

**T.C.
ERCIYES ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
GIDA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**KEPEKLİ EKMEKLERDE EKŞİ MAYA KULLANIMININ
ORGANİK FOSFORLU PESTİSİT KALINTI MİKTARI VE
KALİTE NİTELİKLERİ ÜZERİNE ETKİLERİ**

**Hazırlayan
İbrahim Tuğkan ŞEKER**

**Danışman
Prof. Dr. Mehmet HAYTA**

Doktora Tezi

**Kasım 2014
KAYSERİ**

**T.C.
ERCIYES ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
GIDA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**KEPEKLİ EKMEKLERDE EKŞİ MAYA KULLANIMININ
ORGANİK FOSFORLU PESTİSİT KALINTI MİKTARI VE
KALİTE NİTELİKLERİ ÜZERİNE ETKİLERİ**

(Doktora Tezi)

**Hazırlayan
İbrahim Tuğkan ŞEKER**

**Danışman
Prof. Dr. Mehmet HAYTA**

**Kasım 2014
KAYSERİ**

BİLİMSEL ETİĞE UYGUNLUK

Bu çalışmadaki tüm bilgilerin, akademik ve etik kurallara uygun bir şekilde elde edildiğini beyan ederim. Aynı zamanda bu kural ve davranışların gerektirdiği gibi, bu çalışmanın özünde olmayan tüm materyal ve sonuçları tam olarak aktardığımı ve referans gösterdiğimi belirtirim.

Adı-Soyadı: İbrahim Tuğkan ŞEKER

İmza :

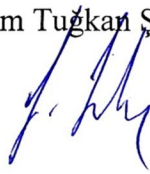


YÖNERGEYE UYGUNLUK

“Kepekli Ekmeklerde Ekşi Maya Kullanımının Organik Fosforlu Pestisit Kalıntı Miktarı ve Kalite Nitelikleri Üzerine Etkileri” adlı Doktora tezi, Erciyes Üniversitesi Lisansüstü Tez Önerisi ve Tez Yazma Yönergesi’ne uygun olarak hazırlanmıştır.

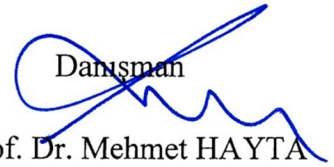
Tezi Hazırlayan

İbrahim Tuğkan ŞEKER



Danışman

Prof. Dr. Mehmet HAYTA



Gıda Mühendisliği ABD Başkanı

Prof. Dr. Mahmut DOĞAN

İmza

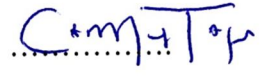
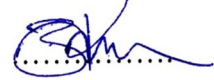
Prof. Dr. Mehmet HAYTA danışmanlığında **İbrahim Tuğkan ŞEKER** tarafından hazırlanan “Kepekli Ekmeklerde Ekşi Maya Kullanımının Organik Fosforlu Pestisit Kalıntı Miktarı ve Kalite Nitelikleri Üzerine Etkileri” adlı bu çalışma, jürimiz tarafından Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Gıda Mühendisliği Anabilim Dalında **Doktora** tezi olarak kabul edilmiştir.

03/11/2014

JÜRİ:

Danışman : Prof. Dr. Mehmet HAYTA
 Üye : Prof. Dr. Osman TIRYAKI
 Üye : Prof. Dr. Kemal SARIOĞLU
 Üye : Doç. Dr. Mustafa ÇAM
 Üye : Doç. Dr. Zülal KESMEN



ONAY:

Bu tezin kabulü Enstitü Yönetim Kurulunun 04/11/2014. tarih ve 2014/50-06 sayılı kararı ile onaylanmıştır.


 04 / 11 / 2014

Prof. Dr. Kâzım KEŞLİOĞLU
 Enstitü Müdürü

TEŞEKKÜR

Tez danışmanım ve değerli hocam Prof. Dr. Mehmet HAYTA' ya, tüm yoğunluğuna rağmen mikrobiyolojik analizlerin yapılması ve kültürlerin hazırlanması konularındaki yardımlarından dolayı Yrd. Doç. İsmet ÖZTÜRK' e, tez izleme komitemde bulunan ve tez çalışmamda beni yönlendiren Prof. Dr. Hasan YETİM' e ve Prof. Dr. Ahmet KAYACIER' e, kromatografi analizlerinde yardımlarını esirgemeyen Prof. Dr. Kemal SARIOĞLU' na, fikirleriyle çalışmama yeni ışıklar tutan Yrd. Doç. Dr. Rasim Alper ORAL' a, çeşitli analizlerde yardımını esirgemeyen Arş. Gör. Safa KARAMAN' a, Agilent firması teknik personeli Savaş MALCI ve Suat TAŞTEKİN' e, teşekkür eder, saygılarımı sunarım.

Çalışmamda maddi destek sağlayan Erciyes Üniversitesi, Bilimsel Araştırma Projeleri birimine teşekkür ederim (FBD-11-3617).

Çalışma boyunca desteğini hiç esirgemeyen eşim ve aileme sonsuz sevgi ve şükranlarımı sunarım.

KEPEKLİ EKMEKLERDE EKŞİ MAYA KULLANIMININ ORGANİK FOSFORLU PESTİSİT KALINTI MİKTARI VE KALİTE NİTELİKLERİ ÜZERİNE ETKİLERİ

İbrahim Tuğkan ŞEKER

**Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü,
Doktora Tezi, Kasım 2014
Danışman: Prof. Dr. Mehmet HAYTA**

ÖZET

Beslenme ve insan sağlığı arasındaki kuvvetli ilişki, tüketicileri fonksiyonel gıdalara yöneltmiştir. Tam buğday ekmeği, günlük diyetle en yaygın tüketilen fonksiyonel gıdadır. Ancak, hammaddenin yetiştirilmesinde ve depolanmasında kullanılan pestisitler, özellikle tahılların kepek gibi dış kısımlarında birikerek kalıntı riskini artırmaktadır. Bu çalışma aracılığıyla, tam buğday ekmeği üretiminde starter kültür kullanılarak kalıntı miktarı azaltılmaya çalışılmıştır. Çalışma kapsamında, çeşitli illerden tedarik edilen buğday ve kepekli ekmeklerin pestisit kalıntı düzeyleri analiz edilerek ülke genelinde kalıntı durumu ortaya çıkarılmıştır. Çalışmada *Lactobacillus brevis*, *Lactobacillus plantarum*, *Lactobacillus sakei* ve *Lactobacillus buchneri* gibi laktik asit bakterileri ve ekmek mayası *Saccharomyces cerevisiae* kullanılmıştır. Organik fosfor hidrolaz enzimine sahip bu laktik asit bakterilerinin ve ekmek mayasının tek tek veya kombine kullanımları sonucu malathion, chlorpyrifos, primiphos methyl pestisitlerinin hamur ve ekmekte kalıntı miktarları incelenmiş ve her bir laktik asit bakterisinin ve mayanın biyodegradasyon etkisi açığa çıkarılmıştır. Endüstriyel üretime de uyarlanabilecek olan bu yöntem sayesinde hammaddeden kaynaklanan kalıntı riski azaltılacak ve sadece tam buğday ekmeği değil, normal ekmek ve diğer tahıl ürünleri içinde geçerliliğini koruyabilecektir.

Anahtar kelimeler: Organik fosforlu pestisitler; ekşi hamur; laktik asit bakterileri; GC-MS; GC-NPD; biyodegradasyon; tam buğday.

THE EFFECT OF SOURDOUGH ON ORGANOPHOSPHOROUS PESTICIDE RESIDUES AND QUALITY OF WHOLEMEAL BREAD

İbrahim Tuğkan ŞEKER

Erciyes University, Graduate School of Natural and Applied Sciences

Ph. D. Thesis, November 2014

Supervisor: Prof. Dr. Mehmet HAYTA

ABSTRACT

The strong association between nutrition and human health have led consumers to functional foods. Wholemeal bread is functional food the most commonly consumed in daily diet. Pesticides, are used for harvesting and storing of cereals and mainly accumulate out of the cereal such as bran, increase the risk of residue. The amount of pesticide residue has tried to reduce using starter culture in the production of whole wheat bread through this study. Within this study, the general residue situation in the country has been revealed by analyzed of the pesticide residue levels of whole wheat breads and wheats supplied from various cities. In this study, lactic acid bacterias such as *L. brevis*, *L. plantarum*, *L. sakei*, *L. buchneri* and bakery yeast *S.cerevisiae* were used. The amounts of residue of malathion, chlorpyrifos, primiphos methyl in the dough and bread have been examined and the biodegradation effects have been exposed of the result of the used individually or in combination of these lactic acid bacterias and yeast contained organophosphorus hydrolase enzymes. The residual arising from raw material will be reduced through this method can also be adapted to industrial production. And the method is not only whole wheat bread but will also be applicable for wheat bread and other cereal products.

Keywords: Organophosphate pesticides; sourdough; lactic acid bacteria; GC-MS; GC- NPD; biodegradation; whole wheat.

İÇİNDEKİLER

KEPEKLİ EKMEKLERDE EKŞİ MAYA KULLANIMININ ORGANİK FOSFORLU PESTİSİT KALINTI MİKTARI VE KALİTE NİTELİKLERİ ÜZERİNE ETKİLERİ

BİLİMSEL ETİĞE UYGUNLUK	ii
YÖNERGEYE UYGUNLUK.....	iii
KABUL ONAY	iv
TEŞEKKÜR.....	v
ÖZET.....	vi
ABSTRACT.....	vii
İÇİNDEKİLER	viii
KISALTMALAR ve SİMGELER	xii
TABLolar LİSTESİ.....	xiii
ŞEKİLLER LİSTESİ	xv
GİRİŞ	1

1. BÖLÜM

GENEL BİLGİLER

1.1. Pestisitler	7
1.1.1. Pestisitlerin sınıflandırılması.....	8
1.1.2. Organik fosforlu pestisitler.....	9
1.1.2.1 Organik fosforlu pestisitlerin yapı ve etki mekanizması.....	10
1.1.2.2 Chlorpyrifos	11
1.1.2.3. Malathion.....	12
1.1.2.4. Pirimiphos-methyl	12
1.2. Kalıntı analizleri.....	13
1.2.1. Örnek alma	14

1.2.2. Ekstraksiyon	14
1.2.3 Dedeksiyon/konfirmasyon (dogrulama)/miktar hesaplama	14
1.2.3.1 Dedeksiyon.....	14
1.2.3.2 Dogrulama (konfirmasyon).....	14
1.2.3.3 Miktar hesaplama	15
1.2.4. GC-MS.....	15
1.2.5. GC-NPD	16
1.3. İşleme tekniklerinin tahıl ve tahıl ürünlerindeki pestisit kalıntılarına etkileri.....	16
1.3.1. Pestisitlerin biyodegradasyonu	21
1.4. Ekşi Hamur Ekmeği.....	23

2. BÖLÜM

MATERYAL ve METOT

2.1. Materyal.....	27
2.2. Metot.....	28
2.2.1 Buğday ilaçlama ve depolama	28
2.2.2. Tam buğday ununda rutubet, kül, gluten ve gluten indeks.....	28
2.2.3. Laktik asit bakterilerinin (LAB) aktifleştirilmesi	28
2.2.4. Ekşi hamur yöntemi ile tam buğday ekmeği üretimi	29
2.2.5. Tam buğday ekmeğinde yapılan analizler	30
2.2.5.1. Hacim	30
2.2.5.2. Renk	30
2.2.5.3. Tekstür	30
2.2.6. Çoklu kalıntı pestisit analiz yöntemi	30
2.2.6.1. Örnek hazırlama ve ekstraksiyon	31
2.2.6.2. Pestisit standartlarının stok ve ara stok çözeltilerinin hazırlanması ...	31
2.2.6.3. Tanımlama ve doğrulama	31

2.2.6.4. Tespit limiti (Limit of Detection, LOD)	33
2.2.6.5. Ölçüm limiti (Limit of Quantitation, LOQ)	33
2.2.6.6. Geri kazanım	33
2.2.6.7. Pestisit konsantrasyonlarının hesaplanması	34
2.2.7. İstatistiksel analizler	34

3. BÖLÜM

SONUÇLAR

3.1. Metot validasyonu çalışmaları	35
3.1.1. Doğrusallık	35
3.1.2. Geri kazanım	37
3.1.3. Tespit ve ölçüm limitleri	38
3.1.4. Sonuçların doğrulanması	38
3.2. Genel tarama sonuçları	39
3.2.1. Buğdaylarda pestisit kalıntı miktarları	39
3.2.2. Tam buğday ekmeklerinde pestisit kalıntı miktarları	42
3.3. Pestisit Uygulanmış Buğdaylardan Üretilen Tam Buğday Ekmekleri	44
3.3.1. Buğday özellikleri	44
3.3.2. Tam buğday ekmeklerinde özgül hacim değerleri	45
3.3.3. Tam buğday ekmeklerinde renk değerleri	46
3.3.4. Tam buğday ekmeklerinin tekstürel özellikleri	49
3.3.5. Tam buğday ekmeklerinde pestisit kalıntı miktarları	52
3.3.5.1. Chlorpyriphos uygulanmış buğdaylardan üretilen tam buğday ekmekleri	52
3.3.5.3. Primiphos-methyl uygulanmış buğdaylardan üretilen tam buğday ekmekleri	60
3.3.5.4. Pestisit kalıntı analiz sonuçlarının karşılaştırılması	64

4. BÖLÜM

TARTIŞMA –YORUM ve ÖNERİLER

4.1. Hasat Zamanı Çeşitli İllerden Alınan Buğdaylardaki Kalıntı Miktarları.....	69
4.2. Çeşitli İllerden Tedarik Edilen Tam Buğday Ekmeklerinde Kalıntı Analiz Sonuçları	70
4.3. Ekşi Hamur Tekniği İle Üretilen Tam Buğday Ekmeklerinde Bazı Kalite Özellikleri.....	71
4.3.1. Çalışmada kullanılan buğdayın özellikleri.....	71
4.3.2. Tam buğday ekmeklerinde hacim özellikleri.....	71
4.3.3. Tam buğday ekmeklerinde renk özellikleri	74
4.3.4. Tam buğday ekmeklerinde tekstür özellikleri.....	76
4.4. Tam Buğday Ekmeklerin Kalıntı Analiz Sonuçları.....	79
4.4.1. Chlorpyriphos kalıntı sonuçları	79
4.4.2. Malathion kalıntı analiz sonuçları	82
4.4.3. Primiphos-methyl kalıntı analiz sonuçları	85
KAYNAKLAR	89
EKLER.....	100
ÖZGEÇMİŞ.....	116

KISALTMALAR ve SİMGELER

µm	: Mikrometre
AACC	: American Association For Clinic Chemistry
AB	: Avrupa Birliği
ADI	: Acceptable daily intake (kabul edilebilirlik günlük alım)
DDT	: Diklor-difenil-triklor-etan
ECD	: Elektron yakalama dedektörü
EPA	: Amerika Çevre Koruma Ajansı
EUREPGAP	: İyi tarım uygulamaları protokolü
FAO	: Birleşmiş Milletler Gıda ve Tarım Teşkilatı
FPD	: Alev fotometrik dedektörü
GAP	: İyi tarım uygulamaları
GC-MS	: Gaz kromatografisi - kütle spektrofotometresi
GC-NPD	: Gaz kromatografisi - azot-fosfor dedektörü
GHP	: İyi hijyen uygulamaları
GMP	: İyi üretim uygulamaları
HACCP	: Tehlike analizleri ve kritik kontrol noktaların belirlenmesi
IUPAC	: Uluslar arası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği
LAB	: Laktik asit bakterileri
LOD	: Limit of detection (tespit limiti)
LOQ	: Limit of quantitation (ölçüm limiti)
MRL	: Maximum residue limit (maksimum kalıntı limiti)
PCBs	: Polisiklik klorlu bifenil
WHO	: Dünya Sağlık Teşkilatı

TABLOLAR LİSTESİ

Tablo 1.1.	Starter kültürlerle ait teknik bilgiler.....	25
Tablo 2.1.	Ekşi hamur yöntemi ile starter kültür kullanılarak hazırlanan tam buğday ekmeği formülasyonları	29
Tablo 2.2.	GC-MS çalışma koşulları.....	32
Tablo 2.3.	GC-NPD çalışma koşulları	32
Tablo 3.1.	Geri kazanım oranları	37
Tablo 3.2.	Pestisitlere ait tespit ve ölçüm limitleri.....	38
Tablo 3.3.	Pestisitlerin alıkonma süreleri.....	38
Tablo 3.4.	Buğdayların pestisit kalıntı miktarları	40
Tablo 3.5.	Tam buğday ekmeklerinde kalıntı miktarları.....	42
Tablo 3.6.	Buğday analiz sonuçları.....	44
Tablo 3.7.	Tam buğday ekmekleri özgül hacim değerleri	45
Tablo 3.8.	Chlorpyrifos uygulanmış tam buğday ekmeklerinin renk değerleri	46
Tablo 3.9.	Malathion uygulanmış tam buğday ekmeklerinin renk değerleri	47
Tablo 3.10.	Primiphos-methyl uygulanmış tam buğday ekmeklerinin renk değerleri	48
Tablo 3.11	Chlorpyrifos uygulanmış tam buğday ekmeklerinin tekstürel özellikleri.....	49
Tablo 3.12	Malathion uygulanmış tam buğday ekmeklerinin tekstürel özellikleri	50
Tablo 3.13	Primiphos-methyl uygulanmış tam buğday ekmeklerinin tekstürel özellikler	51
Tablo 3.14.	<i>L. plantarum</i> , <i>L. brevis</i> , <i>L. sakei</i> , ve <i>L. buchneri</i> içeren hamur ve ekmeklerde chlorpyrifos kalıntı miktarları.....	52
Tablo 3.15.	İkili kültür kombinasyonu ile üretilen hamur ve tam buğday ekmeklerinin chlorpyrifos kalıntı miktarları	53
Tablo 3.16.	Üçlü kültür kombinasyonu ile üretilen hamur ve ekmeklerde chlorpyrifos kalıntı miktarı.....	54

Tablo 3.17. Dörtlü ve beşli kültür kombinasyonu kullanılarak üretilen hamur ve ekmeklerde chlorpyrifos kalıntı miktarları.....	55
Tablo 3.18. <i>L. plantarum</i> , <i>L. brevis</i> , <i>L. sakei</i> , ve <i>L. buchneri</i> içeren hamur ve ekmeklerde malathion kalıntı miktarları.....	56
Tablo 3.19. İkili kültür kombinasyonu ile üretilen hamur ve tam buğday ekmeklerinin malathion kalıntı miktarları	57
Tablo 3.20. Üçlü kültür kombinasyonu ile üretilen hamur ve ekmeklerde malathion kalıntı miktarları	58
Tablo 3.21. Dörtlü ve beşli kültür kombinasyonu kullanılarak üretilen hamur ve ekmeklerde malathion kalıntı miktarları.....	59
Tablo 3.22. <i>L. plantarum</i> , <i>L. brevis</i> , <i>L. sakei</i> , ve <i>L. buchneri</i> içeren hamur ve ekmeklerde primiphos-methyl kalıntı miktarları	60
Tablo 3.23. İkili kültür kombinasyonu ile üretilen hamur ve tam buğday ekmeklerinin primiphos-methyl kalıntı miktarları.....	61
Tablo 3.24. Üçlü kültür kombinasyonu ile üretilen hamur ve ekmeklerde primiphos-methyl kalıntı miktarları	62
Tablo 3.25. Dörtlü ve beşli kültür kombinasyonu kullanılarak üretilen hamur ve ekmeklerde primiphos-methyl kalıntı miktarları	63
Tablo 3.26. Kültür kombinasyonlarının chlorpyrifos kalıntı miktarına etkisi.....	64
Tablo 3.27. Kültür kombinasyonlarının malathion kalıntı miktarına etkisi.....	65
Tablo 3.28. Kültür kombinasyonlarının primiphos-methyl kalıntı miktarına etkisi	66
Tablo 3.29. Fermente hamurlardaki kalıntı miktarları	67
Tablo 3.30. Tam buğday ekmeklerindeki kalıntı miktarları	68

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1.1.	Organik fosforlu insektisitlerin genel yapısı.....	10
Şekil 1.2.	Chlorpyriphosun yapısal formülü	11
Şekil 1.3.	Malatihon'un yapısal formülü	12
Şekil 1.4.	Pirimiphos-methyl'in yapısal formülü.....	13
Sekil 1.5.	Kalıntı analizinde genel olarak izlenen yol.....	13
Şekil 1.6.	Organophosphate hidrolaz enziminin etki mekanizması	22
Şekil 1.7.	Parathion hidrolaz enziminin etki mekanizması	22
Şekil 3.1.	Yüksek konsantrasyondaki chlorpyriphos kalibrasyon grafiği.....	25
Şekil 3.2.	Düşük konsantrasyondaki chlorpyriphos kalibrasyon grafiği	35
Şekil 3.3.	Malathion kalibrasyon grafiği.....	36
Şekil 3.4.	Pirimiphos methyl kalibrasyon grafiği	37
Şekil 3.5.	Pestisitlere ait kromatogram	39
Şekil 3.6.	<i>L. plantarum</i> , <i>L. brevis</i> , <i>L. sakei</i> , ve <i>L. buchneri</i> içeren hamur ve ekmeklerde chlorpyriphos kalıntı miktarındaki azalma grafiği (mg/kg) ...	52
Şekil 3.7.	İkili kültür kombinasyonu ile üretilen hamur ve ekmeklerde chlorpyriphos kalıntı miktarındaki azalma grafiği (mg/kg)	53
Şekil 3.8.	Üçlü kültür kombinasyonu ile üretilen hamur ve ekmeklerde chlorpyriphos kalıntı miktarındaki azalma grafiği (mg/kg).....	54
Şekil 3.9.	Dörtlü ve beşli kültür kombinasyonu kullanılarak üretilen hamur ve ekmeklerde chlorpyriphos kalıntı miktarındaki azalma grafiği (mg/kg) ...	55
Şekil 3.10.	<i>L. plantarum</i> , <i>L. brevis</i> , <i>L. sakei</i> , ve <i>L. buchneri</i> içeren hamur ve ekmeklerde malathion kalıntı miktarındaki azalma grafiği (mg/kg)	56
Şekil 3.11.	İkili kültür kombinasyonu ile üretilen hamur ve ekmeklerde malathion kalıntı miktarındaki azalma grafiği mg/kg)	57
Şekil 3.12.	Üçlü kültür kombinasyonu ile üretilen hamur ve ekmeklerde malathion kalıntı miktarındaki azalma grafiği (mg/kg)	58
Şekil 3.13.	Dörtlü ve beşli kültür kombinasyonu kullanılarak üretilen hamur ve ekmeklerde malathion kalıntı miktarındaki azalma grafiği (mg/kg)	59

Şekil 3.14.	<i>L. plantarum</i> , <i>L. brevis</i> , <i>L. sakei</i> , ve <i>L. buchneri</i> içeren hamur ve ekmeklerde primiphos-methyl kalıntı miktarındaki azalma grafiği (mg/kg)	60
Şekil 3.15.	İkili kültür kombinasyonu ile üretilen hamur ve ekmeklerde primiphos-methyl kalıntı miktarındaki azalma grafiği (mg/kg)	61
Şekil 3.16.	Üçlü kültür kombinasyonu ile üretilen hamur ve ekmeklerde primiphos-methyl kalıntı miktarındaki azalma grafiği (mg/kg)	62
Şekil 3.17.	Dörtlü ve beşli kültür kombinasyonu kullanılarak üretilen hamur ve ekmeklerde primiphos-methyl kalıntı miktarındaki azalma grafiği (mg/kg)	63

GİRİŞ

Dünya nüfusundaki hızla artışla birlikte gıda maddelerine duyulan gereksinim de yoğun bir şekilde artmaktadır. Gıda maddelerine olan talebin karşılanması amacıyla son yıllarda birim alandan daha fazla ürün alabilmek için tarımsal alanlarda kimyasal girdilerin kullanıldığı konvansiyonel üretime başlanmıştır. “Yeşil devrim” olarak adlandırılan kimyasal girdilerin yoğun bir şekilde kullanıldığı, verim ve üretimde önemli artışların olduğu bu dönemden sonra gıda güvenliği kavramı ön plana çıkmıştır. Güvenli gıda üretimi ve tüketimi her toplum için ekonomik, sosyal ve çevresel sonuçlar doğuran önemli bir konudur. Son yıllarda özellikle gıda güvencesini sağlamış ülkelerde tüketicilerin gelir düzeyinin yükselmesi sonucu gıda güvenliği de ön plana çıkmış ve büyük bir önem kazanmıştır [1]. Gıda güvenliği; Birleşmiş Milletler Gıda ve Tarım Teşkilatı (FAO) Dünya Sağlık Teşkilatı (WHO) Codex Alimentarius Uzmanlar Komisyonu tarafından “sağlıklı ve kusursuz gıda üretimini sağlamak amacıyla gıdaların; üretim, işleme, muhafaza ve dağıtımları sırasında gerekli kurallara uyulması ve önlemlerin alınması” olarak ifade edilmektedir [2]. Güvenli gıda ise her türlü bozulma ve bulaşmaya yol açan etkenlerden arındırılarak tüketime uygun hale getirilmiş gıdadır [3].

Güvenli gıda tüketebilmek için güvenli gıda üretmek şarttır. Bunun için ise öncelikli olarak hammaddenin elde edildiği ilk aşamada iyi tarım uygulamaları (Good Agricultural Practices GAP), ürün işleme ve üretim aşamalarında ise iyi üretim uygulamaları (Good Manufacturing Practices, GMP), iyi hijyen uygulamaları (Good Hygen Practice, GHP), tehlike analizleri ve kritik kontrol noktaları (Hazard Analysis and Critical Control Points, HACCP) gibi gıda güvenliği ve kalitesi için yeni yaklaşım ve yöntemlerin uygulanması gerekir. Böylece gıda maddelerinin, hammaddeden itibaren bütün üretim aşamaları da dâhil olmak üzere, tüketiciye ulaşıncaya kadar geçen her aşamada kaliteleri kontrol altına alınmaktadır. Bu sistemler, çiftlikten çatala

uluslararası standartlarda kaliteli ve güvenli gıda üretiminin gerçekleştirilmesini sağlamaktadır [4].

Tarımsal ürünlerin verim ve kalitesini artırmak için modern tarım tekniklerinin ve girdilerinin kullanılması gerekmektedir. Bitki koruma ürünleri içerisinde yer alan pestisit kullanımı da bu girdilerden biridir ve modern tarımın tamamlayıcı bileşenidir. Pestisit kullanımı, ürünü hastalık, zararlı ve yabancı otların zararından koruyabilmek, kaliteli üretimi güvence altına alabilmek için kullanılan önemli bir tarımsal mücadele şekli olup, kısa sürede etki göstermesi, kullanımının kolay olması ve pek çok durumda daha ekonomik olması nedeniyle, diğer yöntemlere nazaran en çok tercih edilen yöntemdir [5].

Hastalık, zararlı ve yabancı otlara karşı zirai mücadele yöntemleri arasında, %95'in üzerinde bir paya sahip olan kimyasal mücadele bugün de geçerliliğini korumaktadır. Pestisitlerin kullanılmadığı durumlarda ürünlerde %60'lara varan oranlarda kalite ve verim düşüklüğü olduğu bilinmektedir. Bu nedenle, ürün kaybına sebep olan zararlı organizmaları kontrol etmek amacıyla tüm dünya ülkelerinde olduğu gibi, ülkemizde de bitki koruma ürünlerinin kullanılması kaçınılmazdır [6].

Pestisitlerin kullanımı insan sağlığı ve çevreye olumsuz etkileri gibi birçok sorunu da beraberinde getirmektedir. Pestisitlerin sadece hedef seçilen zararlılara etkili olması beklenir. Fakat pestisitler kimyasal yapıları gereği toksik etkilerini çeşitli düzeylerde tüm canlılarda gösterirler. Bu özellikleri sonucu olarak hedef alınmayan faydalı böceklerin, arıların, kuşların, evcil hayvanların, balıkların ve hatta insanların akut veya kronik olarak zehirlenmesi kaçınılmazdır [7]. Yoğun ve bilinçsiz bir şekilde kullanılmaları sonucunda gıdalarda, toprak, su ve havada pestisit kendisi ya da dönüşüm ürünleri kalabilmektedir. Söz konusu riskler nedeniyle, özellikle gelişmiş ülkelerde pestisitler daha bilinçli ve kontrollü kullanılmaktadır. Bunu sağlayabilmek için Avrupa Birliği (AB) ülkelerinde ve Amerika Birleşik Devletleri (ABD)'de birçok yasa çıkarılmış, resmi örgütler kadar sivil toplum örgütleri de bu yönde söz sahibi duruma gelmişlerdir. Örneğin AB ülkeleri perakendecileri tarım ürünleri çalışma grubu iyi tarım uygulamaları protokolünü (Euro Retailer Produce Working Group, EUREPGAP) yürürlüğe koymuşlar ve bu protokol ile AB perakendecileri, raflarına

koydukları ürünlerin müşterilerine zararlı olmayacağına dair garanti ve güvence vermektedirler [8].Pestisit kalıntıları açısından yapılan çalışmalar, gelişmiş ülkelere oranla Türkiye’de oldukça azdır. Elde edilen sonuçlara göre, bitkisel ürünlerimizde Türk Gıda Kodeksi limitlerinin üzerinde pestisit kalıntısı içerenlerin sayısı az olmasına karşın, AB ülkelerine ihraç edilen ürünlerimizde pestisit kalıntısı önemli bir sorundur.

Pestisitler öneriler doğrultusunda kullanılmadığı zaman kalıntıları ile insan sağlığında olumsuz etkilere yol açmaktadır. Bu kalıntılar, tarım ürünü dış pazarını ve iç tüketimi de olumsuz etkilemektedir. Ayrıca üretim, formülasyon hazırlama, taşıma, yükleme ve uygulama sırasında deri ve solunum yoluyla akut zehirlenme şeklinde mesleki zehirlenmelere sebep olabilirler [9].

Pestisit kullanımının yaygınlaşması ile risklerinde arttığının farkında olan gıda otoriteleri pestisitlerin besin maddelerindeki kalıntılarının insanlar için kronik toksisitesini iki şekilde ele almaktadır:

- Kabul edilebilir günlük alım (Acceptable Daily Intake-ADI): Bir kişinin bir günde alabileceği kabul edilebilir günlük ilaç miktarını mg/kg olarak ifade eden değer
- Maksimum kalıntı limitleri (Maximum Residue Limits-MRL): Gıda maddelerinde bulunmasına izin verilen en fazla ilaç miktarını mg/kg olarak ifade eden değer

Ürünlerde bulunabilecek maksimum kalıntı limitleri konusunda her ülkenin ulusal MRL listesi vardır. Ancak son yıllarda küreselleşen dünyada özellikle uluslararası ticarete problem yaşanmaması için MRL konusunda uluslararası arenada geçerliliği olabilecek MRL listeleri daha fazla önem kazanmaktadır. Bu konuda FAO Kodeks limitleri ve AB limitleri uluslararası anlamda önemlidir. Ülkemizde AB uyum sürecinde MRL listemiz, AB MRL listesi ile ters düşmeyecek şekilde yeniden ele alınmış olup, 31 Aralık 2009 tarihli Resmi Gazete’de “Gıda Maddelerinde Bulunmasına İzin Verilen Pestisitlerin Maksimum Kalıntı Limitleri Tebliği” yayımlanmıştır. Kalıntı limitleri için 4 ayrı MRL listesinden bahsetmek mümkündür:

- Türk Gıda Kodeksi limitleri
- FAO Kodeks limitleri

- AB limitleri
- Amerika Birleşik Devletleri, Çevre Koruma Ajansı (EPA) limitleri [9].

Tarım ürünleri mevsimsel ürünler olduğu için çeşitli işlemlerden sonra belirli süre depolanmaktadır. Özellikle tahıllar bazı durumlarda bir sonraki hasat dönemine kadar depolanabilmektedir. Genellikle depolanmış ürünlerde hayvansal kökenli organizmaların neden olduğu kayıplar yıllık ortalama %10 olarak kabul edilmektedir. Bundan dolayı depolanmış ürün zararlıları ile mücadele kaçınılmazdır. Depo zararlıları ile mücadelede fumigasyon ve çeşitli tarım ilaçları kullanılmaktadır. Fumigasyonda yaygın olarak fosfin ve metil bromit kullanılmış olup, Montreal Protokolü uyarınca 2004 yılında ülkemizde depolarda metil bromit kullanımı yasaklanmıştır. Diğer taraftan fosfinin bilinçsiz kullanımı özellikle direnç gelişimine neden olduğu için bu fumigantın da etkinliğinde ciddi sıkıntılar yaşanmaktadır [10]. Depo zararlıları ile mücadele de yaygın olarak kullanılan pestisitler, malathion, chlorpyrifos-ethyl, chlorpyrifos-methyl, fenitrothion ve primiphos-methyl'dir. 29.12.2011 tarihli yönetmelikle fenitrothion gibi birçok pestisit kullanılması yasaklanmıştır. Yasaklanmamasına rağmen piyasada teminindeki zorluktan dolayı chlorpyrifos methyl kullanımı çok azalmıştır. Şu anda ülkemiz tahıl işletmecileri yaygın olarak malathion, chlorpyrifos ethyl ve primiphos methyl pestisitlerini kullanmaktadır. Yönetmelik uyarınca Chlorpyrifos ethyl için MRL değeri 0.05 mg/kg, malathion için 8 mg/kg ve primiphos methyl için 5 mg/kg olarak belirlenmiştir. MRL değerleri hammadde için belirlenmiş olup işlenmiş ürünlerdeki MRL'ler tespit edilmemiştir. Ancak işlenmiş ürünlerde maksimum kalıntı düzeylerinin hammadde MRL değerlerinin altında olması beklenmektedir.

Pestisitlerin zararlı etkilerini ortadan kaldırmak amacıyla bütün dünyada organik tarım desteklenmekte veya kimyasal girdinin daha az veya hiç kullanılmadığı tarım teknikleri geliştirilmektedir. Artan nüfus ve azalan tarım ürünleri miktarları karşısında ülkelerin organik tarıma geçiş süreçleri oldukça zor ve uzun zaman almaktadır. Bundan dolayı birçok ülke de pestisit kullanımı kaçınılmazdır. Son yıllarda gıdalardaki pestisit kalıntı miktarının azaltılması yönündeki çalışmalar, temel gıda işleme aşamaları esnasında pestisitlerin önemli derecede yıkıldığını göstermiştir. Özellikle fırınlama, ekmek üretimi, fermentasyon, kurutma, depolama, malt üretimi, şarap üretimi, dondurma, yıkama, soyma gibi işlemler esnasında pestisitlerin büyük ölçüde azaldığı kanıtlanmıştır [7].

Toprak, su ve gıdalardan pestisitlerin arındırılmasında en önemli yöntemlerden birisi de biyodegradasyondur. Biyodegradasyon oldukça güvenli ve ekonomik olarak uygun bir yöntemdir. Canlılar için potansiyel tehlike olan pestisitlerin temizlenmesinde biyodegradasyon gelişmiş ülkelerde yaygın olarak kullanılan bir metottur. Toprak örneklerinde yapılan bir çalışmada chlorpyrifos [11] ve methyl-parathion [12] pestisitlerini degrade eden bakteri türleritespit edilmiştir. Yine atık sularda chlorpyrifosu degrade eden ve organik fosfor hidrolaz enzimine sahip bakteri türleri belirlenmiştir [13]. Diğer taraftan Uzak Doğu'ya özgü geleneksel gıda olan “kimchi”nin fermentasyonu sırasında organik fosforlu pestisitlerin degrade edildiği belirlenmiştir [14]. Farklı organik fosforlu pestisit ilave edilmiş sütlerden elde edilen yoğurtlarda pestisit miktarlarında önemli azalmalar meydana gelmiştir [15,16]. Fermente sucuk üretiminde kullanılan starter kültürlerden olan *Lactobacillus plantarum* ve *Micrococcus varians*'ın organik klorlu pestisitleri degrade edebildiği gözlenmiştir [17]. Maya (*S. cerevisiae*, *K. apiculata*) ve laktik asit bakterilerinin (*L. oenos* ve *L. plantarum*) ve farklı fungusitlerin kullanıldığı çalışmada fermentasyon sonrasında fungusit kalıntı miktarlarının %5-15 arasında azaldığı tespit edilmiştir [18].

Bu araştırma kapsamında ülkemizde depo zararlılarına karşı kullanımına izin verilen organik fosforlu pestisitler (chlorpyrifos-ethyl, malathion ve pirimiphos-methyl) uygulanan buğdaylardan ekşi hamur yöntemi kullanılarak üretilen tam buğday ekmeklerindeki pestisit kalıntı düzeyleri ve bazı kalite özellikleri araştırılmıştır. Çalışma kapsamında çeşitli illerden temin edilen ekmeklik buğday çeşitlerinde organik fosforlu pestisit kalıntı miktarları incelenmiş bu sayede ülke genelindeki ekmeklik buğdayların kalıntı düzeyleri tespit edilmiştir. Diğer taraftan çalışmaya asıl konu olan tam buğday ekmekleri Türkiye'nin farklı illerinden temin edilerek organik fosforlu pestisit kalıntı miktarı incelenmiştir. Starter kültür olarak organik fosforlu pestisitleri degrade etme özelliği daha önceki araştırmalarda tespit edilmiş ve ekşi hamur mikrobiyasında bulunan bakteri türleri (*L. plantarum*, *L. brevis*, *L. sakei* ve *L. buchneri*) seçilmiştir. Bu çalışma ile ülkemizde üretilen buğdayların ve piyasada satışa sunulan tam buğday ekmeklerinin pestisit kalıntı düzeyleri tespit edilerek tüketici sağlığı açısından genel durum ortaya konulmuştur. Tüketimi giderek artan tam buğday ekmeklerindeki pestisit kalıntısının starter kültür kullanılarak ekşi hamur yöntemi ile üretimi sonucunda pestisitlerin degradasyonu konusundaki ilk çalışma olması sebebiyle bu konudaki

literatüre katkıda bulunmak amaçlanmıştır. Ayrıca ülkemizde oldukça az olan pes kalıntı çalışmalarına ve çeşitli işleme teknikleri ile gıdalardaki kalıntı düzeyi azaltılması konusundaki çalışmalara kaynak teşkil edeceği düşünülmektedir

1. BÖLÜM

GENEL BİLGİLER

1.1. Pestisitler

Pestisitler tarımsal ürünleri hastalıkların, yabancı otların ve benzeri zararlı organizmaların etkilerinden korumak amacı ile kullanılan kimyasal maddelerdir. Büyümeyi düzenleyici kimyasallar ve bakterisitler de bu tanım içinde yer alır. Pestisitler ayrıca gıda maddelerinin depolanma ve taşınmasında da kullanılmaktadır [7].

Pestisitlerin kullanımı çok eski tarihlere dayanmaktadır. M.Ö. 1500'lere ait bir papirüs üzerinde bit, pire ve eşek arılarına karşı insektisitlerin hazırlanışına dair kayıtlar bulunmuştur. 19.yy'da zararlılara karşı inorganik pestisitler kullanılmıştır [19]. İlk olarak kullanılmaya başlanan pestisitler 1929'da Araclor ticari ismi ile satışa sunulan polisiklik klorlu bifeniller (PCBs) ve 1933'te heksaklorobenzen (ilk fungusit) olmasına rağmen, pestisitlerin sağlık üzerine olan zararları konusundaki endişeler, klorinli bir hidrokarbon dichloro-diphenyl-trichloro-ethane (DDT) ile gündeme gelmiştir. İlk olarak patateslerde görülen kırankatlı böceklerle ve elbise güvelerine karşı kullanılan DDT'nin böceklerle son derece etkili insanlara ise zararsız olduğunun duyurulması ile 1-2 yıl gibi bir sürede son derece yaygın bir kullanım alanına kavuşmuştur. DDT çok ideal bir insektisit olarak tanıtılmış ve insanlarda akut sağlık sorununa neden olmayan, böceklerle son derece etkili olan ve çok uzun süre etkisi devam eden bir madde olarak kullanılmıştır. Bu eşsiz özellikleri ve güvenilirliği nedeniyle 1941'de İsviçre'de satışa sunulmuş ve çok kısa sürede yaygın olarak kullanılmaya başlanmıştır [20]. O dönemde pamuk üretiminde çok yüksek miktarda DDT kullanıldığı için organizmalarda duyarlılık azalışı görülmüştür ve çiftçiler gittikçe daha yüksek miktarda DDT kullanmak zorunda kalmışlardır [21]. Konuyla ilgili bilimsel verilerin ve toplumsal tepkinin gittikçe artması sonucu 1969 yılında İsveç'te ve 1972 yılında ABD'de DDT kullanımı yasaklanmıştır.

Günümüzde birçok ülkede DDT kullanımı yasaklanmış olmakla birlikte gelişmekte olan bazı ülkelerde DDT kullanımının devam ettiği bilinmektedir [22, 23].

1.1.1. Pestisitlerin sınıflandırılması

Pestisitler, kullanım alanlarına göre, etken maddelerin kökenine göre, etki şekillerine göre, zararlının biyolojik dönemine göre ve kontrol ettiği zararlının ve konukçunun durumuna göre sınıflandırılmaktadır [24].

Kullanım alanlarına göre:

<u>Pestisit Tipi</u>	<u>Hedef Organizma</u>
Avasit	Küfler
Bakterisit	Bakteriler
İnsektisit	Böcekler
Fungisit	Funguslar
Herbisit	Yabancı Otlar
Molusisit	Yumuşakçalar
Rodentisit	Kemirgenler
Afisitler	Yaprak Bitleri
Nematositler	Nematotlar
Molluskisitler	Salyangozlar
Algisitler	Algler
Avenisitler	Kuşlar
Akarisit	Akarlar

Etken maddelerin kökenlerine göre:

1. İnorganik maddeler
2. Doğal organik maddeler
 - a. Bitkisel maddeler
 - b. Petrol yağları
3. Sentetik organik maddeler
 - a. Klorlu hidrokarbonlar
 - b. Organik fosforlular
 - c. Diğer sentetik organik maddeler (azotlu bileşikleri, piretoroidler)

Etki şekillerine göre:

1. Mide zehirleri
2. Temas zehirler
3. Solunum zehirleri (Fumigantlar)
4. Sistemik zehirler

Zararlıların biyolojik dönemlerine göre:

1. Larvaları öldürenler (larvisitler)
2. Yumurtaları öldürenler (ovisitler)
3. Hem yumurta hem de larvaları öldürenler (ovalarvisitler)
4. Erginleri öldürenler

Kontrol ettiği zararlının ve konukçunun durumuna göre;

1. Kültür bitkilerindeki zararlılara karşı kullanılanlar
2. Orman zararlılarına karşı kullanılanlar
3. Kerestelerin korunmasında kullanılanlar
4. Depodaki ürüne zarar verenlere karşı kullanılanlar
5. Ev böceklerine karşı kullanılanlar
6. Hastalık ve vektörlerine karşı kullanılanlar
7. Hayvan ve insanlardaki dış parazitlere karşı kullanılanlar

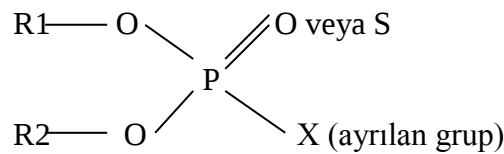
1.1.2. Organik fosforlu pestisitler

Pestisit kimyasındaki gelişmelere paralel olarak hedef alınan zararlılara karşı daha toksik, sıcakkanlılara toksisitesi göreceli olarak daha düşük kimyasallar kullanılmaya başlanmıştır. Organik klorluların yağlarda birikme özellikleri ve dolayısıyla doğada biokonsantrasyona neden olması sonucunda kısıtlanması ve kullanımlarının azaltılması, böceklerle karşı daha toksik, kalıcılığı göreceli olarak düşük organik fosforlu bileşiklere yönelimi arttırmıştır. Dünyada pestisit tüketiminin yaklaşık %45'ini bu grup bileşikler oluşturmaktadırlar. Sentezlenmelerinin kolay oluşu bu grubun büyümesi ve çeşitlenmesine neden olmuştur. Bu grup içerisinde yaklaşık yüz civarında etkili madde değişik formülasyonlarda Dünya'da pazarlanmakta ve kullanılmaktadır. Grup içerisindeki etkili maddelerin buharlaşma, suda çözünme, kalıcılık, toksik etkileri gibi

özellikleri, dikkate değer farklılık göstermektedir. Bu nedenle de hemen hemen her zararlıya uygun özellikte organik fosforlu bir etkili madde bulmak mümkün olmaktadır [25].

1.1.2.1 Organik fosforlu pestisitlerin yapı ve etki mekanizması

Organik fosforlu insektisitlerde fosfor molekülüne bağlı ayrılan grup bileşiğin çoğu özelliğini belirler (Şekil 1.1). Bu bileşikler X pozisyonunda taşıdıkları moleküllere göre 4 gruba ayrılırlar. Birinci grup fosforikolinlerdir, X pozisyonunda dörtlü nitrojen grubu barındırır. Bu bileşikler kimyasal silah olarak geliştirilmişlerdir. Hem kolinesteraz inhibisyonu yapar hem de kolinerjik reseptörleri direk uyarırlar. İkinci grup florofosfatlar, X pozisyonunda florin ihtiva ederler. Birinci gruba benzer uçucu ve toksiktir. Üçüncü grup X pozisyonunda cyanide, thiocyanata gibi çok güçlü elektronegatif molekül taşıy toksisitesi çok yüksektir [26, 27].



Şekil 1.1. Organik fosforlu insektisitlerin genel yapısı

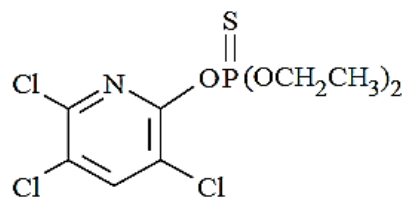
Dördüncü grup ise R1 ve R2 yan dallarına göre gruplara ayrılır. Birçoğunun yapısında fosfora bağlı çift bağlı sülfür atomu vardır. Bunların toksik hale gelmeleri için P=S grubunun P=O grubuna dönüşmesi gerekir. Çünkü P=O grubu bulunan bileşikler asetilkolinesterazı baskılayabilir. Oksidatif desülfürasyon olarak adlandırılan bu reaksiyon karaciğerde sitokrom P450 enzimleri tarafından katalizlenir. Örneğin malathion ve parathionun oksidasyon ürünleri maloxon ve paraxondur. Bununla birlikte sinir gazlarının yapısında P=O bulunduğundan oksidatif desülfürasyona gerek olmadan direk asetilkolinesteraza bağlanır ve dakikalar içinde etki gösterirler [27, 28, 29].

