



T.C.

**BATMAN ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI**

**BATMAN YÖRESİNE AİT TANDIR EKMEĞİ'NİN MOR
MEYVE VE SEBZELER İLE ETKİLEŞİMİ SONUCU AĞIR
METAL VE TOPLAM FENOLİK MADDE MİKTARININ
BELİRLENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

İrem CENGİZ OMAY

**Danışman
Dr.Öğr.Üyesi Beşir DAĞ**

**Nisan-2022
BATMAN
Her Hakkı Saklıdır.**

TEZ KABUL VE ONAYI

İrem CENGİZ OMAV tarafından hazırlanan “**Batman Yöresine Ait Tandır Ekmeği'nin Mor Meyve ve Sebzeler ile Etkileşimi Sonucu Ağır Metal ve Toplam Fenolik Madde Miktarının Belirlenmesi**” adlı tez çalışması 08/04/2022 tarihinde aşığıdaki jüri üyeleri tarafından oy birliği ile Batman Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı'nda YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

İmza

Başkan

Prof. Dr. Abdulkadir LEVENT

.....

Danışman

Dr. Öğr. Üyesi Beşir DAĞ

.....

Üye

Mustafa Abdullah YILMAZ

.....

Yukarıdaki sonucu onaylarım.

Prof. Dr. Osman PAKMA
Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Müdürü V.

TEZ BİLDİRİMİ

Bu tezdeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edildiğini ve tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

DECLARATION PAGE

I hereby declare that all information in this document has been obtained and presented in accordance with academic rules and ethical conduct. I also declare that, as required by these rules and conduct, I have fully cited and referenced all material and results that are not original to this work.

İrem CENGİZ OMA Y
08/04/2022

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

BATMAN YÖRESİNE AİT TANDIR EKMEĞİ'NİN MOR MEYVE VE SEBZELER İLE ETKİLEŞİMİ SONUCU AĞIR METAL VE TOPLAM FENOLİK MADDE MİKTARININ BELİRLENMESİ

İrem CENGİZ OMA Y

BATMAN ÜNİVERSİTESİ LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI

Danışman: Dr. Öğr. Üyesi Beşir DAĞ

2022, 52 Sayfa

Jüri

Prof. Dr. Abdulkadir LEVENT

Dr. Öğr. Üyesi Beşir DAĞ

Doç. Dr. Mustafa Abdullah YILMAZ

Bu çalışmada, Batman yöresine ait tandır ekmeği'nin; Kara dut(*morus nigra*), kırmızı pancar(*Beta vulgaris ssp. vulgaris. var. conditiva*), siyah havuç (*Dausucus carota ssp. Var. Atrorubens Alef.*), mürdüm erik kabuğu (*Prunus*) ve kırmızı lahana(*Brassica oleracea var. Capitata f.rubra*) gibi mor meyve ve sebzeler ile etkileşimi araştırılmıştır. Beş'er çeşit meyve ve sebzeden mor un ve beyaz un ile tandır ekmekleri üretilerek, bu tandır ekmeklerinin ağır metal ve toplam fenolik madde miktarı tespit edilmiştir. Mor tandır ekmeklerin de Arsenik (As), Kadmiyum (Cd), Civa (Hg), Bakır (Cu), Demir (Fe) ve Kurşun (Pb) gibi ağır metaller indüktif eşleşmiş plazma optik emisyon spektrometre (ICP-OES) cihazıyla tayin edilerek, bu tandır ekmeklerinin ağır metal içerikleri daha önce standart olarak JECFA tarafından belirlenen ağır metal değerleriyle karşılaştırılmıştır. Örneğin, Demir(Fe) miktarı $4,84 \pm 0,045$ mg/kg olup, JECFA tarafından vücuda alımı haftalık kabul edilebilir miktarı ise 0,2-25 mg/kg olarak belirlenmiştir. Ölçülen tüm elementler için bu değerler hesaplanmış olup, JECFA değerleri ile karşılaştırılmıştır. Ayrıca kalitatif ve kantitatif analizlerde yaygın bir biçimde kullanılan ve ölçüm güvenilirliğinin oldukça yüksek olduğu bilimsel olarak teyit edilmiş olan, LC-MS/MS cihazı kullanılarak fenolik bileşikler ölçülmüştür. Bu ölçümlerde mor tandır ekmeklerinin fitokimyasal özellikleri belirlenerek, 53 fenolik bileşiğin analizi sonucunda, mor tandır ekmeklerinde 14 adet fenolik bileşiğin mevcut olduğu tespit edilmiştir. Bu bileşiklerden bazıları Qunic acid, protocatechuic acid, protocatechuic aldehyde ve chlorogenic acid şeklindedir. Qunic acid bileşiği miktar olarak en yüksek 5,92 mg analit/g ekstrat mürdüm erik kabuğu -beyaz un numunesinde gözlemlenirken, en düşük 0,315 mg analit/g ekstrat kırmızı lahana- beyaz un numunesinde tespit edilmiştir. Protocatechuic acid bileşiği miktar olarak en yüksek 1,074 mg analit/g ekstrat endüstriyel olarak satın alınan ekmek numunesinde gözlemlenirken, en düşük 0,051 mg analit/g ekstrat siyah havuç-beyaz un numunesinde tespit edilmiştir. Chlorogenic acid bileşiği miktar olarak en yüksek 0,568 mg analit/g ekstrat endüstriyel olarak satın alınan ekmek numunesinde gözlemlenirken, en düşük 0,015 mg analit/g ekstrat siyah havuç-beyaz un numunesinde tespit edilmiştir. Siyah havuç ve kırmızı lahana sebzeleri analizi yapılan diğer meyve ve sebzelerle karşılaştırıldığında fenolik bileşik madde miktarlarının daha düşük seviyelerde olduğu tespit edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Ağır metaller, Fenolik Bileşikler, Fitakimyasallar, Antosiyaninler

ABSTRACT

MS THESIS

DETERMINATION OF HEAVY METAL AND TOTAL PHENOLIC MATTER AS A RESULT OF INTERACTION OF BATMAN REGIONAL TANDOORI BREAD WITH PURPLE FRUITS AND VEGETABLES

İrem CENGİZ OMA Y

INSTITUTE OF GRADUATE STUDIES OF BATMAN UNIVERSITY
THE DEGREE OF MASTER SCIENCE IN CHEMISTRY

Advisor: Asst. Prof. Dr. Beşir DAĞ

2022, 52 Pages

Jury

Prof. Dr. Abdulkadir LEVENT

Asst. Prof. Dr. Beşir DAĞ

Asst. Prof. Dr. Mustafa Abdullah YILMAZ

In this study, the tandoori bread of Batman region; Black Mulberry (*morus nigra*), Red Beet (*Beta vulgaris ssp. Vulgaris var. condivita*), Black Carrot (*Dausucus carota ssp. Var. Atorubens Alef.*), Prunus Bark (*Prunus*) and Red Cabbage (*Brassica oleracea var. Capitata f.rubra*), The interaction with purple fruits and vegetables such as was investigated. Tandoori breads were produced from five kinds of fruits and vegetables, purple flour and White flour. The heavy metal and total phenolic content of the tandoori breads produced were determined. Heavy metals such as Arsenic(As), Cadmium (Cd), Mercury (Hg), Copper(Cu), Iron(Fe) and Lead (Pb) in purple tandoori breads were determined by inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES) device. The determined tandoori breads were compared according to the heavy metal amounts determined by JECFA. It was measured as $4,84 \pm 0,045$ mg/kg for the element iron (Fe) and the weekly tolerable amount determined as 0,2-25 mg/kg by JECFA. These values were calculated for all other elements, and it was determined that the values obtained during this work were in accordance with the tolerable amount. In this thesis study, measurements were made using the LC-MS/MS device, which is widely used in qualitative and quantitative analysis and whose reliable results have been confirmed by scientific data. The phytochemical properties of purple tandoori breads were determined and the amount of 53 phenolic compounds was investigated. It was determined that there were 14 phenolic compounds in purple tandoori breads. It was observed that quinic acid, protocatechuic acid, protocatechuic aldehyde and chlorogenic acid phenolic compounds were present in all purple tandoori bread samples. The highest amount of quinic acid phenolic compound was observed in 5,92 mg analyte/ g extract damson plum peel-white flour sample, while the lowest 0,315 mg analyte/ g extract red cabbage-white flour sample was detected. The highest amount of protocatechuic acid phenolic compound was observed in the industrially purchased bread sample of 1,074 mg analyte/ g extract, while the lowest 0,051 mg analyte/ g extract was detected in the black carrot-white flour sample. The highest amount of chlorogenic acid phenolic compound was observed in 0,568 mg analyte/ g extract industrially purchased bread sample, while the lowest 0,015 mg analyte/ g extract was detected in the black carrot-white flour sample. It was determined that the amount of phenolic substances was low in black carrot and red cabbage vegetables which compared to other fruit and vegetable varieties analyzed.

Keywords: Heavy metals, Phenolic Compounds, Phytochemicals, Anthocyanins

ÖNSÖZ

Tez çalışmam boyunca her türlü desteği ve imkanı sağlayan saygı değer hocam ve tez danışmanım olan Dr. Öğr. Üyesi Beşir DAĞ'a ve Dr. Öğr. Üyesi İbrahim Selçuk KURU hocalarıma şükranlarımı sunarım. Her türlü yardımı eksik etmeyen Hakan KIZILKAYA hocama teşekkürlerimi borç bilirim.

Dualarını hiçbir zaman eksik etmeyen, her daim yanımda olan, bana inanarak her türlü desteği sağlayan ve sabırla imkan sunan sevgili ailem Orhan, Lamia, Semra, Ömer ve Sabri CENGİZ'e teşekkürlerimi borç bilirim. İyi ki ailemsiniz sizi çok seviyorum.

Her daim yanımda olup başaracağıma inanıp gücüme güç katan her zorlandığımda destekleyen, dualarını hiç eksik etmeyen eşim Abdulsamet OMA Y'a en içten dileklerle minnettarım.

İrem CENGİZ OMA Y
BATMAN-2022

İÇİNDEKİLER

ÖZET	iv
ABSTRACT.....	v
ÖNSÖZ	vi
İÇİNDEKİLER.....	vii
ŞİMGELER VE KISALTMALAR	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	x
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xi
1. GİRİŞ.....	1
2. KAYNAK ARAŞTIRMASI	3
2.1. Ekmek Çeşitleri ve Tandır Ekmeği.....	3
2.2. Antosiyanin İçeren Meyve ve Sebzeler	3
2.2.1. Kırmızı lahana.....	4
2.2.2. Mürdüm eriği	5
2.2.3. Kırmızı pancar	6
2.2.4. Kara dut.....	7
2.2.5. Siyah havuç.....	8
2.3. Ağır Metaller.....	8
2.3.1. Kurşun (Pb).....	9
2.3.2. Kadmiyum (Cd)	9
2.3.3. Arsenik (As).....	10
2.3.4. Bakır (Cu)	10
2.3.5. Civa (Hg)	10
2.3.6. Demir (Fe).....	11
2.4. İndüktif Eşleşmiş Plazma Optik Emisyon Spektrometresi (ICP-OES)	11
2.4.1. ICP-OES çalışma prensibi	11
2.5. Toplam Fenolik Bileşikler	12
2.5.1. Fenolik bileşiklerin özellikleri	12
2.5.2. Fenolik bileşiklerin renk üzerine etkileri	13
2.5.3. Flavonoidler	13
2.5.3.1. Antosiyaninler.....	14
2.5.4. Fenolik asitler	15
2.5.5. Tanenler	17
2.5.6. Stilbenler.....	17
2.5.7. Lignanlar.....	18
2.6. LC-MS/MS (Sıvı Kromatografisi – Kütle Spektrometresi) Teknikleri.....	18
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	20
3.1. Materyal	20
3.1.1. Kullanılan kimyasallar	20
3.1.2. Kullanılan cihazlar	20
3.2. Yöntem.....	21
3.2.1. Meyve ve sebzelerin hazırlık aşaması	21
3.2.2. Mor tandır ekmeğinin yapımı	21
3.2.3. Mor tandır ekmeğinin ekstraksiyon yöntemi	22
3.3. Ağır Metal Tayini	24
3.3.1. Mikrodalga fırında yakma işlemi.....	24
3.3.2. Standart çözeltilerin hazırlanması.....	24
3.3.3. ICP-OES cihazının analitik koşulları.....	25
3.4. Toplam Fenolik Madde Tayini ve Kullanılan Çözeltiler.....	29
3.5. Toplam Flavanoid Madde Tayini	30

3.6. LC-MS/MS Cihazında Fitokimyasal Özelliklerin Analizi	30
4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA.....	32
4.1. Ağır Metal Analiz Sonuçları.....	32
4.1.1. Ağır metal validasyon değerleri ve hesaplanması	33
4.2. Toplam Fenolik Madde ve Toplam Flavanoid Madde Analizlerinin Sonuçları..	38
4.3. 53 Adet Fitokimyasal Maddenin Tanımlanması ve Analiz Sonuçları.....	39
5. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	51
KAYNAKLAR	53
ÖZGEÇMİŞ	56

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

°C	Santigrat derece
µg	Mikrogram
mg/mL	Miligram/mililitre
mg/L	Miligram/ Litre
mL	Mililitre
pH	Power of hydrogen (hidrojen gücü)
ppm	Milyonda bir kısım
ppb	Milyardaki kısım
Pb	Kurşun
Fe	Demir
Cd	Kadmiyum
As	Arsenik
Cu	Bakır
Hg	Civa

Kısaltmalar

DNA	Deoksiribo Nükleik Asit
FCR	Folin-Ciocalteu Fenol Reaktifi
GSL	Glukosinolat
ICP-OES	İndüktif Eşleşmiş Plazma-Optik Emisyon Spektrometresi
JECFA	Gıda Katkı Maddeleri Uzman Komitesi
LC-MS/MS	Sıvı Kromatografi- Kütle Spektrometresi
LOD	Gözlenebilme Sınırı
LOQ	Alt Tayin Sınırı
MS	Kütle Spektrometresi
RSD	Bağıl Standart Sapma
UV-VIS	Ultraviyole-Görünür Bölge
WHO	Dünya Sağlık Örgütü

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Kırmızı lahana sebze'si'nin görseli	4
Şekil 2.2. Mürdüm eriği meyvesi'nin görseli	5
Şekil 2.3. Kırmızı pancar sebze'si'nin görseli	6
Şekil 2.4. Kara dut meyvesi'nin görseli.....	7
Şekil 2.5. Siyah havuç sebze'si'nin görseli.....	8
Şekil 2.6. Fenolik bileşiklerin sınıflandırılması.....	13
Şekil 2.7. Flavonidlerin genel kimyasal yapısı	14
Şekil 2.8. Antosiyaninin kimyasal yapısı.....	15
Şekil 2.9. Hidrobenzoik asit.....	16
Şekil 2.10. Hidrosisinamik asit	16
Şekil 2.11. Stilbenler.....	17
Şekil 2.12. Lignanlar.....	18
Şekil 2.13. LC-MS/MS cihazının görseli.....	19
Şekil 3.1. Mor tandır ekmeğinin hamur görseli	21
Şekil 3.2. Mor Tandır ekmeğinin pişirilmiş haldeki görseli	22
Şekil 3.3. Mor tandır ekmeğinin partikül halindeki görseli.....	23
Şekil 3.4. Mor tandır ekmeğinin ekstraksiyon aşamasındaki görseli	23
Şekil 3.5. Milestone Start D mikrodalga fırın ünitesi	24
Şekil 3.6. ICP-OES cihazının görseli.....	25
Şekil 3.7. Demir (Fe) elementinin kalibrasyon eğrisi.....	26
Şekil 3.8. Bakır (Cu) elementinin kalibrasyon eğrisi.....	26
Şekil 3.9. Civa (Hg) elementinin kalibrasyon eğrisi.....	27
Şekil 3.10. Kadmiyum (Cd) elementinin kalibrasyon eğrisi	27
Şekil 3.11. Arsenik (As) elementinin kalibrasyon eğrisi	28
Şekil 3.12. Kurşun (Pb) elementinin kalibrasyon eğrisi	28
Şekil 3.13. Fenolik madde çözeltilerin görseli	29
Şekil 4.1. Gallik asit ölçüm grafiği	38
Şekil 4.2. Kersetin ölçüm grafiği	39
Şekil 4.3. Toplam iyon kromatogramı.....	41
Şekil 4.4. LC-MS/MS metodunda kullanılan fitokimyasalların molekül yapısı	43
Şekil 4.5. LC-MS/MS metodunda kullanılan fitokimyasalların molekül yapısı	44
Şekil 4.6. LC-MS/MS metodunda kullanılan fitokimyasalların molekül yapısı	45
Şekil 4.7. LC-MS/MS metodunda kullanılan fitokimyasalların molekül yapısı	46
Şekil 4.8. Kara dut – mor un tandır ekmeğinin iyon kromatogramı.....	46
Şekil 4.9. Siyah havuç– mor un tandır ekmeğinin iyon kromatogramı.....	47
Şekil 4.10. Erik kabuğu– mor un tandır ekmeğinin iyon kromatogramı.....	47
Şekil 4.11. Kırmızı lahana– mor un tandır ekmeğinin iyon kromatogramı.....	47
Şekil 4.12. Endüstriyel satın alınan ekmeğinin iyon kromatogramı.....	48
Şekil 4.13. Kırmızı pancar– mor un tandır ekmeğinin iyon kromatogramı	48
Şekil 4.14. Kara dut– beyaz un tandır ekmeğinin iyon kromatogramı.....	48
Şekil 4.15. Erik kabuğu– beyaz un tandır ekmeğinin iyon kromatogramı	49
Şekil 4.16. Kırmızı pancar – beyaz un tandır ekmeğinin iyon kromatogramı.....	49
Şekil 4.17. Kırmızı lahana– beyaz un tandır ekmeğinin iyon kromatogramı.....	49
Şekil 4.18. Siyah havuç – beyaz un tandır ekmeğinin iyon kromatogramı	50

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1. Bazı antosiyaninler	15
Çizelge 2.2. Bazı fenolik asit çeşitleri	16
Çizelge 2.3. Stilbenler.....	17
Çizelge 2.4. Lignanlar.....	18
Çizelge 3.1. Mor meyve ve sebzeli tandır ekmeklerinin isimlendirilmesi	22
Çizelge 4.1. Mor tandır ekmek numunelerinin mg/ kg (ppm) derişim değerleri.....	34
Çizelge 4.2. JECFA tarafından belirlenen bazı ağır metallerin haftalık alınabilir miktarları.....	34
Çizelge 4.3. Kara dut- mor un ekmek numunesinin validasyon değerleri.....	34
Çizelge 4.4. Siyah havuç- mor un ekmek numunesinin validasyon değerleri.....	35
Çizelge 4.5. Erik kabuğu- mor un ekmek numunesinin validasyon değerleri.....	35
Çizelge 4.6. Kırmızı lahana- mor un ekmek numunesinin validasyon değerleri.....	35
Çizelge 4.7. Endüstriyel satın alınan mor ekmek numunesinin validasyon değerleri ...	36
Çizelge 4.8. Kırmızı pancar- mor un ekmek numunesinin validasyon değerleri	36
Çizelge 4.9. Kara dut- beyaz un ekmek numunesinin validasyon değerleri.....	36
Çizelge 4.10. Erik kabuğu-beyaz un ekmek numunesinin validasyon değerleri	37
Çizelge 4.11. Kırmızı pancar-beyaz un ekmek numunesinin validasyon değerleri.....	37
Çizelge 4.12. Kırmızı lahana- beyaz un ekmek numunesinin validasyon değerleri.....	37
Çizelge 4.13. Siyah havuç- beyaz un ekmek numunesinin validasyon değerleri	38
Çizelge 4.14. Toplam iyon kromatogramının isimlendirmesi.....	41
Çizelge 4.15. 53 Adet fenolik bileşimin sonuçları.....	42

1. GİRİŞ

Yaşamın ilk çağlarından beri, insan yaşamının sürdürülebilmesinde ekmek oldukça büyük bir öneme sahip olduğu gibi, hem beslenmesinde hem de kültüründe çok büyük bir değer olarak kabul görmüştür. Ekmek sofraya gelinceye kadar geçen süreçte ham maddesinden, pişirilme tekniğine, şekline ve üretim sırasında içerisine konulan katkı maddelerine kadar birçok işleme tabi tutularak elde edilen temel bir besin kaynağıdır. Son zamanlarda insan sağlığını olumsuz yönde etkileyen parametreler içerisinde ne yazık ki ekmekte yerini almıştır.

