

**T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**SES DALGALARI, MANYETİK ALAN VE ELEKTRİK ALAN ETKİSİNDE
KURUTULAN GIDALARDA MİKOTOKSİNLERİN TAYİNİ VE
FİZİKSEL/KİMYASAL PARAMETRELERİN İNCELENMESİ**

EMİNE NUROĞLU

**DOKTORA TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI
FİZİK PROGRAMI**

**DANIŞMAN
PROF. DR. ORHAN İÇELLİ**

**EŞ DANIŞMAN
DOÇ. DR. SEZGİN BAKIRDERE**

İSTANBUL, 2016

T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**SES DALGALARI, MANYETİK ALAN VE ELEKTRİK ALAN ETKİSİNDE
KURUTULAN GIDALARDA MİKOTOKSİNLERİN TAYİNİ VE
FİZİKSEL/KİMYASAL PARAMETRELERİN İNCELENMESİ**

Emine NUROĞLU tarafından hazırlanan tez çalışması 27.07.2016 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı'nda **DOKTORA TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Tez Danışmanı

Prof. Dr. Orhan İÇELLİ
Yıldız Teknik Üniversitesi

Eş Danışman

Doç. Dr. Sezgin BAKIRDERE
Yıldız Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri

Prof. Dr. Orhan İÇELLİ
Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof.Dr. Ahmet ALTINDAL
Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Mustafa DEMİR
İstanbul Üniversitesi

Prof. Dr. Kadir ESMER
Marmara Üniversitesi

Prof. Dr. Birtan KAVANOZ
Yıldız Teknik Üniversitesi

Bu alışma, Yıldız Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü' nün 2013-01-01-KAP01 numaralı KAP projesi ile desteklenmiştir.

ÖNSÖZ

Bu tezi hazırlamam sırasında bilgi ve deneyimleri ile yol gösteren, bitmeyen manevi desteği ile her konuda her zaman yanımda olan, biz öğrencilerini her zaman evlatları olarak kabul eden çok değerli danışman hocam Sayın Prof. Dr. Orhan İÇELLİ' ye sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Yine tezimin ve çalışmalarımın her aşamasında özveriyle desteğini esirgemeyen, bilgisi becerisi ile zenginleştiren çok değerli hocam, eş danışmanım Sayın Doç. Dr. Sezgin BAKIRDERE' ye sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Manevi desteği, bilgi ve deneyimi ile her zaman yanımda olan değerli hocam Sayın Yrd. Doç. Dr. Ertuğrul Osman BURSALIOĞLU' na, sayın hocam Prof. Dr. Ahmet ALTINDAL' a değerli bilgilerinden faydalandığım, yardımlarını ve sabrını hiçbir zaman esirgemeyen İstanbul Üniversitesi Cerrahpaşa Tıp Fakültesi hocam Prof. Dr. Mustafa DEMİR'e, bilgisi ve tecrübelerinden faydalandığım Marmara Üniversitesi Fizik Bölümünden değerli hocam Prof. Dr. Kadir ESMER' e sonsuz teşekkürlerimi borç bilirim.

Deneyimlerini, bilgisini özveriyle paylaşan, bir kardeş gibi her zaman yanımda olan Uzman Özlem YAĞCI' ya ve değerli Prof. Dr. Orhan İçelli' nin AR-GE grubu üyeleri arkadaşlarıma çok teşekkür ederim.

Son olarak sabırla, özveriyle, sevgiyle bana destek veren, her zaman yanımda olan annem, babam ve kardeşlerime, beni bugünlere getirip yetiştiren hayatımın değeri olan dedem Ekrem KORKMAZ'a, her zaman, her konuda sabrı, sevgisi, neşesi ve birçok olumlu yönüyle yanımda olan Rabbimin emaneti, eşim Emre NUROĞLU' na ve canım kızım Mina NUROĞLU' na sonsuz teşekkür ederim.

Temmuz, 2016

Emine NUROĞLU

İÇİNDEKİLER

Sayfa

SİMGE LİSTESİ.....	ix
KISALTMA LİSTESİ.....	x
ŞEKİL LİSTESİ.....	xii
ÇİZELGE LİSTESİ	iv
ÖZET	xvi
ABSTRACT.....	xviii
BÖLÜM 1	
GİRİŞ.....	1
1.1 Literatür Özeti	1
1.2 Tezin Amacı	12
1.3 Hipotez	13
BÖLÜM 2	
GENEL BİLGİLER.....	14
2.1 Mikotoksinler	14
2.1.1 Mikotoksin Oluşumunu Etkileyen Faktörler	16
2.1.2 Mikotoksin Oluşumuna Bağlı Nem veya Su Aktivitesinin Etkisi	18
2.1.3 Sıcaklığın Etkisi	19
2.1.4 Diğer Faktörlerin Etkisi	19
2.1.5 Gıdaların Mikotoksinlerle Kontaminasyon Yolları	20
2.1.6 Önemli Mikotoksinler	20
2.2 Aflatoksin	22
2.2.1 Aflatoksinlerin Biyolojik Etkileri	25
2.2.2 Aflatoksin Oluşumunda Etkili Olan Faktörler	29
2.2.3 Gıdalarda Mikotoksin Oluşumu	32
2.2.4 Aflatoksikozis	33

2.3	Ülkemizde Aflatoksine En Fazla Maruz Kalan Gıdalar	33
2.3.1	Fındık	34
2.3.2	Kırmızıbiber.....	35
2.3.3	Üzüm.....	36
2.3.4	İncir	38
2.4	Mikotoksinlerin Tespitinde Kullanılan Yöntemler	38
2.4.1	Kromatografi ile İlgili Genel Bilgiler	39
2.4.2	Kromatografide Nicel Analiz	40
2.4.3	Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi (HPLC)	42
2.4.4	Kütle Spektrometresi (Mass Spectrometer).....	42
2.4.5	Sıvı Kromatografisi- Kütle Spektrometresi (LC-MS).....	44
2.4.6	Ardışık Kütle Spektrometresi (MS/MS)	44
2.4.7	Sıvı Kromatografisi Ardışık Kütle Spektrometresi (LC- MS/MS)	45
2.4.8	LC-MS/MS 'in Uygulama Alanları.....	49
2.4.9	LC-MS/MS' in Avantajları.....	50
2.5	Biyoelementler.....	50
2.5.1	Eser (İz) Elementler.....	52
2.5.2	Eser Elementlerin Çevreye Etkisi	52
2.5.3	Eser Elementlerin Biyolojik Sistemlerdeki Rolü	53
2.5.4	Canlı İçin Gerekli Olan Elementler	55
2.6	Metaller İçin Kullanılan Tayin yöntemleri	57
2.6.1	Atomik Spektroskopi Yöntemlerinin Karşılaştırılması	58
2.6.2	İndüktif Eşleşmiş Plazma (ICP)	58
2.6.3	Optik Kısım.....	59
2.6.4	İndüktif Eşleşmiş Plazma-Kütle Spektrometresi (ICP-MS)	59
2.6.4.1	Örnek Girişi.....	60
2.6.4.2	Argon Plazma	61
2.6.4.3	ICP-MS İnterfaz	61
2.6.4.4	MS Spektrometre	61
2.6.4.5	ICP-MS Dedektörü.....	62
2.6.5	ICP-MS Sisteminde Girişimler	62
2.6.6	Girişimlerin Önlenmesi	63
2.6.7	ICP-MS Analitik Uygulamaları	63
2.6.7.1	Nitel ve Yarı-Nicel Uygulamalar	63
2.6.7.2	Nicel Analizler.....	63
2.7	Analitik Yöntemlerin Geçerliliği	64
2.7.1	Gözlenebilme Sınırları (Limit of Detection, LOD)	64
2.7.2	ICP-MS Çalışma Aralığı.....	65
2.7.3	Tayin Sınırı (Limit of Quantitation, LOQ)	65
2.8	Eser Elementler için Çözünürleştirme Yöntemleri.....	65
2.8.1	Yaş Yakma Yöntemi	66
2.8.2	Kuru Yakma Yöntemi	66
2.8.3	Mikrodalga Yöntemi	66
2.9	X-Işınları Flüoresans Spektrometresi (XRF)	67
2.9.1	XRF' nin Esasları	68
2.9.2	EDXRF Spektrometresi.....	69

KURUTMA, KURUTMA TEKNİKLERİ VE EKİN ELEKTRON YOĞUNLUĞU 70

3.1	Kurutma	70
3.1.1	Kurutma Sırasında Meydana Gelen Başlıca Değişiklikler.....	70
3.2	Kurutma Yöntemleri	73
3.2.1	Doğal Kurutma	73
3.2.2	Güneş Kolektörlü Kurutma Sisteminde Kurutma	74
3.2.3	Yapay Kurutucular	74
3.2.3.1	Mor Ötesi Radyasyonla Kurutma	74
3.2.3.2	İletimle Kurutma	74
3.2.3.3	Infrared (Kızılötesi) Radyant İle Kurutma.....	75
3.2.3.4	Dondurarak Kurutma	75
3.2.3.5	Vakumla Kurutma	75
3.2.3.6	Karıştırmalı Yatakta Kurutma	76
3.2.3.7	Mikrodalga Kurutma	76
3.2.3.8	Dielektrik Kurutma	76
3.2.3.9	Diğer Kurutucular	77
3.3	Etkin Elektron Yoğunluğu.....	77

BÖLÜM 4

DENEYSEL METOD VE YÖNTEMLER 80

4.1	Tasarlanan Kurutma Teknikleri	80
4.1.1	Etüv içerisinde manyetik alanda kurutma	81
4.1.2	Güneş altında manyetik alanda kurutma	82
4.1.3	Güneş altında elektrik alanda kurutma	83
4.1.4	Güneş altında ses ortamında kurutma	84
4.2	Kurutulması Planlanan Sebze ve Meyveler.....	84
4.3	Yaş Gıdaların Toplam Nem Tayini ve pH değerleri	85
4.4	Gıdaların Kurutulması	87
4.4.1	Etüv içerisinde manyetik alanda kurutma	87
4.4.2	Güneş altında manyetik alanda kurutma	90
4.4.3	Güneş altında elektrik alanda kurutma	92
4.4.4	Güneş altında ses ortamında kurutma	95
4.5	Sonuçların İstatistiksel Değerlendirilmesi.....	100
4.5.1	Kruskal-Wallis H Testi	100
4.5.1.1	Fındık	102
4.5.1.2	İncir	109
4.5.1.3	Kırmızıbiber.....	116
4.5.1.4	Üzüm.....	123
4.6	Yapılan Analizler.....	129
4.6.1	Mikotoksin Tayinleri	130
4.7	Mikotoksin Sonuçlarının İstatistiksel Değerlendirilmesi.....	148
4.7.1	Ki-Kare Bağımsızlık Testi	148
4.7.1.1	Uygulama 1 (Kırmızıbiber)	149
4.7.1.2	Uygulama 2 (İncir)	150
4.7.1.3	Uygulama 3 (İncir)	151

4.8	Element Tayinleri	152
4.8.1	Üzerinde Çalışılan Makro ve Mikro Elementler	153
4.8.2	Kullanılan Araç ve Gereçler	153
4.8.3	ICP-MS Cihazı	154
4.8.4	ICP-MS Prosedür ve Sonuçları	154
4.9	EDXRF Cihazı	163
4.10	Etkin Elektron Yoğunluğu	170

BÖLÜM 5

SONUÇ VE ÖNERİLER	174
KAYNAKLAR	184
ÖZGEÇMİŞ	193

SİMGE LİSTESİ

(m/z)	kütle/yük
Cu	Bakır
Mn	Mangan
Ni	Nikel
C	Karbon
H	Hidrojen
O	Oksijen
N	Azot
Ca	Kalsiyum
P	Fosfat
Mg	Magnezyum
K	Potasyum
Na	Sodyum
Cl	Klor
S	Kükürt
Co	Kobalt
Cr	Krom
Mo	Molibden
F	Flor
Se	Selenyum
I	İyot
B	Bor
As	Arsenik
Br	Brom
Si	Silisyum
Al	Alüminyum
Pb	Kurşun
Hg	Cıva
Sr	Stronsiyum
V	Vanadyum
Fe	Demir
Au	Altın
Sn	Kalay

KISALTMA LİSTESİ

AAS	Atomik Absorbsiyon Spektroskopisi
AES	Atomik Emisyon Spektroskopisi
AF	Aflatoksin
AFB1	Aflatoksin B1
AFB2	Aflatoksin B2
APCI	Atmosferik Basınç Kimyasal İyonizasyon Atmosferik Basınç
API	Atmosferik Basınç İyonizasyon Tekniği
APPI	Fotoiyonizasyon
CA	Çarpışma Aktivitesi
CHD	Koroner Kalp Rahatsızlığı
CID	Çarpışma Kaynaklı Parçalanma
DON	Deoksinivalenol
EDXRF	Enerji Ayrımlı X-Işınları Flüoresans Spektrometresi
EI	Electron Impact
ELISA	Enzim Bağlanmış İmmunoabsorbant Yöntemi
ESI	"Electrospray" İyonizasyon
FAO	Food and Agriculture Organization
FB1	Fumonisin B1
FB2	Fumonisin B2
FPIA	Flouresans Polarization Immunoassay
FT	Fourier Transform
GC/MS	Gaz Kromatografisi/Kütle Spektrometresi
HAB	Hızlı Atom Bombardmanı
HBV	Hepatit B virüsü
HPLC	Yüksek Basınçlı Sıvı Kromatografisi
ICP	İndüktif Eşleşmiş Plazma
ICP-MS	İndüktif Eşleşmiş Plazma - Kütle Spektrometresi
ICP-OES	İndüklenmiş Eşleşmiş Plazma-Optik Emisyon Spektroskopisi
Kİ	Kimyasal İyonlaştırma
LC-MS	Sıvı Kromatografisi- Kütle Spektrometresi
LC-MS/MS	Sıvı Kromatografisi Ardışık Kütle Spektrometresi
LDL	Lipoprotein Yoğunluğunun
LOD	Limit of Detection
LOQ	Limit of Quantitation

MDDİ	Matriks Destekli Desorpsiyon İyonizasyon
MS	Kütle Spektrometresi
MS/MS	Ardışık Kütle Spektrometresi
N_{eff}	Etkin elektron yoğunluğu
OTA	Okratoksin A
RIA	RadiolImmunoAssay Yöntemi
TLC	İnce Tabaka Kromatografisi
TS	"Thermospray" İyonizasyon
TÜBİTAK	Türkiye Bilimsel ve Teknik Araştırma Kurumu
UV	Ultraviyole
WHO	Dünya Sağlık Örgütü

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1	Okratoksin A kimyasal yapısı.....	21
Şekil 2.2	Aflatoksin B2, M2, G1, B2a, G2 ve G2a'nın kimyasal yapısı.....	24
Şekil 2.3	Bir LC-MS/MS sisteminin genel yapısı.....	46
Şekil 2.4	Kuadrupol 'ün Yapısı	46
Şekil 2.5	Bir LC-MS/MS cihazının temel bileşenleri.....	47
Şekil 2.6	LC-MS ve LC-MS/MS sistemlerde iyonizasyon kaynakları	48
Şekil 2.7	Atmosferik basınç iyonizasyonu (API).....	49
Şekil 4.1	Etüv içerisinde manyetik alanda kurutma sistemi	81
Şekil 4.2	Güneş altında manyetik alanda kurutma sistemi	82
Şekil 4.3	Güneş enerjisinden yararlanarak elektrik alanda kurutma sistemi	83
Şekil 4.4	Güneş enerjisinden yararlanarak ses ortamında kurutma sistemi.....	84
Şekil 4.5	Kuru gıdalara karşılık toplam nem içerikleri	86
Şekil 4.6	Etüvde manyetik alan altında kurutulan numunelerin zamana karşılık yüzde nem değişimi a) fındık, b) incir, c) üzüm ve d) kırmızıbiber	89
Şekil 4.7	Güneş altında manyetik alanda kurutulan numunelerin zamana karşılık yüzde nem değişimi a) fındık, b) incir, c) üzüm ve d) kırmızıbiber	92
Şekil 4.8	Elektrik alan altında güneşte kurutulan numunelerin zamana karşılık yüzde nem değişimi a) fındık, b) incir, c) üzüm ve d) kırmızıbiber	94
Şekil 4.9	Ses ortamı altında güneşte kurutulan numunelerin zamana karşılık yüzde nem değişimi a) fındık, b) incir, c) üzüm ve d) kırmızıbiber	96
Şekil 4.10	Gıdaların kurutma sürelerine karşılık karşılaştırılması a) etüvde manyetik alanda kurutulan gıdalar b) güneşte manyetik alanda kurutulan gıdalar c) güneşte elektrik alanda kurutulan gıdalar d)güneşte ses ortamında kurutulan gıdalar.....	97
Şekil 4.11	Kullanılan tekniklere göre gıdaların kurutma zamanı karşılaştırması a) kırmızıbiber b) üzüm c) incir d) fındık	99
Şekil 4.12	Dört yöntem için fındığa ait nem düşüş miktarlarını zamana bağlı olarak gösterilmesi.....	102
Şekil 4.13	Fındık için kurutma yöntemlerine ait kutu grafikleri	107
Şekil 4.14	Dört yöntem için incire ait nem düşüş miktarlarını zamana bağlı olarak gösterilmesi.....	109

Şekil 4.15	İncir için kurutma yöntemlerine ait kutu grafikleri.....	114
Şekil 4.16	Dört yöntem için kırmızıbiber için nem düşüş miktarlarını zamana bağlı olarak gösterilmesi.....	116
Şekil 4.17	Kırmızıbiber için kurutma yöntemlerine ait kutu grafikleri	121
Şekil 4.18	Dört yöntem için üzüme ait nem düşüş miktarlarını zamana bağlı olarak gösterilmesi.....	123
Şekil 4.19	Üzüm için kurutma yöntemlerine ait kutu grafikleri	128
Şekil 4.20	FB1 kalibrasyon doğrusu	132
Şekil 4.21	AFG2 kalibrasyon doğrusu	132
Şekil 4.22	AFG1 kalibrasyon doğrusu	133
Şekil 4.23	AFB2 kalibrasyon doğrusu.....	133
Şekil 4.24	AFB1 kalibrasyon doğrusu.....	134
Şekil 4.25	T-2 kalibrasyon doğrusu.....	134
Şekil 4.26	OTA kalibrasyon doğrusu	135
Şekil 4.27	ZON kalibrasyon doğrusu	135
Şekil 4.28	STE kalibrasyon doğrusu	136
Şekil 4.29	DON kalibrasyon doğrusu	136
Şekil 4.30	HT-2 kalibrasyon doğrusu	137
Şekil 4.31	FB1, AFG2, FB2, AFG1, AFB2, AFB1, OTA, T-2, ZON ve STE mikotoksinlerine ait kromotogram	137
Şekil 4.32	HT-2 ve DON mikotoksinlerine ait kromotogram	138
Şekil 4.33	Elde edilen ICP-MS kalibrasyon doğuları, a)Al, b)V, c)Cr, d)Mn, e)Co, f)Ni, g)Cu, h)Se, i)Sr, j)Pb, k)Hg	156
Şekil 4.34	Elde edilen sonuçların gıdalara göre karşılaştırılması grafikleri, a) Al, b)B, c)Cu, d)Pb, e)Mn, f)Hg, g)Ni, h)Se, i)Sr, j)Pb, k)BCo, l)Cr	162
Şekil 4.35	Elde edilen sonuçların gıdalara göre karşılaştırılması grafikleri, a) P, b)S, c)Cl, d)K, e)Ca, f)Sr.....	170
Şekil 4.36	Ca ve K elementlerinin yoğunluğu dağılımları a) üzüm b) incir c) fındık d) kırmızıbiber	172

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1	Gıda ve yemlerde görülen başlıca mikotoksin üreten cinsler, ürettikleri mikotoksinler ve görülen başlıca mikoroksin üreten cinsler ve ürettikleri mikotoksinler.....	15
Çizelge 2.2	Önemli mikotoksinler, üreticileri, etkileri ve bulundukları ürünler	17
Çizelge 2.3	Aflatoksin çeşitleri	23
Çizelge 2.4	Aflatoksinlerin fiziksel ve kimyasal özellikleri	24
Çizelge 2.5	Türk Gıda Kodeksi Yönetmeliği'ne göre kabul edilebilir en yüksek aflatoksin miktarları.....	26
Çizelge 2.6	Avrupa Birliği Ülkelerine göre kabul edilebilir en yüksek aflatoksin miktarları.....	27
Çizelge 2.7	Bazı ülkelerin aflatoksin tolerans sınırları	29
Çizelge 2.8	İyon kaynakları	43
Çizelge 2.9	Biyoelementlerin sınıflandırılması.....	51
Çizelge 2.10	İnsan tarafından besin, su ve hava yoluyla alınan metaller	54
Çizelge 2.11	Canlılar için gerekli elementler.....	56
Çizelge 2.12	Cu, Fe, Zn, Co ve Mn için gözlenebilme sınırları ($\mu\text{g L}^{-1}$)	58
Çizelge 2.13	Bazı elementler için ICP-MS gözlenebilme sınırı	65
Çizelge 4.1	Deneyde kullanılan gıdalar	85
Çizelge 4.2	Toplam yüzde nem içeriği ve yaş numunelerin pH değerleri.....	86
Çizelge 4.3	Manyetik alan altında etüvde kurutulan fındık, incir, kırmızıbiber ve üzümün kuruma zamanı ve zamana bağlı kalan yüzde nem miktarı	87
Çizelge 4.4	Güneş altında manyetik alanda kurutulan fındık, incir, kırmızıbiber ve üzümün kuruma zamanı ve zamana bağlı kalan yüzde nem miktarı	91
Çizelge 4.5	Güneş altında elektrik alanda kurutulan fındık, incir, kırmızıbiber ve üzümün kuruma zamanı ve zamana bağlı kalan yüzde nem miktarı	93
Çizelge 4.6	Güneş altında ses ortamındakurutulan fındık, incir, kırmızıbiber ve üzümün kuruma zamanı ve zamana bağlı kalan yüzde nem miktarı	95
Çizelge 4.7	Kruskal Wallis H testinde veri seti	101
Çizelge 4.8	Tanımlayıcı istatistikler.....	103
Çizelge 4.9	Ranklar.....	108
Çizelge 4.10	Kruskal Wallis H test istatistiği	108
Çizelge 4.11	Tanımlayıcı istatistikler.....	110
Çizelge 4.12	Ranklar.....	115

Çizelge 4.13	Kruskal Wallis H test istatistiği.....	115
Çizelge 4.14	Tanımlayıcı istatistikler.....	117
Çizelge 4.15	Ranklar.....	122
Çizelge 4.16	Kruskal Wallis H test istatistiği	122
Çizelge 4.17	Tanımlayıcı istatistikler.....	124
Çizelge 4.18	Ranklar.....	129
Çizelge 4.19	Kruskal Wallis H test istatistiği.....	129
Çizelge 4.20	Kullanılan cihazın MS/MS parametreleri	130
Çizelge 4.21	Kullanılan cihazın HPLC parametreleri (Gradient program 1).....	131
Çizelge 4.22	Kullanılan cihazın HPLC parametreleri (Gradient program 2).....	131
Çizelge 4.23	Analitlere ait alıkonma süre değerleri.....	138
Çizelge 4.24	Analitler için hesaplanan % RSD, LOD ve LOQ değerler.....	139
Çizelge 4.25	T04155QC Pistachio referans materyalin analiz sonuçları.....	140
Çizelge 4.26	T04190QC Dried Fig referans materyalin analiz sonuçları.....	140
Çizelge 4.27	T4209QC Maize referans materyalin analiz sonuçları	141
Çizelge 4.28	Etüvde manyetik alan sistemiyle kurutulan gıdaların mikotoksin analiz sonuçları	142
Çizelge 4.29	Güneşte manyetik alan sistemiyle kurutulan gıdaların mikotoksinanaliz sonuçları	143
Çizelge 4.30	Güneşte elektrik alan sistemiyle kurutulan gıdaların mikotoksinanaliz sonuçları	144
Çizelge 4.31	Güneşte ses ortamında kurutulan gıdaların mikotoksinanaliz sonuçları....	145
Çizelge 4.32	Halkın kuruttuğu gıdaların mikotoksin analiz sonuçları.....	146
Çizelge 4.33	Kırmızıbiber için iki farklı kurutma yöntemine ait kontenjanlar	150
Çizelge 4.34	Ki-Kare test sonucu.....	150
Çizelge 4.35	İncir için iki farklı kurutma yöntemine ait kontenjanlar.....	151
Çizelge 4.36	Ki-Kare test sonucu.....	151
Çizelge 4.37	İncir için iki farklı kurutma yöntemine ait kontenjanlar.....	152
Çizelge 4.38	Ki-Kare test sonucu	152
Çizelge 4.39	Analitler için hesaplanan % RSD, LOD ve LOQ değerleri	157
Çizelge 4.40	Mikrodalga çözünürleştirme sistem optimum parametreleri	158
Çizelge 4.41	NIST-SRM 1515-Apple Leaves standart referans madde analiz sonuçları.....	159
Çizelge 4.42	Kuru gıdaların ICP-MS sonuçları.....	160
Çizelge 4.43	EDXRF özellikleri.....	163
Çizelge 4.44	Omnia Sandartarının içerikleri, çapları, kalınlıkları ve ağırlıkları.....	164
Çizelge 4.45	Omnian standart tabletlerin içerikleri	165
Çizelge 4.46	Sertifikalı referans madde için EDXRF sisteminde elde edilen sonuçlar	168
Çizelge 4.47	Kuru gıda örneklerinin EDXRF sonuçları.....	169
Çizelge 4.48	Gıdaların etkin elektron yoğunluğu değerleri.....	170

**SES DALGALARI, MANYETİK ALAN VE ELEKTRİK ALAN ETKİSİNDE
KURUTULAN GIDALARDA MİKOTOKSİNLERİN TAYİNİ VE
FİZİKSEL/KİMYASAL PARAMETRELERİN İNCELENMESİ**

Emine NUROĞLU

Fizik Anabilim Dalı

Doktora Tezi

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Orhan İÇELLİ

Eş Danışman: Doç. Dr. Sezgin BAKIRDERE

Kanser, ülkemizde son yıllarda kardiyovasküler sistem hastalıklarından sonra ikinci sıraya yükselerek günümüzün en önemli sağlık sorunlarından birisi haline gelmiştir. Tüketilen gıdalardaki toksik maddeler kansere neden olan en önemli sebeplerden biridir. Gıda maddelerinde, gerek doğal florasında bulunan, gerekse sonradan yetersiz sıhhi şartlar nedeniyle bulaşabilen mikroorganizmalar tarafından, koşullar uygun olduğu takdirde bazı değişikliklere uğrayarak halk sağlığını olumsuz yönde etkileyen mikotoksinler oluşmaktadır.

Ülkemizin yedi bölgesine baktığımız zaman, Anadolu coğrafyasının yemek kültüründe incir, üzüm, kırmızıbiber ve fındık gibi sebze ve meyveleri güneş altında kurutmak vazgeçilmez hale gelmiştir. Ancak meyveleri güneş altında kurutma sırasında mikotoksinlerin oluşmasından dolayı başta kanser olmak üzere çeşitli hastalık riskleri ortaya çıkmaktadır.

Bu tez çalışması kapsamında, gıdalarda mikotoksin oluşumunun kaynağına inilerek, kurutma teknikleri bakımından yeni bir teknik geliştirme amacı güdülmüştür. Gıdaların kurutulması için üzerinde daha önce literatürde çalışılmamış etüvde manyetik alan altında kurutma, güneşte manyetik alan altında kurutma, güneşte elektrik alan altında kurutma ve güneşte ses ortamında kurutma gibi dört ayrı teknik ilk defa bu tez çalışmasında geliştirilmiştir. Bu tekniklerden etüv içerisinde manyetik alanda kurutma

tekniki ve güneş altında manyetik alanda kurutma teknikleri için sabit 300 μ T manyetik alan, güneş altında elektrik alanda kurutma tekniğı için sabit 125 V/m elektrik alan ve güneş altında ses ortamında kurutma tekniğı için sabit ortalama 95 dB ses şiddeti kullanılmıştır. Bu tekniklerle ve halkın kendi yöntemleriyle kuruttukları gıdalar (incir, üzüm, kırmızıbiber ve fındık) arasında LC-MS/MS Spektrometre cihazı ile yapılan analizler sonucunda kurutma teknikleri ile mikotoksin miktarları arasında karşılaştırma yapılmıştır. Karşılaştırma sonrasında tasarlanan tekniklerle kurutulan gıdalarda mikotoksin oluşumunun engellendiğı ya da cihazın gözlenebilme sınırlarının altına indiğı görölmüştür. Bu tez çalışmasında ayrıca istatistiksel değerlendirme de yapılmıştır. Bu değerlendirmelerden Kruskal-Wallis H Testi sonuçlarına göre etüvde manyetik alanda kurutma tekniğinin diğerkurutma tekniklerine göre gıdaların daha hızlı kuruduğı ve Ki-Kare Bağımsızlık Testi ile ise kurutma yöntemleri ve mikotoksin değerleri arasında anlamlı bir ilişki olduğı, etüv içerisinde manyetik alanda kurutma ve Güneş altında manyetik alanda kurutma yöntemlerindeki tüm mikotoksin değerlerinin gözlenebilme sınırının altında olduğı, ayrıca Güneş altında elektrik alanda kurutma ve Güneş altında ses dalgalarıyla kurutma yöntemlerinde incir hariç diğertüm gıdalar için mikotoksin değerleri gözlenebilme sınırının altında olduğı görölmüştür.

Bu tez çalışmasında, kurutulan gıdaların, yapısında bulunan Al, B, Co, Cu, Hg, Se, Cr, Pb, Mn, Ni, Sr ve V elementlerinin nicel tayinleri ICP-MS cihazı ile ve P, S, Cl, K, Ca ve Sr elementlerinin nicel tayinleri ise EDXRF cihazı ile yapılmıştır. Nicel tayinler sonrası gıdalarda etkin elektron yoğunluğı (N_{eff}) değerleri ZXCUM programı ile hesaplanmış

ve gıdalar arasında karşılaştırma yapılmıştır. Bu çalışma kapsamında ilk defa diğerelementlere göre içerikleri çok daha fazla olduğundan gıdaların özellikle Ca ve K element konsantrasyonları ile etkin elektron yoğunluğı arasında bir korelasyon olduğı görölmüştür. Gıdaların Ca ve K element konsantrasyonları ile etkin elektron yoğunluğı arasında non-lineer bir ilişki olduğı görölmüştür.

Tüm bu araştırmalar doğrultusunda insan sağığı odaklı ve yeni tasarım eksenli bir çalışma yapılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Yeni Tasarlanan Kurutma Teknikleri, Mikotoksinler, LC-MS/MS, ICP-MS, EDXRF, ZXCUM, Etkin Elektron Yoğunluğı, İnsan Sağığı

ABSTRACT

DETERMINATION OF MYCOTOXINES IN FOOD SAMPLES DRIED UNDER SOUND WAVE, MAGNETIC AND ELECTRICAL FIELD AND ASSESSMENT OF PHYSICAL/CHEMICAL PARAMETERS

Emine NUROĞLU

Department of Physics

PhD Thesis

Thesis Supervisor : Prof. Dr. Orhan İÇELLİ

Co – Supervisor : Assoc. Prof. Dr. Sezgin BAKIRDERE

Cancer, rising to the second place after cardiovascular diseases in recent years, has become one of the most important health problems in our country today. Toxic substances in the consumed food are one of the main reasons causing cancer. Mycotoxins, which affect public health adversely, develop in foodstuff from microorganisms which either exist in their natural flora or metastasize because of inadequate sanitary conditions undergoing some changes if conditions are appropriate. When we look at the seven regions of our country, drying fruit and vegetables such as figs, grapes, red peppers, and hazelnuts under the sun has been an irreplaceable method in the food culture of Anatolia. However, risks of various diseases, especially cancer emerge while fruit is being dried under the sun due to the development of mycotoxins during the process of drying fruit under the sun.

Within the scope of this thesis, it has been aimed to develop a new method with regard to drying method by going down to the source of the development of mycotoxins in food and its sub-branch, aflatoxin. In order to dry the food, four different methods which have not been studied before such as drying under magnetic field, drying under magnetic field in the sun, drying in electrical field under the sun and drying in sound environment under the sun in the drying oven have been developed. A comparison between the amount of mycotoxin and aflatoxin and these methods and the food which people dry (fig, grape, red pepper and hazelnut) with their own methods has been made after the analysis performed by the LC-MS/MS Spectrometer

device. After the comparison, in recognition of the existence of mycotoxins and aflatoxins, it has been seen that drying period is different in each method and that the method chosen slows down the development of toxic chemicals or avert it. Statistical evaluation has been carried out. The results of Kruskal-Wallis H Test have revealed that food dries faster in the drying oven compared to other drying methods. X-Square Independence Test has shown that there is a significant relationship between drying methods and mycotoxin values and all mycotoxin values with the drying methods of drying under magnetic field and drying under magnetic field in the sun are below the limit of observability. It was also found that mycotoxin values for all foods except fig with the drying methods of drying under the sun in electrical field and under the sun with sound waves were under the limit of observability.

In addition, quantitative determination of the elements Al, B, Co, Cu, Hg, Se, Cr, Pb, Mn, Ni, Sr and V, which exist in the nature of dried food has been performed with ICP-MS device and quantitative determination of the elements P, S, Cl, K, Ca and Sr has been performed with EDXRF device. After quantitative determinations, effective electron density values (N_{eff}) have been calculated using ZXCUM program and comparisons between the foods have been made. Within this study, a correlation between the concentrations of Ca and K elements and effective electron density has been established for the first time as their contents are more than the other elements. It has been seen that there is a non linear relation between the concentrations of Ca and K elements and effective electron density.

In line with these explorations, a human health oriented and a new design based study has been carried out.

Key words: New designed Drying Methods, Mycotoxins, LC-MS/MS, ICP-MS, EDXRF, ZXCUM, Effective Electron Density, Human Health

1.1 Literatür Özeti

Yaş gıdaların kurutularak muhafaza edilmesi yöntemi ilk çağlardan beri uygulanan en eski muhafaza yöntemidir ve 18. yüzyılda endüstriyel boyuta taşınmıştır. Gıdaları kurutarak muhafaza etmenin birçok avantajı bulunmaktadır. Şöyle ki, kurutma işlemi sonrasında ürünlerin hacim ve ağırlıkları önemli ölçüde azaldığı için depolanma ve taşıma maliyetleri de azalmaktadır [1]. Kuru gıdaların içerdiği su miktarı düşük olduğu için, gıdayı bozacak mikroorganizmalar gelişip çoğalamamakta ve bunun sonucunda gıdalar uzun süre dayanıklılıklarını korumaktadırlar. Kuru gıdalar besin değeri açısından zengin ve aynı zamanda sağlıklı olduklarından dolayı iç ve dış pazarda yerini almıştır [2]. Türkiye kuru gıdaların üretiminde zengin bir merkez durumundadır. Avrupa ülkeleri tarafından kurutulmuş gıdalar çok tercih edilmektedir. Türkiye gıda kurutuculuğunda ön sıralarda yer aldığı için kurutulmuş meyve ve sebzeler yüksek oranda ülkemizden ihraç edilmektedir. İhraç ürünlerinden ilk altı sırada ise çekirdeksiz kuru üzüm, kırmızıbiber, incir, kayısı, elma ve fındık yer almaktadır [2].

Yaş gıdalar günümüzde ya güneş altında çeşitli şekillerde ya da geliştirilen birçok yapay kurutucu ile kurutulmaktadır. Kurutma işlemi çoğunlukla halk tarafından açık alanda güneş enerjisinden yararlanılarak yapılmaktadır. Bu yöntemle kurutma işlemi 8-10 gün sürmektedir [3].

Günümüzde yapılan araştırmalar sonucunda güneşte kurutma yöntemi ekonomik olmasına rağmen birçok dezavantaja sahiptir. Bu dezavantajlar; gıdalar için de ürün kaybına neden olması, ürün kalitesinin düşmesi, kurutma süresinin uzun olması ile

beraber toprak, yağmur ve sergi yerlerinde dolaşan çeşitli böcek ve hayvanların bitkilerin yapraklarındaki enzimlere etki etmesi, bitkilerin yapraklarında renk değişimine neden olması, yapraklarda küçük boşlukların oluşması, bitkilerin çeşitli organlarının kuruyup çürümesi ve ürünün tozlanması şeklinde sıralanabilmektedir [2].

Kuru gıda maddelerinde tespit edilen en zararlı küf çeşidi mikotoksinlerin bir alt kolu olan aflatoksinlerdir [4]. Meyve ve sebzelerde bilinçsizce yapılan kurutma, depolama ve ambalajlama sırasında, uygun nem ve çevre koşulları sağlandığı takdirde mikotoksin ve özellikle alt kolu olan aflatoksin denilen küf çeşidi anında üreyip çoğalabilmekte ve insan sağlığına büyük zararlar verebilmektedir [5]. Ayrıca son zamanlarda yapılan araştırmalar neticesinde ülkemizde kurutulup ihraç edilecek ürünlerde yüksek oranda aflatoksin varlığı tespit edilmiş ve bunun neticesinde de kuru gıda ihracatında düşüş gözlenmiştir. Mikotoksin ve alt kolu olan aflatoksin araştırması üzerine ülkemizde ve dünyada geniş araştırmalar başlatılmıştır. Bu alanda literatürde birçok çalışma yapılmıştır;

Demir vd., yaptıkları araştırmada kuru incirlerde parlak yeşilimsi sarı flüoresans (BGYF) ile aflatoksin arasında yüksek bir ilişki olduğunu tespit etmişlerdir. Bu ilişkiyi kullanarak kuru incir üzerinde çalışmalar yapmışlardır. Çalışmalarında kuru incirleri UV lamba altına koymuşlar, UV lamba altında parlak yeşilimsi sarı flüoresans veren incirleri tespit etmişlerdir. Sonuç olarak UV lamba sayesinde kuru incir partilerinde aflatoksinli incirleri ayırarak, partideki aflatoksin yoğunluğunun düşürülebileceğini belirtmişlerdir [6].

G.J.B. Gnonlonfin vd., Afrika'da, Bein'de mısır, manyok cips, yer fıstığı ve tatlı patatesten aflatoksin miktarlarını tespit etmişler, Batı Afrika'da pazarlarda satılan manyok cipsde doğal mantar ve aflatoksin oluşumu üzerinde çalışmalar yapmışlardır. Deneyisel çalışma için üç ekolojik bölgenin 11 ilçesinden açık pazarlardan 60 örnek toplamışlar ve bu örneklerde mikoflora ve aflatoksin B1, B2, G1 ve G2 varlığının tespiti için çalışmalar yapmışlardır. Yapılan analizler sonucunda gıdalarda 14 çeşit mantar türü tespit etmişlerdir. Ayrıca analizler sonucunda gıdalarda rhizopus oryzae, nigrospora oryzae, chrysonilia sitophila, cladosporium resinae, cladosporium herbarum, aspergillus niger ve aspergillus flavus cinslerine rastlamışlardır. Altmış örneğin 54 ünde A. flavus mantar çeşidini çoğunluklu olarak tespit etmişlerdir. Post-kolon fotokimyasal türevlendirme ve

flüoresans saptama ile HPLC analizinde sebzelerde aflatoksin rastlamamışlar, manyok cipsin Beinn' de aflatoksin kaynağı olduğu tespit etmişlerdir. Diğer sebze türlerinin ise yüksek oranda aflatoksin içerdiğini görmüşlerdir [7].

G.J.B. Gnonlonfin vd., çalışmalarında manyak ve tatlı patates üzerinde durmuşlar, aflatoksin ve fumonisin B1 türlerini, Benin'in iki ekolojik bölgesinde iki ardışık mevsimde değerlendirmişlerdir. Bu örnekler üzerinde nem içeriğiyle, mantar oluşumu, toplam aflatoksin ve toplam fumonisin B1 kirliliği araştırması yapmışlardır. Analizler için HPLC cihazını kullanmışlardır. İki mevsimde nem oranları sırasıyla % 10.1-14.5 ve % 11.1-14.5 olan manyak ve tatlı patates örnekleri toplanmış ve analizleri yapılmıştır. Sonuç olarak A. flavus türünün analizi yapılan numunelerde en baskın mantar türü olduğunu tespit etmişlerdir. Bununla birlikte gıdalarda P. Chrysogenum, M. Piriformis, Phoma Sorghina, F. Verticillioides, R. Oryzae ve Nigrospora Oryzae mantar türlerine de rastlamışlardır [8].

K. Hell vd., Afrika'da bazı şehirlerde, bamya, kırmızıbiber, domates, kavun çekirdeği, soğan ve baobap ağacı üzerinde çalışmışlar, toplam 180 örnek üzerinde mantar enfeksiyonu ve aflatoksin kirliliğini değerlendirmişlerdir. Gıdalardaki mantar kontaminasyonu en fazla 218 ppb olarak kavun çekirdeğinde, daha sonra kırmızıbiberde, daha sonra bamyada, soğanda ve kuru domateste tespit etmişlerdir. Mikotoksin belirlemelerinde HPLC cihazını kullanarak bamya ve kırmızıbiberde yüksek oranda B1 ve B2 aflatoksin olduğunu tespit etmişlerdir [9].

Konca ve Gülseri, UV lambanın işletmelerde kullanılmasının faydalı olacağını belirtmek amacıyla yaptıkları çalışmada; UV lamba altına 92 adet kuru incir örneği koymuşlar ve bu incirlerden 54 tanesinde aflatoksin varlığı tespit etmişlerdir [10].

Matthias Donner vd., yaptıkları çalışmada Nijerya'nın mısır alanlarındaki topraklarında aflatoksin üreten mantar miktarlarını belirlemiş ve batı Afrika'da aflatoksin kirliliğinin limitlerini belirlemişlerdir. Üç ekolojik bölgedeki 55 Nijerya mısır alanlarında 1000 in üzerinde Aspergillus section Flavi (% 85), % 8 A. Flavus L SBG, % 6 A. Tamarii ve % 1 A. Parasiticus çeşidine rastlamışlardır. Ülkenin belli bölgelerinde çeşitli araştırmalar yapmışlar ve tüm SBG ve A. Parasiticusun B ve G aflatoksin üretimini gözlemlemişlerdir. SBG ve A. parasiticus türlerinin Nijerya' da en fazla aflatoksin oluşumunu sağlayan türler olduğunu tespit etmişlerdir [11].

S.A. Bankole vd., Nijerya’da bazı bölgelerden 137 örnek toplamışlar, bu örneklerdeki nem oranına göre B1 aflatoksin kirliliği gibi parametreleri HPLC cihazı ile incelemişlerdir. Yaptıkları analizler neticesinde gıdalarda A. Flavus türüne en fazla rastlamakla birlikte Aspergillus ve Penicillium türlerinin de çok yaygın olduğunu tespit etmişlerdir. Ayrıca Nijerya’ da A. niger, P. citrinum, Botryodiplodia theobromae, Cladosporium sp ve A. Clavatus türlerinde giderek bir artış olduğunu ortaya koymuşlardır [12].

Ülkemizde diğer ülkelerde olduğu gibi mikotoksin sorunu fazlaca yaygınlaşmaya başlamıştır. Meyve ve sebzelerdeki bu sorunları ortadan kaldırmak için birçok kurutma tekniği üzerine çalışmalar yapılmıştır. Örneğin, Onat vd., kırmızıbiberin havalı güneş kollektörü sistemi ile kurutulması üzerine çalışma yapmıştır [13]. Aktaş vd., güneş enerjisi destekli, ısı pompalı kırmızıbiber kurutucusunun tasarımı, imalatı ve performans deneyleri üzerine çalışmalar yapmıştır [14]. Isaeva; kayısı kurutmasının deneysel ve teorik olarak araştırılması üzerine çalışmalar yapmıştır. İnan; sultani çekirdeksiz üzüm çeşidinin kurutulmasında K₂CO₃ çözeltisinin püskürtme yöntemi ile uygulanmasının kuruma özelliklerine etkisi üzerinde çalışmalar yapmıştır [15].

Sarsanadia vd., soğan dilimlerinin kurutulmasını incelemek için parti tipi bir kurutucu geliştirerek deneysel olarak çalışma yapmışlardır. Çalışmada sistemlerinde kurutma havası sıcaklığı 50-80 °C arası dört farklı sıcaklıkta, hava hızını 0.25-1.0 m/s arası dört farklı hızda ve hava bağıl neminin % 10-20 arası üç farklı değeri için deneyler yapmışlardır. Non-lineer regresyon analizi için Arrhenius tipi regresyon analizini kullanmışlardır [16].

Sabanez ve Price, Prunus domestica bitkisinin kurutma eğrisini hareketli sınır difüzyon modeli ile incelemişlerdir. Filek’in ikinci kanununu geliştirdikleri modelin nümerik çözümü için kullanmışlardır. Ayrıca geliştirdikleri modeli deneysel kurutma verileriyle karşılaştırmışlar ve modelin deneysel sonuçlara göre yüksek sıcaklıklarda daha uyumlu olduğunu gözlemlemişlerdir. Ayrıca çalışmada hava akış hızının ve modeldeki hücre cidar (kalınlık) direncinin sonuçları etkilediği görülmüştür [17].

Sahin, Dincer vd., gıda ürünlerinin kurutulması üzerine analitik çalışmışlar yapmışlardır. Katı örneklerin nem transfer katsayısı ve nem difüzyonu gibi nem transfer parametreleri için basit bir grafik yöntemi geliştirmişlerdir. Yaptıkları deneylerden

gecikme faktörü ve kurutma katsayısı gibi verileri elde ettikten sonra, geliştirdikleri grafik metodu ile nem transfer parametrelerini hızlı ve verimli bir şekilde elde etmişlerdir. Kurutma yararını belirlemek için geliştirdikleri basit bir metot ile çeşitli ürünler için buldukları kurutma zamanları değerlerinin literatürdeki değerler ile uyum içinde olduğunu ve maksimum $\pm \% 10$ hata verdiğini tespit etmişlerdir [18].

Atlan ve Maskan, yaptıkları çalışmada klasik sıcak hava yöntemini kullanarak, mikrodalgayla ve sıcak hava birleşimiyle çubuk makarnaları üzerinde kurutma deneyleri yapmışlardır. Deneysel kurutma verilerine difüzyon modeli uygulayarak gıdaların kuruma oranlarını karakterize etmişlerdir [19].

Karim ve Hawlader gıdaların kurutulmasında matematiksel bir model geliştirmişlerdir. Geliştirdikleri model ile kurutma işleminin dinamik davranışlarını belirlemişler ve sayısal tekniklerin kütle transferi ve ısı transferi denklemlerini eş-zamanlı olarak çözmüşlerdir [20].

Bu tez çalışmasında farklı kurutma teknikleri yeni tasarımlarla geliştirilmiş ve bu tekniklerle hazırlanan düzeneklerde kurutma yapılmıştır. Bu teknikler etüvde manyetik alanda kurutma sistemi, güneş altında manyetik alanda kurutma sistemi, güneş altında elektrik alanda kurutma sistemi ve güneş altında ses ortamında kurutma sistemi olarak belirlenmiştir. Kurutulma işlemi esnasında mikotoksin denilen küfün oluşup oluşmadığı ya da miktarının Türk ve Dünya standartlarıyla kabul edilebilen değerlerin altına inip inmediği araştırılmıştır.

Daha önce bakteriler ve moleküller üzerine yapılan çalışmalarda manyetik alan, elektrik alan ve ses dalgalarının molekül ve bakteri yapısında değişiklikler meydana getirdiği literatürde tespit edilmiştir [21], [22]. Mohammed vd., yaptıkları çalışmada Doğu Cide Gölündeki suyun arıtılması için manyetik alanı kullanarak biyolojik bir teknik geliştirmişlerdir. Suya manyetik alan uygulayarak onu biyolojik olarak daha aktif hale getirmişlerdir. Durgun su örnekleri ile karıştırılmış su örneklerine 30 gün boyunca 130 μT , 260 μT ve 390 μT manyetik alan uygulamışlar ve sonuçta artan manyetik alan değeriyle her iki çeşit su örneğinin de temizlendiğini görmüşlerdir. Yaptıkları çalışmada artan manyetik alan değeri ile sudaki bakteri sayısının ve özellikle kurşun iyonlarının azaldığını görmüşlerdir. Çalışmada manyetik alanın sıvıların molekül yapılarında değişikliğe sebep olduğunu ayrıca hidrojen bağlarının uygulanan manyetik alanda

kırıldığını belirtmişlerdir [23]. Fojt vd., 60 dakika 50 Hz 10 mT manyetik alana maruz bırakılarak uyarılan bakterilerin morfolojisindeki değişimi incelemek için atomik kuvvet mikroskobu kullanmışlardır. Çalışmalarında bakteri çeşitlerine göre canlılık oranlarında değişim olduğunu görmüşlerdir. Çubuk tipi bakterilerin (*Escherichia coli*) küresel tipli (*Paracoccus denitrificans*) bakterilerle karşılaştırıldığında canlılığın iki kat daha azaldığı görülmüşlerdir [21]. Yine Fojt vd., yaptıkları başka bir çalışmada, düşük frekanslı elektromanyetik alanların bakterilerin biyolojik etkilerini incelemişlerdir. Çalışmada üç farklı bakteri tipi kullanılmıştır; *Escherichia coli*, *Leclercia adecarboxylata* ve *Staphylococcus aureus*. Manyetik alanı ($t < 30$ dk, $B_m = 10$ mT, $f = 50$ Hz) bakterilerdeki canlılığı ölçmek için kullanmışlardır. Manyetik alana maruz kalma süresi ve bakteri çeşidine göre bakterilerin canlılığındaki değişim ölçülmüş ve canlılığındaki en fazla düşüş *E. Coli* bakterisinde, en küçük düşüş *S. Aureus* bakterisinde görülmüştür [23]. Kohno vd., yaptıkları çalışmada, statik manyetik alanın biyolojik etkisi, üç bakteri türü üzerinde (*Streptococcus mutans*, *Staphylococcus aureus* ve *Escherichia coli*) ferrit mıknatıslar kullanılarak araştırılmıştır. Sonuçlar, anaerobik koşullar altında kültüre edildiği zaman, *S. Mutans* ve *S. Aureus* bakterilerinin sayılarında ve büyüme oranlarında azalma olduğu görülmüştür [24]. Güler ve Atalay yaptıkları çalışmada, elektromanyetik dalgaların insan organizmasında büyük ölçüde karışıklığa sebep olabileceğini, örneğin vücudun molekül ve atomlarının kendi aralarında kurdukları elektriksel dengeyi kaybedebileceğini, biyokimyasal faaliyetlerin etkilenebileceğini ve en önemlisi hücrenin ve dolayısıyla dokuların işleyişindeki elektriksel yapının bozulabileceğini belirtmişlerdir [25]. Arda yaptığı çalışmada, ses dalgalarının 20-1000 Kc. olanları bakteri hücrelerini parçalayabilecek nitelikte olduğunu tespit etmişler ve bu durumdan yararlanılarak, enzimatik çalışmalar ve bakterilerin içyapı karakterlerinin incelenmesinin mümkün olabileceğini belirtmiştir [26]. Ayrıca Mulet vd., yaptıkları çalışmada gıdaların içindeki su transferinin, gıdaların iç ve dış direncinden etkilendiğini ve sesin bu dirençleri etkilediğini belirtmişlerdir. Sesin, suyun bulunduğu ortamda ilerlerken onun üzerinde farklı etkiler yapan mekanik dalgalar olduğunu belirtmişlerdir. Daha önce soğan kurutulması gibi sıvı-gaz sistemlerinin dehidrasyonunda kullanıldığını, katı-sıvı sistemlerinde de, hipertonic çözeltilere daldırılmış gıdaların iyileştirilmesinde kullanıldığı belirtmişlerdir. Sesin sıvı içerisinde baloncukların büyümesi ve çöküşü şeklinde adlandırılan kavitasyona neden olduğunu, yüksek yoğunluklu sesin ısı transfer

işlemlerinde konvektif ısı transfer katsayısını artırabileceğini, gıdaların dondurulmasında donma oranını hızlandırabileceğini, et ve peynirin salamura edilmesi gibi kütle transferini arttıracaklarını belirtmişlerdir [27].

Bitki, toprak ve su kirliliği diğer ülkelerde olduğu gibi ülkemizde de gün geçtikçe büyüyen bir problem olmaya başlamıştır. Evsel ve sanayi atıklarındaki toksik metaller ise kirliliğe neden olan etkenlerin başında gelmektedir. Bitkilerinin maruz kaldığı ağır metal kirliliği gittikçe yayılmakta ve daha geniş alanları etkilemektedir [28], [29].

İnsanlar besinlerin tüketilmesi yoluyla alüminyum, arsenik, kadmiyum, kurşun, cıva, krom vb. ağır metallerin büyük kısmına maruz kalmaktadırlar. Bitkilerde bulunan ağır metallerin nicel değerleri kabul edilebilir değerlerin üzerinde bulunduğu zaman insan sağlığı bundan doğrudan etkilenmekte ve başta kanser olmak üzere birçok hastalığın ortaya çıkmasına neden olmaktadır [30].

Endüstriyel ve evsel atık sularının tarımsal toprakları etkilemesinin dışında, ağır metallerin yüksek oranda olduğu diğer kirlilik kaynakları; metal işletmeciliği, şehir ve trafik kaynakları, maden yataklarından boşalan atıklar, bilinçsiz veya fazla yapılan gübreleme ve pestisitler olarak sıralanabilir. Diğer önemli bir kirlilik kaynağı ise yerküredeki metal depozitolarıdır. Atık sular daha önce dünyada birçok yerde içerdikleri yüksek oranda nitrat ve diğer besleyici etkenlerden dolayı bitkiler için gübre olarak kullanılmıştır. Ancak son çeyrek yüzyılda bunun toksik kirliliğe neden olduğu fark edilmiştir. Atık suların bitkilerde yüksek oranda metal konsantrasyonuna sebep olduğu için atık suların kimyasal anlamda arıtılarak kullanılması önemli hale gelmiştir [31]. Ağır metal kirliliğine maruz kalan topraklarda yetiştirilen bitkilerdeki toksik metal seviyelerinin normal topraklarda yetiştirilen bitkilerden daha yüksek olduğu birçok çalışmada rapor edilmiştir [30], [31].

Ülkemiz, sanayide birçok alanda gelişerek dünyada önemli yerini almaya başlamıştır. Ancak sanayinin gelişmesi toprak ve hava kirliliğini ve bunlara bağlı olarak da gelişen birçok zararları beraberinde getirmektedir.

Bu çalışma kapsamında öncelikli olarak ülkemizde yetiştirilip kurutulan kuru gıdaların nitel ve nicel element tayinleri yapılmıştır. Çalışmamızda kuru gıdaların Al, B, Co, Cu, Hg, Se, Cr, Pb, Mn, Ni, Sr ve V kantitatif tayinleri ICP-MS cihazı ile ve 1 yıl önce aynı

şartlarda kurutulanan gıdaların P, S, Cl, K, Ca ve Sr tayinleri ise EDXRF cihazı ile yapılmıştır. Çalışmada kullanılan elementlerin seçiminde insan sağlığına olan etkileri göz önünde bulundurulmuştur.

Tez alışması kapsamında bu elementlerin tercih edilme sebepleri incelenirse;

Hücre enziminin fonksiyonunu yerine getirebilmesi için gerekli bir element olduğu için alışmamızda Mn (Mangan) kullanılmıştır [32]. Mangan günlük gereksinmeden fazla miktarda alındığında veya uzun süreli mangana maruz kalındığında yüksek düzeyde zehir etkisi gösterdiği için şiddetli kramplar ve farklı derecede halüsinasyonlarla kendini gösteren zehirlenmelere neden olmaktadır [33]. Manganın çok yüksek seviyelerde kullanılması sonucunda ortaya çıkan sendrom Manganizm olarak bilinmektedir ve Manganizm, Parkinson benzeri bir hastalıktır [34]. Cıva, günümüzde kullanımı yasaklanan elementler arasında yer almaktadır [35]. Bitkiler, hareketsiz hale geçen ve suda çözünmeyen cıva bileşiklerini bünyelerine almamaktadırlar [36]. Cıva, organik ve inorganik bileşiklerine göre, beyin ve böbreklere ağır tahribatlar verir, vücutta konsantrasyonunun artması ile kalp krizi meydana getirir, tansiyon, tende yaralar ve gözlerin zarar görmesine sebep olur [35]. Son yıllarda yapılan çalışmalarda, mikroorganizma ve bitkilerde bulunan bazı enzimlerin işlev görmesi için vanadyum gerekliliği saptanmıştır ve buna bağlı olarak daha yüksek canlı türlerinde vanadyumun temel olabileceği düşünülmektedir. Ayrıca günlük alımının normal diyet ile 6-20 mg olduğu tespit edilmiştir [37]. Gıdaların içerdiği stronsiyum konsantrasyonu, stronsiyum elementinin insan vücudundaki genel konsantrasyonunu etkilediği daha önce yapılan çalışmalarda rapor edilmiştir. İnsanlar stronsiyumu bünyelerine genellikle yeme ve içme yoluyla almaktadırlar. Bakır, canlılar için alınması zorunlu elementler arasında yer almaktadır. Yenilen gıdalar ve içilen sularla ise insan vücuduna da bulaşmaktadır. Yetişkinlerin, günde 2.0 mg bakır almaları gerekmektedir. Vücuda fazla miktarda alınması durumunda, mukoza iltihaplanması, damar hastalıkları, karaciğer ve böbrek hastalıkları ve depresyonla seyreden merkezi sinir sistemi irritasyonları görülebilmektedir [38]. Bitkilerin bakır içeriği genellikle 2-20 mg/kg (kuru ağırlık) arasında bulunmaktadır [39]. Krom elementi insan vücudu için önemli elementlerdendir, kandaki şekerin hücrelere aktarılmasını sağlamaktadır [40]. Krom elementi vücuda fazla miktarda alındığında, kanser, obezite, sinir sistemi bozukluğu,

damar sertliği ve krom zehirlenmesi gibi hastalıklara neden olmaktadır [35]. Selenyum hayvanlar ve insanlar için mutlak gerekli bir element olmasının yanında bazı bitkiler için de yararlı bir elementtir. Selenyumun fazla miktarda alınması bütün canlılar için toksik etkiye neden olmaktadır. Bitkilerin selenyum içerikleri genellikle 0.01-1 mg/kg kuru madde arasındadır [41], [42]. İnsanlığın kullandığı en eski elementlerden biri kurşundur [44]. Vücuda çok fazla miktarda alındığında ya da fazla miktarda kurşuna maruz kalındığında yüksek tansiyona, böbrek hastalıklarına ve zekâ geriliği gibi birçok hastalığa sebep olmaktadır [40]. Nikel, bazı hayvanlar ve insanlar için zorunlu iz elementler arasında görölmektedir. Bitkiler için düşük miktarının olumlu etkisinin olduğu kabul edilmektedir. Gıdalar aracılığıyla kişi başına günlük nikel alımı 0.3-0.5 mg olduğu rapor edilmiştir [43]. Kobalt, hayvanlar ve insanlar için mutlak gerekli bir elementtir ve özellikle B12 vitaminin ve bunun türevlerinin (kobalamitler) yapısında bulunmaktadır. Bitkilerdeki kobalt içeriği genellikle 0.02-0.5 mg/kg arasında bulunmaktadır ve bu değeri en yüksek baklagiller içermektedir [39]. Borun insan vücudundaki fonksiyonu tam olarak bilinmemektedir. Vücutta bor yokluğunda beyin fonksiyonları etkilenmekte, enerji değışiklikleri ve kalsiyum metabolizması zarar görmektedir. Borun günlük alım miktarı 1 mg/gün olduğu daha önce rapor edilmiştir [45], [46]. Alüminyumun günlük alım miktarı 3.0–17 mg/gün kadardır [47]. Aşırı alındığı takdirde beyin ve kemikte alüminyum birikmesine neden olmaktadır [48], [49]. Fosforun, kemik ve diş yapısının temelini oluşturmasının yanında kalp düzeni, böbrek fonksiyonları, kaslar, sinirler ve beyin için gerekli bir elementtir. Fosfor, hücrelerin büyümesine yardım eder, proteinlerin sentezlenmesi, enzimler ve hücrede enerji üretimi ile ilgili kimyasal olaylara katılır. Fosfor elementinin fazla alınması da az alınmasında insanlar için zararlıdır [53]. Kalsiyum insan vücudu açısından çok önemli bir elementtir. Özellikle kemik oluşumu ve diş sağlığı açısından çok önemli görevleri bulunmaktadır. İnsan vücudundaki kalsiyumun % 99'u kemiklerde ve dişlerde bulunmaktadır. Eksikliğinde, kemiklerin ve dişlerin zayıflaması sonucu raşitizm, kemik erimesi ve diş çürümesi gibi hastalıklara neden olmaktadır. Vücudun kükürt ihtiyacını karşılaması için alması gereken günlük miktarı ortalama 1000 mg kadardır. Kükürt, solunum sisteminin sağlıklı çalışmasına katkıda bulunmaktadır, vücudun oksijen dengesini korumakta, beyin fonksiyonlarının çalışmasını desteklemekte, saç, tırnak ve cilt sağlığı için gerekmekte, alerjik rahatsızlıklara karşı koruyucu görev üstlenmekte,

uyuz ve egzama gibi deri hastalıklarının tedavisinde kullanılmaktadır. Eksikliğinde fazlalığında insanlar için zararlı bir elementtir. Klor da diğer elementler gibi çok önemli elementler arasında bulunmaktadır. Eksikliğinde sindirim ve büyüme bozukluklarına neden olmaktadır. Kandaki iyon dengesini oluşturan anyonların yaklaşık üçte ikisini klorür anyonu oluşturmaktadır. Potasyum minerali, beslenmede hayati önemi olan bir mineral konumundadır. İnsanlar için günlük potasyum ihtiyacı 2000-3000 mg olduğu daha önceki çalışmalarda rapor edilmiştir.

Toplum sağlığı ve ülke ekonomisi göz önünde bulundurularak şekillendirilen bu tez çalışmasında insan sağlığını tehdit eden ve ekonomide katma değer kayıplarına neden olan mikotoksin ve aflatoksin problemleri ele alınmıştır. Bu problemin çözümü için öncelikli olarak mevcut kurutma teknikleri gözden geçirilerek yeni, ekonomik ve sürdürülebilir kurutma teknikleri üzerine prototip düzenekler hazırlanması hedeflenmiştir. Bu tez çalışmasında farklı kurutma teknikleri yeni tasarımlarla geliştirilmiş, bu tekniklerle hazırlanan düzeneklerde kurutma yapılmıştır. Bu teknikler etüvde manyetik alanda kurutma sistemi, güneş altında manyetik alanda kurutma sistemi, güneş altında elektrik alanda kurutma sistemi ve güneş altında ses ortamında kurutma sistemi olarak belirlenmiştir. Kurutma işlemi esnasında mikotoksin denilen küf zehirinin oluşup oluşmadığı ya da miktarlarının Türk ve Dünya standartlarının altına indirilip indirilmediği araştırılmış, kurutulan gıdaların nitel ve nicel element değerleri tayin edilmiştir. Daha sonra halkın alışlagelmiş teknikle kurutulan gıdalar ile bu tez çalışmasında geliştirilen teknikle kurutulan gıdalar arasında mikotoksin içerikleri bakımından karşılaştırma yapılmıştır.

Ayrıca tez çalışmamızda bir yıl önce aynı şartlar altında kurutulan gıdaların P, S, Cl, K, Ca ve Sr elementlerin nicel değerleri kullanılarak ZXCUM programı ile kuru gıdaların etkin elektron yoğunluğu değerleri hesaplanmıştır. Gıdaların etkin elektron yoğunluğunun hesaplanmasının önemine bakıldığında; Budwig yapmış olduğu çalışmada biyolojik sistemler içinde rezonans gösteren güneş elektronları tarafından güneş ışığının fotonlarının çekileceğini ve aktive edileceğini belirtmektedir [50]. Kenet Ford yapmış olduğu çalışmada güneş enerjisinin fotonları ile elektron alışverişinin temel işlevinin oldukça yoğun olduğunu ve bunun fiziksel olarak doğrulanabileceğini iddia etmektedir [51]. Bu nedenle gıdaların etkin elektron yoğunluğu değerlerini tespit etmek çok

önemelidir. Literatürde standart (fibroglangular ve amipse) ve neoplastik (iyi huylu ve kötü huylu) meme dokularının etkin elektron yoğunluğu değerleri Compton saçılması kullanılarak hesaplanmış ve standart dokuda etkin elektron yoğunluğu değerleri en düşükken neoplastik dokuda en yüksek seviyede bulunmuştur. Bu çalışmada doku örnekleri ile etkin elektron yoğunluğu arasında bir korelasyon olduğu anlaşılmaktadır [52].