Organik fosforlu pestisitlerin yağda çözünürlüğü yüksek olduğu için hızlı emilim sağlanır. Örneğin solunum yolu ile emilim çok hızlıdır. Ağızdan alındığında bulgular dakikalar içinde başlar. Bu bileşikler kan ve beyin engelini kolayca aşar, özellikle

karaciğer ve böbrekte yoğun olarak birikirler. Organik fosforlu pestisitlerin etki mekanizması asetilkolinesteraz ve butirilkolinesteraz gibi enzimleri baskılamasına dayanır. Bu bileşikler asetilkolinesteraz enziminin aktif bölgesindeki serin aminoasidinin hidroksil grubuna kovalent bağ ile bağlanarak enzimi baskılar. Bu bağ geçici bir süre için geri dönüşümlüdür. Fakat fosfat molekülünden bir grup ayrıldığında geri dönüşümsüz hale gelir. Asetilkolinesteraz bir nörotransmitter olan asetilkolini, kolin ve asetik aside parçalar [30]. Böceklerde uyarıların sinir sisteminde iletilmesi görevini kimyasal taşıyıcı olan asetilkolin yapmaktadır. Taşıyıcı görevini tamamladıktan sonra, asetik kolin asetik asit ve koline ayrışır ve sinir sistemi yeniden uyarıları alacak hale gelir. Asetilkolinin hidrolize olmasını asetikkolinesteraz enzimi sağlar. Farklı yollarla bünyeye alınan organik fosforlu pestisitler, bu enzimi bağlayarak enzim faaliyetini durdurur ve asetilkolinin hidrolize olması önlenir böylece sinapsislerde asetilkolin birikerek, sinirsel uyarıların iletimini durdurur ve ölüm gerçekleşir [7].

1.1.2.2 Chlorpyrifos

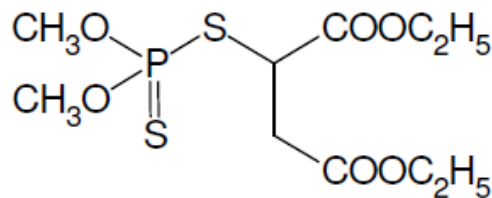
Chlorpyrifos, (*O,O*-diethyl *O*-3,5,6-trichloro-2pyridyl phosphorothioate) geniş spektrumlu organik fosforlu bir pestisittir. Ampirik formülü $C_9H_{11}Cl_3NO_3PS$ 'dir. Organik fosforlu pestisitlerin heterosiklik alt türevleri grubunda yer alır. Agrospan, korban, Lorsban, Priman, Terpan, Pyrinex, Empire, Pridane, Dowco 179, Paqant, Scout, Stipend gibi ticari isimlerle de bilinmektedir. Toz, granül, ıslanabilir toz, sıvı ve mikrokapsüllü formülasyonlarda bulunmaktadır. Hidrofobik özellikte, suda çözünürlüğü düşük, polar olmayan bir bileşiktir. Günümüzde 40'tan fazla üründe kullanılmaktadır. Depolanmış ürünlerdeki zararlılara, çeşitli yapraklı bitkilerdeki zararlılara karşı kullanılır [31]. Chlorpyrifos'un yapısal formülü Şekil 1.2'de verilmiştir.



Şekil 1.2. Chlorpyrifosun yapısal formülü [32].

1.1.2.3. Malathion

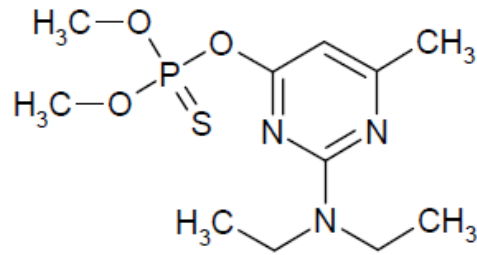
Kimyasal adı; S-1,2di (ethoxycarbonyl) ethyl OO-dymethyl phosphorodithioate, ve ampirik formülü $C_{10}H_{19}O_6PS_2$ 'dir. Yüksek asit veya alkali ortamda ısıya, asidite ve alkalilik dercesine bağlı olarak dekompozisyonu artar. Sistemik olmayan bir pestisittir. Memelilerde toksisitesi düşüktür ve kalıcılığı azdır. Genel olarak fitotoksik değildir. Tarım ve bahçecilikte geniş bir kullanım alanı vardır. Depolanmış hububatın korunmasında yaygın olarak kullanılır. 100-500 ppm malathion içeren gıda ile beslenen sıçanlarda kolinesteraz aktivitesinin azalması dışında hiçbir hastalık görülmemiştir. Son yapılan toksisite çalışmaları ticari malathion'un önceleri kabul edildiği kadar güvenilir olmadığını, içerdiği safsızlıklar nedeni ile yüksek canlılarda daha toksik olduğunu ortaya koymuştur. Ticari malathionda 11 farklı safsızlık tanımlanmış ve özellikle sentez sırasında oluşan isomalathionun $P=O$ aktif grubu içerdiği için malathion'a göre daha toksik olduğu belirtilmiştir [24, 33]. Malathion'un yapısal formülü Şekil 1.3.'de verilmiştir.



Şekil 1.3. Malathion'un yapısal formülü [34].

1.1.2.4. Pirimiphos-methyl

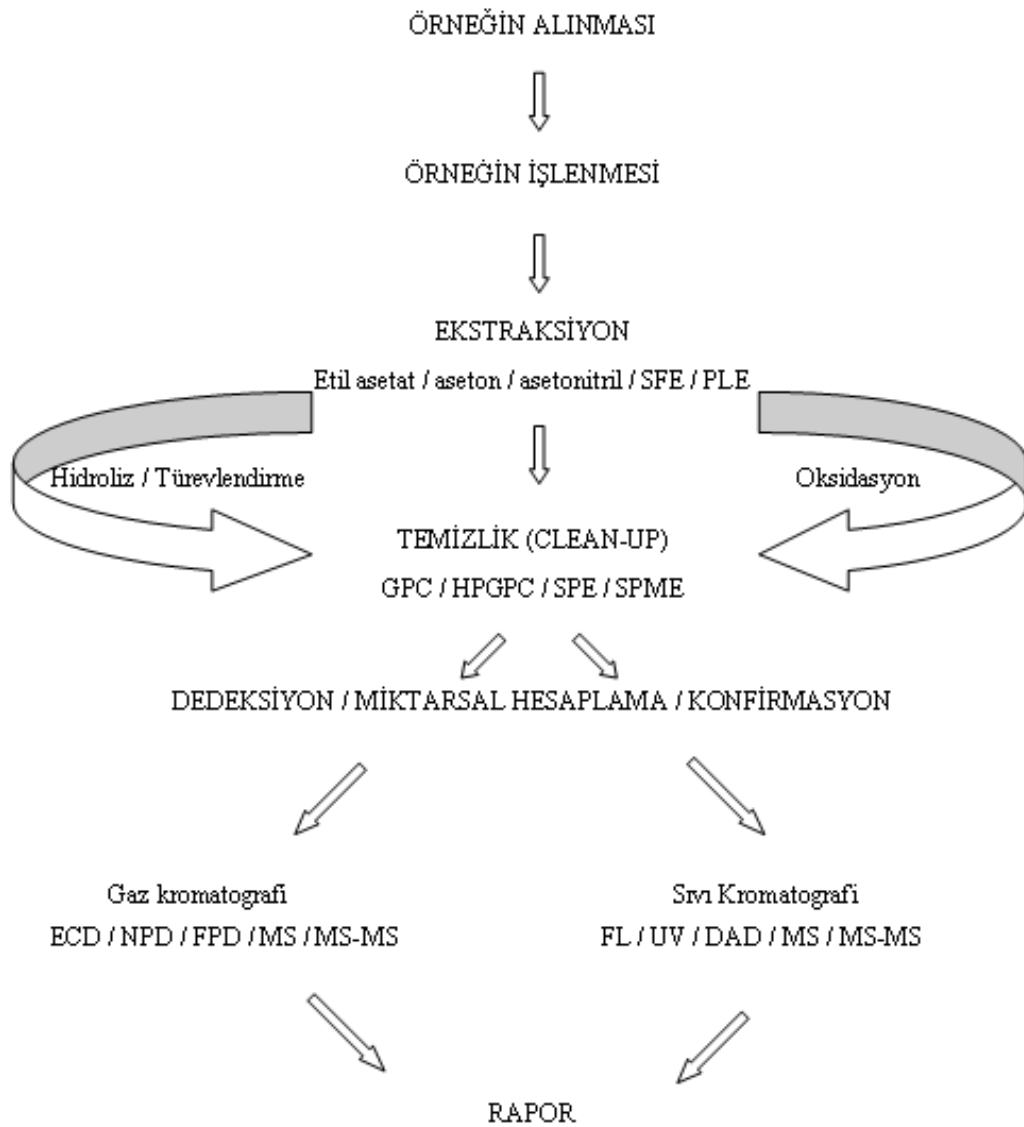
Kimyasal adı; O-2-diethylamino-6-methylpyrimidin-4-yl O,O-dimethyl phosphorothioate ve ampirik formülü $C_{11}H_{20}N_3O_3PS$ 'dir. Kuvvetli asit ve baz ortamlarda hidrolize uğrar. Pirimiphos methyl çabuk etki gösteren kontakt ve fumigant etkili bir insektisit ve akarisitir. Birçok bitki zararlısı, ambar zararlıları ve ev zararlıları ile sağlık yönünden önemli olan zararlılara karşı etkilidir [24, 35]. Pirimiphos-methyl'in yapısal formülü Şekil 1.4.'de verilmiştir.



Şekil 1.4. Pirimiphos-methyl'in yapısal formülü [35].

1.2. Kalıntı analizleri

Herhangi bir kalıntı analizinde izlenecek yol Şekil 1.5.'de gösterilmiştir.



Şekil 1.5 Kalıntı analizinde genel olarak izlenen yol [19].

1.2.1. Örnek alma

Kalıntı analizlerinde uyulması gereken örnekleme ilkeleri Tarım Bakanlığı tarafından yayımlanan bir tebliğ ile belirlenmiştir. Bu tebliğe göre bitkisel ürünlerde birincil örneğin tanımı yapılmış, alınacak birincil numunenin yapısı ve laboratuvar örneğinin olması gereken miktarları açıklanmıştır [9].

1.2.2. Ekstraksiyon

Analiz edilecek olan örneklerin içerdikleri materyallere göre, yumusaklık ve sertlik derecelerine göre farklı ekstraksiyon işlemleri uygulanabilir. Ekstraksiyon için örnekler üç grupta sınıflandırılır: bunlar orta ve yüksek oranda su içeren örnekler, kuru örnekler ve yağlı örneklerdir [19].

1.2.3 Dedeksiyon/konfirmasyon (dogrulama)/miktar hesaplama

1.2.3.1 Dedeksiyon

Pestisit kalıntılarının dedeksiyonunda kullanılan başlıca detektörler NPD (Azot Fosfor Detektörü), FPD (Alev Fotometrik Detektörü), ECD (Elektron Yakalama Detektörü) ve MS (Kütle Spektrometresi) detektörleridir [19].

1.2.3.2 Dogrulama (konfirmasyon)

Bir kromatogram, bir örnekteki her bir tür hakkında sadece biraz kalitatif bilgi sağlar; örneğin, bir türün alıkonma süresi yada belli bir elüsyon süresinden sonra durgun fazdaki konumu gibi. Kromatogramların numunede bulunan türlerin pozitif tanınmasını sağlayamamasına karşılık, bazı bileşiklerin mevcut olmadığına kesin kanıt sağladığına dikkat edilmelidir. Bu nedenle, aynı koşullarda çalışılmış standart ve numune aynı alıkonma süresinde pik oluşturmuyorsa, söz konusu bileşiğin olmadığı veya yöntemin gözlenebilme sınırının altında bir derişimde var olduğu varsayılabilir. Pestisit analizinde bir kromatogramdaki alıkonma zamanı herhangi bir pestisit olduğu hakkında kesin bir bilgi sağlamamakla birlikte bu pestisitın olacağı hakkında şüphe duymamızı sağlar. Çünkü bu zamanda alıkonan farklı birçok pestisit de olabilir. Hatta pestisit

olmayıp matriksten gelen herhangi bir bileşen de olabilir. Pestisit analizinde doğrulama; kütle spektrometresinde analizi veya farklı kolonda doğrulaması şeklinde iki türlü olabilir. Farklı kolon doğrulamasında polariteleri farklı iki kolonda pestisitler farklı zamanlarda alıkonur. Önceden saf standart ile iki farklı kolonda da alıkonma zamanları belirlenir. Şüphelendiğimiz bir pik olduğu zaman örnek bu her iki kolonda alıkonma zamanları belirlenir. Eğer iki kolonda alıkonma zamanları saf standardın alıkonma zamanları ile çakışır ise bu pikin şüphelendiğimiz pestisit olduğu kanısına varabilir. Kolon doğrulaması kütle doğrulaması yanında pek kullanılsada her zaman ihtiyaç duyulan bir yöntemdir. Çünkü bazı pestisitler kütle spektrometresinde aynı çıkış zamanında aynı kütle fragmentlerini verebilir. Kütle spektrometresi kalitatif analiz için en iyi araçtır. Aynı koşullarda iyonize edilen bir maddenin kütle spektrumları hep aynı olduğu için oluşturulan veya satın alınan kütüphaneler kullanılarak kalitatif analizler yapılır. Kütüphanede olmayan pestisitler ise o pestisit saf standardı verilerek kütle spektrumu elde edilir ve numunede elde edilen spektrum ile karşılaştırılabilir. Ayrıca numunede elde edilen spektrumlarda matriksten gelen girişimlerden dolayı spektrum tam olarak benzetilemez ise pestisit ana iyonu MS/MS yoluyla parçalanarak spektrum elde edilerek doğrulanabilir [19].

1.2.3.3 Miktar hesaplama

Kantitatif kolon kromatografisi, analit pikin yüksekliği ya da alanının bir ya da daha fazla standardın ki ile kıyasalanmasına dayanır. Koşullar düzgün bir şekilde kontrol edilebilirse, bu parametreler derisimle doğru orantılı olarak değişir [19].

1.2.4. GC-MS

Kütle spektrometre dedektörleri, tüm gaz kromatografisi dedektörleri arasında en güçlü olanlarıdır. Bir GC/MS sisteminde ayırma boyunca, kütle spektrometresi sürekli olarak kütleleri tarar. Örnek kromatografi kolonundan çıktığında bir transfer hattından geçerek kütle spektrometrenin girişine gelir; burada bir elektron-darbe (impact) iyon kaynağı tarafından iyonlaştırılır ve fragmanlara ayrılır. Bu işlem sırasında örnek enerjili elektronlarla bombardıman edilir ve elektrostatik kuvvetler molekülün elektron kaybederek iyonlaşmasını sağlar. Bombardımanın ilerletilmesi iyonların fragmanlara

dönüşmesine neden olur. Kütle analizörüne giren iyonlar burada m/z (kütle-yük oranı) değerlerine göre sıralanırlar. İyonların çoğu tek değerlidir. Sistemde, kromatogram alıkonma zamanlarını belirler, kütle analizörü de piklerden, karışımda ne tür moleküllerin bulunduğunu saptar. Kullanımı en yaygın olan kütle analizörü, gaz anyon ve katyonların elektrik ve magnetik alan vasıtasıyla uzun süre tutulmasını sağlayan kuadrupol iyon-kapanı analizördür. İyon kapanı analizöründe üç elektrot bulunur. Merkez elektrot halka; üst ve taban elektrotlar yarım küre şeklindedir. İyonizasyon ve kütle analizi aynı yerde gerçekleşir. Ayrılan iyonlar bir iyon dedektörüyle ölçülür [36].

1.2.5. GC-NPD

NPD alev iyonizasyon dedektörüne benzeyen, fakat tamamen farklı prensiplere göre çalışan çok hassas özel seçici bir dedektördür. Bir fosfor atomuna karşı, bir azot atomundan 10 kat, bir karbon atomundan da 104-106 kat daha fazla karşılık verir. Bu özellikler NPD'yi özellikle fosforlu pestisitlerin tanımlanması ve tayin edilmesinde çok önemli kılar. Bir NPD yapı olarak alev iyonizasyon dedektörüne benzer; farklılık, hidrojen jetine yakın bir mesafede yerleştirilmiş, içinde ısıtıcı bir sarım olan bir ribüdyum veya sezyum klorür taneciktir; taneciğin bulunduğu yerde, H_2 ve taşıyıcı gaz N_2 karışır. Dedektör hem nitrojen ve hem de fosforun algılanması için kullanıldığında hidrojen akımı en düşük düzeyde tutulmalıdır; bu durumda jette gaz yanmaz. Dedektörün sadece fosforu algılanması istendiğinde daha fazla hidrojen verilir ve karışım jette yanar. Isıtılan alkali tanecik, termiyonik emisyonla elektronlar emitler (yayar), bunlar anotta toplanır ve elektrot sisteminde arka plan akımını yaratırlar. Nitrojen veya fosfor içeren bir örnekle çalışıldığında kısmen yanmış nitrojen ve fosforlu maddeler taneciğin yüzeyinde adsorblanır. Adsorblanmış maddeden dolayı elektron emisyonu artar ve anotta toplanan akım yükselir [36].

1.3. İşleme tekniklerinin tahlil ve tahlil ürünlerindeki pestisit kalıntılarına etkileri

Gıda işleme teknikleriyle, hammaddeler fiziksel, kimyasal ve duyuşsal olarak değişikliklere uğrayarak ticari bir değer kazanmaktadır. Hammaddelere uygulanan işlemler sayesinde ürünlerin raf ömürleri artar ve farklı özellikler ortaya

çıkabilmektedir. Uygulanan temel işlemler, ürünlerdeki pestisit kalıntı miktarını temizleyebilmekte ya da azaltabilmektedir [37].

Tahıllar 3-36 ay süre ile depolanmaktadır. Bu depolama sürecinde çeşitli ambar zararlıları ve böceklerin zararlarından korunmak amacı ile pestisitlerle muamele edilirler. Bu muamele genellikle depo yüzeyine veya tahıl yığınlarının içine olmaktadır. Tahılların depolanması ve pestisit degradasyonu üzerine yapılan çalışmalar göstermiştir ki; hasat sonrası kullanılan pestisitler depolama sürecinde yavaş bir hızda parçalanmaktadır [38, 39].

Depolanan tahıllarda genellikle 20°C'de %50-70 nispi rutubette, 32 haftadan sonra kalıntı miktarında önemli azalmalar görülmektedir [37]. Sıcaklığın 30°C olduğu bir depoda malathion kalıntısı %30-40 oranında azalırken primiphos-methyl miktarında herhangi bir değişimin görülmemiştir. Organik klorlu ve sentetik pyrethroidler'in depo koşullarında oldukça stabil olduğu tespit edilmiştir [38, 40].

Malathion 10 ppm uygulanmış buğday, mısır ve sorgum tanelerinin 26.7°C'de 6 ay depolanması sonucu kalıntı miktarındaki değişim incelenmiş, her üç tahılda ki pestisit degradasyon oranı benzer olarak %85 civarında bulunmuştur [41].

Hasattan sonra buğdaya chlorpyriphos-methyl, etrimfos, fenitrothin, malathion, methacrifos ve primiphos-methyl pestisitleri uygulanarak 4-36 hafta arasında depolandığı çalışmada depolama sonrasında üretilen unlardaki kalıntı oranının önemli oranda azaldığı tespit edilmiştir [42].

Malathion içeren mısır ve fasulye 12 ay boyunca açık sepetlerde depolandığı çalışmada depolama sonrası mısır ve fasulyede ki kalıntı miktarı % 64 ve %47 oranında azalmıştır. Yüksek orandaki pestisit kaybının sebebi, gaz fazında uçuculuktan ve ürünlerin rüzgarlı bir ortamda depolanmasından kaynaklanabileceği bildirilmiştir. [43].

Kalıntı miktarına depolamanın etkisinin incelendiği bir çalışmada 10.2 ppm malathion uygulanan arpalar 15 gün ve 5 ay süreyle depolanmış ve depolama sonrasında

malathion ve isomalatihon kalıntı miktarlarının %65-72 arasında, malaoxon miktarının ise %85 oranında azaldığı görülmüştür [44].

Primiphos methyl ve chlorpyriphos methyl uygulanan buğday ve mısırlar 18 ay süreyle depolandığı çalışmada 5 mg chlorpyriphos methyl buğdaylara, 6 mg primiphos methyl mısırlara uygulanmıştır. Depolama süresince kalıntı analizleri yapılan bu tahıllardan, mısırlarda 8 ay boyunca primiphos methyl miktarında azalma görülmezken, buğdaylarda ise chlorpyriphos methyl miktarı %38-51 azalmış ve 10 ay boyunca herhangi bir zararlının gelişmediği tespit edilmiştir [45].

Buğdaya hasat sonrası uygulanan primiphos methyl ve chlorpyriphos methyl kalıntılarının depolama ve öğütme sırasında azalma miktarlarının incelendiği bir çalışmada, insektisitler usulüne uygun biçimde 20 mL/ton biçimde buğdaylara uygulanmış ve 1-270 gün depolanmış, depolama sonrası en yüksek kalıntı miktarı kepekte ve bir miktarda irmikte tespit edilmiştir [46].

Depolama koşullarının kalıntı miktarına etkisinin incelendiği bir çalışmada buğday açıkta, plastik çuvallarda, havalandırılan depoda ve havalandırma yapılmayan ancak silikajel eklenmiş depolarda muhafaza edilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre; buğdaylarda ki kalıntı miktarı insektisin tipine ve depolama sistemine göre değişiklik gösterdiği rapor edilmiştir [47].

Parboiling işlemi pirinç üretiminde uygulanan çeltiğin nemlendirilmesi, pişirilmesi ve son olarak kurutulması ile gerçekleştirilen bir işlemdir. Bu konuda yapılan bir çalışmada 20 çeltik örneğine parboiling işlemi uygulanmış ve kalıntı analizleri yapılmak üzere kepeklerinden ayrılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre, pestisit çeşitlerine bağlı olarak çeltik kepeklerinde kalıntı miktarlarının önemli oranda azaldığı görülmüştür. Kalıntı miktarındaki bu azalışın 100°C civarındaki sıcaklık uygulamasından kaynaklandığı belirtilmiş ve uygulanan lebaycid, dursban ve ekalux pestisitlerinin azalma miktarları sırası ile %68, 5 ve 49 olarak tespit edilmiştir [48].

İşlem görmemiş pirinçlere 14 ppm malathion uygulanana çalışmada pirinçlerin pişirme işleminden sonra malatihon kalıntı miktarı 0.016 ppm, parboiling işleminden sonra ise kalıntı miktarı 0.013 ppm olarak bulunmuştur [49].

Üretim aşamalarının temel basamağını oluşturan yıkama işlemi pestisitlerin temizlenmesinde etkin bir yöntemdir. Özellikle yüzey etkili pestisitlerin giderilmesinde sık sık başvurulanan bir yöntemdir. Başlangıçta 19 ppm permethrin içeren pirinçlerin yıkanması sonucu kalıntı miktarının önemli oranda azaldığı görülmüştür [50]. Chlorpyrifos uygulanan pirinçlerin yıkanması sonucu kalıntı miktarının yaklaşık olarak %60 oranında azaldığı tespit edilmiştir [51].

Tahıllara uygulanan temel işlemlerden en önemlisi şüphesiz öğütmedir. İki farklı konsantrasyonda primiphos-methyl uygulanmış buğdaylar öğütüldükten sonra 24 saat ve 12 ay süreyle depolandığı çalışmada unlardaki kalıntı miktarı %79-83 oranında azaldığı tespit edilmiştir [52]. Yapılan diğer bir çalışmada, öğütmeden önce buğdaylara 100 ppm oranında leptophos uygulanmıştır. Yapılan analizler sonucunda öğütme işlemi sırasında uygulanan yıkama işleminin pestisit degradasyonunda çok etkili olmadığı tespit edilmiştir. Ancak öğütme sonrasında unlardaki kalıntı miktarının önemli oranda azaldığı görülmüştür [53]. Buğdaylara phoxim-methyl uygulanan (10 ppm) bir çalışmada, 1 yıl depolanan buğdaylardaki degradasyonun ilk ay içerisinde maksimum olduğu ancak ileriki aylarda azalarak devam ettiği tespit edilmiş ve 1 yıl sonra öğütülen buğdaylardaki kalıntı miktarının %8-10 oranında azaldığı görülmüştür [52]. Deltamethrin, fenvalerate, permethrin ve phenotrin uygulanan buğdayların öğütülmesi sonucu, kalıntının büyük kısmının kepekte kaldığı ve normal undaki kalıntı miktarının oldukça düşük olduğu kanıtlanmıştır [54]. Tam buğday unlarına permethrin uygulanan çalışmada 2 mg permethrin uygulanan tam buğday unu 1 gün depolanmasından sonra 1.378 mg, 427 gün depolanmasından sonra 0.247 mg permethrin kalıntısı tespit edilmiş, 8 mg permethrin uygulanan tam buğday ununun 1 gün depolanması sonrası 7.40 mg, 427 mg depolama sonrası ise 1.294 mg kalıntı tespit edilmiştir [55]. Deltamethrin uygulanan 1.84 ppm buğdaylar 3 saat kadar bekletilip öğütüldüğü çalışmada, işlem sonrasında kalıntı miktarı 1.06 ppm olarak bulunmuştur [56]. Buğdaya %2 toz malathion ve depolalara fenitrothin uygulanana çalışmada 1 aylık depolama sonrasında buğday, kepek, un, beyaz ekmek ve kepekli ekmekte kalıntı analizi yapılmıştır. Yapılan

analizlerde kalıntı miktarı en yüksek miktarda kepekte bulunurken, beyaz ekmekte kalıntı miktarı en az olmuştur [57].

Çimlendirme işlemi, özellikle arpanın malta işlenmesinde jerminasyon ve kurutma aşamalarından oluşsan bir işlemdir. Çimlendirme işleminde arpanın, malta dönüşümü esnasında kalıntı miktarındaki değişim incelendiği bir çalışmada çimlendirme işleminden sonra fenitrothin ve nuarimol miktarında %13-51 oranında azalma görülmüştür. Suda bekletme, jerminasyon ve kurutma işlemleri pestisitlerin temizlenmesinde etkindir. Suda bekleme işlemi kalıntı miktarında %52'lik bir azalmaya yol açarken, bunu %25 ile çimlendirme ve %23 ile kurutma işlemi izlediği belirlenmiştir [58].

Ekmek yapımının pestisit kalıntı miktarına etkisinin incelendiği bir çalışmada; 1, 2, 3 ve 4 ppm endosulfan, hexacanozole, propiaconazole, malathion, chlorpyrifos ve deltamethrin pestisitlerinin uygulandığı buğdaylardan ekmek üretilmiştir. Pestisit degradasyonunun en yüksek (%75-89) olduğu uygulama 1 ppm'dir. 4 ppm pestisit uygulanan buğdaylardan elde edilen ekmeklerdeki pestisit degradasyon oranları endosulfan için %70, hexacanozole için %46, propiaconazole için %52, malathion için %60, chlorpyrifos için %51 ve deltamethrin için %63 bulunmuştur [59].

Fırınlama, kuru havanın kullanıldığı önemli bir gıda pişirme yöntemidir. Fırınlama, unlu mamüller, çerezler, kurutulmuş çeşitli sebze ve meyvelerin üretiminde uygulanan temel bir işlemdir. Evaporasyon, destilasyon ve termal degradasyon gibi fizikokimyasal işlemler, fırınlama esnasında kimyasal bileşiklerin özellikle pestisitlerin azalmasına neden olmaktadır [59].

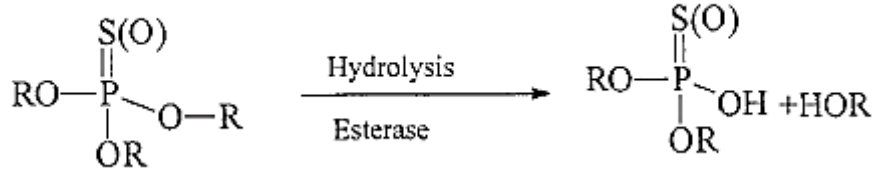
İşlenmiş ürünlerdeki pestisit kalıntılarının değerlendirilmesinde işleme faktörü (processing factor, PF) kavramının önemi büyüktür. İşlenmiş üründeki kalıntı seviyesinin, ilgili hammaddedeki kalıntıya oranı PF olarak bilinir ve aşağıdaki formülle hesaplanır [60]. $PF < 1$ ise bu pestisitın sözkonusu işlenmiş üründe azaldığını gösterir ve bu durumda “azaltma faktörü” olarak adlandırılır; buna karşılık $PF > 1$ olması durumunda ise pestisitnin konsantre olduğunu gösterir ve “konsantrasyon faktörü” olarak adlandırılır [61].

1.3.1. Pestisitlerin biyodegradasyonu

Tarımsal üretimde hastalık, zararlı ve yabancı otların olumsuz etkilerinden korunabilmek için sentetik pestisitlerin kullanımı tüm dünyada yaygın bir uygulamadır. Dünyada kullanılan yaklaşık 4 milyon ton pestisit ancak sadece %1 gibi çok düşük bir miktarı hedeflenen zararlıyı etkilemektedir, geri kalan miktar ise ekosistemde toprak, hava ve su kirliliğine neden olmaktadır. Bundan dolayı doğada pestisit kalıntısının detoksifiye edilmesi oldukça önemli bir konudur [62].

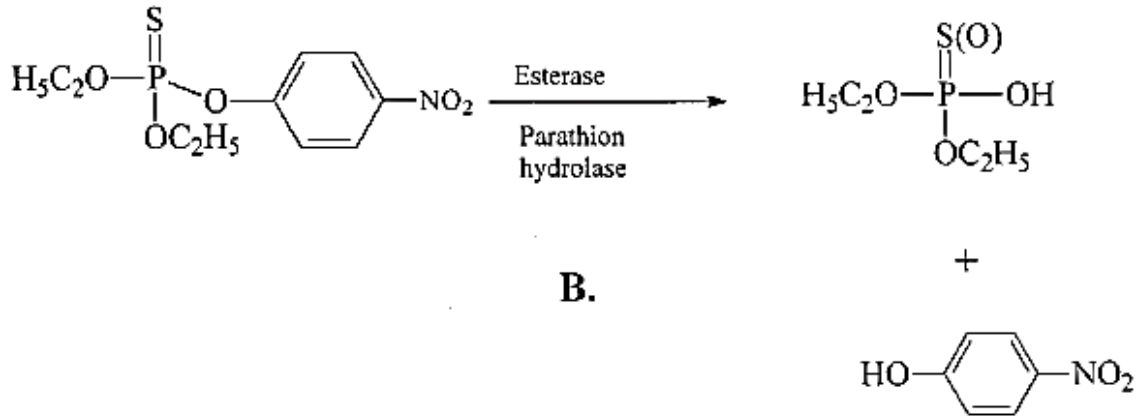
Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği (International Union of Pure and Applied Chemistry, IUPAC)'ın tanımına göre biyodegradasyon, bir maddenin enzim aracılığıyla in vitro veya in vivo şartlarda parçalanma işlemidir [63]. Biyodegradasyon çevresel pestisit kontaminasyonunun iyileştirilmesinde uygulanan, amaca en uygun, güvenli ve ucuz bir metottur. Biyodegradasyon işleminin iki yönü mevcuttur. Bunlardan birincisi, mikroorganizmaların aktivitesi ve biyodegradasyon işleminin temel kuralları, ikincisi ise pestisitlerle kontamine olmuş çevresel maddelerin iyileştirme ve detoksifiye edilme teknikleridir. Biyodegradasyon mekanizması aerobik ve anerobik şartlar altında gerçekleşmektedir. Aerobik şartlarda, oksijen hem temel elektron alıcısı hem de temel reaksiyonların reaktantı olarak görev yaparken, anerobik şartlarda nitrat, sülfat veya karbonat gibi bileşikler alternatif elektron alıcısı olarak görev yapmaktadır. Son yıllarda rekombinant DNA alanındaki gelişmelere paralel olarak, bakteriyel ve fungal kültürlerin çeşitli bileşiklerdeki metabolizma yolları açığa kavuşturulmuş ve metabolizmada görev alan anahtar enzimler izole edilmiştir [64-68].

Organik fosforlu pestisitler dünyada en yaygın kullanılan ve toksisitesi oldukça yüksek bileşiklerdir [14]. Doğal çevrede kalıcılığı nispeten düşüktür fakat memelilere oldukça toksiktir. Ester yapısından dolayı hidroliz potansiyeli yüksektir. Genelde organik klorlu pestisitlerden daha hızlı degrade olabilmektedir. Organik fosforlu pestisitlerin topraktaki biyodegradasyonunda temel ilkeler, hidroliz, oksidasyon, alkilasyon ve dealkilasyondur. Biyodegradasyon işleminde P-O-alkil ve P-O-aril bağlarının hidrolizasyonu temel basamağı oluşturur. Bu reaksiyonu organophosphate hidrolaz enzimi katalizlemektedir [64]. Bu enzim organophosphate esterlerine etkimektedir ve Şekil 1.6.'de mekanizma gösterilmiştir.



Şekil 1.6. Organophosphate hidrolaz enziminin etki mekanizması [62].

Karışık kültürlerin kullanıldığı bir çalışmada parathionun degradasyonu incelenmiş ve p-nitrophenol ve diethyl thiophosphoric asit gibi metabolitlerin oluştuğu tespit edilmiştir [69]. Şekil 1.7.'de parathion hidrolaz enziminin etki mekanizması gösterilmiştir.



Şekil 1.7. Parathion hidrolaz enziminin etki mekanizması

Pirinç tarlasından izole edilen *Flavobacterium* türünün parathionu degrade edebildiği tespit edilmiştir [70]. Amerika'da yapılan bir çalışmada *P. diminuta*'nın parathionu karbon kaynağı olarak kullanabildiği ve degrade edebildiği ortaya çıkmıştır [71]. Aynı şekilde Hindistan topraklarından izole edilen *F. balustinum* organik fosforlu pestisitleri degrade edebildiği açıklanmıştır [72]. Bir çalışmada atık su çamurunda fenitrothionu degrade edebilen *Burkholderia* türünü tespit edilmiş ve organik fosfor hidrolaz enzimini izole edilmiştir. [73] Yine aynı şekilde atık su çamurunda chlorpyrifosunu degrade edebilen *Stenotrophomonas* ve *Sphingomonas* türleri izole edilmiş ve genetik yapısı araştırılmıştır [13, 74]. Yapılan çalışmalar göstermiştir ki, organik fosforlu pestisitler fosforik asit esterleri içermekte ve karboksilesteraz ve fosfotriesteraz enzimleri sayesinde degrade olabilmektedir [14].

Uzak Doğu'ya özgü geleneksel gıda olan kimchinin fermantasyonu sırasında organik fosforlu pestisitlerin degradasyonunu incelendiği bir araştırmada 30 mg/L chlorpyrifos ilave edilen kimchinin fermantasyonu sırasında 3. günde kalıntı oranı %83.3 azalmış iken 9. günün sonunda chlorpyrifos tamamen degrade olmuştur. Kimchi fermantasyonu esnasında izole edilen 4 laktik asit bakterisi *L. mesenteroides*, *L. brevis*, *L. plantarum*, ve *L. sakei* chlorpyrifos'u karbon ve fosfor kaynağı olarak kullanarak degrade edebilmektedir. Bu bakteriler ayrıca coumaphos, diazinon, parathion, ve methylparathion'u da degrade edebilmektedir [74].

Yedi farklı organik fosforlu pestisit (dimethoate, fenthion, methyl-parathion, monocrotophos, phorate, malathion ve trichlorphon) uygulanan sütlerden yoğurt üretiminin gerçekleştirildiği çalışmada, yoğurtlarda malathionun haricindeki diğer pestisitlerin degradasyon hızlarının yaklaşık aynı olduğu fakat malathionun degradasyon hızının daha yüksek olduğu tespit edilmiştir [15].

Öğütülmüş buğdayda bifenthrin pestisitinin stabilitesinin araştırıldığı bir çalışmada organik buğdaylar laboratuvar tipi değirmende öğütülmüş ve 0.5 ve 2.5 ppm bifenthrin ilave edilmiştir. Pestisit ilave edilen öğütülmüş buğdaylarda depolama, sterilizasyon ve fermantasyon gibi işlemlerden sonra kalıntı düzeyi incelenmiştir. 24, 48 ve 72 saat depolamadan sonra ortalama kalıntı miktarında %15-22 azalma görülmüştür. 121°C'de 15 dakika sterilize edilen öğütülmüş buğdaylarda kalıntı miktarı %17-18 civarındadır. Fermantasyon işleminde ticari ekmek mayası ve *L. plantarum* kullanılmıştır. Ticari maya fermantasyonunda kalıntı miktarı %19-20 arasında değişirken, laktik asit bakterisi fermantasyonunda kalıntı oranının %30-62 arasında değiştiği bildirilmiştir [75].

1.4. Ekşi Hamur Ekmeği

Ekmek; esas ingredient olarak buğday unu, maya, su ve tuzun belli oranlarda karıştırılıp yoğurulması, tekniğine uygun bir şekilde işlenmesi ve hamurun belli bir süre fermente ettirilip pişirilmesi ile elde edilen temel bir gıda maddesidir [75]. Geleneksel ekmek çeşitlerine son yıllarda yabancı ekmek tiplerinin de eklenmesiyle, oldukça fazla sayıda ekmek çeşidinden söz edilmeye başlanmıştır. Değişik tipte ekmek üretimi doğal olarak çok çeşitli katkı maddelerinin kullanımını da gündeme getirmiştir. Ayrıca kalitenin iyileştirilmesi için saf maya ve bakteri kültürleri kullanılarak uygulanan mayalama yöntemleri üzerinde de çalışmalar yapılmaktadır. Ekşi hamur yöntemi, geçmiş dönemlerden bu yana kullanılan bir yöntemdir. Ekşi hamurda maya ve bakteriler

birlikte faaliyet gösterdiğinden, bu uygulama doğal flora ya dayanmakta ve ekşi hamur ekmeği; uygun hacim, güçlü aroma, iyi bir ekmek içi yapısı ve uzun raf ömrüne sahip oluşu ile tercih nedeni olmaktadır. Ekşi hamurdaki hakim florada maya ve laktik asit bakterilerinin baskın olmasından yola çıkılarak, fermantasyonu kontrol etmek ve güvence altına alabilmek için, saf laktik asit bakterilerinden oluşan starter kültür kullanımına gidilmiştir. Ekşi hamurun ve laktik starterin ekmek özellikleri üzerine birçok iyileştirici etkisi olduğu tespit edilmiştir [76].

Hiç maya katılmadan kendi haline bırakılan hamur bir süre sonra değişime uğrar, içinde gaz kabarcıkları oluşur, yumuşar, kendini salar, kokusu fenalaşır. Hamurda oluşan bu değişime un, su ve havadan gelen mikroorganizmalar sebep olur ve en etkin olanları genellikle bakterilerdir. Kendiliğinden fermente olan hamur, mayaların yanında laktik ve asetik asit bakterilerini de içerdiği ve tadı ekşi olduğu için bu hamura “ekşi hamur” denilmektedir [77].

Ekşi hamur yöntemi, ülkemizde geçmiş dönemlerde yaygın olarak uygulanmış bir yöntemdir. Bu yöntemde, ilk kez üretime başlarken, una Beyaz peynir, yoğurt gibi içinde laktik asit bakterileri bulunan maddeler katılarak, küçük bir parça hamur hazırlanmış ve bu ılık bir yere konularak ekşimesi beklenmiştir. Bir başka şekilde ise az miktarda un ile küçük bir parça hamur hazırlanarak, kanaviçe bir torbaya konulup, hamur hanede bir yere asılarak ekşimeye bırakılmıştır. Kanaviçe torbanın gözeneklerinden kabarmaya başlayan hamurun hazır olduğu kabul edilip, bu hamurlar asıl hamur için aşılama materyali olarak kullanılmıştır. Daha sonraki üretimlerde ise bir gün önceki hamurdan bir miktar ayrılarak, bir sonraki hamurun hazırlanması ile işlem sürdürülmüştür [78].

Ekşi hamur yönteminin esası; normal kültür mayalarının yanında havadan ve kullanılan hamur unsurlarından gelen yabancı mayaların, laktik, asetik ve sitrik asit bakterilerinin faaliyet gösterdiği bir hamur parçasını, bir sonraki hamurda maya olarak kullanmaktır [76].

Günümüzde, hamur hazırlamada kullanılan ekmek mayası miktarının %2-3'den %5-6'a çıkartılması, ekşi hamur kullanımından tümüyle vazgeçilmesi ve fermantasyon sürelerinin en aza indirilmesi sonucunda, alışılmış ekmek aromasından uzak, sünger yapısında ve kek benzeri ürünler tüketime sunulmaktadır. Oysa ekmeğin zengin bir aromaya sahip olması için, yeterli sürede bir fermantasyona ihtiyaç vardır. Bu nedenle giderek saf maya ya da starter kültür kullanımı yoluna gidilmiştir. Ekşi hamur

teknikinden esinlenerek, bazı ülkelerde laktik starter uygulaması ağırlık kazanmaya başlamış ve fermantasyonu kontrol etmek ve güvence altına alabilmek için saf laktik asit bakterilerinden oluşan starter kültür kullanımı üzerinde durulmuştur [79].

Starter kültür, basit bir tanım ile “kontrollü koşullarda standart kalitede ürün elde etmek için gıda sanayinde kullanılan mikroorganizmalardır”. Bu tarif altında yine basit olarak “yoğurt mayası, ekmek mayası, şarap mayası” starter kültürdür [80].

Ekmek hamuru fermantasyonunda aktif olan laktik asit üretici bakterilerden *Lacobacillus*, *Streptococcus*, *Pediococcus* ve *Leuconostoc* gibi türler çeşitli araştırmacılar tarafından izole edilmiş ve zamanla çeşitli tip ekmeklerdeki ürün gelişimini sağlayan kuru-donmuş formda ticari kültür preparatları üretimine geçilmiştir [81]. Bunlardan *L. plantarum*, *L. brevis*, *L. sakei* ve *L.buchneri* starter kültürlerine ait teknik bilgiler Tablo 1.1’de özetlenmiştir.

Tablo 1.1. Starter kültürlerine ait teknik bilgiler [81].

Bakteri	<i>L. brevis</i>	<i>L. plantarum</i>	<i>L. sakei</i>	<i>L. buchneri</i>
Sıcaklık				
Minimum	10 °C	10 °C	10 °C	10 °C
Optimum	37 °C	37 °C	37 °C	37 °C
Maksimum	45 °C	45 °C	45 °C	45 °C
pH aralığı	3.6-7.0	3.6-7.0	3.6-7.0	3.6-7.0
Tuz % 2.5	Hafif inhibisyon	Hafif inhibisyon	Hafif inhibisyon	Hafif inhibisyon
% 5	Güçlü inhibisyon	Güçlü inhibisyon	Güçlü inhibisyon	Güçlü inhibisyon
Maya	İnhibisyon yok	İnhibisyon yok	İnhibisyon yok	İnhibisyon yok
Fermantasyon	Heterofermantatif	Homofermantatif	Homofermantatif	Heterofermantatif
Glukoz	+	+	+	+
Fruktoz	+	+	+	+
Maltoz	+	-	+	+
Laktoz	-	-	+	-
Sakarov	-	-	+	-
Niştasta	-	-	-	-
Ana dönüşüm Ürünleri	DL-laktik asit,	DL-laktik asit,	DL-laktik asit	DL-laktik asit,

L. brevis : 14×10^8 kob/ml,

L. plantarum : 16×10^8 kob/ml

L. sakei : 10×10^6 kob/ml

L. buchneri : 28×10^7 kob/ml

L. brevis: Her çeşit ekmek üretiminde kullanılan “heterofermantatif” yani fermantasyon sonucunda laktik asitin yanında asetik asit, etanol ve diğer aromatik bileşikler üreten bir cinstir. Asetik asit oluşumu aynı zamanda bu kültüre koruyucu özellik vermektedir [79].

L. plantarum: Yumuşak fakat hafif ekşimsi tat arzulanan ekmek çeşitleri için uygundur. Hızlı asitlenme ile ekmekte iyi bir tekstür oluşturur. Bu kültürde çeşitli bilimsel ve ticari kuruluşlarda yapılan denemelerle, Türk tipi ekmekçilikte, Türk ağız tadına uygun tat ve aromayı sağladığı görülmüştür [81].

2. BÖLÜM

MATERYAL ve METOT

2.1. Materyal

Çalışmada daha önce pestisit uygulanmadığı bilinen ekmeklik beyaz ve kırmızı buğday çeşitleri (Bezostaja ve Gerek 79) kullanılmıştır. Buğdaylar Kayseri’de faaliyet gösteren Senedebir Değirmencilik A.Ş. ve Bilenler Un Fabrikası’ndan temin edilmiştir. Ekmek yapmak üzere iki buğdaydan paçal yapılmıştır. Paçalda %80 oranında Bezostaja, %20 oranında Gerek 79 kullanılmıştır. Buğdaylar laboratuvar tipi valsli değirmende (E-112, Yücebaş Makine, Türkiye) öğütülerek tam buğday unu elde edilmiştir.

Kalıntı analizlerinde kullanılan malathion, chlorpyriphos ve pirimiphos methyl pestisit standartları Dr. Ehrenstorfer GmbH (Almanya) firmasından sağlanmıştır. Buğdayların ilaçlanmasında kullanılan pestisitlerden malathion (Gold Mlathion 65 EC) ile pirimiphos methyl (Activizm 50 EC) Safa Tarım, Konya ve chlorpyriphos (Megaban 25 W) ise Doğal Kimya, İstanbul firmalarından temin edilmiştir.

Buğday tarımının yoğun yapıldığı bölgelerde organik fosforlu pestisit kullanımının araştırılması amacı ile Adana, Aksaray, Batman, Çorum, Karaman, Kayseri, Konya, Kahramanmaraş, Mardin, Polatlı (Ankara), Şanlıurfa ve Yozgat illerinden 2013 yılı Temmuz ve Ağustos aylarında hasat döneminde tarlalardan direk olarak 72 adet ekmeklik buğday örneği temin edilmiştir.

Ülke genelinde piyasada satışa sunulan tam buğday ekmeklerindeki organik fosforlu pestisit kalıntısını incelemek üzere Adana, Ankara, Antalya, Aydın, Çanakkale, Diyarbakır, İstanbul, İzmir, Kayseri, Konya ve Trabzon illerinden 73 adet tam buğday ekmeği temin edilmiştir.

Çalışmada kullanılacak ticari ekmek mayası *S. cerevisiae* piyasadan temin edilmiştir. Starter kültürler *L. plantarum* (NRRL-B-4496), *L. brevis*, *L. sakei* ve *L. buchneri* (NRRL-B-1837) Anadolu Üniversitesi, Fen Fakültesi, Biyoloji bölümünden temin

edilmiştir. Kùltürler aktifleştirilene kadar -85°C 'de %15 gliserol içeren tùplerde saklanmıştır.

2.2. Metot

2.2.1 Buğday ilaçlama ve depolama

Buğdayların depolanmasında kullanılmak üzere 35 x 35 x 35 cm boyutlarında iç yüzeyi galvanizli sac, dış yüzeyi ahşap malzemeden imal 3 adet kabin yaptırılmıştır. Depoların yüzey alanı 0.73 m^2 olarak hesaplanmıştır.

Gıda ve Tarım Bakanlığı'nın kimyasal mùcadele talimatlarına uygun şekilde ve dozda ilaçlama yapılmıştır [82].