Tandır başta Anadolu olmak üzere, Orta Asya, Hindistan, Pakistan, İran ve Arap ülkelerinde yaygın biçimde tercih edilen ve kullanılan bir fırın çeşididir. Çamurun içine keçi kılı katılarak yapılan daha sonra konik küp şekli verilip yerde açılmış çukurun içine gömülen bir fırın çeşididir. Yapılışı ve üretimi yöreden yöreye değişiklik gösteren tandır ekmeği mayalı hamurla yapılmakla birlikte, açılan hamurun görüntüsü, şekli ve kalınlığı gibi tekstürel özellikleri bakımından da yöresine göre farklılıklar göstermektedir(Arlı, 1994).

Epidemiyolojik çalışmalarda elde edilen veriler neticesinde birçok meyve ve sebzelerin yaşlanma karşıtı, antikanserojen, antioksidan özelliklere sahip oldukları ve fitokimyasal açıdan da oldukça zengin oldukları saptanmıştır. Bu çalışmalarda aynı zamanda zikredilen meyve ve sebzelerin tüketilmesiyle doğru orantılı biçimde insan sağlığı üzerinde olumlu etkileri gözlemlendiği ve hatta Alzheimer, Parkinson ve Kanser gibi birçok hastalığı hissedilebilir derece de azalttığı tespit edilmiştir (Szajdek ve Borowska, 2008).Mor meyve ve sebzelerde var olduğu bilinen fenolik bileşikler, tüketildiğinde vücutta antioksidan, antikanserojen ve antimikrobiyal etkilerinin olduğu ve bunların insan sağlığına pozitif katkılar sunduğu bilinmektedir. Enzim inhibasyonu, gıdalarda saf madde kontrolü gibi birçok olumlu etkilerinden dolayı gıda sektöründe büyük öneme haizdirler. Fenolik bileşikler; çiçeklerde, çiçek yapraklarında, meyve ve sebzelerin renklerinde ve meyve-sebzeye özgü oluşan koku gibi özelliklerinden ötürü etkileri oldukça fazladır.Meyve ve sebzelerin kendi yapılarına has bulunan mayhoş, tatlı ve acımsı tatların oluşumu, bitkilerin yapısında bulunan fenolik bileşiklerden kaynaklanmaktadır (Kolaç ve ark., 2017).

Bu tez çalışmasında, piyasadan klasik ekmeçlik beyaz un ve Nora marka mormiks karışimli mor un satın alınarak, her meyve ve sebze için tek tek tandır ekmeği haline getirilmiştir. Mor meyveli ve sebzeli tandır ekmeçleri; mor undan hazırlanan ve

beyaz undan hazırlanan meyve ve sebze karşılıklı olarak 10 adet tandır ekmeği elde edilmiştir. Üretmiş olduğumuz mor tandır ekmekleri 5 adet mor meyve ve sebzeli olmak üzere mor undan ve diğer 5 adet mor tandır ekmeği ise mor meyve ve sebzeli olmak üzere beyaz undan üretilmiştir. Ayrıca Malatya'dan piyasada satılan 1 adet mor ekmek satın alınarak kontrol numunesi olarak kullanılmıştır. Toplam 11 numune elde edilerek, her bir numunenin ağır metal miktarları (Kadmiyum(Cd), Demir(Fe), Kurşun(Pb), Civa(Hg), Arsenik(As) ve Bakır(Cu)) ölçülmüştür. Mor tandır ekmeklerinin fitokimyasal özelliklerini belirlemek için LC-MS-MS cihazında 53 adet fenolik bileşik kantitatif olarak ölçülmüştür.

Bu çalışmada ölçülen, ağır metal miktarları JECFA tarafından belirlenen haftalık maksimum alınabilir miktarlarla karşılaştırılarak, ölçtüğümüz değerlerin bu değerlere uygun olup olmadığı araştırılarak, sonuçların kabul edilebilir düzeyde olduğu gözlemlenmiştir. Ayrıca çalışmanın en temel amaçlarından ve en önemli beklentisinde mor meyve ve sebzelerde yüksek oranda bulunan fenolik bileşiklerin tandır ekmeğine geçmesidir. Fenolik bileşiklerin etkisini iyice gözlemleyebilmek adına yaygın bir şekilde tercih edilen LC-MS/MS cihazında 53 adet fenolik bileşik standartı tanımlanarak ölçüm yapılmıştır. LC-MS/MS cihazında yapılan analiz sonucunda üretmiş olduğumuz mor tandır ekmeklerinden tanımlanmış olan 53 adet fenolik bileşikten, 14 adet fenolik bileşiğin kantitatif analizi sonucunda mevcut olduğu tespit edilmiştir. 14 adet fenolik bileşik miktar açısından iyi sonuç vermiş olsa da, beklentimizin daha yüksek olduğu ve sonuçların beklentinin altında kaldığı tespit edilmiştir.

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1. Ekmek Çeşitleri ve Tandır Ekmeği

Ülkemizde tüketilen çok miktarda ekmek çeşidi bulunmaktadır. Ekmek, Türk kültürünü oluşturan en büyük kültürel değerdir. Mayalı ve mayasız olarak iki şekilde üretilir. Mayasız ekmekler un, süt, yumurta ve tuz gibi katkı maddeleri içerirken, mayalı ekmekler ise un, tuz, şeker, ılık süt, yumurta veya ılık sudan oluşur. Ekmeğin mayalanması şeker, ılık su veya süt ile gerçekleşir. Konulan katkı maddeleri yöreden yöreye farklılık göstermektedir. Mayalı veya mayasız ekmeklerin yoğurulması, şekli, ince veya kalın hamur olması ve pişirilmesi gibi birçok tekstürel özelliklere sahiptir. Bu nedenle ekmek oldukça çeşitlendirilmeye açık bir besin kaynağıdır. Ekmeğin pişirilme tekniği ise genelde iki şekilde sağlanmaktadır. Alttan ısıtma ve fırın sistemleri ile pişirilme yöntemleridir (Büyükzeren, 2019). Alttan ısıtma yöntemlerinde saç veya taş üzerinde pişirme yöntemi kullanırken, fırın sisteminde ise tandır ve fırın cihazları fırınlama sistemi ile pişirilmektedir (Koca ve Yazıcı, 2014).

Tandır Anadolu, Orta Asya, Hindistan, Pakistan, İran ve Arap ülkelerinde çok tercih edilen ve kullanılan bir fırın çeşididir.Çamurun içine keçi kılı katılarak yapılan daha sonra konik küp şekli verilip yerde açılmış çukurun içine gömülen, bir çeşit fırın çeşididir. Yapımı yöreden yöreye değişiklik gösteren tandır ekmeği mayalı hamurdan yapılmakla birlikte, açılan hamurun görüntüsü şekli ve kalınlığı tekstürel özellikleri yöresine göre farklılıklar göstermiştir. Genellikle merdane ve oklava kullanmadan belirli kalınlıkta, yuvarlak veya oval olarak şekillendirilen hamurlar, sıcak olan tandır fırınının içine düşmeyecek şekilde yapıştırıldıktan sonra pişirilmeye bırakılır (Arlı, 1994).

Batman yöresine ait tandır ekmeği iki şekilde üretilmiştir. Bunlar; mor undan ve beyaz undan tandırlarda pişirilerek yapılmıştır. Ayrıca ekstra endüstriyel olarak mor ekmek satın alınmıştır. Un, maya, şeker, tuz ve ılık süt ile yoğurulup oda sıcaklığında dinlendirilmiştir. En önemli püf noktası ekmeğin tandıra yapışmasıdır ve yapışmadığı takdirde düşme gösterir, pişirme süresi ve şekli farklılık göstermektedir.

2.2. Antosiyanin İçeren Meyve ve Sebzeler

Antosiyaninler meyve ve sebzeler de kırmızıdan mor rengine kadar değişebilen doğal renk pigmentlerinden oluşmaktadır. Böğürtlen (*Rubus fruticosus*), yaban mersini (*Vaccinium myrtillus*), siyah frenk üzümü (*Ribes nigrum*) gibi bir çok mor, kırmızı renk

pigmenti veren meyve ve sebzeler de bulunmaktadır (Szajdek ve Borowska,2008). Aşağıda bulunan başlıklarda antosiyanin içeriği yüksek olan ve tez çalışmasında kullanılan meyve ve sebzeleri içermektedir.

2.2.1. Kırmızı lahana

Kırmızı lahana (*Brassica oleracea* var. *Capitata f.rubra*), *Brassicaceae* familyasına mensup bir sebze çeşididir. Dünyada yetişmesi birçok bölgede gerçekleşirken, doğal yetiştirme yeri Akdeniz Bölgesi ve Avrupa'nın Güney Batısı'dır (Yiğit, 2018). Kırmızı lahana (*Brassica oleracea* var. *Capitata f.rubra*), mineraller, vitaminler, antosiyaninler ve glukosinolat (GSL)'lar gibi birçok biyoaktif madde açısından oldukça zengin olduğundan ötürü, insan sağlığı üzerinde önemli etkilere sahiptir (Wiczowski, 2013).

Flavonoidler grubunda yer alan antosiyaninler, çiçek yapraklarında, meyve ve sebzelerdeki parlak morumsu, mavimsi ve kırmızımsı rengi veren doğal renk pigmentleridir. ABD ve Avrupa 'da turptan sonra en çok tüketilen sebze çeşididir. Ülkemizde ise başta salatalarda ve kırmızı lahana turşusu yapımında yaygın bir biçimde tüketilmektedir. Kırmızı lahana, antosiyaninleri bünyesinde bulundurduğundan pH aralığı geniş bir yelpazeye sahiptir. Renk çeşitliliğinden ötürü doğal renklendirici olarak gıdalar da da kullanılmaktadır. Düşük pH'ta kırmızı renk etkisi gösterirken yüksek pH'ta morumsu bir renk gözlemlenir. İçerdiği yüksek antosiyanin, renk çeşitliliğine ve uzun bir raf ömrüne sahip olmasından ötürü yaygın bir biçimde tercih edilen bir sebze çeşididir (Yiğit, 2018).



Şekil 2.1. Kırmızı lahana sebzesi'nin görseli

2.2.2. Mürdüm eriği

Mürdüm eriği (*Prunus insitita*) Rosaceae ailesinden *Euprunus* bölümünde olup latince *Prunus insitita* olarak adlandırılmaktadır. Elips şeklinde, büyüklüğü değişmekle birlikte ceviz veya yumurta şeklinde olup dış rengi mor ve iç kısmı ise seftali rengini anımsatmaktadır. Olgunlaşmış olanı tatlı iken daha olgunlaşmamış olanı sert ve ekşi tadındadır. Çekirdekli olup meyve kısmından kolayca ayrılabilir (Çağındı, 2009).

Dünya’da ve Türkiye’ de oldukça yaygın olan bir erik türüdür. Erik çok geniş bir kitleye yayılan ve yetiştiği bölgenin ister soğuk iklim isterse ılıman olmasına bağlı olmaksızın bol çeşitle üreyen bir meyve çeşididir. Türkiye’de bu nedenle birden fazla çeşitte erik üretilmektedir (Çağındı, 2009).

Mürdüm eriği halk arasında yaygın bir biçimde tüketilen bir meyve çeşididir. Hem endüstride hemde halk arasında erik suyu hoşafı, erik reçeli, erik kurusu, dondurulmuş meyve ve şekerli ürünlerde aroma verici olarak kullanılmaktadır.

Fenolik madde içeriği, flavonoidler, fenolik asit ve antosiyanin içeriği açısından oldukça zengin bir meyve çeşididir. Bu meyvenin sıkça tüketimi sonucunda, sağlık açısından yüksek oranda antioksidan ve antikansorejen madde içerdiğinden olumlu sonuçlar elde edilmiştir (Sağbasan, 2015).



Şekil 2.2. Mürdüm eriği meyvesi'nin görseli

2.2.3. Kırmızı pancar

Kırmızı pancar (*Beta vulgaris ssp. vulgaris. var. conditiva*) sebzesi yumru şeklinde olup, yuvarlak bir yapıya sahiptir. Kök olarak Amaranthaceae (ıspanak) ailesinden gelen bir sebze çeşididir. Avrupa ve Asya ülkelerinde yaygın bir biçimde üretilen ve tüketilen bir sebze türüdür. Türkiye’de en çok Ege ve Marmara bölgesinde üretilmektedir (Dahı, 2020). Türk yemek kültüründe önemli bir alana sahip olan ve birçok yemek türünde tercih edilen bir sebze çeşididir. Coğrafyamızda meze olarak tüketilmekle birlikte renk pigmentlerinden ötürü şalgam içeceğinin ham maddesidir.

Kırmızı pancar (*Beta vulgaris ssp. vulgaris. var. conditiva*), toprak altında yetişen, ince köklü ve iki yılda yetişen bir bitkidir. İlk yıl yumru kısmı ve yeşil yaprakları gelişirken, ikinci yılda çiçek kısmı ve tohumları yetişir. Ekim aşaması ise baharda başlayıp yaz bitiminde sona ermektedir. Yaklaşık olarak 4-6 aylık sürede hasat edilebilmektedir. Yüksek oranda antioksidan ve antosiyanin içeren doğal renk pigmentlerine sahiptir, bu sebepten ötürü gıda sektöründe yaygın biçimde kullanılan renk maddesidir. Bunun yanında sağlık açısından içerdiği yüksek betalanin, klorofil, antosiyanin ve karotenoid maddelerinden ötürü sağlık açısından önemli pozitif etkilere sahip olduğu bilinmektedir (Gandia ve ark.2010).



Şekil 2.3. Kırmızı pancar sebzesi'nin görseli

2.2.4. Kara dut

Kara dut (*morus nigra*), Urticales takımının Moracea ailesinin *morus* cinsine aittir. Dutgillerin birçok cinsi olup kara dut (*morus nigra*) iklim şartlarına ve toprak şartlarına bağlı olarak adaptasyon gösteren, tropikal iklim şartlarında yetişebilen bir meyve çeşididir (Elmacı ve Altuğ, 2002).

Anavatanı Çin ve Uzakdoğu olarak bilinen kara dut meyvesinin yetiştiği ağaç yaklaşık olarak 10 metre kadar uzayıp çalı yapısında olduğu bilinmektedir. Çok fazla dala sahip, mantar görünümünü andıran taç yapısından oluşur. Koyu kırmızı, siyaha çalan mor renkten oluşan yüksek antosiyanin içeren bir meyve türüdür (Kıralan, 2019). Yüksek miktarda antosiyanin içerdiğinden, sağlık açısından büyük bir öneme haiz olup, kalp ve damar yollarına iyi geldiği bilinmektedir. Bunun yanı sıra antikansorejen ve antioksidan etkilerinin yüksek olduğu bilinmektedir (Meral ve Doğan, 2012).

Kara dut uzunluğu yaklaşık 2-3 cm olup, olgunlaşmış kara dut meyvesi olanı tatlı iken olgunlaşmamış olanı ekşidir. Rengi, tadı ile bahar ve yazları yenilen popüler meyveler arasındadır. Şeker oranı %48 fruktoz, %52 glukozdan oluşmakta olup, %92 sitrik asit ve %8 oranında malik asit ve bunun yanında organik asitler ve antosiyanin içermektedir (Şen, 2019).



Şekil 2.4. Kara dut meyvesi'nin görseli

2.2.5. Siyah havuç

Siyah havuç (*Dausucus carota ssp. Var. Atrorubens Alef.*) Hindistan, Türkiye, Mısır, Afganistan ve Pakistan gibi ülkelerde yetiştirilen antosiyanin içeriği bakımından oldukça zengin bir sebze çeşididir. Havuç, yetiştirildiği bölgeye göre ikiye ayrıldığından dolayı latince ismide iki biçimde isimlendirilmiştir. Doğuda ve Orta Asya'da antosiyanin oranı yüksek olan havuç(*Dausucus carota ssp. Var. Atrorubens Alef.*), olarak adlandırılırken, karoten içeriği oldukça yüksek olup rengi turucuya alan ise (*Dausucus carota ssp. sativus var.sativus*),olarak adlandırılmaktadır. Siyah havuç sıcak iklimlerde yetişme eğilimi gösterirken, ülkemizde daha çok İç Anadolu bölgesinde yetiştirilir. Konya'nın Ereğli ve Karapınar ilçeleri siyah havuç üretiminin merkezi olarak bilinmektedir (Ulusoy, 2019).

Son zamanlarda özellikle insanların doğal beslenmeye yönelmeleri gıda numunelerinde ve gıda sanayinde yapay renklendiriciler yerine doğal renklendiriciler kullanılmasına ve tercih edilmesine sebep olmuştur.Doğal renklendiricilerin tercih edilmeye başlanması, beraberinde siyah havuca olan talebi de önemli lde arttırdığı tespit edilmiştir. Siyah havuç, bir çok fermente gıdalar da kullanılmasının yanı sıra siyah havuç ekstratları, şeker ürünlerinde, meyve sularında, dondurma ve şalgam gibi birçok besinin hammaddesi olarak kullanılmaktadır (Karataş ve ark. 2013).



şekil 2.5. Siyah havuç sebzesi'nin görseli

2.3. Ağır Metaller

Ağır metaller; su ile karşılaştırıldığında daha yüksek yoğunluğa sahip metalik elementler olarak tanımlanmaktadır. Son yıllarda yapılan araştırmalar sonucu metallerin kontaminasyonu sonucu insan sağlığı üzerinde, ekolojik ve çevresel faktörlerde, küresel halk sağlığını tehdit eden unsur haline gelmiştir (Tchounwou ve ark., 2012).

Yerkabuğunda ve doğada yaygın bulunan ağır metal elementlerinin çevresel kontaminasyon oluşumu en çok madencilik sektörü, endüstriyel üretim alanları, eritme işlemleri ve metallerin evsel alanlarda kullanımı insan sağlığını etkileyen faktörler arasında yerini almıştır (He ve ark. 2005).

Ağır metaller insan fizyolojisindeki biyolojik sistemde, hasar ve onarımdaki yardımcı bazı enzimlerde, hücre zarı, mitokondri, endoplazmik redikulum gibi birçok hücresel faktörleri etkilediği bilinmektedir. Ağır metaller DNA yapısıyla etkileşime girerek DNA hasarına neden olup hücresel döngüyü olumsuz anlamda etkilemektedir (Tchounwou ve ark., 2012).

2.3.1. Kurşun (Pb)

Kurşun elementi insan sağlığını etkileyen önemli unsur parametreleri içermektedir. Kurşun elementinin toksisitesi parça büyüklüğüne, vücuda alınma oranına ve hücrelerle etkileşimine bağlı olarak değişmektedir. Kurşun elementi su, gıdalar ve soluduğumuz hava yoluyla bile vücuda kolay biçimde girişi olmaktadır. Sudan, havadan ve topraktan vücuda alınabilmektedir. Kurşun kil mineralleri demir oksitlerine tutulum sağlayabilmektedirler. Bu tür sebeplerden ötürü havada, suda ve toprakta rahatlıkla bulunmaktadır. Kurşunun toksisitesi suda yaşayan canlılar içinde büyük bir tehdit unsuru olup, fazla miktarda olmasına bağlı olarak sudaki canlılarda metalik zehirlenmelere sebebiyet verebilmektedir. Kurşun ekonomik bir element olmasına karşın metalik zehirlenmelere sebebiyet verdiği bilinmekle beraber, asidik alanlarda maddeye daha hızlı geçiş sağlayabilmektedir. Kurşun elementinin saf metal halindense buharlı hali ve oksit hali çok daha tehlikelidir (Batur, 2018).

2.3.2. Kadmiyum (Cd)

Yeryüzünde eser miktarda bulunan kadmiyum elementi, çinko benzeri bir element olup, yumuşak dokuda ve gümüş renk tonları içermektedir. Kadmiyum oksit, kadmiyum klorür ve kadmiyum sülfat gibi türevlerde bulunurlar. Tadı ve kokusu olmayan bir elementtir. Bu element orman yangınları, rüzgarın getirmiş olduğu toz toprak parçaları ve volkanik patlamalar sonucu atmosfere doğal yollardan kaynaşım oluşum göstermiştir. Kirli sulardan, solunum yoluyla ve gıdalardan vücuda alınımı gerçekleşir. Eser miktarlarda alınımı gerçekleşir, lakin çok uzun bir süre vücutta kalabilmektedir. Az miktarda vücuda alınsa bile vücutta toksisiteye sebebiyet verebilmektedir (Batur, 2018).

2.3.3. Arsenik (As)

Arsenik, yerkabuğunda doğal olarak meydana gelen bir element çeşididir. Kayaların birbirinden ayrılması sonucu, minerallerin ayrışması ve aşınması sonucu oluşan, biyolojik yapısı sulu olup, atmosferik alanlarda hareket edebilen bir element çeşididir. Kullanım alanları ziraai ilaçlardan pestisit kullanımında ve maden sektörü gibi birçok çevresel alanlarda bulunabilmektedir (Nearing ve ark., 2014).

