

T.C.
GÜMÜŞHANE ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

GIDA MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI

KARAYEMİŞ (*Prunus laurocerasus* L.) MEYVESİ VE ÇEKİRDEKLERİNDEN
SENTEZ EDİLEN METAL NANOPARÇACIKLARIN GIDA GÜVENLİĞİ
AÇISINDAN KULLANIMLARININ ARAŞTIRILMASI

DOKTORA

Havva Nur KOBYA

OCAK- 2025
GÜMÜŞHANE



**T.C.
GÜMÜŞHANE ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ**

GIDA MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI

**KARAYEMİŞ (*Prunus laurocerasus* L.) MEYVESİ VE ÇEKİRDEKLERİNDEN
SENTEZ EDİLEN METAL NANOPARÇACIKLARIN GIDA GÜVENLİĞİ
AÇISINDAN KULLANIMLARININ ARAŞTIRILMASI**

**INVESTIGATION OF THE USE OF METAL NANOPARTICLES
SYNTHESIZED FROM THE FRUIT AND SEEDS OF CHERRY LAUREL
(*Prunus laurocerasus* L.) IN TERMS OF FOOD SAFETY**

DOKTORA

Havva Nur KOBYA

**OCAK- 2025
GÜMÜŞHANE**



T.C.
GÜMÜŞHANE ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

GIDA MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI

KARAYEMİŞ (*Prunus laurocerasus* L.) MEYVESİ VE ÇEKİRDEKLERİNDEN
SENTEZ EDİLEN METAL NANOPARÇACIKLARIN GIDA GÜVENLİĞİ
AÇISINDAN KULLANIMLARININ ARAŞTIRILMASI

INVESTIGATION OF THE USE OF METAL NANOPARTICLES
SYNTHESIZED FROM THE FRUIT AND SEEDS OF CHERRY LAUREL
(*Prunus laurocerasus* L.) IN TERMS OF FOOD SAFETY

DOKTORA

Havva Nur KOBYA

Danışman: Prof. Dr. Cemalettin BALTACI

OCAK- 2025
GÜMÜŞHANE

BİLİMSEL ETİĞE UYGUNLUK BEYANI

Doktora Tezi olarak hazırlamış olduğum “**Karayemiş (*Prunus laurocerasus* L.) Meyvesi ve Çekirdeklerinden Sentez Edilen Metal Nanoparçacıkların Gıda Güvenliği Açısından Kullanımlarının Araştırılması**” isimli bu tezimin, tamamen kendi çalışmam olduğunu, her alıntıya kaynak gösterdiğimi, alıntı yaptığım tüm çalışmaları kaynakçada belirttiğimi ve Gümüşhane Üniversitesi’nin lisanslı kullanıcısı olduğu intihal yazılım programı ile Lisansüstü Eğitim Enstitüsü’nün belirlediği kıstaslara uygun olarak raporladığımı taahhüt ederim. Tezimin kâğıt ve elektronik kopyalarının Gümüşhane Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü arşivinde saklanmasına izin verdiğimi onaylarım.

Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliği’nin ilgili maddeleri uyarınca gereğinin yapılmasını arz ederim.

21/01/2025

.....
Havva Nur KOBYA

TEŞEKKÜR

Bu çalışma, Gümüşhane Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Gıda Mühendisliği Ana Bilim Dalı'nda Doktora Tezi olarak hazırlanmıştır.

Çalışmalarım sırasında bilgi ve tecrübelerini benden esirgemeyip, karşılaştığım zorluklarda bana yardımcı olan danışman hocam Sayın Prof. Dr. Cemalettin BALTACI'ya tezime ve gelecekteki hayatıma sunduğu katkılarından dolayı sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım esnasında tecrübelerini benimle paylaşarak destek veren Sayın Prof. Dr. Bilge BAHAR, Sayın Prof. Dr. Osman ÜÇÜNCÜ, Sayın Dr. Öğr. Üyesi Şeyda Merve KARATAŞ, Sayın Dr. Öğr. Üyesi Bülent AKAR, Sayın Arş. Gör. Ömer KARPUZ, Sayın Arş. Gör. Dr. Abdülkadir GÜL ve Sayın Arş. Gör. Dr. Arda AKDOĞAN hocalarıma katkılarından dolayı teşekkürlerimi sunarım.

Tüm çalışmalarım süresince maddi ve manevi desteklerini benden hiçbir zaman esirgemeyen, her zaman anlayışlı ve hoşgörülü davranışlarıyla yanımda olan babam Turan KOBYA, annem Emine KOBYA, abim Orhan KOBYA ve eşi Buse ÜNLÜ KOBYA'ya teşekkürlerimi sunarım. Çalışmalarım sırasında değerli görüş, katkı ve bilgilerini esirgemeyen teyzem Doç. Dr. Hacer KOBYA BULUT'a teşekkürlerimi sunarım.

Havva Nur KOBYA
GÜMÜŞHANE - 2025

ÖZET

Nanoteknoloji, günümüzde gıda endüstrisi olmak üzere pek çok endüstri alanında yeni ufuklara yol açmaktadır. Nanoteknolojik yöntemlerle sentezlenen metal nanoparçacıklar (MeONP) farklı bir çok alanda etkin bir şekilde kullanılmaktadır. Bu çalışmada karayemiş (*Prunus laurocerasus* L.) bitkisinin üç farklı çeşidi olan; yaban (YK), selvi (SK) ve kiraz (KK) çeşitlerinin meyveleri ve çekirdeklerinden yeşil sentez yöntemiyle gümüş (Ag), bakır (Cu) ve demir (Fe) nanoparçacıkları (NP) sentezlenmiş ve bunların biyolojik aktiviteleri ile gıda güvenliğinde kullanımı belirlenmiştir.

Dijital refraktometre kullanılarak kuru madde içeriği belirlenen karayemiş meyve ekstraktlarından demir nanoparçacık (FeONP), gümüş nanoparçacık (AgONP) ve bakır nanoparçacıkları (CuONP) sentezlemek için sırasıyla ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, FeSO_4), (AgNO_3) ve ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) çözeltileri kullanılmıştır. Ultraviyole-görünür bölge spektroskopisi (UV-VIS), fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR), geçirimli elektron mikroskobu (TEM) ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizleri ile NP'lerin karakterizasyonu belirlenmiştir. Ayrıca, toplam antioksidan değeri (TAC), toplam fenolik madde (TFK), toksin giderim ve antimikrobiyal analizleri yapılmıştır.

MeONP'lerde (TAC) değerinin en çok SK-AgONP'lerde ($74506.94 \pm 6942.01 \mu\text{g AA/g}$), en az ise YK-FeONP'lerde ($12152.94 \pm 558.82 \mu\text{g AA/g}$) olduğu görülmüştür. MeONP'lerde TFK değeri en çok KK-AgONP'lerde ($209870.37 \pm 666.87 \mu\text{g GAE/g}$), en az ise YK-FeONP'lerde ($5689.58 \pm 419.65 \mu\text{g GAE/g}$) tespit edilmiştir. Patulin ve HMF adsorbsiyonunda; AgONP'ler yüksek değerler göstermiştir. AgONP'ler CuONP'lere göre *Bacillus cereus*, *Escherichia coli*, *Escherichia coli* O157, *Listeria monocytogenes*, *Salmonella typhimurium* ve *Aeromonas hydrophila* bakterilerine karşı güçlü bir antimikrobiyal etki göstermiştir. FeONP'lerde ise; bakterilere karşı bir antimikrobiyal etki tespit edilmemiştir.

Anahtar Kelimeler: Karayemiş, Metal Nanoparçacık, SEM, UV-VIS, FTIR, Yeşil sentez

SUMMARY

Nanotechnology is opening new horizons in many industrial fields today, including the food industry. Metal nanoparticles (MeONP) synthesized using nanotechnological methods are effectively used in various fields. In this study, silver (Ag), copper (Cu), and iron (Fe) nanoparticles (NP) were synthesized using the green synthesis method from the fruits and seeds of three different varieties of the black cherry (*Prunus laurocerasus* L.) plant: wild (YK), cypress (SK), and cherry (KK). The biological activities of these nanoparticles and their use in food safety were determined.

Using a digital refractometer to determine the dry matter content, iron nanoparticles (FeONP), silver nanoparticles (AgONP), and copper nanoparticles (CuONP) were synthesized from black mulberry fruit extracts using ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, FeSO_4), (AgNO_3), and ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) solutions, respectively. The characterization of NPs was determined using ultraviolet-visible spectroscopy (UV-VIS), Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR), transmission electron microscopy (TEM), and scanning electron microscopy (SEM) analyses. Additionally, total antioxidant capacity (TAC), total phenolic content (TPC), toxin removal, and antimicrobial analyses were conducted.

In MeONPs, the highest value of Total Antioxidant Capacity (TAC) was observed in SK-AgONPs ($74506.94 \pm 6942.01 \mu\text{g AA/g}$), while the lowest was in YK-FeONPs ($12152.94 \pm 558.82 \mu\text{g AA/g}$). In MeONPs, the TFC value was found to be highest in KK-AgONPs ($209870.37 \pm 666.87 \mu\text{g GAE/g}$) and lowest in YK-FeONPs ($5689.58 \pm 419.65 \mu\text{g GAE/g}$). In the adsorption of patulin and HMF, AgONPs showed high values. AgONPs have shown a strong antimicrobial effect against *Bacillus cereus*, *Escherichia coli*, *Escherichia coli* O157, *Listeria monocytogenes*, *Salmonella typhimurium*, and *Aeromonas hydrophila* bacteria compared to CuONPs. In FeONPs, however, no antimicrobial effect against bacteria was detected.

Keywords: Blackberry, Metal Nanoparticle, SEM, UV-VIS, FTIR, Green synthesis

İÇİNDEKİLER

KABUL VE ONAY	III
BİLİMSEL ETİĞE UYGUNLUK BEYANI.....	IV
TEŞEKKÜR.....	V
ÖZET.....	VI
SUMMARY	VII
İÇİNDEKİLER	VIII
TABLolar DİZİNİ	XIII
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	XIV
EKLER DİZİNİ.....	XVIII
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	XIX
1. GENEL BİLGİLER.....	1
1.1. Giriş.....	1
1.2. Nanopartikül Üretim Yöntemleri	2
1.2.1. Yukarıdan Aşağıya Yaklaşımı (Top-down)	2
1.2.2. Aşağıdan Yukarıya Yaklaşımı (Bottom-up)	3
1.3. Yeşil Sentez (Biyosentez)	3
1.4. Karayemiş (<i>Prunus laurocerasus</i> L.) Meyvesi	5
1.4.1. Genel Özellikleri	5
1.5. Nanopartiküllerin Karakterizasyonu	7
1.5.1. Ultraviyole-Görünür Bölge Spektroskopisi (UV-Vis).....	7
1.5.2. Fourier Dönüşümü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR).....	7
1.5.3. Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM), Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM), Enerji Saçılımlı Spektroskopi (EDX) ve Boyut Dağılımı Analizleri	8
1.6. Gümüş Elementi (Ag) ve Gümüş Nanopartikülleri (AgONP).....	8
1.7. Demir Elementi (Fe) ve Demir Nanopartikülleri (FeONP)	8
1.8. Bakır Elementi (Cu) ve Bakır Nanopartikülleri (CuONP).....	9
1.9. Önceki Çalışmalar.....	11
1.10. Çalışmanın Amacı.....	14
1.11. Çalışmanın Kapsamı	15
2. MATERYAL VE METOT	16
2.1. Cihazlar	16
2.2. Kullanılan Kimyasallar	16

2.3. Çözeltilerin Hazırlanması	16
2.4. Karayemiş Örneklerinin Hazırlanılması	16
2.5. Yaban, Selvi ve Kiraz Karayemiş Ekstraktlarının Demir Oksit Nanoparçacıkları Elde Etmek İçin Hazırlanması	18
2.5.1. Yaban Karayemişi Ekstraktlarının Hazırlanması.....	18
2.5.2. Selvi Karayemişi Ekstraktlarının Hazırlanması	20
2.5.3. Kiraz Karayemişi Ekstraktlarının Hazırlanması	20
2.6. Yaban, Selvi ve Kiraz Ekstraktlarından Demir Oksit Nanoparçacıkların Elde Edilmesi.....	21
2.6.1.Yaban Karayemişi Ekstraktlarından Demir Oksit Nanoparçacıkların (YK-FeONP) Elde Edilmesi.....	21
2.6.2. Selvi Karayemişi Ekstraktlarından Demir Oksit Nanoparçacıkların (SK-FeONP) Elde Edilmesi.....	23
2.6.3. Kiraz Karayemişi Ekstraktlarından Demir Oksit Nanoparçacıkların (KK-FeONP) Elde Edilmesi.....	24
2.7. Yaban, Selvi ve Kiraz Ekstraktlarının Gümüş Nanoparçacıklar Elde Etmek İçin Hazırlanması.....	26
2.7.1. Yaban Karayemişi Ekstraktlarının Hazırlanması.....	26
2.7.2. Selvi Karayemişi Ekstraktlarının Hazırlanması	26
2.7.3. Kiraz Karayemişi Ekstraktlarının Hazırlanması	26
2.8. Yaban, Selvi ve Kiraz Karayemiş Ekstraktlarından Gümüş Nanoparçacıkların (AgONP) Elde Edilmesi	27
2.8.1. Yaban Karayemişi Ekstraktlarından Gümüş Nanoparçacıkların (YK-AgONP) Elde Edilmesi	27
2.8.2.Selvi Karayemişi Ekstraktlarından Gümüş Nanoparçacıkların (SK-AgONP) Elde Edilmesi	28
2.8.3.Kiraz Karayemişi Ekstraktlarından Gümüş Nanoparçacıkların (KK-AgONP) Elde Edilmesi	29
2.9. Selvi, Kiraz ve Yaban Karayemiş Ekstraktlarından Bakır Nanoparçacıklar Elde Etmek İçin Hazırlanması	30
2.9.1. Selvi Karayemişi Ekstraktlarının Hazırlanması	30
2.9.2. Kiraz Karayemişi Ekstraktlarının Hazırlanması	30
2.9.3. Yaban Karayemişi Ekstraktlarının Hazırlanması.....	31
2.10. Selvi, Kiraz ve Yaban Karayemiş Ekstraktlarından Bakır Nanoparçacıkların (CuONP) Elde Edilmesi	31

2.10.1. Selvi Karayemişi Ekstraktlarından Bakır Nanoparçacıkların (SK-CuONP) Elde Edilmesi	31
2.10.2. Kiraz Karayemişi Ekstraktlarından Bakır Nanoparçacıkların (KK-CuONP) Elde Edilmesi	32
2.10.3. Yaban Karayemişi Ekstraktlarından Bakır Nanoparçacıkların (YK-CuONP) Elde Edilmesi	33
2.11. Nanoparçacıkların Karakterizasyonu	34
2.11.1. Fourier Dönüşümü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR) Analizi	34
2.11.2. Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM), Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM), Enerji Saçılımlı Spektroskopi (EDX) ve Boyut Dağılımı Analizleri	35
2.12. pH Değeri Ölçümü	35
2.13. Karayemiş (Yaban, Selvi ve Kiraz) Ekstraktlarından Kuru Madde İçeriği Tayini.....	36
2.14. Antioksidan Analizleri	36
2.14.1. Toplam Antioksidan Madde İçeriği Tayini (TAC)	36
2.14.2. TAC Hesaplanması ve Sonucu.....	37
2.15. Serbest Radikal Temizlemede Antioksidan Kapasitesi Tayini (DPPH)	38
2.15.1. DPPH Hesaplanması ve Sonucu.....	39
2.16. Toplam Demir İndirgeme Antioksidan Kapasitesi (FRAP).....	39
2.16.1. Toplam Aktivitesi FRAP Toplam Demir İndirgeme Tayini.....	39
2.16.2. FRAP Hesaplama ve Sonucun Gösterilmesi.....	41
2.17. Radikal Katyon Süpürücüsü Antioksidan Kapasitesi Tayini (ABTS ^{•+}).....	41
2.17.1. Reaktifin hazırlanması	41
2.17.2. ABTS ^{•+} Hesaplama ve Sonucun Gösterilmesi.....	42
2.18. Toplam Flavanoid Madde İçeriği.....	43
2.18.1. Toplam Flavanoid Maddede Reaktifin hazırlanması	43
2.18.2. Flavanoid Hesaplama ve Sonucu	43
2.19. Toplam Fenolik Madde (TFK) İçeriği Tayini.....	44
2.19.1. Toplam Fenolik Madde İçeriği Tayini	44
2.19.2. TFK Hesaplama ve Sonucun Gösterilmesi	45
2.20. Antimikrobiyal Aktivite Analizleri	45
2.20.1. Antimikrobiyal Aktivite	47
2.21. Kütle spektrometresi ve kromatograf koşulları.....	48
2.22. Patulin Adsorbsiyon Çalışmaları	49
2.22.1. HPLC Çalışma Koşulları.....	49

2.23. Hidroksimetilfurfural (HMF) Adsorbsiyon Çalışmaları	51
2.23.1. HMF Adsorbsiyonunun HPLC Analizine Dayalı Çalışma Koşulları	51
2.24. İstatistiksel Analiz.....	51
3. BULGULAR VE TARTIŞMA	52
3.1. Karayemiş (Yaban, Selvi ve Kiraz) Ekstraktlarının Kuru Madde İçeriği Miktarları.....	52
3.2. FeONP, CuONP ve AgONP'lerin Yeşil Sentez Yöntemiyle Sentez Edilmesi.....	52
3.3. Selvi, Kiraz ve Yaban Karayemişi Ekstraktlarının ve FeONP, CuONP ve AgONP'lerin Karakterizasyon Bulguları	53
3.3.1. Fourier Dönüşümü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR) Analiz Bulguları	53
3.3.1.1. Selvi, Kiraz ve Yaban Karayemişi Ekstraktı FTIR Analizi Bulguları	54
3.3.1.2. Kiraz, Yaban ve Selvi Karayemişinden Elde Edilen AgONP, CuONP ve FeONP'lerin FTIR Analiz Bulguları	55
3.2.2. Selvi, Kiraz ve Yaban Karayemişi CuONP, AgONP ve FeONP'lerin TEM, SEM, EDX ve Boyut Dağılım Analizleri	58
3.2.2.1. Selvi, Kiraz ve Yaban Karayemişi CuONP, AgONP ve FeONP'lerin TEM Analizleri	58
3.2.2.2. Selvi, Kiraz ve Yaban Karayemişi CuONP, AgONP ve FeONP'lerin SEM Analizleri	61
3.2.2.3. Selvi, Kiraz ve Yaban Karayemişi CuONP, AgONP ve FeONP'lerin EDX Analizleri	62
3.2.2.4. Selvi, Kiraz ve Yaban Karayemişi CuONP, AgONP ve FeONP'lerin Boyut Dağılım Analizleri	72
3.4. CuONP, AgONP, FeONP'lerin XRD Analiz Bulguları.....	75
3.5. Selvi, Kiraz, Yaban Karayemişi Ekstraktlarının ve CuONP, AgONP, FeONP'lerin Antioksidan ve Biyoaktif Analiz Bulguları	75
3.5.1. Toplam Fenolik Kapasite (TFK).....	79
3.5.2. Toplam Antioksidan Kapasite (TAC).	82
3.5.3. Toplam Flavonoid Kapasite (TFLK).	86
3.5.4. Serbest Radikal Temizleme Kapasite (DPPH) ve % İnhibisyon Kapasitesi.....	89
3.5.5. ABTS ^{•+} Serbest Radikal Temizleme Kapasitesi	93
3.5.6. FRAP Demir İndirgeme Kapasite	96
3.6. Antimikrobiyal Analiz Bulguları	100
3.7. LC-MS/MS Metoduyla Fenolik Analiz Sonuçları	109

3.8. Patulinin Adsorpsiyonunda Zaman, Metal Nanoparçacık Türleri ve Konsantrasyonun Etkisi.....	115
3.8.1. Zamanın Etkisi	117
3.8.1.1. 60 Dakika	117
3.8.1.2. 120 Dakika	118
3.8.1.3. 240 Dakika	119
3.8.2. Konsantrasyonun Rolü	119
3.8.3. Nanoparçacık Cinsinin Rolü	121
3.9. HMF Adsorpsiyonunda Zaman, Metal Nanoparçacık Türleri ve Konsantrasyonun Etkisi.....	123
3.9.1. HMF Adsorbsiyonunda Zamanın Etkisi	124
3.9.2. HMF Adsorbsiyonunda Konsantrasyonun Rolü	126
3.9.3. HMF Adsorbsiyonunda Nanoparçacık Cinsinin Rolü	126
3.9.3.1. HMF Adsorbsiyonunda Gümüş Bazlı Nanoparçacıklar (AgONP).....	127
3.9.3.2. HMF Adsorbsiyonunda Bakır Bazlı Nanoparçacıklar (CuONP).....	127
3.9.3.3. HMF Adsorbsiyonunda Demir Bazlı Nanoparçacıklar (FeONP)	128
4. SONUÇ VE ÖNERİLER	130
KAYNAKÇA.....	134
EKLER.....	154
ÖZGEÇMİŞ	185

TABLÖLAR DİZİNİ

Tablo 1. Karayemişin bilimsel sınıflandırması (Gürdal, 2021).	7
Tablo 2. Çalışmada kullanılan örneklerin kodlanması.....	17
Tablo 3. Patulin detoksifikasyonu için deneysel çalışma.....	50
Tablo 4. MeONP ve ekstraktlara ait antioksidan ve biyoaktif analiz bulguları	77
Tablo 5. MeONP ve hammaddelere ait antioksidan ve biyoaktif analiz sonuçları korelasyonları.....	81
Tablo 6. Antimikrobiyal analiz sonuçları.....	109
Tablo 7. Karayemiş ekstraktlarının fenolik bileşiklerinin kantitatif bulgularının dağılımı (mg analit/g ekstrakt)	112
Tablo 8. Patulinin adsorpsiyonunda zaman, metal nanoparçacık türleri ve konsantrasyonun etkisi.....	118
Tablo 9. HMF adsorbsiyonu için deneysel çalışma	123
Tablo 10. HMF adsorpsiyonunda zaman, metal nanoparçacık türleri ve konsantrasyonun etkisi	124

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1. Nanopartiküllerin sentezi için kullanılan yaklaşımlar (Sánchez-López vd., 2020).	2
Şekil 2. Metal nanopartiküllerin hazırlanması için kullanılan farklı sentez yöntemleri (Parveen vd., 2016).	5
Şekil 3. Karayemiş (<i>Prunus laurocerasus</i> L.) meyvesi genel görünümü	6
Şekil 4. Yeşil sentezle nanopartikül üretim, karakterizasyon ve uygulama aşamaları (Tatlıcı, 2019).	10
Şekil 5. Karayemiş meyvesinin hasat edildiği bölge (Zeytinlik Mahallesi/ Çarşıbaşı Trabzon/Türkiye)	16
Şekil 6. Kiraz, selvi ve yaban karayemişi	17
Şekil 7. Kiraz, yaban ve selvi meyvelerinin sap ve yapraklarından temizlenmiş görünümleri.....	17
Şekil 8. Meyve ve çekirdeklerin öğütücüde çekilip karıştırılması ve paketlenmesi	18
Şekil 9. Yaban karayemişlerin kaynatılması ve blenderden geçirilmesi.....	19
Şekil 10. Yaban karayemişlerin süzgeçten geçirilmesi ve 0.1 mm, 0.25 mm ve 0.5 mm eleklerden geçirilerek süzülmesi işlemi.....	19
Şekil 11. Tepsilerde karayemiş ürünlerinin buharlaştırılması	19
Şekil 12. Karayemişlerin kaynatılması ve kuru madde analizinde kullanılan dijital refraktometre	19
Şekil 13. Karayemiş örneklerinin rotary evaporatörde kurutma işlemi	20
Şekil 14. Buharlaştırılan ürünler ve sulandırılması.....	21
Şekil 15. FeSO ₄ çözeltisinin hazırlanması	22
Şekil 16. Karayemiş örneklerinden FeONP'lerin sentez işlemi.....	22
Şekil 17. Santrifüj tüplerine tartılmış ürün.....	23
Şekil 18. Santrifüj cihazı	23
Şekil 19. Santrifüj tüplerindeki karayemiş ekstraktlarının yıkanması işlemi	24
Şekil 20. Karayemiş örneklerinin FeONP'lerin vakum altında kurutma işlemi	25
Şekil 21. Yaban, selvi ve kiraz karayemişi ekstraktının FeONP'leri.....	25
Şekil 22. Halkalı öğütücü ve elde edilmiş FeONP'lerin şişelenmesi	25
Şekil 23. Gümüş çözeltisinin hazırlanması	27
Şekil 24. Karayemiş örneklerinden AgONP'lerin sentez işlemi.....	28

Şekil 25. Yaban, selvi ve kiraz karayemişi ekstraktının AgONP'leri.....	29
Şekil 26. Yaban, selvi ve kiraz karayemişinden elde edilen AgONP'ler.....	30
Şekil 27. Bakır çözeltisinin hazırlanması.....	31
Şekil 28. Karayemiş örneklerinden CuONP'lerin sentez işlemi ve santrifüj tüpleri	32
Şekil 29. Selvi, kiraz ve yaban karayemişi CuONP'leri	33
Şekil 30. Havalandırmada kurutulması ve elde edilmiş CuONP'ler.....	34
Şekil 31. Elde edilmiş NP numuneleri	34
Şekil 32. FTIR cihazı	35
Şekil 33. Numuneler.....	37
Şekil 34. Su banyosu ve spektrofotometre cihazı	37
Şekil 35. DPPH analizi.....	39
Şekil 36. FRAP çözeltisi	41
Şekil 37. ABTS ^{•+} analizi	42
Şekil 38. Toplam flavonoid analizi	44
Şekil 39. Toplam fenolik analizi	45
Şekil 40. Nutrient agar ve nutrient broth.....	46
Şekil 41. Agarın petrilere dökülmesi	46
Şekil 42. Bakterilerin tüpe ilave edilmesi ve petriye sürülmesi.....	46
Şekil 43. Hazırlanan standartlar ve sıvı örneklerin disklerin içine aktarılması.....	47
Şekil 44. NP'lerin DMSO (dimetil sülfoksit) ile çözündürülmesi.....	47
Şekil 45. Patulin kalibrasyon eğrisi.....	50
Şekil 46. A. Bakır oksit subnanopartiküllerinin bir araştırma konsepti (URL: https://www.titech.ac.jp/english/news/2020/046240) B. Nanopartiküller ve subnanopartiküllerin serbest enerji ve atom sayıları üzerinden ilişkileri (Imaoka vd., 2023)	59
Şekil 47. Yaban (A), kiraz (B) ve selvi (C) CuONP'lerin TEM görüntüleri	60
Şekil 48. Selvi (A), yaban (B) ve kiraz (C) AgONP'lerin TEM görüntüleri	60
Şekil 49. Selvi (A), kiraz (B) ve yaban (C) FeONP'lerin TEM görüntüleri	61
Şekil 50. Yaban (A), kiraz (B) ve selvi (C) CuONP'lerin SEM görüntüleri	61
Şekil 51. Selvi (A), yaban (B), kiraz (C) ve <i>Ruscus aculeatus</i> L. bitkisi (D(Karakaya, 2021)) AgONP'lerin SEM görüntüleri	62
Şekil 52. Selvi (A), kiraz (B) ve yaban (C) FeONP'lerin SEM görüntüleri	62
Şekil 53. Yaban CuONP'lerin EDX spektrumu elementel bileşim analizi. A. TEM- HAADF görüntüsü B. Karbon (mavi)-oksijen (turuncu)-bakır (kırmızı)-azot (mor) C. Bakır (kırmızı) D. EDX spektrumu	63

Şekil 54. Kiraz CuONP'lerin EDX spektrumu elementel bileşim analizi. A. TEM- HAADF görüntüsü. B. Karbon (mavi)-oksijen (turuncu)-bakır (kırmızı)-azot (mor) C. Bakır (kırmızı) D. EDX spektrumu	64
Şekil 55. Selvi CuONP'lerin EDX spektrumu elementel bileşim analizi. A. TEM- HAADF görüntüsü B. Karbon (mavi)-oksijen (turuncu)-bakır (kırmızı)-azot (mor) C. Bakır (kırmızı) D. EDX spektrumu	65
Şekil 56. Selvi AgONP'lerin EDX spektrumu elementel bileşim analizi. A. TEM- HAADF görüntüsü B. Karbon (mavi)-oksijen (turuncu)-gümüş (kırmızı)-azot (mor) C. Gümüş (kırmızı) D. EDX spektrumu	66
Şekil 57. Yaban AgONP'lerin EDX spektrumu elementel bileşim analizi. A. TEM- HAADF görüntüsü B. Karbon (mavi)-oksijen (turuncu)-gümüş (kırmızı)-azot (mor) C. Gümüş (kırmızı) D. EDX spektrumu	67
Şekil 58. Kiraz AgONP'lerin EDX spektrumu elementel bileşim analizi A. TEM- HAADF görüntüsü B. Karbon (mavi)-oksijen (turuncu)-gümüş (kırmızı)-azot (mor) C. Gümüş (kırmızı) D. EDX spektrumu	68
Şekil 59. Selvi FeONP'lerin EDX spektrumu elementel bileşim analizi A. TEM- HAADF görüntüsü B. Karbon (mavi)-oksijen (turuncu)-demir (kırmızı)-azot (mor) C. Demir (kırmızı) D. EDX spektrumu	69
Şekil 60. Kiraz FeONP'lerin EDX spektrumu elementel bileşim analizi A. TEM- HAADF görüntüsü B. Karbon (mavi)-oksijen (turuncu)-demir (kırmızı)-azot (mor) C. Demir (kırmızı) D. EDX spektrumu	70
Şekil 61. Yaban FeONP'lerin EDX spektrumu elementel bileşim analizi A. TEM- HAADF görüntüsü B. Karbon (mavi)-oksijen (turuncu)-demir (kırmızı)-azot (mor) C. Demir (kırmızı) D. EDX spektrumu	71
Şekil 62. Selvi karayemiş CuONP'lerin boyut dağılımı	73
Şekil 63. Selvi karayemiş AgONP'lerin boyut dağılımı	73
Şekil 64. Yaban karayemiş AgONP'lerin boyut dağılımı	74
Şekil 65. Kiraz karayemiş AgONP'lerin boyut dağılımı	74
Şekil 66. Yaban karayemiş FeONP'lerin boyut dağılımı	75
Şekil 67. Örneklerin TFK sonuçlarına ait grafik	79
Şekil 68. Örneklerin TFK sonuçlarına ait demsar grafiği	80
Şekil 69. Örneklerin TAC sonuçlarına ait grafik	83
Şekil 70. Örneklerin TAC sonuçlarına ait demsar grafiği	84
Şekil 71. Örneklerin TFLK sonuçlarına ait grafik	86
Şekil 72. Örneklerin TFLK sonuçlarına ait demsar grafiği	87

Şekil 73. Örneklerin DPPH sonuçlarına ait grafik	89
Şekil 74. Örneklerin DPPH inhibisyon sonuçlarına ait grafik	90
Şekil 75. Örneklerin DPPH sonuçlarına ait demsar grafiği	90
Şekil 76. Örneklerin DPPH % inhibisyon sonuçlarına ait demsar grafiği	91
Şekil 77. Örneklerin ABTS ^{•+} sonuçlarına ait grafik.....	94
Şekil 78. Örneklerin ABTS sonuçlarına ait demsar grafiği	94
Şekil 79. Örneklerin FRAP sonuçlarına ait grafik	97
Şekil 80. Örneklerin FRAP sonuçlarına ait demsar grafiği.....	98
Şekil 81. Örneklerin <i>Bacillus cereus</i> antimikrobiyal analiz sonuçlarının görselleri....	102
Şekil 82. Örneklerin <i>Escherichia coli</i> antimikrobiyal analiz sonuçlarının görselleri ..	103
Şekil 83. Örneklerin <i>Listeria monocytogenes</i> antimikrobiyal analiz sonuçlarının görselleri	105
Şekil 84. Örneklerin <i>Escherichia coli</i> O157 antimikrobiyal analiz sonuçlarının görselleri	106
Şekil 85. Örneklerin <i>Salmonella</i> spp. antimikrobiyal analiz sonuçlarının görselleri....	107
Şekil 86. Örneklerin <i>Aeromonas hydrophila</i> antimikrobiyal analiz sonuçlarının görselleri	108
Şekil 87. LC-MS/MS yöntemi ile tespit edilen fenolik bileşiklerin molekül şekilleri..	113
Şekil 88. Yaban, kiraz ve selvi ekstraktının LC-MS/MS kromatogramları.....	114
Şekil 89. Farklı konsantrasyon ve sürelerde Patulinin % adsorbsiyon grafiği.....	120
Şekil 90. Farklı konsantrasyon ve sürelerde HMF' nin % adsorbsiyon grafiği	125

EKLER DİZİNİ

Ek 1. Selvi karayemişi ekstraktı FTIR analiz sonuçları	154
Ek 2. Kiraz karayemişi ekstraktı FTIR analiz sonuçları	155
Ek 3. Yaban karayemişi ekstraktı FTIR analiz sonuçları	156
Ek 4. Kiraz karayemişi AgONP FTIR analiz sonuçları	157
Ek 5. Selvi karayemişi AgONP FTIR analiz sonuçları	158
Ek 6. Yaban karayemişi AgONP FTIR analiz sonuçları	159
Ek 7. Kiraz karayemişi CuONP FTIR analiz sonuçları	160
Ek 8. Selvi karayemişi CuONP FTIR analiz sonuçları	161
Ek 9. Yaban karayemişi CuONP FTIR analiz sonuçları	162
Ek 10. Kiraz karayemişi FeONP FTIR analiz sonuçları	163
Ek 11. Selvi karayemişi FeONP FTIR analiz sonuçları	164
Ek 12. Yaban karayemişi FeONP FTIR analiz sonuçları	165
Ek 13. Kiraz karayemişi AgONP ve ekstrakt-etiketli FTIR analiz sonuçları	166
Ek 14. Kiraz karayemişi CuONP ve ekstrakt-etiketli FTIR analiz sonuçları	167
Ek 15. Kiraz karayemişi FeONP ve ekstrakt-etiketli FTIR analiz sonuçları	168
Ek 16. Selvi karayemişi AgONP ve ekstrakt-etiketli FTIR analiz sonuçları	169
Ek 17. Selvi karayemişi CuONP ve ekstrakt-etiketli FTIR analiz sonuçları	170
Ek 18. Selvi karayemişi FeONP ve ekstrakt-etiketli FTIR analiz sonuçları	171
Ek 19. Yaban karayemişi AgONP ve ekstrakt-etiketli FTIR analiz sonuçları	172
Ek 20. Yaban karayemişi CuONP ve ekstrakt-etiketli FTIR analiz sonuçları	173
Ek 21. Yaban karayemişi FeONP ve ekstrakt-etiketli FTIR analiz sonuçları	174
Ek 22. Toplam antioksidan analizi kalibrasyon eğrisi	175
Ek 23. Toplam fenolik madde analizi kalibrasyon eğrisi	175
Ek 24. DPPH kalibrasyon eğrisi (% İnhibisyon kapasite)	176
Ek 25. Toplam Demir İndirgeme Antioksidan kalibrasyon eğrisi	176
Ek 26. Toplam flavonoid analizi kalibrasyon eğrisi	177
Ek 27. AA ve Troloks standartları ABTS ^{•+} grafiği	177
Ek 28. LC-MS/MS yöntemine ait analitik yöntem doğrulama parametreleri	178
Ek 29. HMF kalibrasyon eğrisi	180
Ek 30. XRD analizi grafikleri: YK-CuONP (A), KK-CuONP (B), SK-CuONP (C) ...	178
Ek 31. XRD analizi grafikleri: YK-AgONP (D), KK-AgONP (E), SK-AgONP (F) ...	180
Ek 32. XRD analizi grafikleri: YK-FeONP (G), KK-FeONP (H), SK-FeONP (I)	181

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

%	: Yüzde
AA	: Askorbik Asit
ABTS	: Radikal Katyonu Süpürücü Etki Tayini
Ag	: Gümüş
AgNO ₃	: Gümüş Nitrat
°C	: Santigrat derece
cm	: santimetre
Cu	: Bakır
CuSO ₄	: Bakır (II) sülfat
dk	: dakika
DONP	: Demiroksit Nanoparçacık
DPPH	: Serbest Radikal Temizleme Aktivitesi
EDX	: Enerji Dağılımlı X-Işını Spektroskopisi
FDA	: Gıda ve İlaç Dairesi
Fe	: Demir
FeCl ₃	: Demir (III) klorür
FRAP	: Toplam Demir İndirgeme Antioksidan Kapasitesi
FTIR	: Fourier Dönüşümü Kızılötesi Spektrofotometresi
g	: gram
HMF	: Hidroksimetilfurfural
HPLC	: Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi
kg	: kilogram
MeOH	: Metanol
mL	: mililitre
mg	: miligram
kcal	: kilokalori
LC-MS/MS	: Sıvı Kromatografisi-Kütle Spektrometrisi
L	: litre
NaCl	: Sodyum Klorür
nm	: nanometre
NP	: Nanoparçacık

pH	: Hidrojen potansiyeli
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
TAK	: Toplam Antioksidan Madde
TFLK	: Toplam Flavonoid Madde
TFK	: Toplam Fenolik Madde
TEM	: Geçirimli Elektron Mikroskobu
TSE	: Türk Standartları Enstitüsü
µL	: mikrolitre
UV-Vis	: Ultraviyole Görünür Bölge Spektrofotometresi



1. GENEL BİLGİLER

1.1. Giriş

Nanoteknoloji; atomik ve moleküler ölçekte işlem yapan, onları tek tek düzenleyerek yığın ölçekteki eşdeğerine uygun yapılar oluşmasına olanak tanıyan teknolojiye denilmektedir (Ergül ve Çakır, 2023). Nanopartiküller (NP), partikül büyüklüğü 1-100 nm arasında olan maddelerdir (Pirtarighat vd., 2019). Nanometre (nm), metrenin milyarda birine eşit olan ölçü birimidir (Wang vd., 2009). NP'lerin boyutu küçüldükçe yüzey alanı etkisi artmakta, elektrik, optik ve manyetik özellikleri değişip daha reaktif özellikler kazanmaktadır (Warheit, 2018). Çağımızın yeni sanayi devrimi olarak tanımlanan nanoteknoloji, başta gelişmiş ülkeler olmak üzere yakından takip edilmekte ve yatırım yapılmaktadır (Qureshi vd., 2012). Bu nedenle nanoteknoloji; kimya, biyoloji, biyomedikal, farmasötik, elektronik, biyomühendislik, tarım, gıda ve tıp gibi çeşitli alanlarda yeni özelliklere sahip yapı, malzeme veya sistemlerin geliştirilmesi ve uygulanması için geniş fırsatlar sunmaktadır (Singh vd., 2017).

Nanoteknoloji, işleme ve paketlemeye kadar gıda sektörünün hemen hemen her alanına uygulanmaktadır. Gıda güvenliği; gıdanın hazırlanması, işlenmesi ve dağıtımı sırasında gıdanın fiziksel, kimyasal ve biyolojik kirleticilerden korunması olarak tanımlanmaktadır (Echiegu, 2017; Pal, 2017; Wesley vd., 2014). Gıda güvenliği; insanların sağlığı üzerinde ciddi tehditler oluşturan gıda tariflerinden, yeme alışkanlıklarından, toksinlerden, patojenlerden ve kirletici maddelerden önemli ölçüde etkilenmektedir (Alrobaish vd., 2021; Ashour, 2018; Echiegu, 2017). Bu nedenle araştırmacılar, gıda güvenliği konusunda ürünün besin değerini en az bozacak ve gıda kalitesini arttırabilecek alternatif yöntemler aramışlar ve gıda güvenliğinde nanoteknolojiyi kullanmaya başlamışlardır. Temel elementleri içermesi, toksik olmaması ve aynı zamanda yüksek sıcaklık ve basınçta da stabilitesini koruması nedeniyle gıda endüstrisinde NP'lerden üretilen malzemelere talepler artmaktadır (Ansari, 2023; Ashour, 2018; Singh vd., 2017).

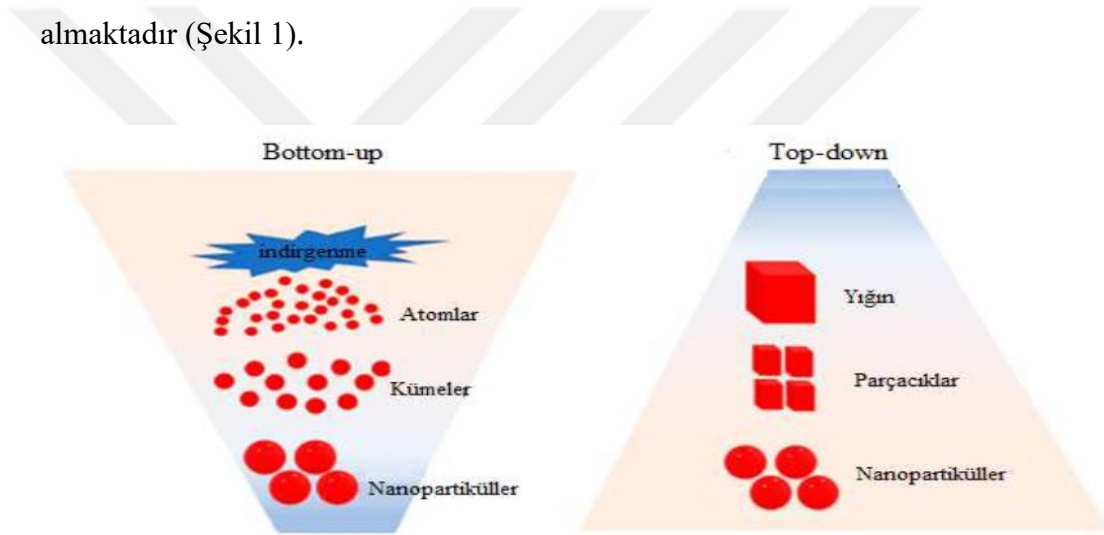
Metal nanoparçacıklar (MeONP) fonksiyonel özelliklerinden dolayı (antimikrobiyal, antioksidan vb.) son yıllarda çok fazla alanda ve çeşitli çalışmalarda kullanılmaktadır (Mu ve Sprando, 2010; Premanathan vd., 2011). MeONP'ler arasında gümüş (Ag), demir (Fe), bakır (Cu), altın (Au), çinko (ZnO), platin (Pt), selenyum (Se) gibi metaller en çok kullanılanlardır (Zhang vd., 2016). Antimikrobiyal etkisi nedeniyle

MeONP'ler arasında AgONP'ler gıda alanında tercih edilmektedir (Lugani vd., 2021). Örneğin, AgONP'ler gıda yüzeyinde mikrobiyal büyümeyi azalttığından gıdanın muhafazasında kullanılmaktadır (Siddiqui ve Alrumman, 2021; Travan vd., 2009).

Basit ve ucuz olması, daha az zaman gerektirmesi, zararlı olmayan yan ürünleri ve büyük ölçekli sentez gibi avantajlarından dolayı NP'lerin üretiminde en çok yeşil sentez yöntemi kullanılmaktadır (Sathishkumar vd., 2018).

1.2. Nanopartikül Üretim Yöntemleri

Nanopartiküller (NP) fiziksel, kimyasal ve biyolojik (yeşil sentez) yöntemlerle üretilmektedirler. NP'lerin üretiminde yukarıdan aşağı "top down" (fiziksel yöntem) ve aşağıdan yukarı "bottom up" (biyolojik ve kimyasal yöntem) olmak üzere iki yaklaşım kullanılmaktadır (de Oliveira vd., 2020; Iravani vd., 2014). Şekil 1'de yaklaşımlar yer almaktadır (Şekil 1).



Şekil 1. Nanopartiküllerin sentezi için kullanılan yaklaşımlar (Sánchez-López vd., 2020).

1.2.1. Yukarıdan Aşağıya Yaklaşımı (Top-down)

Malzemeye dışarıdan mekaniksel veya kimyasal işlemler uygulanmasıyla enerji verilmesi sonucunda malzemenin nano boyutta küçük parçalara ayrılması prensibi ile üretim yapılmaktadır. Bu yaklaşımda klasik yöntemler (fiziksel ve kimyasal) kullanılmaktadır. Bu yöntemlere; mekanik öğütme ve aşındırma teknikleri örnek verilebilir (Beykaya ve Çağlar, 2016; Jamkhande vd., 2019; Mittal vd., 2013). Bu yaklaşımla NP'lerin boyutu 50-100 nm küçültülebilir ve partikül eşit dağılımlı görünmeyebilir (Gürsoy, 2020). Örneğin; geleneksel öğütme yöntemiyle buğdayın un halini alması ve böylece su tutma yeteneğini artırması sağlanır (Shibata, 2009). Başka bir çalışmada yeşil çay NP'lerinin 1000 nm'ye küçültülerek yeşil çayın sindirimi kolaylaştırdığı ve antioksidan etkisini artırdığı bildirilmiştir (Machado vd., 2013).

1.2.2. Aşağıdan Yukarıya Yaklaşımı (Bottom-up)

Bottom up atomik veya moleküler boyuttaki yapıların kimyasal reaksiyonla büyütülüp partikül oluşumunun gerçekleşmesidir (Jamkhande vd., 2019; Mittal vd., 2013). Bu yaklaşımla daha karışık yapıya sahip NP'ler 1 nm boyutuna kadar sentezlenmektedir. NP'lerin parçacık boyutuna bakılarak benzer yapıda NP elde edilmektedir (Beykaya ve Çağlar, 2016). Bu yaklaşımda; en çok sprey piroliz, sol jel kaplama, buharlaştırma ve atomik yoğunlaştırma teknikleri kullanılmaktadır (Singh vd., 2020).

Günümüzde NP sentezlenmesinde daha çok bu yaklaşım tercih edilmektedir ve yeşil nanoteknoloji olarak da bilinmektedir. NP'lerin klasik yöntemlerle sentezlenmesi; sıcaklık/basınç koşulları, pahalı ve zararlı kimyasal kullanılması, uzun reaksiyon süresi, zararlı yan ürünlerin oluşumu gibi bazı olumsuz etkilere sahiptir. Bu nedenle, son yıllarda NP'lerin yeşil sentezi büyük önem kazanarak ve en çok tercih edilen yöntemlerden birisi haline gelmiştir. Yeşil sentez yöntemi; basit, ucuz, daha az zaman gereksinimi, zararlı olmayan yan ürünler ve büyük ölçekli sentez gibi çok önemli avantajlara sahiptir (Senthilkumar ve Sivakumar, 2014).

NP'leri sentezlemek amacıyla; bitkiler, bakteriler, mantarlar, virüsler, algler, polisakkaritler, biyolojik olarak parçalanabilen polimerler, bitki türevli doğal malzemeleri içeren çevre dostu yeşil sentez ürünleri kullanılmaktadır (İshak vd., 2019; Suresh vd., 2018). Bitkilerden üretilen NP'ler, mikroorganizma kaynaklı olanlara göre daha kararlıdır ve sentezlenme hızı fazladır. Boyut ve şekil bakımından çeşitli oldukları bilinmektedir (Agarwal vd., 2017).

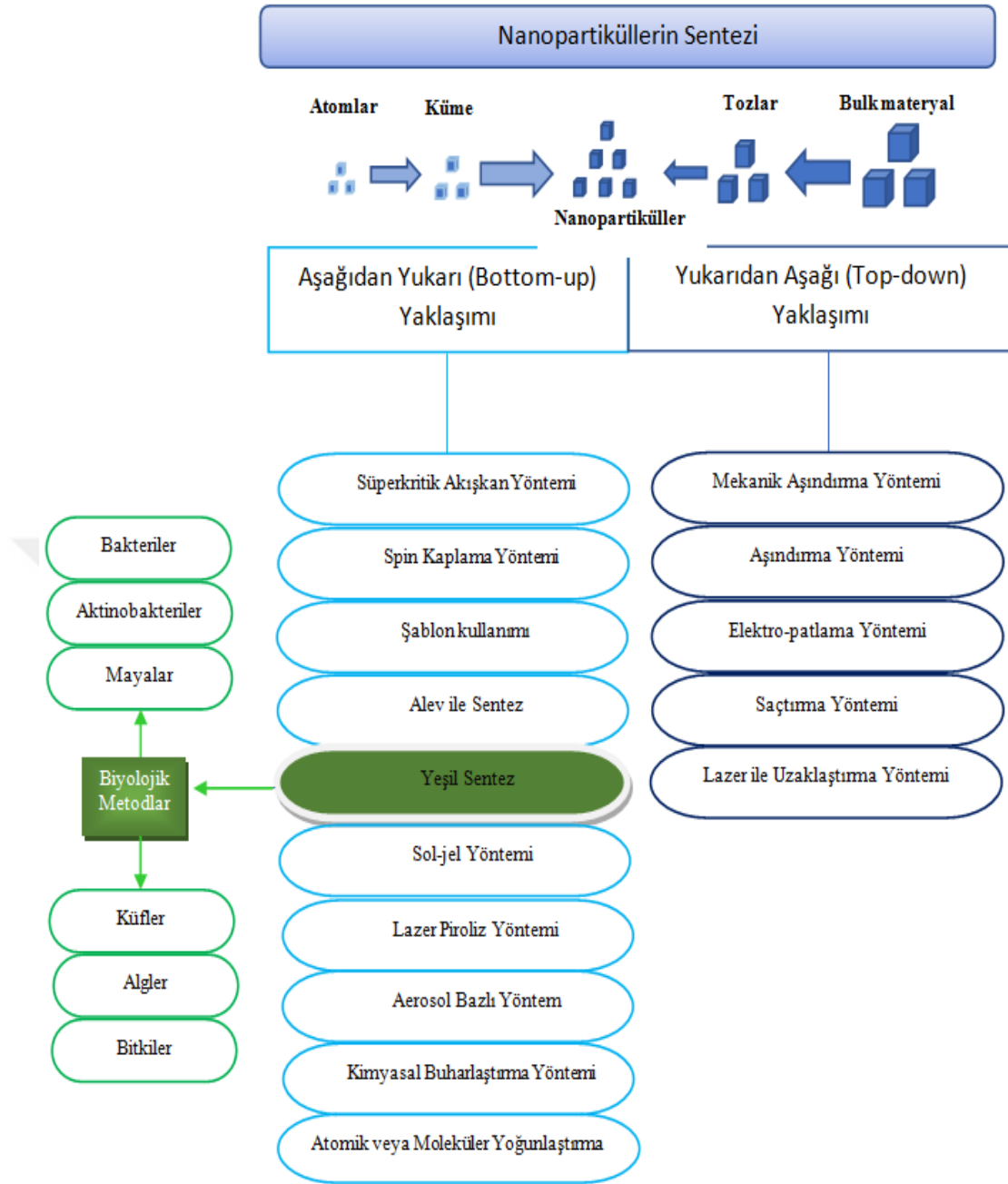
1.3. Yeşil Sentez (Biyosentez)

Yeşil sentez, NP'lerin sentezlenmesinde temel olarak basit yapıdaki materyallerden daha kompleks yapıların oluşmasına olanak sağlayan bir süreç olarak tanımlanır. Diğer bir ifade ile canlıların metabolik süreçlerinde kimyasal olarak gerçekleşen olaylardır. Fakat nanoteknolojide bu durum, organizmaları veya kimyasal materyalleri kullanarak NP sentezleme işlemi olarak bilinmektedir. Bu organizmalara; bitkiler, algler, bakteriler ve mantarlar örnek verilebilir. Bitkiler, NP'lerin üretiminde yeşil sentez yöntemiyle üretilmesi açısından büyük bir öneme sahiptir (Haverkamp ve Marshall, 2009).

Alanyazında bitki dokularından metal NP'lerin sentezlendiği bildirilmektedir (Mishra vd., 2016; Nasrollahzadeh ve Sajadi, 2016). Bu konudaki çalışmalarla ilgili farklı fikirler bulunmaktadır. Bazı bilim adamları, metalik NP'lerin hücre dışında oluşarak kök zarı boyunca taşınıp hücre içine nüfuz ettiğini veya bitki içinde metal tuzlarının

indirgenmesi sonucu oluřtuđunu ileri sűrmektedir (Haverkamp ve Marshall, 2009). Diđer dűřűnce ise; NP'lerin önce köklerde oluřtuđunu, ardından bitki hűcresine geçtiđini savunmaktadır (Haverkamp ve Marshall, 2009). Metalik NP'lerin bitkiden elde edilmesi için; metalin çözünebilmesi, tařınabilmesi ve translokasyon yapabilmesi gerekmektedir (Gardea-Torresdey vd., 2005). Yeřil bitki ekstraktlarına; *Aloe vera* (L.) Burm. (Chandran vd., 2006), ay (*Camellia sinensis* (L.) Kuntze) (Vilchis-Nestor vd., 2008), Hint fıstıđı (*Jatropha curcas* L.) (Bar vd., 2009), Hint ısırganı (*Acalypha indica* L.) (Krishnaraj vd., 2010) rnek olarak verilebilir.

Bu yöntem son dönemlerde; ekonomik olması, toksik malzemelerle işlem yapmaya gerek olmaması, ticari üretime uygun ve biyomedikal işlemlerde de kullanılabilmesi gibi avantajlar sağladığından daha sık tercih edilmektedir. Yeşil sentezde tercih edilecek malzemenin güvenli, sadece bir reaksiyondan oluşması, yenilenebilir, evre dostu, yüksek verimliliğe sahip oluşu ve tepkime sonunda kolayca ayrılabilen niteliklere sahip olması bu yöntemi kullanışlı hale getirmektedir (Raveendran vd., 2003). Bu amaçla bitki ekstraktları kullanılmaktadır (Bar vd., 2009; Philip, 2010). NP'lerin sentezinde kullanılan farklı sentez yöntemleri şekil 2'de verilmiştir (şekil 2).



Şekil 2. Metal nanopartiküllerin hazırlanması için kullanılan farklı sentez yöntemleri (Parveen vd., 2016).

1.4. Karayemiş (*Prunus laurocerasus* L.) Meyvesi

1.4.1. Genel Özellikleri

Karayemiş (*Prunus laurocerasus* L.), *Rosaeeae* familyasının *Prunoideae* alt familyasında yer almaktadır. *Prunoideae* alt familyası, çekirdekli meyveler olarak bilinir (Janick ve Moore, 1996). Karayemiş (*Prunus laurocerasus* L.) meyvesinin genel görünümü aşağıda Şekil 3’te verilmiştir (Şekil 3).



Şekil 3. Karayemiş (*Prunus laurocerasus* L.) meyvesi genel görünümü

Karayemiş, Türkiye'nin kuzey bölgelerinde yetişen, *Prunus* familyasında yer alan yenilebilir meyve olarak tanımlanır (Colak vd., 2005). Bitkinin dünya üzerinde yaygınlaştığı alanlar; Karadeniz'in doğu bölgeleri, Toroslar, Kafkaslar, Kuzey ve Doğu Marmara alanlarıdır (İslam ve Deligöz, 2012). Bu bitki 6 metreye kadar uzayabilmekte ve her dem yeşildir. Bu meyve oval şekilde ve yaklaşık 8 mm çapındadır ve olgunlaşırken kırmızıdan koyu mor veya siyaha kadar farklı renklerde görülmektedir (Ayaz vd., 1997). Karayemişin, sık kullanılan adlardan birisi de “taflan”dır. Ordu’nun doğusunda ‘gürcü kirazı’, Artvin’de ‘tçkoo’, Rize’de ‘karamış’, ‘laz üzümü’, ‘laz yemişi’ gibi yöresel isimleri de vardır. Samsun’da ise ‘Tahnal’ olarak adlandırılmaktadır (İslam ve Deligöz, 2012).