- Malathion 500 g/L (200 mL/100 m^2) yüzey alanına göre hesaplanarak 1.4 mL malathion 0.73 m^2 depo yüzeyine el pulverizatörü yardımıyla uygulanmıştır.
- Pirimiphos-methyl 650 g/L (300 mL/100 m^2) yüzey alanına göre hesaplanarak 2.1 mL pirimiphos-methyl 0.73 m^2 depo yüzeyine el pulverizatörü yardımıyla uygulanmıştır.
- Chlorpyrifos %25 direk ürüne katma şeklinde (200g/100 kg tohum) 10 g chlorpyrifos 20 kg buğdaya katılarak karıştırılmıştır.

Depo pestisidi olarak kullanılan malathion ve primiphos-methyl uygulanan buğdaylar 14 gün, chlorpyrifos uygulanan buğdaylar ise 24 saat depolanmıştır.

2.2.2. Tam buğday ununda rutubet, kül, gluten ve gluten indeks

Rutubet miktarı AACC Metod 44-19.01, kül miktarı AACC Metod 08-01.01 ile gluten ve gluten indeks değerleri AACC Metot 38-12.02'e göre belirlenmiştır [85].

2.2.3. Laktik asit bakterilerinin (LAB) aktifleştirilmesi

LAB'ni aktifleştirmek için -80°C 'de %20 gliserol içinde muhafaza edilen kùltürler MRS brotha aşılanmış ve 30°C 'de 48 saat etùvde (FN 032, Nùve, Tùrkiye) inkùbe edilmiştir. Inkùbasyon sonunda kùltürler steril MRS broth'a tekrar aşılanmış ve 30°C 'de 24 saat inkùbe edilmiştir. Inkùbasyon sonunda taze kùltür içeren tùpler 10000 rpm de 5 dakika santrifùj (Universal 320, Hettich, Almanya) edilmiştir. Santrifùj işlemi sonunda tùpler içerisindeki süpernatant kısmı dikkatlice uzaklaştırılmış ve pelet kısmı %0.85 fizyolojik tuzlu su çözeltisi ile homojenize edilmiştir. LAB kùltürleri MRS agar besiyerine yayma yöntemine göre ekilerek sayımları yapılmıştır.

2.2.4. Ekşi hamur yöntemi ile tam buğday ekmeği üretimi

Tam buğday ekmekleri Anjum et al. [86] ve Palacios et al. [87] uyguladıkları metot modifiye edilerek üretilmiştir. Tam buğday unu (150 g) ve un esasına göre % 65 su, % 1.5 tuz ve % 2 oranında ticari maya veya laktik asit bakterileri ilave edilmiştir. Hamur, mikserde (5 KSM 45, Kitchen Aid, ABD) 12 dakika sabit 3 devirde yoğrulmuştur. 37°C’de 3 saat fermente edilen (PFD 9, Özköseoglu, Türkiye) hamurlar, 200 °C’de 25 dakika fırınlanarak (XF 195, Unox, İtalya) elde edilen ekmekler oda sıcaklığında 1 saat soğumaya bırakılmıştır. Tablo 2.1.’de ekmek formülasyonları verilmiştir.

Tablo 2.1. Ekşi hamur yöntemi ile starter kültür kullanılarak hazırlanan tam buğday ekmeği formülasyonları

Ekmek	<i>L. plantarum</i>	<i>L. brevis</i>	<i>L. sakei</i>	<i>L. buchneri</i>	<i>S. cerevisiae</i>
Kontrol					3
Tek starter içeren tam buğday ekmekleri (kod 100)					
101	3				
102		3			
103			3		
104				3	
İki starter içeren tam buğday ekmekleri (kod 200)					
201	1.5				1.5
202		1.5			1.5
203			1.5		1.5
204				1.5	1.5
Üç starter içeren tam buğday ekmekleri (kod 300)					
301	1	1			1
302	1		1		1
303	1			1	1
304		1	1		1
305		1		1	1
306			1	1	1
Dört starter içeren tam buğday ekmekleri (kod 400)					
401	0.75	0.75	0.75		0.75
402	0.75		0.75	0.75	0.75
403		0.75	0.75	0.75	0.75
404	0.75	0.75		0.75	0.75
Beş starter içeren tam buğday ekmekleri (kod 500)					
501	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6

L. brevis : $14 \cdot 10^8$ kob/ml

L. plantarum : $16 \cdot 10^8$ kob/ml

L. sakei : $10 \cdot 10^6$ kob/ml

L. buchneri : $28 \cdot 10^7$ kob/ml

2.2.5. Tam buğday ekmeğinde yapılan analizler

2.2.5.1. Hacim

Ekmekte hacim ölçümü kolza tohumu ile yer değiştirme esasına dayanan ekmek hacim ölçüm cihazı (EH 550, Şimşek Laborteknik, Türkiye) ile yapılmıştır. Cihaz 375 mL ve 500 mL standart hacimli kaplar ile kalibre edilmiş ve tam buğday ekmeğinde hacim AACC Metot 10-05.01'e göre belirlenmiştir [88] .

2.2.5.2. Renk

Ekmek kabuğu ve ekmek içi renk değerleri otomatik renk tayin cihazı (CR-400, Konica-Minolta, Japonya) ile belirlenmiştir. Ekmeklerin L^* , a^* ve b^* renk değerleri, cihaz standart kalibrasyon plağı ile kalibre edildikten sonra doğrudan ölçüm aparatı kullanılarak kaydedilmiştir.

2.2.5.3. Tekstür

Ekmek içi tekstürel özellikleri tekstür analiz cihazı (TA-XT Plus, Stable Micro System, Surrey, İngiltere) ile belirlenmiştir. Ekmeklerin sertlik, elastikiyet, yapışkanlık ve çiğnenebilirlik değerleri saptanmıştır. 1.25 cm kalınlığında üst üste konan iki dilim ekmek, orta noktalarından kalınlıklarının %40'ı kadar iki defa sıkıştırılmıştır. Analizde 50 mm çapında silindirik prob, 5 kg yükleme ağırlıkla kullanılmıştır ve iki sıkıştırma arasında 5 saniye beklenmiştir. Test öncesi hız 1.0 mm/s, test hızı 1.7 mm/s ve test sonrası hız ise 10.0 mm/s olarak AACC Metot 74-09.01'e göre belirlenmiştir [89].

2.2.6. Çoklu kalıntı pestisit analiz yöntemi

Çalışmada kullanılan metot halen Gıda ve Tarım Bakanlığı, İl Kontrol laboratuvarlarında uygulanan doğrulanmış (valide edilmiş) ve rutin olarak kullanılan metottur. Örneklerin hazırlanması ve ekstraksiyonunda Hollanda metodu olarak bilinen Hollanda'da ilgili bakanlıkça tavsiye edilen metot kullanılmıştır [90, 91]. Çoklu kalıntı analizlerinde uygulanan genel aşamalar şunlardır:

- Örnek hazırlama
- Ekstraksiyon
- Gaz kromatografik tanımlama (GC-NPD)
- Doğrulama (GC-MS)

Bu yöntem deneme örneklerine uygulanmadan önce doğrusallık, seçicilik, tespit limiti, ölçüm limiti, geri kazanım çalışmaları ile metod validasyonu yapılarak kullanılan örneklerle uygunluğu test edilmiştir [9].

2.2.6.1. Örnek hazırlama ve ekstraksiyon

Öğütülmüş buğday ve ekmek numuneleri 25 g üzerine 50 mL aseton ve 50 mL diklor metan ilave edilerek, 2 saat çalkalamadan sonra ekstraktlar 5 g susuz sodyum sülfattan süzülerek 250 mL'lik balona alınmıştır. Daha sonra rotari evaporatör (RV 10, IKA, Almanya) vasıtasıyla aseton ve diklormetan uzaklaştırılmıştır. Hacmi asetonla 5 mL'ye tamamlanan örnekler PTFE filtreden (0.45µm) süzülerek viallere alınmıştır. Örnekler yağ içermediği için temizleme işlemi yada istenmeyen bileşiklerden arındırma (clean-up) yapılmaksızın viallerle direkt enjeksiyon yapılmıştır [91].

2.2.6.2. Pestisit standartlarının stok ve ara stok çözeltilerinin hazırlanması

Chlorpyriphos (0.1022 g) tartılarak hacmi asetonla 100 mL'ye tamamlanmış ve 1022 ppm ana stok çözelti hazırlanmıştır. Malathion (0.0368 g) tartılarak hacmi asetonla 100 mL'ye tamamlanmış ve 368 ppm'lik ana stok hazırlanmıştır. Pirimiphos methyl (0.1075 g) tartılarak hacmi asetonla 100 mL'ye tamamlanmış ve 1075 ppm'lik ana stok çözeltisi hazırlanmıştır. Bütün ana stoklar seyreltilerek 102.2 ppm chlorpyriphos, 36.8 ppm malathion ve 107.5 ppm pirimiphos methyl olarak ara stok çözeltileri hazırlanmıştır.

2.2.6.3. Tanımlama ve doğrulama

Bütün örneklerde pestisitlerin nicel ve nitel analizi GC/NPD ile gerçekleştirilmiş ve tanımlanan pestisitlerin doğrulanması için GC/MS kullanılmıştır.

Çalışmada split/splitless (ayırmasız) enjeksiyon bloğu, NPD ve MS dedektörü bulunan otomatik enjektörlü GC kullanılmıştır. GC-MS ve GC-NPD için taşıyıcı olarak yüksek saflıkta helyum, dedektör gazı olarak (make up) azot, yüksek saflıkta kuru hava, yüksek saflıkta hidrojen gazı kullanılmıştır. GC-MS ve GC-NPD çalışma koşulları Tablo 2.2 ve Tablo 2.3'de verilmiştir.

Tablo 2.2. GC-MS çalışma koşulları

Cihaz	Agilent 7890
Dedektör	MS
Kolon	DB 5 MS (30m x 0.25 mm iç çap x 0.25µm film kalınlığı)
Enjeksiyon	Splitless
Sıcaklık programı	Başlangıç sıcaklığı 70°C’de 2 dakika bekleme, 40°C/dak artışla 150°C, 9°C/dak artışla 200°C, 24°C/dak artışla 280°C’ye çıkış ve 10 dakika bekleme.
Dedektör sıcaklığı	300°C
Enjektör sıcaklığı	250°C
Taşıyıcı gaz	Helyum
Taşıyıcı gaz akış hızı	1 mL/dak
Enjeksiyon hacmi	1 µL

Tablo 2.3. GC-NPD çalışma koşulları

Cihaz	Agilent 7890
Dedektör	NPD
Kolon	DB 5 MS (30m x 0.25 mm iç çap x 0.25µm film kalınlığı)
Enjeksiyon	Splitless
Sıcaklık programı	Başlangıç sıcaklığı 70°C’de 2 dakika bekleme, 40°C/dak artışla 150°C, 9°C/dak artışla 200°C, 24°C/dak artışla 280°C’ye çıkış ve 10 dakika bekleme.
Dedektör sıcaklığı	300°C
Enjektör sıcaklığı (inlet)	250°C
Taşıyıcı gaz	Helyum
Dedektör gazları	Helyum (make up) 60 mL/dak hidrojen 3 mL/dak kuru hava 60 mL/dak
Taşıyıcı gaz akış hızı	1 mL/dak
Enjeksiyon hacmi	1 µL

Örnekler splitless modda cihaza enjekte edilmiştir. Örnekleri takiben aktif maddelere ait standartlar da kolona verilerek alıkonma zamanlarındaki (retention time) kayma ve uzun çalışma periyodu boyunca meydana gelebilecek değişiklikler de kontrol altına alınmıştır [7].

2.2.6.4. Tespit limiti (Limit of Detection, LOD)

Tespit limiti örnekte ölçülebilen fakat kesin olarak miktarı belirlenemeyen en düşük miktardır. Örneğin sinyal olarak okunabildiği en düşük derişimdir. Tespit limiti genellikle sinyal/gürültü oranının 3 katı olarak alınır [92]. Buna göre kör örnek 10 kere ölçülmüş ve sonuçların standart sapması hesaplanarak standart sapmanın 3 katı tespit limiti olarak belirlenmiştir.

2.2.6.5. Ölçüm limiti (Limit of Quantitation, LOQ)

Ölçüm limiti kabul edilebilir doğrulukta ve tekrarlanabilirlikte ölçülebilen en düşük derişimdir [92]. Tespit limitinde ölçülen kör örnek sonuçlarının standart sapmasının 10 katı hesaplanarak ölçüm limiti belirlenmiştir.

2.2.6.6. Geri kazanım

Uluslararası kuruluşların tavsiyesi geri kazanım çalışmasının 3 veya 5 farklı fortifikasyon (standart ilavesi, zenginleştirme) seviyesinde yapılması gerektiği yönündedir. Bu çalışmada 3 farklı fortifikasyon seviyesi kullanılmıştır. Örneklerde maksimum kalıntı limiti, maksimum kalıntı limitinin yarısı ve iki katı seviyesinde zenginleştirme yapılarak geri kazanım oranları belirlenmiştir [7]. Geri kazanım yüzdeleri şu eşitliğe göre hesaplanmıştır:

$$\text{Geri kazanım (\%)} = (C1/C2) \times 100$$

C1: Standart madde ilave edilmiş örnekte saptanan derişim

C2: İlave edilen standart derişimi

2.2.6.7. Pestisit konsantrasyonlarının hesaplanması

Hesaplama için kalibrasyon yöntemi ile doğrusal regresyon eğrileri çizilmiş ve korelasyon değerleri çalışma için uygun bulunmuştur. Doğrusallığı ve örneklerdeki miktarları belirlemek amacıyla 3 pestisit için 5 noktalı kalibrasyon grafikleri çizilmiş ve korelasyon katsayıları chlorpyrifos için 0.996, malathion için 0.996 ve pirimiphos methyl için 0.999 bulunmuştur. 25 g örnek 5 mL'ye seyreltilmiş ve örnek viallere alınarak 1 µL enjeksiyon yapılmıştır. Örneğe ait kromatogram pik alanları, korelasyon doğrusundan çıkarılan formülle hesaplanmıştır. Buradan çıkan miktarı X mg/L olarak ifade edersek 25 g örnekteki miktar şu şekilde hesaplanmıştır:

$$X \text{ mg/L} \times 5 \text{ mL} = 25 \text{ g} \times V_2$$

$$5 \times 10^{-3} \times X \text{ mg} = 25 \text{ g} \times V_2$$

$$V_2 = (5 \times 10^{-3} \text{ mg} \times X) / 0.025 \text{ kg}$$

Buradan elde edilen V2 değeri 25 g örnekteki mg/kg cinsinden kalıntı miktarıdır.

2.2.7. İstatistiksel analizler

Deneylerde elde edilen analiz sonuçlarının istatistiksel değerlendirmesi SPSS 17.0.1 paket programı (SPSS Inc., Chicago, Illinois, US) kullanılarak yapılmıştır [61]. Tekli ve çoklu varyans analizine tabi tutulan veri ortalamaları arasındaki fark $p < 0.05$ anlamlılık düzeyinde Tukey çoklu karşılaştırma testi yapılarak belirlenmiştir.

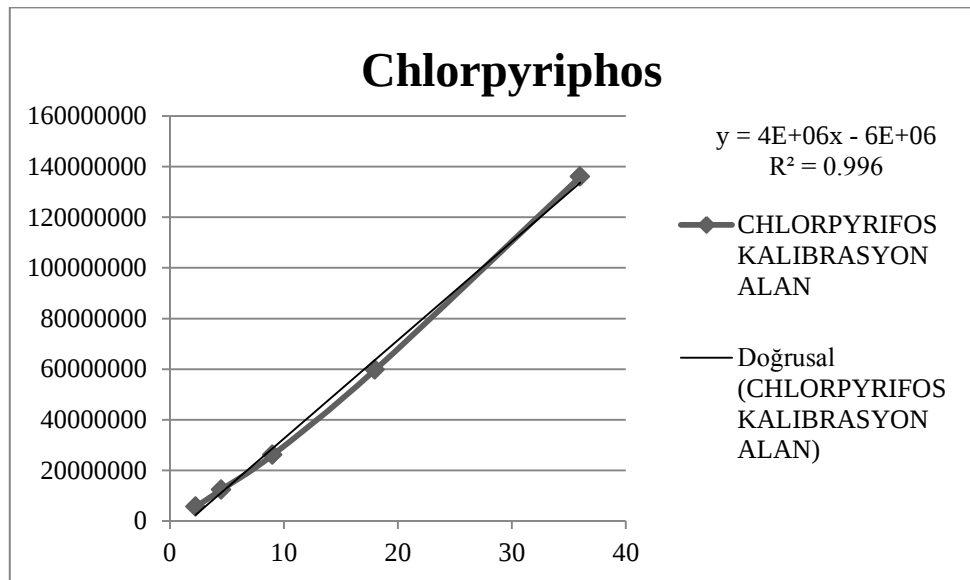
3. BÖLÜM

SONUÇLAR

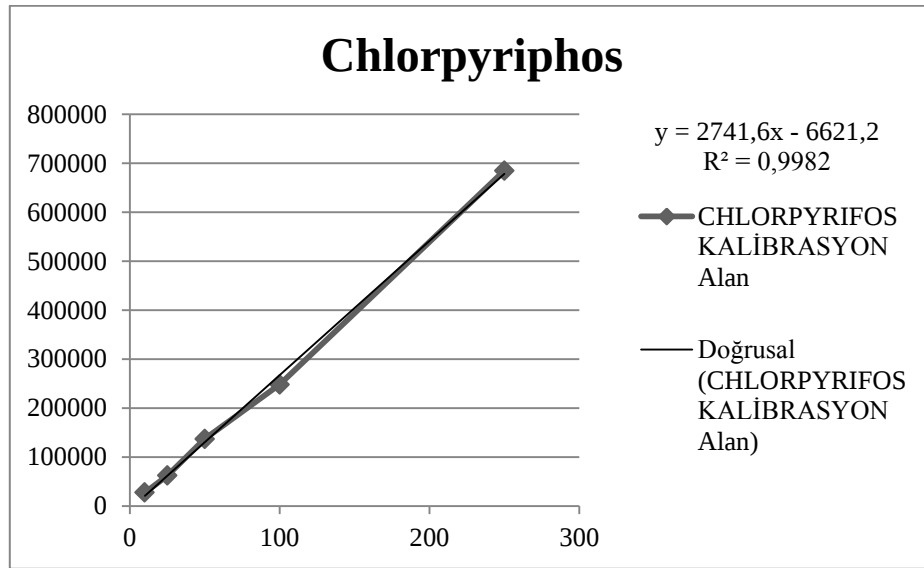
3.1. Metot validasyonu çalışmaları

3.1.1. Doğrusallık

Araştırmada kullanılan pestisitlerden chlorpyrifos için iki kalibrasyon grafiği kullanılmıştır. Birinci kalibrasyon grafiği 36, 18, 9, 4.5 ve 2.25 ppm konsantrasyon aralığını içermekte olup tam buğday ekmekleri için, ikinci kalibrasyon grafiği ise 250, 100, 50, 25 ve 10 ppb konsantrasyon aralığında çizilmiş olup buğday ve tam buğday ekmeği numunelerinin analizinde kullanılmıştır. Böylece düşük ve yüksek konsantrasyonlarda ölçüm hassasiyetini artırmak amaçlanmıştır. İkinci kalibrasyon grafiğinde seçilen konsantrasyonlar chlorpyrifosun MRL değeri olan 0.05 mg/kg'ı kapsayacak şekilde düzenlenmiştir. Şekil 3.1. ve 3.2.'de yüksek ve düşük konsantrasyondaki chlorpyrifos kalibrasyon grafikleri verilmiştir. Chlorpyrifosa ait kromatogramlar ise Ek 1., Ek 2. ve Ek 3.'de verilmiştir.

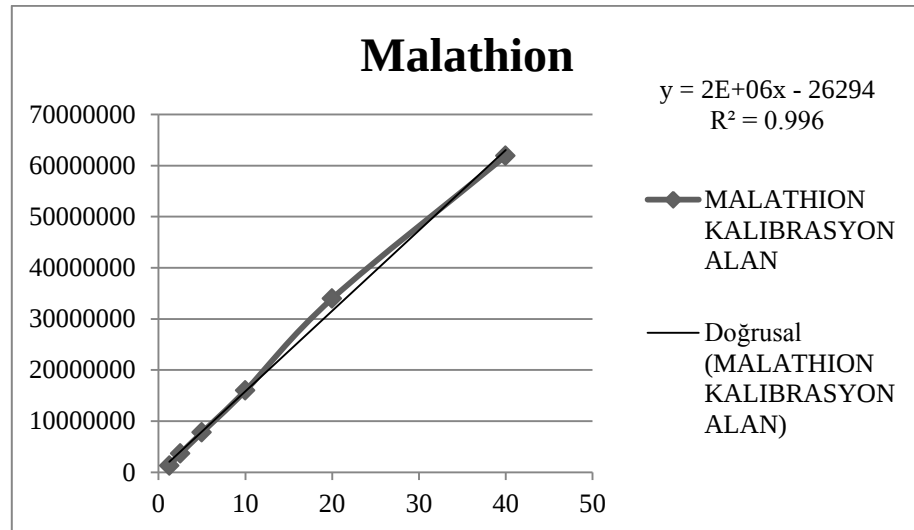


Şekil 3.1. Yüksek konsantrasyondaki chlorpyrifos kalibrasyon grafiği



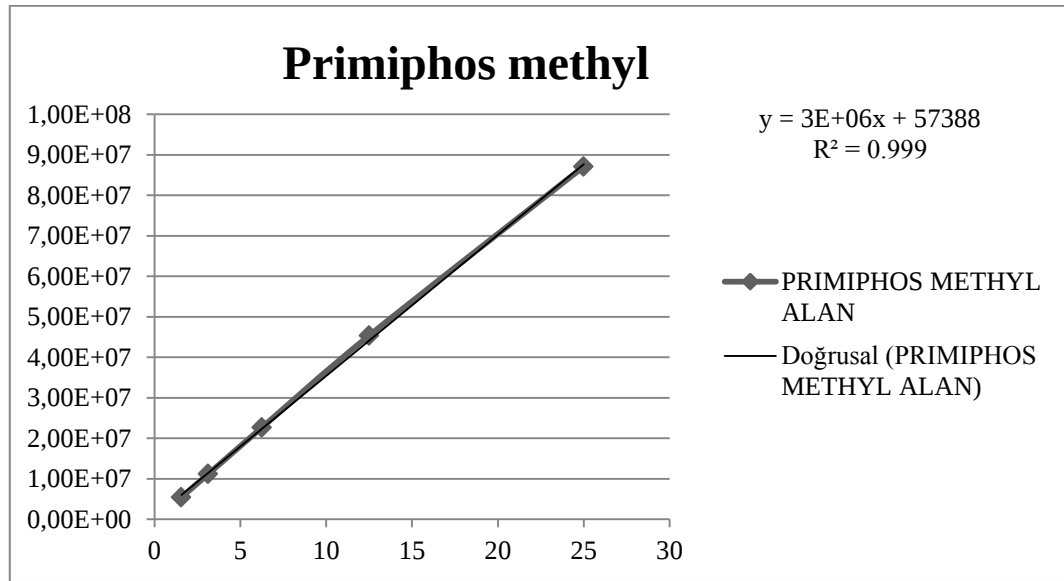
Şekil 3.2. Düşük konsantrasyondaki chlorpyrifos kalibrasyon grafiği

Malathion kalibrasyon çalışmalarında 40, 20, 10, 5 ve 2.5 ppm konsantrasyon aralığında çalışılmıştır (Şekil 3.3). Malathion'a ait kromatogramlar Ek 4. Ek 5. ve Ek 6.'da verilmiştir.



Şekil 3.3. Malathion kalibrasyon grafiği

Pirimiphos methyl kalibrasyon çalışmalarında 25, 12.5, 6.25, 3.125 ve 1.5625 ppm konsantrasyonları kullanılmıştır (Şekil 3.4). Pirimiphos methyl'e ait kromatogramlar Ek 7, Ek 8 ve Ek 9'da verilmiştir.



Şekil 3.4. Pirimiphos methyl kalibrasyon grafiği

3.1.2. Geri kazanım

Geri kazanım çalışmalarında yasal MRL değerleri kullanılmıştır. Pestisit içermediği tespit edilen (Ek 10) buğday örneğine $\frac{1}{2}$ MRL, MRL ve 2xMRL oranlarında standart chlorpyriphos, malatihon ve pirimiphos methyl uygulanarak enjeksiyon yapılmış ve geri kazanım oranları belirlenmiştir (Tablo 3.1). Geri alım limitleri AB SANCO dökümanlarında belirtilen %70-120 sınırları arasında bulunmuştur [93].

Tablo 3.1. Geri kazanım oranları

Pestisit	Fortifikasyon seviyesi (mg/kg)	Geri kazanım (%)
Chlorpyriphos	$\frac{1}{2}$ MRL	98.79
	MRL	84.64
	2x MRL	88.81
Malathion	$\frac{1}{2}$ MRL	77.27
	MRL	91.71
	2x MRL	100.60
Pirimiphos methyl	$\frac{1}{2}$ MRL	84.91
	MRL	84.61
	2x MRL	75.39

3.1.3. Tespit ve ölçüm limitleri

Standart çözeltiler kullanılarak chlorpyrifos için 10 ppb, malathion ve pirimiphos emthyl için 50 ppb'lik konsantrasyonlarda 6 defa enjeksiyon yapılmış ve tespit edilen sonuçların standart sapma değerlerinin 3 katı tespit limiti, 10 katı ölçüm limiti olarak belirlenmiştir (Tablo 3.2).

Tablo 3.2. Pestisitlere ait tespit ve ölçüm limitleri

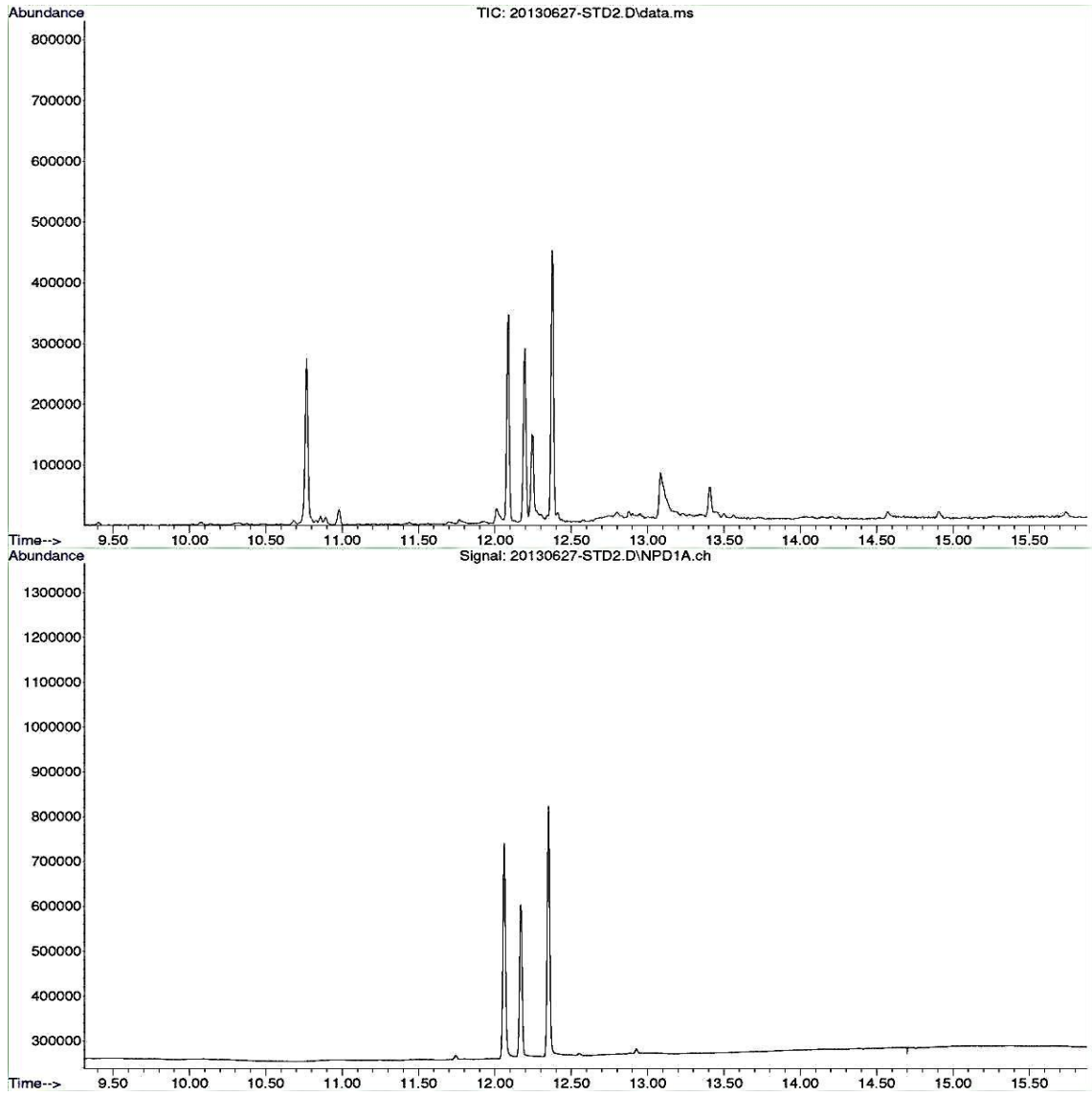
	Chlorpyrifos (10 ppb)	Malathion (50 ppb)	Pirimiphos methyl (50 ppb)
1.ölçüm	9.01	45.98	44.76
2.ölçüm	8.76	46.76	45.64
3.ölçüm	8.86	43.87	47.32
4.ölçüm	8.94	47.27	46.85
5.ölçüm	8.92	46.71	44.53
6.ölçüm	9.02	48.56	47.39
Standart sapma	0.09	1,42	1,17
Tespit limiti	0.267	4.265	3.503
Ölçüm limiti	0.9	14.42	11.7

3.1.4. Sonuçların doğrulanması

Aranan pestisitlerin alıkonma süreleri Tablo 3.3.'te verilmiştir. Çalışma kapsamında GC-NPD'de belirlenen pikler GC-MS'de doğrulanarak cihaz kütüphanesinde kayıtlı bileşiklerle karşılaştırılmış, bu piklere ait kromatogramlar Şekil 3.5.'da verilmiştir.

Tablo 3.3. Pestisitlerin alıkonma süreleri

	Chlorpyrifos (dak.)	Malathion (dak.)	Pirimiphosmethyl (dak.)
Alıkonma süreleri	12.350	12.169	12.059



Şekil 3.5. Pestisitlere ait kromatogram

3.2. Genel tarama sonuçları

3.2.1. Buğdaylarda pestisit kalıntı miktarları

Türkiye'nin 11 farklı ilinden temin edilen kırmızı ve beyaz kültür ekmeklik buğdaylardaki chlorpyrifos, malathion ve pirimiphos methyl kalıntı miktarları Tablo 3.4.'de verilmiştir.

Tablo 3.4. Buğdayların pestisit kalıntı miktarları.

	Chlorpyrifos (mg/kg)	Malathion (mg/kg)	Primiphos-methyl (mg/kg)
Adana Beyaz	nd	nd	nd
Adana Kırmızı	nd	nd	nd
Aksaray Beyaz	nd	nd	nd
Aksaray Kırmızı	0.0563	nd	nd
Aksaray Kırmızı	nd	nd	nd
Batman Beyaz	nd	nd	nd
Batman Kırmızı	nd	nd	nd
Çorum Beyaz	nd	0.214	nd
Çorum Beyaz	nd	nd	nd
Çorum Beyaz	nd	nd	nd
Çorum Kırmızı	nd	nd	nd
Çorum Kırmızı	nd	4.818	nd
Çorum Kırmızı	0.232	nd	nd
Karaman Beyaz	nd	nd	nd
Karaman Beyaz	nd	nd	nd
Karaman Beyaz	nd	nd	nd
Karaman Beyaz	nd	nd	nd
Karaman Kırmızı	nd	nd	nd
Karaman Kırmızı	nd	nd	nd
Kayseri Beyaz	nd	nd	nd
Kayseri Beyaz	nd	nd	nd
Kayseri Beyaz	nd	nd	nd
Kayseri Beyaz	nd	nd	nd
Kayseri Beyaz	nd	nd	nd
Kayseri Kırmızı	nd	nd	nd

Tablo 3.4. Buğdayların pestisit kalıntı miktarları devamı

Kayseri Kırmızı	nd	nd	nd
Kayseri Kırmızı	nd	nd	nd
Kayseri Kırmızı	nd	nd	nd
Kayseri Kırmızı	nd	nd	nd
Konya Beyaz	nd	nd	nd
Konya Beyaz	nd	nd	nd
Konya Beyaz	nd	nd	nd
Konya Kırmızı	nd	nd	nd
Konya Kırmızı	nd	nd	nd
Konya Kırmızı	nd	nd	nd
Kahramanmaraş Beyaz	nd	nd	nd
Kahramanmaraş Beyaz	nd	nd	nd
Kahramanmaraş Beyaz	nd	nd	nd
Kahramanmaraş Kırmızı	nd	nd	nd
Kahramanmaraş Kırmızı	nd	nd	nd
Mardin Beyaz	nd	nd	nd
Mardin Beyaz	nd	nd	nd
Mardin Kırmızı	nd	nd	nd
Mardin Kırmızı	nd	nd	nd
Polatlı Beyaz	nd	nd	nd
Polatlı Beyaz	nd	nd	nd
Polatlı Beyaz	nd	nd	nd
Polatlı Beyaz	nd	nd	nd
Polatlı Beyaz	nd	nd	nd
Polatlı Kırmızı	nd	nd	nd
Polatlı Kırmızı	0.023	nd	nd

Tablo 3.4. Buğdayların pestisit kalıntı miktarları devamı

Polatlı Kırmızı	0.112	nd	nd
Polatlı Kırmızı	nd	nd	nd
Polatlı Kırmızı	0.096	nd	nd
Şanlıurfa Beyaz	1.573	11.655	0.264
Şanlıurfa Beyaz	1.756	1.255	nd
Şanlıurfa Beyaz	0.824	nd	nd
Yozgat Beyaz	nd	nd	nd
Yozgat Beyaz	nd	nd	nd
Yozgat Kırmızı	1.479	nd	nd
Yozgat Kırmızı	nd	4.927	nd
Yozgat Kırmızı	1.695	nd	nd

nd: Ölçüm limitinin altında

Buğday da MRL değerleri: Chlorpyrifos 0.05 mg/kg ; Malathion 8 mg/kg ; Primiphos-methyl 5.0 mg/kg

Pestisit kalıntısı tespit edilen örneklerle ait kromatogramlar Ek 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21 ve 22’de verilmiştir.

3.2.2. Tam buğday ekmeklerinde pestisit kalıntı miktarları

Türkiyenin 11 farklı ilinden temin edilen 45 adet tam buğday ekmeği numunesine ait chlorpyrifos, malathion ve pirimiphos methyl pestisitlerinin kalıntı miktarları Tablo 3.5.’de verilmiştir.

Tablo 3.5. Tam buğday ekmeklerinde kalıntı miktarları

Numune adı	Chlorpyrifos (mg/kg)	Malathion (mg/kg)	Pirimiphos methyl (mg/kg)
Adana -1	1.350	0.977	0.524
Adana -2	0.508	0.372	2.00
Adana -3	0.412	0.973	nd
Adana -4	1.213	5.062	4.357

Tablo 3.5. Tam buğday ekmeklerinde kalıntı miktarları devamı

Ankara -1	nd	nd	nd
Ankara -2	nd	nd	nd
Ankara -3	0.109	nd	nd
Ankara -4	0.181	0.162	nd
Ankara -5	0.127	0.221	nd
Antalya -1	0.042	nd	nd
Antalya -2	0.107	nd	nd
Antalya -3	0.157	nd	nd
Aydın -1	nd	nd	nd
Aydın -2	0.147	nd	nd
Çanakkale -1	0.181	nd	nd
Çanakkale -2	0.241	nd	nd
Çanakkale -3	nd	nd	nd
Çanakkale -4	0.240	nd	nd
Diyarbakır -1	nd	nd	nd
Diyarbakır -2	nd	nd	nd
Diyarbakır -3	nd	nd	nd
Diyarbakır -4	nd	nd	4.692
Diyarbakır -5	nd	nd	nd
İstanbul -1	1.052	nd	nd
İstanbul -2	nd	nd	nd
İstanbul -3	0.519	5.633	nd
İstanbul -4	1.990	11.194	2.019
İstanbul -5	nd	nd	nd
İzmir -1	nd	nd	0.439
İzmir -2	nd	nd	0.641
İzmir -3	0.432	3.753	0.775

Tablo 3.5. Tam buğday ekmeklerinde kalıntı miktarları devamı

İzmir -4	0.112	nd	nd
İzmir -5	nd	2.129	nd
Kayseri -1	0.092	1.477	0.226
Kayseri -2	nd	2.034	0.674
Kayseri -3	nd	0.347	0.392
Kayseri -4	0.451	nd	nd
Kayseri -5	0.075	0.984	0.159
Konya -1	3.410	nd	nd
Konya -2	0.866	nd	nd
Konya -3	nd	nd	nd
Konya -3	nd	nd	nd
Trabzon -1	0.562	7.884	2.020
Trabzon -2	nd	nd	nd
Trabzon -3	nd	nd	nd

nd: Ölçüm limitinin altında

3.3. Pestisit Uygulanmış Buğdaylardan Üretilen Tam Buğday Ekmekleri

3.3.1. Buğday özellikleri

Üretimde kullanılan buğday paçalına (Bezostaja ve Gerek 79) ait analiz sonuçları Tablo 3.6.'da verilmiştir.

Tablo 3.6. Buğday analiz sonuçları

	Miktar
Nem (%)	11.5
Kül ^a (%)	1.53
Gluten (%)	27.7
Gluten indeks (%)	97

^a Kuru maddede

3.3.2. Tam buğday ekmeklerinde özgül hacim değerleri

Üretilen tam buğday ekmeklerinin özgül hacim değerleri Tablo 3.7.'de verilmiştir.

Tablo 3.7. Tam buğday ekmekleri özgül hacim değerleri *

Ekmek kodu ^a	Özgül hacim (mL/g)	Ekmek kodu ^b	Özgül hacim (mL/g)	Ekmek kodu ^c	Özgül hacim (mL/g)
K(100) ^d	1.76±0.01fg	K(100) ^d	1.76±0.01gh	K(100) ^d	1.76±0.01hi
C 101	1.51±0.01a	M 101	1.53±0.01a	P 101	1.55±0.00ab
C 102	1.55±0.00ab	M 102	1.54±0.00a	P 102	1.54±0.01ab
C 103	1.59±0.01b	M 103	1.55±0.00a	P 103	1.53±0.01a
C 104	1.55±0.01ab	M 104	1.56±0.01a	P 104	1.58±0.01b
C 201	1.72±0.01def	M 201	1.70±0.01cde	P 201	1.69±0.01c-g
C 201	1.74±0.01efg	M 201	1.72±0.01ef	P 201	1.72±0.01efg
C 203	1.69±0.01cde	M 203	1.66±0.01b	P 203	1.66±0.00c
C 204	1.70±0.01cde	M 204	1.67±0.01bcd	P 204	1.69±0.00c-f
C 301	1.72±0.01def	M 301	1.71±0.01def	P 301	1.71±0.01d-g
C 302	1.65±0.01c	M 302	1.68±0.00b-e	P 302	1.70±0.01c-g
C 303	1.66±0.01cd	M 303	1.67±0.00bcd	P 303	1.68±0.00cde
C 304	1.68±0.01cde	M 304	1.69±0.00b-e	P 304	1.68±0.01c-f
C 305	1.74±0.01efg	M 305	1.74±0.01fg	P 305	1.73±0.01gh
C 306	1.74±0.01efg	M 306	1.74±0.01fg	P 306	1.72±0.01fg
C 401	1.78±0.01gh	M 401	1.78±0.01hi	P 401	1.77±0.01ij
C 402	1.85±0.02i	M 402	1.83±0.01j	P 402	1.83±0.00k
C 403	1.84±0.01hi	M 403	1.84±0.01j	P 403	1.83±0.01k
C 404	1.80±0.01ghi	M 404	1.80±0.00ij	P 404	1.81±0.00jk
C 501	1.68±0.01cd	M 501	1.67±0.01bc	P 501	1.67±0.01cd

^a Chlorpyrifos uygulanmış buğdaylardan üretilen ekmekler

^b Malathion uygulanmış buğdaylardan üretilen ekmekler

^c Pirimiphos-methyl uygulanmış buğdaylardan üretilen ekmekler

^d K: Kontrol ekmeği (*S. Cerevisiae*).

* Aynı sütundaki farklı harfler veriler arasında istatistiksel fark olduğunu göstermektedir (p<0.05).
 101: *L. plantarum*, 102: *L. brevis*, 103: *L. sakei*, 104: *L. buchneri*, 201: *L. plantarum* - *S. cerevisiae*, 202: *L. brevis* - *S. Cerevisiae*, 203: *L. sakei* - *S. Cerevisiae*, 204: *L. buchneri* - *S. Cerevisiae*, 301: *L. plantarum* - *L. brevis* - *S. Cerevisiae*, 302: *L. plantarum* - *L. sakei* - *S. Cerevisiae*, 303: *L. plantarum* - *L. buchneri* - *S. Cerevisiae*, 304: *L. brevis* - *L. sakei* - *S. Cerevisiae*, 305: *L. brevis* - *L. buchneri* - *S. Cerevisiae*, 306: *L. sakei* - *L. buchneri* - *S. Cerevisiae*, 401: *L. plantarum* - *L. brevis* - *L. sakei* - *S. Cerevisiae*, 402: *L. plantarum* - *L. sakei* - *L. buchneri* - *S. Cerevisiae*, 403: *L. brevis* - *L. sakei* - *L. buchneri* - *S. Cerevisiae*, 404: *L. plantarum* - *L. brevis* - *L. buchneri* - *S. Cerevisiae*, 501: *L. plantarum* - *L. brevis* - *L. sakei* - *L. buchneri* - *S. Cerevisiae*.

3.3.3. Tam buğday ekmeklerinde renk değerleri

Chlorpyriphos uygulanmış buğdaylardan üretilen tam buğday ekmeklerinin ekmek kabuk ve ekmek içi renk değerleri Tablo 3.8.'de verilmiştir.

Tablo 3.8. Chlorpyriphos uygulanmış tam buğday ekmeklerinin renk değerleri*

Kod	Ekmek içi			Ekmek kabuğu		
	L	a	b	L	a	b
K	58.26±0.04a	5.01±0.02b	21.51±0.01h	61.74±0.01k	7.91±0.00a	26.18±0.00a
101	53.96±0.02i	5.14±0.00c	20.85±0.01e	57.01±0.00f	12.70±0.00p	29.35±0.01l
102	52.33±0.07n	5.00±0.01b	19.87±0.01b	58.27±0.01hi	10.99±0.00g	29.77±0.00o
103	50.13±0.03p	4.90±0.01a	19.64±0.01a	55.76±0.00d	12.76±0.00q	30.10±0.01q
104	52.40±0.03n	5.27±0.02e	20.05±0.01c	54.11±0.00b	11.63±0.01j	28.97±0.02i
201	52.95±0.02l	5.19±0.01d	21.88±0.01i	58.62±0.34ij	9.60±0.00d	29.98±0.01p
202	55.41±0.01e	5.26±0.00e	22.37±0.01k	61.36±0.00k	9.15±0.01c	28.82±0.01g
203	56.45±0.01b	5.45±0.00f	22.36±0.01k	58.68±0.00ij	11.10±0.00h	29.44±0.01mn
204	55.59±0.02d	5.48±0.01f	22.75±0.01l	61.56±0.00k	9.06±0.00b	28.43±0.00d
301	54.85±0.03g	5.28±0.00e	21.44±0.01gh	58.01±0.00gh	11.37±0.00i	29.40±0.00m
302	53.42±0.03k	5.91±0.01j	20.63±0.01d	58.72±0.00j	9.06±0.00b	28.61±0.01e
303	55.91±0.01c	5.63±0.00i	22.44±0.01k	57.82±0.00g	12.75±0.00q	29.44±0.00b
304	53.67±0.00j	5.47±0.00f	21.37±0.01g	56.36±0.00e	9.75±0.01e	27.45±0.00n
305	55.15±0.00f	5.49±0.01fg	22.15±0.01j	53.59±0.01a	11.72±0.00k	28.42±0.01d
306	55.37±0.00e	5.00±0.00b	20.96±0.01ef	58.35±0.00ij	10.17±0.01f	28.32±0.01c
401	54.53±0.00h	6.35±0.00l	22.16±0.01j	55.67±0.01d	12.08±0.00n	28.68±0.00f
402	51.46±0.02o	6.01±0.00k	22.17±0.01j	55.11±0.00c	11.90±0.00l	28.90±0.00h
403	50.07±0.03p	5.54±0.00gh	21.08±0.01f	54.44±0.00b	12.01±0.00m	28.29±0.00c
404	52.68±0.07m	5.47±0.02f	21.38±0.01g	55.94±0.00de	12.52±0.00o	29.02±0.00j
501	53.28±0.05k	5.58±0.01hi	22.23±0.01j	54.26±0.00b	13.32±0.01r	29.12±0.01k

K: Kontrol ekmeği (*S. Cerevisiae*).

* Aynı sütundaki farklı harfler veriler arasında istatistiksel fark olduğunu göstermektedir (p<0.05). **101:** *L. plantarum*, **102:** *L. brevis*, **103:** *L. sakei*, **104:** *L. buchneri*, **201:** *L. plantarum* - *S. cerevisiae*, **202:** *L. brevis* - *S. Cerevisiae*, **203:** *L. sakei* - *S. Cerevisiae*, **204:** *L. buchneri* - *S. Cerevisiae*, **301:** *L. plantarum* - *L. brevis* - *S. Cerevisiae*, **302:** *L. plantarum* - *L. sakei* - *S. Cerevisiae*, **303:** *L. plantarum* - *L. buchneri* - *S. Cerevisiae*, **304:** *L. brevis* - *L. sakei* - *S. Cerevisiae*, **305:** *L. brevis* - *L. buchneri* - *S. Cerevisiae*, **306:** *L. sakei* - *L. buchneri* - *S. Cerevisiae*, **401:** *L. plantarum* - *L. brevis* - *L. sakei* - *S. Cerevisiae*, **402:** *L. plantarum* - *L. sakei* - *L. buchneri* - *S. Cerevisiae*, **403:** *L. brevis* - *L. sakei* - *L. buchneri* - *S. Cerevisiae*, **404:** *L. plantarum* - *L. brevis* - *L. buchneri* - *S. Cerevisiae*, **501:** *L. plantarum* - *L. brevis* - *L. sakei* - *L. buchneri* - *S. Cerevisiae*.

Malathion uygulanmış buğdaylardan üretilen tam buğday ekmeklerinin ekmek kabuk ve ekmek içi renk değerleri Tablo 3.9.'da verilmiştir.