Arsenik elementi en çok +3 ve +5 oksidasyon değerlerinde bulunurlar. Bu değerler biyolojik doku ve hücrelerde, çevresel unsurlarda bulunabilen bir elementir. Sulu aerobik alanlarda inorganik Arsenik'in baskın haldeki formu arsenat, nötr alanlarda arsenit baskın haldedir. İnorganik arsenik sulu aerobik bileşikleri her ikisinde toksik özellik göstermektedir. Redoks haldeki durumuna ve pH değerlerine göre birbirlerine dönüşebilmektedir (Cullen ve Reimer,1989).

2.3.4. Bakır (Cu)

Bakır elementinin en belirleyici özelliği elektriği ve ısıyı oldukça iyi iletibilmesidir. Korozyona karşı oldukça dirençli bir element olup,alaşım fonksyonları geniş bir alana sahip olduğundan dolayı sanayi, gıda ve kimya gibi daha birçok endüstri alanında büyük bir öneme sahiptir.Bakır elementi diğer toksik elementlere karşılaştırıldığında zehirlenmesi seyrek olarak gözlemlenmiştir.Vücuda alınan toksisite değerine göre zehirlenmelerin seyri değişebilir. Yiyecek ve içeceklerde karışım veya bakır tuzlarının yutulması gibi kazaların sonucu zehirlenme meydana gelir. İçilebilir sulara Dünya Sağlık Örgütü'nün(WHO) belirlemiş olduğu sınır değeri 2 mg/L olarak belirlenmiştir. Günlük alınabilir bakır miktarı kadınlarda 12mg/gün, erkelerde bu oran 10mg/gün ve çocuklarda 3 mg/gün olarak belirlenmiştir (Goncaoğlu,2001).

2.3.5. Civa (Hg)

Uçucu bir elementir, bu sebepten ötürü doğada oda sıcaklığında buharlaşabilen tek elementir. Buharlaşma işlemi olduğunda toksisitesi artar. Civa çeşitli bileşiklerden oluşur; Hg⁺¹ ve Hg⁺² buna benzer çeşitli formları bulunmaktadır. Elektriği iletme özelliği gelişmiş iken ısı iletkenliği oldukça zayıftır. Diğer metallerle alaşım yapabilmektedir (Soydemir, 2013).

Civanın en belirleyici özelliği canlıların besin zinciri içinde büyüüp, birikim yapabilmesidir. Bu özelliğinden ötürü ' biyolojik büyüme ' olarak adlandırılır.Elektrik iletkenliğinden ötürü elektrik sanayisinde, tarımda, kağıt ve selüloz endüstrisinde, boya

sanayisi, çimento üretiminde gibi birçok yerde oldukça kullanılan bir elementtir. Civanın sağlık açısından etkilerine bakıldığında, termik santralde çalışan kişilerde solunum yoluyla ve termik santral atıklarının olduğu alanlarda cıva zehirlenmesi gözlemlenir. Deniz ürünleri ve sularının tüketimi buna benzer tüketim koşullarında vücuda yüksek dozda alınmasına sebebiyet verip cıva birikimine neden olur. Bu sebepten ötürü ciddi böbrek ve beyin hasarlarına sebebiyet vermektedir (Seven ve ark., 2018).

2.3.6. Demir (Fe)

Demir insan sağlığının sürdürülebilirliğinde görev alan protein ve enzimlerin tamamlayıcılığı açısından büyük bir önem arz etmektedir. Vücuttaki oksijenin taşınmasında mecburi olarak bulunan bir elementtir. Bu özelliklerinin yanı sıra insan vücudundaki hücrelerin gelişimi, yenilenmesi, çoğalmasını etkileyen ve düzenleyen bir elementtir. Demir (Fe) miktarının az olması vücuttaki oksijenin taşınmasını kısımlaştırır ve bu sebepten ötürü bağışıklığın düşmesi, aşırı yorgunluk gibi fonksiyonların azalmasını tetikler. Yüksek oranda demirin alınması toksisiteye sebebiyet verir. Çok daha fazla alınımı ölüme kadar sebebiyet verebilmektedir(Özkan, 2009).

2.4. İndüktif Eşleşmiş Plazma Optik Emisyon Spektrometresi (ICP-OES)

ICP-OES, birden fazla numunenin, birbirinden farklı elementlerin içerisindeki fonksiyonları tespit etmede kullanılan ve çok tercih edilen bir cihazdır. Bu cihazda sıvı numuneler, numunenin cihaza yerleştirilme şeklini ayarladıktan sonra, radyofrekans ile indüktife edilmiş argon plazma kısmına enjekte edilir. Argon plazmasına yerleştirilen numune hızlı bir şekilde kurutulup, buharlaştırma işlemine tabi tutulur. Ardından, yüksek sıcaklığa ulaştıktan sonra çarpışma yoluyla enerji ortaya çıkar. Plazma içerisinde bulunan atomik emisyon radyal ve eksenel halde görünür. Ardından mercekler yardımıyla toplanan dalga boyları seçilecek cihaza yerleştirilir (Uçar, 2021)

2.4.1. ICP-OES çalışma prensibi

ICP-OES, oldukça yaygın kullanılan bir cihaz olmasının en büyük nedeni birden fazla numunenin içerisinde eser halde bulunan elementlerinin tayininde kullanılmasındandır. Çalışma prensibi radyo frekans alanınca uyarılan atom ve fotonların emisyonuyla çalışmaktadır. Sıvı ve gaz halinde bulunan numuneler direk cihaza enjekte edilebilirken, katı halde bulunan numuneler ise ekstraksiyonlar ile ilk

önce partikül haline getirilip asitle yıkanması gerekir. Bu yöntemle analitler çözeltiyeye hapsolür. Numune aerosole dönüştükten sonra, plazmanın merkez kısmına yönlendirilir. ICP-OES’de bulunan öz sıcaklık yaklaşık olarak 10.000 K ‘lik bir sıcaklığa ulaştığından aerosol halinde hızla buharlaşma formuna geçer. Analizi yapılması gereken elementler, gaz halinde serbest atomlara dönüşür. Plazmanın içindeki çarpışma sayımı sonrası enerji ortaya çıkar. Böylelikle atomları uyararak iyonları harekete geçirmiş olur. Hem atomik olarak hemde iyonik halde uyarılmış analit türleri, foton emisyonu yoluyla başlangıçtaki hale dönüşür. Fotonlar dalga boyu ile elementlerin tanımlanmasına yardımcı olmaktadır. Toplam foton miktarı, numunenin içindeki elementin konsantrasyonu ile doğru orantılıdır(Uçar, 2021).

2.5. Toplam Fenolik Bileşikler

Fenolik bileşikler, bitkilerin sekonder metaboliti olarak ürettiği, yapısında bir veya birden fazla hidroksil grubuna bağlı, benzen halkası ve fonksiyonel gruplar içeren bileşiklerden oluşmaktadır. Dünyadaki tüm bitkiler korunmak amaçlı fenolik bileşikler üretirler bunlar farklı formlarda veya yapılardan oluşmaktadır. Son dönemlerde yapılan araştırmalarda 5000’e yakın fenolik bileşiklerin yapısı aydınlatılmıştır. Bitkiler fenolik bileşikleri yoğun stres altında korunmak amaçlı üretmiş olsa bile bu bileşikler bitkiye renk ve tat verme özelliklerini oluştururlar. Bu nedenle meyve ve sebzeler çeşit çeşit renklerde ve dokularda oluşur. Yapılan araştırmalar sonucunda polifenollerin sağlık açısından etkilerinin olumlu sonuçlanması sebebiyle fenolik bileşikler, gıda sektöründe meyve -sebze, içeceklerde, baklagillerde ve tahıllar gibi birçok gıda maddesinin yapısında bulunduğunu ve insan sağlığı üzerinde antiinflamatuvar, antidiyabetik, antialerjik antimikrobiyal ve antikansorejen gibi birçok hastalığa olumlu etkilerinin olduğu gözlemlenmiştir (Atak ve Uslu ,2018).

2.5.1. Fenolik bileşiklerin özellikleri

Bitkilerin yapısında çokça bulunan fenolik bileşikler; çiçeklerde, çiçek yapraklarında, meyve-sebzelerin renklerinde ve meyve-sebzeye özgü oluşan koku gibi özellikleri ile birden fazla etkisi bulunmaktadır. Ayrıca bitkileri haşere ve mikroorganizmaların saldırısına karşı koruma sağlayarak saldırıların önüne de geçmektedir. Meyve ve sebzelerin kendi yapılarına has bulunan mayhoş, tatlı ve acımsı tatların oluşumu bitkilerin yapısında bulunan fenolik bileşiklerden kaynaklanmaktadır. İnsan sağlığı açısından etkileri, tat, koku ve renk gibi etkileşimleri sonucu

antimikrobiyal ve antioksidatif etki göstermelerinin yanı sıra enzim inhibasyonuna gıdalarda saf madde kontrolü gibi birçok olumlu etkileri sonucu gıda sektöründe büyük önem taşımaktadır. Fenolik bileşikler ; patlayıcı madde, farmasötik, plastik, gıda, kağıt, boya, ilaç, ziraai ilaçlarda ve antioksidan üretiminde kullanılmaktadır (Kolaç ve ark., 2017).

2.5.2. Fenolik bileşiklerin renk üzerine etkileri

Gıda maddesinin kendine has albenisinin oluşumunda tat ve renk önemli parametreler arasında gösterilmektedir. Meyve ve sebzelerin renk kalitesi tüketici açısından önemli parametreler olarak sayılmaktadır. Renk parametresi ticari açıdan da önem arz etmektedir. Fenolik bileşiklerin kimyasal yapısında bulunan flavonoidler, gıdanın renk ve tat gibi özelliklerini belirlemektedir. Flavonoidlerin yapısında bulunan antosiyaninler suda çözünebilir doğal renk pigmentlerinden oluşup, meyve ve sebzelerdeki mavimsi, morumsu ve pembemsi renklerinin oluşumunda etki eden fenolik bir bileşiktir. Antosiyanin fenolik bileşiği meyve suyu, şarap, şalgam gibi gıda maddelerinin renk pigmentleridir. Bu sebepten ötürü gıda sektöründe büyük bir önem taşımaktadır (Kolaç ve ark., 2017).

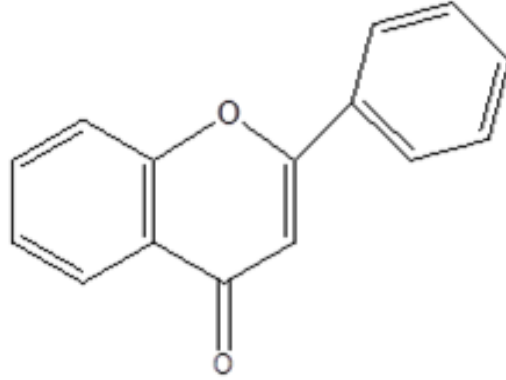


Şekil 2.6. Fenolik bileşiklerin sınıflandırılması

2.5.3. Flavonoidler

Polifenollerin büyük bir kısmını oluşturan Flavonoidler, içerisinde oksijen içeren bir piren halkası ile iki adet benzen halkasının bağlanmasıyla meydana gelen polifenollerdir. C₆-C₃-C₆ difenilpropan yapısında olup, fenil grupları arasında üçlü karbon köprüsü ve oksijenle halka oluşturmaktadır (Nizamlıoğlu ve Nas, 2010). Meyve ve sebzelerde yaygın bir biçimde bulunmalarının yanı sıra kahvenin çekirdek kısmında ve baharatların yapısında da yer almaktadır. Düşük molekül ağırlığına sahip olan

flavonoidler bitkilerde yeşil, turuncu ve kırmızı renklerini verme eğilimini göstermektedir flavonoidler altı gruptan oluşmaktadırlar (Birman, 2012).



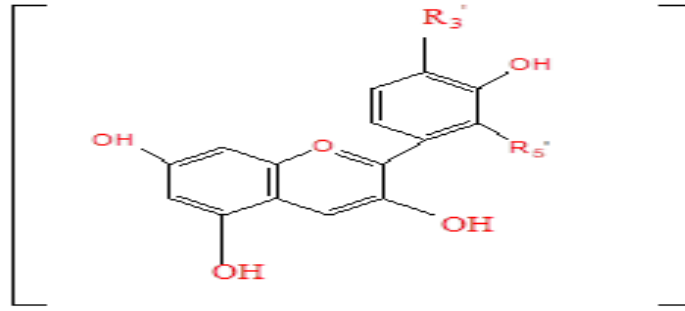
Şekil 2.7. Flavonoidlerin genel kimyasal yapısı

2.5.3.1. Antosiyaninler

Antosiyaninler meyve ve sebzelerde kırmızıdan mor rengine kadar değişebilen doğal renk pigmenti olup glikozit yapısından oluşmaktadır. Antosiyaninlerin aglikon kısmındaki fenolik bileşiklerin OH grubunun artmasıyla mavimsi renkler, OCH₃ grubunun artmasıyla kırmızımsı renkler oluşur. Pelargonin, siyanin, delfinin, peonidin ve malvidinlere ayrılmaktadır. Bitkilerde yirmi üç adet antosiyanin bulunmasına rağmen, molekül yapısındaki OH sayına bağlı olarak, OH grubunun metilasyon derecesine, molekül yapısına bağlanan şeker miktarına ve şekerin bağlanma şekline göre bu tip durumlara bağlı olarak birbirinden farklı 500 'den fazla antosiyanin formları bulunmaktadır. Bitkilerin yapısında bulunan antosiyaninler, bitkinin genetik yapısına, çevresel alanlarda stres koşullarına, kullanılan su miktarına ve toprağın yapısına bağlı olarak çeşitli formlarda sentezlenebilir. Antosiyaninlere en çok bağlanan şekerler glukoz, galaktoz, rammoz ve arabinoz olarak yerini almaktadır (Öztürk ve Tunalı, 2002).

Çizelge 2.1. Bazı antosiyaninler (Kolaç ve ark., 2017)

Antosiyaninler	R3'	R5'
Pelargonidin(Pg)	H	H
Siyanidin(Cy)	OH	H
Peonidin(Pn)	OCH3	H
Delfinidin (Dp)	OH	OH
Petunidin(Pt)	OCH3	OH
Malvinidin (Mv)	OCH3	OCH3
Antosiyaninler:	Pg, Cy, Pn, Dp ,Pt, Mv	



Şekil 2.8. Antosiyaninin kimyasal yapısı

Flavanonoller: Antioksidan ve antienflamtuvar etkilere sahiptir. İnsan sağlığı üzerinde büyük bir öneme sahip olup, rahim kanserini önleyen etkileri bulunmaktadır.

İzaflavon: Fitoöstrejenik olarak tanınırlar, bu nedenle göğüs kanseri ve endometrioz riskini artırıcı etkiye sahip olduğu düşünülse de yapılan istatistikler ve araştırmalar sonucu bu olayın tersi olduğu gözlemlenmektedir.

Kateşinler: Gıda endüstrisinde ve gıda maddelerinde renksiz görünümde olup, flavonoid oluşumunda da en büyük etkiye sahiptirler.

Flavonlar: Flavob glikozitleri ile flavonlar birden fazla bitkide bulunabilen sarı renge sahip maddelerdir. Kas gevşetici, anksiyolitik ve sakinleştirici etkiye sahiptir. (Atak ve Uslu ,2018).

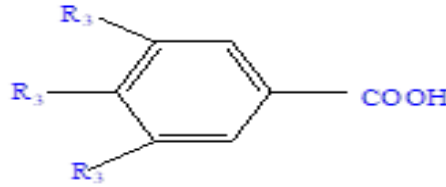
2.5.4. Fenolik asitler

Genelde bağlı halde bulunan fenolik asitler serbest halde de bulunabilir. Bitki yapısına bağlı olan kısımlar eter bağı, ester bağı ve asetat bağları ile bağlanabilirler. Yapısında bulunan –OH ve –OCH₃ gruplarına bağlı olarak ikiye ayrılır bunlar;

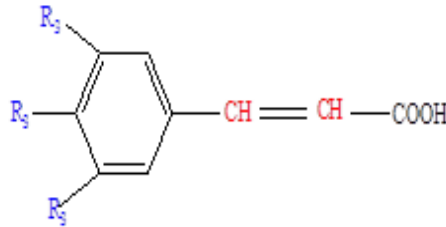
Hidroksisanimik asitler ve hidroksibenzoik asitlerdir. Bitkilerde az miktarda hidroksibenzoik asitler bulunur (Nizamlioğlu ve Nas, 2010).

Hidroksisanimik Asitler : -OH gruplarına sahip fenilpropan halkaları bulunmaktadır. -OH gruplarının yapısına, sayısına ve konumuna göre farklılık göstermektedirler. Genel olarak Hidroksisanimik asitler, asit ve türevleri halinde bulunmaktadır. Bu asitlerin insan sağlığı üzerinde olumlu etkileri bulunmaktadır. Bunlar; antikansorejen, antioksidan, antimikrobiyal, antidiyabetik gibi birçok hastalığın önüne geçebilmektedir (Atak ve Uslu ,2018).

Hidroksibenzoik Asitler : Bitkilerin içeriğinde eser miktarda bulunan hidroksibenzoik asitler, fenilmetan formundadır. Hidroksisanimik asitlerin oksidasyonu sonucu oluşan bir asit çeşididir (Atak ve Uslu ,2018).



Şekil 2.9. Hidrobenzoik asit



Şekil 2.10. Hidroksisanimik asit

Çizelge 2.2. Bazı fenolik asit çeşitleri (Atak ve Uslu ,2018).

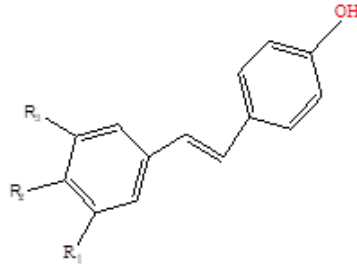
Asit	R1	R2	R3	Asit	R1	R2	R3
p-Hidroksibenzoik	H	OH	H	p-kumarik	H	OH	H
Pirokate şuiik	H	OH	OH	Kafeik	H	OH	OH
Vanilik	CH ₃ O	OH	H	Ferulik	CH ₃ O	OH	H
Siringik	CH ₃ O	OH	CH ₃ O	Sinapik	CH ₃ O	OH	CH ₃ O
Gallik	OH	OH	OH				

2.5.5. Tanenler

Tanenler suda çözünen ve bitkilerin yapısında bulunan bir fenolik bileşiktir. Proteinlerle ve makro molekül yapılarıyla çapraz bağ yapabilme özelliğine sahip bileşiklerdendir. Değişen molekül ağırlıklarına sahip olan tanenler dört kısma ayrılır. Bunlar; gallotanenler, kompleks tanenler, ellagitanenler ve kondense tanenler olarak isimlendirilirler. Yapısında birçok fonksiyonel grup ve -OH grubu içermektedir. Gıdalardaki protein ve mineral vb. yapılarla kompleks oluşturup gıdanın besin değerinin azalmasına neden olabilirler. Bu sebepten ötürü gıdalardaki tanen miktarının artışına bağlı olarak kanser riskini arttırabilmektedir(Ergezer ve Çam, 2008).

2.5.6. Stilbenler

Stilbenlerin insan sağlığı üzerinde olumlu etkileri var olup, en çok tüketilen stilbenler resveratrollerdir. Üzüm,yer fıstığı gibi birçok meyve ve sebzenin stres altında salgıladığı resveratrollerin tüketimi insan sağlığı üzerinde büyük bir önem arz etmektedir. Antioksidan, antiviral, kardiyoprotektif, yaşlanmayı yavaşlatan, enfeksiyonları önleme ve obeziteye yardımcı olma gibi birden fazla faydası bulunan stilbenler tıp ve eczane gibi dallarda sıkça tercih edilen bir fenolik bileşik çeşididir (Karabulut,2008).



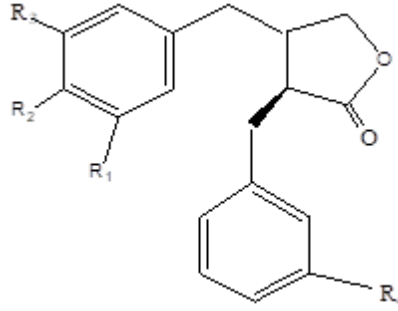
Şekil 2.11. Stilbenler (Büyüktuncer ve Başaran,2005).

Çizelge 2.3. Stilbenler

R ₁	R ₂	R ₃	Bileşik
OH	H	OH	Resveratrol

2.5.7. Lignanlar

2-fenil propanların oksidasyonu sonucu üretilen lignanlar, stilben fenolik bileşiğine benzer özellikler taşımaktadır. Keten tohumu, yağlı tohumlar ve tahıllarda yaygın bir biçimde bulunan bir fenolik bileşik çeşididir(Cong ve ark., 2017).