Karayemiş, 1546 yılında Fransız Pierre Belon tarafından Trabzon'dan toplanarak Trabzon Kirazı (*Cerasus trapezentina*) olarak isimlendirildiği ve aynı senede İstanbul üzerinden İtalya'ya, 1574'te ise Clusius tarafından Viyana'ya taşındığı bilinmektedir. Karayemiş; budanarak şekil alabilmesi, parlak koyu yeşil yaprakları ile her dem yeşil kalabilmeleri ve beyaz çiçekleri sayesinde, 1600'lü yıllarda Avrupa'da park ve bahçelerde yetiştirilmiştir. Günümüzde büyüme formu, dayanıklılık durumu, yaprak boyutu ve şekli bakımından 20 farklı karayemiş formu mevcuttur (Başer, 1992). Tablo 1’de karayemişin bilimsel sınıflandırılması verilmiştir.

Tablo 1. Karayemişin bilimsel sınıflandırması (Gürdal, 2021).

Alem :	Plantae
Bölüm :	Magnoliophyta
Sınıf :	Magnoliopsida
Takım :	Rosales
Aile :	Rosaceae
Alt Aile :	Prunoideae
Cins :	<i>Prunus</i>
Tür :	<i>Prunus laurocerasus</i> L.

Meyveler; K, Mg, Ca, Na, P, Fe, Cu, Zn gibi insan vücudu için temel olan besinsel unsurların değerli kaynaklarıdır. Günümüzde bilim insanları, tıbbi bitkilerdeki ana elementlere dikkat çekmiştir (Jadhav, 2011). Bu elementler, insan vücudunun işleyişinde önemli bir rol oynamaktadır (Ismail vd., 2011). Karayemiş, büyük oranda antioksidan özelliğe sahip fenolik bileşikler (örneğin fenolik asitler, flavanoidler, antosiyaninler, taninler, lignanlar ve kateşinler) içermektedir. Bu fenoliklerin; kardiyovasküler hastalıklar, felç, bazı kanser türleri ve oksidatif strese bağlı diğer hastalıklara yakalanma riskini artırdığı bilinen serbest radikallere karşı koruma özelliği vardır (C. M. Liyana-Pathirana vd., 2006). Karayemiş, antioksidan kaynağı ve hastalıkların tedavisinde yararı bulunan fonksiyonel bir gıda olarak bilinmektedir (Alasalvar vd., 2005).

1.5. Nanopartiküllerin Karakterizasyonu

NP'lerin karakterizasyonunda UV-görünür spektroskopi (UV-Vis), Fourier Dönüşümü Kızılötesi Spektroskopi (FTIR), geçirimli elektron mikroskobu (TEM) ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) en sık kullanılan spektroskopik ve mikroskopik tekniklerdir (Menon vd., 2017; Shah vd., 2015).

1.5.1. Ultraviyole-Görünür Bölge Spektroskopisi (UV-Vis)

Biyolojik olarak elde edilen NP'ler UV-Visible spektrofotometre cihazında, ürünün saf olarak elde edilip edilmediğini anlamak ve içerisinde kalıntının olup olmadığının tespiti için 200-800 nm dalga boyu aralığında absorbans değeri ölçülmektedir. MeONP'lerin karakterize etmek için genellikle 300 ile 800 nm arasındaki dalga boyları kullanılmaktadır (Shah vd., 2016).

1.5.2. Fourier Dönüşümü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR)

Mikrobiyal hücrelerin tür, fenotip, patojenite, direnç ve alt-tür özelliklerinin tanımlanmasında ayrıca makromoleküllerin yapısal analizlerinde doğrallık, miktar ve moleküler bağların konformasyonunu analiz etmek amacıyla FTIR etkili bir yöntemdir

(Essendoubi vd., 2007). FTIR spektroskopisi, molekül içindeki herhangi bir karakteristik/fonksiyonel grubun varlığı hakkında bilgi sağlamaktadır (Silverstein ve Bassler, 1962). Materyale zarar verilmeden hızlı sonuç elde edilmesi, geleneksel FTIR kullanımını yaygınlaştırmıştır (Gómez-Ordóñez ve Rupérez, 2011; Lin ve Wang, 2012). Doğrudan ve geri dönüşümlü bir yöntemdir. Geniş bir spektrum elde edildiği için tarım, tıp, kimya, gıda ve biyomedikal uygulama alanlarında yaygın olarak kullanılmaktadır (Gómez-Ordóñez ve Rupérez, 2011; Kane vd., 2009).

1.5.3. Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM), Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM), Enerji Saçılımlı Spektroskopi (EDX) ve Boyut Dağılımı Analizleri

SEM ile NP'lerin yüzey morfolojisi değerlendirilmiştir (Movagharneshad vd., 2022). NP'lerin nano ölçülerdeki yapıları TEM ile incelenmiştir. NP'lerin elemental içerik ve oranları TEM sistemine entegre EDX ile gerçekleştirilmiştir. Elektron mikroskoplarında gözlemlenebilen NP'lerin boyut analizleri ImageJ uygulaması ile TEM görüntüleri kullanılarak yapılmıştır.

1.6. Gümüş Elementi (Ag) ve Gümüş Nanopartikülleri (AgONP)

Gümüş; beyaz metalik bir parlaklığa sahip çok yumuşak, altından biraz sert ve dövülebilir metal olarak bilinmektedir. Gümüş; metaller arasında en yüksek termal iletkenliğe, optik yansıtıcılığa ve elektrik iletkenliğine sahiptir (Arslan, 2011). Su ve atık su arıtımında, biyomedikal sektöründe antibakteriyel malzemelerin geliştirilmesinde, elektronik malzemelerde iletkenliğin yükseltilmesinde kullanılmaktadır (Esmeray ve Özata, 2019). Boyutlarına ve şekline göre AgONP'ler renk değiştirmektedir. Küre şeklinde 40 nm'de mavi renk, 100 nm'de sarı renk; prizma şeklinde ise 100 nm'de kırmızı renk almaktadır (Allhoff vd., 2009). AgONP'ler; antikanser, antibakteriyel, antiviral ve antifungal özelliklere sahiptir (Singh vd., 2018).

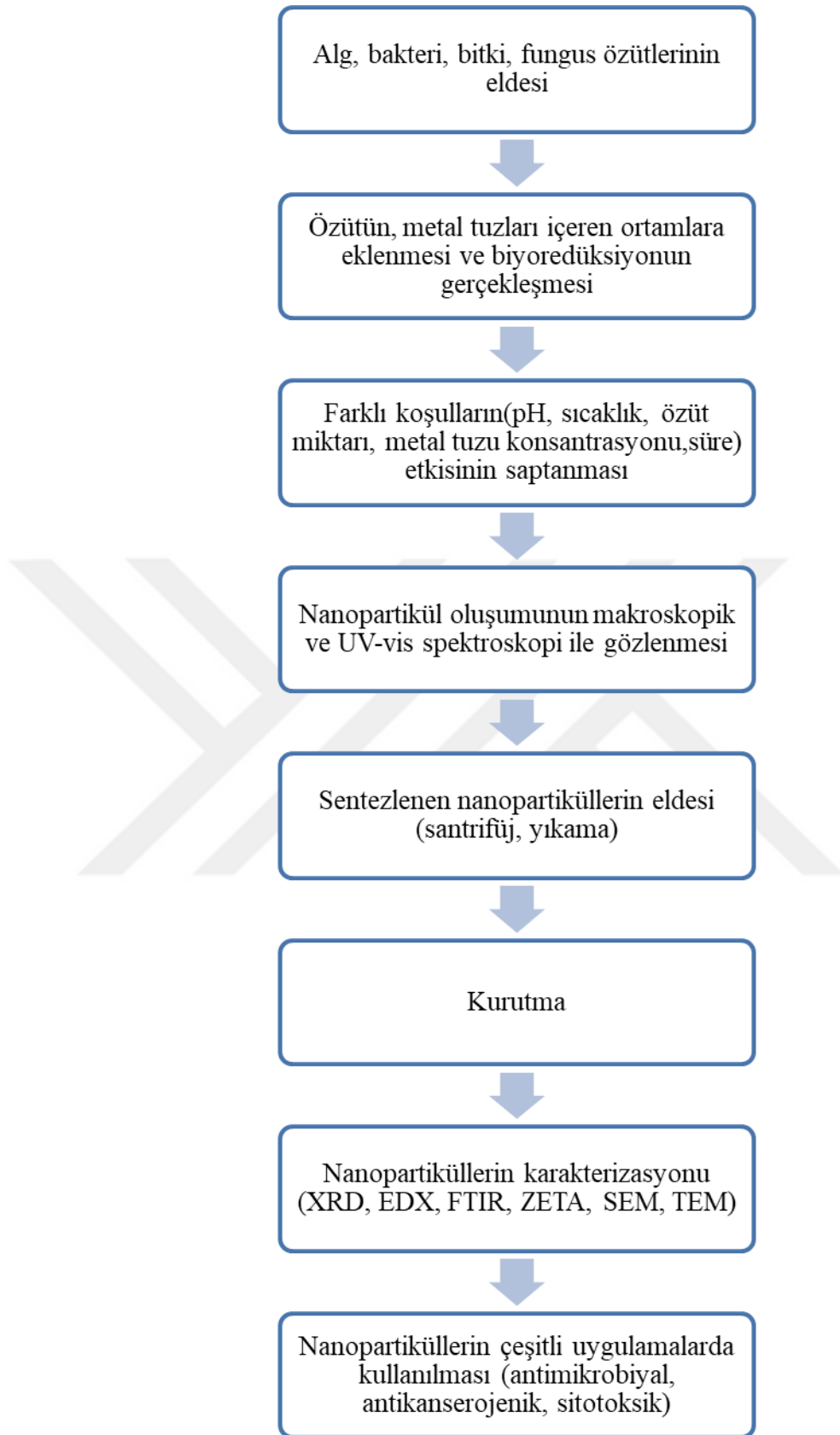
1.7. Demir Elementi (Fe) ve Demir Nanopartikülleri (FeONP)

Önemli bir mikro besin olan demir, yetişkin bir insan vücudunda yaklaşık 3-5 gram bulunmaktadır. Demirin; %65'i hemoglobine, %4'ü miyoglobine, %1'i çeşitli hem bileşiklerine, %1'i de plazmada transferine bağlıdır. Geriye kalan %15-30 kadarı da ferritin halinde retiküloendotelial sistem ve karaciğer parankim hücrelerinde (Hepatosit) depo edilmektedir (Tuna Yıldırım vd., 2020).

Demir (III) oksit (Fe_2O_3) kırmızımsı kahverengi, doğada inorganik bir paramanyetik bileşiktir ve üç ana demir oksitten biridir. Diğer ikisi FeO ve Fe_3O_4 'tür. Süper paramanyetik olan Fe_3O_4 doğada mineral manyetik olarak ortaya çıkmıştır. FeONP'ler manyetik özellikleri, biyouyumlulukları ve çok küçük boyutları sayesinde; diyabet, inflamatuvar ve kanser hastalıklarının erken teşhisinde kullanılabilmektedir (Pandey ve Dahiya, 2016).

1.8. Bakır Elementi (Cu) ve Bakır Nanopartikülleri (CuONP)

Bakır; kırmızımsı bir renge sahiptir, dövülebilir, parlak ve çekilebilir bir metal olarak bilinmektedir. İnsan sağlığı için önemli bir temel elementtir. İletkenliklerinin yüksek, çevre dostu, kolay bulunabilir olmaları ve toksik olmamaları nedeniyle önemlidirler. MeONP'lerinden en önemlilerinden olan CuONP'ler; yüzey aktif maddelerde, katalizörlerde, sensörlerde ve antimikrobiyallerde yaygın olarak kullanılmaktadır (Cioffi vd., 2005; Saison vd., 2010). Yeşil sentezle üretilen MeONP sentezinin akış şeması aşağıda Şekil 4'te gösterilmiştir (Şekil 4).



Şekil 4. Yeşil sentezle nanopartikül üretim, karakterizasyon ve uygulama aşamaları (Tatlıcı, 2019).

1.9. Önceki Çalışmalar

Asghar vd. (2020), çalışmalarında *Syzygium Gaertn.* kimyon yaprağı ekstresi kullanılarak FeONP, CuONP ve AgONP'leri etkili bir şekilde üretmişler, AgONP'lerin FeONP ve CuONP'lere oranla daha yüksek antimikrobiyal aktivite sergilediği ve aflatoksin kontaminasyon üretimini azalttığını bildirmişlerdir.

Velsankar vd. (2020); CuONP'lerinin yeşil sentezini, sarımsak özütü (*Allium sativum* L.) ile gerçekleştirdikleri çalışmada FTIR spektrofotometresi ile CuO bağ yapısı tanımlanmış ve UV-VIS spektrofotometre analizi ile 398 nm'de yüzey plazmon rezonans bandı tespit etmişlerdir. Aynı çalışmada, SEM görüntüleri ile CuONP'lerinin küresel ve oval şekilli bir morfolojiye sahip olduğu ortaya koymuşlardır.

Jebril vd. (2020), *Melia azedarach* L. yaprağı özütü kullanarak AgONP sentezi gerçekleştirmişlerdir. UV-Vis spektrum ölçümlerinde, AgONP'lerin oluşumunu doğrulayan SPR bandı 400 nm'de gözlemlenmiştir. SEM analizi ile, boyutu 18 ila 30 nm (ortalama 23 nm) arasında değişen küçük küresel NP'lerin varlığı belirlenmiştir. Ayrıca FTIR analizi ile *Melia azedarach* L. yaprak özütünde yer alan hidrolize edilebilir tannik asidin, AgONP'lerin biyolojik indirgenmesinde ve kararlaştırılmasında rol aldığı belirlenmiştir.

Ahn ve Park (2020), 58 bitki örneği ile yaptıkları çalışmada yeşil sentez yöntemi ile AgONP'ler sentezlenmiştir. Çalışmada bitki özütlerinden *Areca catechu* L., *Hypotrachyna laevigata* (Sm.) Hale, *Ardisia incarnata* Pit., *Maesa calophylla* Pit., *Maesa laxiflora* Pit. ve *Adinandra poilanei* Gagnep. 6 AgONP örneğini seçmişler ve altı bitkinin AgONP 2,2-difenil-1-pikrilhidrazil radikal süpürme aktivitesinin ve indirgeme gücünün diğer bitki NP'lere göre daha yüksek olduğu saptamışlardır. Ayrıca, seçilen 6 bitki ekstraktında toplam fenolik bileşiklerin ve indirgeyici şekerlerin de diğer ekstraktlardakinden daha yüksek olduğu belirtilmiştir. Seçilen 6 AgONP örneğinde, 416-438 nm aralığında güçlü yüzey plazmon rezonansı olduğu tespit edilmiştir. Alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu (FE-SEM) ile yapılan ölçümlerde ise; tüm bitkilerin NP'lerin 12.5 ± 1.0 nm'den 21.3 ± 4.9 nm'ye kadar ortalama bir boyuta ve küresel şekillere sahip olduğu saptanmıştır (Ahn ve Park, 2020).

Rabiee vd. (2020), ilk kez civan perçemi yaprağı (*Achillea millefolium*) ekstraktlarını kullanarak yaptıkları çalışmada CuONP'leri sentezlenmiştir. NP'lerin biyolojik aktivitelerinin; *Staphylococcus aureus* Rosenbach, *Mycobacterium Tuberculosis* (Zopf) Lehmann and Neumann, *Escherichia coli* (Migula) Castellani and Chalmers, *Klebsiella pneumoniae* (Schroeter, 1886) Trevisan, *Proteus mirabilis* Hauser,

Corynebacterium diphtheriae (Kruse, 1886) Lehmann and Neumann, 1896 ve *Streptococcus pyogenes* Rosenbach bakterilerine karşı antibakteriyel ve *Aspergillus flavus* (Link, 1809), *Microsporum canis* (E. Bodin) mantarlarına karşı antifungal olduğu tespit edilmiştir. Aynı zamanda çalışmada CuONP'lerinin çevre dostu olduğu belirlenmiştir.

Keshari vd. (2020), *Cestrum nocturnum* L. özütünün kullanıldığı çalışmada AgONP'ler elde etmişlerdir. Çalışmada AgONP'lerin kristal yapıda, çoğunlukla küre şeklinde, ortalama partikül boyutunun 20 nm oldukları ortaya konulmuş, *Cestrum nocturnum* L. özütünden elde edilen AgONP'lerin vitaminlerden daha fazla antioksidan aktiviteye sahip olduğu belirlenmiştir. Ayrıca çalışmada AgONP'lerin *Escherichia coli*, *Enterococcus faecalis* (Andrewes and Horder) Schleifer and Kilpper-Bälz ve *Salmonella typhi* bakteriler üzerinde antibakteriyel etki gösterdiği tespit edilmiştir (Keshari vd., 2020).

Ahmad vd. (2020); *Tamarix aphylla* (L.), Karst. ekstraktı kullanarak yaptıkları çalışmada FeONP'leri sentezlemişlerdir. *Tamarix aphylla* (L.), Karst. ekstraktından elde edilen NP'nin hem indirgeyici hem de kaplama ajanı olarak ve dirençli bakterilere karşı antimikrobiyal işlevi olduğu tespit edilmiştir (Ahmad vd., 2020).

Izadiyan vd. (2020), Adi cevizin (*Juglans regia* L.) yeşil kabuk ekstraktlarını çökeltme yöntemi kullanılarak FeONP'leri elde etmişlerdir. Sentezlenen FeONP'lerin ortalama çaplarının 5.77 ± 1.66 ve 12.50 ± 2.87 nm arasında değiştiği gözlenmiştir (Izadiyan vd., 2020).

Neupane vd. (2019), Himalaya balı kullanılarak yaptıkları çalışmada demir oksit nanoparçacıkları (FeONP) üretmişler, aynı zamanda FeONP'lerinin antioksidan ve antimikrobiyal etkilerinin olduğunu tespit etmişlerdir.

Adebayo-Tayo vd. (2019), *Oscillatoria* sp. mavi yeşil alginin metanol ekstraktı kullanarak yaptıkları bir çalışmada, yeşil sentez yöntemini kullanarak ortalama 10 nm boyutunda AgONP'ler elde etmişlerdir. AgONP'lerin (*Pseudomonas aeruginosa*, (Schroeter, 1872) Migula, *Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus* Rosenbach, *Citrobacter* sp., *Salmonella typhi*, *Bacillus cereus* Frankland and Frankland bakterilerine karşı) antibakteriyel etkili oldukları ve bu sonuçlar ısıya dayanıklı nano ürünlerin üretiminin ümit verici olduğunu ortaya koymuştur (Adebayo-Tayo vd., 2019).

Behravan vd. (2019), *Berberis vulgaris* L. yaprağı ve kök kısımlarını kullanarak yeşil sentez yöntemi kullanılarak yaptıkları çalışmada 30-70 nm boyutlarında ve küresel şekillere sahip AgONP'ler elde etmişlerdir. Ayrıca bu NP'lerin (*Escherichia coli* ve

Staphylococcus aureus bakteri suşları üzerinde) antimikrobiyal etkiye sahip olduğunu tespit etmişlerdir.

Gebremedhn vd. (2019), yeşil sentez yöntemi kullanarak yemen otu (*Trigonella foenum-graecum* L.) yaprak ekstraktından CuONP'ler elde etmişler ve bu NP'lerin (*Salmonella typhimurium* ve *Escherichia coli* bakterilerine karşı) antibakteriyel aktiviteleri olduğu tespit etmişlerdir.

Demirezen vd. (2019); adi incir kurutulmuş meyve ekstraktı (*Ficus carica* L.) kullanarak yaptıkları çalışmada 20 nm çaptan daha küçük, küre şeklinde FeONP'leri sentezlemişlerdir. FeONP'lerin biyomalzeme, kapama ve stabilize edici özelliklerinin olduğu tespit etmişlerdir.

Karpagavinayagam ve Vedhi (2019), *Avicennia marina* (Forssk.) Vierh. bitkisinin çiçek özünü kullanarak yaptıkları çalışmada 30 -100 nm aralığında demir oksit NP elde etmişlerdir. Demir oksit nanopartiküllerinin (FeONP'ler) UV-Vis absorpsiyon spektrumu, 295-301 nm bölgesinde bir tepe göstermiştir. FeO-NP'lerin FTIR spektrumunda ise; 3354 cm^{-1} , 1630 cm^{-1} , 1380 cm^{-1} ve 610 cm^{-1} 'de gösterilmiştir. FeO-NP'lerin endüstriyel olarak, boya bozunmasında ve çevre kirliliğinin kontrolünde kullanılabileceğini belirtilmiştir (Karpagavinayagam ve Vedhi, 2019).

Sharma vd. (2018), neem bitki (*Azadirachta indica* A.Juss.) özü kullanılarak yeşil sentez yöntemiyle 28-30 nm aralığında CuONP'leri sentezlendi ve CuONP'lerinin mükemmel antibakteriyel aktivite gösterdikleri tespit edildi.

Radini vd. (2018), *Trigonella foenum-graecum* ekstraktı kullandıkları çalışmalarında sıfır değerli FeONP'leri sentezlemişler ve bu NP'leri sulu bir ortamda stabilize etmişlerdir. Aynı zamanda bu ekstraktın (*Escherichia coli* ve *Staphylococcus aureus* gibi mikroorganizmalara karşı) antibakteriyel etkinliklerinin olduğu belirlenmiştir.

Alsammarraie vd. (2018), zerdeçal tozunun özütünden yeşil sentez yöntemi kullanılarak 18 ± 0.5 nm boyutunda ve küre şeklinde AgONP'leri sentezlemişlerdir.

Lata (2018), AgONP'leri *Nelumbo nucifera* Gaertn. bitkisinin özütünü kullanılarak sentezlemiş ve çalışmada elde edilen AgONP'lerin, renksizden kırmızımsı kahverengiye bir renk değişikliği ile kendini gösterdiğini tespit etmiştir. Sentezlenen AgONP'lerin karakterizasyon çalışmalarını, UV-Vis spektroskopisi, XRD ve FTIR spektroskopisi kullanılarak gerçekleştirmiş ve AgONP'lerin UV-Vis spektrum sonuçları, 450 nm'de SPR bandı oluşturduğunu göstermiştir. AgONP'lerin yüzey merkezli kübik kristal yapısı ise XRD ile belirlenmiştir. Aynı zamanda, sentezlenen AgONP'lerin ortalama boyutununun 90 nm olduğunu tespit edilmiştir. Son olarak FTIR spektrumu ile, N.

nucifera özütünde yer alan NP'lerin oluşumunda rol oynayan fitokimyasalların varlığını ortaya konulmuştur (Lata, 2018).

Lopes ve Courrol (2018), *Mimusops coriacea* (A. DC.) Miq. bitkisinin yapraklarının özütünü kullanarak AgONP'lerini oda sıcaklığında sentezlemişler ve yaklaşık 415 nm'de elde edilen SPR bandı ile AgONP'lerin oluşumunu doğrulamışlardır. Ayrıca 10 ila 30 nm arasında değişen AgONP'lerin çaplarını ise TEM görüntüleri ile belirlemişlerdir.

Patil vd. (2018), çalışmalarında gümüş nitratin AgONP'lere indirgenmesi için *Madhuca longifolia* (J.Konig) J.F.Macbr. çiçek özütünü indirgeyici ve kararlaştırıcı ajan olarak kullanmışlardır. Sentezlenen AgONP'lerin küresel/oval şekilli ve yaklaşık 30-50 nm boyutlarında olduğunu belirlemişler ve 436 nm'de SPR bandı gözlemlemişlerdir. Enerji dağıtıcı X-ışını spektrumları ve X-ışını difraksiyon analizi sonuçları sentezlenen AgONP'ler olduğunu doğrulamıştır. Ayrıca zeta potansiyel analizi ile sentezlenen AgONP'lerde negatif yüklerin bulunduğunu gözlemlemişlerdir. Son olarak sentezlenen AgONP'leri, bazı gram pozitif ve gram negatif patojenlere karşı test etmişler ve AgONP'lerin, antibakteriyel aktivite gösterdiğini belirlemişlerdir. Bu yüzden, *M. longifolia* çiçeğinin AgONP sentezi için iyi bir kaynak olduğunu ve sentezlenen AgONP'lerin terapötiklerde, antibakteriyel madde olarak uygulanabileceği sonucuna varmışlardır.

Kumar vd. (2018), yaptıkları çalışmada *Hydnocarpus pentandra* (Buch. Ham.) Oken yaprak ekstraktı kullanarak yeşil sentez yöntemiyle AgONP elde etmişlerdir. NP'lerin karakterizasyonu UV-Vis spektrofotometri ve SEM ile belirlemişlerdir. UV-Vis spektral analiz ile, 438 nm'de SPR verdiğini göstermişler ve SEM analizi ile ise yaklaşık ortalama AgONP boyutunun 141-202 nm aralığında bir boyuta sahip küresel şekilli olduğunu tespit etmişlerdir. AgONP'lerin antioksidan aktivitesi DPPH yöntemi kullanılarak test edilmiş ve doza bağlı olarak antioksidan etkinlik gösterdiğini belirlenmiştir (Kumar vd., 2018).

1.10. Çalışmanın Amacı

Literatürde karayemiş meyvesi ve çekirdeğinden elde edilen MeONP'ler (AgONP, CuONP ve FeONP) ve bu NP'lerin gıda güvenliği açısından etkisi ile ilgili çalışmalar tespit edilemediği için; bu çalışma, karayemiş (*Prunus laurocerasus* L.) meyvesi ve çekirdeklerinden sentez edilen MeONP'lerin gıda güvenliği açısından kullanımlarını değerlendirmek amacıyla gerçekleştirildi. Çalışmada NP'lerin gıda güvenliğinde

kullanımında antimikrobiyal aktivitesi, antioksidan aktivitesi ve toksinlerin giderimi üzerine etkisini değerlendirmek amaçlanmıştır.

1.11. Çalışmanın Kapsamı

NP'ler, işleme ve paketlemeye kadar gıda sektörünün hemen hemen her alanında kullanılmaktadır. NP'ler yeşil sentez yöntemi ile algler, bakteriler, bitkiler ve mantarlardan elde edilmektedir. Litaratürde aloe vera, çay, hint fıstığı ve ısırgan gibi pek çok bitkiden yeşil sentez yöntemiyle NP'ler elde edildiği görülmüştür. Doğu Karadeniz Bölümün'de en yaygın görülen bitkilerden biri de karayemiştir. Bu çalışmada karayemiş meyvesi ve çekirdeği kullanılarak NP elde edilmiştir. Elde edilen bu NP'lerin gıda güvenliğinde antimikrobiyal, antioksidan ve toksinler üzerine etkisi değerlendirilmiştir. Mikotoksinlerin, bitkisel kaynaklı tüm gıda maddelerinde görülme olasılığı oldukça yüksektir. Mikotoksinlerin sıklıkla görüldüğü gıdalar arasında pirinç, tahıl, mısır, soya fasulyesi, buğday, arpa, ceviz, kabuklu yemiş, yer fıstığı, baharatlar, kurutulmuş meyve eşitleri ve işlenmiş ürünler yer almaktadır. Bu rnler mikotoksin üreten organizmalara karşı gerçek anlamda savunmasızdır. Özellikle güvenilir gıda üretimine dikkat edilmediğinde mikotoksinler bulaşmakta ve gıda güvenliğini tehlikeye sokmaktadır. Bu alışma, karayemiş ve çekirdeklerinden sentezlenen NP'lerin toksin giderme etkisinin gıda güvenliğine katkı sağlayacağını göstermektedir.

2. MATERYAL VE METOT

2.1. Cihazlar

Kullanılan cihazlar analiz metotları kısmında verilmiştir.

2.2. Kullanılan Kimyasallar

Kullanılan kimyasallar analitik saflıkta olup, Merck ve Sigma firmaları tarafından üretilmişlerdir.

2.3. Çözeltilerin Hazırlanması

Çalışma esnasında kullanılan çözeltiler TS 545'e göre hazırlanmıştır (TS 545, 1967).

2.4. Karayemiş Örneklerinin Hazırlanılması

Çalışmada kullanılan karayemiş (Kiraz, selvi, yaban çeşitleri) meyvesi örnekleri Trabzon'un Çarşıbaşı ilçesinin Zeytinlik Mahallesi'ndeki karayemiş ağaçlarından (Şekil 5) hasat edilmiştir. Bu ağaçlar, 41°03'29.3"N 39°22'38.9"E koordinatlarında yer almaktadır.



Şekil 5. Karayemiş meyvesinin hasat edildiği bölge (Zeytinlik Mahallesi/ Çarşıbaşı Trabzon/Türkiye)

Çalışmada üç farklı çeşide ait karayemiş (Kiraz, selvi, yaban) meyveleri kullanıldı. Çarşıbaşı Zeytinlik Mahallesi mevkiinden kiraz karayemiş çeşidi 18 Temmuz 2023'te, selvi ve yaban karayemiş çeşitleri ise 20 Temmuz 2023'te toplanılmıştır. Kiraz karayemişi (10 kg) 19 Temmuz 2023'te Gümüşhane Üniversitesi Gıda Mühendisliği Laboratuvarına getirilip çekirdeklerinden ayrılıp parçalanarak dondurulup deney için hazırlanmıştır. Selvi (10 kg) ve yaban karayemişi (10 kg) 21 Temmuz 2023'te Gümüşhane Üniversitesi Laboratuvarına getirilip çekirdeklerinden ayrılıp parçalanarak dondurulup deney için hazır hale getirilmiştir. Kiraz, selvi ve yaban karayemişi

meyveleri aşağıda Şekil 6’da sunuldu. Çalışmada kullanılan örneklerin kodlanması ise tablo 2’de verildi.

Tablo 2. Çalışmada kullanılan örneklerin kodlanması

Sıra No	Kodu	Örnek
1	YK-CuONP	Yaban karayemişi bakır oksit nanoparçacık
2	KK-CuONP	Kiraz karayemişi bakır oksit nanoparçacık
3	SK-CuONP	Selvi karayemişi bakır oksit nanoparçacık
4	SK-AgONP	Selvi karayemişi gümüş oksit nanoparçacık
5	YK-AgONP	Yaban karayemişi gümüş oksit nanoparçacık
6	KK-AgONP	Kiraz karayemişi gümüş oksit nanoparçacık
7	SK-FeONP	Selvi karayemiş demir oksit nanoparçacık
8	KK-FeONP	Kiraz karayemişi demir oksit nanoparçacık
9	YK-FeONP	Yaban karayemişi demir oksit nanoparçacık
10	SK	Selvi karayemişi ekstrakt
11	KK	Kiraz karayemişi ekstrakt
12	YK	Yaban karayemişi ekstrakt



Şekil 6. Kiraz, selvi ve yaban karayemişi

Karayemişler sap ve yapraklarından ayrılıp saf su ile yıkanmıştır. Aşağıda şekil 7’de gösterildi.



Şekil 7. Kiraz, yaban ve selvi meyvelerinin sap ve yapraklarından temizlenmiş görünümleri

Meyve ve çekirdeklerin her biri ayrı ayrı öğütücüde çekilip karıştırıldı. Her bir karayemiş çeşidi ayrı ayrı bir kilo tartılıp paketlenildi ve deneyler yapılınca kadar dondurucuda (-18 °C) saklanılmıştır (Şekil 8).



Şekil 8. Meyve ve çekirdeklerin öğütücüde çekilip karıştırılması ve paketlenmesi

2.5. Yaban, Selvi ve Kiraz Karayemiş Ekstraktlarının Demir Oksit Nanoparçacıkları Elde Etmek İçin Hazırlanması

2.5.1. Yaban Karayemişi Ekstraktlarının Hazırlanması

Karayemiş ekstraktı hazırlamak için 2 kg yaban karayemişi tartıp çözündürüldü. Ekstraktı hazırlamak için 15 L hacme sahip kapaklı tencereye 2 kg yaban karayemişleri 4.5 L saf su ile karıştırıldı. Kaynamaya başladıktan sonra sıcaklığı termometre ile ölçüldü. Sıcaklık 90-95 °C' ye geldiğinde kısık alevde ağzı kapatılarak 1.5 saat süre ile kaynatıldı. Elde edilen ekstrakt soğuduktan sonra 0.1 mm, 0.25 mm ve 0.5 mm eleklerden geçirildi. Daha sonra tepsilere dökülerek karayemiş ürünlerinin buharlaştırılması sağlandı (Şekil 9, Şekil 10, Şekil 11).



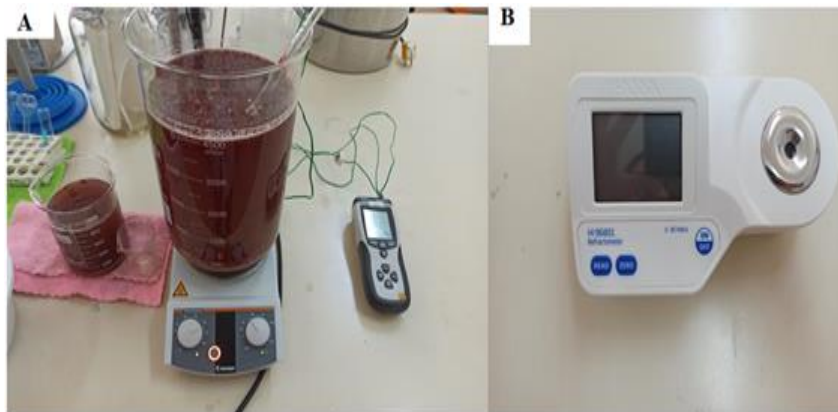
Şekil 9. Yaban karayemişlerin kaynatılması ve blenderden geçirilmesi



Şekil 10. Yaban karayemişlerin süzgeçten geçirilmesi ve 0.1 mm, 0.25 mm ve 0.5 mm eleklerden geçirilerek süzülmesi işlemi



Şekil 11. Tepsilerde karayemiş ürünlerinin buharlaştırılması



Şekil 12. Karayemişlerin kaynatılması ve kuru madde analizinde kullanılan dijital refraktometre

Süzüntünün kuru madde içeriği dijital refraktometre (Hanna HI96801) ile tespit edildi (Şekil 12).Yapılan analiz neticesinde yaban karayemişi ekstraktının kuru madde miktarı içeriği 5.64 ± 0.01 olarak tespit edildi. Şekil 13’de laboratuvar tipi heidolph marka rotary evaporatörde yaban karayemişi ekstraktından buharlaştırma işlemi görülmektedir. Yaban karayemişi ekstraktından 250 mL alınarak rotary evaporatör de 60 °C’de 250 mbar basınç altında buharlaştırıldı (Şekil 13). Kuruyan kısım bir şişeye konularak FTIR, antioksidan çalışmaları için buzdolabına kaldırıldı (Şekil 14).

2.5.2. Selvi Karayemişi Ekstraktlarının Hazırlanması

Karayemiş ekstraktı hazırlamak için 2 kg selvi karayemişi tartıp çözündürüldü. Ekstraktı hazırlamak için 15 L hacme sahip kapaklı tencereye 2 kg selvi karayemişleri 4.5 L saf su ile karıştırıldı. Kaynamaya başladıktan sonra sıcaklığı termometre ile ölçüldü. Sıcaklık 90-95 °C’ye geldiğinde kısık alevde ağzı kapatılarak 1.5 saat süre ile kaynatıldı. Elde edilen ekstrakt soğuduktan sonra 0.1 mm, 0.25 mm ve 0.5 mm eleklerden geçirilerek süzme işlemi yapıldı. Daha sonra tepsilere dökülerek karayemiş ürünlerinin buharlaştırılması sağlandı (Şekil 9, Şekil 10, Şekil 11).Süzüntünün kuru madde içeriği dijital refraktometre (Hanna HI96801) ile analizi yapıldı (Şekil 12).Yapılan analiz neticesinde selvi karayemişi ekstraktının kuru madde miktarı içeriği 5.65 ± 0.01 olarak tespit edildi. Selvi karayemişi ekstraktından buharlaştırmak için 250 mL alınarak rotary evaporatör de 60 °C’de 250 mbar basınç altında tutularak buharlaştırıldı (Şekil 13). Kuruyan kısım bir şişeye konularak FTIR, antioksidan çalışmaları için buzdolabına kaldırıldı (Şekil 14).



Şekil 13. Karayemiş örneklerinin rotary evaporatörde kurutma işlemi

2.5.3. Kiraz Karayemişi Ekstraktlarının Hazırlanması

Karayemiş ekstraktı hazırlamak için 2 kg kiraz karayemişi tartıp çözündürüldü. Ekstraktı hazırlamak için 15 L hacme sahip kapaklı tencereye 2 kg kiraz karayemişleri

4.5 L saf su ile karıştırıldı. Kaynamaya başladıktan sonra sıcaklığı termometre ile ölçüldü. Sıcaklık 90-95 °C'ye geldiğinde kısık alevde ağzı kapatılarak 1.5 saat süre ile kaynatıldı. Elde edilen ekstrakt soğuduktan sonra 0.1 mm, 0.25 mm ve 0.5 mm eleklerden geçirilerek süzme işlemi yapıldı. Daha sonra tepsilere dökülerek karayemiş ürünlerinin buharlaştırılması sağlandı (Şekil 9, Şekil 10, Şekil 11). Süzüntünün kuru madde içeriği dijital refraktometre (Hanna HI96801) ile analizi yapıldı (Şekil 12). Yapılan analiz neticesinde kiraz karayemişi ekstraktının kuru madde miktarı içeriği % 6.23±0.01 olarak tespit edildi. Kiraz karayemişi ekstraktından buharlaştırmak için 250 mL alınarak rotary evaporatör de 60 °C'de 250 mbar basınç altında tutularak buharlaştırıldı. Kuruyan kısım bir şişeye konularak FTIR, antioksidan çalışmaları için buzdolabına kaldırıldı (Şekil 14).



Şekil 14. Buharlaştırılan ürünler ve sulandırılması

2.6. Yaban, Selvi ve Kiraz Ekstraktlarından Demir Oksit Nanoparçacıkların Elde Edilmesi

2.6.1.Yaban Karayemişi Ekstraktlarından Demir Oksit Nanoparçacıkların (YK-FeONP) Elde Edilmesi

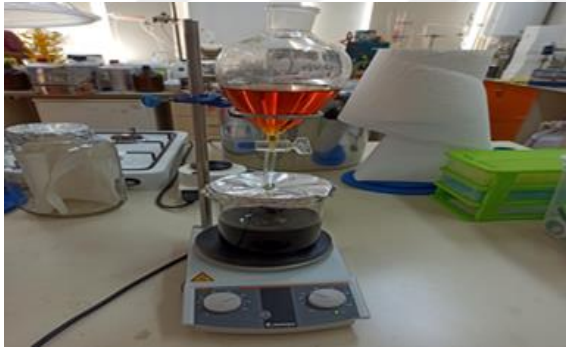
Yaban karayemişi ekstraktlarından demir nanoparçacıkların hazırlanması için önce 250 mL 0.2 M Fe^{+3} çözeltisinden 13.5165 g $\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ maddesi ve 250 mL 0.1 M Fe^{+2} çözeltisinden 3.8 g FeSO_4 maddesi tartıldı (Şekil 15). Her iki madde ayrı ayrı beherlerde çözüldürülerek 250 mL balon jode birleştirildi ve saf su ile hacmi tamamlandı. Bir behere (500 mL) 250 mL %5.64'lük kurumadde içeriğine sahip yaban karayemişi ekstraktı konuldu ve pH metre (Ohaus Starter 3000) yardımıyla hazırlanan çözeltinin içine 1.0 M NaOH katılarak pH değeri 11 olarak ayarlandı. Daha sonra bu çözelti bir manyetik karıştırıcının (Heidolph Mr. Hei-Standart) üzerine yerleştirildi. Laboratuvar ortamı sıcaklığında (25 °C) 500 rpm karıştırılarak $\text{Fe}^{+2}/\text{Fe}^{+3}$ çözeltisinden saniyede 1 damla olacak biçimde ayırma hunisi vasıtasıyla damlatıldı. Çözeltinin (250 mL) yaban

karayemişı ektratının üzerine damlaması yaklaşık 75 dakika sürdü. Sonra beherin ağzı 1 saat süreyle alimünyum folyo ile kapatılarak 500 rpm’de karıştırıldı (Şekil 16).



Şekil 15. FeSO₄ çözeltisinin hazırlanması

Elde edilen bu çözeltinin rengi Fe₃O₄ dolayı tamamen siyaha dönüştü. Elde edilen FeONP çözeltisi 6 adet 50 mL düz alt falkon/santrifüj tüpüne konularak 6500 rpm hızda santrifüj (Nüve Nf 800R) edildi (Şekil 17, Şekil 18). Oluşan çökelek her defasında saf su ile yıkanması işlemi 3 kere tekrar edildi (Şekil 19). Elde edilen çökelek darası alınmış 120x20 mm kapaklı cam petri kabına konularak tartıldı. Daha sonra 60 °C vakumlu cam desikatör ve etüv yardımıyla kurutularak tekrar tartıldı (Şekil 20) (Gedikli vd., 2024).



Şekil 16. Karayemiş örneklerinden FeONP'lerin sentez işlemi



Şekil 17. Santrifüj tüplerine tartılmış ürün

2.6.2. Selvi Karayemişi Ekstraktlarından Demir Oksit Nanoparçacıkların (SK-FeONP) Elde Edilmesi

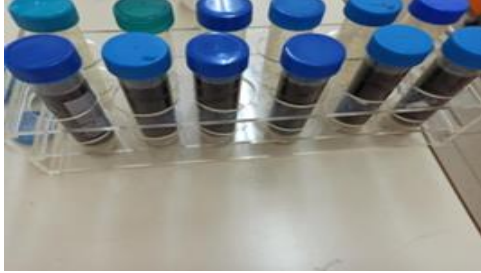
Selvi karayemişi ekstraktlarından demir nanoparçacıkların elde edilmesi için önce 250 mL 0.2 M Fe^{+3} çözeltisinden 13.5165 g $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ maddesi ve 250 mL 0.1 M Fe^{+2} çözeltisinden 3.8 g FeSO_4 maddesi tartıldı (Şekil 15). Her iki madde ayrı ayrı beherlerde çözöldürölerek 250 mL balon jojede birleştirildi ve saf su ile hacmi tamamlandı. Önce 250 mL 0.2 M Fe^{+3} çözeltisinden $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ maddesinden hazırlandı. Bu maddeyi hazırlamak için 13.5165 g madde tartıldı. 0.1 M Fe^{+2} 250 mL çözelti hazırlamak için 3.8 g FeSO_4 maddesinin tartımı yapıldı. Her iki madde ayrı ayrı beherlerde çözölerek daha sonra 250 mL balon jojede birleştirilerek hacmine tamamlandı.



Şekil 18. Santrifüj cihazı

Bir behere (500 mL) 250 mL %5.65'lik kurumadde içeriğine sahip selvi karayemişi ekstraktı konuldu ve pH metre (Ohaus Starter 3000) yardımıyla hazırlanan çözeltinin içine 1.0 M NaOH katılarak pH değeri 11 olarak ayarlandı. Daha sonra bu çözelti bir manyetik karıştırıcının (Heidolph Mr. Hei-Standart) üzerine yerleştirildi. Laboratuvar ortamında (25 °C) 500 rpm karıştırılarak $\text{Fe}^{+2}/\text{Fe}^{+3}$ çözeltisinden saniyede 1 damla olacak biçimde ayırma hunisi vasıtasıyla damlatıldı. Çözeltinin (250 mL) selvi karayemişi ekstraktının üzerine damlaması yaklaşık 75 dakika sürdü. Sonra beherin ağzı 1 saat süreyle alimünyum folyo ile kapatılarak 500 rpm'de karıştırıldı (Şekil 16). Elde edilen çözeltinin içinde FeSO_4 olduğundan dolayı rengi siyaha dönüştü. Elde edilen bu FeONP

çözeltisi 6 adet 50 mL düz alt falkon/santrifüj tüpüne konularak 6500 rpm hızda santrifüj (NÜVE NF 800R) edildi (Şekil 17, Şekil 18). Oluşan çökelek saf su ile yıkandı ve bu işlem 3 kere tekrar edildi (Şekil 19). Elde edilen çökelek darası alınmış 120x20 mm kapaklı cam petri kabına konularak tartıldı. Daha sonra 60 °C vakumlu cam desikatör ve etüv yardımıyla kurutuldu ve tekrar tartıldı (Şekil 20) (Gedikli vd., 2024).



Şekil 19. Santrifüj tüplerindeki karayemişi ekstratlarının yıkanması işlemi

2.6.3. Kiraz Karayemişi Ekstraktlarından Demir Oksit Nanoparçacıkların (KK-FeONP) Elde Edilmesi

Kiraz karayemişi ekstraktlarından demir nanoparçacıkların hazırlanması için önce 250 mL 0.2 M Fe^{+3} çözeltisinden 13.5165 g $\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ maddesi ve 250 mL 0.1 M Fe^{+2} çözeltisinden 3.8 g FeSO_4 maddesi tartıldı (Şekil 15). Her iki madde ayrı ayrı beherlerde çözdürülerek 250 mL balon jodede birleştirildi ve saf su ile hacmi tamamlandı. Bir behere (500 mL) 250 mL %6.23'lük kurumadde içeriğine sahip kiraz karayemişi ekstraktı konuldu ve pH metre (Ohaus Starter 3000) yardımıyla hazırlanan çözeltinin içine 1.0 M NaOH katılarak pH değeri 11 olarak ayarlandı. Daha sonra bu çözelti bir manyetik karıştırıcının (Heidolph Mr. Hei-Standart) üzerine yerleştirildi. Laboratuvar ortamında (25 °C) 500 rpm karıştırılarak $\text{Fe}^{+2}/\text{Fe}^{+3}$ çözeltisinden saniyede 1 damla olacak biçimde ayırma hunisi vasıtasıyla damlatıldı. Çözeltinin (250 mL) kiraz karayemişi ekstratının üzerine damlaması yaklaşık 75 dakika sürdü. Sonra beherin ağzı 1 saat süreyle alimünyum folyo ile kapatılarak 500 rpm'de karıştırıldı (Şekil 16).

Elde edilen bu çözeltinin içinde FeSO_4 olduğundan dolayı rengi tamamen siyaha dönüştü. Elde edilen FeONP çözeltisi 6 adet 50 mL düz alt falkon/santrifüj tüpüne konularak 6500 rpm hızda santrifüj (Nüve Nf 800R) edildi (Şekil 17, Şekil 18). Oluşan çökelek her defasında saf su ile yıkamak suretiyle bu işlem 3 kere tekrar edildi (Şekil 19). Elde edilen çökelek darası alınmış 120x20 mm kapaklı cam petri kabına konularak tartıldı. Daha sonra 60 °C vakumlu cam desikatör ve etüv yardımıyla kurutuldu ve tekrar tartıldı (Şekil 20) (Gedikli vd., 2024).



Şekil 20. Karayemiş örneklerinin FeONP'lerin vakum altında kurutma işlemi



Şekil 21. Yaban, selvi ve kiraz karayemişi ekstraktının FeONP'leri

Vakum altında kurutulan yaban, selvi ve kiraz karayemişi FeONP örnekleri ilk olarak havanda dövüldü (Şekil 21). Havanda dövülen yaban, selvi ve kiraz karayemişi FeONP'leri halkalı öğütücüde toz haline getirilerek ayrı ayrı şişelendi. Yaban karayemişi FeONP'leri (16.327 gram), selvi karayemişi FeONP'leri (21.793 gram) ve kiraz karayemişi FeONP'leri (12.943 gram) tartılarak şişelendi (Şekil 22).



Şekil 22. Halkalı öğütücü ve elde edilmiş FeONP'lerin şişelenmesi

2.7. Yaban, Selvi ve Kiraz Ekstraktlarının Gümüş Nanoparçacıklar Elde Etmek İçin Hazırlanması

2.7.1. Yaban Karayemişi Ekstraktlarının Hazırlanması

Yaban karayemişi ekstraktlarının gümüş nanoparçacık (YK-AgONP) elde etmek için hazırlanması aşamasında önce 3 kg yaban karayemişi tartılıp çözündürüldü. Sonra yaban karayemişleri tencereye alınarak üzerine 6.5 L su eklenildi. Kaynamaya başladıktan sonra sıcaklığı termometre ile ölçüldü. Sıcaklık 90-95 °C' ye geldiğinde kısık alevde ağzı kapatılarak 1.5 saat süre ile kaynatıldı. Elde edilen ekstrakt soğumaya bırakıldı. Soğuduktan sonra blender edilerek 0.1 mm, 0.25 mm ve 0.5 mm eleklerden geçirilerek süzdürüldü. Süzüntünün kuru madde içeriği dijital refraktometre (Hanna HI96801) ile ölçüldü. Yapılan ölçüm neticesinde yaban karayemişi ekstraktının kuru madde miktarı 5.64 ± 0.01 olarak tespit edildi. Yaban karayemişinden 250 mL ekstrakt alınarak rotary evaporatörde 60 °C'de 250 mbar basınç altında buharlaştırıldı ve kuru madde miktarı (10.03 ± 0.01) tespit edildi.

2.7.2. Selvi Karayemişi Ekstraktlarının Hazırlanması

Selvi karayemişi ekstraktlarının gümüş nanoparçacık (SK-AgONP) elde etmek için hazırlanması aşamasında önce 3 kg selvi karayemişi tartılıp çözündürüldü. Sonra selvi karayemişleri tencereye alınarak üzerine 6.5 L su eklenildi. Kaynamaya başladıktan sonra sıcaklığı termometre ile ölçüldü. Sıcaklık 90-95 °C' ye geldiğinde kısık alevde ağzı kapatılarak 1.5 saat süre ile kaynatıldı. Elde edilen ekstrakt soğumaya bırakıldı. Soğuduktan sonra blender edilerek 0.1 mm, 0.25 mm ve 0.5 mm eleklerden geçirilerek süzdürüldü. Süzüntünün kuru madde içeriği dijital refraktometre (Hanna HI96801) ile ölçüldü. Yapılan ölçüm neticesinde selvi karayemişi ekstraktının kuru madde miktarı 5.65 ± 0.01 olarak tespit edildi. Selvi karayemişinden 250 mL ekstrakt alınarak rotary evaporatörde 60 °C 'de 250 mbar basınç altında buharlaştırıldı ve kuru madde miktarı (7.64 ± 0.01) tespit edildi.

2.7.3. Kiraz Karayemişi Ekstraktlarının Hazırlanması

Kiraz karayemişi ekstraktlarının gümüş nanoparçacık (KK-AgONP) elde etmek için hazırlanması aşamasında önce 3 kg kiraz karayemişi tartılıp çözündürüldü. Sonra kiraz karayemişleri tencereye alınarak üzerine 6.5 L su eklenildi. Kaynamaya başladıktan sonra sıcaklığı termometre ile ölçüldü. Sıcaklık 90-95 °C' ye geldiğinde kısık alevde ağzı kapatılarak 1.5 saat süre ile kaynatıldı. Elde edilen ekstrakt soğumaya bırakıldı. Soğuduktan sonra blender edilerek 0.1 mm, 0.25 mm ve 0.5 mm eleklerden geçirilerek

süzündürüldü. Süzüntünün kuru madde içeriği dijital refraktometre (Hanna HI96801) ile ölçüldü. Yapılan ölçüm neticesinde kiraz karayemişi ekstraktının kuru madde miktarı 6.23 ± 0.01 olarak tespit edildi. Kiraz karayemişinden 250 mL ekstrakt alınarak rotary evaporatörde 60 °C’de 250 mbar basınç altında buharlaştırıldı ve kuru madde miktarı (10.05 ± 0.01) tespit edildi.

2.8. Yaban, Selvi ve Kiraz Karayemiş Ekstraktlarından Gümüş Nanoparçacıkların (AgONP) Elde Edilmesi

2.8.1. Yaban Karayemişi Ekstraktlarından Gümüş Nanoparçacıkların (YK-AgONP) Elde Edilmesi

Yaban karayemişi ekstraktlarından gümüş nanoparçacıkların hazırlanması için önce; 100 mL 0.1 M AgNO_3 çözeltisinden 16.985 g madde tartıldı. Tartıldıktan sonra 200 mL’lik balon jojeye konularak saf suyla hacmine tamamlandı (Şekil 23).



Şekil 23. Gümüş çözeltisinin hazırlanması

Bir behere 200 mL 10.03 ± 0.01 kurumadde içeren yaban karayemişi ekstraktından konuldu. pH metre (Ohaus Starter 3000) yardımıyla 1.0 M NaOH kullanılarak pH değeri 10.5 olarak ayarlandı. Daha sonra çözelti bir manyetik karıştırıcının (Heidolph Mr. Hei-Standart) üzerine yerleştirildi ve (25 °C) 500 rpm’de karıştırılarak gümüş çözeltisinden saniyede 1 damla olacak biçimde ayırma hunisi vasıtasıyla damlatıldı. Çözeltinin (200 mL) damlaması yaklaşık 75 dakika sürdü. Daha sonra 1 gün boyunca beherin ağzı alüminyum folyo ile kapatılarak 500 rpm’de tekrar karıştırıldı (Şekil 24).



Şekil 24. Karayemiş örneklerinden AgONP'lerin sentez işlemi

Çözeltinin rengi AgNO_3 'ten dolayı koyu kahverengiye dönüştü. Elde edilen AgONP çözeltisi 6 adet 50 mL düz alt falkon/santrifüj tüpüne konularak 6500 rpm hızda santrifüj (Nüve Nf 800R) edildi. Oluşan çökelek saf su ile yıkanarak 3 kere santrifüj edildi. Sonra çökelek darası alınmış 120x20 mm kapaklı cam petri kabına konularak 60 °C vakumlu cam desikatör ve etüv yardımıyla kurutuldu (Şekil 25). NP'ler ilk havanda dövüldü ve daha sonra halkalı öğütücüde toz haline getirildi. Toz haline getirilen (46.712 gram) yaban karayemişi AgONP'leri plastik kapaklı kutulara konuldu (Şekil 26) (Karpuz vd., 2024).

2.8.2. Selvi Karayemişi Ekstraktlarından Gümüş Nanoparçacıkların (SK-AgONP) Elde Edilmesi

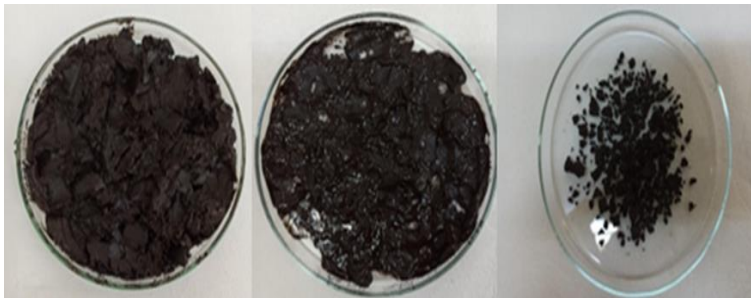
Selvi karayemişi ekstraktlarından gümüş nanoparçacıkların elde edilmesi için önce; 100 mL 0.1 M AgNO_3 çözeltisinden 16.985 g madde tartıldı. Sonra 200 mL'lik balon jojede tartılan bu madde saf su ile birleştirildi (Şekil 23). Daha sonra bir behere 200 mL %7.64±0.01 kurumadde içeren selvi karayemişi ekstraktı konuldu. İçerisine 1.0 M NaOH ilave edilerek pH metre (Ohaus Starter 3000) yardımıyla pH değeri 10.5 olarak ayarlandı. pH değeri ayarlanan çözelti manyetik karıştırıcı (Heidolph Mr. Hei-Standart) üzerine yerleştirildi. Laboratuvarında (25 °C) 500 rpm karıştırılarak gümüş çözeltisinden saniyede 1 damla olacak biçimde ayırma hunisi vasıtasıyla damlatıldı. Bu 200 mL çözeltinin damlaması yaklaşık 75 dakika sürdü. Daha sonra 1 gün boyunca beherin ağzı alüminyum folyo ile kapatılarak 500 rpm'de karıştırıldı (Şekil 24).

Çözeltinin içinde AgNO_3 olduğundan dolayı rengi koyu kahverengiye dönüştü. Elde edilen AgONP çözeltisi 6 adet 50 mL düz alt falkon/santrifüj tüpüne konularak 6500 rpm hızda santrifüj (Nüve Nf 800R) edildi. Her defasında oluşan çökelek saf su ile yıkandı ve bu işlem 3 kere tekrar edildi. Elde edilen çökelek darası alınmış 120x20 mm kapaklı cam petri kabına konuldu. Daha sonra 60 °C vakumlu cam desikatör ve etüv yardımıyla

kurutuldu. NP'ler ilk havanda dövüldü ve daha sonra halkalı öğütücüde toz haline getirildi. Toz haline getirilen (32.865 gram) selvi karayemişi AgONP'ler plastik kapaklı kutulara konuldu (Şekil 26) (Karpuz vd., 2024).