Tablo 3.9. Malathion uygulanmış tam buğday ekmeklerinin renk değerleri*

Kod	Ekmek içi			Ekmek kabuğu		
	L	a	b	L	a	b
K	52.885±0.95ef	5.34±0.01b	22.16±0.04e	62.08±0.00l	6.90±0.01a	22.76±.01a
101	50.320±0.40a	5.21±0.01b	20.38±0.03a	57.50±0.01ij	10.06±0.00bcd	26.53±.01bc
102	51.535±0.01b	5.89±0.00fg	21.49±0.01bcd	54.29±0.03bc	9.27±0.00b	26.12±.00b
103	52.935±0.01ef	5.55±0.01cd	22.02±0.02e	59.73±0.02k	10.58±0.00c-f	28.02±.12efg
104	52.630±0.03de	5.65±0.12cde	21.36±0.23bc	57.13±0.41hi	11.68±0.27hij	27.59±.16ef
201	51.930±0.06c	5.93±0.01gh	22.58±0.03f	59.87±0.00k	9.59±0.00b	27.54±.00def
202	54.790±0.04i	5.62±0.01cde	22.82±0.01fg	57.72±0.00ij	11.57±0.00g-j	29.33±.00ij
203	53.675±0.04h	4.97±0.00a	21.15±0.03b	58.10±0.00j	11.54±0.00g-j	30.80±.01k
204	52.295±0.04cd	5.66±0.01cde	23.25±0.02h	55.89±0.00d-g	12.72±0.01k	29.02±.01hij
301	52.195±0.09c	6.05±0.00hi	23.33±0.04h	55.97±0.00efg	11.92±0.00ijk	29.67±.00j
302	53.110±0.06fg	5.68±0.20de	22.61±0.03f	55.16±0.00de	10.99±0.01e-h	27.50±.00def
303	52.170±0.17c	6.03±0.20gh	22.88±0.07fg	55.89±0.00d-g	9.80±0.01bc	27.35±.01cde
304	53.290±0.03g	5.91±0.01gh	22.70±0.02fg	55.58±0.00def	11.93±0.01ijk	28.57±.01ghi
305	52.850±0.01ef	5.52±0.00c	21.82±0.03de	56.25±0.00fg	11.71±0.01hij	29.83±.02j
306	54.510±0.08i	5.91±0.02gh	23.35±0.04h	55.85±0.00d-g	12.07±0.01jk	29.74±.00j
401	53.195±0.04fg	5.52±0.00c	23.01±0.03gh	55.49±0.06def	11.16±0.35f-i	26.21±.33b
402	53.790±0.04h	5.91±0.2gh	23.31±0.04h	55.10±0.47cd	10.10±0.46bcd	26.20±.57b
403	53.120±0.10fg	5.74±0.00ef	21.57±0.04cd	54.05±0.13b	10.76±0.05d-g	28.32±.10fgh
404	53.040±0.01fg	6.10±0.00i	22.63±0.04f	56.45±0.01gh	10.14±0.25b-e	28.03±.23efg
501	54.425±0.05i	5.01±0.01a	24.58±0.03i	50.12±0.00a	11.44±0.00f-j	26.66±.01bcd

K: Kontrol ekmeği (*S. Cerevisiae*).

* Aynı sütundaki farklı harfler veriler arasında istatistiksel fark olduğunu göstermektedir ($p<0.05$). **101:** *L. plantarum*, **102:** *L. brevis*, **103:** *L. sakei*, **104:** *L. buchneri*, **201:** *L. plantarum* - *S. cerevisiae*, **202:** *L. brevis* - *S. Cerevisiae*, **203:** *L. sakei* - *S. Cerevisiae*, **204:** *L. buchneri* - *S. Cerevisiae*, **301:** *L. plantarum* - *L. brevis* - *S. Cerevisiae*, **302:** *L. plantarum* - *L. sakei* - *S. Cerevisiae*, **303:** *L. plantarum* - *L. buchneri* - *S. Cerevisiae*, **304:** *L. brevis* - *L. sakei* - *S. Cerevisiae*, **305:** *L. brevis* - *L. buchneri* - *S. Cerevisiae*, **306:** *L. sakei* - *L. buchneri* - *S. Cerevisiae*, **401:** *L. plantarum* - *L. brevis* - *L. sakei* - *S. Cerevisiae*, **402:** *L. plantarum* - *L. sakei* - *L. buchneri* - *S. Cerevisiae*, **403:** *L. brevis* - *L. sakei* - *L. buchneri* - *S. Cerevisiae*, **404:** *L. plantarum* - *L. brevis* - *L. buchneri* - *S. Cerevisiae*, **501:** *L. plantarum* - *L. brevis* - *L. sakei* - *L. buchneri* - *S. Cerevisiae*.

Primiphos-methyl uygulanmış buğdaylardan üretilen tam buğday ekmeklerinin ekmek kabuk ve ekmek içi renk değerleri Tablo 3.10.'da verilmiştir.

Tablo 3.10. Primiphos-methyl uygulanmış tam buğday ekmeklerinin renk değerleri *

Kod	Ekmek içi			Ekmek kabuğu		
	L	a	b	L	a	b
K	55.58±0.07i	5.18±0.02a	21.84±0.03ef	61.91±0.00j	7.41±0.00a	24.48±0.01a
101	52.14±0.03b	5.45±0.02c	20.62±0.03a	57.26±0.00f	11.38±0.00fg	27.94±0.01cde
102	51.94±0.04b	5.45±0.00c	20.68±0.02ab	56.28±0.02e	10.13±0.00c	27.95±0.00cde
103	51.54±0.03a	5.23±0.01ab	20.83±0.01b	57.75±0.00g	11.67±0.00g	29.07±0.05h
104	52.52±0.01c	5.46±0.05c	20.71±0.12ab	55.62±0.21d	11.66±0.14g	28.28±0.09def
201	52.44±0.04c	5.56±0.01de	22.23±0.02hi	59.25±0.18i	9.60±0.00b	28.76±0.00gh
202	55.11±0.03h	5.45±0.00c	22.60±0.02l	59.54±0.00i	10.36±0.00c	29.08±0.00hi
203	55.06±0.02h	5.21±0.00a	21.76±0.03de	58.39±0.00h	11.32±0.00e-g	30.12±0.00j
204	53.95±0.04g	5.57±0.01de	23.01±0.03l	58.73±0.00h	10.89±0.01de	28.73±0.01fgh
301	53.53±0.07f	5.67±0.00f	22.39±0.04ij	56.99±0.00f	11.65±0.00g	29.54±0.00i
302	53.27±0.04e	5.80±0.01g	21.62±0.03d	56.94±0.00f	10.03±0.00bc	28.06±0.00de
303	54.04±0.09g	5.83±0.01g	22.66±0.04k	56.85±0.00f	11.28±0.00d-g	28.40±0.00e-g
304	53.49±0.02ef	5.70±0.00f	22.04±0.02fgh	55.97±0.00de	10.84±0.00d	28.01±0.01cde
305	54.00±0.01g	5.51±0.00cd	21.99±0.01fg	54.92±0.00c	11.71±0.00g	29.13±0.00hi
306	54.94±0.04h	5.45±0.01c	22.16±0.02gh	57.10±0.00f	11.12±0.01def	29.03±0.00h
401	53.87±0.02g	5.94±0.00h	22.59±0.03jk	55.58±0.03d	11.62±0.18g	27.45±0.16b
402	52.63±0.02cd	5.96±0.01h	22.74±0.03k	55.10±0.23c	11.00±0.23def	27.55±0.28bc
403	51.60±0.06a	5.64±0.00ef	21.33±0.04c	54.25±0.07b	11.39±0.03fg	28.31±0.04d-g
404	52.86±0.04d	5.79±0.00g	22.01±0.04fg	56.20±0.01e	11.33±0.12e-g	28.53±0.12fg
501	53.85±0.05g	5.30±0.01b	23.41±0.03m	52.19±0.00a	12.38±0.00h	27.89±0.01bcd

K: Kontrol ekmeği (*S.Cerevisiae*).

* Aynı sütundaki farklı harfler veriler arasında istatistiksel fark olduğunu göstermektedir (p<0.05). **101:** *L. plantarum*, **102:** *L. brevis*, **103:** *L. sakei*, **104:** *L. buchneri*, **201:** *L. plantarum* - *S. cerevisiae*, **202:** *L. brevis* - *S. Cerevisiae*, **203:** *L. sakei* - *S. Cerevisiae*, **204:** *L. buchneri* - *S. Cerevisiae*, **301:** *L. plantarum* - *L. brevis* - *S. Cerevisiae*, **302:** *L. plantarum* - *L. sakei* - *S. Cerevisiae*, **303:** *L. plantarum* - *L. buchneri* - *S. Cerevisiae*, **304:** *L. brevis* - *L. sakei* - *S. Cerevisiae*, **305:** *L. brevis* - *L. buchneri* - *S. Cerevisiae*, **306:** *L. sakei* - *L. buchneri* - *S. Cerevisiae*, **401:** *L. plantarum* - *L. brevis* - *L. sakei* - *S. Cerevisiae*, **402:** *L. plantarum* - *L. sakei* - *L. buchneri* - *S. Cerevisiae*, **403:** *L. brevis* - *L. sakei* - *L. buchneri* - *S. Cerevisiae*, **404:** *L. plantarum* - *L. brevis* - *L. buchneri* - *S. Cerevisiae*, **501:** *L. plantarum* - *L. brevis* - *L. sakei* - *L. buchneri* - *S. Cerevisiae*.

3.3.4. Tam buğday ekmeklerinin tekstürel özellikleri

Chlorpyriphos uygulanmış buğdaylardan üretilen tam buğday ekmeklerinin tekstürel özelliklerinden sertlik, elastikiyet, yapışkanlık ve çiğnenebilirlik değerleri Tablo 3.11’de verilmiştir.

Tablo 3.11 Chlorpyriphos uygulanmış tam buğday ekmeklerinin tekstürel özellikleri *

	Sertlik (g)	Elastikiyet	Yapışkanlık	Çiğnenebilirlik (g)
K	3237±90i	0.67±0.05de	0.62±0.02a-e	1119±42e
101	2981±54i	0.61±0.02f	0.60±0.01a-d	947±17de
102	3040±114i	0.59±0.01f	0.54±0.00a	954±23de
103	2934±41hi	0.73±0.03f	0.56±0.03ab	960±35de
104	2955±43i	0.68±0.06f	0.55±0.01a	930±18d
201	2554±93gh	0.80±0.01e	0.68±0.02e	978±12de
202	2470±123fg	0.72±0.03e	0.63±0.02b-e	863±59bcd
203	2389±20fg	0.76±0.01e	0.64±0.00b-e	938±19d
204	2144±67ef	0.77±0.01de	0.65±0.01cde	880±14cd
301	1573±62bcd	0.75±0.02bc	0.67±0.01cde	750±11abc
302	1632±19cd	0.75±0.03bc	0.65±0.02cde	738±41abc
303	1494±70bcd	0.68±0.00abc	0.60±0.01abc	689±15ab
304	1421±22bcd	0.74±0.02abc	0.66±0.00cde	753±21abc
305	1533±47bcd	0.66±0.00bc	0.61±0.01a-e	655±13a
306	1815±63de	0.70±0.01cd	0.62±0.01a-e	653±21a
401	1714±99d	0.68±0.01bc	0.63±0.01b-e	679±59a
402	1305±84abc	0.76±0.03ab	0.68±0.02e	659±23a
403	1205±19ab	0.78±0.01ab	0.68±0.01de	623±40a
404	1212±24ab	0.76±0.02ab	0.65±0.00cde	635±34a
501	988±79a	0.78±0.01a	0.67±0.01cde	664±31a

K: Kontrol ekmeği (*Scerevisiae*).

* Aynı sütundaki farklı harfler veriler arasında istatistiksel fark olduğunu göstermektedir ($p<0.05$). **101:** *L. plantarum*, **102:** *L. brevis*, **103:** *L. sakei*, **104:** *L. buchneri*, **201:** *L. plantarum* - *S. cerevisiae*, **202:** *L. brevis* - *S. Cerevisiae*, **203:** *L. sakei* - *S. Cerevisiae*, **204:** *L. buchneri* - *S. Cerevisiae*, **301:** *L. plantarum* - *L. brevis* - *S. Cerevisiae*, **302:** *L. plantarum* - *L. sakei* - *S. Cerevisiae*, **303:** *L. plantarum* - *L. buchneri* - *S. Cerevisiae*, **304:** *L. brevis* - *L. sakei* - *S. Cerevisiae*, **305:** *L. brevis* - *L. buchneri* - *S. Cerevisiae*, **306:** *L. sakei* - *L. buchneri* - *S. Cerevisiae*, **401:** *L. plantarum* - *L. brevis* - *L. sakei* - *S. Cerevisiae*, **402:** *L. plantarum* - *L. sakei* - *L. buchneri* - *S. Cerevisiae*, **403:** *L. brevis* - *L. sakei* - *L. buchneri* - *S. Cerevisiae*, **404:** *L. plantarum* - *L. brevis* - *L. buchneri* - *S. Cerevisiae*, **501:** *L. plantarum* - *L. brevis* - *L. sakei* - *L. buchneri* - *S. Cerevisiae*.

Malathion uygulanmış buğdaylardan üretilen tam buğday ekmeklerinin tekstürel özellikleri Tablo 3.12’de verilmiştir.

Tablo 3.12 Malathion uygulanmış tam buğday ekmeklerinin tekstürel özellikleri*

	Sertlik (g)	Elastikiyet	Yapışkanlık	Çiğnenebilirlik (g)
K	3237±90i	0.67±0.05bc	0.62±0.02abc	1119±42e
101	2958±54i	0.69±0.01b-e	0.62±0.01abc	905±42cd
102	3017±114i	0.55±0.01a	0.53±0.01a	896±15bcd
103	2996±45i	0.71±0.05b-f	0.61±0.01ab	943±35de
104	2932±43i	0.65±0.04ab	0.62±0.02abc	893±18bcd
201	2531±93h	0.84±0.01g	0.71±0.02de	957±16de
202	2447±123gh	0.83±0.02g	0.70±0.01cde	946±41de
203	2376±30gh	0.77±0.02c-g	0.72±0.03de	936±14de
204	2121±67fg	0.82±0.01fg	0.73±0.00e	893±14bcd
301	1550±62cde	0.78±0.00c-g	0.68±0.02b-e	718±16ab
302	1569±59de	0.82±0.00fg	0.70±0.00cde	721±41abc
303	1371±70bcd	0.75±0.01b-g	0.66±0.00b-e	702±25a
304	1398±22bcd	0.79±0.01c-g	0.66±0.02b-e	736±21abc
305	1510±47b-e	0.80±0.01efg	0.66±0.01b-e	673±23a
306	1792±63ef	0.74±0.01b-g	0.65±0.01b-e	716±41ab
401	1441±49b-e	0.75±0.00b-g	0.66±0.02b-e	662±59a
402	1232±34a-d	0.75±0.01b-g	0.65±0.00b-e	672±23a
403	1182±19	0.79±0.02d-g	0.70±0.01de	606±40a
404	1189±24abc	0.84±0.00g	0.70±0.02cde	618±34a
501	920±34a	0.69±0.01bcd	0.63±0.01bcd	637±41a

K: Kontrol ekmeği (*S. Cerevisiae*).

* Aynı sütundaki farklı harfler veriler arasında istatistiksel fark olduğunu göstermektedir ($p<0.05$). **101:** *L. plantarum*, **102:** *L. brevis*, **103:** *L. sakei*, **104:** *L. buchneri*, **201:** *L. plantarum* - *S. cerevisiae*, **202:** *L. brevis* - *S. Cerevisiae*, **203:** *L. sakei* - *S. Cerevisiae*, **204:** *L. buchneri* - *S. Cerevisiae*, **301:** *L. plantarum* - *L. brevis* - *S. Cerevisiae*, **302:** *L. plantarum* - *L. sakei* - *S. Cerevisiae*, **303:** *L. plantarum* - *L. buchneri* - *S. Cerevisiae*, **304:** *L. brevis* - *L. sakei* - *S. Cerevisiae*, **305:** *L. brevis* - *L. buchneri* - *S. Cerevisiae*, **306:** *L. sakei* - *L. buchneri* - *S. Cerevisiae*, **401:** *L. plantarum* - *L. brevis* - *L. sakei* - *S. Cerevisiae*, **402:** *L. plantarum* - *L. sakei* - *L. buchneri* - *S. Cerevisiae*, **403:** *L. brevis* - *L. sakei* - *L. buchneri* - *S. Cerevisiae*, **404:** *L. plantarum* - *L. brevis* - *L. buchneri* - *S. Cerevisiae*, **501:** *L. plantarum* - *L. brevis* - *L. sakei* - *L. buchneri* - *S. Cerevisiae*.

Primiphos-methyl uygulanmış buğdaylardan üretilen tam buğday ekmeklerinin tekstürel özellikleri Tablo 3.13’de verilmiştir.

Tablo 3.13 Primiphos-methyl uygulanmış tam buğday ekmeklerinin tekstürel özellikleri*

	Sertlik (g)	Elastikiyet	Yapışkanlık	Çiğnenebilirlik(g)
K	3237±90h	0.67±0.05bcd	0.62±0.02bcd	1119±42e
101	2970±55h	0.65±0.00ab	0.61±0.00bc	949±23d
102	2978±63h	0.57±0.01a	0.54±0.01a	901±19bcd
103	2942±21h	0.72±0.04b-e	0.59±0.02ab	951±35d
104	2944±44h	0.66±0.01bc	0.58±0.01ab	932±28cd
201	2542±92g	0.82±0.01f	0.70±0.02g	960±21de
202	2459±123fg	0.78±0.00ef	0.66±0.00c-g	940±24d
203	2378±21fg	0.77±0.00def	0.68±0.01d-g	929±19cd
204	2132±67ef	0.79±0.01ef	0.69±0.01fg	906±19bcd
301	1562±62bcd	0.76±0.01def	0.68±0.01d-g	766±24abc
302	1620±19cd	0.78±0.02ef	0.67±0.01d-g	730±41a
303	1433±120bcd	0.71±0.01b-e	0.63±0.01b-e	715±21a
304	1409±22bc	0.76±0.01def	0.66±0.01c-g	745±21ab
305	1522±47bcd	0.73±0.01b-f	0.63±0.01b-g	677±18a
306	1803±63de	0.72±0.00b-e	0.63±0.01b-f	685±20a
401	1652±49cd	0.71±0.00b-e	0.64±0.02b-g	685±43a
402	1294±84abc	0.75±0.01c-f	0.66±0.01c-g	651±23a
403	1194±20ab	0.79±0.00ef	0.69±0.00efg	614±40a
404	1201±24ab	0.80±0.01ef	0.67±0.01d-g	627±34a
501	976±79a	0.73±0.00b-f	0.65±0.01c-g	640±46a

K: Kontrol ekmeği (*S. Cerevisiae*).

*Aynı sütundaki farklı harfler veriler arasında istatistiksel fark olduğunu göstermektedir (p<0.05). **101:** *L. plantarum*, **102:** *L. brevis*, **103:** *L. sakei*, **104:** *L. buchneri*, **201:** *L. plantarum* - *S. cerevisiae*, **202:** *L. brevis* - *S. Cerevisiae*, **203:** *L. sakei* - *S. Cerevisiae*, **204:** *L. buchneri* - *S. Cerevisiae*, **301:** *L. plantarum* - *L. brevis* - *S. Cerevisiae*, **302:** *L. plantarum* - *L. sakei* - *S. Cerevisiae*, **303:** *L. plantarum* - *L. buchneri* - *S. Cerevisiae*, **304:** *L. brevis* - *L. sakei* - *S. Cerevisiae*, **305:** *L. brevis* - *L. buchneri* - *S. Cerevisiae*, **306:** *L. sakei* - *L. buchneri* - *S. Cerevisiae*, **401:** *L. plantarum* - *L. brevis* - *L. sakei* - *S. Cerevisiae*, **402:** *L. plantarum* - *L. sakei* - *L. buchneri* - *S. Cerevisiae*, **403:** *L. brevis* - *L. sakei* - *L. buchneri* - *S. Cerevisiae*, **404:** *L. plantarum* - *L. brevis* - *L. buchneri* - *S. Cerevisiae*, **501:** *L. plantarum* - *L. brevis* - *L. sakei* - *L. buchneri* - *S. Cerevisiae*.

3.3.5. Tam buğday ekmeklerinde pestisit kalıntı miktarları

3.3.5.1. Chlorpyrifos uygulanmış buğdaylardan üretilen tam buğday ekmekleri

S. cerevisiae kontrol örneklerinde kullanılmak üzere, *L. plantarum*, *L. brevis*, *L. sakei*, ve *L. buchneri* kullanılarak ekşi hamur yöntemine göre üretilen hamur ve tam buğday ekmeklerinin chlorpyrifos kalıntı miktarları Tablo 3.14’de verilmiştir. Şekil 3.6’da kalıntı miktarlarının grafik gösterimi verilmiştir.

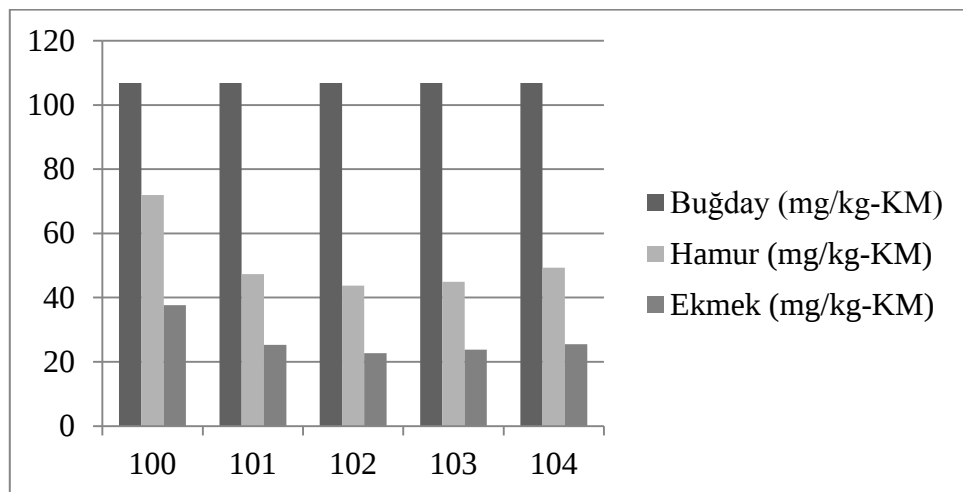
Tablo 3.14. *L. plantarum*, *L. brevis*, *L. sakei*, ve *L. buchneri* içeren hamur ve ekmeklerde chlorpyrifos kalıntı miktarları.*

	Buğday (mg/kg-KM)	Hamur (mg/kg-KM)	Ekmek (mg/kg-KM)
Kontrol(100)	106.83	71.94±0.33d	37.67±0.28d
101	106.83	47.29±0.20b	25.34±0.25b
102	106.83	43.73±0.036a	22.72±0.17a
103	106.83	44.90±0.06a	23.76±0.11ab
104	106.83	49.36±0.09c	25.53±0.33c

* Aynı sütundaki farklı harfler veriler arasında istatistiksel fark olduğunu göstermektedir (p<0.05).

KM: Kuru maddede

100: *S. Cerevisiae*, 101: *L. plantarum*, 102: *L. brevis*, 103: *L. sakei*, 104: *L. buchneri*.



Şekil 3.6. *L. plantarum*, *L. brevis*, *L. sakei*, ve *L. buchneri* içeren hamur ve ekmeklerde chlorpyrifos kalıntı miktarındaki azalma grafiği (mg/kg).

100: *S. Cerevisiae*, 101: *L. plantarum*, 102: *L. brevis*, 103: *L. sakei*, 104: *L. buchneri*.

Hamur fermentasyonunda ekmek mayası *S. cerevisiae* ile *L. plantarum*, *S. cerevisiae* - *L. brevis*, *S. cerevisiae* - *L. sakei*, *S. cerevisiae* - *L. buchneri*’nin her birinin ayrı ayrı ikili kombinasyon olarak kullanıldığı hamur ve tam buğday ekmeklerinin chlorpyriphos kalıntı miktarları Tablo 3.15’de verilmiştir.

Tablo 3.15. İkili kültür kombinasyonu ile üretilen hamur ve tam buğday ekmeklerinin chlorpyriphos kalıntı miktarları.*

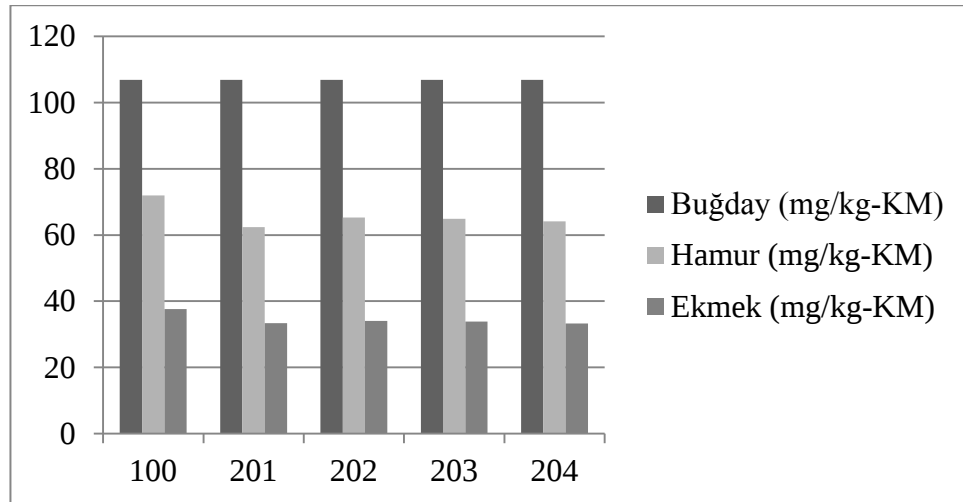
	Buğday (mg/kg-KM)	Hamur (mg/kg-KM)	Ekmek (mg/kg-KM)
Kontrol (100)	106.83	71.94±0.33c	37.67±0.28b
201	106.83	62.35±0.36a	33.35±0.23a
202	106.83	65.29±0.03b	34.05±0.16a
203	106.83	64.85±0.22ab	33.84±0.28a
204	106.83	64.16±0.02ab	33.31±0.25a

* Aynı sütundaki farklı harfler veriler arasında istatistiksel fark olduğunu göstermektedir (p<0.05).

KM: Kuru maddede.

100: *S. Cerevisiae*, 201: *L. plantarum* - *S. cerevisiae*, 202: *L. brevis* - *S. Cerevisiae*, 203: *L. sakei* - *S. Cerevisiae*, 204: *L. buchneri* - *S. Cerevisiae*.

İkili kültür kombinasyonu ile üretilen hamur ve tam buğday ekmeklerinde chlorpyriphos kalıntı miktarındaki azalma grafiği Şekil 3.7’de verilmiştir.



Şekil 3.7. İkili kültür kombinasyonu ile üretilen hamur ve ekmeklerde chlorpyriphos kalıntı miktarındaki azalma grafiği (mg/kg).

100: *S. Cerevisiae*, 201: *L. plantarum* - *S. cerevisiae*, 202: *L. brevis* - *S. Cerevisiae*, 203: *L. sakei* - *S. Cerevisiae*, 204: *L. buchneri* - *S. Cerevisiae*.

Hamur fermentasyonunda üçlü kültür kombinasyonu ile üretilen tam buğday ekmeklerinin chlorpyriphos kalıntı miktarları Tablo 3.16’de verilmiştir

Tablo 3.16. Üçlü kültür kombinasyonu ile üretilen hamur ve ekmeklerde chlorpyriphos kalıntı miktarları.*

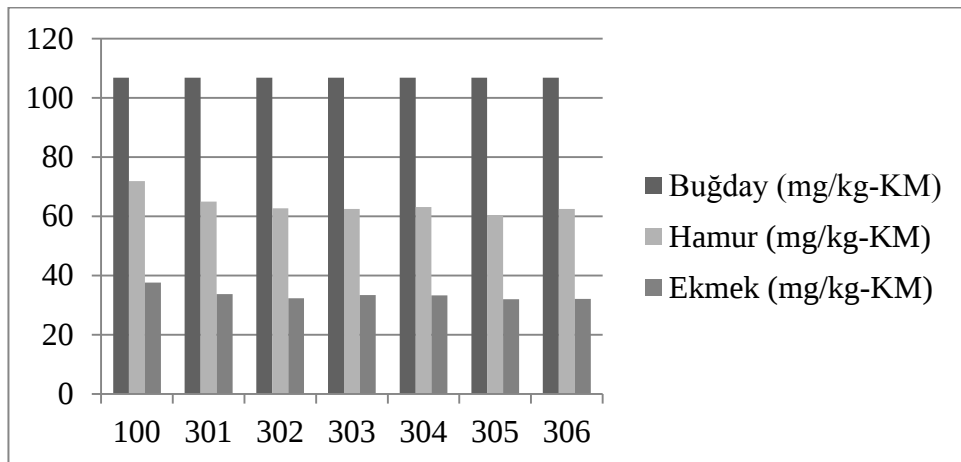
	Buğday (mg/kg-KM)	Hamur (mg/kg-KM)	Ekmek (mg/kg-KM)
Kontrol (100)	106.83	71.94±0.33d	37.67±0.28b
301	106.83	64.94±0.04c	33.72±0.28a
302	106.83	62.66±0.35b	32.34±0.14a
303	106.83	62.44±0.15ab	33.36±0.35a
304	106.83	63.09±0.07bc	33.28±0.19a
305	106.83	60.44±0.05a	31.95±0.22a
306	106.83	62.51±0.10ab	32.15±0.39a

* Aynı sütundaki farklı harfler veriler arasında istatistiksel fark olduğunu göstermektedir (p<0.05).

KM: Kuru maddede.

100: *S. Cerevisiae* 301: *L. plantarum* - *L. brevis* - *S. Cerevisiae*, 302: *L. plantarum* - *L. sakei* - *S. Cerevisiae*, 303: *L. plantarum* - *L. buchneri* - *S. Cerevisiae*, 304: *L. brevis* - *L. sakei* - *S. Cerevisiae*, 305: *L. brevis* - *L. buchneri* - *S. Cerevisiae*, 306: *L. sakei* - *L. buchneri* - *S. Cerevisiae*.

Üçlü kültür kombinasyonu ile üretilen tam buğday ekmeklerinin chlorpyriphos kalıntı miktarları azalma grafiği Şekil 3.8’de verilmiştir.



Şekil 3.8. Üçlü kültür kombinasyonu ile üretilen hamur ve ekmeklerde chlorpyriphos kalıntı miktarındaki azalma grafiği (mg/kg).

100: *S. Cerevisiae*, 301: *L. plantarum* - *L. brevis* - *S. Cerevisiae*, 302: *L. plantarum* - *L. sakei* - *S. Cerevisiae*, 303: *L. plantarum* - *L. buchneri* - *S. Cerevisiae*, 304: *L. brevis* - *L. sakei* - *S. Cerevisiae*, 305: *L. brevis* - *L. buchneri* - *S. Cerevisiae*, 306: *L. sakei* - *L. buchneri* - *S. Cerevisiae*.

Hamur fermentasyonunda dörtlü ve beşli kültür kombinasyonları kullanılarak ekşi hamur tekniğine göre üretilen tam buğday ekmeklerinin chlorpyriphos kalıntı miktarları Tablo 3.17’de verilmiştir.

Tablo 3.17. Dörtlü ve beşli kültür kombinasyonu kullanılarak üretilen hamur ve ekmeklerde chlorpyriphos kalıntı miktarları.*

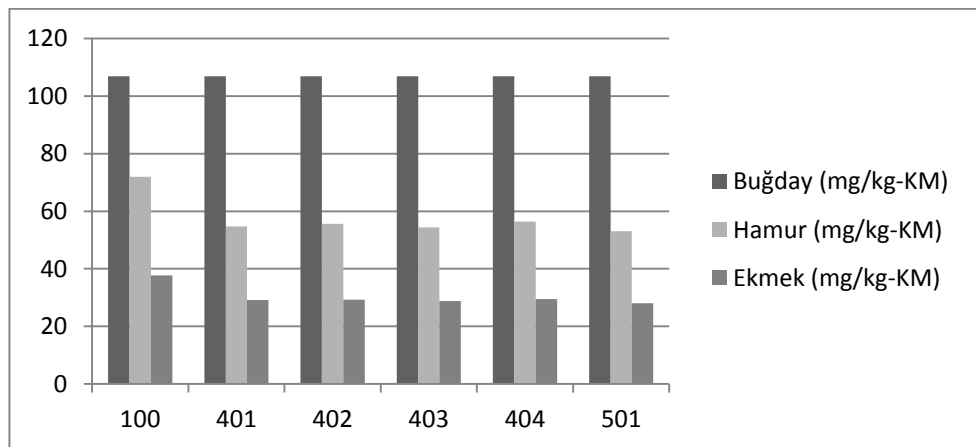
	Buğday (mg/kg-KM)	Hamur (mg/kg-KM)	Ekmek (mg/kg-KM)
Kontrol (100)	106.83	71.94±0.33a	37.67±0.28b
401	106.83	54.75±0.19ab	29.20±0.22a
402	106.83	55.63±0.26ab	29.24±0.24a
403	106.83	54.40±0.21ab	28.82±0.07a
404	106.83	56.38±0.32b	29.53±0.25a
501	106.83	53.11±0.32c	28.06±0.38a

* Aynı sütundaki farklı harfler veriler arasında istatistiksel fark olduğunu göstermektedir (p<0.05).

KM: Kuru maddede

100: *S. Cerevisiae* 401: *L. plantarum* - *L. brevis* - *L. sakei* - *S. Cerevisiae*, 402: *L. plantarum* - *L. sakei* - *L. buchneri* - *S. Cerevisiae*, 403: *L. brevis* - *L. sakei* - *L. buchneri* - *S. Cerevisiae*, 404: *L. plantarum* - *L. brevis* - *L. buchneri* - *S. Cerevisiae*, 501: *L. plantarum* - *L. brevis* - *L. sakei* - *L. buchneri* - *S. Cerevisiae*.

Dörtlü ve beşli kültür kombinasyonu kullanılarak üretilen hamur ve ekmeklerde chlorpyriphos kalıntı miktarındaki azalma grafiği Şekil 3.9.’da verilmiştir.



Şekil 3.9. Dörtlü ve beşli kültür kombinasyonu kullanılarak üretilen hamur ve ekmeklerde chlorpyriphos kalıntı miktarındaki azalma grafiği

100: *S. Cerevisiae* 401: *L. plantarum* - *L. brevis* - *L. sakei* - *S. Cerevisiae*, 402: *L. plantarum* - *L. sakei* - *L. buchneri* - *S. Cerevisiae*, 403: *L. brevis* - *L. sakei* - *L. buchneri* - *S. Cerevisiae*, 404: *L. plantarum* - *L. brevis* - *L. buchneri* - *S. Cerevisiae*, 501: *L. plantarum* - *L. brevis* - *L. sakei* - *L. buchneri* - *S. Cerevisiae*.

3.3.5.2. Malathion uygulanmış buğdaylardan üretilen tam buğday ekmekleri

S. cerevisiae kontrol örneklerinde kullanılmak üzere, *L. plantarum*, *L. brevis*, *L. sakei*, ve *L. buchneri* kullanılarak ekşi hamur yöntemine göre üretilen hamur ve tam buğday ekmeklerinin malathion kalıntı miktarları Tablo 3.18’de verilmiştir.

Tablo 3.18. *L. plantarum*, *L. brevis*, *L. sakei*, ve *L. buchneri* içeren hamur ve ekmeklerde malathion kalıntı miktarları.*

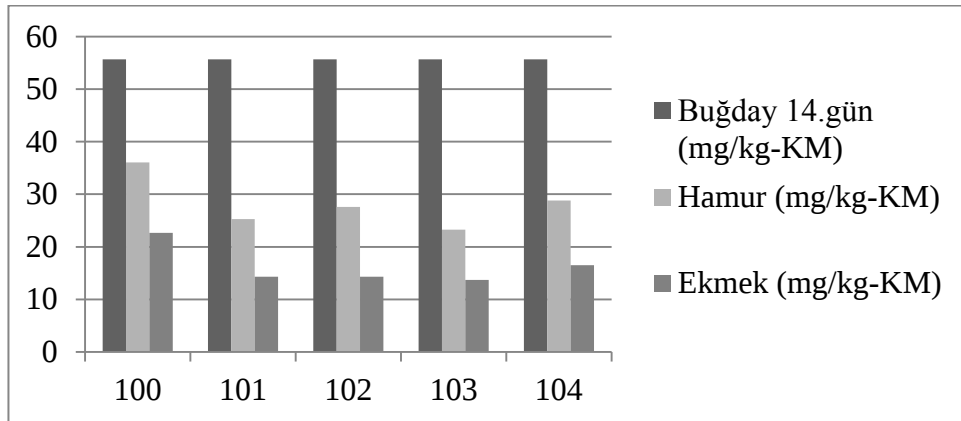
	Buğday 0.gün (mg/kg-KM)	Buğday 14.gün (mg/kg-KM)	Hamur (mg/kg-KM)	Ekmek (mg/kg-KM)
Kontrol (100)	83.54	55.67	36.06±0.21d	22.68±0.30c
101	83.54	55.67	25.29±0.33ab	14.34±0.21a
102	83.54	55.67	27.61±0.35bc	14.30±0.14a
103	83.54	55.67	23.24±0.35a	13.68±0.12a
104	83.54	55.67	28.82±0.33c	16.50±0.16b

* Aynı sütundaki farklı harfler veriler arasında istatistiksel fark olduğunu göstermektedir (p<0.05).

KM: Kuru maddede

100: *S. Cerevisiae*, 101: *L. plantarum*, 102: *L. brevis*, 103: *L. sakei*, 104: *L. buchneri*.

L. plantarum, *L. brevis*, *L. sakei*, ve *L. buchneri* içeren hamur ve ekmeklerde malathion kalıntı miktarındaki azalma grafiği şekil 3.10’da verilmiştir.



Şekil 3.10. *L. plantarum*, *L. brevis*, *L. sakei*, ve *L. buchneri* içeren hamur ve ekmeklerde malathion kalıntı miktarındaki azalma grafiği (mg/kg).

100: *S. Cerevisiae*, 101: *L. plantarum*, 102: *L. brevis*, 103: *L. sakei*, 104: *L. buchneri*.

Hamur fermantasyonunda ekmek mayası *S. cerevisiae* ile *L. plantarum*, *S. cerevisiae* - *L. brevis*, *S. cerevisiae* - *L. sakei*, *S. cerevisiae* - *L. buchneri*’nin her birinin ayrı ayrı ikili kombinasyon olarak kullanıldığı hamur ve tam buğday ekmeklerinin malathion kalıntı miktarları Tablo 3.19’de verilmiştir.

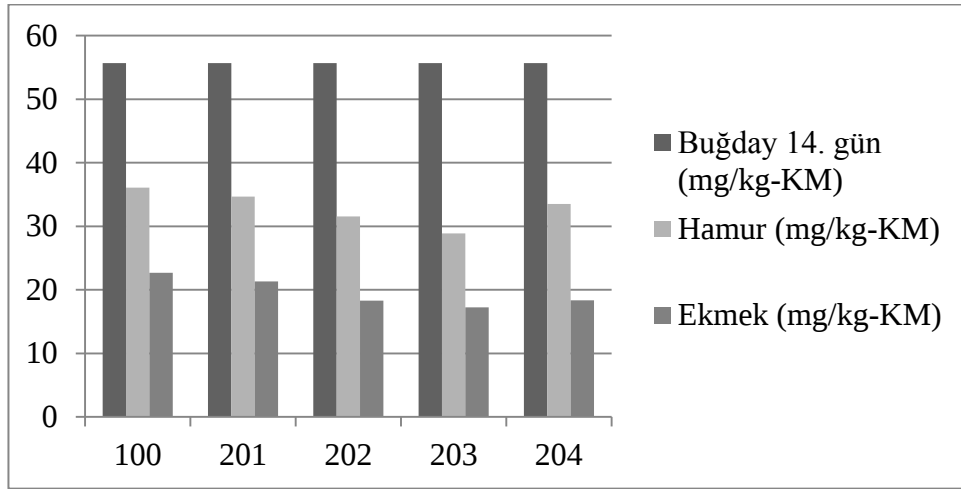
Tablo 3.19. İkili kültür kombinasyonu ile üretilen hamur ve tam buğday ekmeklerinin malathion kalıntı miktarları *

	Buğday 0. gün (mg/kg-KM)	Buğday 14. gün (mg/kg-KM)	Hamur (mg/kg-KM)	Ekmek (mg/kg-KM)
Kontrol (100)	83.54	55.67	36.06±0.22d	22.68±0.30b
201	83.54	55.67	34.66±0.35cd	21.32±0.17b
202	83.54	55.67	31.54±0.10b	18.27±0.22a
203	83.54	55.67	28.88±0.20a	17.24±0.20a
204	83.54	55.67	33.52±0.04bc	18.32±0.27a

* Aynı sütundaki farklı harfler veriler arasında istatistiksel fark olduğunu göstermektedir (p<0.05)
KM: Kuru maddede

100: *S. Cerevisiae*, 201: *L. plantarum* - *S. cerevisiae*, 202: *L. brevis* - *S. Cerevisiae*, 203: *L. sakei* - *S. Cerevisiae*, 204: *L. buchneri* - *S. Cerevisiae*.

İkili kültür kombinasyonu ile üretilen hamur ve tam buğday ekmeklerinde malathion kalıntı miktarındaki azalma grafiği Şekil 3.11’de verilmiştir.



Şekil 3.11. İkili kültür kombinasyonu ile üretilen hamur ve ekmeklerde malathion kalıntı miktarındaki azalma grafiği (mg/kg).

100: *S. Cerevisiae*, 201: *L. plantarum* - *S. cerevisiae*, 202: *L. brevis* - *S. Cerevisiae*, 203: *L. sakei* - *S. Cerevisiae*, 204: *L. buchneri* - *S. Cerevisiae*.

Hamur fermantasyonunda üçlü kültür kombinasyonu ile üretilen tam buğday ekmeklerinin malathion kalıntı miktarları Tablo 3.20’de verilmiştir

Tablo 3.20. Üçlü kültür kombinasyonu ile üretilen hamur ve ekmeklerde malathion kalıntı miktarları* (mg/kg).

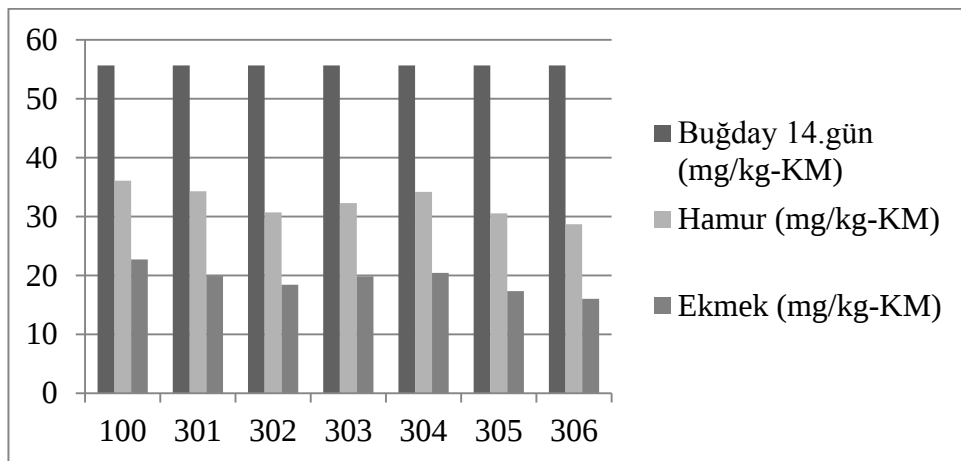
	Buğday 0. gün (mg/kg-KM)	Buğday 14.gün (mg/kg-KM)	Hamur (mg/kg-KM)	Ekmek (mg/kg-KM)
Kontrol (100)	83.54	55.67	36.06±0.22d	22.68±0.30e
301	83.54	55.67	34.27±0.26cd	19.87±0.26cd
302	83.54	55.67	30.69±0.32ab	18.43±0.39bc
303	83.54	55.67	32.29±0.20bc	19.82±0.09cd
304	83.54	55.67	34.17±0.09cd	20.43±0.08d
305	83.54	55.67	30.55±0.26ab	17.34±0.30ab
306	83.54	55.67	28.67±0.29a	16.02±0.15a

Aynı sütundaki farklı harfler veriler arasında istatistiksel fark olduğunu göstermektedir (p<0.05).

KM: Kuru maddede

100: *S. Cerevisiae* 301: *L. plantarum* - *L. brevis* - *S. Cerevisiae*, 302: *L. plantarum* - *L. sakei* - *S. Cerevisiae*, 303: *L. plantarum* - *L. buchneri* - *S. Cerevisiae*, 304: *L. brevis* - *L. sakei* - *S. Cerevisiae*, 305: *L. brevis* - *L. buchneri* - *S. Cerevisiae*, 306: *L. sakei* - *L. buchneri* - *S. Cerevisiae*.

Üçlü kültür kombinasyonu ile üretilen tam buğday ekmeklerinin malathion kalıntı miktarları azalma grafiği Şekil 3.12’de verilmiştir.



Şekil 3.12. Üçlü kültür kombinasyonu ile üretilen hamur ve ekmeklerde malathion kalıntı miktarındaki azalma grafiği (mg/kg)

100: *S. Cerevisiae*, 301: *L. plantarum* - *L. brevis* - *S. Cerevisiae*, 302: *L. plantarum* - *L. sakei* - *S. Cerevisiae*, 303: *L. plantarum* - *L. buchneri* - *S. Cerevisiae*, 304: *L. brevis* - *L. sakei* - *S. Cerevisiae*, 305: *L. brevis* - *L. buchneri* - *S. Cerevisiae*, 306: *L. sakei* - *L. buchneri* - *S. Cerevisiae*.

Hamur fermentasyonunda dörtlü ve beşli kültür kombinasyonları kullanılarak ekşi hamur tekniğine göre üretilen tam buğday ekmeklerinin malathion kalıntı miktarları Tablo 3.21’de verilmiştir.

Tablo 3.21. Dörtlü ve beşli kültür kombinasyonu kullanılarak üretilen hamur ve ekmeklerde malathion kalıntı miktarları.

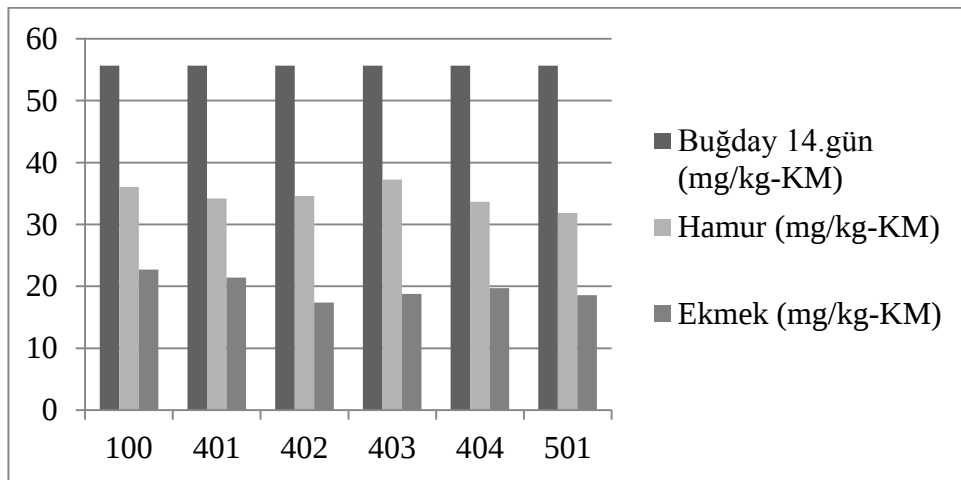
	Buğday 0.gün (mg/kg-KM)	Buğday 14.gün (mg/kg-KM)	Hamur (mg/kg- KM)	Ekmek (mg/kg- KM)
Kontrol (100)	83.54	55.67	36.06±0.22cd	22.68±0.30d
401	83.54	55.67	34.21±0.18b	21.39±0.05cd
402	83.54	55.67	34.60±0.19bc	17.38±0.28a
403	83.54	55.67	37.25±0.20d	18.79±0.22ab
404	83.54	55.67	33.69±0.17ab	19.72±0.35bc
501	83.54	55.67	31.88±0.04a	18.56±0.31ab

* Aynı sütundaki farklı harfler veriler arasında istatistiksel fark olduğunu göstermektedir (p<0.05).