Şekil 2.12. Lignanlar (Büyüktuncer ve Başaran,2005).

Çizelge 2.4. Lignanlar

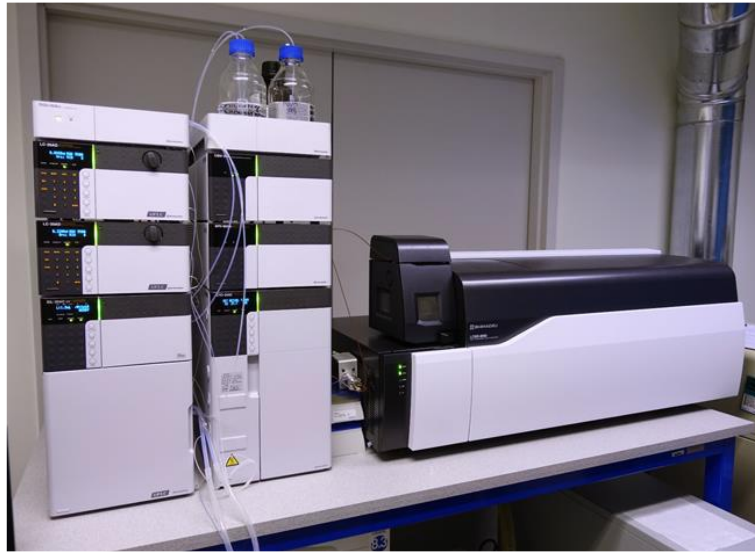
R1	R2	R3	R4	Bileşik
H	H	OH	OH	Enterolakton

2.6. LC-MS/MS (Sıvı Kromatografisi – Kütle Spektrometresi) Teknikleri

Kütle spektrometresi (MS), kullanım alanları genellikle organik,biyoorganik bileşiklerin doğrulanmasında ve farmakolojide, gıda sektöründe, adli tıpta ve diğer birçok alanda yaygın bir biçimde kullanılmaktadır(Chui ve Muddiman 2008).

MS dedektörleri manyetik veya elektrik kuvvetinin olduğu alanları kullanarak iyonları kütle/ yük oranına göre hesaplayan cihazlardır. MS cihazı ilk önce kullanılan numunenin iyonlarını oluşturup, daha sonra kütle/yük oranına göre hesaplayıp iyonların içeriğine göre ölçüm yapmaktadır. Kütle spektrometresinde iyon oluşumu oldukça önemlidir çünkü nötr moleküllerin kütlelerini doğrudan ölçememektedir. İlk önce iyonları ayırtmaktadır. Daha sonra kütle/yük oranına göre ölçüm yapmaktadır. Kütle spektrometresi kalitatif deneylerde de kullanılabilir. Çalışma prensibi 3 birime ayrılmaktadır; birinci kısım numunenin kendisinde bulunan molekülleri gaz fazındaki iyonlara çevirip iyon kaynağı oluşturur. İkinci kısım elektro manyetik alan oluşturarak kütle oranlarına göre ayırır. Üçüncü kısım da ise ayrılan iyonlar kütle / yük oranına göre hesaplanıp, iyonun miktarını belirleyici unsur haline gelir (Yılmaz, 2015).

LC-MS/MS cihazı, HPLC (yüksek performanslı sıvı kromatografisi) ile birleşimi sonucu tüm organik bileşiklerin ve bitkilerin sekonder metabolitlerinin kalitatif ve kantitatif analizlerinde en çok kullanılan cihazlardır. Gerek kullanım koşulları gerekse işlemlerin kolaylığı açısından yaygın bir biçimde tercih edilen bir cihaz halini almıştır. Bu cihaz moleküllerin iyonlarını ayrıştırarak kalitatif ve kantitatif analiz özelliklerini belirler. Fenolik bileşiklerin molekül ağırlıkları birbirine yakın olduğundan Kütle spektrometresi (LC-MS) cihazıyla ölçüm yapıldığında kütle/yük (m/z) oranının çoğu zaman aynı sonucu verdiği gözlemlenmektedir. LC-MS/MS cihazı ise kütle spektrometre cihazına oranla kat kat geliştirilmiş bir cihazdır.



Şekil 2.13. LC-MS/MS cihazının görseli

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Materyal

3.1.1. Kullanılan kimyasallar

Bu tez çalışmasında kullanılan kimyasallar Sigma Aldrich ve Merck firmalarından temin edilmiş olup aşağıda sıralanmıştır.

- Etanol
- Nitrik Asit (HNO₃)
- HidrojenPeroksit (H₂O₂)
- Folin-Ciocalteu Fenol Reaktifi (FCR)
- Aliminyum -Nitrat [Al(NO₃)₃9H₂O]
- Potasyum Asetat CH₃COOK
- Sodyum Karbonat (Na₂CO₃)
- Kersetin
- Gallik asit

3.1.2. Kullanılan cihazlar

Bu tezde kullanılan cihazların listesi aşağıda verilmiştir.

Cihaz Adı	Markası
Rotaroy evaporator	Heidolph Heizbad Hei-VAP
Hassas Terazı	SHİMADZU
UV spektrofotometre	SHİMADZU
ICP-OES	Perkin Elmer 7000DV
Isıtıcı-karıştırıcı	Heidolph MR Hei-Standart
Etüv	WiseVen
Mikro dalga	Milestone START D
Laboratuvar Blenderı	Waring
Saf Su Cihazı	PureLab
LC-MS/MS	Shimadzu LCMS 8040
Otomatik mikropipet	Eppendorf

3.2. Yöntem

3.2.1. Meyve ve sebzelerin hazırlık aşaması

Kara dut, kırmızı lahana, kırmızı pancar, mürdüm eriğinin kabuğu ve son olarak siyah havuç meyve ve sebzeleri 2020 yılında bahçeden ve marketten temin edilmiş olup, önce blender yardımıyla parçalara ayrılıp ardından süzdürme işlemi gerçekleştirilmiştir. Süzdürülen meyve ve sebze süzüntüleri raf ömrünü artırmak amacıyla derin dondurucuda dondurulma işlemine tabi tutulmuştur.

3.2.2. Mor tandır ekmeğinin yapımı

Efsane marka beyaz un (ekmeklik, böreklik un) ve Nora marka mor un (mormiks karışımı) İki farklı un çeşidi kullanılmıştır. Her meyve ve sebze çeşidinden 1 su bardağı meyve-sebze süzüntüsü yaklaşık olarak 3,5 su bardağı un bir tutam tuz ve 1 tatlı kaşığı yaş maya kullanılmıştır. Yoğurma kabında 15 dk yoğurulup ardından tandır fırınlarında yumurta ve susama bandırılarak, tandıra yapıştırılma işlemi gerçekleştirilmiş olup, bu işlem her iki un çeşidi içinde uygulanmıştır. Toplam 5 farklı meyve ve sebzedden 10 çeşit tandır ekmeği elde edilmiştir.



Şekil 3.1. Mor tandır ekmeğinin hamur görseli



Şekil 3.2. Mor Tandır ekmeğinin pişirilmiş haldeki görseli

Çizelge 3.1. Mor meyve ve sebzeli tandır ekmeklerinin isimlendirilmesi

Numune sırası	Mor tandır ekmeğinin isimleri
1	Kara dut-mor un
2	Siyah havuç-mor un
3	Erik kabuğu-mor un
4	Kırmızı lahana- mor un
5	Endüstriyel satın alınan mor ekmek
6	Kırmızı pancar - mor un
7	Kara dut - beyaz un
8	Erik kabuğu-beyaz un
9	Kırmızı pancar-beyaz un
10	Kırmızı lahana - beyaz un
11	Siyah havuç -beyaz un

3.2.3. Mor tandır ekmeğinin ekstraksiyon yöntemi

Mor Tandır Ekmekleri kurutma kağıtlarına konularak, 24 saat boyunca kurutmaya tabi tutulmuştur. Kurutulan büyük boyuttaki ekmekler blenderdan geçirilerek, küçük toz partiküller haline getirilmiştir. Toz partiküller haline getirilen ekmekler 24 saat boyunca kurutma işlemine tabi tutulmuştur. Her numuneden 5 gram madde alınarak 100 ml etanol ilave edilmiş olup. çözücü özelliği yüksek olan ve polar özelliği olan etanol kullanılmıştır. Manyetik karıştırıcı da karıştırılmaya bırakılıp,

48 saat oda sıcaklığında çözünmesi beklenmiştir. Her numune tek tek numaralandırılıp, süzme işlemine tabi tutulmuştur. Her numune için Rotary Evaparetöründe etanol uçurulmuş olup, önceden tartımı yapılan 250 ml 'lik balon jojeler sabit tartıma ulaştıktan sonra, kuru madde ağırlıkları hesaplanmıştır.



Şekil 3.3. Mor tandır ekmeklerinin partikül halindeki görseli



Şekil 3.4. Mor tandır ekmeklerinin ekstraksiyon aşamasındaki görseli

3.3. Ağır Metal Tayini

3.3.1. Mikrodalga fırında yakma işlemi

Her bir numunenin yakma işlemi mikrodalga fırın ünitesinde gerçekleştirilmiştir. Böylece çözünme işlemi gerçekleşmiş olup, her mor tandır ekmek numunesi yaklaşık olarak 45 dk sürelerle ayarlanıp, 15 dk soğumaya bırakılmıştır. Bu işlem yapılmadan önce her bir hazne asitle yakılıp temizlenmiştir. Her numune tamamen sıvı hale geldikten sonra Yaklaşık 7 ml nitrik asit ve 1 ml hidrojen peroksit alınıp, üzerine diyeonize su ilave edilip ölçüsü 15 ml olacak şekilde tamamlanmıştır. Her numune için ayrı ayrı hazırlanmış olup 24 saat bekletilmiştir. Hazır hale gelen numuneler ICP-OES cihazında ölçülmüştür.



Şekil 3.5. Milestone Start D mikrodalga fırın ünitesi

3.3.2. Standart çözeltilerin hazırlanması

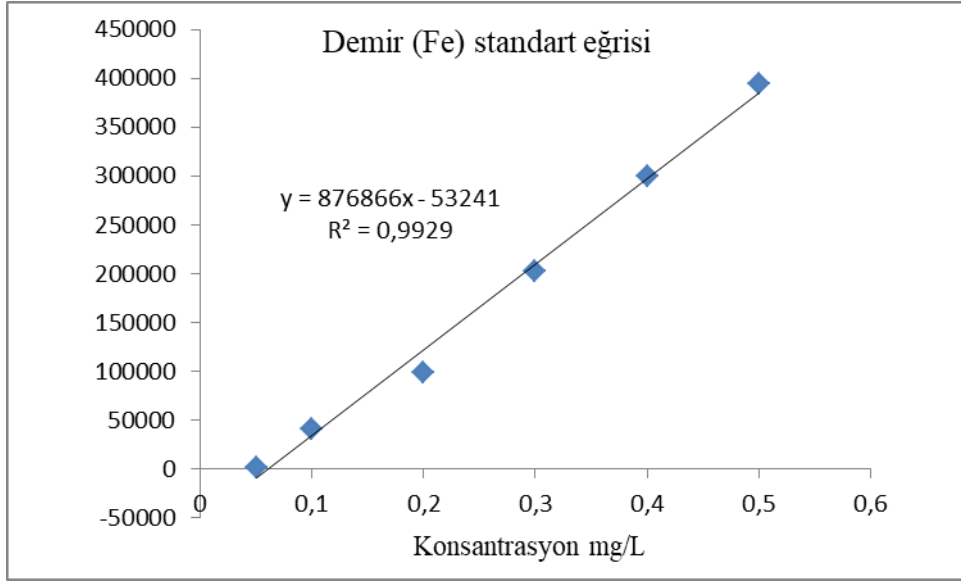
ICP-OES cihazında ölçüm yapmak için standart çözeltiler hazırlanmış olup, endüstriyel olarak satın alınan standartlar kullanılmıştır. Standart olarak 1000 ppm'lik çözeltiler hazırlanmıştır. %65 'lik nitrik asit çözeltisi ile çalışılmış olup, ağır metal miktarı için kalibrasyon eğrileri çizilmiştir.

3.3.3. ICP-OES cihazının analitik koşulları

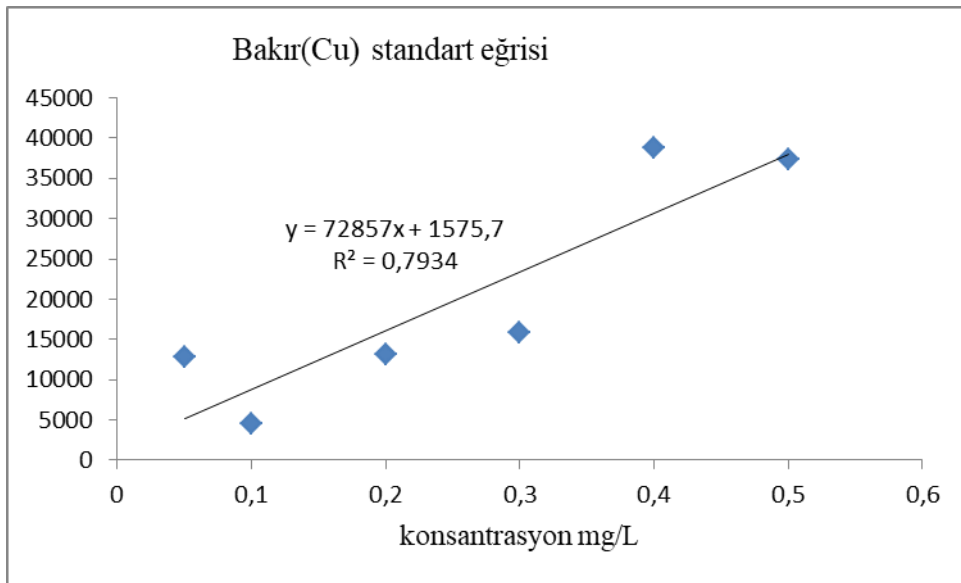
- Tekrar okuma süresi 15 s
- Stabilizyon süresi 30 s
- Örnek alım gecikmesi 50 s
- Plazma akışı : 15 L/dk
- Yıkama süresi 10 s
- Yardımcı gaz akışı 2,25L/dk
- Nebulizer gaz basıncı 0,8 L/dk



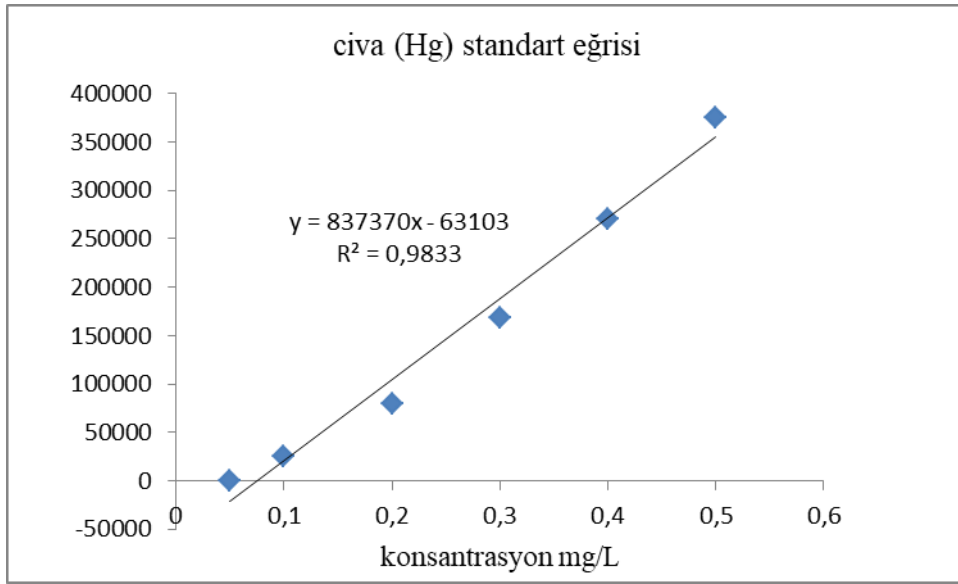
Şekil 3.6. ICP-OES cihazının görseli



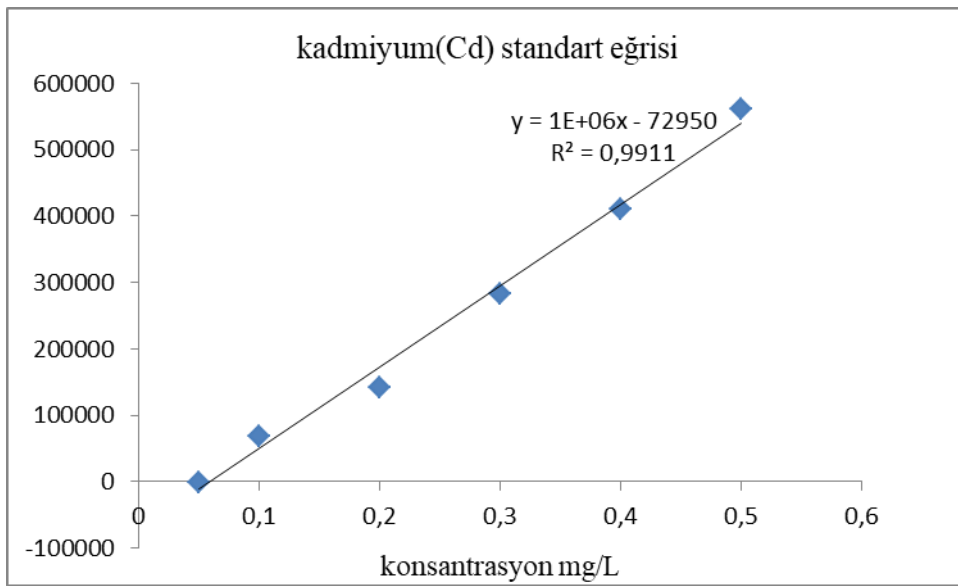
Şekil 3.7. Demir (Fe) elementinin kalibrasyon eğrisi



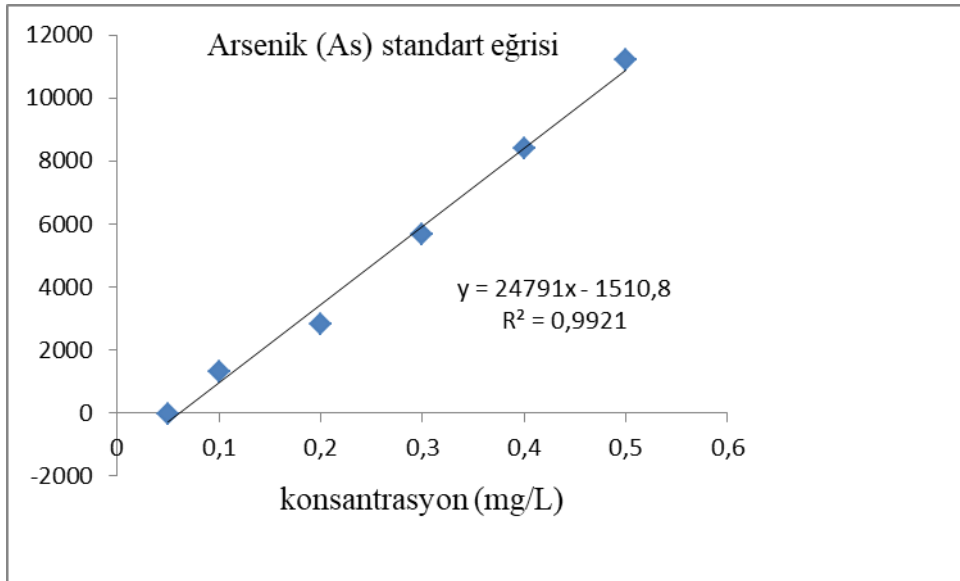
Şekil 3.8. Bakır (Cu) elementinin kalibrasyon eğrisi



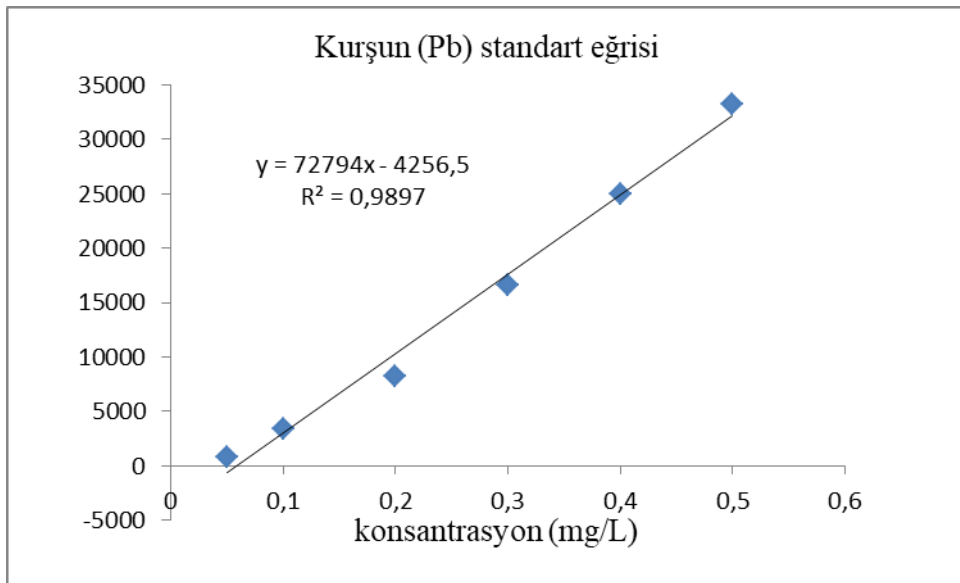
Şekil 3.9. Civa (Hg) elementinin kalibrasyon eğrisi



Şekil 3.10. Kadmiyum (Cd) elementinin kalibrasyon eğrisi



Şekil 3.11. Arsenik (As) elementinin kalibrasyon eğrisi



Şekil 3.12. Kurşun (Pb) elementinin kalibrasyon eğrisi

3.4. Toplam Fenolik Madde Tayini ve Kullanılan Çözeltiler

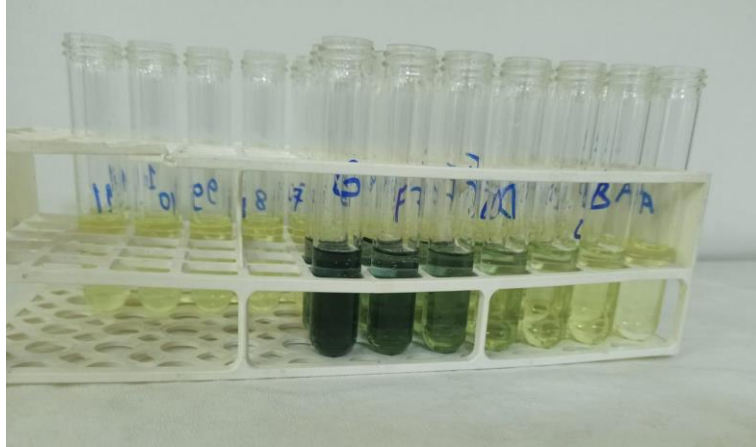
- Gallik Asit : 0,0188g gallik asit tartılmış olup, üzerine 10 ml etanol ilave edildikten sonra vortexlenmiştir.
- Sodyum Karbonat (Na_2CO_3) : 0,28g tartılmış olup, 14 ml deiyonize suda çözdürülme işlemine tabi tutulmuştur.
- Folin-Ciocalteu Fenol Reaktifi (FCR): Hazır kimyasal olarak temin edilmiştir.