2.8.3. Kiraz Karayemişi Ekstraktlarından Gümüş Nanoparçacıkların (KK-AgONP) Elde Edilmesi

Kiraz karayemişi ekstraktlarından gümüş nanoparçacıkların hazırlanması için önce; 100 mL 0.1 M AgNO_3 çözeltisinden 16.985 g madde tartıldı. Sonra 200 mL'ye saf su ile balon jode birleştirilerek hacmine tamamlandı. Bir behere 200 mL %10.05±0.01 kurumadde içeriğine sahip kiraz karayemişi ekstraktı kondu. pH metre (Ohaus Starter 3000) yardımıyla 1.0 M NaOH kullanılarak pH değeri 10.5 olarak ayarlandı. Daha sonra çözelti bir manyetik karıştırıcıya (Heidolph Mr. Hei-Standart) yerleştirildi. Laboratuvarında (25 °C) 500 rpm karıştırılarak gümüş çözeltisinden saniyede 1 damla olacak biçimde ayırma hunisi vasıtasıyla damlatıldı. 200 mL çözeltinin damlaması yaklaşık 75 dakika sürdü. Daha sonra 1 gün boyunca beherin ağzı alüminyum folyo ile kapatılarak 500 rpm'de karıştırıldı (Şekil 24). Çözeltinin rengi AgNO_3 olduğundan dolayı tamamen koyu kahverengiye dönüştü. Elde edilen AgONP çözeltisi 6 adet 50 mL düz alt falkon/santrifüj tüpüne konarak 6500 rpm hızda santrifüj (Nüve Nf 800R) edildi. Oluşan çökelek her defasında saf su ile yıkandı ve bu işlem 3 kere tekrar edildi. Sonra çökelek darası alınmış 120x20 mm kapaklı cam petri kabına konularak 60 °C vakumlu cam desikatör ve etüv yardımıyla kurutuldu (Şekil 25). NP'ler ilk havanda dövüldü ve daha sonra halkalı öğütücüde toz haline getirildi. Toz haline getirilen (41.549 gram) kiraz karayemişi AgONP'ler plastik kapaklı kutulara konuldu (Şekil 26) (Karpuz vd., 2024).



Şekil 25. Yaban, selvi ve kiraz karayemişi ekstraktının AgONP'leri



Şekil 26. Yaban, selvi ve kiraz karayemişinden elde edilen AgONP'ler

2.9. Selvi, Kiraz ve Yaban Karayemiş Ekstraktlarından Bakır Nano Parçacıklar Elde Etmek İçin Hazırlanması

2.9.1. Selvi Karayemişi Ekstraktlarının Hazırlanması

Selvi karayemişi ekstraktından bakır nanoparçacık elde etmek için hazırlanması aşamasında önce 3 kg selvi karayemişi tartılıp çözündürüldü. Sonra selvi karayemişleri tencereye alınarak üzerine 6.5 L su eklenildi. Kaynamaya başladıktan sonra sıcaklığı termometre ile ölçüldü. Sıcaklık 90-95 °C' ye geldiğinde kısık alevde ağzı kapatılarak 1.5 saat süre ile kaynatıldı. Elde edilen ekstrakt soğumaya bırakıldı. Soğuduktan sonra blender edilerek 0.1 mm, 0.25 mm ve 0.5 mm eleklerden geçirilerek süzdürüldü. Süzüntünün kuru madde içeriği dijital refraktometre (Hanna HI96801) ile ölçüldü ve selvi karayemişi ekstraktının kuru madde miktarı 5.65 ± 0.01 olarak tespit edildi. Selvi karayemişi ekstraktından 250 mL alınarak rotary evaporatör de 60 °C'de 250 mbar basınç altında tutularak buharlaştırıldı. Kurutulan selvi karayemişi ekstraktının kuru madde miktarı içeriği (12.03 ± 0.01) tespit edildi. Kuruyan kısım bir şişeye konularak FTIR, antioksidan çalışmaları için dolaba kaldırıldı.

2.9.2. Kiraz Karayemişi Ekstraktlarının Hazırlanması

Kiraz karayemişi ekstraktından bakır nanoparçacık elde etmek için hazırlanması aşamasında önce 3 kg kiraz karayemişi tartılıp çözündürüldü. Sonra kiraz karayemişleri tencereye alınarak üzerine 6.5 L su eklenildi. Kaynamaya başladıktan sonra sıcaklığı termometre ile ölçüldü. Sıcaklık 90-95 °C' ye geldiğinde kısık alevde ağzı kapatılarak 1.5 saat süre ile kaynatıldı. Elde edilen ekstrakt soğumaya bırakıldı. Soğuduktan sonra blender edilerek 0.1 mm, 0.25 mm ve 0.5 mm eleklerden geçirilerek süzdürüldü. Süzüntünün kuru madde içeriği dijital refraktometre (Hanna HI96801) ile ölçüldü. Yapılan analiz neticesinde kiraz karayemişi ekstraktının kuru madde miktarı 6.23 ± 0.01 olarak tespit edildi. Kiraz karayemişi ekstraktından 250 mL alınarak rotary evaporatör de 60 °C'de 250 mbar basınç altında tutularak buharlaştırıldı. Kuruyan kiraz karayemişi

ekstraktının kuru madde miktarı ($\%14.01 \pm 0.01$) tespit edildi. Kuruyan kısım bir şişeye konularak FTIR, antioksidan çalışmaları için dolaba kaldırıldı.

2.9.3. Yaban Karayemişi Ekstraktlarının Hazırlanması

Yaban karayemişi ekstraktından bakır nanoparçacık elde etmek için hazırlanması aşamasında önce 3 kg yaban karayemişi tartılıp çözündürüldü. Sonra yaban karayemişleri tencereye alınarak üzerine 6.5 L su eklendi. Kaynamaya başladıktan sonra sıcaklığı termometre ile ölçüldü. Sıcaklık $90-95\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'ye geldiğinde kısık alevde ağzı kapatılarak 1.5 saat süre ile kaynatıldı. Elde edilen ekstrakt soğumaya bırakıldı. Soğuduktan sonra blender edilerek 0.1 mm, 0.25 mm ve 0.5 mm eleklerden geçirilerek süzdürüldü. Süzüntünün kuru madde içeriği dijital refraktometre (Hanna HI96801) ile ölçüldü. Yapılan analiz neticesinde yaban karayemişi ekstraktının kuru madde miktarı $\%5.64 \pm 0.01$ olarak tespit edildi. Yaban karayemişi ekstraktından 250 mL alınarak rotary evaporatör de $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de 250 mbar basınç altında tutularak buharlaştırıldı. Kurutulan yaban karayemişi ekstraktının kuru madde miktarı içeriği ($\%11.50 \pm 0.01$) tespit edildi. Kuruyan kısım bir şişeye konularak FTIR, antioksidan çalışmaları için dolaba kaldırıldı.

2.10. Selvi, Kiraz ve Yaban Karayemiş Ekstraktlarından Bakır Nanoparçacıkların (CuONP) Elde Edilmesi

2.10.1. Selvi Karayemişi Ekstraktlarından Bakır Nanoparçacıkların (SK-CuONP) Elde Edilmesi

Selvi karayemişi ekstraktlarından elde edilen bakır nanoparçacıkların hazırlanması için 0.25 M 250 mL bakır (II) sülfat pentahidrat ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) çözeltisinden 62.25 g tartıldı ve behere konularak 500 mL hacmine saf su ile tamamlandı (Şekil 27).



Şekil 27. Bakır çözeltisinin hazırlanması

Bir behere 500 mL $\%12.03 \pm 0.01$ kurumadde içeriğine sahip selvi karayemişi ekstraktı konuldu ve 1.0 M NaOH kullanılarak pH metre (OHAUS Starter 3000 marka)

ile pH değeri 10 olarak ayarlandı. Daha sonra çözelti bir magnetik karıştırıcıya (Heidolph Mr Hei-Standart) üzerine yerleştirildi ve 500 rpm karıştırılarak bakır çözeltisinden saniyede 1 damla olacak biçimde ayırma hunisi vasıtasıyla behere damlatıldı. Çözeltinin (500 mL) damlaması yaklaşık 75 dakika sürdü. Daha sonra 1 gün süreyle beherin ağzı alüminyum folyo ile kapatılarak 500 rpm’de karıştırıldı. Elde edilen bakır çözeltisi 6 adet 50 mL düz alt falkon/santrifüj tüpüne konarak 6500 rpm hızda santrifüj (NÜVE NF 800R) edildi. Her defasında oluşan çökeleği saf su ile yıkamak suretiyle işlem 3 kere tekrar edildi. Elde edilen çökelek darası alınmış 120x20 mm kapaklı cam petri kabına konularak 60 °C vakumlu cam desikatör ve etüv yardımıyla kurutuldu (Şekil 28). Havalandırmada kurutulması işlemi ve selvi karayemişi CuONP elde etme süreci aşağıda verilmiştir (Şekil 29, Şekil 30).



Şekil 28. Karayemiş örneklerinden CuONP’lerin sentez işlemi ve santrifüj tüpleri

2.10.2. Kiraz Karayemişi Ekstraktlarından Bakır Nanoparçacıkların (KK-CuONP) Elde Edilmesi

Kiraz karayemişi ekstraktlarından elde edilen bakır nanoparçacıkların hazırlanması için 0.25 M 250 mL bakır (II) sülfat pentahidrat ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) çözeltisinden 62.25 g tartıldı (Şekil 27). Tartılan miktar behere konularak üzerine 500 mL saf suyla hacmi tamamlandı. Bir behere 500 mL %14.01±0.01 kuru madde içeriğine sahip kiraz karayemişi ekstraktı konuldu ve 1.0 M NaOH kullanılarak pH metre (OHAUS Starter 3000 marka) ile pH değeri 10 olarak ayarlandı. Daha sonra çözelti bir manyetik karıştırıcıya (Heidolph Mr Hei-Standart) yerleştirildi ve 500 rpm karıştırılarak bakır çözeltisinden saniyede 1 damla olacak biçimde ayırma hunisi vasıtasıyla behere damlatıldı. Çözeltinin (500 mL) damlaması yaklaşık 75 dakika sürdü. Daha sonra 1 gün süreyle beherin ağzı alüminyum folyo ile kapatılarak 500 rpm’de karıştırıldı. Elde edilen bakır çözeltisi 6 adet 50 mL düz alt falkon/santrifüj tüpüne konarak 6500 rpm hızda santrifüj (NÜVE NF 800R) edildi. Her defasında oluşan çökeleği saf su ile yıkamak suretiyle işlem 3 kere tekrar edildi. Elde edilen çökelek darası alınmış 120x20 mm kapaklı

cam petri kabına konularak 60 °C vakumlu cam desikatör ve etüv yardımıyla kurutuldu (Şekil 28). Havalandırmada kurutulması işlemi ve elde edilmiş kiraz karayemişi CuONP'leri aşağıda verilmiştir (Şekil 29, Şekil 30).

2.10.3. Yaban Karayemişi Ekstraktlarından Bakır Nanoparçacıkların (YK-CuONP) Elde Edilmesi

Yaban karayemişi ekstraktlarından elde edilen bakır nanoparçacıkların hazırlanması için 0.25 M 250 mL bakır (II) sülfat pentahidrat ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) çözeltisinden 62.25 g tartıldı (Şekil 27). Tartılan miktar behere konularak üzerine 500 mL saf suyla hacmi tamamlandı. Bir behere 500 mL $\%11.50 \pm 0.01$ kuru madde içeriğine sahip yaban karayemişi ekstraktı konuldu ve 1.0 M NaOH kullanılarak pH metre (OHAUS Starter 3000 marka) ile pH değeri 10 olarak ayarlandı. Daha sonra çözelti bir manyetik karıştırıcıya (Heidolph Mr Hei-Standard) yerleştirildi ve 500 rpm karıştırılarak bakır çözeltisinden saniyede 1 damla olacak biçimde ayırma hunisi vasıtasıyla behere damlatıldı. Çözeltinin (500 mL) damlaması yaklaşık 75 dakika sürdü. Daha sonra 1 gün süreyle beherin ağzı alüminyum folyo ile kapatılarak 500 rpm'de karıştırıldı. Elde edilen bakır çözeltisi 6 adet 50 mL düz alt falkon/santrifüj tüpüne konarak 6500 rpm hızda santrifüj (NÜVE NF 800R) edildi. Oluşan çökelek saf su ile yıkama işlemi 3 kere tekrar edildi. Sonra çökelek darası alınmış 120x20 mm kapaklı cam petri kabına konularak 60 °C vakumlu cam desikatör ve etüv yardımıyla kurutuldu (Şekil 28). Havalandırmada kurutulma işlemi ve elde edilmiş yaban karayemişi CuONP'ler aşağıda verilmiştir (Şekil 29, Şekil 30).

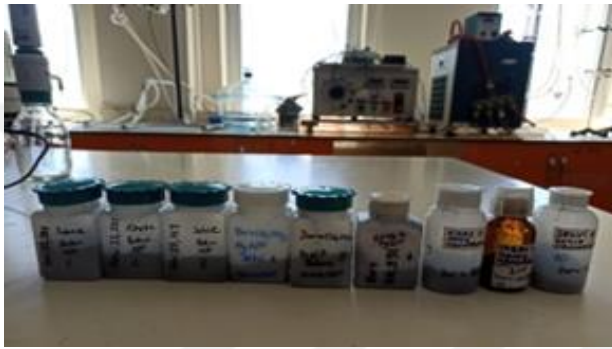


Şekil 29. Selvi, kiraz ve yaban karayemişi CuONP'leri



Şekil 30. Havalandırmada kurutulması ve elde edilmiş CuONP'ler

Şekil 31’de tüm prosesler sonucu selvi, kiraz ve yaban karayemiş ekstraktlarından elde edilen CuONP, FeONP ve AgONP’ler sunuldu (Şekil 31).



Şekil 31. Elde edilmiş NP numuneleri

2.11. Nanoparçacıkların Karakterizasyonu

Selvi, kiraz ve yaban karayemiş ekstraktlarından elde edilen CuONP, FeONP ve AgONP’lerin karakterizasyonu Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve Fourier-Transform İnfrared (FTIR) ile analiz edildi.

2.11.1. Fourier Dönüşümü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR) Analizi

Selvi, kiraz ve yaban karayemiş ekstraktlarından elde edilen CuONP, FeONP ve AgONP’lerin fonksiyonel grupların varlığının veya kimyasal bağların tanımlanması FTIR yöntemiyle analiz edildi (Perkin-Elmer Inc, Waltham, MA). Spektral çalışma 400-4300 cm aralığında yapıldı. Analiz yapılmadan önce NP’lere kod verildi. 1-CuONP yaban, 2-CuONP kiraz, 3-CuONP selvi, 4-AgONP selvi, 5-AgONP yaban, 6-AgONP kiraz, 9-FeONP kiraz, 10- FeONP selvi, 11-FeONP yaban karayemişi şeklinde kodlandı. Ekstratlar ise 1-yaban karayemişi buharlaşan, 2-kiraz karayemişi buharlaşan, 3-selvi karayemişi şeklinde kodlandı. Yapılan analizler ekler kısmında 21 tane grafik ile (ek 1’den ek 21’e kadar) sunuldu. Şekil 32’de FTIR cihazı gösterildi (Şekil 32).



Şekil 32. FTIR cihazı

FTIR, moleküllerin titreşim modlarını incelemek için kullanılan güçlü bir analitik tekniktir (Dutta, 2017). Metal nanopartiküller de dahil olmak üzere çeşitli maddelerin bileşimini ve yapısını analiz etmek için kimya, fizik ve malzeme biliminde yaygın olarak uygulanır. FTIR kullanılarak MeONP'lerin analizi söz konusu olduğunda odak noktası genellikle MeONP'leri ile çevredeki moleküller veya ligandlar arasındaki etkileşimdir. FTIR, NP'lerin kimyasal ortamı ve çevredeki moleküllerle etkileşimleri hakkında bilgi sağlayarak MeONP'lerin incelenmesi için değerlidir. Araştırmacıların, kataliz, algılama ve biyomedikal alanlar da dahil olmak üzere çeşitli uygulamalarda önemli unsurlar olan MeONP'lerin yüzey kimyasını, stabilitesini ve işlevselleşmesini anlamalarına yardımcı olur (Berthomieu ve Hienerwadel, 2009; Sun, 2009).

2.11.2. Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM), Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM), Enerji Saçılımlı Spektroskopi (EDX) ve Boyut Dağılımı Analizleri

Selvi, kiraz ve yaban karayemiş ekstraktlarından elde edilen CuONP, FeONP ve AgONP'lerin morfolojileri SEM (SEM-Quanta FEG 250 ThermoFisher Scientific, Waltham, Massachusetts, ABD) görüntüleri ile, nano ölçülerdeki yapıları TEM (TEM, FEI TALOS F200S, Oregon, USA) ile incelendi. Ayrıca TEM sisteminde yer alan EDS veya EDAX olarak adlandırılan enerji saçılımlı X-ışını analizi (EDX) malzemelerin elementel bileşimini belirlemek için kullanılan bir x-ışını tekniği kullanıldı. Elektron mikroskoplarında gözlemlenebilen NP'lerin boyut analizleri Imagej (National Institutes of Health, Bethesda, MD) uygulaması ile TEM görüntüleri kullanılarak yapılmıştır.

2.12. pH Değeri Ölçümü

500 mL'lik beherdeki ekstratlar manyetik karıştırıcıya alınıp sürekli karıştırılarak pH metre (Ohaus Starter 3000, New Jersey, USA) ile ölçümleri yapıldı.

2.13. Karayemiş (Yaban, Selvi ve Kiraz) Ekstraktlarından Kuru Madde İçeriği Tayini

Yaban, selvi ve kiraz karayemiş ekstraktlarından bir miktar alınarak cam petri kabına konuldu. Sonra pastör pipet yardımıyla alınan ekstratlar refraktometreye damlatıldı. Kuru madde içeriği dijital refraktometre ile ölçüldü.

2.14. Antioksidan Analizleri

2.14.1. Toplam Antioksidan Madde İçeriği Tayini (TAC)

Reaktifin hazırlanması; Askorbik asit (50, 100, 150, 200, 400 ve 800 µg/mL) çözeltisi hazırlamak için önce, metanolden 24 mL alınarak içine sülfürik asitten (H_2SO_4) 3,2 mL çekilerek ilave edildi. Monobazik sodyumfosfat ($NaH_2PO_4 \cdot H_2O$) 28 mM (0.459g) ve amonyum heptamolibdat tetrahidrat (amonyum molibdat) ($H_{24}Mo_7N_6O_{24} \cdot 4 H_2O$) 4 mM (0.4944 g) ayrı ayrı tartılıp ilave edildi. İlave edilenler tamamen çözüldükten sonra hacmi metanol ile 50 mL'ye tamamlandı. Ultrosik su banyosunda çözündürülerek askorbik asit hazırlandı.

Daha sonra selvi, yaban ve kiraz karayemiştten elde edilen AgONP ve CuONP'lere kod verildi. 1-CuONP yaban, 2-CuONP kiraz, 3-CuONP selvi, 4-AgONP selvi, 5-AgONP yaban, 6-AgONP kiraz olarak kodlandı. Hazırlanan Askorbik asitten 0.025 gram tartılarak metenolle 25 mL'ye tamamlandı. Sonra bu karışımdan 5 mL alınarak balon jojenin içine konularak standartlar metenolle tamamlandı. Standartlardan 50 için 250 µL, 100 için 500 µL, 150 için 750 µL, 200 için 1000 µL, 400 için 2000 µL ve 800 için 4000 µL hazırlandı. AgONP ve CuONP örneklerinin her birinden 0.002 gram tartılarak absorbans değerleri bulundu.

Daha önce selvi, yaban ve kiraz karayemişinden hazırlanan ekstraktlar dolaptan alındı (Şekil 14). Her birinden 1 gram alınıp balon jojede 50 mL saf su ile tamamlandı. Daha sonra ultrosonik banyoda 10 dk bekletildi ve süzgeç kağıdından 3'ü de süzüldü (Şekil 14). Selvi, yaban ve kiraz FeONP'lerin her birinden 0.01 gram tartıldı. Hem selvi, yaban ve kiraz karayemişi ekstraktlarına hem de selvi, yaban ve kiraz karayemiş FeONP'lerine kod verildi. 1 N selvi karayemişi, 1 NP selvi demir nanoparçacık, 2N kiraz karayemişi, 2NP kiraz demir nanoparçacık, 3N yaban karayemişi ve 3NP yaban demir nanoparçacık olarak kodlandı (Şekil 33). Hazırlanmış askorbik asitten 0.1 gram alınarak 100 mL'ye metanol eklenerek tamamlandı. Sonra bu karışımdan 10 mL alınarak balon jojenin içine konularak standartlar metenolle tamamlandı. Bu karışımdan 1000 ppm hazırlandı. Standartlardan 25 için 250 µL, 50 için 500 µL, 100 için 1000 µL, 150 için 1500 µL, 200 için 2000 µL, 400 için 4000 µL ve 800 için 8000 µL hazırlandı.



Şekil 33. Numuneler

Yaban, kiraz ve selvi NP'lerinden her birinden 0.01 gram tartılıp ayrı ayrı tüplerin içine konuldu ve 500 µL saf su ilave edildi. Yaban, kiraz ve selvi karayemişi ekstraktlarının her birinden 500 µL örnek alınarak ayrı ayrı tüplere konuldu ve her birinin üzerine 2500 µL deiyonize su ilave edildi. Hem ekstraktlara hemde NP karışımlarına 1000 µL molybdate ilave edilerek karışım vortekslendi ve 90 dakika 95 °C su banyosunda ağızları kapalı biçimde inkübe edildi. Su banyosundan alınarak oda sıcaklığına gelmesi için 20-30 dk bekletildi. Kör örnek olarak 500 µL saf su kullanıldı. Standartlardan 500 µL alınıp aynı işlemler uygulandı. Elde edilen reaksiyon karışımlarının absorbansı 695 nm Shimadzu UV 1800 spektrofotometrede (Shimadzu Inc., Kyoto, Japonya) okundu (Şekil 34). Askorbik asid (25, 50, 100, 150, 200, 400 ve 800 µg/mL) çözeltisi ile elde edilen kalibrasyon grafiğinin doğru denklemi kullanılarak tüm örneklerde TAC (µg AA Eşdeğeri/ L) miktarları belirlendi (Prieto vd., 1999).



Şekil 34. Su banyosu ve spektrofotometre cihazı

2.14.2. TAC Hesaplanması ve Sonucu

TAC analizinin kalibrasyon eğrisi $y = 0,0034x - 0,1472$ denkleminin grafiği ekte verildi (Ek 22).

$$C1=((Abs-0,1472)/0,0034))*50$$

$$C2= ((Abs-0,1472)/0,0034)*100$$

(Eşitlik 1)

$$C = \text{Konsantrasyon } \mu\text{g AA Eşdeğeri/ L}$$

2.15. Serbest Radikal Temizlemede Antioksidan Kapasitesi Tayini (DPPH)

Reaktifin hazırlanması; DPPH serbest radikal temizleme aktivitesi tayini için metanol (HPLC saflıkta), analitik saflıkta DPPH (2,2-difenil-1-pikrilhidrazil), analitik saflıkta troloks ($\pm$)-6-Hidroksi-2,5,7,8-tetrametil kroman-2-karboksilik asit) kullanıldı. Çalışmada kullanılacak troloks çözeltisi metanolde (25, 50, 100, 150, 200, 250 $\mu\text{g/mL}$) hazırlandı. Analitik saflıkta L-askorbik asit çözeltisi metanolde (25, 50, 100, 150, 200 ve 250 $\mu\text{g/mL}$) hazırlandı. Ana stok DPPH (10 mM) ise 39.5 mg DPPH (2,2-difenil-1-pikrilhidrazil) ve 10 mL metanol içinde çözündürülerek hazırlandı. Elde edilen çözeltiler daha sonraki kullanmak için buzdolabında saklandı.

DPPH çözeltisinin hazırlanması: Hazırlanan ana stok çözeltisinden 2.5 mL alındıktan sonra metanol ile 250 mL'ye tamamlandı. Çözeltinin absorbansı 517 nm Shimadzu UV 1800 spektrofotometre cihazı (Shimadzu Inc., Kyoto, Japonya) ile okunduğunda 0.980 ± 0.02 olmalıdır. Seyreltme veya ana stoktan ilave edilerek absorbansı 0.980 ± 0.02 değerine ayarlandı. CuONP ve AgONP'ler için DPPH serbest radikal temizleme aktivitesi tayini yapmak için önce 0.025 gram askorbik asit tartıldı ve balon jojede 25 mL'ye metanolla tamamlandı. Bu karışımdan alınan 5 mL ayrı balon jojeye konularak metanolla tamamlandı. Standartlardan 25 için 125 μL , 50 için 250 μL , 100 için 500 μL , 150 için 750 μL , 200 için 1000 μL ve 250 için 1250 μL hazırlandı.

DPPH serbest radikal temizleme aktivitesi tayini yapmak için önce 0.1 gram FeONP (selvi, kiraz ve yaban) alınıp 100 mL'ye metanolla tamamlandı. Bu karışımdan 10 mL alınarak ayrı bir balon jojeye konularak metanolla tamamlandı. Standartlardan 25 için 250 μL , 50 için 500 μL , 100 için 1000 μL , 150 için 1500 μL , 200 için 2000 μL ve 250 için 2500 μL hazırlandı.

DPPH serbest radikal temizleme aktivitesi tayini için FeONP, CuONP ve AgONP örneklerinin her birinden 0.005 gram tartılıp her biri ayrı tüplere konuldu ve 100 μL metanolla tamamlandı. Sonra her bir tüpe yaban, selvi ve kiraz karayemişi ekstraktlarının her birinden de 100 μL alınarak 3000 μL DPPH çalışma çözeltinin ilave edildi. Karışımlar vortekslendi ve 30 dk bekletildi. Çözelti Shimadzu UV 1800 spektrofotometresi (Shimadzu Inc., Kyoto, Japonya) cihazında 517 nm'de absorbansı okundu. Başka bir tüpte 100 μL metanol kör olarak kullanıldı ve standartlardan (askorbik

asit ve troloks) 100 µL alınarak aynı işlemlere tabi tutuldu (Şekil 36). Tüm örneklerden DPPH miktarları hesaplandı (Ahmed vd., 2015).

2.15.1. DPHH Hesaplanması ve Sonucu

DPPH radikal temizleme miktarlarının % inhibisyon kapasitesinin kalibrasyon eğrisi $y = -0,004x - 0,9238$ denkleminin grafiği ekte verildi (Ek 24).

$$\% \text{ İnhibisyon Kapasite} = (((A_c - A_s) / A_c) \times 100$$

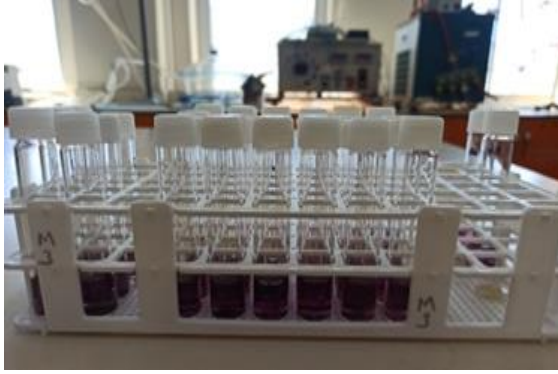
(Eşitlik 2)

DPPH Antioksidan Kapasite: % inhibisyon kapasite

$$C1 = (((Abs) - 0,9238) / -0,004) \times 50$$

$$C2 = ((Abs - 0,9238) / -0,004) \times 200 \text{ (Fe-NP)}$$

$$C = \text{Konsantrasyon } \mu\text{g AA Eşdeğeri} / \text{L}$$



Şekil 35. DPPH analizi

2.16. Toplam Demir İndirgeme Antioksidan Kapasitesi (FRAP)

2.16.1. Toplam Aktivitesi FRAP Toplam Demir İndirgeme Tayini

Reaktifin hazırlanması;

- Metanol (HPLC saflıkta) % 30 v/v
- 2,4,6-tri (2-piridil)-s-triazin, TPTZ
- Sodyumasetat trihidrat ($C_2H_3NaO_2 \cdot 3 H_2O$)
- Glasial asetik asit
- Analitik saflıkta hidroklorik asit (HCl)
- Demir (III) klorür hekzahidrat ($FeCl_3 \cdot 6H_2O$)
- Demir (II) sülfat heptahidrat ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$)

- 300 mM asetat tampon çözeltisi: Litrelık balona 3.1 g sodyumasetat trihidrat tartılır. Bir miktar saf su ile çözöldü. Glasial asetik üzerine 16 mL asit ilave edilerek pH'sı 3.60 ayarlandı.
- 40 mM HCl çözeltisi: yoğunluğu 1.19 g/mL, % 37 'lık derişik HCl' den 3.4 mL alınıp hacmi 1 litreye tamamlandı.
- 10 mM TPTZ çözeltisi: 3.123 g TPTZ 40 mM HCl çözeltisi ile hacmi 1 litreye tamamlandı.
- 20 mM FeCl₃. 6H₂O çözeltisi: 5.406 g FeCl₃.6H₂O saf su ile hacmi litreye tamamlandı.
- FRAP çözeltisi: 10:1:1 (Asetat tampon çözeltisi: 10 mM TPTZ çözeltisi: 20 mM FeCl₃. 6H₂O). FRAP çözeltisi kullanılmadan önce 37 °C de 15 dk inkübe edildi.
- Ana Stok 1000 mg/L Demir (II) sülfat heptahidrat (FeSO₄.7H₂O) çözeltisi: 1.830 g FeSO₄. 7H₂O tartılıp 1 litreye tamamlandı.
- Çalışma standartları: Ana stok demir (II) sülfat heptahidrat (FeSO₄.7H₂O) çözeltisinden 5, 10, 25, 50, 75 µg/mL çözeltiler hazırlandı.

Demir (II) sülfat heptahidrat 0.183 gram tartılıp 100 mL'ye saf su ile tamamlandı. CuONP ve AgONP için 10 mL'ye tamamlandı. Standartlardan 10 için 100 µL, 25 için 250 µL, 50 için 500 µL, 100 için 1000 µL ve 200 için 2000 µL hazırlandı. Yaban, selvi ve kiraz karayemişı CuONP ve AgONP'lerin her birinden 0.002 gram tartıldı. FeONP'ler için standartlardan 5 için 500 µL, 10 için 1000 µL, 25 için 2500 µL, 50 için 5000 µL ve 75 için 7500 µL hazırlandı.

Yaban, selvi ve kiraz karayemişı FeONP, CuONP ve AgONP'lerin her birinden 0.005 gram tartılarak tüplere konuldu, 250 µL saf su ve 2750 µL FRAP ilave edildi. Yaban, selvi ve kiraz karayemişı ekstraktlarının her birinden de 250 µL alınıp 2750 µL FRAP çözeltisi ilave edildi. Tüm örnekler vortekslendi ve 30 dk beklendi. Ayrı bir tüpte 250 µL saf su kör kullanıldı. Standartlardan 250 µL alınıp aynı işlemler yapıldı (Şekil 37). Elde edilen çözelti sonra spektrofotometrede 593 nm'de absorbansı okundu. Örneklerinde FRAP madde miktarları; FeSO₄ (10, 25, 50, 100 ve 200 µl/mL) çözeltisi ile elde edilen kalibrasyon grafiğinin doğru denklemi kullanılarak FRAP (µg FeSO₄ Eşdeğeri/ L) miktarı tespit edildi (Ahmed vd., 2015).

2.16.2. FRAP Hesaplama ve Sonucun Gösterilmesi

FRAP antioksidan kapasitesi kalibrasyon eğrisi $y = 0,009x - 0,0381$ denkleminin grafiği ekte verildi (Ek 25).

$$C1 = (((Abs + 0,0381) / 0,009) * 50 * 6)$$

$$C2 = (((Abs + 0,0381) / 0,009) * 200) \quad (\text{Fe-NP}) \quad (\text{Eşitlik 3})$$

$$C = \text{Konsantrasyon } \mu\text{g FeSO}_4 \text{ Eşdeğeri} / \text{L}$$



Şekil 36. FRAP çözeltisi

2.17. Radikal Katyon Süpürücüsü Antioksidan Kapasitesi Tayini (ABTS^{•+})

2.17.1. Reaktifin hazırlanması

- Metanol (HPLC saflıkta)
- Potasyum persülfat ($K_2S_2O_8$)
- ABTS (2,2'-azino-bis(3-etilbenzotiyazolin-6-sülfonik asit))
- Troloks (($\pm$)-6-Hidroksi-2,5,7,8-tetrametilkroman-2-karboksilik asit)
- Troloks çalışma çözeltisi metanolde 10, 20, 30, 40 ve 50 $\mu\text{g/mL}$ analitik saflıkta L-askorbik asit
- Askorbik çalışma çözeltisi metanolde (2, 5, 10, 15 ve 20 $\mu\text{g/mL}$)

Ana stok ABTS^{•+} Çözeltisi Reaktifinin Hazırlanması: ABTS'den 0.0384 mg ve potasyum persülfattan 0.0134 g tartılıp 10 mL bidistile saf suda çözündürüldü. Elde edilen bu çözeltiden 10 mL alınıp balon jojeye koyularak 100 mL bidistile saf su ile sulandırıldı (1:9 v/v). Kararlılığı için 12 saat karanlıkta bekletildi.

ABTS^{•+} çözeltinin hazırlanması: Ana stok çözeltisinden 25 mL alınıp 150 mL metanolle seyreltildi. Çözeltinin absorbansı 734 nm'de okunduğunda absorbansı 0.706 ± 0.001 gelmelidir. Çözelti duruma göre metanol ile seyreltme veya ana stoktan ilave edilip absorbansı 0.706 ± 0.001 değere ayarlanır. CuONP ve AgONP'ler için askorbik asitten 0.025 gram tartılıp 25 mL balon jodede metanolle çözündürüldü ve 10 mL için metanolle tamamlandı. Standartlardan 2 için 20 μL , 5 için 50 μL , 10 için 100 μL , 15 için

150 µL ve 20 için 200 µL askorbik asit hazırlandı. CuONP ve AgONP'ler için 0.002 gram örnek numuneler tartıldı.

FeONP'leri için askorbik asit 0.1 gram tartılıp 100 mL'ye metanolle çözündürüldü ve 5 mL'ye metanolle tamamlandı. Standartlardan 2 için 100 µL, 5 için 250 µL, 10 için 500 µL, 15 için 750 µL ve 20 için 1000 µL askorbik asit hazırlandı. ABTS^{•+} radikal katyonu için FeONP'ler için 0.005 gram tartılıp 150 metanol ilave edildi. Daha sonra 150 µL numune alınarak 2850 µL ABTS çalışma çözeltinin ilave edildi. Karışım karıştırarak 10 dk bekletildi. Elde edilen çözelti sonra Shimadzu UV 1800 spektrofotometresi (Shimadzu Inc., Kyoto, Japonya) 734 nm'de absorbans okundu. Başka bir tüpte kör olarak 150 µL metanol kullanıldı (Şekil 39). Standartlardan (askorbik asit ve troloks) 150 µL alınıp aynı işlemler yapıldı. Örneklerde ABTS miktarları aşağıdaki şekilde hesaplandı (Ahmed vd., 2015).

2.17.2. ABTS^{•+} Hesaplama ve Sonucun Gösterilmesi

Hesaplamalarda AA ve Troloks standartları ABTS^{•+} kalibrasyon eğrisi $y = -0,0083x + 0,641$ denkleminin grafiği ekte verildi (Ek 27).

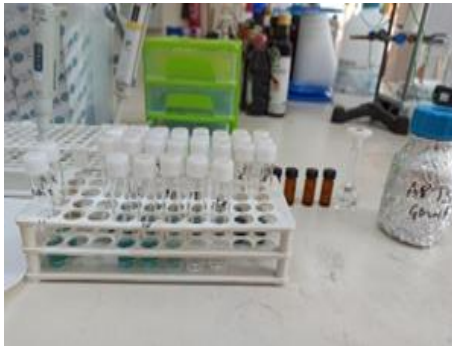
$$\% \text{ İnhibisyon Kapasite} = (((Ac-As)/Ac)) \times 100$$

$$\text{ABTS}^{\bullet+} \text{ Antioksidan Kapasite: } \% \text{ inhibisyon kapasite} \quad (\text{Eşitlik 4})$$

$$C1 = (((Abs-0,641)/0,0083) \times 50 \times 2$$

$$C2 = ((Abs-0,641)/-0,0083) \times 200 \text{ (Fe-NP)}$$

$$C = \text{Konsantrasyon } \mu\text{g ABTS}^{\bullet+} \text{ Eşdeğeri/ L}$$



Şekil 37. ABTS^{•+} analizi

2.18. Toplam Flavanoid Madde İçeriği

2.18.1. Toplam Flavanoid Maddede Reaktifin hazırlanması

- Metanol (HPLC saflıkta) % 30 v/v
- Sodyum nitrit NaNO_2 (0.5 M)
- Alüminyum klorür AlCl_3 (0.3 M)
- Sodyum hidroksit NaOH (1 M)

CuONP ve AgONP'lerden toplam flavanoid madde içeriği tayini için % 30 metanolden 30 mL alınarak 100 mL'ye tamamlandı. Daha sonra 1 M NaOH, 0.5 M NaNO_2 ve 0.3 M AlCl_3 çözeltileri hazırlandı. Standart olarak 0.025 gram kuersetin tartılıp 25 mL'ye etanolle tamamlandı. Bu karışımdan 5 mL alınarak balon jöjeye konuldu ve etanolle tamamlandı. Standartlardan 25 için 125 μL , 50 için 250 μL , 100 için 500 μL , 200 için 1000 μL ve 400 için 2000 μL alıp quarcetin hazırlandı. Yaban, kiraz ve selvi karayemişi CuONP ve AgONP'leri örneklerinin her birinden 0.002 gram tartıldı ve her biri ayrı tüpe konuldu.

Yaban, kiraz ve selvi karayemişi FeONP'leri toplam flavanoid madde içeriği tayininde 1000 ppm'lik hazırlamak için 0.1 g kateşin tartılıp 100 mL etanolle çözündürüldü. Bu çözeltiliden 10 mL alınarak bolon jöjede etanolle tamamlandı. Standartlardan 25 için 250 μL , 50 için 500 μL , 100 için 1000 μL , 200 için 2000 μL ve 400 için 4000 μL alıp kateşin hazırlandı. Yaban, kiraz ve selvi karayemişi FeONP'lerin her birinden 0.01 g tartılıp ayrı tüplere konuldu ve 500 μL etenol eklendi. Diğer yaban, kiraz ve selvi karayemişi ekstraktlarından 500 μL alınarak her biri ayrı tüplere konuldu ve 3200 μL metanol (% 30 v/v) eklenildi. Tüm örnekler karıştırıldı ve üzerine 0.5 M sodyum nitrit çözeltisinden 150 μL ilave edildi. Arkasından 150 μL 0.3 M alüminyum klorür eklendi. Daha sonra 5 dk bekletilip tüplere 1 mL 1 M NaOH çözeltisi ilave edildi. Tüm örnekler tekrar vortekslendikten sonra 10 dk bekletildi. Sonra Shimadzu UV 1800 spektrofotometresi (Shimadzu Inc., Kyoto, Japonya) ile 506 nm'de absorbans okundu. Başka bir tüpte kör olarak 500 μL saf su kullanıldı. Standartlardan 500 μL alınıp aynı işlemler yapıldı (Şekil 38). Tüm örneklerde kateşin yada kuersetin (etanolle çözülecek) (25, 50, 100, 200 ve 400 $\mu\text{g/mL}$) çözeltisi ile elde edilen kalibrasyon grafiğinin doğru denklemi kullanılarak toplam flavonoid (μg Kateşin Eşdeğeri/ L) miktarı belirlendi (Kaşangana vd., 2015).

2.18.2. Flavanoid Hesaplama ve Sonucu

Flavanoid analizi kalibrasyon eğrisi $y = 0,0005x + 0,0085$ denkleminin grafiği ekte verildi (Ek 26).

$$C1 = (((Abs-0,0085)/0,0005)*50$$

$$C2 = ((Abs-0,0085)/0,0005)*100 \text{ (Fe-NP)}$$

(Eşitlik 5)

C = Konsantrasyon μg Kateşin Eşdeğeri/ L



Şekil 38. Toplam flavonoid analizi

2.19. Toplam Fenolik Madde (TFK) İçeriği Tayini

2.19.1. Toplam Fenolik Madde İçeriği Tayini

Reaktifin hazırlanması; % 10 lik Na_2CO_3 , folin-ciocalteu reaktifi ve gallik asit (20, 40, 60, 80, 120 ve 160 $\mu\text{g/mL}$) ile toplam fenolik madde içeriği tayini yapılmaktadır. Gallik asit (250 $\mu\text{g/mL}$) hazırlanılmak için önce 0.025 gram gallik asit tartılıp balon jode 25 mL saf su eklendi. Sonra bu karışımdan 5 mL alınarak balon jodenin içine konularak standartlar saf su ile tamamlandı. Standartlar 20 için 100 μL , 40 için 200 μL , 60 için 300 μL , 80 için 400 μL , 120 için 600 μL ve 160 için 800 μL hazırlandı. Daha önce hazırlanan yaban, selvi ve kiraz karayemişi CuONP ve AgONP örneklerinin her birinden 0.002 gram tartıldı. Her biri için ayrı ayrı tüplere konuldu.

Yaban, selvi ve kiraz karayemiş FeONP, CuONP ve AgONP'lerin toplam fenolik madde tayini için 50 ppm gallik asit çözeltisi hazırlandı. Önce 0.005 gram gallik asit alınıp 50 mL'ye saf su ile tamamlandı. Sonra bu karışımdan 5 mL alınarak balon jodenin içine konularak standartlar saf su ile tamamlandı. Standartlardan 20 için 100 μL , 40 için 200 μL , 60 için 300 μL , 80 için 400 μL , 120 için 600 μL ve 160 için 800 μL hazırlandı.

Daha önce elde edilen yaban, kiraz ve selvi karayemiş FeONP, CuONP ve AgONP'lerden 0.01 gram tartılıp 300 μL su saf su ilave edildi. Daha önce selvi, yaban ve kiraz karayemişinden hazırlanan ekstraktlar buzdolabından alındı (Şekil 14). Her birinden 1 gram tartıldı ve balon jode 50 mL saf su ile tamamlandı. Daha sonra ultrasonik

banyoda 10 dk bekletildi. Sonra süzgeç kağıdından 3 çeşit karayemiş süzüldükten sonra her birinden 300 µL alınarak ayrı ayrı tüplere konularak 3.4 mL deiyonize su ilave edildi.

Daha önce elde edilen yaban, kiraz ve selvi kareyemiş FeONP, CuONP ve AgONP'lerden 0.01 gram tartılıp 300 µL saf su ilave edildi. Karışıma 0.5 mL metanol ve ardından 200 µL folin-ciocalteu's reaktifi ilave edildi. Vortekslenerek ve 10 dakika oda şartlarında inkübe edildikten sonra üzerine 600 µL %10 lik Na₂CO₃ çözeltisi ilave edildi. Karışım tekrar vortekslendikten sonra 120 dakika karanlıkta inkübe edildi (Şekil 35). İnkübasyondan sonra karışım 760 nm Shimadzu UV 1800 spektrofotometresi (Shimadzu Inc., Kyoto, Japonya) ile absorbansı okundu. Başka bir tüpe kör olarak 3.7 mL su 500 µL metanol, 100 µL folin-ciocalteu'us reaktifi, 600 µL Na₂CO₃ konuldu. Gallik asit (20, 40, 60, 80, 120 ve 160 µg/mL) kalibrasyon grafiğinin doğru denklemi kullanılarak tüm örneklerde fenolik (µg GA Eşdeğeri/ L) miktarı tespit edildi (Kaşangana vd., 2015).

2.19.2. TFK Hesaplama ve Sonucun Gösterilmesi

Toplam fenolik madde analizi kalibrasyon eğrisi $y=0,0064x-0,0158$ denkleminin grafiği ekte verildi (Ek 23).

$$C1 = ((Abs + 0,0158) / 0,0064) * 50$$

$$C2 = ((Abs + 0,0158) / 0,0064) * 100 \quad (Fe-NP)$$

(Eşitlik 6)

$$C = \text{Konsantrasyon } \mu\text{g GA Eşdeğeri/ L}$$



Şekil 39. Toplam fenolik analizi

2.20. Antimikrobiyal Aktivite Analizleri

Besiyeri agarından 6 gram tartılıp 300 mL'ye saf su tamamlandı. Hazırlanan Besiyeri agarından 8 şişeye konuldu. Şişelerin ağzı alüminyum folyo ile sarılıp otoklova konuldu. Besin sıvısı hazırlamak için 0.8 gram tartılıp bir behere konuldu ve 100 mL saf su ile tüplerde tamamlandı. Kapakları kapatılıp otoklovda 121 °C 2 saat bekletildi.



Şekil 40. Nutrient agar ve nutrient broth

Daha sonra petri kaplarına hazırlanan besiyeri agarından, 3000 mL pipetle 6 bakterilerden (*Salmonella typhimurium* ATCC 23566, *Aeromonas hydrophila* ATCC 35654, *Escherichia coli* O157:H7 35150, *Bacillus cereus* ATCC 9634, *Escherichia coli* ATCC 25922 ve *Staphylococcus aureus* ATCC 25923) çekildi ve petri kapları soğumaya bırakıldı.



Şekil 41. Agarın petrilere dökülmesi

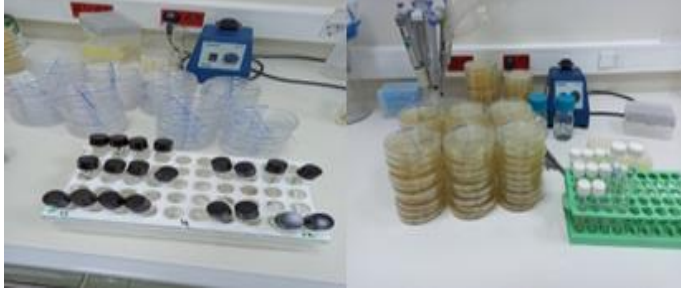
Besin sıvısı 6 tüpe öze ile gliserol içinde stok kültür bakterilerinden tüplere aktarıldı ve 36 °C'ye ayarlanmış etüve konularak çoğalmaları beklenildi.



Şekil 42. Bakterilerin tüpe ilave edilmesi ve petriye sürülmesi

Tüplerde bulunan 6 bakterinin her birinden pamuk çubuk vasıtasıyla alınıp zikzaklı bir şekilde her bir besiyeri agarlı petrilere sürüldü. Her bakteri 2 paralel halinde çalışıldı. Karayemiş ekstrakt örneklerinden (kiraz, selvi, yaban) 0.25 gram alınıp beherde 25 mL'

ye tamamlandı. Sonra 20.000 ppm' den 5000 µL, 1000 µL, 500 µL, 250 µL hazırlandı. Hazırlanan bu üç çeşit karayemiş ekstrakt örnekleri (1, 2, 3) petri kabına bu seyreltilen örneklerden çekilip disklerle mikropipetle 20 mikrolitre damlatılıp petrilere yerleştirildi.



Şekil 43. Hazırlanan standartlar ve sıvı örneklerin disklerin içine aktarılması

Selvi, kiraz ve yaban karayemişi NP'leri ise (1, 2, 3, 4, 5, 6, 9, 10, 11) kodlanarak petrilere 8.5 mm çapında delik açılarak 50 mg/1 mL DMSO ile tamamlandı ve ultrasonik su banyosunda çözüldü. Tartılıp deliklerin içine 100 µL aktarıldı ve 36 °C'ye ayarlanmış etüve bütün petriler konulup 24 saat bekletildi.



Şekil 44. NP'lerin DMSO (dimetil sülfoksit) ile çözündürülmesi

2.20.1. Antimikrobiyal Aktivite

Tez çalışmasında kullanılan 3 çeşit karayemiş ekstrakt örneklerinin (1, 2, 3) antimikrobiyal aktiviteleri disk difüzyon, NP'lerin antimikrobiyal aktivitesi ise (1, 2, 3, 4, 5, 6, 9, 10, 11) modifiye edilmiş kuyucuk difüzyon metodu kullanıldı (Wikler, 2007). Bu amaçla karayemiş örneklerinden 20.000 ppm stok çözeltisi hazırlandı ve bu stok çözeltisinden 4 farklı (5000 ppm, 1000 ppm, 500 ppm, 250 ppm) konsantrasyon elde edildi ve analizler bu 4 farklı konsantrasyonlarda yapıldı. NP'ler doğrudan kullanılarak antimikrobiyal aktivite analizleri yapıldı. Antimikrobiyal aktivite analizleri iki aşamada gerçekleştirildi;

1) Bakterilerin aktifleştirilmesi: *Salmonella typhimurium* ATCC 23566, *Aeromonas hydrophila* ATCC 35654, *Escherichia coli* O157:H7 35150, *Bacillus cereus* ATCC 9634,

Escherichia coli ATCC 25922 ve *Staphylococcus aureus* ATCC 25923 bakterilerine karşı ekstraktların ve FeONP, AgONP ve CuONP'lerin antimikrobiyal aktiviteleri belirlendi. Bu amaçla bütün bakteriler her bir tüpte steril nutrient broth (marka) içerisinde stok kültürlerden bir öze dolusu aktarılacak 36°C'de 18 saat aktifleştirilmesi için inkübasyona bırakıldı.

2)Antimikrobiyal Aktivite: Aktifleştirilen kültürler, steril edilerek petrilere aseptik şartlarda dökülüp katılaştıran nutrient agar besiyerlerinin üzerine steril swap çubukları ile sürüldü ve 10 dakika kurumaması için beklenen petrilerin yüzeyine karayemiş ekstrat örneklerinin (1, 2, 3) her bir konsantrasyonundan 20 µL olacak şekilde emdirilen diskler yerleştirildi. Antimikrobiyal deneyinde FeONP, CuONP ve AgONP'lerden 50 mg/mL'lik konsantrasyonlarda tüm NP'ler DMSO ile hazırlandı. Daha sonra 256 µg/mL'lik konsantrasyonda antibiyotik hazırlandı (novobiosin, ultra saf su, etanol, nalidiksik asit, kloroform ve kloramfenikol). Negatif kontrol olarak DMSO kullanıldı. Petrilere 8.5 mm çapında kuyucuklar açıldı. Her kuyucuğa 100 µL pipetleme yapıldı. NP örnekleri (1, 2, 3, 4, 5, 6, 9, 10, 11) için ise yine yüzeyine aktifleştirilmiş bakteri sürülmüş nutrient agarların üzerine aseptik şartlarda 8.5 mm kuyucuklar açıldı. Açılan bu kuyucuklara her bir örnekten 0.075 g tartılarak aktarılmış ve çözünmenin sağlanması amacıyla da üzerlerine 1.5 mL DMSO ilave edildi. Bütün petriler 36 °C'de 24 saat inkübasyona bırakıldı ve süre sonunda disk ve kuyucukların etrafında oluşan zonlar dijital bir kumpas ile ölçülerek sonuçlar mm olarak verildi.

2.21. Kütle spektrometresi ve kromatograf koşulları

56 fitokimyasalın niceliksel değerlendirmesini gerçekleştirmek için bir tandem kütle spektrometresi ile birleştirilmiş bir Shimadzu-Nexera modeli ultra yüksek performanslı sıvı kromatografisi (UHPLC) kullanıldı. Ters fazlı UHPLC, bir otomatik örnekleyici (SIL-30AC modeli), bir sütun fırını (CTO-10ASvp modeli), ikili pompalar (LC-30AD modeli) ve bir gaz giderici (DGU-20A3R modeli) ile donatılmıştır. 56 fitokimyasalın optimum ayrıştırılmasını sağlamak ve baskılama etkilerinin üstesinden gelmek amacıyla kromatografik koşullar optimize edildi. Agilent Poroshell 120 EC-C18 modeli gibi farklı kolonlar, asetonitril gibi farklı mobil fazlar (B) ve metanol, amonyum format, formik asit, amonyum asetat ve asetik asit gibi farklı mobil faz katkı maddeleri, (25°C, 30°C, 35°C ve 40°C) farklı kolon sıcaklıkları denenmiş ve optimum koşullar elde edilene kadar uygulanmıştır. Sonuç olarak kromatografik ayırma, ters fazlı Agilent Poroshell 120 EC-C18 model (150 mm×2.1 mm, 2.7 µm) analitik kolon üzerinde gerçekleştirildi. Kolon sıcaklığı 40°C'ye ayarlandı. Elüsyon gradyanı, elüent A (su + 5

mM amonyum format + %0.1 formik asit) ve elüent B'den (metanol + 5 mM amonyum format + %0.1 formik asit) oluşuyordu. Aşağıdaki gradyan elüsyon profili kullanıldı: %20-100 B (0-25 dakika), %100 B (25-35 dakika), %20 B (35-45 dakika). Ayrıca solvent akış hızı ve enjeksiyon hacmi sırasıyla 0.5 mL/dak ve 5 µL olarak belirlendi.

Kütle spektrometrik tespiti, hem negatif hem de pozitif iyonizasyon modlarında çalışan bir elektrosprey iyonizasyon (ESI) kaynağı ile donatılmış bir Shimadzu LCMS-8040 model tandem kütle spektrometresi kullanılarak gerçekleştirildi. LC-ESI-MS/MS verileri LabSolutions yazılımı (Shimadzu) tarafından elde edildi ve işlendi. Fitokimyasalların miktarının belirlenmesi için MRM (çoklu reaksiyon izleme) modu kullanıldı. MRM yöntemi, belirtilen öncü fitokimyasaldan parçaya iyon geçişlerinin taranmasına dayalı olarak fitokimyasal bileşikler seçici olarak tespit etmek ve ölçmek için optimize edilmiştir. Çarpışma enerjileri (CE), optimum fitokimyasal parçalanmayı ve istenen ürün iyonlarının maksimum iletimini oluşturmak için optimize edildi. MS çalışma koşulları: kurutma gazı akışı, 15 L/dak; nebulizasyon gazı akışı, 3 L/dak; DL sıcaklığı, 250°C; ısı bloğu sıcaklığı, 400°C ve arayüz sıcaklığı, 350°C şeklinde uygulandı (Yılmaz, 2020).

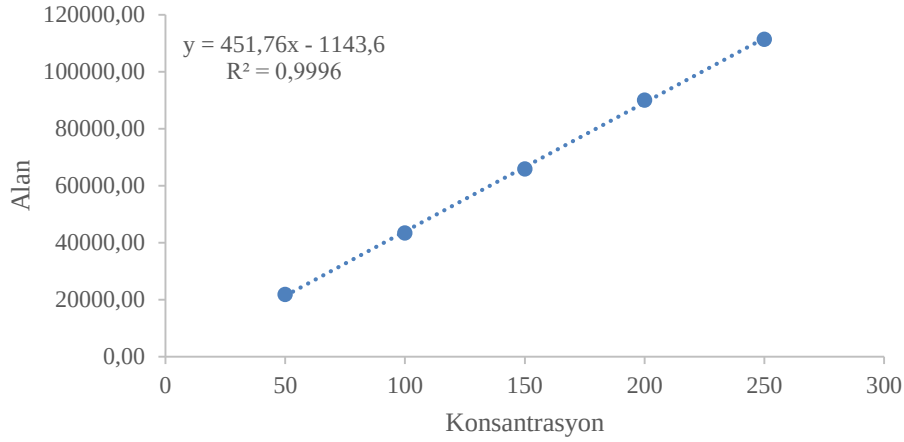
2.22. Patulin Adsorbsiyon Çalışmaları

Stok patulin çözeltisinden 250 µL alındı. Azot gazı altında etil asetat çözeltisi buharlaştırıldı. Asetik asit ile saf suyun pH'sı 4.00 ayarlandı. Azot gazı altından buharlaştırılan çözelti hazırlanan bu su ile çözülerek 10 mL balon jode hacmine tamamlandı. HPLC-UV cihazında analizi yapıldı.