KM: Kuru maddede

100: *S. Cerevisiae* 401: *L. plantarum* - *L. brevis* - *L. sakei* - *S. Cerevisiae*, 402: *L. plantarum* - *L. sakei* - *L. buchneri* - *S. Cerevisiae*, 403: *L. brevis* - *L. sakei* - *L. buchneri* - *S. Cerevisiae*, 404: *L. plantarum* - *L. brevis* - *L. buchneri* - *S. Cerevisiae*, 501: *L. plantarum* - *L. brevis* - *L. sakei* - *L. buchneri* - *S. Cerevisiae*.

Dörtlü ve beşli kültür kombinasyonu kullanılarak üretilen hamur ve ekmeklerde malathion kalıntı miktarındaki azalma grafiği Şekil 3.13.’de verilmiştir.



Şekil 3.13. Dörtlü ve beşli kültür kombinasyonu kullanılarak üretilen hamur ve ekmeklerde malathion kalıntı miktarındaki azalma grafiği (mg/kg).

100: *S. Cerevisiae* 401: *L. plantarum* - *L. brevis* - *L. sakei* - *S. Cerevisiae*, 402: *L. plantarum* - *L. sakei* - *L. buchneri* - *S. Cerevisiae*, 403: *L. brevis* - *L. sakei* - *L. buchneri* - *S. Cerevisiae*, 404: *L. plantarum* - *L. brevis* - *L. buchneri* - *S. Cerevisiae*, 501: *L. plantarum* - *L. brevis* - *L. sakei* - *L. buchneri* - *S. Cerevisiae*.

3.3.5.3. Primiphos-methyl uygulanmış buğdaylardan üretilen tam buğday ekmekleri

S. cerevisiae kontrol örneklerinde kullanılmak üzere, *L. plantarum*, *L. brevis*, *L. sakei*, ve *L. buchneri* kullanılarak ekşi hamur yöntemine göre üretilen hamur ve tam buğday ekmeklerinin primiphos-methyl kalıntı miktarları Tablo 3.22’de verilmiştir.

Tablo 3.22. *L. plantarum*, *L. brevis*, *L. sakei*, ve *L. buchneri* içeren hamur ve ekmeklerde primiphos-methyl kalıntı miktarları .

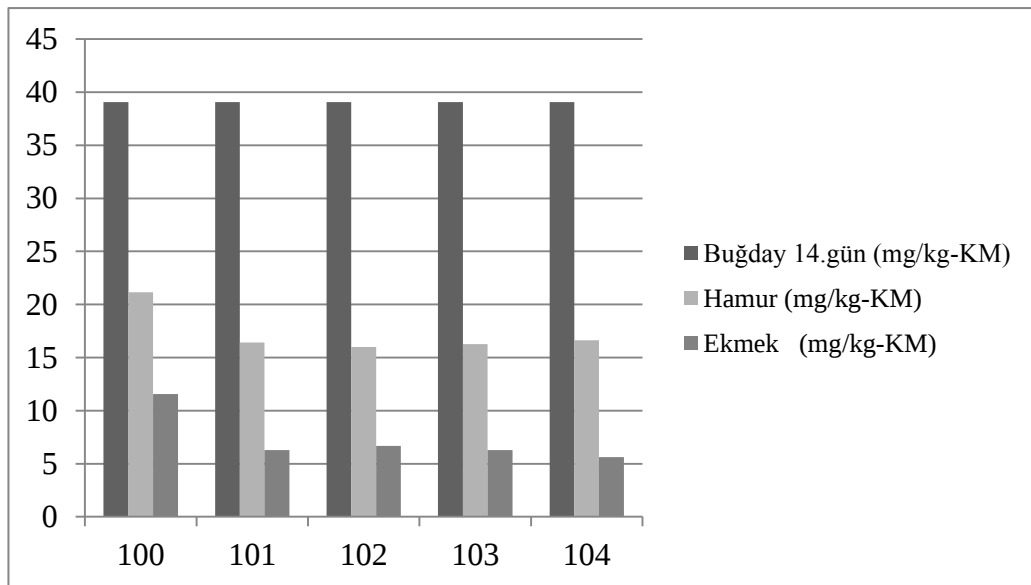
	Buğday 0. gün (mg/kg-KM)	Buğday 14.gün (mg/kg-KM)	Hamur (mg/kg-KM)	Ekmek (mg/kg)
Kontrol (100)	52.97	39.07	21.15±0.07b	11.56±0.14c
101	52.97	39.07	16.41±0.00a	6.27±0.12b
102	52.97	39.07	15.98±0.32a	6.67±0.03b
103	52.97	39.07	16.26±0.20a	6.28±0.02b
104	52.97	39.07	16.62±0.11a	5.61±0.01a

Aynı sütundaki farklı harfler veriler arasında istatistiksel fark olduğunu göstermektedir (p<0.05).

KM: Kuru maddede

100: *S. Cerevisiae*, 101: *L. plantarum*, 102: *L. brevis*, 103: *L. sakei*, 104: *L. buchneri*.

L. plantarum, *L. brevis*, *L. sakei*, ve *L. buchneri* içeren hamur ve ekmeklerde rimiphos-methyl kalıntı miktarındaki azalma grafiği şekil 3.14’de verilmiştir.



Şekil 3.14. *L. plantarum*, *L. brevis*, *L. sakei*, ve *L. buchneri* içeren hamur ve ekmeklerde primiphos-methyl kalıntı miktarındaki azalma grafiği (mg/kg).

100: *S. Cerevisiae*, 101: *L. plantarum*, 102: *L. brevis*, 103: *L. sakei*, 104: *L. buchneri*.

Hamur fermantasyonunda ekmek mayası *S. cerevisiae* ile *L. plantarum*, *S. cerevisiae* - *L. brevis*, *S. cerevisiae* - *L. sakei*, *S. cerevisiae* - *L. buchneri*’nin her birinin ayrı ayrı ikili kombinasyon olarak kullanıldığı hamur ve tam buğday ekmeklerinin primiphos-methyl kalıntı miktarları Tablo 3.23’de verilmiştir.

Tablo 3.23. İkili kültür kombinasyonu ile üretilen hamur ve tam buğday ekmeklerinin primiphos-methyl kalıntı miktarları*

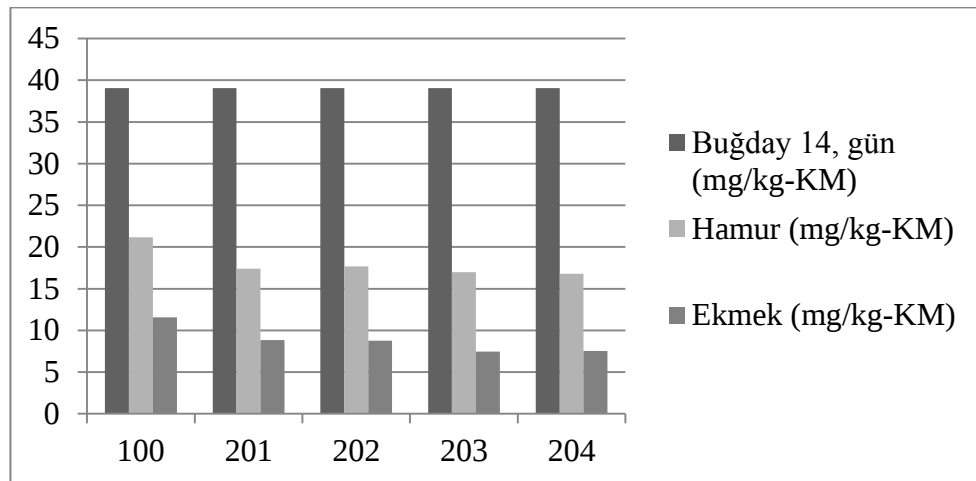
	Buğday 0. gün (mg/kg-KM)	Buğday 14. gün (mg/kg-KM)	Hamur (mg/kg-KM)	Ekmek (mg/kg-KM)
Kontrol (100)	52.97	39.07	21.15±0.07b	11.56±0.14c
201	52.97	39.07	17.42±0.21a	8.84±0.09c
202	52.97	39.07	17.66±0.18a	8.75±0.13bc
203	52.97	39.07	16.99±0.10a	7.45±0.11a
204	52.97	39.07	16.79±0.07a	7.54±0.25ab

* Aynı sütundaki farklı harfler veriler arasında istatistiksel fark olduğunu göstermektedir (p<0.05).

KM: Kuru maddede

100: *S. Cerevisiae*, 201: *L. plantarum* - *S. cerevisiae*, 202: *L. brevis* - *S. Cerevisiae*, 203: *L. sakei* - *S. Cerevisiae*, 204: *L. buchneri* - *S. Cerevisiae*.

İkili kültür kombinasyonu ile üretilen hamur ve tam buğday ekmeklerinde primiphos-methyl kalıntı miktarındaki azalma grafiği Şekil 3.15’de verilmiştir.



Şekil 3.15. İkili kültür kombinasyonu ile üretilen hamur ve ekmeklerde primiphos-methyl kalıntı miktarındaki azalma grafiği (mg/kg).

100: *S. Cerevisiae*, 201: *L. plantarum* - *S. cerevisiae*, 202: *L. brevis* - *S. Cerevisiae*, 203: *L. sakei* - *S. Cerevisiae*, 204: *L. buchneri* - *S. Cerevisiae*.

Hamur fermantasyonunda üçlü kültür kombinasyonu ile üretilen tam buğday ekmeklerinin malathion kalıntı miktarları Tablo 3.24’de verilmiştir

Tablo 3.24. Üçlü kültür kombinasyonu ile üretilen hamur ve ekmeklerde primiphos-methyl kalıntı miktarları *.

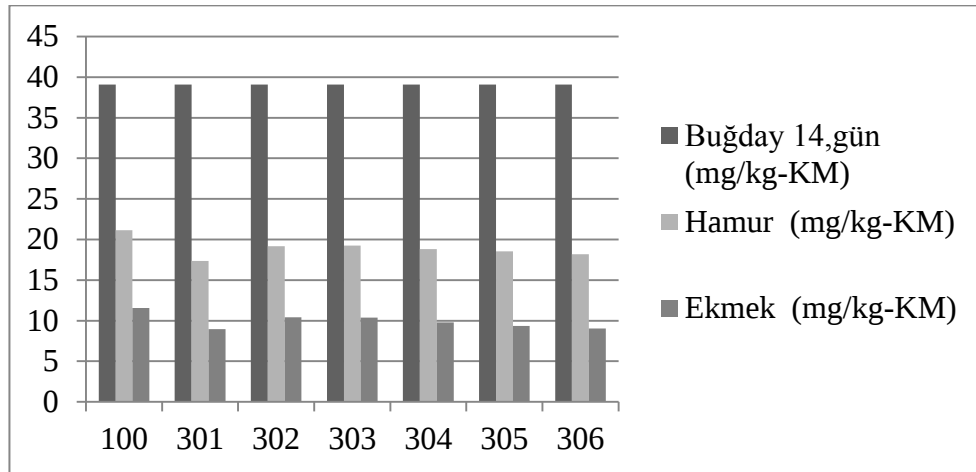
	Buğday 0.gün (mg/kg-KM)	Buğday 14.gün (mg/kg-KM)	Hamur (mg/kg-KM)	Ekmek (mg/kg-KM)
Kontrol (100)	52.97	39.07	21.15±0.07b	11.56±0.14c
301	52.97	39.07	17.36±0.05a	8.94±0.26a
302	52.97	39.07	19.16±0.11c	10.42±0.17b
303	52.97	39.07	19.25±0.15c	10.36±0.12b
304	52.97	39.07	18.82±0.03bc	9.79±0.06ab
305	52.97	39.07	18.54±0.06bc	9.34±0.08ab
306	52.97	39.07	18.17±0.06ab	9.02±0.08a

* Aynı sütundaki farklı harfler veriler arasında istatistiksel fark olduğunu göstermektedir (p<0.05).

KM: Kuru maddede

100: *S. Cerevisiae* 301: *L. plantarum* - *L. brevis* - *S. Cerevisiae*, 302: *L. plantarum* - *L. sakei* - *S. Cerevisiae*, 303: *L. plantarum* - *L. buchneri* - *S. Cerevisiae*, 304: *L. brevis* - *L. sakei* - *S. Cerevisiae*, 305: *L. brevis* - *L. buchneri* - *S. Cerevisiae*, 306: *L. sakei* - *L. buchneri* - *S. Cerevisiae*.

Üçlü kültür kombinasyonu ile üretilen tam buğday ekmeklerinin primiphos-methyl kalıntı miktarları azalma grafiği Şekil 3.16'da verilmiştir.



Şekil 3.16. Üçlü kültür kombinasyonu ile üretilen hamur ve ekmeklerde primiphos-methyl kalıntı miktarındaki azalma grafiği (mg/kg).

100: *S. Cerevisiae*, 301: *L. plantarum* - *L. brevis* - *S. Cerevisiae*, 302: *L. plantarum* - *L. sakei* - *S. Cerevisiae*, 303: *L. plantarum* - *L. buchneri* - *S. Cerevisiae*, 304: *L. brevis* - *L. sakei* - *S. Cerevisiae*, 305: *L. brevis* - *L. buchneri* - *S. Cerevisiae*, 306: *L. sakei* - *L. buchneri* - *S. Cerevisiae*.

Hamur fermentasyonunda dörtlü ve beşli kültür kombinasyonları kullanılarak ekşi hamur tekniğine göre üretilen tam buğday ekmeklerinin primiphos-methyl kalıntı miktarları Tablo 3.25’de verilmiştir.

Tablo 3.25. Dörtlü ve beşli kültür kombinasyonu kullanılarak üretilen hamur ve ekmeklerde primiphos-methyl kalıntı miktarları.

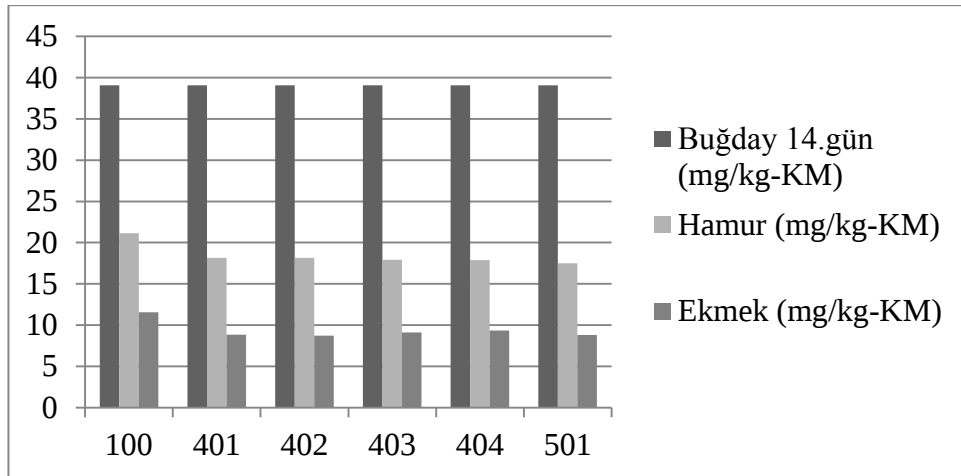
	Buğday 0.gün (mg/kg-KM)	Buğday 14.gün (mg/kg-KM)	Hamur (mg/kg-KM)	Ekmek (mg/kg-KM)
Kontrol (100)	52.97	39.07	21.15±0.07b	11.56±0.14c
401	52.97	39.07	18.15±0.04a	8.83±0.06a
402	52.97	39.07	18.15±0.12a	8.71±0.06a
403	52.97	39.07	17.91±0.13a	9.13±0.13a
404	52.97	39.07	17.87±0.23a	9.36±0.14a
501	52.97	39.07	17.51±0.27a	8.80±0.08a

Aynı sütundaki farklı harfler veriler arasında istatistiksel fark olduğunu göstermektedir ($p<0.05$).

KM: Kuru maddede

100: *S. Cerevisiae* 401: *L. plantarum* - *L. brevis* - *L. sakei* - *S. Cerevisiae*, 402: *L. plantarum* - *L. sakei* - *L. buchneri* - *S. Cerevisiae*, 403: *L. brevis* - *L. sakei* - *L. buchneri* - *S. Cerevisiae*, 404: *L. plantarum* - *L. brevis* - *L. buchneri* - *S. Cerevisiae*, 501: *L. plantarum* - *L. brevis* - *L. sakei* - *L. buchneri* - *S. Cerevisiae*.

Dörtlü ve beşli kültür kombinasyonu kullanılarak üretilen hamur ve ekmeklerde primiphos-methyl kalıntı miktarındaki azalma grafiği Şekil 3.17.’de verilmiştir.



Şekil 3.17. Dörtlü ve beşli kültür kombinasyonu kullanılarak üretilen hamur ve ekmeklerde primiphos-methyl kalıntı miktarındaki azalma grafiği (mg/kg)

100: *S. Cerevisiae* 401: *L. plantarum* - *L. brevis* - *L. sakei* - *S. Cerevisiae*, 402: *L. plantarum* - *L. sakei* - *L. buchneri* - *S. Cerevisiae*, 403: *L. brevis* - *L. sakei* - *L. buchneri* - *S. Cerevisiae*, 404: *L. plantarum* - *L. brevis* - *L. buchneri* - *S. Cerevisiae*, 501: *L. plantarum* - *L. brevis* - *L. sakei* - *L. buchneri* - *S. Cerevisiae*.

3.3.5.4. Pestisit kalıntı analiz sonuçlarının karşılaştırılması

Chlorpyriphos uygulanan buğdayların ve mikroorganizmaların kullanıldığı hamur ve tam buğday ekmeklerine ait chlorpyriphos kalıntı miktarları Tablo 3.26’de verilmiştir.

Tablo 3.26. Kültür kombinasyonlarının chlorpyriphos kalıntı miktarına etkisi*

Örnek	Buğday (mg/kg-KM)	Hamur (mg/kg-KM)	Ekmek (mg/kg-KM)
Kontrol (100)	106.83	71.95± 0.47a	37.67±0.39a
101	106.83	47.29± 0.29h	25.34±0.35e
102	106.83	43.73±0.05i	22.72±0.25f
103	106.83	44.90± 0.09i	23.76±0.16ef
104	106.83	49.36± 0.13h	25.53±0.46e
201	106.83	62.35±0.51de	33.35±0.32bc
202	106.83	65.27±0.05b	34.05±0.23b
203	106.83	64.85±0.31bc	33.84±0.39bc
204	106.83	64.16±0.02bcd	33.31±0.35bc
301	106.83	64.94±0.06b	33.72±0.39bc
302	106.83	62.66±0.50cd	32.34±0.19bc
303	106.83	62.44±0.21de	33.36±0.49bc
304	106.83	63.09±0.10bcd	33.28±0.28bc
305	106.83	60.46±0.07e	31.95±0.31c
306	106.83	62.51±0.15de	32.15±0.55bc
401	106.83	54.75±0.27fg	29.21±0.32d
402	106.83	55.63±0.37f	29.26±0.34d
403	106.83	54.40±0.30fg	28.82±0.09d
404	106.83	56.38±0.46f	29.54±0.36d
501	106.83	53.11±0.45g	28.06±0.54d

* Aynı sütundaki farklı harfler veriler arasında istatistiksel fark olduğunu göstermektedir (p<0.05).

KM: Kuru maddede.

101: *L. plantarum*, **102:** *L. brevis*, **103:** *L. sakei*, **104:** *L. buchneri*, **201:** *L. plantarum* - *S. cerevisiae*, **202:** *L. brevis* - *S. Cerevisiae*, **203:** *L. sakei* - *S. Cerevisiae*, **204:** *L. buchneri* - *S. Cerevisiae*, **301:** *L. plantarum* - *L. brevis* - *S. Cerevisiae*, **302:** *L. plantarum* - *L. sakei* - *S. Cerevisiae*, **303:** *L. plantarum* - *L. buchneri* - *S. Cerevisiae*, **304:** *L. brevis* - *L. sakei* - *S. Cerevisiae*, **305:** *L. brevis* - *L. buchneri* - *S. Cerevisiae*, **306:** *L. sakei* - *L. buchneri* - *S. Cerevisiae*, **401:** *L. plantarum* - *L. brevis* - *L. sakei* - *S. Cerevisiae*, **402:** *L. plantarum* - *L. sakei* - *L. buchneri* - *S. Cerevisiae*, **403:** *L. brevis* - *L. sakei* - *L. buchneri* - *S. Cerevisiae*, **404:** *L. plantarum* - *L. brevis* - *L. buchneri* - *S. Cerevisiae*, **501:** *L. plantarum* - *L. brevis* - *L. sakei* - *L. buchneri* - *S. Cerevisiae*.

Malathion uygulanan buğdayların ve mikroorganizmaların kullanıldığı hamur ve tam buğday ekmeklerine ait malathion kalıntı miktarları Tablo 3.27’de verilmiştir.

Tablo 3.27. Kültür kombinasyonlarının malathion kalıntı miktarına etkisi*

Örnek	Buğday (mg/kg-KM)	Hamur (mg/kg-KM)	Ekmek (mg/kg-KM)
Kontrol (100)	55.68	36.08±0.31ab	22.68±0.43a
101	55.68	25.29±0.46ij	14.34±0.30kl
102	55.68	27.61±0.50hi	14.30±0.20kl
103	55.68	23.24±0.50j	13.68±0.17l
104	55.68	28.82±0.48gh	16.50±0.23ij
201	55.68	34.66±0.50abc	21.32±0.24ab
202	55.68	31.54±0.14ef	18.27±0.31dhi
203	55.68	28.88±0.28gh	17.24±0.28hij
204	55.68	33.52±0.06b-e	18.32±0.39dh
301	55.68	34.27±0.37bcd	19.87±0.37bcd
302	55.68	30.69±0.46fg	18.43±0.56dh
303	55.68	32.29±0.28c-f	19.82±0.13bcd
304	55.68	34.17±0.12bcd	20.43±0.11bc
305	55.68	30.55±0.37fg	17.34±0.42hij
306	55.68	28.67±0.40gh	16.02±0.21jk
401	55.68	34.21±0.25bcd	21.39±0.07ab
402	55.68	34.60±0.27bc	17.38±0.40hij
403	55.68	37.25±0.28a	18.79±0.32cdh
404	55.68	33.69±0.23b-e	19.72±0.49bcd
501	55.68	31.88±0.05def	18.56±0.43dh

*Aynı sütundaki farklı harfler veriler arasında istatistiksel fark olduğunu göstermektedir (p<0.05).
KM: Kuru maddede

101: *L. plantarum*, **102:** *L. brevis*, **103:** *L. sakei*, **104:** *L. buchneri*, **201:** *L. plantarum* - *S. cerevisiae*, **202:** *L. brevis* - *S. Cerevisiae*, **203:** *L. sakei* - *S. Cerevisiae*, **204:** *L. buchneri* - *S. Cerevisiae*, **301:** *L. plantarum* - *L. brevis* - *S. Cerevisiae*, **302:** *L. plantarum* - *L. sakei* - *S. Cerevisiae*, **303:** *L. plantarum* - *L. buchneri* - *S. Cerevisiae*, **304:** *L. brevis* - *L. sakei* - *S. Cerevisiae*, **305:** *L. brevis* - *L. buchneri* - *S. Cerevisiae*, **306:** *L. sakei* - *L. buchneri* - *S. Cerevisiae*, **401:** *L. plantarum* - *L. brevis* - *L. sakei* - *S. Cerevisiae*, **402:** *L. plantarum* - *L. sakei* - *L. buchneri* - *S. Cerevisiae*, **403:** *L. brevis* - *L. sakei* - *L. buchneri* - *S. Cerevisiae*, **404:** *L. plantarum* - *L. brevis* - *L. buchneri* - *S. Cerevisiae*, **501:** *L. plantarum* - *L. brevis* - *L. sakei* - *L. buchneri* - *S. Cerevisiae*.

Primiphos-methyl uygulanan buğdayların ve mikroorganizmaların kullanıldığı hamur ve tam buğday ekmeklerine ait primiphos-methyl kalıntı miktarları Tablo 3.28’de verilmiştir.

Tablo 3.28. Kültür kombinasyonlarının primiphos-methyl kalıntı miktarına etkisi*

Örnek	Buğday (mg/kg-KM)	Hamur (mg/kg-Km)	Ekmek (mg/kg-KM)
Kontrol (100)	39.07	21.15±0.11a	11.56±0.20a
101	39.07	16.41±0.01fgh	6.27±0.16fg
102	39.07	15.98±0.45h	6.68±0.04ef
103	39.07	16.26±0.28gh	6.28±0.2fg
104	39.07	16.62±0.15e-h	5.61±0.2h
201	39.07	17.42±0.30c-h	8.84±0.13cd
202	39.07	17.57±0.25b-g	8.75±0.19d
203	39.07	16.99±0.15d-h	7.45±0.15e
204	39.07	16.80±0.10e-h	7.54±0.36e
301	39.07	17.36±0.07c-h	8.94±0.37cd
302	39.07	19.16±0.15b	10.42±0.24b
303	39.07	19.25±0.21b	10.36±0.16b
304	39.07	18.82±0.04bc	9.65±0.09bc
305	39.07	18.54±0.09bcd	9.32±0.12cd
306	39.07	18.17±0.08b-e	9.02±0.11cd
401	39.07	18.15±0.05b-e	8.83±0.09cd
402	39.07	18.15±0.16b-e	8.71±0.08d
403	39.07	17.91±0.19b-f	9.13±0.18cd
404	39.07	9.58±0.32b-g	6.84±0.19cd
501	39.07	9.39±0.38c-h	6.43±0.12d

* Aynı sütundaki farklı harfler veriler arasında istatistiksel fark olduğunu göstermektedir (p<0.05). KM: Kuru maddede

101: *L. plantarum*, **102:** *L. brevis*, **103:** *L. sakei*, **104:** *L. buchneri*, **201:** *L. plantarum* - *S. cerevisiae*, **202:** *L. brevis* - *S. Cerevisiae*, **203:** *L. sakei* - *S. Cerevisiae*, **204:** *L. buchneri* - *S. Cerevisiae*, **301:** *L. plantarum* - *L. brevis* - *S. Cerevisiae*, **302:** *L. plantarum* - *L. sakei* - *S. Cerevisiae*, **303:** *L. plantarum* - *L. buchneri* - *S. Cerevisiae*, **304:** *L. brevis* - *L. sakei* - *S. Cerevisiae*, **305:** *L. brevis* - *L. buchneri* - *S. Cerevisiae*, **306:** *L. sakei* - *L. buchneri* - *S. Cerevisiae*, **401:** *L. plantarum* - *L. brevis* - *L. sakei* - *S. Cerevisiae*, **402:** *L. plantarum* - *L. sakei* - *L. buchneri* - *S. Cerevisiae*, **403:** *L. brevis* - *L. sakei* - *L. buchneri* - *S. Cerevisiae*, **404:** *L. plantarum* - *L. brevis* - *L. buchneri* - *S. Cerevisiae*, **501:** *L. plantarum* - *L. brevis* - *L. sakei* - *L. buchneri* - *S. Cerevisiae*.

Pestisit uygulanmış buğdaylardan elde edilen fermente olmuş hamurlardaki kalıntı miktarları Tablo 3.29’da verilmiştir.

Tablo 3.29. Fermente hamurlardaki kalıntı miktarları

Örnek	Chlorpyriphos (mg/kg-KM)	Malathion (mg/kg- KM)	Primiphos-methyl (mg/kg- KM)
Kontrol (100)	71.950	36.078	21.162
101	47.293	25.304	16.420
102	43.735	27.610	15.979
103	44.912	23.246	16.271
104	49.362	28.817	16.625
201	62.343	34.660	17.425
202	65.295	31.539	17.674
203	64.841	28.884	16.996
204	64.153	33.526	16.800
301	64.937	34.276	17.377
302	62.672	30.690	19.151
303	62.451	32.293	19.248
304	63.090	34.185	18.830
305	60.457	30.554	18.537
306	62.526	28.679	18.174
401	54.765	34.211	18.149
402	55.638	34.614	18.157
403	54.401	37.248	17.905
404	56.382	33.685	17.864
501	53.112	33.349	17.511

KM: Kuru maddede

101: *L. plantarum*, **102:** *L. brevis*, **103:** *L. sakei*, **104:** *L. buchneri*, **201:** *L. plantarum* - *S. cerevisiae*, **202:** *L. brevis* - *S. Cerevisiae*, **203:** *L. sakei* - *S. Cerevisiae*, **204:** *L. buchneri* - *S. Cerevisiae*, **301:** *L. plantarum* - *L. brevis* - *S. Cerevisiae*, **302:** *L. plantarum* - *L. sakei* - *S. Cerevisiae*, **303:** *L. plantarum* - *L. buchneri* - *S. Cerevisiae*, **304:** *L. brevis* - *L. sakei* - *S. Cerevisiae*, **305:** *L. brevis* - *L. buchneri* - *S. Cerevisiae*, **306:** *L. sakei* - *L. buchneri* - *S. Cerevisiae*, **401:** *L. plantarum* - *L. brevis* - *L. sakei* - *S. Cerevisiae*, **402:** *L. plantarum* - *L. sakei* - *L. buchneri* - *S. Cerevisiae*, **403:** *L. brevis* - *L. sakei* - *L. buchneri* - *S. Cerevisiae*, **404:** *L. plantarum* - *L. brevis* - *L. buchneri* - *S. Cerevisiae*, **501:** *L. plantarum* - *L. brevis* - *L. sakei* - *L. buchneri* - *S. Cerevisiae*.

Pestisit uygulanmış buğdaylardan elde edilen ekmeklerdeki kalıntı miktarları Tablo 3.30'da verilmiştir.

Tablo 3.30. Tam buğday ekmeklerindeki kalıntı miktarları

Örnek	Chlorpyriphos (mg/kg-KM)	Malathion (mg/kg- KM)	Primiphos-methyl (mg/kg- KM)
Kontrol (100)	37.682	22.678	11.564
101	25.342	14.342	6.270
102	22.730	14.303	6.677
103	23.767	13.678	6.284
104	25.533	16.508	5.614
201	33.356	21.325	8.842
202	34.053	18.273	8.752
203	33.842	17.251	7.445
204	33.321	18.334	7.545
301	33.719	19.874	8.938
302	32.340	18.444	10.419
303	33.370	19.825	10.366
304	33.285	20.440	9.796
305	31.964	17.347	9.337
306	32.155	16.026	9.025
401	29.211	21.397	8.829
402	29.252	17.386	8.708
403	28.827	18.789	9.136
404	29.540	19.722	9.366
501	28.063	18.560	8.803

KM: Kuru maddede

101: *L. plantarum*, **102:** *L. brevis*, **103:** *L. sakei*, **104:** *L. buchneri*, **201:** *L. plantarum* - *S. cerevisiae*, **202:** *L. brevis* - *S. Cerevisiae*, **203:** *L. sakei* - *S. Cerevisiae*, **204:** *L. buchneri* - *S. Cerevisiae*, **301:** *L. plantarum* - *L. brevis* - *S. Cerevisiae*, **302:** *L. plantarum* - *L. sakei* - *S. Cerevisiae*, **303:** *L. plantarum* - *L. buchneri* - *S. Cerevisiae*, **304:** *L. brevis* - *L. sakei* - *S. Cerevisiae*, **305:** *L. brevis* - *L. buchneri* - *S. Cerevisiae*, **306:** *L. sakei* - *L. buchneri* - *S. Cerevisiae*, **401:** *L. plantarum* - *L. brevis* - *L. sakei* - *S. Cerevisiae*, **402:** *L. plantarum* - *L. sakei* - *L. buchneri* - *S. Cerevisiae*, **403:** *L. brevis* - *L. sakei* - *L. buchneri* - *S. Cerevisiae*, **404:** *L. plantarum* - *L. brevis* - *L. buchneri* - *S. Cerevisiae*, **501:** *L. plantarum* - *L. brevis* - *L. sakei* - *L. buchneri* - *S. Cerevisiae*.

4. BÖLÜM

TARTIŞMA –YORUM ve ÖNERİLER

4.1. Hasat Zamanı Çeşitli İllerden Alınan Buğdaylardaki Kalıntı Miktarları

Hasat zamanı Türkiye genelinden tedarik edilen buğday örneklerinde kalıntı analizi yapıldığında 13 numunede en az bir çeşit pestisit kalıntısına rastlanmıştır. Analizi yapılan numuneler içinde 9 numunedeki kalıntı miktarı MRL limitlerinin üzerinde olduğu görülmüştür. Aksaray yöresinden alınan kırmızı çeşit buğday numunesinin birinde 0,0563 mg/kg chlorpyrifos tespit edilmiştir. Çorum'dan alınan numunelerden 2 kırmızı ve bir beyaz çeşit ekmeklik buğdayda kalıntıya rastlanmıştır. Beyaz çeşitte 0,214 mg/kg malathion, kırmızı çeşidin birinde 4,818 mg/kg malathion ve diğer numunede 0,232 mg/kg chlorpyrifos kalıntısı tespit edilmiştir. Çorumdan alınan kırmızı çeşitte bulunan 0,232 mg/kg chlorpyrifos kalıntı miktarı MRL değerlerinin üzerindedir. Ankara ili Polatlı ilçesinden alınan numunelerden kırmızı çeşitlerin tamamında chlorpyrifosa rastlanmıştır. Numunelerde 0,023, 0,112 ve 0,096 mg/kg chlorpyrifos kalıntısı tespit edilmiştir. Chlorpyrifos için resmi MRL değeri olan 0,05 mg/kg kalıntı miktarını Polatlı ilçesinden alınan 6 numuneden 2'si geçmektedir. Şanlıurfa yöresinden alınan beyaz çeşit buğdayların tamamında kalıntıya rastlanmıştır. Numunelerin birinde 1,573 mg/kg chlorpyrifos, 11,655 mg/kg malathion ve 0,264 mg/kg primiphos-methyl, diğer numunede 1,756 mg/kg chlorpyrifos ve 1,255 mg/kg malathion, son numunede 0,824 mg/kg chlorpyrifos kalıntısına rastlanmıştır. Şanlıurfa'dan alınan numunelerde çok yüksek miktarda (MRL limitlerinin üzerinde) chlorpyrifos kalıntısına rastlanmıştır. Diğer taraftan 11,655 mg/kg malathion kalıntısı 8 mg/kg olan MRL değerinin üzerindedir. Yozgat'tan alınan kırmızı buğday numunelerinin 2'sinde MRL değerlerinin üzerinde 1,479 mg/kg ve 1,695 mg/kg chlorpyrifos kalıntısına rastlanmıştır. Diğer kırmızı buğday numunesinde ise 4,927 mg/kg malathion kalıntısına rastlanmıştır ve MRL sınırları içindedir.

Syringopais temperntella (ekin güvesi), *Zabrus spp.* (ekin kambur böceği) ve *Pachytychius hordei* (hububat hortumlu böceği) kalıntı tespit edilen bölgelerde yoğun olarak bulunmaktadır. Özellikle Niğde, Konya, Siirt, Diyarbakır ve Ankara çevresinde sadece ülkemize özgü ekin zararlıları mevcuttur [94]. Bu zararlıyla mücadele kapsamına kimyasal mücadelenin temelini chlorpyrifos oluşturmaktadır. Chlorpyrifos ethyl tarlada kullanılırken, chlorpyrifos methyl daha çok depo pestisiti olarak ülkemizde yaygın olarak kullanılmaktadır.

Çorum, Yozgat ve Şanlıurfa'dan alınan numunelerde primiphos-methyl ve malathion kalıntısına rastlanmıştır. Bu pestisitler daha çok depo zararlıları için kullanılmaktadır ancak henüz depolanmamış tahıllarda kullanılma sebebinin önlem amaçlı olduğu düşünülmektedir.

4.2. Çeşitli İllerden Tedarik Edilen Tam Buğday Ekmeklerinde Kalıntı Analiz Sonuçları

11 ilden 45 tam buğday ekmeği numunesi alınmıştır. Alınan tam buğday ekmekleri yöresel ekmek fırınlarından tedarik edilmiş olup ulusal firma ürünleri değildir. 45 numunenin 31'inde en az bir çeşit pestisit kalıntısına rastlanmıştır. Adana ilinden alınan 4 tam buğday ekmeği numunesinde de kalıntıya rastlanmıştır. Malathion ve primiphos-methyl kalıntı miktarları MRL değerleri içindedir. Ancak 4 numunede MRL değerinin üzerinde 1,350, 0,508, 0,412 ve 1,213 mg/kg chlorpyrifos kalıntı miktarı görülmüştür. Ankara'dan alınan numunelerde chlorpyrifos ve malathion kalıntısına rastlanmıştır. Malathion kalıntı miktarı MRL değerleri içinde iken 3 numunede chlorpyrifos kalıntı miktarı 0,109, 0,181 ve 0,127 mg/kg ile MRL değerleri üzerindedir. Antalya'dan alınan 3 tam buğday ekmeğinden 2 numunede MRL değerlerinin üzerinde chlorpyrifos kalıntısı görülmüştür. Aydın'dan alınan 2 numunenin birinde 0,147 mg/kg chlorpyrifos kalıntısına rastlanmıştır ve bu değer MRL değerinin üzerindedir. Çanakkale ilinden alınan 4 tam buğday ekmeği numunesinin 3'ünde MRL değerinin üzerinde chlorpyrifos kalıntısına rastlanmıştır. Çalışma esnasında Diyarbakır ilinden 5 farklı yerden tam buğday ekmeği numunesi alınmış ve sadece bir numunede 4.692 mg/kg primiphos-methyl kalıntısına rastlanmıştır fakat bu değer MRL sınırları içindedir. İstanbul'dan alınan 5 numunenin 3'ünde kalıntıya rastlanmıştır. Numunelerin birinde 3 çeşit pestisit birden bulunmuş ve chlorpyrifos ve malathion (1,990 mg/kg, 11,194 mg/kg) kalıntı miktarı MRL (0.05mg/kg ve 8 mg/kg) değerinin üzerindedir. En

yüksek malathion kalıntısı 11,194 mg/kg ile İstanbul'dan alınan numunede görülmüştür. İzmir'den 5 numune alınmış ve tamamında kalıntı görülmüştür. Ancak iki numunede ki chlorpyriphos kalıntı miktarı MRL değerinin üzerindedir. Kayseri'den 5 numune alınmış ve bütün numunelerde üç pestisit kalıntısına da rastlanmıştır. Fakat 3 numunede MRL değerlerinin üzerinde 0.092 mg/kg, 0.451mg/kg, 0.075 mg/kg chlorpyriphos kalıntısı görülmüştür. Konya'dan alınan 5 numunenin 2'sinde MRL değerlerinin üzerinde chlorpyriphos kalıntısı tespit edilmiştir. Alınan 45 numunenin içinde en yüksek chlorpyriphos kalıntı miktarı 3.410 mg/kg Konya'dan alınan tam buğday ekmek numunesinde rastlanmıştır. Trabzon'dan alınan numunelerdeki kalıntı miktarı MRL değerleri içindedir. Ancak bir numunede 7.884 mg/kg malathion kalıntısına rastlanmıştır ve MRL değeri 8 mg/kg olduğu göz önüne alındığında riskli bir durumdur.

4.3. Ekşi Hamur Tekniği İle Üretilen Tam Buğday Ekmeklerinde Bazı Kalite Özellikleri

4.3.1. Çalışmada kullanılan buğdayın özellikleri

Çalışmada kullanılacak buğdaylarda öncelikle chlorpyriphos, malathion ve primiphos-methyl kalıntı analizi yapılmış ve kalıntıya rastlanmamıştır. Buğdayların fizikokimyasal analizleri yapılmış ve ekmek üretimine uygun olduğu görülmüştür. Elde edilen verilere göre nem %11.47, glüten miktarı %27.7, glüten indeks değeri %97 ve kül miktarı %1.53 (kuru maddede) tespit edilmiştir.

Bu çalışmada kullanılan tam buğday unu fizikokimyasal analiz sonuçları yapılan diğer bir çalışmada kullanılan tam buğday unu özellikleri ile (nem: %14.52, kül: %1.34) uyum içindedir [85, 95].

4.3.2. Tam buğday ekmeklerinde hacim özellikleri

Dört farklı laktik asit bakterisi ve ticari ekmek mayası kullanılarak üretilen tam buğday ekmeklerinin özgül hacim değerleri kontrol ekmeğinden farklı çıkmış ve istatistiksel olarak aralarında fark bulunmuştur. Elde edilen sonuçlara göre farklı pestisitlerle ilaçlama yapılması tam buğday ekmeklerinin özgül hacim değerlerini önemli ölçüde etkilememektedir. Çalışmada kontrol ekmeği üretimi için ticari maya kullanılmış ve laktik asit bakterilerinin tek veya kombine kullanımlarında ekmek özgül hacim değerleri

incelenmiştir. Buna göre kontrol ekmeğinin özgül hacim değeri 1.76 mL/g tespit edilmiştir.

L. plantarum, *L. brevis*, *L. sakei* ve *L. buchneri* bakterilerinin tek tek kullanımlarında chlorpyriphos, malathion ve primiphos-methyl uygulanmış buğdaylardan elde edilen tam buğday ekmeklerinin özgül hacim değerleri 1.51 ile 1.59 mL/g arasında değişmektedir. Buna göre bakterilerin tek tek kullanımlarında ekmek özgül hacim değerleri azalmaktadır.

İkili kombinasyonlarda *L. plantarum* ve *S. cerevisiae* kullanılarak üretilen tam buğday ekmeklerinin özgül hacim değerleri 1.69 ve 1.72 mL/g arasında değişmektedir. Isparta'da 14 farklı ekşi hamurdan izole edilen laktik asit bakterileri ve ticari mayanın kullanıldığı bir çalışmada kontrol ekmeğinin (ticari maya) özgül hacmi 2.16 mL/g iken *L. plantarum* ve *S. cerevisiae* kombinasyonu ile üretilen ekmeklerin özgül değerleri 2.08 mL/g tespit edilmiştir [96]. Tez kapsamında elde edilen sonuçlar, bu çalışma ile uyum içersindedir.

Laktik asit bakterilerinin ekmek sertliği ve bayatlama üzerine etkisinin incelendiği bir çalışmada, ticari mayanın kullanıldığı kontrol ekmeğinin hacmi 770 mL iken *L. plantarum* ve *S. cerevisiae* kombinasyonu ile üretilen ekmeklerin hacmi 835 mL tespit edilmiştir [94]. Bu çalışmada ekmek hacminde artış görülmüştür, ancak özgül hacim değeri şeklinde verilmediği için starter kültürlerin ekmek hacmine etkisi net olarak görülememektedir.

L. brevis ve *S. cerevisiae* kombinasyonu ile üretilen ekmeklerin özgül hacim değeri 1.72 ile 1.74 mL/g arasında değişmektedir ve kontrol ekmeğinden daha düşüktür. Gül et al. yaptığı çalışmada kontrol ekmeğinin özgül hacmi 2.16 mL/g iken hacim *L. brevis* ve *S. cerevisiae* kombinasyonu ile üretilen ekmeklerin özgül hacim değerleri 1.86 mL/g tespit edilmiştir [96].

L. sakei ve *S. cerevisiae* kombinasyonu ile üretilen ekmeklerin özgül hacim değeri 1.66 ile 1.69 mL/g arasında değişmektedir ve kontrol ekmeğinden daha düşüktür. Gül et al. yaptığı çalışmada kontrol ekmeğinin özgül hacmi 2.16 mL/g iken hacim *L. sakei* ve *S. cerevisiae* kombinasyonu ile üretilen ekmeklerin özgül hacim değerleri 1.71 mL/g tespit edilmiştir [93].

Tekli, ikili ve üçlü kombinasyonların kullanıldığı üretimlerin tamamında ekmek özgül hacmi, kontrol ekmeğinden daha düşüktür. Çalışmaların birçoğu bu sonuca paraleldir. Gül et al. [96] yaptığı çalışmada ikili kombinasyonlar ve altılı kombinasyonla üretilen ekmeklerin özgül hacim değeri kontrolden daha düşüktür. Ancak Corsetti et al. yaptığı çalışmada laktik asit bakterileri kombinasyonları ile üretilen ekmeklerin hacimlerinin, kontrol (ticari ekmek mayası) ekmeği hacminden daha yüksek çıktığı gözlenmiştir [94].

Bifidobacteria'nın starter kültür olarak kullanıldığı bir çalışmada ticari maya kullanılarak üretilen ekmek kontrol olarak kabul edilmiş ve kontrol ekmeklerinin özgül hacim değeri *Bifidobacteria* kullanılarak üretilen ekmeklerin özgül hacim değerinden daha yüksek çıkmıştır [98]. *L. plantarum* ve *L. brevis*'in starter olarak kullanıldığı bir çalışmada kontrol ekmeğine göre hacimlerin azaldığı görülürken, diğer bir çalışmada %20 ekşi hamur ilavesinin ekmek hacmini artırdığı tespit edilmiştir [99, 100].

Dörtlü kombinasyonların kullanıldığı üretimlerin tamamında ekmek özgül hacmi, 1.77 ile 1.85 mL/g arasında değişmektedir. Bu kombinasyonlar içinde en yüksek özgül hacim değeri *L. plantarum*, *L. sakei*, *L. buchneri* ve *S. cerevisiae*'nin kullanıldığı üretimdir. Dörtlü kombinasyonla üretilen ekmeklerin özgül hacim değerleri kontrolden daha yüksektir.

Beşli kombinasyonda dört laktik asit bakterisi ve ekmek mayasının birlikte kullanıldığında ekmek özgül hacim değeri 1.67 ile 1.68 mL/g arasında değişmektedir. Gül et al. yaptığı çalışmada beş laktik asit bakterisi ve ekmek mayasının birlikte kullanılarak üretilen ekmeklerin özgül hacim değerinin kontrole göre oldukça azaldığını kanıtlamıştır [96]. Ekşi maya tekniği ile üretilen kepekli ekmeklerde bayatlama özelliklerinin incelendiği bir çalışmada ekşi maya tekniği ile üretilen kepekli ekmeklerin özgül hacimleri kontrol ekmeğinden daha yüksek çıkmıştır [101]. Uzak Doğuya özgü bir gıda olan kimchiden izole edilen *Leuconostoc citreum* ve *Weissella koreensis* kullanılarak tam buğday ekmeği üretilmiştir. Bu çalışmada tam buğday ekmeği hamuru iki bakteri ve kimyasal olarak fermente edilmiştir. Ekmeklerin özgül hacim değerleri arasında istatistiksel olarak önemli fark bulunamamıştır [102].