Her bir numune 3 paralel olarak çalışıldı. 1000 ppm olarak hesaplanmıştır. Her bir tüpe ;

- ✓ 100 µl FCR
- ✓ 300 µl Na_2CO_3
- ✓ 100 µl ekmek numunesi
- ✓ 4500 µl deiyonize su

Olacak şekilde hazırlanmış olup, Uv spektrofotometre cihazında 760 nm absorbans değerinde ölçüme tabi tutulup. doğrusal grafiği şekil 4.1' deki çizilmiştir.

$$\text{Absorbans} = 0,0703(\mu\text{g}) - 0,0493$$



Şekil 3.13. Fenolik madde çözeltilerin görseli

3.5. Toplam Flavanoid Madde Tayini

- Kersetin:0,0103 g kersetin tartılmış olup, tüpe 10 ml etanol ilave edilmiştir. Her bir tüp tek tek vortexlenmiştir.
- Alüminyum -Nitrat [$Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$]: 0,88g tartılmış olup, tüpe 5 ml deiyonize su eklenip, her bir numune tek tek vortexlenmiştir.
- Potasyum Asetat CH_3COOK :0,96 g tartılmış olup, tüpe 10 ml deiyonize su ilave edilip tek tek vortexlenmiştir.

Her bir numune 3 paralel olarak çalışılmış olup, %80 'lik etanol+ su 1000 ppm olarak hazırlanmıştır. Her bir tüpe ;

- ✓ 100 ml Potasyum Asetat
- ✓ 100 ml Alüminyum -Nitrat
- ✓ 100 ml ekmek numunesi
- ✓ 4700 ml deiyonize su + etanol

Olacak şekilde hazırlandı, Uv spektrofotometre cihazında 415 nm absorbans değerinde ölçüme tabi tutulup, doğrusal grafiği şekil 4.2' deki çizilmiştir.

$$\text{Absorbans} = 0,104(\text{mg}) - 0,0949$$

3.6. LC-MS/MS Cihazında Fitokimyasal Özelliklerin Analizi

Bu çalışmada mor tandır ekmeğinin 53 adet doğal fenolik maddesinin fitokimyasal özellikleri ölçülmüştür. 14 adet Flavonoid aglikonlar, 1 adet biflavonoid, 13 adet flavanoid glikozit, 20 adet fenolik asit, 3 adet fenolik aldehit, 1 adet stibenoid glukozit ve 1 adette benzopriron olarak analiz edilmiştir. 1000 ppm (mg/L) 'lik ana stok çözelti ve her bir fenolik bileşik standartları ayrı ayrı hazırlanmıştır. Hazırlanan standartlar ve numuneler LC-MS/MS cihazında analiz edilmiştir. LC-MS/MS cihazı, Shimadzu Neexera modelinin UHPLC cihazı ile LCMS 8040 modelinin birleşiminden oluşmaktadır.

Kullanılan sıvı kromatogramın özellikleri:

- LC-30 AD model gradient pompa
- SIL-30AC model oto örnekleyici
- Kolon fırın sıcaklığı 35°C
- DGU-20A3R model degazer
- CTO-10ASvp model kolon fırını

Kullanılan kütle spektrometrenin özellikleri:

- DL sıcaklığı 250°C
- Nebulizer Gaz (N₂) akışı 3 L/dk
- Kurutma gazı sıcaklığı 15 L/dk
- Ara yüz (interface) sıcaklığı 350°C
- Heat Blok sıcaklığı 400°C

4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

4.1. Ağır Metal Analiz Sonuçları

Günümüzde yaygın bir şekilde karşılaşılan ağır metaller soluduğumuz havada gıdalarda, üretim tesisleri gibi birçok alanda maruz kalınıp tehlike saçmaktadır. Mor tandır ekmeklerinde yapmış olduğumuz analiz sonucunda validasyon değerlerine bakıldığında demir elementi için $4,84 \pm 0,045$ mg/kg olup, mor dut-mor un için RSD değeri 0,009 LOD = 4,98 LOQ = 5,29 olarak çizelge 4.3. deki gibi belirlenmiştir. Tüm ekmek numuneleri için ayrı ayrı analiz edilmiştir. Analiz değerleri JECFA tarafından belirlenen haftalık tolere edilebilir ağır metal miktarına baz alınarak karşılaştırma yapıldığında her ekmek numunesi için ayrı ayrı değerler belirlenmiş olup, sonuçların tüketilebilir düzeyde olduğu gözlemlenmiştir.

Demir elementi için bakıldığında en düşük derişim miktarı mürdüm eriğinin kabuğu- beyaz un olup $3,54 \pm 0,025$ mg/kg olarak tespit edilmiştir. En yüksek ise $7,77 \pm 0,025$ mg/kg olup kırmızı pancar-mor un olarak değerlendirilmiştir. Bu çıkan değerlere bakılırsa JECFA'nin belirlemiş olduğu değerler ise demir elementi için 0,2-25 mg/kg olarak verilmiştir. Buda demek oluyor ki çıkan sonucumuz oldukça iyi, demir elementi insan sağlığı için önemli elementler içinde lakin fazlası toksisiteye sebebiyet vermektedir.

Kurşun elementini üretmiş olduğumuz mor tandır ekmeklerinde incelendiğinde, en yüksek $0,57 \pm 0,017$ mg/kg mürdüm eriği kabuğu- beyaz un olup, en düşük değer olarak ise $0,09 \pm 0,002$ mg/kg ile kırmızı lahana – beyaz un tandır ekmeği olarak tespit edilmiştir. JECFA tarafından belirlenen değeri ise kurşun elementi için 0,025 mg /kg haftalık değer olarak verilmiştir. Üretmiş olduğumuz ekmeklerin ağır metal derişimlerinin biraz yüksek çıkmasının nedeni olarak, cihaz ve çözücü kirliliği veya laboratuvar çalışma ortamı hassasiyeti olarak düşünülmektedir. Ayrıca bu değerlerin haftalık kabul edilebilir düzeyde olduğu değerlendirildiğinde sonuçların ortalama bir değer olduğu sonucuna varılmıştır.

Kadmiyum elementi için değerlendirildiğinde, en yüksek $0,44 \pm 0,002$ mg/kg ile kara dut-mor un iken, en düşük $0,29 \pm 0,002$ mg/kg ile kırmızı lahana – beyaz un olarak belirlenmiştir. JECFA tarafından belirlenen değeri ise 0,007 mg/kg gibi oldukça düşük bir miktar olarak belirlenmiştir. Bizim elde ettiğimiz sonuçlar ise bir miktar daha fazla gözlemlenmiştir bunun sebebinde laboratuvar çalışması sırasında yapılan kişisel hatalar, cihaz kalibrasyonu veya çözücü kirliliği olarak düşünülmektedir.

Civa elementinin üretmiş olduğumuz mor tandır ekmekleri incelendiğinde, en yüksek $0,66\pm 0,008$ mg/kg ile kara dut-mor un iken, en düşük $0,04\pm 0,010$ mg/kg ile kırmızı pancar- mor un olarak belirlenmiştir. JECFA tarafından belirlenen değeri ise 1.6 mg/kg olarak oldukça düşük bir değer belirlemiştir. Birbirine yakın değerler olduğunun sonucuna varılmıştır.

Arsenik elementinin miktarını üretmiş olduğumuz mor tandır ekmeklerinde incelendiğinde, en yüksek $1,31\pm 0,015$ mg/kg ile kırmızı pancar-mor un iken en düşük $0,36\pm 0,005$ mg/kg ile kırmızı lahana –mor un olduğu gözlemlenmiştir. JECFA tarafından belirlenen değeri ise 15 mg /kg olarak oldukça düşük bir değer belirlenmiştir. Arsenik elementi belirlenen tolere edilebilir miktarın biraz üstündedir.

Bakır elementinin üretmiş olduğumuz mor tandır ekmeklerinde incelendiğinde, en yüksek $3,74\pm 0,025$ mg/kg ile kara dut–mor un iken en düşük $1,62\pm 0,022$ mg/kg ile kırmızı lahana – beyaz un olarak belirlenmiştir. JECFA tarafından belirlenen değeri ise 0,5-12 mg/kg/gün bu değer günlük olarak kabul edilebilir düzeydedir. Bakır elementi açısından mor tandır ekmeklerinin oranı kabul edilebilir olduğu gözlemlenmiştir. Bu değerler yetişkin bir birey ve çocuklar için farklılık gösterebilir. Tüketim alışkanlıklarına göre de ayrı olarak değerlendirilebilir.

Ağır metallerin validasyon değerleri aşağıda çizelge 4.3 başlayıp, çizelge 4.13'e kadar belirlenmiş olup tek tek her bir numune için hesaplanmıştır. 3 paralel olarak çalışılmış olup ortalama±standart sapma değerlerine göre hesaplanıp, belirtilmiştir. Ölçülen ağır metal miktarlarının bağıl standart sapmaya uygun olduğu tespit edilmiştir. Tespit limiti ve alt tespit limiti değerleride aynı şekilde elde edilen sonuçları doğrulamaktadır. Ölçülen numunelerin ağır metal derişimleri ve sonuçları çizelge 4.1' de ayrıntılı biçimde verilmiştir.

4.1.1. Ağır metal validasyon değerleri ve hesaplanması

- Ortalama (\bar{x}) = $(x_1 + x_2 + \dots + x_n) / n$

$$\sigma = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2}$$

- Standart Sapma (4.1)
- RSD= Standart sapma/Ortalama
- LOD=Ortalama+3×Standart Sapma
- LOQ= Ortalama+10×Standart Sapma

Çizelge 4.1. Mor tandır ekmeğ numunelerinin mg/ kg (ppm) derişim değeri

Numune Sırası	Fe	Cu	Hg	Cd	As	Pb
1	4,84±0,045	3,74±0,025	0,66±0,008	0,44±0,002	0,73±0,002	0,25±0,004
2	5,12±0,005	2,89±0,010	0,47±0,003	0,36±0,008	0,84±0,005	0,48±0,005
3	4,46±0,015	2,42±0,025	0,25±0,003	0,36±0,002	0,65±0,004	0,42±0,020
4	4,81±0,015	2,43±0,030	0,22±0,015	0,37±0,005	0,37±0,007	0,12±0,005
5	6,92±0,030	2,61±0,015	0,36±0,015	0,38±0,001	1,01±0,010	0,48±0,002
6	7,77±0,025	2,33±0,030	0,04±0,010	0,36±0,010	1,31±0,015	0,36±0,005
7	3,91±0,010	2,87±0,025	0,15±0,015	0,37±0,025	0,74±0,005	0,49±0,002
8	3,54±0,025	2,16±0,025	0,10±0,001	0,36±0,005	0,48±0,003	0,57±0,017
9	4,95±0,017	2,15±0,005	0,14±0,002	0,40±0,002	0,55±0,002	0,25±0,005
10	4,14±0,020	1,62±0,022	0,05±0,002	0,29±0,002	0,36±0,005	0,09±0,002
11	3,77±0,025	2,34±0,015	0,15±0,002	0,37±0,002	0,11±0,003	0,49±0,005

Çizelge 4.2. JECFA tarafından belirlenen bazı ağır metallerin haftalık alınabilir miktarları (Jecfa ,2009).

Elementler	Haftalık Alınabilir Ağırmetal Düzeyi
Fe	0,2-25 mg/kg
Cu	0,5-12 mg /kg/gün
Hg	1,6 µg/kg
Cd	0,007 mg /kg
As	15 µg /kg
Pb	0,025 mg /kg

Çizelge 4.3. Kara dut- mor un ekmeğ numunesinin validasyon değeri

Elementler	S.D	RSD	LOD	LOQ	R ²	Denklem
Fe	4,84±0,045	0,009	4,98	5,29	0,9929	y = 876866x - 53241
Cu	3,74±0,025	0,006	3,85	4,02	0,7934	y = 72857x + 1575,7
Hg	0,6±0,008	0,012	0,68	0,74	0,9833	y = 837370x - 63103
Cd	0,44±0,002	0,004	0,44	0,458	0,9911	y = 1E+06x - 72950
As	0,73±0,002	0,003	0,73	0,754	0,9921	y = 24791x - 1510,8
Pb	0,25±0,004	0,015	0,26	0,294	0,9897	y = 72794x - 4256,5

Ortalama± Standart sapma n=3

LOD-LOQ değeri ve diğeri parametreler mg/kg derişim değeri göre hesaplanmıştır.

Çizelge 4.4. Siyah havuç- mor un ekmeğinin validasyon değerleri

Elementler	S.D	RSD	LOD	LOQ	R ²	Denklem
Fe	5,12±0,005	0,009	5,14	5,17	0,9939	y = 876866x - 53241
Cu	2,89±0,010	0,003	2,92	2,99	0,7934	y = 72857x + 1575,7
Hg	0,47±0,003	0,006	0,48	0,50	0,9833	y = 837370x - 63103
Cd	0,36±0,008	0,022	0,38	0,44	0,9911	y = 1E+06x - 72950
As	0,84±0,005	0,006	0,86	0,89	0,9921	y = 24791x - 1510,8
Pb	0,47±0,005	0,001	0,49	0,53	0,9897	y = 72794x - 4256,5

Ortalama± Standart sapma n=3

LOD-LOQ değerleri ve diğer parametreler mg/kg derişim değerlerine göre hesaplanmıştır.

Çizelge 4.5. Erik kabuğu- mor un ekmeğinin validasyon değerleri

Elementler	S.D	RSD	LOD	LOQ	R ²	Denklem
Fe	4,46±0,015	0,0034	4,51	4,61	0,9929	y = 876866x - 53241
Cu	2,42±0,025	0,01	2,49	2,67	0,7934	y = 72857x + 1575,7
Hg	0,253±0,003	0,012	0,262	0,28	0,9833	y = 837370x - 63103
Cd	0,362±0,002	0,0069	0,37	0,387	0,9911	y = 1E+06x - 72950
As	0,654±0,004	0,006	0,666	0,694	0,9921	y = 24791x - 1510,8
Pb	0,42±0,020	0,047	0,48	0,62	0,9897	y = 72794x - 4256,5

Ortalama± Standart sapma n=3

LOD-LOQ değerleri ve diğer parametreler mg/kg derişim değerlerine göre hesaplanmıştır.

Çizelge 4.6. Kırmızı lahana- mor un ekmeğinin validasyon değerleri

Elementler	S.D	RSD	LOD	LOQ	R ²	Denklem
Fe	4,81±0,015	0,031	4,85	4,96	0,9929	y = 876866x - 53241
Cu	2,43±0,030	0,012	2,52	2,73	0,7934	y = 72857x + 1575,7
Hg	0,22±0,015	0,067	0,27	0,37	0,9833	y = 837370x - 63103
Cd	0,37±0,005	0,013	0,38	0,42	0,9911	y = 1E+06x - 72950
As	0,37±0,007	0,021	0,39	0,45	0,9921	y = 24791x - 1510,8
Pb	0,12±0,005	0,043	0,13	0,16	0,9897	y = 72794x - 4256,5

Ortalama± Standart sapma n=3

LOD-LOQ değerleri ve diğer parametreler mg/kg derişim değerlerine göre hesaplanmıştır.

Çizelge 4.7. Endüstriyel satın alınan mor ekmek numunesinin validasyon değerleri

Elementler	S.D	RSD	LOD	LOQ	R ²	Denklem
Fe	6,92±0,030	0,0044	7,01	7,23	0,9929	y = 876866x - 53241
Cu	2,61±0,015	0,0058	2,66	2,77	0,7934	y = 72857x + 1575,7
Hg	0,36±0,015	0,0416	0,04	0,05	0,9833	y = 837370x - 63103
Cd	0,37±0,001	0,0026	0,38	0,38	0,9911	y = 1E+06x - 72950
As	1,01±0,010	0,0099	1,04	1,11	0,9921	y = 24791x - 1510,8
Pb	0,48±0,002	0,0429	0,49	0,51	0,9897	y = 72794x - 4256,5

Ortalama± Standart sapma n=3

LOD-LOQ değerleri ve diğer parametreler mg/kg derişim değerlerine göre hesaplanmıştır.

Çizelge 4.8. Kırmızı pancar- mor un ekmek numunesinin validasyon değerleri

Elementler	S.D	RSD	LOD	LOQ	R ²	Denklem
Fe	7,77±0,025	0,003	7,85	8,02	0,9929	y = 876866x - 53241
Cu	2,33±0,030	0,013	2,42	2,63	0,7934	y = 72857x + 1575,7
Hg	0,04±0,010	0,027	0,039	0,046	0,9833	y = 837370x - 63103
Cd	0,36±0,010	0,028	0,392	0,465	0,9911	y = 1E+06x - 72950
As	1,31±0,015	0,011	1,361	1,472	0,9921	y = 24791x - 1510,8
Pb	0,36±0,005	0,015	0,383	0,421	0,9897	y = 72794x - 4256,5

Ortalama± Standart sapma n=3

LOD-LOQ değerleri ve diğer parametreler mg/kg derişim değerlerine göre hesaplanmıştır.

Çizelge 4.9. Kara dut- beyaz un ekmek numunesinin validasyon değerleri

Elementler	S.D	RSD	LOD	LOQ	R ²	Denklem
Fe	3,91±0,010	0,0025	3,93	4,012	0,9929	y = 876866x - 53241
Cu	2,87±0,025	0,0008	2,88	2,891	0,7934	y = 72857x + 1575,7
Hg	0,15±0,015	0,0102	0,15	0,163	0,9833	y = 837370x - 63103
Cd	0,37±0,025	0,0067	0,38	0,397	0,9911	y = 1E+06x - 72950
As	0,75±0,005	0,0061	0,75	0,795	0,9921	y = 24791x - 1510,8
Pb	0,49±0,002	0,0041	0,49	0,505	0,9897	y = 72794x - 4256,5

Ortalama± Standart sapma n=3

LOD-LOQ değerleri ve diğer parametreler mg/kg derişim değerlerine göre hesaplanmıştır.