2.22.1. HPLC Çalışma Koşulları

HPLC çalışma koşulları aşağıda verilmiştir. Patulin kalibrasyon eğrisi şekil 45'de verilmiştir.

Dalga Boyu	: 276 nm
Enjeksiyon Hacmi	: 50 µL
Akış	: 1 mL /dk
Mobil Faz	:10:90 Asetonitril:Saf Su (pH:4.00)



Şekil 45. Patulin kalibrasyon eğrisi

Çalışmada kullanılan patulin'nin konsantrasyonu 102.0 mg/L olarak bulundu. Tablo 2' de kodları verilen MeONP' lerden (9 adet) 15 mL falkon tüplerine 2.5 g/L ve 5.0 g/L olmak üzere iki farklı konsantrasyonda tartımlar yapıldı. 102.0 mg/L patulin çözeltisinden 250 µL alınarak 10 mL balon jojeye kondu azot gazı altından buharlaştırıldı. pH 4.00 saf su ile hacmine tamamlandı. Patulin detoksifikasyonu için deneysel çalışma tablo 3'de verildi.

Tablo 3. Patulin detoksifikasyonu için deneysel çalışma

Patulin detoksifikasyonu için deneysel çalışma			
Değişken seviyeleri			
MeONP miktarı	2.5 g/L		
MeONP miktarı	5.0 g/L		
Süre (dk.)	60.0	120.0	240.0

Bu çözeltiden 15 mL falkon tüplerine 250 µL ilave edildi üzerinede 9750 µL saf su ilave edildi. Tablo 3 belirlenen sürelerde yatay çalkalayıcıda 50 rpm hızda 60, 120 ve 240 dk tutuldu. Falkon tüpleri 7000 rpm'de 10 dk satrifüj edildi. Berrak kısımdan alınarak 0.45 mikron şırınga uçlu filitreden 1.8 mL hacme sahip kahverengi viallere alındı. HPLC-UV (Thermo Finnigan, San Jose, CA, USA) 50 µL enjekte edilerek analizi gerçekleştirildi. Başlangıç konsantrasyonu (102.0 mg/L) kullanılarak % adsorbsiyon hesaplamaları yapıldı.

2.23. Hidroksimetilfurfural (HMF) Adsorbsiyon Çalışmaları

Ana çözeltiden (1000 mg/L) 100 mg/L çözelti hazırlandı. Hazırlanan bu çözeltiden HMF çözeltisinden 250 µL alınarak içinde MeONP bulunan tüplere konuldu.

2.23.1. HMF Adsorbsiyonunun HPLC Analizine Dayalı Çalışma Koşulları

HPLC çalışma koşulları aşağıda verilmiştir. HMF kalibrasyon eğrisi ek 29’da verilmiştir.

Dalga Boyu	: 285 nm
Enjeksiyon Hacmi	: 50 µL
Akış	: 1 mL /dk
Mobil Faz	:10:90 Metanol:Saf Su

Çalışmada kullanılan HMF’nin konsantrasyonu 100.0 mg/L olarak tespit edildi. Tablo 2’ de kodları verilen MeONP’lerden (9 adet) 15 mL falkon tüplerine 2.5 g/L ve 5.0 g/L olmak üzere iki farklı konsantrasyonda tartımlar yapıldı. HMF adsorbsiyonu için deneysel çalışma tablo 9’da verilmiştir. Hazırlanan HMF çözeltiden 15 mL falkon tüplerine 250 µL ilave edildi üzerine de 9750 µL saf su ilave edildi. Tablo 3 belirlenen sürelerde yatay çalkalayıcıda 50 rpm hızda 60, 120 ve 240 dk tutuldu. Falkon tüpleri 7000 rpm’ de 10 dk satrifüj edildi. Berrak kısımdan alınarak 0.45 mikron şırınga uçlu filitreden 1.8 mL hacme sahip kahverengi viallere alındı. Gümüşhane Üniversitesi Gıda Mühendisliği Laboratuvarı’nda mevcut HPLC-UV (Thermo Finnigan, San Jose, CA, USA) 50 µL enjekte edilerek analizi gerçekleştirildi. Başlangıç konsantrasyonu (100.0 mg/L) kullanılarak % adsorbsiyon hesaplamaları yapıldı.

2.24. İstatistiksel Analiz

Sonuçların istatistiksel analizlerinde SPSS 22.0 (IBM, ABD) programı kullanılmıştır. İşlemler arasındaki farklılıklar tek yönlü varyans (ANOVA) ve karşılaştırma testi (Duncan Testi) ile belirlenmiştir. Önemli farklılıklar Duncan testleri ile belirlenip $p < 0.05$ değerleri anlamlı olarak kabul edilmiştir. Tüm deneylerin sonuçları üç bağımsız tekrarın ortalama değeri $\pm$ standart sapma (SD) olarak ifade edilmiştir.

3. BULGULAR VE TARTIŞMA

3.1. Karayemiş (Yaban, Selvi ve Kiraz) Ekstraktlarının Kuru Madde İçeriği Miktarları

Karayemiş zengin besin içeriğine sahip olan bir meyvedir (Gülseren vd., 2018). Bu çalışmada yaban karayemişi ekstraktında kuru madde miktarı 5.64 ± 0.23 , selvi karayemişinde 5.65 ± 0.42 ve kiraz karayemişinde ise 6.23 ± 0.34 olarak tespit edildi. Hava akımlı etüv içinde $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de kurutulan karayemişlerde AgONP etmek için hazırlanan yaban karayemiş ekstraktında kuru madde miktarı 10.03 ± 0.45 , selvi karayemişinde 7.64 ± 0.01 ve kiraz karayemişinde ise 10.05 ± 0.23 tespit edildi. Hava akımlı etüv içinde $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de kurutulan karayemişlerdeki CuONP etmek için hazırlanan yaban karayemiş ekstraktında kuru madde miktarı 11.50 ± 0.01 , selvi karayemişinde 12.03 ± 0.01 ve kiraz karayemişinde ise 14.01 ± 0.01 tespit edildi. Diğer bir ifadeyle karayemişlerin yapılan işleme göre kuru madde miktarlarının 5.64 ± 0.23 ile 10.05 ± 0.23 arasında değiştiği görüldü. Karayemiş üzerine yapılan çalışmalarda ise; kuru madde içeriğinin 9.64 ile 25 arasında değiştiği belirtilmektedir (Gülseren vd., 2018; İslam ve Deligöz, 2012). Mevcut çalışmada tespit edilen kuru madde içerik değerleri literatürdeki çalışmalarda kaydedilen değerlerden nispeten daha düşüktür. Meyvelerin tam olgunlaşmadan hasat edilmesi, soğuk hava koşullarına maruz kalması veya işleme koşullarındaki faktörler, kuru madde miktarı düşük kalmasına neden olmuş olabilir.

3.2. FeONP, CuONP ve AgONP'lerin Yeşil Sentez Yöntemiyle Sentez Edilmesi

Yeşil sentezi yöntemiyle NP'ler, kimyasal ve fiziksel yöntemlere alternatif bir yöntem olarak tercih edilmektedir. Çünkü, yeşil sentez basit, uygun maliyetli ve tekrarlanabilir olan ve kararlı ürün vermektedir. Bu yöntem yüksek enerji, basınç, sıcaklık veya toksik kimyasallar gerektirmez (Harishchandra vd., 2020).

Bitki ekstraktları kullanılarak NP'lerin sentezi günümüzde popülerlik kazanmaktadır. Bu çalışmada üç çeşit karayemiş (kiraz, selvi, yaban) meyvesinden yeşil sentez yöntemiyle FeONP, CuONP ve AgONP'ler elde edildi (Şekil 31). Gümüş nanopartiküller (AgONP'ler) antimikrobiyal, antikanser, antiparaziter, antidiyabetik ve antioksidan özelliklerinden dolayı dünyada en çok incelenen ve üretilen nanomalzemelerden biridir (Chakravarty vd., 2022; Lakshmanan vd., 2018; Santos vd., 2012). Bu çalışmada AgONP'ler en çok yaban karayemişinden (46.712 g), sonra kiraz

(41.549 g) ve en az selvi karayemişinden (32.865 g) elde edildi. Literatürde karayemiş meyvesi kullanılarak AgONP'lerin elde edildiği bir çalışmaya rastlanılmamıştır. Ancak *Syzygium cumini* (L.) Skeels, papayadan, yabancı hardal otu (*Cleome viscosa* L.), böğürtlen gibi bitki ve meyvelerden AgONP'lerin elde edildiği çalışmalar mevcuttur (Chakravarty vd., 2022; Jain vd., 2009; Kumar vd., 2017; Lakshmanan vd., 2018).

FeONP'ler küçük parçacık boyutu, yüzey özellikleri, düşük toksisite ve yüksek manyetizma özellikleri nedeniyle tıp, gıda, tarım, kozmetik, boya, tekstil ve atık su arıtımı gibi pek çok alanda kullanılmaktadır ve bu nedenle üretilen nanomalzemelerden biridir (Akar vd., 2024; Bishnoi vd., 2018; Sadhasivam vd., 2020). İncir (*Ficus carica*), Tanrı meyvesi (*Garcinia mangostana* L.), ejder meyvesi (*Hylocereus undatus* (Haworth) Britton and Rose), çay yaprağı özütü gibi bitki ve meyvelerden FeONP'lerin sentezlendiği çalışmalar mevcuttur (Demirezen vd., 2019; Haydar vd., 2022; Rizvi vd., 2022; Yusefi vd., 2021). Bu çalışmada da karayemişten FeONP'leri sentez edildi. FeONP'ler miktar olarak en çok selvi karayemişinden (21.79 g), sonra yabancı karayemişinden (16.327 g) ve en az kiraz karayemişinden (12.943 g) sentez edildi.

CuONP'ler yarı iletken, mono klinik bir yapıdadır. Yüksek iletkenliklerinden dolayı; katalizör, gaz sensörleri, manyetik faz geçişlerinde ara madde, süper iletkenler ve seramik pigmentlerinde kullanılmaktadır (Marino vd., 2007; Zhu vd., 2004). CuONP'ler tıp, gıda, tarım, kozmetik, boya, tekstil gibi pek çok alanda kullanılmaktadır. CuONP'ler çok iyi bir antibakteriyel etki göstermektedir (Crisan vd., 2021). CuONP'ler en çok yabancı karayemişinden (45.524 g), kirazdan (40.512 g) ve en az ise selvi karayemişinden (32.514 g) sentezlendi. Literatürde karayemiş meyvesi kullanılarak FeONP, CuONP ve AgONP'lerin kullanıldığı bir çalışmaya rastlanılmamıştır. Narenciye limon meyvesi, nar (*Punica granatum* L.), sulu sumak (*Rhus coriaria* L.), çekirdeksiz hurma özütü gibi farklı bitkilerin yapraklarından ve meyvelerinden NP'lerin sentez edildiği çalışmalar literatürde mevcuttur (Amer ve Awwad, 2020; Güven ve Kar, 2022; Mohamed, 2020; Padma vd., 2018).

3.3. Selvi, Kiraz ve Yabancı Karayemişi Ekstraktlarının ve FeONP, CuONP ve AgONP'lerin Karakterizasyon Bulguları

3.3.1. Fourier Dönüşümü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR) Analiz Bulguları

FTIR analizinde 400-4000 cm⁻¹ aralığında tespit edilen çok sayıda titreşim bandı metallerin indirgenmesinden sorumlu fonksiyonel gruplardır. NP'lerin sentezinde fonksiyonel grupların varlığı FTIR analizi ile belirlenmektedir. Bu analizde 3300 cm⁻¹'deki adsorpsiyon da (C-OH) ve (H₂O) gruplarının (O-H) germe titreşimleri

göstermektedir. Pikler 2920-2950 cm^{-1} olduğunda, metil ve metilen gruplarının (C-H) germe titreşimine karşılık gelmektedir. Pikler 1635 ve 1035 cm^{-1} olduğunda ise karbonil gruplarının (C=O) ve (C-O) tekli bağlarının varlığına işaret etmektedir. Analizde 1635 cm^{-1} pikte bağlı konjuge ketonların, kinonların, karboksilik asitlerin ve esterlerin (C=O) titreşimi ile ilişkilidir (Carballo vd., 2008). Pik 1635 cm^{-1} olduğunda (C=C) gerilimini göstermektedir. Buna ilaveten 1635, 1542, 1421, 1392, cm^{-1} 'de görünen bantlar alkenleri ve aromatik yapıların varlığına işaret etmektedir. Yine 1400 cm^{-1} civarındaki pik, aromatik yapıya işaret ederek polifenolik O-H bükülmesini göstermektedir (hidroksil gruplarının karakteristiği, fenolik hidroksil). Spektrumdaki, 870 cm^{-1} ve 668 cm^{-1} 'deki bantlar (CH) bükülmesi görüldü (Alsammarraie vd., 2018).

Çalışmada karayemiş örneklerinin su ekstraktları ve üretilen metal nanopartiküller (MeONP) FTIR ile analiz edildi. FTIR analizine ait görseller Ek 1-21'de verildi.

3.3.1.1. Selvi, Kiraz ve Yaban Karayemişi Ekstraktı FTIR Analizi Bulguları

FTIR analizi spekturumu, selvi karayemişi ekstraktında suda çözünür organik bileşiklerin iyonlara indirgenebileceğini gösterdi. Spektrumda güçlü bir pik gözlemlendi (3272.34 cm^{-1}). Bu güçlü pik, organik moleküllerde karboksilik asit ve amid bağlantı gruplarının (OH) ve (N-H) gerilmesinin varlığını göstermektedir. Yine analizde orta düzeyde pik gözlemlendi (1638.78 cm^{-1}). Orta düzeyde pik, aromatik grupların (C-H) esnemesini işaret etmektedir (Ek 1).

FTIR spekturumu, kiraz karayemişi ekstraktından elde edilen suda çözünür organik bileşiklerin iyonların indirgenebileceğini gösterdi. Spekturumda güçlü bir pik gözlemlendi (3271.87 cm^{-1}). Bu güçlü bir pik, organik moleküllerde karboksilik asit ve amid bağlantı gruplarının (OH) ve (N-H) gerilmesinin varlığını gösterdi. Yine analizde orta düzeyde pik gözlemlendi (1635.02 cm^{-1}). Orta düzeyde pik, aromatik grupların (C-H) esnemesini işaret etmektedir (Ek 2).

FTIR spekturumu, yaban karayemişi ekstraktından elde edilen suda çözünür organik bileşiklerin iyonların indirgenebileceğini gösterdi (3271.70 cm^{-1}). Bu güçlü pik, organik moleküllerde karboksilik asit ve amid bağlantı gruplarının (OH) gerilmesinin ve (N-H) gerilmesinin varlığını gösterdi. Yine analizde orta düzeyde pik gözlemlendi (1412.28 cm^{-1}). Orta düzeyde pik, aromatik grupların (C-H) esnemesini işaret etmektedir (Ek 3).

3.3.1.2. Kiraz, Yaban ve Selvi Karayemişinden Elde Edilen AgONP, CuONP ve FeONP'lerin FTIR Analiz Bulguları

FTIR spektrumunda KK-AgONP'leri 1531.70 cm^{-1} , 958.93 cm^{-1} ve 540.07 cm^{-1} 'de pik verdiği tespit edildi (Ek 4). SK-AgONP'leri spektrumunda ise 2921.97 cm^{-1} , 1532.20 cm^{-1} , 1375.79 cm^{-1} , 1012.17 cm^{-1} ve 539.29 cm^{-1} de pik yaptığı görüldü (Ek 5). YK-AgONP'ler spektrumunda ise 2921.75 cm^{-1} , 1743.96 cm^{-1} , 1531.78 cm^{-1} , 1377.61 cm^{-1} , 1294.35 cm^{-1} , 1025.90 cm^{-1} , 832.63 cm^{-1} ve 539.21 cm^{-1} pik yaptığı saptandı (Ek 6).

Şahin (2017) tarafından yapılan çalışmada nar meyve kabuğu FTIR spektrumunda 3430 , 3120 , 1960 , 1750 , 1630 , 1270 , 840 cm^{-1} dalga sayılarında absorpsiyon bantlarının mevcudiyeti kaydedilmiştir. Bu absorpsiyon bantları sırasıyla -OH, C=C-H, C=O, amit, C-O (ester, eter ya da fenolde bulunan) ve O-H bağlarına karşılık gelmektedir. 1750 cm^{-1} dalga sayısındaki bandın AgONP oluşumunda etkili olan karbonil grubundan, 3430 cm^{-1} dalga sayısındaki absorpsiyon bandının (-OH) etil alkolden, 1960 cm^{-1} , 1270 cm^{-1} dalga sayılarındaki bantların ise nar kabuğu yapısında bulunan alken, ester veya aromatik gruplardan kaynaklandığı düşünülmektedir. Nar Kabuğu-AgNP'ler FTIR spektrumunda kıyaslandığında 1750 cm^{-1} absorpsiyon bandında bulunan C=O bağının şiddetinin azaldığı görülmüştür. Bunun sebebi olarak AgONP oluşumu üzerine COOH (karbonil) grubuna sahip bileşiklerin etkisi olduğu düşünülmektedir (Şahin, 2017), benzer bulgulara diğer çalışmalarda da kaydedilmiştir (Gajendran vd., 2014).

Şahin (2021) tarafından gerçekleştirilen çalışmada cennet hurması (*Diospyros kaki*) özütü içerisinde bulunan bileşikler gümüş nanopartikül yüzeyine bağlanmıştır. FTIR spektrumları incelendiğinde 3271 , 2924 , 2356 , 2076 , 1982 , 1609 , 1411 ve 1023 cm^{-1} noktalarındaki absorpsiyon bantları kaydedilmiştir (Şahin, 2021). FTIR spektrumunda $3500-3200\text{ cm}^{-1}$ aralığındaki şiddetli ve yayvan bant, genellikle fenollerde ve hidrojen bağlı alkollerde karakteristik olarak gözlemlenen O-H (hidroksil) gruplarına aittir (Silva vd., 2014). 2924 cm^{-1} 'de gözlemlenen pikin alifatik ve aromatik bileşiklerdeki asimetric ve simetric C-H bağ geriliminden kaynaklı olduğu düşünülür (Sanghi vd., 2011). Her iki spekturumdaki küçük kaymalar ve benzer piklerin varlığı ise sentezlenen AgONP'lerin bitki özütünden kaynaklanan doğal bileşikler içerdiğini ortaya koymaktadır (Heydari ve Rashidipour, 2015).

Alsammarraie vd., (2018) tarafından gerçekleştirilen diğer bir çalışmada zerdeçal (*Turmeric*) özütü kullanarak AgONP'leri sentezlenmiş ve bunların FTIR spektrum analizi gerçekleştirilmiştir. Bu FTIR analizleri sonucunda -OH grubunun gerilme titreşimine ait 3292 cm^{-1} 'de bir bant gözlemlenmiştir. Ayrıca 2926 cm^{-1} 'de elde edilen bandın, C-H bükülmesine, 1690 cm^{-1} 'de gözlemlenilen bandın, C=O bağından kaynaklandığını ifade

etmişlerdir. 1614 ve 1495 cm^{-1} 'deki iki bandın ise sırasıyla C=C çift bağları ve aromatik C=C çift bağlarından kaynaklandığını söylemişlerdir. 1151 ve 1004 cm^{-1} 'deki piklerin ise, sırasıyla C-O ve C-OC bandından kaynaklı olduğunu belirtmişlerdir (Alsammarraie vd., 2018). Bu çalışmadan da görüleceği gibi benzer fonksiyonel gruplar nanopartiküllerin yeşil sentezinde indirgeme ve kararlaştırıcı ajan olarak görev yapmaktadır.

Bayğu (2020) tarafından cimin üzümünün yaprağı kullanılarak yeşil sentez yöntemiyle sentezlenen AgONP'lerin FTIR spektrumu 3343 cm^{-1} 'deki yayvan pik bitkinin polimerik yapısında bulunana alkolik ve fenolik grupların O-H gerilmelerinden ve amin gruplarının N-H gerilmelerinden kaynaklandığı vurgulanmıştır. 3009 cm^{-1} 'deki pik aromatik C-H gerilmelerine ait iken 2922 ve 2851 cm^{-1} 'deki pikler ise alifatik C-H gerilmelerdir. Bitkinin yapısındaki karboksilik grupların C=O gerilmesi şiddetli olarak 1737 cm^{-1} 'de, amid gruplarına ait karbonil gerilmesi (amid I bandı) ise 1649 cm^{-1} 'de gözlemlenmiştir. 1607, 1515 ve 1454 cm^{-1} 'deki pikler aromatik halkanın C=C gerilme titreşimlerine, 1362 cm^{-1} 'deki pik ise aminlerin C-N gerilme titreşimlerini ifade etmektedir. Ester ve alkol yapılarının C-O gerilmeler pik 1058 cm^{-1} 'de kaydedilmiştir (Bayğu, 2020).

KK-CuONP'lerin FTIR analiz sonuçlarında 3252.81 cm^{-1} , 2923.40 cm^{-1} , 1602.95 cm^{-1} , 1376.03 cm^{-1} , 1027.17 cm^{-1} ve 599.33 cm^{-1} pik verdiği görüldü (Ek 7). SK-CuONP'leri 3253.09 cm^{-1} , 1603.02 cm^{-1} , 1021.08 cm^{-1} ve 599.05 cm^{-1} 'de pik tespit edildi (Ek 8). YK- CuONP'lerde ise 3264.60 cm^{-1} , 2924.03 cm^{-1} , 1744.90 cm^{-1} , 1603.20 cm^{-1} , 1436.61 cm^{-1} , 1023.06 cm^{-1} ve 603.56 cm^{-1} pik verdiği saptandı (Ek 9).

Nalci (2017) yaptığı çalışmasının CuONP yapılarına ait FTIR diyagramına bakıldığında, 432 cm^{-1} ile 713 cm^{-1} arasında gerçekleşen salınımlardan analiz edilen yapının Cu=O bağı olduğu anlaşılmaktadır (Nalci, 2017).

Calotropis gigantea (L.) Dryand. yaprağı özütünden elde edilen CuONP'lerin FTIR analizi sonucunda 400-600 cm^{-1} civarındaki önemli IR bantlarının olduğu, *C. gigantea* bitkisinin yaprak özütünün yeşil sentezinden CuO oluşumuna sahip yani CuONP'lerin var olduğu tespit edilmiştir (Shah vd., 2015).

CuONP'lerin spektrumları, CuONP'lerin oluşumunu doğrulayan Cu titreşimlerine atfedilebilecek 500-600 cm^{-1} bölgesinde titreşimler görülmektedir. Cu'nun titreşimlerine bağlı olarak 617 cm^{-1} 'de bir absorpsiyon bandı görülür. Hidroksil fonksiyonel grupların gerilme hareketlerine karşılık gelen bölgede 3373 cm^{-1} yoğun ve geniş bir bant görülmüştür (Veisi vd., 2016). Ayrıca elde edilen bu sonuçlar literatürdeki diğer CuO nanopartikül sentezi yapılan çalışmalardan elde edilen sonuçlar ile uyumludur (Rehana vd., 2017).

FTIR sonuçlarında KK-FeONP'ler 3252.68 cm^{-1} , 2923.56 cm^{-1} , 1615.45 cm^{-1} , 1367.33 cm^{-1} , 1020.14 cm^{-1} ve 588.14 cm^{-1} , SK-FeONP'leri 3261.24 cm^{-1} , 1621.28 cm^{-1} , 1019.71 cm^{-1} ve 535.89 cm^{-1} ve YK- FeONP'leri 3283.88 cm^{-1} , 2924.86 cm^{-1} , 1743.88 cm^{-1} , 1376.37 cm^{-1} , 1026.35 cm^{-1} , 587.37 cm^{-1} sayısal değerlerde pik verdikleri görüldü (Ek 10,11,12).

Yeşil sentez metoduyla sentezlenen Fe_3O_4 manyetik nanopartiküllerin diğer elementlerle oluşturduğu bağları tespit etmek için $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ dalga boyu aralığında FTIR kullanılmıştır. Bu yöntem ile yapı içerisinde bulunan bağların belirli frekanslarda yaydıkları titreşimler ölçülür (Gündüz, 2018).

Fe_3O_4 nanopartikül yapılarına ait FTIR spektrumları analizinde, demir elementiyile oksijenin oluşturduğu bağ yapılarının salınımları yer alır. Bu NP yapısının daha çok 578 ile 3400 cm^{-1} değerleri arasında titreşim göstermektedir (Mohseni-Bandpi vd., 2015).

Bir çalışmada Fe_3O_4 manyetik nanopartikülleri içeren grafikte 577 cm^{-1} ile 3400 cm^{-1} arasında gerçekleşen salınımlar gözlemlenmiş analiz edilen yapının organik fazda etkileşim ve demir ile oksijen elementleri arasındaki spesifik bağları gösterdiği ortaya konulmuştur (Gündüz, 2018).

$\text{Fe}_3\text{O}_4\text{NP}$ yapısına ait FTIR spektrumunda, demir elementiyile oksijenin oluşturduğu bağ yapıları gösterirler. Bu NP'ler 200 ile 650 cm^{-1} değerleri arasında titreşim gösterir (Zhang vd., 2013). Nalci (2017) tarafından yapılan çalışmada yeşil sentez yoluyla elde edilen $\gamma\text{-Fe}_3\text{O}_4$ nanopartikül yapısı 256 cm^{-1} ile 636 cm^{-1} arasında demir ile oksijen elementleri arasındaki spesifik bağları gösterdiği belirtilmiştir (Nalci, 2017).

Ek olarak başka bir çalışmada sentezlenen FeONP'lerin FTIR analizinde 3245.51 cm^{-1} , 1582.78 cm^{-1} , 1513.40 cm^{-1} , 1256.18 cm^{-1} , 1043.23 cm^{-1} , 812 cm^{-1} , 666.30 cm^{-1} ve 600.18 cm^{-1} pikleri gözlemlenmiştir. 3245 cm^{-1} 'de (geniş) hidroksil için ve 1043 cm^{-1} 'de C-O için karakteristik absorpsiyon bantı veya alifatik aminlerin C-N gerdirme titreşimi olarak değerlendirilebilir. 600 'de görülen karakteristik pik FeONP'lerdeki Fe-O bağının titreşimini sergilemektedir (Erci, 2018).

Iram vd. (2010) çalışmalarında FeONP'lerinin 599.83 ve 475 cm^{-1} 'deki pikler FeO uzantılarının Fe_3O_4 ve Fe_2O_3 'in varlığını karakterize ettiğini belirtmişlerdir (Iram vd., 2010).

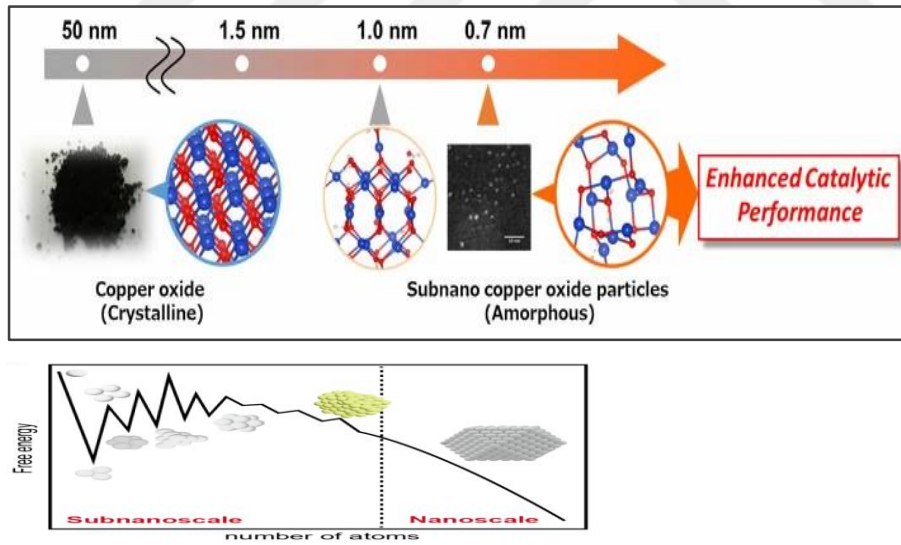
3.2.2. Selvi, Kiraz ve Yaban Karayemişi CuONP, AgONP ve FeONP’lerin TEM, SEM, EDX ve Boyut Dağılım Analizleri

3.2.2.1. Selvi, Kiraz ve Yaban Karayemişi CuONP, AgONP ve FeONP’lerin TEM Analizleri

TEM kullanılarak yaban, kiraz ve selvi karayemişi ekstraktından üretilen CuONP, AgONP ve FeONP’lerin yapılarının nano boyutlarında elde edilen görüntüleri şekil 47, 48 ve 49’da verilmiştir. Uluslararası Standardizasyon Organizasyonu (ISO) ve Amerikan Test Malzemeleri Derneği (ASTM) uzmanları (ISO/TS 27687; ASTM E2456-06), nanopartikül tanımını ayrıntılı olarak vermişlerdir. Standartlar arasındaki mevcut konsensus, 1–100 nm arasındaki ölçeğin nanopartikülün boyut aralığını tanımladığı yönündedir. 1 nm'nin altındaki boyutlar, atom kümelerini partikül olarak adlandırmaktan kaçınmak için hariç tutulabilir, ancak literatürde <1 nm boyutunda partiküllere referanslar bulunmaktadır. Partiküller üç boyutlu olduğundan, ASTM standardı iki veya üç boyutun 1 – 100 nm arasında olması gerektiğini tanımlar. Bu, çapı 10 nm olan ancak boyu > 100 nm olan nanotüpler için geçerlidir. Nano ölçekteki partiküllerin incelendiği TEM cihazının hassasiyeti 1 nm’den daha altındakileri parçacıkların belirlenmesine imkan sağlamamaktadır. 1 nm’ den küçük NP’lerin görüntülerindeki varlıkları, TEM’de örneklerin yerleştirildiği arka planın verdiği görsellerle karışmakta ve net bir şekilde gözlenememektedir.

Nanomalzemeler, birçok bilimsel alanda katalizörler, elektronik, optik, sensörler ve biyomedikal uygulamalar gibi çeşitli potansiyel uygulamalara sahip yenilikçi araştırma ve geliştirme çalışmalarında en çok incelenen maddelerden biridir. Özellikle, metallere, yarı iletkenlere ve oksitlere yapılan nanomalzemeler, elektriksel, optik, kimyasal, manyetik ve diğer özellikleri nedeniyle büyük malzemelerden belirgin şekilde farklıdır ve bu nedenle büyük ilgi görmektedir. Nanomalzemeleri burada özel kılan şey, yukarıda bahsedilen özelliklerinin boyutlarına göre önemli ölçüde değişmesidir; oysa bir hacim malzemesi boyutuna bakılmaksızın sabit fiziksel özelliklere sahiptir. Örneğin, yarı iletken nanopartiküller kuantum hapsolme etkisi gösterirken, nano boyutlardaki metaller yüzey plazmon rezonansını indükler. Bu nedenle, fiziksel, kimyasal ve elektriksel özelliklerini ayarlamak için boyut ve şeklin hassas kontrolü ile homojen nanokristallerin üretilmesine yönelik birçok çalışma yapılmıştır. Son zamanlarda, yaklaşık 1 nm çapında monodispers nanokristallerin üretiminde yeni bir atılım olan nanoaltı partiküller (NAP) üzerine araştırmalar yapılmaktadır (Chang vd., 2024; Kuzume ve Yamamoto, 2020; Sonobe vd., 2020). NAP’ler bileşen atomlarının sayısına (atomiklik) göre, oksijenin elektrokimyasal indirgenmesi, olefinin hidrojenlenmesi, hidrokarbonların aerobik

oksidasyonu gibi beklenmedik derecede yüksek katalitik aktivite sergileyen ve atomiklikle birlikte bant aralığı enerjisinde dikkate değer kaymalarla kuantum boyut etkisi gösterebilen belirgin özellikler sergilemektedirler (Şekil 46A-B). Ancak, NAP'lerin fiziksel ve kimyasal özelliklerinin detaylı bir şekilde anlaşılmasına dair araştırmalar hala erken aşamadadır (Kuzume ve Yamamoto, 2020; Sonobe vd., 2020). Bu anlamda TEM de tespit edilemeyen lakin FTIR, EDX ve adsorpsiyon özellikleri ile etkin oldukları gözlemlenen nanopartikül amaçlı sentezlenmiş 1 nm'den daha küçük malzemelerin NAP kategorisinde oldukları sonucuna varılabilir. Bu çalışmada üretilen yaban ve kiraz karayemiş CuONP, selvi ve kiraz FeONP üretimlerinin karakterizasyonlarında gözlemlenebilir boyutlarda NP'ler TEM görüntülerinde tespit edilememiştir. Çalışma kapsamında üretilen yaban ve kiraz CuO, selvi ve kiraz FeO malzemelerinin nanoaltı partikül (NAP) özelliği gösteren CuO ve FeO atom kümeleri olduklarını sonucuna varılabilir. Şekil 46'da NP'lere nazaran katalitik özellikleri artırılmış amorf yapıdaki NAP malzemelerinin hem boyutsal değişimi gösterilmektedir. NAP kategorisinde olduğunu sonucuna vardığımız malzemelerimizin XRD analizlerine göre amorf yapıya sahip olmalarıda bu sonucu desteklemektedir.

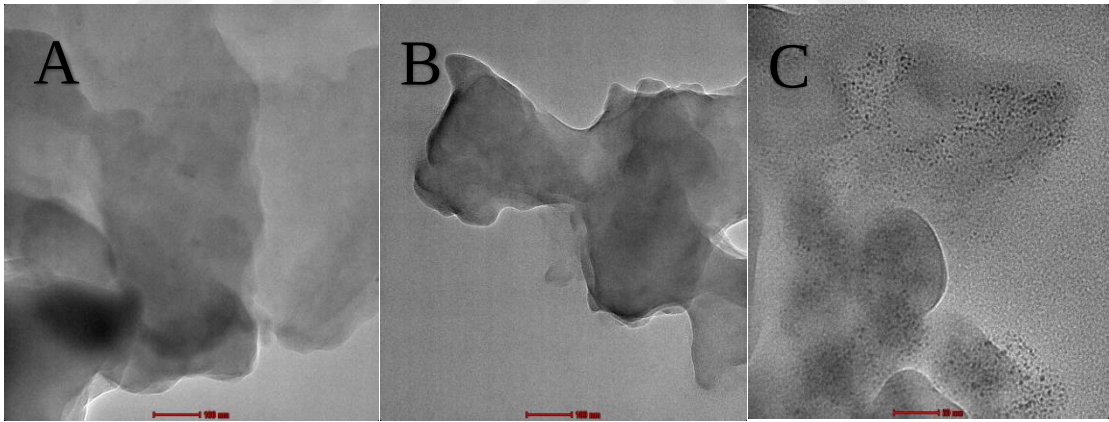


Şekil 46. **A.** Bakır oksit subnanopartiküllerinin bir araştırma konsepti (URL: <https://www.titech.ac.jp/english/news/2020/046240>) **B.** Nanopartiküller ve subnanopartiküllerin serbest enerji ve atom sayıları üzerinden ilişkileri (Imaoka vd., 2023)

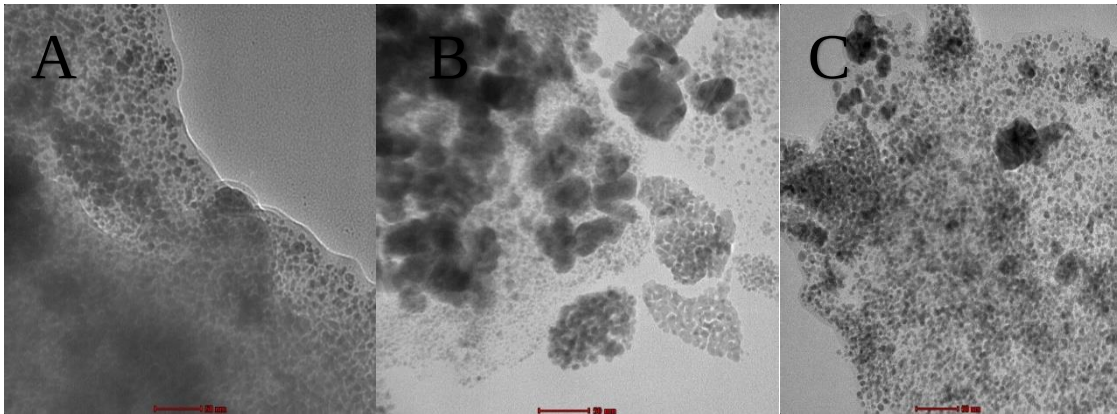
Selvi karayemişi CuONP'lerin TEM görüntülerinde küresel yapıdaki nanopartiküller Şekil 47C'de görülmektedir. Boyutları 10 nm'den küçük nanopartiküller homojen bir dağılım sergilemekte. Çalışma kapsamında tüm KY çeşitlerden sentezlenen metal oksit NP'ler açısından en başarılı sonuçları AgONP'ler sergilemiştir

(Şekil 48A-C). Selvi, yaban ve kiraz karayemişi AgONP'lerin tümünde düzgün küresel NP yapılar gözlenmiştir. Selvi ve kiraz karayemişi AgONP'lerin boyut dağılımı homojen bir yapıda olduğu Şekil 48A ve C'de görülmektedir. Yaban karayemişi AgONP'de ise farklı boyutlarda ve geniş bir boyut dağılımının gerçekleştiği görülmüştür (Şekil 48B). Farklı karayemiş türlerinin ekstraktlarından elde edilen FeONP'lerde ise yaban karayemişi ekstraktı FeONP'lerinde homojen dağılımlı ve küresel yapılarda NP'ler gözlenmiştir (Şekil 49C).

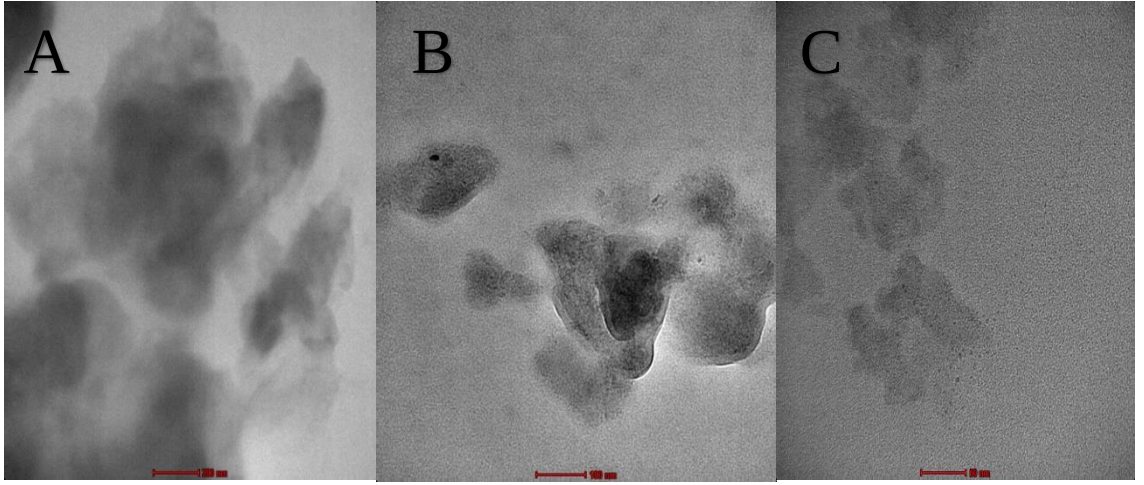
NP üretim çalışmalarının bulgularına benzer sonuçlara literatürle rastlanmaktadır. Gnanavel vd., (2017) ve Wu vd. (2020) yaptıkları çalışmalarda CuONP'lerin TEM görüntülenmesinde partiküllerin düzensiz kenarlara ve küresel yapıya benzer bir morfolojide olduğunu görüntülediler. (Gnanavel vd., 2017; Wu vd., 2020). Kumar vd. (2014), Al Qhtani vd., (2020) ve Alsubki vd., (2021) bitki ve çiçek özütlerinden AgONP elde ettikleri çalışmalarda homojen ve küresel şekilli göründükleri bildirildi (Al Qhtani vd., 2020; Alsubki vd., 2021; Kumar vd., 2014). Jamzad ve Kamari Bidkorpeh, (2020) ve Sulak, M. (2021) çalışmalarında bitki ve çiçek özütlerinden elde edilen FeONP'lerin küre şeklinde olduğunu bildirdiler (Jamzad ve Kamari Bidkorpeh, 2020; Sulak, 2021).



Şekil 47. Yaban (A), kiraz (B) ve selvi (C) CuONP'lerin TEM görüntüleri



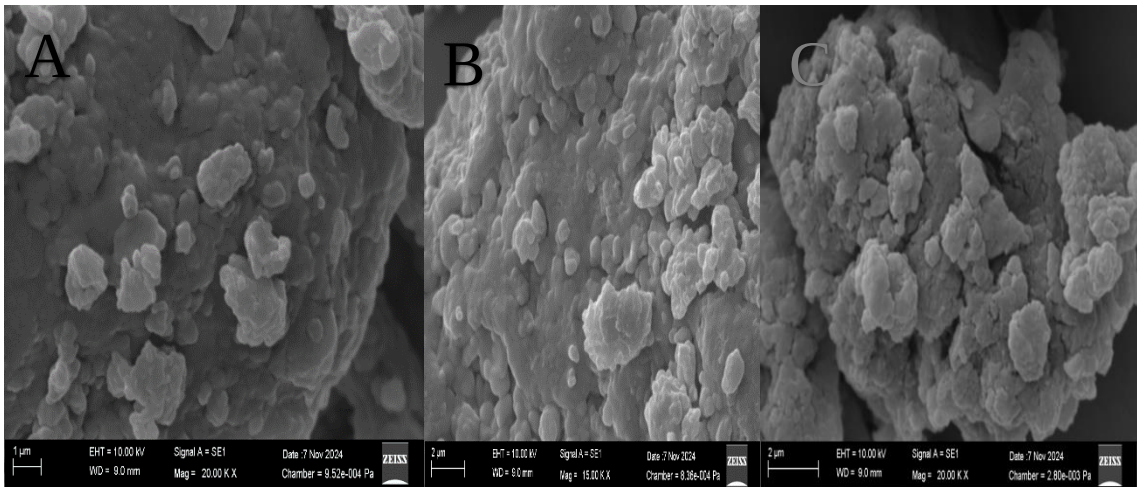
Şekil 48. Selvi (A), yaban (B) ve kiraz (C) AgONP'lerin TEM görüntüleri



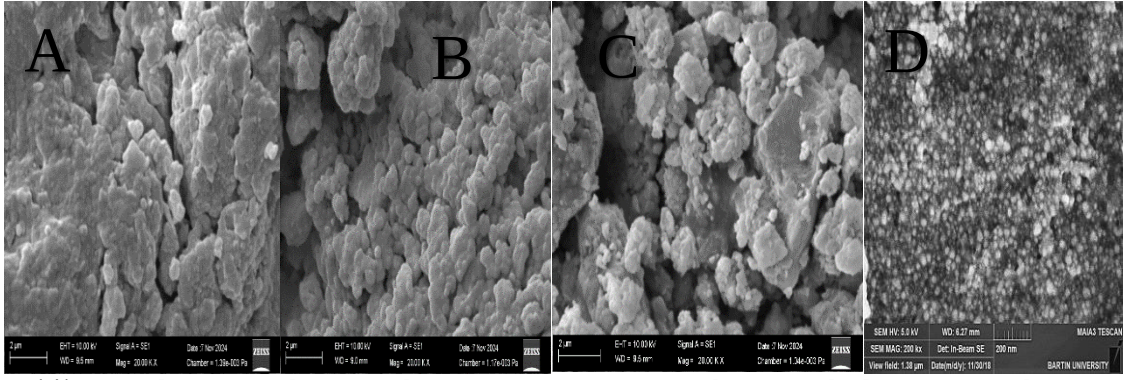
Şekil 49. Selvi (A), kiraz (B) ve yaban (C) FeONP'lerin TEM görüntüleri

3.2.2.2. Selvi, Kiraz ve Yaban Karayemişi CuONP, AgONP ve FeONP'lerin SEM Analizleri

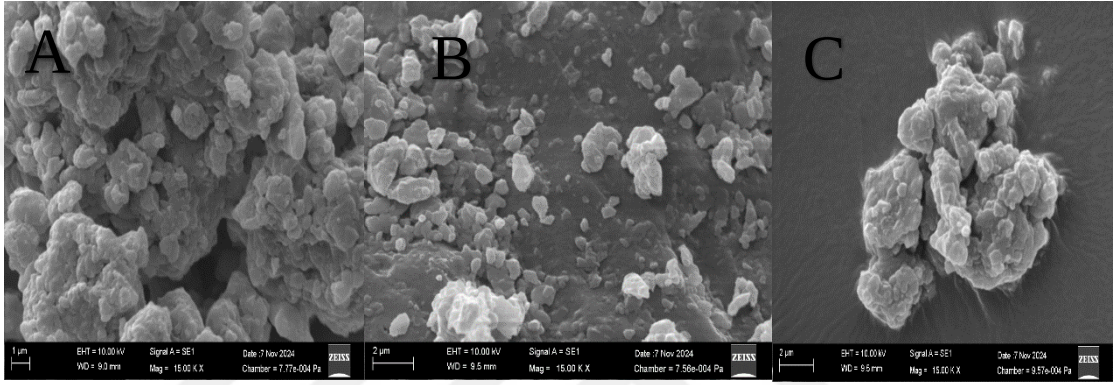
Sentezlenen karayemiş bazlı NP'lerin yüzey morfolojisi SEM kullanılarak analiz edildi (Şekil 50, 51 ve 52). Yaban, selvi ve kiraz karayemiş ekstresi bazlı CuONP, AgONP ve FeONP'lerinin SEM görüntüleri, yeterli sayıda kaplama ajanının olmaması sonucunda meydana gelen aglomerasyon oluşumlarını açıkça göstermektedir. Bu aglomerasyon oluşumları hidrofobik yüzeylerin oluşumuna yol açmaktadır. SEM görüntüleri, karayemiş bazlı NP'lerin büyük kümeler halinde oluşumlarını göstermekte olup, bu da hidrofobik etkileşimler nedeniyle parçacık boyutunda bir artışa yol açmaktadır. Karakaya (2021) çalışmasında AgONP'nin SEM içerisinde 200 nm görüntü kalitesinde alınan şekil 51D'de bitki ekstraktı ile hazırlanmış NP oluşumu gösterilmiştir (Karakaya, 2021; Wu vd., 2008).



Şekil 50. Yaban (A), kiraz (B) ve selvi (C) CuONP'lerin SEM görüntüleri



Şekil 51. Selvi (A), yaban (B), kiraz (C) ve *Ruscus aculeatus* L. bitkisi (D(Karakaya, 2021)) AgONP'lerin SEM görüntüleri

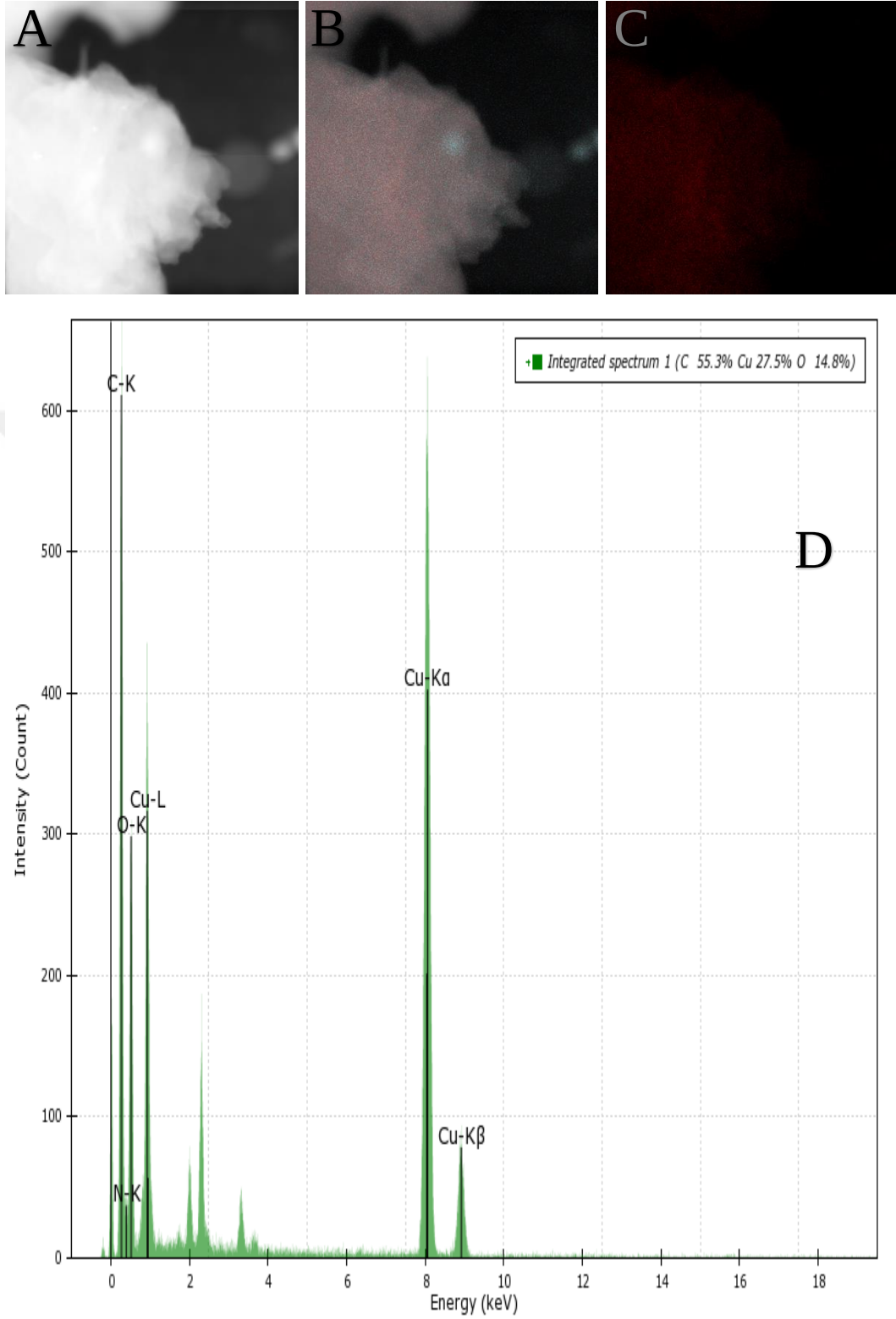


Şekil 52. Selvi (A), kiraz (B) ve yaban (C) FeONP'lerin SEM görüntüleri

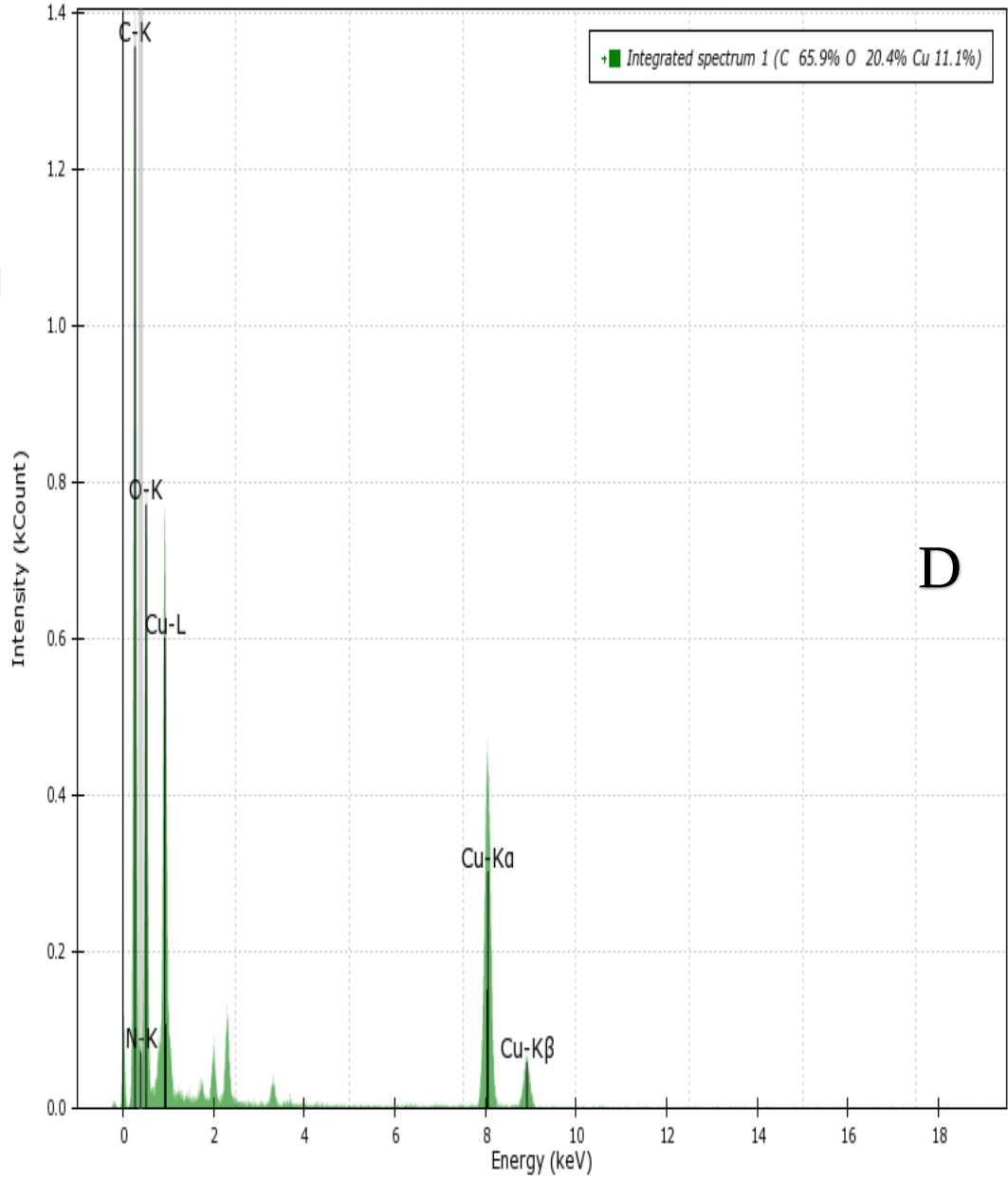
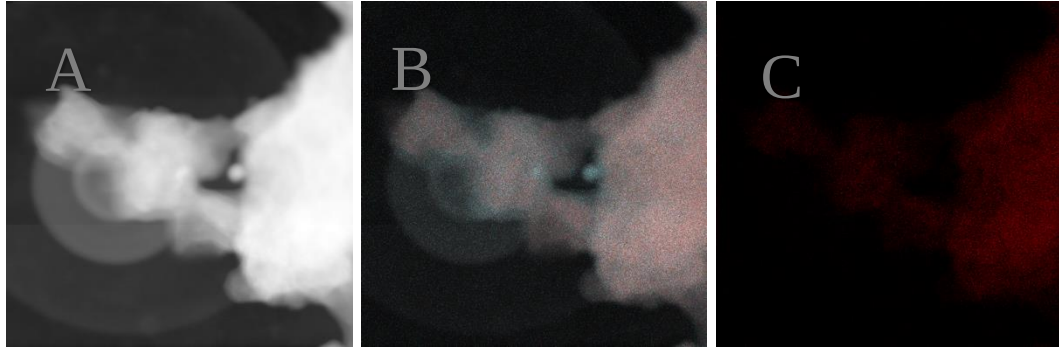
3.2.2.3. Selvi, Kiraz ve Yaban Karayemişi CuONP, AgONP ve FeONP'lerin EDX Analizleri

EDX analizi elektron demetleri ile tarama yaparken karakteristik X-ışınlarını toplanması prensibiyle hızlı element analizi yapmak için kullanılan bir yöntemdir (Al-Aoh vd., 2020). Hem EDX resimleri hem de spektrumlar ile belirli bölgelerdeki karayemişlerden üretilen NP'lerin elementel yüzdeleri aşağıdaki şekillerde sunulmuştur (Şekil 53-61). Şekil 53'den 61'e kadarki görüntülerde ilk görüntüler, NP'lerin yüksek açılı halkalı karanlık alan görüntülerini (HAADF) göstermektedir. EDX görüntülerinin ikincileri (Şekil 53B-61B), nanopartiküllerdeki tüm seçili elementlerin renklerini içeren EDX görüntülerini göstermektedir. EDX görüntülerinin üçüncü görüntüleri ise sentezlenen NP'lerin dayandığı demir, gümüş ve bakır metallerinin seçili bölgedeki varlığını göstermektedir (Şekil 53C-61C). Yaban, kiraz ve selvi karayemiş ekstrakt kökenli CuONP'lerin seçili bölgelerdeki ağırlık yüzdelerinin sırasıyla %27.5, %11.1 ve %9.8 olduğu belirlenmiştir. Selvi, yaban ve kiraz ve karayemiş ekstrakt kökenli AgONP'lerin seçili bölgelerdeki ağırlık yüzdelerinin sırasıyla %12.1, %13.4 ve %15.8 olduğu tespit edilmiştir. Selvi, kiraz ve yaban karayemiş ekstrakt kökenli FeONP'lerin

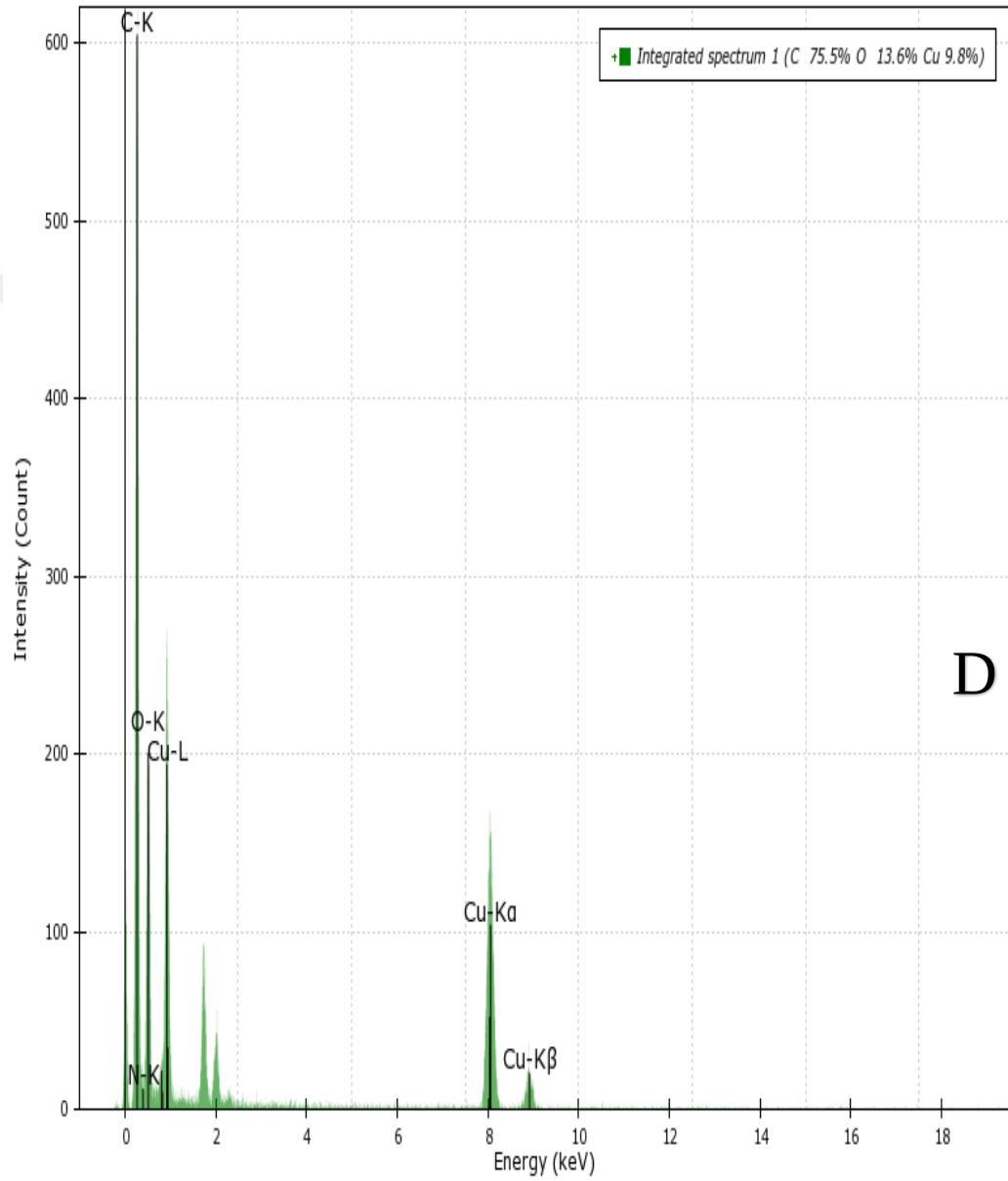
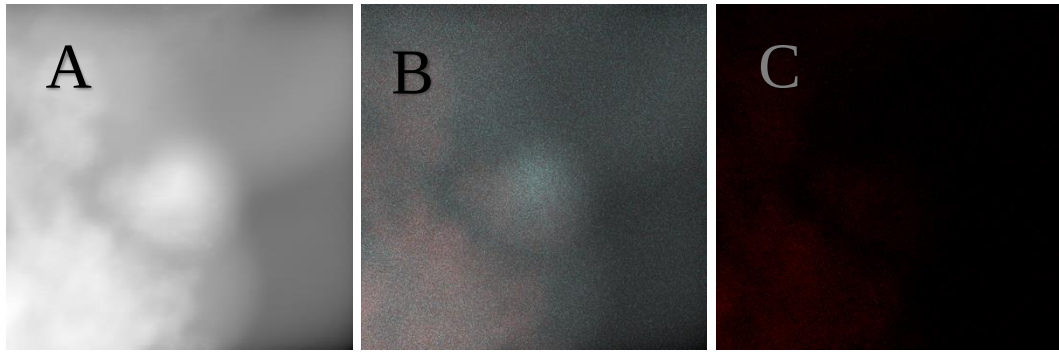
seçili bölgelerdeki ağırlık yüzdelерinin sırasıyla %5.0, %7.7 ve % 6.5 olduğu tespit edilmiştir.