Yapılan birçok çalışmada starter kültürle üretilen ekmeklerin özgül hacim değerlerinde düşüş görülmüştür. Ancak bazı çalışmalarda ekşi hamur ilavesinin ekmek hacminin olumlu yönde etkilediği de tespit edilmiştir. Spontane olarak elde edilen ekşi hamur

mayasının kullanıldığı ekmeklerin hacimlerinde artış gözlenirken, starter kültür kullanımında hacimlerde azalış görülmektedir. Bunun sebebinin yüksek asitlik olduğu düşünülmektedir. Yapılan bir çalışmada doğal ekşi hamurun %20 ilavesinde ekmek hacminde artış gözlenirken, asit ilavesi ile pH'sı 4.1'e ayarlanan hamurdan elde edilen ekmeğin hacminin kontrole göre oldukça düşük olduğu görülmüştür [103]. Ekşi hamurdan izole edilen *L. plantarum*'un proteolitik aktivitesinin incelendiği bir çalışmada, aminopeptidaz, dipeptidaz ve tripeptidaz aktivitelerinin diğer ekşi hamur kaynaklı bakterilerden daha yüksek olduğu tespit edilmiştir [104].

Çalışma kapsamında tekli, ikili, üçlü ve beşli kültür kombinasyonları ile üretilen tam buğday ekmek hacimlerinde azalış görülürken dörtlü kültür kombinasyonlarında artış görülmüştür. Bu durumun olası sebebinin asitliğin aşırı yükselmesi veya kültürlerin proteolitik aktivitelerinin farklılaşması olduğu düşünülmektedir.

4.3.3. Tam buğday ekmeklerinde renk özellikleri

Tam buğday ekmeklerinde renk özellikleri Hunter skalasında yapılmış ve L, a, b şeklinde ifade edilmiştir. L:siyahtan beyaza, a: yeşilden kırmızıya, b: maviden sarıya doğru renk geçişlerini göstermektedir.

Chlorpyriphos uygulanan buğdaylardan üretilen kontrolün ekmek içi renk özellikleri L:58.26 a:5.01 b:21.51, ekmek kabuğu renk özellikleri L:61.74 a:7.91 b:26.18 ölçülmüştür. Farklı mikroorganizma kombinasyonları ile üretilen ekmeklerin ekmek içi renk özelliklerinden L değeri 50.07 ve 56.45 arasında a değeri 5.14 ve 6.35 arasında ve b değeri 19.64 ve 22.75 arasındadır. Bu sonuçlara göre farklı mikroorganizma kombinasyonları kullanımı ile ekmek içi L değerinde bir azalış (renkte koyulaşma) görülmekte, a değerinde bir artış görülmektedir. Ancak b değerleri arasında önemli farklar görülmemektedir. Farklı mikroorganizma kombinasyonları ile üretilen ekmeklerin ekmek kabuğu renk özelliklerinden L değeri 53.59 ve 61.36 arasında a değeri 9.06 ve 12.76 arasında 27.45 ve 30.10 arasında değişmektedir. Bu sonuçlara göre farklı mikroorganizma kombinasyonları kullanımı ile ekmek kabuğu L değerinde bir azalış (renkte koyulaşma) görülmektedir, a değerinde artış gözlenirken b değerinde önemli değişiklik görülmemiştir.

Malathion uygulanan buğdaylardan üretilen kontrolün ekmek içi renk özellikleri L:52.85 a:5.34 b:22.16, ekmek kabuğu renk özellikleri L:62.08 a:6.90 b:22.76

ölçülmüştür. Farklı mikroorganizma kombinasyonları ile üretilen ekmeklerin ekmek içi renk özelliklerinden L değeri 50.32 ve 54.79 arasında, a değeri 4.97 ve 6.10 arasında b değeri 20.38 ve 24.58 arasındadır. Bu sonuçlara göre farklı mikroorganizma kombinasyonları malathion uygulanan buğdaylardan üretilen tam buğday ekmeklerinin ekmek içi rengini önemli derecede etkilememiştir. Farklı mikroorganizma kombinasyonları ile üretilen ekmeklerin ekmek kabuğu renk özelliklerinden L değeri 50.12 ve 59.87 arasında a değeri 9.27 ve 12.72 arasında b değeri 26.12 ve 30.80 arasındadır. Bu sonuçlara göre farklı mikroorganizma kombinasyonları malathion uygulanan buğdaylardan üretilen tam buğday ekmeklerinin ekmek kabuğunda L değerinde azalış, a değerinde ve b değerinde artış gözlenmiştir.

Primiphos-methyl uygulanan buğdaylardan üretilen kontrolün ekmek içi renk özellikleri L:55.58 a:5.18 b:21.84, ekmek kabuğu renk özellikleri L: 61.91 a:7.41 b:24.48 olarak ölçülmüştür. Farklı mikroorganizma kombinasyonları ile üretilen ekmeklerin ekmek içi renk özelliklerinden L değeri 51.54 ve 55.11 arasında a değeri 5.21 ve 5.96 arasında b değeri 20.62 ve 23.41 arasındadır. Bu sonuçlara göre L değerinde azalış görülürken a değerinde artış görülmüş b değerinde önemli değişiklik görülmemiştir. Farklı mikroorganizma kombinasyonları ile üretilen ekmeklerin ekmek kabuğu renk özelliklerinden L değeri 52.19 ve 59.25 arasında a değeri 9.60 ve 12.38 arasında b değeri 27.45 ve 30.12 arasındadır. Bu sonuçlara göre farklı mikroorganizma kombinasyonları primiphos-methyl uygulanan buğdaylardan üretilen tam buğday ekmeklerinin ekmek kabuğunda L değerinde azalış, a değerinde ve b değerinde artış gözlenmiştir.

Ekşi hamur tekniğinin tortilla kalitesi üzerine etkilerinin araştırıldığı bir çalışmada, hamur fermentasyonu için %5, 15 ve 25 oranında *L. sanfranciscensis* ilavesinde ekmek kabuğu L değerinin azaldığı görülmektedir. Kontrol ekmeğinin L değeri 85.9 iken %5, 15 ve 25 oranlarında kültür ilavesinde L değerleri 74.9, 76.3 ve 75.4 olarak tespit edilmiştir [105]. Yapılan bir çalışmada Afrika'da yetişen tahıllarla, ekşi hamur fermentasyonu iki kombinasyonla yapılmıştır. *P. pentosaceus* ve *L. curvatus* ile fermente edilen ekmeklerin L değeri 61.4 çıkmıştır. *P. pentosaceus* ve *L. plantarum* ile fermente edilen ekmeklerin L değeri 62.9 çıkmıştır. Bu sonuçlar 68.5 olan kontrol ekmeğinin L değerinden düşüktür [106]. %5, 10, 15 ve 20 oranında *bifidobacteria* ilavesi ile elde edilen ekşi hamurla üretilen ekmeklerin renk değerleri incelendiğinde

ekmek kabuğu L değerlerinin, %5 ilavesi haricinde kontrole göre azaldığı görülmüştür. Bu çalışmada ekmek içi L değerleri, *bifidobacteria* ilavesine paralel olarak artmaktadır [98]. Çalışmaların tamamında farklı renk sonuçları elde edilmiştir, bu farklılığın kültürlerle ait farklı metabolizma ürünleri olduğu ve üretim şartlarından kaynaklandığı düşünülmektedir.

Üç pestisit ayrı uygulandığı buğdaylardan elde edilen tam buğday ekmeklerinin ekmek içi ve ekmek kabuğu renk özellikleri incelendiğinde L değerlerinde azalış, a ve b değerlerinde artış ve önemli değişiklik görülmemiştir.

4.3.4. Tam buğday ekmeklerinde tekstür özellikleri

Chlorpyrifos uygulanan buğdaylardan üretilen tam buğday ekmeklerinden, ticari maya kullanılarak üretilen kontrol ekmeğinin sertlik değeri 3237g, çiğnenebilirlik değeri 1118g olarak ölçülmüştür. Tek çeşit laktik asit bakterisin kullanıldığı ekmeklerde sertlik değerleri 2955 ve 3039g arasında, çiğnenebilirlik değerleri 919 ve 959g arasında değişmektedir. Elastikiyet ve yapışkanlık özellikleri arsında önemli farklar görülmemiştir. Ticari ekmek mayası ve bir çeşit laktik asit bakterisi ile ikili kombinasyon şeklinde üretilen tam buğday ekmeklerinin sertlik değeri 2143 ve 2553g arasında, çiğnenebilirlik değeri 919 ve 988g arasında değişmektedir. Ticari ekmek mayası ve iki çeşit laktik asit bakterisi ile ikili kombinasyon şeklinde üretilen tam buğday ekmeklerinin sertlik değeri 1420 ve 1814g arasında, çiğnenebilirlik değeri 664 ve 744g arasında değişmektedir. Ticari ekmek mayası ve üç çeşit laktik asit bakterisi ile ikili kombinasyon şeklinde üretilen tam buğday ekmeklerinin sertlik değeri 1205 ve 1613g arasında, çiğnenebilirlik değeri 622 ve 678 g arasında değişmektedir. Ticari ekmek mayası ve dört çeşit laktik asit bakterisi ile ikili kombinasyon şeklinde üretilen tam buğday ekmeklerinin sertlik değeri 987, çiğnenebilirlik değeri 603g ölçülmüştür.

Malathion uygulanan buğdaylardan üretilen tam buğday ekmeklerinden, ticari maya kullanılarak üretilen kontrol ekmeğinin sertlik değeri 3237g, çiğnenebilirlik değeri 1118g olarak ölçülmüştür. Tek çeşit laktik asit bakterisin kullanıldığı ekmeklerde sertlik değerleri 2932 ve 3016g arasında, çiğnenebilirlik değerleri 902 ve 942g arasında değişmektedir. Elastikiyet ve yapışkanlık özellikleri arsında önemli farklar görülmemiştir. Ticari ekmek mayası ve bir çeşit laktik asit bakterisi ile ikili kombinasyon şeklinde üretilen tam buğday ekmeklerinin sertlik değeri 2120 ve 2530g

arasında, çiğnenebilirlik değeri 877 ve 971g arasında değişmektedir. Ticari ekmek mayası ve iki çeşit laktik asit bakterisi ile ikili kombinasyon şeklinde üretilen tam buğday ekmeklerinin sertlik değeri 1397 ve 1791g arasında, çiğnenebilirlik değeri 647 ve 666g arasında değişmektedir. Ticari ekmek mayası ve üç çeşit laktik asit bakterisi ile ikili kombinasyon şeklinde üretilen tam buğday ekmeklerinin sertlik değeri 1182 ve 1590g arasında, çiğnenebilirlik değeri 605 ve 661g arasında değişmektedir. Ticari ekmek mayası ve dört çeşit laktik asit bakterisi ile ikili kombinasyon şeklinde üretilen tam buğday ekmeklerinin sertlik değeri 964g, çiğnenebilirlik değeri 586g ölçülmüştür.

Primiphos-methyl uygulanan buğdaylardan üretilen tam buğday ekmeklerinden, ticari maya kullanılarak üretilen kontrol ekmeğinin sertlik değeri 3237g, çiğnenebilirlik değeri 1118g olarak ölçülmüştür. Tek çeşit laktik asit bakterisin kullanıldığı ekmeklerde sertlik değerleri 2943 ve 3027g arasında, çiğnenebilirlik değerleri 911 ve 951g arasında değişmektedir. Elastikiyet ve yapışkanlık özellikleri arsında önemli farklar görülmemiştir. Ticari ekmek mayası ve bir çeşit laktik asit bakterisi ile ikili kombinasyon şeklinde üretilen tam buğday ekmeklerinin sertlik değeri 2132 ve 2458g arasında, çiğnenebilirlik değeri 885 ve 979 g arasında değişmektedir. Ticari ekmek mayası ve iki çeşit laktik asit bakterisi ile ikili kombinasyon şeklinde üretilen tam buğday ekmeklerinin sertlik değeri 1409 ve 1803g arasında, çiğnenebilirlik değeri 656 ve 744g arasında değişmektedir. Ticari ekmek mayası ve üç çeşit laktik asit bakterisi ile ikili kombinasyon şeklinde üretilen tam buğday ekmeklerinin sertlik değeri 1193 ve 1602g arasında, çiğnenebilirlik değeri 613 ve 669g arasında değişmektedir. Ticari ekmek mayası ve dört çeşit laktik asit bakterisi ile ikili kombinasyon şeklinde üretilen tam buğday ekmeklerinin sertlik değeri 975g, çiğnenebilirlik değeri 594g ölçülmüştür.

Yapılan bir çalışmada *P. pentosaceus* ile *L. curvatus* ve *P. pentosaceus* ile *L. plantarum* starter kültür olarak kullanılmıştır. *P. pentosaceus* ve *L. curvatus* ile fermente edilen tam buğday ekmeklerinin sertlik değeri 2562 g, *P. pentosaceus* ve *L. plantarum* ile fermente edilen tam buğday ekmeklerinin sertlik değeri 2648g olarak ölçülmüştür. Ekmek mayası kullanılarak üretilen kontrol ekmeklerinin sertlik değeri ise 2775g'dır. Bu çalışmada kullanılan diğer tahıllar (acha ve iburu) içinde aynı durum geçerlidir [103].

Bifidobacteria ile yapılan bir çalışmada, ekmek mayası ile üretilen tam buğday kontrol ekmeklerinin sertlik değeri 2.61 N iken, %5 oranında bifidobacteria ile fermente edilen

ekşi hamur tam buğday ekmeğinin sertlik değeri 2.51 N ölçülmüştür. Bifidobacteria ilavesinin artmasıyla %10, 15 ve 20 oranlarında ekmek sertlik değerlerinde (2.67, 3.09, 3.18 N) artış gözlenmiştir [98].

Ekşi hamur ilavesinin ekmek kalitesi üzerine etkilerinin incelendiği bir çalışmada, ekşi hamur yöntemi ile üretilen ekmeklerin sertlik değerlerinin önemli ölçüde azaldığını göstermiştir. Kontrol ekmeklerinin sertlik değeri 1420 cm² iken ekşi hamurla üretilen ekmeklerin sertlik değerleri 182 cm² ve 475 cm² olarak ölçülmüştür [107].

Ekşi hamur yönteminin bayatlama üzerine etkisinin incelendiği bir çalışmada ekmeklerin depolanmasının 4.saatinde kontrol ekmeğinin sertlik değeri 18191 g, çiğnenebilirlik değeri 286 g ölçülmüştür. %20 ve %40 ekşi maya ile üretilen ekmeklerin sertlik değerleri 17832 g, 13373 g, çiğnenebilirlik değerleri 262 g ve 276 g olarak ölçülmüştür. Buna göre ekşi hamur ile üretilen ekmeklerin sertlik ve çiğnenebilirlik değerleri önemli ölçüde olumlu yönde etkilenmiştir [108].

Ekşi hamur fermentasyonunda *Leuconostoc citreum* H012 ve *Weissella koreensis* H020 suşlarının ve kimyasal asitlendirme yönteminin kullanıldığı çalışmada, tam buğday kontrol ekmeğine göre ekmek sertlik değerleri önemli ölçüde azalmaktadır [102].

Yapılan bir çalışmada, ekmek mayası ile üretilen kontrol ekmeğinin ilk 24 saat içinde ölçülen penetrasyon değeri 2.63 iken, *L. amylophilus* ve *S. cerevisiae* ile fermente edilen ekmeklerin penetrasyon değeri 1.93, *L. brevis* ve *S. cerevisiae* ile fermente edilen ekmeklerin penetrasyon değeri 2.22, *L. plantarum* ve *S. cerevisiae* ile fermente edilen ekmeklerin penetrasyon değeri 2.10, *L. sakei* ve *S. cerevisiae* ile fermente edilen ekmeklerin penetrasyon değeri 2.94, *L. acetotolerans* ve *S. cerevisiae* ile fermente edilen ekmeklerin penetrasyon değeri 2.94, *L. amylophilus*, *L. brevis*, *L. plantarum*, *L. sakei*, *L. acetotolerans* ve *S. cerevisiae* ile fermente edilen ekmeklerin penetrasyon değerleri 3.57 olarak ölçülmüştür [96].

Yapılan bir diğer çalışmada *S. cerevisiae* ve *L. sanfranciscensis*, *L. fructivorans*, *L. farciminis*, *L. plantarum* ve *S. exiguus* kombinasyonlarının kullanıldığı ekşi maya ekmeklerinin ilk 24 saat içindeki sertlik değeri kontrol ekmeklerinin sertlik değerinden daha düşük olduğu gözlenmiştir [97].

İncelenen tüm çalışmalarda ekşi hamur veya kültür ilavesi ile üretilen ekmeklerin tamamında sertlik değerlerinde düşüş ve ekmek içi yumuşaklığında artış görülmektedir. Bu durumun ekşi hamur tekniğiyle asitliğin artması ve oluşan laktik asitin jelatinize olmuş nişasta granüllerini yumuşatmış olabileceği düşünülmektedir.

4.4. Tam Buğday Ekmeklerin Kalıntı Analiz Sonuçları

4.4.1. Chlorpyriphos kalıntı sonuçları

Piyasadan temin edilen ticari ismi Megaban 25W olan chlorpyriphos firmanın kullanım talimatına göre direk olarak buğdaylara 200g/100kg buğday olacak şekilde uygulanmıştır. Tespit edilen kalıntı miktarları kuru madde üzerinden ifade edilmiştir. İlaçlanan buğdaylardaki chlorpyriphos kalıntı miktarı 106.83 mg/kg olarak ölçülmüştür. Ekmek mayası ile üretilen kontrol hamurunda 71.94 mg/kg ve ekmekte 37.67 mg/kg kalıntı tespit edilmiştir. Ekmek mayası ile fermantasyon sonucu buğdaydan hamura geçişteki chlorpyriphos degradasyon miktarı % 33'dur. Hamurdan ekmeğe geçişteki kayıp ise % 48 kayıp söz konusudur.

L. plantarum ile fermente edilen hamurdaki kalıntı miktarı 47.29 mg/kg, ekmekteki kalıntı miktarı 25.34 mg/kg'dır. *L. plantarum* ile fermantasyonda buğdaydan hamura geçişte degradasyon miktarı % 56, hamurdan ekmeğe geçişteki kayıp % 46'dır. *L. brevis* ile fermente edilen hamurdaki kalıntı 43.73 mg/kg, ekmekteki kalıntı 22.72 mg/kg'dır. *L. brevis* ile fermantasyonda buğdaydan hamura geçişte degradasyon miktarı % 59, hamurdan ekmeğe geçişteki kayıp % 48'dur. *L. sakei* ile fermente edilen hamurdaki kalıntı 44.90 mg/kg, ekmekteki kalıntı 23.76 mg/kg'dır. *L. sakei* ile fermantasyonda buğdaydan hamura geçişte degradasyon miktarı % 58, hamurdan ekmeğe geçişteki kayıp % 47'dir. *L. buchneri* ile fermente edilen hamurdaki kalıntı 49.36 mg/kg, ekmekteki kalıntı 25.53 mg/kg'dır. *L. brevis* ile fermantasyonda buğdaydan hamura geçişte degradasyon miktarı % 54, hamurdan ekmeğe geçişteki kayıp % 48'dur. En fazla chlorpyriphos kaybı *L. brevis* ile üretilen ekmeklerde görülmüştür. Buğdaydan hamura geçişte degradasyon miktarları incelendiğinde istatistiksel olarak ($P < 0.05$) *L. brevis* ve *L. sakei* arasında önemli fark görülmemiştir. Diğer sonuçlar istatistiksel olarak birbirinden farklıdır. Bu sonuçlara göre hamur fermantasyonunda laktik asit bakterilerinin tek başına kullanımı ile chlorpyriphos kalıntı miktarı, ekmek mayasına göre önemli ölçüde azalmıştır.

S. cerevisiae ve *L. plantarum* kombinasyonu ile üretilen hamurlardaki chlorpyrifos kalıntı miktarı 62.35 mg/kg, ekmekteki kalıntı miktarı 33.35 mg/kg'dır. Buğdaydan hamura geçişteki degradasyon miktarı % 42, hamurdan ekmeğe geçişteki kayıp %47'dir. *S. cerevisiae* ve *L. brevis* kombinasyonu ile üretilen hamurlardaki chlorpyrifos kalıntı miktarı 65.29 mg/kg, ekmekteki kalıntı miktarı 34.05 mg/kg'dır. Buğdaydan hamura geçişteki degradasyon miktarı % 39, hamurdan ekmeğe geçişteki kayıp %48'dir. *S. cerevisiae* ve *L. sakei* kombinasyonu ile üretilen hamurlardaki chlorpyrifos kalıntı miktarı 64.85 mg/kg, ekmekteki kalıntı miktarı 33.84 mg/kg'dır. Buğdaydan hamura geçişteki degradasyon miktarı % 39, hamurdan ekmeğe geçişteki kayıp %48'dir. *S. cerevisiae* ve *L. buchneri* kombinasyonu ile üretilen hamurlardaki chlorpyrifos kalıntı miktarı 64.16 mg/kg, ekmekteki kalıntı miktarı 33.31 mg/kg'dır. Buğdaydan hamura geçişteki degradasyon miktarı % 40, hamurdan ekmeğe geçişteki kayıp %48'dir. İkili kombinasyonlar incelendiğinde en fazla chlorpyrifos kaybı *S. cerevisiae* ve *L. plantarum* ile üretilen hamurlarda görülmüştür. *S. cerevisiae* ile *L. sakei* ve *S. cerevisiae* ile *L. buchneri* kombinasyonları ile üretilen hamurlardaki kalıntı oranları arasında istatistiksel olarak ($P<0.05$) önemli fark görülmemiştir. İkili kombinasyonlarla üretilen ekmeklerdeki kalıntı oranları arasında istatistiksel olarak ($P<0.05$) önemli fark görülmemiştir. İkili kombinasyonlarla üretilen hamur ve ekmeklerdeki kalıntı oranı ekmek mayası ile üretilen hamur ve ekmeklerdeki kalıntı oranından daha düşüktür.

Fermantasyonda ekmek mayası ve iki çeşit laktik asit bakterisi kombinasyonlarının kullanıldığı hamurlarda chlorpyrifos kalıntı miktarı 60.44 mg/kg ve 64.94 mg/kg arasında değişmektedir. *S. cerevisiae*, *L. brevis* ve *L. buchneri* kullanılarak fermente edilen hamurdaki chlorpyrifos kalıntı miktarı en düşüktür. *L. plantarum*, *L. buchneri* ve *S. cerevisiae* kombinasyonu ile *L. sakei*, *L. buchneri* ve *S. cerevisiae* kombinasyonları ile elde edilen hamurlardaki kalıntı miktarları arasında istatistiksel olarak ($P<0.05$) önemli fark görülmemiştir. Ekmek mayası ile fermente edilen kontrol hamurunda degradasyon oranı % 33 iken fermantasyonda üçlü kombinasyonlar kullanıldığında chlorpyrifos degradasyon oranı % 39 ile % 43 arasında değişmektedir. Üçlü kombinasyon hamurlarından elde edilen ekmeklerdeki kalıntı miktarı 31.95 mg/kg ve 33.72 mg/kg arasında değişmektedir. Üçlü kombinasyonlar kullanılarak fermente edilen hamurlardan elde edilen ekmeklerdeki kalıntı miktarları arasında istatistiksel

olarak ($P<0.05$) önemli fark görülmemiştir. Hamurdan ekmeğe geçişteki chlorpyrifos kayıp oranları % 47 ile % 49 arasında değişmektedir.

Fermantasyonda ekmek mayası ve üç çeşit laktik asit bakterisi kombinasyonlarının kullanıldığı hamurlarda chlorpyrifos kalını miktarı 53.11 mg/kg ve 56.38 mg/kg arasında değişmektedir. *S.cerevisiae*, *L. plantarum*, *L. brevis* ve *L. buchneri* dışındaki kombinasyonlar ile fermente edilen hamurlardaki chlorpyrifos kalıntı miktarı arasında istatistiksel olarak ($P<0.05$) önemli bir fark görülmemiştir. Dörtlü kombinasyonlar kullanılarak fermente edilen hamurlarda chlorpyrifos degradasyon oranı % 47 ile % 50 arasındadır. Dörtlü kombinasyonlar kullanılarak elde edilen ekmeklerdeki kalıntı oranları arasında istatistiksel olarak ($P<0.05$) önemli bir fark görülmemiştir. *S.cerevisiae*, *L. plantarum*, *L. brevis*, *L. sakei* ve *L. buchneri* kullanılarak üretilen hamurdaki chlorpyrifos kalıntı oranı 53.11 mg/kg, ekmekte ise 28.06 mg/kg olarak görülmüştür. Beşli kombinasyonda buğdaydan hamura geçişte degradasyon oranı % 50, hamurdan ekmeğe geçişteki kayıp oranı % 47'dir.

106.83 mg/kg chlorpyrifos kalıntısı içeren tam buğday unları ekmek mayası ile fermente edildiğinde kalıntı oranı 71.94 mg/kg, ekmek üretimi sonunda ise bu oran 37.67 mg/kg'a düşmektedir. Kontrol numunesi olarak kabul edilen bu üretimde chlorpyrifos kalıntısı kaybı % 48 olarak hesaplanmıştır. Laktik asit bakterilerinin tek tek veya ikili, üçlü ve dörtlü kombinasyon şeklinde kullanımlarında ise chlorpyrifos kaybı % 47 ile %50 arasında değişmektedir. Fermantasyonda *S.cerevisiae* ve *L.brevis* kullanılan kombinasyonda chlorpyrifos kaybı (% 47) en düşük, *L. brevis*'in tek başına kullanıldığı üretimde ise chlorpyrifos kaybı (% 49) en yüksek seviyededir. Bakterilerin tek tek kullanımlarında chlorpyrifos kaybı diğer kombinasyonlardan daha yüksektir.

Ekmek yapımı esnasında çeşitli pestisitlerin yıkılması ile ilgili yapılan çalışmada buğday unlarına 1, 2, 3 ve 4 mg/kg chlorpyrifos uygulanmış ve ekmek yapılmıştır. Ekmeklerdeki chlorpyrifos kalıntı miktarları ve kayıp yüzdeleri 1.17 µg/g % 88, 4.27 µg/g %78, 7.53 µg/g %74.90, 19.74 µg/g % 50 şeklindedir. 4 µg/g uygulamasında chlorpyrifos kayıp oranı % 50 çıkmıştır ve kayıp oranı diğer uygulamalardan düşüktür. Una ilave edilen pestisit miktarı arttıkça, kalıntı kayıp miktarı da paralel olarak azalmaktadır [58].

Yapılan bir çalışmada kimchi fermentasyonuna 30 mg/L chlorpyrifos eklenmiştir. 3 günün sonunda chlorpyrifos miktarında % 83.3 azalma görülmüş ve 9. günün sonunda chlorpyrifos tamamen yıkılmıştır. Kimchi fermentasyonundan chlorpyrifosu degrade edebilen *Leu. mesenteroides*, *L. plantarum*, *L. brevis* ve *L. sakei* izole edilmiştir [74].

Bu çalışmanın devamı olarak yapılan bir diğer çalışmada kimchiden izole edilen *L. brevis* 'in vivo olarak organik fosforlu pestisitleri degradasyon özelliği incelenmiş ve organofosforhidrolaz enzimine sahip *L. brevis*'in (WCP902) pestisitleri degrade edebildiği anlaşılmıştır. Ancak en yüksek degradasyon etkisi chlorpyrifos kalıntısında görülmüştür. *L. brevis* (WCP902) bulunan tüplere 0.29 mM chlorpyrifos ilave edilmiş ve 5°C'de 12 saat sonunda ve kalıntı miktarının 0.06 mM düştüğü görülmüştür [14].

4.4.2. Malathion kalıntı analiz sonuçları

Ticari ismi Gold Malatihon 65 EC olan malathion depo yüzeyine uygulanmıştır. Buğdaylar 14 gün süreyle depolanmış ve ekmekler üretilmiştir. İlaçlamanın ilk gününde buğdaylarda kalıntı oranı 73.69 mg/kg, depolamanın 14. Gününde kalıntı miktarı 49.27 mg/kg ölçülmüştür. Depolama sonunda buğdayda malathion kayıp miktarı % 33 civarındadır ve yapılan diğer çalışmalarla uyum içersindedir [7, 37]. Ekmek mayası ile fermente edilen kontrol hamurunda kalıntı miktarı 36.06 mg/kg, kontrol ekmeğinde kalıntı miktarı 22.68 mg/kg tespit edilmiştir. Buğdaydan kontrol hamuruna geçişte malathion degradasyon oranı % 35, hamurdan ekmeğe geçişte malathion kaybı % 37'dir.

Fermentasyonunda laktik asit bakterilerinin tek tek kullanıldığı hamurlarda malatihon kalıntı miktarı 23.24 mg/kg ve 28.82 mg/kg arasında değişmektedir. *L. sakei* ile fermente edilen hamurlarda malathion kalıntı miktarı en düşük çıkmıştır. Farklı laktik asit bakterileri ile fermente edilen hamurlardaki kalıntı miktarları arasında istatistik olarak ($P<0.05$) önemli fark görülmektedir. Buğdaydan hamura geçişte malathion degradasyon oranı % 41 ve % 48 arasında değişmektedir. Ekmeklerde malathion kalıntı miktarı 13.68 mg/kg ve 16.50 mg/kg arasında değişmektedir. *L. buchneri* dışındaki *L. plantarum*, *L. brevis* ve *L.sakei* ile üretilen ekmeklerdeki malathion kalıntı miktarı arasında istatistiksel olarak ($P<0.05$) önemli fark görülmemiştir. *L. sakei* ile üretilen ekmeklerde kalıntı miktarı en düşük seviyede olduğu tespit edilmiştir. Hamurdan ekmeğe geçişte malathion kaybı % 41 ve % 48 arasında değişmektedir. Laktik asit

bakterilerinin tek tek kullanımlarında, kontrol hamuru ve ekmeğine göre daha düşük kalıntıya rastlanmıştır.

Ekmek mayası ve bir çeşit laktik asit bakterisi kombinasyonu ile fermente edilen hamurlarda kalıntı miktarı 28.88 mg/kg ve 34.66 mg/kg arasında değişmektedir. Bütün kombinasyonlarda üretilen hamurlardaki kalıntı miktarları arasında istatistiksel olarak önemli fark ($P<0.05$) bulunmuştur. Hamurdaki en düşük kalıntı *L. sakei* ile elde edilmiştir. Buğdaydan hamura geçişte malathion degradasyon miktarı % 38 ve % 43 arasında değişmektedir. Ekmeklerde kalıntı miktarı 17.24 mg/kg ve 21.32 mg/kg arasındadır. *S.cerevisiae* ile *L. brevis*, *L. sakei* ve *L.buchneri* kombinasyonlarıyla üretilen ekmeklerdeki kalıntı miktarları arasında istatistiksel olarak ($P<0.05$) önemli fark görülmemiştir. Ekmeklerde en düşük kalıntı miktarı *S. cerevisiae* ve *L. sakei* kombinasyonuna aittir. Hamurdan ekmeğe geçişte malathion kaybı % 38 ve % 45 arasında değişmektedir. Laktik asit bakterilerinin ekmek mayası ile birlikte kullanımlarında kalıntı miktarı kontrole göre daha düşük olduğu tespit edilmiştir.

İki farklı laktik asit bakterisi ve ekmek mayası ile fermente edilen hamurlarda kalıntı miktarı 28.67 mg/kg ve 34.27 mg/kg arasındadır. *S. cerevisiae*, *L. plantarum*, *L. brevis* ve *S. cerevisiae*, *L. brevis*, *L. sakei* kombinasyonları ile fermente edilen hamurlardaki malathion kalıntı miktarları arasında istatistiksel olarak ($P<0.05$) önemli fark görülmemiştir. *S. cerevisiae*, *L. plantarum*, *L. sakei* ve *S. cerevisiae*, *L. brevis*, *L. buchneri* ile fermente edilen hamurlardaki malathion kalıntı miktarları arasında istatistiksel olarak ($P<0.05$) önemli fark görülmemiştir. Hamurlarda en düşük kalıntı miktarı *S. cerevisiae*, *L. sakei* ve *L. buchneri* kombinasyonuna aittir. Buğdaydan hamura geçişte malathion degradasyon miktarı % 38 ve % 49 arasında değişmektedir. Üçlü kombinasyonlarla üretilen ekmeklerdeki malathion kalıntı miktarı 16.02 mg/kg ve 20.43 mg/kg arasındadır. Ekmekte kalıntı miktarları incelendiğinde *S. cerevisiae*, *L. plantarum*, *L. sakei* ve *S. cerevisiae*, *L. plantarum*, *L. buchneri* kombinasyonları arasında istatistiksel olarak ($P<0.05$) önemli fark görülmemiştir. Ekmeklerde en düşük kalıntı miktarı *S. cerevisiae*, *L. sakei* ve *L. buchneri* kombinasyonuna aittir. Hamurdan ekmeğe geçişte malathion kayıp oranları % 39 ile % 44 arasında değişmektedir. Üçlü kombinasyonlarla üretilen hamur ve ekmeklerdeki kalıntı miktarı kontrole göre daha düşük olduğu tespit edilmiştir.

Ekmek mayası ve 3 laktik asit bakterisi kullanılarak fermente edilen hamurlarda kalıntı miktarı 31.88 mg/kg ve 37.25 mg/kg arasında değişmektedir. *L. plantarum*, *L. sakei*, *L. buchneri* ve *S. cerevisiae* kombinasyonu ile fermente edilen hamurdaki kalıntı miktarı kontrol hamurundan daha yüksektir. Dörtlü kombinasyonlarla fermente edilen hamurlardaki kalıntı miktarları arasında istatistiksel olarak ($P<0.05$) önemli fark görülmüştür. Buğdaydan hamura geçişte malathion degradasyon miktarı % 33 ve % 43 arasındadır. Ekmeklerde kalıntı miktarı 12.69 mg/kg ve 15.62 mg/kg arasında değişmektedir. Ekmeklerdeki kalıntı miktarları arasında istatistiksel olarak ($P<0.05$) önemli fark görülmüştür. Ekmekteki en düşük kalıntı miktarı *L. plantarum*, *L. sakei*, *L. buchneri* ve *S.cerevisiae* kombinasyonuna aittir. Hamurdan ekmeğe geçişte malathion kayıp miktarı % 37 ve % 50 arasındadır. Dört laktik asit bakterisi ve ekmek mayasının birlikte kullanıldığı hamurda malathion kalıntı oranı 31.88 mg/kg, ekmekte ise 18.56 mg/kg olarak tespit edilmiştir.

Organik fosforlu pestisit kalıntıları üzerine depolama ve işleme tekniklerinin etkisi incelendiği bir çalışmada malathion, primiphos-methyl, chlorpyriphos-methyl ve fenitrothion kullanılmıştır. Buğdaylar firma talimatına göre ilaçlanmış ve depolanarak makarna ve bisküviye işlenmiş ve kalıntı miktarları araştırılmıştır. İlaçlamanın ilk gününde malathion kalıntı miktarı 43.15 mg/kg, 14.günde 28.75 mg/kg olarak tespit edilmiştir. Malathionla ilaçlanmış buğdaylarda 5 aylık depolamada % 88.2 kayıp görülmüştür [7].

Ekmek yapımı esnasında çeşitli pestisitlerin yıkılması ile ilgili yapılan çalışmada buğday unlarına 1, 2, 3 ve 4 mg/kg malathion uygulanmış ve ekmek yapılmıştır. Ekmeklerdeki malathion kalıntı miktarları ve kayıp yüzdeleri 2.50 µg/g % 75, 5.90 µg/g %70, 10.15 µg/g % 66, 16.06 µg/g % 59 şeklindedir. Una ilave edilen pestisit miktarı arttıkça, kalıntı kayıp miktarı da paralel olarak azalmaktadır [58].

Yapılan bir çalışmada buğdaylar % 2 toz malathion ile ilaçlanmış ve çeşitli ürünlere işlenmiştir. İlaçlamanın yapıldığı gün buğdayda kalıntı oranı 8.89 mg/kg, kepekte 9.85 mg/kg, unda 0.693 mg/kg, beyaz ekmekte 0.119 mg/kg ve kepekli ekmekte 0.454 mg/kg olarak tespit edilmiştir. Bu çalışmada beyaz ekmek üretiminde malathion kaybı % 98, kepekli ekmek üretiminde % 94 olarak görülmüştür [109].

Ekmeklerde malathion ve methyl-phoxim kalıntısı üzerine yapılan bir çalışmada buğdaylar % 57'lik malathionla 10 ppm düzeyinde ilaçlanmış ve ekmek üretilmiştir. Buğdayda kalıntı miktarı 9.20 mg/kg olarak tespit edilmiş ancak ekmekteki kalıntı oranı 0.39 mg/kg olarak ölçülmüştür ve buğdaydan ekmeğe geçişteki malathion kaybı % 95 çıkmıştır [110]. Uygun et al. [109] yaptığı çalışmada beyaz ekmek üretiminde malathion kaybını % 98 olarak tespit etmiştir. Bu aradaki farkın kullanılan ilaçların ticari oluşu ve safsızlıklardan kaynaklanabileceği düşünülmektedir.

4.4.3. Primiphos-methyl kalıntı analiz sonuçları

Ticari ismi Activizm 50 EC olan primiphos methyl firma talimatına uygun olarak depo yüzeyine uygulanmıştır. 14 gün süreyle depolanmış ve ekmekler üretilmiştir. Depolamanın ilk gününde buğdaylarda primiphos-methyl kalıntı miktarı 46.68 mg/kg, 14. günde kalıntı miktarı 34.58 mg/kg olarak ölçülmüştür ve bu sonuç yapılan diğer çalışmalarla uyum içindedir [7, 37]. Ekmek mayası kullanılan kontrol hamurunda 21.15 mg/kg, ekmekte 11.56 mg/kg olarak tespit edilmiştir. Buğdaydan kontrol hamuruna geçişte primiphos-methyl degradasyon miktarı % 46, hamurdan ekmeğe geçişte kayıp % 45 olarak belirlenmiştir.

Fermantasyonda laktik asit bakterilerinin tek tek kullanıldığı hamurlarda primiphos-methyl kalıntı miktarı 15.98 mg/kg ve 16.41 mg/kg arasında bulunmuştur. *L. plantarum*, *L. brevis*, *L. sakei* ve *L. buchneri* fermantasyonu ile elde edilen hamurlardaki kalıntı miktarları arasında istatistiksel olarak önemli bir fark ($P < 0.05$) görülmemiştir. Hamurlarda en düşük kalıntı *L. brevis* fermantasyonunda görülmüştür. Buğdaydan hamura geçişte primiphos-methyl degradasyon miktarı % 57 ve % 59 arasındadır. Ekmeklerde kalıntı miktarı 5.61 mg/kg 6.67 mg/kg arasındadır. *L. plantarum*, *L. brevis* ve *L. buchneri* fermantasyonu ile üretilen ekmeklerdeki kalıntı oranları arasında istatistiksel olarak önemli bir fark ($P < 0.05$) görülmemiştir. Ekmekte en düşük kalıntı miktarı *L. buchneri* hamurundan elde edilmiştir. Hamurdan ekmeğe geçişte primiphos-methyl kaybı % 58 ve % 66 civarındadır. Laktik asit bakterilerinin tek tek kullanımı ile elde edilen hamur ve ekmeklerdeki kalıntı miktarı kontrole göre daha düşüktür. Laktik asit bakterilerinin tek kullanımları sonucu MRL değeri olan 5 mg/kg'ın altında kalıntıya rastlanmıştır.

Ekmek mayası ve laktik asit bakterilerinden birinin kombinasyonu ile fermente edilen hamurlarda kalıntı oranı 16.99 mg/kg ve 17.66 mg/kg arasında bulunmuştur. Bütün kombinasyonların hamurlarındaki kalıntı miktarı arasında istatistiksel olarak önemli bir fark ($P<0.05$) görülmemiştir. *S. cerevisiae* ve *L. buchneri* hamurunda kalıntı miktarı en düşüktür. Buğdaydan hamura geçişte primiphos-methyl degradasyon miktarı % 55 ve % 57 civarındadır. Ekmeklerde kalıntı miktarları 7.45 mg/kg ve 8.84 mg/kg arasındadır. Kombinasyonların ekmeklerindeki kalıntı miktarları arasında istatistiksel olarak önemli bir fark ($P<0.05$) görülmüştür. Hamurdan ekmeğe geçişte kalıntı kaybı % 49 ve % 56 civarındadır. İkili kombinasyonlar kullanılarak elde edilen hamur ve ekmeklerdeki kalıntı miktarı kontrolden daha düşüktür.

İki çeşit laktik asit bakterisi ve ekmek mayasının birlikte kullanıldığı hamurlarda kalıntı miktarı 18.17 mg/kg ve 19.25 mg/kg arasındadır. *S. cerevisiae*, *L. plantarum*, *L. sakei* ve *S. cerevisiae*, *L. plantarum*, *L. buchneri* kombinasyonları ile elde edilen hamurlardaki kalıntı miktarları arasında istatistiksel olarak önemli bir fark ($P<0.05$) görülmemiştir. *S. cerevisiae*, *L. brevis*, *L. sakei* ve *S. cerevisiae*, *L. brevis*, *L. buchneri* kombinasyonları ile elde edilen hamurlardaki kalıntı miktarları arasında istatistiksel olarak önemli bir fark ($P<0.05$) görülmemiştir. Buğdaydan ekmeğe geçişte primiphos-methyl degradasyon oranı % 51 ve % 56 arasındadır. Ekmeklerde kalıntı miktarı 8.94 mg/kg ve 10.42 mg/kg arasında değişmektedir. *S. cerevisiae*, *L. plantarum*, *L. sakei* ve *S. cerevisiae*, *L. plantarum*, *L. buchneri* kombinasyonları ile elde edilen ekmeklerdeki kalıntı miktarları arasında istatistiksel olarak önemli bir fark ($P<0.05$) görülmemiştir. *S. cerevisiae*, *L. brevis*, *L. sakei* ve *S. cerevisiae*, *L. brevis*, *L. buchneri* kombinasyonları ile elde edilen ekmeklerdeki kalıntı miktarları arasında istatistiksel olarak önemli bir fark ($P<0.05$) görülmemiştir. Hamurdan ekmeğe geçişte primiphos-methyl kaybı % 46 ve % 50 civarındadır.

Fermantasyonda dörtlü kombinasyonlarında kullanıldığı hamurlarda kalıntı miktarı 17.51 mg/kg ve 18.15 mg/kg arasında değişmektedir ve tüm kombinasyonların hamurlarında kalıntı miktarları arasında istatistiksel olarak önemli bir fark ($P<0.05$) görülmemiştir. Buğdaydan hamura geçişte primiphos-methyl degradasyon oranı % 54 ile % 55 arasındadır. Ekmeklerde kalıntı miktarları 8.80 mg/kg ve 9.36 mg/kg arasındadır. Farklı kombinasyonlarla üretilen ekmeklerdeki kalıntı miktarları arasında istatistiksel olarak önemli bir fark ($P<0.05$) görülmemiştir. Hamurdan ekmeğe geçişte

primiphos-methyl kaybı % 48 ve % 52 civarındadır. Dört laktik asit bakterisi ve ekmek mayasının birlikte kullanıldığı hamurda kalıntı miktarı 17.51 mg/kg, primiphos-methyl degradasyon oranı % 55'dir. Bu kombinasyonun kullanıldığı ekmekte kalıntı miktarı 8.8 mg/kg bulunmuş, hamurdan ekmeğe geçişte primiphos-methyl kaybı % 50 olarak tespit edilmiştir.

Yapılan bir çalışmada malathiona dirençli depo zararlılarını etkisiz hale getirmek için fenitrothion (12 mg/kg) ile birlikte phenothrin (2 mg/kg), primiphos-methyl (6 mg/kg) ile birlikte carbaryl (10 mg/kg) buğdaylara uygulanmıştır. 9 ay depolama sonrasında beyaz ekmek üretilmiştir. Ekmeklerde kalıntı analizi yapılmış ve carbaryl kaybı % 98, phenothrin kaybı % 44, fenitrothion kaybı %98 ve primiphos kaybı %85 bulunmuştur [111].

Yorum ve Öneriler

Bu çalışmada buğdaylara, hasat edilmeden önce tarlada ve hasat sonrası depolama aşamasında kullanılan pestisitler uygulanmıştır. Chlorpyriphos uygulandıktan sonra depolama yapılmadan ekmek üretimi yapılmış, kalıntı analizleri ve diğer analizler yapılmıştır. Malathion ve primiphos-methyl buğdaylara uygulandıktan sonra 14 gün depolanmış ve ekmek üretilmiştir.

Laktik asit bakterilerinin tek tek kullanımları üç pestisitte de en iyi sonucu vermiştir. Chlorpyriphos uygulanan buğdaylarda ekmek mayası ile üretimde kayıp % 59 iken, laktik asit bakterileri kullanılan ekmeklerde kayıp ortalama % 73.5 civarındadır. Malathion uygulanan buğdaylarda ekmek mayası ile üretimde kayıp % 60 iken, laktik asit bakterileri kullanılan ekmeklerde kayıp ortalama % 70 civarındadır. Primiphos-methyl uygulanan buğdaylarda ekmek mayası ile üretimde kayıp % 67 iken, laktik asit bakterileri kullanılan ekmeklerde kayıp ortalama % 74 civarındadır. Çalışma kapsamında sadece primiphos uygulamasında MRL değerlerinin altında kalıntıya rastlanmıştır.

Kullanılan pestisitler firmaların kullanım talimatına göre uygulandığı halde buğdaylarda MRL değerinin çok üstünde kalıntıya rastlanmıştır. Proses aşamasında pestisitlerin yıkılmasına rağmen ekmeklerde MRL değerlerinin üzerinde kalıntıya rastlanmıştır. Tarım ilacı üreten firmalar kullanım miktarlarını kontrol etmesi ve buğdayların ilaçlandıktan sonra ne kadar süre işlenmemesi gerektiği konularda tüketiciyi

bilgilendirmesi gerekmektedir. Primiphos-methyl ve malathion ilaçları depo pestisitidir ancak bu ilaç ambalajlarında en az ne kadar depolama gerektiği konusunda uyarı bulunmamaktadır. Chlorpyrifos içinde aynı durum geçerlidir, firma talimatına göre ilaçlama yapılmasına rağmen buğday ve ekmekte MRL değerinin üzerinde kalıntı tespit edilmiştir.

Hammaddeler için MRL belirlenmesine rağmen işlenmiş ürünlerde MRL değerlerinin belirlenmesi gerekmektedir. Tahıl için geçerli olan MRL değerinin ekmek ve çeşitlerinde kullanılması sakıncalıdır. Özellikle yüzey aktif pestisitlerin kullanımında kalıntı büyük oranda tahılların kepek kısmında kalmaktadır. Böyle bir durumda beyaz ekmeğe uygulanan MRL değeri kepekli ekmek veya tam buğday ekmeği için uygun değildir.