Çizelge 4.10. Erik kabuğu-beyaz un ekmeğ numunesinin validasyon değerleri

Elementler	S.D	RSD	LOD	LOQ	R ²	Denklem
Fe	3,54±0,025	0,0071	3,62	3,791	0,9929	y = 876866x - 53241
Cu	2,16±0,025	0,0011	2,17	2,187	0,7934	y = 72857x + 1575,7
Hg	0,10±0,001	0,0099	0,10	0,111	0,9833	y = 837370x - 63103
Cd	0,37±0,005	0,0137	0,38	0,415	0,9911	y = 1E+06x - 72950
As	0,48±0,003	0,0064	0,49	0,507	0,9921	y = 24791x - 1510,8
Pb	0,54±0,017	0,0315	0,59	0,712	0,9897	y = 72794x - 4256,5

Ortalama± Standart sapma n=3

LOD-LOQ değerleri ve diğer parametreler mg/kg derişim değerlerine göre hesaplanmıştır.

Çizelge 4.11. Kırmızı pancar-beyaz un ekmeğ numunesinin validasyon değerleri

Elementler	S.D	RSD	LOD	LOQ	R ²	Denklem
Fe	4,95±0,017	0,0035	5,01	5,121	0,9929	y = 876866x - 53241
Cu	2,15±0,005	0,0023	2,17	2,205	0,7934	y = 72857x + 1575,7
Hg	0,15±0,002	0,0181	0,15	0,173	0,9833	y = 837370x - 63103
Cd	0,41±0,002	0,0062	0,41	0,427	0,9911	y = 1E+06x - 72950
As	0,55±0,002	0,0045	0,55	0,575	0,9921	y = 24791x - 1510,8
Pb	0,26±0,005	0,0196	0,27	0,305	0,9897	y = 72794x - 4256,5

Ortalama± Standart sapma n=3

LOD-LOQ değerleri ve diğer parametreler mg/kg derişim değerlerine göre hesaplanmıştır.

Çizelge 4.12. Kırmızı lahana- beyaz un ekmeğ numunesinin validasyon değerleri

Elementler	S.D	RSD	LOD	LOQ	R ²	Denklem
Fe	4,14±0,020	0,0005	4,205	4,351	0,9929	y = 876866x - 53241
Cu	1,62±0,022	0,0138	1,691	1,842	0,7934	y = 72857x + 1575,7
Hg	0,06±0,002	0,0456	0,065	0,084	0,9833	y = 837370x - 63103
Cd	0,29±0,002	0,0084	0,305	0,322	0,9911	y = 1E+06x - 72950
As	0,36±0,005	0,0148	0,373	0,409	0,9921	y = 24791x - 1510,8
Pb	0,09±0,002	0,0272	0,099	0,117	0,9897	y = 72794x - 4256,5

Ortalama± Standart sapma n=3

LOD-LOQ değerleri ve diğer parametreler mg/kg derişim değerlerine göre hesaplanmıştır.

Çizelge 4.13. Siyah havuç- beyaz un ekmeğinin validasyon değerleri

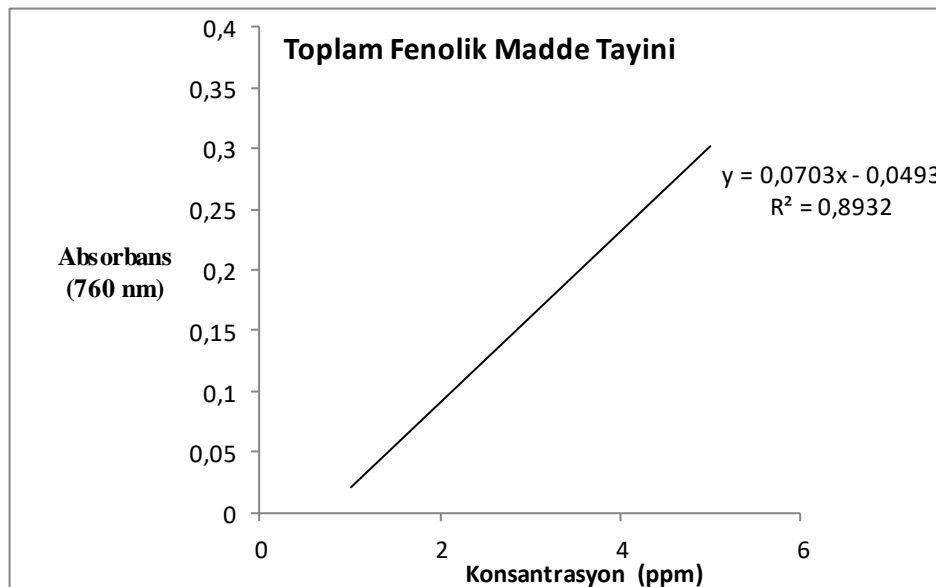
Elementler	S.D	RSD	LOD	LOQ	R ²	Denklem
Fe	3,77±0,025	0,0066	3,841	4,024	0,9929	y = 876866x - 53241
Cu	2,34±0,015	0,0065	2,392	2,492	0,7934	y = 72857x + 1575,7
Hg	0,15±0,002	0,0178	0,155	0,174	0,9833	y = 837370x - 63103
Cd	0,37±0,002	0,0067	0,382	0,397	0,9911	y = 1E+06x - 72950
As	0,11±0,003	0,027	0,121	0,143	0,9921	y = 24791x - 1510,8
Pb	0,49±0,005	0,0103	0,501	0,535	0,9897	y = 72794x - 4256,5

Ortalama± Standart sapma n=3

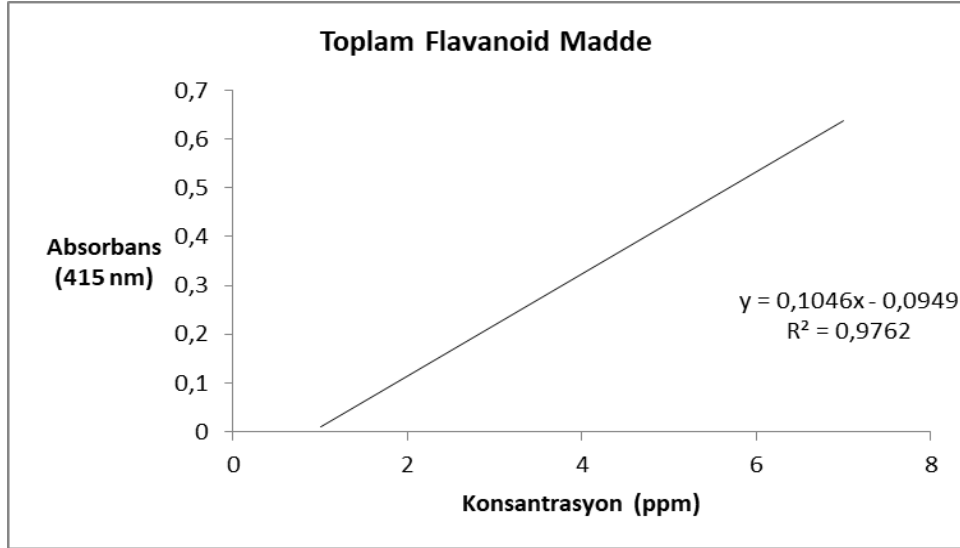
LOD-LOQ değerleri ve diğer parametreler mg/kg derişim değerlerine göre hesaplanmıştır.

4.2. Toplam Fenolik Madde ve Toplam Flavanoid Madde Analizlerinin Sonuçları

Bu tez çalışmasında, LC-MS/MS cihazında 53 adet fenolik bileşige bakılmasına rağmen ekstra toplam fenolik madde ve toplam flavanoid madde miktarı analizi de yapılmıştır. Denklem olarak $y=0,0703x-0,0493$, $R^2=0,8932$ toplam fenolik madde için değerler ve kalibrasyon grafiğı şekil 4.1. de verilmiştir. Toplam flavanoid madde miktarı içinse denklem $y=0,1046x-0,0949$, $R^2=0,9762$ olarak bulunmuş olup, şekil 4.2. deki gibi grafiğe aktarılmıştır.



Şekil 4.1. Gallik asit ölçüm grafiğı



Şekil 4.2. Kersetin ölçüm grafiği

4.3. 53 Adet Fitokimyasal Maddenin Tanımlanması ve Analiz Sonuçları

Tez çalışmasında 11 adet mor un ile beyaz undan üretilen tandır ekmeklerinin, fitokimyasal özellikleri LC-MS/MS cihazında ölçülerek sonucu bilinmeyen madde miktarının bulunması amaçlanmıştır. Kantitatif ve kalitatif analizlerde sıkça kullanılan LC-MS/MS cihazını tercih edilmiş olup, 53 adet fenolik bileşiğin kimyasalları standart olarak kullanılmıştır.

53 adet fenolik bileşikten, Protocatechuic aldehyde, Chlorogenic acid, Quinic acid ve Protocatechuic acid tüm ekmek numunelerinde gözlemlenirken, vanilin fenolik bileşiği ise sadece endüstriyel olarak satın alınan mor ekmek numunesinde 0,033mg analit/g ekstrat olarak ölçülmüştür.

Fumarik asit, kara dut –mor un ve kırmızı pancar – mor un numunesinde tespit edilmemiş iken diğer tüm mor tandır ekmek numunelerinde fumarik asit fenolik bileşiği gözlemlenmiştir.

Hesperidin fenolik bileşiği sadece kara dut – mor un ve kara dut- beyaz un numunesinde gözlemlenmiştir.bu tespit neticesinde, kara dut meyvesi diğer tüm mor tandır ekmekleri ile karşılaştırıldığında hesperidin biyoflavanoid miktarının daha fazla olduğu sonucuna varılmıştır.

Gallik asit fenolik bileşiği ise kara dut – mor un ve endüstriyel olarak satın alınan mor tandır ekmekte tespit edilmiş olup, diğer mor tandır ekmeklerinde tespit edilmemiştir.

Caffeic asit fenolik bileşigi ise kırmızı pancar – mor un, siyah havuç –beyaz un, kara dut- beyaz un, mor lahana – beyaz un ve erik-beyaz un olarak üretilen tandır ekmeklerinde tespit edilmemiş olup, caffeic asit miktarı diğer numunelerde mevcut olduğu gözlemlenmiştir.

P – kumarik asit ise kırmızı pancar –mor un, kara dut – beyaz un ve erik- beyaz un tandır ekmekleri hariç diğer tüm tandır ekmeklerinde mevcut olduğu tespit edilmiştir.

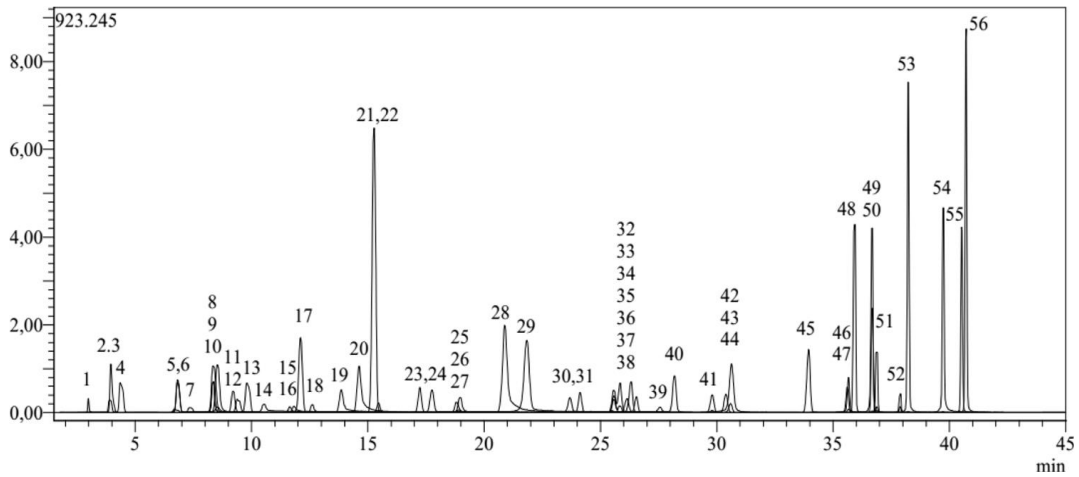
İzokuarsetin fenolik bileşigi ise, kara dut- mor un, erik- mor un ve endüstriyel olarak satın alınan ekmeklerde mevcut olduğu gözlemlenirken diğer mor tandır ekmeklerinde gözlemlenmemiştir.

Rutin fenolik bileşigi ise kara dut – mor un ve kara dut- beyaz unda varlığı gözlemlenmiştir. Buda demek oluyor ki kara dut hesperidin gibi rutin fenolik bileşigi açısından da zengin olduğu tespit edilmiştir. Ancak, diğer ekmek numunelerinde ise rutin fenolik bileşiginin varlığı tespit edilmemiştir.

Quercetin fenolik bileşigi ise kara dut – mor un, erik- mor un, endüstriyel olarak satın alınan mor ekmek, kara dut- beyaz un ve erik – beyaz un mevcut olduğu tespit edilmiştir. Buradan kara dut ve mürdüm eriği kabuğu, quercetin fenolik bileşigi açısından diğer mor tandır ekmekleri ile karşılaştırıldığında miktar açısından zengin olduğu gözlemlenmiştir.

Luteolin fenolik bileşigi ise, kırmızı lahana -mor un ve endüstriyel olarak satın alınan mor ekmekte mevcut olduğu gözlemlenmiştir.

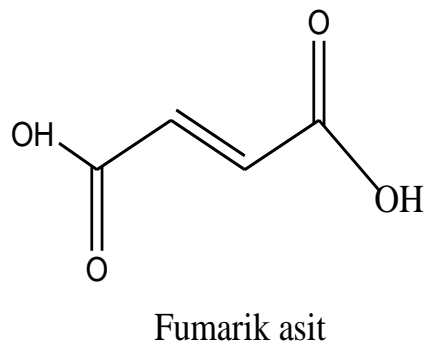
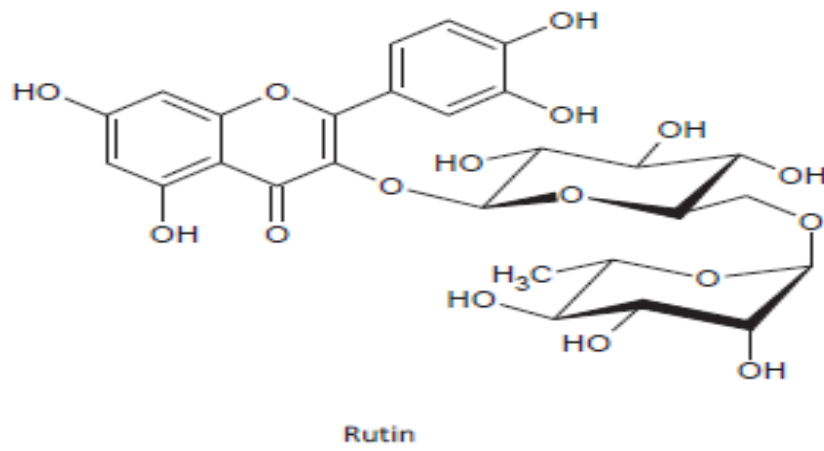
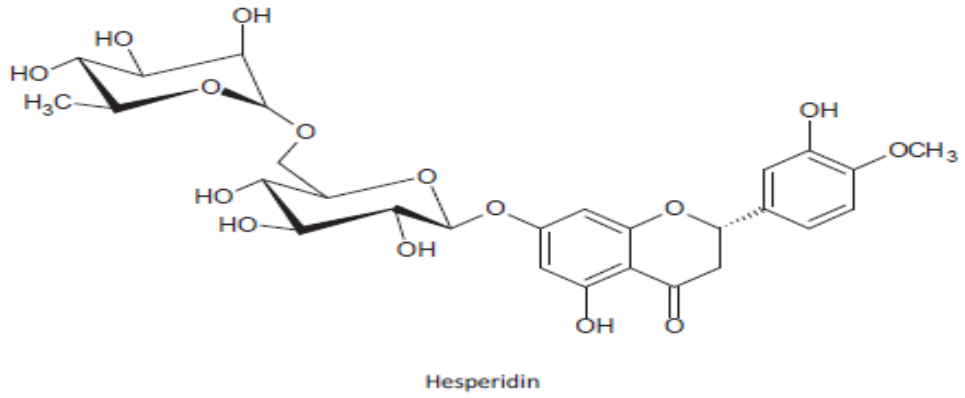
LC-MS/MS cihazında ölçülen fenolik bileşiklerin değerleri çizelge 4.15. 'de 53 Adet fenolik bileşigin sonuçları adlı çizelge de belirtilmiştir. Değerler mg analit / g ekstrat olarak hesaplanmıştır. Toplam iyon kromatografisi şekil 4.3. deki gibi belirlenmiş olup, isimlendirilmiş ve numaralandırılmıştır. Her ekmek numunesi için ayrı ayrı toplam iyon kromatografileri çizilmiştir. Toplam iyon kromatografisindeki pik noktalarına göre çizelge 4.14. 'de ki gibi isimlendirilmiştir.



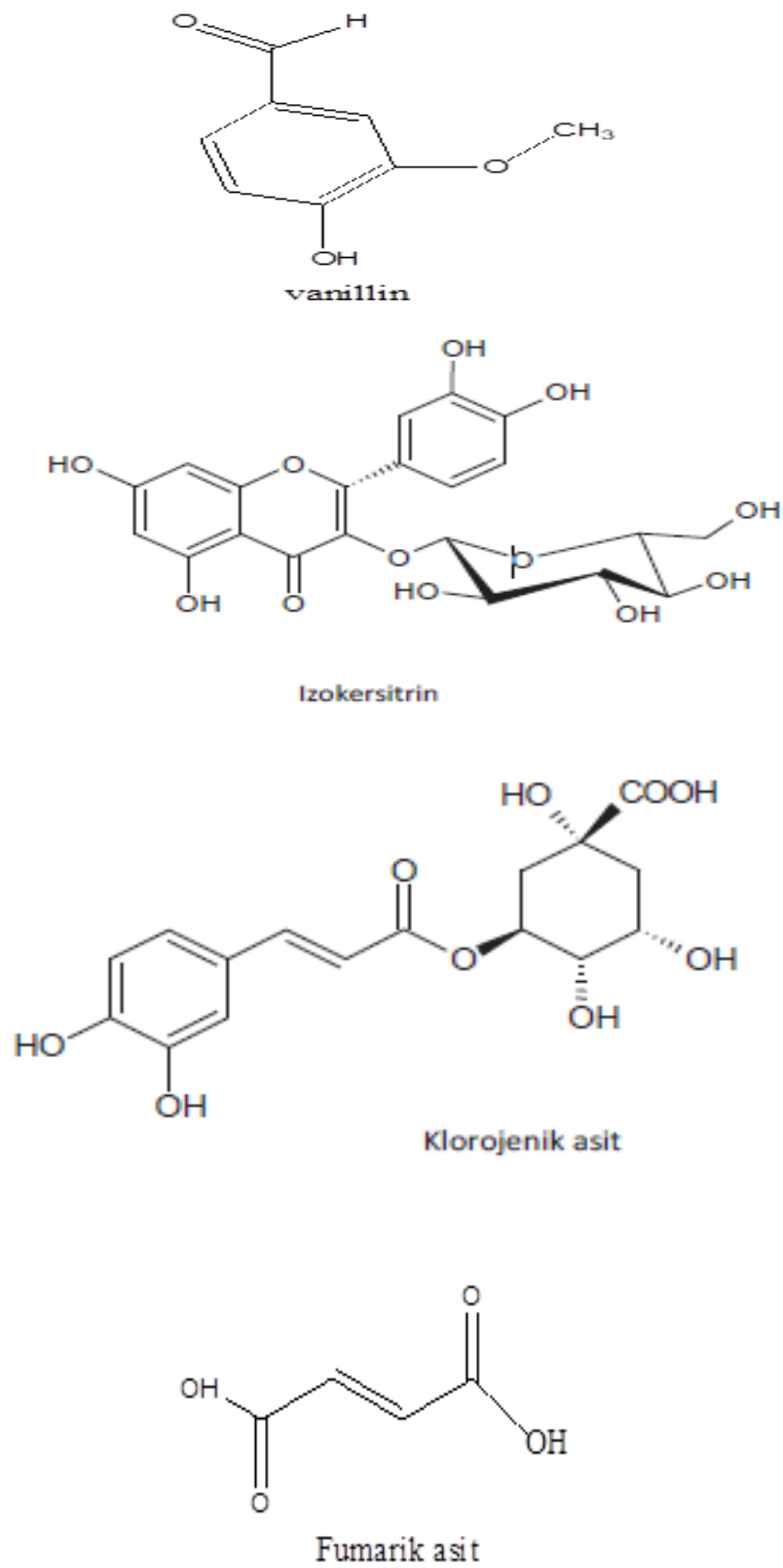
Şekil 4.3. Toplam iyon kromotogramı

Çizelge 4.14. Toplam iyon kromotogramının isimlendirmesi

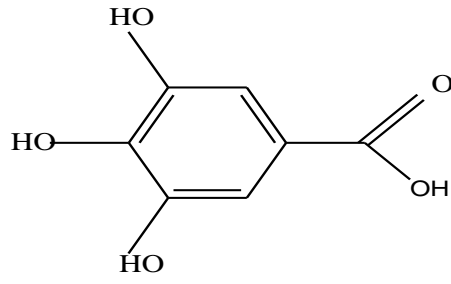
1. Quinic acid	2. Fumaric acid
3. Aconitic acid	4. Gallic acid
5. Epigallocatechin	6. Protocatechuic acid
7. Catechin	8. Gentisic acid
9. Chlorogenic acid	10. Protocatechuic aldehyde
11. Tannic acid	12. Epigallocatechin gallate
13. 4-OH Benzoic acid	14. Epicatechin
15. Vanilic acid	16. Caffeic acid
17. Syringic acid	18. Vanillin
19. Syringic aldehyde	20. Daidzin
21. Epicatechin gallate	22. Piceid
23. p-Coumaric acid	24. Ferulic acid
25. Sinapic acid	26. Coumarin
27. Salicylic acid	28. Cyanoside
29. Miquelianin	30. Rutin
31. Isoquercitrin	32. Hesperidin
33. O-Coumaric acid	34. Genistein
35. Rosmarinic acid	36. Ellagic acid
37. Cosmosiin	38. Quercitrin
39. Astragalın	40. Nicotiflorin
41. Fisetin	42. Daidzein
43. Quercetin	44. Naringenin
45. Hesperidin	46. Luteolin
47. Apigenin	48. Amentoflavone
49. Chrysin	50. Acacetin
51. 1,5-dicaffeoylquinic acid	52. Cynarin
53. Genistin	