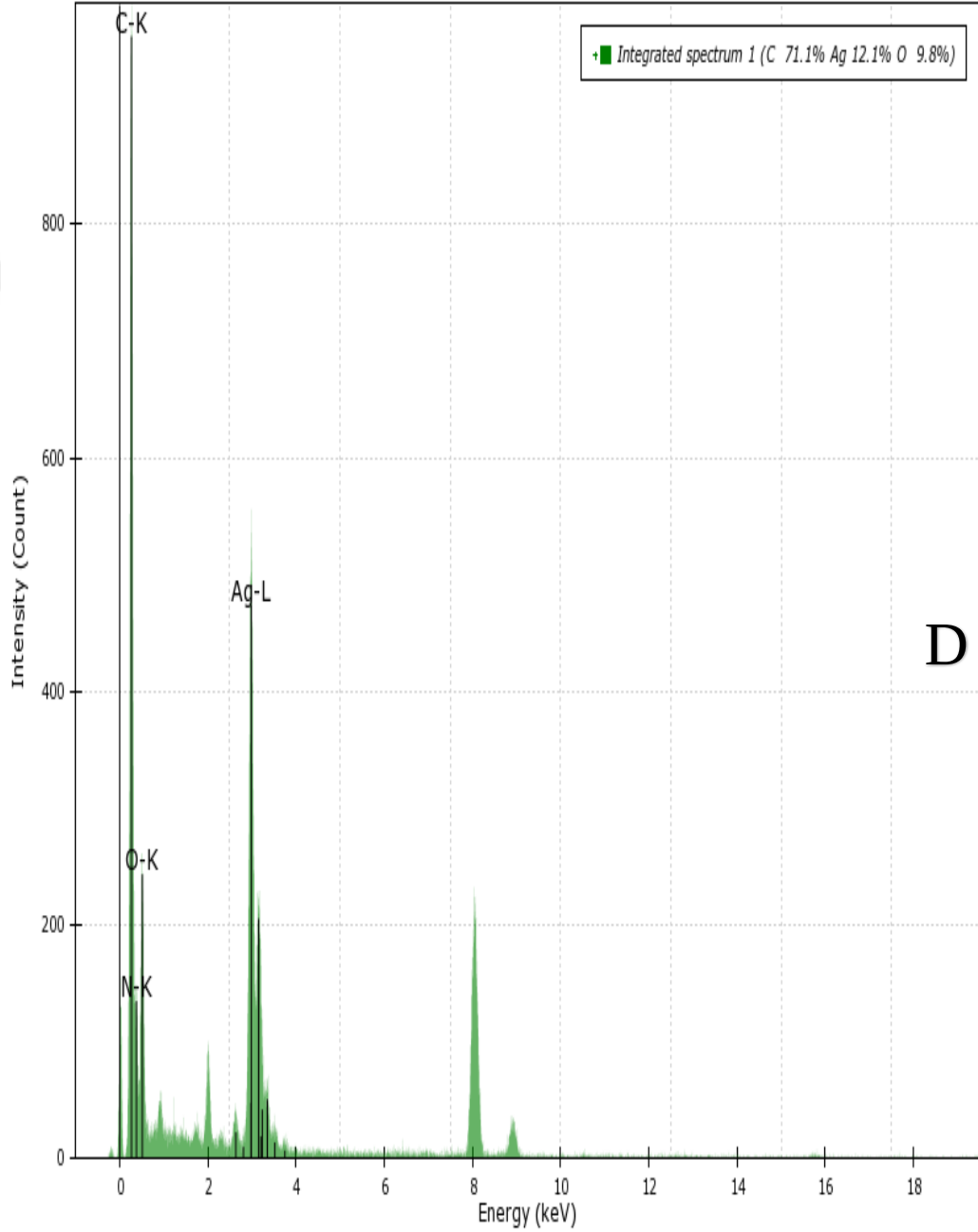
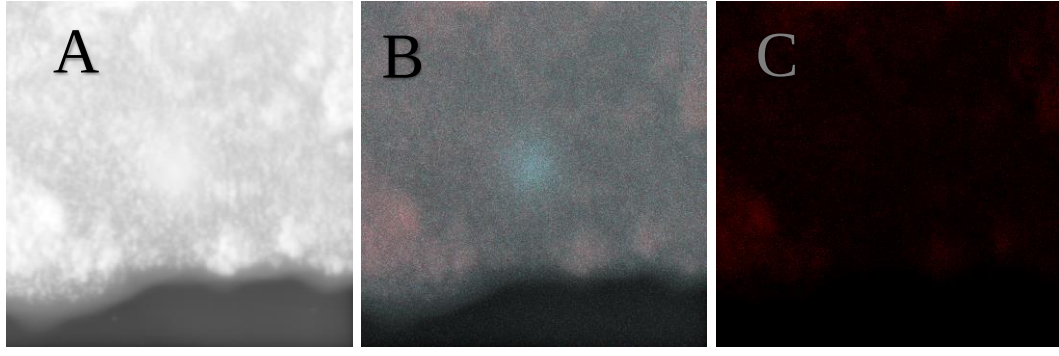
Şekil 53.Yaban CuONP'lerin EDX spektrumu elementel bileşim analizi. **A.** TEM-
HAADF görüntüsü **B.** Karbon (mavi)-oksijen (turuncu)-bakır (kırmızı)-azot
(mor) **C.** Bakır (kırmızı) **D.** EDX spektrumu



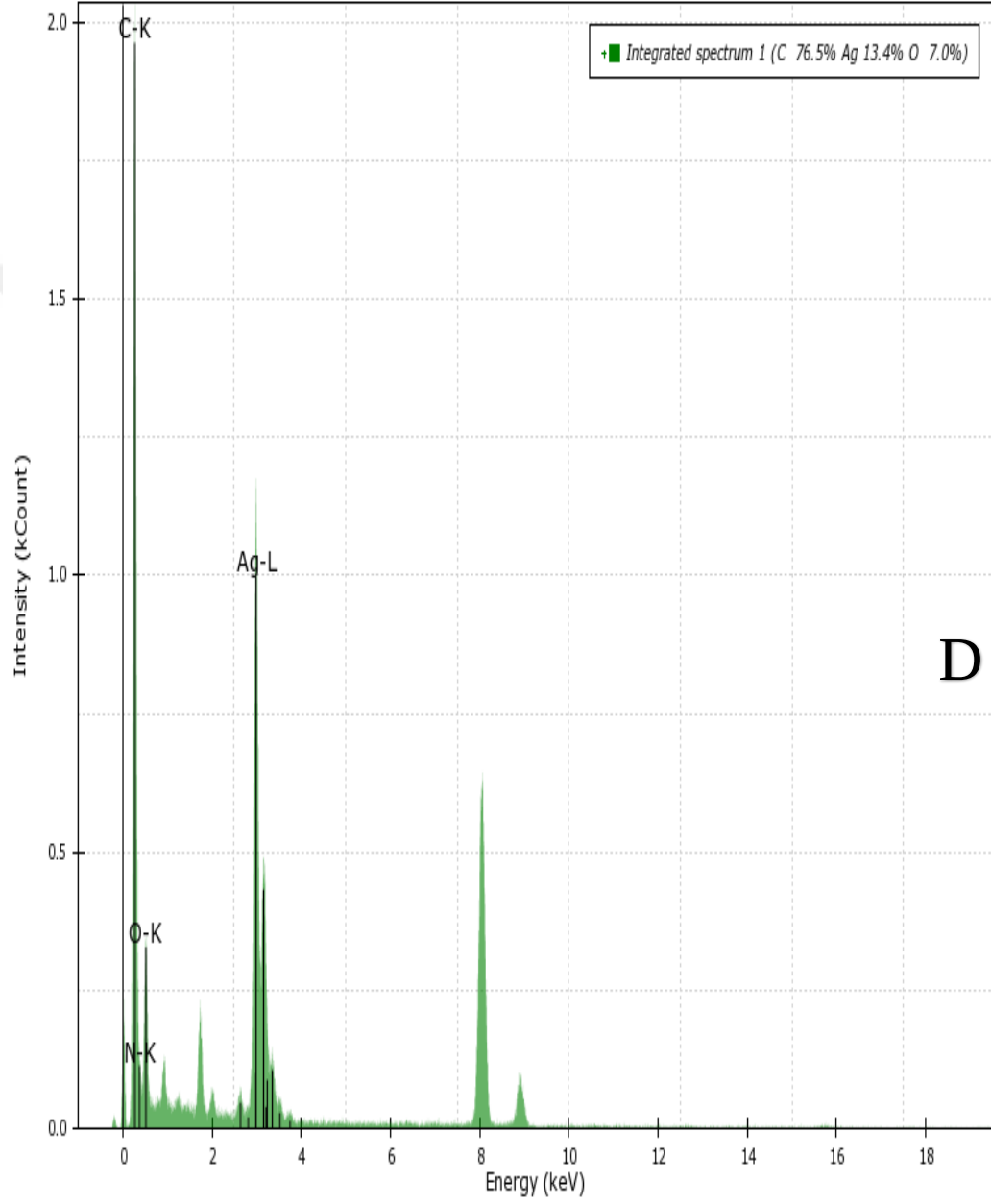
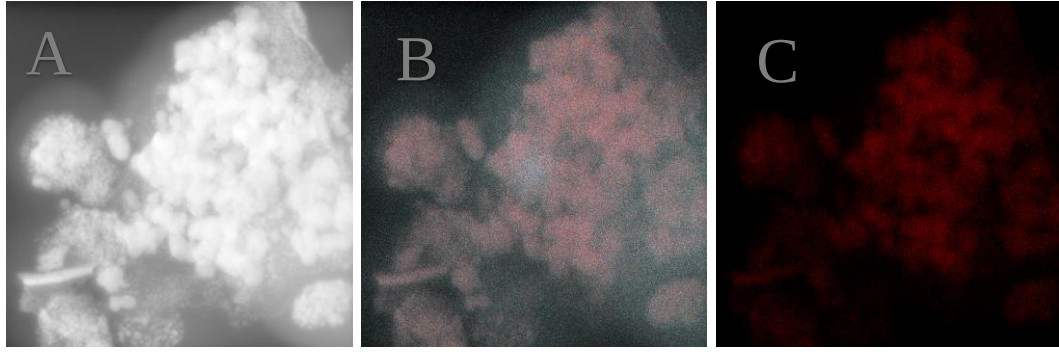
Şekil 54. Kiraz CuONP'lerin EDX spektrumu elementel bileşim analizi. **A.** TEM-HAADF görüntüsü. **B.** Karbon (mavi)-oksijen (turuncu)-bakır (kırmızı)-azot (mor) **C.** Bakır (kırmızı) **D.** EDX spektrumu



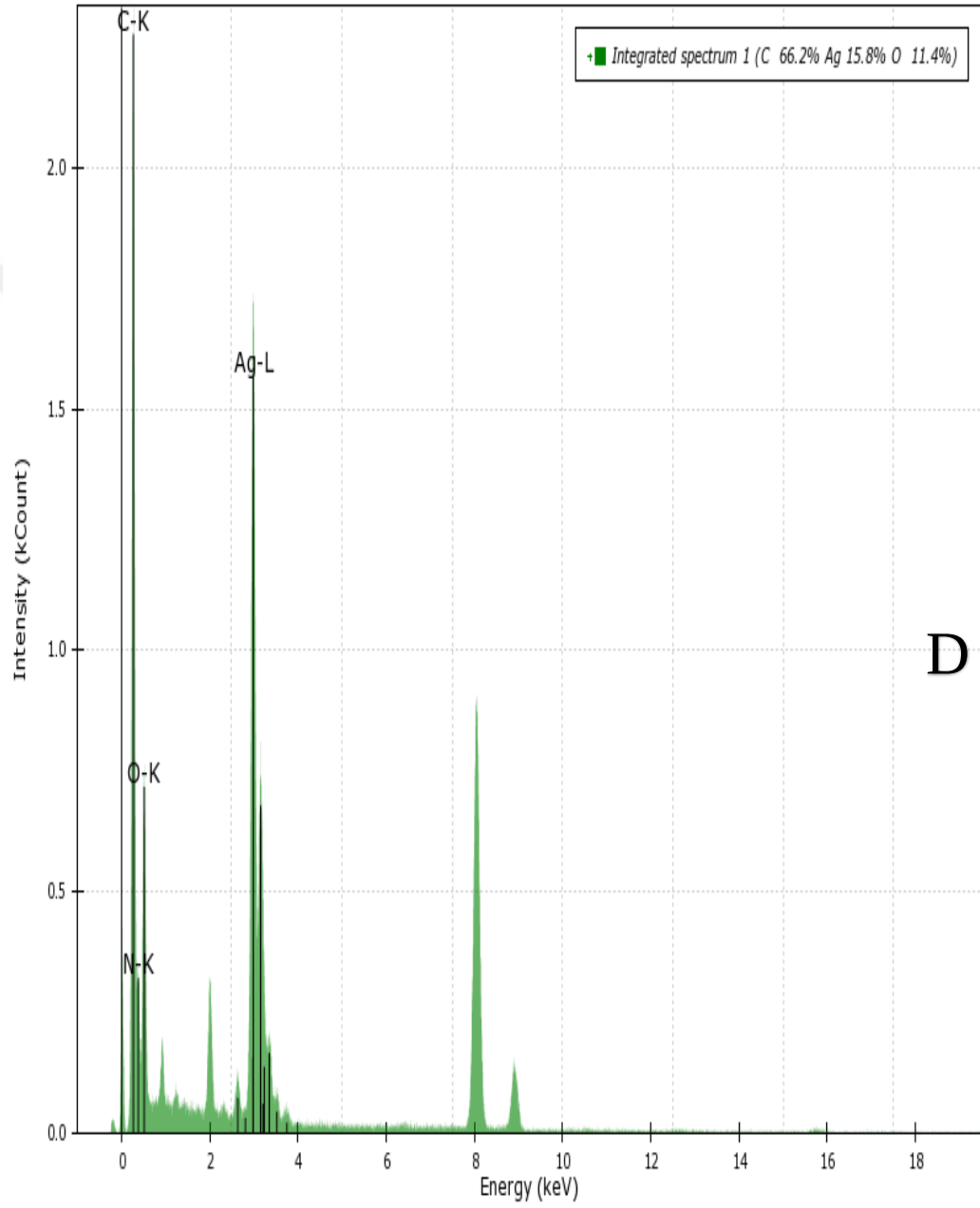
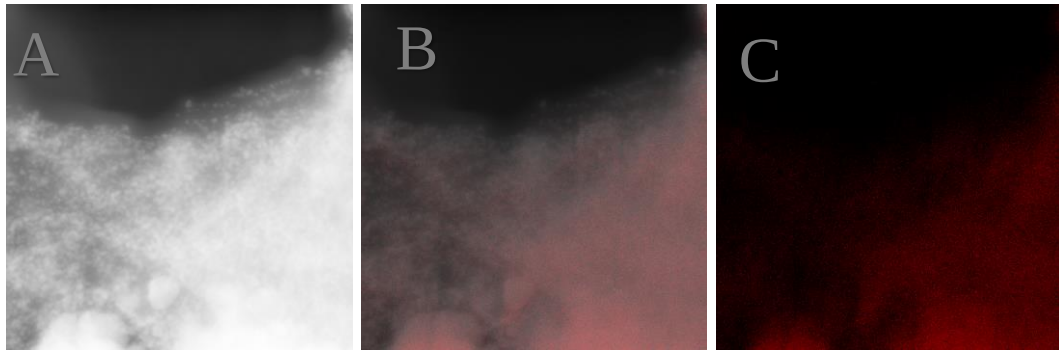
Şekil 55. Selvi CuONP'lerin EDX spektrumu elementel bileşim analizi. **A.** TEM-HAADF görüntüsü **B.** Karbon (mavi)-oksijen (turuncu)-bakır (kırmızı)-azot (mor) **C.** Bakır (kırmızı) **D.** EDX spektrumu



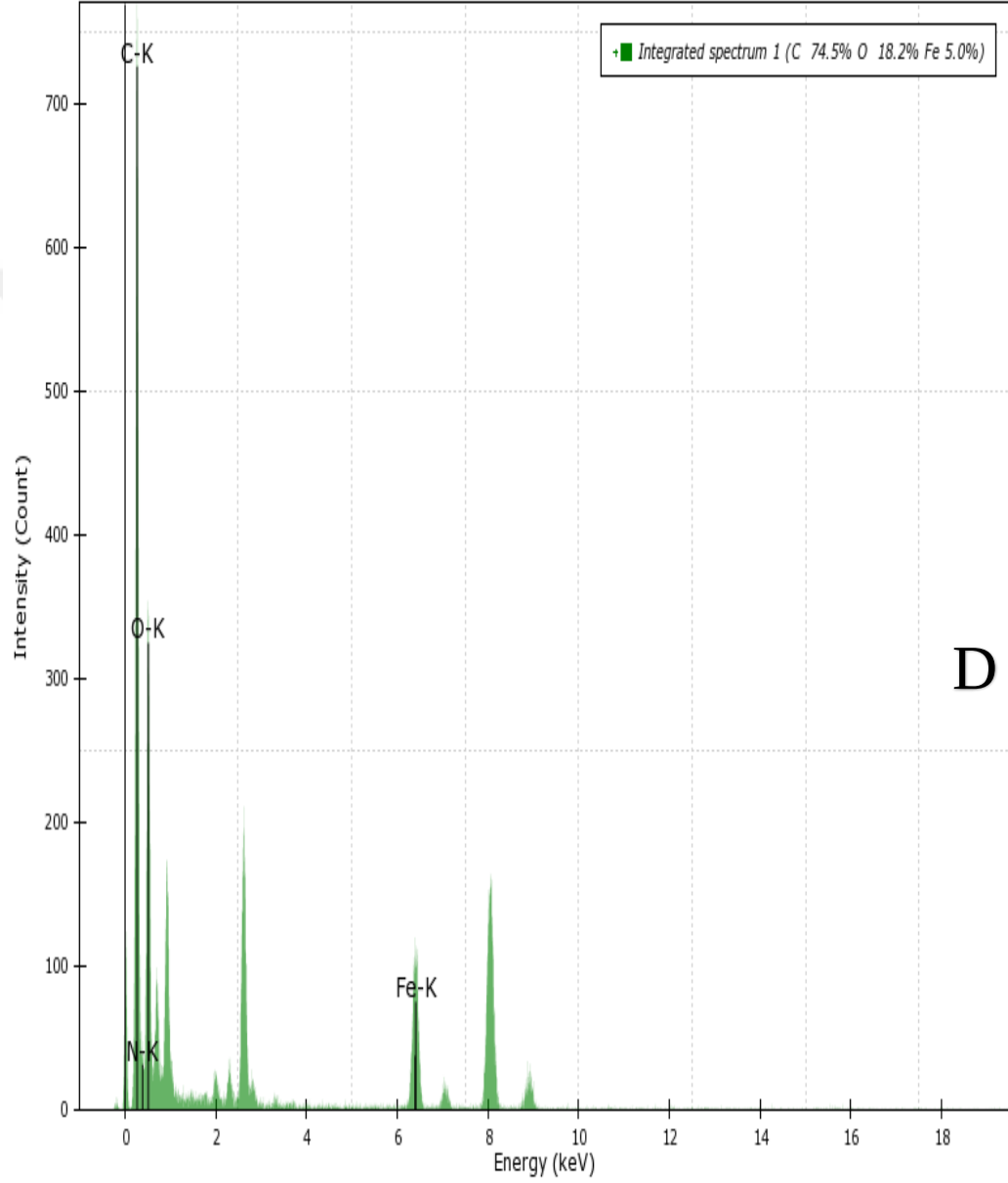
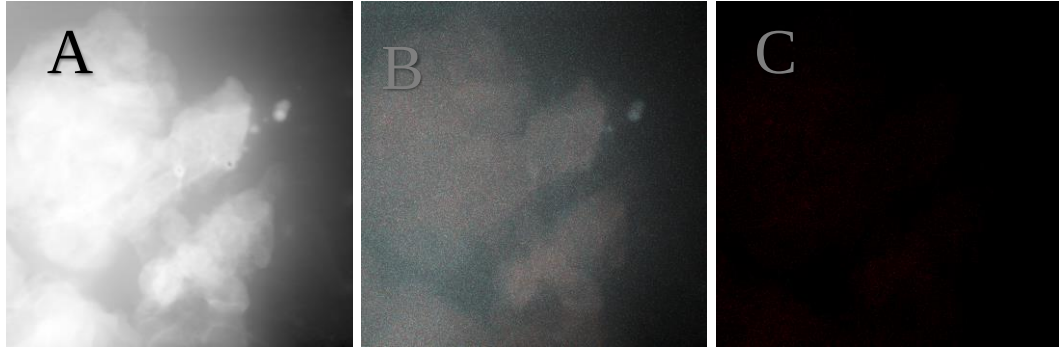
Şekil 56. Selvi AgONP'lerin EDX spektrumu elementel bileşim analizi. **A.** TEM-
HAADF görüntüsü **B.** Karbon (mavi)-oksijen (turuncu)-gümüş (kırmızı)-azot
(mor) **C.** Gümüş (kırmızı) **D.** EDX spektrumu



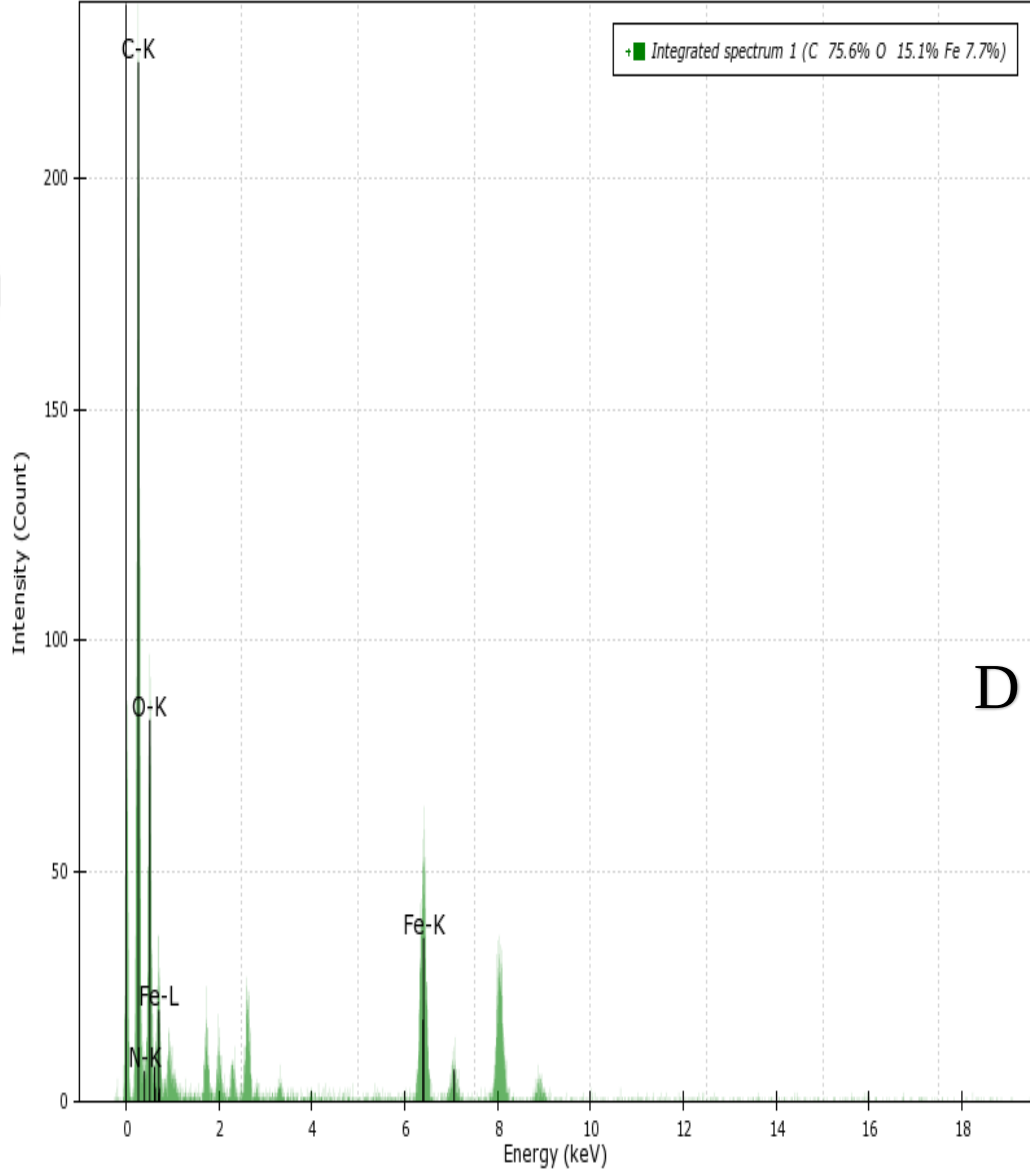
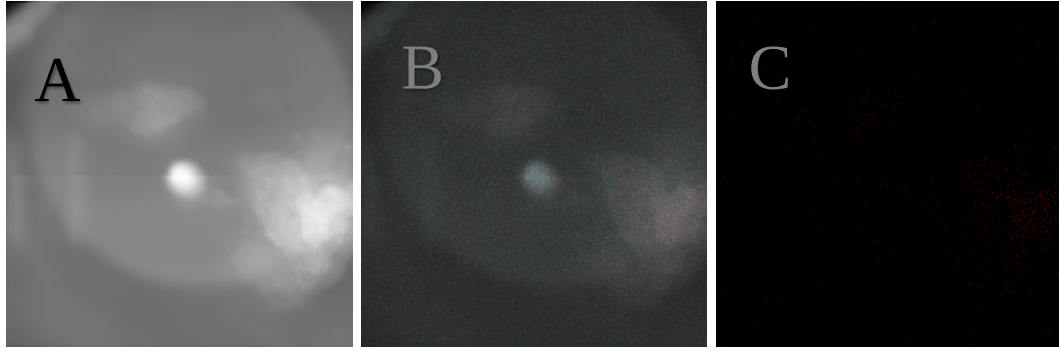
Şekil 57. Yaban AgONP'lerin EDX spektrumu elementel bileşim analizi. **A.** TEM-HAADF görüntüsü **B.** Karbon (mavi)-oksijen (turuncu)-gümüş (kırmızı)-azot (mor) **C.** Gümüş (kırmızı) **D.** EDX spektrumu



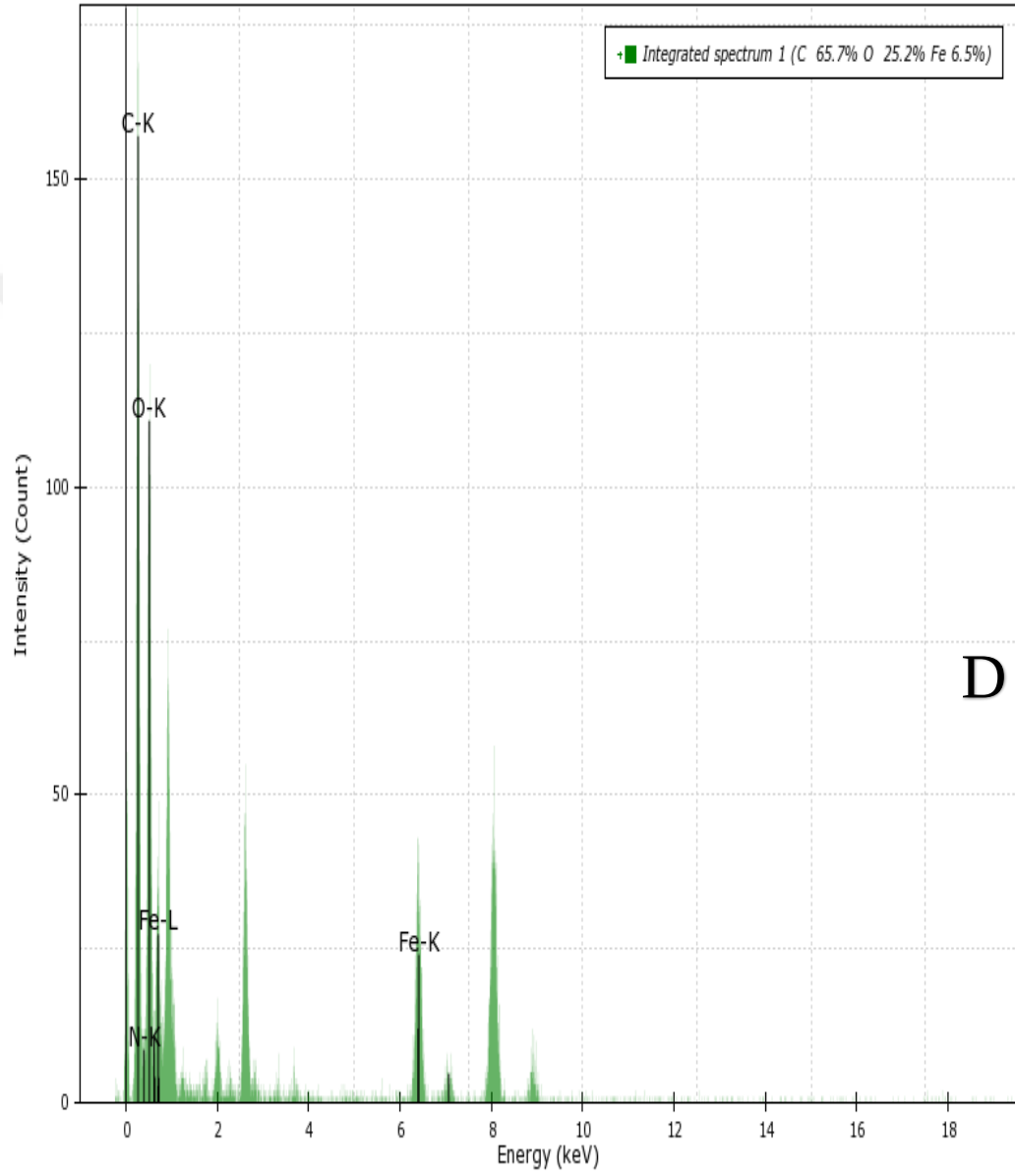
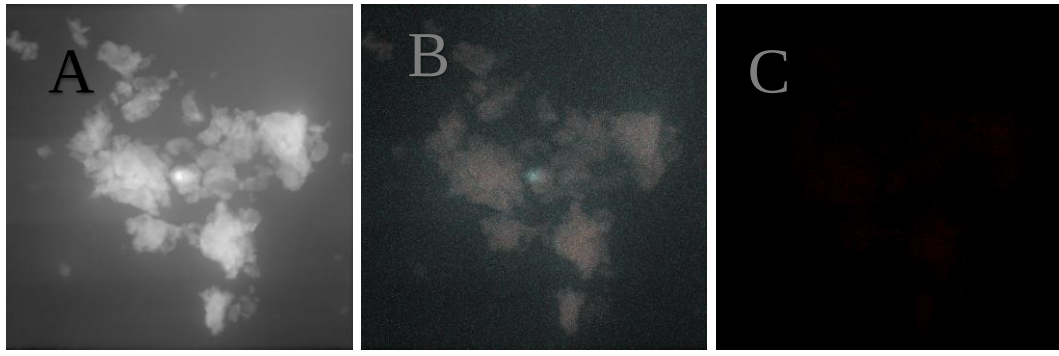
Şekil 58. Kiraz AgONP'lerin EDX spektrumu elementel bileşim analizi **A.** TEM-HAADF görüntüsü **B.** Karbon (mavi)-oksijen (turuncu)-gümüş (kırmızı)-azot (mor) **C.** Gümüş (kırmızı) **D.** EDX spektrumu



Şekil 59. Selvi FeONP'lerin EDX spektrumu elementel bileşim analizi **A.** TEM-HAADF görüntüsü **B.** Karbon (mavi)-oksijen (turuncu)-demir (kırmızı)-azot (mor) **C.** Demir (kırmızı) **D.** EDX spektrumu



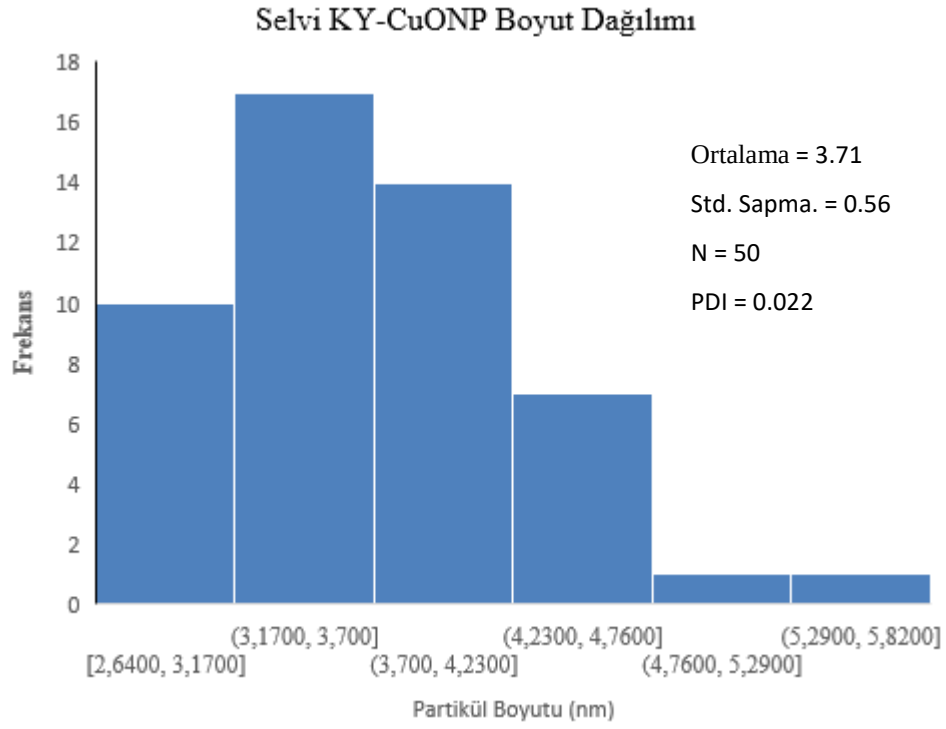
Şekil 60. Kiraz FeONP'lerin EDX spektrumu elementel bileşim analizi **A.** TEM-HAADF görüntüsü **B.** Karbon (mavi)-oksijen (turuncu)-demir (kırmızı)-azot (mor) **C.** Demir (kırmızı) **D.** EDX spektrumu



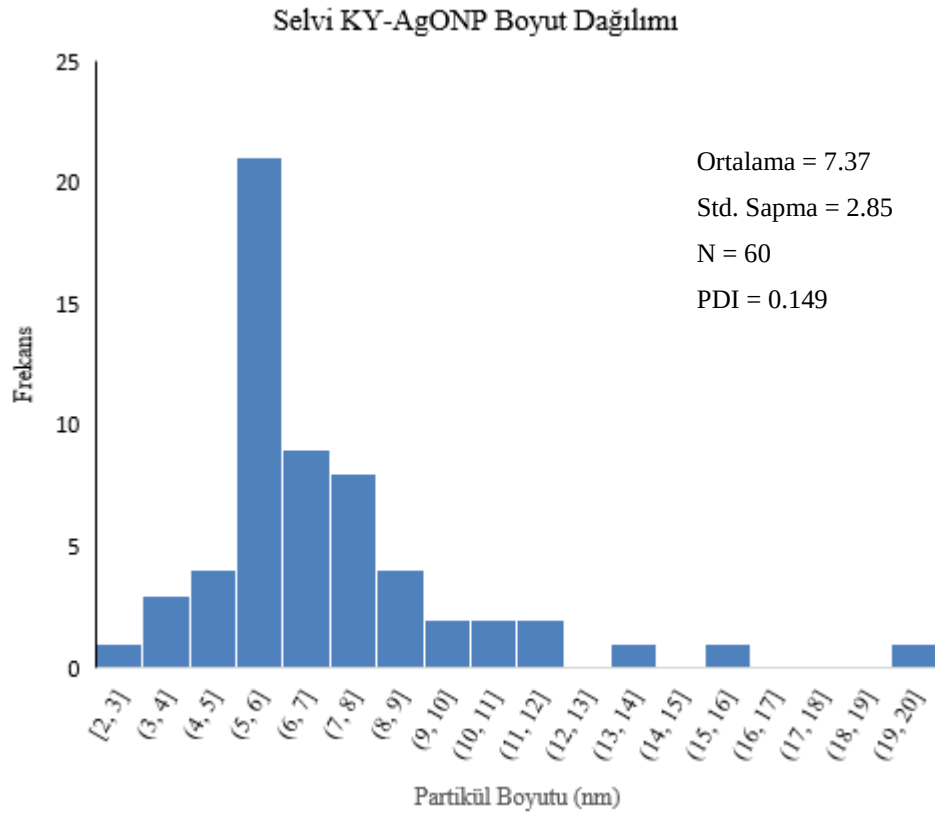
Şekil 61. Yaban FeONP'lerin EDX spektrumu elementel bileşim analizi **A.** TEM-HAADF görüntüsü **B.** Karbon (mavi)-oksijen (turuncu)-demir (kırmızı)-azot (mor) **C.** Demir (kırmızı) **D.** EDX spektrumu

3.2.2.4. Selvi, Kiraz ve Yaban Karayemişı CuONP, AgONP ve FeONP'lerin Boyut Dağılım Analizleri

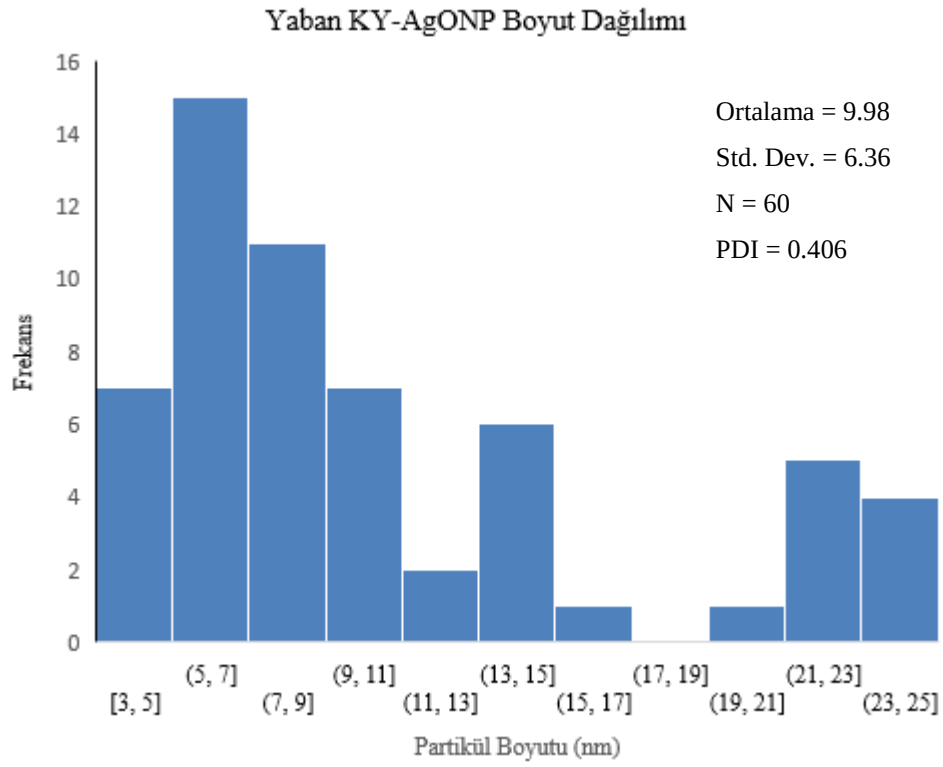
Nanopartiküllerin boyut dağılımı parçacıkların ölçülen nanoboyutlarıyla birlikte, nanopartiküllerin tekdüzeliğini belirten çoklu dağılım indeksi (PDI) ile tanımlanır; 0.1 ile 0.25 arası bir PDI değeri dar bir boyut dağılımına işaret ederken, 0.5'ten büyük bir PDI geniş bir dağılıma karşılık gelir. Parçacık boyutu ve PDI değerleri, üretim sırasında tercih edilen bileşimler ve sıcaklık gibi birçok farklı faktörlere bağlı olan nanoparçacıkların değerlendirilmesinde iki temel parametredir (Hoseini vd., 2023). Örneğin, ilaç dağıtım sistemleri de dahil olmak üzere birçok uygulama için 0.1 ile 0.3 arasındaki bir PDI değeri genellikle makul kabul edilir (Kushwaha vd., 2019). Boyut dağılımı çalışması fiziksel olarak yapıları TEM analizinde gözlemlenebilen karayemiş NP'leri üzerine yapıldı. Çalışma kapsamında üretilen karayemiş bazlı nanopartiküllerin boyut dağılımında literatürdeki sonuçlarla ve sentezlenmiş nanoadsorbanların kendi içerisinde karşılaştırılabilir sonuçlara sahip olduğu gözlemlendi (Şekil 62-66). PDI değerleri açısından, yaban karayemiş AgONP'leri haricindeki yeşil sentezlenmiş karayemiş NP'ler iyi boyut dağılımlarına sahiptirler (Şekil 62, 63, 65 ve 66). Özellikle selvi CuONP, kiraz AgONP ve yaban FeONP'lerinin düşük PDI değerleri nano adsorban üretimlerinde arzu edilen seviyelerdedir. Şekil 64'te görülebildiği gibi yaban karayemiş AgONP'de iki karayemiş FeONP'leri yüksek PDI değeri ($PDI = 0.406$) ve farklı aralıklarda yoğunlaşmayı gösteren iki ayrı piki geniş bir boyut dağılımını sergiler. Karpuz vd., (2024) bulgularına göre, karabuğday kabuğu ekstresi kullanılarak üretilen AgONP'lerin ve FeONP'lerin ortalama küresel kristalin çapları sırasıyla 9.25 nm ve 8.57 nm' idi (Karpuz vd., 2024). *Sida cordifolia* L. bitki ekstresi yardımıyla (Kurian vd., 2023; Pallela vd., 2019) biyojenik hematit formunda FeONP'ler üretebildiler. Bu tür FeONP'lerin boyut aralığı 10 ila 22 nanometre olup, ortalama parçacık çapı 16 nanometredir.



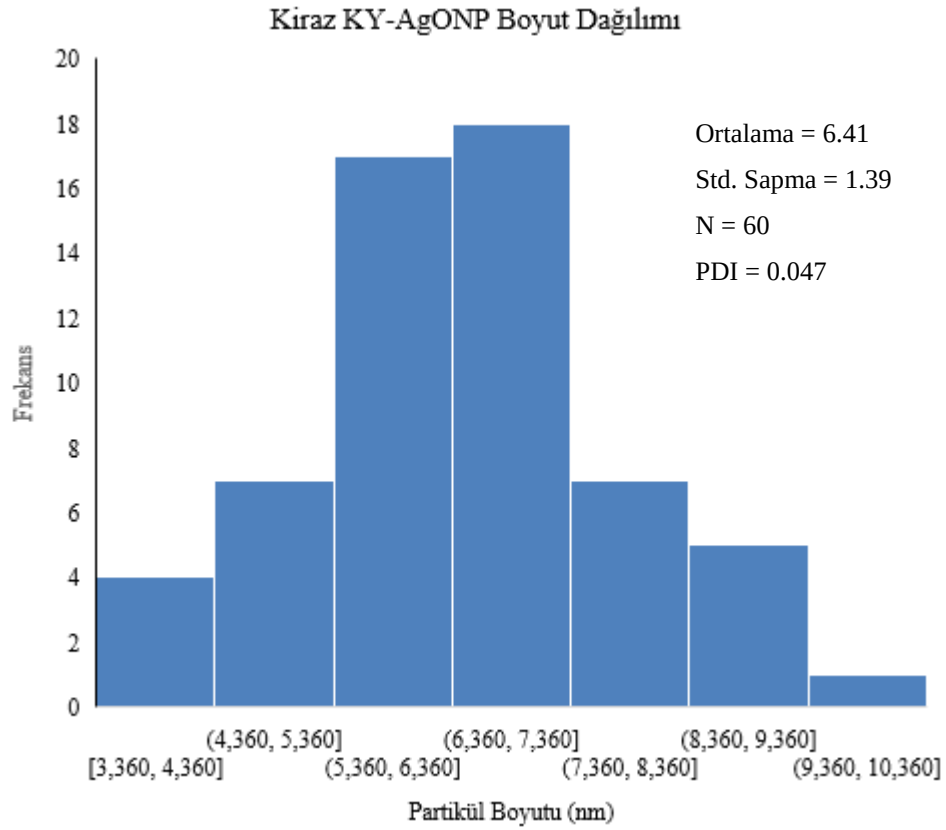
Şekil 62. Selvi karayemiş CuONP'lerin boyut dağılımı



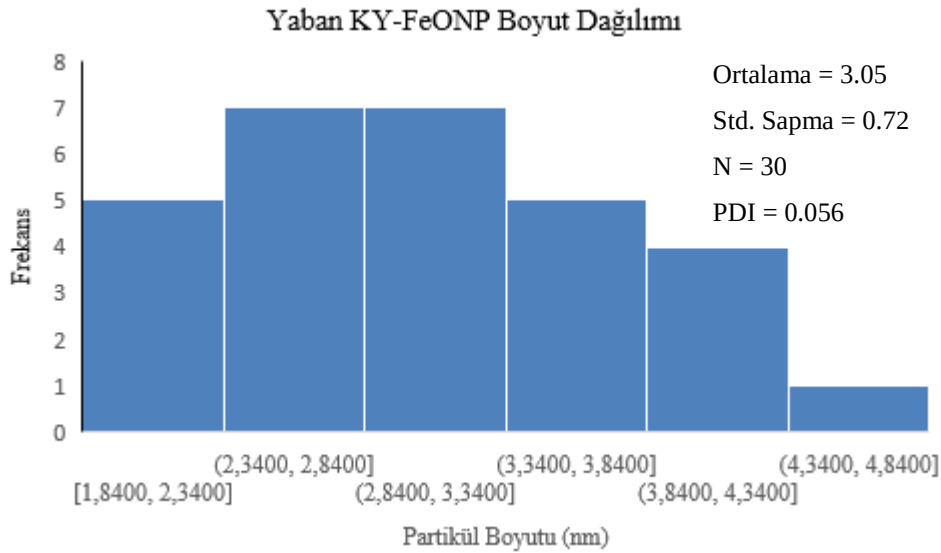
Şekil 63. Selvi karayemiş AgONP'lerin boyut dağılımı



Şekil 64. Yaban karayemiş AgONP'lerin boyut dağılımı



Şekil 65. Kiraz karayemiş AgONP'lerin boyut dağılımı



Şekil 66. Yaban karayemiş FeONP'lerin boyut dağılımı

3.4. CuONP, AgONP, FeONP'lerin XRD Analiz Bulguları

Yaban, kiraz ve selvi karayemiş meyvesi özü kullanılarak sentezlenen CuONP, AgONP ve FeONP'lerin kristal yapıları XRD analizi kullanılarak karakterize edildi (Ek 30A, 30B, 30C, 31D, 31E, 31F, 32G, 32H, 32I). XRD deseninin yatay bir çizgi halinde olması ve herhangi bir pikin gözlenmemesi YK-CuONP, KK-OCuNP, SK-CuONP, YK-FeONP, KK-FeONP ve SK-FeONP'lerin amorf bir yapıya sahip olduğunu göstermektedir (Ek 30A, 30B, 30C, 32G, 32H, 32I). XRD deseninde piklerin olmadığı çizgi şeklindeki sonuç, periyodik kristal latisin olmaması, dolayısıyla malzemedeki kristal madde azlığı veya yokluğu ile ilgilidir (Karpuz et al., 2024).

Yaban, kiraz ve selvi karayemiş AgONP'lerinin XRD grafiklerinde ise beklenen pikler gözlenmiştir. Yüz merkezli kübik (fcc) Ag için 04-0783 dosya numaralı toz kırınım standartları ortak komitesinin (JCPDS) standart kırınım verileri YK-AgONP, KK-AgONP ve SK-AgONP'lerinin kırınım pikleri ile iyi bir şekilde eşleşmektedir (Ek 31D, 31E, 31F). YK-AgONP, KK-AgONP ve SK-AgONP XRD grafiklerinde gözlemlenen Bragg yansıma pikleri gümüşün Bragg piklerinin (111), (200), (220) ve (311) kafes düzlemleriyle uyumludur. XRD grafikleri Ek 30-32 yer almaktadır.

3.5. Selvi, Kiraz, Yaban Karayemişi Ekstraktlarının ve CuONP, AgONP, FeONP'lerin Antioksidan ve Biyoaktif Analiz Bulguları

Antioksidan, düşük konsantrasyonda mevcut olsa bile uygun substratın oksidasyonunu engelleyebilen herhangi bir madde veya bileşik olarak tanımlanmaktadır. Antioksidanların 19. ve 20. yüzyılda keşfi korozyonun önlenmesi, yakıtların

polimerizasyonu, yanmalı motorlarda kirlenme ve kauçuğun vulkanizasyonu gibi çeşitli endüstriyel işlemlerde yer almaları nedeniyle bunlarla yapılan çalışmalar patlama ile sonuçlandı. Doymamış yağların oksidasyonunun önlenmesi için antioksidanların uygulanması, yağların ekşimesine yol açtığı için sınırlıydı. Antioksidan ajanlar olarak görev yapan A, C ve E vitaminlerinin tanımlanması bu alanda devrim yaratmış ve antioksidanların canlıların biyokimyasındaki önemini ortaya koymuştur. Antioksidan anlamının bir başka yolu da onun istenmeyen serbest radikal türlerine bir elektron bağışlayan, onu nötralize eden ve hasara neden olma yeteneğini sınırlayan stabil bir molekül olduğudur (Dey vd., 2016).