Bu tez çalışmasında etkin elektron yoğunluğunun hesaplanması için P, S, Cl, K, Ca ve Sr elementlerinin konsantrasyonları yüzde yüze normalize edilerek toplamı kullanılmıştır. Etkin elektron yoğunluğunun hesaplanmasının ardından gıdalar ve içerdikleri Ca ve K konsantrasyon değerleri ile etkin elektron yoğunluğu arasında fiziksel karşılaştırma yapılmıştır. Kuru gıdalar P, S, Cl, K, Ca ve Sr elementleri dışında birçok elemente sahiptir ancak etkin elektron yoğunluğu hesaplaması için gıda içerisinde diğer birçok elemente göre fazla miktarda bulunması sebebiyle bu elementleri seçilmiştir. K ve Ca elementlerinin gıdalarda en fazla bulunan elementler olması nedeniyle etkin elektron yoğunluğu ile K ve Ca elementlerinin konsantrasyonları arasında karşılaştırma yapılmıştır [53]. Bu bağlamda literatür bilgileri incelendiğinde; NG vd., yaptıkları çalışmada nötron aktivasyon analizi (NAA) ile içinde 46 dişi insan göğüs tümörlerinden gelen kötü ve normal dokular üzerinde element konsantrasyonları karşılaştırmış ve birçok elementle beraber Ca ve K elementlerinin tümörlü dokuda normal dokuya göre yüksek konsantrasyona sahip olduğunu tespit etmişlerdir [53]. Garg vd., yaptıkları çalışmada aletsel ve radyokimyasal nötron aktivasyon analizi ile 6 hastanın normal ve kanserli göğüs dokularında, 20 elementin karşılaştırmalarını yapmışlardır. Sonuç olarak yine birkaç element ile K element değerlerinin kanserli dokuda normal dokuya göre çok daha fazla olduğunu ve birçok elementin vücudun enzimatik aktivitesini değiştirdiğini ve tümör büyümesini hızlandığını tespit etmişlerdir [54], [55].

Bu tez çalışmasında, literatürde şu ana kadar üzerinde çalışılmayan, kuru gıdaların kalitatif ve kantitatif analiz değerleri ile etkin elektron yoğunluğu arasında korelasyon kurulmaya çalışılmıştır. Tez çalışmasında ülkemize katma değer ve döviz girdisi bakımından en büyük kalemi oluşturan ve içerdiği mikotoksin yüzünden spekülasyonlara neden olabilen fındık, üzüm, kırmızıbiber ve incir kuru gıdaları matriks olarak seçilmiştir.

1.2 Tezin Amacı

İnsan sağlığı kuru gıdalarda bulunan mikotoksin zehirinin tehdidi altındadır. Mikotoksin sorunu gıdalarda özellikle hasat sonrasında, kurutulma sırasında başlamakta ve gelişmektedir. Hasat sonrasında yapılan yanlış kurutma stratejileri gıdalarda küf zehirlerini meydana getirmektedir. Gıdalar güneş altında kurutuluyorken, toz, nem, toprak, yağmur, böcek ısırığı gibi birçok olumsuz etkiye maruz kalmaktadırlar. Maruz kaldıkları bu olumsuz etkiler gıdaların ürün kalitesini de olumsuz yönde etkilemekte ve mikotoksin grubundaki kanserojen küflerin oluşumuna olanak sağlamaktadır.

Kuru gıdalarda oluşan bu zehirin önlenmesi ya da miktarlarının Türk ve Dünya standartlarının altına indirilmesi için ilk olarak kurutma tekniğine değinilmesi gerekmektedir. Gıdalar tozdan, yağmurdan, toprak dolayısıyla meydana gelen olumsuz etkilerden, böceklerden, dengesiz ve yüksek nemden uzaklaştırılarak daha sıhhi ortamda kurutulmalıdır. Kurutma işlemlerinde güneş enerjisinin kullanılacağı durumda ise küf oluşumunu engelleyecek yeni yöntemler, teknikler ve kurutma sistemleri geliştirilmelidir.

Bu tez çalışmasında kuru gıdalarda oluşan bu mikotoksinlerin oluşumunun engellenmesi ya da miktarlarının Türk ve Dünya standartlarının altına indirilmesi için farklı kurutma teknikleri geliştirilmiştir. Dört ayrı teknikle kuru gıdalarda aflatoksin oluşumunun kurutma tekniğinden nasıl etkilendiği, oluşumunun yavaşlayıp yavaşlamadığı ve miktarında bir azalma olup olmadığı araştırılmıştır. Tekniklerden biri kapalı ortamda diğer üç tanesi ise güneş altında farklı sistemlerde kurutma olarak tasarlanmıştır. Tekniklerde manyetik alan, elektrik alan ve ses dalgaları oluşturularak çeşitli mikotoksinlerin oluşum miktarının incelenmesi amaçlanmıştır. Ayrıca çalışmada Kruskal-Wallis H Testi ile yaş gıdaların hangi teknikle daha hızlı kuruduğu ve Ki-Kare Bağımsızlık Testi ile de hangi kurutma tekniğinin gıdalardaki mikotoksin oluşumunun engellenmesi ya da miktarlarının Türk ve Dünya standartlarının altına indirilmesi konusunda daha verimli bir teknik olduğu ile ilgili istatistiksel analiz yapılması hedeflenmiştir.

Bu tez çalışması kapsamında ülkemizde kurutulan ve ihracatı yapılan kuru gıdaların Al, B, Cu, Pb, Mn, Hg, Ni, Se, V, Co, Cr, P, S, Cl, K, Ca and Sr elementlerinin konsantrasyon değerlerinin tespit edilmesi, ZXCOM programı ile kuru gıdaların etkin elektron

yoğunluğu (N_{eff}) değerlerinin hesaplanması ve bu değerler ile kuru gıdaların Ca ve K elementlerinin nicel miktarları arasında bir korelasyon olup olmadığının tespit edilmesi amaçlanmıştır.

1.3 Hipotez

Kuru gıdalarda aflatoksin oluşumunu yavaşlatmak için iki yol vardır; birincisi; gıdayı toz, kir, yağmur, böcek, toprak kirliliği gibi etkenlerden uzaklaştırılarak yeni kapalı ve sıhhi ortam oluşturmak gerekir. İkincisi; açık alanda kurutma yapılacaksa oluşan zararlıların oluşumunu engellemek, mikotoksin küf moleküllerinin oluşumunu engellemek ya da yavaşlatmak gerekmektedir. Bu tez çalışmasında etüvde manyetik alan sistemiyle kurutma, güneş altında manyetik alan sistemiyle kurutma, güneş altında elektrik alan sistemiyle kurutma ve güneş altında ses dalgalarıyla kurutma teknikleri ve bu tekniklerle kalıcı bir sistem tasarımı için prototip düzenekler hazırlanmıştır. Bu düzeneklerle kuru gıdalarda mikotoksin oluşumu engellenmesi ya da uluslararası standartların kabul ettiği makul bir düzeye getirilmesi hedeflenmiştir.

Gıdaların kurutulma süresinin çok uzun olması neticesinde gıdalar çevre zararlılarına çok fazla maruz kalmaktadırlar. Kapalı sistem ve dengeli/homojen bir sıcaklık oluşturmak adına etüv ile gıdaların 8-10 gün yerine 1-2 günde kurumasına imkân sağlanacaktır.

Ayrıca bu tez çalışması ile kuru gıdaların Al, B, Cu, Pb, Mn, Hg, Ni, Se, V, Co Cr, P, S, Cl, K, Ca ve Sr element değerlerinin nicel tayini yapılarak ZXCUM programı ile gıdaların etkin elektron yoğunluğu (N_{eff}) değerleri hesaplanmıştır. Ayrıca gıdaların içerdikleri Ca ve K element konsantrasyonları arasında korelasyon kurulup karşılaştırılma yapılarak aradaki farklılıklar incelenmiştir.

BÖLÜM 2

GENEL BİLGİLER

2.1 Mikotoksinler

Mikotoksinler, çeşitli patojenik mantar türleri tarafından sentezlenen, vücuda alındıklarında latent, akut ve kronik karakterde infeksiyasyonlara neden olan toksin metabolitlerdir. *Aspergillus*, *Penicillium*, *Fusarium*, *Alternaria* başta olmak üzere bazı mantarların belirli nem ve ısı koşullarında oluşturdukları fungal metabolitlerdir. Günlük yaşantımızda hemen her çeşit gıda maddesinde üreyebildiği bilinen mikotoksinler, son yıllarda üzerinde önemle durulan bir araştırma konusu haline gelmiştir. Küfler uygun koşullarda ham ve işlenmiş materyalde üreyip çoğalmakta, gıdaların kalite ve kantitesini değiştirip bozulmasına sebep olmakta ve insan sağlığı için az veya çok zararlı toksin maddeler oluşturmaktadırlar [56].

Mikotoksinlerin kimyasal yapıları incelendiğinde çoğunun aromatik yapıda olduğu, yani bazı doymamış halkalı bileşikler, konjüge durumda elektronik bir yapı içerirler ve kimyasal ve termodinamik benzer özellikler gösterirler. Mikotoksinlerin daha az bir kısmının da alifatik bileşiklerden oluştuğu yani molekül yapılarında çeşitli atomların birbirlerine kovalent bağlanarak oluşmuş düz veya dallanmış zincir şeklinde iskelet içeren organik bileşikler ve bunların türevlerinin bulunduğu görülür. Genellikle kendilerinin sentezlendikleri toksinlerden olumsuz etkilenmezler. Bakteriyel toksinlerin belirlenmesinde monoklonal antikorlara gereksinim duyulmaktayken, mikotoksinler bakteri toksinlerinin aksine küçük moleküllu bileşikler olduğu için bunların immünolojik yöntemlerle belirlenmesinde poliklonal antikorlar yeterli olmaktadır [55].

Funguslar (küfler) geniş bir grup olup bunları halkımız; mayalar, pas hastalığına neden olan organizmalar, bitkilerde çürümelere neden olan ve insan/hayvanlarda hastalık yapan etmenler olarak bilmektedirler. Hatta insanlarca gıda olarak tüketilen, yemeklik mantarların da aynı gruptan olduğu pek bilinmemektedir. Bu küfler bitki, hayvan ve insanlarda birçok hastalığa neden olmasının yanında her yıl tarımsal ürünlerin büyük bir çoğunluğunu da kayba uğratmaktadırlar. Küfler üzerinde geliştikleri ürünlerde belirli koşullarda toksinler oluşturmaktadırlar. Mikotoksinler, küfler tarafından üretilen sekonder metabolitlerdir ve bitki, insan ve hayvanlarda doğal olmayan ve zararlı olan biyolojik değişmelere neden olmaktadır. En sık karşılaşılan mikotoksinler aflatoksin, okratoksin, trikotesen, zearalenon, patulin ve fumonisin olarak sıralanabilmektedir [56].

Çizelge 2.1 Gıda ve yemlerde görülen başlıca mikotoksin üreten cinsler, ürettikleri mikotoksinler ve görülen başlıca mikotoksin üreten cinsler ve ürettikleri mikotoksinler [56]

Aspergillus Toksinleri	Penicillium Toksinleri	Fusarium Toksinleri	Alternaria Toksinleri
Aflatoksinler	Sitrinin	Zearalenon (F-2 toksin)	Alternariol
AFB ₁	Okratoksin A	Trikotesenler	Alternariolmono-metil-eter
AFB ₂	Sitreoviridin	Deoksinivalenon	Altartoksin
AFG ₁	Rubratoksin A	Nivalenon	Tenuazonikasit
AFG ₂	Rubratoksin B	Diasetoksisirpenol	
AFM ₁	Patulin	T-2toksin	AFM ₁
AFM ₂	Penisilikasit	HT-2 toksin	AFM ₂
AFB _{2a}	P-R (Pen. requeforti) toksin	Tremortin	AFB _{2a}
AFG _{2a}	Luteosikrin	Fusarin-C	AFG _{2a}

Çizelge 2.1 Gıda ve yemlerde görülen başlıca mikotoksin üreten cinsler, ürettikleri mikotoksinler ve görülen başlıca mikotoksin üreten cinsler ve ürettikleri mikotoksinler [56] (devamı)

Aspergillus Toksinleri	Penicillium Toksinleri	Fusarium Toksinleri
AFB ₃	İzlanditoksin	Fumonisin B ₁
Aspertoksin	Ksantolisin-X	Moniliformin
Sitrinin	Siklopiazonikasit	
Sterigmatosistin	Sitromisetin	
Okratoksin A	Rugulosin	
Patulin	Ksantomegnin	
Penisilikasit	Rugulovasin A	
	Rugulovasin B	
	Verruklotoksin	
	Emodin	

2.1.1 Mikotoksin Oluşumunu Etkileyen Faktörler

Mikotoksin oluşumunu etkileyen faktörlerin başında çevresel faktörler gelmektedir. Tarım ürünlerinin içerdiği nem atmosfer bağıl neminden etkilenmektedir. Bunun sonucunda sıcaklıkla birlikte bağıl nem fungus sporlarının çimlenmesine ve misellerin gelişmesine neden olup toksin oluşumunu güçlendirmektedir. Gıdanın çeşidi, kimyasal kompozisyonu, ürünün yetiştirildiği klima zone, ürünün uygunluk durumu, hasat süreci, depolama süreci bulaşan küflerin spektrumuna etki eden diğer faktörler arasındadır. Gıdalarda toksin sentezlenmesinde; ürünün nem içeriği, sıcaklık, işleme ve depolamada havanın bağıl nemi, atmosferik oksijen, diğer modifiye atmosfer gazları, ışık, süre ve pH etkili olmaktadır. Gıdanın gözle görülür şekilde küflenmesi mikotoksinin direkt kontaminasyonuna neden olmakta ve gıda partilerinin çok az bir kısmında başlayan küflenme özellikle kurutma ve depolamada mikotoksin riskini arttırmaktadır. Yerfıstığı, fındık v.b. ürünlerde toksin bulaşması hasat edilen ürünlerin özellikle kurutulması

aşamasında başlamaktadır. Kırılan, hasar gören fındık, fıstık kabukları küf misellerinin iç taneye geçişmesine ve mikotoksin oluşturmaya neden olmaktadır.

Çizelge 2.2 Önemli mikotoksinler, mikotoksin üreticileri, etkileri ve bulundukları ürünler [56]

Mikotoksin	Toksini üreten fungus türleri	Memeli hayvanlara etkileri	Bulunduğu ürünler
Aflatoksin	Asp. Flavus Asp. Prasiticus	Hepatotoksik, kansorejen, teratojen (AFB ₁)	Yer fıstığı, fındık vb. yem, süt, peynir
Bisoklamikisit	Byssoschlamys fulva (paecilomyces variotii)	Kanama	Meyve suları
Sitrinin	Pen. Citrinum, Asp. terreus	Nefrotoksik, nörotoksik	Pirinç, arpa ve unları, fasulye
Sporidesmin	Pithomyces chartarum	Hepatotoksik, dermatoksik	Dereotu
Sterigmatosistin	Bipolaris species, Eur. amstelodamii	kansorejen	Buğday yer fıstığı
Penisilikasit	Pen. Martensii, Pen. Viridicatum, Pen. aurantiogriseum, Asp. alutaceus	Hepatotoksik, nefrotoksik, teratojen	Pirinç, pirinç unu
Rubratoksin	Pen. Rubrum, Pen. purpurogenum	Hepatotoksik, teratojen	Tahıllar
Psoralen	Sclerotinia sclertiorum	Dermatoksik, mutajen, nekroz oluşumu	Sebze (şekersiz)
Luteosikrin	Pen. islandicum	Hepatotoksik, kansorejen	Pirinç, yem
Maltorisin	Asp. oryzae	Hepatotoksik,	Malt embriyosu
Trikotesenler (diasetoksisirpenol, T-2 toksin, nivalenol)	Fusarium sporotrichioides, Fus. Graminearum, Myrothecium roridum, Trichoderma viride, Trichothecium roseum	Alimentary toxic aleukia (ATA), düşük dozlarda kusma, lükopeni, deri nekrozları	Tahıllar, fasulye, meyve ve sebzeler

Çizelge 2.2 Önemli mikotoksinler, mikotoksin üreticileri, etkileri ve bulundukları ürünler [56](devamı)

Mikotoksin	Toksini üreten fungus türleri	Memeli hayvanlara etkileri	Bulunduğu ürünler
Zearalenon (F-2 toksin)	Fusarium graminearum, Fus. Culmorum, Fus. equiseti	Östrojen benzeri etki	Mısır, buğday, fasulye, pirinç, yem
Siklopiazonikasit	Pen. Aurantiogriseum (Pen. Cyclopium), Pen.	Hepatotoksik, kansorejen	Un, fasulye, yem, et ürünleri
İzlanditoksin	Pen. islandicum	Hepatotoksik,	Pirinç
Okratoksin	Asp. ochraceus Asp. alutaceus Pen. Verrucosum (Pen. Viridicatum), Pen. Aurantiogriseum (Pen. Cyclopium)	Hepatotoksik, nefrotoksik, teratojen, immunosupresif	Tahıllar, sebzeler, domuz eti, balık ürünleri, malt
Patulin	Pen. Expansum, Pen. Patulum, Asp. Clavatus, Asp. Giganteus, Byssoschlamys nivea	Nörotoksik, hücreye toksik	Meyveler, meyve suları, malt embriyosu

2.1.2 Mikotoksin Oluşumuna Bağlı Nem veya Su Aktivitesinin Etkisi

Küflerin gıda maddelerinde gelişip çoğalabilmeleri ve toksin oluşturmaları atmosferin bağıl nem oranı arttıkça kolaylaşmaktadır. Su aktivitesi mikroorganizmaların yarıyışlı gıda içerisinde bağıl olamayan suyu ifade etmektedir ve gıdanın mikrobiyel stabilitesine ilişkin bilgi verir. Atmosferin bağıl nemi arttıkça gıda üzerindeki su buhar basıncıda buna bağıl olarak artmakta ve su aktivitesi değeri yükselmektedir [56].

Küfler bakterilere oranla düşük bağıl nemde oluşup gelişmektedirler. Küflerin maksimum gelişimleri için su aktivitesi: 0.97-0.99 dur. Ancak su aktivitesi: 0.80-0.85 değerlerinde de rahatlıkla gelişebilmektedirler.

Asp. Flavus ve Asp. Parasiticus'un kurutulmuş tahıllarda gelişebilmeleri için nem içeriğinin % 13.2-14.0 olması, uzun süre depolanması sırasında depoda bağıl nemin artması ve tane nem içeriğinin % 17-19'a kadar yükselmesi gerekmektedir. Buna bağıl

olarak da gıda üzerinde aflatoksin ve diğer mikotoksin üreticilerine ortam hazırlarlar [56].

2.1.3 Sıcaklığın Etkisi

Küfler çoğunlukla geniş sıcaklık aralıklarında gelişmektedirler. Mikotoksinlerin yüksek düzeyde sentezlenmeleri ise küflerin maksimum gelişme sıcaklıklarında veya biraz daha altında gerçekleşmektedir. Aflatoksin üreten küfler minimum 6-8 °C aralığında maksimum 50-60 °C aralığında üreyebilirler ve toksin oluşumu için minimum 10-13 °C ve maksimum 42 °C sıcaklık isterler. Küflerin optimum gelişmeleri 35-38 °C aralığında olmasına rağmen maksimum toksin konsantrasyonuna 25-30 °C aralığında ulaşmaktadırlar. *Penicillium* ve *Fusarium*’ lar ≤ 5 °C gibi düşük sıcaklıklarda gelişebilmektedirler. Ancak *Aspergillus* türleri bu sıcaklıklarda üreyememekte ve toksin oluşturamamaktadır. İçlerinden sadece *Asp. Ochraceus* diğer *Aspergillus* türlerine oranla daha düşük sıcaklık derecelerinde okratoksin A (OTA) sentezleyebilmektedir [56]. Üzerinde çalıştığımız gıdalar halk tarafından güneş altında ve sergilerde ortalama 35-38 °C aralığında kurutulmaktadır. Bu sıcaklık ise aflatoksinlerin hatta mikotoksinlerin oluşumu için en uygun sıcaklıktır. Kullandığımız sistemlerden etüvde manyetik alan sistemi 60-70 °C’ de çalıştırılmaktadır. Bu sıcaklık ise aflatoksinlerin hatta mikotoksinlerin üreyemedikleri bir sıcaklıktır. Bu nedenle bu teknik bu noktada özellikle sıcaklık dolayısıyla avantajlıdır. Kullandığımız diğer tekniklerde ise halk ile aynı sıcaklıkta çalışılmaktadır. Ancak bu tekniklerde kullanılan manyetik alan, elektrik alan ve ses dalgaları mikotoksinlerin oluşumunu engelleyecek ya da miktarlarını Türk ve Dünya standartlarının altına indirecektir.

2.1.4 Diğer Faktörlerin etkisi

Mikotoksin oluşumuna pH değerinin, atmosferdeki oksijenin, ışığın ve CO₂’ nin etkileri daha önce yapılan çalışmalarda raporlanmakta ve bu araştırmalar özellikle aflatoksin ve patulin üzerine yoğunlaşmaktadır. Funguslar pH 1.5-8.5 arasında gelişebilmelerine karşın, aflatoksin üreticileri pH 2.5-6.0 arasında toksin oluşturmaktadırlar [56].

2.1.5 Gıdaların Mikotoksinlerle Kontaminasyon Yolları

Mikotoksin gıdalara çeşitli yollarla bulaşmaktadır. Bitkisel ürünlerden tahıllarda, baklagillerde fındıkta, yer fıstığında, cevizde, antep fıstığında, bedemde, ayçiçeği tohumunda, meyvelerde ve baharatlarda mikotoksin bulaşması direkt yolla ve önemli düzeyde meydana gelmektedir. Bitkisel ürünlerde mikotoksin bulaşması tarlada olgunlaşma evresinden başlar, hasat, kurutma aşaması ve çoğunluklu olarak da depolama evresinde oluşmaktadır [56].

Gıdaların mikotoksinlerle indirekt kontaminasyonu, mikotoksinle kontamine olmuş ham maddelerin ve ya katkı maddelerinin gıda üretiminde kullanılmasıyla meydana gelmektedir. Gıdaların mikotoksinlerle kontaminasyonlarında “carry over” olarak adlandırılan başka bir yol daha bulunmaktadır. Çiftlik hayvanları mikotoksin oluşmuş yemlerle beslendikleri zaman toksinleri metabolize ederler ve mikotoksinin büyük kısmını idrar ve dışkı yoluyla atarlar. Mikotoksin içeren gıdaların süt ineklerine yedirilmesinden sonra aflatoksin B₁ (AFB₁) ve aflatoksin B₂ (AFB₂), aflatoksin M₁ (AFM₁) ve aflatoksin M₂ (AFM₂)’ ye dönüşerek kalıntı olarak sütte ortaya çıkmaktadırlar [56].

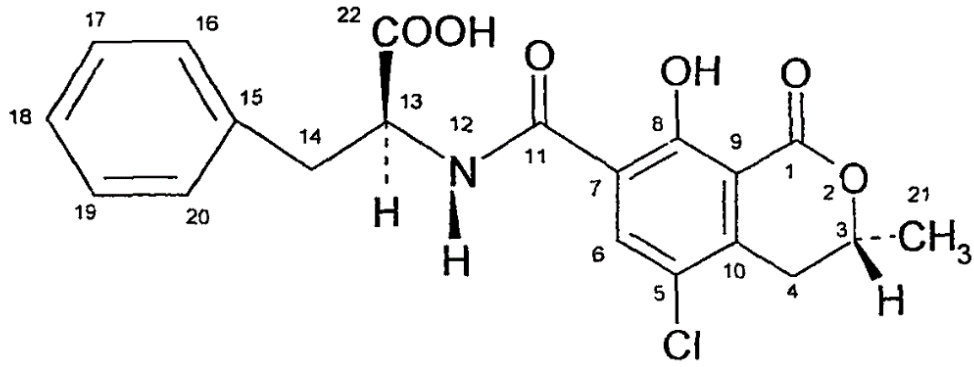
2.1.6 Önemli Mikotoksinler

Okratoksin A

Okratoksinler 1960’ lı yılların ortalarında Güney Afrika’ da küflerin oluşturduğu yeni toksik metabolitlerin belirlenmesi için yapılan bir araştırmalarda ortaya çıkan, mikotoksinlerin bir alt koludur.

Okratoksin A’nın en bilinen üreticisi *A. Ochraceus*’ tur. Bununla birlikte *A. Melleus*, *A. Sulphureus*, *Penicillium viridicatum*, *P. Aurantigriseum*, *P. Frequestans*, *P. Nidulans*, *P. Expansum* ve *P. Verrucosum* türleri tarafından da üretilmektedir.

Okratoksinin tanımlanmış dokuz çeşidi bulunmaktadır ve bunlardan sadece okratoksin A’nın toksik özellik gösterdiği tespit edilmiştir. Okratoksin A (OTA) kararlı bir bileşiktir ve saf halde renksiz ve kristal bir yapıdadır. Polar organik çözücülerde yüksek oranda çözüldüğü daha önce yapılan çalışmalarda bildirilmiştir. Okratoksin A’ nın kimyasal yapısı aşağıdaki şekilde gösterilmiştir [57].



Şekil 2.1 Okratoksin A kimyasal yapısı

Depolanmış tohumlarda, çürüyen bitkilerde ve tahıllarda okratoksin üreten küfler yaygındır. Genel olarak mısır, yulaf, arpa, buğday, çavdar, fasulye, yer fıstığı, pamuk tohumu, turuncgiller, tütün ve kahvede bulunduğu tespit edilmiştir [59].

Aspergillus ochraceus en önemli okratoksin üreticisidir ve 8-37 °C sıcaklık aralığında gelişmektedirler. Maksimum gelişme sıcaklığı ise 24 ile 37 °C arasında olup 12-37 °C arasında üretilirler. *A. Ochraceus* pH'nın 3-10 arasındaki değerlerinde en iyi gelişmektedir.

A. ochraceus'un gelişimi için minimum pH değeri 2.2, en uygun su aktivitesi değeri 0.95-0.99 olmasına rağmen, 0.77 gibi düşük su aktivitesinde de gelişebilmektedir.

Okratoksin A'nın nefrotoksik ve teratojenik özellikleri bulunmaktadır. Okratoksin A için gıda için 1-50 ppb ve hayvan yemleri için 100-1000 ppb aralığında ülke ve ürüne göre değişen tolerans düzeyleri tespit edilmiştir [57].

Fumonisin

Günümüzde 350 fungus türünün 300' den fazla mikotoksin ürettiği tespit edilmiştir. Mikotoksini oluşturan funguslardan; *Aspergillus*, *Penicillium*, *Fusarium* cinsleri içerisinde yer almaktadır. Son yıllarda *Fusarium moniliforme* tarafından üretilen yeni bir mikotoksin grubu olan fumonisinlerin atlardaki dramatik etkileri ve insan hastalıklarındaki rollerinin aflatoksin zararının doksan kat fazlasına eşdeğer olduğunun bildirilmesiyle bilim dünyası alarma geçmiştir. Fumonisinler toksik ve kanserojen etkilidirler ve insan sağlığı açısından potansiyel risk taşımaktadırlar [58].

Fumonisinler içerisinde üretilen en büyük bileşik fumonisin B1' dir ve toksikolojik çalışmalar fumonisin B1' e odaklanmıştır. Fumonisin B1' in atlarda damar içine verilmesi sonucunda neurotoksik bir hastalık olan leukoencephalomalacia görülmüş, domuzlarda pülminar ödemler gözlenmiş, farelerde fumonisin B1' in 50 µg/g dozda verilmesiyle hepatotoksik ve kanserojenik etki gözlenmiştir [58].

Trikotesenler

Trikotesenler Fusarium, Stachybotry, Trichothecium, Kerticimosporium, Cephalosporium ve Cylindrocarpus mantarlarından oluşan mikotoksin çeşididirler. Bu funguslarda belirli sıcaklık verem ortamında gelişirler ve seskiterpen yapısında kapalı bileşikler içeren geniş bir grupturlar [59].

T-2 ve HT-2 toksinler, diasetoksiskirperol (DAS), deoksinivalenol (DON), nivalenol (NIV) bu grupta yer alan en önemli mikotoksin türlerindendirler. Toksikite sıralamaları ise T-2 toksin > DAS > DON > NIV şeklinde olduğu daha önce tespit edilmiştir. Deoksinivalenol (DON) gıda ürünlerinde en sık rastlanan mikotoksin türüdür.

T-2 toksin, en yüksek toksisiteye sahip, A tipi trikotesen türüdür. Bu türün mikotoksinlerin kemik iliği hücrelerinde belirgin azalmaya sebep olduğu, protein ve DNA sentezini inhibe ederek apoptozu indüklediği tespit edilmiştir [59].

Bu tez çalışmasında Alotoksin B1 ve B2, Aflatoksin G1 ve G2, fumonisin B1 ve B2, T-2, DON, HT-2, ZON, STE ve T-2, DON, HT-2, ZON, STE mikotoksinleri üzerine çalışılmıştır. Çünkü Alotoksin B1 ve B2, Aflatoksin G1 ve G2 mikotoksinleri özellikle karaciğer olmak üzere vücudun birçok organları için yüksek kanserojen maddedir ve son zamanlarda gıdalarda sıkça rastlanmaktadır. Fumonisin B1 ve B2 insan sağlığı açısından, hala üzerinde araştırmalar yapılan, potansiyel risk taşımaktadır. T-2, DON, HT-2, ZON, STE skibotrikoz ve akakabi byo gibi birçok ölümcül hastalığa neden olmakta, yüksek toksin madde grubunda bulunmakta ve gıda maddelerinde son zamanlarda sıklıkla gözlenmektedir.

2.2 Aflatoksin

Aflatoksinler üzerinde en çok çalışılan ve insan sağlığına direkt etkisi bilinen mikotoksinlerdir [60]. Aflatoksin genellikle Aspergillus parasiticus ve Aspergillus flavus türlerine ait küf mantarları tarafından meydana getirilen bir grup toksik küf

metabolitdirler [61]. Aflatoksine *Aspergillus*'un ilk harfi olan (A) harfi, flavusunda ilk üç harfi olan (fla) harfleri alınarak Afla, sonuna da toksin kelimesi ilave edilerek "Aflatoksin" adı verilmiştir [60]. Aflatoksinler mikrobiyoloji, biyokimya, kimya, tıp, veterinerlik, gıda, tarım, farmakoloji, genetik gibi birçok bilim dalında sayısız araştırmacıya çalışma olanağı yaratmıştır. Aflatoksinler yol açtıkları ekonomik kayıplar ve gerek hayvan gerekse insan sağlığı üzerindeki önemli etkileri nedeni ile ayrıca dikkat çekmektedir [60].

Aflatoksinlerin varlıkları 1960 da İngiltere'nin güneyindeki bazı çiftliklerde yüzbinlerce hindinin toplu halde ölmesi üzerine analiz edilen ithal hayvan yemlerinde tespit edilmiştir. Özellikle tropik koşullarda, *A.flavus* ve *A.parasiticus*'un toksijenik ırkları asırlardan beri toksik etki oluşturmaktaydı. Bu koşullarda yaşayan hayvanlar ya aflatoksikoza karşı bir dayanıklılığa sahip olmakta ve mantarla en az bulaşık yemleri tükettiği için yaşamakta ya da ölmekteydi. Aflatoksinler bazı hayvanlara akut toksik etki yapmaktadır ve karaciğerde tahribata yol açtığı 1961 yılında ortaya konulmakta, 1963'te karaciğer kanserlerine yol açtığının bildirilmektedir. Bu etkileri aflatoksinlere olan ilginin daha da artmasına neden olmuştur [61], [62]. Bilinen aflatoksin tipleri aşağıdaki çizelgede verilmektedir [63].

Çizelge 2.3 Aflatoksin çeşitleri [64]

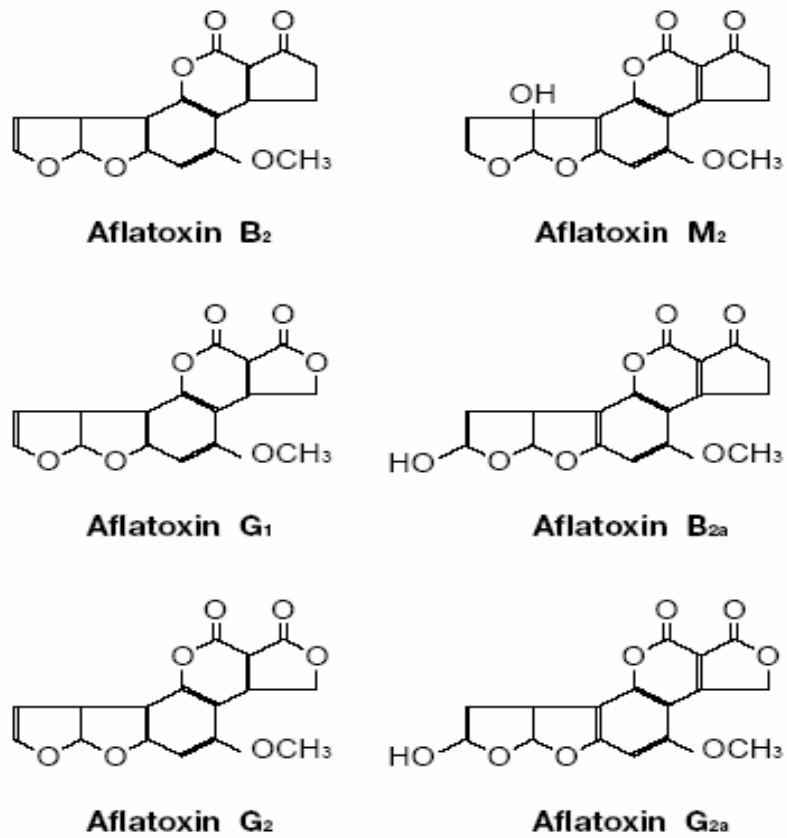
Aflatoksin B1, B2, G1, G2
Aflatoksin B2a, G2a
Aflatoksin M1, M2
Aflatoksin GM1, GM2
AflatoksinM2a, Gm2a
Aflatoksin B3 (parasiticol)
Aflatoxicol
Aflatoksin P1
Aflatoksin Q1

Aflatoksinlerin fiziksel ve kimyasal özellikleri aşağıdaki çizelgede gösterilmektedir [62].

Çizelge 2.4 Aflatoksinlerin fiziksel ve kimyasal özellikleri

Aflatoksin	Molekül Formülü	Molekül Ağırlığı (g/mol)	Erime Noktası (°C)	360 nm UV. abs.	Yaklaşık R _f Değeri
B₁	C ₁₇ H ₁₂ O ₆	312	268-269	21.800	0.56
B₂	C ₁₇ H ₁₄ O ₆	314	286-289	24.000	0.53
G₁	C ₁₇ H ₁₂ O ₇	328	244-246	17.700	0.48
G₂	C ₁₇ H ₁₄ O ₇	330	237-240	17.100	0.46
M ₁	C ₁₇ H ₁₂ O ₇	328	299	21.250	0.34
M ₂	C ₁₇ H ₁₄ O ₇	330	293	22.900	0.23

Aflatoksin bileşiklerinin yapıları aşağıdaki şekilde gösterilmektedir [63].



Şekil 2.2 Aflatoksin B₂, M₂, G₁, B_{2a}, G₂ ve G_{2a} nın kimyasal yapısı

Aflatoksinin, yapılan kromatografik araştırmalardan önce, dört bileşenden meydana geldiği bildirilmiştir. UV ışığı altında ikisinin mavi flüoresan verdiği, diğer ikisinin de yeşil flüoresan verdiği tespit edilmiştir. Renklerine göre mavi flüoresan verenlere mavi “Blue” kelimesinin ilk harfi alınarak Aflatoksin B1 ve Aflatoksin B2, yeşil flüoresan verenlere de “Green” kelimesinin ilk harfi alınarak Aflatoksin G1 ve Aflatoksin G2 adları verilmiştir. Bunlardan başka hayvanların sütünle dışarı çıkan süt toksinleri aflatoksin M1 ve aflatoksin M2 bulunmaktadır. Aflatoksin B1, hayvanların karaciğerinde metabolize edilerek Aflatoksin M1, Aflatoksin D1, Aflatoksin Q1, Aflatoksin P1 gibi daha az aktif toksinlere dönüşür ve bunlar da süt, idrar ve dışkı ile dışarı atılmaktadırlar [65]. Aflatoksinin toksisite sıralanışı $B1 > G1 > B2 > G2$ şeklindedir. Tüm aflatoksinlerin en aktif ve en toksik olanı hem kanser hem de mutasyon yapabilme yönünden en uygun moleküler yapıya sahip olduğu için B grubu aflatoksinlerdir [66].

2.2.1 Aflatoksinlerin Biyolojik Etkileri

Aflatoksinlerin insanlarda ve hayvanlarda akut toksik etkisi gösterirler. Ayrıca kuvvetli kanserojenik maddeler olduğu daha önce yapılan araştırmalarda rapor edilmiştir. Özellikle Aflatoksin B1’ in hayvanlar üzerinde yapılan deneylerde karaciğer kanserine yol açtığı tespit edilmiştir [67], [68].

Akut ve kronik toksisite

Aflatoksinlerin toksik özellikleri, yapılan denemelerin sistemine, uygulanan doza ve deneme süresine göre farklılık göstermektedir. Hayvanların duyarlılığı ise aynı tür içindeki bireylerin reaksiyonlarının bile birbirine göre farklılık göstermesinin yanında türlere göre değişmektedir [69].

Aflatoksine bağlı hastalıklar; iştahsızlık, denge bozukluğu, bağırsak kanamaları, bağışıklık sisteminin zayıflaması, akciğerler ve adrenal bezlerinde, deride lezyonların oluşması şeklinde sıralanabilir. Bunların dışında en önemli hedef organ karaciğerdir [69].

Kanserojen etkisi

Aflatoksinin en fazla neden olduğu kanser türü karaciğer kanserleridir. B1 türü aflatoksin ise karaciğer tümörü oluşturma açısından bilinen kanserojenler arasında ilk

sıralarda yer almaktadır. Yapılan deneylerde, deri altına enjekte edilen aflatoksinin, sarkoma ve fibrosarkomalara neden olduğu tespit edilmiştir.

Aflatoksinin insanlardaki etkileri yaşa, cinsiyete, alınan toksin miktarına ve süresine, beslenme durumuna ve günlük diyetle ilgili olarak değişmektedir. Aflatoksin ve insanlardaki kanser oluşumu ilişkisinin kurulabilmesi için diğer tüm faktörlerin elimine edilmesi gerekir [69].

Aflatoksinlerin Diğer Etkileri

Birçok farklı hücre tiplerinde yapılan çalışmalarda aflatoksinlerin gelişmesinin durması ve mitoz bölünmenin basit altına alınması gibi etkileri ortaya konulmuştur. Aflatoksin B1 bazı bakterilerle yapılan denemelerde mutasyonlara yol açtığı tespit edilmiştir. Aflatoksinin bağışıklık sistemini bastırıcı etkisi çok yüksek dozlarda, klinik aflatoksikoz vakalarında görülmüştür [69]. Yaşanan bu tür sorunlar nedeniyle Türkiye’de aflatoksin limitlerine uyum ile ilgili birçok yasal düzenlemeler hazırlanmıştır [70].

Çizelge 2.5 Türk Gıda Kodeksi Yönetmeliği’ne göre kabul edilebilir en yüksek aflotoksin limitleri [71]

Gıda maddesi	Maksimum seviye				
	Aflatoksin			OkratoksinA (ppb)	Patulin (ppb)
	B1 (ppb)	B1+B2+G1+G2 (ppb)	M1 (ppb)		
Fındık, yer fıstığı ve diğer yağlı kuru meyveler, yağlı tohumlar, incir, üzüm ve kurutulmuş meyveler ve bunlardan üretilen işlenmiş gıdalar.	5	10			
Tahıllar (karabuğday/fogopyrum sp. dahil) ve tahıl ürünleri	2	4			
Süt			0.05		
Süt tozu			0.5		
Peynir			0.25		
Bebek mamaları ve devam formülleri (süt bazlı)			0.05		

Çizelge 2.5 Türk Gıda Kodeksi Yönetmeliği'ne göre kabul edilebilir en yüksek aflotoksin limitleri [71] (devamı)

Gıda maddesi	Maksimum seviye				
	Aflatoksin			OkratoksinA (ppb)	Patulin (ppb)
	B1 (ppb)	B1+B2+G1+G2 (ppb)	M1 (ppb)		
Bebek mamaları ve bebek gıdaları		1	2		
Baharat		5	10		
Diğer gıda maddeleri		5	10		
İşlenmemiş tahıl taneleri (çeltik ve karabuğday dâhil)				5	
Tahıllardan elde edilen bütün ürünler (tahıl bazlı işlenmiş ürünler ve doğrudan insan tüketimine sunulan tahıl taneleri)				3	
Kuru üzüm				10	
Elma suyu ve elma suyu içere içecekler ve sirkeler					50

Çizelge 2.6 Avrupa Birliği Ülkelerine göre kabul edilebilir en yüksek aflotoksin miktarları [71]

Aflatoksin	Tipi	Gıda Maddesi	Kabul edilebilir en yüksek değer (ppb=µg/kg)
B1	M	Baharat	5
B1	M	Tahıl ve tahıl ürünleri (doğrudan insan tüketimine sunulan veya bir gıda maddesinin üretiminde bileşen olarak kullanılan)	2
B1+B2+G1+G2	M	Tahıl ve tahıl ürünleri (doğrudan insan tüketimine sunulan veya bir gıda maddesinin üretiminde bileşen olarak kullanılan)	4
B1	M	Tüm gıda maddeleri (diğer)*	5
B1+B2+G1+G2	M	Tüm gıda maddeleri (diğer)*	10
B1	M	Bebek mamaları ve bebek gıdaları	1

*: Bulunması muhtemel gıdalar

Çizelge 2.6 Avrupa Birliği Ülkelerine göre kabul edilebilir en yüksek aflatoksin miktarları
[71](devamı)

Aflatoksin	Tipi	Gıda Maddesi	Kabul edilebilir en yüksek değer (ppb=µg/kg)
B1+B2+G1+G2	M	Bebek mamaları ve bebek gıdaları	2
B1	M	Doğrudan insan tüketimine sunulmadan veya gıda bileşeni olarak kullanılmadan önce ayıklama ve benzeri fiziksel işlemler görecektir olan yağlı kuru meyveler, yağlı tohumlar, kurutulmuş meyveler	5
B1+B2+G1+G2	M	Doğrudan insan tüketimine sunulmadan veya gıda bileşeni olarak kullanılmadan önce ayıklama ve benzeri fiziksel işlemler görecektir olan yağlı kuru meyveler, yağlı tohumlar, kurutulmuş meyveler	10
B1	M	Doğrudan tüketime sunulacak veya bir gıda maddesinin üretiminde bileşen olarak kullanılacak yağlı kuru meyveler, yağlı tohumlar, kurutulmuş meyveler ve bunlardan üretilen işlenmiş gıdalar	2
B1+B2+G1+G2	M	Doğrudan tüketime sunulacak veya bir gıda maddesinin üretiminde bileşen olarak kullanılacak yağlı kuru meyveler, yağlı tohumlar, kurutulmuş meyveler ve bunlardan üretilen işlenmiş gıdalar	4
M1	M	Peynir	0.25
M1	M	Süt, Bebek mamaları ve devam formülleri	0.05
M1	M	Süt tozu	0.5

*: Bulunması muhtemel gıdalar

Çizelge 2.7 Bazı ülkelerin aflatoksin tolerans sınırları [72]

Ülkeler	Alınan Gıdalar	Tolerans Sınırı (ng/g)	
		B1	B1+B2+G1+G2
Avusturalya	Tüm yiyecekler, fıstık, fıstıklı ürünler		5 15
Avusturya	Tüm yemler	1	5
Belçika	Tüm yiyecekler	5	
Kanada	Fındık, fındıklı ürünler		5
Danimarka	Yer fıstığı, fıstıklı ürünler, fındık	10	
Almanya	Fıstık, fıstıklı ürünler, fındık, kayısı, şeftali çekirdeği, haşhaş, susam	2.5	4
Finlandiya	Badem, fındık, fındıklı ürünler	5	
Fransa	Tüm yiyecekler Bebek besinleri	10 5	
İrlanda	Yiyecek	5	30
İtalya	Fıstık	50	
Japonya	Tüm yiyecekler	50	
Hollanda	Fıstık, fıstıklı ürünler	5	
Norveç	Fıstık, Brezilya fındığı		5
Portekiz	Fıstık	0	30
İsveç	Tüm yiyecekler, fıstık, fındık	5	
İsviçre	Badem, bademli yiyecekler, fıstık, fıstıklı ürünler, fındık, fındıklı ürünler, kayısı, şeftali çekirdeği, haşhaş, susam	1	5
ABD	Tüm yiyecekler, yemler		20
Yugoslavya	Buğday, mısır, pirinç, arpa, diğer tahıllar, Baklagiller, bezelye, fındık, ceviz, kahve, çay		1 (G1+G2) 5 (G1+G2)

2.2.2 Aflatoksin Oluşumunda Etkili Olan Faktörler

Mikotoksinin alt kolu olan aflatoksinlerin oluşumuna yol açan küf mantarlarının gıda maddelerinde oluşup gelişmesinde çeşitli faktörler rol oynar. Bunları üç başlık altında incelemek mümkündür:

- Depolama aşamasına kadar etkili olan faktörler,

- Depolama süresince etkili olan faktörler,
- Gıda maddesinin bileşimi ile etkili olan faktörler.

Bu faktörlerden kısaca bahsederek;

a) Depolama Aşamasına Kadar Etkili Olan Faktörler:

Gıda ürününün yetersiz beslenmesi, zayıf yetişmesine neden olmaktadır. Bu durumda toksin oluşturan küfler için uygun bir ortam hazırlanır. Çünkü bitkilerde patojen küf mantarlarının ve diğer zararlıların hücumu başlar. Toksin oluşumunu fazla yağış, dolu ve don zararlıları, uzun süren kuraklık dönemi etkiler [62].

Hasat şeklinde toksin oluşumunu, özellikle ürünün hasat sırasında yaralanması ve zarar görmesi, kabuklu ürünlerin tahrip olmasıyla meydana gelir. Hasat ile kurutma arasındaki gecikme ise aflatoksin oluşumunu hızlandıran en önemli etkenlerden biridir. Bu nedenle hasat edilen ürünün hemen kurutulması gerekmektedir. Bulaşmayı artıran diğer etken ise taşıma ve ürünün işlenmesi sırasında diğer ürünlerle karışmadır [64]. Yaptığımız çalışmada kurutma işlemi halkın yaptığı gibi 8-10 günde değil, etüvde manyetik alanda kurutma sistemi için 1-2 gün diğer sistemler için yine halkın kuruttuğuna göre daha kısa (3-10 gün) sürdüğü için emniyetle depolama şartı sağlanmaktadır.

b) Depolama Süresince Etkili Olan Faktörler:

Depolama süresi toksin oluşumunu önemli derecede etkilemektedir. Depolama şartları da toksin oluşumu için son derece önemlidir. Çünkü toksin oluşturan küf mantarları çoğunlukla depo küfleridir. Hasattan sonra depolanan üründe, küflerin gelişmesinde etkili olan faktörler nem miktarı, sıcaklık, depolama süresi, deponun nispi nemi ve depolanan üründeki zararlı yoğunluğu gibi faktörlerdir [73].

Aflatoksinin meydana gelmesinde sıcaklık, su aktivitesi, hava, atmosferik gazlar ve atmosferik nem değerleri oldukça önemlidir. Toksin oluşturan A.flavus ve A.paraciticus türü küfler belirli bir su aktivitesi (aw) değerinin altında toksin üretemezler.

A.flavus'un gelişebilmesi için en az su aktivitesi 0.82, maksimum su aktivitesi 0.98, maksimum sıcaklık 33 °C'dir (12-43 °C arasında gelişebilir). Toksin üretebilmesi için ise

en az su aktivitesi değeri ise 0.83 'dür. A.parasiticus'un gelişebilmesi için en az su aktivitesi değeri 0.82, en fazla su aktivitesi değeri 0.98 toksin üretebilmesi için ise en az su aktivitesi değeri 0,87'dir [68]. Aflatoksinoksin oluşumu için uygun olan en fazla sıcaklık 24-28 °C dolayındadır. Örneğin; A. flavus ve A. parasiticus'un gelişebilmesi için nispi nemin en az % 80, toksin oluşturabilmeleri için ise en az % 85 olması gerekmektedir [62].

Toksin oluşturan küf mantarlarının gelişmesi ile ortamın nispi nemi arasında her zaman paralellik göstermeyen bir ilişki mevcuttur [65].

Gıdaların nem içeriğinin % 18'den daha az ve % 40'dan daha fazla olması, A.flavus bu sınırlar dışındaki nemde hızla gelişen diğer küf mantarları ile rekabete giremediği için, A. flavus'un gelişmesini engellemektedir. Depolanan gıdaların depoda meydana gelen toksikler ile bulaşması ürünün kalite ve kantitesinde kayıplara neden olmasının yanında toksin oluşumunu da arttırmaktadır [62].

Aflatoksinin karanlık ve ışıklı ortamlarda yapılan çalışmaları incelendiğinde ise, karanlık ortamlarda aflatoksin miktarı değişmediği halde, ışıklı ortamlarda aflatoksin bileşiminin bozulduğu görülmüştür [74].

c) Gıda Maddesinin Bileşimi

Toksin oluşumunda etkili olan önemli faktörlerden biri de gıda maddesinin bileşimidir. Örnek verilecek olursa; yağlı tohumlar, küspeler, kuru yemişler, ekmek, buğday, arpa, mısır, pirinç, fasulye, bakla, bezelye, bira, şarap, turşu, peynir, süt, et, yumurta, kuru balık, incir, hurma, kuru üzüm, karabiber, beyaz biber, kırmızıbiber, fındık türleri gibi birçok gıda ve yemlerde aflatoksin bulunabilmektedir [64]. Birçok ülkede karabiber, beyaz biber ve capsicum türüne ait çeşitli kırmızıbiber türlerinde aflatoksin ile ilgili çalışmalar yapılmıştır ve bu çalışmalar devam etmektedir [62].

Scott ve Kennady tarafından yapılan bir çalışmada, 70 civarında Capsicum türü biber örneğinde ortalama 8 mg/kg B1 olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca değişik kırmızıbiber örneklerinden; 17 kırmızıbiberin 10 tanesinde, 6 Hint kırmızıbiberin 6 tanesinde ve bir kutu biber örneğinde aflatoksin B1 olduğunu gözlemlemişlerdir. Yaptıkları analizlerden bazılarında 1.3 – 2.5 ppb gibi değişik miktarlarda aflatoksin B2 ve G1 olduğunu tayin edilmiştir.

A.flavus grubundaki organizmalar aflatoksini, gıda maddelerinde bulunan sakkaroz, glikoz, früktoz, ksiloz, riboz gibi karbonhidratlardan yararlanarak oluşturmaktadırlar. Azotlu maddelerden yararlanarak aflatoksin oluşumu ise hem A. flavus türlerinin özelliklerine hem de ortamın bileşimine göre değişmektedir. Maksimum aflatoksin üretiminin bazen yalnız inorganik azot kaynağı, bazen de ek olarak organik asit kaynağı bulunduğu gerçekleştirildiği gözlemlenmiştir [62].

Bu tez çalışmasında geliştirilen yeni kurutma teknikleriyle kırmızıbiberde aflatoksin oluşumunu engellemeyi ya da miktarlarını Türk ve Dünya standartlarının altına indirmeyi hedeflenmiştir.

2.2.3 Gıdalarda Mikotoksin Oluşumu

Mantarlar karbonhidratları sentezleyemedikleri için ortamda karbonhidrat bulunmalıdır. Ancak, proteince zengin ortamlarda, karbon kaynağı olarak amino asitleri de kullanmaktadırlar. İnorganik bileşikler az sayıda mantar tarafından kullanabiliyorken, organik azot bileşikler, bütün mantarlar tarafından kullanılırlar. Mantar oluşumu için ortamda belirli vitaminler bulunmalıdır. Yani sonuç olarak, mantarların enerji ihtiyaçlarını karşılamaları ve protein, DNA gibi makro-moleküllerini sentezlemek için çeşitli besin elementlerine gereksinim duymaktadırlar. Doğada bulunan bütün gıdalar bu besinleri içerdikleri için mantar gelişimine uygundur [62].

Gıda maddesine, toksin üreten mantarın bulaşması toksin oluşumu için yeterli değildir. Bu da gıda maddesinde mantara rastlandığında mutlaka toksin vardır demenin yanlış olduğunu göstermektedir. Mantarın varlığının yanında, mantarın gelişmesi ve mikotoksin üretebilmesi için O₂, sıcaklık ve su aktivitesi gibi uygun koşullar gerekmektedir.

O₂ (Oksijen) : Toksin üreten mantarların tamamı aerobik yapıda olduğu için yeterince oksijen bulunmayan ortamlarda küf gelişmemekte ve toksin oluşmamaktadır. Yapılan araştırmalar sonucunda ortamda karbondioksit (CO₂) oranı % 15'e çıkartıldığında küf fazla miktarda gelişmekte fakat bunun üzerinde küf gelişimi önlenmektedir [62].

Sıcaklık: Mantarların oluşmasında bazı türler 0 °C sıcaklıkta gelişebilirken bazıları en az 10 °C sıcaklıkta gelişmektedir. Yani mantarların sıcaklık aralığı türlerine göre

değişkendir. *Aspergillus flavus*'un en uygun gelişme sıcaklığı 25-35 °C aralığında, minimum 12 °C ve maksimum 43 °C' dir [62].

Su Aktivitesi: Aflatoksin oluşumunun önlenmesinde en önemli etkenlerden biri de su aktivitesidir. Su aktivitesi, mikroorganizmaların yararlanabileceği suyun ifadesi olduğu için gıdanın nemi, çok önemli değildir. % 90' ların üzerinde nem içeren reçel, turşu gibi gıdalarda küflerin gelişmemesi bu gıdalardaki su aktivitesinin düşüklüğü ile açıklanabilmektedir [62].

2.2.4 Aflatoksikozis

Aflatoksikozis, akut veya kronik klinik tablo ile karakterize olan bir mikotoksikozistir ve insan/hayvanlarda aflatoksinler (genellikle aflatoksin B1) tarafından oluşturulmaktadır [76].

Aflatoksikozis'e neden olan aflatoksin birçok *Aspergillus* ve *Penicillium* türü küfler tarafından sentezlenmektedir.

İnsan ve hayvanlar, yemek veya içmek suretiyle vücuda alarak, gıda ve sularda bulunan aflatoksin ile hastalanırlar. Mantarlar çeşitli tanelerde, sebzelerde, konservelede, meyve sularında, usulüne uygun depolanmamış gıda maddeleri üzerinde, uygun çevresel koşullar altında (rutubet, ısı, substrat bileşimi, oksijen vs.) üreyerek, mantarın türüne göre az veya çok miktarda aflatoksin oluşturmaktadır.

Aflatoksikozis bir hayvandan diğerine veya insana bulaşmamaktadır. Aflatoksini alan hayvanların, süt, yumurta ve etlerinde bu toksin bulunabildiği gibi süt ürünlerine de geçtiği için insan sağlığı açısından tehlikelidirler. Ancak, yapılan araştırmalar neticesinde aflatoksinin vücuttan çabuk atıldığı ve uzun bir süre kalmadığı tespit edilmiştir. Ancak aflatoksinin % 5-6'lık bir bölümü karaciğerde birikme olasılığına sahiptir [74].

2.3 Ülkemizde Aflatoksine En Fazla Maruz Kalan Gıdalar

Ülkemizin yedi bölgesine bakıldığında, incir, üzüm, kırmızıbiber ve fındık gibi sebze ve meyveleri güneş altında kurutmak Anadolu yemek kültüründe vazgeçilmez hale gelmiştir. Ancak meyveleri güneş altında kurutma sırasında *Aspergillus flavus*, *Link ex*

fries ve *Aspersillus parasitissus* speare mantar türlerine ait bazı ırkların oluşturduğu aflatoksin adlı mikotoksinler ortaya çıkmaktadır. Bu toksinler halk sağlığını tehdit etmekte ve ekonomide de ciddi kayıplara neden olmaktadır. Bunun dışında radyasyonun ve atmosfere saçılan bazı zararlı kimyasalların besinde artmasından dolayı başta kanser olmak üzere çeşitli hastalık riskleri ortaya çıkmaktadır. Gelişmiş ülkeler kurutulmuş gıdalarımızdaki bu zararlı maddelerden ötürü ürünlerimizi almak istememektedir. Bu nedenlerden dolayı bu çalışmada kuru üzüm, kırmızıbiber, incir ve fındık üzerinde durulmaktadır [30].

2.3.1 Fındık

Türkiye, birçok tarım ürününü dünyada en fazla yetiştiren ülke konumundadır. Bu tarım ürünlerine verilebilecek en iyi örnek ise fındıktır. Fındığın ana vatanı ise yaklaşık 5000 yıldır Anadolu olarak bilinmektedir. Dünya yıllık fındık üretiminin % 67-75'i Türkiye'nin Karadeniz kıyılarında yapılmaktadır. Türkiye'de yaklaşık 600 bin hektar arazide 400 bin çiftçinin fındık üretimiyle uğraştığı bilinmektedir. Fındık tarımı genellikle küçük arazilerde ve aile işletmeciliği biçiminde yapılmaktadır ve fındık yetiştirildiği bölgelerde doğrudan ya da dolaylı olarak 8 milyon insanı ilgilendirmektedir.

Fındık; çikolata, bisküvi, şekerleme, tatlı pasta, dondurma imalatında yardımcı malzeme olarak kullanılmakta, gıda sanayinin gelişmesiyle birlikte kullanım alanı oldukça genişlemektedir. Fındık içerdiği yağ (çoğunlukla oleik asit), protein, karbonhidrat, vitaminler (vitamin E), mineraller, diyabetik lifler, fitosterol (beta-sitosterol) ve anitoksidant fenoliklerin özel bileşimleri sebebiyle insan beslenmesi ve sağlığı açısından önemli bir rol oynamaktadır.

Yapılan araştırmalar sonucunda, bağırsakları çok iyi çalıştırdığından dolayı ishale neden olabilmesi, astım ve egzama gibi hastalıklara neden olabilmesi gibi nedenlerden dolayı fındığın yağ olarak tüketilmemesi gerektiği belirtilmiştir. Fındığın güneş altında sıhhi olmayan şartlarda ve bilinçsizce yapılan kurutulması, fındığın içerisinde aflatoksin bileşenlerin oluşumunu meydana getirmektedir. Bu nedenle fındığın sağlıklı bir teknikle kurutulması gerekmektedir [76].

Yapılan araştırmalarda fındıklarda aflatoksin oluşumunun nedenleri arasında, fındığın erken hasat edilmesi, yağ olarak rutubetli ortamlarda naylon çuvalda bekletilmesi ve

toprak üzerinde kurutma yapılması bulunmaktadır. Yağışlı koşullarda fındığın harman yerlerinde kurutulması işleminin uzun sürmesi durumunda aflatoksin zehri limitlerin üzerinde oluşabilmektedir [77].

Aspergillus flavus, *A. parasiticus*, *A. fumigatus*, *A. candidus*, *A. niger*, *A. ochraceus*, *A. tamarii*, *A. terreus*, *A. wentii*, *Penicillium brevicompactum*, *P. verrucosum*, *P. jensenii*, *P. griseofulvu* ve *P. rugulosum* türü mikotoksinler fındıkta genellikle hasattan sonra gelişmektedirler. Ancak fındığın mikotoksin üreten funguslar ile kontamine olması, çevresel şartlar, çeşit, meyvenin besin içeriği, mikrobiyal yükü ve fungus suşu gibi pek çok faktöre bağlı olmasından dolayı, mutlaka fındıkta mikotoksin bulunacağı anlamına da gelmemektedir. Mikotoksin oluşumu açısından uygun nem ve sıcaklık ortamı var olması durumunda fındıkta aflatoksin oluşabilmektedir [76].

Yapılan araştırmalar ülkemiz açısından fındıkta görülen ilk aflatoksin sorununun 1967 yılında Kanada'ya gönderilen 10 ton iç fındığın aflatoksin içerdiği gerekçesiyle iade edilmesi ile başladığını göstermektedir [47].

Fındık ve fındıktan elde edilen ürünlerde aflatoksinlerin varlığını, hasat sonrası işlemlerin aflatoksin gelişiminde en kritik aşama olmasının yanında, hasat öncesi ve hasat sonrası koşullar etkilemektedir. Bunun neticesinde kurutma işlemlerinin en kısa sürede ve en uygun koşullarda gerçekleştirilmesi gerekmektedir [78]. Fındığın bu kadar önemli bir besin maddesi olması ve yukarıda açıkladığımız birçok nedenden ötürü fındığın bu toksik maddelerden kurtarılması bu çalışmanın hedefleri arasında yer almaktadır.

2.3.2 Kırmızıbiber

Kırmızıbiber, ılıman iklimlerde bir yıllık olarak yetişen bir kültür bitkisidir ve patlıcangiller (*Solanaceae*) familyasının *Capsicum* cinsine bağlı türüdür. Biber meyveleri renk, biçim, büyüklük ve tat bakımından türlerine göre farklılık göstermektedirler [79].

Kırmızıbiber Antartika kıtası hariç bütün kıtalarda üretilmektedir ve taze kırmızıbiberin 2005 dünya üretimi 24 milyon ton civarındadır. Kırmızıbiberin en büyük üretici ülkesinin Çin olmasının yanında, Çin'i 1.9 milyon ton kırmızıbiber ile Meksika, 1.7 milyon ton kırmızıbiber ile de Türkiye izlemektedir. Türkiye' de baharatlık acı kırmızıbiber üretimi Güneydoğu Anadolu bölgesinde; Kahramanmaraş, Gaziantep ve

Şanlıurfa illerinde yapılmaktadır. Kırmızıbiber üretimi için en uygun sıcaklık 20-25 °C'dir. Hasattan sonra bitkiler yaklaşık 40 °C'de doğal ortamında kurutulmaktadır. En uygun toprak pH ise 6.0-6.5 aralığında bulunmaktadır [80].

Kırmızıbiber, askorbik asit ve karoten içeriği yönünden zengin olması nedeniyle, baharat, yem katkı maddesi ve antibiyotik hammaddesi olarak kullanılmaktadır. Ayrıca yemeklerde, salatalarda, turşularda, sos yapımında, salça üretiminde ve konserve içeriğinde baharat olarak da kullanılmaktadır [81]. Hasat edilen baharatlık kırmızıbiber ya yol kenarlarında asfalt üzerinde ya da zemine serilen bez veya plastik örtüler üzerinde kurutulmaktadır [80].

Baharatlık kırmızıbiberler kurutuluyorken dış ortamda hastalık ve zararlı bulaşmasına maruz kalmaktadırlar. Bu bulaşıklığı oluşturan mikroorganizmalar ise çoğunlukla küf mantarlarıdır [82].

Hasat edilen tarım ürünlerin dayanıklı hale getirilmesinde uygulanan kurutma yöntemlerinin temel amacı, mikrobiyolojik ve enzimatik değişimleri kontrol altında tutmaktır.

Mikroorganizmalar metabolik faaliyetleri için suya gereksinim duyarlar. Ortam, nem açısından mikroorganizmalar için elverişsiz bir duruma getirilirse, diğer tüm koşullar yeterli olsa bile, mikroorganizmaların metabolik faaliyetleri ve enzimatik değişimleri kontrol altında tutmak mümkün olmaktadır [83].