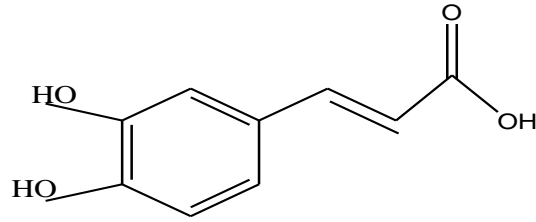
Şekil 4.4. LC-MS/MS metodunda kullanılan fitokimyasalların molekül yapısı



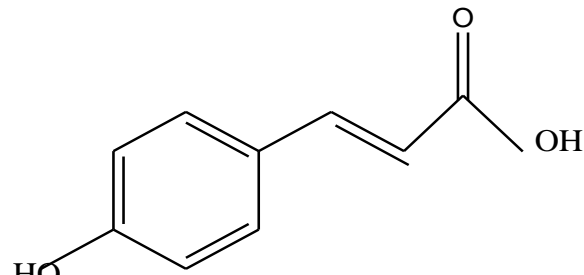
Şekil 4.5. LC-MS/MS metodunda kullanılan fitokimyasalların molekül yapısı



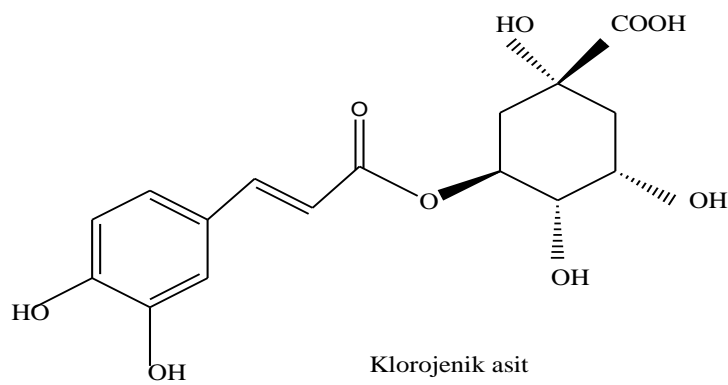
Gallik asit



Kafeik asit

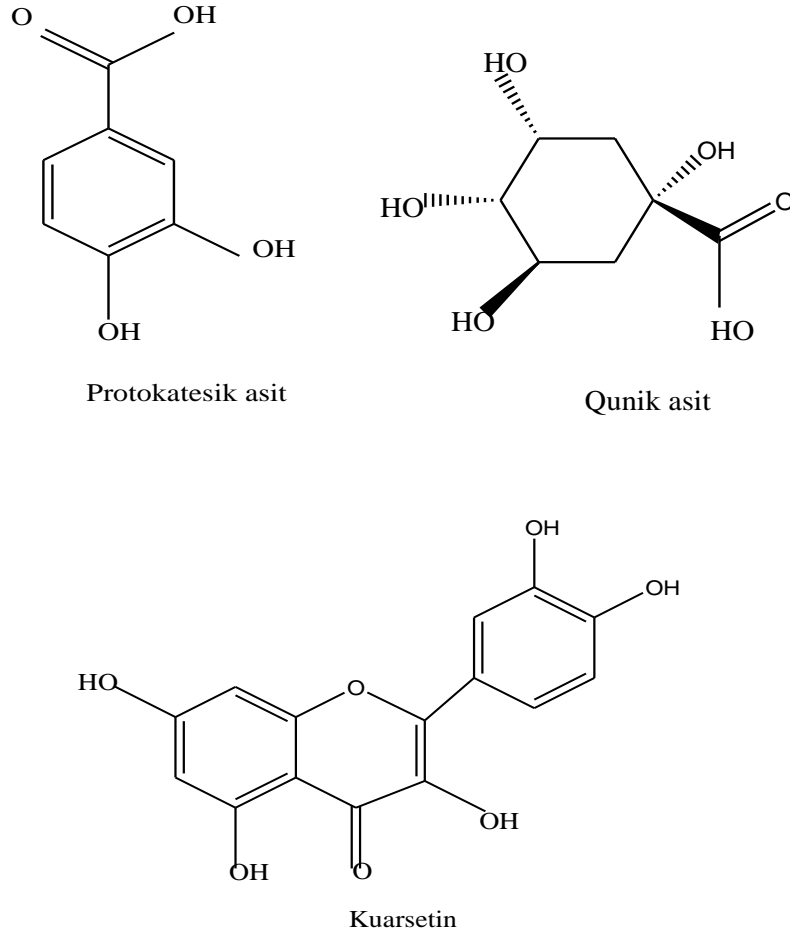


p-Kumarik asit

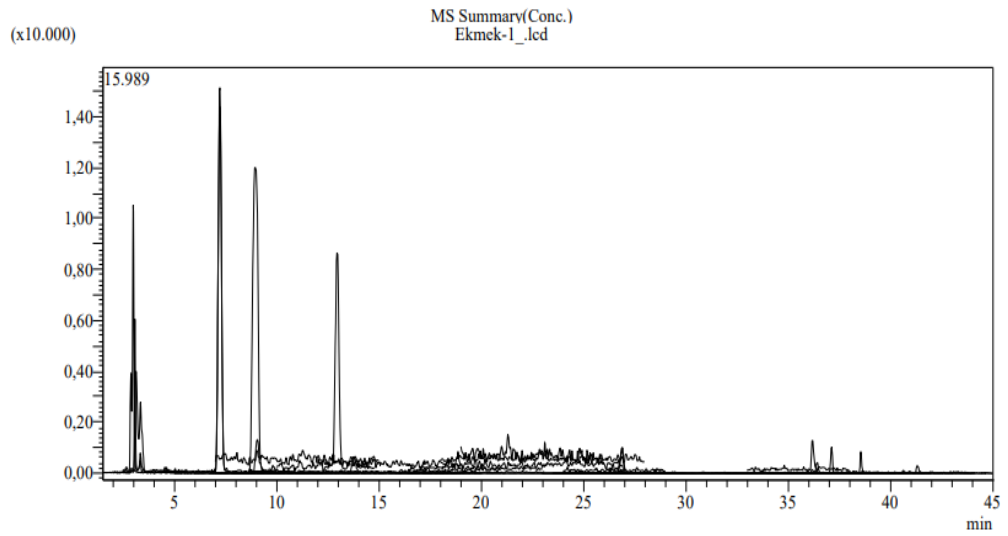


Klorojenik asit

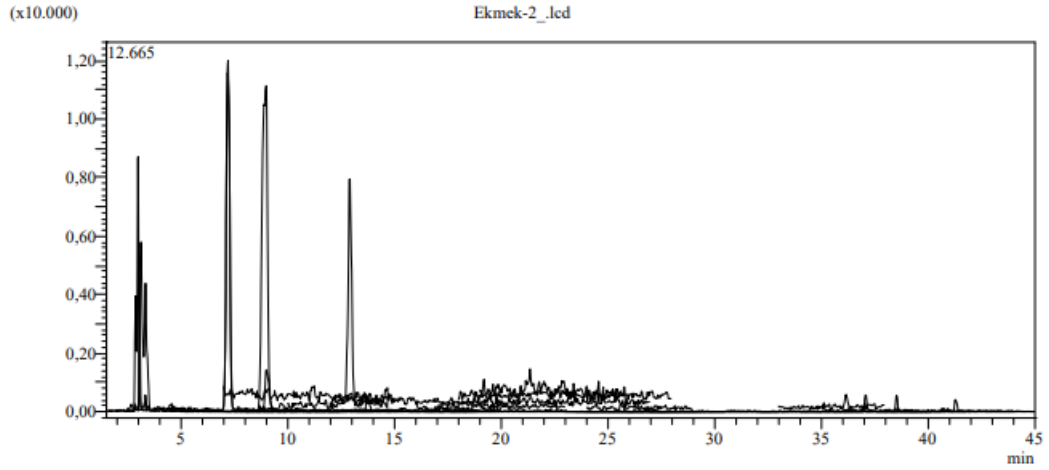
Şekil 4.6. LC-MS/MS metodunda kullanılan fitokimyasalların molekül yapısı



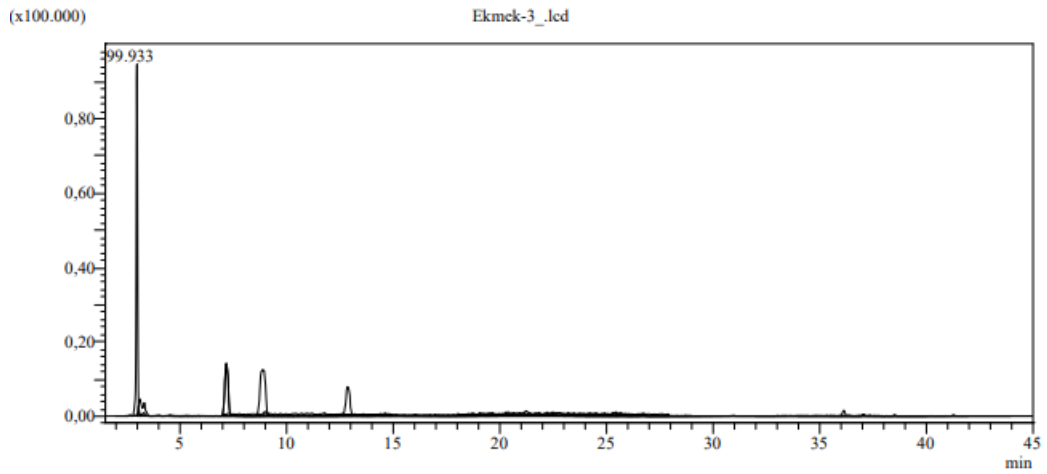
Şekil 4.7. LC-MS/MS metodunda kullanılan fitokimyasalların molekül yapısı



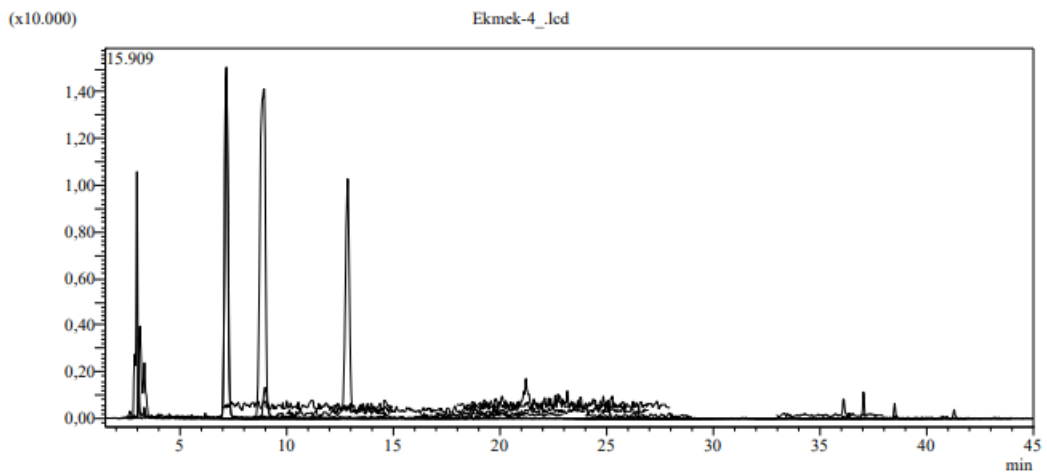
Şekil 4.8. Kara dut – mor un tandır ekmeğinin iyon kromotogramı



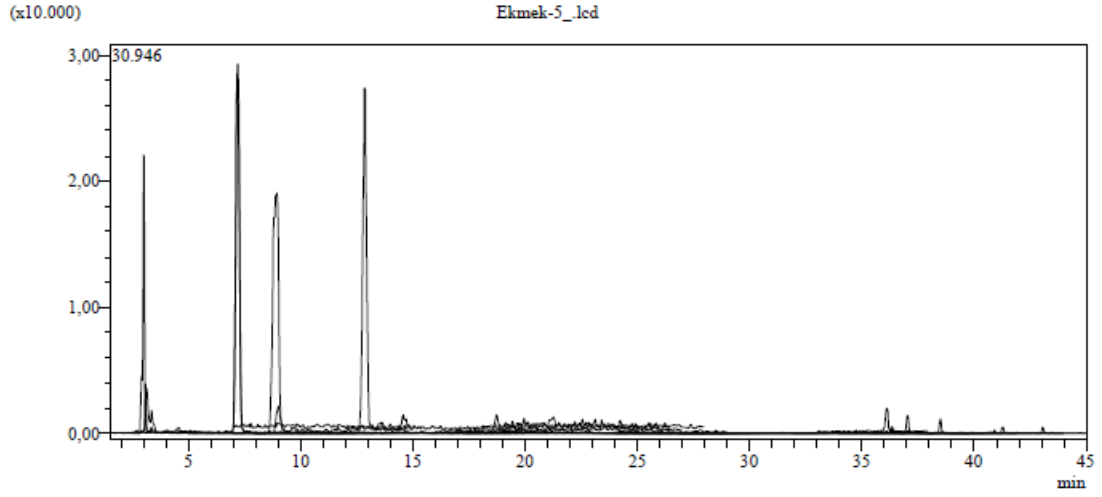
Şekil 4.9. Siyah havuç-mor un tandır ekmeğinin iyon kromotogramı



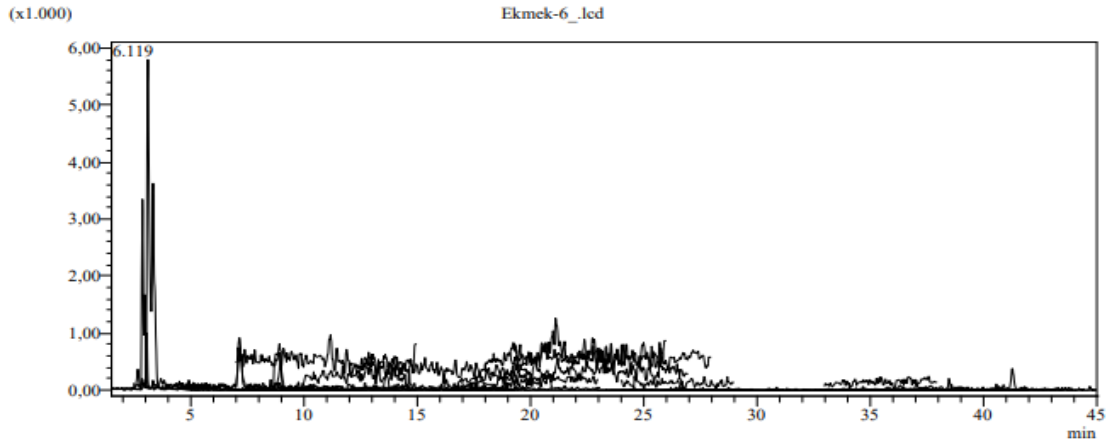
Şekil 4.10. Erik kabuğu-mor un tandır ekmeğinin iyon kromotogramı



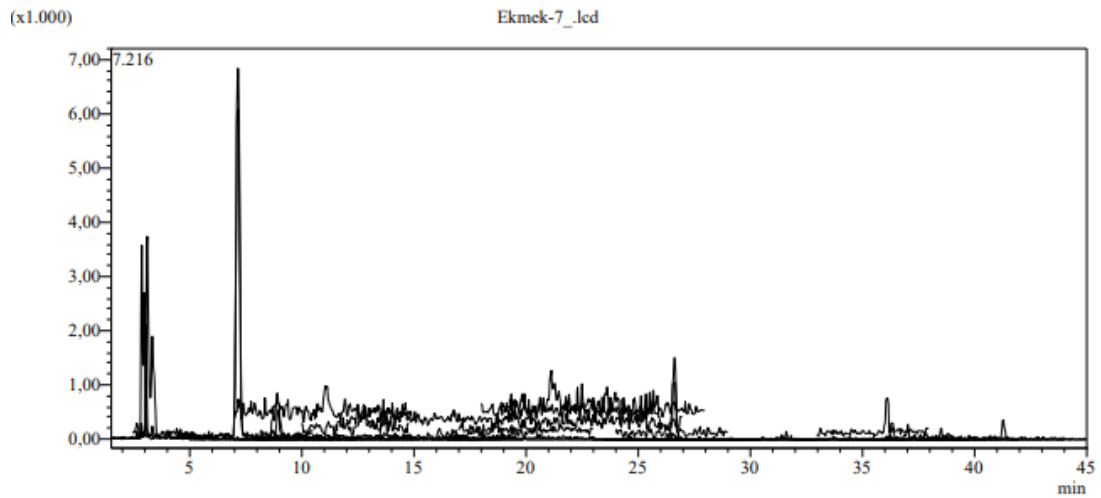
Şekil 4.11. Kırmızı lahana-mor un tandır ekmeğinin iyon kromotogramı



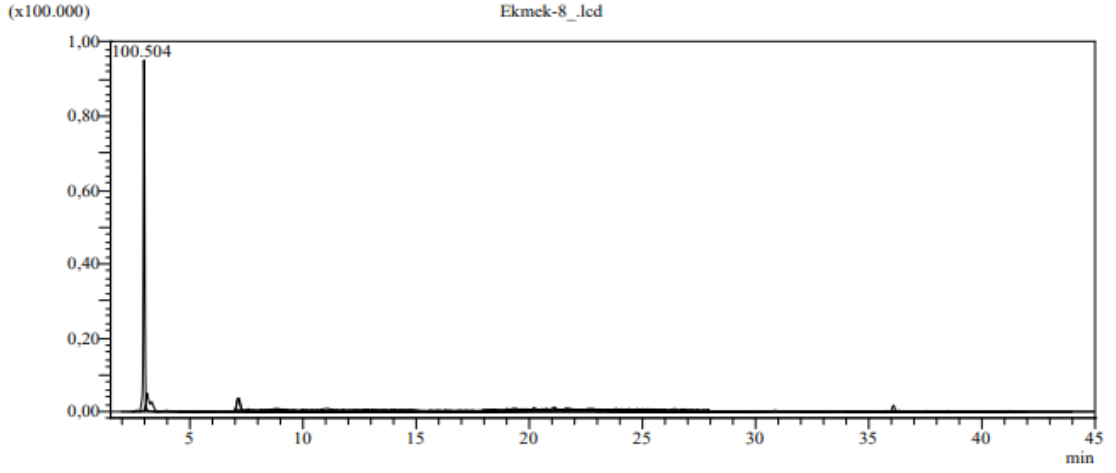
Şekil 4.12. Endüstriyel satın alınan ekmeğinin iyon kromotogramı