Genel olarak bu antioksidanlar temizleyici özelliklerinden dolayı hücresel hasarı engeller veya geciktirir. Bu antioksidanların düşük moleküler ağırlığı, onların ROS (serbest radikaller) ile kolayca etkileşime girmesine ve hayati moleküllere zarar vermeden zincir reaksiyonlarını sonlandırmasına olanak tanır. Glutasyon, ürik asit ve ubikinol gibi maddeler, normal metabolik süreçler sırasında vücudumuz tarafından üretilen birkaç antioksidan moleküldür. Vücudumuzda serbest radikalleri temizleyebilen çeşitli enzimler ve askorbik asit (C vitamini), β -karoten ve α -tokoferol (E vitamini) gibi mikro besinler bulunur. Vücut bu mikro besinleri kendi başına üretemez, dolayısıyla bu moleküller tüketilen besinlerden elde edilir (Dey vd., 2016).

Doğal kaynaklardan elde edilen fenolik bileşiklerin sentezlenmiş kimyasallardan çok daha iyi olduğu düşünülmektedir. Antioksidan potansiyeli olan organik bileşiklerin sentezlenmesi için bakteriler üzerinde de çalışmalar yürütülmektedir. Çeşitli mantar türlerinin, katı hal fermantasyonu ve batık fermantasyon koşulları altında ellagik asit, ferulik asit ve gallik asit gibi bileşikler ürettiği rapor edilmiştir (Dey vd., 2016). Tüm bu bileşiklerin, antioksidan potansiyeli sağlayan 2-4 reaktif hidroksil grubu içerdiği bilinmektedir. Ayrıca algler ve likenler, antioksidanlar da dahil olmak üzere farklı ikincil metabolitlerin aktif üreticileridir. MeONP ve ekstraktlara ait antioksidan ve biyoaktif analiz bulguları tablo 4' de verilmiştir.

Tablo 4. MeONP ve ekstraktlara ait antioksidan ve biyoaktif analiz bulguları

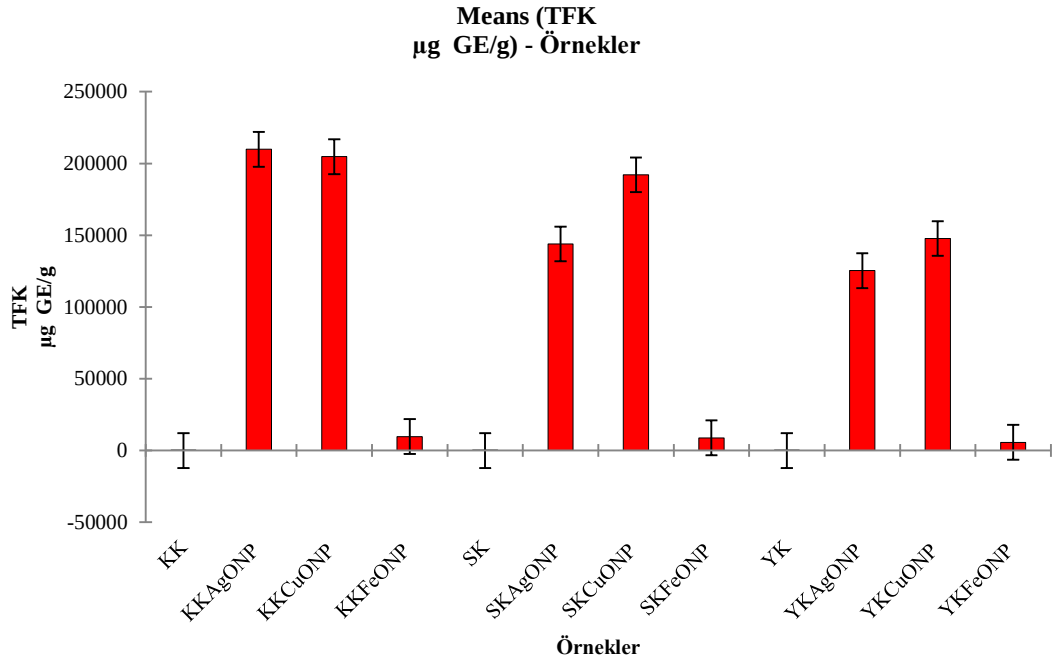
Örnekler	TFK µg GE/g	TAC µg AA/g	TFLK µg QEE/g	DPPH µg AA/g	DPPH % İnhibisyon	ABTS µg TEQ/g	FRAP µg FeSO ₄ /g
YKCuONP	154376.54 ^d ±9484.45	60062.50 ^f ±1572.88	51333.33 ^{c,d} ±6027.71	96656.86 ^e ±3092.90	80.18 ^g ±2.25	7173.50 ^{c,d} ±502.99	84376.62 ^e ±343.60
KKCuONP	204746.91 ^e 2121.45	30548.61 ^c ±5481.77	76666.67 ^e ±5507.57	111117.65 ^f ±1256.47	90.69 ^h ±0.91	7765.76 ^f ±6.58	91805.19 ^f ±1040.00
SKCuONP	192092.59 ^e ±8486.25	54368.05 ^e ±1867.27	75666.67 ^e ±7571.88	93862.75 ^e ±2720.92	78.15 ^{f,g} ±1.98	6919.13 ^c ±217.30	105545.45 ^g ±4605.81
SKAgONP	143913.58 ^d ±1869.76	74506.94 ^g ±6942.01	90666.67 ^f ±9237.60	84990.19 ^c ±2557.02	71.70 ^{d,e} ±1.86	5689.07 ^b ±212.77	80891.78 ^e ±7474.40
YKAgONP	125333.33 ^c ±5523.82	45895.83 ^d ±3152.65	120333.33 ^g ±9237.60	89696.08 ^d ±2557.02	75.12 ^{e,f} ±1.86	7412.68 ^{d,e} ±56.18	68099.57 ^c ±6548.58
KKAgONP	209870.37 ^e ±666.87	50409.72 ^{d,e} ±4589.64	171333.33 ^h ±15502.69	83470.59 ^c ±2447.55	70.59 ^d ±1.78	7613.90 ^{e,f} ±41.06	74354.98 ^d ±3356.79
SKFeONP	8845.84 ^b ±352.98	12770.59 ^b ±676.47	41166.67 ^c ±1527.53	43115.00 ^b ±325.00	93.34 ^h ±0.71	15437.75 ^g ±184.04	25935.56 ^b ±2348.94
KKFeONP	9731.25 ^b ±544.19	30888.24 ^c ±2088.24	57100.00 ^d ±6069.60	43765.00 ^b ±75.00	94.75 ^h ±0.16	15510.04 ^g ±255.39	23950.37 ^b ±1948.26
YKFeONP	5689.58 ^b ±419.65	12152.94 ^b ±558.82	17033.33 ^b ±305.51	43515.00 ^b ±375.00	94.21 ^h ±0.81	15542.17 ^g ±146.57	26987.41 ^b ±180.99
SK mg/g	3.32 ^a ±0.18	7.91 ^a ±1.17	17.58 ^a ±1.70	4.21 ^a ±0.19	36.42 ^a ±1.57	6.91 ^a ±0.25	8.62 ^a ±0.81
KK mg/g	6.74 ^a ±0.20	10.33 ^a ±0.41	24.98 ^a ±3.96	6.89 ^a ±0.41	59.66 ^c ±3.57	7.62 ^a ±0.22	19.39 ^a ±1.00
YK mg/g	6.87 ^a ±0.10	12.94 ^a ±0.30	26.62 ^a ±2.75	6.27 ^a ±0.62	54.28 ^b ±5.37	7.63 ^a ±0.07	18.51 ^a ±2.22

Tabloda bulunan aynı sütundaki farklı harfler ikili karşılaştırmada önemli istatistiksel farklılığı ifade etmektedir (p<0.05). n:3. Duncan testi uygulanmıştır. SK, KK ve YK sonuçları mg/g



3.5.1. Toplam Fenolik Kapasite (TFK).

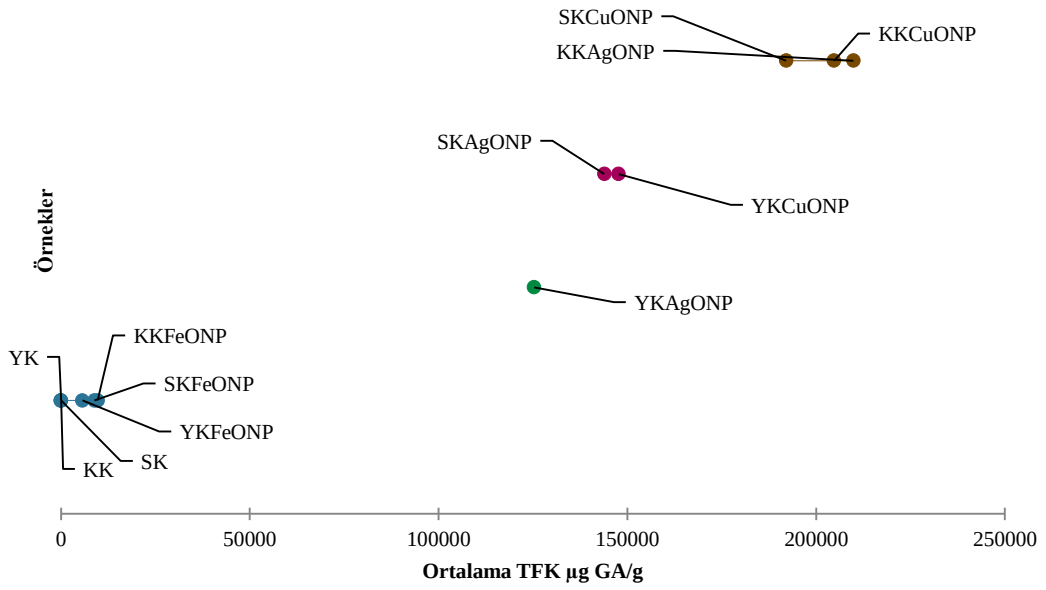
Toplam fenolik kapasite, tipik olarak çeşitli kimyasal analizler kullanmak suretiyle ölçülen, bir maddede bulunan fenolik bileşiklerin genel miktarını ifade eder. Fenolik bileşikler, bitkilerde bulunan, antioksidan özelliklere sahip olan ve bitkilerin renklerine, lezzetlerine ve besin değerlerine katkıda bulunan çeşitli organik bileşikler grubudur (Zeb, 2020). Toplam fenolik kapasite, bitkinin türüne, parçalarına (yapraklar, saplar, meyveler veya tohumlar gibi), yetiştirme koşullarına ve bu bileşikleri izole etmek için kullanılan ekstraksiyon yöntemine bağlı olarak değişebilir. Genellikle folin-ciocalteu analizi gibi teknikler veya fenolik bileşiklerin konsantrasyonunu belirli kimyasallarla reaksiyona girerek belirleyen diğer spektrofotometrik yöntemler kullanılarak ölçümleri yapılır. Bir bitki ekstraktı veya gıda ürünü gibi bir maddenin toplam fenolik kapasitesini bilmek, onun potansiyel antioksidan aktivitesi ve sağlık yararları hakkında fikir verebilir. Bununla birlikte, toplam fenolik kapasitenin, mevcut fenolik bileşiklerin belirli tiplerini veya biyolojik aktivitelerini mutlaka göstermediğini dikkate almak önemlidir (Dey vd., 2016).



Şekil 67. Örneklerin TFK sonuçlarına ait grafik

Toplam fenolik içerik, belirlenmesinde kullanılan yöntemle ilgili olarak çeşitli birimlerle ifade edilebilir. Bu çalışmada ise folin–ciocâlteu reaktifi kullanılarak TFK analizi gerçekleştirildi. TFK sonuçları, Gallik Asit Eşdeğeri (GAE) olarak ifade edilmiştir. Diğer bir ifadeyle fenolik içerik numunenin gramı başına gallik asit eşdeğerinin mikrogramı (µg GAE/g) olarak rapor edilmiştir (Dey vd., 2016).

Demsar plot



Şekil 68. Örneklerin TFK sonuçlarına ait demsar grafiği

Metal nanopartiküllerin toplam fenolik kapasitesi, nanopartiküllerin kendilerine özgü bir özelliği değildir. Bunun yerine, bu nanopartiküllerin temas ettikleri maddelerin toplam fenolik içeriği ile etkileşime girme veya bunları etkileme yeteneğini ifade eder. Metal nanopartiküllerin çok yönlü bağlanma kapasiteleri vardır. Metal nanopartiküller bileşimlerine, boyutlarına ve yüzey özelliklerine bağlı olarak fenolik bileşiklerle etkileşime girebilmektedir (Uslu ve Atak, 2018). Etkileşime girme kapasiteleri metallerin cinslerine, boyutlarına, şekillerine, yüzey kimyasına ve maruz kaldıkları spesifik işlevselliğe bağlı olarak büyük ölçüde değişmektedir. Bu faktörlere bağlı olarak yüzeylerindeki molekülleri veya iyonları adsorbe edebilir veya emebilir. Bu çok yönlü bağlanma yeteneklerinden dolayı bilimsel ve endüstriyel alanlarda yararlanılmaktadır. Örneğin, su arıtma ve algılama gibi çeşitli uygulamalarda kullanılmaktadır. Metal nanopartiküller ayrıca van der Waals kuvvetleri, elektrostatik etkileşimler veya kimyasal bağlanma gibi çeşitli etkileşimler yoluyla diğer metal yüzeylere veya substratlara da bağlanarak kompozit malzemeler veya kaplamalardaki bağlanma kapasitelerini etkileyebilir (Dey vd., 2016).

Tablo 5. MeONP ve hammaddelere ait antioksidan ve biyoaktif analiz sonuçları korelasyonları

Değişkenler	TFK μg GE/g	TAK μg AA/g	TFLK μg QEE/g	DPPH μg AA/g	DPPH % İnhibisyon	ABTS μg TEQ/g	FRAP μg FeSO4/g
TFK μg GE/g	1						
TAK μg AA/g	0.794	1					
TFLK μg QEE/g	0.792	0.737	1				
DPPH μg AA/g	0.894	0.844	0.749	1			
DPPH % İnhibisyon	0.207	0.309	0.275	0.543	1		
ABTS μg TEQ/g	-0.013	0.180	0.233	0.340	0.894	1	
FRAP μg FeSO4/g	0.941	0.875	0.720	0.963	0.395	0.180	1

Çalışmaya ait MeONP ve üretiminde kullanılan hammaddelerin TFK analiz sonuçları Tablo 4’ de, TFK analizlerine ait grafik Şekil 67’ de ve TFK analizlerine ait Demsar grafiği ise Şekil 68’ de verilmiştir. Karayemiş ekstraktlarının TFK değerleri ; SK 3.32 mg GAE/g, KK 6.74 mg GAE/g ve YK 6.87 mg GAE/g şeklinde sonuçlar elde edilmiştir. Karayemiş ekstraktları TFK değerleri 3.32-6.87 mg GAE/g arasında değiştiği tespit edilmiştir (Tablo 4). KK ve YK’ lerin TFK kapasitesi SK’ye göre daha yüksek olduğu görülmüştür. Diğer bir ifadeyle türlere göre TFK miktarları değişmekte ve en yüksek TFK kapasitesi YK’de bulunmaktadır ancak ortalamalar arasında istatistiksel olarak fark yoktur ($p>0.05$). Karayemişteki toplam fenolik madde miktarı galik asit cinsinden ifade eden literatürdeki çalışmalarda önemli farklılıklar vardır. İslam vd. (2020) 7 farklı karayemiş türünde yaptıkları çalışmada TFK değerlerinin 275.80 mg GAE 100 g⁻¹ - 830.17 mg GAE 100 g⁻¹ arasında türlere göre değiştiğini saptadılar (İslam vd., 2020). Karahalil ve Şahin’nin (2011) çalışmasında ise karayemişin TFK değeri 1.094 mg GAE/100 g⁻¹ olduğu belirtildi (Karahalil ve Şahin, 2011) ve bu çalışmanın TFK değerlerinden düşüktür. Bu farklı TFK değerlerinin karayemiş çeşitlerinden kaynaklanabileceği düşünülmektedir.

Tablo 4’ de verilen TFK analiz sonuçları incelendiğinde örneklerin aynı sütunda farklı harfler ile işaretlenmiş olup ortalamalar Duncan testine göre istatistiki olarak birbirleri ile farklıdır ($p<0.05$). MeONP’lerin TFK değerleri 5689.58-209870.37 μg GAE/g arasında değiştiği tespit edilmiştir. Çalışmada SK-CuONP, KK-CuONP ve KK-AgONP toplam fenolik analiz sonuçları diğerlerine göre daha yüksek çıktı (Tablo 4). MeONP örnekleri içinde en yüksek TFK değeri KK-AgONP’lere (209870.37 μg GAE/g),

en düşük TFK değeri ise YK-FeONP'lerde (5689.58 µg GAE/g) olduğu görüldü. FeONP'lerin TFK içeriği AgONP ve CuONP'lere göre oldukça düşük çıkmıştır.

Tablo 5'de MeONP'ler ile antioksidan ve biyoaktif analiz korelasyonları sonuçları verilmiştir. TFK değeri ile TAK, TFLK, DPPH, ve FRAP değerleri arasında sırasıyla 0.794, 0.792, 0.894 ve 0.941 pozitif yönde önemli derecede korelasyon bulunmaktadır (Tablo 5). Diğer bir ifadeyle MeONP'lerdeki TFK değeri arttıkça TAK, TFLK, DPPH ve FRAP değerleride artmaktadır (Tablo 5).

Şekil 68'de örneklerin TFK sonuçlarına ait demsar grafiği sunuldu. Grafikte beş farklı grup görülmektedir. KK-AgONP, SK-CuONP ve KK-CuONP birinci, SK-AgONP, YK-CuONP ikinci, YK-AgONP ise tek başına üçüncü, YK-FeONP, KK-FeONP, SK-FeONP dördüncü ve KK, YK, SK ekstratları beşinci grubu oluşturdu.

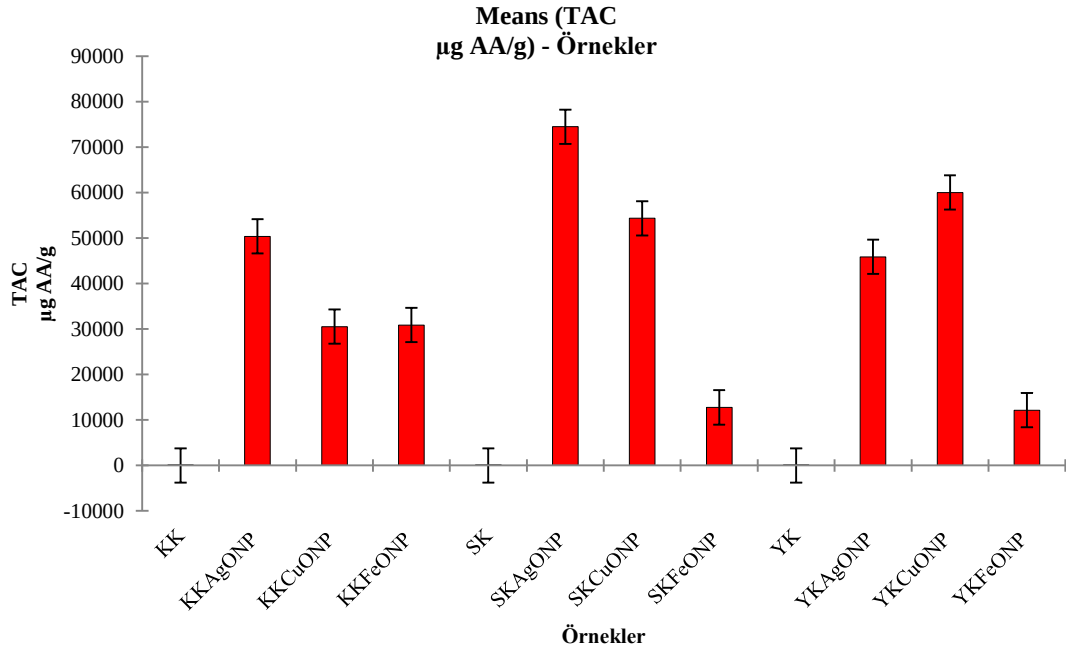
Çalışmada FeONP'lerin karayemiş çeşitlerine göre TFK miktarı sırasıyla; KK-FeONP (9731.25 ±544.19 µg GAE/g), SK-FeONP (8845.84±352.98 µg GAE/g), YK-FeONP (5689.58 ±419.65 µg GAE/g) bulunmuştur. Literatürde karayemiştenden üretilen FeONP'lerin TFK analizi çalışmasına rastlanılmamıştır. Bu nedenle çalışmanın bu bulgusu başka bitki, meyve ekstraktı ve FeONP'lerde yapılan TFK analizleri ile bu bulgumuz tartışıldı. Bir çalışmada siyah (14500 mg GAE) ve yeşil çayın (74800 mg GAE) FeONP TFK içeriğine bakıldı (Gedikli vd., 2023). Siyah çay FeONP'lerin TFK değeri çalışmanın bu bulgusu ile benzerdir.

3.5.2. Toplam Antioksidan Kapasite (TAC).

Fosfomolibdat ile belirlenen toplam antioksidan kapasite (TAC) analizi, bir maddenin veya bir numunenin genel antioksidan kapasitesini ölçmek için kullanılan yaygın bir yöntemdir. Bir bileşiğin veya malzemenin serbest radikalleri veya oksidanları nötralize etme yeteneğini olarak değerlendirir. Ancak metal nanopartiküller bağlamında bunların etkileşimi ve TAC üzerindeki etkisi birçok faktöre bağlı olarak değişebilir (Sangaonkar ve Pawar, 2018).

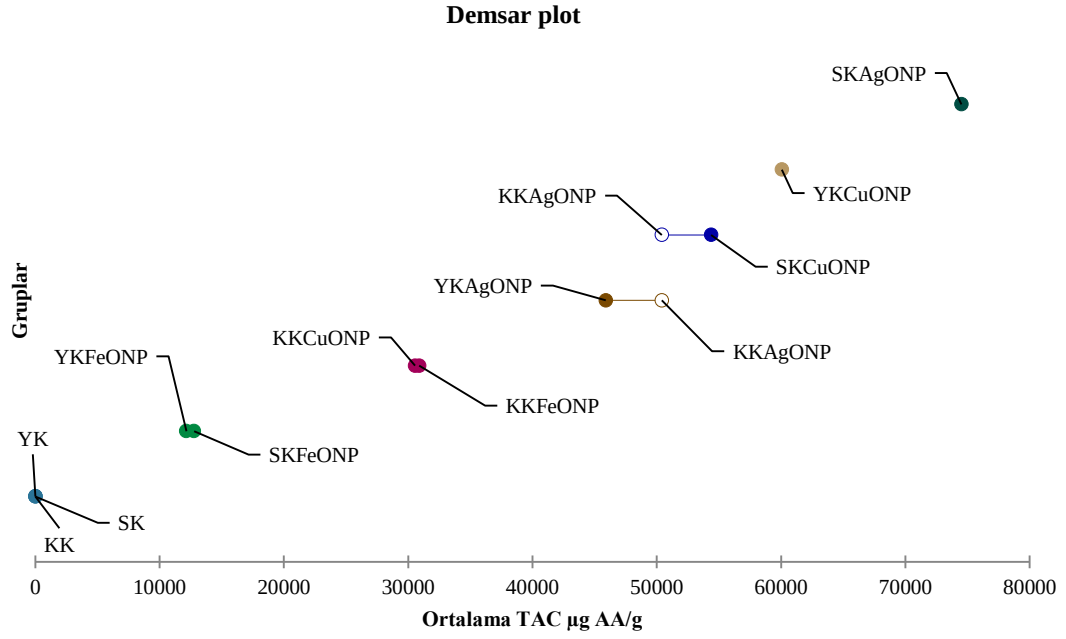
Bileşimi ve boyutu farklı metal nanopartiküller farklı kimyasal özellikler gösterirler. Örneğin gümüş nanopartiküller, altın veya bakır nanopartiküllerden farklı davranabilir. Bu parçacıkların boyutu ve şekli aynı zamanda serbest radikaller ve antioksidanlarla etkileşimlerini de etkileyebilir. Yüzey kimyası ise MeONP'ların yüzeyi, fosfomolibdat veya diğer TAC analizleri ile reaktivitelerini ve etkileşimlerini etkileyen fonksiyonel gruplara veya kaplamalara sahip olabilir. Redoks aktivitesi metal nanopartiküller sıklıkla içsel redoks özelliklerine sahiptir. Oksidasyon durumlarına ve elektron verme veya kabul etme yeteneklerine bağlı olarak, TAC analizine müdahale

edebilir ve hatta genel antioksidan kapasiteye katkıda bulunabilirler (Sangaonkar ve Pawar, 2018).



Şekil 69. Örneklerin TAC sonuçlarına ait grafik

MeONP' ler toplanma durumu veya kümeler oluşturma eğilimi, davranışlarını ve reaktivitelerini etkileyebilir. Agregasyon bunların fosfomolibdat veya test bileşenleri ile etkileşimini değiştirerek TAC ölçümünü etkileyebilir. Konsantrasyon ve maruz kalma süresi: metal nanopartiküllerin konsantrasyonu ve TAC testine maruz kalma süresi, gözlemlenen etkileri etkileyebilir. Daha yüksek konsantrasyonlar potansiyel olarak test sistemini zorlayabilir veya öngörülemez sonuçlara yol açabilirler. MeONP ile fosfomolibdat tarafından belirlenen TAC arasındaki ilişki karmaşıktır ve nanopartiküllerin spesifik özelliklerine ve kullanılan test koşullarına bağlı olarak değişebilir. Bu etkileşimlerin incelenmesi, metal nanopartiküllerin biyolojik sistemler ve bunların antioksidan özellikleri üzerindeki potansiyel etkilerini anlamak için çok önemlidir (Sangaonkar ve Pawar, 2018).



Şekil 70. Örneklerin TAC sonuçlarına ait demsar grafiği

Reaktif oksijen türleri (ROS), reaktif nitrojen türleri (RNS) ve reaktif kükürt türleri (RSS) gibi yüksek derecede toksik serbest radikaller, canlı hücrelerdeki doğal metabolik reaksiyonların yan ürünleri olarak oluşur; bu yoğun ROS, oksidatif stres uygular ve aşırı hücre hasarına neden olur (Karabulut ve Gülay, 2016). Bu tür serbest radikallerin zararlı etkileri, antioksidan özelliklere sahip NP'lerin kullanımıyla antagonize edilebilir (Sangaonkar ve Pawar, 2018).

Aynı sütundaki benzer harflere sahip ortalama değerler önemli ölçüde farklı değildir ($p>0.05$), oysa farklı harflere sahip olanlar önemli ölçüde farklıdır ($p<0.05$).

Çalışmada karayemiş ekstraktında ve MeONP'lerin TAC analiz sonuçları Tablo 4' de, TAK analizlerine ait grafik Şekil 69' da ve TAC analizlerine ait Demsar grafik ise Şekil 70' de verilmiştir. Karayemiş ekstraktlarının TAC değerleri ; SK 7.91 mg AA/g , KK 10.33 mg AA/g ve YK 12.94 mg AA/g elde edilmiştir. Karayemiş ekstraktları TAC değerleri 7.91-12.94 mg AA/g arasında değiştiği tespit edildi (Tablo 4). KK ve YK'lerin TAC kapasitesi SK' e göre daha yüksek çıkmıştır. Diğer bir ifadeyle türlere göre TAC miktarları değişmekte ve en yüksek TAC kapasitesi YK'de bulunmaktadır. Ancak ortalamalar arasında istatistiksel olarak fark yoktur ($p>0.05$).

Karayemiş iyi bir besin kaynağı ve zengin antioksidan maddeye sahip bir meyvedir. Zengin antioksidan içeriği ile birçok hastalığın gelişmesinde ve önlenmesine yardımcı olmaktadır (Kolaylı vd., 2003). Karayemişin kimyasal bileşimini ve antioksidan özelliklerini incelemişlerdir ve karayemiş meyvesinin zengin bir antioksidan bileşik

kaynağı olduğunu saptamışlardır. Kiraz, karayemiş ve kızılçık meyvelerinin özellikleri karşılaştırıldığında antioksidan kapasitelerinin yüksekliğine göre sırasıyla kızılçık, karayemiş ve kiraz bulunmuştur (Capanoglu vd., 2011). Karayemiş meyvesi ve pekmezinin antioksidan aktivitesini incelendiği başka bir çalışmada ise meyvesine kıyasla pekmezinin, daha yüksek antioksidan aktivitesi gösterildi (C. Liyana-Pathirana vd., 2006).

MeONP'lerin TAC değerleri 12152.94 - 74506.94 $\mu\text{g AA/g}$ arasında değiştiği tespit edilmiştir (Tablo 4). MeONP örnekleri içinde en yüksek TAC değeri SK-AgONP (74506.94 $\mu\text{g AA/g}$), en düşük TAC değeri ise YK-FeONP'lerde (12152.94 $\mu\text{g AA/g}$) olduğu görüldü. Çalışmada SK-AgONP, YK-CuONP ve SK-CuONP toplam antioksidan kapasite analiz sonuçları diğerlerine göre daha yüksektir (Tablo 5). YK-FeONP'lerin TAC içeriği AgONP ve CuONP'lere göre düşüktü ve Duncan testine göre istatistiki olarak TAC ortalamaları arasında anlamlı farklılık vardır ($p < 0.05$).

Tablo 5'de MeONP'ler ile antioksidan ve biyoaktif analiz korelasyonları sonuçları verilmiştir. TAC ile TFLK (0.737), DPPH (0.844) ve FRAP (0.875) değerleri arasında pozitif yönde yüksek derecede korelasyon vardır (Tablo 5). Bu durumu MeONP'lere bağlanan maddeler TFLK, DPPH ve FRAP analizlerinin sonuçlarını pozitif yönde etkilediği şeklinde yorumlayabilir. Ayrıca TAC ile % DPPH inhibisyonu (0.309 orta düzeyde) ve ABTS (0.180) düşük düzeyde korelasyon görülmüştür. Diğer bir ifadeyle MeONP'lere bağlanan maddeler TAC, TFLK, DPPH ve FRAP analizlerinin sonuçlarını pozitif yönde etkilemektedir (Tablo 5).

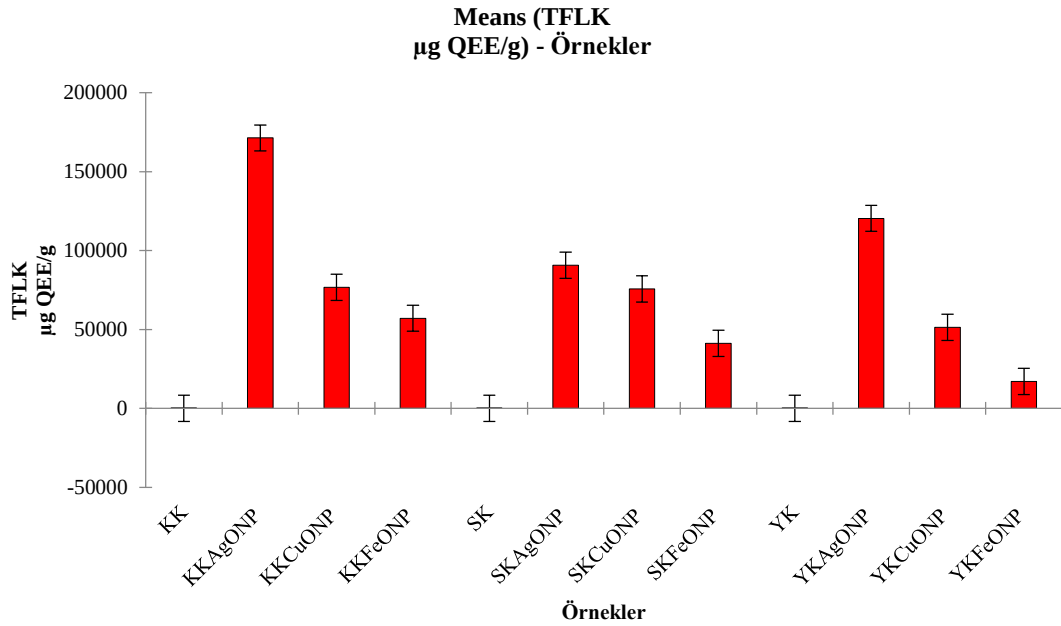
Şekil 70'de örneklerin TAC sonuçlarına ait demsar grafiği sunuldu. Grafikte yedi farklı grup görülmektedir. MeONP'lerin YK-FeONP, SK-FeONP birinci, KK-CuONP, KK-FeONP ikinci, YK-AgONP, KK-AgONP üçüncü, KK-AgONP, SK-CuONP dördüncü, YK-CuONP ise tek başına beşinci, SK-AgONP tek başına altıncı ve KK, YK ve SK ekstratları yedinci grubu oluşturdu (Şekil 52).

Çalışmada FeONP'lerin karayemiş türlerine göre TAC miktarı sırasıyla; SK-FeONP ($12770.59 \pm 676.47 \mu\text{g AAE/g}$), KK-FeONP ($30888.24 \pm 2088.24 \mu\text{g AAE/g}$) ve YK-FeONP ($12152.94 \pm 558.82 \mu\text{g AAE/g}$) bulunmuştur. Bir çalışmada siyah ($48213.13 \pm 567.08 \mu\text{g AAE/g}$) ve yeşil çayın ($74845.70 \pm 308.03 \mu\text{g AAE/g}$) FeONP TAC içeriğine bakıldı (Gedikli vd., 2023). Siyah çay FeONP TAC değeri çalışmanın bu bulgusu ile benzerdir.

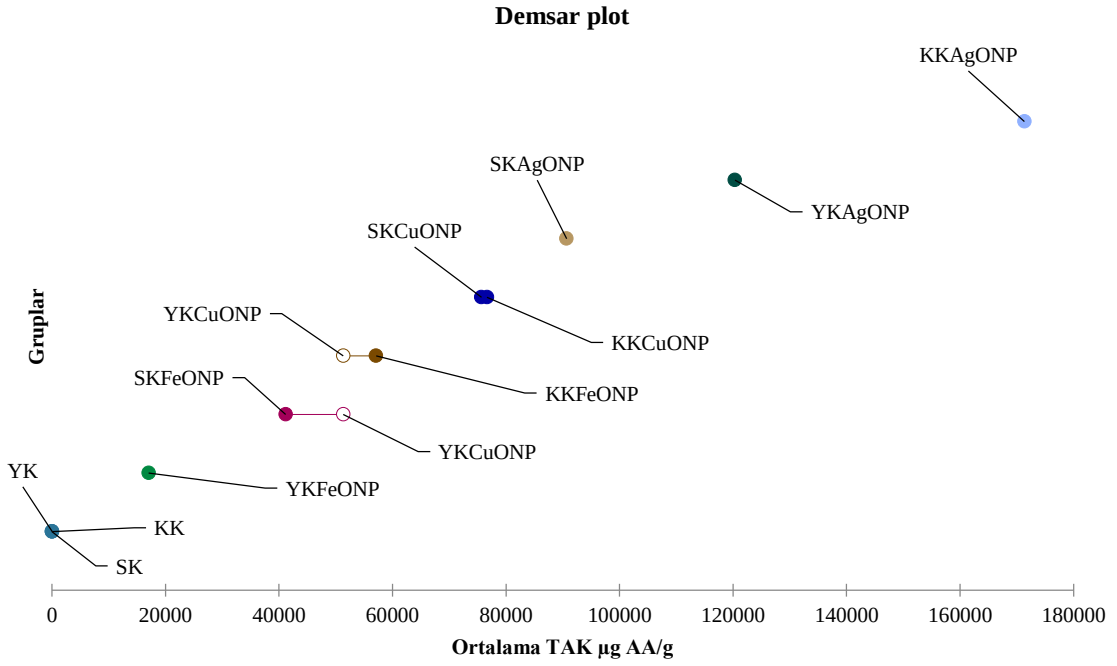
3.5.3. Toplam Flavonoid Kapasite (TFLK).

Toplam flavonoid kapasitesi, genellikle bir bitki ekstraktı veya bir gıda maddesi olmak üzere bir maddede bulunan flavonoidlerin kantitatif ölçümünü ifade eder. Flavonoidler; çeşitli meyvelerde, sebzelerde, çaylarda ve diğer bitki bazlı gıdalarda bulunan çeşitli bitki besin maddeleri grubudur. Anti inflamatuvar ve bağışıklık modüle edici etkiler de dahil olmak üzere antioksidan özellikleri ve potansiyel sağlık yararları ile bilinirler (Zeinali vd., 2017).

Toplam flavonoid kapasitesi, bir numunede bulunan flavonoidlerin toplam miktarını ölçmek için spesifik kimyasal reaksiyonların kullanıldığı kolorimetrik analizler gibi çeşitli laboratuvar yöntemleriyle belirlenir. Bir maddedeki flavonoidlerin konsantrasyonu, o maddenin potansiyel antioksidan kapasitesini gösterebilir, çünkü bu bileşiklerin bitkilerin genel antioksidan aktivitesine katkıda bulunduğuna inanılmaktadır. Toplam flavonoid kapasitesinin ölçülmesi, araştırmacıların ve beslenme uzmanlarının gıdaların ve bitki özlerinin sağlığı teşvik eden potansiyel özelliklerini değerlendirmelerine yardımcı olarak hastalıkların önlenmesi ve genel sağlıktaki rollerinin anlaşılmasına yardımcı olabilir (Zeinali vd., 2017).



Şekil 71. Örneklerin TFLK sonuçlarına ait grafik



Şekil 72. Örneklerin TFLK sonuçlarına ait demsar grafiği

Metal oksitlerin toplam flavonoid kapasiteleri, farklı kimyasal özelliklerine ve yapılarına bağlı olarak değişiklik gösterebilir. Flavonoidler bitkilerde bulunan ve antioksidan özelliklere sahip bir bileşiklerdir. Flavonoidlerin metal oksitlerle etkileşimleri, metalin oksidasyon durumu ve spesifik faktörlere bağlı olabilir. Flavonoidler ve metal oksitler arasındaki etkileşim üzerine yapılan araştırmalar genellikle antioksidan aktiviteleri üzerine odaklanmıştır (Heim vd., 2002). Örneğin, bazı çalışmalar flavonoidlerin belirli metal iyonlarını şelatlayabildiğini, bunlara bağlanabildiğini ve antioksidan kapasitelerini etkilediğini bildirdi. Bununla birlikte, demir (Fe), gümüş (Ag) ve bakır (Cu) metal oksitlerinin toplam flavonoid kapasitelerine ilişkin spesifik veriler, flavonoidler ve metal oksitler arasındaki etkileşimlerin karmaşıklığı nedeniyle kolaylıkla elde edilemeyebilir veya standartlaştırılamayabilir. Deneysel koşullar, flavonoid türleri ve farklı ölçüm yöntemleri sonuçları büyük ölçüde etkileyebilir (Zeinali vd., 2017).

MeONP'lerin ve bunların üretiminde kullanılan hammaddelerin TFLK analiz sonuçları Tablo 4' de, TFLK analizlerine ait grafik şekil 71' de ve TFLK analizlerine ait Demsar grafiği ise şekil 72' de verilmiştir. Karayemiş ekstraktları TFLK değerleri 17.58 -26.62 mg QEE/g arasında değiştiği tespit edilmiştir ancak ortalamalar arasında istatistiksel olarak anlamlı fark yoktur ($p>0.05$) (Tablo 4). Konu ile ilgili literatürde bazı çalışmalarda karayemişin toplam flavonoid değerlerinin düşük olduğu (Alasalvar vd., 2005; Capanoglu vd., 2011; Karahalil ve Şahin, 2011; Ozturk vd., 2017), bazı çalışmalar da ise yüksek olduğu (İslam vd., 2020; Öztürk vd., 2019) bildirildi. İslam vd.(2020) 7

farklı karayemiş çeşitlerinde yaptıkları çalışmada flavonoid içeriğini 101.00-611.27 mg QEE/ g aralığında olduğunu saptadılar ve çalışmanın bu bulgusuna göre oldukça yüksek olduğu görülmektedir. Karahalil ve Şahin'nin (2011) toplam flavonoid aktivite değeri (0.080 mg QEE/ g) çalışmanın bu bulgusuna göre oldukça düşük bulundu. Literatürdeki çalışmalarda kullanılan karayemişin çeşidine, bölgesine ve yapılan işlemlere (ekstraksiyon, kurutma vb.) göre flavonoid değerlerinin değişebileceği düşünülmüştür.

MeONP'lerin TFLK değerleri 17033.33-171333.33 µg QEE/g arasında değiştiği tespit edilmiştir (Şekil 71 ve 72). MeONP örnekleri içinde en yüksek TFLK değeri KK-AgONP (171333.33 µg QEE/g), en düşük TFLK değeri ise YK-FeONP'lerde (17033.33 µg QEE/g) olduğu görüldü. Çalışmada YK-AgONP, KK-AgONP ve SK-AgONP toplam flavonoid kapasite analiz sonuçları diğerlerine göre daha yüksektir (Tablo 5). YK-FeONP'lerin TFLK içeriği AgONP ve CuONP' lere göre oldukça düşük çıkmıştır ve Duncan testine göre istatistiki olarak TFLK ortalamaları arasında anlamlı farklılık vardır ($p < 0.05$). TFLK için kullanılan karayemiş hammaddesi ve üretilen MeONP' ler açısından karayemiş ekstraktlarının (KK, SK, YK) TFLK kapasitelerinin MeONP' lere göre çok düşük oldukları görülmektedir.

Tablo 5'de MeONP'ler ile antioksidan ve biyoaktif analiz korelasyonları sonuçları verilmiştir. TFLK analizi ile DPPH (0.794 µg QEE/g) ve FRAP (0.720 µg QEE/g) değerleri arasında pozitif yönde yüksek derecede korelasyon vardır (Tablo 5). Bu durumu MeONP'lere bağlanan maddeler DPPH ve FRAP analizlerinin sonuçlarını pozitif yönde etkilediği şeklinde yorumlayabilir. Ayrıca TFLK ile % DPPH inhibisyonu (0.275 µg QEE/g) orta düzeyde ve ABTS (0.233 µg QEE/g) düşük düzeyde sonuçlarını pozitif yönde etkilemektedir (Tablo 5).

Şekil 72'de örneklerin TFLK sonuçlarına ait demsar grafiği sunuldu. Grafikte sekiz farklı grup görülmektedir. MeONP'lerin KK-AgONP bir grup, YK-AgONP ikinci, SK-AgONP üçüncü, SK-CuONP, KK-CuONP dördüncü, YK-CuONP, KK-FeONP beşinci, SK-FeONP, YK-CuONP altıncı, YK-FeONP yedinci ve KK, YK ve SK ekstratları sekiz grubu oluşturdu (Şekil 54).

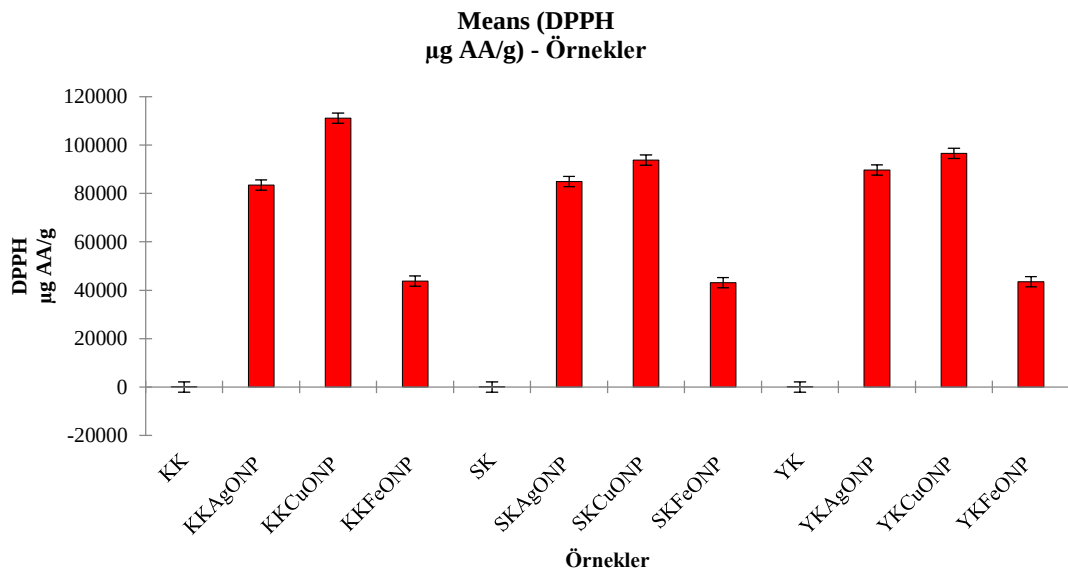
Çalışmada FeONP'lerin karayemiş türlerine göre TFLK içeriği sırasıyla; YK-FeONP (17033.33±305.51 µg QEE/g), SK-FeONP (41166.67± 1527.23 µg QEE/g) ve KK-FeONP (57100±6069.60 µg QEE/g) bulunmuştur (Tablo 4). Gedikli (2023) çalışmasında siyah çay FeONP TFLK miktarını 98948.57 ± 951.43 µg QEE/ g ve yeşil çay FeONP TFLK miktarını 381205.71 ± 854.72 µg QEE/ g saptadı (Gedikli vd., 2023) ve Gedikli vd., (2023) çalışmalarındaki TFLK miktarları çalışmamıza göre oldukça yüksektir.

Çalışmada karayemiş AgNP'lerin TFLK değerleri en yüksek KK-AgONP'de ($171333.33 \pm 15502.69 \mu\text{g QEE/g}$) ve en düşük SK-AgONP ($90666.67 \pm 9237.60 \mu\text{g QEE/g}$) tespit edildi (Tablo 4). Adıgüzel (2023) Avokado yapraklarından sentezlediği AgONP'lerden TFLK değeri tespit edemediğini bildirdi (Adıgüzel, 2023).

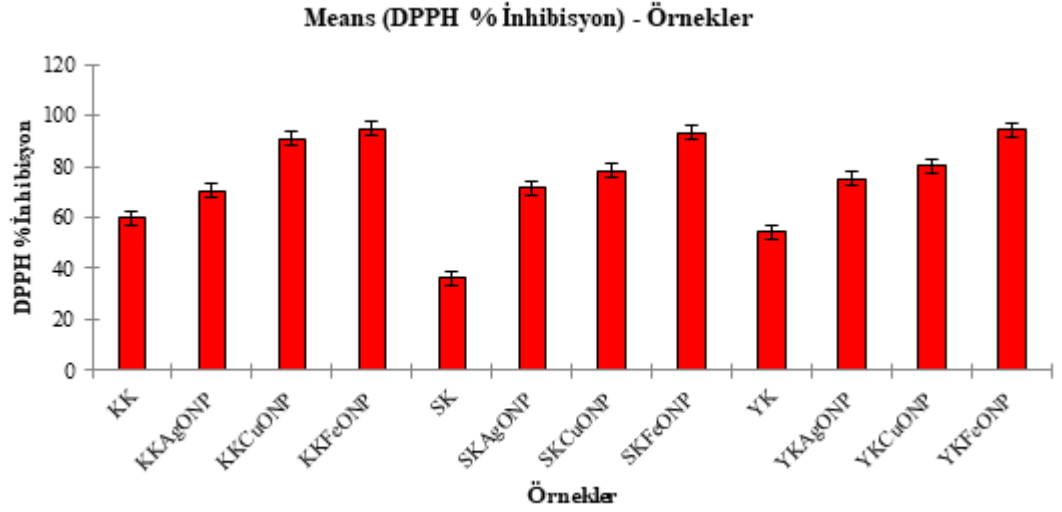
3.5.4. Serbest Radikal Temizleme Kapasite (DPPH) ve % İnhibisyon Kapasitesi

Serbest radikal temizleme kapasitesi, bir maddenin vücuttaki serbest radikalleri nötralize etme veya ortadan kaldırma yeteneğini ifade eder. Serbest radikaller, hücrelere ve dokulara zarar verebilen, yaşlanma, iltihaplanma, kanser ve kardiyovasküler bozukluklar gibi çeşitli sağlık sorunlarına yol açabilen oldukça reaktif moleküllerdir (Mahdavi vd., 2020).

DPPH (2,2-difenil-1-pikrilhidrazil) analizi, bileşiklerin antioksidan veya serbest radikal temizleme kapasitesini ölçmek için kullanılan yaygın bir yöntemdir (Lobo vd., 2010). Bu analizde, koyu mor renkli, stabil bir serbest radikal olan DPPH radikali, bir numunede bulunan antioksidanlar veya serbest radikal temizleyicilerle reaksiyona girer. Antioksidanlar DPPH radikallerini nötralize ettikçe renk mordan sarıya döner ve radikal temizleme aktivitesinin boyutunun ölçülmesine olanak sağlar. Belirli bir dalga boyunda renk değişikliğinin derecesi veya absorbanstaki azalma, test edilen maddenin antioksidan konsantrasyonu veya serbest radikal temizleme kapasitesi ile orantılıdır (Mahdavi vd., 2020).

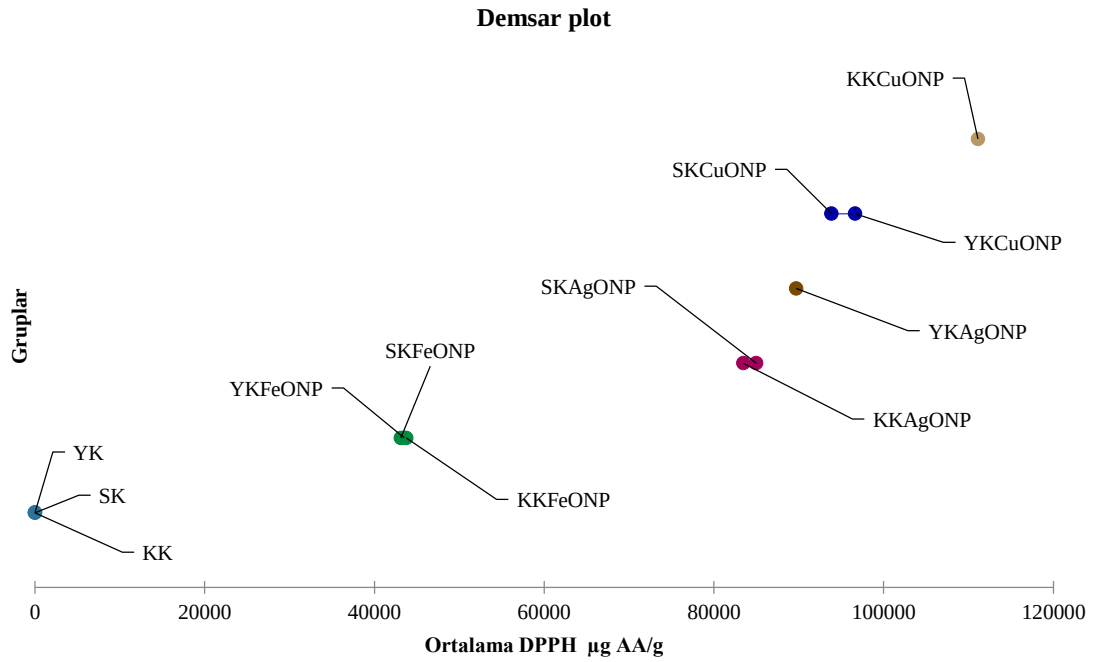


Şekil 73. Örneklerin DPPH sonuçlarına ait grafik

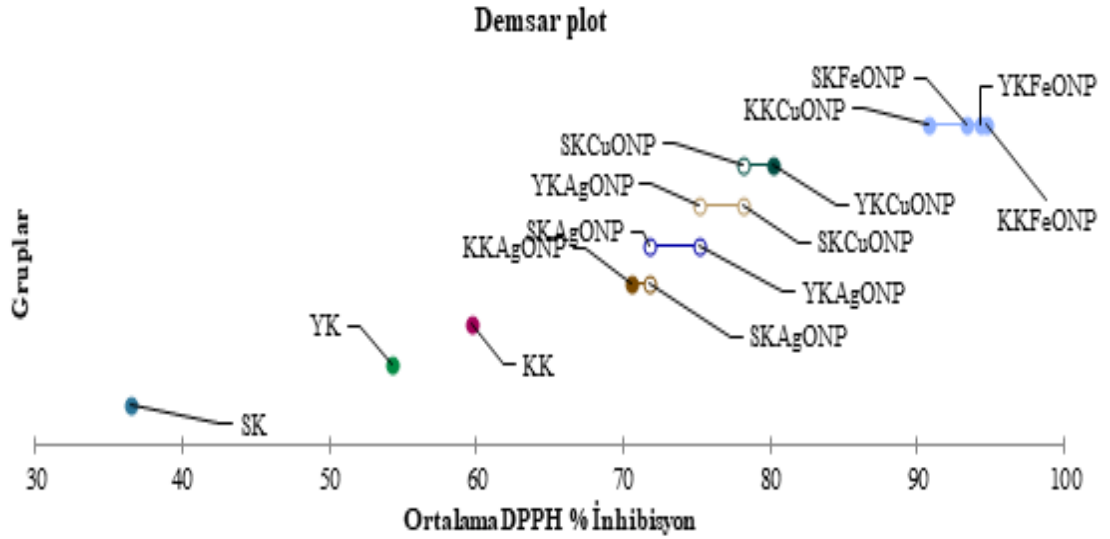


Şekil 74. Örneklerin DPPH inhibisyon sonuçlarına ait grafik

Daha yüksek bir serbest radikal temizleme kapasitesi, daha iyi bir antioksidan potansiyeline işaret eder; bu oksidatif stresin azaltılmasına ve serbest radikallerin neden olduğu hücresel hasarın önlenmesine yardımcı olarak genel sağlık açısından faydalı olur (Mahdavi vd., 2020).



Şekil 75. Örneklerin DPPH sonuçlarına ait demsar grafiği



Şekil 76. Örneklerin DPPH % inhibisyon sonuçlarına ait demsar grafiği

DPPH % inhibisyon, antioksidan veya serbest radikal temizleme kapasitesi açısından analizi yapılan bir madde tarafından DPPH (2,2-difenil-1-pikrilhidrazil) radikalının inhibisyon veya nötralizasyon yüzdesini ifade eder. İnhibisyon yüzdesi, analiz edilen maddenin serbest radikalleri ne ölçüde temizleyebildiğini veya nötralize edebildiğini gösterir. Daha yüksek bir inhibisyon yüzdesi, analiz edilen bileşiğin daha yüksek antioksidan aktivitesine veya serbest radikal temizleme kapasitesine işaret eder (Mahdavi vd., 2020).

Metal nanopartiküller güçlü antioksidan özelliklere sahiptirler (Mahdavi vd., 2020). Bu durumun oluşmasında, alkaloidler, flavonoidler, tanenler, fenoller ve saponinler gibi organik yapıdaki ve biyoaktiviteleri yüksek olan bileşiklerin metal nanopartiküllerin yüzeylerinde bulunmaları etkilidir (Bouafia vd., 2022; Sarwer vd., 2022; Vishwanath ve Negi, 2021). Ayrıca (Jegadeesan vd., 2019) kimyasal olarak sentezlenen FeONP'ler sıfıra yakın antioksidan aktivite gösterdiğini bu nedenle biyojenik FeONP'lerin antioksidan doğası büyük ölçüde Fe kabuğunun çekirdeğini kaplayan biyomoleküllerden kaynaklandığını belirtmiştir.

Son zamanlarda, çok sayıda yapılan çalışmalarda MeONP'lerin antioksidan potansiyelleri başarılı bir şekilde ortaya konulmuştur. Örneğin (Ramamurthy vd., 2013), 250 µg/mL parçacık konsantrasyonunda, biyolojik olarak sentezlenen AgONP'lerin ve AuNP'lerin sırasıyla %55 ve %50'sinin DPPH temizleme aktivitesini bildirmiştir.