KAYNAKLAR

1. Tayar, M., 2007. AB Sürecinde Türkiye’de Gıda Güvenliği Sorunu, **Kriter Dergisi Sayı 10**, Nisan 2007, İstanbul.
2. Çopur, Ö.U., 2012. Gıda Güvenliği ve Önemi, Türkiye Kalite Derneği Bursa Şubesi E Bülten, Bursa, <http://www.bursakalder.org>, erişim: 02.06.2012.
3. Anonim, 2007. Gıda Güvenliği Nedir, <http://www.gidadaguven.com>, erişim: 02.06.2012.
4. Türker. S.,2012. Türkiye’de Gıda güvenliği ve Gıda Mevzuatının Gelişim Süreci, **Sağlık Düşüncesi ve Tıp Kültürü Dergisi**, Aralık 2011, Ocak-Şubat 2012, İstanbul.
5. Tiryaki, O., Canhilal, R., Horuz, S., 2010. Tarım ilaçları kullanımı ve riskleri. **Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi**, **26** (2): 154-169.
6. Turabi, M.S., 2007. Bitki koruma ürünlerinin ruhsatlandırılması. *Tarım İlaçları Kongre Ve Sergisi*, 50-61s, 25-26 Ekim 2007, TMMOB Ziraat Mühendisleri Odası ve TMMOB Kimya Mühendisleri Odası.
7. Şenöz, B., 2007. Buğday, Makarna ve Bisküvide Organik Fosforlu Pestisit Kalıntıları ve Bazı Metabolitleri Üzerine Depolama ve İşleme Tekniklerinin Etkisi. Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Ankara, 76 s.
8. Delen, N., Durmuşoğlu, E., Güncan, A., Güngör, N., Turgut, C., Burçak, A., 2005. Türkiye’de pestisit kullanımı, kalıntı ve organizmalarda duyarlılık azalış sorunları, 1-21s. *Türkiye Ziraat Mühendisliği 6. Teknik Kongre*, 3-7 Ocak 2005, Ankara, TMMOB Ziraat Mühendisleri Odası.
9. Tiryaki, O., 2011. Pestisit Kalıntı Analizlerinde Kalite Kontrol ve Kalite Güvencesi. Erciyes Üniversitesi Yayın No:182. Nobel Yayın Dağıtım, Ankara, 195 s.
10. Ferizli, A.G., Emekçi, M., 2013. Depolanmış ürün zararlılarıyla savaşım, sorunlar ve çözüm yolları. Web sayfası: www.zmo.org.tr/resimler/ekler/19fec2f129_fbdba_ek.pdf (Erişim Tarihi: Eylül 2013).
11. Singh, B.K., Walker, A., Morgan, A.W., Wright, D.j., 2003. Effets of soil pH on the biodegradation on chlorpyrifos and isolation of a chlorpyrifos-degrading bacterium. **Applied Environmental Microbiology**, **69**: 5198-5206.

12. Zhang, R., Cui, Z., Jiang, J., He, J., Gu, X., Li, S., 2005. Diversity of organophosphorus pesticide-degrading bacteria in a polluted soil and conversation of their organophosphorus hydrolase genes. **Canadaian Journal of Microbiology**, 51: 337-343.
13. Yang, C., Liu, N., Guo, X., Qiao, C., 2006. Cloning of mpd gene from a chlorpyrifos-degradin bacterium and use of this strain in bioremediation of contaminated soil. **FEMS Microbiol Letters**, 265: 118-125.
14. Islam, 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. **Journal of Agriculture Food Chemistry**, 58: 5380-5386.
15. Bo, L.Y., Zhang, Y.H., Zhao, X.H., 2011. Degradation kinetics of seven organophosphorus pesticides in milk during yoghurt processing. **Journal of Serbian Chemical Soceity**, 76 (3): 353-362.
16. Yagüe, C., Bayarri, S., Lazaro, R., Conchello, P., Arino, A., Herrera, A., 2001. Degradation of organochlorine contaminants by yoghurt culture organisms and the effect on their growth, **Bull Environmental Contamination Toxicology**, 66: 29-35.
17. Abou-Arab., A.A.K., 2002. Degradation of organochlorine pesticides by meat starter in liquid media and fermented sausage. **Food and Chemical Toxicology**, 40: 33-41.
18. Cabras, P., Angioni, A., Garau, V.L., Pirisi, F.M., Farris, G.A., Madau, G., Emonti, G., 1999. Pesticides in fermentative processes of wine. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, 47: 3854-3857.
19. Akdoğan, İ; 2008. Pestisit Kalıntılarının Gaz kromatografik Analizinde Kalibrasyon Yöntemlerinin Karşılaştırılması. Yıldız Teknik Üniversitesi, Yüksek lisans tezi, İstanbul, 100s.
20. Oğur, R., 2006. Toplum Tarafından Sık Olarak Tüketilen Gıdaların Üretiminde Kullanılan Bazı Pestisitlerin Nitrozo Bileşikleri İle Oluşturulan Meme Kanserlerinin Gelişimine Etkisi. Genelkurmay Başkanlığı, Gülhane Askeri Tıp Akademisi, Askeri Tıp Fakültesi, Doktora tezi, Ankara, 82 s.

21. Koren, H., Bisesi, M., 1995. Handbook of Environmental Health and Safety Principles and Practices, CRC Press, NY.
22. Ames, B.N., Gold, L.S., 1998. The causes and prevention of cancer: the role of environment. **Biotherapy**, **11**(2-3):205-207.
23. Panna: Cambodia bans endosulfan, 2003. http://www.panna.org/resources/panups/panup_20030505.dv.html (Erişim tarihi: 2013).
24. Öztürk, S., 1990. Tarım İlaçları. Hasat Yayıncılık ve Reklamcılık, İstanbul, 253 s.
25. Ünal, G., Gürkan, M.O., 2001.İnsektisitler, Ethemoglu Ofset matbaacılık, ISBN 975-97269-0-4, Ankara, 154 s.
26. Clark, R.F., 2006. Insecticides: Organic phosphorus compounds and carbamats, pp 1497-1512. In: Goldfrank's Toxigologic Emergencies (L.R. Goldfrank, N.E. Flomanbaum, N.A. Lewin, M.A. Howland,R.S. Hoffman, L.S. Nelson). 8 th Edition, Mcgraw-Hill Co. Newyork.
- 27.Balali-Mood, M., Balali-Mood, K., 2008. Neurotoxic disorders of organophosphorus compounds and their managements. **Archive of Iranian Medicine**, **11**: 65-89.
28. Demirdöğen, B.C., 2010. Organophosphate pesticide poisonings and the role of serum paraoxonase 1 (pon 1) enzyme in organophosphate metabolism. **Türkiye Hijyen Derneği Biyoloji Dergisi**, **67**: 97-112.
29. Bajgar, J., 2005. Laboratory diagnosis of organophosphates/nerve agent poisoning **Clinical Biochemistry and Metabolic Medicie**. **13**: 40-47.
30. Kozacı, N., Akpınar, A.A., Satar, S., İçme, F., 2012. Causes of death treatment of organophosphorus pesticide poisoning. **The Journal of Academic Emergency Medicine**. **11**:176-182.
31. Türeli, F.Ç., 2007. Farklı Toprak Tiplerinde Chlorpyrifos ve Primer Metaboliti TCP'nin Adsorpsiyon ve Desorpsiyon Özelliklerinin Belirlenmesi. Ankara Üniversitesi, Doktora tezi, Ankara, 149s.
32. Anonymous 2013a., Who specifications evaluations for public pesticides, http://www.who.int/whopes/quality/Chlorpyrifos_WHO_specs_eval_Mar_2009.pdf , (Erişim tarihi: Mart 2013).

33. Hassal, K.A., 1990. The Biochemistry and Uses of Pesticides, Macmillian Press Ltd., Secen Edit., 536s.
34. Anonymous 2013b., Who specifications evaluations for public pesticides, http://www.who.int/whopes/quality/en/Malathion_specs_eval_WHO_March_2013.pdf (Erişim tarihi: Mart 2013).
35. Anonymous 2013c., Who specifications evaluations for public pesticides, http://www.who.int/whopes/quality/en/Pirimiphos_methyl_eval_may_06.pdf (Erişim tarihi: Mart 2013).
36. Kromatografi dedektörleri., ışın dedektörleri, iyon dedektörleri., 2012. http://www.bayar.edu.tr/besergil/3_kromatografi_dedektorleri.pdf. (Erişim tarihi: Temmuz 2013).
37. Elkins, E. R., 1989. Effect of commercial processing on pesticide residues in selected fruits and vegetables. **Journal of the Association of Official Agricultural Chemists**, 72(3),665-673
38. Holland, P. T., Hamilton, D., Ohlin, B., & Skidmore, M. W., 1994. Effects of storage and processing on pesticide residues in plant products. IUPAC Reports on Pesticides (31). **Pure and Applied Chemistry**, 66(2), 335–356.
39. Snelson, J. T., 1987. Grain protectants. ACIAR monograph series (Australia) (Vol. 3, pp. 448 p). Canberra, Australia: Australian Centre for International Agricultural Research.
40. Rowlands, D. G., 1975. Metabolism of insecticides on gains. **Residue Reviews**, 58, 113–155.
41. Kadoum, A. M., LaHue, D. W. , 1974. Penetration of malathion in stored corn, wheat, and sorghum grain. **Journal of Economic Entomology**, 67(4), 477–478.
42. Wilkin, D. R., Fishwick, F. B., 1981. Residues of organophosphorous pesticides in wholemeal flour and bread produced from treated wheat. In British crop protection conference – pests and diseases, proceedings, 11th Vol. 1, 183–187.
43. Lalah, J. O., Wandiga, S. O., 2002. The effect of boiling on the removal of persistent malathion residues from stored grains. **Journal of Stored Products Research**, 38, 1–10.

44. Uygun, U., Ozkara, R., Ozbey, A., Koksel, H., 2007. Residue levels of malathion and fenitrothion and their metabolites in post harvest treated barley during storage and malting. **Food Chemistry**, **100**, 1165–1169.
45. White, N.D.G., Jayas, D.S., Demianyk, J.C., 1997. Degradation and Biological Impact of Chlorpyrifos-methyl on stored Wheat and Pirimiphos-methyl on Stored Maize in Western Canada, **Journal of Stored Product Research**, **33**(2), 125- 135.
46. Balinova, A., Mladenova, R., Obretenchev, D., 2006. Effect of Grain Storage and Processing on Chlorpyrifos- Methyl and Pirimiphos-Methyl Residues in Post-Harvest-Treated Wheat With Regard to Baby Food Safety Requirements, **Food Additives and Contaminants**, **23** (4), 391- 397.
47. El-Zemaity, M.S., 1998. Degradation Behavior of Malathion and Fenitrothion Residues on Wheat and Barley Under Different Storage Systems in Saudi Arabia, **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**, **60**, 864- 871.
48. Krishnamurthy, V. V., Sreeramulu, U. S., 1982. Studies on rice bran and rice bran oil. VI. Pesticides accumulation in the rice bran. **Madras Agricultural Journal**, **69**(12), 820–821.
49. Cogburn, R. R., Simonaitis, R. A., Webb, B. D., 1990. Fate of malathion and chlorpyrifos methyl in rough rice and milling fractions before and after parboiling and cooking. **Journal of Economic Entomology**, **83** (4), 1636–1639.
50. Fukuhara, K., Katsumura, R., Takasaka, N., Uchiyama, S., & Shimamura, S., 1994. Permethrin residues in foods and tableware after fumigation. **Journal of the Food Hygienic Society of Japan**, **35**(5), 504–509.
51. Lee, S. R., Mourer, C. R., Shibamoto, T., 1991. Analysis before and after cooking processes of a trace chlorpyrifos spiked in polished rice. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, **39**(5), 906–908.
52. Kadoum, A. M., LaHue, D. W., Alnaji, L., 1978. Efficacy and fate of pirimiphosmethyl residue applied at two dosage rates to wheat for milling. **Journal of Economic Entomology**, **71**(1), 50–52.

53. Abu-Elamayem, M. M., Abdel-All, A., Tantawy, GA., Marei, A. S. M., Elamayem-MM, Abu-, All-A, Abdel., 1979. Fate of leptophos in milk and wheat during the processing steps. **Alexandria Journal of Agricultural Research**, **27** (3), 659–663.
54. Bengston, M., Davies, R. A. H., Desmarchelier, J. M., Henning, R., Murray, W., Simpson, B. W., 1983. Organophosphorothioates and synergized synthetic pyrethroids as grain protectants on bulk wheat. **Pesticide Science**, **14**(4), 373–384.
55. Papadopoulou-Mourkidou, E., Tomazou, T., 1991. Persistence and activity of permethrin in stored wheat and its residues in wheat milling fractions. **Journal of Stored Products Research**, **27** (4), 249–254.
56. Marei, A. E., Khattab, M. M., Mansee, A. H., Youssef, M. M., & Montasser, M. R., 1995. Analysis and dissipation of deltamethrin in stored wheat and milled fractions. **Alexandria Journal of Agricultural Research**, **16**(2), 275–291.
57. Uygun, U., Koksel, H., Atli, A., 2005. Residue levels of malathion and its metabolites and fenitrothion in post-harvest treated wheat during storage, milling and baking. **Food Chemistry**, **92**, 643–647.
58. Navarro, S., Perez, G., Navarro, G., & Vela, N., 2007. Decline of pesticide residues from barley to malt. **Food Additives and Contaminants**, **24**(8), 851–859.
59. Sharma, J., Satya, S., Kumar, V., & Tewary, D. K., 2005. Dissipation of pesticides during bread making. **Journal of Chemical Health and Food Safety**, 17–22.
60. OECD. 2008. OECD guideline for the testing of chemicals. Magnitude of the pesticide residues in processed commodities. NO.508.
61. Bonnechère, A., Hanot, V., Jolie, R., Hendrickx, M., Bragard, C., Bedoret, T. & Van Loco, J. 2012. Processing Factors of Several Pesticides and Degradation Products in Carrots by Household and Industrial Processing. **Journal of Food Research**, **1**(3): 68-83. IFJU..
62. Pimentel, D., 1983. Effects of pesticides on the environment. *10 th International Congress on Plant Protection*. Crydon, Vol.2, pp. 685-691.
63. Porto, A.L.M., Melgar, G.Z., Kasemodel, M.C., Nitschke, M., 2011. Biodegradation of pesticides, 405-438. In: *Pesticides in the Modern World-Pesticide Use and Management Agricultural and Biological Sciences*, ISBN 978-953-307-459-7.

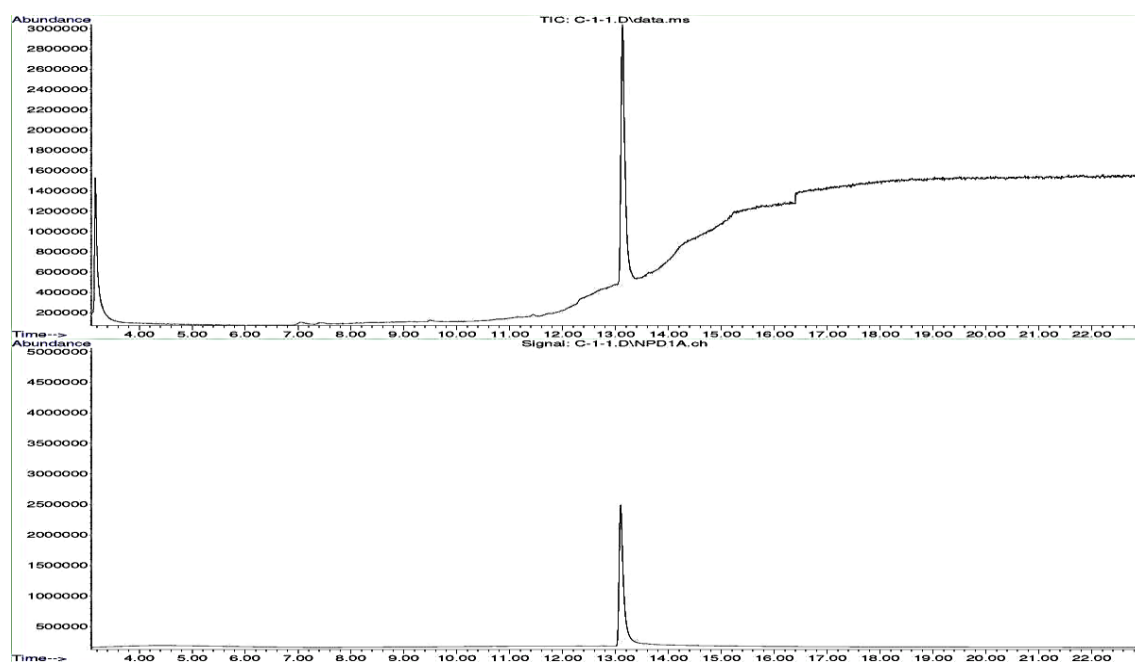
64. Singh, B.K., Kuhad, R.C., Singh, A., Lal, r., 1999. Biochemical and molecular basis of pesticide degradation by microorganisms. **Critical Reviews in Biotechnology**, **19**(3): 197-225.
65. Lal, R., Saxena, D.M., 1982. Accumulation, metabolism and effects of organochlorine insecticides on microorganisms. **Microbiology Reviews**, **46**: 95-127.
66. Moorman, T.B., 1994. Pesticide degradation by soil micro-organisms: environmental, ecological and management effects. **Advences in Soil Science**, **33**: 121-143.
67. Wallnofer, P.R., Engelhardt, C., 1989. Microbial degra-dation of pesticides. **Chemical Plant Protection**, **2**: 1-9
68. Kumar, S., Mukerjee, K.G., Lal, R., 1996. Molecular aspects of pesticide degradation by microorganisms. **Critical Reviews of Microbiology**, **22**: 1-26.
69. Munnecke. D.M., Hsieh, D.P.H., 1976. Pathways of microbial metabolism of parathion. **Applied and Enviromental Microbiology**, **31**: 63-69.
70. Sethunathan, N., Yoshida, T., 1973. A Flavobacterium sp. that degrades diazinon and parathion. **Canadian Journal Microbiology**, **19**: 873-875.
71. Serdar, C.M., Gibson, D.T., Munnecke, D.M., Lancaster, J.H., 1982. Plasmid involvement in parathion hydrolysis by Pseudo- monas diminuta. **Applied and Enviromental Microbiology**, **44**: 246-249.
72. Somara, S., Siddavattam, D., 1995. Plasmid mediated organophosphate pesticide degradation by Flavobacterium balustinum. **Biochemistry Molecular Biology International**, **36**: 627-631.
73. Zhang, Z., Hong, Q., Xu, J., Zhang, X., Li, S., 2006. Isolation of fenitrothion-degrading strain Burkholderia sp. FDS-1 and cloning of mpd gene. **Biodegradation**, **17**:275-283.
74. Cho, K.M., Math, R.K., Islam, S.M.A., Lim, W.J., Hong, S.Y., Kim, J. M., Yun, M.G., Cho, J.J., Yun, H.D., 2009. Biodegradation of chlorpyrifos by lactic acid bacteria during kimchi fermentation. **J. Agric. Food Chem.** **57**, 1882-1889.
75. Elgün, A., Ertugay, Z., (1997). Tahıl İşleme Teknolojisi. Atatürk Üniversitesi Ziraat Fakültesi Yayınları No: 718, Erzurum, 376s.

76. Göçmen, D., (2001). Ekşi Hamur ve Laktik Starter Kullanımının Ekmekte Aroma Oluşumu Üzerine Etkileri. **Gıda**, **26**:13-16.
77. Tamerler, T.,(1986). Ekşi Maya ile Buğday Ekmeğinin Hazırlanması ve Ekşi Maya Mikroorganizmaları. **Ege Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Dergisi**, Seri:B.4:145-154.
78. Gül, H., (1999). Isparta Yöresinde Kullanılan Ekşi Mayanın Bileşimi ve Fizyolojik Özelliklerinin Araştırılması ve Ekmek Yapımında Kullanılması, Yüksek Lisans Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Isparta, 65s.
79. Göçmen, D., Gürbüz, O., (2000). Fırıncılık Ürünlerinde Sünme Küf Oluşumunun Önlenmesinde Kimyasal Koruyucu ve Laktik Starter Kullanımı. **Dünya Gıda**, **6**:84-87.
80. Halkman, K., Taşkın, Y., (2001). Süt Ürünleri Endüstrisinde Starter Kültür. **Gıda Mühendisliği Dergisi**, **5**(10). 45-52.
81. Akgün, F.B., 2007. Ekşi Hamur Tozu Eldesi Ve Ekmek Üretiminde Kullanılabilme Olanakları, Pamukkale Üniversitesi, Yüksek Lisans Tezi, Denizli, 53s.
82. Anonymous, 1999. Ruhsatlı Zirai Mücadele İlaçları, Tarım ve Köyişleri Bakanlığı Koruma ve Kontrol Genel Müdürlüğü Yayınları, Ankara, 279s.
83. AACC, 1999. Method 44-15.02. 11th edition. American Association of Cereal Chemists, Inc, St. Paul, Minnesota, USA.
84. AACC, 1999. Method 08-01.01. 11th edition. American Association of Cereal Chemists, Inc, St. Paul, Minnesota, USA.
85. AACC, 1999. Method 38-12.02. 11th edition. American Association of Cereal Chemists, Inc, St. Paul, Minnesota, USA.
86. Anjum, F.M., Pasha, I., Ghafoor, K., Khan, M.I., Raza, M.A., 2008. Preparation of sourdough bread using a blend of bacterial culture and baker's yeast. **Nutrition & Food Science** Vol. 38 No. 2, pp. 146-153
87. Palacios, M.C., Harosa, M., Sanzb, Y., Rosella, C.M., 2008. Selection of lactic acid bacteria with high phytate degrading activity for application in whole wheat breadmaking. **Swiss Society of Food Science and Technology**, **41**:82-92.

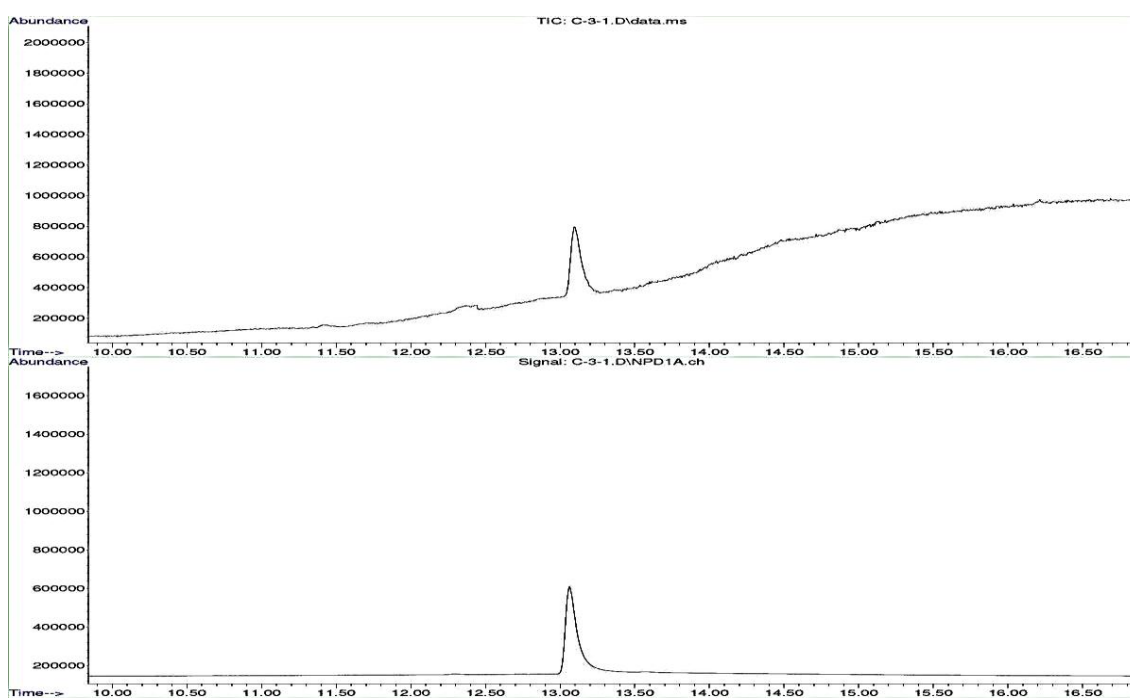
88. AACC, 1999. Method 10-05.01. 11th edition. American Association of Cereal Chemists, Inc, St. Paul, Minnesota, USA.
89. AACC, 1999. Method 74-09.01. 11th edition. American Association of Cereal Chemists, Inc, St. Paul, Minnesota, USA.
90. Anonymous, 1994. Pesticides Analytical Manual, FDA US Department of Health and Human Services.
91. Anonymous, 1996. Analytical Methods for Pesticide Residues in Foodstuffs, Ministry of Public Health, Welfare and Sport, part1, Multiresidue Method1, The Netherlands.
92. Yüce, T.Y., 2006. Gıdalarda Organofosforlu ve Organoklorlu Pestisitlerin Miktar Tayini Meoto Validasyonu, Yıldız Teknik Üniversitesi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul 64s.
93. SANCO, 2013. Guidance document on analytical quality control and validation procedures for pesticide residues analysis in food and feed. Document No. **SANCO/12571/2013**.http://www.eurl-pesticides.eu/library/docs/allcrl/Aqc_Guidance_Sanco_2013_12571.pdf (Erişim tarihi Nisan 2012)
94. Anonymous, 2014. Türkiye’de önemli bir buğday zararlısı ekin kambur böceği, <http://www.tarimturk.com.tr/yeni/index.php/makaleler/hayvansalim/item/26-ekinkamburbocegi> Erişim tarihi, Mayıs 2014.
95. Paşa, R.E., 2010. Tam Buğday Ekmeği Üzerine Bir Araştırma, Selçuk Üniversitesi, Yüksek Lisans Tezi, Konya, 57s.
96. Gül, H., Özçelik, S., Sağdıç, O., Certel, M., 2005. Sourdough bread with lactobacilli and *S.cerevisiae* isolated from sourdoughs. **Process biochemistry**, **40**:691-697.
97. Coresetti, A., Gobebetti, M., Balestrieri, F., Paoletti, F., Russi, L., Rossi, J., 1998. Sourdough lactic acid bacteria effects on bread firmness and staling. **Journal of Food Science**, **63**,2:347-351.
98. Sanz-Penella, J.M., Tamaya-Ramos, J.A., Haros, Monika., 2012. Application os Bifidobacteria as starter culture in whole wheat sourdough breadmaking. **Food Bioprocess Technol**, **5**:2370-2380.
99. Collar, C., Benedito de Barber, C., Martine-Anaya., M.A., 1994. Microbial sourdoguhs influence acidification properties and breadmaking potential of wheat dough. **Journal of Food Science**, **56**:629-633.

100. Arendt, E.K., Ryan, L.A.M., Dal Bello, F., 2007. Impact of sourdough on the texture of bread. **Food Microbiology**, **24**:165-174.
101. Katina, K., Salmenkallio-Martilla, M., Partanen, R., Forssell, P., Autio, K., 2006. Effects of sourdough and enzymes on staling of high-fibre wheat bread. **Swiss Society of Food Science and Technology**, **39**:479-491.
102. Hyejung, C., Yeo-Won, K., Inyoung, H., Joengho, K., Sun, Y., 2012. Evaluation of *Leuconostos citreum* HO12 and *Weissella koreensis* HO20 isolated from kimchi as a starter culture for whole wheat sourdough. **Food Chemistry**, **134**:2208-2216.
103. Barber, B., Ortola, C., Barber, S., Fernandez, F., 1992. Storage of white bread, 3. Effects of sour dough and addition of acids on bread characteristics. **Lebensmittel-Untersuchung und Forschung**, **194**:442-449.
104. Rolla'n, G., Angelis, M., Gobbetti, M., Valdez, G.F., 2005. Proteolytic activity and reduction of gliadin-like fractions by sourdough lactobacilli. **Journal of Applied Microbiology**, **99**:1495-1502.
105. Del Refugio Ontiveros-Mart'inez, M., Araceli Ochoa-Mart'inez, L., Gonzalez-Herrera, Efren Delgado-Licon, S.M., Arturo Bello-P'erez, L., Morales-Castro, J., 2011. Effect of sourdough on quality and acceptability of wheat flour tortillas, **Journal of Food Science**, Vol:76, 9:1278-1283.
106. Coda, R., Di Cagno, R., Rizzello, C.G., Nionelli, L., Edema, M.O., Gobbetti, M., 2011. Utilization os African grains for sourdough bread making. Institute of **Food Technologists**, Vol:76, 6:329-335.
107. Barber, S., Baguena, R., Benedito de Barber, C., Martinez-Anaya, M.A., 1991. Evolution of biochemical and rheological characteristics and breadmaking quality during a multistage wheat sour dough process. Zeitschrift für **Lebensmittel-Untersuchung und-Forschung**, **192**:46-52.
108. Crowley, P., Schober, T.J., Clarke, C.I., Arendt, E.K., 2002. The effect of storage time on textural and crumb grain characteristics of sourdough wheat bread. **Eur Food Res Technol**, **214**:489-496.

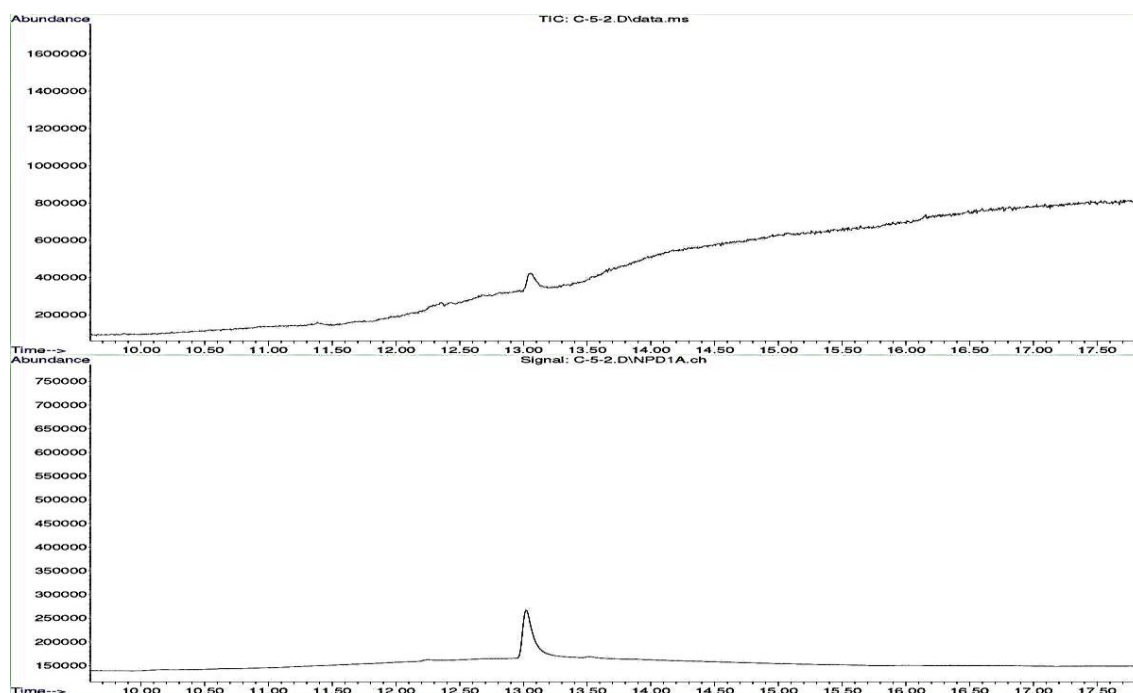
109. Uygun, Ü., Koksel, H., Atli, A., 2005. Residue levels of malathion and its metabolites and fenitrothion in post-harvested wheat during storage, milling and baking. **Food Chemistry**, **92**:643-647.
110. Alnaji, L.K., Kadoum, A.M., 1981. Note on effects of baking on methyl phoxim and malathion residues in bread. **Cereal Chemistry**, **Vol:58**, 1:74-75.
111. Bengston, M., Connell, M., Davies, R.A.H., Desmarchelier, J.M., Philips, M.P., Snelson, J.T., Sticka, R., 1980. Fenitrothion plus (1R)-phenothrin, and pirimiphos-methyl plus carbaryl, as grain protectant combinations for wheat. **Pesticide Science**, **Vol:11**, 5:471-482.

EKLER

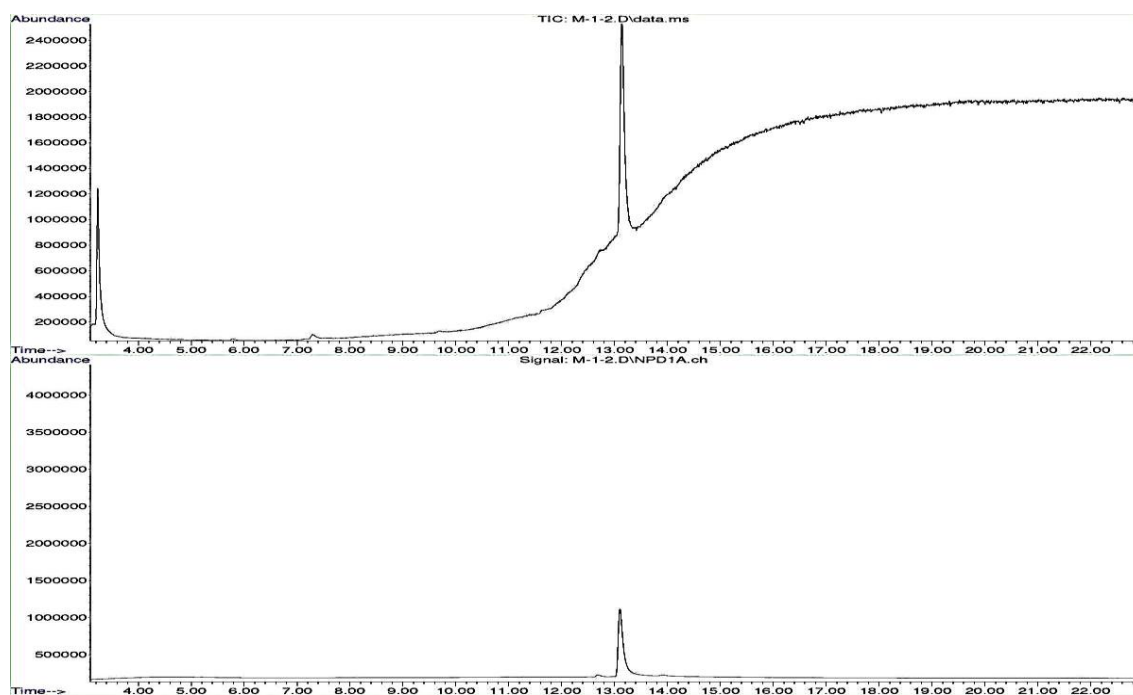
Ek 1. Chlorpyrifos 36 ppm kromatogram (DB 5 kolon)



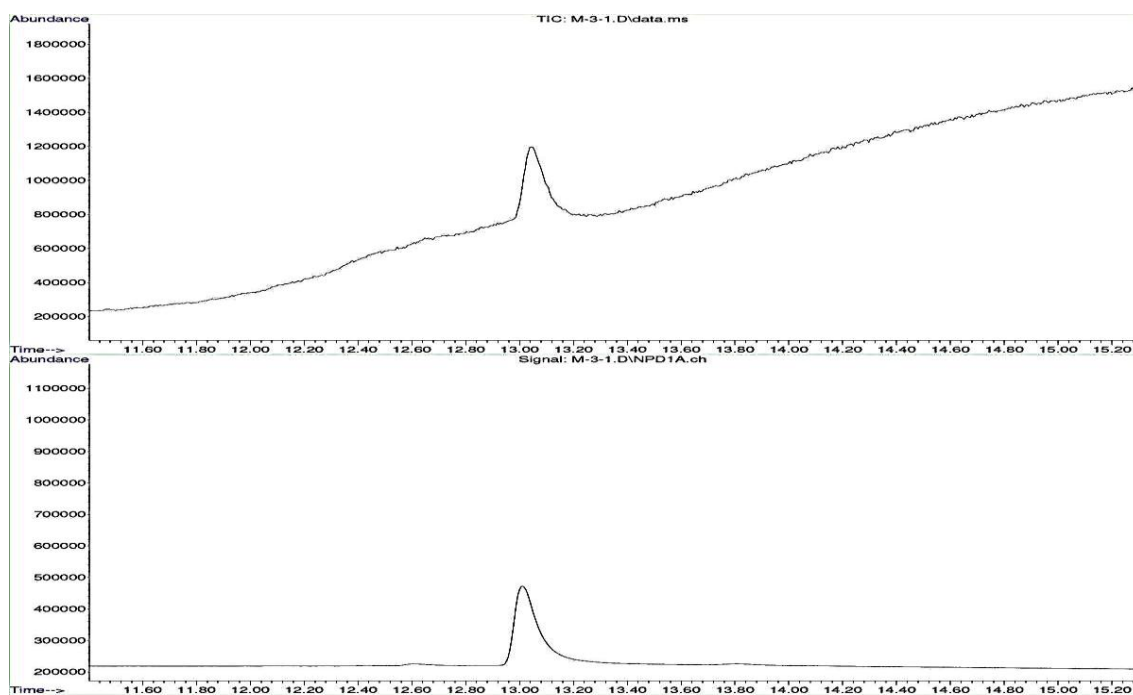
Ek 2. Chlorpyrifos 9 ppm kromatogram (DB 5 kolon)



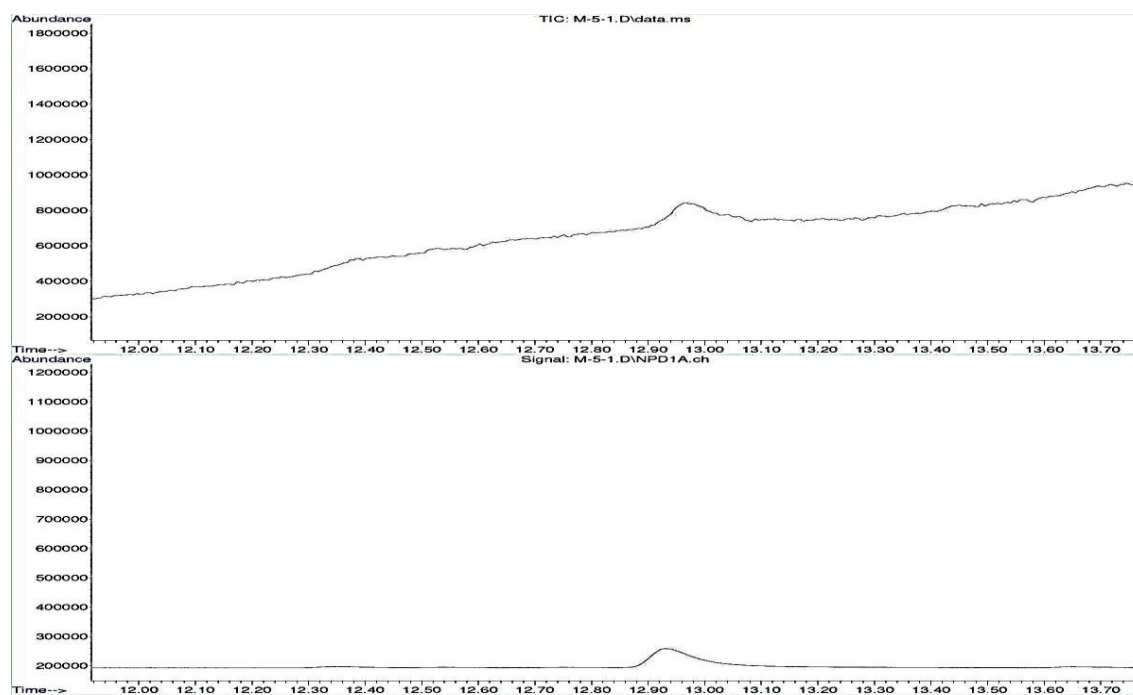
Ek 3. Chlorpyrifos 2.25 ppm kromatogram (DB 5 kolon)



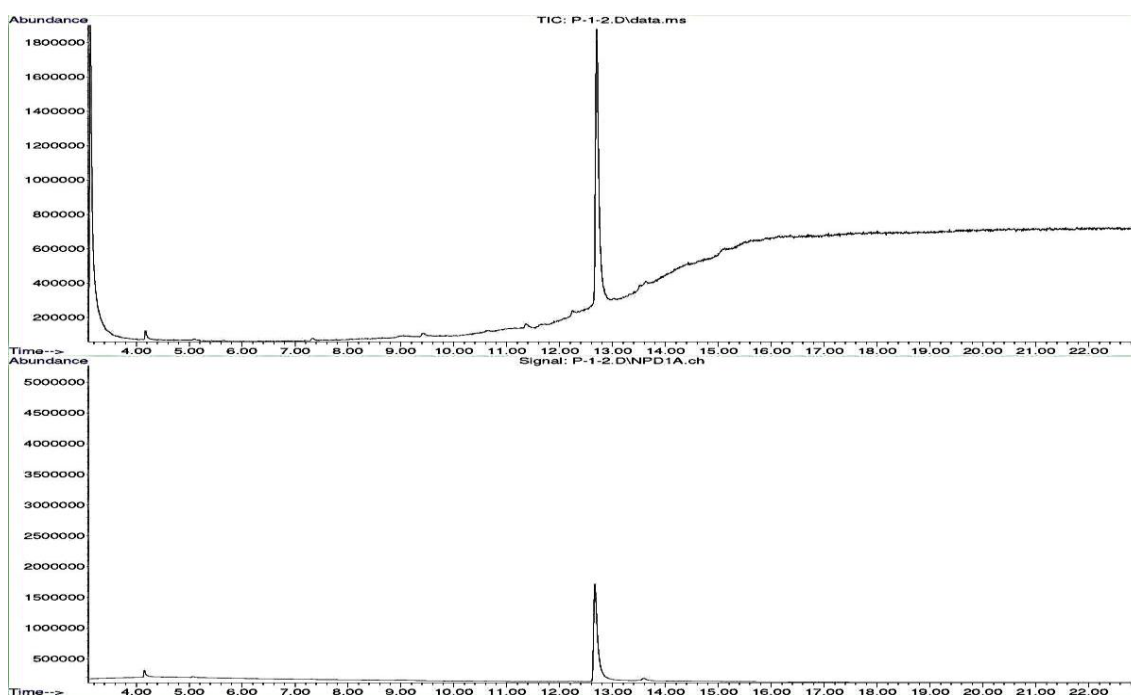
Ek 4. Malathion 40 ppm kromatogram (DB 5 kolon)



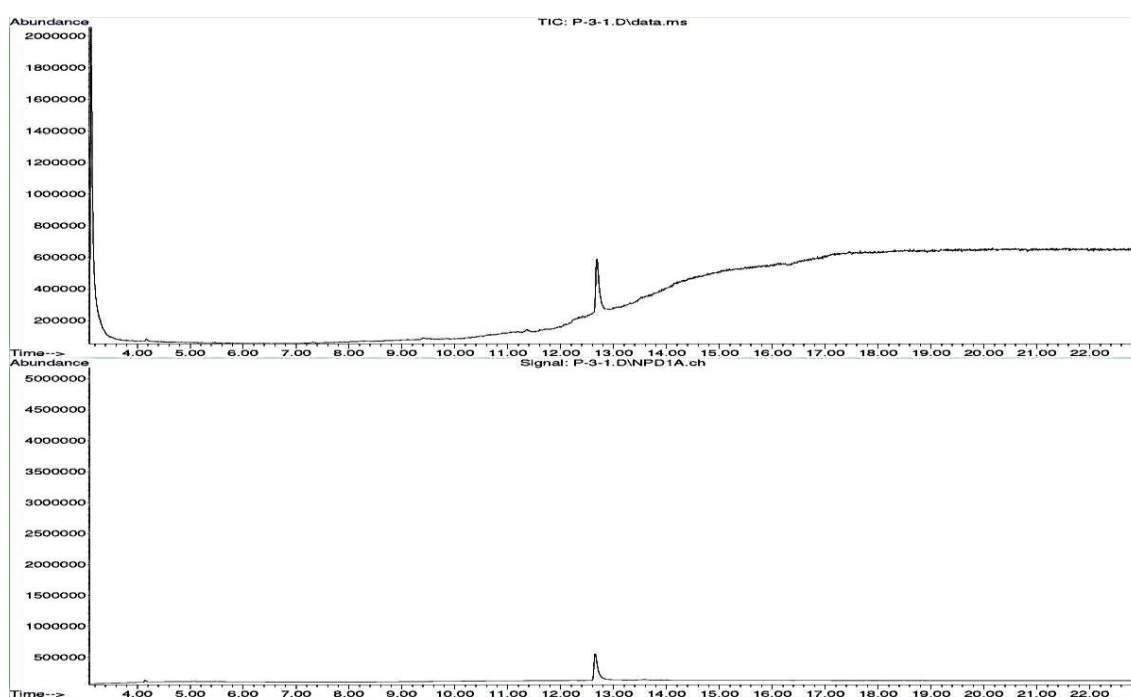
Ek 5. Malathion 10 ppm kromatogram (DB 5 kolon)



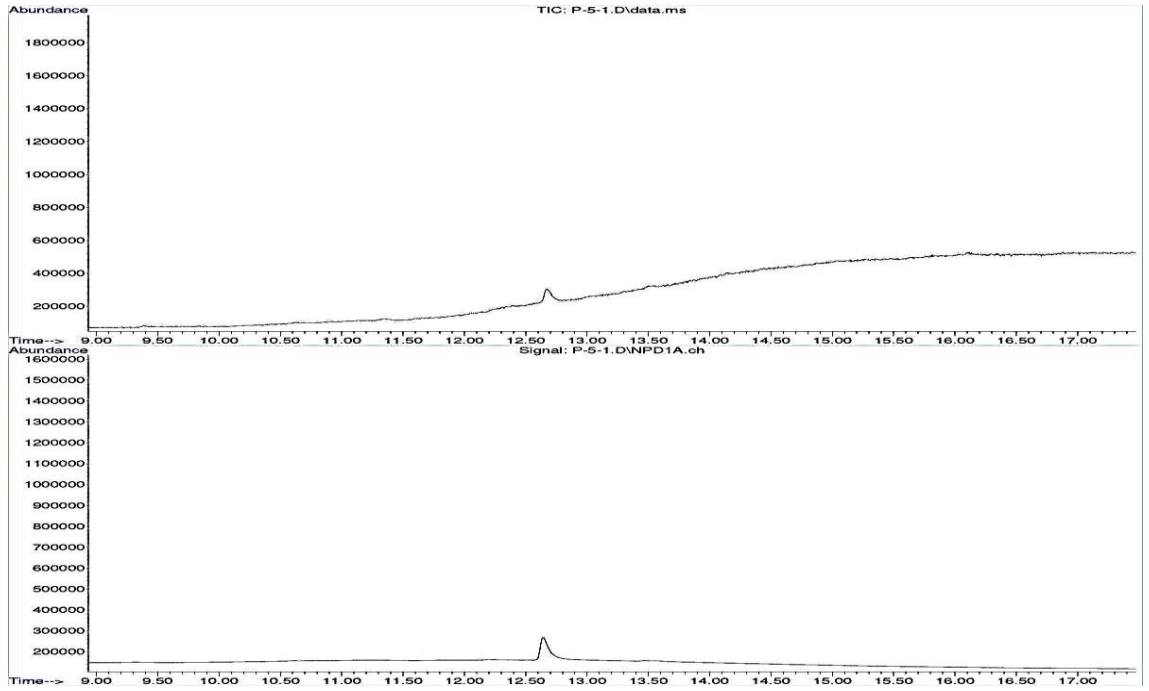
Ek 6. Malathion 2.5 ppm kromatogram (DB 5 kolon)