Yapılan araştırmalarda, doğal ve yapay kurutma ile laboratuvar ölçeğinde mikroorganizmaların elverişsiz duruma getirilmesi gibi farklı yaklaşımların olduğu bilinmektedir [93]. Ancak, gıdaların birim alandan sağlanan verim artışı ve bu verime paralel olarak hasat makinelerinin iş kapasitelerindeki artış, hem kurutmanın hem de hasat sonrası ürün işleme ve depolama stratejisinin değişen koşullara göre yenilenmesini zorunlu hale getirmiştir [84].

2.3.3 Üzüm

Üzüm, asmagiller ailesinin Vitis cinsinde yer alan asma bitkilerinin salkım halindeki tatlı ve sulu meyvesi olarak adlandırılmaktadır [85].

Kuru üzümler yaş üzümlerin tekniğine uygun olarak güneşte kurutulmuş şeklidirler. Natürel çekirdeksiz kuru üzüm bandırma çözeltisine bandırılarak tekniğine uygun olarak güneşte kurutulmuş üzümdür. Bu teknikle üzüm hiçbir işlem görmemekte, tabii renk ve yapısını korumakta ve çabuk kurumaktadır [86]. Bu tez çalışmasında natürel çekirdeksiz kuru üzüm kullanılmıştır.

Kaliteli çekirdeksiz kuru üzüm elde edilmesinde; üzümlerin hasat edilmesi, kurutulması ve temizlenmesi son derece önemlidir. İhraç ettiğimiz kuru üzümlerin ihracı yapılan ülkelerde gıda maddesi olarak kullanılmadan önce yeniden temizlenmesi ülkemizde temizleme işleminin yeterince etkin bir şekilde uygulanmadığının bir göstergesidir. Aynı zamanda ülkemizde üzümlerin yerde veya örtülerin üzerinde kurutulmasıyla ürünlerin toz ve toprakla karışması nedeniyle, kurutma yerleri ürünün kurutulması için elverişli şartlara sahip değildir [86].

Gıdalarda bulunan ve gelişen küfler, gıdaların kalitesini azaltarak önemli ürün kayıplarına neden olmaktadır. *Botrytis cinerea* (gri küf), *Aspergillus niger* (siyah çürüklük), *Penicillium sp.* (mavi çürüklük) ve *Rhizopus stolonifer* (*Rhizopus* çürüklüğü), bağlarda üzümü olgunlaşma döneminde veya hasat sonrası dönemlerde enfekte ederek meyve kalitesini bozan önemli hasat sonu hastalık etmenlerindendir [99]. Bu hastalık etmenlerinin çoğu yanlış kurutma şekli ve bilinçsiz kurutmadan kaynaklanmaktadır.

Aspergillus cinsi, depo küfleri arasında sayılmaktadır ve kuru meyve/sebzelerde görülen küflenme sorunu içinde önemli bir yere sahiptir. Uluslararası ticarete kuru üzümlerde % 0.4 oranında küf miktarına izin verilmektedir ve bu gruba giren küflerin varlığı doğada en fazla rastlanılan mikroorganizmalar cinsinden biri olup, 160'dan fazla türü içerdiği için dikkatle incelenmesi gerekmektedir [87]. Ülkemizde TÜBİTAK tarafından yapılan geniş kapsamlı bir araştırmada içinde 51 farklı kuru üzüm örneğinin de bulunduğu 156 kuru meyve küf içeriği bakımından incelenmiş ve kuru üzümlerin % 63'ünde *Aspergillus niger* tespit edilmiştir. Aynı örneklerde bu fungus dışında, *Penicillium aurantiogriseum*, *Aspergillus flavus*, *P. expansum*, *P. curustosum*, *A. oryzae*, *P. chrysogenum*, *P. citrinum*, *P. rugulosum*, *P. glabrum*, *P. viridicatum*, *A. restrictus*, *A. sulphureus*, *A. sydowii* ve *Epicocum purpurescens* türleri de saptanmıştır [87].

Üzümün mikotoksin ve özellikle alt kolu olan aflatoksin sorunu araştırmacılar için son zamanlarda önemli bir konu haline gelmiştir. Şen L., ve Nas S., yaptıkları bir çalışmada, kurutulmuş meyve ve sebzelerden küf bulaşmasına ve mikotoksin oluşumuna en fazla kuru incir, kuru üzüm ve kırmızıbiberin hassasiyet gösterdiğini belirtilmektedir [78]. Üzümde küf problemi en fazla hasattan sonra kurutulma sırasında meydana gelmektedir. Kurutma çeşidinin ya da tekniğinin yanlış olması başlıca bir sorun olmaktadır. Bu nedenle üzüm ve diğer kuru gıdalar kurutma sırasında oluşan küflerin oluşumunu engellemek ya da yavaşlatmak için doğru teknikler geliştirmek gerekmektedir.

2.3.4 İncir

Türkiye'deki toplam incir ağaçlarının % 60'ından fazlası Aydın ilinde bulunmaktadır. Dünya kuru incir ihracatında ilk sırada Türkiye yer almaktadır ve yıllık kuru incir ihracatından yaklaşık 70-80 milyon dolar gelir sağlamaktadır [86].

Ülke ekonomisi açısından büyük öneme sahip olan incirin sergi alanlarında açıkta kurutulması, kurutma işleminin uzun sürmesi ve bilinçsiz yapılması nedeniyle içeriğinde mikotoksinler oluşmakta ve bu nedenle küflenerek ürünün kalitesi bozulmakta ve kirlenmektedir. Kuruma mevsiminde uygun olmayan iklim koşulları da kalite azalmasına neden olduğu için ürünlerin en uygun koşullarda güvenilir şekilde kurutulması ve depolama nem içeriğinin en fazla % 23 seviyesine kadar olması gerekmektedir [88]. Yaptığımız çalışmada bu oran aşılmadan kurutma yapılmıştır.

Mikotoksinlerin alt kolu olan aflatoksin oluşumu incirlerde özellikle ağaç üzerinde kurumaya başladıkları dönemde iken başlamaktadır. İncirde ayrıca okratoksin A ve fumonisinler gibi mikotoksinler de fazla miktarda bulunabilmektedir. Bunun sonucunda uygun şartlarda kurutulamayan incir, insan sağlığı açısından daha riskli olabilmektedir [89].

2.4 Mikotoksinlerin Tespitinde Kullanılan Yöntemler

Mikotoksinlerin tayinlerinde genellikle kromatografik yöntemleri kullanılmaktadır. İnce tabaka kromatografisi (TLC), yüksek basınçlı sıvı kromatografisi (HPLC), LC-MS veya LC-MS-MS sistemi, gaz kromatografisi/kütle spektrometresi (GC-MS), enzim bağlanmış

immuno absorbant yöntemi (ELISA) ve RIA (RadioImmunoAssay) ve enzim aktivitesine bağlı immuno teknik yöntemi (Enzyme Multiplied Immuno Technique/EMIT), Flouresans Polarization Immunoassay (FPIA) yöntemi gibi yöntemler uzun zamandır kullanılmaktadır [89]. Bu yöntemlerden aflatoxin tayini için en çok kullanılanları TLC ve HPLC yöntemleridir. TLC tekniği, HPLC tekniğine göre daha ucuz ve daha basit bir tekniktir. Ancak yöntemin çok küçük miktarlarda güvenilir olmamasının yanında (2 ng/g'ın altında), kullanılan kimyasallar ekolojik dengeye zarar vermekte ve HPLC tekniğine göre analiz süresi çok uzun sürmektedir [90]. HPLC tekniği ise, ekipman açısından çok pahalı bir metot olarak bilinmektedir. Ancak analizi kısa sürede gerçekleştirmesi, hata payının TLC yöntemine göre daha düşük olması ve dedeksiyon limitinin TLC yöntemine göre daha hassas olması açısından avantajlı bir yöntem sayılmaktadır [72]. Mikotoksinlerin analizinde GC'ye MS dedektörünün bağlanmasıyla mikotoksinler atomlarına kadar parçalanabilmekte ve ölçümleri hassas bir şekilde yapılabilmektedir. Ancak mikotoksinlerin analizinde diğer sistemlerin daha pratik olmasından dolayı GC-MS tekniği pek tercih edilmemektedir [89]. Günümüz yöntemlerinden biri olan ELISA tekniği mikotoksin analizlerinde en sık kullanılan tekniktir ve genellikle katı yüzeylere bağlanmış az miktarda antikor (antibadi) ile örneklerde bulunan toksin ve toksin ile işaretlenmiş enzimlerin bağlanma mücadelesi temel almaktadır. RIA, imunokimyasal yöntemlerdendir ve aynı ELISA gibi uygulanmaktadır. Ancak bu yöntemde işaretleme işleminde radyoaktif bir izotop kullanılmaktadır. RIA yönteminde işlem sonunda açığa çıkan atıkların radyoaktif özellikte olması nedeniyle bu yöntem pek tercih edilmemektedir [72]. Yapılan yıkama sonrası bağlanmamış enzimler ayrılmakta, kullanılan belirli substrat ile meydana gelen renkli maddenin miktarına dayanarak toksin miktarının hesaplanması sağlanmaktadır [64]. Yöntemler arasında ELISA yöntemi, diğer yöntemlere göre daha basit, hızlı ve kolay bir yöntem olarak bilinmektedir [72].

2.4.1 Kromatografi İle İlgili Genel Bilgiler

Kromatografi, karışım halinde bulunan bir örnekteki bileşenlerin ayrılması, tanınması ve tayini için kullanılan yöntemlere verilen genel bir isim olarak tanımlanmaktadır. Kromatografi kelime anlamı olarak renkli yazılım (Chromatography: chroma 56 renk, graphy ise yazılım) anlamına gelmektedir [91], [92]. Diğer ayırma yöntemlerinden hiç

birisi kromatografik yöntemler kadar etkili değildirler. Uygulamada yaygın bir şekilde kullanılmamaktadır ve bu nedenle de daha çok araştırma amacıyla kullanılmaktadırlar. Kromatografinin ilk olarak yirminci yüzyılın başında Rus bilim adamı botanikçi Michail Tswett tarafından bulunduğu bilinmektedir. Twestt yeşil yapraklardan elde ettiği çözeltiyi toz haline getirilmiş kalsiyum karbonatla doldurulmuş olan cam bir kolondan geçirerek çözeltide bulunan klorofil ve ksantofil gibi renkli maddeleri, kolonda renkli bantlar şeklinde ayırmayı başarmıştır. Bu renkli batlardan esinlenerek yaptığı işlem kromatografi olarak isimlendirilmektedir [59], [60].

Kromatografi yönteminin uygulandığı sistemler çok çeşitlidirler. Tümünde ise sistemde bir hareketli faz ile bir sabit faz kullanılmaktadır. Bu yöntemlerde genellikle sabit faz adını alan belli uzunluktaki bir kolon bir dolgu maddesiyle doldurulmaktadır. Örnek, kolona verildikten sonra hareketli faz yardımıyla kolonun bir ucundan öteki ucuna kadar sürüklenerek taşınmaktadır. Karışımındaki bileşenlerin ayrılması, bunların kolon içinde ilerleme hızlarının farklı olması sonucu gerçekleşmektedir. Kromatografik yöntemlerin en temel şekilde sınıflandırılması, hareketli fazın sıvı (sıvı kromatografisi) veya gaz (gaz kromatografisi) olmasına dayanılarak yapılmaktadır [93], [94].

2.4.2 Kromatografide Nicel Analiz

Kromatografide nicel analiz, analit pikinin yüksekliği veya alanının bir veya daha çok sayıda standart değerleriyle karşılaştırılması temeline dayanmaktadır. Şartlar uygun biçimde ayarlanırsa, bu parametrelerin ikisi de konsantrasyonla doğrusal olarak değişmektedir [95].

Pik Yüksekliğine Dayalı Analizler

Bir kromatografi pikinin yüksekliğini ölçmek için pikin iki yanındaki zemin çizgisi bir doğru ile birleştirilmekte ve bu doğrudan pikin yüksekliği düşey olarak belirlenmektedir. Numune ve standart kromatogramlarının alındığı süre içinde pik genişliğini etkileyecek kolon şartları değişmezse bu ölçüm yeterince tekrarlanabilir şekilde yapılabilmekte ve doğru sonuçlar alınabilmektedir. Kolon sıcaklığı ve numune enjeksiyon hızı iyi bir şekilde denetlenmesi gerekli şartlardan biri olmaktadır. Ayrıca kolonu aşırı yüklemekten kaçınmak gerekmektedir. Numune enjeksiyon hızının etkisi,

kromatogramda erken gelen pikler için önemlidir. Şırınga ile yapılan enjeksiyonlarda % 5 ile % 10' a varan bağıl hatalar sıkça görülebilmektedir [95].

Pik Alanına Dayalı Analizler

Pik alanı, bir önceki paragrafta anlatılan değişkenlerle oluşan genişleme etkilerinden bağımsız sayılmaktadır. Analitik parametre olarak pik alanının ölçümü pik yüksekliğinin ölçümünden daha uygundur. Öte yandan pik yüksekliğinin ölçülmesi daha kolay olup özellikle dar piklerde daha doğru olarak ölçülebilmektedir. Modern kromatografi cihazlarının çoğunda bağıl pik alanlarının tekrarlanabilir şekilde ölçülmesini sağlayan elektronik integratörler bulunmaktadır. Bu tür bir olanak yoksa ölçümün elle yapılması gerekmektedir. Simetrik piklerde oldukça başarılı olan bir metot pik yüksekliğinin yarı yükseklikteki pik genişliği ile çarpılması şeklinde ifade edilmektedir [95].

Kromatografide Standartlarla Kalibrasyon

Nicel kromatografi analizlerinde en çok kullanılan metot, bilinmeyen bileşimine benzer bir dizi standart çözelti hazırlamaktır. Bundan sonra kromatogramlar alınmakta ve pik yükseklik veya alan değerleri konsantrasyona karşı grafiğe geçirilmektedir. Böyle bir grafik sıfır noktasından geçen bir doğru şeklinde olmalı ve analizler bu grafik kullanılarak yapılmalıdır. En doğru sonuçların alınması için kalibrasyonun cihazın her açılışında yapılması gerekmektedir. Kalibrasyon standartlarına dayalı analizlerde en önemli hata kaynağı numune hacmindeki belirsizliktir [96].

İç Standart Metodu

Nicel kromatografide en iyi kesinlik, iç standartlar kullanılarak elde edilmektedir. Bu metot ile numune enjeksiyonu, akış hızı ve kolon şartlarındaki değişmelerle oluşan belirsizlikler en aza indirilmektedir. Standart ve numune çözeltilerinin her birisine dikkatle ölçülmüş miktarda bir iç standart katılmaktadır. Analit pik alan değerinin iç standart iç alanı değerine oranı analitik parametre olarak bilinmektedir. Bu metodun başarılı olabilmesi için iç-standart piki numunedeki diğer bileşenlerin piklerinden belirgin şekilde ayrılması gerekmektedir, ancak analit pikine de yakın olması gerekmektedir [96], [97].

Standart Sapma

Çok sayıda verinin kesinliğinin bir ölçüsü olan gerçek standart sapma hesaplanarak tespit edilmektedir [95].

2.4.3 Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi (HPLC)

Klasik sıvı kromatografisinde numunenin bir çözücü (hareketli faz) yardımıyla bir kolon içerisinden geçirilmesi ve numunedeki bileşenlerin bantlar halinde ayrılması gerekmektedir. En iyi sonuca ulaşmak için analiz sırasında uzun kolonlar tercih edilebilmektedir. Bu uzun kolonlar ile yapılan işlemlerde, analiz sürelerinin uzun olduğunu gören bilim insanları, kullanılan kolonların ebatlarını küçülterek içerisindeki sabit fazın tane büyüklüğünü de kullanılan kolona göre küçültmüşlerdir. Hareketli fazın kolon içerisindeki akış süresini azaltmak için ise basınç uygulanmaktadır [98], [99].

Literatürde bileşiklerin saflaştırma sürelerinin azaltılması ile kolon kromatografisi ile izolasyon çalışmalarının da temellerinin atıldığı bilgisi yer almaktadır. Ayrıca yüksek performans sıvı kromatografisinin (HPLC) 1970'li yılların ortalarında geliştirildiği ve kolon paketleme materyallerinin geliştirilmesi ve dedektörlerin ilavesi ile de hızlı bir ilerleme kaydedildiği belirtilmektedir. HPLC yöntemi 1980 yılından sonra kimyasal bileşiklerin ayrılması konusunda yaygın bir şekilde kullanılmaya başlanmıştır. HPLC yönteminin bu kadar yaygın olmasının sebepleri arasında; yüksek duyarlılığı, doğru nicel tayinlere kolaylıkla uyarlanabilir olması, uçucu olmayan maddelerin ve geniş madde analizi yelpazesi yer almaktadır [99].

Yüksek performanslı sıvı kromatografisi cihazı, çözücü tankı, pompa, enjektör, kolon, dedektör ve kaydedici olmak üzere genel olarak altı ana bölümden oluşmaktadır [100].

2.4.4 Kütle Spektrometresi (Mass Spectrometer)

Kararlı izotopların bulunduğunu göstermek için, 1905' de Thomson yapmış olduğu deneyde farklı pozitif iyonların kütle/yük (m/z) oranlarının farklılık gösterdiğini tespit etmiştir. Kütle spektrometresi, evrensel, kütle bağımlı ve yıkıcı (parçalayan) bir dedektör özelliğine sahiptir [101], [102]. Kütle spektrometreleri manyetik veya elektriksel bir alanda hareket eden yüklü partikülleri kütle/yük oranlarına göre diğer yüklü partiküllerden ayırt ederek analiz etmektedir [103].

Kütle spektrometresi hala tüm analitik yöntemlerin içerisinde en çok uygulama alanına sahiptir ve maddelerin elementel bileşimlerinin belirlenmesinde, inorganik, organik ve kimyasal moleküllerin yapılarının belirlenmesinde, karmaşık (kimyasal, biyolojik, tıbbi vb.) karışımların nitel ve nicel analizlerinde, katı yüzeylerin yapılarının ve bileşimlerinin

belirlenmesinde ve bir numunedeki atomların izotopik oranlarının bulunmasında kullanılmaktadır [102], [104].

Kütle spektrometresinin ana parçaları arasında numune giriş sistemi, iyon kaynağı, kütle analizörü, dedektör, sinyal işleyici ve gösterge bulunmaktadır. Numune giriş sistemi ile çok az miktarda numune kütle spektrometresine verebilmektedir. Kütle spektrometrelerinin iyon kaynakları numune bileşenlerini iyonlara dönüştürmektedir. Çoğu kez iyon kaynağı ile giriş sistemi birleştirilmiştir ve her iki durumda da pozitif veya negatif iyonlar (çoğunlukla pozitif iyonlar) kütle analizörüne doğru ilerlemektedirler. Kütle analizörünün işlevi, fotonların dalga boylarına göre ayrılması yerine kütle/yük oranına göre ayrılması görevini gerçekleştirmektir [104], [105].

Kütle Spektrometresi numune giriş sistemi, iyon kaynağı, kütle analizörü, dedektör ve vakum sistemlerinden oluşmaktadır [106]. Kütle spektrometresinde kullanılan iyon kaynakları ise Çizelge 2.8’ de gösterilmektedir.

Çizelge 2.8 İyon kaynakları [106]

İyon Kaynağının Tipi	İyon Kaynağının İsmi	İyonlaştırıcı Ajan
Gaz Faz	"Electron impact" (EI)	Yüksek enerjili elektronlar
	Kimyasal iyonlaştırma (Ki)	Reaktif gaz iyonları
	Alan iyonizasyonu	Yüksek potansiyelli elektrot
Desorpsiyon	Alan desorpsiyon	Yüksek potansiyelli elektrot
	"Electrospray" iyonizasyon (ESI)	Yüksek elektrik alanı
	Matriks destekli desorpsiyon iyonizasyon (MDDİ)	Lazer kaynağı

Çizelge 2.8 İyon kaynakları [106] (devamı)

İyon Kaynağının Tipi	İyon Kaynağının İsmi	İyonlaştırıcı Ajan
	Hızlı atom bombardımanı (HAB)	Atomik enerji
	"Thermospray" iyonizasyon (TS)	Yüksek ısı

2.4.5 Sıvı Kromatografisi- Kütle Spektrometresi (LC-MS)

Sıvı Kromatografisi- Kütle Spektrometresi (LC-MS) cihazı sıvı kromatografisinin fiziksel ayırma özellikleri ile kütle analizine olanak tanıyan MS teknolojisinin birleşmesiyle oluşan sistemdir. LC-MS birçok amaç için kullanılmaktadır ve yüksek seçiciliğe ve hassasiyete sahip çok güçlü bir tekniktir. Bu spektrometre ile genellikle belli bir karışım içerisindeki özellikle uçucu olmayan karmaşık organik ve biyokimyasal karışımlardaki kimyasal maddenin miktarı belirlenmektedir. Bu uygulamada kromatografik kolondan çıkan bileşikler için ayrı ayrı spektrumlar toplanmaktadır ve bu spektrumlar daha sonra işlenmek üzere bir bilgisayarda depolanmaktadır [107].

2.4.6 Ardışık Kütle Spektrometresi (MS/MS)

Bu ikili yöntem bir kütle spektrometresinin bir başka kütle spektrometre ile birleştirilmesinden oluşmaktadır. Bu birleştirmede ilk spektrometre, bir karışımdaki farklı bileşiklerin moleküler iyonlarını izole etmede kullanılırken, bu iyonlar sonra ikinci bir kütle spektrometreye gönderilmekte ve ilk spektrometrede oluşan her bir iyon için ayrı ayrı bir dizi kütle spektrumu vermek üzere parçalanmaktadır. Bu tekniğe Tandem Kütle Spektrometresi adı verilmekte ve kısaca MS-MS olarak gösterilmektedir [97], [107].

Kütle spektrometresiyle elde edilen yapısal bilgiye iki kütle spektrometresinin bir cihazda birleştirilerek daha ileri bir boyuta götürülebilmektedir. Bu teknik kütle spektrumunda seçilen pikin parçalanma iyonlarını ikincil iyon ölçmeye izin vermektedir. Birinci kütle spektrometresi karışımlar için ayırıcı cihaz olarak kullanılırken, ikinci kütle analizöründe seçilen bir iyon ayrıldıktan sonra bu iyon enerji uygulanmakta ve

parçalanma iyonları oluşturulmaktadır ve bu kütle spektrumu daha sonra seçilen iyon için yapısal karakterizasyonda kullanılmaktadır. Teorik araştırmada bu metot, yapıyı ve molekülün parçalanma iyonlarının kararlılıklarını araştırmak için kullanılmaktadır. Burada molekül genellikle çok az parçalanmaya uğradığı için metot molekül ağırlığının tespitinde kullanışlı olurken yapısal bilgi sağlamamaktadır. MS/MS ölçümlerinde kullanılan ilk cihazda 3 kuadropol bir araya getirildiği için üçlü kuadropol olarak adlandırılmaktadır. İlk kuadropol ayırma cihazı olarak kullanılırken üçüncü kuadropol ise parçalanma işleminin ürünlerini izlemek için kütle analizörü olarak kullanılmaktadır. Bu parçalanma merkez kuadropolde hedef gaz ile çarpışma sonucunda oluşturulmakta ve çarpışma aktivitesine (CA) ya da çarpışma kaynaklı parçalanmaya (CID) denk gelmektedir. CID kütle spektrumu bileşiğin yapısı ya da kimliği için tanımlayıcı konumunda bulunmaktadır. MS/MS analizi, bir ana iyonun birinci kuadropolde ayrılmasından sonra CID çarpışma hücresi olarak hizmet veren ikinci kuadropole gönderilmekte ve oluşan iyonlar üçüncü kuadropolde ölçülmektedir [92].

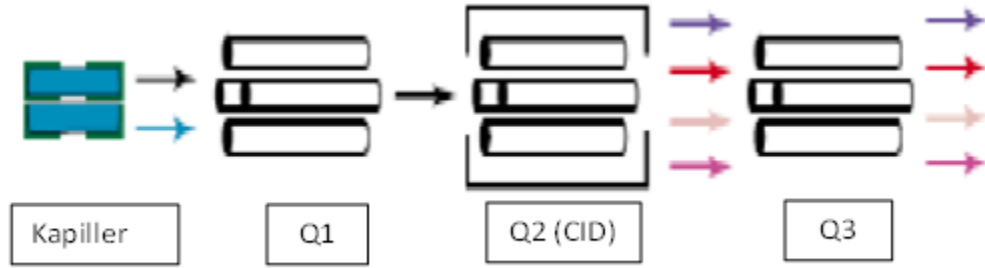
2.4.7 Sıvı Kromatografisi Ardışık Kütle Spektrometresi (LC-MS/MS)

Bu tez çalışmasında diğer kromatografilere göre daha üstün kabul edilen, diğer kromatograflarla ayrı ayrı yapılan tüm işlemleri kendisi tek başına yapabilen ve tüm sistemleri içinde barındıran LC-MS/MS sistemi kullanılmıştır. Ayrıca bu sistem, yaklaşık 2 dakika gibi kısa bir sürede analiz sonucunu alabilme, son derece hassas ve güvenilir bir yöntem olma, kısa sürede çok sayıda analiz yapılabilme ve çok küçük miktarda örneklerle çalışılabilme gibi birçok avantaja sahiptir [92].

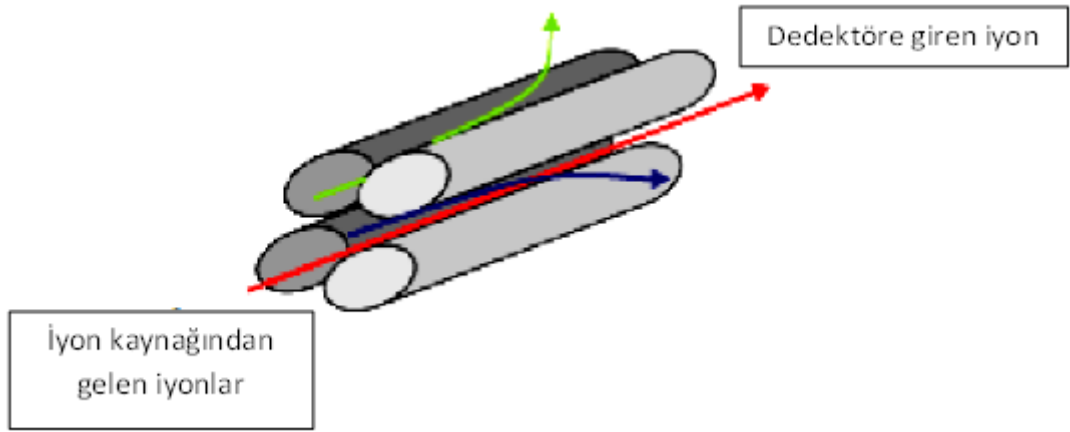
LC-MS/MS sistemleri, kompleks matrislerde örnek hazırlama işlemlerinde kullanılan sistemlerin gelişmiş gereksiniminin en az düzeyde olması, yüksek seçiciliğe ve hassasiyete sahip olması, nitel ve nicel değerlendirmelerin çok iyi olması, sıvı kromatografisi ve ardışık kütle spektrometresini aynı anda barındırması, analiz hazırlık işlemlerinin kolay yapılabilmesi gibi birçok avantaja sahip olması açısından tercih edilmektedir [108].

Sıvı kromatografi kullanılarak ayrıştırılan örnek moleküllerinin, gaz faza geçirilerek kütle dedektörü ile analiz edilmesi LC-MS/MS sistemlerin çalışma prensibini oluşturmaktadır. Ancak, sistemde sıvı sistemden gelen fazla miktardaki çözücünün uzaklaştırılması için,

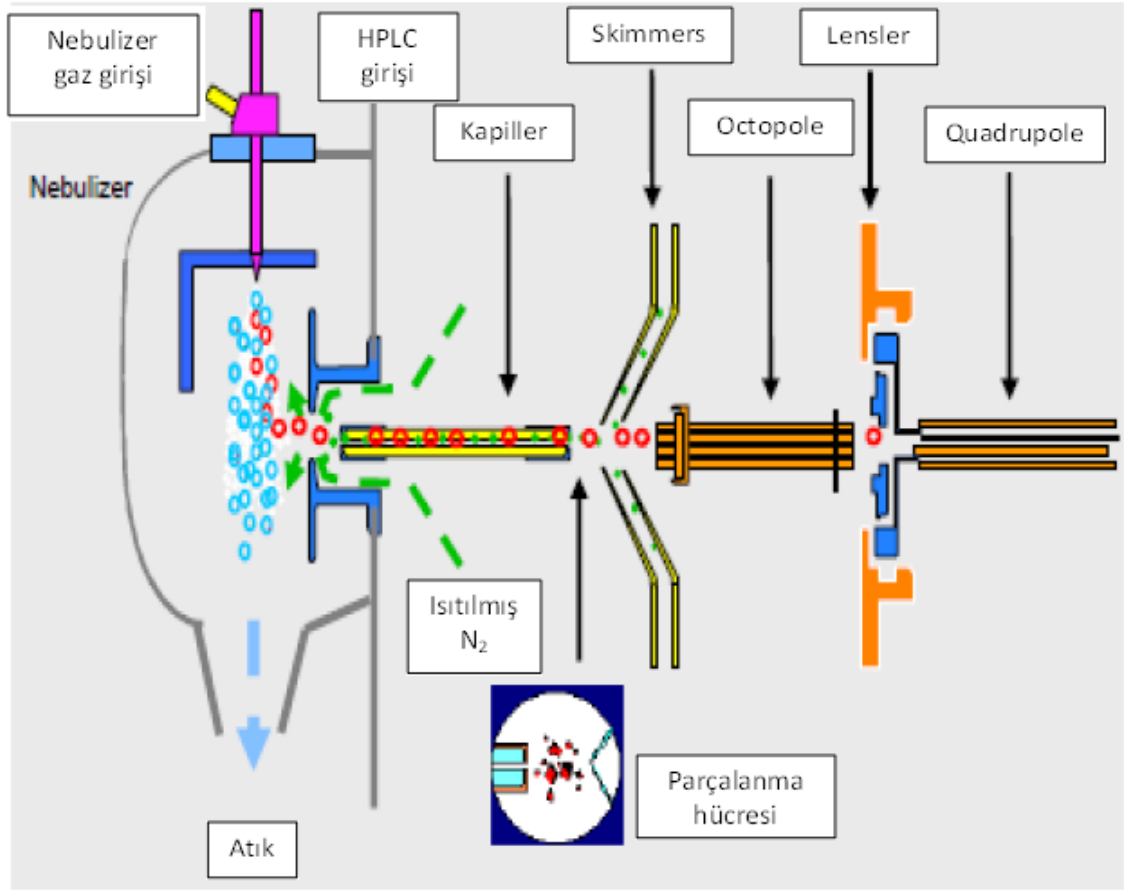
özel bir ara yüzey kullanılmaktadır [115]. LC-MS/MS sisteminin yapısı ve bileşenleri Şekil 2.3, Şekil 2.4 ve Şekil 2.5' de gösterilmektedir [109].



Şekil 2.3 Bir LC-MS/MS sisteminin genel yapısı

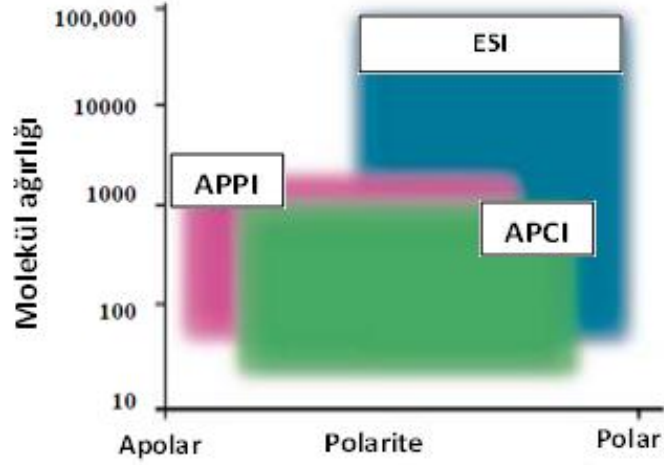


Şekil 2.4 Kuadrupol 'ün yapısı



Şekil 2.5 Bir LC-MS/MS cihazının temel bileşenleri

LC-MS ve LC-MS/MS sistemlerinde kullanım amaçlarına göre atmosferik basınç altında çalışan üç farklı tip iyon kaynağı kullanılmaktadır. Bunlar elektrosprey iyonizasyon (ESI) iyon kaynağı, atmosferik basınç kimyasal iyonizasyon (APCI) iyon kaynağı ve atmosferik basınç fotoiyonizasyon (APPI) iyon kaynağı sistemleridir. LC-MS ve LC-MS/MS sistemlerinin iyonizasyon kaynakları Şekil 2.6' da gösterilmektedir [112].

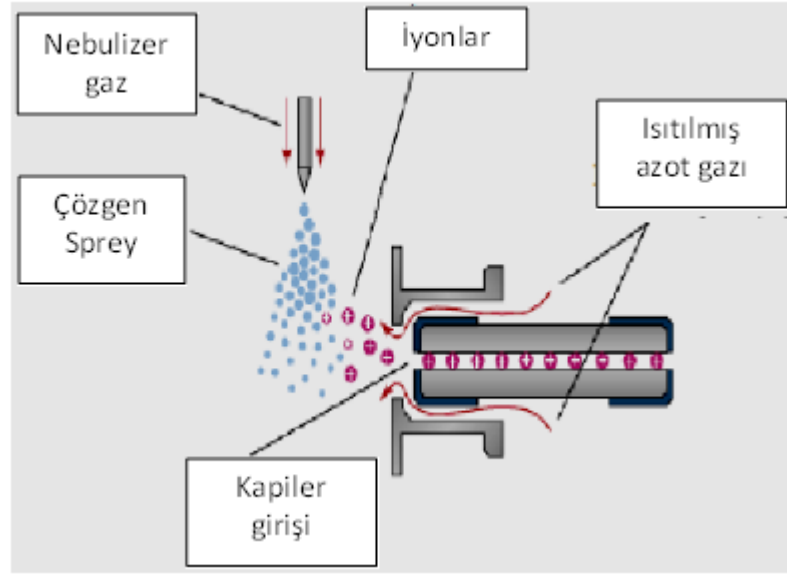


Şekil 2.6 LC-MS ve LC-MS/MS sistemlerde iyonizasyon kaynakları

İyonlaşması hedeflenen bir etken maddenin pKa değerinin ortam pH değeri ile ilişkisi bulunmaktadır ve etken maddenin bileşiğinin iyonlaşma derecesini belirlemektedir. Ortam pH değerinin maddenin pKa değerinden ± 2 birim aralığında olduğu zaman, analizi yapılacak maddenin % 90'ından fazlasının iyonlaştığı söylenebilmektedir [91].

Bu tez çalışmasında elektrosprey iyonizasyon (ESI) kullanılmış olup, bu teknikte analit, sıvı kromatografiden gelen çözücü ile birlikte püskürtülmekte, bu esnada ısıtılmış kurutucu gaz ve güçlü bir elektrik alan uygulaması ile kütle dedektörüne girmeden önce iyonlaşmaktadır [91].

Atmosferik basınç iyonizasyon (API) tekniği, yumuşak bir iyonizasyon tekniği olarak tanımlanmaktadır. Bu teknikte iyonizasyon sırasında ortamda genellikle moleküler iyon, protonlanmış molekül, basit bağlı iyonlar ve su gibi bazı yapıları kaybeden formlar oluşmaktadır. API' nın yapısı Şekil 2.7' de gösterilmektedir [91].



Şekil 2.7 Atmosferik basınç iyonizasyonu (API)

Yapılan araştırmalar neticesinde kütle dedektörü olarak çok çeşitli sistemlerin sıvı kromatografi ile kombinasyonları mümkün olduğu ortaya çıkmaktadır. Bu sistemler kuadrupol, TOF (time-of-flight), iyon yakalama (IT, ion trap) ve FT (Fourier Transform) kütle analizörleri olarak sıralanabilmektedir. Kuadrupol analizör sistemleri, kare kesit oluşturacak şekilde birbirine paralel dört manyetik çubuktan oluşmaktadır. Analiz sırasında iyonlaşan moleküller, bu yapının orta boşluğuna doğru hareketlendirilmekte ve gerilim uygulanan çubukların oluşturduğu elektromanyetik alandan yararlanılarak hedeflenen iyonların sistemde ilerletilmesi, istenmeyen iyonların da ortamdan uzaklaştırılması sağlanmaktadır [91].

2.4.8 LC-MS/MS' in Uygulama Alanları

LC-MS/MS sistemleri genellikle ilaç ile ilgili olan çalışmalarda kullanılmaktadır. Buna bağlı olarak da en kısa sürede ilacın kanda, idrarda ve organlarda tayinini yapmak çok önemli olduğu için farmakokinetik ve biyoanaliz çalışmalarında yaygın bir kullanım alanı bulmaktadır. LC-MS/MS sistemleri; MS/MS hassasiyetinin, analiz süresinin ve seçiciliğinin üst düzeyde olması nedeniyle diğer sistemlere göre daha fazla tercih edilmektedir.

MS/MS sisteminde dedektörün sadece belli bir iyonun ölçülmesine programlanabilmesi görüldüğünden daha karmaşık bir işlem olmasının yanında sistemin kullanımındaki en

büyük avantajlardan biri sayılmaktadır. MS/MS yöntemi ile analiz süresinin bir dakika ve altına düşürülebilmesi analiz süresinin HPLC sisteminin ortalama 10 dakikalık analiz süresi ile karşılaştırıldığında oldukça hızlı görünmesi sistemi daha avantajlı hale getirmektedir [110].

2.4.9 LC-MS/MS' in Avantajları

Bu analiz yönteminin başlıca avantajları aşağıda maddeler halinde listelenmiştir;

- a. Yaklaşık 2 dakika gibi kısa bir sürede sonuca ulaşılabilir,
- b. Son derece hassas ve güvenilir bir yöntemdir,
- c. Otomasyona uygundur ve kısa sürede çok sayıda analiz yapılabilir,
- d. Testlerde çok küçük miktarda kuru gıda örnekleriyle çalışılabilir,
- e. Yalancı pozitif ve yalancı negatif sonuçların oranının azdır,
- f. Tek bir analiz ile birçok ilaç etken maddesi aynı anda taranabilir,
- h. Maliyet açısından ekonomiktir [111], [112].

Sistemin dezavantajı ise yüksek maliyetli olması ve cihaz deneyiminin az olması şeklinde sıralanmaktadır.

2.5 Biyoelementler

Organizmada mevcut minerallerin çoğu doğada da en yaygın olarak bulunan maddelerdir. Özellikle deniz suyu ile sitoplazma arasında mineral bileşimi yönünden yakınlık bulunmaktadır. Yapılan araştırmalar sonucunda canlı organizmada organik yapıya katılan C, H, O, N ile birlikte, Al, Hg, Cr, V, Ca, P, Mg, K, Na, Cl, S, Fe, Cu, Co, Zn, Mn, Cr, Mo, F, Se, I, B, As, Br, Si, Ni, Al, Pb, Sr ve Ag gibi elementlerin bulunduğu bildirilmektedir. Bu elementlerden Si, As, Br, Al, Ni, B gibi bazı elementlerin organizmada ne işe yaradıklarına dair henüz önemli bir kanıt bulunamamıştır. Yukarıda ki Ca, P, Mg, K, Na, Cl ve S elementleri diğerlerine göre organizmada daha büyük miktarlarda bulunmaktadır. Bu elementler organizmada kanda mg miktar düzeyindedirler. Onun için bu elementlere makro elementler (=Majör elementler=plastik elementler) denilmektedir. Daha sonra gelen, Fe, Cu, Co, Zn, Mn,

Mo, F, Se, Pb, Ag ve I diğerlerine nazaran daha az miktarlarda bulunmaktadır ve kandaki konsantrasyon miktarları μg düzeyindedirler. Bu elementlere de iz elementler (=Minör elementler=oligoelementler=katalitik elementler) denilmektedir. İz elementler daha çok enzim, hormon ve vitaminlere bağlı olarak görev yapmaktadırlar [113].

Biyoelementlerin sınıflandırılması Çizelge 2.9'da verilmiştir.

Çizelge 2.9 Biyoelementlerin sınıflandırılması [113]

Biyoelementler	
Makro Elementler	Mikro (Eser, İz) Elementler
Na, K, Ca, Mg, P, Cl, S	Fe, Cu, Co, Zn, Mn, Mo, F, Se, Pb, Ag ve I
Organizmada görevleri pek fazla anlaşılmamış, biyolojik bileşiklerin yapısında yer alan elementlere de Ultra-İz-elementler denilmektedir ve μg /nanogram (ng) düzeyinde bulunmaktadır. Bu elementler; Ag, Al, As, Au, Ba, Ce, Li, Ni, Pb, Si, Sn, Sr, Ti, V şeklinde sıralanabilmektedir.	

Yapılan araştırmalar sonucunda insan ve hayvan organizmasında varlığı tespit edilebilen çok sayıda element bulunmaktadır. Bu elementlerin yaklaşık 26'sının hayat için önemli olduğu kabul edilmekte ve henüz fizyolojik fonksiyonları tam olarak bilinmemektedir. Ancak her geçen gün bunlara yenileri eklenmektedir. Bu elementlerden dördü (C, H, O ve N) temel elementler olarak adlandırılmakta, canlı organizmaların kuruluşuna katılmakta ve mineral madde olarak dikkate alınmamaktadırlar [113].

Kalsiyum, fosfor, sodyum, potasyum, klor, magnezyum ve kükürt makro elementler olarak adlandırılmaktadırlar. Bu elementler C,H,O ve N ile birlikte canlı organizmaların % 99 undan fazlasını oluşturmaktadırlar. Demir, iyot, bakır, mangan, çinko, kobalt, molibden, selenyum ise mikro elementler olarak sınıflandırılmaktadırlar ve bu elementler mineral element besinsel olarak geniş getiren canlılar için son derece gerekmektedir. Son zamanlarda bu elementlere F, B, Cr, Si, Sn ve V elementleri de eklenmiştir [113].

2.5.1 Eser (İz) Elementler

Yerkabuğundaki bolluk derecesi % 0.1 den az olan elementlere (Zr, Nb, Hf, As, Au, Ag, vs) iz (eser) elementler denilmektedir. Bu tür elementlerin birçoğu madenlerin yapısında bulunmaktadır ve büyük maddi değere sahiptirler [35].

İz elementler aşağıdaki şekillerde bulunabilmektedirler:

Ağır metal iyonları; gıdanın yapısında tabii olarak bulunmamaktadırlar. Çevreden (topraktan, sudan, havadan), gıdaların üretimi sırasında kullanılan metalik alet/ekipmanlardan, depolama ve dağıtım sırasında kullanılan ambalaj materyallerinden gıdalara bulaşmaktadır.

Kuru gıdalar; atmosferden, gübrelerden, atık su ve çamurlardan veya tarımda kullanılan inorganik pestisitlerden toprağa bulaşmış olan ağır metalleri konsantrasyonlarına bağlı olarak biriktirmektedirler. Bitkiler, kadmiyum başta olmak üzere bazı elementlere çok geniş sınırlar içinde tolerans göstermektedirler. Bu nedenle tarım ürünlerinde, insan ve hayvan beslenmesinde olumsuzluk oluşturacak düzeyde metal birikimi söz konusudur. Metal birikiminde ölümcül düzeye ulaşılsa bile, artan dozlarda solunum veya başka kaynaklardan da bünyeye alındığında gıdalardaki düşük dozlar bile risk faktörü olarak ele alınmaktadır. Bu nedenle gıdalardaki ağır metallerin konsantrasyonlarının tayini son zamanlarda önemli bir çalışma konusu olmaktadır.

2.5.2 Eser Elementlerin Çevreye Etkisi

Gıda ve çevre kirliliği diğer ülkelerde olduğu gibi Türkiye’de de gün geçtikçe artmaktadır. Bu kirliliklere neden olan etkenlerin başında ise evsel ve sanayi atıklarındaki toksik metaller gelmektedir. Bitkilerin maruz kaldığı ağır metal kirliliği de gittikçe yayılmaktadır [30].

Gelişmiş ülkeler, tarım alanlarındaki toksik kirlenmenin önüne geçebilmek ve bu alanları yeniden sağlığına kavuşturabilmek için bütçelerinden önemli kaynaklar ayırmaktadır. Doğaya atık sularla bırakılan ağır metaller, toksik özelliklerinden dolayı çevreye ve canlılara ciddi zararlar vermektedirler. Çağımızdaki en önemli kirlilik alanlarının başında gelen sanayi ve evsel atıkların meydana getirdiği kirliliği, bitki ve

çevreye vermiş olduğu zararları bilip ona göre önem alınmalıdır. Tüm bitkilerde olduğu gibi kuru gıdalar da ağır metal kirliliğine maruz kalmaktalar. Atmosferden, gübrelerden, atık su ve çamurlardan veya tarımda kullanılan inorganik pestisitlerden toprağa bulaşmış olan ağır metalleri konsantrasyonlarına bağlı olarak biriktirmektedirler. Bu birikim fazla miktarda olduğunda insan sağlığı için büyük risk oluşturmaktadır [30].

2.5.3 Eser Elementlerin Biyolojik Sistemlerdeki Rolü

Eser elementler canlıların ana yapıtaşlarında bulunmayan ancak yoklukları halinde, canlı yaşamında önemli aksamalara sebep olan elementlerdir.

Bor ve molibden gibi anyon oluşturucu mikro besin elementlerinin bir kısmı enzim moleküllerinin yapılarında bulunmaktadır. Bakır gibi bazı katyon oluşturucu elementler koenzim görevi yapmaktadırlar ve bu elementler enzim moleküllerinin yapısında yer almazlar ve enzimleri aktive etmektedirler [114].

Farklı değerlerde olabilen bakır, demir, mangan gibi elementler, bitki metabolizmasındaki yükseltgenme-indirgenme reaksiyonlarında görev almaktadırlar [123]. Örneğin yapılan çalışmalarda, kobaltın azot tespitini sağlayan enzimlerin aktivasyonu için gerekli bir elementtir. Demir klorofil yapımına katkıda bulunur ve azot asimilasyonu ile nitrit ve sülfat indirgenmesi için gerekli bir elementtir [115]. Örneğin literatürde bakırın bitki büyümesinde enzim aktivatörü olarak tesir ettiğine, solunumdan sorumlu birçok yükseltgeyici enzimlerin yapısında bulunduğu, protein metabolizmasında ve klorofil yapımında, RNA ve DNA sentezlerinde görev aldığına, manganın klorofil yapımında ve bazı enzimlerde bulunduğu, fotosentez için gerekli olduğuna, solunum zincirinde görev alan bazı enzimlerin ve protein sentezinden sorumlu enzimlerin yapısında bulunduğu dair açıklamalar bulunmaktadır.

Eser elementlerin bitkiler tarafından alımı, gerekli eser elementler biyolojik sistemlerde birçok önemli görevler üstlendiğinden dolayı hem bitkilerin normal gelişimleri açısından hem de insan ve hayvanlar açısından önemlidir [115].

Bir elementin konsantrasyonun, bitkilerde olduğu gibi, insan ve hayvanlarda da başka bir elementin konsantrasyonu ile doğrudan ilişkili olduğu bilinmektedir ve bu elementlerden birinin konsantrasyonu arttığında, ötekinin konsantrasyonu azalmaktadır [116].

Bazı elementlerin birlikte alındığında toksik etki gösterdiği yapılan çalışmalarda belirtilmektedir. Berilyum, yitrium, arsenik, selenyum, kadmiyum, kurşun, bizmut gibi birçok elementin, çok az konsantrasyonu bile toksik veya kanserojen etki göstermektedir. Bu tür elementler çevreye doğal kaynakların yanı sıra hava kirliliği, su kirliliği veya endüstriyel kirlilik gibi değişik kirlilik kaynaklarından yayılabildiği için bu durumun çevre kirliliği açısından bir başka önemi bulunmaktadır. Bir başka ifade ile doğal denge, insanların bu elementleri yeryüzüne yaymaları sonucu bozulmaktadır [117], [118].

Özellikle toksik elementlerin endüstriyel ve evsel atıklar, kullanılan fosil kökenli yakıtlar, tarımsal ilaçlar, kullanılan tarımsal gübreler, gıdalar ve motorlu taşıtlar gibi kirlenme kaynakları konusunda çeşitli bulgular bulunmaktadır [119].

Bu elementlerin birçoğu tüm gıdalarda olduğu gibi kuru gıdalarda da bulunmaktadır. Kuru gıdaların tüketilmesi sırasında insan vücuduna bu elementler geçebilir. Hangi elementler tam olarak kuru gıdalarda bulunuyor ve bunların miktarları ne olduğu konusuyla ilgili literatürde kapsamlı bir bilgi bulunmamaktadır. Bu tez çalışması ile kuru gıdaların hangi elementleri içerdiği ve bu elementlerin konsantrasyonlarının ne olduğuyla ilgili olarak bilgi edinilmesi hedeflenmiştir.

Çizelge 2.10 İnsan tarafından besin, su ve hava yoluyla alınan metaller [120]

Metal	Günlük alınan miktar (mg) Besin, su ve hava		Zehirleyici miktar (mg)	Vücuttaki toplam miktar (mg)	Vücutta yarılanma ömrü (gün)
Antimon	0.100	0.00170	100	7.9	38
Bakır	1.323	0.00140	250-500	72	80
Baryum	0.735	0.03000	200	22	65
Berilyum	0.012	0.00004	-	0.03	180
Bizmut	0.020	0.00076	-	0.23	5
Cıva	0.023	-	-	-	73
Çinko	14.30	0.01680	-	2300	933

Çizelge 2.10 İnsan tarafından besin, su ve hava yoluyla alınan metaller [120] (devamı)

Metal	Günlük alınan miktar (mg) Besin, su ve hava		Zehirleyici miktar (mg)	Vücuttaki toplam miktar (mg)	Vücutta yarılanma ömrü (gün)
Demir	15.0	0.08400	-	4200	800
Kobalt	0.990	0.00012	500	1.5	9.5
Kurşun	0.30	0.04600	-	12.0	1460
Krom	0.245	0.00110	200	1.8	616
Mangan	4.40	0.02K80	-	12	17
Molibden	0.335	0.00600	-	9.3	5
Nikel	0.600	0.00236	-	10	667
Titan	1.375	0.00140	-	9	320
Uranyum	0.050	-	-	0.7	100
Vanadyum	0.116	0.00916	-	22	42
Zirkonyum	0.490	-	-	42	450
Gümüş	0.60	-	60	1	5
Kadmiyum	0.160	0.00740	30	5	200
Kalay	7.3	0.00060	2000	17	35

2.5.4 Canlı İçin Gerekli Olan Elementler

İnsanlar tarafından yeme, içme, soluma ve diğer şekillerde vücuda alınan elementlerin hangi konsantrasyonlarda yararlı olduğunun ve hangi konsantrasyonlarda zararlı olduğunun bilinmesi gerekmektedir. Bu elementlerin tamamı 13 tanedir ve Çizelge 2.11 de gösterilmektedir [39].

Çizelge 2.11 Canlılar için gerekli elementler

Element	Fonksiyon
Hafif ve Bol	
Na	Başlıca hücre dışı katyonu
K	Başlıca hücre içi katyonu
Ca	Kemiklerin başlıca elementidir. Bazı enzimler için gerekmektedir.
Mg	Birçok enzimi aktifleştirir. Klorofilde bulunur bitkiler için gerekmektedir.
Element	Fonksiyon
Ağır ve Eser	
Cu	Oksitleyici enzimler için gerekli ve hemosiyaninde bulunmaktadır.
Zn	Birçok enzimi aktive etmektedir.
Fe	Canlı için en önemli geçiş elementi, hemoglobin ve enzimlerde bulunmaktadır.
Sn	Fareler için gerekli, ancak fonksiyonu bilinmemektedir.
Co	Birçok enzimi aktive etmekte ve vitamin 12 de bulunmaktadır.
Cr	Gelişmiş hayvanlarda bulunmakta ve insülini aktive etmektedir.
Mn	Bazı enzimleri aktive etmektedir.
Mo	Bazı enzimleri aktive etmektedir.
V	İlkel bitkilerde deniz hayvanlarında ve insanlarda bulunmaktadır.

Ağır metal haricinde olan elementler canlı dokuda çözelti halinde bulunmakta ve hücreler arasında elektronötrallığı gerçekleştirmektedirler. Eser elementler de canlı yapısında eser oranda bulunan ancak görevleri çok önemli olan elementlerdir. Bunlardan bazıları proteinlerin, bazıları da enzimlerin içinde yer almaktadırlar [39].

Eser elementler insan metabolizmasında kimyasal reaksiyonlara, fizyolojik ve taşıyım sistemlerine, kanserojen ve mutojen olarak yapı taşlarına, alerjen olarak etki edenler olarak sıralanmaktadır [121].

2.6 Metaller İçin Kullanılan Tayin yöntemleri

Ağır metal tayinlerinde kullanılan atomik spektroskopik yöntemlerden bazıları Atomik Absorbsiyon Spektroskopisi (AAS), Atomik Emisyon Spektroskopisi (AES), İndüklenmiş Eşleşmiş Plazma-Optik Emisyon Spektroskopisi (ICP-OES), İndüktif Eşleşmiş Plazma - Kütle Spektrometresi (ICP-MS) ve Enerji Ayrımlı X-Işınları Floresans Spektrometresi olarak sıralanmaktadır (EDXRF) [122].

Bu tez çalışmasında, bu yöntemlerden ICP-MS ve EDXRF sistemleri kullanılmıştır. Kullanmadığımız diğer tekniklerle de ilgili kısaca bahsedilecek olursa;

Atomik Absorbsiyon Spektroskopisi (AAS); yüksek sıcaklıkta gaz halinde bulunan element atomlarının elektromanyetik ışınları absorblaması esasına dayanan bir sistemdir. Bir elementin AAS ile tayin edilmesi için o elementin önce nötral hale getirilmesi sonra buhar haline gelmesi daha sonra da bir kaynaktan gelen elektromanyetik ışın demetinin yoluna dağılması gerekmektedir. İleri teknoloji spektroskopi yöntemlerine göre Atomik Absorbsiyon Spektroskopisi ucuz, pratik ve kullanımı kolay olması sebebiyle analitik uygulamalarda tercih edilmektedir [122].

Atomik Emisyon Spektroskopisi (AES); uyarılmış enerji düzeyine çıkan atomların daha düşük enerji düzeylerine geçişlerinde yaydıkları ultraviyole ve görünür bölge ışımasının ölçülmesi ilkesine dayanmaktadır. Tabiatta bulunan elementlerin atom numaraları ve elektron sayıları birbirlerinden farklıdır. Bu nedenle bunların enerji seviyeleri ve buna bağlı olarak da yaydıkları ışınların dalga boyları da farklıdır. Atomik emisyon spektroskopisi (AES), uyarmayı sağlayan enerji kaynağının türüne göre isimlendirilmektedir. Atomlaştırmak ve uyarmak için alevin kullanıldığı yonteme alev emisyon spektroskopisi denilmektedir. Elektriksel boşaltım ve plazma gibi yüksek enerji kaynağı kullanılan yonteme de atomik emisyon spektroskopisi veya optik emisyon spektroskopisi denilmektedir [123].

İndüklenmiş Eşleşmiş Plazma-Optik Emisyon Spektroskopisi (ICP-OES); Bu spektroskopi ile çok küçük konsantrasyonlarda yüksek hassasiyette elementlerin tayini

yapılmaktadır. İndüklenmiş eşleşmiş plazma (ICP) kaynağında inert gazlar genellikle argon gazı ile yüksek enerjili ve yüksek frekanslı iyonlaşmış bir plazmayı üretmektedirler. Bir numune 10000 K sıcaklıktaki plazmanın merkezine enjekte edildiği zaman, numunedeki elementlerin ayrışma, atomlaşma ve uyarılma işlemlerinin gerçekleşmesini sağlanmaktadır. Çalışılan elementlerin kendilerine özgü frekansta ışığı yayılmaktadır ve yayılan ışık numune içerisindeki elementlerin konsantrasyonu ile doğru orantılıdır. Bu ışık şiddeti özgün frekansları farklı dalga boylarına ayırabilme ve nicel sonuç alabilmeyi sağlayan bir emisyon spektrometresi ile ölçülmektedir [123].

2.6.1 Atomik Spektroskopi Yöntemlerinin Karşılaştırılması

Atomik emisyon yöntemi ile aynı anda, analizi mümkün olan tüm elementlerin birbirinin yanında nitel ve nicel tayinleri yapılabilirken atomik adsorbsiyonu yönteminde spektrofotometrenin en uygun koşullara ayarlanmasının ardından örnekte bulunan tek bir elementin tayini yapılabilmektedir. Çok kanallı ve ardışık spektrofotometrelerle, 70'e yakın elementin aynı zamanda tayini yapılabilmektedir. Birden fazla elementin aynı anda tayininde uyarma süresi daha fazladır. Çizelge 2.12' de Cu, Co, Fe, Zn ve Mn için gözlenebilme sınırları verilmektedir.

Çizelge 2.12 Cu, Fe, Zn, Co ve Mn için gözlenebilme sınırları (µg/L) [124]

Element	Alevli AES	ICP OES	GF AAS	Alevli AAS
Mn	-	0.02	0.01	1
Co	50	3.00	0.020	6
Cu	10	3.00	0.020	1
Fe	-	0.09	0.020	5
Zn	-	0.01	0.001	1

2.6.2 İndüktif Eşleşmiş Plazma (ICP)

Plazma, içinde atomların iyonlaştırıldığı iletken bir gaz olarak tanımlanmaktadır. Örneğin Ar plazma Ar^+ içermektedir. Plazmada genellikle gaz olarak argon kullanılmaktadır. Argon gazı bileşiklerin veya moleküllerin uyarılmış atom veya iyonlara

dönüşmesini sağlamaktadır. Plazma, elektromanyetik olarak argon gazının indüksiyon sarımlarında bir radyo frekans (RF) jeneratörü ile uyarılmasıyla elde edilmekte ve bu işlem sıcak plazmanın gelen gazı iyonlaştırması ve işlemin sürekli olarak devam etmesiyle gerçekleşmektedir. Plazma oluşumu ile bir radyo frekansı yayıcısına bağlanan su soğutmalı indüksiyon bobini argon bulunan oldukça küçük bir hacim içerisinde güçlü ve yüksek frekanslı bir manyetik alan açığa çıkarmaktadır. Argon gazı akımında ilk elektronların oluşturulması bir elektron kaynağı (tesla boşalımı) ile sağlanmaktadır. Elektronlar indüksiyon sarımının meydana getirdiği manyetik alanda hızlanarak argon atomlarıyla çarpışmakta ve argon iyonları ile daha fazla sayıda elektronun oluşmasını sağlamaktadır. 10000 K sıcaklık değerine ulaşılan hücrede, iç çeperlerin soğutulması için plazmanın merkezi ve sabit çalışmasını sağlayan argon gaz akısı girdaplı olarak geçirilmektedir. Yüksek sıcaklık ve numunenin uzun süreli işleme tabi tutulmasıyla numune çözücüsü tamamen buharlaştırılmakta ve analitin tamamen serbest atomlara dönüşmesini sağlanmaktadır. Bunun sonucunda da serbest atomlar uyarılmaktadır. Bu işlem kimyasal olarak inert bir çevrede gerçekleşmektedir [124].

2.6.3 Optik Kısım

Spektrometrede iyi bir hassasiyetin sağlanması için optik ağ, ince bir yarık ve bir görüntüleme sistemi gerekmektedir. ICP’de kullanılan başlıca iki temel spektrometre bulunmaktadır. Bu spektrometrelerden birinci monokromatör, belirli bir sürede sadece bir dalga boyu ölçümü yapılabilen sadece bir tane ikincil yarığa sahiptir. Monokromatör birçok elementin tayininin ardışık olarak yapılmasını sağlamaktadır. İkinci spektrometre türü ise polikromatördür ve bu spektrometre seçilen her bir analiz hattı için sabitlenen ikincil bir yarığa sahiptir. Bir numunedeki elementlerin tamamının aynı anda tayin edilebilmesi için her bir yarığın kendine ait foto çoğaltıcı tüpü olması gerekmektedir [125].

2.6.4 İndüktif Eşleşmiş Plazma-Kütle Spektrometresi (ICP-MS)

Bu tez çalışmasında katı ve sıvı örneklerde çok sayıda elementin hızlı, hassas ve doğru biçimde ölçülmesine olanak sağlaması, katı veya sıvı örneklerde birçok elementin aynı anda ve çok düşük konsantrasyonlarda (nanogram-pikogram/Litre) hassas ve hızlı bir şekilde tayin edilebilmesi, tek bir örnek içindeki 35 kadar elementin tayinini üç dakika

kadar az bir sürede ölçülebilmesi, gün içerisinde çok fazla örneğin aynı anda tayin edilebilmesi gibi birçok avantajlarından dolayı ICP-MS sistemi kullanılmıştır. İndüktif Eşleşmiş Plazma-Kütle Spektrometresinde, termal enerji ile bir kütle spektrometresinde analiz edilebilecek, tercihen elektrik yüklü parçacıklar üretmek için, daha yüksek sıcaklıklarda, indüktif olarak çiftleşmiş bir plazma tarafından analit elementlerine iletilmektedir. Bu iyonlar, bir elementin her bir izotopu için bilgi elde etmeyi sağlayan, elektrik yüklerine ve kütlelerine göre ayrılmaktadırlar. Bunun sonucunda bu teknik bazı durumlarda, sadece elemente özgü yöntemlerden daha kesindir. Numunelerin izotop seyreltme analizinin prensibine göre incelenmesine olanak sağlamaktadır. ICP-MS sistemi ile bazı metal olmayan numuneler, tüm metaller ve geçiş metalleri aynı anda tayin edilebilmektedir. Sistemin tayin kapasitesi çok iyidir ve elementlerin ultra eser analizleri için standart yöntem haline gelmiştir.

ICP-MS sistemi, kütle spektroskopisinin doğru ve düşük tespit limitleri ile ICP teknolojisinin kolay numune girişi ve hızlı analiz özelliği ile birleştirilerek geliştirilmiş bir tekniktir. Sistem silah sanayisi (mermi atıkları, madde karakterizasyonu, zehirler), gıda sanayi, çevre (içme suyu, deniz suyu, atık su, katı atıklar, toprak, çamur), klinik (kan, saç, idrar) ve jeoloji (toprak, kaya) gibi birçok alanda kullanılmaktadır.

ICP-MS, atomik optik spektrometrik yöntemlerle karşılaştırıldığında daha fazla sayıda üstünlük sunmaktadır. Bu üstünlükler; gözlenebilme sınırları, genellikle tayin edilen elemente özgü önemli ölçüde basit spektrumlar elde edilmesi, atomların izotop oranlarının ölçülebilmesi ve bunların yorumları kolayca yapılabilmesi şeklinde sıralanabilmektedir [30].

ICP-MS sistemi aşağıdaki kısımlardan oluşmaktadır;

2.6.4.1 Örnek Girişi

ICP-MS spektrofotometre sistemlerinde örnekler cihaza katı veya sıvı olarak verilebilmektedir. Sıvı numune sisteme klasik ya da ultrasonik bir sisleştirci ile verilmekteyken katı numuneler için kıvılcım, lazer veya elektrik boşalımı gibi farklı bir numune verme tekniği uygulanmaktadır [30].

2.6.4.2 Argon Plazma

ICP-MS sisteminde analize hazır hale getirilmiş örnek ilk olarak nebülözlerden geçmekte ve kısmen dağılmış olmaktadır. Daha sonra aerosol meşale içerisine doğru hareket etmekte ve orada daha fazla argon gazı ile karışmaktadır. Radyo sinyallerini ısıtılmış argon gazına iletmek amacıyla bağlantı bobini kullanılmakta bunun sonucunda meşale üzerinde argon plazma oluşturulmaktadır [126].