Çalışmada karayemiş ekstraktında ve MeONP'lerin DPPH analiz sonuçları Tablo 4'de, DPPH değerleri şekil 73'te, % inhibisyon analizlerine ait grafik şekil 74' de ve DPPH analizlerine ait demsar grafiği ise şekil 75' de verilmiştir. Karayemiş ekstraktları

DPPH değerleri 4.21-6.89 mg AA/g arasında değiştiği tespit edilmiştir. KK ve YK' lerin DPPH kapasitesi SK'e göre daha yüksekti ancak ortalamalar arasında istatistiksel olarak anlamlı fark yoktur ($p>0.05$)(Tablo 4). Yedi farklı karayemiş genotipinde yapılan bir çalışmada DPPH testinde antioksidan aktivitesi 1.07- 12.19 mmol TE g⁻¹ aralığında olduğu bulundu. R-27, S-25, R-137 ve A-4 genotiplerinin daha yüksek antioksidan aktivitesine sahip olduğu ve antioksidan aktivitesi açısından istatistiki olarak genotipler arasında anlamlı farklılık tespit edildi (İşlam vd., 2020). Karayemişte (*Prunus laurocerasus*) yapılan başka bir çalışmada DPPH testinde antioksidan aktivitesi % 3.49 belirlenmiştir (Gürdal, 2021). Yukarıda belirtildiği gibi karayemiş ekstraktları DPPH değerleri ile ilgili yapılan bazı çalışmaların bulguları çalışmamıza benzerlik gösterirken, bazı çalışmaların bulguları ise benzerlik göstermektedir ve DPPH değerleri çalışmamızdan düşüktür.

MeONP' lerin DPPH değerlerini 43515.00- 111117.65 μ g AA/g arasında değiştiği tespit edilmiştir (şekil 75). MeONP rnekleri içinde en yüksek DPPH % inhibisyon değerleri ise 36.42-94.75 arasındadır. Çalışmada KK-AgONP'lerin DPPH % inhibisyon değerleri CuONP ve FeONP'lere göre düşük çıkmıştır. DPPH % inhibisyon değerleri KK-FeONP (94.75 $\pm$ 0.16), SK-FeONP (94.21 $\pm$ 0.81) ve YK-FeONP (94.21 $\pm$ 0.81) arasındadır.

Çalışmada KK-CuONP, YK-CuONP, SK-CuONP DPPH analiz sonuçları diğerlerine göre daha yüksek ıktı SK-FeONP'lerin DPPH içeriği AgONP ve CuONP'lere göre oldukça düşük çıkmıştır. Duncan testine göre istatistiki olarak DPPH ortalamaları arasında anlamlı farklılık vardır ($p<0.05$). Karayemiş ekstraktlarının (KK, SK, YK) DPPH kapasitelerinin MeONP'lere göre çok düşük olduğu görülmektedir (Tablo 4).

MeONP rnekleri içinde en yüksek DPPH değeri KK-CuONP (111117.65 $\pm$ 1256.47 μ g AA/g) olurken, en düşük DPPH içeriği SK-FeONP (43115.00 $\pm$ 325.00 μ g AA/g) olduğu tespit edildi. Tablo 5'de MeONP'ler ile antioksidan ve biyoaktif analiz korelasyonları sonuçları verilmiştir. DPPH analizi ile, DPPH % İnhibisyon (0.543), ABTS (0.340), FRAP (0.963) değerleri arasında pozitif yönde korelasyon bulunmaktadır (Tablo 5). Bu durumu MeONP'lere bağlanan maddeler DPPH % inhibisyon, ABTS ve FRAP analizlerinin sonuçlarını pozitif yönde etkilediği şeklinde yorumlayabilir. Literatürde karayemişten sentezlenen AgONP'lerden DPPH değerini inceleyen çalışmalara rastlanılmamış olmasına rağmen, bitki ve meyvelerden yeşil sentez yöntemiyle sentezlenen AgONP'lerden DPPH değerlerini inceleyen çalışmalarda DPPH değerleri 6.54- 20.94 mg TE/g arasında değişdiği rapor edilmiştir (Abibullayeva, 2023; Adığzel, 2023). Literatürdeki alışmaların DPPH değer (6.54 - 20.94 mg TE/g) aralığı

çalışmamızın DPPH değerlerinden oldukça düşüktür. Başka çalışmada Tarhun bazlı AgONP'lerin sentezi için DPPH testi, T-AgONP miktarını 2 kat artırmanın antioksidan kapasiteyi %37 artırdığını gösterdi (Valizadeh vd., 2023).

Gedikli vd., (2024) çalışmasında DPPH miktarını yeşil ve siyah çay örneklerinde FeONP'ler için BT FeO-NP 23214.41 ± 522.91 ve GT FeO-NP 23466.67 ± 324.70 ($\mu\text{g AAE/g}$), DPPH (% inhibisyonlarını) ise BT FeO-NP 91.31 ± 2.03 ve GT FeO-NP 92.29 ± 1.26 olarak tespit edilmiştir (Gedikli vd., 2023).

Velsankar vd., (2020) yaptıkları çalışmada *Allium sativum* L. özütleri kullanarak CuO nanopartikülleri sentezlemişlerdir. Sentezledikleri bu CuONP'lerinin antioksidan aktivitesini DPPH yöntemini kullanarak tespit etmişlerdir. Sonuçlara göre *Allium sativum* özütleri kullanılarak sentezlenen CuONP'lerinin yüksek antioksidan aktivite gösterdiğini bulmuşlardır. Buna göre sentezlenen CuONP'leri için 20, 40, 60 ve 80 $\mu\text{g/mL}$ artan konsantrasyonlarda serbest radikal süpürme aktivitesinin sonuçlarını sırasıyla %29, %48, %74 ve %96 olarak tespit etmişlerdir (Velsankar vd., 2020).

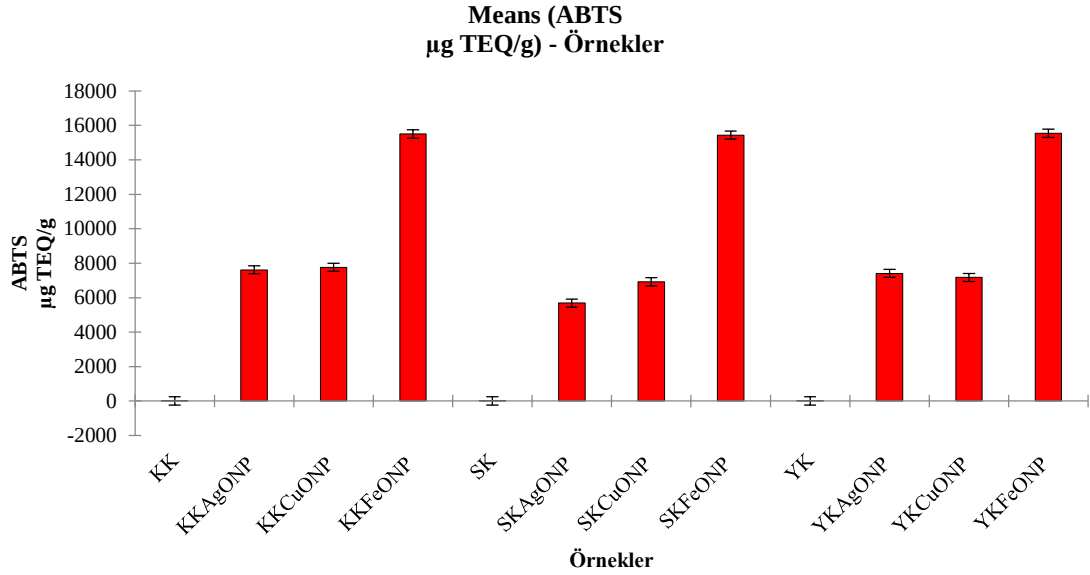
Şekil 75'de örneklerin DPPH sonuçlarına ait demsar grafiği sunuldu. Grafikte altı farklı grup görülmektedir. MeONP'lerin KK-CuONP bir grup, SK-CuONP, YK-CuONP ikinci, YK-AgONP üçüncü, SK-AgONP, KK-AgONP dördüncü, SK-FeONP, KK-FeONP, YK-FeONP beşinci ve KK, YK ve SK ekstratları altıncı grubu oluşturdu (Şekil 75).

Şekil 76'da örneklerin DPPH inhibisyon sonuçlarına ait demsar grafiği sunuldu. Grafikte sekiz farklı grup görülmektedir. MeONP'lerin SK-AgNOP, YK-AgONP, KK-AgNOP, KK-CuONP bir grup, SK-CuONP, YK-CuONP ikinci, YK-AgONP, SK-CuONP üçüncü, SK-AgONP, YK-AgONP dördüncü, KK-AgONP, SK-AgONP beşinci, KK altıncı, SK yedinci ve YK sekizinci grubu oluşturdu (Şekil 76).

3.5.5. ABTS ^{•+} Serbest Radikal Temizleme Kapasitesi

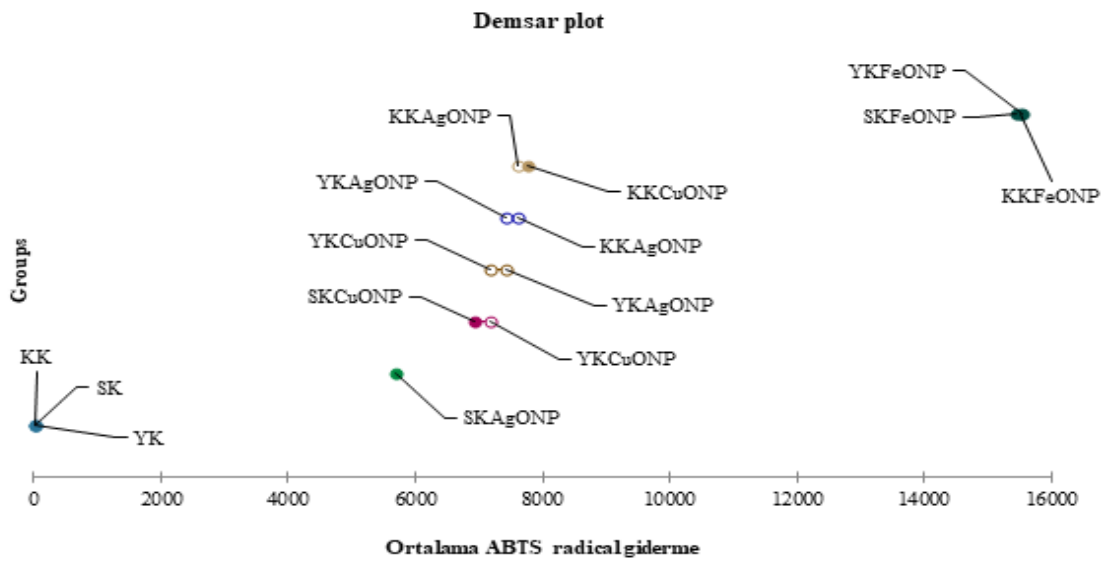
ABTS (2,2'-azinobis(3-etilbenzotiyazolin-6-sülfonik asit)) radikal temizleme aktivitesi, bileşiklerin veya maddelerin antioksidan kapasitesini ölçmek için kullanılan bir yöntemdir. Antioksidanlar, hücrelere zarar verebilecek ve çeşitli hastalıklara katkıda bulunabilen oldukça reaktif moleküller olan vücuttaki serbest radikalleri nötralize edebilen bileşiklerdir. ABTS analizi, mavi-yeşil renkli ABTS radikal katyonlarının kullanımını içerir. Antioksidanlara maruz kaldığında bu radikal katyonlar azalır ve bu da çözeltinin renginin bozulmasına neden olur. Renk bozulmasının veya rengin açılmasının derecesi, test edilen maddenin ABTS radikallerini nötralize etme yeteneğini gösterir (Okan vd., 2013).

Analiz, bir maddenin antioksidan potansiyelini yansıtacak şekilde bu ABTS radikallerini temizleme veya yok etme kapasitesini ölçer. Bir maddenin ABTS radikal temizleme aktivitesi ne kadar yüksek olursa, serbest radikalleri nötralize etme ve potansiyel olarak vücuttaki oksidatif stresi azaltma yeteneği de o kadar artar.



Şekil 77. Örneklerin ABTS ^{•+} sonuçlarına ait grafik

Bu yöntem, meyve, sebze ve şifalı bitkiler gibi gıdalarda bulunan doğal antioksidanların yanı sıra gıda katkı maddeleri veya takviyelerinde kullanılan sentetik antioksidanlar da dahil olmak üzere çeşitli bileşiklerin antioksidan özelliklerini değerlendirmek için bilimsel araştırmalarda ve gıda endüstrisinde yaygın olarak kullanılmaktadır (Ali vd., 2008).



Şekil 78. Örneklerin ABTS sonuçlarına ait demsar grafiği

Bitkiler, oksidatif strese ve çeşitli çevresel zorluklara karşı savunma mekanizmalarının bir parçası olarak ABTS radikal temizleme aktivitesi sergileyen çok çeşitli bileşikler üretir. Antioksidanlar olarak bilinen bu bileşikler, bitkilerin normal metabolizma sırasında veya UV radyasyonu, kirlilik veya patojenler gibi stres faktörlerine tepki olarak üretilen serbest radikallerin neden olduğu hasarı azaltmasına yardımcı olur. Bitkilerde bulunan ve ABTS radikal temizleme aktivitesine katkıda bulunan bazı önemli antioksidan sınıfları şunları içerir. Fenolik bileşikler, flavonoidler (örnek, kersetin, kateşinler) ve fenolik asitler (örnek, ferulik asit, kafeik asit) gibi fenolik bileşikler birçok bitkide bol miktarda bulunur. Güçlü antioksidan özelliklere sahiptirler ve hidrojen atomları veya elektronları bağışlayarak serbest radikalleri nötralize edebilirler. Vitaminler, bitkiler, antioksidan görevi gören ve ABTS radikal temizleme aktivitesine katkıda bulunan C vitamini (askorbik asit) ve E vitamini (tokoferoller ve tokotrienoller) gibi vitaminlerin doğal kaynaklarıdır. Karotenoidler, beta-karoten ve likopen gibi birçok meyve ve sebzede sarı, turuncu ve kırmızı pigmentlerden sorumlu olan karotenoidler, serbest radikalleri söndürebilen antioksidanlardır. Polifenoller, bu bileşikler bitkilerde yaygın olarak bulunur ve hepsi ABTS radikal temizleme aktivitesi sergileyen flavonoidler, fenolik asitler ve lignanlar gibi alt sınıfları içerir. Bu antioksidanlar, serbest radikalleri stabilize etmek ve nötralize etmek için elektron veya hidrojen atomu bağışlayarak çalışır ve bunların DNA, proteinler ve lipitler gibi hücrel bileşenlerde oksidatif hasara neden olmasını önler. Bitkiler bu bileşikleri sadece kendilerini korumak için değil, aynı zamanda beslenme yoluyla tüketildiğinde insan sağlığına faydalı bileşenler olarak da kullanırlar. Farklı bitki türleri ve parçaları (yapraklar, meyveler, tohumlar vb.), genel ABTS radikal süpürme aktivitesine katkıda bulunan farklı konsantrasyonlarda ve türde antioksidanlar içerir (Genç, 2019; Sánchez-Moreno, 2002).

Çalışmada karayemiş ekstraktında ve MeONP'lerin ABTS analiz sonuçları Tablo 4'de, ABTS analizlerine ait grafik Şekil 77' de ve ABTS analizlerine ait Demsar grafiği Şekil 78' de verilmiştir. Karayemiş ekstraktlarının ABTS değerleri; SK 6.91 mg TEQ/g, KK 7.62 mg TEQ/g ve YK 7.63 mg TEQ/g sonuçlar elde edilmiştir. Karayemiş ekstraktları ABTS değerleri 6.91- 7.63 mg TEQ/g arasında değiştiği tespit edilmiştir (Tablo 4). KK ve YK' lerin ABTS kapasitesi SK' e göre daha yüksek çıkmıştır ancak ortalamalar arasında istatistiksel olarak fark yoktur ($p>0.05$).

MeONP' lerin ABTS değerleri 5689.07-15542 $\mu\text{g TEQ/g}$ arasında değiştiği tespit edilmiştir (Şekil 59 ve 60). Çalışmada SK-FeONP, KK-FeONP ve YK-FeONP toplam ABTS analiz sonuçları diğerlerine göre daha yüksek çıktı. YK-FeONP' lerin ABTS

içeriği AgONP ve CuONP' lere göre oldukça düşük çıkmıştır. ABTS için kullanılan karayemiş hammaddesi ve üretilen MeONP' ler açısından karayemiş ekstraktlarının (KK, SK, YK) ABTS kapasitelerinin MeONP' lere göre çok düşük oldukları görülmektedir. MeONP örnekleri içinde en yüksek ABTS değerine sahip örnek YK-FeONP ($15542.17 \pm 146.572 \mu\text{g TEQ/g}$), en düşük ABTS içeriğine sahip örnek SK-AgONP ($5689.07 \pm 212.77 \mu\text{g TEQ/g}$) olmuştur (Tablo 4). Literatürde karayemiştan sentezlenen AgONP'lerden ABTS değerini inceleyen çalışmalara ulaşılamadı. Ancak bitki ve meyvelerden yeşil sentez yöntemiyle sentezlenen AgONP'lerden ABTS değerlerini inceleyen çalışmalara ulaşıldı ve ABTS değerleri 25.66 mg TEQ/g (Adıgüzel, 2023) ve 37.82 mg TEQ/g (Abibullayeva, 2023) tespit ettiler. Literatürde ABTS içeriği çalışmanın sonucuna göre oldukça düşüktür. Gedikli vd (2023) çalışmalarında FeONP ABTS değerleri BT FeO-NP 8037.28 ± 7.60 ve GT FeO-NP 8708.33 ± 53.18 tespit edilmiştir (Gedikli vd., 2023). Çalışmada ateş diken meyvesi (*Pyracantha coccinea* Roemer) ekstraktları kullanılarak sentezlenen demir nanopartiküllerinin ABTS değerleri, FF ekstraktı ve üretilen FeONP 'nin ABTS değerleri $7,92 \text{ mg/g}$ ve TEAC eşdeğeri $15834,57 \mu\text{g/g}$ olarak belirlendi. Demirin kapasitesinin NP'ler FF ekstraktından çok daha olduğunu tespit etmişlerdir (Karakullukçu vd., 2023).

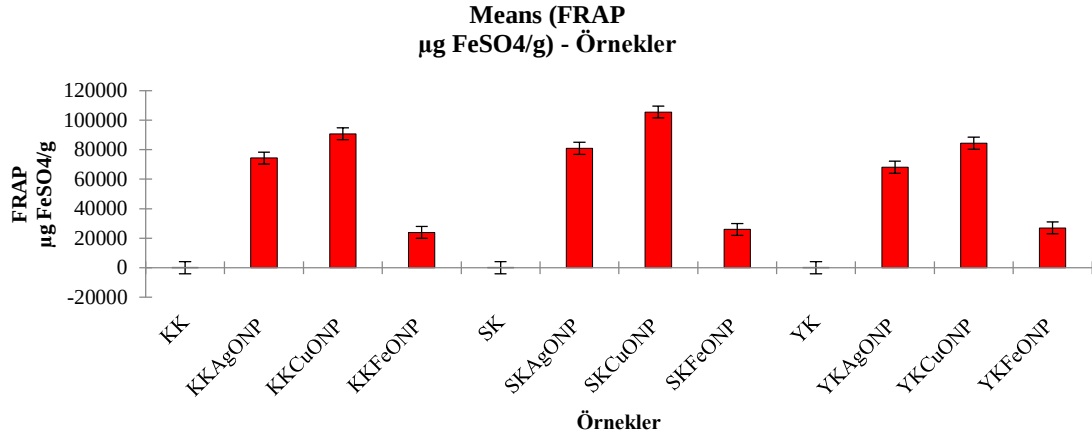
Tablo 5'de MeONP'ler ile antioksidan ve biyoaktif analiz korelasyonları sonuçları verilmiştir. ABTS analizi ile FRAP ($0.180 \mu\text{g TEQ/g}$) önemli derecede korelasyon bulunmaktadır (Tablo 5). Bu durumu MeONP'lere bağlanan maddeler ABTS, FRAP analizlerinin sonuçlarını pozitif yönde etkilemekte şeklinde yorumlayabiliriz.

Şekil 78'de örneklerin ABTS sonuçlarına ait demsar grafiği sunuldu. Grafikte yedi farklı grup görülmektedir. MeONP'lerin YK-FeONP, SK-FeONP, KK-FeONP birinci, KK-AgONP, KK-CuONP ikinci, YK-AgONP, KK-AgONP üçüncü, YK-CuONP, YK-AgONP dördüncü, SK-CuONP, YK-CuONP beşinci, SK-AgONP altıncı ve KK, YK ve SK ekstratları yedinci grubu oluşturdu (Şekil 78).

3.5.6. FRAP Demir İndirgeme Kapasite

Fe (III) azaltıcı güce dayalı antioksidan kapasite analizleri, maddelerin (gıdalar, içecekler veya biyolojik örneklerdeki bileşikler gibi) demir (Fe^{3+}) iyonlarını demir (Fe^{2+}) iyonlarına indirgeyerek antioksidan görevi görme yeteneğini ölçmek için kullanılan analiz tekniği olarak tanımlanır (Kalın, 2013). Bu analizin prensibi, antioksidanların redoks potansiyeline dayanmaktadır. Antioksidanlar, oksitlenmiş türleri azaltmak için elektron bağışlama yeteneğine sahiptir. Bu spesifik analizlerde Fe (III)'ün Fe(II)'ye indirgenmesi, analiz edilen ürünün indirgeme kapasitesinin bir göstergesi olarak

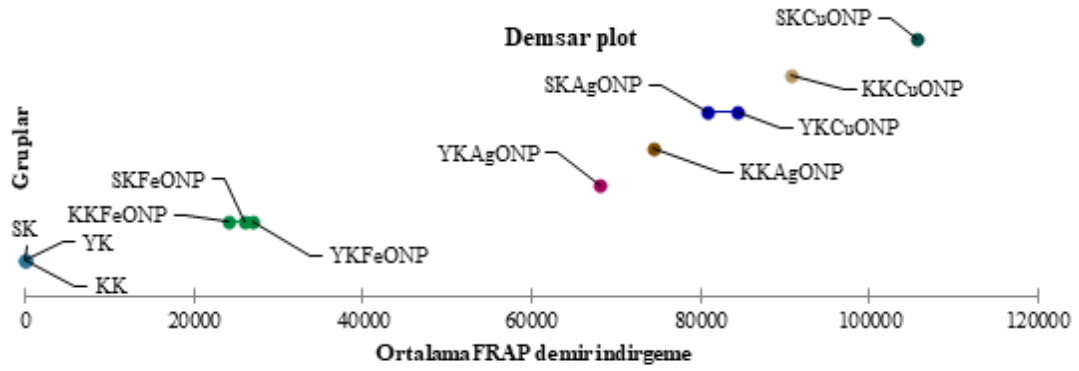
tanımlanır. FRAP testi, analizi yapılacak örnekteki indirgeyici (elektron veren) antioksidanların toplam antioksidan aktivitesini ölçmenin nispeten basit, hızlı ve ucuz bir doğrudan yöntemidir (Sağlam, 2021).



Şekil 79. Örneklerin FRAP sonuçlarına ait grafik

FRAP analizinde, antioksidanlar genellikle Fe (III)-TPTZ (2,4,6-tris (2-piridil)-s-triazin), bir demir mavi renkli kompleksi oluşturur ve Fe(III)'ü Fe(II)'ye indirgeme yeteneğini ölçer. Azalma, belirli bir dalga boyunda absorbanstaki değişimin ölçülmesiyle ölçülür. Bu analizler, bir numunenin Fe (III)'ü azaltma yeteneğini trolox veya askorbik asit gibi standart antioksidanlarla karşılaştırarak bir numunenin toplam antioksidan kapasitesinin niceliksel bir değerlendirmesini sağlar (Sağlam, 2021) .

Analizler; gıda ekstraktları, içecekler, bitki ekstraktları ve biyolojik numuneler dahil olmak üzere çeşitli maddelerin antioksidan potansiyelini değerlendirmek için değerli araçlardır. Araştırmacıların ve endüstrilerin, ürünlerin elektron bağıışı ve metal iyonlarının azaltılması yoluyla oksidatif hasara karşı koyma kapasitelerini ölçerek, ürünlerin potansiyel sağlık yararlarını veya oksidatif stabilitesini değerlendirmelerine yardımcı olurlar (Ali vd., 2008).



Şekil 80. Örneklerin FRAP sonuçlarına ait demsar grafiği

Farklı gıdalar, polifenoller, flavonoidler, vitaminler (C vitamini ve E vitamini gibi) ve antioksidan özelliklere sahip diğer biyoaktif moleküller gibi bileşiklerin varlığına bağlı olarak değişen seviyelerde antioksidan kapasite sergiler. Daha yüksek FRAP azaltma kapasitesine sahip gıdalar, daha yüksek bir antioksidan içeriğine işaret eder; bu da serbest radikalleri ve oksidatif stresi nötralize etme konusunda potansiyel olarak daha büyük bir yeteneğe işaret eder (Koca ve Karadeniz, 2005).

Yapmış olduğumuz çalışmaya ait MeONP ve bunların üretiminde kullanılan hammaddelerin FRAP analiz sonuçları Tablo 4’ de FRAP analizlerine ait grafik şekil 79’ da ve FRAP analizlerine ait demsar grafiği şekil 80’de verilmiştir. Karayemiş ekstraktlarının FRAP değerleri; SK 8.62 mg FeSO₄/g, KK 19.39 mg FeSO₄/g ve YK 18.51 mg FeSO₄/g şeklinde sonuçlar elde edilmiştir. Karayemiş ekstraktları FRAP değerleri 8.62-19.39 mg FeSO₄/g arasında değiştiği tespit edilmiştir (Tablo 4). KK ve YK’ lerin FRAP kapasitesi SK’e göre daha yüksek çıkmıştır ve FRAP kapasitesi KK’de bulunmaktadır ancak ortalamalar arasında istatistiksel olarak fark yoktur ($p>0.05$).

Karayemiş meyveleri ile yapılan daha önceki çalışmalarda 7 karayemiş genotipinde antioksidan aktivitesi açısından istatistiki olarak önemli farklılıklar bulunmuştur. FRAP sonucunda R-27, S-25, R-137 ve A-4 genotipleri daha yüksek antioksidan aktivitesine sahip olduğu tespit edilmiştir. Karayemiş genotiplerinde FRAP testine göre antioksidan aktivitesi 4.96- 25.37 mmol TE g⁻¹ tespit edilmiştir (İslam vd., 2020).

Bir karayemiş bahçesinden hasat ederek yapmış oldukları çalışmada, hasat döneminde karayemiş meyvelerinin FRAP sırasıyla, 5.07 mmol TE g⁻¹ olarak saptamıştır (Öztürk vd., 2019).

MeONP’lerin FRAP değerleri 23950.37-105545.45 µg FeSO₄/g arasında değiştiği tespit edilmiştir (Şekil 79 ve 80).Yapmış olduğumuz çalışmada SKCuONP, KKCuONP

ve YKCuONP FRAP analiz sonuçları diğerlerine göre daha yüksek çıktı (Tablo 4). SKCuONP'lerin FRAP içeriği AgONP ve FeONP'lere göre oldukça düşük çıkmıştır. FRAP için kullanılan karayemiş hammaddesi ve üretilen MeONP'ler açısından karayemiş ekstraktlarının (KK, SK, YK) FRAP kapasitelerinin MeONP'lere göre çok düşük oldukları görülmektedir.

MeONP örnekleri içinde en yüksek FRAP değeri sahip örnek SK-CuONP (105545.45 ± 4605.81) $\mu\text{g FeSO}_4/\text{g}$, en düşük FRAP içeriği sahip örnek KK-FeONP (23950.37 ± 1948.26 $\mu\text{g FeSO}_4/\text{g}$) olmuştur (Tablo 4). FRAP analizi 1 olup pozitif yönde yüksek derecede korelasyon vardır (Tablo 5). Bu durumu MeONP'lere bağlanan maddeler FRAP analizlerinin sonuçlarını pozitif yönde etkilemekte şeklinde yorumlayabiliriz. Literatürde karayemişden sentezlenen AgONP'lerden FRAP değerini inceleyen çalışmalara rastlanılmadı. Ancak bitki ve meyvelerden yeşil sentez yöntemiyle sentezlenen AgONP'lerden FRAP değerlerini inceleyen çalışmalara ulaşıldı. *Thymus sipyleus* Boiss. subsp. *rosulans* (Borbas) Jalas'dan yeşil sentez yöntemiyle sentezlenen gümüş nanopartiküllerin karakterizasyonlarının yapılması ve antioksidan aktivitelerinin araştırılması amaçlanmıştır. Bu amaç doğrultusunda yeşil sentez yöntemiyle gümüş nanopartiküllerin sentezi gerçekleştirilmiştir. Gümüş nanopartiküllerin FRAP 35.91 mg TE/g olarak belirlenmiştir (Abibullayeva, 2023). Ateş diken meyvesi (*Pyracantha coccinea*) ekstraktları kullanılarak sentezlenen demir nanopartiküllerinin FF ekstraktları ve FF-FeNP'lerin FRAP aktivite değerleri FF ekstraktları için 30.55 ± 0.62 mg FeSO_4/g ve FF-FeNP için 20368.89 ± 411.11 $\mu\text{g FeSO}_4/\text{g}$ olarak ölçüldü. Önceki yöntemlere benzer şekilde, FF-FeNP'lerin FRAP değerleri FF ekstraktlarından oldukça yüksekti (Karakullukçu vd., 2023). Avokado yaprak ekstraktı ve yaprak ekstraktından sentezlenen AgONP'lerin FRAP aktivitesi 41.99 mg TE/g olarak tespit edilmiştir (Adıgüzel, 2023). Yeşil ve siyah çay örneklerinden FeONP'lerin FRAP değerleri BT- FeONP 1148.16 ± 18.56 $\mu\text{g FeSO}_4/\text{g}$ ve GT- FeONP 1198.16 ± 27.06 $\mu\text{g FeSO}_4/\text{g}$ saptanmıştır (Gedikli vd., 2023). Başka bir çalışmada *Daphne oleoides schreber subsp. oleoides schreber*'den yeşil sentez yöntemiyle elde edilen gümüş nanopartiküllerin antioksidan aktivitesi değerlendirilmiş ve FRAP analiz sonucu 47.61 mg TE/g, özütün 148.64 mg TE/g tespit etmişlerdir (Eraslan, 2020).

Şekil 80'de örneklerin FRAP sonuçlarına ait demsar grafiği sunuldu. Grafikte yedi farklı grup görülmektedir. MeONP'lerin SK-CuONP bir grup, KK-CuONP ikinci, SK-AgONP, YK-CuONP üçüncü, KK-AgONP dördüncü, YK-AgONP beşinci, SK-FeONP, YK-FeONP, KK-FeONP altıncı ve KK, YK ve SK ekstraktları yedi grubu oluşturdu (Şekil 80).

3.6. Antimikrobiyal Analiz Bulguları

Bitkiler kendilerini patojenlerden korumak için çeşitli antimikrobiyal stratejiler geliştirmişlerdir. Bakterileri, mantarları, virüsleri ve diğer zararlı mikroorganizmaları savuşturmaya yardımcı olan çok çeşitli antimikrobiyal bileşikler üretirler. Bu antimikrobiyal bileşikler bitkinin savunma mekanizmalarında önemli bir rol oynayarak enfeksiyon ve hastalıklarla mücadele etmelerine yardımcı olur. Bitkilerde bulunan bazı yaygın bileşikler şunlardır. *Fenoller*; bu bileşikler antioksidan özelliklere sahiptir ve mikrobiyal hücre zarlarını bozarak büyümelerini engelleyebilir. *Terpenoidler*; uçucu yağlarda ve reçinelerde bulunan çeşitli bileşiklerdir. Antimikrobiyal özelliklere sahiptirler ve mikrobiyal membranları bozabilir veya enzimatik süreçlerine müdahale edebilirler. *Alkaloidler*; antimikrobiyal özelliklere sahip olan ve bazı mikroorganizmaların büyümesini engellemektedir. Bitkiler kafein, nikotin ve morfin gibi alkaloidler üretir. *Flavonoidler*; antioksidan ve anti inflamatuvar özellikleriyle bilinen ve aynı zamanda mikrobiyal enzimleri ve hücre duvarlarını bozarak antimikrobiyal aktivite gösterirler. *Saponinler*; bu bileşikler mikrobiyal hücre zarlarında kolesterol ile kompleksler oluşturarak yapılarını ve işlevlerini bozabilir. *Tanenler*; proteinlere ve diğer moleküllere bağlanarak onları çökeltir ve mikroorganizmalar tarafından kullanılamaz hale getirir (Çolak vd., 2020; Gyawali ve Ibrahim, 2014; Şengün ve Yücel, 2015).

Son yıllarda yapılan çalışmalarda MeONP'ler antimikrobiyal özelliklerinden dolayı dikkat çekmektedirler Çinko oksit (ZnOP), titanyum dioksit (TiONP), bakır oksit (CuONP) ve gümüş nanopartikülleri (AgONP) geniş bir mikroorganizma yelpazesine karşı antimikrobiyal etkiye sahiptir. Antimikrobiyal özelliklerinden dolayı MeONP'ler enfeksiyon hastalıklarında, kontaminasyonla mücadelede, tıbbi cihazların temizliğinde, tekstilde, su arıtma ve gıda gibi pek çok alanda kullanılmaktadır (Erdoğan vd., 2019; Yavuz, 2023).

Gıda mikroorganizmaları, gıdayı kirletebilen ve tüketildiğinde hastalığa neden olan bakteri, virüs, parazit ve mantar gibi patojenlerdir. Bu patojenler, gıda zehirlenmesi veya gıda kaynaklı hastalıklara yol açabilir. Bu patojenler gıdaya tedarik ve üretim zincirinin her aşamasında (üretim, işleme, taşıma, depolama veya hazırlama gibi) bulaşabilir. Örneğin; gıdanın uygun olmayan şekilde işlenmesi, yetersiz pişirme, çapraz bulaşma ve sağlıksız koşullar gıda kaynaklı patojenlerin gıdalara bulaşmasına neden olur. Patojenle bulaşmış bir gıdanın tüketilmesi insanda gıda kaynaklı hastalıklara neden olur. Gıda kaynaklı hastalıkların en önemli belirtileri bulantı, kusma, ishal ve karın ağrısı gibi gastro intestinal belirtilerdir. Özellikle çocuklarda, yaşlılarda ve bağışıklık sistemi zayıf olan

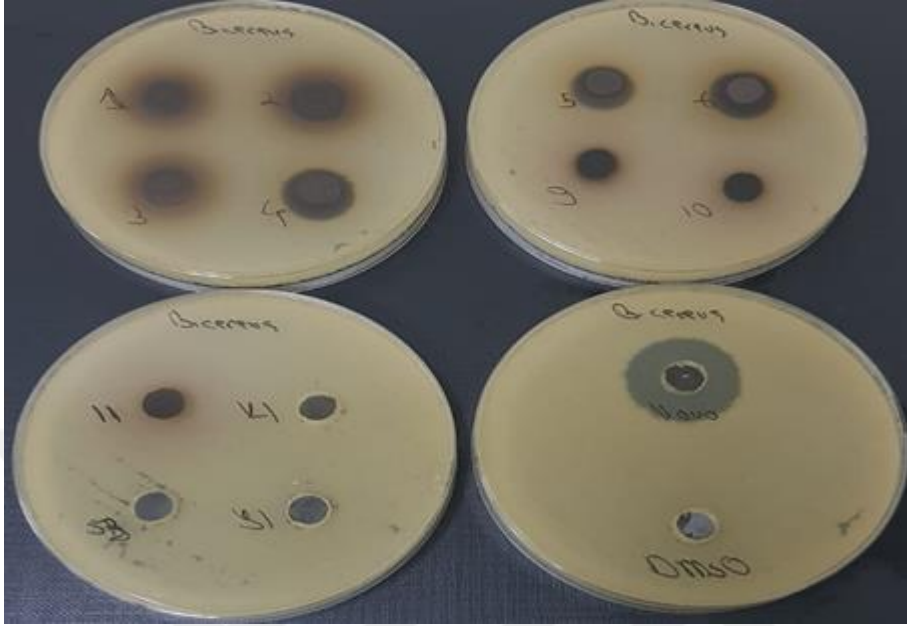
bireylerde tıbbi müdahale gerektirebilecek ciddi durumlara yol açar. Gıda kaynaklı hastalıkların önlenmesi, gıdanın uygun şekilde işlenmesi, saklanması, pişirilmesi ve hijyen uygulamalarını içerir. Gıda hazırlama alanlarının düzenli olarak temizlenmesi, sanitasyonu, gıda maddelerinin iyice pişirilmesi, çapraz kontaminasyonun önlenmesi, gıda tedarik zincirinin güvenlik ve hijyeninin sağlanması, gıda kaynaklı patojenlerin yayılmasının önlenmesi ve gıda kaynaklı hastalık riskinin azaltılması açısından çok önemlidir (Çelik, 2023; Heredia ve García, 2018; Şahin, 2006).

MeONP'ler hücresel süreçlere müdahale ederek, iyon salarak, hücre zarını bozarak, reaktif oksijen salarak, yüzeye temas ederek ve antibiyofilm aktivitesi göstererek antimikrobiyal etki göstermektedir. Aşağıda bu antibikrobiyal süreçler kısaca açıklanmıştır.

Hücresel süreçlere müdahale; MeONP, solunum ve DNA replikasyonu gibi temel hücresel süreçlere müdahale ederek mikrobiyal büyümeyi ve üremeyi engelleyebilir. *İyon salımı;* bazı MeONP, mikroorganizmalar üzerinde toksik etkileri olan Zn^{2+} , Cu^{2+} ve Ag^{+} gibi metal iyonlarını serbest bırakır. Bu iyonlar mikrobiyal metabolizmayı ve enzimatik süreçleri bozabilir. *Hücre zarlarının bozulması;* MeONP' ler bakteri, mantar ve virüslerin hücre zarlarıyla etkileşime girebilir. Membranların bütünlüğünü bozarak hücresel içeriklerin sızmasına ve sonunda hücre ölümüne yol açarlar. *Reaktif oksijen türlerinin (ROS) oluşturulması;* TiONP ve ZnONP gibi bazı MeOH, ışığa maruz kaldığında ROS (hidroksil radikalleri ve süperoksit iyonları gibi) üretebilir. Bu ROS oldukça reaktiftir ve mikrobiyal hücre bileşenlerine zarar vererek oksidatif strese ve hücre ölümüne neden olabilir (Yin vd., 2020). *Yüzey temas öldürme;* yüksek yüzey alanına sahip nanopartiküller, temas halinde mikroorganizmalarla fiziksel olarak etkileşime girebilir, membranlarını bozabilir ve yapısal hasara neden olabilir. *Antibiyofilm aktivitesi;* metal oksit nanopartikülleri, mikroorganizmalar tarafından biyofilm oluşumunun engellenmesinde umut vaat etmektedir ve bu da onların geleneksel antimikrobiyal tedavilere duyarlılıklarını arttırabilmektedir (Balakrishnan vd., 2020; Unal vd., 2022).

Bu araştırmada karayemiş meyvesinden (*Prunus laurocerasus* L.) sentezlenen CuONP, AgONP ve FeONP'lerin gıda patojenlerine karşı antibakteriyel etkisi disk difüzyon yöntemi ile analiz edildi. 1-Yaban CuONP, 2-Kiraz CuONP, 3-Selvi CuONP, 4-Selvi AgONP, 5-Yaban AgONP, 6-Kiraz AgONP, 9-kiraz FeONP, 10- Selvi FeONP ve 11-yaban FeONP numaralarıyla kodlandı. Aynı zamanda karayemiş meyvesi ekstraktları; K1-Kiraz karayemişi, Y1-Yaban karayemişi ve S3-Selvi karayemişi olarak harflendirildi. Novobiyosin antibiyotik ve DMSO'nun inhibisyon zonu çapı belirlendi. Nanoparçacık emdirilen disklerin çevresinde oluşan inhibisyon zonu çapı (mm) bazı

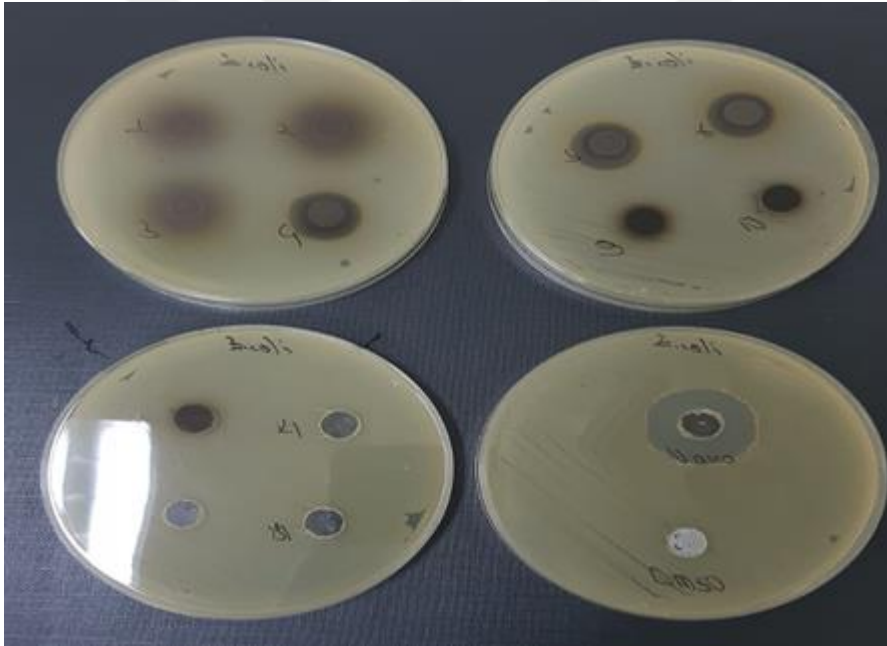
karayemiş meyvesi nanoparçacıkların etkili bir antibakteriyel aktivite gösterdiği tespit edilmiştir. Karayemiş meyvesinden elde edilen MeONP'lerin antimikrobiyal özellikleri Şekil 81, 82, 83, 84, 85, 86 ve Tablo 6'da sunuldu.



Şekil 81. Örneklerin *Bacillus cereus* antimikrobiyal analiz sonuçlarının görselleri

Şekil 81 ve Tablo 6'da karayemiş meyvesi ekstraktları ve karayemiş örneklerinden elde edilen MeONP'lerin *Bacillus cereus* bakterisine karşı antimikrobiyal analiz sonuçları yer almaktadır. Şekil 81 ve Tablo 6'da CuONP disklerin çevresinde oluşan inhibisyon zonu çapı büyükten küçüğe doğru sırasıyla; 2-Kiraz CuONP numaralı örnekte 11.6 ± 0.1 mm, 1-Yaban CuONP numaralı örnekte 10.7 ± 0.1 mm ve 3-Selvi CuONP numaralı örnekte 10.6 ± 0.1 mm tespit edilmiştir. AgONP disklerin çevresinde oluşan inhibisyon zonu çapı büyükten küçüğe doğru sırasıyla; 4-Selvi AgONP numaralı örnekte 15.5 ± 0.2 mm, 6-Kiraz AgONP numaralı örnekte 15.3 ± 0.2 mm, 5-Yaban AgONP numaralı örnekte ise 13.7 ± 0.2 mm bulundu. FeONP'ler *B. cereus* bakterisine karşı zon oluşturmadığı görüldü. Aynı zamanda kiraz, yaban ve selvi karayemiş ekstraksiyonlarında da *B. cereus* bakterisine karşı zon saptanmadı. Aynı zamanda bu çalışmada NP'lerin *B. cereus*

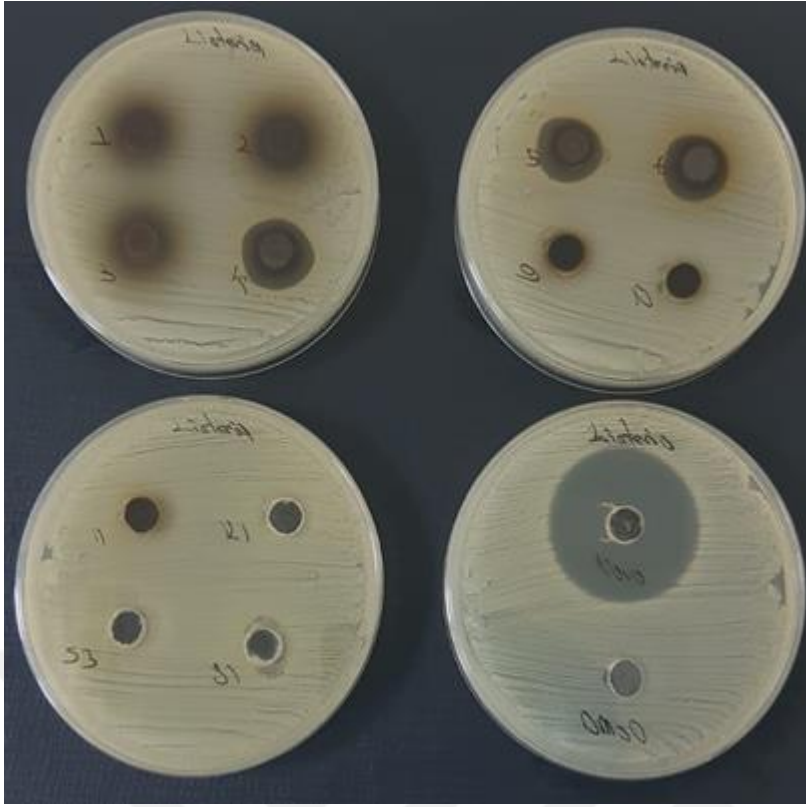
bakterisine karşı etkisini karşılaştırmak amacıyla novobiyosin antibiyotiğinin *B. cereus* bakterisine karşı inhibisyon zonu çapıda değerlendirildi ve 22.8 ± 0.2 mm olarak tespit edildi. Selvi AgONP numaralı örnekteki zon çapının (15.5 ± 0.2 mm) novobiyosin antibiyotiği için elde edilen (22.8 ± 0.2 mm) en yakın değere sahip olduğu görüldü. Gümüş nanopartiküllerin *B. cereus* bakterisine karşı inhibisyon zonu çapı yapılan çalışmalarda ise 15 ± 0.4 mm - 17 ± 0.8 mm arasında değişmektedir (Singh vd., 2015; Singh vd., 2016) ve bu çalışmada karayemişlerden elde edilen NP'lerin *B. cereus* bakterisine karşı antimikrobiyal zonu çaplarıyla uyumludur.



Şekil 82. Örneklerin *Escherichia coli* antimikrobiyal analiz sonuçlarının görselleri

Karayemiş meyvesi ekstraktları ve karayemiş örneklerinden elde edilen MeONP'lerin *Escherichia coli* bakterisine karşı antimikrobiyal analiz sonuçları Şekil 82 ve Tablo 6'da sunuldu. Disklere emdirilen CuONP'lerden sadece 2-Kiraz CuONP'de inhibisyon çapı 10.9 ± 0.1 mm olarak tespit edildi. Yaban ve selvi CuONP'lerinde inhibisyon zonu çapı (mm) oluşmadı. AgONP disklerinde oluşan inhibisyon zon çapı büyükten küçüğe doğru sırasıyla; 4-Selvi AgONP inhibisyon zonu çapı 16.6 ± 0.1 mm, 5-Yaban AgONP 15.5 ± 0.3 mm ve 6-Kiraz AgONP 14.59 ± 0.1 mm bulundu. FeONP ve

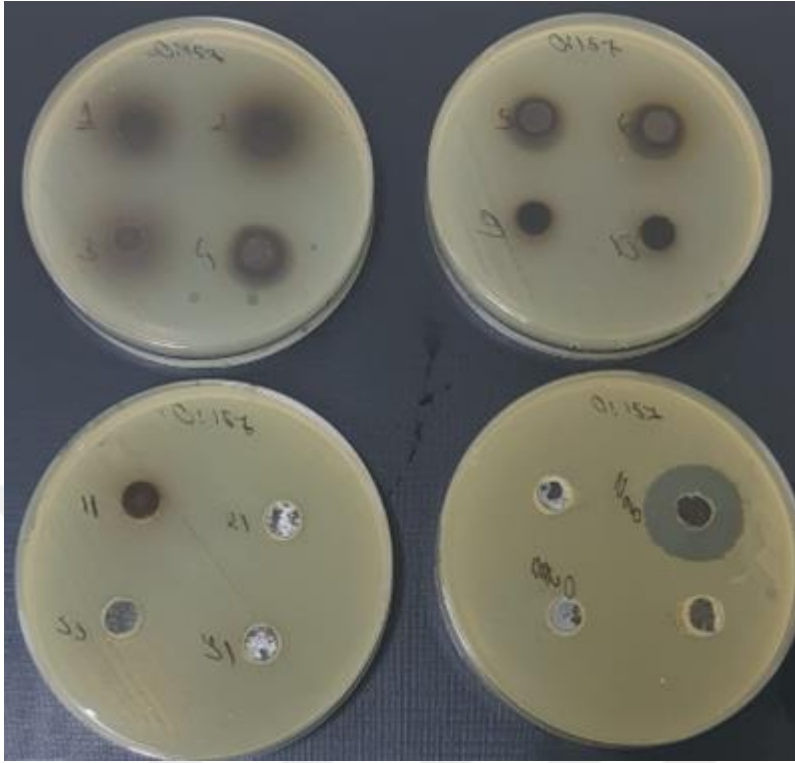
karayemiş ekstraksiyonlarında *E. coli* bakterisine karşı zon oluşturmadağı görüldü. Novobiyosin antibiyotiğinin *E. coli* bakterisine karşı inhibisyon zon çapıda değerlendirildi ve 19.2 ± 0.3 mm olarak tespit edildi. Selvi AgONP numaralı örnekteki zon çapının (16.6 ± 0.1 mm) novobiyosin antibiyotiğı için elde edilen (19.2 ± 0.3 mm) en yakın değere sahip olduğı görüldü. Bu konuda yapılan çalışmalar AgONP'lerin *E. coli* bakterisine karşı güçlü bir antibakteriyel etkiye sahip olduğunu ortaya koydu (Naaz vd., 2021; Tamilarasi ve Meena, 2020; Zangeneh, 2019; Zhaleh vd., 2019). Bir çalışmada *Moringa oleifera* Lam. serum özü kullanılarak yeşil sentez yöntemiyle elde edilen AgONP'lerin *E. coli* bakterisine karşı farklı konsantrasyonlarda (%20, %50 ve %80) farklı inhibisyon çapları (15, 22, 25 mm) tespit edildi (Ugwoke vd., 2020) ve bu çalışmada elde edilen değere (16.6 ± 0.1 mm) benzerlik göstermektedir. AgONP'lerin *E. coli* bakterisine karşı antibakteriyel etkisini değerlendiren başka bir çalışmada inhibisyon çapı 10 ± 1 mm olarak bulundu (Singh vd., 2015) ve çalışmanın bu bulgusundan ve literatürdeki benzer çalışmaların bulgularından düşük bir değer olduğu tespit edildi. *Camellia sinensis* bitkisinden yeşil sentez yöntemiyle elde edilen Gümüş nanopartiküllerin *E. coli* bakterisine karşı antibakteriyel etkisini belirlemek için yapılan bir çalışmada bakteri büyümesini %80 oranında önlediğı, bakteri sayısını azalttığı ve gram-negatif bakterilere karşı yüksek antimikrobiyal aktivite gösterdiği saptandı (Göl vd., 2020). *Euphorbia herita* L. yaprak özünden yeşil sentez yöntemiyle elde edilen, farklı konsantrasyonlarda (10, 20 ve 30 mg/mL) demir oksit nano parçacıklarının *E. coli* bakterisine karşı antibakteriyel aktivitesi değerlendirildi ve Fe_3O_4 NP'nin konsantrasyonu arttıkça *E. coli*'ye karşı antimikrobiyal etkinin arttığı (17.67 ± 0.5 , 18.00 ± 2.0 , 24.33 ± 1.5 mm) tespit edildi (Ahmad vd., 2021). Bir çalışmada *Protoparmeliopsis muralis* (Schreb.) Rabenh. liken sulu ekstraktı ile elde edilen CuONP'ler metal tuz konsantrasyonlarında (0.1, 0.01 ve 0.001 M) *E. coli* bakterisine karşı antibakteriyel aktivitesi değerlendirildi ve (14.33 ± 1.36 , 14 ± 0.89 ve 7.66 ± 1.86 mm) çapında inhibisyon bölgeleri tespit edildi (Alavi vd., 2019). *Artemisia haussknechtii* Bois. bitkisinden yeşil sentezle elde edilen CuONP'lerin *E. coli* bakterisine karşı antibakteriyel aktivitelerinin disk yayılma sonuçları 34 ± 2.64 mm değerlerinde tespit edildi (Alavi ve Karimi, 2018).



Şekil 83. Örneklerin *Listeria monocytogenes* antimikrobiyal analiz sonuçlarının görselleri

Karayemiş meyvesi ekstraktları ve karayemiş örneklerinden elde edilen MeONP'lerin *Listeria monocytogenes* bakterisine karşı antimikrobiyal analiz sonuçları Şekil 83 ve Tablo 6'da sunuldu. Şekil 83 ve Tablo 6'da CuONP disklerin çevresinde oluşan inhibisyon zonu çapı büyükten küçüğe doğru sırasıyla; 1-Yaban CuONP numaralı örnekte 10.6 ± 0.1 mm, 2-Kiraz CuONP numaralı örnekte 9.9 ± 0.1 mm ve 3-Selvi CuONP numaralı örnekte 9.6 ± 0.1 mm tespit edilmiştir. AgONP disklerin çevresinde oluşan inhibisyon zonu çapı büyükten küçüğe doğru sırasıyla; 4-Selvi AgONP numaralı örnekte 17.5 ± 0.2 mm, 6-Kiraz AgONP numaralı örnekte 16.8 ± 0.2 mm ve 5-Yaban AgONP numaralı örnekte ise 16.1 ± 0.2 mm bulundu. FeONP ve karayemiş ekstraksiyonlarında *L. monocytogenes* bakterisine karşı zon oluşturmadığı görüldü. Aynı zamanda kiraz, yaban ve selvi karayemiş ekstraksiyonlarında da *L. monocytogenes* bakterisine karşı zon saptanmadı. Novobiyosin antibiyotiğinin *L. monocytogenes* bakterisine karşı inhibisyon zonu çapı 37.4 ± 0.3 mm olarak bulundu. Bir çalışmada CuONP'ler *L. monocytogenes* bakterisine karşı antimikrobiyal etkisi çalışıldı (Cioffi vd., 2005) ve önemli antimikrobiyal etkiye sahip oldukları tespit edildi (Khezerlou vd., 2018). Bu çalışmada CuONP'lerin içinde yaban karayemişi CuONP'lerin *L. monocytogenes* bakterisine karşı antimikrobiyal etkisi yüksek olarak tespit edilmiştir. Aynı zamanda bu çalışmada

AgONP'lerin CuONP'lere göre *L. monocytogenes* bakterisine karşı antimikrobiyal etkisinin daha yüksek olduğu ve yukarıda atıfta bulunulan çalışmalar ile uyumludur.



