, Z., Chen, F., Ge, Y., Wu, J., & Hu, X. (2009). Degradation behavior and products of malathion and chlorpyrifos spiked in apple juice by ultrasonic treatment. *Ultrasonics Sonochemistry*, 17(1), 72–77. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2009.06.003>
- Zhao, L., Ge, J., Liu, F., & Jiang, N. (2014). Effects of storage and processing on residue levels of chlorpyrifos in soybeans. *Food Chemistry*, 150, 182–186. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2013.10.124>.
- Zhao, L., Liu, F., Ge, J., Ma, L., Wu, L., & Xue, X. (2018). Changes in eleven pesticide residues in jujube (*Ziziphus jujuba* Mill.) during drying processing. *Drying Technology*, 36(8), 965–972. <https://doi.org/10.1080/07373937.2017.1367306>

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Abdurahman LUYINDA
Doğum Yeri ve Tarihi : Wakiso/ Uganda 1993
Yabancı Dil : İngilizce

Eğitim Durumu
Lise :St. LAWRENCE SECONDARY SCHOOL
SSONDE (2011-2013)
Lisans :Bursa Uludağ Üniversitesi (2014-2019)
:Uniwersytet Technologiczno-Przyrodniczy,
Wydział (2017-2018)
Yüksek Lisans :Bursa Uludağ Üniversitesi (2019- 2022)

Çalıştığı Kurum/Kurumlar :

İletişim (e-posta) : luyinda1234@gmail.com

Yayımları

- Luyinda, A. (2018, Nisan 11). Youth And Labour Markets in Africa [Conference presentation abstract]. KONFERENCIJOS EKONOMIKA. VERSLAS. VADYBA–2018 STRAIPSNIŲ RINKINYS, 130. Vilnius, Lithuania.
https://elib.bsu.by/bitstream/123456789/254730/1/vilnus_2018.pdf#page=130
- Luyinda, A., Ayşegül, K. (2022, Şubat 17-19). Effects of the different food processing methods on the concentration of Pesticide residues [Conference presentation abstract]. 5TH ENVIRONMENT AND HEALTH CONGRESS, Aydın, Turkey.
<https://drive.google.com/drive/folders/1yuNHStk6lRa4gQhO5XVJ4NZI-sjWAQJa6>