2.6.4.3 ICP-MS Interfaz

ICP ve MS parçaları arasındaki bağlantı ara yüzü atomlaşma ve iyonlaşma atmosferik koşullarda gerçekleştiğinden dolayı MS sisteminde vakum ortamı oluşturulması için hayati önem taşımaktadır. Sistemde iyonlar aşağı yukarı 1 mm genişliğinde küçük orifisten geçmekte ve vakum bölmesine doğru hareket etmektedirler. Bu durumda süpersonik jet akımı oluşmaktadır. Örnek iyonları MS sistemine doğru yüksek hızda girerler ve vakum ortamında yayılmaktadırlar [127]. Tüm MS sistemi vakum altında olmak zorundadır. Bu nedenle örnek iyonları hava moleküllerine çarpmadan serbestçe hareket edebilmektedir. ICP sisteminin atmosferik basınçlarda çalışması gerekmektedir. Bu nedenle pompa sistemi sürekli olarak spektrometrenin içini vakum altında tutmak zorundadır. Basıncı verimli şekilde düşürmek için çeşitli pompalar genellikle basıncı yavaş yavaş 10-5 mbar'a azaltmak amacıyla, iyon akıları kuadrupola ulaşmadan önce kullanılmaktadır. Eğer sistemde tek bir pompa kullanılıyorsa, sistemin kapasitesi, basıncı iyon akısı MS spektrometresine girdikten sonra hemen düşürebilecek kapasitede olmalıdır [126].

2.6.4.4 MS Spektrometre

İyonlar pompalı bir ekstraksiyon sistemi ile plazmadan, MS spektrometresinin ilk aşamasında ayrılmaktadırlar. Bu ayırmadan sonra bir ışın demeti üretilmekte ve bu ışın demeti asıl birime iyice odaklanmaktadır. İyon yüklerini, kütlelerine göre izotopları ayıran birçok farklı tipte kütle analizörleri bulunmaktadır. Kuadropolde analizör kullanımı kompakt ve kolay olmasının yanında aynı kütleyle sahip iyon yükü oranlarında daha düşük ayırım gücüne sahiptir. Çift odaklama sektöründe analizleri daha iyi ayırmaktadır. Ancak sistemin dezavantajı diğer sistemlere göre daha pahalıdır [140].

Kuadrupole kütle filtresi elmas biçiminde hizalanmış 4 adet metal çubuktan oluşmaktadır. Bu metal çubuklara, zıt çubukların net negatif veya pozitif potansiyele sahip olacak şekilde birleşik DC ve AC elektrik potansiyelleri uygulanmaktadır. Burada iyonlar, metal çubukların arasında kalan rotalara hareket etmektedirler. DC ve AC voltajları belirli bir değere ayarlandığında sadece istenen iyonun çubuklar arasından geçmesi sağlanmakta ve aynı anda diğer iyonların da bu yoldan ayrılmaya zorlanmaktadır. Ayrılan iyon sabit bir m/z oranına sahip olmaktadır. Ancak kütle/yük (m/z) oranına sahip olan iyonların tayin edilebilmesi için birçok voltaj birleşimleri uygulanabilmektedir [30].

2.6.4.5 ICP-MS Dedektörü

Elektron multiplier dedektörü ICP-MS sisteminde en sık kullanılan detektör tipidir. Bu koni ya da boynuz şeklindeki tüpe, belirlenmek istenen iyonla zıt yüklenecek şekilde yüksek bir voltaj uygulanmaktadır. Kuadrupolu terk eden iyonlar koni şeklindeki dedektörün iç yüzeyine doğru çekilmektedirler. Bu iyonlar yüzeye çarptığı zaman ikincil elektronlar yayımlanmakta ve tüpün içine doğru hareket ettikçe yayımlanan ikincil elektronların sayısı gittikçe artmaktadır. İyonun koninin girişine çarpmasının ardından proses devam ettiği sürece tüpün diğer ucundan daha fazla miktarda 10^8 elektron çıkacak kadar çok elektron yayımlanmaya devam etmektedir [30].

2.6.5 ICP-MS Sisteminde Girişimler

Bir kütle ayırıcısının ayırıcılığı:

$$R = m / \Delta m \quad (2.1)$$

şeklindedir.

Bu denklemde m komşu iki pikin kütlelerin ortalaması, Δm ise piklerin kütleleri arasındaki farktır. Eğer plazmalı atomik kütle spektroskopisinde plazmadaki iyonik tür ile (Ar^+) analit iyonu aynı kütle/yük oranına sahipse spektral girişim gözlenmektedir. ICP-MS’de bozucu madde konsantrasyonları $500-1000 \mu g ml^{-1}$ den fazla ise matriks etkisi gözlenmekte ve bu etki genellikle analit sinyali zayıflatacak şekilde ortaya çıkmaktadır. Bu etkinin giderilebilmesi için daha seyreltik çözeltiler kullanılması, numune verme şeklinin değiştirilmesi ya da ayırma yapılması gerekmektedir [127].

ICP-MS de karşılaşılan girişimler kuadropole MS ölçüm sisteminin aynı nominal kütleyle sahip iki iyonu ayıramamasından kaynaklanan spektral girişimler ve örnek matriksinden kaynaklanan spektral olmayan girişimler olmak üzere iki ana gruba ayrılmaktadır.

a) MS kaynaklı girişimler,

b) Örnek matriksinden kaynaklanan girişimler [128].

2.6.6 Girişimlerin Önlenmesi

Çözeltilerin seyreltilmesi matriks konsantrasyonlarını azaltacağı için girişimler bir çözüm olabilmektedir. Ayrıca standart ekleme yöntemi uygulanabilmekte ve matriksin etkisi kontrol edilebilmektedir. İç standart kullanılması ise girişimlerin önlenmesinde kullanılan yöntemlerden biridir. Bir başka çözüm ise kalibrasyon standartlarının örnek matriksine benzer bir matriks içinde hazırlanmasıdır. Bunların dışında matriksi tamamen ortadan kaldırmaya veya azaltmaya yönelik bir takım kromatografik teknikler, akış enjeksiyon (flow injection) sistemleri, değişik sisleştirciler ve örnek gönderme sistemleri kullanılabilmektedir [129].

2.6.7 ICP-MS Analitik Uygulamaları

2.6.7.1 Nitel ve Yarı-Nicel Uygulamalar

ICP-MS sistemleri çoklu element tayinlerine kolayca uyarlanabildiğinden dolayı çeşitli tipte doğal ya da sentetik karmaşık malzemelerin yarı-nicel analizine ve hızlı karakterizasyonuna olanak sağlamaktadırlar. Genel olarak ICP-MS’de gözlenebilme sınırları optik emisyon ICP’den çok daha iyidir. Atomik kütle spektrumları optik emisyon spektrumları ile karşılaştırıldığında daha basit ve değerlendirilmesi daha kolaydır [128].

2.6.7.2 Nicel Analizler

ICP-MS’de en çok kullanılan nicel yöntemde, kalibrasyon doğrusu hazırlamak için, bir dizi kalibrasyon standardı kullanılmaktadır. Eğer numunedeki toplam çözünmüş katı konsantrasyonu yeterince seyreltikse basit sulu standartların uygulanması uygundur. Matriks elementlerinin daha yüksek konsantrasyonlarında ise numunedeki matriks elementlerinin standartta da yer almasına dikkat edilmektedir. Cihazdan gelen

kararsızlıkları ve matriks etkisini karşılamak için standartlara ve numunelere, numunede bulunmayan ve analite yakın bir atomik kütle ve iyonlaşma potansiyeline sahip bir element olan bir iç standart eklenmektedir. Çoğunlukla kullanılan iki iç standart indiyum ve rodyumdur. Her ikisi germanyum elementlerin kütle aralığının ortalarında yer almaktadırlar [63], [73], [75]. Genellikle, numune ve iç standartlar için iyon akımı, iyon sayımı veya şiddet oranlarının Log-Log eğrileri konsantrasyonun birkaç ondalık mertebesi aralığında doğrusaldır ve konsantrasyonun dört ondalık mertebesi boyunca pik sayımı ile konsantrasyon arasında doğrusal bir ilişki bulunmaktadır [128].

2.7 Analitik Yöntemlerin Geçerliliği

2.7.1 Gözlenebilme Sınırları (Limit of Detection, LOD)

Bir analitik yöntemin performansı gözlenebilme sınırı ile değerlendirilmektedir. Gözlenebilme sınırı konsantrasyon birimleri ile verilmektedir. Bir analitik ölçümde konsantrasyon çok düşük ise kör (blank) ile aynı değerde cevap alınmaktadır [126].

$$\text{LOD} = 3 \times \text{Körün standart sapması} / \text{Eğim} \quad (2.2)$$

ICP-MS sisteminde kütle spektrometrik belirleme optik belirlemeye göre daha düşük gözlenebilme sınırlarına sahiptir. Bu sınırlar, birçok durumlarda elektrotermal atomik absorpsiyonla aynı iken bazı durumlarda da daha düşüktür. ICP-MS sisteminin genellikle kütle spektrometrik belirlemede, tayin aralığı $0.02\text{-}0.7 \mu\text{g kg}^{-1}$ iken bu değer bazı elementler için $0.02\text{-}0.1 \mu\text{g kg}^{-1}$ aralığındadır [30].

Çizelge 2.13 Bazı elementler için ICP-MS gözlenebilme sınırı

Element	Gözlenebilme Sınırı
U, Cs, Bi	$\leq 10 \text{ ng L}^{-1}$
Ag, Be, Cd, Rb, Sn, Sb, Au	$10\text{-}50 \text{ ng L}^{-1}$
Ba, Pb, Se, Sr, Co, W, Mo, Mg	$50\text{-}100 \text{ ng L}^{-1}$
Cr, Cu, Mn	$100\text{-}200 \text{ ng L}^{-1}$
Zn, As, Ti	$400\text{-}500 \text{ ng L}^{-1}$
Li, P	$1\text{-}3 \text{ } \mu\text{g kg}^{-1}$
Ca	$\leq 20 \text{ } \mu\text{g kg}^{-1}$

2.7.2 ICP-MS Çalışma Aralığı

IUPAC'a göre doğrusal çalışma aralığı, bir hücrenin potansiyel değişimine karşı çizilen iyonik aktivite cevabının logaritmasının grafiğinden tayin edilen alt ve üst tayin sınırları arasında yer alan cevap aralığı bölgesi olarak tanımlanmaktadır [130].

2.7.3 Tayin Sınırı (Limit of Quantitation, LOQ)

Gözlenebilme sınırında tekrarlanabilirlik çok düşük olduğu için, gerçek tayinler için sınır tayin sınırı (LOQ) değeri bazen 5, bazen de 10 katı olarak alınmakta ve bu değere tayin sınırı olarak adlandırılmaktadır. Bu sınır için önemli bir ölçüt, kabul edilebilir bir bağlı standart sapma değeridir. Güvenilir tayinler için tayin sınırının 3 katı kadar bir konsantrasyon gerekmektedir [126].

$$\text{LOQ} = 10 \times \text{LOD} / 3 \quad (2.3)$$

2.8 Eser Elementler için Çözünürleştirme Yöntemleri

Eser element tayini için örneklerin çözülmesinde genellikle yaş yakma, kuru yakma, mikrodalgada çözünürleştirme şeklinde üç temel yöntem kullanılmaktadır. Bu yöntemlerden hangisinin seçileceği ise gıdanın tipine, kullanılacak donanım ve analizi yapılacak olan elemente bağlıdır [130]. Bu tez çalışmasında örneklerin çözünürleştirilmesi için mikrodalga yöntemi kullanılmıştır.

2.8.1 Yaş Yakma Yöntemi

Yaş yakma yönteminde, katı örneklerin homojenize edilmesinin ardından sabit tartıma gelinceye kadar kurutulması sağlanmaktadır. Bir beher içerisinde kurutulan örnekten belirli bir miktarda tartılıp alınmakta ve üzerine çözünürleştirmede kullanılacak olan genellikle inorganik asit veya karışımları olan reaktif madde ilave edilmektedir. Reaktif maddenin ilave edilmesinden sonra, numunenin bulunduğu beher üzerine saat camı kapatılarak sıcak plaka üzerinde örneğin çözülmesi sağlanmaktadır. Çözünme zamanı kullanılan reaktiflere göre değişmektedir [131].

2.8.2 Kuru Yakma Yöntemi

Kuru yakma yönteminde homojen hale getirilen katı örnekler krozeye alınmaktadır. Genellikle kül etme işlemini hızlandırmak için katı örnekler 400 °C de ön yakma işlemi yapılmaktadır. İlk olarak krozeler kül fırınına yerleştirilmektedirler. Daha sonra kül fırınının sıcaklığı 500-700 °C' ye ayarlanır ve kroze de yanmamış madde kalmayana kadar (yaklaşık 2 saat) yakma işlemine devam edilmektedir. Kroze de elde edilen kül rengi açık gri ise yakma işlemi tamamlanmış demektir. Siyah kül rengi malzemenin tamamen yakılmadığı ve halen organik kısımların olduğunu göstermektedir. Daha sonra krozeler oda sıcaklığına kadar soğutulmakta ve asit/asit karışımları ilave edilerek örnek çözülmemektedir. En sonunda ise hazırlanan çözelti deiyonize su ile seyreltildikten sonra süzülmemekte ve analiz edilmektedir [132].

2.8.3 Mikrodalga Yöntemi

Geleneksel kullanılan yaş ve kuru örnek hazırlama yöntemlerinin büyük hacimli reaktifler kullanılarak, fazla zaman harcanması, açık kaplarda ve yüksek miktarda reaktiflerle çalışıldığından örneğin kirlenme riskinin yüksek olması, çalışmalar sırasında çıkan dumanların aşındırıcı oldukları olasıdan dolayı analizi yapan kişiye ve çevreye zarar vermesi gibi birçok dezavantajları bulunmaktadır. Bu dezavantajları nedeniyle bir diğer çözme tekniği olan mikrodalga çözünürleştiriciler temiz kimya prensibiyle bu sistemlerin yerini almaya başlamıştır. Biyolojik örneklerin erlenmayer içinde asitle parçalandığı konvansiyonel yöntemle 1-2 saat süren parçalama süresi mikrodalga ısıtma ile 5-15 dakikaya indiği belirlendikten sonra mikrodalga ile yeni örnek hazırlama

teknikleri hızla gelişmeye başlamıştır. Çözünürleştirme için genellikle nitrik asit, hidroklorik asit, hidroflorik asit, sülfürik asit, perklorik asit, hidrojen peroksit gibi kimyasallar kullanılmaktadır. Katı örneklerin çözülmesi için 10 mL gibi diğer yöntemlere göre oldukça az miktarda çözücüler kullanılmaktadır. Mikrodalga ısıtmada ısı direkt olarak gıda maddesinin içine girmektedir. Bunun yanında mineral asitler, mikrodalga enerjisini aniden ısıya dönüştürdüklerinden numunenin ısınması hızlı olmakta ve reaksiyon kısa sürede tamamlanmaktadır. Modern analiz laboratuvarlarında mikrodalga çözünürleştirme yöntemleri eser ve ultra eser elementlerin analizinde örneğin çözünürleştirilmesinde gittikçe yaygınlaşarak kullanılmaya başlanmıştır [133].

Bu tez çalışmasında çözünürleştirme süresi, tekrarlanabilirlik, minimum enerji ve kimyasal madde sarfiyatı, uçucu bileşenlerin ortamda tutulması, çevresel kirlenmeden sakınılması, basit olması, çözünürleştirilebilir örnek sayısının ve miktarının fazla olması, çözünürleştirme kapları (teflon) tarafından mikrodalga enerjinin absorbe edilmemesi, analizi yapan kişiye ve çevreye zarar vermemesi gibi birçok avantajlarından dolayı mikrodalga yakma yöntemi kullanılmıştır.

2.9 X-Işınları Flüoresans Spektrometresi (XRF)

X-ışını flüoresans spektroskopisi (XRF) , atom numarası $Z > 4$ büyük elementlerin nitel ve nicel miktarını milyonda bir oranında hassasiyetle belirlemede kullanılan tahribatsız analitik metotlardan biridir. XRF metodunun geniş dinamik aralık, yüksek hassasiyet ve numune hazırlamak için çok az miktarda örnek gerektirmesi gibi önemli avantajları bulunmaktadır. XRF tekniğinin geniş bir uygulama alanı bulunmaktadır. Atık mineraller, suyun çevresel analizi, madencilik, maden bilimi ve jeoloji ile birlikte gıda endüstrisi, metal, çimento, polimer ve plastiği, eczacılık ve araştırmaları bu örneklerden bazılarıdır [134]. XRF sistemi ile eş zamanlı elementel analiz yapabilmektedir [135]. Bunun yanı sıra XRF bazı durumlarda tabakalar ve kaplamaların, kalınlık ve bileşimini tarif etmekte de kullanılabilmektedir. XRF sistemi ile analizlerinin tekrarlanabilirliği ve hassasiyeti çok yüksektir. Sistemle ölçüm zamanı saniyelerden başlayıp 30 dakikaya kadar değişkenlik gösterebilmektedir. Analiz zamanı ise ölçüm zamanından yalnızca birkaç saniye sonradır. Ancak genel olarak yüksek atom numaralı elementlerin, düşük numaralı elementlerden daha iyi tespit edebilme limitlerine sahip olduğu söylenmektedir [136].

XRF sistemleri; enerji ayrımlı (EDXRF) ve dalga ayrımlı (WDXRF) sistemler olmak üzere iki ana gruba ayrılmaktadır. EDXRF sistemi için element aralığı, sodyumdan uranyuma kadar uzanmaktadır. WDXRF sistemi için ise, berilyumdan uranyuma kadar uzanan daha geniş bir aralığı kapsamaktadır. Konsantrasyon aralıkları alt ppm seviyelerinden % 100'e kadar değişmektedir [136].

Son zamanlarda analitik laboratuvarlarında EDXRF spektrometreleri yaygın olarak kullanılmaktadır. Bunun anlamı günümüzde alışılmış uygulamalar olarak bilinen AAS ve ICP'nin yerini EDXRF sisteminin almasıdır. Bu tez çalışmasında da EDXRF sistemi kullanılmıştır.

XRF sistemi için birçok durumda kaynak bir X-ışını tüpü olmaktadır. EDXRF ve WDXRF spektrometre sistemleri arasındaki fark dedeksiyonla bulunmaktadır [137].

EDXRF spektrometreleri bir numuneden direk olarak gelen karakteristik radyasyonun farklı enerjilerini ölçebilen bir dedektöre sahiptir ve dedektör numune içerisindeki elementlerin radyasyonunu, numunenin radyasyonundan ayırmaktadır. Bu olay dispersiyon olarak adlandırılmaktadır. WDXRF spektrometrelerinde ise farklı enerjileri ayırmak için bir kristal kullanılmaktadır. Numuneden gelen bütün radyasyon kristalin üzerine düşmekte ve kristal farklı yönlerdeki, farklı enerjileri kırarak dağıtmaktadır [137].

2.9.1 XRF' nin Esasları

XRF sisteminde X-ışınları bir kaynak tarafından üretilmekte ve numune üzerine gönderilmektedir. Genellikle kaynak olarak bir X-ışını tüpü kullanılmaktadır. Numunedeki mevcut elementler, sahip oldukları karakteristik enerjiler ile X-ışını yaymaktadırlar. Numuneden yayınlanan radyasyon enerjisinin ölçülmesiyle numunede hangi elementlerin bulunduğu belirlenmekte ve bu adım nitel analiz olarak adlandırılmaktadır. Yayılan enerjinin şiddetinin ölçülmesi ile her elementten ne kadar miktarda bulunduğunu belirlenmekte ve bu adım da nicel analiz olarak adlandırılmaktadır [137].

2.9.2 EDXRF Spektrometresi

Oda sıcaklıklarında radyasyon tespiti için sayısız katıhal malzeme bulunmaktadır. Bu sıcaklıklarda dedektörün zayıf akımından ileri gelen gürültü seviyesi nedeniyle, kullanılan malzeme geniş enerji aralığına sahip olmak zorundadır. Ayrıca bu malzemelerin yük transferinin de yüksek olması gerekmektedir. Bu malzemeler arasında ilk ve yaygın olarak kullanılanları Galyum arsenik (GaAs), Kadmiyum tellür (CdTe) ve Cıva iyodür (HgI₂)' dür. EDXRF spektroskopisindeki gelişmenin en önemli kısmı, 1970' lerin başında lityum sürüklenmiş silikon dedektörlerin (Si(Li)) gelişimiyle başlamıştır. Günümüzde ise EDXRF cihazlarını temel alan birçok laboratuvarlarda katıhal dedektör tipi olarak Si(Li) veya yüksek saflıkta HPGe dedektörleri tercih edilmektedir. Genel olarak EDXRF spektrometreleri: X-ışını kaynağı (X-ışını tüpü veya radyoaktif kaynak), katıhal dedektörü, destekleyici elektronik kısım olmak üzere üç kısımdan meydana gelmektedir [137].

Yaptığımız çalışmada etkin elektron yoğunluğunun hesaplanmasında da kullanmak üzere P, S, Cl, K, Ca and Sr elementlerinin tayini için enerji dağılımlı X- ışını flüoresans spektrometresi (EDXRF) kullanılmıştır [137].

KURUTMA, KURUTMA TEKNİKLERİ VE ETKİN ELEKTRON YOĞUNLUĞU

3.1 Kurutma

Kurutma yöntemi gıdaları muhafaza etmek amacıyla ilk çağlardan beri kullanılmaktadır. Literatürde kurutma, ürünün bünyesindeki % 90-95 oranındaki nemin uzaklaştırılarak % 10-20 oranına düşürülmesi ve ürünün bozulmasını engelleyerek uzun süre dayanmasının sağlanması olarak tanımlanmaktadır. Başka bir tanımla da kurutma işlemi gazlardan, sıvılardan veya katılardan su veya diğer sıvıların giderilmesi şeklinde açıklanmaktadır [138]. Meyve ve sebzeleri uzun süre saklama yönteminin uygulanmasındaki işlemler ön işlemler, kurutma işlemi, son işlemler, ambalajlama ve depolama şeklinde sıralanmaktadır.

3.1.1 Kurutma Sırasında Meydana Gelen Başlıca Değişiklikler

a. Fiziksel değişiklikler

Çekme, çözünür madde göçü, kabuk oluşumu, rehidrasyon kapasitesinde ve uçucu tat ve koku bileşenlerinde gözlenen kayıplar kurutma sırasında meydana gelen başlıca fiziksel ve yapısal değişiklikler olarak sıralanmaktadır.

b. Çözünür madde göçü

Kurutulan madde içinde hareket eden tek bileşen su değildir. Canlı dokudaki bileşenler küçük molekül ağırlıklı şekerlerden, oldukça hidratlanmış büyük moleküllere kadar bir değişim göstermektedirler. Kuruma sırasında çözünmüş maddelerin bir kısmı da madde

içinde yer değiştirmektedir. Doku canlıyken, hücre duvarının yarı-geçirgen yapıda olmasından dolayı, çözeltideki su ve bazı düşük molekül ağırlıklı moleküller hücre duvarı boyunca difüzenmektedir.

Genellikle sebzeler kurutulmadan önce haşlanmaktadır. Haşlanan sebze hava ile kurutulduğu zaman, kuruma yüzeyde olduğu için merkezden dış yüzeye doğru yer alan her bir tabaka diğerine göre daha nemlidir. Bu durumda yüzeyde kuruyan tabakalar alt tabakaları baskılamaktadırlar. Nem hareketi de merkezden yüzeye doğrudur ve akışın nedeni sıvı veya buhar akışı veya serbest su moleküllerinin difüzyonu şeklindedir. Uçucu olmayan çözünür madde göçü buhar hareketi ve difüzyonuna bağlı değildir ve sadece sıvı çözelti hareketi ile gerçekleşmektedir. Bunun neticesinde çözünmüş madde göçü, meyve ve sebzelerin fiziksel yapısının yanında madde içinde sıcaklık ve nem dağılımını etkileyen kurutma koşullarına da bağlı olmaktadır.

Bu tez çalışmasında, tasarlanan etüvde manyetik alanda kurutma tekniğiyle daha yüksek sıcaklıkta (60-70 °C), daha çabuk bir kurutma sağlanmaktadır. Bu teknikle çözünür madde hareketi diğer tekniklere ve halkın kullandığı kurutma tekniğine göre nem dağılımı daha hızlı olduğu için hızlı olmaktadır.

c. Kabuk oluşumu

Kabuk oluşumu kurutma koşullarının hatalı seçilmesi sonucu oluşmaktadır ve kurutmanın ilk aşamasında kurutma hızının yüksek olmasından kaynaklanmaktadır. Bunun sonucunda yüzeyde oluşan kuru tabaka büzüşmekte ve alt tabakalara baskı yapmaktadır. Ancak, alt tabakalar henüz nemli olduğu için üstten yapılan basınca direnç göstermekte ve bunun sonucunda büzüşme olanağı bulamayan üst tabakalar gerilip sert bir kabuk haline dönüşmektedirler.

d. Çekme

Kurutma sırasında meydana gelen en önemli yapısal değişiklik çekmedir ve özellikle kurumanın başlangıç aşamalarında görülmektedir. Çekme gıdalarda yapının çökmesi sonucunda meydana gelmektedir. Meyve ve sebzelerde yapısal çekmenin engellenmesi oldukça zordur ve sonuç olarak kurutma sırasında yapısal çekme ve çökme mutlaka

meydana gelmektedir. Ancak dondurarak kurutma gibi düşük sıcaklıklarda yapılan kurutma işlemlerinde çekmenin belli ölçülerde engellendiği görülmektedir.

Kurutulan herhangi bir materyalde hiç bir çekmenin olmadığı ve materyalin kurutma sonunda da başlangıçtaki boyutlarını koruduğu durumlarda, materyalin kuruma sonundaki yığın yoğunluğu sadece kaybedilen su kadar azalmaktadır.

Dış tabakanın oluşumuna yol açan bir kurutmanın uygulandığı durumda ise daha sonra kuruyan alt tabakanın üzerine çökemediğinden kurumuş ürünün içinde kat kat boşluk ve çatlaklar oluşmaktadır. Bu şekilde kurumuş bir ürün dış görüntüsüyle, orijinaline benzemekte ve sanki hiç çekme olmamış veya çok az olmuş izlenimi vermektedir.

e. Kurutma sırasında oluşan boyut ve şekil değişiklikleri

Küp şeklinde doğranmış bir gıdanın hava ile kurutulduğunu düşünüldüğünde, gıdanın yüzeyi gıda suyu nedeniyle nemlenmektedir. Kuruma ile birlikte yüzeyden su buharlaşmakta ve yüzey sıvısında çözünen konsantrasyonu artmaktadır. Bu şekilde oluşan konsantrasyon farklılığı sonucu, iç kısımlarda bulunan daha seyreltik çözeltideki su, geçirgen hücre duvarlarını aşmakta ve dış yüzeye doğru hareket etmektedir. Bir miktar sıvı içeren ve bunun sonucunda gerilmiş şekilde bulunan yüzey hücreleri kaybettikleri sıvıya bağlı olarak hacimlerini azaltmakta ve düzleşmektedir. Dış yüzey yaş ve sıkıştırılamayan iç yüzeylerin üzerinde büzüşmekte ve kurumunun ilerlemesi sonucunda dış yüzeydeki hücreler tamamen düzleşmekte ve gerilmektedirler. Sonuçta da doğranan gıdanın köşeleri kaybolmakta ve yastık şekline dönüşmektedir.

f. Rehidrasyon kapasitesi

Suda tutulduğunda taze halinde içerdiği kadar su alarak eski haline ve şekline dönmesi kurutulmuş bir üründe aranan en önemli özellik sayılmaktadır. Bu özellik dondurularak kurutulmuş ürünlerde önemli ölçüde sağlanmakta ancak geleneksel kurutma yöntemleriyle kurutulmalarda önemli ölçüde kaybedilmektedir. Kurutulmuş bir ürünün rehidrasyon yeteneği, onun suda belli koşullarda tutulması sonucu kazandığı su miktarı ile ölçülmektedir. Ancak suyun sıcaklığı ve süre gibi rehidrasyon sırasındaki koşullar özellikle rehidrasyon kapasitesi üzerinde etkili olmaktadır.

g. Kimyasal değişiklikler

Kurutma sırasında çeşitli kimyasal değişmeler de meydana gelmektedir. Bu değişimler; gıdaların kurutulması sonrasında esmerleşme olarak adlandırılan renk değişimidir. Renk esmerleşmesi kurutmada önce, kurutma sırasında veya depolama süresinde oluşmaktadır. Esmerleşme enzimatik veya enzimatik olmayan reaksiyonlar sonucu olabilmektedir [139].

3.2 Kurutma Yöntemleri

Meyveler güneşte, güneş kolektörlü kurutma sistemlerinde ve birçok yapay kurutucularda kurutulmaktadır.

3.2.1 Doğal kurutma

Güneş enerjisinden yararlanarak açık havada yapılan kurutma tekniği doğal kurutma olarak adlandırılmaktadır. Halk tarafından yapılan güneşte kurutma işlemi 8–10 günde tamamlanmaktadır. Ürünler güneş enerjisinden yararlanarak açıkta kurutulur iken kurutma süresinin uzun olması ve bilinçsiz yapılması dolayısıyla toz, toprak, yağmur ve sergi yerlerinde dolaşan çeşitli böcek ve hayvanların zararlarına, gübreleme sonucu değişik zararlara uğramakta, ürünün kalitesi olumsuz yönde etkilenmektedir [140].

Bu tez çalışmasında gıdalar, kurutma olgunluğunda hasat edilmiş, yabancı maddeler sap, çöp, yaprak, taş vb. olanlar ayrılmış, temizliği sağlamak amacıyla yıkanmış, kurutma toprak üzerinde değil temiz bir masa üzerinde tasarlanan tekniklerle yapılmış, yağmura karşı önlem alınmış ve kurutma sonrasında serin bir ortamda bir gün bekletildikten sonra gıdaların analizi yapılmıştır.

Tasarlanmış olduğumuz kurutma teknikleriyle kıyasladığımızda; etüvde manyetik alan sistemiyle kurutulan numuneler 8-10 gün yerine 1-2 günde kurutulmaktadır. Diğer tekniklerle ise, kurutma nem kayıpları hesaplanarak yapıldığından daha bilinçli ve yine daha kısa sürede kurutulmaktadır. Bu süreler güneşte manyetik alan sistemi için 3-6 gün, güneşte elektrik alan sistemi için 3-10 gün ve güneşte ses ortamı sistemi için 3-7.5 gündür.

3.2.2 Güneş Kolektörlü Kurutma Sisteminde Kurutma

Güneş kollektörlü kurutma sistemi üfleme bölgesi (fan), havayı ısıtma bölgesi (kollektör) ve kurutma bölgesi (kurutucu odası) olmak üzere üç bölümden oluşmaktadır. Dünyanın en büyük kuru meyve üreticisi ve ihracatçısı olan ülkemizde son zamanlarda içeriğinde oluşan mikotoksinler ve çeşitli toksik maddeler nedeniyle ihracatta zorluklar yaşanmaktadır. Bu zorlukların aşılmasında güneş kollektörlü kurutma tesislerinin çok önemli roller oynayacağı düşünülmektedir [140].

Ancak tasarladığımız tekniklerle oluşan bu sorunların güneş kollektörlü kurutma sistemlerine göre daha hızlı çözülmesini hedeflenmektedir.

3.2.3 Yapay Kurutucular

3.2.3.1 Mor Ötesi Radyasyonla Kurutma

Bu teknikle yapılan kurutmada elektromanyetik radyasyon kullanılmaktadır. Bu teknikle manomer yapılı kaplamalar ve boyar maddeler, UV radyasyon etkisinde kurutularak işlenmektedir. Mor ötesi kurutmanın uygulanmasında yüksek yatırım maliyeti gerekmesi onu dezavantajlı hale getirmektedir [138]. Bu tez çalışmasında tasarlanan kurutma teknikleri morötesi radyasyonla kurutma tekniğine göre oldukça basit ve düşük maliyetlidir.

3.2.3.2 İletimle Kurutma

İletimle kurutmada, ısıtılan yüzey malzeme ile temas halindedir. Malzemenin aşırı ısınmasını önlemek ve ısıtmanın homojen olmasını sağlamak için gereken önlemlerin alınması gerekmektedir. İletimle kurutma tekniği kâğıt ürünlerinin kurutulması ve üretiminde yaygın olarak kullanılmaktadır. Gıda kurutulmasında günümüzde iletimle kurutma tekniği üzerinde çalışılmaktadır [138].

Bu tez çalışması ile tasarlanan tekniklerden özellikle etüvde manyetik alanda kurutma tekniği ile yüksek kuruma hızına ulaşılmaktadır. Ayrıca sıcaklık kişi tarafından ayarlanabildiği için kontrol problemi yaşanmamakta ve homojen bir ısı sağlanabilmektedir. Ayrıca tasarlanan tekniklerin bu tekniklere göre oldukça basit ve düşük maliyetli olması avantaj olarak görülmektedir.

3.2.3.3 İnfrared (Kızılötesi) Radyant İle Kurutma

Termal radyasyon, kızılötesi lambalar, buhar ısıtmalı kaynaklar elektrikle ısıtılmış yüzeyler tarafından sağlanmaktadır. Bu mekanizma ince levha yapısındaki malzemenin kurutulması için uygundur. Çünkü bu teknikle malzemenin özellikle yüzeye yakın bilgeleri ısınmaktadır. Isı transferi, termal radyasyon yayan malzemenin yapısına ve karakteristiği ile kurutulan malzemenin özelliklerine bağlıdır. Radyant kurutma tekniği kâğıt, tekstil gibi üzerinde motif desen içeren ürünlerin kurutulmasında sıklıkla kullanılmaktadır. Son zamanlarda ise gıda kurutulmasında araştırmaları başlamıştır [152]. Bu tez çalışması ile tasarlanan tekniklerle sadece malzemenin yüzeye yakın yerleri ısıtılmamakta, gıda tamamen homojen olarak ısıtılarak kurutulmaktadır. Bu nedenle tasarlanan teknikler radyant kurutma tekniğine göre avantajlıdır.

3.2.3.4 Dondurarak Kurutma

Dondurarak kurutma tekniği; farmakolojik ürünler, serumlar, bakteri kültürleri, meyve, meyve suları, sebze, kahve ve çay özlerinin eldesinde, et ve süt ürünlerinin üretimine uygulanabilen bir tekniktir. Malzeme ilk olarak dondurulmakta, daha sonra kimyasal nem alıcı veya düşük sıcaklık yoğunlaştırucusu ile bağlantılı yüksek vakum uygulanan hacme alınmaktadır. Dondurularak kurutma tekniği gıdalara genellikle -10 °C ile 40 °C arasında uygulanan bir tekniktir. Bu teknik genellikle pahalı ve yavaş yürüyen bir işlemdir. Isıya duyarlı malzemeler için uygulanması gerekmektedir [138].

Bu tez çalışması ile tasarlanan tekniklerle dondurularak kurutma tekniğinde olduğu gibi uzun işlemler gerekmemektedir. Gıdalar kendi doğal ortamında herhangi bir laboratuvar ortamına gerek kalmadan kurutulabilmektedir. Ayrıca tekniklerin maliyetleri dondurularak kurutma tekniğine göre oldukça düşüktür.

3.2.3.5 Vakumla Kurutma

Vakum ile kurutma düşük basınçlarda suyun düşük sıcaklıklarda (buharlaşması) kaynaması gibi avantajlara sahip olan bir tekniktir. Gıda kurutuculuğu üzerine araştırmalar devam etmektedir [138].

Bu tez çalışması ile tasarlanan tekniklerle vakumla kurutma tekniğine göre avantajı yine gıdaların kendi doğal ortamlarında hasat sonrasında kurutulabilmesi ve daha düşük maliyetli olmasıdır.

3.2.3.6 Karıştırmalı Yatakta Kurutma

Karıştırmalı yatakta kurutma tekniğinde titreşimli raf veya konveyör kullanılmaktadır ve kurutulacak malzemenin sürekli ve belli aralıklarla titreştirilmesi ile homojen bir kuruma elde edilmektedir. Aynı sonuç delikli far veya konveyör üzerindeki yatağın kısmi akışkanlaştırılması ile de elde edilmektedir. Tahıl ve gıda kurutulması için uygun bir yöntemdir [138].

Bu tez çalışması ile tasarlanan tekniklerle karşılaştırmalı yatakta kurutma tekniğine göre avantajı yine gıdaların laboratuvar ortamına gerek duyulmadan kendi doğal ortamlarında hasat sonrasında kurutulabilmesi ve daha düşük maliyetli olmasıdır.

3.2.3.7 Mikrodalga Kurutma

Mikrodalga ile kurutma tekniğinde çok yüksek frekanslı (900-5000 Mhz) güç kaynağı kullanılmaktadır. Bu kurutma şekli iletken olmayan maddelerin ısıtılmasına uygulandığından, bir dielektrik ısıtma şekli olarak da düşünülebilmektedir. Mikrodalga kurutma şerit şeklindeki ince malzemelere uygulanmaktadır. Sistem giriş ve çıkışında alınması gerekli koruyucu önlemler sürekli çalışmayı zorlaştırmaktadır. Sistemi çalıştırmak için gerekli emniyet önlemleri mikrodalga kurutmayı, dielektrik kurutmaya göre daha pahalı hale getirmektedir [138].

Bu tez çalışması ile tasarlanan tekniklerle mikrodalga kurutma tekniğine göre avantajları; sadece şerit şeklindeki ince malzemelere değil tümüne uygulanabilmesi, sistem giriş ve çıkışında alınması gerekli koruyucu önlemlere gerek duyulmaması, yine gıdaların kendi doğal ortamlarında hasat sonrasında kurutulabilmesi ve daha düşük maliyetli olmasıdır.

3.2.3.8 Dielektrik Kurutma

Nemli malzeme yüksek frekanslı elektrostatik alana yerleştirilirse, malzeme içinde ısı üretilmektedir. Nemli bölgelerde kuru bölgelere göre daha fazla ısı üretilmektedir. Bu

şekilde malzeme içinde nem profili otomatik düzenlenmektedir. Su, malzeme aşırı şekilde ısıtılmaksızın buharlaştırılmaktadır [138].

Bu tez çalışması ile tasarlanan güneş altında elektrik alan sistemi de aynı özellikleri sağlamaktadır ancak tekniklerin dielektrik kurutmaya göre en büyük avantajı maliyetinin düşük olmasıdır. Ayrıca gıdalar homojen olarak kurutulmaktadır.

3.2.3.9 Diğer Kurutucular

Bütün bu anlatılan kurutma teknikleri dışında farklı kurutma teknikleri daha bulunmaktadır. Bu teknikler; akışkanlaştırılmış yatakta kurutma, kızgın buhar atmosferinde kurutma, flaş kurutma, tünel kurutucu, püskürtmeli kurutucular, taşının (direkt kurutucu), döner kurutucular ve kabin ve kompartıman kurutucular olarak sıralanmaktadır [138].

3.3 Etkin Elektron Yoğunluğu

Mono enerjik X-ışınları ya da gama fotonlarının paralel bir demeti madde içinden geçerken soğurma ve saçılma nedeniyle zayıflamaktadır. Soğurma nedeniyle demetteki zayıflama, Beer-Lambert yasası ile ifade edilmektedir:

$$I = I_0 e^{-\mu x} = I_0 e^{-(\mu/\rho)d} \quad (3.1)$$

I_0 zayıflamamış ve I zayıflamış foton şiddetleri, d birim alan başına kütle (g/cm^2) ve μ/ρ foton kütle azalma katsayısı (cm^2/g) 'dır. Herhangi bir kimyasal bileşik veya elementlerin karışımı için foton kütle azalma katsayısı 'karışım kuralı' ile verilmektedir:

$$(\mu/\rho)_c = \sum_i w_i (\mu/\rho)_i \quad (3.2)$$

Burada $(\mu/\rho)_i$ i'inci bileşenin foton kütle azalma katsayısı ve w_i ağırlık kesridir. Bir kimyasal bileşik için ağırlık kesri (w_i);

$$W_i = \frac{n_i A_i}{\sum_j n_j A_j} \quad (3.3)$$

şeklinde verilir. A_i i'inci elementin atom ağırlığı ve n_i formül birimlerin sayısıdır. Toplam tesir kesiti (σ), kısmi tesir kesitlerin toplamı olarak ifade edilmektedir,

$$\sigma = \sigma_{coh} + \sigma_{incoh} + \tau + \kappa + \sigma_{ph,n} \quad (3.4)$$

σ_{coh} koherent (Rayleigh), σ_{incoh} inkoherent (Compton) saçılma tesir kesitleridir. τ atomik fotoelektrik tesir kesiti, κ pozitron elektron çifti üretim tesir kesiti ve $\sigma_{ph,n}$, foton açık tesir kesitidir.

Daha sonra kütle azaltma katsayılarının değerleri, toplam moleküler tesir kesitini (σ_m) belirlemek için kullanılmaktadır,

$$\sigma_m = \frac{M}{N} \left(\frac{\mu}{\rho} \right)_c \quad (3.5)$$

$M = \sum_i n_i A_i$ bileşiğin moleküler ağırlığı, N_A Avogadro sayısı, n_i molekül içindeki atomlarının toplam sayısı (kütle sayısına göre), A_i bir molekül içindeki i'inci elementin atomik ağırlığıdır.

Etkin (ortalama) atomik tesir kesiti (σ_a) kolaylıkla, aşağıdaki eşitlikten belirlenebilmektedir,

$$\sigma_a = \frac{1}{N_A} \sum f_i A_i \left(\frac{\mu}{\rho} \right) \quad (3.6)$$

Benzer şekilde, her bir element için etkili elektronik tesir kesiti (σ_e), aşağıdaki formül ile verilmektedir,

$$\sigma_e = \frac{1}{N_A} \sum \frac{f_i A_i}{Z_i} \left(\frac{\mu}{\rho} \right)_i = \frac{\sigma_a}{Z_{eff}} \quad (3.7)$$

$f_i = \frac{n_i}{\sum_j n_j}$ fraksiyonel bolluk ve Z_i atomik numarasıdır. n_i içerikteki elementin atomlarının toplam sayısı, $\sum_j n_j$ molekül formülde var olan atomların toplam sayısıdır. Etkin atom sayısı Z_{eff} ,

$$Z_{eff} = \frac{\sigma_a}{\sigma_e} \quad (3.8)$$

olarak verilmektedir.

Etkin elektron yoğunluğu, N_{eff} , (birim kütle başına elektron sayısı) yukarıda bulunan denklemler kullanılarak türetilmektedir:

$$N_{eff} = \frac{(\mu/\rho)_c}{\sigma_e} = \frac{N_A}{M} Z_{eff} \sum_i n_i \quad (3.9)$$

Etkin elektron yoğunluğunu hesaplama gerekliliği, kuruttuğumuz kuru gıda örneklerine ait elektron yoğunluğunun element konsantrasyonuna göre göre nasıl değiştiğini tayin edebilmektir. Literatürde standart (fibroglangular ve adipose) ve neoplastik (iyi huylu ve kötü huylu) meme dokularının etkin elektron yoğunluğu değerleri Compton saçılması kullanılarak hesaplanmış ve standart dokuda etkin elektron yoğunluğu değerleri en düşükken neoplastik dokuda en yüksek seviyede bulunmuştur. Bu çalışma ile doku örnekleri ile etkin elektron yoğunluğu arasında bir ilişki kurulduğu ortaya çıkmaktadır [54]. Bu tez çalışmasın ile de ilk defa kuru gıdaların nitel ve nicel değerleri ile etkin elektron yoğunluğu arasında korelasyon kurulmuştur. Çalışmadaki hesaplamalarda Gerward v.d.'nin geliştirmiş olduğu WinXCOM ve İçelli vd.,'nin geliştirmiş olduğu ZXCOM programları kullanılmıştır [141], [142]. Bu program ile EDXRF ile nicel analizi yapılmış kuru gıdaların elektron yoğunluklarını hesaplanmıştır. Daha sonra kuru gıdalar ile elektron yoğunluğu hakkında kıyaslama yapılmıştır. Daha önce böyle bir çalışma gıdalar üzerinde yapılmamıştır. Bu bağlamda bu çalışma ilk defa bu tez çalışması ile yapılmıştır.

DENEYSEL METOD VE YÖNTEMLER

4.1 Tasarlanan Kurutma Teknikleri

Mikotoksin oluşumunu engellemek ya da miktarlarını Türk ve Dünya standartlarının altına indirmek amacı ile planlanan bu tez kapsamında yeni kurutma teknikleri tasarlanmıştır.

Tasarlanan kurutma teknikleri aşağıdaki gibi adlandırılmıştır.

- a. Etüv içerisinde manyetik alanda kurutma,
- b. Güneş altında manyetik alanda kurutma,
- c. Güneş altında elektrik alanda kurutma,
- d. Güneş altında ses dalgalarıyla kurutma.

Daha öncede literatür bilgilerinde belirttiğimiz gibi manyetik alan bakterilerin canlılık sürelerini ya da sayılarını etkilemektedir. Moleküller üzerinde de büyük etkileri bulunmaktadır [22], [23], [24]. Manyetik alanın bu biyolojik etkilerinden dolayı, mikotoksin molekülüne de etki edeceğini, mikotoksin molekülünün oluşumunu engelleyeceğini ya da miktarlarını azaltacağını düşünerek manyetik alanlı sistemlere çalışmamızda yer verildi. Manyetik alan sistemi iki teknikte kullanılmıştır. Bunlar; etüvde manyetik alan sistemi ve güneş altında manyetik sistemidir. Etüv mikotoksin molekülünün oluşum sıcaklığının üzerinde bir sıcaklığa çıkabildiği için ve etüvlü sistemle güneş altındaki sistem arasında kıyaslama yapılması amacıyla iki teknikle de kurutma yapılması tercih edilmiştir. Literatür taramasında elektrik alanın molekül yapısı ve

atomlar üzerinde etkilerinin olduğunu tespit edilmiştir [26]. Aynı etkinin manyetik alanda da olduğu gibi, gıdalardaki mikotoksin moleküllerinde de olacağı hipotezini öne sürerek bu tez çalışmasında elektrik alan kullanılmıştır. Ayrıca ses dalgalarının da bakteri hücrelerini parçalayabilecek nitelikte olduğunu, molekül yapısı ve atomlar üzerinde etkili olduğunu görülmüştür [27]. Bu nedenle gıdalardaki mikotoksin moleküllerine de etki edeceği hipotezini öne sürerek bu tez çalışmasında ses dalgaları kullanılmıştır.

4.1.1 Etüv içerisinde manyetik alanda kurutma

Tasarlamış olduğumuz etüv içerisinde manyetik alanda kurutma sistemi Şekil 4.1' de gösterilmektedir.



Şekil 4.1 Etüv içerisinde manyetik alanda kurutma sistemi

Bu sistemde seri bağlı olarak bir adet güç kaynağı, bir adet ampermetre, bir adet reosta ve etüv içerisinde bir adet bobinle sarılmış manyetik alan kaynağı ve manyetik alanın tam ortasında numune haznesi bulunmaktadır. Bu sistemde kurutma için 300 μ T sabit manyetik alan kullanılmıştır.

Meyve ve sebzeleri etüv içerisinde kurutmanın birçok avantajı bulunmaktadır. Etüv belli sıcaklıklara çıkabildiği için gıdalar 8-10 gün yerine 1-2 gün içerisinde

kurutulmaktadır. Ayrıca ortam kapalı olduğu için gıdalar yağmur, toprak, toz ve böcek kirliliğinden uzaklaştırılmaktadır. Bu sistemin bu avantajları dolayısıyla aflatoksin oluşumu için gerekli ortam ortadan kaldırılmış olacaktır. Ayrıca etüv içine yerleştirilen manyetik alan bu gıdalarda aflatoksin denilen kanserojen maddelerin oluşumunu, molekülü oluşturan atomların iyonlarına ve moleküler bağların oluşumuna etki ederek engelleyecek ya da miktarlarını Türk ve Dünya standartlarının altına indirecektir.

4.1.2 Güneş altında manyetik alanda kurutma

Etüvün içerisinde manyetik alanda kurutma sistemi aflatoksin ve diğer mikotoksin denilen zararlı moleküllerin oluşumunu engellemede faydalı olduğu takdirde piyasada kullanılabilecek önemli bir teknik olacaktır. Ancak böyle bir tekniğin hayata geçirilmesinde etüv kullanılması dolayısıyla güneşte kurutulan sistemlere göre daha maliyetli olacağından, aynı manyetik alan sistemini güneş enerjisinden faydalanarak tasarlasak yine mikotoksin ve diğer zararlı bileşenlerin oluşumunun engellenip engellenemeyeceğini araştırmak için aynı sistemi güneş altında yerleştirerek kurutma işlemi gerçekleştirilmiştir. Bu sistemde de kurutma için 300 μ T sabit manyetik alan kullanılmıştır.



Şekil 4.2 Güneş altında manyetik alanda kurutma sistemi

4.1.3 Güneş altında elektrik alanda kurutma

Manyetik alan sistemi gıdaların kurutulması sırasında mikotoksin oluşumunu engelleyecek ya da miktarlarını Türk ve Dünya standartlarının altına indirecektir. Gıdaların manyetik alan değil de güneş altında elektrik alan sisteminde kurutulmasının da aynı sonuçları gösterip göstermeyeceğini araştırmak için aşağıdaki Şekil 4.3' de gösterilen sistem tasarlanmıştır. Bu sistemde seri bağlı olarak bir adet güç kaynağı ve iki adet paralel bakır plaka bulunmaktadır. Sisteme aralarındaki mesafe 20 cm olacak şekilde plakalar paralel olarak bağlanır ve bu plakalarının ucuna seri olarak güç kaynağı bağlandığında, iki plaka arasında elektrik alan oluşmaktadır. Sistemde kurutma için 125 V/m sabit elektrik alan kullanılmıştır. Sistemde plakalar arasına konulan numune haznesi ile numunenin plakalar arasında oluşan elektrik alana maruz kalması hedeflenmektedir. Bunun sonucunda da kuruyan numunede mikotoksin oluşumunun engellenmesi ya da miktarlarını Türk ve Dünya standartlarının altına indirilmesi hedeflenmiştir.



Şekil 4.3 Güneş enerjisinden yararlanarak elektrik alanda kurutma sistemi

4.1.4 Güneş altında ses ortamında kurutma

İki ses dalgası karşılıklı oluşturulduklarında üst üste binip yapıcı girişim oluşturdularında, bu karşılıklı gelen ses dalgalarının boğum noktalarında sıcaklık oluşur. Bu tez çalışmasında tasarladığımız sistem aşağıdaki şekilde gösterilmektedir. Bu tasarımda sisteme seri bağlanmış karşılıklı olarak yerleştirilmiş iki hoparlör, bir adet güç kaynağı ve hoparlörler arasında bir numune haznesi bulunmaktadır. İki hoparlör arasındaki mesafe 30 cm olarak belirlenmiştir. Sistemde ortalama 95 dB sabit ses şiddeti kullanılmıştır. Burada planlanan, ses dalgasının boğum noktalarının tespit edilip numuneyi o boğum noktalarına yerleştirerek numuneyi kurutmaktır. Bu boğum noktalarına yerleştirilip kurutulan numunede mikotoksin ve diğer zararlı maddelerin oluşumunun engellenmesi ya da miktarlarını Türk ve Dünya standartlarının altına indirmesi hedeflenmiştir. Tasarlanan ses ortamı sistemi Şekil 4.4' de gösterilmektedir.



Şekil 4.4 Güneş enerjisinden yararlanarak ses ortamında kurutma sistemi

4.2 Deneylerde Kullanılan Sebze ve Meyveler

Bu tez çalışması kapsamında kurutma yapmak için Türkiye’de, fındıklar için Trabzon’a, incirler için Aydın’a, kırmızıbiberler için Şanlıurfa’ya ve üzümler için Elazığ’a gidilmiştir.

Çizelge 4.1 Deneyde kullanılan gıdalar

Türkçe	Gıdaların Latince isimleri	İngilizce	Fransızca
İncir	Ficus carica L.	Fig	Figue
Üzüm	Vitis vinifera L.	Grape	Raisin
Fındık	Corylus L.	Hazelnut	Noix
Kırmızıbiber	Capsicum AnnuumL.	Chilli	Poivron Rouge

Üzerinde çalışılan gıdalar, halk nerede ve nasıl kurutuyorsa kendi doğal ortamında, tasarlanan kurutma sistemlerinin o şehirlere götürülmesiyle kurutulmuştur. Hasat mevsimi gelen gıdalar halk tarafından kurutulduğu sırada aynı anda bu tez çalışması kapsamında tasarlanan yeni tekniklerle de aynı şehir ve aynı yerde kurutulmuştur.

4.3 Yaş Gıdaların Toplam Nem Tayini ve pH değerleri

Kurutma yapılmadan önce gıdaların toplam nem içerikleri ve pH değerleri tayin edilmiştir. Kurutma normal şartlar altında gözle görülür bir şey değildir. Bir gıda için kurudu diyebilmek için nem içeriğinin belirli bir yüzdeye düşmesi gerekmektedir. Rusen vd., yapmış oldukları çalışmada fındığın kuruduğunun belirtilmesi için içerdiği toplam nem miktarının % 12 den fazla olmaması gerektiğini [143], Ertekin yapmış olduğu çalışmada incirin kuruduğunun belirtilmesi için içerdiği toplam nem miktarının % 12-30 arasında olması gerektiğini [85], Inan yapmış olduğu çalışmada üzümün kuruduğunun belirtilmesi için içerdiği toplam nem miktarının % 10-13 arasında olması gerektiğini [144] ve Iqbal yapmış olduğu çalışmada kırmızıbiberin kuruduğunun belirtilmesi için içerdiği toplam nem miktarının yaklaşık olarak % 10 civarında olması gerektiğini belirtmiştir [145].

Bu nedenle ilk olarak kurutulacak olan yaş gıdaların toplam nem içeriklerinin tespit edilmesi gerekmektedir. Bunun için; her gıdadan 5.0 g alınmış, etüvde 2 saat kurutulmuş ve tartım sonucu alınmıştır. Bu işlem 5 tekrarlı olarak yapılmıştır ve aşağıdaki formülle toplam yüzde nem miktarı tayin edilmiştir [13].

$$\text{Yüzde Nem İçeriği} = \left\{ (Y_i - Y_f) / Y_i \right\} \times 100, \quad (4.1)$$

Burada;

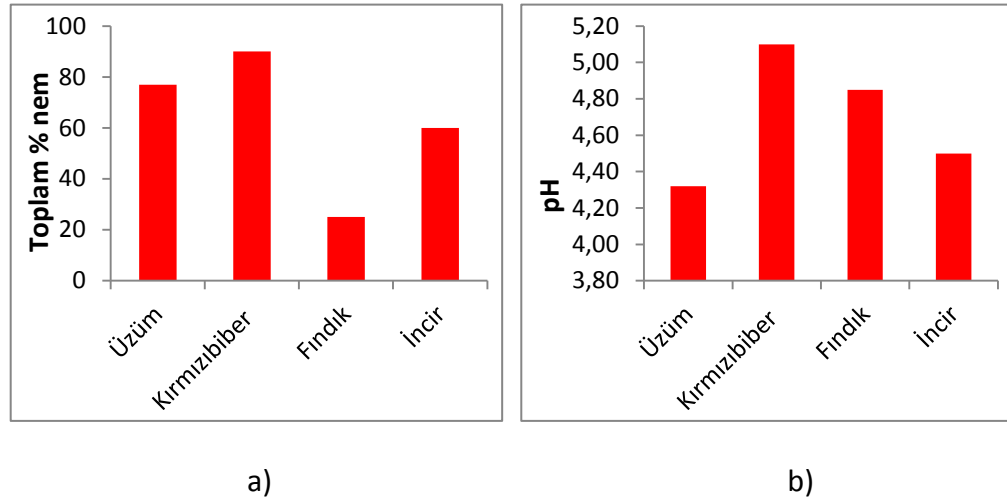
Y_i =Gıdaların başlangıç ağırlıkları (5 g)

Y_f = 2 saat sonunda elde edilen ağırlık miktarı

- Yaş numunelerinin pH değerlerinin tespiti için, Hach marka ve HQ40D model dijital multimetre kullanılmıştır.

Çizelge 4.2 Toplam yüzde nem içeriği ve yaş numunelerin pH değerleri

Gıda	Toplam yüzde nem içeriği	pH değeri
Üzüm	77±1	4.32
Kırmızıbiber	90±4	5.10
Fındık	25±2	4.85
İncir	60±3	4.50



Şekil 4.5 Kuru gıdalara karşılık toplam nem içerikleri

Yapılan araştırma neticesinde en fazla nem içeriği kırmızıbiberde en az nem içeriği ise fındıkta tespit edilmiştir. En fazla pH değeri kırmızıbiberde en az pH değeri ise üzümde tayin edilmiştir.

4.4 Gıdaların Kurutulması

Gıdaların kurutulması gıda maddesinden nemin uzaklaştırılması olarak tanımlanmaktadır [1]. Gıda maddelerine uygulanan kurutmanın birçok amacı vardır. Bunlardan en önemli olanı depolama sırasında ürünün bozulmasını önlemektir. Kurutma ile ürünün nemi mikrobiyal gelişme ve diğer reaksiyonları sınırlamaya yeterli seviyeye düşürülerek bu amaca ulaşılmaktadır. Ayrıca nem miktarının düşürülmesiyle tat, koku ve besin değeri gibi kalite özelliklerinin de korunması sağlanmaktadır. Kurutma işleminin diğer bir amacı da, ürün hacmini azaltarak, taşınma ve depolanmasında verimliliği arttırmaktır.

4.4.1 Etüv içerisinde manyetik alanda kurutma

Hasat sonrasında toplam yüzde nem içerikleri tespit edilmiş yaş gıdalar, tasarlanan tekniklerle kurutulmuştur. İlk olarak yaş gıdalar Etüv içerisinde manyetik alan altında 60-70 °C de kurutulmuştur. Her saat başı numuneler tartılmış ve hangi gıdanın kaç saatte kurutulduğu ve gıdada kalan yüzde nem miktarları hesaplanmıştır. Hesaplanan değerlere ait çizelge ve buna ait grafikler oluşturulmuştur.

Çizelge 4.3 Manyetik alan altında etüvde kurutulan fındık, incir, kırmızıbiber ve üzümün kuruma zamanı ve zamana bağlı kalan yüzde nem miktarı

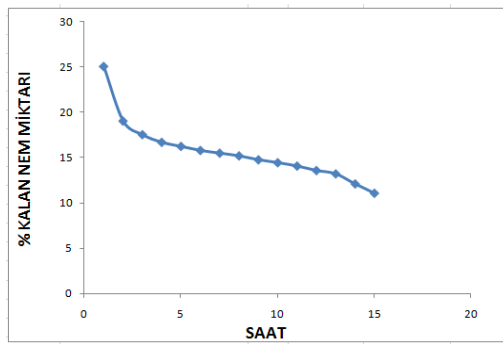
NUMUNEDE KALAN YÜZDE NEM MİKTARI				
SAAT	Fındık	İncir	Kırmızıbiber	Üzüm
0	25.00±2.00	60.00±3.00	90.00±4.00	77.00±1.00
1	19.01±3.01	58.35±3.16	88.90±4.59	76.18±2.31
2	17.52±3.16	56.56±2.29	87.52±4.58	76.13±2.29
3	16.67±0.55	54.60±2.33	85.76±2.69	75.42±3.67
4	16.23±0.18	52.63±1.36	83.99±3.17	74.02±1.26
5	15.79±1.23	50.49±1.03	81.73±3.41	73.36±1.09
6	15.49±0.33	49.19±1.25	79.30±2.98	72.89±0.36

Çizelge 4.3 Manyetik alan altında etüvde kurutulan fındık, incir, kırmızıbiber ve üzümün kuruma zamanı ve zamana bağlı kalan yüzde nem miktarı (devamı)

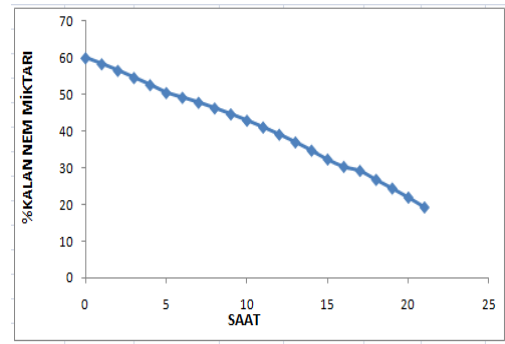
NUMUNEDE KALAN YÜZDE NEM MİKTARI				
SAAT	Fındık	İncir	Kırmızıbiber	Üzüm
7	15.19±0.76	47.82±0.98	76.12±4.03	70.15±0.21
8	14.760±0.11	46.28±0.99	71.79±0.39	68.13±0.17
9	14.44±1.13	44.65±0.73	65.54±0.68	66.26±1.09
10	14.07±1.44	42.92±0.11	55.72±0.91	64.66±1.87
11	13.58±1.56	41.07±0.39	38.10±0.92	63.52±2.26
12	13.22±0.62	39.10±0.81	30.62±1.39	62.09±2.64
13	12.11±0.44	36.99±0.10	21.10±1.28	61.01±1.23
14	11.09±0.28	34.74±0.39	14.48±0.99	59.23±1.78
15		32.32±0.91	8.54±0.83	58.36±0.99
16		30.31±0.80		56.32±0.19
17		29.21±0.38		55.16±0.71
18		26.75±1.26		53.05±0.34
19		24.40±1.88		52.26±0.48
20		21.89±1.72		50.45±0.27
21		19.22±2.39		49.46±1.06
22				46.88±1.23
23				44.61±0.32
24				42.24±0.29
25				38.25±1.87
26				33.65±0.89
27				28.97±0.96

Çizelge 4.3 Manyetik alan altında etüvde kurutulan fındık, incir, kırmızıbiber ve üzümün kuruma zamanı ve zamana bağlı kalan yüzde nem miktarı (devamı)

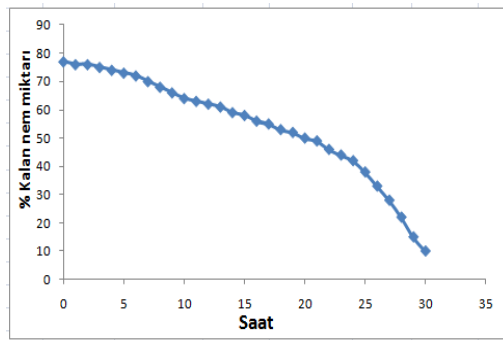
NUMUNEDE KALAN YÜZDE NEM MİKTARI				
SAAT	Fındık	İncir	Kırmızıbiber	Üzüm
28				22.22±0.18
29				15.31±0.39
30				10.18±0.09



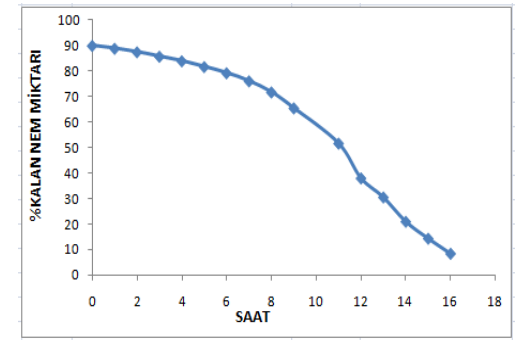
a)



b)



c)



d)

Şekil 4.6 Etüvde manyetik alan altında kurutulan numunelerin zamana karşılık yüzde nem değişimi A) fındık, B) incir, C) üzüm ve D) kırmızıbiber

Daha önce belirtildiği gibi yaş fındık içindeki toplam yüzde nem miktarı ortalama % 25, yaş incir için % 60, yaş kırmızıbiber için % 90 ve yaş üzüm için % 77 olarak belirlenmiştir. Mikotoksin oluşumunu engellemek ya da miktarlarını Türk ve Dünya standartlarının altına indirmek için daha önce yapılan çalışmalara göre kuru fındık içerisindeki nem

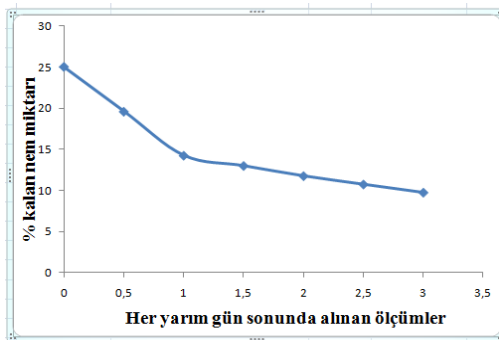
miktarının en fazla % 14-15, kuru incir içerisindeki nem miktarının en fazla % 20-21, kuru kırmızıbiber içerisindeki nem miktarının en fazla % 9-10 ve kuru üzüm içerisindeki nem miktarının en fazla % 10-11 olması gerektiği bilinmektedir [143], [144]. Fındık içerisindeki % 25 nem miktarını % 14-15 in altına indirmek için 70 °C etüvde 14 saat, incirin % 60 nem miktarını % 20-21 in altına indirmek 21 saat, kırmızıbiberin % 90 nem miktarını % 9-10 ve altına indirmek için 15 saat ve üzümün % 77 nem miktarını % 10-11 ve altına indirmek için 30 saat bekletmek gerekmektedir. Buna bağlı olarak saate karşılık gıdada kalan yüzde nem miktarı grafikten de görüldüğü gibi doğrusal olarak azalmaktadır.