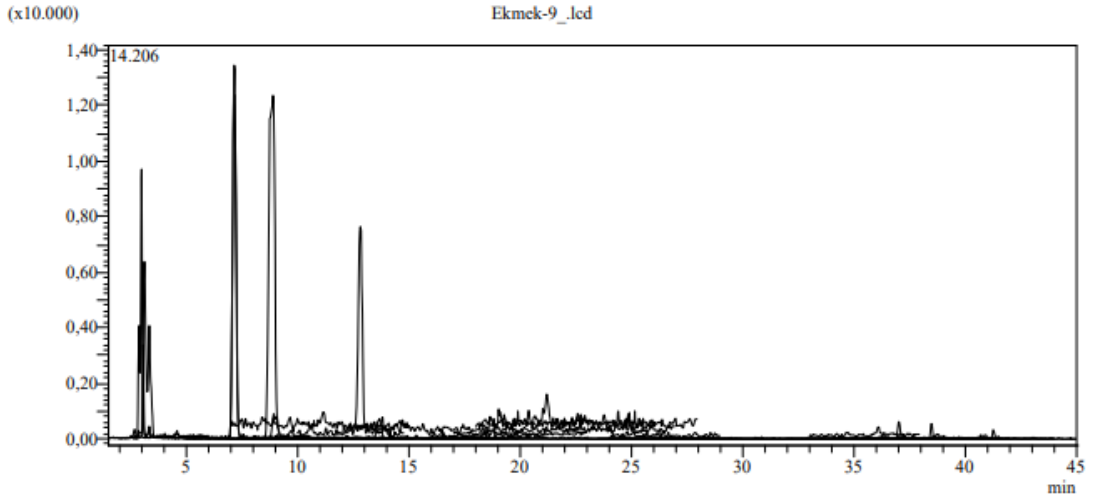
Şekil 4.13. Kırmızı pancar- mor un tandır ekmeğinin iyon kromotogramı



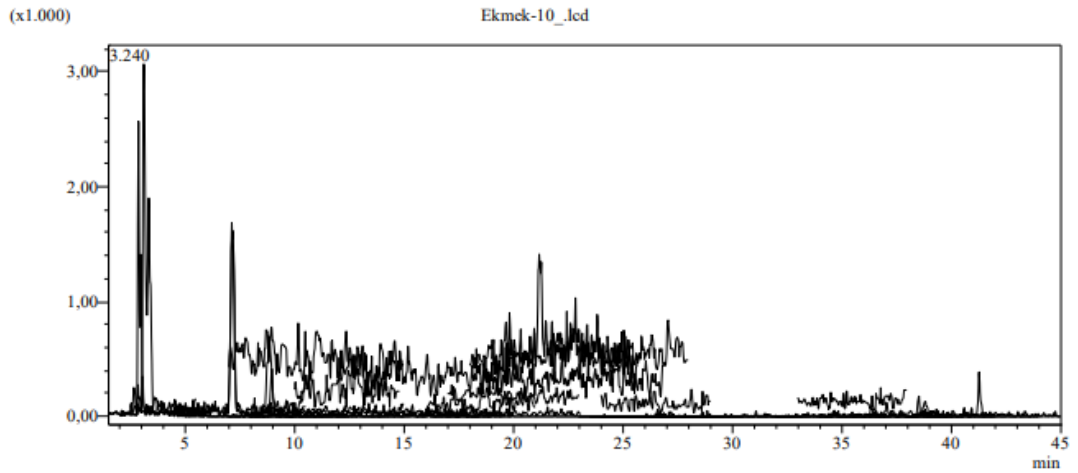
Şekil 4.14. Kara dut- beyaz un tandır ekmeğinin iyon kromotogramı



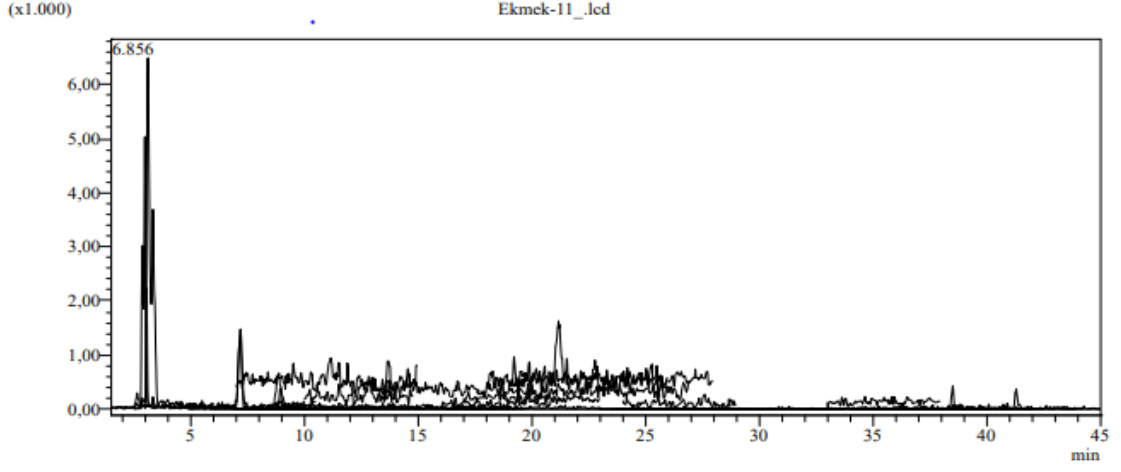
Şekil 4.15. Erik kabuğu– beyaz un tandır ekmeğinin iyon kromotogramı



Şekil 4.16. Kırmızı pancar – beyaz un tandır ekmeğinin iyon kromotogramı



Şekil 4.17. Kırmızı lahana– beyaz un tandır ekmeğinin iyon kromotogramı



Şekil 4.18. Siyah havuç – beyaz un tandır ekmeğinin iyon kromatogramı

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

İnsan hayatında oldukça büyük bir öneme sahip olan ekmeğin, mor tandır ekmeği formunda beş çeşit mor meyve ve sebzeler ile etkileşimi sonucu ağır metal ve fitokimyasal etkileri araştırılmıştır. Çalışmasının amacı mor undan elde edilen mor tandır ekmeklerinin daha yüksek verimde ve fenolik madde içeriği açısından yüksek miktarda ve zengin olduğunun tespit edilmesidir. Beyaz un ile mor un karşılaştırıldığında, kırmızı pancar, kara dut ve mürdüm eriği kabuğunun gerek beyaz un açısından gerekse mor un açısından aktivitelevlerinin yüksek olduğu gözlemlenmiştir. Siyah havuç ve kırmızı lahana sebzeleri hem fenolik bileşik hemde ağır metal miktarları açısından değerlendirildiğinde, diğer meyvelere oranla daha az miktarda içeriklere sahip oldukları tespit edilmiştir. Mor tandır ekmek numuneleri analiz edildiğinde, mor un ve beyaz undan üretilen tandır ekmeklerinin sonuçlarının birbirlerine yakın oldukları gözlemlenmiştir. Üretmiş olduğumuz mor tandır ekmeklerinin endüstriyel olarak satın alınan ekmek ile karşılaştırıldığında tandır ekmeklerinin fenolik madde miktarının daha fazla olduğu gözlemlenmiştir. LC-MS/MS cihazında yapılan analiz sonucunda üretmiş olduğumuz mor tandır ekmeklerinde 14 adet fenolik bileşimin mevcut olduğu tespit edilmiştir. 53 adet fenolik bileşikten 14 adet fenolik bileşik kantitatif olarak iyi sonuç vermiş olsa dahi, bu çalışmadaki beklentimiz daha yüksek değerlerde fenolik bileşik içeriğine sahip olunmasıdır. Çalışmamızda elde edilen kantitatif değerlerin, beklentinin altında olmasının nedeni, mor tandır ekmeklerinin yüksek sıcaklığa maruz kalması, unda bulunan ve yapışkanlık özelliğine sahip olan gluten ile yapmış olduğu iyonik bağ ve çözücü olarak sadece etanol tercih edilmesi olarak değerlendirilmiştir. Ölçülen sonuçlar gözden geçirildiğinde üretmiş olduğumuz mor tandır ekmekleri oldukça fazla fenolik bileşik içeriğine sahip olduğu tespit edilmiştir.

Ağır metal miktarı açısından değerlendirildiğinde, arsenik ve civa ağır metalleri JECFA tarafından belirlenen haftalık kabul edilebilir değerlerden daha yüksek olduğu gözlemlenmiştir. Arsenik ve civa ağır metallerinin yüksek değerlerde sonuç vermesinin sebebi cihazdan ve çözücülerden gelen kirlilik ve laboratuvarında çalışma sırasında yapılmış olan bireysel hatalar olarak değerlendirilmiştir. Mor tandır ekmekleri Bakır, Demir, Kadmiyum ve Kurşun gibi diğer ağır metaller açısından değerlendirildiğinde JECFA 'nın belirlemiş olduğu haftalık kabul edilebilir seviyelerine yakın değerler olduğu gözlemlenmiştir. Mor tandır ekmek numunelerinin ağır metal analizi sonucunda

bu numunelerin ağır metak derişimlerinin JECFA değerleriyle uyumlu oldukları ve bu Őekliyle tüktilmesinde bir sakınca olmayacağı kanaatine varılmıştır.

Bu çalışmada, çözücü olarak etanol kullanılmıştır.çalışmanın bundan sonra geliştirilmesi için farklı çözücüler ile denenmeli ve sonuçları değerlendirilmelidir. Etanol + su karışımı, metanol+su karışımı ve ayrıca sadece metanol çözücü olarak kullanılmalı ve sonuçları değerlendirilmelidir. Ağır metal tayini için daha farklı ağır metal miktarları ölçülerek sonuçları değerlendirilmelidir. Mor tandır ekmeklerinin antioksidan ve antimikrobiyal miktar analizi çalışılmalı ve sonuçları değerlendirilmelidir. Son zamanlarda popüleritesini koruyan mormiks karışımı ve bununla birlikte üretilen kurabiye, mor baklava, mor ekmek ve simit eşitleri çokça tüketildiğinden hem tekstürel hemde duyusal özellikleri dikkate alındığında mor tandır ekmeklerinin de sevilerek tüketileceği konusunda kanaatimiz tamdır.

KAYNAKLAR

- Acar, J., 1998. Fenolik Bileşikler ve Doğal Renk Maddeleri, Gıda Kimyası, *Hacettepe Üniv.Yayınları*,526.
- Akalın, A.C., 2011. Nar Şaraplarında Antioksidan Fenolik Bileşiklerin Belirlenmesi, *Fen Bilimleri Enst., Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı*,3-8.
- Arlı, M., ve IŞIK, N., 1994. Türk Mutfağındaki Geleneksel Ekmek Çeşitleri ,Türk Mutfak Kültürü Üzerine Araştırmalar, Geleneksel Ekmekçilik Hamurışı Yemekler, *Türk Halk Kültürünü Tanıtma Vakfı Yayınları*, yayın No :14, Ankara,1-16.
- Batur M.Ş., 2018. Siirt Çevresinde Bulunan Doğal Kil Mineralleri İle Atık Sulardan Bakır,Kurşun ve Kadmiyum Giderilmesi, *Siirt Üniv. Kimya Anabilim Dalı*, 20-25.
- Birman H., 2012. Bioactivities of Plant Flavoids and The Possible Action Mechanism, *Journal of Istanbul Faculty of Medicine*, 46-49.
- Büyüktuncer Z. ve Başaran A.A., 2005. Fito-ostrejenlerin Sağlıklı Yaşamdaki Önemi, Hacettepe Üniv., *Eczacılık Fakültesi Dergisi* Cilt:25, Sayı:2,79-94.
- Büyükzeren Ş., 2019. Konya Tandır Ekmeğinin Glutensiz Olarak Üretilmesinde Bazı Baklagil ve Unlarının Kullanılma İmkanları Üzerine Bir Araştırma, *Necmettin Erbakan Üniv. Sosyal Bilimler Enst. Gastronomi ve Mutfak Sanatları Bilim Dalı*,19-21.
- Cemeroğlu B., Yemencioğlu A. ve Özkan M., 2001. Fenolik Bileşikler- Meyve ve Sebzelerin Bileşimi Soğukta Depolanmaları, *Gıda Teknolojileri Derneği Yayınları* 24-78.
- Cong-Cong X.U., Bing W.A.N.G., Yi-Qiong P.U., T.A.O.,&Zhang T., 2017. Advances in Ektraktion and Analysis of Phenolic Compounds From Plant Materials, *Chinese Journal of Natural Medicines*, 15(10),721-731.
- Cullen, W.R. and Reimer, K.J.,1989. Arsenic speciatiton in the environmement, *Chem.Rev.*, 713-764.
- Çağındı Ö., 2009. Ayçiçeği, Keten Tohumu,Yulaf ve Mürdüm Eriği Kuru ile zenginleştirilmiş sütlü , Acı (bitter), Beyaz Çikolataların Raf Ömrü Boyunca Bazı Fiziksel, Kimyasal ve Duyusal Özelliklerinin Araştırılması, *Ege Üniv. Fen Bilimleri Enst.*, Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı,54-65.
- Dahı S., 2020. Farklı Ekstraksiyon Yöntemleri Kullanarak Kırmızı Pancardan Sıvı ve Toz Renk Maddesi Elde Edilmesinin Optimizasyonu, *Erciyes Üniv. Fen Bilimleri Enst.*, Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı,4-7.

- Elmacı Y., Altug T., 2002. Flavour Evaluation of Three Black Mul-Berry (*Morus Nigra*) Cultivars Using GC/MS Chemical and Sensory Data *Journal of The Science of Food and Agriculture*, 82 ,632-635.
- Ergezer H., ve Çam M., 2008. Tanenler Sınıflandırma Yapıları ve Sağlık Üzerine Etkileri, Türkiye, 10. *Gıda Kongresi Kitabı, Ankara, Gıda Teknolojisi Derneği*, Yayın No :37.
- Gandío-Herrero F., Escribano J., and Garcıo-Carmona F., 2010. Structural Implications on Color, Fluorescence, and Antiradical Activity in Betalains, *Planta* 232,449-460.
- Goncaoğlu B.İ., Yıldız Ş., Apaydın Ö., 2001. Katı Atık Depolama Sahalarında Geçirimsiz Tabaka Olarak Kil Bariyer Kullanılması ve İstanbul Depolama sahalarındandaki Uygulamalar, 10. *Ulusal Kil Sempozyumu*.,19-22.
- HE, Z.L., Yang, X.E and Stoffella, P.J., 2005. Trace elements in agroecosystems and impacts on the environment. *J Trace Elem Med Biol.* 125-140.
- Jecfa, 2009. Evaluations of the Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives Chart (JECFA).
- Karabulut A.B., 2008. Resveratrol ve Etkileri. Türkiye Klinikleri *Journal of Medical Sciences*.28(6),166-169.
- Karataş İ., Elmastaş M., ve Karataş R., 2013. Siyah Havuç (*Daucus carota* ssp. *stativus* var. *atrorubens* Alef), Kallus Kültüründe Antosiyanin Üretimine Bazı Uygulamaların Etkisi, *Tokat Gaziosmanpaşa Bilimsel Araştırma Dergisi* , Yayın No : 7,33.
- Koca N., ve Yazıcı H., 2014. Coğrafi Faktörlerin Türkiye Ekmek Kültürü Üzerindeki Etkileri, *Turkish Studies-International*, 35-45.
- Kolaç T., Gürbüz P., ve Yetiş G., 2017. Phenolic Content and Antioxidant Characteristics of Natural Products, İstanbul Üniv.,*Sağlık Hizmetleri Meslek Yüksekokul Dergisi*, Cilt:5 sayı :1.
- Meral R., ve Doğan İ.S., 2012. Karadut (*Morus nigra*) Katkılı Ekmeğin Antioksidan Aktivitesi ve Fenolik Kompozisyonu, *Iğdır Üniv.,Fen Bilimleri Enst., Dergisi* ,Cilt:2 Sayı:4,43-48.
- Nearing, M.M, Koch, I.,Reimer K.J.,2014. Complementary arsenic speciation methods; A review, *Spectrochimica Acta Part, B*99,150-162.
- Nizamoğlu N.M., ve Nas S., 2010. Meyve ve Sebzelerde Bulunan Fenolik Bileşikler; Yapıları ve Önemleri, *Karamanoğlu Mehmet Bey Üniv.*, Meslek Yüksekokulu ve *Pamukkale Üniv.*, Gıda Mhendisliği Bölümü, 21-27.

- Özkan G., 2009. Endüstriyel Bölge Komşuluğunda Kıyısal Kırsal Alandaki Hava Kalitesi ; Muallimköy’de Partikül Maddede ve Topraktaki Ağır Metal Kirliliği, Yüksek Lisans Tezi, *GYTE Fen Bilimleri Enst.*,12-22.
- Sağbasan H.B., 2015. Türkiye’de Yaygın Olarak Tüketilen Kuru Kırmızı Meyvelerin İçeriği Antioksidan Maddelerin Biyoerişiminin İncelenmesi, *İstanbul Teknik Üniv., Fen Bilimleri Enst.*,Gıda Mühendisliği Bölümü, 40-49.
- Seven T., Can B., Darende B.N., ve Ocak S., 2018. Hava ve Toprakta Ağır Metal Kirliliği, *Ulusal Çevre Bilimleri Araştırma Dergisi* , Sayı 1(2): 91-103.
- Soydemir E., 2013. Katı Örneklemeli Yüksek Çözünürlüklü Elektrotermal Atomik Absorbsyon Spektrofotometresi ile 2,5 Pm Hava Partiküllerinde Civa Tayini, Yüksek Lisans Tezi, *İstanbul Teknik Üniv., Fen Bilimleri Enst.*, 5-7.
- Szajdek, A. And Borowska, E.J. 2008. Bioactive Compounds and Health-Properties of Berry Fruits, *A. Review*, 63:147-156.
- Şen M.A., 2019. Deneysel Sepsis Modellerinde Morus Nigra (Kara Dut)’nın Sepsis Tedavisi ve Mortalitesindeki Etkisi, *Ege Üniv., Tıp Fakültesi*, Acil Tıp Anabilim Dalı, 22-24.
- Tchounwou, P.B., Yedjou, C.G., Patlolla, A.K. and Sutton, D.J., 2012. Heavy Metals Toxicity and the Environment. *Molecular, Clinical and Enviromomenta Toxicology*,133-160.
- Tunalı Z., Öztürk N., Koşar M., 2002. Bazı Siteritis Türlerinin Antioksidan Etki ve Fenolik Bileşikler Yönünden İncelenmesi, *Bitkisel İlaç Hammaddeleri Toplantısı*.
- Uçar H., 2021. Bor Endüstri Atıklarında Bazı Elementlerin ICP-MS Yöntemiyle Tayini ve Mikroyopısal Özellikleri’nin Araştırılması, *Batman Üniv.*, Yüksek Lisans Tezi, *Lisansüstü Eğitim Enst.*, 28-52.
- Ulusoy A., 2019. Karayemiş (*Prunus laurocerasus*), Siyah Havuç (*Daucus carota L. Ssp. staivus var. atrorubens Alef.*), Güvem (*Prunus spinosa*) ve Ahududu (*Rubus idaeus*) Kullanarak Üretilen Kombucha Çaylarının Antioksidan Aktivitelerinin Araştırılması ve Antosiyanin Miktarının Belirlenmesi, *Bursa Uludağ Üniv., Fen Bilimleri Enst.*, Gıda Mühendisliği Bölümü.,9-15.
- Wickowski W., Szawara-Novak D., Topalska J., 2013. Red Cabbage Antchocyanins: Profile, Isolation, Identification and Antioxcidant Activity, *Food Research International*, Volume 51, Issue 1303-309.
- Yılmaz M.A., 2015. Bazı Achille L. Türlerinin LCMS-IT/TOF ve LC-MS/MS ile Metabolik Profillerinin Çıkarılması ve Biyolojik Aktivitelerinin Belirlenmesi, *Dicle Üniv.*, Kimya Anabilim Dalı, 50-95.
- Yiğit Ü., 2018. Kırmızı Lahana Antosiyaninlerin Mikrodalga ve Konvansiyonel Yöntemler ile Özütleme, *Hacettepe Üniv.*, Gıda Mühendisliği Bölümü,24-30

ÖZGEÇMİŞ**KİŞİSEL BİLGİLER**

Adı Soyadı : Irem CENGİZ OMAV

Uyruğu : T.C.

EĞİTİM

Derece	Adı, İl	Bitirme Yılı
Lise	Fatih Anadolu Lisesi/Batman	2014
Üniversite	Sivas Cumhuriyet Üniversitesi/Sivas	2018
	Gıda Mühendisliği	2019
	Kimya Mühendisliği	

YABANCI DİLLER

İngilizce