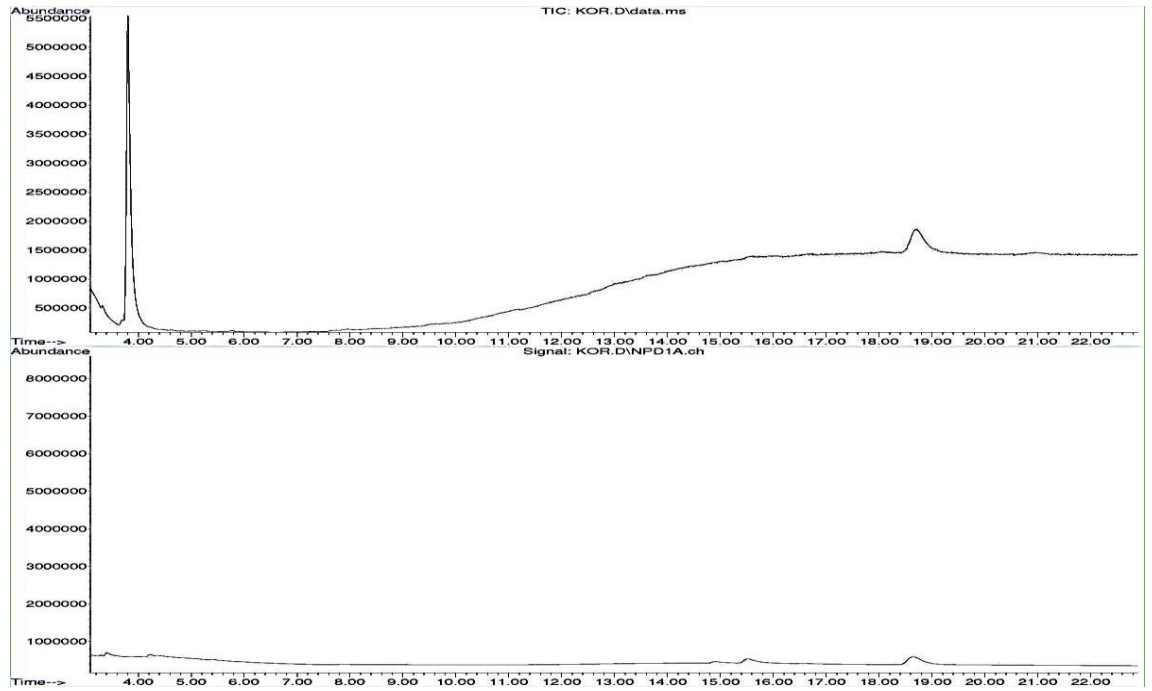
Ek 7. Pirimiphos methyl 25 ppm kromatogram (DB 5 kolon)



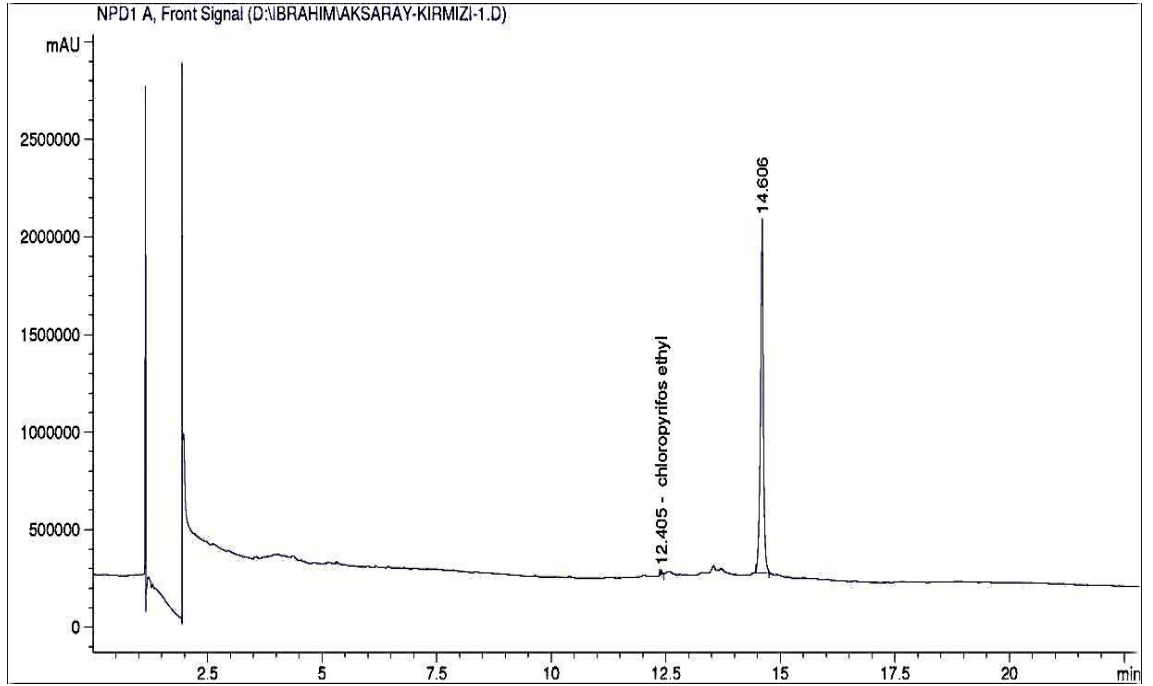
Ek 8. Pirimiphos methyl 6.25 ppm kromatogram (DB 5 kolon)



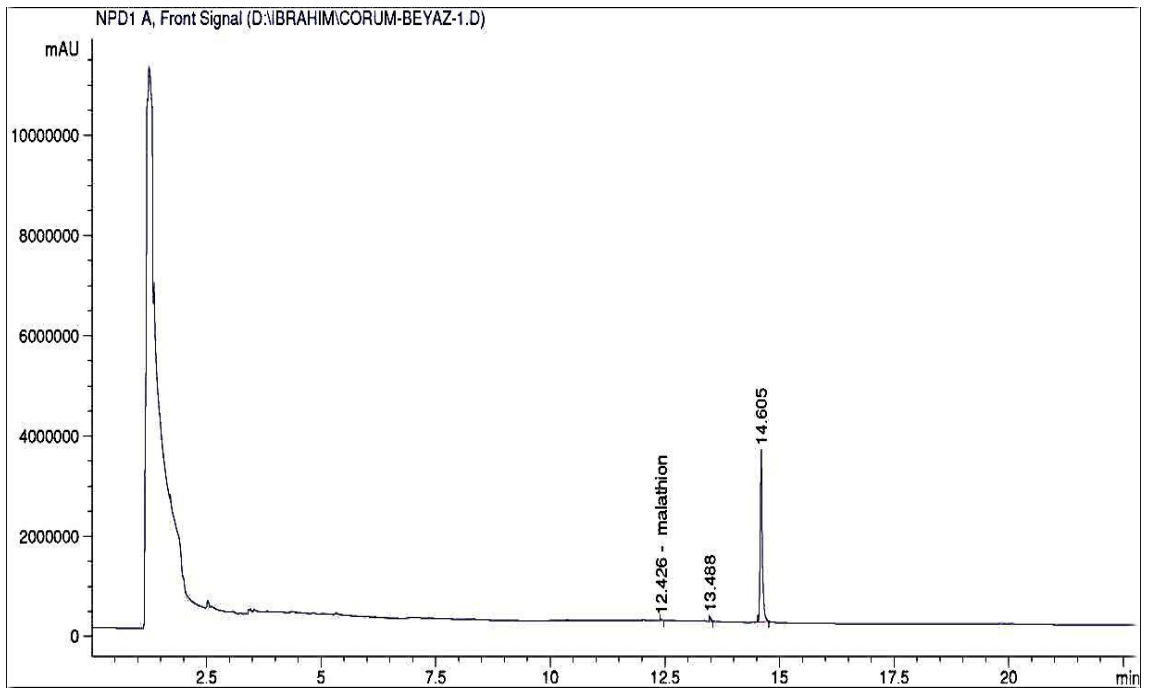
Ek 9. Pirimiphos methyl 1.5625 ppm kromatogram (DB 5 kolon)



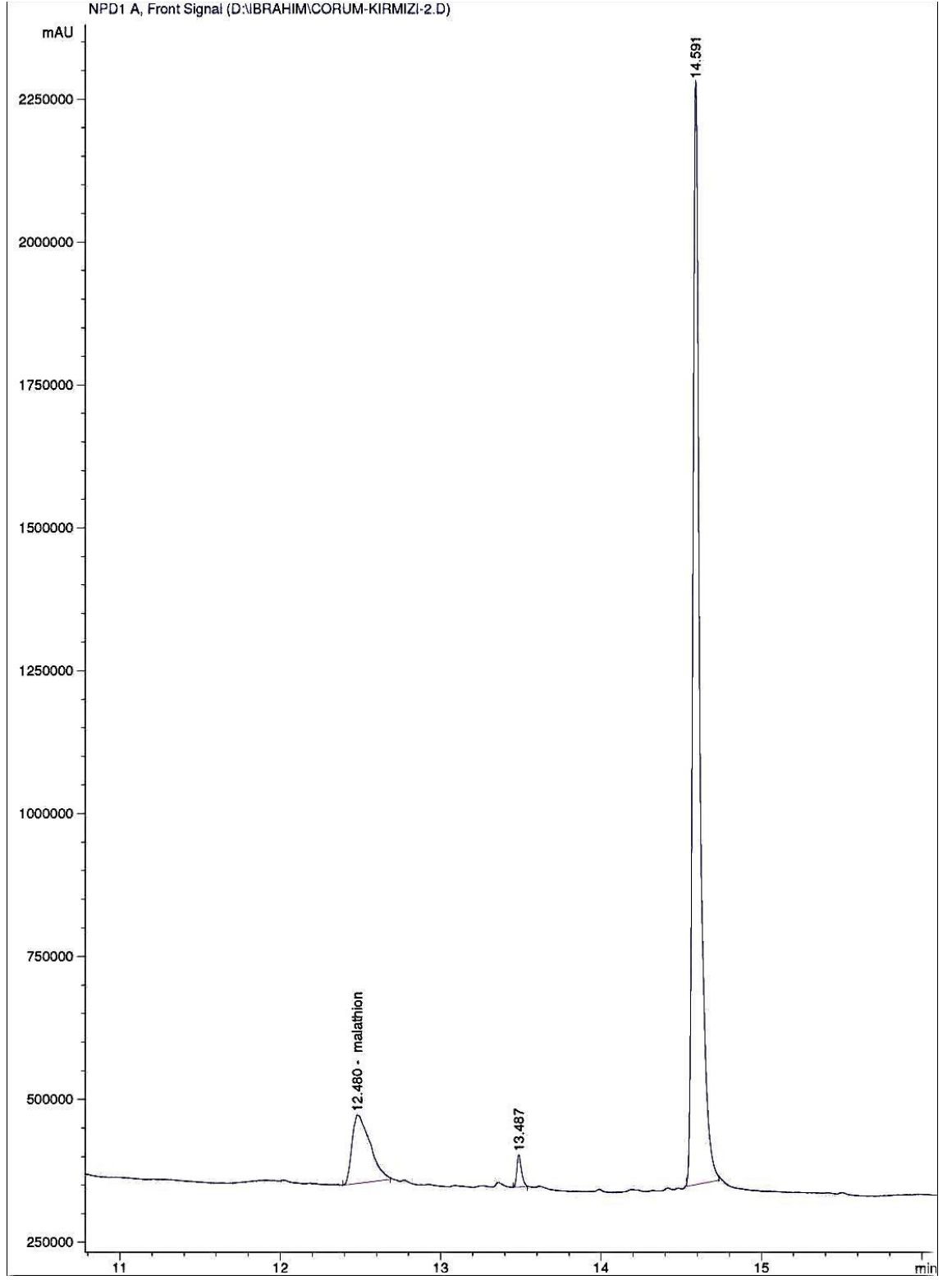
Ek 10. Ek 1. Üretimde kullanılan buğdaya ait kromatogram (DB 5 kolon)



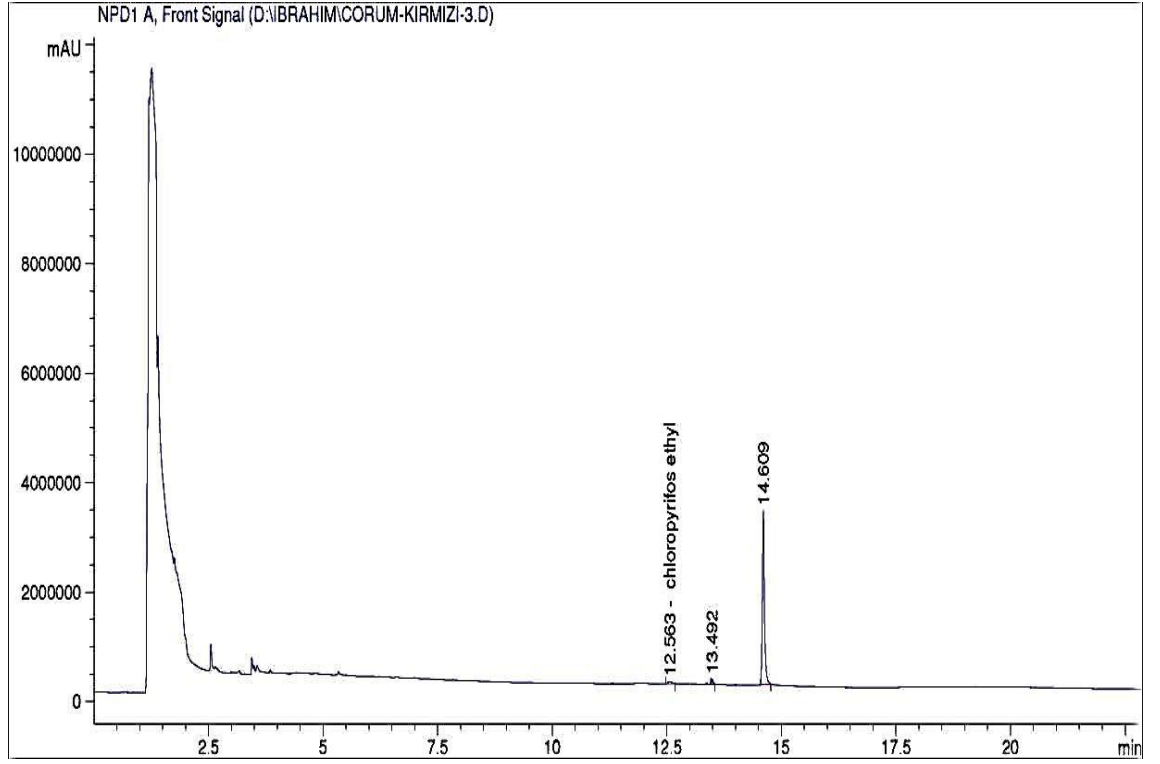
Ek 11. Aksaray kırmızı çeşit buğdaya ait kromatogram



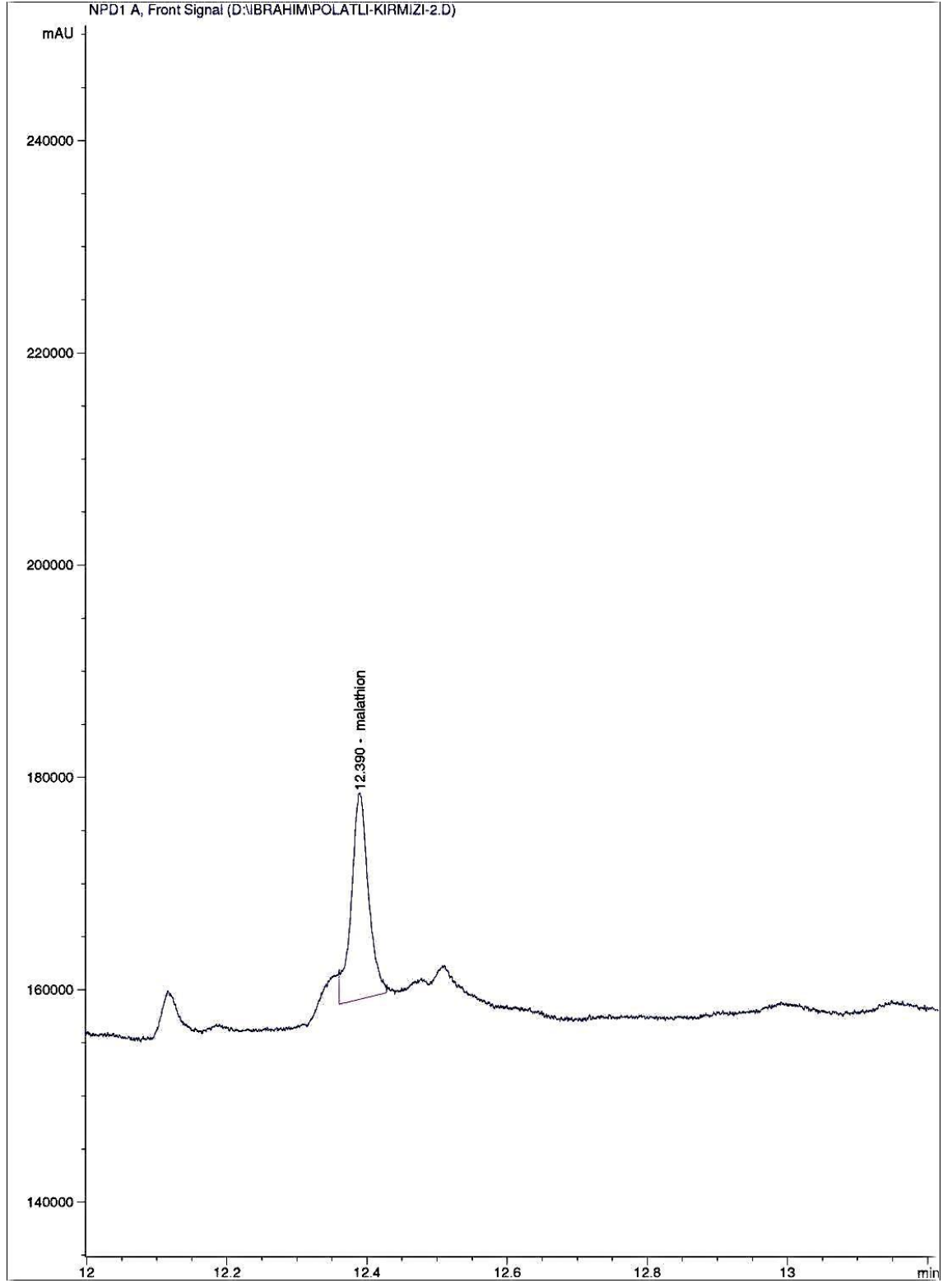
Ek 12. Çorum beyaz çeşit buğdaya ait kromatogram



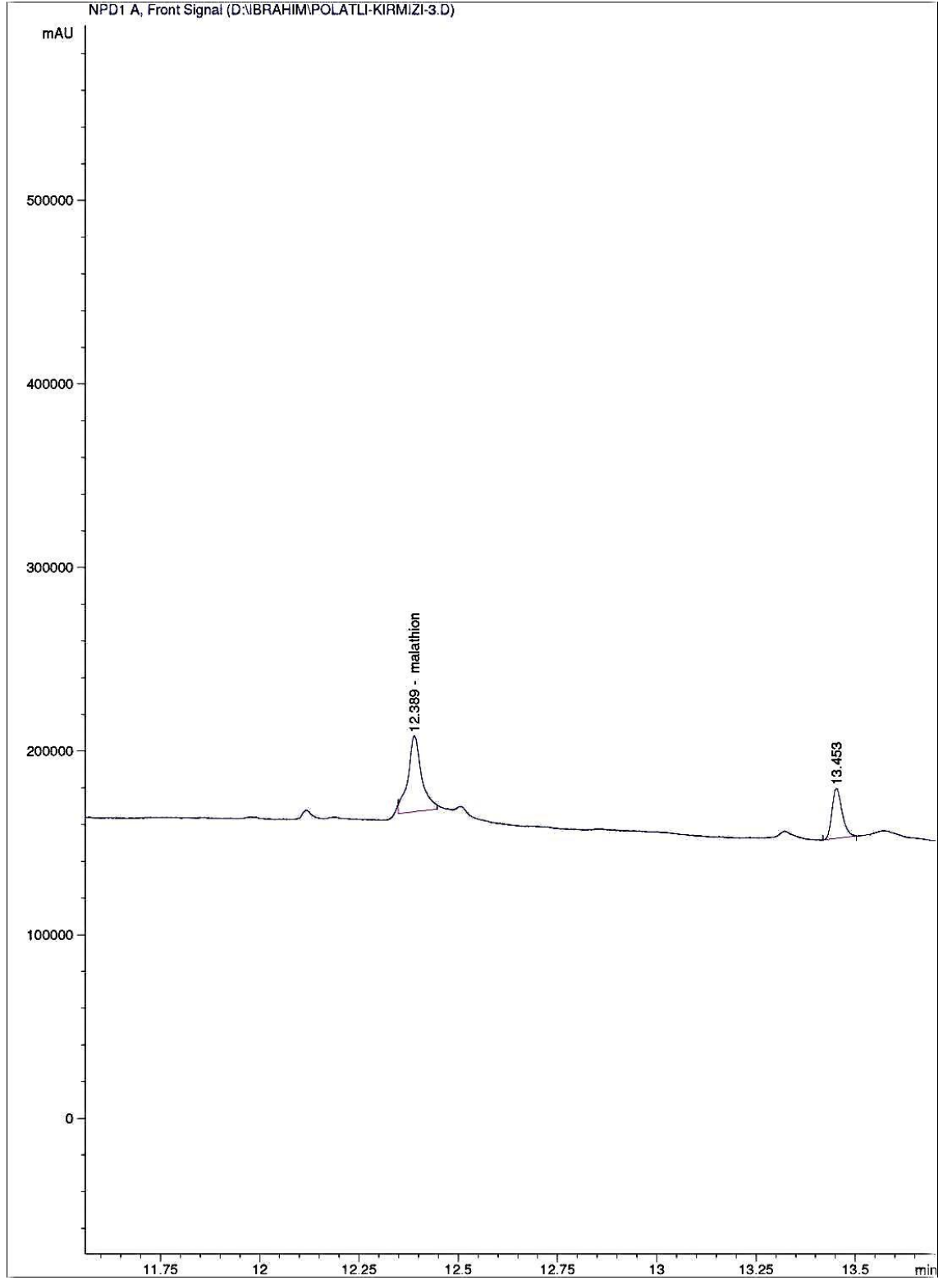
Ek 13. Çorum kırmızı çeşit buğdaya ait kromatogram



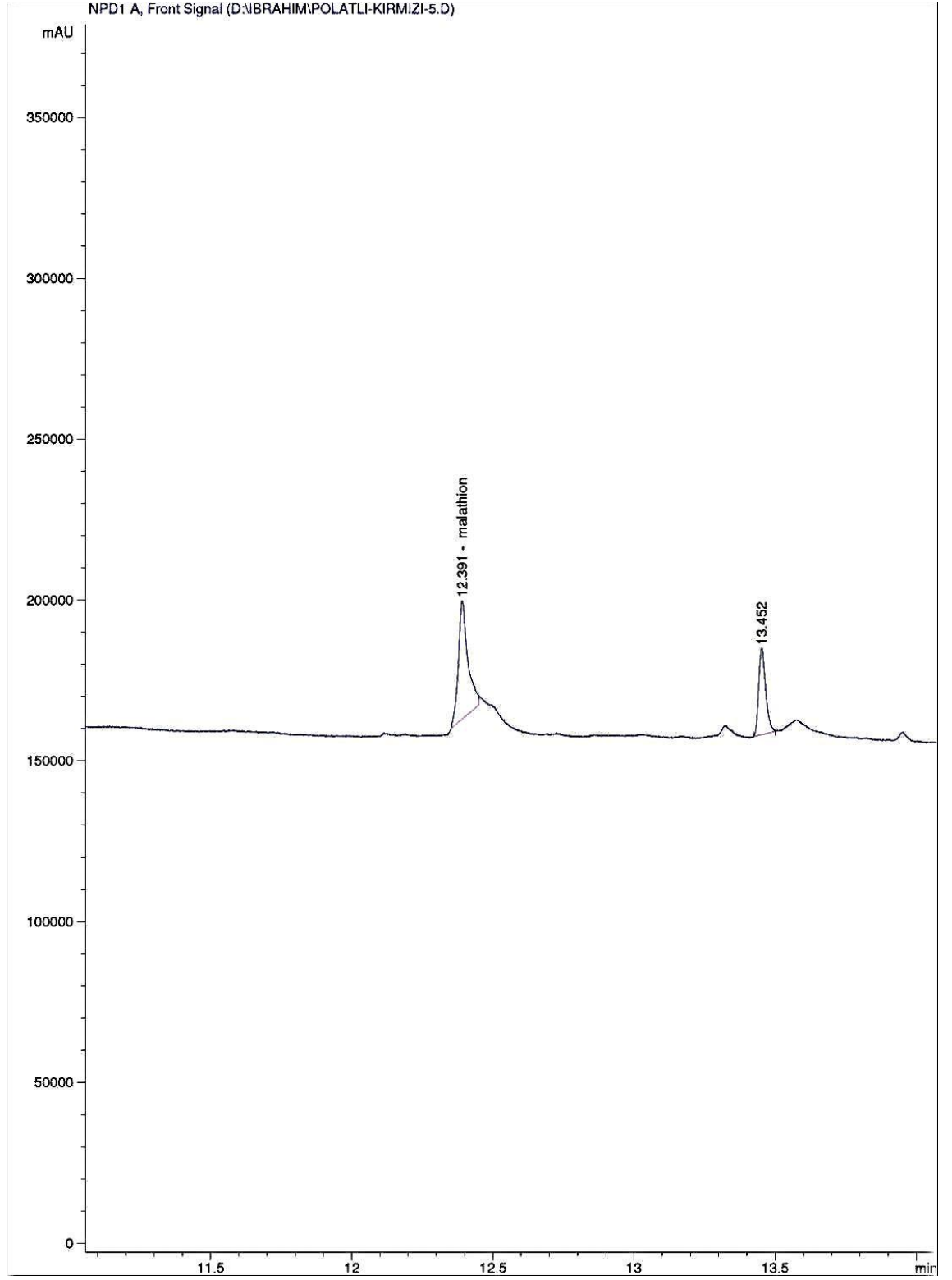
Ek 14. Çorum kırmızı çeşit buğdaya ait kromatogram



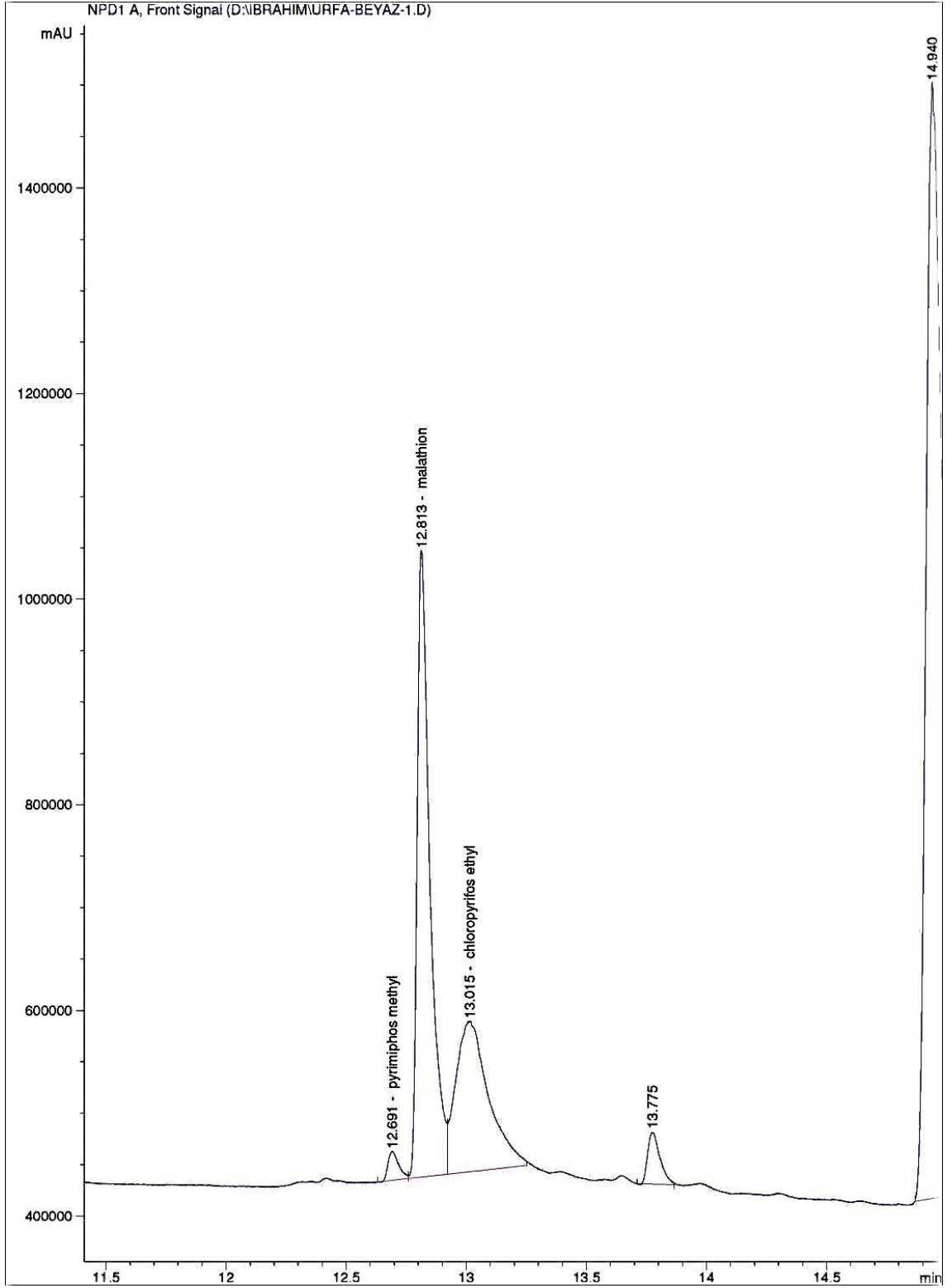
Ek 15. Polatlı (Ankara) kırmızı çeşit buğdaya ait kromatogram



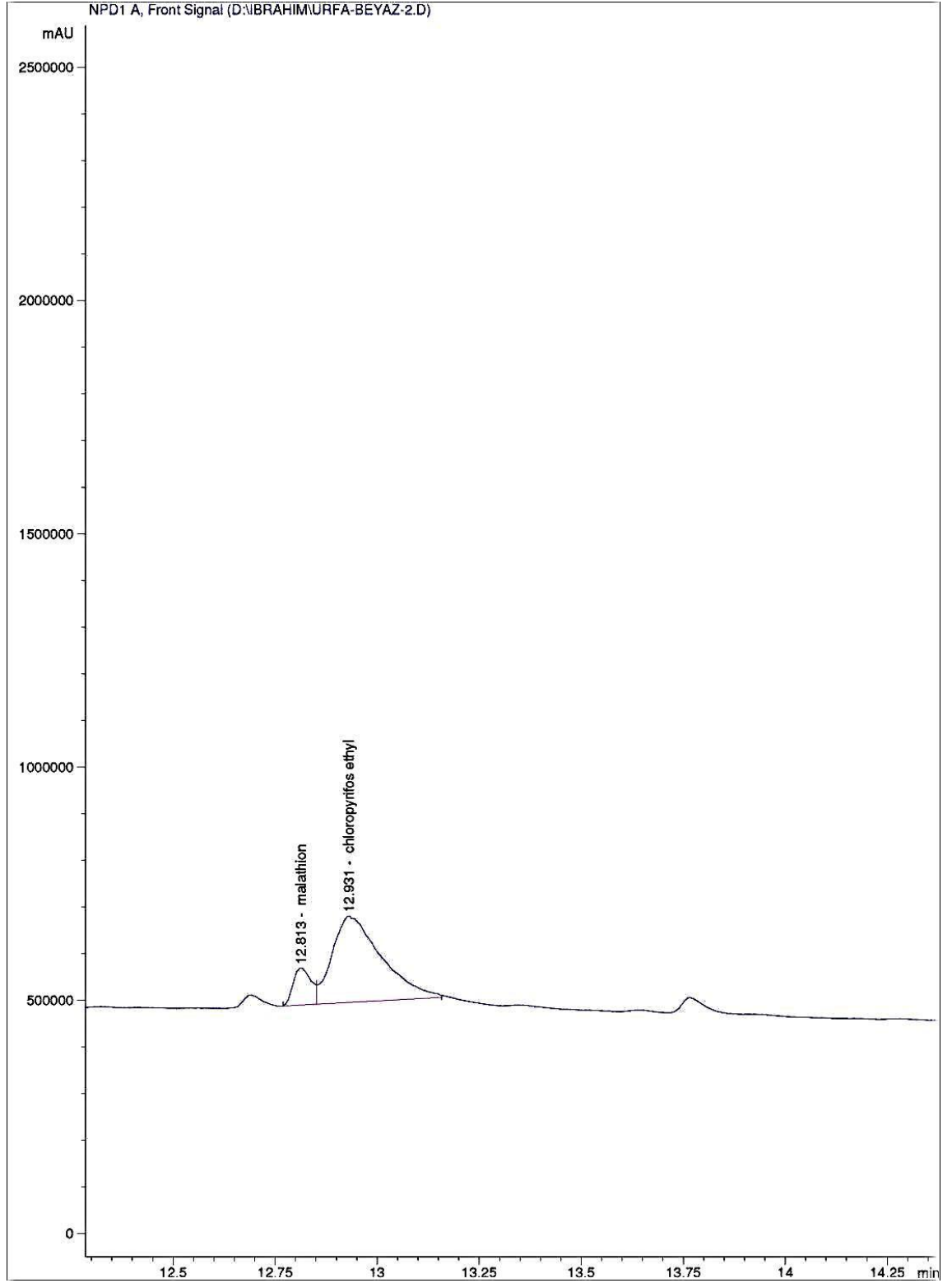
Ek 16. Polatlı (Ankara) kırmızı çeşit buğdaya ait kromatogram



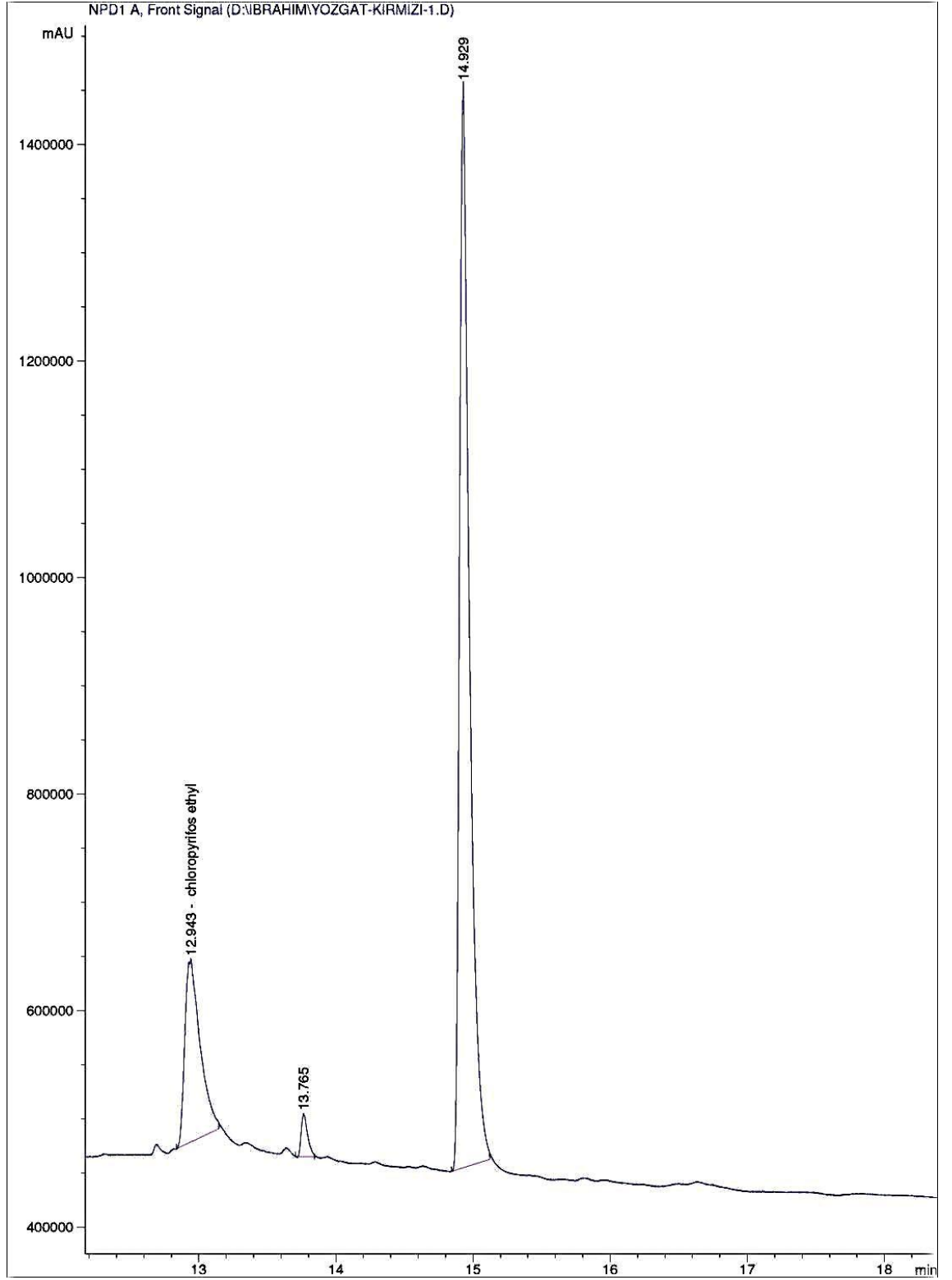
Ek 17. Polatlı (Ankara) kırmızı çeşit buğdaya ait kromatogram



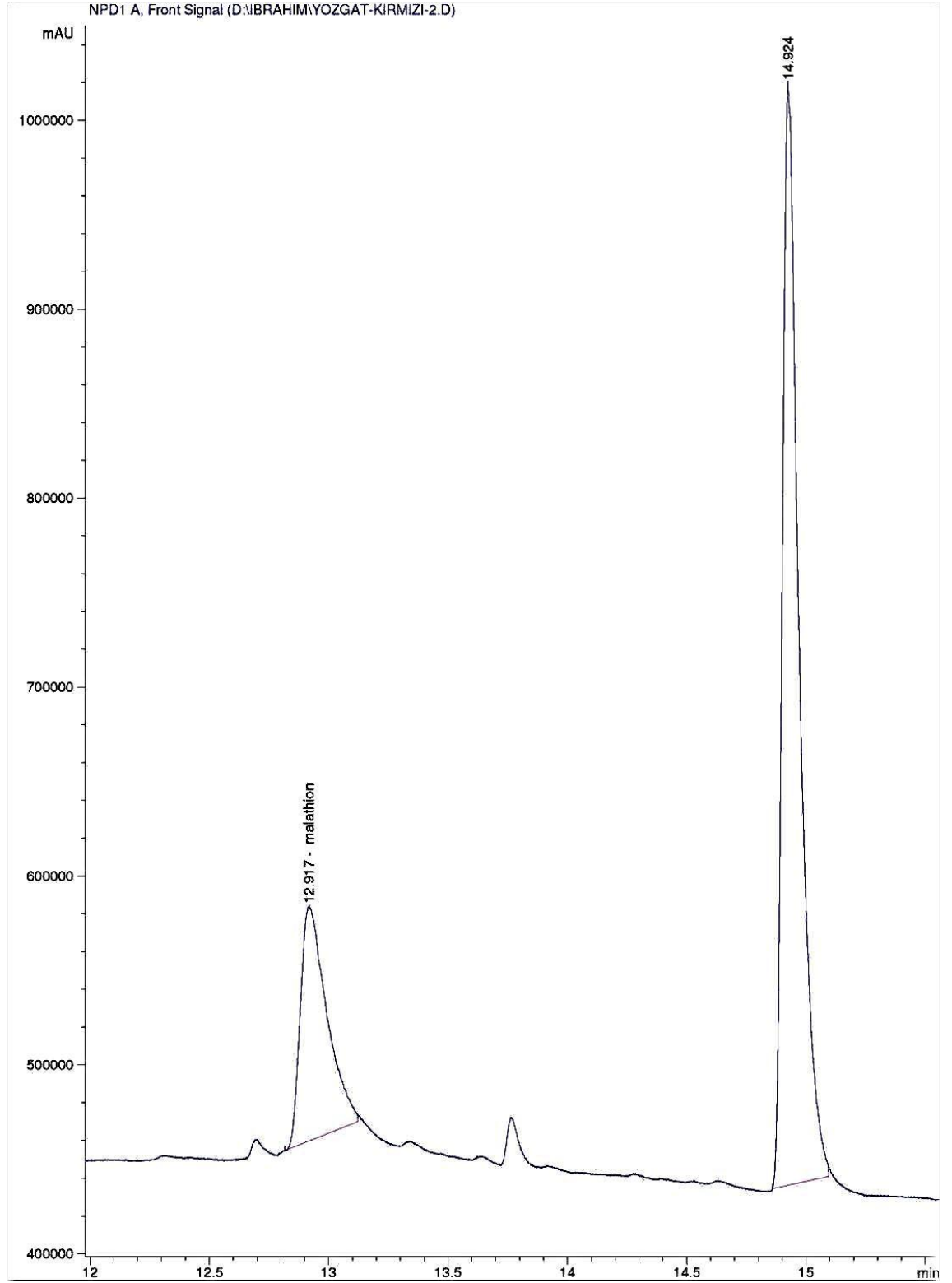
Ek 18. Şanlıurfa beyaz çeşit buğdaya ait kromatogram



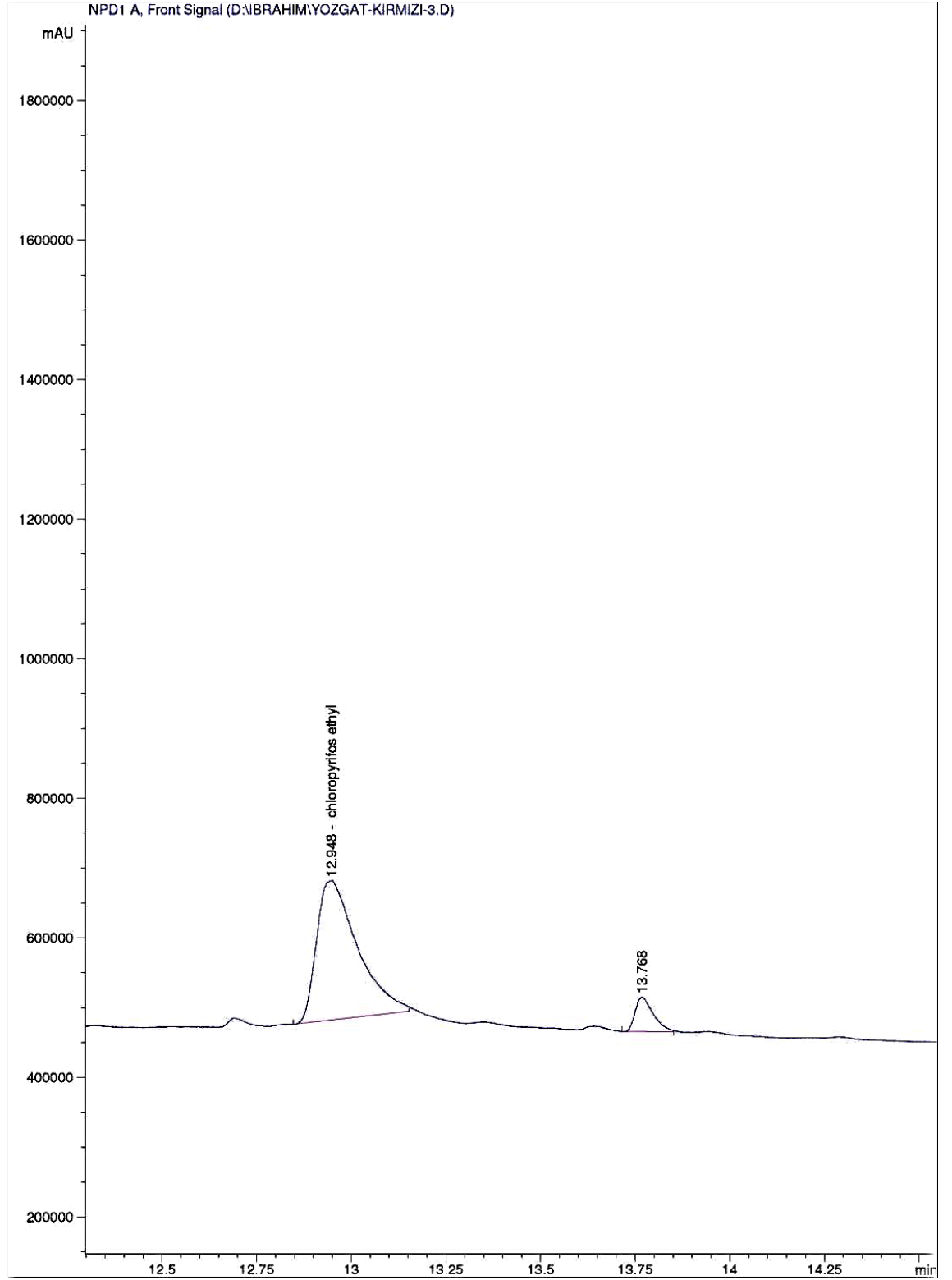
Ek 19. Şanlıurfa beyaz çeşit buğdaya ait kromatogram



Ek 20. Yozgat kırmızı çeşit buğdaya ait kromatogram



Ek 21. Yozgat kırmızı çeşit buğdaya ait kromatogram



Ek 22. Yozgat kırmızı çeşit buğdaya ait kromatogram

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı, Soyadı: İbrahim Tuğkan ŞEKER
 Uyuğu: Türkiye (TC)
 Doğum Tarihi ve Yeri: 6 Aralık 1978,Kayseri
 Medeni Durumu: Evli
 Tel: +90 346 8163785
 Fax: +90 346 8163646
 email: tugkanseker@yahoo.com
 Yazışma Adresi: Cumhuriyet Üniversitesi, Zara A. Çuhadaroglu MYO, Zara/SİVAS

EĞİTİM

Derece	Kurum	Mezuniyet Tarihi
Yüksek Lisans	İnönü Üniversitesi, Fen Bilm.Ens.	2014
Lisans	İnönü Üniversitesi, Gıda Müh.	2002
Lise	Kayseri Melikgazi Lisesi	1997

İŞ DENEYİMLERİ

Yıl	Kurum	Görev
200- Halen	Cumhuriyet Üniversitesi, Zara MYO	Öğretim Görevlisi
2002–2004	Koroğlu Gıda	Üretim mühendisliği

YABANCI DİL

İngilizce

YAYINLAR

1. Hayta.,M., Ozugur.,G., Etgu.,H., Seker., İ.T. 2012. Effetcs of Grape (*Vitis Vinifera* L.) Pomace on the Quality, Total Phenolic Content and Anti-Radical Activity of Bread, Journal of Food Processing and Preservatino. ISSN 1745-4549.