4.4.2 Güneş Altında Manyetik Alanda Kurutma

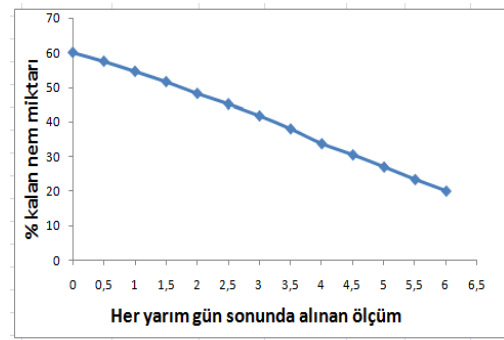
Gıdaların hasat sonrasında yüzde toplam nem içeriklerinin belirlenmesi ve etüvde manyetik alanda kurutulmasının ardından, gıdalar güneş altında manyetik alanda kurutulmuşlardır. Kurutulan gıdalar güneş altında günde ortalama 10-12 saat kalmış geri kalan zamanlarda ya üstleri kapatılıp sabaha kadar beklenmiş ya da toplanıp sabah tekrardan kurutulmak üzere güneşe çıkartılmıştır. Manyetik alan altında güneşte kurutulan numunelerin yarım günde (5-6 saat) ölçülen nem kaybı belirlenmiş çizelge ve grafiği oluşturulmuştur.

Çizelge 4.4 Güneş altında manyetik alanda kurutulan fındık, incir, kırmızıbiber ve üzümün kuruma zamanı ve zamana bağlı kalan yüzde nem miktarı

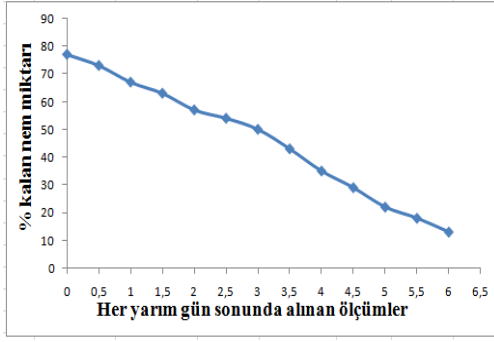
NUMUNEDE KALAN YÜZDE NEM MİKTARI				
GÜN	Fındık	İncir	Kırmızıbiber	Üzüm
0	25.00±2.00	60.00±3.00	90.00±4.00	77.00±1.00
0.5	19.64±0.13	57.45±2.21	84.76±3.12	73.62±1.23
1	14.29±0.21	54.55±2.01	68.00±3.01	67.23±1.09
1.5	13.03±1.26	51.57±2.36	55.86±3.36	63.36±0.25
2	11.80±1.02	48.19±1.33	28.89±1.12	57.44±2.46
2.5	10.77±1.11	45.21±1.25	14.67±2.15	54.26±1.25
3	9.77±0.25	41.86±2.06	8.57±0.81	50.01±0.87
3.5		38.08±0.98		43.19±0.52
4		33.78±0.12		35.14±0.43
4.5		30.56±0.36		29.42±0.33
5		27.01±0.68		22.36±0.2
5.5		23.37±0.87		18.55±0.87
6		20.00±0.11		13.11±0.72



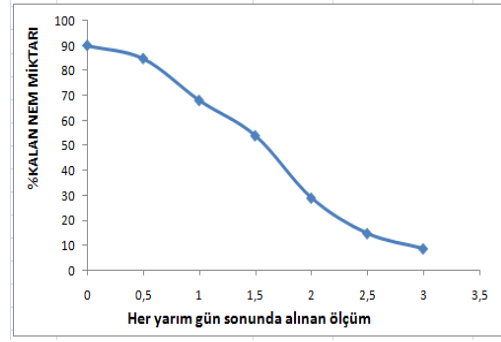
a)



b)



c)



d)

Şekil 4.7 Güneş altında manyetik alanda kurutulan numunelerin zamana karşılık yüzde nem değişimi a) fındık, b) incir, c) üzüm ve d) kırmızıbiber

Etüvde manyetik alan kullanılarak oluşturulan sistemde olduğu gibi fındık içerisindeki % 25 nem miktarını % 14-15 in altına indirmek için gıdaların kendi yetiştiği yörelerde güneş altında 3 gün, incirin % 60 nem miktarını % 20-21 in altına indirmek için 6 gün, kırmızıbiberin % 90 nem miktarını % 9-10 ve altına indirmek için 3 gün ve üzümün % 77 nem miktarını % 10-11 ve altına indirmek için 6 gün bekletmek gerekmektedir. Buna bağlı olarak güne karşılık gıdada kalan yüzde nem miktarı grafiklerden de görüldüğü gibi doğrusal olarak azalmaktadır.

4.4.3 Güneş altında elektrik alanda kurutma

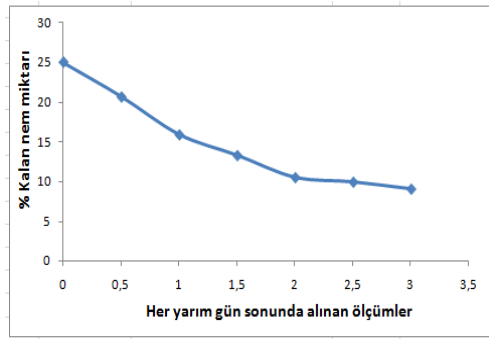
Gıdaların güneşte manyetik alanda kurutulmasının ardından, gıdalar güneş altında elektrik alanda kurutulmuşlardır. Kurutulan gıdalar güneş altında yine günde ortalama 10-12 saat kalmış geri kalan zamanlarda ya üstleri kapatılıp sabaha kadar beklenmiş ya da toplanıp sabah tekrar kurutulmak üzere güneşe çıkartılmıştır. Güneş altında elektrik alanda kurutulan numunelerin yarım günde (5-6 saat) ölçülen nem kaybı belirlenmiş çizelge ve grafiği oluşturulmuştur.

Çizelge 4.5 Güneş altında elektrik alanda kurutulan fındık, incir, kırmızıbiber ve üzümün kuruma zamanı ve zamana bağlı kalan yüzde nem miktarı

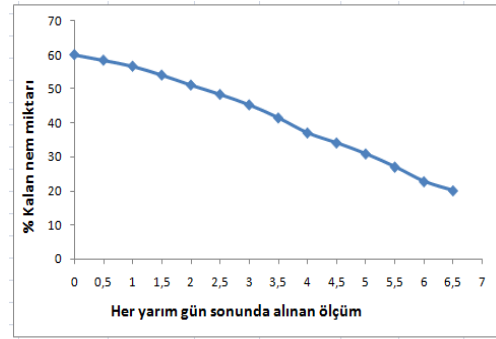
NUMUNEDE KALAN YÜZDE NEM MİKTARI				
GÜN	Fındık	İncir	Kırmızıbiber	Üzüm
0	25.00±2.00	60.00±3.00	90.00±4.00	77.00±1.00
0.5	20.71±3.16	58.37±3.01	86.23±4.56	76.05±0.13
1	15.91±2.15	56.60±3.18	77.88±3.42	75.16±0.78
1.5	13.28±0.099	54.00±2.87	69.58±3.25	73.55±2.16
2	10.48±0.93	51.06±2.13	51.33±0.16	72.92±2.14
2.5	9.90±0.11	48.32±1.99	33.64±0.25	70.23±0.89
3	9.02±0.28	45.24±1.25	8.75±0.17	69.28±1.25
3.5		41.40±2.06		66.31±1.78
4		36.99±1.05		63.26±1.36
4.5		34.05±1.11		61.18±2.11
5		30.83±0.78		58.28±0.46
5.5		26.98±0.62		54.66±0.28
6		22.69±0.33		50.22±0.92
6.5		20.00±0.19		48.11±0.16
7				46.09±0.32
7.5				42.06±0.33
8				39.23±0.79
8.5				33.13±0.91
9				27.18±1.23

Çizelge 4.5 Güneş altında elektrik alanda kurutulan fındık, incir, kırmızıbiber ve üzümün kuruma zamanı ve zamana bağlı kalan yüzde nem miktarı (devamı)

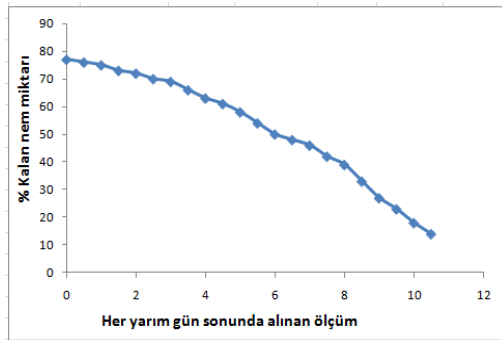
NUMUNEDE KALAN YÜZDE NEM MİKTARI				
GÜN	Fındık	İncir	Kırmızıbiber	Üzüm
9.5				23.42±1.36
10				18.21±2.55
10.5				14.31±0.46



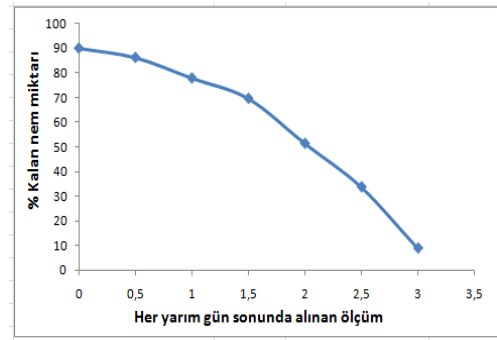
a)



b)



b)



d)

Şekil 4.8 Elektrik alan altında güneşte kurutulan numunelerin zamana karşılık yüzde nem değişimi a) fındık, b) incir, c) üzüm ve d) kırmızıbiber

Güneş altında elektrik alan sisteminde de fındık içerisindeki % 25 nem miktarını % 14-15 in altına indirmek için gıdaların kendi yetiştiği yörelerde güneş altında 3 gün, incirin % 60 nem miktarını % 20-21 in altına indirmek için 6,5 gün, kırmızıbiberin % 90 nem miktarını % 9-10 ve altına indirmek için 3 gün ve üzümün % 77 nem miktarını % 10-11 ve altına indirmek için 10 gün bekletmek gerekmektedir. Buna bağlı olarak güne karşılık

gıdada kalan yüzde nem miktarı grafiklerden de görüldüğü gibi doğrusal olarak azalmaktadır.

4.4.4 Güneş altında ses ortamında kurutma

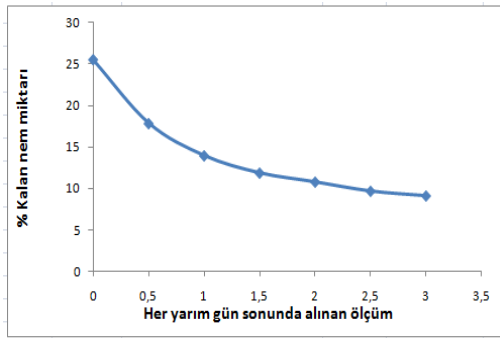
Çalışmanın bu bölümünde gıdalar güneş altında ses ortamında kurutulmuşlardır. Kurutulan gıdalar güneş altında yine günde ortalama 10-12 saat kalmış geri kalan zamanlarda ya üstleri kapatılıp sabaha kadar beklenmiş ya da toplanıp sabah tekrardan kurutulmak üzere güneşe çıkartılmıştır. Güneş ses ortamında kurutulan numunelerin yarım günde (5-6 saat) ölçülen nem kaybı belirlenmiş çizelge ve grafiği oluşturulmuştur.

Çizelge 4.6 Güneş altında ses ortamında kurutulan fındık, incir, kırmızıbiber ve üzümün kuruma zamanı ve zamana bağlı kalan yüzde nem miktarı

NUMUNEDE KALAN YÜZDE NEM MİKTARI				
GÜN	Fındık	İncir	Kırmızıbiber	Üzüm
0	25.00±2.00	60.00±3.00	90.00±4.00	77.00±1.00
0.5	17.98±3.16	55.16±2.16	86.79±3.33	73.21±2.03
1	13.99±2.25	52.38±2.10	80.54±2.23	68.12±2.15
1.5	11.89±1.16	48.98±3.10	74.74±0.89	65.15±3.00
2	10.80±0.78	45.06±0.18	64.00±0.78	61.26±1.23
2.5	9.69±0.36	41.86±0.55	50.35±1.15	59.21±0.88
3	9.12±0.63	38.27±1.02	20.00±0.13	57.09±0.62
3.5		33.99±1.33	10.00±0.36	53.07±0.31
4		29.08±0.69		48.19±0.11
4.5		24.81±0.98		44.27±0.23
5		20.00±0.22		40.26±0.21
5.5				34.38±0.58

Çizelge 4.6 Güneş altında ses ortamında kurutulan fındık, incir, kırmızıbiber ve üzümün kuruma zamanı ve zamana bağlı kalan yüzde nem miktarı (devamı)

NUMUNEDE KALAN YÜZDE NEM MİKTARI				
GÜN	Fındık	İncir	Kırmızıbiber	Üzüm
6				27.99±0.29
6.5				22.61±0.19
7				16.42±0.74
7.5				14.18±0.87



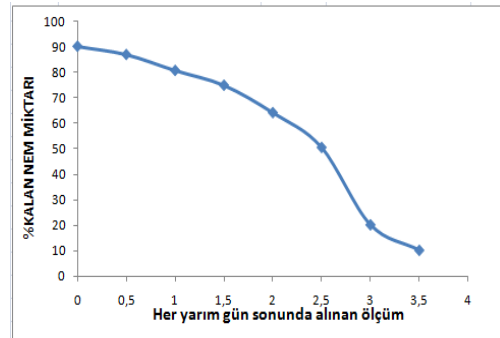
a)



b)



c)



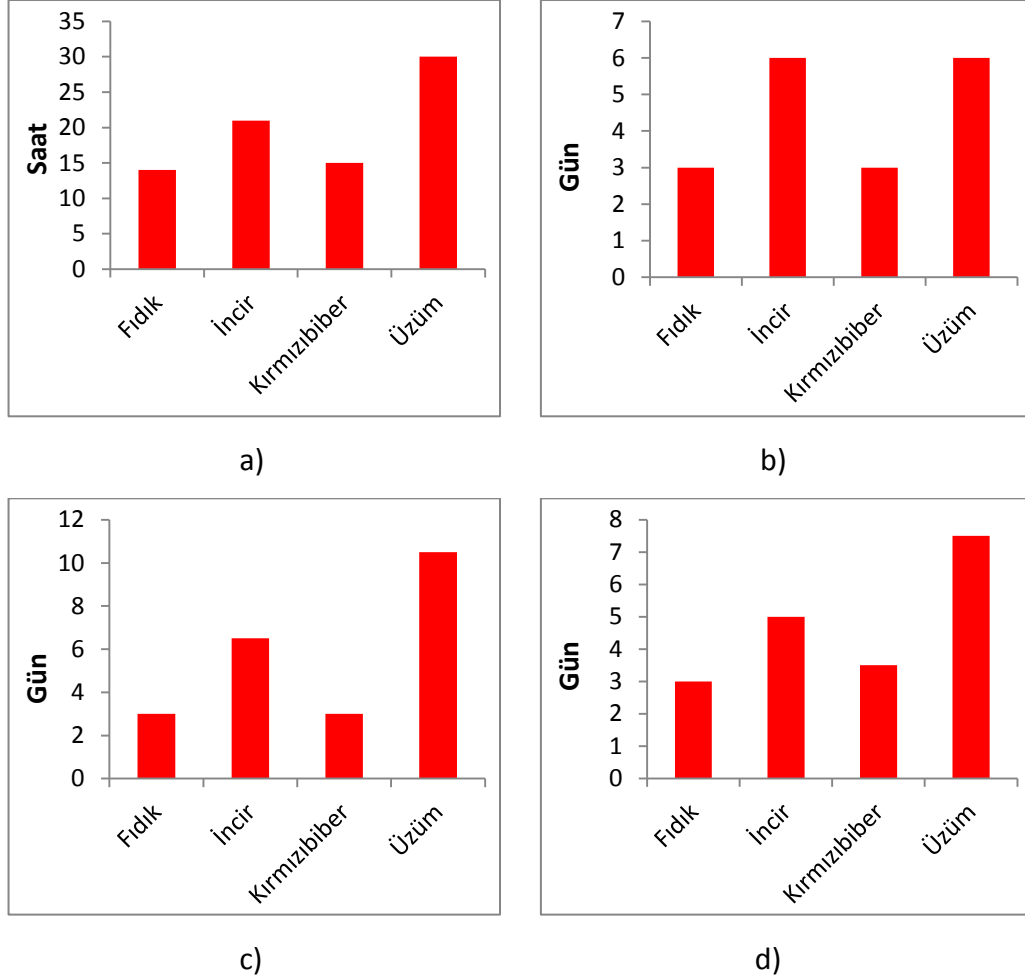
d)

Şekil 4.9 Ses ortamı altında güneşte kurutulan numunelerin zamana karşılık yüzde nem değişimi a) fındık, b) incir, c) üzüm ve d) kırmızıbiber

Güneş altında ses ortamında kurutulan fındık içerisindeki % 25 nem miktarını % 14-15 in altına indirmek için gıdaların kendi yetiştiği yörelerde güneş altında 3 gün, incirin % 60 nem miktarını % 20-21 in altına indirmek için 5 gün, kırmızıbiberin % 90 nem miktarını % 9-10 ve altına indirmek için 3,5 gün ve üzümün % 77 nem miktarını % 10-11 ve altına indirmek 7,5 gün bekletmek gerekmektedir. Buna bağlı olarak güne karşılık

gıdada kalan yüzde nem miktarı grafiklerden de görüldüğü gibi fındık için üstel diğerleri için doğrusal olarak azalmaktadır.

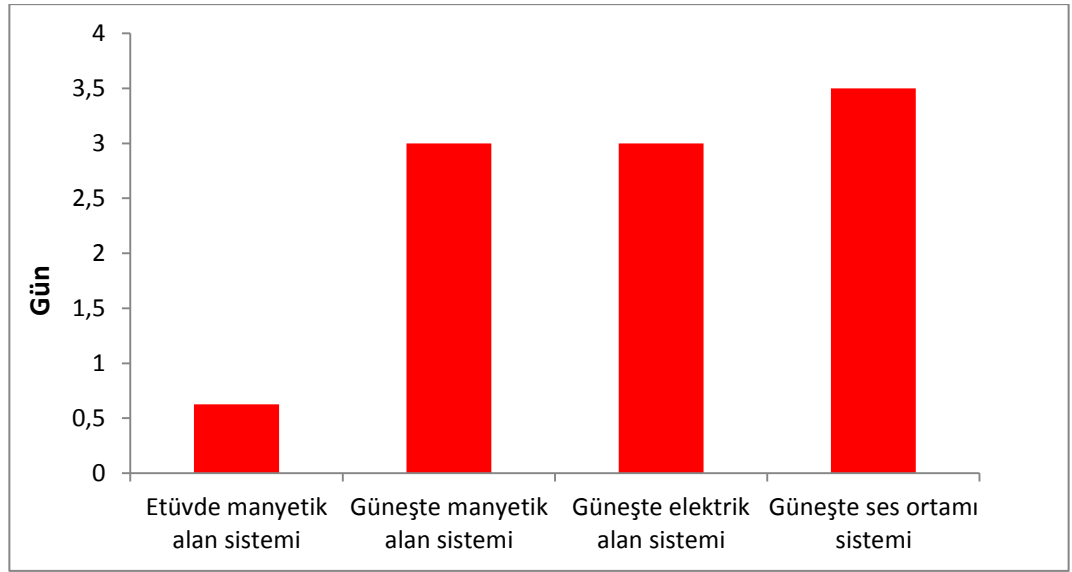
Gıdalar arasında zaman karşılaştırması grafikleri aşağıda gösterilmektedir.



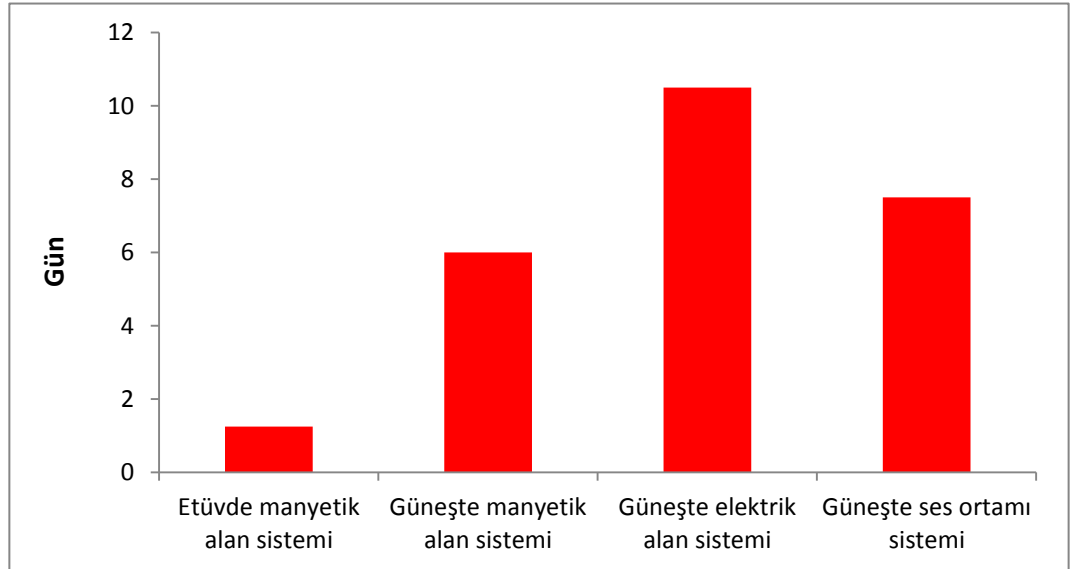
Şekil 4.10 Gıdaların kurutma sürelerine karşılık karşılaştırılması a) Etüvde manyetik alanda kurutulan gıdalar b) Güneşte manyetik alanda kurutulan gıdalar c) Güneşte elektrik alanda kurutulan gıdalar d) Güneşte ses ortamında kurutulan gıdalar.

Yapılan karşılaştırma sonrasında etüvde manyetik alan sisteminde ilk olarak üzüm en son kırmızıbiber kurumuştur. Güneşte manyetik alan sisteminde ilk olarak fındık ve kırmızıbiber daha sonra üzüm ve incir eş zamanlı olarak kurumuştur. Güneşte elektrik alan sisteminde ilk olarak kırmızıbiber ve fındık daha sonra incir kurumuştur. Güneşte ses ortamında kurutma sisteminde ise ilk olarak fındık en son üzüm kurumuştur.

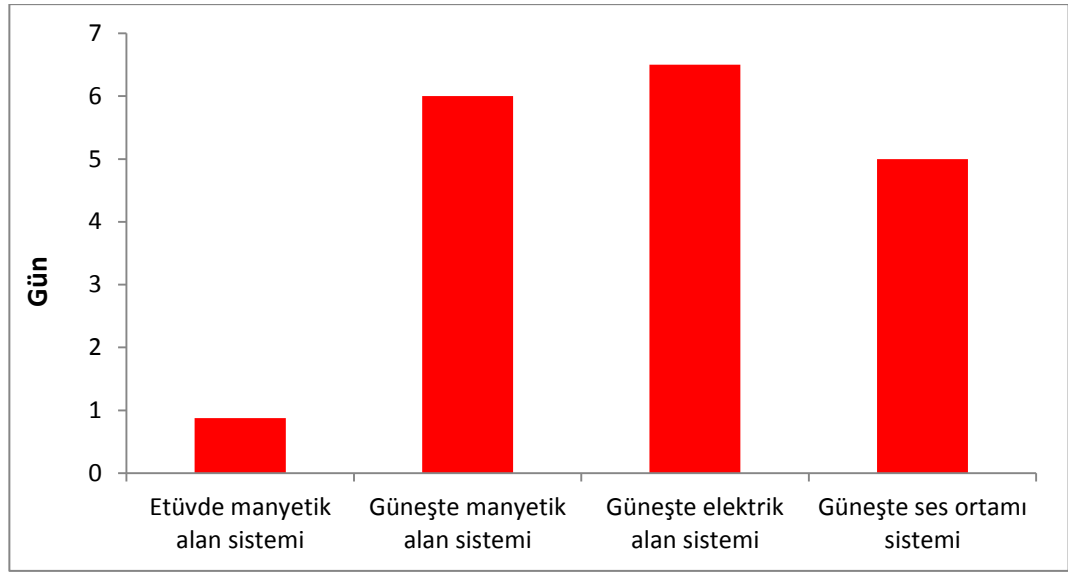
Kullanılan tekniklere göre gıdaların kurutma zamanı karşılaştırma grafikleri aşağıdaki gibidir.



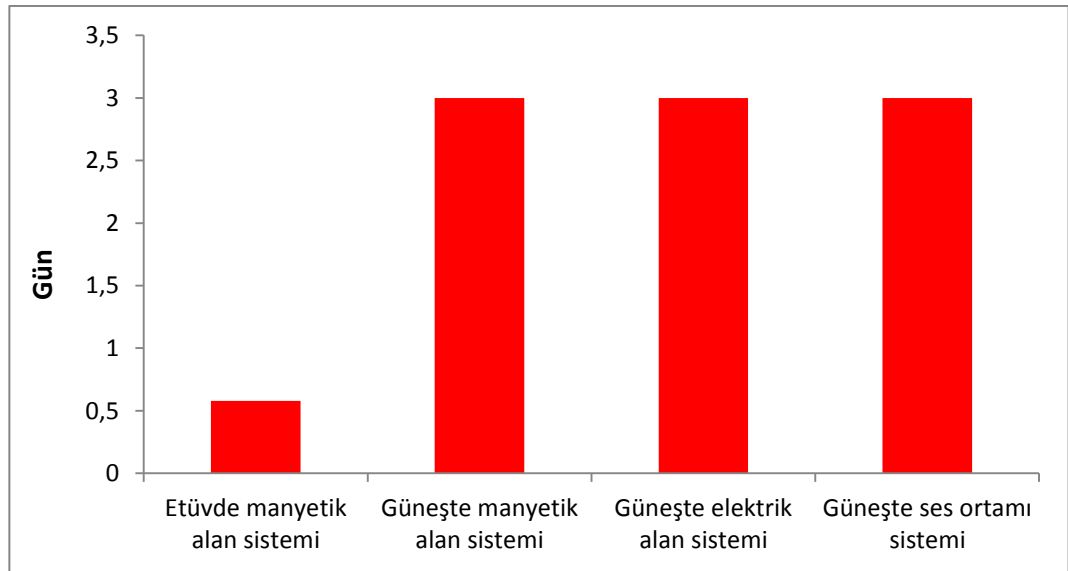
a)Kızılbiber



b)Üzüm



c)İncir



d)Fındık

Şekil 4.11 Kullanılan tekniklere göre gıdaların kurutma zamanı karşılaştırması a) kırmızıbiber b) üzüm c) incir d) fındık

Yapılan karşılaştırma sonrasında kırmızıbiber en hızlı etüvde manyetik alan sisteminde kurumuştur. Daha sonra güneşte manyetik alan sistemi ve güneşte elektrik alan sistemiyle, en yavaş ise güneşte ses ortamı sistemiyle kurumuştur. Üzümlü değerlendirdiğimizde, en hızlı etüvde manyetik alan sistemiyle kurumuştur. Daha sonra güneşte manyetik alan sistemiyle, sonra güneşe ses ortamı sistemiyle, en yavaş ise güneşte elektrik alan sistemiyle kurumuştur. İnciri, en hızlı etüvde manyetik alan sistemiyle, daha sonra güneşte ses ortamı sistemiyle, sonra güneşte manyetik alan

sistemiyle, en yavaş ise güneşe elektrik alan sistemiyle kurumuştur. Fındığa baktığımızda en hızlı etüvde manyetik alan sistemiyle kurumuş, diğer üç teknikte de yaklaşık aynı sürede kurumuştur.

Bu tez çalışmasında ilk defa dört farklı kurutma tekniğinin gün parametresine göre değişimi ölçülmüş ve sonuçta tüm kuru gıdalarda en hızlı kurutma tekniği etüvde manyetik alanla kurutma sistemi olduğu tespit edilmiştir.

4.5 Sonuçların İstatistiksel Değerlendirilmesi

4.5.1 Kruskal-Wallis H Testi

İki ya da daha fazla ortalama arasında anlamlı bir fark olup olmadığının incelenmesinde varyans analizi kullanılmaktadır. Bu yöntem istatistik biliminde parametrik yöntemler başlığı altında yer almaktadır ve uygulanabilmesi için belirli varsayımların sağlanması gerekmektedir. En temel varsayım, anakütlenin dağılımı araştırmacı tarafından bilinmesi ve göreceli olarak ortalamaları kıyaslanacak olan grupların varyanslarının homojen yapıda olmasıdır.

Çoğu uygulamada anakütlenin dağılımı bilinmez ve örneklem sayısı, parametrik test yapabilmek için yeterli değildir. Bu gibi durumlarda parametrik olmayan yöntemler, parametrik yöntemlere kıyasla daha başarılı sonuçlar üretmektedir.

Kruskal Wallis H testi, tek yönlü varyans analizinin parametrik olmayan alternatifidir. Verilerin aralık veya oransal ölçme düzeyinde olması gerekmekte ve anakütlenin dağılımı hakkında herhangi bir varsayım gerekmemektedir (anakütle normal dağılmamaktadır). Kruskal Wallis H testinde araştırmacı aşağıdaki hipotezleri test etmektedir:

H_0 : Gruplar arası medyanlar eşittir.

H_1 : Gruplar arası medyanlar eşit değildir.

Sıfır hipotezi seçilen güven düzeyinde reddedilirse, k adet grubun benzer medyanlı anakütleden seçilmediği, en az birinin farklı medyan değerine sahip olduğu söylenebilmektedir. Kruskal Wallis H testinde veri seti Çizelge 4.7 de gösterilen yapıdadır.

Çizelge 4.7 Kruskal Wallis H testinde veri seti

Grup	Örnek 1	Örnek 2	...	Örnek n
1. grup	X_{11}	X_{12}		X_{1,n_1}
2. grup	X_{21}	X_{22}		X_{2,n_2}
...	X_{i1}	X_{i2}		X_{i,n_i}
k. grup	X_{k1}	X_{k2}		X_{k,n_k}

Görüldüğü üzere k adet gruba ait gözlem sayıları $n_1, \dots, n_k$ olmak üzere toplamda $n = n_1 + \dots + n_k$ adet gözlem bulunmaktadır. Tüm gruplara ait örnekler büyükten küçüğe doğru sıralanmakta ve sıra değeri (rank) atanmaktadır. $r(X_{ij})$, i 'nci gruptaki j 'inci gözlemin rank değerini göstermek üzere i 'nci grubun ranklarının toplamı

$R_i = \sum_{j=1}^{n_i} r(X_{ij})$ ile hesaplanmaktadır. Aşağıdaki formül kullanılarak H istatistiği

bulunmaktadır:

$$H = \frac{1}{S^2} \left[\sum_{i=1}^k \frac{R_i^2}{n_i} - \frac{n(n+1)^2}{4} \right] \quad (4.2)$$

Formülde verilen örneklem varyansı S^2 aşağıdaki şekilde hesaplanmaktadır:

$$S^2 = \frac{1}{n-1} \left[\sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^{n_i} r(X_{ij})^2 - \frac{n(n+1)^2}{4} \right] \quad (4.3)$$

Eğer veri setinde tekrarlı gözlem yoksa (4.2) numaralı eşitlik aşağıdaki formüle indirgenmektedir.

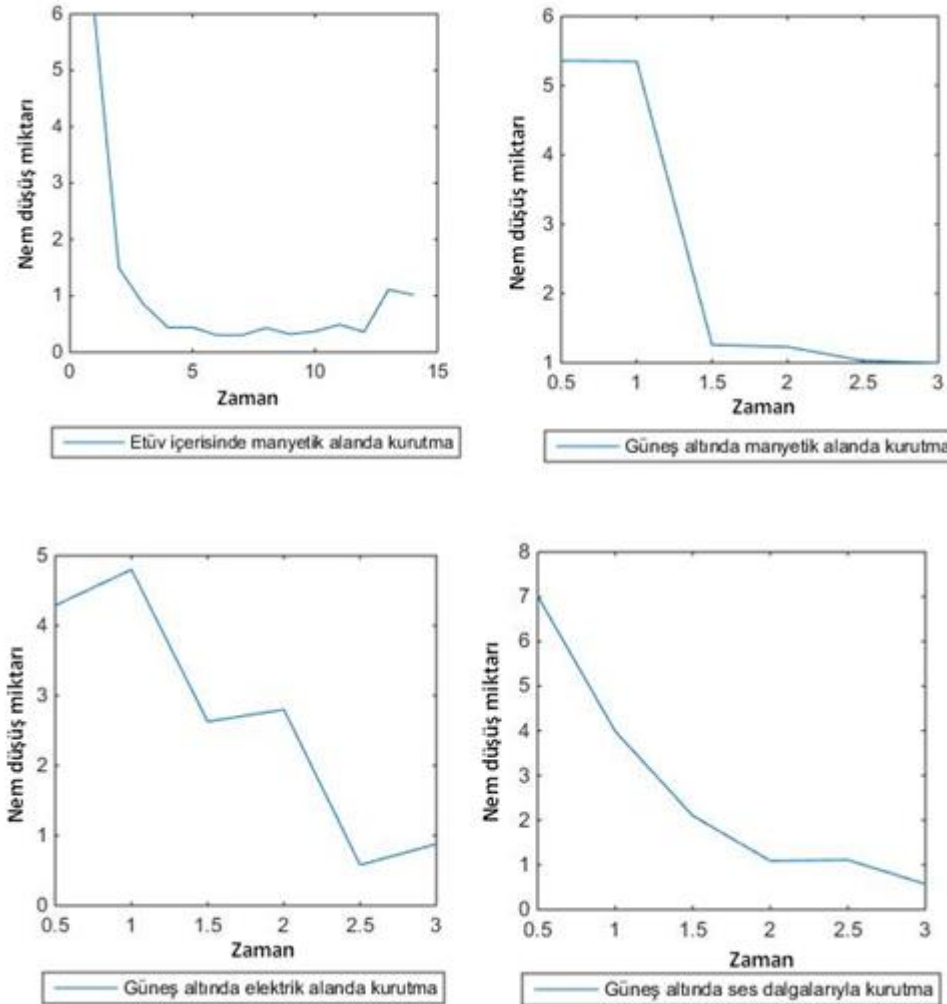
$$H = \frac{12}{n(n+1)} \sum_{i=1}^k \frac{1}{n_i} \left[R_i - \frac{n_i(n+1)}{2} \right]^2 \quad (4.4)$$

Hesaplanan H istatistiği $n-1$ serbestlik derecesi ile χ^2 dağılmaktadır [147].

Mikotoksin oluşumunu engellemek ya da miktarlarını Türk ve Dünya standartlarının altına indirmek için tasarlanan dört farklı kurutma yöntemi fındık, incir, kırmızıbiber ve üzüm için ayrı ayrı uygulanmış ve zamana bağlı olarak numunede kalan nem miktarları

ölçülmüştür. Bu ölçüm değerlerine bağlı olarak istatistiksel analiz yapabilmek amacıyla iki gözlem arasındaki fark alınarak düşüş değerleri belirlenmiştir.

4.5.1.1 Fındık



Şekil 4.12 Dört yöntem için fındığa ait nem düşüş miktarlarının zamana bağlı olarak gösterilmesi

Yukarıdaki şekil, dört yöntem için fındığa ait nem düşüş miktarlarını zamana bağlı olarak göstermektedir.

Fındığın nem miktarları düşüşünün zamana bağlı değişimine ait tanımlayıcı istatistikleri gösteren Çizelge 4.8’ de “Manyetik Alan Altında Etüvde Kurutma” yöntemi 1 ile; “Güneş Altında Manyetik Alanda Kurutma” yöntemi 2 ile; “Güneş Altında Elektrik Alanda Kurutma” yöntemi 3 ile ve “Güneş Altında Ses Ortamında Kurutma” yöntemi 4 ile kodlanmıştır.

Çizelge 4.8’ e göre ilk yöntemdeki nem düşüşünün ortalaması, diğer yöntemlere kıyasla daha düşüktür. İlk yöntemdeki nem düşüşü ortalaması 0.9936 iken diğer yöntemler sırasıyla 2.5383, 2.6633 ve 2.6467 ortalama düşüş değerine sahiptirler. Ayrıca ilk yöntemdeki nem düşüşüne ait varyansın diğer yöntemlerden daha düşük olduğu görülmektedir. Fındığın nem düşüşüne ait ortalama ve varyans değerleri baz alınarak, 1 ile kodlanan “Güneş Altında Manyetik Alanda Kurutma” yönteminin diğer yöntemlere kıyasla daha yavaş kuruttuğu söylenebilmektedir.

Çizelge 4.8 Tanımlayıcı istatistikler

	Kurutma		İstatistik	Standart Hata
Fındık	1,00	Ortalama	0.9936	0.39666
		% 95 Ortalamanın güven aralığı	Alt sınır	0.1366
			Üst sınır	1.8505
		% 5 Aykırı değerleri atılarak elde edilen ortalama	0.7545	
		Ortanca	0.4400	
		Varyans	2.203	
		Standart sapma	1.48417	
		Minimum	0.30	
		Maksimum	5.99	
		Aralık	5.69	
		Kartiller arası aralık	0.69	

Çizelge 4.8 Tanımlayıcı istatistikler (devamı)

	Kurutma		İstatistik	Standart Hata
Fındık	1.00	Çarpıklık	3.369	0.597
		Basıklık	11.913	1.154
		Ortalama	2.5383	0.89172
	2.00	% 95 Ortalamanın güven aralığı	Alt sınır	0.2461
			Üst sınır	4.8306
		% 5 Aykırı değerleri atılarak elde edilen ortalama		2.4670
		Ortanca		1.2450
		Varyans		4.771
		Standart sapma		2.18425
		Minimum		1.00
		Maksimum		5.36
		Aralık		4.36
		Kartiller arası aralık		4.33
		Çarpıklık		0.958
		Basıklık		-1.875
				0.845
				1.741

Çizelge 4.8 Tanımlayıcı istatistikler (devamı)

	Kurutma			İstatistik	Standart Hata
	Ortalama			2.6633	0.70123
Fındık	3.00	% 95 Ortalamanın güven aralığı	Alt sınır	0.8608	
			Üst sınır	4.4659	
		% 5 Aykırı değerleri atılarak elde edilen ortalama		2.6604	
		Ortanca		2.7150	
		Varyans		2.950	
		Standart sapma		1.71766	
		Minimum		0.58	
		Maksimum		4.80	
		Aralık		4.22	
		Kartiller arası aralık		3.61	
		Çarpıklık		-0.039	0.845
		Basıklık		-1.683	1.741

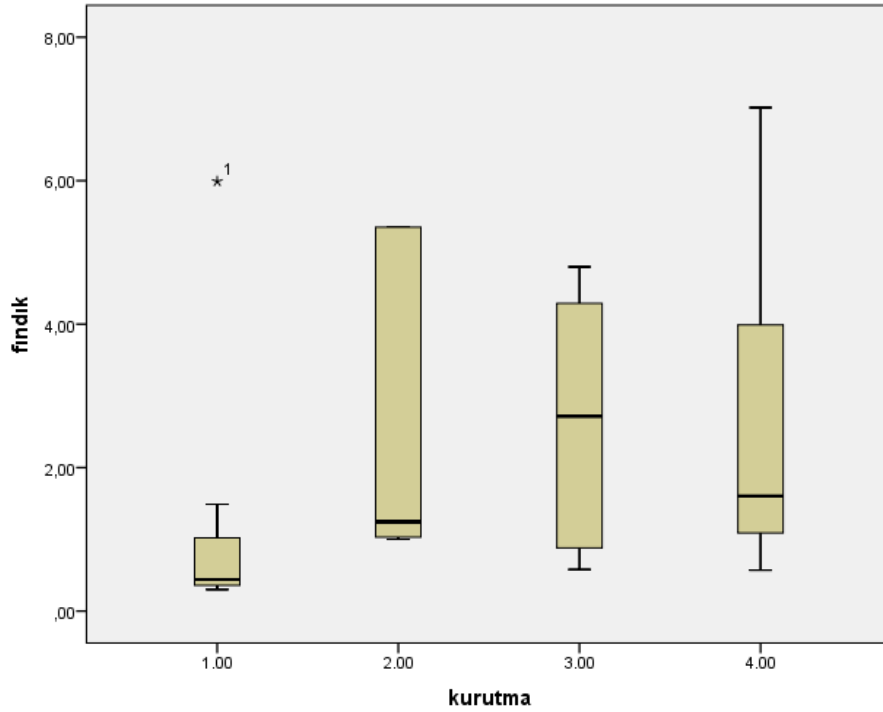
Çizelge 4.8 Tanımlayıcı istatistikler (devamı)

	Kurutma			İstatistik	Standart Hata
	Ortalama			2.6467	1.00543
Fındık	4.00	% 95 Ortalamanın güven aralığı	Alt sınır	0.8608	
			Üst sınır	4.4659	
		% 5 Aykırı değerleri atılarak elde edilen ortalama		2.5191	
		Ortanca		1.6050	
		Varyans		6.065	
		Standart sapma		2.46278	
		Minimum		0.57	
		Maksimum		7.02	
		Aralık		6.45	
		Kartiller arası aralık		3.79	
		Çarpıklık		1.397	0.845
		Basıklık		1.346	1.741

Şekil 4.13’de 4 farklı kurutma yöntemine ait nem düşüşlerinin kutu grafikleri verilmiştir. Kutu grafikleri incelendiğinde 1 nolu kurutma yöntemindeki nem düşüş miktarlarındaki değişimin diğerlerine göre en az değişkenliğe sahip olduğu görülmektedir. Ayrıca 1 nolu kurutma yönteminde aykırı değer olduğu gözlenmektedir (ilk gözlem değeri).

Bununla birlikte 1, 2 ve 4 nolu kurutma yöntemleri sağa çarpık (pozitif çarpık) iken, 3 nolu kurutma yönteminin sola çarpık (negatif çarpık) olduğu görülmektedir. Bu durumda 3 nolu kurutma yönteminde ortalamadan yüksek nem düşüşlerinin frekanslarının gittikçe arttığı, diğer bir değişle nem düşüşlerinin büyük çoğunluğu ortalamadan büyük olduğu söylenebilmektedir. Diğer kurutma yöntemlerinde ise durum tam tersidir ve nem düşüşlerinin büyük çoğunluğu ortalamanın altında kaldığı

görülmektedir. Bu durum tanımlayıcı istatistiklerin verildiği çizelgede de görülmektedir. 1, 2 ve 4 nolu kurutma yönteminin çarpıklık değerleri pozitifken 3 nolu kurutma yönteminin çarpıklık değeri -0.039'dur.



Şekil 4.13 Fındık için kurutma yöntemlerine ait kutu grafikleri

Kruskal Wallis H Testi sonuçları Çizelge 4.9 ve Çizelge 4.10'da verilmektedir. Kurulan hipotezler aşağıda gösterilmektedir:

H_0 : Fındığa ait nem düşüş miktarı kurutma yöntemine göre farklılık göstermez

H_1 : Fındığa ait nem düşüş miktarı kurutma yöntemine göre farklılık gösterir

H istatistiği 11.066 bulunmuş ve bu test istatistiğine ait anlamlılık değeri $p=0.011$ çıkmıştır. $p=0.011 < 0.05$ olduğu için sıfır hipotezi % 95 güven düzeyinde reddedilmektedir ve fındığa ait nem düşüş miktarlarının kurutma yöntemine göre farklılık gösterdiği söylenebilmektedir. Dört kurutma yönteminin ortalama sırası ranklar çizelgesinde verilmiştir. Ortalama rank sütununda kurutma yöntemlerinden hangisinin en yüksek ve en düşük nem düşüş miktarına sahip olduğu görülmektedir. Buna göre 1 nolu kurutma yöntemi en düşük ortalama ranka sahip olduğu ve diğer kurutma yöntemlerinden ayrıldığı söylenmektedir.

Çizelge 4.9 Ranklar

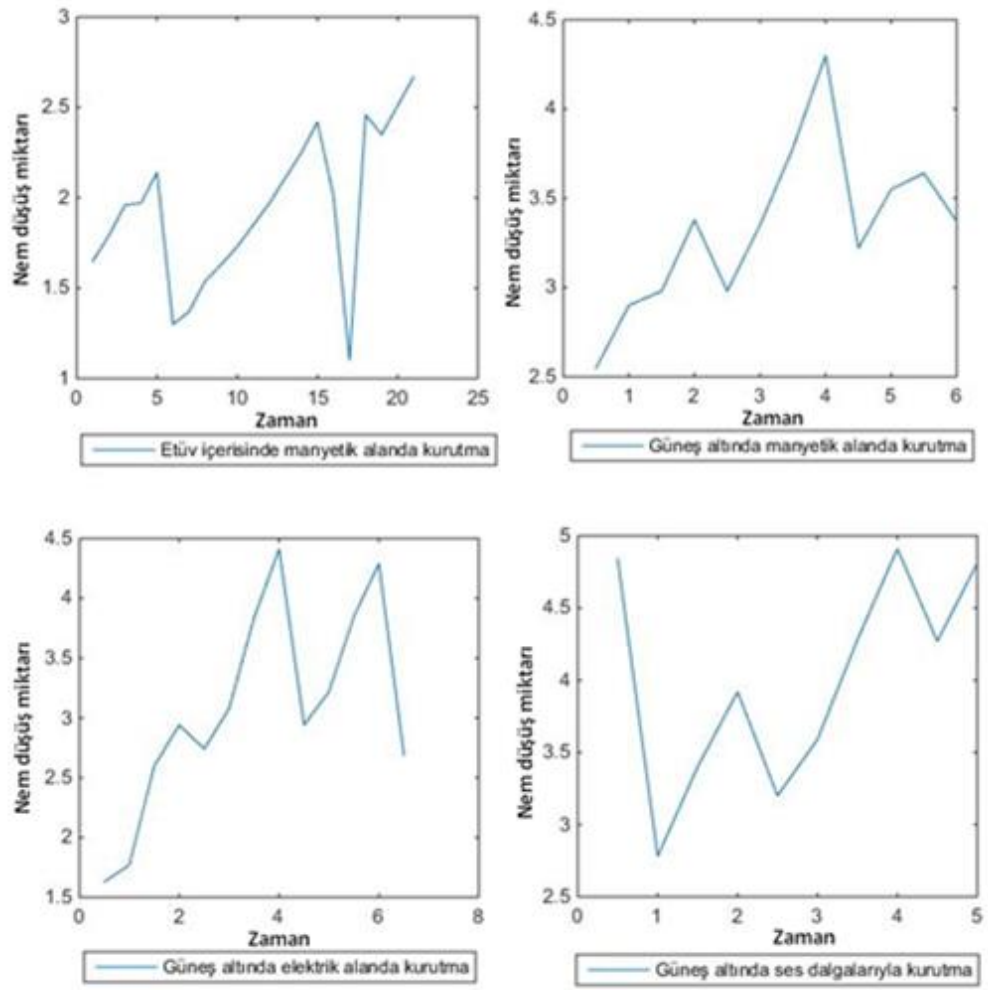
	Kurutma	N	Ortalama Rank
Fındık	1,00	14	10.25
	2,00	6	21.67
	3,00	6	21.33
	4,00	6	21.08
	Total	32	

Çizelge 4.10 Kruskal Wallis H test istatistiği

	Fındık
Ki-Kare	11.066
Serbestlik derecesi	3
p	0.011

- a. Kruskal Wallis Test
- b. Grouping Variable: Kurutma

4.5.1.2 İncir



Şekil 4.14 Dört yöntem için incire ait nem düşüş miktarlarını zamana bağlı olarak gösterilmesi

Yukarıdaki şekil, dört yöntem için incire ait nem düşüş miktarlarını zamana bağlı olarak göstermektedir.

İncirin nem miktarları düşüşünün zamana bağlı değişimine ait tanımlayıcı istatistikleri gösteren Çizelge 4.11’de “Manyetik Alan Altında Etüvde Kurutma” yöntemi 1 ile; “Güneş Altında Manyetik Alanda Kurutma” yöntemi 2 ile; “Güneş Altında Elektrik Alanda Kurutma” yöntemi 3 ile ve “Güneş Altında Ses Ortamında Kurutma” yöntemi 4 ile kodlanmıştır.

Çizelge 4.11’e göre ilk yöntemdeki nem düşüşünün ortalaması, diğer yöntemlere kıyasla daha düşüktür. İlk yöntemdeki nem düşüşü ortalaması 1.9419 iken diğer yöntemler sırasıyla 3.3333, 3.0769 ve 4 ortalama düşüş değerine sahiptirler. Ayrıca ilk yöntemdeki nem düşüşüne ait varyansın diğer yöntemlerden daha düşük olduğu

görülmektedir. İncirin nem düşüşüne ait ortalama ve varyans değerleri baz alınarak, 1 ile kodlanan “Güneş Altında Manyetik Alanda Kurutma” yönteminin diğer yöntemlere kıyasla yaş gıdaları daha yavaş kuruttuğu söylenebilir. Benzer durum fındıkta da bulunmuş, 1 nolu kurutma yönteminin hem fındık hem de incir için en yavaş kurutma yöntemi olduğu tespit edilmiştir.

Çizelge 4.11 Tanımlayıcı istatistikler

	Kurutma			İstatistik	Standart Hata
	Ortalama			1.9419	0.09199
İncir	1.00	% 95 Ortalamanın güven aralığı	Alt sınır	1.7500	
			Üst sınır	2.1338	
		% 5 Aykırı değerleri atılarak elde edilen ortalama		1.9481	
		Ortanca		1.9700	
		Varyans		0.178	
		Standart sapma		0.42153	
		Minimum		1.10	
		Maksimum		2.67	
		Aralık		1.57	
		Kartiller arası aralık		0.66	
		Çarpıklık		-0.188	0.501
		Basıklık		-0.571	0.972

Çizelge 4.11 Tanımlayıcı istatistikler (devamı)

	Kurutma			İstatistik	Standart Hata
	Ortalama			3.3333	0.13322
İncir	2.00	% 95 Ortalamanın güven aralığı	Alt sınır	3.0401	
			Üst sınır	3.6265	
		% 5 Aykırı değerleri atılarak elde edilen ortalama		3.3231	
		Ortanca		3.3600	
		Varyans		0.213	
		Standart sapma		0.46149	
		Minimum		2.55	
		Maksimum		4.30	
		Aralık		1.75	
		Kartiller arası aralık		0.64	
		Çarpıklık		0.422	0.637
		Basıklık		0.716	1.232

Çizelge 4.11 Tanımlayıcı istatistikler (devamı)

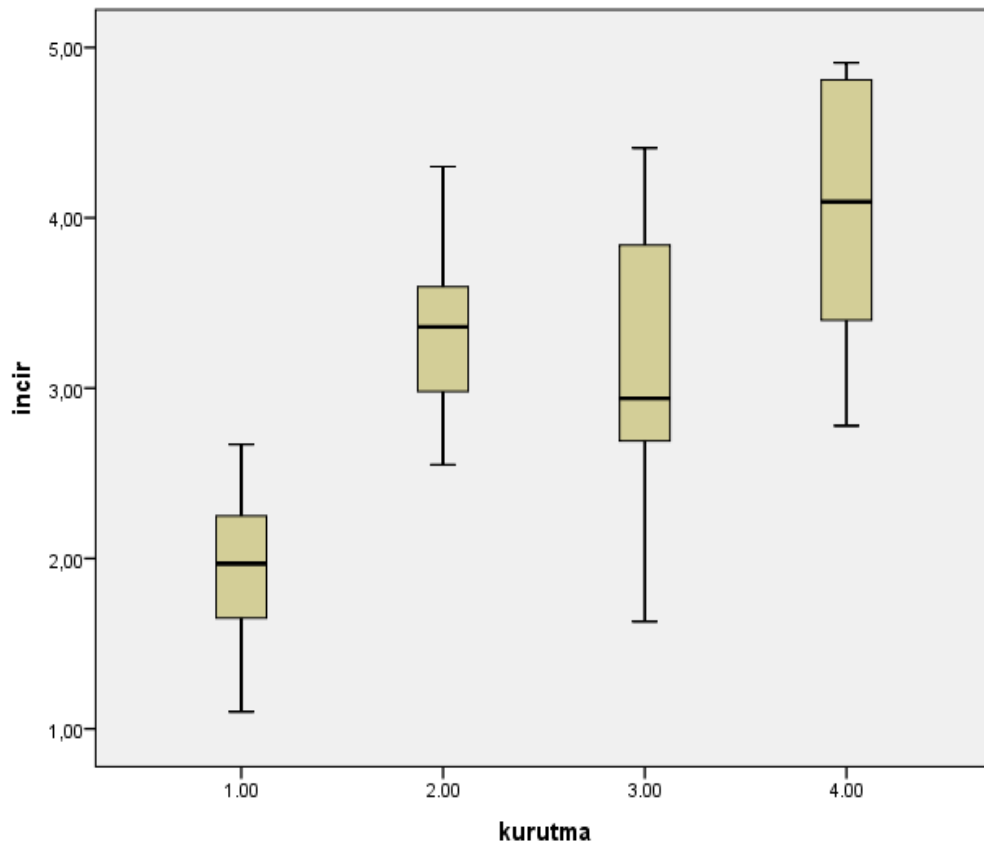
	Kurutma			İstatistik	Standart Hata
	Ortalama			3.0769	0.23722
İncir	3.00	% 95 Ortalamanın güven aralığı	Alt sınır	2.5601	
			Üst sınır	3.5938	
		% 5 Aykırı değerleri atılarak elde edilen ortalama		3.0832	
		Ortanca		2.9400	
		Varyans		0.732	
		Standart sapma		0.85532	
		Minimum		1.63	
		Maksimum		4.41	
		Aralık		2.78	
		Kartiller arası aralık		1.20	
		Çarpıklık		-0.064	0.616
		Basıklık		-0.473	1.191

Çizelge 4.11 Tanımlayıcı istatistikler (devamı)

	Kurutma			İstatistik	Standart Hata
	Ortalama			4.0000	0.23580
İncir	4.00	% 95 Ortalamanın güven aralığı	Alt sınır	3.4666	
			Üst sınır	4.5334	
		% 5 Aykırı değerleri atılarak elde edilen ortalama		4.0172	
		Ortanca		4.0950	
		Varyans		0.556	
		Standart sapma		0.74565	
		Minimum		2.78	
		Maksimum		4.91	
		Aralık		2.13	
		Kartiller arası aralık		1.47	
		Çarpıklık		-0.232	0.687
		Basıklık		-1.227	1.334

Şekil 4.15’de incir için 4 farklı kurutma yöntemine ait nem düşüşlerinin kutu grafikleri verilmiştir. Kutu grafikleri incelendiğinde 3 nolu kurutma yöntemindeki nem düşüş miktarlarındaki değişimin diğerlerine göre en fazla değişkenliğe sahip olduğu görülmektedir.

Bununla birlikte 1, 3 ve 4 nolu kurutma yöntemleri sola çarpık (negatif çarpık) iken, 2 nolu kurutma yönteminin sağa çarpık (pozitif çarpık) olduğu görülmektedir. Bu durumda 1,3 ve 4 nolu kurutma yöntemlerinde ortalamadan yüksek nem düşüşlerinin frekanslarının gittikçe arttığı, diğer bir deyişle nem düşüşlerinin büyük çoğunluğun ortalamadan büyük olduğu söylenebilmektedir. 2 nolu kurutma yönteminde ise durum tam tersidir ve nem düşüşlerinin büyük çoğunluğu ortalamanın altında kaldığı görülmektedir. Bu durum tanımlayıcı istatistiklerin verildiği Çizelge 4.11’de görülmektedir. 1, 3 ve 4 nolu kurutma yönteminin çarpıklık değerleri negatifken 2 nolu kurutma yönteminin çarpıklık değeri 0.422’dir.



Şekil 4.15 İncir için kurutma yöntemlerine ait kutu grafikleri

Kruskal Wallis H Testi sonuçları Çizelge 4.12 ve Çizelge 4.13’de verilmiştir. Kurulan hipotezler aşağıda gösterilmektedir:

H_0 : İncire ait nem düşüş miktarı kurutma yöntemine göre farklılık göstermez

H_1 : İncire ait nem düşüş miktarı kurutma yöntemine göre farklılık gösterir

H istatistiği 36.082 bulunmuş ve bu test istatistiğine ait anlamlılık değeri $p=0.011$ çıkmıştır. $p=0.00<0.05$ olduğu için sıfır hipotezi % 95 güven düzeyinde reddedilmektedir ve incire ait nem düşüş miktarlarının kurutma yöntemine göre farklılık gösterdiği söylenebilmektedir. Dört kurutma yönteminin ortalama sırası ranklar çizelgesinde verilmiştir. Ortalama rank sütununda kurutma yöntemlerinden hangisinin en yüksek ve en düşük nem düşüş miktarına sahip olduğu görülmektedir. Buna göre 1 nolu kurutma yönteminin en düşük ortalama ranka, 4 nolu kurutma yönteminin ise en yüksek ortalama ranka sahip olduğu görülmektedir.

Çizelge 4.12 Ranklar

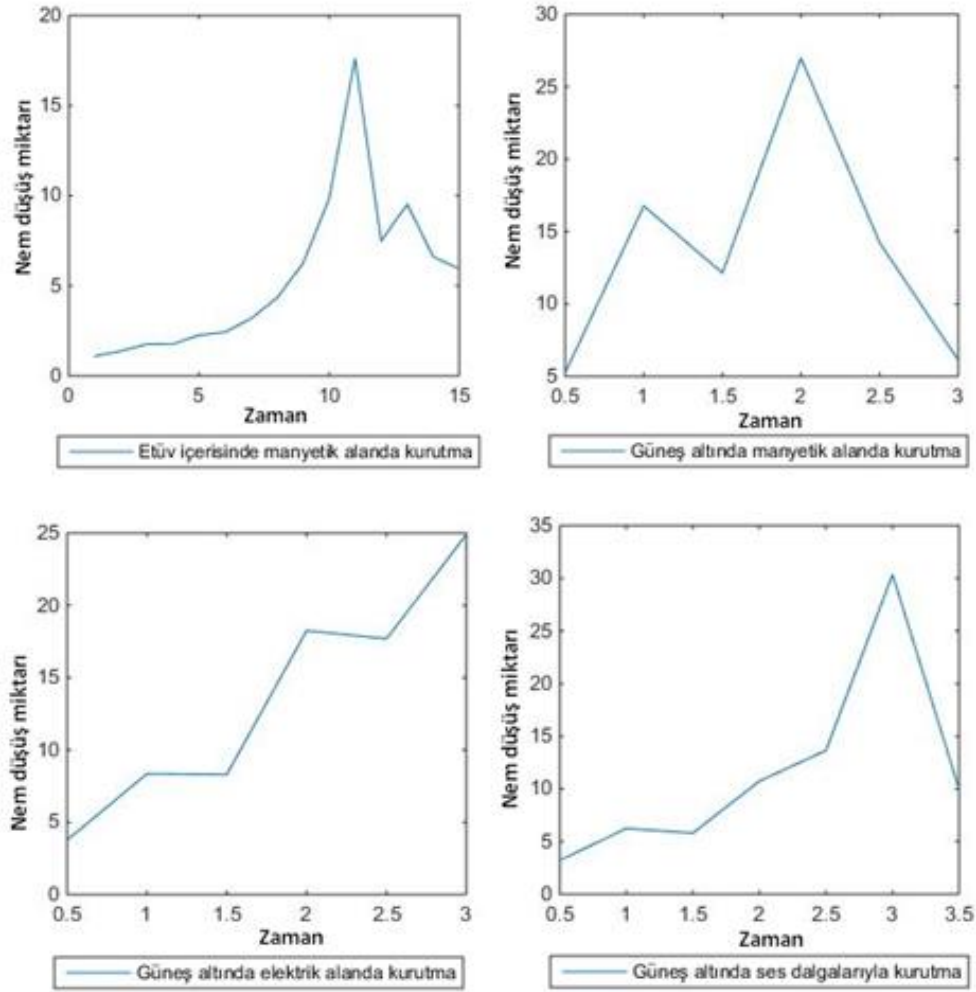
	Kurutma	N	Ortalama Rank
İncir	1.00	21	12.55
	2.00	12	37.79
	3.00	13	32.31
	4.00	10	45.90
	Total	56	

Çizelge 4.13 Kruskal Wallis H test istatistiği

	İncir
Ki kare	36.082
Serbestlik derecesi	3
p	0.000

- Kruskal Wallis Test
- Grouping Variable: Kurutma

4.5.1.3 Kırmızıbiber



Şekil 4.16 Dört yöntem için kırmızıbiberde ait nem düşüş miktarlarını zamana bağlı olarak gösterilmesi

Yukarıdaki şekil, dört yöntem için kırmızıbiberde ait nem düşüş miktarlarını zamana bağlı olarak göstermektedir.

Kırmızıbiberin nem miktarları düşüşünün zamana bağlı değişimine ait tanımlayıcı istatistikleri gösteren Çizelge 4.14’ de “Manyetik Alan Altında Etüvde Kurutma” yöntemi 1 ile; “Güneş Altında Manyetik Alanda Kurutma” yöntemi 2 ile; “Güneş Altında Elektrik Alanda Kurutma” yöntemi 3 ile ve “Güneş Altında Ses Ortamında Kurutma” yöntemi 4 ile kodlanmıştır.

Çizelge 4.14’ e göre ilk yöntemdeki nem düşüşünün ortalaması, diğer yöntemlere kıyasla daha düşüktür. İlk yöntemdeki nem düşüşü ortalaması 5.4307 iken diğer yöntemler sırasıyla 13.5717, 13.5417 ve 11.4286 ortalama düşüş değerine sahiptirler.

Ayrıca ilk yöntemdeki nem düşüşüne ait varyansın diğer yöntemlerden daha düşük olduğu görülmektedir. Kırmızıbiberin nem düşüşüne ait ortalama ve varyans değerleri baz alınarak, 1 ile kodlanan “Güneş Altında Manyetik Alanda Kurutma” yönteminin diğer yöntemlere kıyasla daha yavaş kuruttuğu söylenebilmektedir. Benzer durum fındık ve incirde de bulunmuş, 1 nolu kurutma yönteminin hem fındık ve incir hem de kırmızıbiber için en yavaş kurutma yöntemi olduğu bulunmuştur.

Çizelge 4.14 Tanımlayıcı istatistikler

	Kurutma			İstatistik	Standart Hata
	Ortalama			5.4307	1.15157
Kırmızıbiber	1.00	% 95 Ortalamanın güven aralığı	Alt sınır	2.9608	
			Üst sınır	7.9005	
		% 5 Aykırı değerleri atılarak elde edilen ortalama		4.9941	
		Ortanca		4.3300	
		Varyans		19.892	
		Standart sapma		4.46002	
		Minimum		1.10	
		Maksimum		17.62	
		Aralık		16.52	
		Kartiller arası aralık		5.71	
		Çarpıklık		1.540	0.580
		Basıklık		2.879	1.121

Çizelge 4.14 Tanımlayıcı istatistikler (devamı)

	Kurutma			İstatistik	Standart Hata
	Ortalama			13.5717	3.25266
Kırmızıbiber	2.00	% 95 Ortalamanın güven aralığı	Alt sınır	5.2104	
			Üst sınır	21.9329	
		% 5 Aykırı değerleri atılarak elde edilen ortalama		13.2902	
		Ortanca		13.1800	
		Varyans		63.479	
		Standart sapma		7.96735	
		Minimum		5.24	
		Maksimum		26.97	
		Aralık		21.73	
		Kartiller arası aralık		13.43	
		Çarpıklık		0.854	0.845
		Basıklık		0.745	1.741

Çizelge 4.14 Tanımlayıcı istatistikler (devamı)

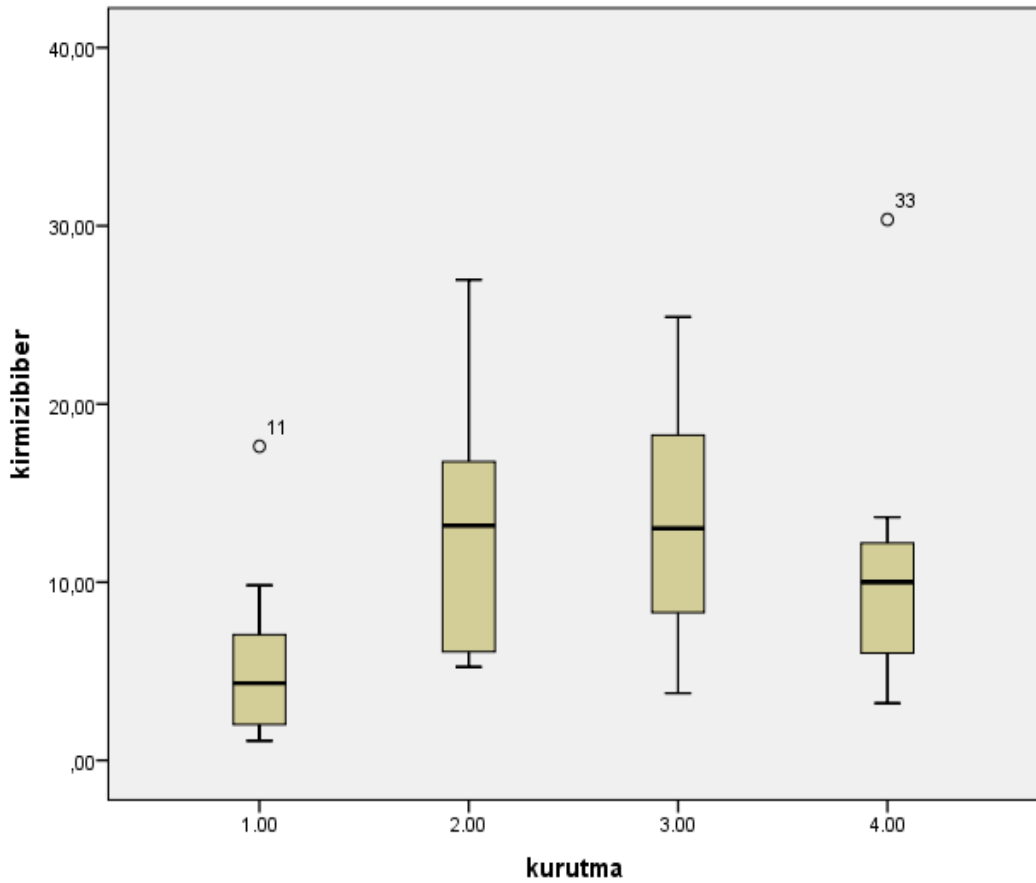
	Kurutma			İstatistik	Standart Hata
	Ortalama			13.5417	3.25615
Kırmızıbiber	3.00	% 95 Ortalamanın güven aralığı	Alt sınır	5.1715	
			Üst sınır	21.9119	
		% 5 Aykırı değerleri atılarak elde edilen ortalama		13.4541	
		Ortanca		13.0200	
		Varyans		63.615	
		Standart sapma		7.97591	
		Minimum		3.77	
		Maksimum		24.89	
		Aralık		21.12	
		Kartiller arası aralık		12.74	
		Çarpıklık		0.248	0.845
		Basıklık		-1.412	1.741

Çizelge 4.14 Tanımlayıcı istatistikler (devamı)

	Kurutma			İstatistik	Standart Hata
	Ortalama			11.4286	3.42092
Kırmızıbiber	4.00	% 95 Ortalamanın güven aralığı	Alt sınır	3.0579	
			Üst sınır	19.7993	
		% 5 Aykırı değerleri atılarak elde edilen ortalama		10.8340	
		Ortanca		10.0000	
		Varyans		81.919	
		Standart sapma		9.05091	
		Minimum		3.21	
		Maksimum		30.35	
		Aralık		27.14	
		Kartiller arası aralık		7.85	
		Çarpıklık		1.860	0.794
		Basıklık		3.953	1.587

Şekil 4.17’de kırmızıbiber için 4 farklı kurutma yöntemine ait nem düşüşlerinin kutu grafikleri verilmiştir. Kutu grafikleri incelendiğinde 2 nolu kurutma yöntemindeki nem düşüş miktarlarındaki değişimin diğerlerine göre en fazla değişkenliğe sahip olduğu görülmektedir. 1 nolu kurutma yönteminde ise nem düşüş miktarlarındaki değişimin diğerlerine göre en az değişkenliğe sahiptir. Ayrıca 1 ve 4 nolu kurutma yönteminde aykırı değer olduğu gözlenmektedir.

Bununla birlikte tüm kurutma yöntemlerinin sağa çarpık (pozitif çarpık) olduğu görülmektedir ve nem düşüşlerinin büyük çoğunluğunun ortalamanın altında kaldığı söylenebilmektedir. Bu durum tanımlayıcı istatistiklerin verildiği Çizelge 4.14’de de görülmektedir. 1, 2, 3 ve 4 nolu kurutma yönteminin çarpıklık değerleri sırasıyla 1.54, 0.854, 0.248 ve 1.86’dır.



Şekil 4.17 Kırmızıbiber için kurutma yöntemlerine ait kutu grafikleri

Kruskal Wallis H Testi sonuçları Çizelge 4.15 ve Çizelge 4.16'da verilmiştir. Kurulan hipotezler aşağıda gösterilmiştir:

H_0 : Kırmızıbibere ait nem düşüş miktarı kurutma yöntemine göre farklılık göstermez

H_1 : Kırmızıbibere ait nem düşüş miktarı kurutma yöntemine göre farklılık gösterir

H istatistiği 9.911 bulunmuş ve bu test istatistiğine ait anlamlılık değeri $p=0.019$ çıkmıştır. $p=0.019 < 0.05$ olduğu için sıfır hipotezi % 95 güven düzeyinde reddedilmektedir ve kırmızıbibere ait nem düşüş miktarlarının kurutma yöntemine göre farklılık gösterdiği söylenebilmektedir. Dört kurutma yönteminin ortalama sırası ranklar çizelgesinde verilmiştir. Ortalama ranklar sütununda kurutma yöntemlerinden hangisinin en yüksek ve en düşük nem düşüş miktarına sahip olduğu görülmektedir. Buna göre 1 nolu kurutma yönteminin en düşük ortalama ranka, 3 nolu kurutma yönteminin ise en yüksek ortalama ranka sahip olduğu görülmektedir.

Çizelge 4.15 Ranklar

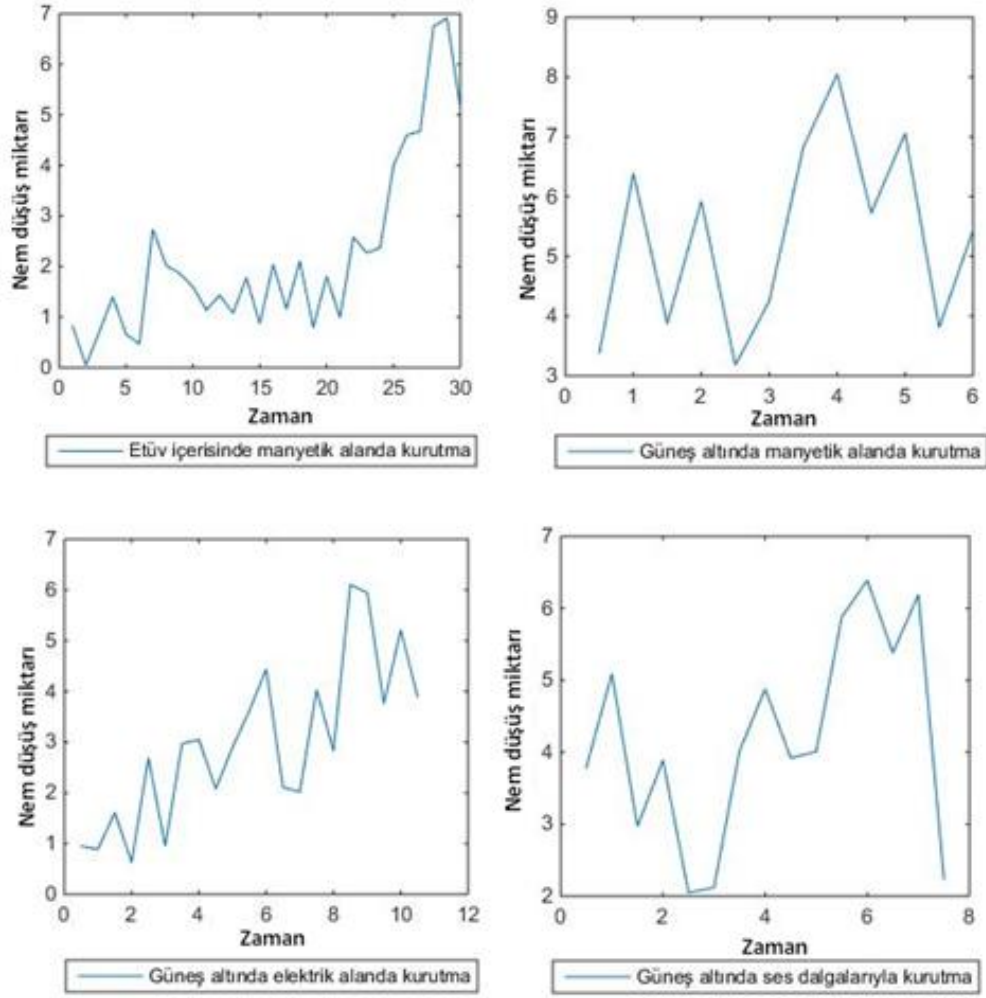
	Kurutma	N	Ortalama Rank
Kırmızıbiber	1,00	15	11,57
	2,00	6	23,00
	3,00	6	23,50
	4,00	7	20,36
	Total	34	

Çizelge 4.16 Kruskal Wallis H test istatistiği

	Kırmızıbiber
Ki kare	9,911
Serbestlik derecesi	3
P	0,019

- Kruskal Wallis Test
- Grouping Variable: Kurutma

4.5.1.4 Üzüm



Şekil 4.18 Dört yöntem için üzüme ait nem düşüş miktarlarını zamana bağlı olarak gösterilmesi

Yukarıdaki şekil, dört yöntem için üzüme ait nem düşüş miktarlarını zamana bağlı olarak göstermektedir.

Üzümün nem miktarları düşüşünün zamana bağlı değişimine ait tanımlayıcı istatistikleri gösteren Çizelge 4.17’ de “Manyetik Alan Altında Etüvde Kurutma” yöntemi 1 ile; “Güneş Altında Manyetik Alanda Kurutma” yöntemi 2 ile; “Güneş Altında Elektrik Alanda Kurutma” yöntemi 3 ile ve “Güneş Altında Ses Ortamında Kurutma” yöntemi 4 ile kodlanmıştır.

Çizelge 4.17’ ye göre ilk yöntemdeki nem düşüşünün ortalaması, diğer yöntemlere kıyasla daha düşüktür. İlk yöntemdeki nem düşüşü ortalaması 2.2273 iken diğer yöntemler sırasıyla 5.3242, 2.9852 ve 4.188 ortalama düşüş değerine sahiptirler.

Bununla birlikte ilk yöntemdeki nem düşüşüne ait varyansın diğer yöntemlerden daha yüksek olduğu görülmektedir. En düşük varyansa 2.067 ile 4 nolu kurutma yöntemine aittir.

Çizelge 4.17 Tanımlayıcı istatistikler

	Kurutma			İstatistik	Standart Hata
	Ortalama			2.2273	0.32505
Üzüm	1.00	% 95 Ortalamanın güven aralığı	Alt sınır	1.5625	
			Üst sınır	2.8921	
		% 5 Aykırı değerleri atılarak elde edilen ortalama		2.0833	
		Ortanca		1.7950	
		Varyans		3.170	
		Standart sapma		1.78037	
		Minimum		0.05	
		Maksimum		6.91	
		Aralık		6.86	
		Kartiller arası aralık		1.66	
		Çarpıklık		1.405	0.427
		Basıklık		1.352	0.833

Çizelge 4.17 Tanımlayıcı istatistikler (devamı)

	Kurutma			İstatistik	Standart Hata
	Ortalama			5.3242	0.46287
Üzüm	2.00	% 95 Ortalamanın güven aralığı	Alt sınır	4.3054	
			Üst sınır	6.3429	
		% 5 Aykırı değerleri atılarak elde edilen ortalama		5.2919	
		Ortanca		5.5800	
		Varyans		2.571	
		Standart sapma		1.60341	
		Minimum		3.18	
		Maksimum		8.05	
		Aralık		4.87	
		Kartiller arası aralık		2.89	
		Çarpıklık		0.141	0.637
		Basıklık		-1.239	1.232

Çizelge 4.17 Tanımlayıcı istatistikler (devamı)

	Kurutma			İstatistik	Standart Hata
	Ortalama			2.9852	0.34929
Üzüm	3.00	% 95 Ortalamanın güven aralığı	Alt sınır	2.2566	
			Üst sınır	3.7138	
		% 5 Aykırı değerleri atılarak elde edilen ortalama		2.9428	
		Ortanca		2.9000	
		Varyans		2.562	
		Standart sapma		1.60065	
		Minimum		0.63	
		Maksimum		6.10	
		Aralık		5.47	
		Kartiller arası aralık		2.15	
		Çarpıklık		0.390	0.501
		Basıklık		-0.496	0.972

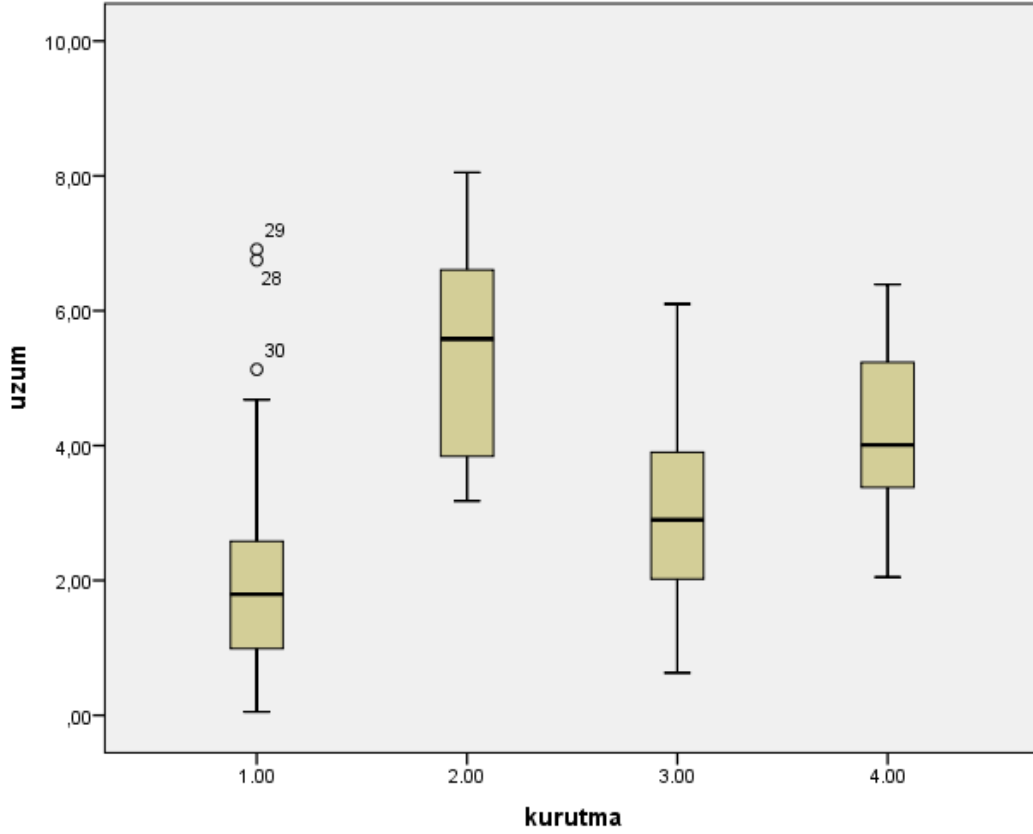
Çizelge 4.17 Tanımlayıcı istatistikler (devamı)

	Kurutma			İstatistik	Standart Hata
	Ortalama			4.1880	0.37121
Üzüm	4.00	% 95 Ortalamanın güven aralığı	Alt sınır	3.3918	
			Üst sınır	4.9842	
		% 5 Aykırı değerleri atılarak elde edilen ortalama		4.1844	
		Ortanca		4.0100	
		Varyans		2.067	
		Standart sapma		1.43770	
		Minimum		2.05	
		Maksimum		6.39	
		Aralık		4.34	
		Kartiller arası aralık		2.41	
		Çarpıklık		-0.045	0.580
		Basıklık		-1.030	1.121

Şekil 4.19’ da üzüm için 4 farklı kurutma yöntemine ait nem düşüşlerinin kutu grafikleri verilmiştir. Kutu grafikleri incelendiğinde 1 nolu kurutma yöntemine ait nem düşüş miktarlarındaki değişimin diğerlerine göre en az değişkenliğe sahip olduğu görülmektedir. Ayrıca 1 nolu kurutma yönteminde oldukça fazla aykırı değerler göze çarpmaktadır.

Bununla birlikte 4 nolu kurutma yöntemi sola çarpık (negatif çarpık) iken, 1,2 ve 3 nolu kurutma yönteminin sağa çarpık (pozitif çarpık) olduğu görülmektedir. Bu durumda 4 nolu kurutma yöntemlerinde ortalamadan yüksek nem düşüşlerinin frekanslarının gittikçe arttığı, diğer bir deyişle nem düşüşlerinin büyük çoğunluğunun ortalamadan büyük olduğu söylenebilmektedir. 1, 2 ve 3 nolu kurutma yöntemlerinde ise durum

tam tersidir ve nem düşüşlerinin büyük çoğunluğunun ortalamasının altında kaldığı görülmektedir. Bu durum tanımlayıcı istatistiklerin verildiği Şekil 4.19 'da de görülmektedir. 1, 2 ve 3 nolu kurutma yönteminin çarpıklık değerleri pozitifken 4 nolu kurutma yönteminin çarpıklık değeri -0.045'dir.



Şekil 4.19 Üzüm için kurutma yöntemlerine ait kutu grafikleri

Kruskal Wallis H Testi sonuçları Çizelge 4.17 ve Çizelge 4.18'de gösterilmektedir. Kurulan hipotezler aşağıda gösterilmektedir:

H_0 : Üzüme ait nem düşüş miktarı kurutma yöntemine göre farklılık göstermez

H_1 : Üzüme ait nem düşüş miktarı kurutma yöntemine göre farklılık gösterir

H istatistiği 25.798 bulunmuş ve bu test istatistiğine ait anlamlılık değeri $p=0.00$ çıkmıştır. $p=0.00 < 0.05$ olduğu için sıfır hipotezi % 95 güven düzeyinde reddedilmektedir ve üzüme ait nem düşüş miktarlarının kurutma yöntemine göre farklılık gösterdiği söylenebilmektedir. Dört kurutma yönteminin ortalama sırası ranklar çizelgesinde verilmektedir. Ortalama rank sütununda kurutma yöntemlerinden hangisinin en yüksek ve en düşük nem düşüş miktarına sahip olduğu görülmektedir.

Buna göre 1 nolu kurutma yönteminin en düşük ortalama ranka, 2 nolu kurutma yönteminin ise en yüksek ortalama ranka sahip olduğu görülmektedir.

Çizelge 4.18 Ranklar

	Kurutma	N	Ortalama Rank
Üzüm	1,00	30	26,47
	2,00	12	61,46
	3,00	21	36,88
	4,00	15	51,67
	Total	78	

Çizelge 4.19 Kruskal Wallis H test istatistiği

	Kırmızıbiber
Ki kare	9,911
Serbestlik derecesi	3
p	0,019

- a. Kruskal Wallis Test
- b. Grouping Variable: Kurutma

4.6 Yapılan Analizler

Tez çalışması kapsamında üzerinde çalışılacak gıdaların belirlenmesinin ardından, gıdaların kendi yetiştikleri ve hasat edildikleri şehirlere gidilmiştir. Gıdalar hasat zamanında toplanmıştır. Toplanan gıdalar halk tarafından güneş altında sergilerde, her zaman uyguladıkları tekniklerle kurutulmuştur. Toplanan gıdalar halk tarafından kurutulurken, aynı gıdalar tasarlanan dört teknikle aynı zaman dilimi içerisinde, aynı şehirde ve aynı koşullarda kurutulmuştur. Kurutma işleminin ardından örneklerde mikotoksin ve elementel tayinler yapılmıştır. Gıdaların mikotoksin tayinleri için LC-MS/MS cihazı ve elementel tayinleri için ICP-MS ve EDXRF cihazları kullanılmıştır.

4.6.1. Mikotoksin Tayinleri

Bu çalışmada, kendi hasat edildikleri şehirde, aynı zamanda ve aynı şartlar altında kendi tasarladığımız tekniklerle kurutulan ve halk tarafından kurutulan üzüm, incir, kırmızıbiber ve fındığın mikotoksin tayinleri yapılmıştır. Kurutma şeklinin mikotoksinlerin oluşum şekillerini nasıl etkiledikleri üzerinde durulmuştur. Kuru gıdaların mikotoksin analizlerini İstanbul' da Jasem Laboratuvar Sistem ve Çözümleri firmasında yapılmıştır.

- Mikotoksinlerin tespiti için Agilent 6460 Triple Quadrupole LC-MS/MS cihazı kullanılmıştır.

- Analizlerde kullanılan cihaz parametreleri aşağıda görülmektedir;

- **MS/MS parametreleri**

Çizelge 4.20 Kullanılan cihazın MS/MS parametreleri

İyon kaynağı	ESI (Agilent Jet Stream)
Polarite	Pozitif and Negatif
Gaz sıcaklığı	300 °C
Gaz akışı	11 l/dk
Nebulizer basıncı	40 psi
Sheath Gaz sıcaklığı	400 °C
Sheath Gaz akışı	11 l/dk
Capillary Voltaj	3000 V pozitif ve 3500 V negatif
Nozzle Voltaj	0 V

- **HPLC parametreleri**

FB1, AFG2, FB2, AFG1, AFB2, AFB1, T-2, OTA, ZON, STE mikotoksinlerinin tayinleri için gradient 1, DON ve HT-2 mikotoksinlerinin analizi için ise gradient 2 parametreleri kullanılmıştır.

Gradient Programı 1:

Çizelge 4.21 Kullanılan cihazın HPLC parametreleri (Gradient program 1)

Zaman	Çözücü A (%) Mobil Faz A	Çözücü B (%) Mobil Faz B	Akış (ml/dk)
0.0	80	20	0.5
1.0	80	20	0.5
4.0	5	95	0.5
7.0	5	95	0.5
7.1	80	20	0.5
12.0	80	20	0.5

Başlangıç basıncı ~ 50 bar

Kolon sıcaklığı: 35 °C

Otomatik örnekleyici: Yıkama deliği kullanılarak 2 sn yıkama

Yıkama deliği Çözücüsü: MeOH:H₂O (50:50)

Enjeksiyon hacmi: 10 µl

Gradient programı 2:

Çizelge 4.22 Kullanılan cihazın HPLC parametreleri (Gradient programı 2)

Zaman	Çözücü A (%) Mobil Faz A	Çözücü B (%) Mobil Faz C	Akış (ml/dk)
0.0	80	20	0.5
1.0	80	20	0.5
4.0	5	95	0.5
7.0	5	95	0.5
7.1	80	20	0.5
12.0	80	20	0.5

Başlangıç basıncı ~ 65 bar

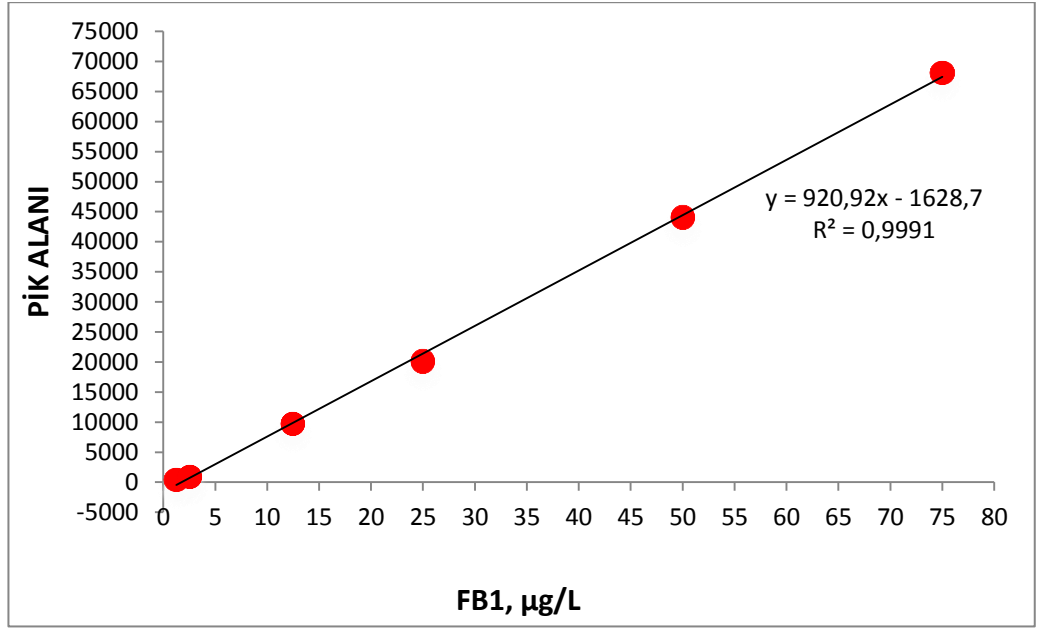
Kolon sıcaklığı: 35 °C

Otomatik örnekleyici: Yıkama deliği kullanılarak 2 s yıkama

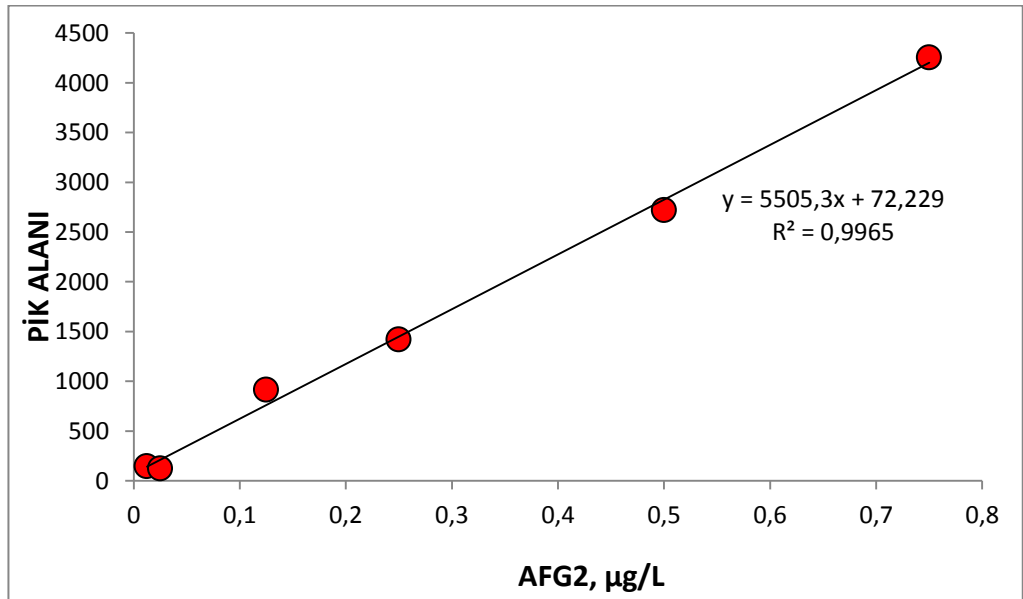
Yıkama Çözücüsü: MeOH:H₂O (50:50)

Enjeksiyon hacmi: 2 µl

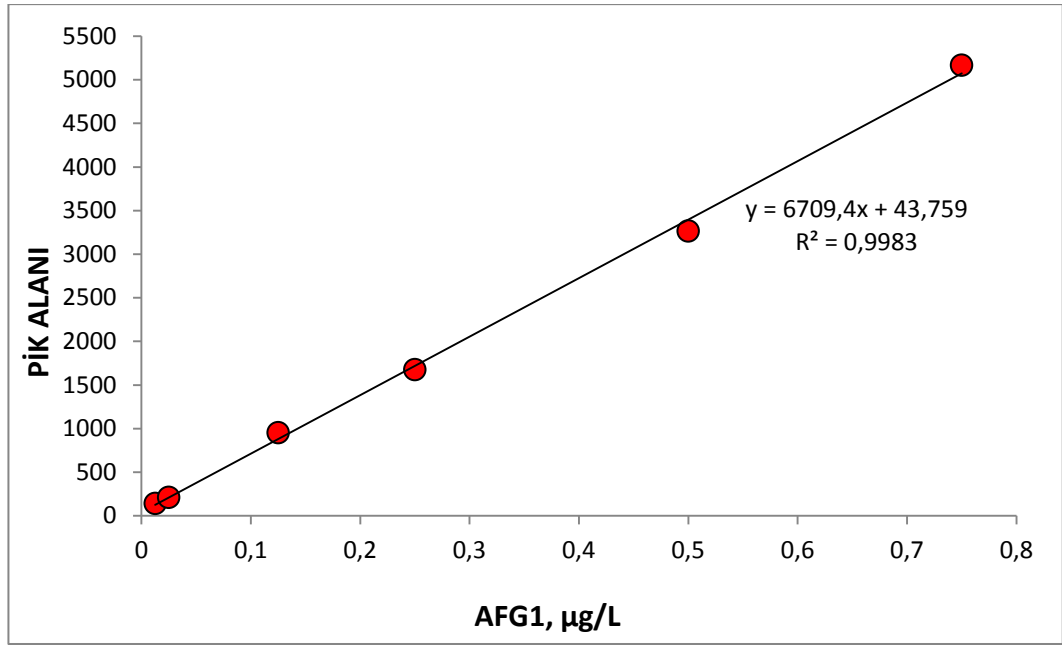
- Cihaza ait kalibrasyon doğruları aşağıda gösterilmektedir.



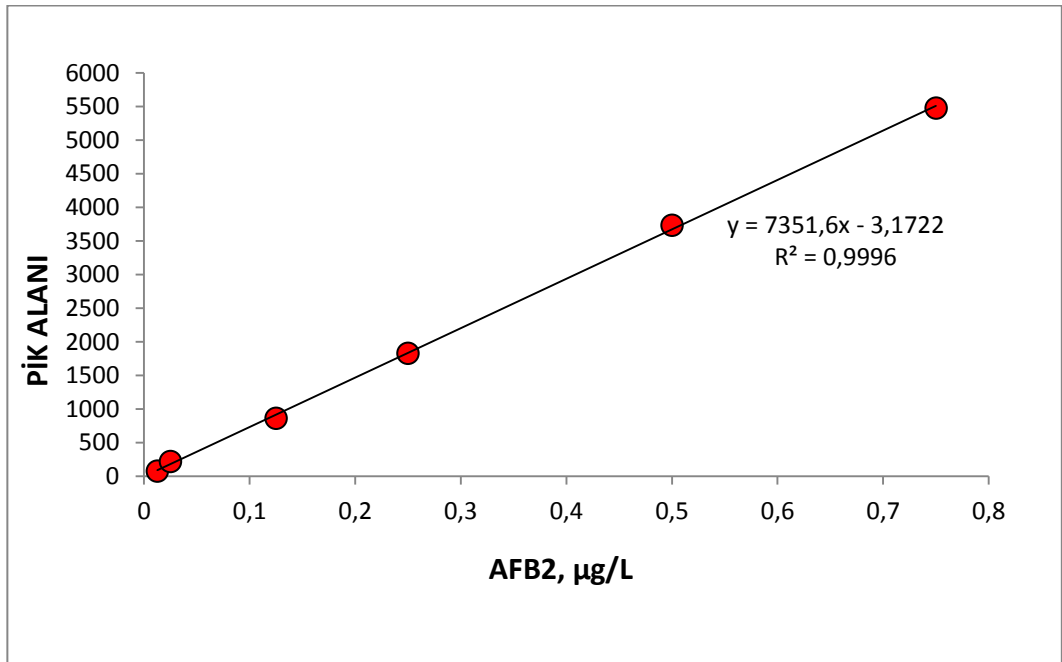
Şekil 4.20 FB1 Kalibrasyon doğrusu



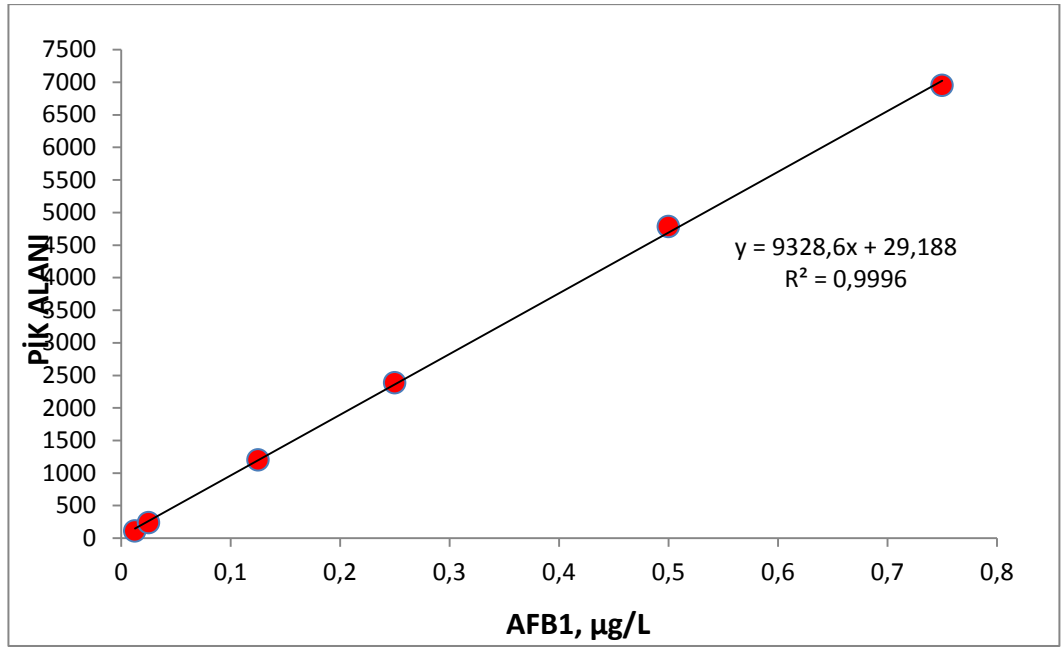
Şekil 4.21 AFG2 Kalibrasyon doğrusu



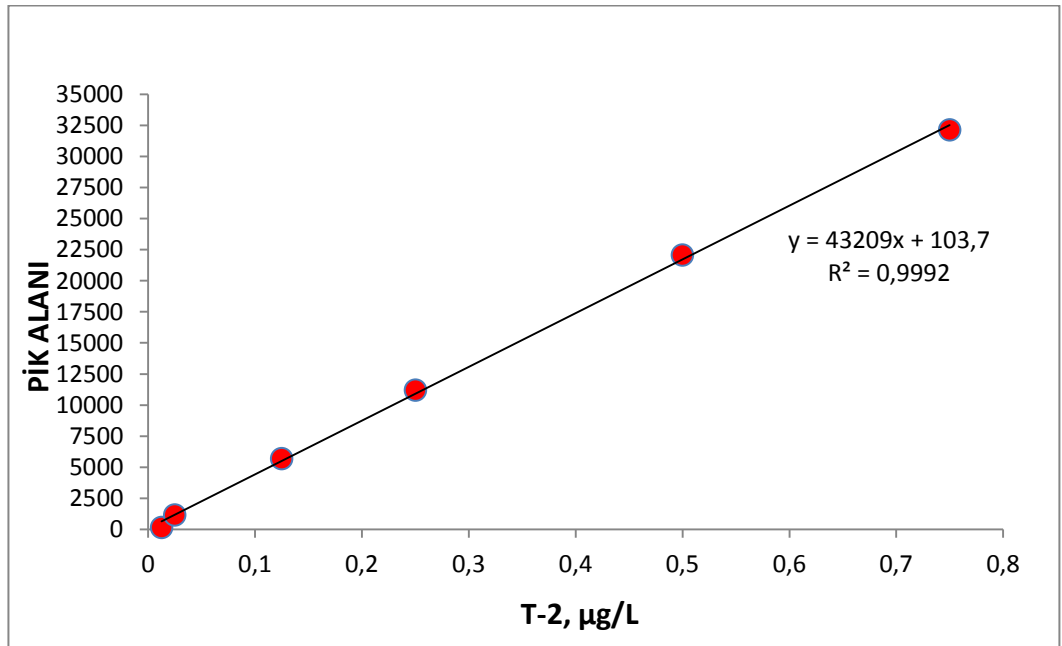
Şekil 4.22 AFG1 Kalibrasyon doğrusu



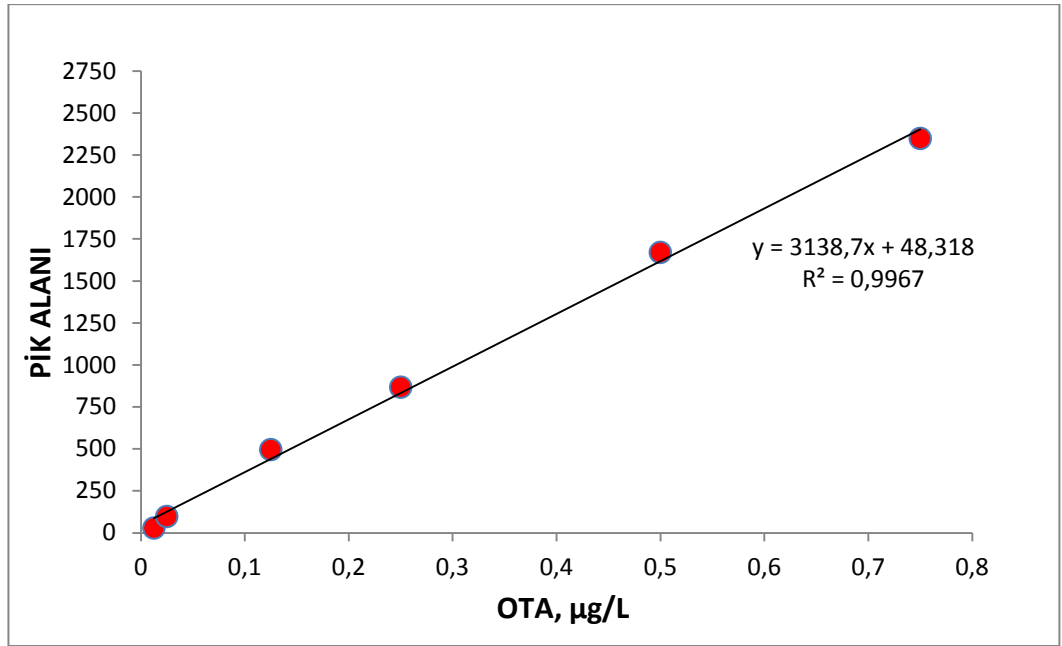
Şekil 4.23 AFB2 Kalibrasyon doğrusu



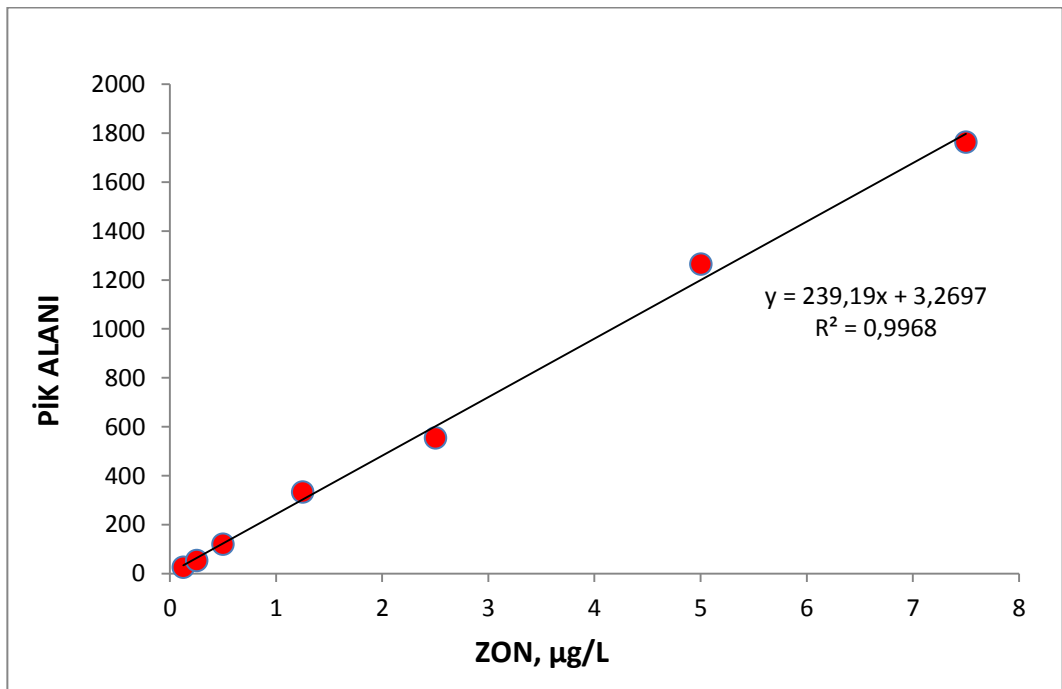
Şekil 4.24 AFB1 Kalibrasyon doğrusu



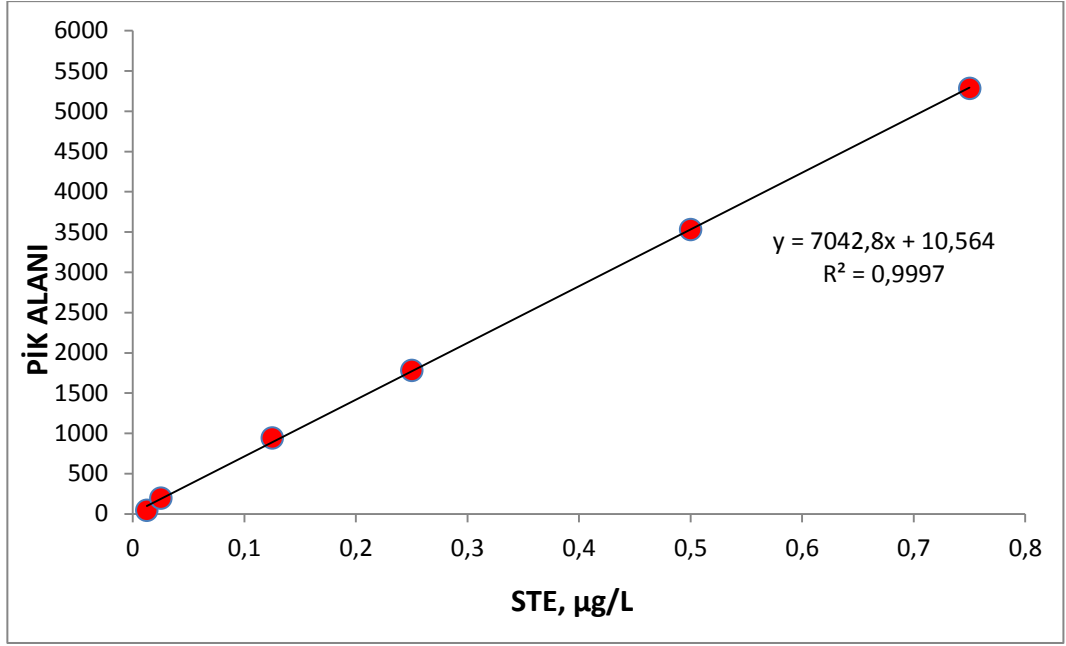
Şekil 4.25 T-2 Kalibrasyon doğrusu



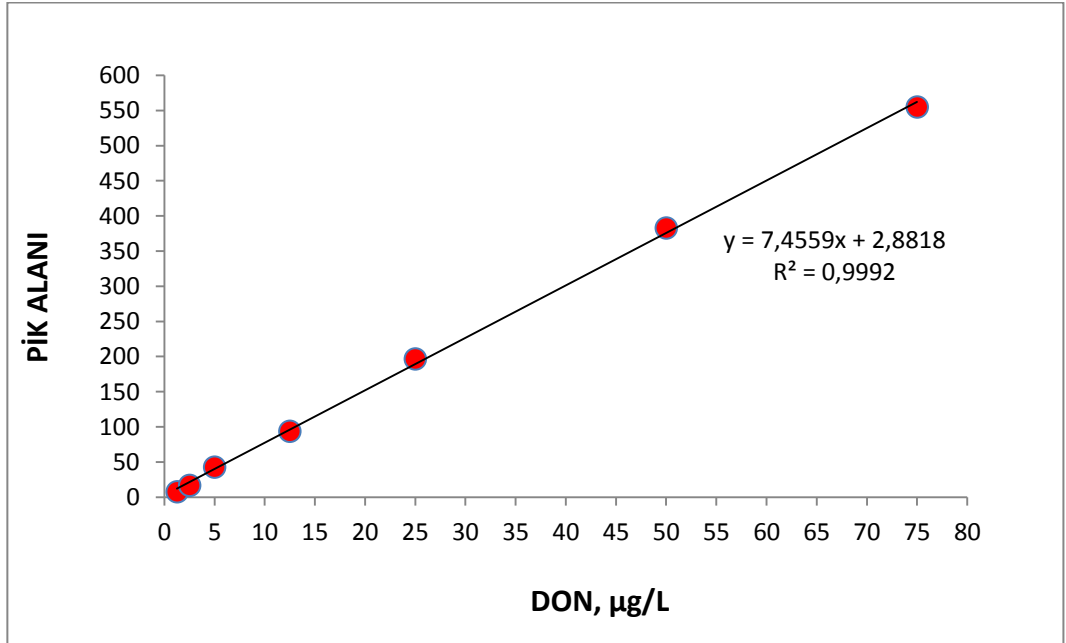
Şekil 4.26 OTA Kalibrasyon doğrusu



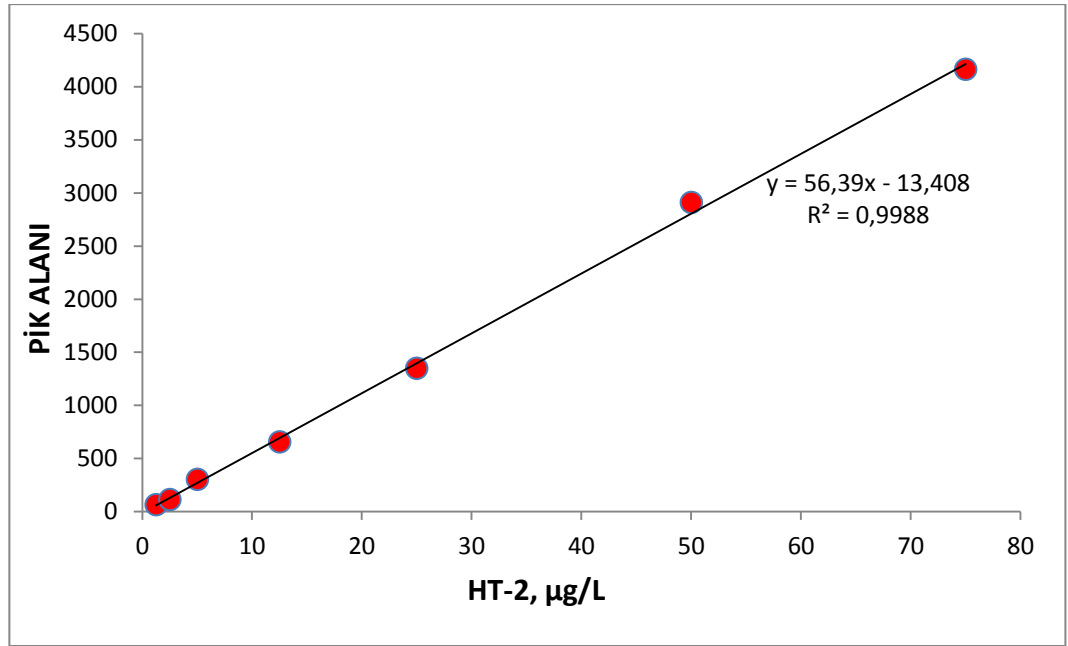
Şekil 4.27 ZON Kalibrasyon doğrusu



Şekil 4.28 STE Kalibrasyon doğrusu

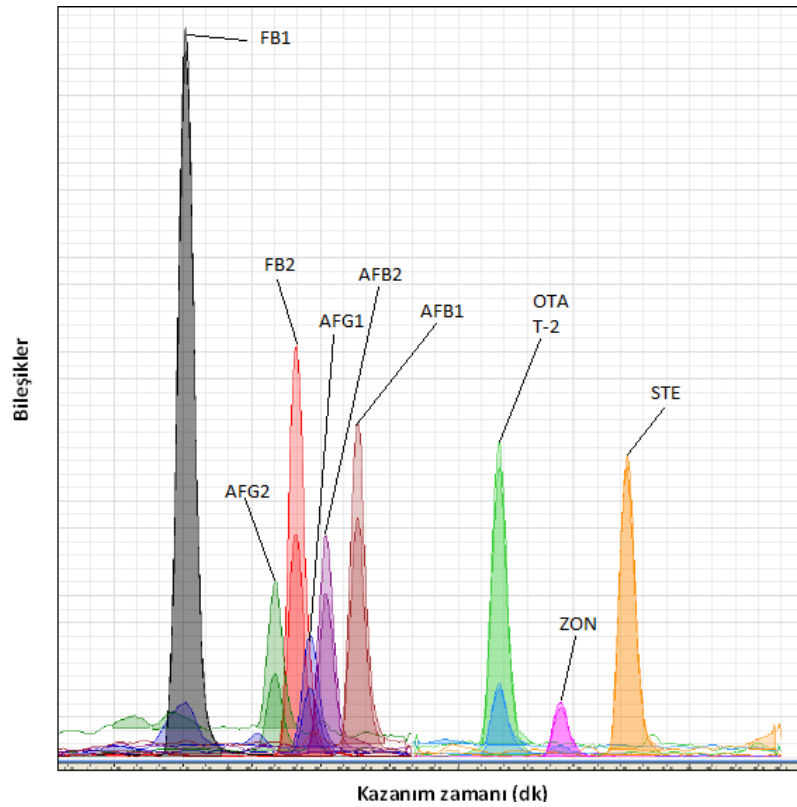


Şekil 4.29 DON Kalibrasyon doğrusu

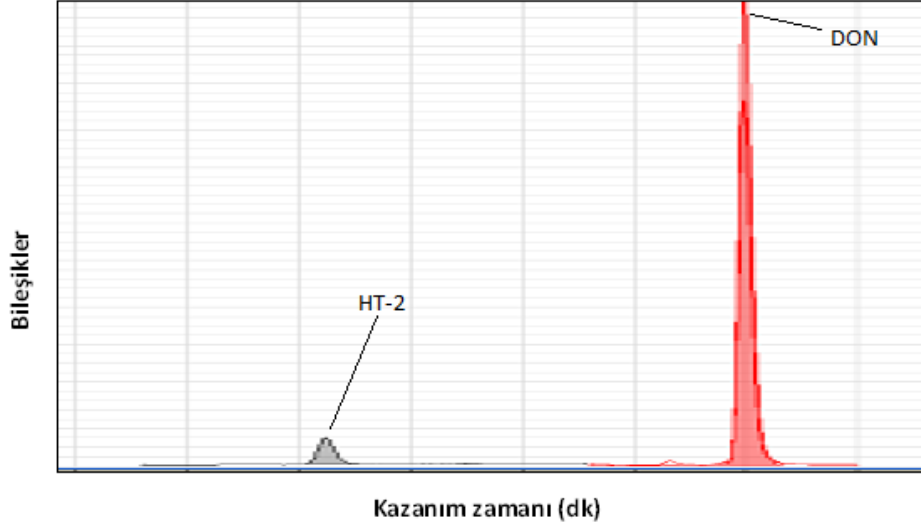


Şekil 4.30 HT-2 Kalibrasyon doğrusu

Optimum şartlar altında analitlerin LC-MS/MS sistemine gönderilmesi ile elde edilen kromatogramlar aşağıda görülmektedir.



Şekil 4.31 FB1, AFG2, FB2, AFG1, AFB2, AFB1, OTA, T-2, ZON ve STE mikotoksinlerine ait kromatogram



Şekil 4.32 HT-2 ve DON mikotoksinlerine ait kromatogram

Çizelge 4.23 Analitlere ait alıkonma süre değerleri

BİLEŞİKLER	Alıkonma Süreleri (Dk)
Okratoksin A (OTA)	6.18
STE Toksin	6.73
ZON Toksin	6.45
T-2 Toksin	6.18
Aflatoksin G1 (AFG1)	5.36
Aflatoksin B1 (AFB1)	5.57
Aflatoksin G2 (AFG2)	5.21
Aflatoksin B2 (AFB2)	5.43
Fümonisin B1 (FB1)	5.48
Fümonisin B2 (FB2)	5.30
Deoksinivalenol (DON)	4.58
HT-2 Toksin	6.50

Tayinde kullanılan analitik yöntemin performansının belirlenmesi amacı ile % RSD, LOD ve LOQ değerleri hesaplanmış ve aşağıdaki çizelgede gösterilmiştir.

Çizelge 4.24 Analitler için hesaplanan % RSD, LOD ve LOQ değerleri

ANALİT	% RSD	LOQ, µg/ml	LOD, µg/ml
FB1	0.34	0.116	0.0348
AFG2	0.01	0.304	0.0912
FB2	0.03	0.012	0.0036
AFG1	0.05	0.008	0.0024
AFB2	0.34	0.006	0.0018
AFB1	0.89	0.006	0.0018
T-2	0.21	0.263	0.0789
OTA	0.01	0.197	0.0591
ZON	0.01	0.194	0.0582
STE	0.01	0.115	0.0345
DON	0.01	1.07	0.321
HT-2	0.01	0.513	0.1539

Numune hazırlığı: Kuru gıdalarda mikotoksin ve aflatoksin tayinleri JASEM firmasında yapılmıştır. Kuru gıdalardaki mikotoksin analizi için JASEM firmasının geliştirmiş olduğu teknik kullanılmıştır. Bu teknikte, 5 g numune (üzüm, incir, kırmızıbiber ve fındık) blenderden geçirilmiş, 50 ml polipropilen falkonlara konulmuş ve ardından 20 ml JASEM firmasına ait reagent 1 solüsyonu üzerine ilave edilmiştir. Hazırlanan karışım 15 dakika multiple shaker ile karıştırılmış ve daha sonra 3000 rpm de 5 dakika santrifüj edilmiştir. Santrifüj edilen karışım 0,45 mikron naylon filtre ile filtrelenmiş ve daha sonra HPLC viallerine konulmuştur. Örneklerin final konsantrasyonlarını hesaplamak için sonuçlar seyreltme faktörüyle çarpılmıştır.

Kullanılan metodun doğruluğunun tayini için sertifikalı referans materyaller (T04155QC

pistachio and T04190QC Dried Fig, T17118QC maize) kullanılmıştır. Sertifikalı referans materyal 10 tekrarlı olarak analiz edilmiştir. Referans materyalin sonuçları aşağıda gösterilmektedir;

Çizelge 4.25 T04155QC Pistachio referans materyalin analiz sonuçları

Analit	Birimler	Gerçek değer	Olması gereken aralık	Jasem sonuçları
AFB1	µg/kg	9.96	5.58-14.35	12.92
AFB2	µg/kg	1.39	0.78-2.00	1.43
AFG1	µg/kg	1.74	0.98-2.51	1.15
AFG2	µg/kg	0.86	0.48-1.24	0.87
Aflatoksinler (toplam)	µg/kg	14.02	7.85-20.20	16.37

Çizelge 4.26 T04190QC Dried Fig referans materyalin analiz sonuçları

Analit	Birimler	Gerçek değer	Olması gereken aralık	Jasem sonuçları
AFB1	µg/kg	2.64	1.48-3.81	2.45
AFB2	µg/kg	2.26	1.27-3.26	2.02
AFG1	µg/kg	1.26	0.71-1.81	1.15
AFG2	µg/kg	1.89	1.06-2.73	1.73
Aflatoksinler (toplam)	µg/kg	7.93	4.44-11.42	7.35

Çizelge 4.27 T4209QC Maize referans materyalin analiz sonuçları

Analit	Birimler	Gerçek değer	Olması gereken aralık	Jasem Lab. sonuçları
AFB1	µg/kg	8.01	4.49-11.54	7.68
DON	µg/kg	1179	1257-2301	1695.78
OTA	µg/kg	5.57	3.12-8.03	4.87
ZON	µg/kg	344	214-473	422

Çizelgelerde görüldüğü üzere üç farklı referans maddenin optimum şartlarda analizleri ile elde edilen sonuçlar sertifika değerlerine çok yakın bulunmuştur. Bu durum uygulanan analitik yöntemin doğruluğunu ispatlar niteliktedir. Yöntem doğruluğunun tespiti sonrası optimum şartlar altında numuneler yapılarında bulunan mikotoksin türlerinin kantitatif tayinlerinin yapılmasına yönelik analiz edilmiş ve aşağıdaki çizelgelerde verilen sonuçlar elde edilmiştir.

Çizelge 4.28 Etüvde manyetik alan sistemiyle kurutululan gıdaların mikotoksin analiz sonuçları

ETÜVDE MANYETİK ALANDA KURUTULMUŞ GIDALAR, ppb												
Gıda	FB1	AFG2	FB2	AFG1	AFB2	AFB1	T-2	OTA	ZON	STE	DON	HT-2
İncir	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.
Üzüm	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.
Kırmızı biber	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.
Fındık	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.

T.E. :Tespit Edilemedi

Çizelge 4.29 Güneşte manyetik alan sistemiyle kurutulan gıdaların mikotoksin analiz sonuçları

GÜNEŞTE MANYETİK ALANDA KURUTULMUŞ GIDALAR, ppb												
Gıda	FB1	AFG2	FB2	AFG1	AFB2	AFB1	T-2	OTA	ZON	STE	DON	HT-2
İncir	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.
Üzüm	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.
Kırmızı biber	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.
Fındık	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.

T.E. :Tespit Edilemedi

Çizelge 4.30 Güneşte elektrik alan sistemiyle kurutulan gıdaların mikotoksin analiz sonuçları

GÜNEŞTE ELEKTRİK ALANDA KURUTULMUŞ GIDALAR, ppb												
Gıda	FB1	AFG2	FB2	AFG1	AFB2	AFB1	T-2	OTA	ZON	STE	DON	HT-2
İncir	T.E.	0.36 ±0.01	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.
Üzüm	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.
Kırmızıber	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.
Fındık	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.

T.E. :Tespit Edilemedi

Çizelge 4.31 Güneşte ses ortamında kurutulan gıdaların mikotoksin analiz sonuçları

GÜNEŞTE SES ORTAMINDA KURUTULMUŞ GIDALAR, ppb												
Gıda	FB1	AFG2	FB2	AFG1	AFB2	AFB1	T-2	OTA	ZON	STE	DON	HT-2
İncir	8.72 ±0.34	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.
Üzüm	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.
Kırmızıber	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.
Findık	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.

T.E. :Tespit Edilemedi

Çizelge 4.32 Halkın kuruttuğu gıdaların mikotoksin analiz sonuçları

HALK TARAFINDAN KURUTULMUŞ GIDALAR, ppb												
Gıda	FB1	AFG2	FB2	AFG1	AFB2	AFB1	T-2	OTA	ZON	STE	DON	HT-2
İncir	168.89 ±6.59	T.E.	156.05 ±0.50	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.
Üzüm	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.
Kırmızı biber	T.E.	T.E.	T.E.	0.48 ±0.01	0.15 ±0.01	0.95 ±0.01	T.E.	0.26 ±0.01	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.
Fındık	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.

T.E. :Tespit Edilemedi

Yapılan analizler sonunda etüvde manyetik alanda kurutulan ve güneşte manyetik alanda kurutulan gıdalarda herhangi bir mikotoksin çeşidine rastlanmamıştır. Bunun sonucunda geliştirilen bu tekniklerin mikotoksin oluşumunu engellediği görülmektedir. Güneşte elektrik alanda kurutulan gıdalarda sadece incirde 0.36 ± 0.01 ppb değerinde aflatoksin G2 (AFG2)' ye rastlanmıştır. Bu değer kabul edilebilir Türk ve Dünya standartlarının çok altındadır. Yine güneş altında ses ortamında kurutulan gıdaların sonuçlarına bakıldığında 8.72 ± 0.34 ppb Fumonisin B1 (FB1) mikotoksine rastlanmıştır. Bu oranda kabul edilebilir Türk ve Dünya standartlarının çok altındadır. Dolayısıyla bu tekniklerde gıda kurutulmasında mikotoksin oluşumunu azalttığından kullanılabilir tekniklerdir. Aynı şartlar altında halk tarafından kurutulan gıdaların sonuçlarına bakıldığında ise incirde 168.89 ± 6.59 ppb Fumonisin B1 (FB1) ve 156.05 ± 0.50 ppb Fumonisin B2 (FB2)' ye rastlanmıştır. Bu değer kabul edilebilir bir değer olmayıp kanserojen etki göstermektedir. Kırmızıbiberde ise 0.48 ± 0.01 ppb Aflatoksin G1 (AFG1), 0.15 ± 0.01 ppb Aflatoksin B2 (AFB2), 0.95 ± 0.01 ppb Aflatoksin B1 (AFB1) ve 0.26 ± 0.01 ppb okratoksin A (OTA)' ya rastlanmıştır. Bu değerler kabul edilebilir sınırlardadır. Üzüm ve fındıkta ise herhangi bir mikotoksine rastlanmamıştır. Ancak teknikler arasında kıyaslama yaptığımızda etüvde manyetik alanda kurutma sistemi ve güneşte manyetik alanda kurutma sistemiyle mikotoksin oluşumu tamamen önlenmiş ya da cihazın tayin sınırlarının altında değere düşürülmüştür. Güneşte elektrik alanda kurutma sistemi ve güneşte ses ortamında kurutma sistemiyle mikotoksin oluşumu bazı gıdalarda tamamen önlenmiş ya da cihazın tayin sınırlarının (LOD) altında değere düşürülmüş bazılarında ise miktarları Türk ve Dünya standartlarının altına indirilmiştir. Halk tarafından kurutulan gıdalarda ise üzüm ve fındıkta herhangi bir mikotoksin çeşidine rastlanmazken kırmızıbiberde ve incirde rastlanmış, özellikle incirde çok yüksek oranda fumonisin B1 ve B2 ye rastlandığı için kanserojen olduğu ortaya çıkmıştır.

4.7 Mikotoksin Sonuçlarının İstatistiksel Değerlendirilmesi

4.7.1 Ki-Kare Bağımsızlık Testi

İki veya daha fazla değişken arasında istatistiksel olarak anlamlı bir ilişkinin olup olmadığının araştırılması ki-kare bağımsızlık testi ile incelenmektedir. Ki-kare bağımsızlık testinde araştırmacı aşağıda verilen hipotezler test edilmektedir:

H_0 : Değişkenler arasında ilişki mevcuttur.

H_1 : Değişkenler arasında ilişki mevcut değildir.

Bu testin uygulanabilmesi için değişkenlerin sınıflarının yer aldığı satır ve sütunlardan oluşan kontejanlar çizelgesi oluşturulmaktadır. Kontenjanlar çizelgesindeki her sıra veya sütunlardaki elemanlara ait beklenen frekansların gözlenen frekanslar ile karşılaştırılması gerekmektedir [147].

Eğer beklenen ve gözlenen frekanslar arasındaki fark istatistiksel olarak anlamlı değilse, diğer bir deyişle fark çok küçükse ki-kare test istatistiği oldukça küçük çıkmaktadır ve değişkenler arasında ilişkinin bulunduğunu belirten sıfır hipotezi reddedilememektedir. Ancak beklenen ve gözlenen frekanslar arasında anlamlı derecede fark mevcutsa hesaplanan ki-kare test değeri çizelge değerinden büyük çıkmakta ($\chi^2_{test} \geq \chi^2_{tablo}$) ve H_0 hipotezi reddedilememektedir. Ki-kare test istatistiği aşağıdaki şekilde hesaplanmaktadır:

$$\chi^2_{test} = \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^n \frac{(O_{ij} - E_{ij})^2}{E_{ij}} \quad (4.5)$$

Hesaplanan ki-kare test istatistiği $(r-1)(c-1)$ serbestlik derecesi ile χ^2 dağılmaktadır. Burada r, kontenjanlar çizelgesindeki satır sayısını, c ise sütun sayısını göstermektedir.

Dört kurutma yöntemi için gıdaların mikotoksin sonuçları ölçülmüş ve raporlanmıştır. Etüv içerisinde manyetik alanda kurutma ve Güneş altında manyetik alanda kurutma yöntemlerindeki tüm mikotoksin değerleri gözlenebilme sınırının altındadır. Güneş altında elektrik alanda kurutma ve Güneş altında ses dalgalarıyla kurutma yöntemlerinde incir hariç diğer tüm gıdalar için mikotoksin değerleri LOD değerinin

altındadır. Bu iki yöntemde sadece incir için sırasıyla AFG2 ve FB1 mikotoksin sonuçları gözlenebilme sınırının (LOD) üstündedir.

Halk tarafından kurutma yönteminde ise incir için FB1 ve FB2 mikotoksin sonuçları LOD değerlerinin çok üstündedir. Kırmızıbiber için AFG1, AFB2, AFB1 ve OTA mikotoksin sonuçları LOD değerlerinin üstündedir.

Aşağıda yer alan analizlerde dört farklı kurutma yönteminin her birinde mikotoksin ölçüm sonuçlarında LOD değerinin üstünde çıkan gıdalara ait değerler ile halkın kurutma yönteminden elde edilen gıdaların mikotoksin değerlerinden LOD değerinin üstünde çıkan değerlere ait sonuçlar karşılaştırılmaktadır.

4.7.1.1 Uygulama 1 (Kırmızıbiber):

İki farklı kurutma yöntemine ait mikotoksin değerleri, mikotoksin tiplerine göre sınıflandırılmış ve Çizelge 4.32'deki gibi sonuçlar elde edilmiştir. Buna göre kurutma yöntemi ve mikotoksin grupları arasındaki ilişkiyi % 99 güven düzeyinde test edilmiştir. Kurulan hipotezler aşağıda verilmiştir.

H_0 : Kırmızıbiber için kurutma yöntemleri ve mikotoksin değerleri birbirinden bağımsızdır (kurutma yöntemleri ve mikotoksin değerleri arasında anlamlı bir ilişki yoktur)

H_1 : Kırmızıbiber için kurutma yöntemleri ve mikotoksin değerleri birbirinden bağımsız değildir (kurutma yöntemleri ve mikotoksin değerleri arasında anlamlı bir ilişki vardır)

Çizelge 4.33 Kırmızıbiber için iki farklı kurutma yöntemine ait kontenjanlar

Kurutma Yöntemi	Mikotoksin			
	AFG1	AFB2	AFB1	OTA
Halkın kurutma yöntemi	0.48×10^2	0.15×10^2	0.95×10^2	0.26×10^2
Güneşte ses ortamında kurutma	0.0024×10^2	0.0018×10^2	0.0018×10^2	0.0591×10^2

Çizelge 4.33' de Ki-kare test sonuçları özetlenmiştir. Buna göre hesaplanan ki-kare test istatistiği $\chi^2_{test} = 30.591$ bulunmuştur. Serbestlik derecesi 3 olan çizelge değeri $\chi^2_{tablo} = 11.34$ ile karşılaştırıldığında test değerinin çizelge değerinden büyük olduğu görülmektedir. Bu test istatistiğine ait anlamlılık değeri $p=0.00$ çıkmıştır. $p=0.00 < 0.01$ olduğu için sıfır hipotezi % 99 güven düzeyinde reddedilmektedir. Yani kurutma yöntemleri ve mikotoksin değerleri arasında anlamlı bir ilişki bulunmaktadır.

Çizelge 4.34 Ki-Kare test sonucu

	Değer	Serbestlik derecesi	p
Pearson Ki-Kare	30.591	3	0.000
Benzerlik oranı	22.387	3	0.000
Doğrusal bağlantı	11.386	1	0.001
Geçerli birim sayısı	190		

4.7.1.2 Uygulama 2 (İncir):

İki farklı kurutma yöntemine ait mikotoksin değerleri, mikotoksin tiplerine göre sınıflandırılmış ve Çizelge 4.34'deki gibi sonuçlar elde edilmiştir. Buna göre kurutma yöntemi ve mikotoksin grupları arasındaki ilişkiyi % 99 güven düzeyinde test edilmiştir. Kurulan hipotezler aşağıda verilmiştir.

H_0 : İncir için kurutma yöntemleri ve mikotoksin değerleri birbirinden bağımsızdır (kurutma yöntemleri ve mikotoksin değerleri arasında anlamlı bir ilişki yoktur)

H_1 : Kırmızıbiber için kurutma yöntemleri ve mikotoksin değerleri birbirinden bağımsız değildir (kurutma yöntemleri ve mikotoksin değerleri arasında anlamlı bir ilişki vardır)

Çizelge 4.35 İncir için iki farklı kurutma yöntemine ait kontenjanlar

Kurutma Yöntemi	Mikotoksin	
	FB1	FB2
Halkın kurutma yöntemi	168.89	156.05
Güneşte ses ortamında kurutma	8.72	0.0036

Çizelge 4.35’de Ki-kare test sonuçları özetlenmektedir. Buna göre hesaplanan ki-kare test istatistiği $\chi^2_{test} = 8.106$ bulunmuştur. Serbestlik derecesi 1 olan çizelge değeri $\chi^2_{tablo} = 6.635$ ile karşılaştırıldığında test değerinin çizelge değerinden büyük olduğu görülmektedir. Bu test istatistiğine ait anlamlılık değeri $p=0.004$ çıkmıştır. $p=0.004<0.01$ olduğu için sıfır hipotezi % 99 güven düzeyinde reddedilmektedir. Yani kurutma yöntemleri ve mikotoksin değerleri arasında anlamlı bir ilişki bulunmaktadır.

Çizelge 4.36 Ki-Kare test sonucu

	Değer	Serbestlik derecesi	p
Pearson Ki-Kare	8.106 ^a	1	0.004
Süreklilik düzeltmesi	6.292	1	0.012
Benzerlik oranı	11.547	1	0.001
Fisher kesin testi			0.004
Doğrusal bağlantı	8.082	1	0.004
Geçerli birim sayısı	334		

4.7.1.3 Uygulama 3 (İncir):

İki farklı kurutma yöntemine ait mikotoksin değerleri, mikotoksin tiplerine göre sınıflandırılmış ve Çizelge 4.36’daki gibi sonuçlar elde edilmiştir. Buna göre kurutma yöntemi ve mikotoksin grupları arasındaki ilişkiyi % 99 güven düzeyinde test edilmiştir. Kurulan hipotezler aşağıda verilmiştir.

H_0 : İncir için kurutma yöntemleri ve mikotoksin değerleri birbirinden bağımsızdır (kurutma yöntemleri ve mikotoksin değerleri arasında anlamlı bir ilişki yoktur)

H_1 : Kırmızıbiber için kurutma yöntemleri ve mikotoksin değerleri birbirinden bağımsız değildir (kurutma yöntemleri ve mikotoksin değerleri arasında anlamlı bir ilişki vardır).

Çizelge 4.37 İncir için iki farklı kurutma yöntemine ait kontenjanlar

Kurutma Yöntemi	Mikotoksin	
	FB1	FB2
Halkın kurutma yöntemi	168.89×10^2	156.05×10^2
Güneşte elektrik alan sistemiyle kurutma yöntemi	0.0348×10^2	0.36×10^2

Çizelge 4.37’de Ki-kare test sonuçları özetlenmektedir. Buna göre hesaplanan ki-kare test istatistiği $\chi^2_{test} = 30.601$ bulunmuştur. Serbestlik derecesi 1 olan çizelge değeri $\chi^2_{tablo} = 6.635$ ile karşılaştırıldığında test değerinin çizelge değerinden büyük olduğu görülmektedir. Bu test istatistiğine ait anlamlılık değeri $p=0.00$ çıkmıştır. $p=0.00 < 0.01$ olduğu için sıfır hipotezi % 99 güven düzeyinde reddedilmektedir. Yani kurutma yöntemleri ve mikotoksin değerleri arasında anlamlı bir ilişki bulunmaktadır.

Çizelge 4.38 Ki-Kare test sonucu

	Değer	Serbestlik derecesi	p
Pearson Ki-Kare	30.601	1	0.000
Süreklilik düzeltmesi	28.852	1	0.000
Benzerlik oranı	35.546	1	0.000
Fisher kesin testi			0.000
Doğrusal bağlantı	30.600	1	0.000
Geçerli birim sayısı	32533		

4.8 Element Tayinleri

Etüv içerisinde manyetik alanda, güneşte manyetik alanda, güneşte altında elektrik alanda ve güneş altında ses ortamında kurutulan gıdalar ile halkın kuruttuğu gıdaların; İstanbul, Yıldız Teknik Üniversitesi, Bilim ve Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezinde ICP-MS cihazında ve Bülent Ecevit Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Uygulama ve Araştırma Laboratuvarında EDXRF cihazında element tayinleri yapılmıştır. Kullanılan

numuneler aynı şartları taşıdığı için sadece Güneşte manyetik alan yöntemiyle kurutulanlar analiz edilmiştir.

4.8.1 Üzerinde Çalışılan Makro ve Mikro Elementler

Bu çalışmada kuru gıdaların içinde bulunan Al, B, Co, Cu, Hg, Se, Cr, Pb, Mn, Ni, Sr ve V elementlerinin ICP-MS cihazı ile nicel tayinleri yapılmış ve sonuçlar $\mu\text{g/g}$ olarak rapor edilmiştir. Çalışmada etkin elektron yoğunluğu değerlerini hesaplamak için 1 yıl önce aynı şartlarda kurutulan gıdalar kullanılmıştır. Etkin elektron yoğunluğu hesaplanması için gıdaların içeriğinde bulunan P, S, Cl, K, Sr ve Ca elementlerinin konsantrasyonları EDXRF cihazı ile tayin edilmiştir.

Üzerinde çalıştığımız bu elementler daha önce kısaca açıkladığı gibi insanlık için çok önemli olan elementlerdir. Ancak yediğimiz gıdalardan bu elementleri ne kadar aldığımıza dair herhangi bir bilgi bulunmamaktadır. Daha önce ülkemizde üzüm, fındık, incir ve kırmızıbiber için bu elementlerin konsantrasyonları üzerinde herhangi bir çalışma yapılmamıştır. Bu tez çalışması ile bu gıdaların bahsettiğimiz element konsantrasyonlarını tayin edilmiştir.

4.8.2 Kullanılan Araç ve Gereçler

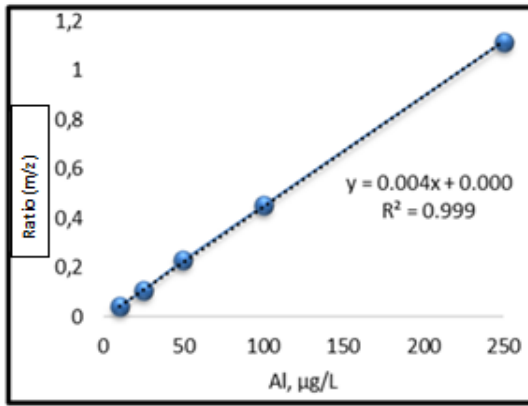
- ICP-MS – Agilent Technologies – 7700 serisi
- Otosampler-ASX-520
- Mikro dalga cihazı-Milestone-Start D model
- EDXRF- PANALYTICAL marka-EPSİLON 5 model
- Vorteks
- Hassas Terazî
- Ultra Distile Su Cihazı
- Etüv (NÜVE)
- Pipetler ve pipet uçları
- Beher
- Balon joje

4.8.3 ICP-MS Cihazı

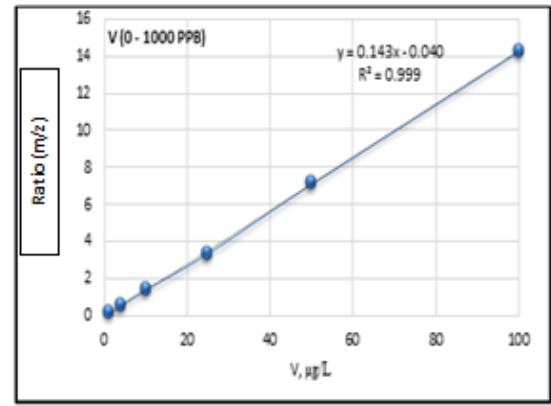
Kuru gıda örneklerinin Al, B, Co, Cu, Hg, Se, Cr, Pb, Mn, Ni, Sr ve V elementlerinin konsantrasyonları, Yıldız Teknik Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezinde, İndüktif Eşleşmiş Plazma Kütle Spektrometresi (ICP-MS) cihazı yardımı ile tespit edilmiştir. Bu ölçümler ASX-520 markalı otosampler ve kuartz mikromist nebulizör (Australia) kullanarak 7700 ICP-MSSPECTROMETER cihazında (Agilent 7700series- USA) yapılmıştır. Nebülizatör gaz akışı ve lens voltajı standart modda günlük olarak % 2 HNO₃ matrikse sahip (ICP-MS 7500cs için TUNING solüsyonu), Agilent Technologies solüsyonu ile belirlenmiştir. Oksit düzeyi (156/140) % 1.25 , (doublycharge) çift yüklü iyonlar için sayım % 1.57 verilmiş olup, Li için minimum 6000cps, 89Y için 20,000cps, 205Tl için 20,000 cps baz alınmıştır. Kullanılan reaksiyon gazlarının saflığı % 99.999 (Seral Gaz AŞ.), her numune için flush zamanı 35 s, okuma zamanı 40 s ve yıkama zamanı 105 s olarak belirlenmiştir.

4.8.4 ICP-MS Prosedür ve Sonuçları

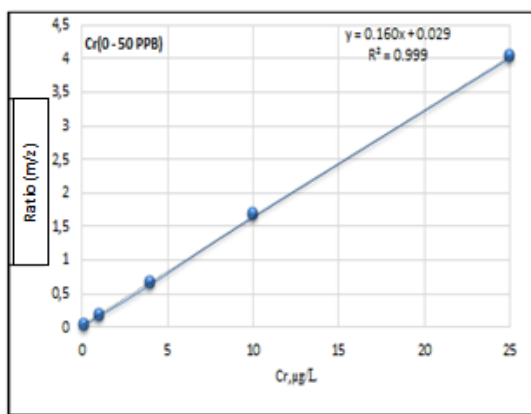
1000 mg/L Al, B, Co, Cu, Hg, Se, Cr, Pb, Mn, Ni, Sr ve V standart çözeltisi kullanılarak bir seri standart çözelti hazırlanmış ve aşağıda görülen kalibrasyon doğruları elde edilmiştir.



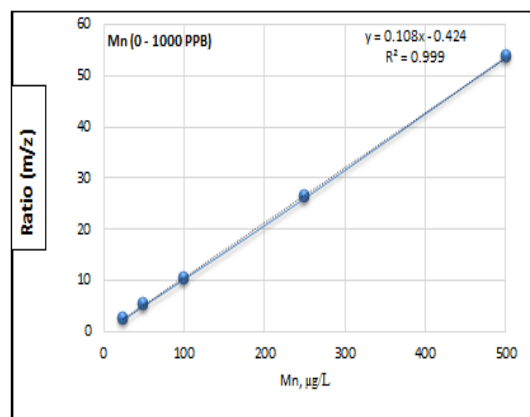
a)



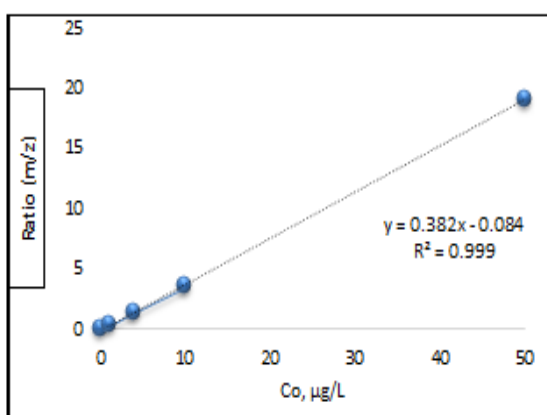
b)



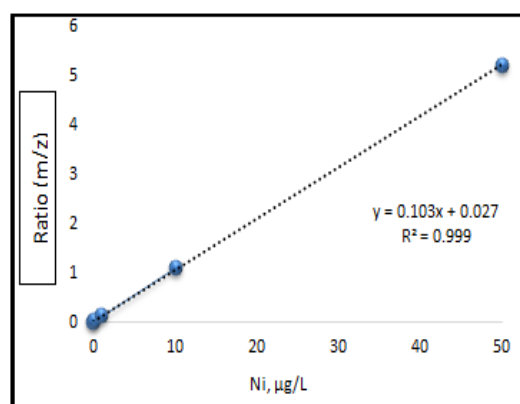
c)



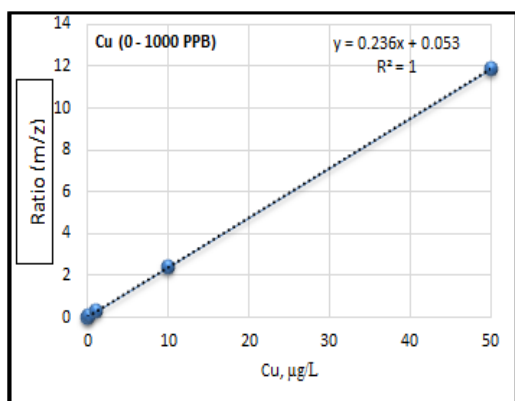
d)



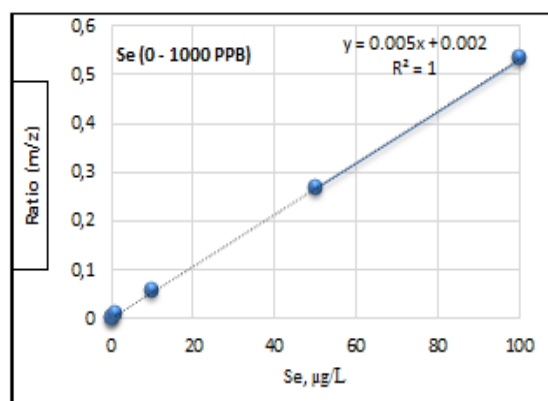
e)



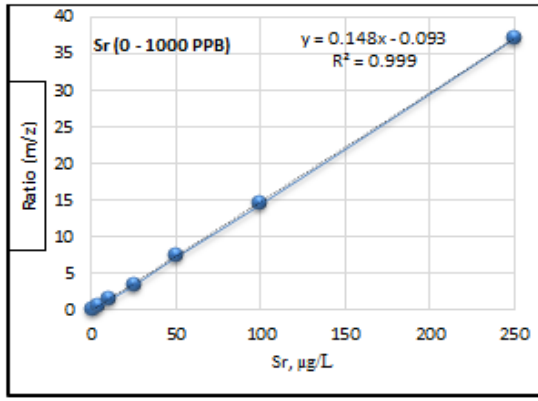
f)



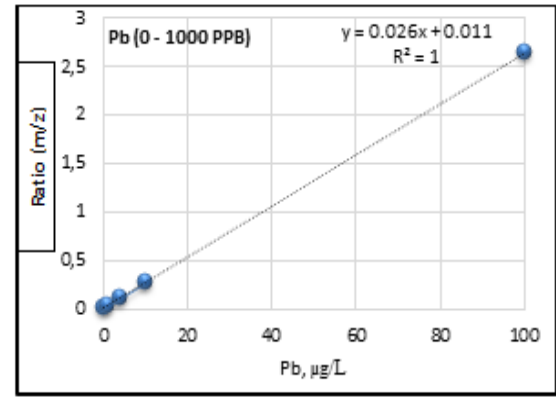
g)



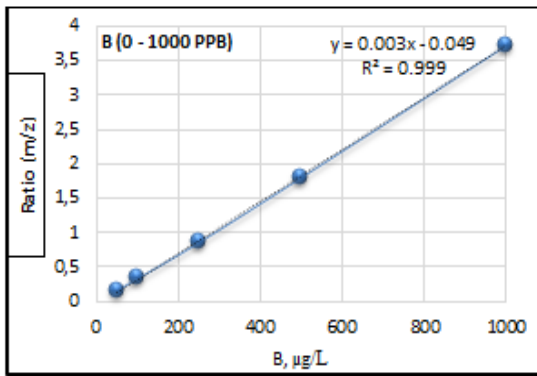
h)



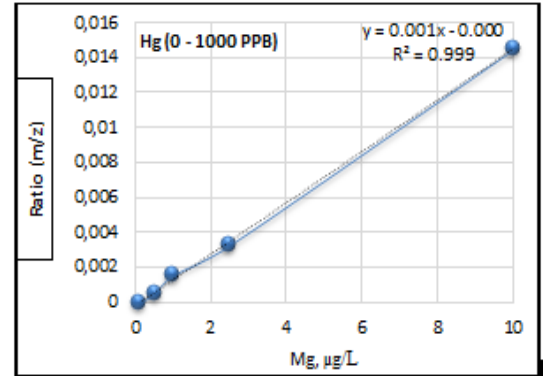
i)



i)



j)



k)

Şekil 4.33 Elde edilen ICP-MS kalibrasyon doğruları, a)Al, b)V, c)Cr, d)Mn, e)Co, f)Ni, g)Cu, h)Se, i)Sr, i)Pb, j)B, k)Hg

Analitler için hesaplanan % RSD, LOD ve LOQ değerleri çizelge 4.39' da gösterilmektedir.

Çizelge 4.39 Analitler için hesaplanan % RSD, LOD ve LOQ değerleri

ANALİT	% RSD	LOD, ppb	LOQ, ppb
Al	7.87	1.59	5.31
B	2.93	1.74	5.78
Cu	7.81	0.03	0.09
Pb	4.48	0.02	0.06
Mn	5.75	0.06	0.21
Hg	17.34	0.01	0.04
Ni	3.64	0.02	0.08
Se	7.89	0.11	0.36
Sr	11.99	0.03	0.09
V	3.55	0.01	0.04
Co	6.51	0.03	0.09

Örneklerin element içeriklerinin nicel olarak belirlenebilmesi için çözünürleştirme işlemine tabi tutulması gerekmektedir. Tezin bu bölümünde çözünürleştirme işleminde mikrodalga cihazı kullanılmıştır. Uygun asit/ asit karışımı ve sıcaklık programının belirlenmesi için benzer matrikse sahip NIST-SRM 1515-Apple Leaves standart referans malzemesi kullanılmıştır. Çalışma boyunca Mileston, Start D model mikro dalga cihazı kullanılmış ve tespit edilen optimum sıcaklık programı aşağıda verilen çizelgede özetlenmiştir.

Çizelge 4.40 Mikrodalga çözünürleştirme sistem optimum parametreleri

Mikrodalga Şartları	
Örnek	0.50 g
Nitrik Asit (HNO_3)	6.0 ml
Hidrojenperoksit (H_2O_2)	2.0 ml
Basınç	En fazla 50 psi
Güç	
Sıcaklık	Adım 1: 5 dakikada 100 °C ye yükselme Adım 2: 5 dakika 100 °C de bekleme Adım 3: 5 dakikada 150 °C ye yükselme Adım 4: 100 dakika 150 °C de bekleme Adım 5: 5 dakikada 180 °C ye yükselme Adım 6: 10 dakika 180 °C de bekleme 1 saat oda sıcaklığında soğutma

Uygun sıcaklık programı ve asit karışımı belirlendikten sonra aşağıda verilen prosedür uygulanarak sertifikalı madde ve örnekler çözünürleştirilerek ICP-MS cihazında analitlerin nicel tayinleri amacı ile analiz edilmiştir;

0.50 g örnek (sertifikalı referans madde ve 0.50 g kuru gıda örneği) alınıp 100 ml kapasiteli reaksiyon kabına konulmuştur ve üzerine 8 ml suprapur kalitede $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}_2$ (6:2) çözeltisi eklenmiştir. Karışım vorteksle karıştırılıp ve 20 dakika bekletilmiştir. Bu süre sonunda reaksiyon kaplarının kapakları kapatılarak mikrodalga sisteminde yakma işlemi yapılmış ve katı numuneler çözünürleştirilmiştir. 40 dakika süren yakma işlemi tamamlandıktan sonra reaksiyon kapları mikrodalga sisteminden çıkarılarak soğuması ve reaksiyonun sona ermesi için yaklaşık 1 saat bekletilmiştir. Daha sonra reaksiyon kabındaki numuneler 50 ml balon jojelere konulmuş ve toplam hacim 50 ml olana kadar suprapur kalitede % 5 HNO_3 ile tamamlanmıştır. Blank içinde aynı yollar takip edilerek örnekler hazırlanmıştır. Blank, sertifikalı örnek ve kuru gıdalar analize hazır hale geldikten sonra ICP-MS cihazında eser element tayinleri yapılmıştır.

Aşağıdaki çizelgede NIST-SRM 1515-Apple Leaves standart referans madde analiz sonuçları görülmektedir.

Çizelge 4.41 NIST-SRM 1515-Apple Leaves standart referans madde analiz sonuçları

Analit	Sertifika değeri, µg/g	Bulunan değer, µg/g
Al	286.00 ± 9.00	266.00 ± 7.45
B	27.00 ± 2.00	27.34 ± 0.24
Cu	5.64 ± 0.24	5.21 ± 0.06
Pb	0.47 ± 0.02	0.47 ± 0.01
Mn	54.00 ± 3.00	54.20 ± 1.01
Hg	0.04 ± 0.01	0.05 ± 0.01
Ni	0.91 ± 0.12	0.88 ± 0.02
Se	0.05 ± 0.01	0.05 ± 0.01
Sr	25.00 ± 2.00	25.38 ± 0.51
V	0.26 ± 0.03	0.21 ± 0.01
Co	0.09	0.099 ± 0.01
Cr	0.30	0.036 ± 0.01

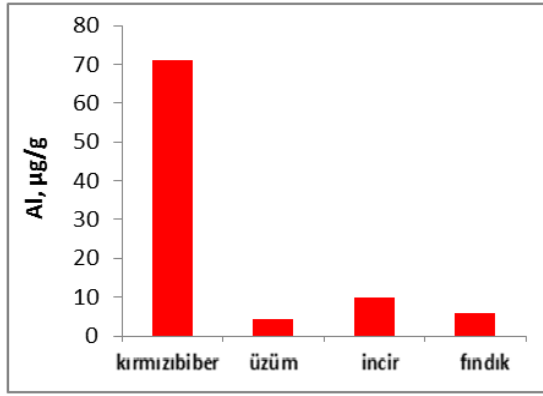
Yukarıda verilen çizelgede de görüldüğü üzere element içeriklerinin belirlenmesine yönelik kullanılan analitik yöntemin doğruluğunun yüksek olduğu tespit edilmiştir. Optimum şartlar altında yukarıda verilen çözme prosedürü kullanılarak kurutulmuş örnekler çözünürleştirilerek ICP-MS cihazında element tayinleri yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar aşağıda verilen çizelgede özetlenmiştir.

Çizelge 4.42 Kuru gıdaların ICP-MS sonuçları

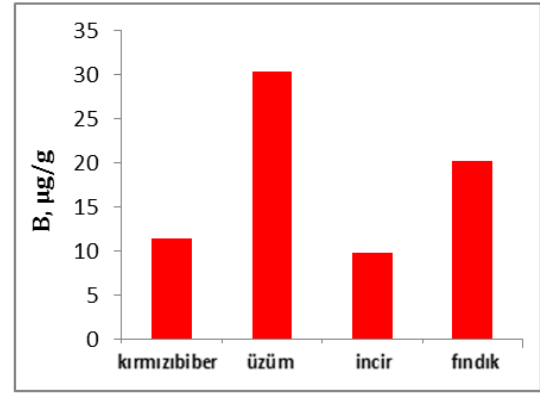
Analit	Kırmızıbiber, µg/g	Üzüm, µg/g	İncir , µg/g	Fındık, µg/g
Al	71.08 ± 1.70	4.42 ± 0.04	9.95 ± 0.01	5.80 ± 0.03
B	11.47 ± 0.19	30.35 ± 0.30	9.88 ± 0.36	20.20 ± 0.20
Cu	6.65 ± 0.10	4.02 ± 0.04	1.56 ± 0.02	15.90 ± 0.29
Pb	0.09 ± 0.01	T.E.	T.E.	T.E.
Mn	9.28 ± 0.24	3.54 ± 0.06	2.18± 0.01	95.27 ± 1.33
Hg	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.
Ni	4.69 ± 0.09	0.32 ± 0.01	0.83 ± 0.01	1.41 ± 0.01
Se	0.51 ± 0.01	0.30 ± 0.01	0.30 ± 0.01	T.E.
Sr	3.92 ± 0.04	3.32 ± 0.07	15.09 ± 0.29	9.26 ± 0.06
V	0.18 ± 0.01	0.02 ± 0.01	0.02 ± 0.01	T.E.
Co	0.35 ± 0.01	T.E.	0.04 ± 0.01	0.34 ± 0.01
Cr	0.32 ± 0.01	T.E.	T.E.	T.E.

T.E.: Tayin Edilemedi

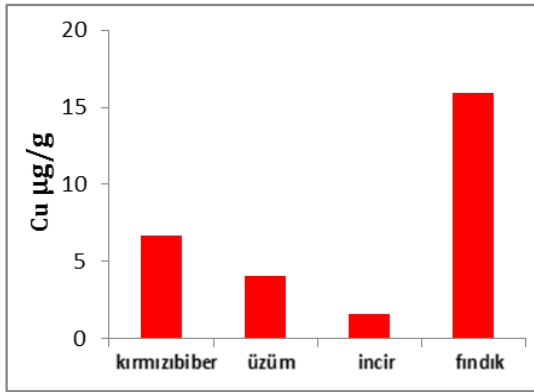
Elde edilen sonuçların gıdalara göre karşılaştırılma grafikleri aşağıda gösterilmektedir.



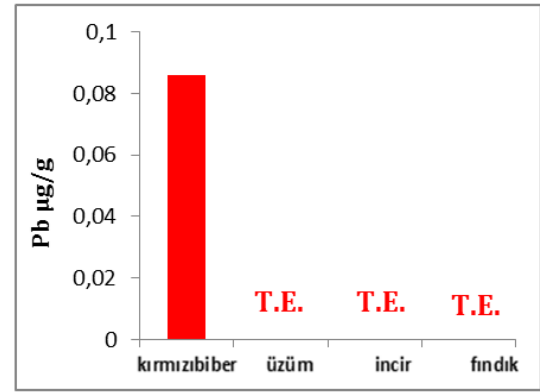
a)



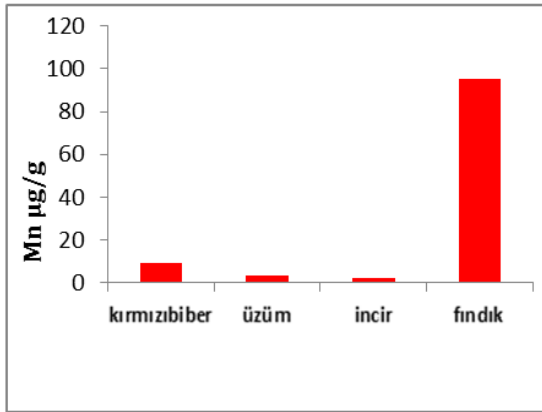
b)



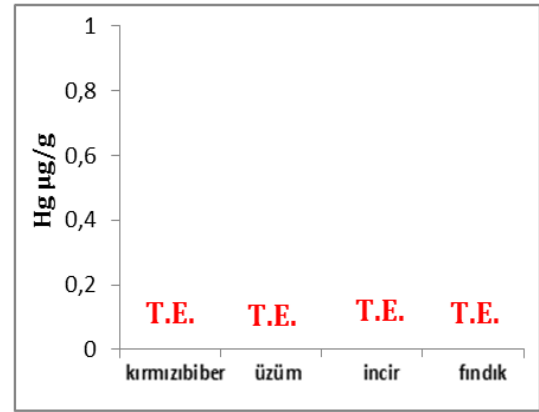
c)



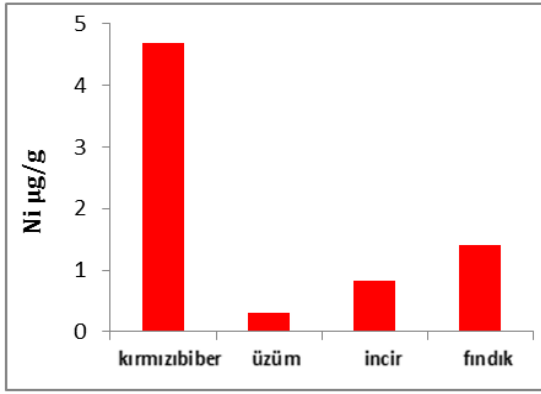
d)



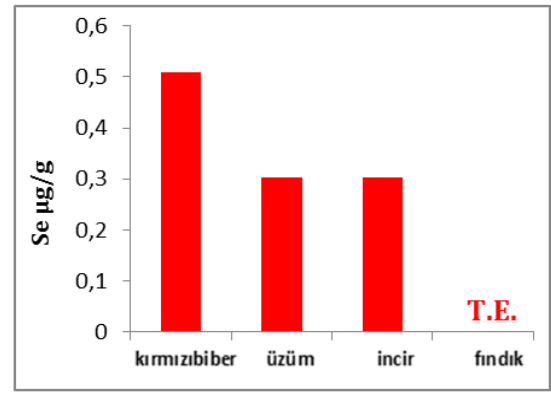
e)



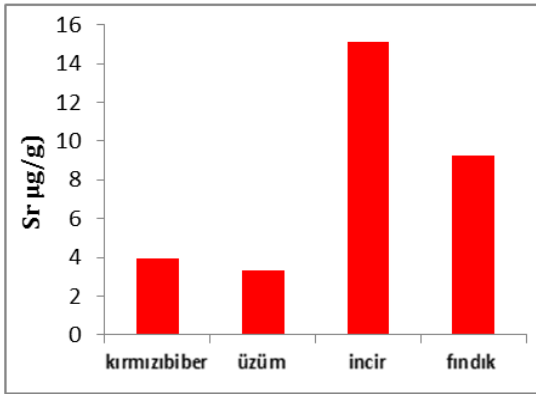
f)



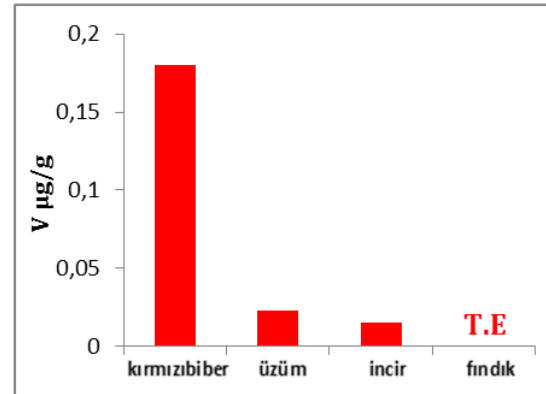
g)



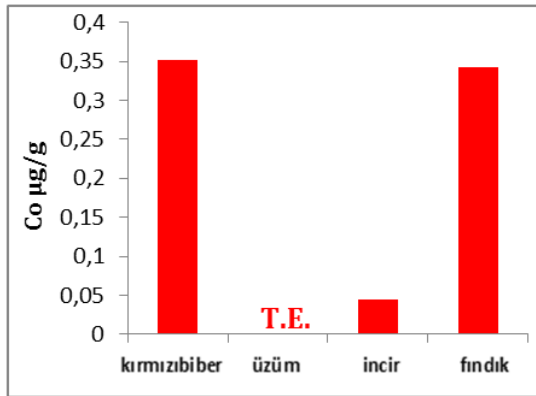
h)



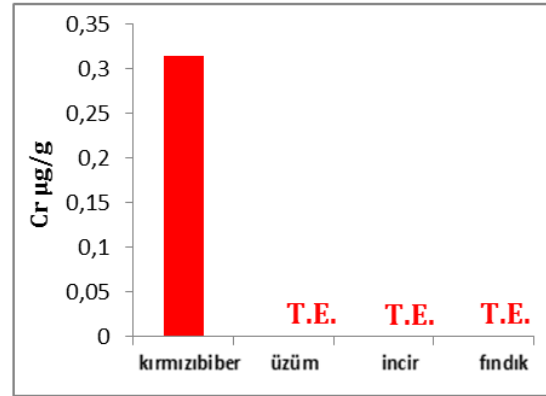
i)



j)



k)



l)

Şekil 4.34 Elde edilen sonuçların gıdalara göre karşılaştırılması grafikleri, a) Al, b) B, c) Cu, d) Pb, e) Mn, f) Hg, g) Ni, h) Se, i) Sr, j) BCo, k) Cr

Yukarıdaki grafikleri incelediğimizde Al konsantrasyonu en fazla kırmızıbiberde en az üzümde, B konsantrasyonları en fazla üzüm en az incirde, Cu konsantrasyonu en fazla fındık en az incirde, Pb konsantrasyonu en fazla kırmızıbiberde diğer gıdalar için gözlenebilir sınırlarının altında olacak kadar küçük değerde, Mn konsantrasyonu en

fazla fındık en az incirde, Hg tüm gıdalar için gözlenebilme sınırlarının altında olacak kadar küçük değerde, Ni konsantrasyonu en fazla kırmızıbiber en az üzümde, Se konsantrasyonu en fazla kırmızıbiber en az fındıkta, Sr konsantrasyonu en fazla incir en az üzümde, V konsantrasyonu en fazla kırmızıbiber en az fındıkta, Co konsantrasyonu en fazla kırmızıbiber en az üzümde ve Cr konsantrasyonu en fazla kırmızıbiberde diğer elementlerde ise gözlenebilme sınırlarının altında olacak kadar küçük değerde bulunduğu tespit edilmiştir.

4.9 EDXRF Cihazı

Çalışmamızda P, S, Cl, K, Ca ve Sr elementlerinin konsantrasyonlarının tespiti için EDXRF sistemi kullanılmıştır. EDXRF analizi için 1 yıl önce aynı şartlarda kurutulan gıdalar kullanılmıştır. Analizler PANALYTICAL marka, EPSILON 5 model EDXRF sistemiyle Bülent Ecevit Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezinde yapılmıştır. Kullanılan sistemin çalışma şartları aşağıdaki çizelgede gösterilmektedir.

Çizelge 4.43 EDXRF özellikleri

Atmosfer	Vakum
X-Ray Tüp	Gadolinyum (Gd)
Voltaj, akım	100 kV, 24 mA
Toplama zamanı	200 s
Detektör	Germanyum (Ge) Dedektör
Yükseliş zamanı	5.6 μ s
Dedektör düz üst zamanı	0.8 μ s
Gürültü seviyesi	% 0.3
Sıvı akışı	2.14 μ l/dk
Sıcaklık	39.32 °C

EDXRF sistemini kalibre etmek için Omnia Standartları kullanılmıştır.

Çizelge 4.44 Omnia Standartlarının içerikleri, çapları, kalınlıkları ve ağırlıkları

OMNİAN STANDARTLARI				
Standart	Elementler	Çap (mm)	Kalınlık (mm)	Ağırlık, g
Omnian-01	Mg	40	3.01	8.60
Omnian-02	Na, S, Cl	40	3.65	8.71
Omnian-03	Si	40	3.21	8.83
Omnian-04	F, Ca	40	3.09	8.54
Omnian-05	Al, K	40	3.23	8.49
Omnian-06	P, V	40	3.12	8.56
Omnian-07	S, Ba	40	2.94	8.80
Omnian-08	Al*, S*, Sc, Zn, Cd, Sm, Pb, U	40	3.48	8.00
Omnian-09	Ca*, Ni, Mo, Sb, Ce, Bi	40	3.06	7.00
Omnian-10	S*, Ca*, As, Rb, Nb, Te	40	3.38	7.00
Omnian-11	K*, Ca*, Ge, Br, Zr, Sn, La	40	3.89	8.00
Omnian-12	Ca*, Sr, In, Ta, Pt, Tl	40	3.89	8.00
Omnian-13	Al*, K*, Co, Ga, Pd, I, Nd, W, Th	40	3.79	8.00
Omnian-14	S*, Ca*, Se, Y, Ag, Cs, Yb, Hf	40	3.84	8.00
Omnian-15	Al*, Ti, Mn	40	3.81	10.0
Omnian-16	Si*, Cr, Fe	40	3.52	8.50
Omnian-17	Cu	40	4.43	9.00

Çizelge 4.45 Omnian standart tabletlerin içerikleri

OMNİAN-01		OMNİAN-02		OMNİAN-03	
Element	Konsantrasyon (%)	Element	Konsantrasyon (%)	Element	Konsantrasyon (%)
Mg	7.24	Na	7.17	Si	9.35
Li	7.22	S	2.26	Li	6.57
B	22.50	Cl	6.06	B	20.45
O	63.04	Li	6.57	O	63.63
		B	20.45		
		O	57.48		
OMNİAN-04		OMNİAN-05		OMNİAN-06	
Element	Konsantrasyon (%)	Element	Konsantrasyon (%)	Element	Konsantrasyon (%)
Ca	10.27	Al	5.29	V	2.24
F	9.73	K	8.30	P	2.62
Li	6.57	Li	6.57	Li	9.18
B	20.45	B	20.45	B	21.79
O	52.98	O	64.17	O	64.17

Çizelge 4.45 Omnian standart tabletlerin içerikleri (devamı)

OMNİAN-07		OMNİAN-08		OMNİAN-09	
Element	Konsantrasyon (%)	Element	Konsantrasyon (%)	Element	Konsantrasyon (%)
Ba	11.77	Sc	2.00	Ni	10.00
S	2.75	Zn	10.00	Mo	2.00
Li	6.57	Cd	2.00	Sb	2.00
B	20.45	Sm	2.00	Ce	2.00
O	58.46	Pb	10.00	Bi	2.00
		U	0.20	Ca	30.91
		Al	34.43	C	9.26
		S	1.55	O	41.83
		O	37.83		
OMNİAN-10		OMNİAN-11		OMNİAN-12	
Element	Konsantrasyon (%)	Element	Konsantrasyon (%)	Element	Konsantrasyon (%)
As	2.00	K	2.94	Sr	2.00
Rb	2.00	Ge	2.00	In	2.00
Nb	2.00	Br	6.00	Ta	2.00
Te	2.00	Zr	2.00	Tl	2.00
S	0.38	Sn	2.00	Pt	0.50
Ca	35.59	La	2.00	Ca	35.62
C	10.66	Ca	32.27	C	10.95
O	45.37	O	41.12	O	44.93
		C	9.670		

Çizelge 4.45 Omnian standart tabletlerin içerikleri (devamı)

OMNİAN-13		OMNİAN-14		OMNİAN-15	
Element	Konsantrasyon (%)	Element	Konsantrasyon (%)	Element	Konsantrasyon (%)
Co	2.00	Se	2.00	Mn	34.76
Ga	2.00	Y	2.00	Al	2.65
Pd	0.50	Ag	2.00	Ti	23.98
I	2.00	Cs	2.00	O	38.62
K	0.62	Yb	2.00		
Nd	2.00	Hf	2.00		
W	2.00	S	0.54		
Th	0.20	Ca	33.80		
Al	45.70	C	10.13		
O	42.99	O	43.54		
OMNİAN-16		OMNİAN-17			
Element	Konsantrasyon (%)	Element	Konsantrasyon (%)		
Cr	6.84	Cu	3.99		
Fe	34.97	Li	7.80		
Si	18.70	B	24.29		
O	39.49	O	63.92		

Numunelerin yapısında bulunan analitlerin tayinlerine yönelik ilk aşamada gıda örnekleri saf su ile temizlenmiş ve oda koşullarında kurutulmuştur. Daha sonra kuru gıdaların içerdikleri nemin tamamen uçurulması için gıdalar 150 °C etüvde yaklaşık 1 saat petri kabının içerisinde bekletilmiştir. Daha sonra nemi tamamen giderilen kuru

gıda örnekleri ve standart numune (NIST-SRM) bir homojenleştiriciyle homojenleştirilmiş ve toz haline getirilmiştir. En son olarak örnekler analiz kaplarına konularak EDXRF sistemi ile analiz edilmiştir. Yöntemin doğruluğunun tespitine yönelik sertifikalı referans madde aynı şartlar altında analiz edilmiş ve elde edilen sonuçlar aşağıdaki çizelgede özetlenmiştir.

Çizelge 4.46 Sertifikalı referans madde için EDXRF sisteminde elde edilen sonuçlar

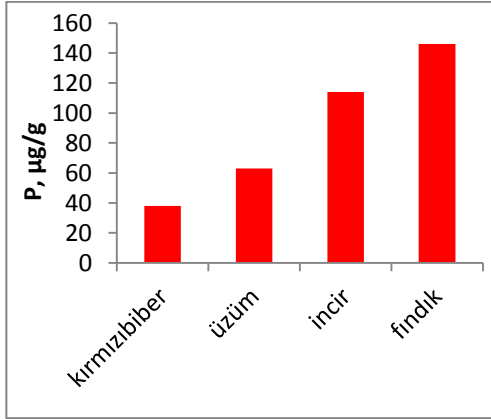
Analit	Sertifika değeri, $\mu\text{g/g}$	Bulunan değer, $\mu\text{g/g}$	% RSD
P	1590.0	1512.25	4.89
S	1800.0	1778.36	1.20
Cl	579.00	558.920	3.47
K	16100	15925.4	1.08
Ca	15260	14998.2	1.72
Sr	25.000	24.380	2.48

Yukarıdaki çizelgeden de görüldüğü üzere yöntemin doğruluğu yüksek bulunmuştur. Sertifikalı değerler ile bulunan sonuçlar arasında istatistiksel olarak anlamlı bir farkın olmadığı görülmektedir. Aynı şartlar altında kurutulmuş gıda örnekleri analiz edilmiş ve aşağıda görülen çizelgedeki sonuçlar bulunmuştur.

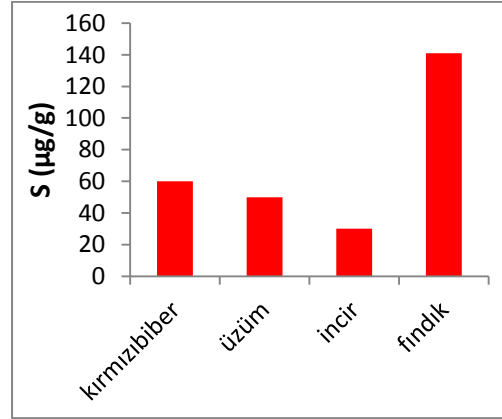
Çizelge 4.47 Kuru gıda örneklerinin EDXRF sonuçları

Kuru gıdalar, $\mu\text{g/g}$				
Element	Üzüm	İncir	Fındık	Kırmızıbiber
P	63.00 $\pm$ 0.01	114.00 $\pm$ 0.01	146.00 $\pm$ 0.02	38.00 $\pm$ 0.01
S	50.00 $\pm$ 0.01	30.00 $\pm$ 0.01	141.00 $\pm$ 0.01	60.00 $\pm$ 0.01
Cl	70.0 $\pm$ 2.9	300.0 $\pm$ 11.9	18.0 $\pm$ 0.7	3220.0 $\pm$ 127.9
K	10775.0 $\pm$ 2.2	12087.0 $\pm$ 2.4	8374.0 $\pm$ 1.7	14115.0 $\pm$ 2.8
Ca	6390.0 $\pm$ 1.0	26858.0 $\pm$ 4.0	13157.0 $\pm$ 2.0	4253.0 $\pm$ 0.6
Sr	91.0 $\pm$ 7.3	390.0 $\pm$ 31.2	266.0 $\pm$ 21.3	57.0 $\pm$ 4.6

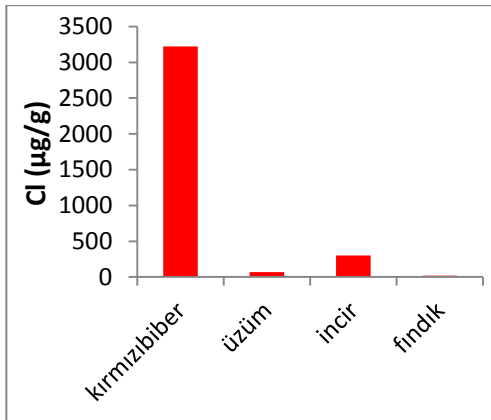
Elde edilen sonuçların gıdalara göre karşılaştırılması grafikleri aşağıda gösterilmektedir.



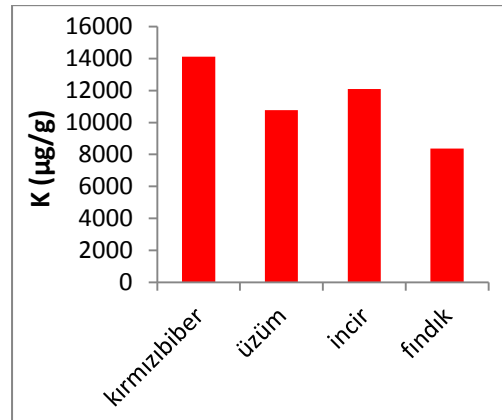
a)



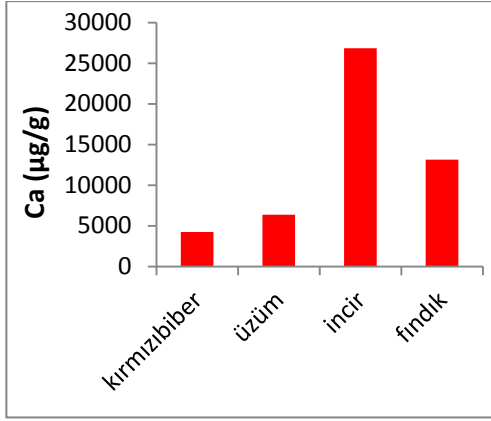
b)



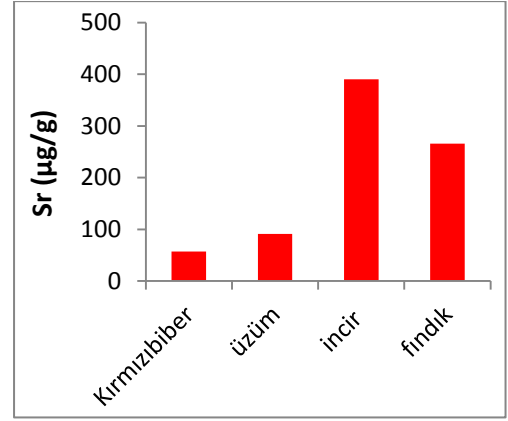
c)



d)



e)



f)

Şekil 4.35 Elde edilen sonuçların gıdalara göre karşılaştırılması grafikleri, a) P, b)S, c)Cl, d)K, e)Ca, f)Sr

4.10 Etkin Elektron Yoğunluğu

Etkin elektron yoğunluğu hesaplamalarında İçelli vd. 'nin geliştirmiş olduğu ZXCUM programını kullanılmıştır [149]. Etkin elektron yoğunluğu hesaplaması için EDXRF analizinden elde edilen kuru gıdaların P, S, Cl, K, Ca ve Sr elementlerinin konsantrasyonlarının toplamı, normalize edilmiş değerleri kullanılmıştır. Konsantrasyonlara bağlı olarak elde edilen etkin elektron yoğunluğu değerleri aşağıdaki çizelgede gösterilmektedir.

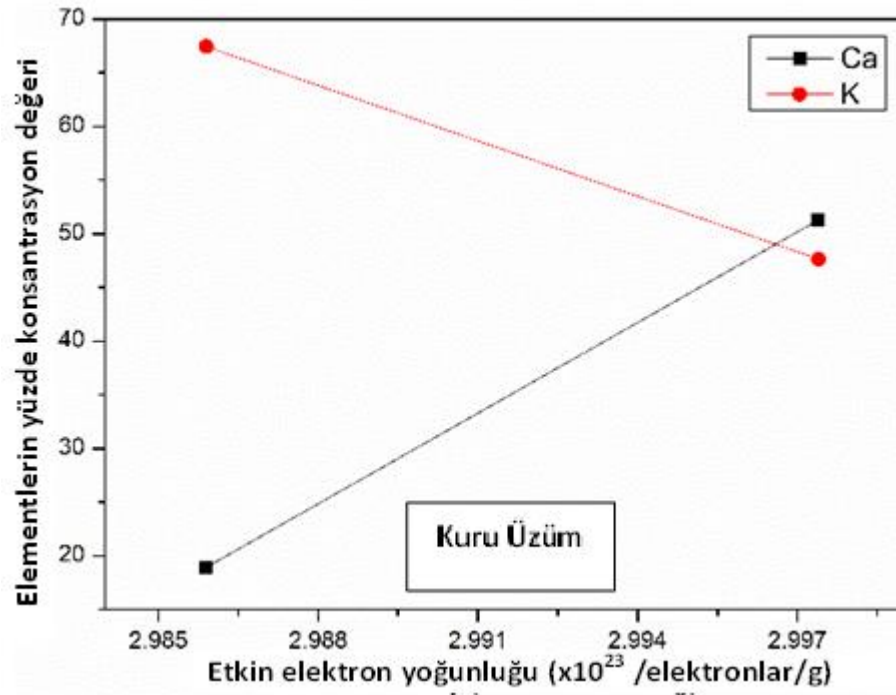
Çizelge 4.48 Gıdaların etkin elektron yoğunluğu değerleri

	Üzüm	İncir	Fındık	Kırmızıbiber
Etkin elektron yoğunluğu (N_{eff}) ($\times 10^{23}$/elektronlar/g)	2.9974E+23	3.0395E+23	3.0339E+23	2.9545E+23

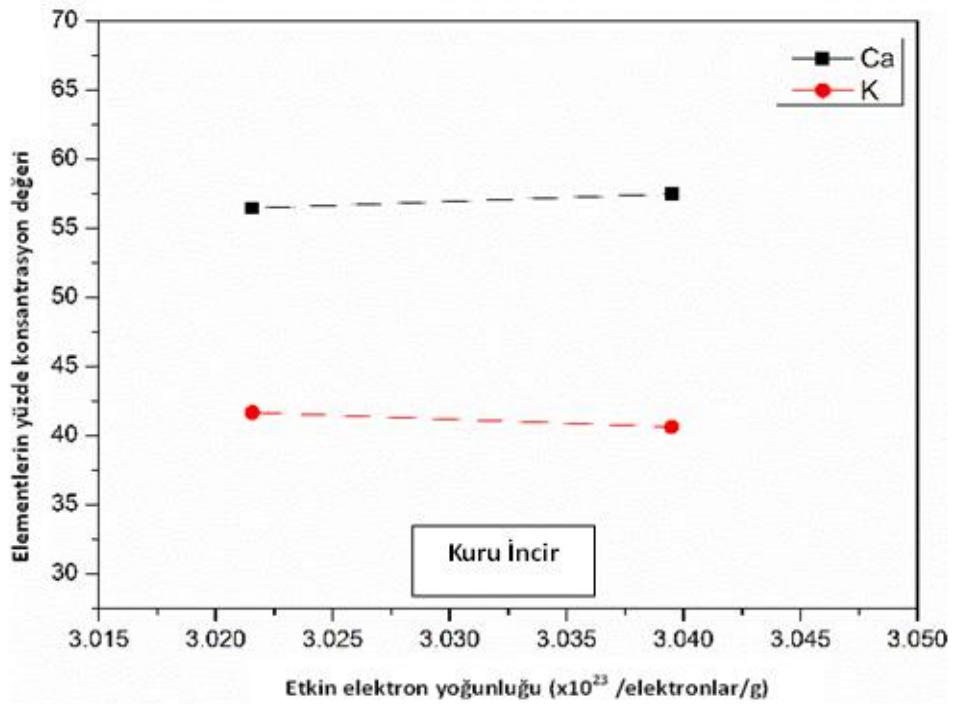
Elde edilen sonuçlar doğrultusunda en fazla etkin elektron yoğunluğu değeri incirde en az değer ise kırmızıbiberde bulunmuştur.

Kuru gıdalar P, S, Cl, K, Ca ve Sr elementleri dışında birçok elemente sahip olmasına rağmen etkin elektron yoğunluğu hesaplaması için bu elementler kullanılmıştır. Bu çalışmada diğer elementlere göre konsantrasyonları çok daha fazla olduğundan

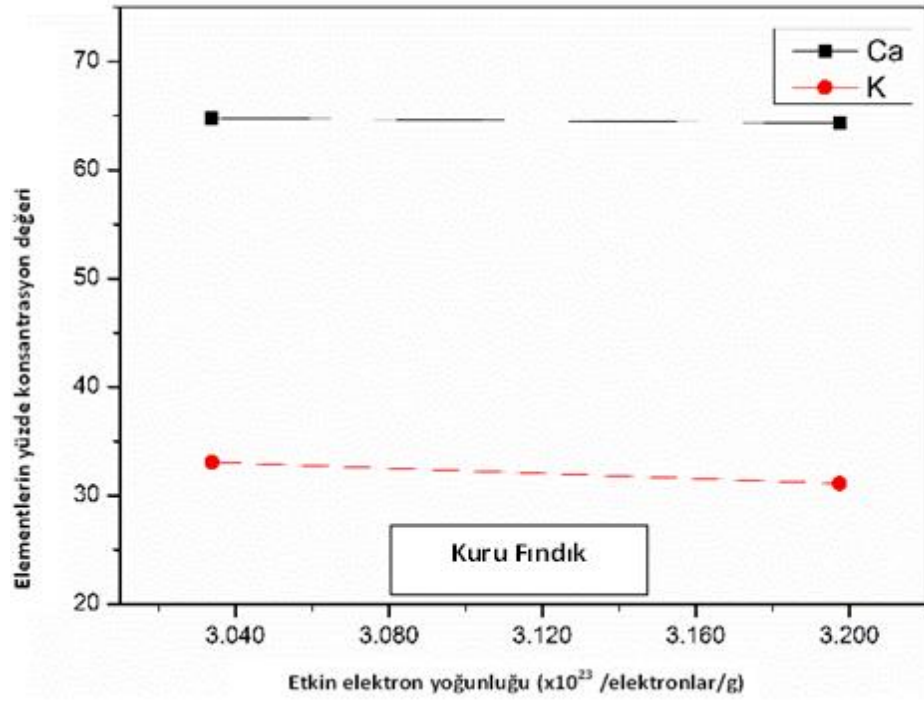
gıdaların özellikle Ca ve K element konsantrasyonları ile etkin elektron yoğunluğu arasında bir korelasyon kurulmuştur [51].



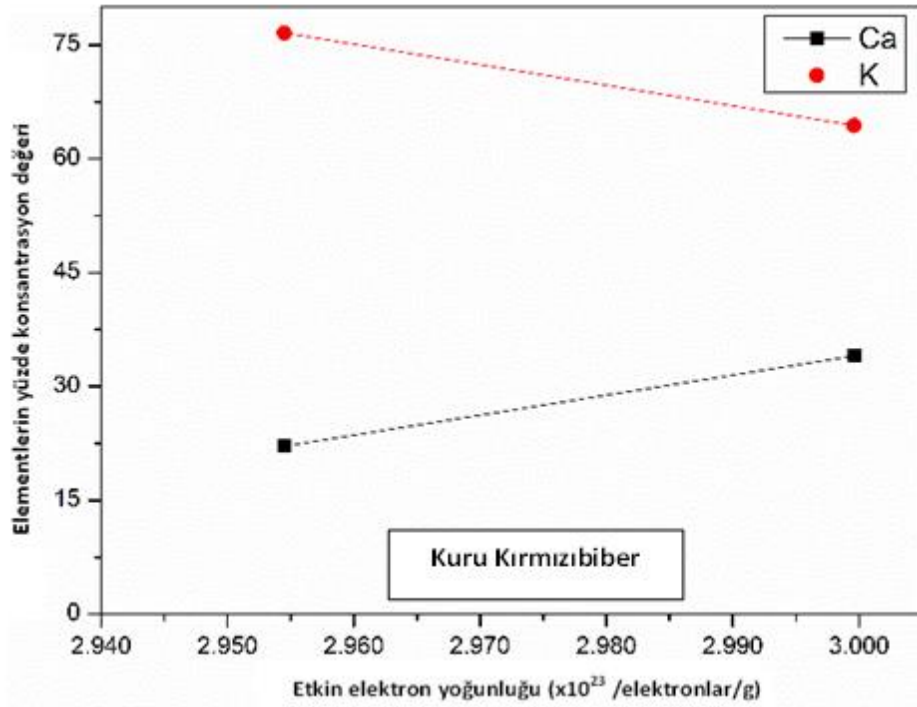
a)



(b)



c)



(d)

Şekil 4.36 Ca ve K elementlerinin elektron yoğunluğu dağılımları a) üzüm b) incir c) fındık d) kırmızıbiber

Yapılan karşılaştırmalar sonrasında gıdaların Ca ve K element konsantrasyonları ile etkin elektron yoğunluğu arasında doğrusal olmayan bir ilişki olduğu görülmüştür.

Daha önce etkin elektron yoğunluğu ile kuru gıda arasında böyle bir çalışma yapılmamıştır [51]. Bu çalışma literatürde ilk olma özelliği taşımaktadır.

SONUÇ VE ÖNERİLER

Türkiye, gıda kurutuculuğunda ön sıralarda yer alan bir ülkedir ve ülkemizden kurutulmuş meyve ve sebzeler yüksek oranda ihraç edilmektedir. İhraç ürünlerinden ilk dört sırada ise çekirdeksiz kuru üzüm, kuru incir, kuru kırmızıbiber ve fındık yer almaktadır. Fakat son zamanlarda kuru gıdalarda meydana gelen mikotoksin gibi kanserojen maddeler dolayısıyla yabancı ülkeler bu gıdaları ülkemizden almak istememektedirler. Bu kanserojenlerin oluşum aşaması ise özellikle hasattan sonra kurutma aşamasında başlamaktadır.

Bu tez çalışmasında dört farklı kurutma tekniği geliştirilmiştir. Bu teknikler etüv içerisinde manyetik alanda kurutma, güneş altında manyetik alanda kurutma, güneş altında elektrik alanda kurutma, güneş altında ses dalgalarıyla kurutma şeklinde adlandırılmıştır. Dört ayrı teknikle mikotoksin oluşumunun nasıl etkilendiği tespit edilmeye çalışılmıştır. Tekniklerden bir tanesi kapalı ortamda (etüvde) diğer üç tanesi ise güneş altında farklı şekillerde kurutma olarak tasarlanmıştır. Tekniklerde manyetik alan, elektrik alan ve ses dalgaları oluşturularak mikotoksin moleküllerinin oluşumunun engellenmesi ya da miktarlarının Türk ve Dünya standartlarının altına indirilmesi amaçlanmıştır. Ayrıca çalışma kapsamında kurutulmuş gıdaların element konsantrasyonları tespit edilmiş ve kuru gıda element konsantrasyonu ile etkin elektron yoğunluğu arasında korelasyon kurulmaya çalışılmıştır.

Üzerinde çalışılan gıdalar, halk nerede ve nasıl kurutuyorsa hasat mevsiminde kendi doğal ortamlarında, tasarlanan kurutma sistemlerinin o şehirlere götürülmesiyle kurutulması sağlanmıştır.

Çalışma kapsamında İncir kurutulması için Aydın'a, kırmızıbiber kurutulması için Şanlıurfa' ya, üzüm kurutulması için Elazığ' a ve fındık kurutulması için Trabzon' a gidilmiştir. Çalışmada kurutmaya başlanmadan önce ilk olarak yaş gıdaların toplam nem içerikleri ve pH değerleri tayin edilmiştir. Yaş gıdaların kurutmada belli bir nem seviyesine gelebilmeleri için ilk olarak bünyesinde bulunan toplam nem içeriklerinin tespit edilmesi gerekmektedir. Ayrıca mikotoksin oluşumuna pırn etkileri laboratuvar denemeleri ile belirlenmeye çalışılmış, bu araştırmalar aflatoksin üzerine yoğunlaşmıştır. Fungusların gelişebilmeleri için daha fazla asit ortamları tercih ettikleri, bununla beraber pH 1.5-8.5 arasında gelişebildikleri bilinmektedir. Aflatoksin üreticileri pH 2.5-6.0 arasında toksin oluşturmaktadırlar [87]. Sungusun gelişme gösterdiği minimum pH değeri 2.2' dir. Bu nedenle çalışmada yaş gıdaların pH değerleri de tespit edilmiştir. Analizi yapılan gıdaların pH değerleri; incir için 4.50, fındık için 4.85, kırmızıbiber için 5.10 ve üzüm için 4.32 olarak tespit edilmiştir. Bu değerler mikotoksin oluşumu için uygun değerler arasında bulunmaktadır. En fazla pH değeri kırmızıbiberde en az pH değeri ise üzümde bulunmuştur.

Yaş gıdaların toplam nem içerikleri; incir için % 60.0±3.0, fındık için % 25.0±2.0, kırmızıbiber için % 90.0±4.0 ve üzüm için % 77.0±1.0 olarak tespit edilmiştir. Yapılan araştırma neticesinde en fazla nem içeriği kırmızıbiberde en az nem içeriği ise fındıkta tespit edilmiştir.

Gıdaların yaş nem ağırlıkları ve pH değerlerinin belirlenmesinin ardından kurutma işlemlerine geçilmiştir. İlk olarak yaş gıdalar etüv içerisinde manyetik alan tekniği ile etüvde manyetik alan altında 60-70 °C de kurutulmuştur. Bu teknikte kurutma için sabit 300 µT manyetik alan kullanılmıştır. Her geçen saat numuneler tartılmış ve hangi gıdanın kaç saatte kurutulduğu ve gıdada kalan yüzde nem miktarları hesaplanmıştır. Etüv içerisinde manyetik alan altında kuruyan gıdalardan fındığın % 25.0±2.0 olan başlangıç nemini 14 saatte % 11.09±0.28' e, incirin % 60.0±3.0' den 21 saatte % 19.22±2.39'e, kırmızıbiberin % 90.0±4.0' den 15 saatte % 8.54±0.83' e ve üzümün % 77.0±1.0'den 30 saatte % 10.00±0.09' e düşürülmüştür. Güneş altında 8-10 günde kurutulan bu gıdalar bu teknikte çok daha kısa sürede, 14-30 saat aralığında ve kapalı ortamda kurutulmuşlardır. Daha sonra gıdalar güneşte manyetik alan sistemiyle kurutulmuşlardır. Bu sistemde yine kurutma sırasında sabit 300 µT manyetik alan

kullanılmıştır. Bu sistemle kurutulan gıdalardan fındığın % 25.0 ± 2.0 olan başlangıç nemini 3 günde % 9.77 ± 0.25 ' e, incirin % 60.0 ± 3.0 ' dan 6 günde % 20.00 ± 0.11 ' e, kırmızıbiberin % 90.0 ± 4.0 ' dan 3 günde % 8.57 ± 0.81 ' e ve üzümün % 77.0 ± 1.0 ' dan 6 günde % 13.11 ± 0.72 ' ye düşürülmüştür. Ardından gıdalar güneşte elektrik alan sistemiyle kurutulmuşlardır. Bu sistemde kurutma sırasında sabit 125 V/m elektrik alan kullanılmıştır. Bu sistemle kurutulan gıdalardan fındığın % 25.0 ± 2.0 olan başlangıç nemini 3 günde % 9.02 ± 0.28 ' e, incirin % 60.0 ± 3.0 ' dan 6,5 günde % 20.00 ± 0.19 ' a, kırmızıbiberin % 90.0 ± 4.0 ' dan 3 günde % 8.75 ± 0.17 ' ye ve üzümün % 77.0 ± 1.0 ' dan 10,5 günde % 14.31 ± 0.46 ' ya düşürülmüştür. En son olarak gıdalar güneşte ses ortamı sistemiyle kurutulmuşlardır. Bu sistemde kurutma sırasında sabit ortalama 95 dB ses şiddeti kullanılmıştır. Bu sistemle kurutulan gıdalardan fındığın % 25.0 ± 2.0 olan başlangıç nemini 3 günde % 9.12 ± 0.63 ' e, incirin % 60.0 ± 3.0 ' dan 5 günde % 20.00 ± 0.22 ' ye, kırmızıbiberin % 90.0 ± 4.0 ' dan 3,5 günde % 10.00 ± 0.36 ' ya ve üzümün % 77.0 ± 1.0 ' dan 7,5 günde % 14.18 ± 0.87 ' ye düşürülmüştür.

Yapılan karşılaştırma sonrasında etüvde manyetik alan sisteminde ilk olarak üzüm en son kırmızıbiber kurumuştur. Güneşte manyetik alan sisteminde ilk olarak fındık ve kırmızıbiber daha sonra üzüm ve incir eş zamanlı olarak kurumuştur. Güneşte elektrik alan sisteminde ilk olarak kırmızıbiber ve fındık daha sonra incir kurumuştur. Güneşte ses ortamında kurutma sisteminde ise ilk olarak fındık en son üzüm kurumuştur.

Yapılan karşılaştırma sonrasında kırmızıbiber en hızlı etüvde manyetik alan sisteminde kurumuştur. Daha sonra güneşte manyetik alan sistemi ve güneşte elektrik alan sistemiyle, en yavaş ise güneşte ses ortamı sistemiyle kurumuştur. Üzümü değerlendirdiğimizde, en hızlı etüvde manyetik alan sistemiyle kurumuştur. Daha sonra güneşte manyetik alan sistemiyle, sonra güneşte ses ortamı sistemiyle, en yavaş ise güneşte elektrik alan sistemiyle kurumuştur. İnciri değerlendirdiğimizde, en hızlı etüvde manyetik alan sistemiyle, daha sonra güneşte ses ortamı sistemiyle, sonra güneşte manyetik alan sistemiyle, en yavaş ise güneşte elektrik alan sistemiyle kurumuştur. Fındığı değerlendirdiğimizde en hızlı etüvde manyetik alan sistemiyle kurumuş, diğer üç teknikle de aynı sürede kurumuştur. Genel değerlendirme yaparsak en hızlı kurutma tekniği etüvde manyetik alan altında kurutma sistemidir.

Bu çalışmada halk gıdalarını ortalama 8-10 günde kuruturken araştırmamız kapsamında geliştirilen kurutma yöntemleri ile bu değer düşürülmüştür. Ayrıca etüvde manyetik alan tekniğine baktığımızda, gıdalar bu teknikle günler yerine saatler süren bir zaman diliminde, kapalı ve sıhhi bir ortamda kurutulmuştur. Elde edilen tüm verilerin istatistiksel analizleri yapılmış ve deneysel bölümde farklılıkların tamamı ortaya konulmuştur.

Çalışma kapsamında kurutma sonrası numuneler hiç bekletilmeden analize gönderilmiştir. Gıdaların mikotoksin analizleri için LC-MS/MS cihazı ve biyoelement analizi için ICP-MS ve EDXRF cihazları kullanılmıştır. Kuru gıdaların içinde bulunan Al, B, Co, Cu, Hg, Se, Cr, Pb, Mn, Ni, Sr ve V elementlerinin konsantrasyonları ICP-MS cihazı ile tayin edilmiştir. Etkin elektron yoğunluğu hesaplamalarında kullanılan gıdaların içeriğinde bulunan P, S, Cl, K, Sr ve Ca elementlerinin konsantrasyonları EDXRF cihazı ile belirlenmiştir.

Çalışmada AFB1, AFB2, AFG1, AFG2, FB1, FB2, T-2, OTA, ZON, STE, DON ve HT-2 gibi birçok mikotoksin tayinleri yapılmıştır. Sistemin tüm parametreleri optimize edilerek optimum şartlar altında sistem analitik performansı tespit edilmiştir. Analitlerin % RSD değerleri 0.01 ile 0.89 arasında, LOQ değerleri 0.006 ile 1.07 arasında, LOD değerleri ise 0.0018 ile 0.321 arasında hesaplanmıştır. Kullanılan metodun doğruluğunun tayini için sertifikalı referans materyaller (T04155QC pistachio and T04190QC Dried Fig, T17118QC maize) kullanılmış ve deneysel olarak bulunan sonuçların sertifika değeri ile uyum içerisinde olduğu tespit edilmiştir.

Çalışmanın ilk basamağında etüv içerisinde manyetik alan altında kurutulan numuneler incelenmiştir. Bu teknikle kurutulan numunelerde hiçbir şekilde mikotoksin türüne rastlanmamıştır. Gıdalar 60-70 °C sıcaklık aralığında, kapalı ve sıhhi ortamda kurutulduğu için mikotoksin oluşumu için gerekli ortamın oluşması engellenmiştir.

Benzer sonuçlar güneş altında manyetik alanda kurutulan numunelerde de tespit edilmiştir. Kurutulan numunelerde hiçbir şekilde mikotoksine rastlanmamıştır. Buradan manyetik alan altında kurutmanın mikotoksin oluşumunu engellediği ya da cihazın tayin sınırlarının altında değere düşürüldüğü açıkça görülmektedir. Gıdalar güneş altında da kurutulsa, etüvde de kurutulsa manyetik alan altında kurutulduklarında herhangi bir mikotoksin oluşumu söz konusu olmamıştır.

Güneşte elektrik alan sistemiyle kurutulan numuneler de optimum şartlar altında analiz edilmiş ve kurutulan numunelerden incirde 0.36 ± 0.01 ppb değerinde aflatoxin G2 (AFG2) ye rastlanmıştır. Bu değer Türk ve Dünya standartları için kabul edilebilir bir değerdir. İncir dışında diğer numunelerde ise herhangi bir mikotoksine rastlanmamış ya da cihazın tayin sınırlarının altında değere düşürülmüştür.

Daha sonra güneşte ses ortamında kurutulan numuneler analiz edilmiştir. Bu teknikle kurutulan numunelerden görüleceği üzere, incirde 8.72 ± 0.34 ppb değerinde Fumonisin B1(FB1) e rastlanmıştır. Fumonisin toksite çalışmalarında kabul edilebilir günlük alım 500 ng/kg insan vücut ağırlığıdır [86]. Ses ortamında, güneşte kurutulan numunelerde de zararlı düzeyde bir mikotoksine rastlanmamıştır.

Bu çalışmanın son basamağında halk tarafından klasik teknikler ile kurutulan numuneler analiz edilmiştir. Halk tarafından kurutulan incirde 168.89 ± 6.59 ppb fumonisin B1 ve 156.05 ± 0.50 ppb fumonisin B2 olduğu belirlenmişti. Kırmızıbiberde FB1, AFG2, FB2, T-2, ZON, STE, DON ve HT-2 mikotoksinlerine rastlanmamıştır. Ancak içeriğinde 0.48 ± 0.01 ppb AFG1, 0.15 ± 0.01 ppb AFB2, 0.95 ± 0.01 ppb AFB1 ve 0.26 ± 0.01 ppb OTA mikotoksinlerinin olduğu tespit edilmiştir. Bu sonuçlar halk tarafından kurutulan kırmızıbiberde birçok mikotoksin türünün oluştuğunu ispatlamaktadır. Halkın kuruttuğu üzüm ve fındık örneklerine bakıldığında herhangi bir mikotoksin çeşidine rastlanmamıştır. Kurutma yöntemleri ve mikotoksin değerleri arasında anlamlı bir ilişki varlığı yapılan istatistiksel testlerle de ortaya konulmuştur.

Görüldüğü üzere geliştirilen dört farklı kurutma tekniği ile hem mikotoksin oluşumu engellenmiş ya da miktarları Türk ve Dünya standartlarının altına indirilmiş hem de sağlıklı şartlarda hızlı bir kurutmanın elde edilmiştir. Özellikle etüvde manyetik alanda kurutulan numunelerde hem mikotoksin oluşumu engellenmiş ya da miktarları cihazın tayin sınırlarının altına indirilmiş hem de sıhhi şartlarda hızlı ve etkili bir kurutuma gerçekleştirilmiştir.

Tasarlanan tekniklerle kurutulan gıdaların ve halkın kuruttuğu gıdaların element içerikleri tez kapsamında tespit edilmiştir. Çalışmalarda mikrodalga sisteminde optimizasyon çalışması sonrası elde edilen uygun asit karışımı ve sıcaklık programı kullanılarak numuneler çözünürleştirilmiş ve ICP-MS sisteminde analiz edilmişlerdir. Yöntemin doğruluğunu tespit etmek amacı ile NIST-SRM 1515-Apple Leaves sertifikalı

referans madde optimum şartlar altında analiz edilmiş ve bulunan sonuçların sertifikalı değerlere çok yakın olduğu tespit edilmiştir.

Elde edilen sonuçlar göz önünde bulundurulduğunda en yüksek alüminyum değerleri $71.08 \pm 1.70 \mu\text{g/g}$ ile kırmızıbiberde, en düşük alüminyum değerleri ise $4.42 \pm 0.04 \mu\text{g/g}$ ile üzümde elde edilmiştir. Buradan kırmızıbiberin alüminyum açısından zengin bir besin olduğu çıkarılmaktadır. Alüminyum değerleri insan vücudu için gerekli element olarak kabul edilememektedir. İnsanlar fazla miktarda alüminyuma maruz kaldıklarında ensefalopati/diyaliz demans, Alzheimer hastalığı ve Parkinson hastalığı gibi hastalıklara yakalanmaktadırlar [148]. Bir yetişkin için izin verilen alüminyum değeri 60 mg/gün 'dür [149]. Bu nedenlerden ötürü tüketilen gıdaların alüminyum içeriklerinin tespiti önemlidir.

Bor konsantrasyonları incelendiğinde, en yüksek değere $30.35 \pm 0.30 \mu\text{g/g}$ ile üzümde, en düşük değere ise $9.88 \pm 0.36 \mu\text{g/g}$ ile incirde rastlanmaktadır. Bor, insan vücudunda fonksiyonu tam olarak bilinmemektedir. Günlük alım miktarı 1 mg/gün olmalıdır [45], [46]. Günlük alım değerine göre ölçtüğümüz bor değeri çok küçük bir değerdir. Bu nedenlerden ötürü tüketilen gıdaların ne kadar bor içerdiği tespit edilmeli ve ona göre gerekli diyetler uygulanmalıdır.

Bakır konsantrasyonlarına bakıldığında, en yüksek bakır içeriğine $15.90 \pm 0.29 \mu\text{g/g}$ ile fındığın, en düşük bakır değerine $1.56 \pm 0.02 \mu\text{g/g}$ ile incirin sahip olduğu tespit edilmiştir. Bakır insan vücudunda oksitleyici enzimler için gerekli ve hemosiyaninde bulunan bir elementtir [39]. Yetişkinlerin, günde 2.0 mg/gün bakıra ihtiyaç duyduğu tahmin edilmektedir [32]. Çalışmadan, fındığın bakır bakımından zengin bir besin olduğunu görülmüştür. Pakistan' da yapılan bir çalışmada, kuru gıdaların bakır içeriklerinin $3.90\text{--}25.0 \mu\text{g/g}$ aralığında [150], Mısır'da yapılan bir çalışmada kuru gıdaların bakır içeriklerinin $1.22\text{--}18.3 \text{ mg/kg}$ aralığında olduğu ortaya konulmuştur [151]. Çalışmamız kapsamında elde edilen sonuçlar literatür bilgileri ile uyum içerisindedir.

Kurşun içerikleri göz önünde bulundurulduğunda kırmızıbiberin $0.09 \pm 0.01 \mu\text{g/g}$ kurşun ihtiva ettiği diğer gıdaların ise kurşun konsantrasyonlarının tayin limitinin altında olduğu tespit edilmiştir. İnsan vücuduna fazla miktarda kurşun alımı yüksek tansiyon, börek hastalıkları, zekâ geriliği gibi birçok hastalığa neden olmaktadır [40]. Daha önce

yapılan çalışmalarda yüksek kurşun içeriğine sahip topraklarda yetişen bitkilerde de aşırı yüksek kurşun değerlerine rastlanmıştır [43]. Kurşunla ilgili ilk toksik etki yemdeki ortalama 50 mg/kg Pb kuru madde günlük Pb dozu nedeniyle meralarda otlayan hayvanlarda görülmektedir. Bu dozun 250 mg/kg Pb kuru maddenin üzerine çıkması halinde 2-4 akut zehirlenme, 450 mg/kg Pb kuru maddenin üzerine çıkması halinde de ölümlerle sonuçlanabilmektedir [45]. WHO yaptığı çalışmada haftalık kurşun alımının en fazla 0.025 mg/kg olması gerektiğini raporlamıştır [152]. Yapılan bir çalışmada kurutulmuş gıdalarda kurşun aralığının 0.40–2.14 ppb aralığında olması gerektiği raporlanmıştır [148]. Çalışmamız kapsamında numunelerin çoğunda kurşun elementine rastlanmaması sağlık açısından önemli bir sonuçtur.

Mangan konsantrasyonları fındıkta $95.27 \pm 1.33 \mu\text{g/g}$ ile en yüksek değerde, incirde ise 2.18 ± 0.01 ppb ile en düşük değerde olduğu görülmektedir. Mangan başta gelişmiş canlılar olmak üzere, pek çok canlı organizma için gerekli olan iz elementlerden biridir [140]. Türk standartlarına göre manganın herhangi bir kanserojen etkisi hakkında bilgi bulunmamaktadır, ancak yine de günlük alınması gereken miktar 11 mg olarak belirlenmiştir [148]. WHO ise yaptığı bir araştırmada yetişkin bir insanın her gün yaklaşık 2-9 mg aralığında mangan alması gerektiğini raporlamıştır [149]. Bu tez çalışmamızda tespit edilen sonuçlar ile özellikle fındığın mangan açısından zengin bir gıda olduğu belirlenmiştir.

Cıva konsantrasyonlarına bakıldığında, cıva değerlerinin çalışılan gıdalarda tayin limitlerinin altında olduğu tespit edilmiştir. Cıva günümüzde kullanımı yasaklanan elementler arasındadır [35]. Cıvanın organik ve inorganik bileşiklerine göre, beyin ve böbreklere ağır tahribatlar vermesi, vücutta konsantrasyonunun artması ile kalp krizi, tansiyon, tene yaralar ve gözlerin zarar görmesine sebep olması mümkündür [35].

Nikel sonuçları incelendiğinde, kırmızıbiberin $4.69 \pm 0.09 \mu\text{g/g}$ ile en fazla, üzümün ise $0.32 \pm 0.01 \mu\text{g/g}$ ile en düşük nikel konsantrasyonuna sahip olduğunu görülmüştür. Nikel bazı hayvanlar için mutlak gerekli bir iz element olarak görülmektedir. Bitkiler ve mikroorganizmalar içinde düşük konsantrasyonunun olumlu etkisinin olduğu kabul edilmektedir. Gıdalar aracılığıyla kişi başına günlük nikel alımı 0.3-0.5 mg dolayındadır. Besin çözeltisi denemelerinden elde edilen sonuçlara göre bitki örneklerinde 11-30 mg/kg Ni (kuru madde) bulunması toksik etki göstermektedir [138]. Yapılan bir

çalışmada nikelin insan sağlığı için zararlı bir element olduğu, özellikle akciğerlerde tahribata yol açtığı, solunum yetmezliği ve kalp hastalıklarına neden olduğu ve kuru gıdalarda 0.6-9.4 µg/g konsantrasyonlarda bulunması gerektiği rapor edilmiştir [142]. Tez kapsamında bulunan değerler literatür bilgileri ile uyum içerisindedir.

İnsan sağlığı açısından son derece önemli bir element olan selenyum konsantrasyonun analiz edilen kurutulmuş gıda örneklerinde kırmızıbiberin yapısında 0.51 ± 0.01 µg/g ile en yüksek olduğu belirlenmiştir. Selenyum çocuklarda büyüme hızını etkilemekte ve bu elementin eksikliğinde kas yapısında zayıflık, kas ve damarların esneme kabiliyetinin azalması ortaya çıkabilmektedir. Selenyum protein ve DNA sentezine katkıda bulunmaktadır. Bazı hastalardaki kardiyomyopati denen kalp kası hastalığı ve kas fonksiyon bozukluğu selenyum eksikliğine bağlıdır [130], [131]. Bitkilerin selenyum içerikleri genel olarak 0.01-1 mg/kg kuru madde arasında bulunmaktadır [132].

Kuru gıdalardan incirin 15.09 ± 0.29 µg/g ile en fazla üzümün ise 3.32 ± 0.07 µg/g ile en az stronsiyum içerdiğini tespit edilmiştir. İnsanlar, hava ve toz soluyarak, gıda ve içecek tüketerek ya da stronsiyum içeren toprakla temas ederek düşük miktarlarda stronsiyuma maruz kalabilmektedirler. İnsanlar çoğunlukla stronsiyumu yeme ve içme yoluyla almaktadırlar [31], [32]. Literatürde kurutulmuş gıdaların stronsiyum içeriklerinin tespitlerine yönelik oldukça sınırlı sayıda çalışma bulunmaktadır. Tez kapsamında yapılan bu çalışma literatürde var olan eksikliği ortadan kaldırmaya destek olmaktadır.

Kurutulmuş örneklerde vanadyum kırmızıbiberde 0.18 ± 0.01 µg/g ile en yüksek, fındığın ise tespit edilebilir değerin altında kalarak en düşük konsantrasyona sahip olduğunu görülmüştür. Üzerinde uzun yıllardan beri birçok in-vitro ve in-vivo çalışmalar yapılmasına rağmen genel olarak henüz temel element olarak kabul edilmemektedir. Ancak son yıllarda mikroorganizma ve bitkilerde bulunan bazı enzimlerin işlev görmesi için vanadyum gerekliliğinin saptanması ile daha yüksek canlı türlerinde vanadyumun temel olabileceği düşünülmektedir [36]. Eksikliği ve gereken günlük miktarı henüz saptanmamıştır. Günlük oral alımının normal diyet ile 6-20 mg olduğu tespit edilmiştir. Toksitesi ise hayvan deneylerinden elde edilen sonuçlara göre büyüme geriliği, az yemek alımı ve ölüm şeklinde rapor edilmiştir. İnsanlarda ise vanadyumun manik-depresif hastalığın etyolojik faktörlerinden biri olduğu düşünülmektedir [36]. Yine

vanadyum ile ilgili kuru gıdalarda olması geren ya da olan konsantrasyonlarıyla ilgili olarak daha önce rapor edilmiş herhangi bir bilgi literatürde bulunmamaktadır.

Kuru gıdalardan elde edilen kobalt konsantrasyonlarını incelediğinde yine kırmızıbiberin $0.35 \pm 0.01 \mu\text{g/g}$ ile en fazla kobalt içeriğine sahip olduğu, fındığın ise tespit edilebilir değerin altında kalarak en düşük konsantrasyona sahip olduğunu görülmüştür. Kobaltın zorunlu besin maddesi olarak yüksek bitkilerde spesifik bir fonksiyonu olup olmadığı şimdiye kadar literatürde rapor edilmemiştir. Türk Gıda Kodeksine göre gıdalarda kobalt konsantrasyonu yaklaşık olarak 0.2 mg/kg olmalıdır [141]. Yapılan çalışmada bulunan değerlerin, rapor edilen değer ile uyum içinde olduğu görülmektedir.

Tayini yapılan diğer elementlerin çoğunda olduğu gibi kromun kırmızıbiberin yapısında $0.32 \pm 0.01 \mu\text{g/g}$ değeri ile en yüksek konsantrasyonda olduğu belirlenmiştir. Diğer gıdalar için ise krom değeri tespit edilebilir değerin altında kalmıştır. Kandaki şekerin hücrelere aktarılmasını sağlayan Cr elementi, insan vücudu için önemli elementlerdendir [38].

Dört farklı kurutma yöntemi ile kurutulan örneklerde elektron yoğunluğunun tespit edilmesine yönelik P, S, Cl, K, Ca ve Sr elementlerinin konsantrasyonları EDXRF cihazı ile optimum şartlar altında tayin edilmiştir. Yöntemin doğruluğu standart referans madde ile tayin edilmiş ve sonuçların sertifika değerleri ile uyum içerisinde olduğu belirlenmiştir. Element konsantrasyonları incelendiğinde;

Fosfor elementi en fazla $146.00 \pm 0.02 \mu\text{g/g}$ ile fındıkta en az $38.00 \pm 0.01 \mu\text{g/g}$ ile kırmızıbiberde, kükürt elementi en fazla $141.00 \pm 0.01 \mu\text{g/g}$ ile fındıkta en az $30.00 \pm 0.01 \mu\text{g/g}$ ile incirde, klor elementi en fazla $3220.0 \pm 127.9 \mu\text{g/g}$ ile kırmızıbiberde en az $18.0 \pm 0.7 \mu\text{g/g}$ fındıkta, potasyum elementi en fazla $14115.0 \pm 2.8 \mu\text{g/g}$ ile kırmızıbiberde en az $8374.0 \pm 1.7 \mu\text{g/g}$ ile fındıkta, kalsiyum elementi en fazla $26858.0 \pm 4.0 \mu\text{g/g}$ ile incirde en az $4253.0 \pm 0.6 \mu\text{g/g}$ ile incirde ve Sr elementi en fazla $390.0 \pm 31.2 \mu\text{g/g}$ ile incirde en az $57.0 \pm 4.6 \mu\text{g/g}$ ile kırmızıbiberde tespit edilmiştir. Yapılan araştırmalar sonucunda gıdalarda en fazla miktarda potasyum ve kalsiyum olduğu tespit edilmiştir. İncirin yüksek oranda kalsiyum, kırmızıbiberin ise yüksek oranda potasyum kaynağı olduğu görülmüştür.

Bu tez çalışmasında ilk defa kuru gıda element konsantrasyonu ve etkin elektron yoğunluğu arasında bir ilişki kurulmuştur. Etkin elektron yoğunluğu hesaplamalarımızda İçelli vd.,'nin geliştirmiş olduğu ZXCOM programını kullanılmıştır [144]. Elde edilen sonuçlar doğrultusunda en fazla etkin elektron yoğunluğu değeri incirde en az değer ise kırmızıbiberde bulunmuştur. Bu çalışmada diğer elementlere göre içerikleri çok daha fazla olduğundan gıdaların özellikle Ca ve K element konsantrasyonları ile etkin elektron yoğunluğu arasında bir korelasyon kurulmuştur. Yapılan karşılaştırmalar sonrasında gıdaların Ca ve K element konsantrasyonları ile etkin elektron yoğunluğu arasında doğrusal olmayan bir ilişki olduğu görülmüştür. Bu çalışma literatürde ilk olma özelliği taşımaktadır.

Halkın kuruttuğu gıdaların da nem değerleri ve kaç günde kuruttukları da belirlenerek tasarlanan kurutma teknikleriyle kurutulan gıdaların nem değerlerindeki değişim karşılaştırılabilir. Ayrıca bu tez çalışmasında sabit elektrik alan, sabit manyetik alan ve sabit ses şiddeti kullanılmıştır. Doktora sonrası değişken elektrik alan, manyetik alan ve ses şiddetinin mikotoksinler üzerine etkileri ile ilgili ayrı bir çalışma yapılabilir. Çalışmada Türkiye'de en fazla tüketilmesi ve ihraç edilmesi amacıyla kırmızıbiber, fındık, üzüm ve incir kullanılmıştır. Bu ürünlerin tek bir cinsi üzerine çalışılmıştır. İlerleyen çalışmalarda bu gıdaların kendi aralarında çeşitleriyle ilgili ya da farklı gıdalar ile ilgili yine çalışmalar yapılabilir. Çalışmada sadece bu dört kuru gıdanın element tayinleri yapılarak bunların element konsantrasyonu yapılmıştır. Bu çalışma başlangıç kabul edilerek istenilirse tüketilen tüm gıdaların element konsantrasyonları tayin edilebilir ve element konsantrasyonları, gıdalar ve etkin elektron yoğunluğu arasındaki korelasyon araştırılabilir.

KAYNAKLAR

- [1] Roth, J.P., (1966). "Diagnosis of Automata Failures: A Calculus and a Method", IBM Journal of Research and Development, 10:278-291.
- [2] Millî Eğitim Bakanlığı (2011), Gıda Teknolojisi, "Meyveleri Kurutma (541GI0138)", Mesleki Eğitim ve Öğretim Sisteminin Güçlendirilmesi Projesi, Ankara.
- [3] Millî Eğitim Bakanlığı (2008), Gıda Teknolojisi, "Meyveleri Kurutma (541GI0138)", Mesleki Eğitim ve Öğretim Sisteminin Güçlendirilmesi Projesi, Ankara.
- [4] Yentür, G. ve Er, B., (2011), "Gıdalarda aflatoksin varlığının değerlendirilmesi", Türk Hijyen ve Deneysel Biyoloji Dergisi, 69(1): 41-52
- [5] Karaca, H., (2005), " Kuru incirlerin Aflatoksin, patulin, ergosterol içeriği ve farklı koşullarda Aflatoksinlerin parçalanma düzeyleri", Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Denizli.
- [6] Demir, S.T., Özar, A.I., Gülseri, O., Çoksöyler, N., Aksoy, U. ve Düzbastılar, M., (1990), "Ege bölgesinde incirlerde görülen Aflatoksin ve okratoksin oluşumu ile önlenmesi üzerinde araştırmalar", Tanım ve Köyişleri Bakanlığı Projesi, Proje No: KKGA-B-03-F-052, 1989-1990 Proje (A) II.yıl rapor.
- [7] Gnonlonfin, G.J.B., Adjovi, C.S.Y., Katerere, D.R., Shephard, G.S., Sanni, A. ve Brimer, L. (2011), "Mycoflora and absence of aflatoxin contamination of commercialized cassava chips in Benin, West Africa", Food control, 23:33-337.
- [8] Gnonlonfin, G.J.B., Hell, K., Fandohan, P. ve Siame, A.B., (2007), "Mycoflora and natural occurrence of aflatoxins and fumonisin B1 in cassava and yam chips from Benin, West Africa" 122:140–147.
- [9] Hell, K., Gnonlonfin, B.G.J., Kodjogbe, G., Lamboni, Y. ve Abdourhamane, I.K., (2009), "Mycoflora and occurrence of aflatoxin in dried vegetables in Benin, Mali and Togo, West Africa" 135:99-104.
- [10] Konca, R. ve Gülseri, O., (1990) "Ultraviyole Lambanın Aflatoksinli İncirlerin Ayrılmasındaki Fonksiyonunun Belirlenmesi Üzerine Araştırmalar", International Dried Figs and Aflatoxin Symposium, Çeşme/İzmir, Turkey.

- [11] Donner, M., Atehnkeng, J., Sikora, R.A., Bandyopadhyay, R. ve Cotty, P.J., (2009), "Distribution of *Aspergillus section Flavi* in soils of maize fields in three agroecological zones of Nigeria", *Soil Biology and Biochemistry*, 41:37–44.
- [12] Bankole, S.A. ve Mabekoje, O.O., (2003), "Occurrence of aflatoxins and fumonisins in preharvest maize from south-western Nigeria", *Food Additives and Contaminants*, 21:251–255.
- [13] Onat, A., (2002), Kırmızıbiberin havalı güneş kolektörü sistemi ile kurutulması, Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora tezi, İstanbul.
- [14] Aktaş, M., Ceylan, İ., Doğan, H. ve Aktekeli, Z., (2010), "Güneş enerjisi destekli, ısı pompalı kırmızıbiber kurutucusunun tasarımı, imalatı ve performans deneyleri", *Isı Bilimi ve Tekniği*, 30(1):111-120.
- [15] Isaeva, J., (2007), Kayısı Kurutmasının Deneysel ve Teorik Olarak Araştırılması, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, İstanbul.
- [16] Sarsavadia, P.N. ve Sawhney, R.L., (1999), "Drying behaviour of brined onion slices", *Journal of Food Engineering*, 40:219-226
- [17] Sabarez, H.T. ve Price, E., (1999), "A diffusion model for prune dehydration", *Journal of Food Engineering*, 42:167-172
- [18] Sahin, A.Z. ve Dinçer, I., (2002) , "Graphical determination of drying process and moisture transfer parameters for solids drying", *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 45:3267-3273
- [19] Atlan, A. ve Maskan, M., (2005) , "Microwave assisted drying of short-cut (ditalini) macaroni: Drying characteristics and starch properties", *Food Research International*, 38:787-796.
- [20] Karim, A. ve Hawlader, M.N.A., (2005) , "Drying characteristics of banana: theoretical modelling and experimental validation", *Journal of Food Engineering*, 70:35-45
- [21] Fojt, L., Klapetek, P., Strasak, L. ve Vetterl, V., (2009), " 50 Hz magnetic field effect on the morphology of bacteria", *Micron*, 40:918–922.
- [22] Fojt, L., Strasak, L., Vetterl, V. ve Smarda, J., (2004), " Comparison of the low-frequency magnetic field effects on bacteria *Escherichia coli*, *Leclercia adecarboxylata* and *Staphylococcus aureus*", *Bioelectrochemistry*, 63:337– 341.
- [23] Alkhazan, M.M.K. ve Saddiq, A.A.N., (2010), " The effect of magnetic field on the physical, chemical and microbiological properties of the lake water in Saudi Arabia", *Journal of Evolutionary Biology Research*, 2:7-14.
- [24] Kohno, M., Yamazaki, M., Kimura, I. ve Wada, M., (2000), " Effect of static magnetic fields on bacteria: *Streptococcus mutans*, *Staphylococcus aureus*, and *Escherichia coli*" , 7:143–148.
- [25] Seyhan, N. ve Güler, G., (2006), "Review of in vivo static and elf electric fields studies performed at gazi biophysics department", *Electromagnetic Biology and Medicine*; 25(4): 307-323.

- [26] Arda, M., (2000), Temel Mikrobiyoloji, 09. Bölüm, Medisan Yayınevi, Medisan Yayın Serisi no 46, Medisan Yayınevi, Ankara.
- [27] Mulet, A., Ca'rcel, J.A., Sanjua'n, N. ve Bon, J., (2003), " New Food Drying Technologies – Use of Ultrasound", Arama Sonuçları Food Science and Technology International, 3:0215–8.
- [28] Senesi, G.S., Baldassarre, G., Senesi, N. ve Radina, B., (1999), "Trace Element Inputs into Soils by anthropogenic Activities and implications for human health", Chemosphere, 39:343–37.
- [29] Obbard, J.B., (2001), " Ecotoxicological assessment of heavy metals in sewagesludge amended soils" 16:1405–1411.
- [30] Deveci, T., (2012), "Gaziantep'te atık sulardan etkilenen toprak ve bitkilerde eser element (Cu, Co, Mn Ve Zn) ve Fe konsantrasyonlarının ICP-MS ile tayini", Kilis 7 Aralık Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Kilis.
- [31] Yu, L., Yan-bin, W., Xin, G., Yi-bing, S. ve Gang, W., (2006), "Risk assessment of heavy metals in soils and vegetables around non-ferrous metals mining and smelting sites, Baiyin, China", Journal of Environmental Sciences, 18:1124-1134.
- [32] Güler, Ç., ve Çobanoğlu, Z., (1994), "Su Kirliliği", Çevre Sağlığı Temel Kaynak Dizisi No. 12, TC Sağlık Bakanlığı Sağlık Projesi Genel Koordinatörlüğü, TC Sağlık Bakanlığı Temel Sağlık Hizmetleri Genel Müdürlüğü, ISBN 975-7572-60-8, Ankara.
- [33] Şanlı, Y., (2002), Veteriner Klinik Toksikoloji, Genişletilmiş 2. Baskı, Medipres, Güngör Matbaacılık, Ankara.
- [34] WHO-World Health Organization, (2004b), "Manganese in drinking water", Background Document for Development of WHO Guidelines for Drinking-Water Quality, World Health Organization, Geneva.
- [35] Aksel, Y., (2014), Kars Kağızman bölgesinde çıkarılan kaya tuzu örneklerindeki bazı eser metallerin ICP-MS ile analizi, Kafkas Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, Kars.
- [36] Yıldız, N., (2004), Toprak ve Bitki Ekosistemindeki Ağır Metaller, ZT-531. Yüksek Lisans Ders Notları. Erzurum.
- [37] Karakurt, A., (2009), "Vanadyumun Katalizlediği (İndiKatör-Redoks) Tepkimelerine Dayalı Eser Deriimde Vanadyumun Kinetik-Spektrofotometrik Yöntemle Belirlenmesi", Cumhuriyet Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, Sivas.
- [38] Güler, Ç. ve Çobanoğlu, Z., Kimyasallar ve Çevre, (1997), TC Sağlık Bakanlığı Çevre Sağlığı Temel Kaynak Dizisi No:50, ISBN: 975 - 8088-12-6, Ankara.
- [39] Dağ, B., (2010), "Van yöresindeki bazı kaynak ve maden sularındaki ağır metal düzeylerinin aktif karbonun zenginleştirme yöntemi kullanılarak AAS ve ICP-MS ile tayini ve flüorür seviyesinin araştırılması", Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Doktora Tezi, Van.
- [40] World Health Organization (WHO), (1996), "Trace Elements in Human Nutrition and Health", Macmillan/Ceuterick, ISBN: 92 4 156173 4, Belgium.

- [41] Strain, J.J. ve Cashman, K.D., (2009), "Minerals and Trace Elements: In: Introduction to Human Nutrition (Eds: Gibney, M.J., Lanham-New, S.A., Cassidy, A., Vorster, H.H.)", Wiley-Blackwell, ISBN: 978-1-4051-6807-6, Second Edition, Singapore.
- [42] Arthur, J.R., (1992), "Selenium Metabolism and Function", Proceedings Of The Nutrition Society, 17, 91-98.
- [43] Özbek, H., Kaya, Z., Gök, M. ve Kaptan, H., (1995). Toprak Bilimi. Çukurova Üniversitesi Ziraat Fakültesi, Genel Yayın No: 73 Ders Kitapları Yayın No:16, Adana.
- [44] Boşgelmez, A., Boşgelmez, İ.İ., Paslı, N., Savaşçı, S. ve Kaynaş, S., (2000), "Ekoloji I" ISVAK Yayınları, No: 6, Ankara, 38-404.
- [45] Burtis, C.A., Ashwood, E.R. ve Bruns, D.E., (2006), "Tietz textbook of clinical chemistry and molecular diagnostics 4nd. Edition Elsevier Saunders Printed in the United States of America", 425- 446:1118-1141.
- [46] Insel, P., Turner, R.E. ve Ross, D., (2006), "Discovering nutrition. American Dietetic Association 2 nd. Edition United Status of America",15-416.
- [47] Ünalı, M., ve Yöntem, M., (2011), "Biyokimya", Aybil Dijital Baskı Sistemleri ve Matbaa, 86-105, Konya.
- [48] Dalyan, N., (2007), ICP-AES Cihazı ile bebek mamalarının eser element analizi, Mustafa Kemal Üniversitesi, Fen bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Hatay.
- [49] Tunç, M., (2006), Biyolojik sıvılarda bazı eser elementlerin tayini ve metot geliştirme, Fen bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul 2006.
- [50] Budwig, J. Wellness cancer guide; Budwig center: Malaga, 2012.
- [51] Nuroğlu, E., Bursalıoğlu, E. O., Karabul, Y., Bakırdere, S. ve İçelli, O., (2016), "Study Of The Electron Densities Of Some Food Products Dried Using The New Method", Drying Technology, 34(12), 1445-1454.
- [52] Antoniassi, M., Conceição, A.L.C., Poletti, M.E., (2012), "Study of electron densities of normal and neoplastic human breast tissues by Compton scattering using synchrotron radiation", Applied Radiation and Isotope, 70:1351-4.
- [53] NG, K.H., PhD, BRADLEY, D.A. ve LOOI, L.M., (1997), " Elevated trace element concentrations in malignant breast tissues", The British Journal of Radiology, 70 : 375-382
- [54] Garg, A.N.,Weginwar, R.G. ve Sagdeo V., (1990), "Minor and trace elemental contents of cancerous breast tissue measured by instrumental and radiochemical neutron activation analysis", Biological Trace Element Research, 26-27:485-96.
- [55] FAO, (2006), FAOSTAT Agricultural Database Web Page
- [56] Tunail, N., (2000), " Mikrobiyel Enfeksiyonlar ve İntoksikasyonlar", Gıda Mikrobiyolojisi ve Uygulamaları. Ank. Üniv. Ziraat Fakültesi Gıda Mühendisliği Bölümü Yayını, Genişletilmiş 2. Baskı. Sim Matbaası, Ankara, 522 s.

- [57] Karaca, H., (2005), Kuru incirlerin Aflatoksin, patulin, ergosterol içeriği ve farklı koşullarda Aflatoksinlerin parçalanma düzeyleri, Pamukkale Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Denizli.
- [58] Erzurum, K., (2001), "Fumonisinlerin insan sağlığı açısından önemi ve detoksifikasyonları", Gıda, 26:41-46.
- [59] Sabuncuoğlu, S. A., Baydar, T., Giray, B. ve Şahin, G., (2008), "Mikotoksinler: Toksik Etkileri, Degredasyonları, Oluşumlarının Önlenmesi ve Zararlı Etkilerinin Azaltılması", Hacettepe Üniversitesi, Eczacılık Fakültesi Dergisi, 28:63-92.
- [60] Dağlıoğlu, O. ve Gümüş, T., (1996), "Tahıllarda Mikotoksin Problemi", Un Mamulleri Dergisi Yayınları, 3:15 –26.
- [61] Paripatananont, T., (2002), Snakehead and Pangasius catfis, Nutrient Requirements and Feeding of Finfish for Aquaculture, 396-401, Wallingford, UK.
- [62] Çömezoglu, M., (2001), "Isparta İli ve çevresinde tüketime arz edilen bazı gıda yem ve hammaddelerinden aflatoksin B-1 ve okratoksin A içeriklerinin saptanması", Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Isparta.
- [63] Yıkılmaz, F., (2007), Tekirdağ ilinde satışa sunulan kuru incirlerde Aflatoksin varlığı, Namık Kemal Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Tekirdağ.
- [64] Betina, V., (1984), "Mycotoxins, Production Isolation, Separation and Purification", Developments in Food Science 8. Elsevier, Amsterdam.
- [65] Halver, J., (1972), "Fish Nutrition", Academic Press Inc., New York, 41 – 44.
- [66] Özkaya, Ş. ve Temiz, A., (2003), "Aflatoksinler : Kimyasal Yapıları, Toksisiteleri ve Detoksifikasyonları", Mikrobiyoloji Dergisi, 1:1-21.
- [67] IARC, (1993), "International Agency for Research on Cancer. Some naturally occurring substances: food items and constituents, heterocyclic aromatic amines and mycotoxins. In IARC Monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans", Lyon, France: International Agency for Research on Cancer, 56:489–521.
- [68] Demir, C., (1996), "Değişik Rutubet ve Sıcaklıklarda Depolanan Fındıkta Aflatoksin Oluşumunun Araştırılması", Tekirdağ Ziraat Fakültesi Gıda Mühendisliği Bölümü, Yüksek Lisans Tezi, Tekirdağ.
- [69] Aksoy, U., (1990), Ege Üniversitesi, Tarımsal Uygulama ve Araştırma Merkezi, Aflatoksin Yayın Bülteni, İzmir.
- [70] Karaman S. ve Acar B., (2006), "Uluslararası Gıda Ürünleri Ticareti ve Aflatoksin Yasal Düzenlemeleri", Doğu Üniversitesi Dergisi, 7:190-197.
- [71] Galipoğlu, H., (2006), Bazı baharat ve kuruyemişlerin Aflatoksin içeriğinin belirlenmesi üzerine bir araştırma, Trakya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Tekirdağ.

- [72] Özpala, A., (2006), Aydın yöresi kuru incirlerinde Aflatoksin tayini ve yöntemlerin karşılaştırılması, Adnan Menderes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Aydın.
- [73] Yıldırım, Y., (1992), "Et Endüstrisi", Yıldırım Basımevi, Ankara, 229-234.
- [74] Koşar, H., (1999), "Aflatoksin", Süleyman Demirel Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Gıda Mühendisliği Bölümü, GBT –414 Bitirme Projesi (303), Isparta.
- [75] Hayes, P.R., (1992), "Food Microbiology and Hygiene, Department of Microbiology", University of Leeds, UK 76-80.
- [76] Özçakmak, S. ve Dervişoğlu, M. (2007), "Fındıkta Aflatoksin Oluşumuna Etkili Faktörler, Avrupa Birliği'nin Limit Değerlerle İlgili Düzenlemeleri ve Türk Fındığının İhracatına Etkileri", Gıda Dergisi, 32: 33- 40.
- [77] Demir, C., Şimşek, O. ve Hamzaçebi, H., (2002), "Fındıkta Küf Florası ve Aflatoksin Oluşumunun Araştırılması", Gıda, 27(4), 291-295.
- [78] Şen, L. ve Sebahattin, N., (2010), "Fındık ve Antep fıstığının mikotoksin problemi", Electronic Journal of Food Technologies, 5:49-56.
- [79] Karaaslan, S., (2008), "Sebze ve Endüstri Bitkilerinin Mikrodalgayla Kurutulması Üzerine Çalışmalar", Ç.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Tarım Makinaları Anabilim Dalı, Doktora Tezi, Adana.
- [80] Yelmen, B., (2010), "Polietilen Yüksek Tünel Sera Tipi Kurutucuda Baharatlık Kırmızıbiberin Kurutulması" Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Tarım Makinaları Anabilim Dalı, Doktora Tezi, Adana.
- [81] Akbay, C., Boz, İ. ve Candemir, S., (2005), "Kahramanmaraş ve Gaziantep illerinde Kırmızıbiber Üreten Tarım İşletmelerinin Yapısı ve Sorunları", GAP IV. Tarım Kongresi, 21– 23 Eylül 2005, Şanlıurfa : 438–443.
- [82] Duman, A.D., Öztekin, E.T. ve Işıkber, A.A., (2007), "Kırmızı Pul Biberin Ozonlanmış Su ile Sterilize Edilmesi ve Mikrodalga Enerjisi ile Kurutulması", Tarımsal Mekanizasyon 24. Ulusal Kongresi, 05-07 Eylül 2007, Kahramanmaraş. Bildiriler: 394-401.
- [83] Öztekin, S., Soysal, Y., Işıkber, A.A., Duman, A.D. ve Dayısoylu S., (2006), "Baharatlık Kırmızıbiber Üretiminde Güncel Uygulamalar ve Sektörün Sorunları", Tarımsal Mekanizasyon 23. Ulusal Kongresi, 06-08 Eylül 2006 Çanakkale. Bildiriler: s.11 (Özet) ve Tarım Makinaları Bilimi Dergisi 2006, 2: 231-237.
- [84] Yelmen, B., (2010), Polietilen yüksek tünel sera tipi kurutucuda baharatlık kırmızıbiberin kurutulması, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Adana.
- [85] Miran, B., Atış, E., Bektaş, Z., Salalı, E. ve Cankurt, M., (2013), "An Analysis of International Raisin Trade: A Gravity Model Approach", In 57th AARES Annual Conference at The Sydney Convention and Exhibition Centre in Darling Harbour, Sydney, New South Wales, 5-8 şubat.
- [86] Çobanoğlu, F., Armağan, G., Kocataş, H., Sahin, B., Ertan, B. ve Özen, M., (2005), "Aydın İlinde İncir Üretiminin Önemi ve Kuru İncir Üretim Faaliyetinin

Ekonomik Analizi", Adnan Menderes Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi, 35-40s. Aydın.

- [87] Seçer, E. ve İç, E., (2003), "Kuru Üzümlerde Küflenmeye Neden Olan Aspergillus Niger van Tieghem'e Gama Işınlamasının Etkisi", VIII. Ulusal Nükleer Bilimler ve Teknolojileri Kongresi Sözlü Bildiriler Kitabı, 15-17 Ekim 2003, Erciyes Üniversitesi, Kayseri.
- [88] Ertekin, C., Yıldız, O. ve Mühlbauer, W. (2001), "İncirin Kuruma Karakteristiklerinin Belirlenmesi ve Kuruma Davranışının Modellenmesi", Tarımsal Mekanizasyon 20. Ulusal Kongresi. (13–15 Eylül 2001), 405-411s, Şanlıurfa.
- [89] Oruç, H.H., (2005), "Mikotoksinler ve Tanı Yöntemleri", Uludağ Üniv. J. Fac. Vet. Med., 24, 1-4: 105-110
- [90] Hans-Jürgen, S. ve Linkerhägner, M., (1996), "Pesticide residue analysis in foodstuffs applying capillary gas chromatography with atomic emission detection State-of-the-art use of modified multimethod S19 of the Deutsche Forschungsgemeinschaft and automated large-volume injection with programmed-temperature vaporization and solvent venting." Journal of Chromatography A 750.1: 369-390.
- [91] Skoog, D.A., Holler, J.F., Nieman, T.A., (1998), "In Principles of Instrumental Analysis, Molecular Mass Spectrometry", Philadelphia, Saunders College Publishing: 498-534.
- [92] Lehotay, S.J. ve Hajšlova, J., (2002), "Application of gas chromatography in food analysis." TrAC Trends in Analytical Chemistry, 21(9): 686-697.
- [93] Decaestecker, T.N., Castele, S.R., Wallemacq, P.E., Van, Pethem, C.H., Defore, D.L. ve Van, B.J.F., (2004), "Information-Dependent Acquisition-Mediated LC-MS/MS Screening Procedure With Semiquantitative Potential", Analytical Chemistry, 76: 6365-6373.
- [94] Yıldız, A., Genç, O. ve Bektaş, S., (1997), "Enstrümental Analiz Yöntemleri", Hacettepe Üniversitesi Yayınları, 257: 417-419.
- [95] Shah, V.P., Midha, K.K. ve Findlay, J.W., (2000), "Bioanalytical Method Validation –A Revisit With A Decade Of Progress", Pharmaceutical research, 17: 1551-1557
- [96] Schmidt, G., Herbold, M. ve Peters, F., (2003), Methodenvalidierung im Forensisch Toxikologischen Labor, Auswertung von Validierungsdaten nach den Richtlinien der GTFCh mit VALISTAT. Arvecon GmbH.
- [97] Skoog, D.A., Holler, F.J. ve Timothy, A.N., (1999), "Principles of Instrumental Analysis", Tercüme, Kılıç, E., Köseoğlu, F., Yılmaz, H., Enstrümental Analiz İlkeleri, Ankara, Bilim Yayıncılık: 299-351; 725-777.
- [98] Lehotay, S.J. ve Hajšlova, J., (2002), TrAC Trends in Analytical Chemistry, 21: 686-697.
- [99] Van Der Hof, G.R. ve Van Zoonen, P. J., (1999), "Trace analysis of pesticides by gas chromatography", Journal of Chromatography, 843:301-322.

- [100] Meyer, U.A., (2000), Pharmacogenetics And Adverse Drug Reactions, Lancet, 356: 1667-1671.
- [101] Ardrey, R.E., (2003), "Liquid Chromatography–Mass Spectrometry", An Introduction, John Wiley & Sons, West Sussex, England.
- [102] Liang, H.R., Foltz, R.L., Meng, M. ve Bennett, P., (2003), "Ionization Enhancement in Atmospheric Pressure Chemical Ionization and Suppression in Electrospray Ionization Between Target Drugs and Stable-Isotope-Labeled Internal Standards in Quantitative Liquid Chromatography/Tandem Mass Spectrometry", Rapid Communications in Mass Spectrometry, 17: 2815-2821.
- [103] Biberoğlu, G., (2003), "Kütle Spektrometresi ve Tıp Alanında Kullanımı", Turkish Journal of Medical Sciences, 23: 491 -498.
- [104] Cody, R.B., (2002), "Electrospray Ionization Mass Spectrometry History, Theory, and Instrumentation in, Applied Electrospray Mass Spectrometry Practical Spectroscopy Series", 32: 409-432.
- [105] Anderson, R.A. ve Al-Asmari, A.I., (2007), "Method For Quantification Of Opioids And Their Metabolites In Autopsy Blood By Liquid Chromatography–Tandem Mass Spectrometry", Journal of Analytical Toxicology, 31:394–408.
- [106] Brian, M., (2000), "Introduction to Mass Spectrometry (MS)", The Chemistry Hypermedia Project.
- [107] Suelter, C. H. ve Watson, J.T., (1990), "Practical Aspect of Gas Chromatography-Mass Spectrometry", New York, John Wiley and Sons Ltd., 2-42.
- [108] Hernandez-Avila, C.A., Burleson, J.A., Poling, J., Tennen, H., Rounsaville, B.J. ve Kranzler, H.R., (2000), "Personality and Substance Use Disorders As Predictors of Criminality", Comprehensive Psychiatry., 4: 276-283.
- [109] Flanagan, R.J., Taylor, A., Watson, I.D. ve Whelpton, R., (2007), "Fundamentals of Analytical Toxicology", John Wiley & Sons, England: 249-279.
- [110] Atila, A., (2006), HPCL'nin Biyoanalitik Yöntem Validasyonu, Atatürk Üniversitesi, Sağlık Bilimleri Enstitüsü, Analitik Kimya Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, Erzurum.
- [111] Sweetman, L. N., (1996), "Screening by tandem mass spectrometry". Clinical chemistry, 42 : 345-346.
- [112] Bartlett, K., Eaton, S.J. ve Pourfarzam, M., (1997), "New developments in neonatal screening", Archives of Disease in Childhood, 77, 151-154.
- [113] Ası, T., (1996) "Tablolarla Biyokimya", Cilt 1ve II. Nobel Tıp Kitabevleri, İstanbul.
- [114] Thompson L.M., (1973), "Soils and Soils fertility", McGraw-Hill, New York.
- [115] West, T.S., (1981), "Atomic Spectroscopy of Biosignificant Trace Elements in Soils in Relation to Plant and Animal Nutrition", Bunseki Kagaku, 30:103-115.
- [116] Fiabana, A.M. ve Eilliams D.R, (1977), "The Principles of Bio-Inorganic Chemistry", Chemical Society Monogram Series, London.

- [117] Güçer, S. ve Yaramaz, O., (1980), TÜBİTAK VII. Bilim Kongresi. Çevre Araştırma Grubu, 3-7 Kasım İstanbul.
- [118] Kırımhan, S. ve Sağlam, M.T., (1983), Atatürk Üniversitesi Ziraat Fakültesi, Ziraat Dergisi, 14,13-22s.
- [119] Seleseni, P., (1983), "Environmental Management of Agr. Watersheds", International Institute for Applied Systems Analysis, Luvenburg, Austria.
- [120] Gündüz, T., (1994), "Çevre Sorunları", Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi, Bilge Yayıncılık, 26-115 s, Ankara
- [121] Kahvecioğlu, Ö., Kartal, G., Güven, A. ve Timur, S., (2003), "Metallerin Çevresel Etkileri-I", Metalürji Dergisi. 136: 47 – 53.
- [122] Armağan, F., (2000), Kolonda Katı Faz Özütleme ile Bazı Eser Elementlerin Zenginleştirilmesi, Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Kayseri.
- [123] Yiğenoğlu, A., (2007), Eser Element Tayini ile Ban otu Bitkisinin Yetiştigi Bölgenin Tahmini, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Ankara.
- [124] Yılmaz, A., Genç, Ö. ve Bektaş, A., (1997), "Enstrümental Analiz Yöntemleri", ISBN: 975-491-028, Hacettepe Üniversitesi Yayınları A-64, Hacettepe Üniversitesi, Ankara.
- [125] Skoog, D.A., Holler, F.J. ve Nieman, T.A., (2007), 'Enstrümental Analiz İlkeleri', Çeviri Editörleri, Kılıç, E., Köseoğlu, F., Yılmaz, H., ISBN:975-556-041-6, Bilim Yayıncılık, Ankara.
- [126] Harris, D.C., (1995), Quantitative Chemical Analysis 4th Edition, Amerika.
- [127] Jarvis, K. E., Gray A. L. ve Houk, R. S., (1992), "Handbook of Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry", Chapman and Hall, New York.
- [128] Mantovi, P., Bonazzi, G., Maestri, E. ve Marmiroli, N., (2003)," Accumulation of Copper and Zinc from Liquid Manure in Agricultural Soils and Crop Plants", Plant and Soil 250, 249-257.
- [129] Baba, B., (2007), Biga yarımadası (Çanakkale), sıcak su kaynaklarındaki arsenik (As)'in voltametri ve indüktif olarak eşleştirilmiş plazma-kütle spektrometresi (ICP-MS) teknikleri ile kantitatif tayini, Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Çanakkale.
- [130] International Union of Pure and Applied Chemistry, (1999), Pure and Applied Chemistry 71, 899-918.
- [131] Smrkolj, P., Pograjc, L., Hlastan-Ribi, C. ve Stibilj, V., (2005), "Selenium Content in Selected Slovenian Food Stuff and Estimated Daily Intakes of Selenium", Food Chemistry 90, 691-697.
- [132] Milacic, R. ve Kralj, B., (2003), "Determination of Zn, Cu, Cd, Pb, Ni and Cr in Some Slovenian Food Stuffs", European Food Research and Technology, 217:211- 214.

- [133] Valiente, L., Piccinna, M., Ale, E.R., Grillo, A. ve Smichowski, P., (2002), "Determination of Selenium in Dietary Supplements by ETAAS and HG-AAS: A Comparative Study", *Atomic Spectroscopy* 23:129-134.
- [134] Aydın, M.F. ve Söğüt, Ö., (2016), "The Determination of Calcium (Ca) Concentrations and Trace Elements in Human Teeth Using Radioisotope Energy Dispersive X-ray Fluorescence (EDXRF) Technique", *Adıyaman University Journal of Science*, 6:66-84.
- [135] Manso, M., Corsta, M. ve Carvalho, M.L., (2007), "From Papyrus to Paper: Elemental Characterization by X-ray Fluorescence Spectrometry", *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A* 580: 732-734.
- [136] Aydın, M.F., (2009), İnsan dişinin sistematik analizi, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Kahramanmaraş.
- [137] Yağlı, M., (2013), Farklı marka ofis kâğıtlarında XRF yöntemiyle element analizi, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Trabzon.
- [138] Güngör, A. ve Özbalta, N., (1997) "Endüstriyel Kurutma Sistemleri", 3. Ulusal Tesisat Mühendisliği Kongresi, Bildiriler Kitabı, C 2, Yayın No 203/2, (75-747)
- [139] Ayan, H., (2010), Güneşte ve Yapay Kurutucuda Kurutulmuş Domates (*Lycopersitcum Esculentum*) Üretimi ve Proses Sırasındaki Değişimlerin Belirlenmesi, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Ankara.
- [140] Millî Eğitim Bakanlığı (2011), Meyveleri Kurutma, Gıda Teknolojisi, Kurutulmuş Meyve Çeşitleri Üretimi, Sebze ve Meyve İşleme/Sebze Meyve ve Ürünleri İşleme Operatörü, 541GI0138, Ankara.
- [141] Gerward, L., Guilbert, N., Bjorn, J.K. ve Levring, H., (2001), "X-ray absorption in matter Reengineering XCOM", *Radiation Physics and Chemistry*, 60: 23–24.
- [142] Yalçın, Z., İçelli, O., Okutan, M., Boncukçuoğlu, R., Artun, O. ve Orak, S., (2012), " A different perspective to the effective atomic number (Zeff) for some boron compounds and trommel sieve waste(TSW) with a new computer program ZXCOM", *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A* 686: 43-47.
- [143] Rusen, M. ve Turan, A., "Organic Nut Cultivation. Ministry of Agriculture and Rural Affairs", General Directorate of Agricultural Research, Hazelnut Research Institute: Turkey, 2003.
- [144] Inan, M.S., (2012), "The effects of potassium bicarbonate application by spraying method on drying characteristics of sultani grape variety", *Gaziosmanpaşa Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora tezi*, Tokat.
- [145] Iqbal, S., Paterson, R.R., Bhatti, I.A. ve Asi, M.R., Sheikh M. A. Bhatti H. N., (2010), "Aflatoxin B1 in chilies from the Punjab region, Pakistan", *Mycotoxin Research*, 26,:205–209.
- [146] Kvam, P. ve Vidaković, B., (2007), "Nonparametric Statistics with Applications to Science and Engineering", John Wiley & Sons, New Jersey.

- [147] Kalaycı, Ş., (2008), "SPSS Uygulamalı Çok Değişkenli İstatistik Teknikleri", Asil Yayın, Ankara.
- [148] Altundağ, H. ve Tüzen, M., (2011),"Comparison of dry, wet and microwave digestion methods for the multi element determination in some dried fruit samples by ICP-OES", Food and chemical toxicology : an international journal published for the British Industrial Biological Research Association, 49: 2800–2807.
- [149] World Health Organization., (1989), "Evaluation of certain food additives and contaminants", In: Thirty-third Report of the Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives. WHO Food Additives Series. Geneva.
- [150] Sattar, A., Wahid, M. ve Durrani, S. K., (1989),"Concentration of selected heavy metals in spices, dry fruits and plant nuts", Plant Foods For Human Nutrition (Dordrecht, Netherlands), 39:279–286.
- [151] Radwan, M.A. ve Salama, A.K., (2006), "Market basket survey for some heavy metals in Egyptian fruits and vegetables", Food and chemical toxicology : an international journal published for the British Industrial Biological Research Association, 44:1273–1278.
- [151] Zahoor, A., Jaffar, M. ve Saqib, M., (2003), "Elemental distribution in summer fruits of Pakistan", Nutrition & Food Science, 33:203–207.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı :Emine NUROĞLU
Doğum Tarihi ve Yeri :14.06.1987/Zonguldak/Çaycuma
Yabancı Dili :İngilizce
E-posta :uzm.emine.korkmaz@gmail.com

ÖĞRENİM DURUMU

Derece	Alan	Okul/Üniversite	Mezuniyet Yılı
Önlisans	Çocuk Gelişimi	Atatürk Üniversitesi	2016
Y. Lisans	Fizik	Atatürk Üniversitesi	2011
Lisans	Fizik	Atatürk Üniversitesi	2009
Lisans	Matematik	Atatürk Üniversitesi	2009
Lise	Fen	Çaycuma Yabancı Dil Ağırlıklı Lise	2005

İŞ TECRÜBESİ

Yıl	Firma/Kurum	Görevi
2012-2014	Bülent Ecevit Üniversitesi	Akademisyen (Uzman)

YAYINLARI

Makale

1. Nuroğlu E., Bursalıoğlu E. O., Karabul Y., Bakırdere S., İçelli O., (2016)., “ The study of the electron densities of some food products dried using different methods”, drying technology.

Bildiri

1. Nuroğlu E., Bakırdere S., İçelli O., (2016)., “ The study of the electron densities of some food products dried using different methods”, IPCAP 2016, Erzurum.

Proje

1.Kurutulmuş sebze ve meyvelerdeki aflatoksin ve diğer zararlı kimyasalların üreticiden tüketiciye kadar geçen aşamalarda biyosensör/kimyasal sensörlü indikatör oluşumları ile takibi (KAP, 2013-01-01-KAP01) (Yıldız Teknik Üniversitesi)