Şekil 84. Örneklerin *Escherichia coli* O157 antimikrobiyal analiz sonuçlarının görselleri

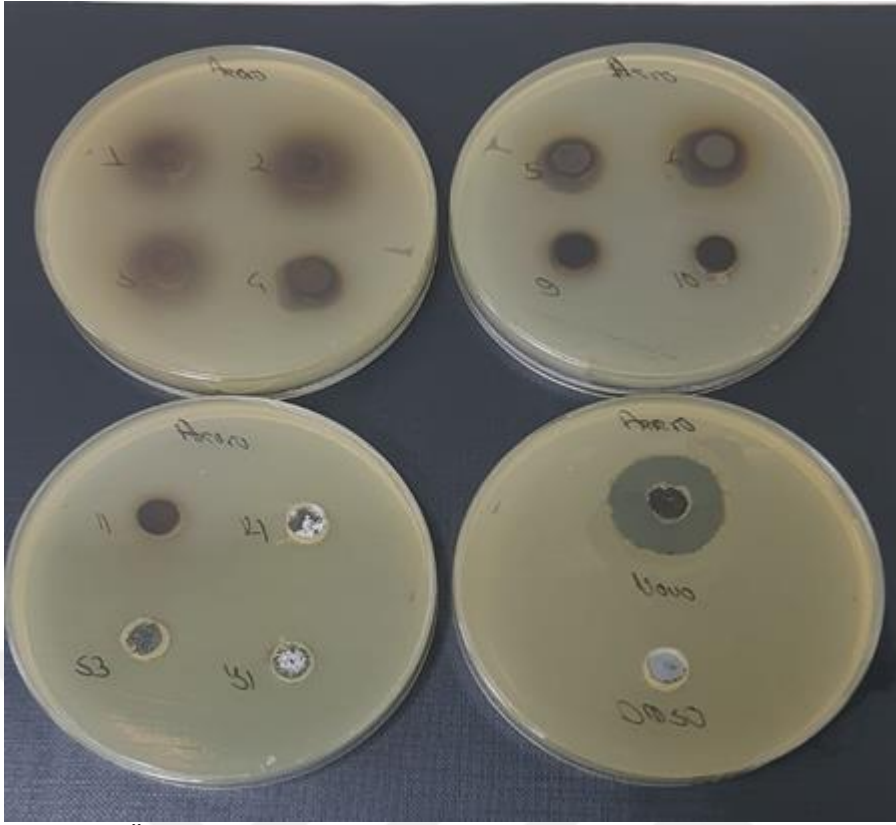
Karayemiş meyvesi ekstraktları ve karayemiş örneklerinden elde edilen MeONP'lerin *Escherichia coli* O157 bakterisine karşı antimikrobiyal analiz sonuçları Şekil 84 ve Tablo 6'da sunuldu. Şekil 84ve Tablo 6'da CuONP disklerin çevresinde oluşan inhibisyon zonu çapı büyükten küçüğe doğru sırasıyla; 2-Kiraz CuONP numaralı örnekte 12.7 ± 0.1 mm, 1-Yaban CuONP numaralı örnekte 11.1 ± 0.1 mm ve 3-Selvi CuONP numaralı örnekte 11.9 ± 0.1 mm bulundu. AgONP'lerin *E. coli* O157 bakterisine karşı disklerdeki inhibisyon zonu çapı büyükten küçüğe doğru sırasıyla; 4-Selvi AgONP numaralı örnekte 15.9 ± 0.1 mm, 5-Yaban AgONP numaralı örnekte 15.2 ± 0.1 mm ve 6-Kiraz AgONP numaralı örnekte 15.1 ± 0.3 mm bulundu. FeONP ve karayemiş ekstraksiyonlarında *E. coli* O157 bakterisi zon oluşturmamıştır. Aynı zamanda kiraz, yaban ve selvi karayemiş ekstraksiyonlarındada *E. coli* O157 bakterisine karşı zon saptanmadı. Novobiyosin antibiyotığının ekstraksiyonlarında *E. coli* O157 bakterisine karşı inhibisyon zonu çapı 21.2 ± 0.3 mm olarak bulundu. *E. coli* O157 bakterisine karşı NP'lerin antibakteriyel etkisi ile ilgili literatürde bir çalışmaya ulaşılamadı. Bu çalışmada *E. coli* O157 bakterisine karşı karayemişden elde edilen NP'lerden en yüksek

antibakteriyel etkiye AgONP'lerin sahipti ve selvi karayemişi AgONP'leri yaban ve kiraz AgONP'lerine göre biraz daha yüksek antibakteriyel etkiye sahip olduğu görüldü.



Şekil 85. Örneklerin *Salmonella* spp. antimikrobiyal analiz sonuçlarının görselleri

Karayemiş meyvesi ekstraktları ve karayemiş örneklerinden elde edilen MeONP'lerin *Salmonella* spp. bakterisine karşı antimikrobiyal analiz sonuçları Şekil 85 ve Tablo 6'da sunuldu. Disklere emdirilen CuONP'lerden sadece 2-Kiraz CuONP'de inhibisyon çapı 10.8 ± 0.1 mm olarak tespit edildi. Yaban ve selvi CuONP'lerinde inhibisyon zonu çapı (mm) oluşmadı. AgONP disklerin çevresinde oluşan inhibisyon zonu çapı büyükten küçüğe doğru sırasıyla; 5-Yaban AgONP numaralı örnekte 17.1 ± 0.3 mm, 6-Kiraz AgONP numaralı örnekte 16.8 ± 0.1 mm ve 4-Selvi AgONP numaralı örnekte 16.4 ± 0.1 mm bulundu. FeONP ve karayemiş ekstraksiyonlarındada *Salmonella* spp. bakterisine karşı zon saptanmadı. Novobiyosinin *Salmonella* spp.'ye karşı inhibisyon zonu çapı 23.1 ± 0.3 mm olarak bulundu ve bu çalışmada Yaban AgONP'lerden *Salmonella* spp.'ye karşı elde edilen zon çapı novobiyosinin *Salmonella* spp.'ye karşı zon çapı değerine yakın olduğu görüldü. Çalışmamızın bu bulgusunu benzer olarak literatürdeki çalışmalarda AgONP'ler antimikrobiyal açıdan *Salmonella* spp. bakterisine karşı antimikrobiyal etki gösterdiği bildirildi (Feng vd., 2000; Sharma vd., 2009).



Şekil 86. Örneklerin *Aeromonas hydrophila* antimikrobiyal analiz sonuçlarının görselleri

Karayemiş meyvesi ekstraktları ve karayemiş örneklerinden elde edilen MeONP'lerin *Aeromonas hydrophila* bakterisine karşı antimikrobiyal analiz sonuçları Şekil 86 ve Tablo 6'da sunuldu. Disklere emdirilen yaban, kiraz ve selvi CuONP'lerde inhibisyon zonu çapı gözlenmedi. AgONP disklerin çevresinde oluşan inhibisyon zonu çapı büyükten küçüğe doğru sırasıyla; 6-Kiraz AgONP numaralı örnekte 15.3 ± 0.2 mm, 5-Yaban AgONP numaralı örnekte 14.8 ± 0.2 mm ve 4-Selvi AgONP numaralı örnekte 11.3 ± 0.2 mm olarak tespit edildi. FeONP ve karayemiş ekstraksiyonlarında *A. hydrophila* bakterisine karşı zon saptanmadı. Şekil 81, 82, 83, 84, 85, 86 ve Tablo 6'da diğer bir ifadeyle selvi, kiraz ve yaban karayemişinden elde edilen NP'lerin 6 bakteri çeşidine karşı antibakteriyel etki en yüksek AgONP'lerinde daha sonra CuONP görüldü. Ancak FeONP'lerin 6 bakteriye karşı antibakteriyel etki göstermedi (Şekil 81-86 ve Tablo 6'da).

Tablo 6. Antimikrobiyal analiz sonuçları

N=3, sonuçlar mm cinsinden verilmiştir. (-): İnhibisyon zonu gözlenmemiştir.

3.7. LC-MS/MS Metoduyla Fenolik Analiz Sonuçları

Aromatik hidroksil çekirdeği ile aynı genel yapısına sahip olan yaklaşık 8000 fenolik bileşik doğada bulunmaktadır. Bitkilerde bulunan fenolik bileşikler, serbest radikallerin sona erdiricileridir ve öncelikli antioksidanlar olarak hareket etmektedir. Bitki polifenoller, azaltıcı ajanlar, hidrojen atomları bağışlayanlar ve singlet oksijen tarayıcıları olarak hareket ettikleri için çok fonksiyona sahiptirler. Fenolik bileşikler arasında en çok tanınanı ve en önemlisi flavonoidlerdir. Polifenol ailesinin üyeleri olan flavonoidler, bitkilerin köklerinde, çiçeklerinde ve yapraklarında bulunan 4000'den fazla türde bulunur. Kütle spektrometresi ile fenolikler ve flavonoidler tespit edilebilir (Gülçin vd., 2010). LC-MS/MS, diğer LC yöntemlerine kıyasla yüksek seçicilik ve hassasiyet sunarak kantitatif uygulamalarda yaygın olarak kullanılmaktadır (Zhang vd., 2019).

Bu çalışmada, karayemiş ekstraktlarında LC-MS/MS analizi gerçekleştirilmiş ve fenolik bileşiklerin tanımlanması sağlanmıştır. Çalışmada elde edilen yaban, selvi ve kiraz ekstraktlarında bulunan fitokimyasalları belirlemek için LC-MS/MS analizi kullanıldı. Kullanılan 56 standart fenolik bileşikler arasında LC-MS/MS tarafından 5 fitokimyasal bileşik tespit edildi ve karayemiş ekstraktlarının fenolik bileşiklerinin kantitatif bulgularının dağılımı (mg analit/g ekstrakt) tablo 7'de verildi. Ekstraktlarda belirlenen flavonoid bileşikleri ve fenolik asit türlerinin miktarları mg-analit/ g-ekstrakt

olarak ifade edildi. Karayemiş ekstraktında en bol bulunan fenolik asitler sırasıyla kinik

	<i>B. cereus</i> ATCC 9634	<i>E. coli</i> ATCC 25922	<i>E. coli</i> O157:H7 35150	<i>L. monocytogenes</i> ATCC 7644	<i>S. typhimurium</i> ATCC 23566	<i>A. hydrophila</i> ATCC 35654
SKCuONP	10.6 ±0.1	-	11.9 ±0.1	9.6 ±0.1	-	-
KKCuONP	11.6 ±0.1	10.9 ±0.1	12.7 ±0.1	9.9 ±0.1	10.8 ±0.1	-
YKCuONP	10.7 ±0.1	-	11.1 ±0.1	10.6 ±0.1	-	-
SKAgONP	15.5 ±0.2	16.6 ±0.1	15.9 ±0.1	17.5 ±0.2	16.4 ±0.1	11.3 ±0.2
KKAgONP	15.3 ±0.2	14.59 ±0.1	15.1 ±0.3	16.8 ±0.2	16.8 ±0.1	15.3 ±0.2
YKAgONP	13.7 ±0.2	15.5 ±0.3	15.2 ±0.1	16.1 ±0.2	17.1 ±0.3	14.8 ±0.2
SKFeONP	-	-	-	-	-	-
KKFeONP	-	-	-	-	-	-
YKFeONP	-	-	-	-	-	-
SK	-	-	-	-	-	-
KK	-	-	-	-	-	-
YK	-	-	-	-	-	-
Novobiyosin	22.8 ±0.2	19.2 ±0.3	21.2 ±0.3	37.4 ±0.3	23.1 ±0.3	20.6 ±0.3

asit, klorojenik asit, protokatekuik asittir. En çok bulunan flavanonlar ise; hesperidin ve naringenin olarak belirlendi. Aynı zamanda bileşiklerin konsantrasyonları belirlendi. Belirtilen ve ölçülen fenolik maddeler sırasıyla, yaban karayemişi ekstraktında kinik asit 142.75 mg/g, klorojenik asit 1.45 mg /g, protokatekuik asit 0.13 mg/ g, hesperidin 0.11 mg/ g ve naringenin 0.02 mg/ g saptandı. Kinik asit miktarı diğer fenolik maddelere göre oldukça yüksekti. Yaban karayemişi ekstratında kinik asit miktarı kiraz ve selvi karayemiş ekstraktlarına göre daha yüksek olarak tespit edilmiştir. Geliştirilen analitik

metot lineerite, gerçeklik (geri kazanım), gün içi ve gnlerarası kesinlik (tekrarlanabilirlik ve tekrar üretilbilirlik), tespit ve tayin limitleri (LOD/LOQ) ve bağıl standart belirsizlik (% 95 güven aralığında ($k=2$)) gibi parametrelerin tam validasyon çalışmaları yapıldı. Fenolik asitlerin LC-MS/MS yöntemine ait analitik yöntem doğrulama parametreleri ek 28’de verilmiştir.



Tablo 7. Karayemiş ekstraktlarının fenolik bileşiklerinin kantitatif bulgularının dağılımı (mg analit/g ekstrakt)

		Yaban Karayemiş	Kiraz Karayemiş	Selvi Karayemiş
1	Kinik asit	142.75±4.87	97.49±5.12	63.42±2.21
2	Fumarik asit	N.D.	N.D.	N.D.
3	Akonitik asit	N.D.	N.D.	N.D.
4	Gallik asit	N.D.	N.D.	N.D.
5	Epigallokateşin	N.D.	N.D.	N.D.
6	Protokatekuik asit	0.13 ±0.02	0.07 ±0.01	0.07±0.01
7	Kateşin	N.D.	N.D.	N.D.
8	Gentisik asit	N.D.	N.D.	N.D.
9	Klorojenik asit	1.45±0.07	2.73±0.08	2.38±0.09
10	Protokatekuik aldehit	0.02	0.03	0.04
11	Tanik asit	N.D.	N.D.	N.D.
12	Epigallokatekin galat	N.D.	N.D.	N.D.
13	Sinarin	N.D.	N.D.	N.D.
14	4-OH Benzoik asit	N.D.	N.D.	N.D.
15	Epikateşin	N.D.	N.D.	N.D.
16	Vanilik asit	N.D.	N.D.	N.D.
17	Kafeik asit	N.D.	N.D.	N.D.
18	Sirinik asit	N.D.	N.D.	N.D.
19	Vanilin	N.D.	N.D.	N.D.
20	Sirinik aldehit	N.D.	N.D.	N.D.
21	Daidzin	N.D.	N.D.	N.D.
22	Epikateşin galat	N.D.	N.D.	N.D.
23	Piceid	N.D.	N.D.	N.D.
24	p-Kumarik asit	N.D.	N.D.	N.D.
25	Ferulik asit-D3-ISh	N.A.	N.A.	N.A.
26	Ferulik asit	N.D.	N.D.	N.D.
27	Sinapik asit	N.D.	N.D.	N.D.
28	Kumarin	N.D.	N.D.	N.D.
29	Salisilik asit	N.D.	N.D.	N.D.
30	Cyranosid	N.D.	N.D.	N.D.
31	Miquelianin	N.D.	N.D.	N.D.
32	Rutin-D3-IS	N.A.	N.A.	N.A.
33	Rutin	N.D.	N.D.	N.D.
34	izokersitrin	N.D.	N.D.	N.D.
35	Hesperidin	0.11±0.01	0.05±0.01	0.03 ±0.01
36	o-Kumarik asit	N.D.	N.D.	N.D.
37	Genistin	N.D.	N.D.	N.D.
38	Rosmarinik asit	N.D.	N.D.	N.D.
39	Ellagik asit	N.D.	N.D.	N.D.
40	Kozmosin	N.D.	N.D.	N.D.
41	Kuersitrin	N.D.	N.D.	N.D.
42	Astragalin	N.D.	N.D.	N.D.
43	Nikotiflorin	N.D.	N.D.	N.D.

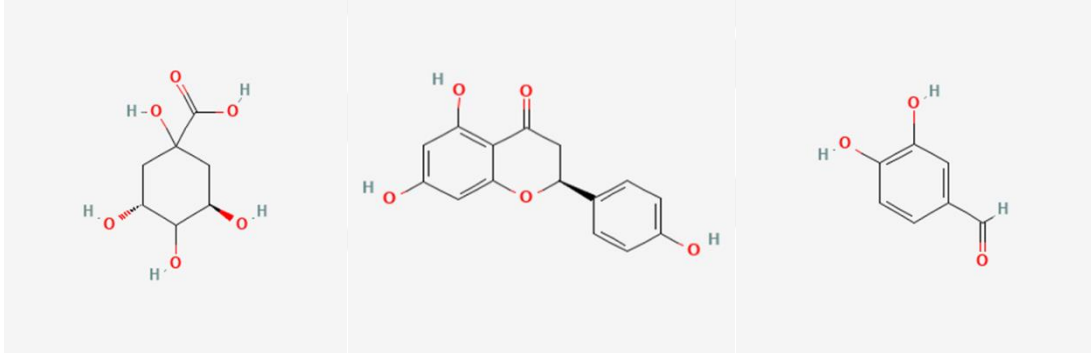
Tablo 7 devamı

44	Fisetin	N.D.	N.D.	N.D.
45	Daidzein	N.D.	N.D.	N.D.
46	Quercetin-D3-IS	N.A.	N.A.	N.A.
47	Quercetin	N.D.	N.D.	N.D.
48	Naringenin	0.02±0.01	0.02±0.01	0.02±0.01
49	Hesperetin	N.D.	N.D.	N.D.
50	Luteolin	N.D.	N.D.	N.D.
51	Genistein	N.D.	N.D.	N.D.
52	Kaempferol	N.D.	N.D.	N.D.
53	Apigenin	N.D.	N.D.	N.D.
54	Amentoflavon	N.D.	N.D.	N.D.
55	Krizin	N.D.	N.D.	N.D.
56	Akasetin	N.D.	N.D.	N.D.

N.D.: Tespit Edilmedi

IS: İç Standartlar

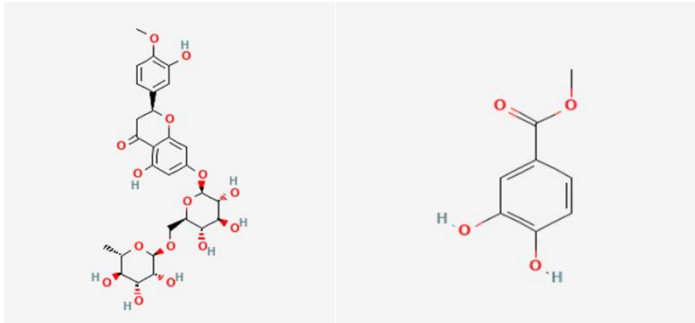
Fenolik bileşiklerin molekül şekilleri şekil 87’de verilmiştir.



Kinik asit

Naringenin

Protokatekuik aldehit

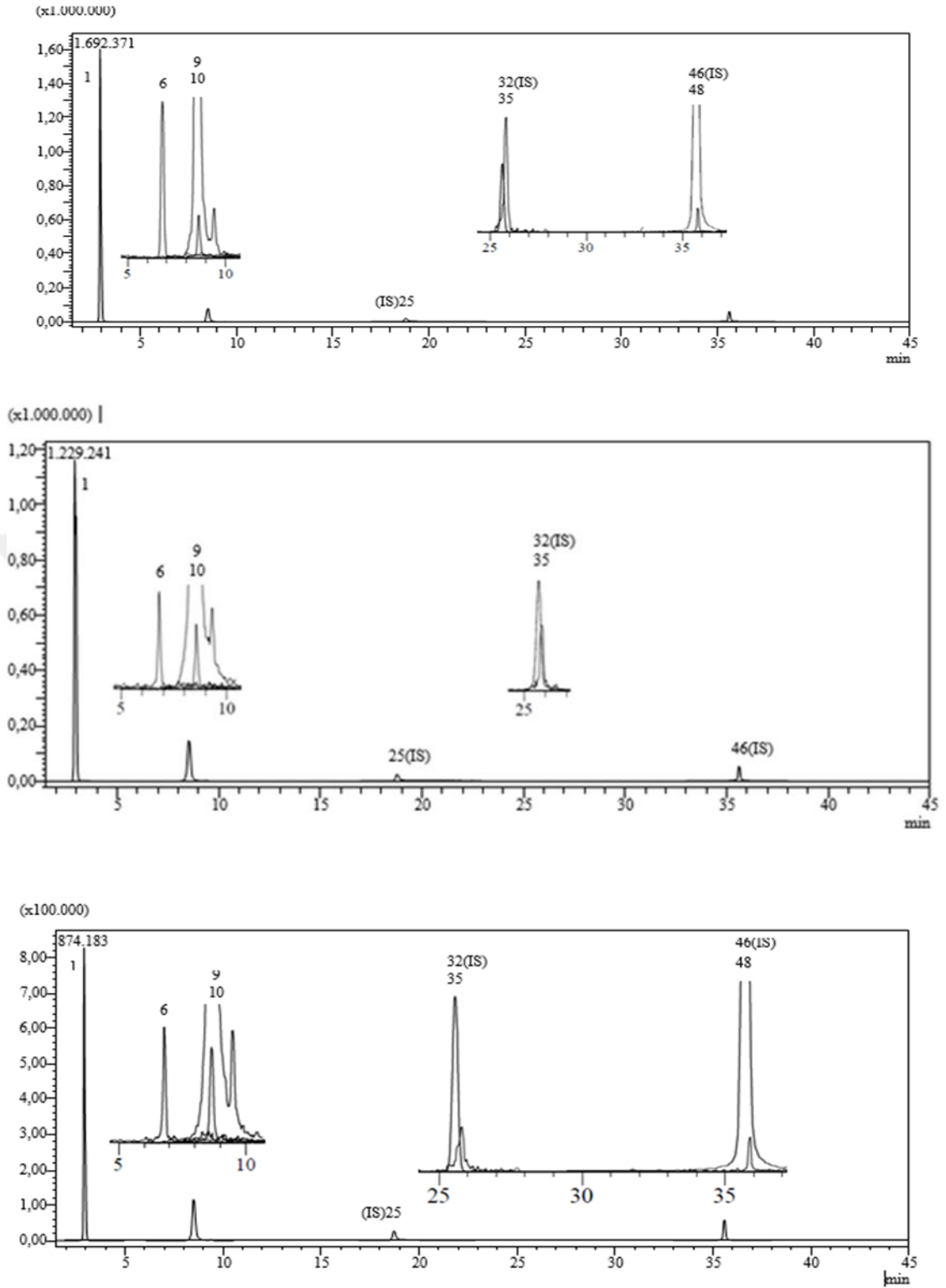


Hesperidin

Protokatekuik asit

Şekil 87. LC-MS/MS yöntemi ile tespit edilen fenolik bileşiklerin molekül şekilleri

Yaban, kiraz ve selvi ekstraktının şekil 88’de LC-MS/MS yönteminde temel pik kromatogramı gösterilmiştir.



Şekil 88. Yaban, kiraz ve selvi ekstraktının LC-MS/MS kromatogramları

Salvia tomentosa Mill. bitkisinin fitokimyasalları LC-MS/MS analiz yöntemi ile kinik asiti belirleyen bir çalışmada kinik asit değeri 37.75 mg/g saptandı ve bu çalışmanın kinik asit değerinden (142.75 mg/g) oldukça düşüktü. Naringenin 0.011 mg/g, protokatekuik aldehit 0.844 mg/g, hesperidin 0.077 mg/g ve protokatekuik asit 0.568

mg/g belirlendi (Balkır vd., 2023). *Carduus pycnocephalus* L. bitkisinin aseton ekstraktının fitokimyasalları LC-MS/MS analiz yöntemi ile naringenin değerini (5.0 mg analit/g) olarak belirlendi (Yılmaz, 2020) ve çalışmamda karayemiş ekstraktının naringenin (0.02 ± 0.01 mg analit/g) düşük değerde olduğu belirlendi.

Başka bir çalışmada yenilebilir bazı bitkilerin (Enginar, brokoli, karnabahar ve kenger) fitokimyasalları LC-MS/MS analiz yöntemi ile klorojenik asit miktarları en yüksek enginar (19.65 mg/g), sonra kengerde (6.86 mg/g) ve en düşük brokolide (0.02 mg/g) tespit edildi (Yılmaz vd., 2018). Klorojenik asit değeri bu çalışmada en yüksek kiraz karayemişi ekstraktında (2.73 ± 0.08 mg/g) sonra selvi karayemişi ekstraktında (2.38 ± 0.09 mg/g) ve en düşük yaban karayemişi ekstraktında (1.45 ± 0.07 mg/g) bulundu. Bu çalışmanın klorojenik asit değeri yukarıda belirtilen çalışmadaki enginar değerine göre çok düşük olduğu kengerdeki değere daha yakın olduğu söylenebilir.

Verbascum pinetorum (Boiss.) O. Kuntze ekstraktlarındaki LC-MS/MS analiz yöntemi ile protokatekuik asit sırasıyla (5.0, 3.3 ve 3.0 mg analit/g) ve Hesperedin 0.32 mg analit/g tespit edildi (Yılmaz, 2020). Mevcut çalışmada ise karayemiş ekstraktlarının protokatekuik asit miktarları sırasıyla (0.13 ± 0.02 , 0.07 ± 0.01 ve 0.07 ± 0.01 mg analit/g) değerlerinde daha düşük seviyelerde tespit edilmiştir.

3.8. Patulinin Adsorpsiyonunda Zaman, Metal Nanoparçacık Türleri ve Konsantrasyonun Etkisi

Mikotoksinler, çevre koşullarına bağlı olarak farklı küf türlerinden üretilen zehirli ikincil metabolitlerdir. En çok tahıllar, kurutulmuş meyveler, kuruyemiş gibi gıdalarda doğal olarak oluşabilir. Günümüzde 400 üzerinde mikotoksin türü tespit edilmiştir. Bu mikotoksin türleri içerisinde insan ve hayvan sağlığını en çok riske atanlar aflatoksinler, fumonisin, zearalenon, trikotesenler, okratoksin A ve patulinlerdir (Şener, 2018).

Mikotoksinlerin başlıca sınıfları, *Aspergillus flavus* Link ve *Aspergillus parasiticus* Speare küflerinin bir metabolitini içerir (Zain, 2011). Mikotoksin içeren gıdaların tüketilmesi sonucu insanlarda oluşan birincil mikotoksikozisdir (Kabak, 2007).

Patulin 1943 yılında ilk defa *Penicillium patulum*'dan (sinonim: *Penicillium griseofulvum* Dierckx, R.P. 1901) izole edilen ve *Penicillium*, *Aspergillus* ve *Byssoschlamys* gibi küfler tarafından üretilen bir toksin türüdür. Bazı meyvelerde kahverengi çürümenin nedeni olarak bilinen *Penicillium expansum* Link, ayrıca *Penicillium patulum*, *Aspergillus terreus* Thom. patulin oluşturur (Öksüztepe ve Erkan, 2016).

Patulin, 4-hidroksi- 4H-furo [3, 2- C] piran-2 (6H)-on olarak da bilinir. Kapalı formülü $C_7H_6O_4$, molekül ağırlığı 154.12 g/mol ve yoğunluğu 1.52 g/cm^3 'tür. Su, etil alkol, etil asetat, aseton ve kloroformda çok iyi çözündüğü bilinmektedir (Kadalk ve Nas, 2000).

Patulin elma, elma suyu ve konsantresi, elma reçeli, armut, kayısı, portakal, şeftali, domates gibi yüksek asitli meyve, sebze ve ürünlerinde görülebilir (Höhler, 1998; Öksüztepe ve Erkan, 2016). Patulin sağlık açısından toksik, mutajenik, sitotoksik ve kanserojenik etki göstermektedir (Öksüztepe ve Erkan, 2016). Günümüzde patulin, dünya çapında pek çok ülkede gıdalarda bulunma miktarı denetlenen ve aflatoksinler, okratoksin A, zearalenon, fumonisinler, trikotesenler gibi mikotoksinler grubu arasında yer alır (Puel vd., 2010). Patulinin sağlık açısından hücresel seviyede, plazma membranı bozulmasını, protein sentezinin inhibisyonunu, Na^+ ile bağlanmış amino asit transportunun inhibisyonunu, transkripsiyon ve translasyonun bozulması gibi olumsuz etkileri vardır (Moake vd., 2005). Codex Alimentarius ile Gıda ve İlaç Dairesi (FDA), yiyecek ve içecek maddelerinde bulunabilecek en yüksek patulin miktarını $50 \mu\text{g/kg}$ olarak sınırlandırmıştır (Şahin vd., 2011).

Patulin tayin yöntemleri; yüksek performanslı sıvı kromatografisi (HPLC), ince tabaka kromatografisi (TLC) ve gaz kromatografisi (GC) olarak bilinir (Li vd., 2017). Patulin tayini amacıyla kullanılan en yaygın yöntem ultraviyole (UV) ya da fotodiyotlarla (DAD) birleştirilen yüksek performanslı sıvı kromatografisi (HPLC) yöntemidir. Bu yöntem, uygulaması kolay, güvenilir, kantitatif ve ayrıca patulinin karakteristik absorpsiyon spektrumunu aracılığıyla ölçüm yaptığından dolayı tercih edilir (Moake vd., 2005).

Patuline ait en yüksek absorbands değeri 276 nm dalga boyundadır. Araştırmalara baktığımızda, 276 nm dalga boyunun patuline ait HPLC analizlerinde kullanıldığı görülür. Patulin hesaplanması için kullanılacak kalibrasyon eğrisi Şekil 45'de görülmektedir. Patulinin en yüksek verimde arındırılması amacıyla patulin miktarı, arındırmak için kullanılan manyetik küre miktarı, süre, sıcaklık ve pH gibi parametreler değiştirilerek en uygun değerlerle arındırma işlemi gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla her arındırma işleminden sonra örneklerde kalan patulin miktarının tayini HPLC ile yapılmış standart eğri kullanılarak MeONP'lerin ve karayemiş ekstratlarının % adsorpsiyon kapasitesi hesaplandı.

Bu çalışmada, üç farklı karayemiş türünden elde edilen üç farklı MeONP'lerin patulinin adsorpsiyonundaki etkinliğini incelemekte olup, zaman, MeONP türü ve

konsantrasyonun bu süreçteki etkilerini detaylandırmaktadır. İncelenen süreler 60 dakika, 120 dakika ve 240 dakika olarak belirlenmiştir.

3.8.1. Zamanın Etkisi

Zaman, MeONP'lerin patulinin adsorpsiyonundaki etkinliğini önemli ölçüde etkileyen bir faktördür. Bu çalışmada 60 dakika, 120 dakika ve 240 dakika olmak üzere üç farklı süre incelenmiştir. Her bir zaman dilimi, NP'lerin patulin ile etkileşim sürecindeki dinamikleri yansıtmaktadır. Genel olarak, tüm NP'ler için zaman arttıkça adsorbsiyon değerlerinde artış gözlemleniyor. Bu, daha uzun maruz kalmanın adsorbsiyon verimliliğini artırdığını göstermektedir.

3.8.1.1. 60 Dakika

60 dakikalık sürede, NP'lerin patulin ile etkileşimi için bir başlangıç aşaması olarak değerlendirilmektedir. Bu süre zarfında elde edilen adsorpsiyon değerleri, genel olarak düşük seviyelerde kalmaktadır. Bu durum, NP'lerin patulin molekülleri ile yeterince etkileşime geçme fırsatı bulamamasıyla açıklanabilir. Örneğin, YK-AgONP 60 dakikada %22.20 gibi bir adsorpsiyon değeri elde ederken, diğer NP'lerin % adsorbsiyon değerleri daha da düşük seviyelerde kalmaktadır. Bu aşamada, NP'lerin patulini adsorbe etme kapasitesi sınırlı görünmektedir. Patulinin çözünme ve etkileşim için daha fazla zamana ihtiyaç duyduğu anlaşılmaktadır. İlk zaman diliminde, NP'lerin yüzey alanının patulin ile etkileşimi 1 saatlik sürede gerçekleşmiştir; bu da daha düşük adsorpsiyon değerlerine yol açmaktadır. Tablo 8'de sonuçlar verilmiştir.

Tablo 8. Patulinin adsorpsiyonunda zaman, metal nanoparçacık türleri ve konsantrasyonun etkisi

Örnekler	60 dk 2.5 g/L % Ad.	120 dk 2.5 g/L % Ad.	240 dk 2.5 g/L % Ad.	60 dk 5.0 g/L % Ad.	120 dk 5.0 g/L % Ad.	240 dk 5.0 g/L % Ad.
YKCuONP	19.48 ^a ±0.24	20.63 ^{ab} ±0.94	31.64 ^f ±0.27	51.81 ^a ±0.23	55.03 ^a ±0.24	63.05 ^c ±0.43
KKCuONP	19.69 ^{ab} ±0.40	21.50 ^{bc} ±0.20	22.05 ^a ±0.37	56.92 ^{bc} ±3.63	58.07 ^b ±1.57	60.72 ^a ±0.71
SKCuONP	20.75 ^{cd} ±0.54	22.09 ^c ±0.89	23.59 ^b ±0.24	56.75 ^b ±3.78	59.02 ^{bc} ±0.07	61.08 ^a ±0.28
SKAgnONP	19.09 ^a ±0.36	21.47 ^{bc} ±0.20	24.56 ^c ±1.05	56.99 ^{bc} ±0.12	58.59 ^b ±0.14	70.96 ^{ef} ±0.13
YKAgnONP	22.20 ^f ±0.11	24.95 ^d ±0.30	27.87 ^e ±0.05	60.03 ^d ±0.10	62.63 ^e ±0.19	71.43 ^f ±0.13
KKAgONP	19.32 ^a ±0.39	20.28 ^a ±0.25	26.49 ^d ±0.06	57.41 ^c ±0.13	62.11 ^{de} ±0.13	70.42 ^e ±1.18
KKFeONP	21.43 ^{ef} ±0.30	26.58 ^e ±0.04	34.37 ^h ±0.15	58.58 ^{cd} ±1.18	62.58 ^e ±0.22	64.14 ^d ±0.18
SKFeONP	21.17 ^{de} ±0.44	19.76 ^a ±0.64	24.52 ^c ±0.46	59.37 ^{cd} ±0.60	61.13 ^d ±0.68	62.05 ^b ±0.09
YKFeONP	20.17 ^{bc} ±0.25	25.96 ^e ±0.44	32.84 ^g ±0.24	57.70 ^{cd} ±0.12	60.02 ^c ±0.09	61.05 ^a ±0.52

Tabloda bulunan aynı sütundaki farklı harfler ikili karşılaştırmada önemli istatistiksel farklılığı ifade etmektedir (p<0.05). n:3. Duncan testi uygulanmıştır.

3.8.1.2. 120 Dakika

Zamanın iki katına çıkmasıyla birlikte, adsorpsiyon değerlerinde belirgin bir artış gözlemlenmektedir. Bu durum, NP'lerin çözünme ve etkileşim potansiyelinin artmasıyla ilişkilidir. 120 dakikada, KK-FeONP %26.58 değerine ulaşarak, ilk 60 dakikaya göre anlamlı bir artış göstermektedir. YK-AgONP'de %24.95 ile benzer bir artış göstermektedir. 120 dakikalık süre, NP'lerin patulin adsorbsiyonundaki etkilerini değerlendirmek için önemli bir zaman dilimidir. Bu sürede, konsantrasyon artışı ve zaman uzadıkça adsorbsiyonun arttığı gözlemlenmiştir. Farklı NP'ler arasındaki performans farklılıkları, her birinin benzersiz özelliklerini ve etkileşim mekanizmalarını yansıtmaktadır. Bu bulgular, gelecekteki araştırmalar ve pratik uygulamalar için değerli bilgiler sunmaktadır. NP'ler, Patulin ve benzeri bileşiklerin güvenli ve etkili bir şekilde adsorbsiyonunda önemli bir rol oynayabilir.

Farklı NP'lerin 120 dakikada farklı adsorbsiyon profilleri gösterdiği gözlemleniyor. SK-CuONP gibi bazı NP'ler, 120 dakikada %22.09 ile sınırlı kalırken, diğerleri (YK-

AgONP ve KK-FeONP gibi) daha yüksek değerler sunuyor. Bu, NP'lerin fiziksel ve kimyasal özelliklerinin adsorbsiyon verimliliğini etkilediğini gösteriyor.

Genel olarak, 5.0 g/L'lık konsantrasyon kullanıldığında, 120 dakikada elde edilen sonuçlar, 2.5 g/L'e göre daha yüksektir. Örneğin, KK-CuONP 5.0 g/L ile 120 dakikada %58.07 değerine ulaşırken, 2.5 g/L ile %21.50'de kalıyor. Bu durum, konsantrasyonun adsorbsiyon üzerinde belirgin bir etki yarattığını gösteriyor.

3.8.1.3. 240 Dakika

240 dakika, birçok biyolojik ve kimyasal süreçte önemli bir zaman dilimidir. 240 dakikalık süre, NP'lerin patulin adsorbsiyonu üzerindeki etkilerini değerlendirmek için kritik bir zaman dilimidir. Zamanın ve konsantrasyonun etkisiyle birlikte, belirli NP'lerin daha iyi performans gösterdiği gözlemlenmiştir. Bu bulgular, gelecekteki araştırmalar ve uygulamalar için önemli ipuçları sunmaktadır. NP'lerin, patulin gibi zararlı bileşiklerin adsorbe edilmesinde etkin bir yöntem olarak kullanılma potansiyeli oldukça yüksektir.

YK-AgONP, 240 dakikada %71.43 ile en yüksek adsorbsiyon değerine ulaşarak, bu NP'lerin patulin ile etkileşimde en etkili olanı olduğunu gösteriyor. Bu, YK-AgONP'nin patulin'in adsorbsiyonunu artırma yeteneğinin yüksek olduğunu ortaya koyuyor. KK-FeONP, 240 dakikada %62.58, yüksek bir adsorbsiyon sağlıyor. Bu da, KK-FeONP'nin etkili bir ajan olarak kullanılabileceğini gösteriyor.

240 dakika süresince, birçok NP'lerin zamanla adsorbsiyon değerlerinde belirgin bir artış gözlemlenmiştir. Bu, süre uzadıkça patulin'in NP'lerle etkileşimlerinin daha iyi hale geldiğini ve bu süreçte daha fazla molekülün adsorbe edilebildiğini gösteriyor.

3.8.2. Konsantrasyonun Rolü

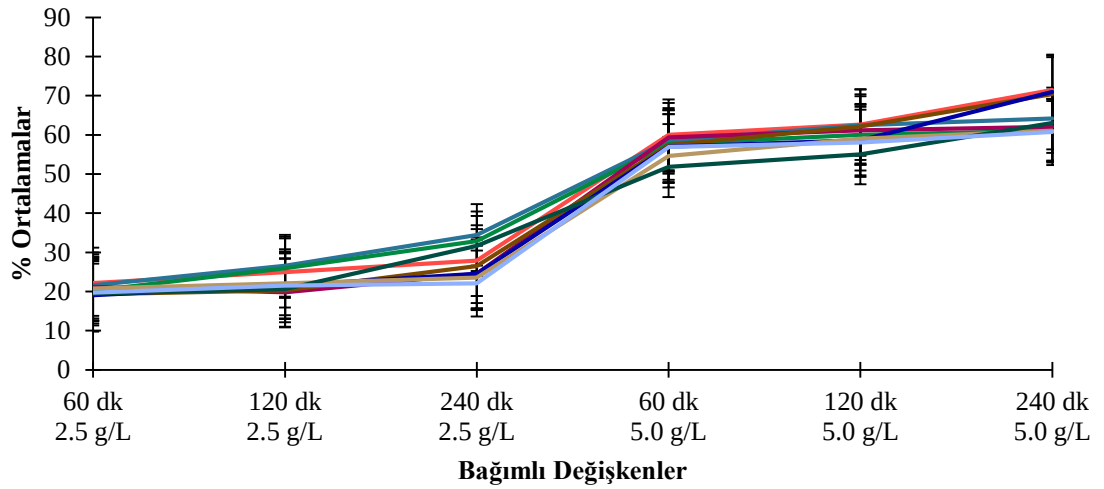
Konsantrasyon, NP'lerin Patulin adsorbsiyonundaki en kritik faktörlerden biridir. Daha yüksek konsantrasyonlar, daha fazla adsorbsiyon oranı ve etkili etkileşimler sağlar. Bu durum, hem NP seçimi hem de uygulama stratejileri açısından önem taşımaktadır. Gelecek araştırmalar, konsantrasyonun etkilerini daha iyi anlamak ve NP'lerin uygulamalarını optimize etmek için gerekli verileri sağlayacaktır.

Çalışma, 2.5 g/L ve 5.0 g/L'lık iki farklı konsantrasyonla gerçekleştirilmiştir. Genel olarak, 5.0 g/L'lık konsantrasyonun 2.5 g/L 'lık konsantrasyona göre belirgin bir üstünlüğü olduğu gözlemlenmiştir. Örneğin, YK-CuONP'lerin 5.0 g/L ile 240 dakikada ulaştığı %63.05 gibi yüksek bir değer, 2.5 g/L ile karşılaştırıldığında (60 dakikada %19.48, 240 dakikada %31.64) önemli bir artış göstermektedir. Bu durum, daha yüksek konsantrasyonun adsorbsiyon üzerinde olumlu bir etkisi olduğunu kanıtlar.

Yüksek konsantrasyon, patulin'in NP'lerle etkileşimini artırır. 5.0 g/L'lik konsantrasyon kullanıldığında, NP'lerin yüzey alanı ve etkileşim miktarı da artar. Bu, daha fazla patulin molekülünün adsorbsiyonunu sağlar. KK-AgONP' lerinin 5.0 g/L ile 240 dakikada %70.42 değerine ulaşması, bu NP'lerin yüksek konsantrasyonda etkili bir adsorbsiyon sağladığını gösteriyor. Konsantrasyonun yanı sıra, zaman faktörünün de önemli olduğu görülüyor. 5.0 g/L'lik konsantrasyon ile birlikte, zaman arttıkça (özellikle 120 ve 240 dakika) adsorbsiyon değerlerinin yükseldiği gözlemleniyor. Bu, daha uzun süreli etkileşimin daha fazla molekül adsorbsiyonu sağladığını ortaya koyuyor.

Farklı NP'ler, aynı konsantrasyon altında farklı adsorbsiyon değerleri göstermektedir. Örneğin, SK-CuONP 2.5 g/L ile 120 dakikada %22.09 gibi düşük bir değer sağlarken, YK-AgONP 5.0 g/L ile 240 dakikada %71.43'e ulaşmaktadır. Bu durum, NP'lerin kimyasal ve fiziksel özelliklerinin, konsantrasyonla birlikte etkili bir adsorbsiyon sağlamada ne kadar önemli olduğunu gösteriyor. Farklı konsantrasyon ve sürelerde patulinin % adsorbsiyon grafiği Şekil 89' da verilmiştir.

Özet (Ortalama) - Örnekler



— YKAgONP — KKFeONP — YKFeONP — SKFeONP — KKAgONP
— SKAgONP — SKCuONP — YKCuONP — KKCuONP

Şekil 89. Farklı konsantrasyon ve sürelerde Patulinin % adsorbsiyon grafiği

3.8.3. Nanoparçacık Cinsinin Rolü

NP cinsine göre değerlendirme yapmak, patulin adsorbsiyonundaki etkilerini anlamak için önemlidir. Her NP türü, fiziksel ve kimyasal özellikleri nedeniyle farklı performans sergileyebilir. Farklı NP'ler, patulin adsorbsiyonunda çeşitli performanslar sergilemektedir. YK-AgONP ve KK-AgONP gibi NP'ler, etkili bir adsorbsiyon sağlarken, diğerleri (SK-CuONP gibi) daha sınırlı kalmaktadır. Bu, NP'lerin seçiminin, uygulama hedeflerine bağlı olarak dikkatlice yapılması gerektiğini göstermektedir. Gelecek araştırmalar, bu NP'lerin etkililiğini artırmak ve uygulama alanlarını genişletmek için fırsatlar sunacaktır.

YK-CuONP (yüksek konsantrasyon) performans, 240 dakikada % 63.05 gibi yüksek bir adsorbsiyon değerine ulaşıyor. YK-CuONP, yüksek yüzey alanı ve etkileşim kapasitesi ile patulin'in etkili bir şekilde adsorbsiyonunu sağlar. 5.0 g/L konsantrasyon ile birlikte bu etkinin daha belirgin olduğu görülüyor.

KK-CuONP (orta performans) performans, 240 dakikada % 60.72 değeri ile kaydedilmiştir. KK-CuONP, genel olarak iyi bir performans gösterse de, YK-CuONP kadar yüksek değerlere ulaşmamıştır. Ancak, 5.0 g/L konsantrasyonda 240 dakikada önemli bir artış göstermiştir. Bu, konsantrasyon arttıkça adsorbsiyon kapasitesinin de arttığını gösterir.

SK-CuONP (daha düşük performans) performans, 240 dakikada % 61.08 SK-CuONP, diğer NP'lere göre daha düşük bir adsorbsiyon oranına sahiptir. 5.0 g/L ile bile 240 dakikada sınırlı bir artış göstermektedir. Bu, muhtemelen yapısal özelliklerinden kaynaklanıyor olabilir.

YK-AgONP (en yüksek performans) performans, 240 dakikada %71.43 ile en yüksek değeri sağlıyor. YK-AgONP, yüksek etkileşim kapasitesi ve stabilitesi sayesinde, patulin'in adsorbsiyonunda en etkili NP olarak öne çıkıyor. Bu NP'ler, hem 2.5 g/L hem de 5.0 g/L konsantrasyonlarında yüksek performans sergiliyor.

KK-AgONP (iyi performans) performans, 240 dakikada %70.42. KK-AgONP de yüksek bir adsorbsiyon sağlamakta. YK-AgONP ile benzer sonuçlar göstermesi, bu NP'lün etkili bir alternatif olduğunu göstermektedir.

KK-FeONP ve SK-FeONP performansı: 240 dakikada %64.14 ve % 62.05'dir. KK-FeONP, yüksek konsantrasyonlarda iyi bir adsorbsiyon değeri sağlamaktadır, ancak YK-AgONP ve KK-AgONP kadar yüksek performansa ulaşamamıştır. SK-FeONP, konsantrasyon arttıkça belirgin bir artış gösterse de, diğer NP'lerle karşılaştırıldığında daha düşük kalmıştır.

Fiziksel ve kimyasal özelliklerin rolü, her NP'nin fiziksel yapısı, yüzey alanı, yük durumu ve kimyasal etkileşim kapasitesi, adsorbsiyon üzerindeki etkinliğini belirler. Örneğin, gümüş (Ag) bazlı NP'lerin genellikle daha yüksek adsorbsiyona sahip olduğu gözlemlenmiştir. Tüm NP'lerde, zaman ve konsantrasyonun arttıkça adsorbsiyon oranlarının da arttığı gözlemlenmiştir. Ancak NP cinsine göre bu artış oranları değişiklik göstermektedir. Yüksek performans gösteren NP'ler (özellikle YK-AgONP ve KK-AgONP), patulin ve benzeri zararlı bileşiklerin kontrolü veya temizlenmesi için potansiyel olarak kullanılabilir. Bu durum, gıda güvenliği ve toksin yönetimi uygulamaları açısından önemlidir.

Tablo 8'de aynı sütunda yer alan gruplarda 60 dk, 2.5 g/L konsantrasyon değerlerine bakıldığında % adsorbsiyon YK-CuONP 19.48 ± 0.24 değeri ve YK-AgONP 22.20 ± 0.11 arasında anlamlı bir fark vardır. YK-CuONP 19.48 ± 0.24 ve KK-AgONP 19.32 ± 0.39 iki grup arasında anlamlı bir fark olmadığı görülmüştür ($p < 0.05$).

Aflatoksin B₁ (AFLB₁), bilinen en güçlü hepatokarsinogenik madde olarak bilinir. Doğal olarak oluşan aflatoksin, insanlar için kanserojenler olarak sınıflandırılmaktadır (Zain, 2011).

Yapılan bir çalışmada kullanılan fındık püresinin aflatoksin seviyeleri aflatoksin B₁ için 6.57 ± 0.06 µg/kg ve toplam aflatoksin için 13.03 ± 0.16 µg/kg iken, yer fıstığı püresinin aflatoksin seviyeleri aflatoksin B₁ için 7.79 ± 0.15 µg/kg ve toplam aflatoksin için 15.21 ± 0.12 µg/kg tespit edilmiştir (Gedikli vd., 2024). Bahsi geçen çalışmada yeşil ve siyah çaylardan elde edilen ekstraktlar ve FeONP'ler kullanılarak aflatoksin detoksifikasyonu sağlanması, hem sağlık açısından hem de ekonomik açıdan oldukça olumlu sonuçlara yol açmaktadır. Çalışmalar sonucunda aflatoksin detoksifikasyonunun yüksek olduğu görülmektedir (Gedikli vd., 2024). Siyah çay çözünür ekstresi ile muamele edilen fındık ve yer fıstığı püresi aflatoksin seviyelerinde %40-50 azalma, yeşil çay çözünür ekstresi ile muamele edilen fındık ve yer fıstığı püresi aflatoksin seviyelerinde %30-45 azalma, siyah çay FeONP'leri ile muamele edilen fındık ve yer fıstığı püresi aflatoksin seviyelerinde %33-48 azalma, yeşil çay FeONP'leri ile muamele edilen fındık ve yer fıstığı püresi aflatoksin seviyelerinde %40-50 azalma gözlemlendiği tespit edilmiştir (Gedikli vd., 2024). Başka bir çalışmada ise yeşil çay ve siyah çaydan yeşil sentez ile ürettikleri NP'lerin aflatoksin adsorpsiyon aktivitesi üzerindeki etkisini incelemişler ve çalışma sonucunda sentezlemiş oldukları NP'lerin AFLB₁'in başlangıç konsantrasyonu arttıkça kademeli olarak azaldığını gözlemişlerdir (Asghar vd., 2018). Bu çalışmalara ek olarak Asghar vd., 2020 tarafından gerçekleştirilen diğer bir çalışmada *Syzygium* kimyon yaprağı ekstresi kullanılarak demir, bakır ve gümüş NP'leri üretmişler

ve aflatoksin kontaminasyonu üretimini azaltmış ve demir NP'ler bakır ve gümüş NP'lere oranla AFLB₁ ile daha yüksek adsorpsiyon kapasitesi gösterdiği saptanmıştır (Asghar vd., 2020). Çay ekstraktının *Aspergillus flavus* tarafından aflatoksin üretimi üzerindeki inhibitör etkileri üzerine yapılan diğer bir çalışmada puer çayı, siyah çay, yasemin çayı kullanmış ve çoğu çay ekstraktlarının aflatoksin B₁ üretimini engellediği kaydedilmiştir (Mo vd., 2013).

3.9. HMF Adsorpsiyonunda Zaman, Metal Nanoparçacık Türleri ve Konsantrasyonun Etkisi

Veriler (Tablo 10), farklı MeONP'lerinin HMF için farklı adsorpsiyon verimlilikleri sergilediğini açıkça göstermektedir. Özellikle, gümüş bazlı NP'ler genellikle daha yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olup, bu etki daha yüksek MeONP konsantrasyonlarında ve daha uzun zaman dilimlerinde belirginleşmektedir. Örneğin, SK-AgONP, YK-AgONP ve KK-AgONP NP'leri, 240 dakika gibi uzun sürelerde ve 5.0 g/L HMF konsantrasyonunda yüksek adsorpsiyon değerlerine ulaşmaktadır. Diğer yandan, demir bazlı NP'ler (özellikle SK-FeONP) daha düşük adsorpsiyon değerleri gösterme eğilimindedir, özellikle 60 dakika gibi kısa sürelerde ve 2.5 g/L gibi düşük HMF konsantrasyonlarındadır. HMF adsorbsiyonu için deneysel çalışma tablo 9'da verilmiştir.

Tablo 9. HMF adsorbsiyonu için deneysel çalışma

HMF % Adsorbsiyon için deneysel çalışma			
Değişken seviyeleri			
MeONP miktarı	2.5 g/L		
MeONP miktarı	5.0 g/L		
Süre (dk.)	60.0	120.0	240.0

Bu gözlemler, zaman ve konsantrasyon gibi faktörlerin adsorpsiyon kapasitesini önemli ölçüde etkilediğini ortaya koymaktadır. Daha uzun süreler ve daha yüksek konsantrasyonlar, MeONP'lerinin adsorpsiyon kapasitesini artırmakta, daha fazla HMF molekülünün yüzeylere adsorbe olmasına yol açmaktadır. Bu bulgular, adsorpsiyon sürecinin optimizasyonu için zaman ve konsantrasyon gibi parametrelerin dikkatlice ayarlanması gerektiğini vurgulamaktadır. HMF adsorpsiyonunda zaman, metal nanoparçacık türleri ve konsantrasyonun etkisi tablo 10'da verilmiştir.

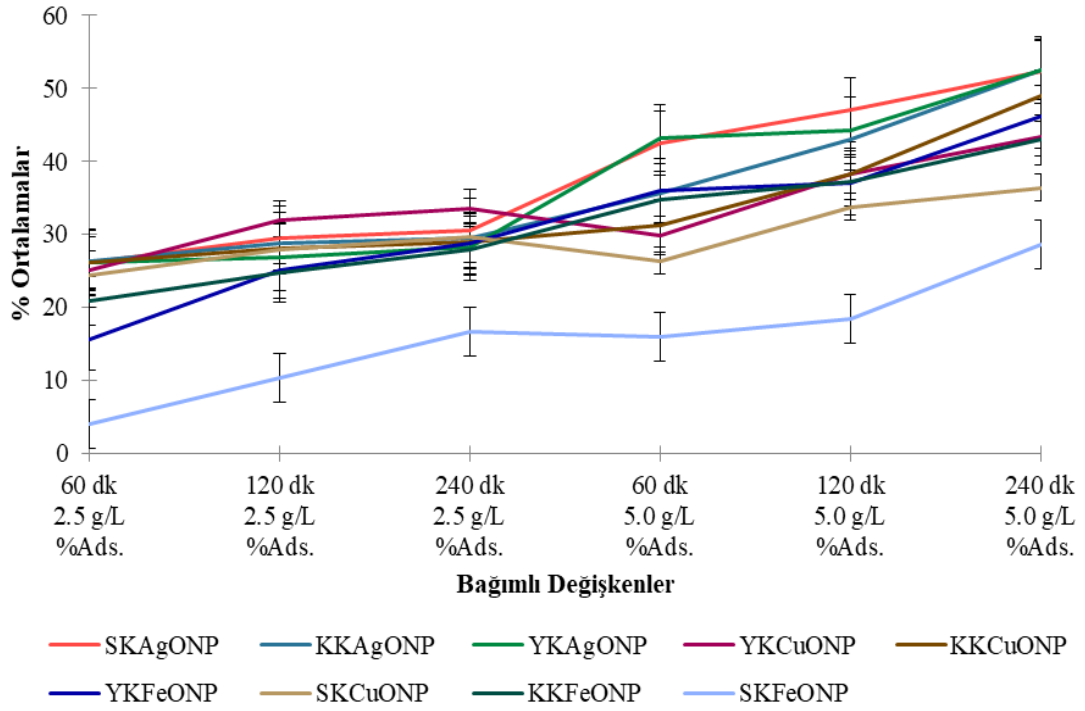
Tablo 10. HMF adsorpsiyonunda zaman, metal nanoparçacık türleri ve konsantrasyonun etkisi

Örnekler	60 dk 2.5 g/L % Ad.	120 dk 2.5 g/L % Ad.	240 dk 2.5 g/L % Ad.	60 dk 5.0 g/L % Ad.	120 dk 5.0 g/L % Ad.	240 dk 5.0 g/L % Ad.
YKCuONP	25.17 ^{de} ±1.17	31.93 ^g ±0.24	33.59 ^g ±0.29	29.82 ^c ±1.43	38.26 ^c ±1.26	43.30 ^c ±1.07
KKCuONP	26.12 ^e ±0.25	28.15 ^{de} ±0.59	28.94 ^{cd} ±0.40	31.13 ^c ±1.41	38.26 ^c ±1.26	48.97 ^d ±0.97
SKCuONP	24.47 ^d ±1.16	27.87 ^d ±0.18	29.72 ^e ±0.18	26.39 ^b ±4.07	33.76 ^b ±2.33	36.38 ^b ±3.71
SKAgONP	26.18 ^e ±0.12	29.46 ^f ±0.29	30.57 ^f ±0.11	42.52 ^e ±1.17	47.02 ^e ±1.01	52.22 ^e ±0.97
YKAgONP	26.15 ^e ±0.47	26.92 ^c ±0.23	28.30 ^{bc} ±0.24	43.19 ^e ±1.50	44.15 ^d ±1.83	52.51 ^e ±0.97
KKAgONP	26.38 ^e ±0.42	28.86 ^{ef} ±0.29	29.40 ^{de} ±0.24	35.55 ^d ±1.31	42.93 ^d ±0.97	52.51 ^e ±1.08
KKFeONP	20.87 ^c ±0.65	24.70 ^b ±0.35	27.94 ^b ±0.44	34.77 ^d ±1.33	37.21 ^c ±1.28	42.97 ^c ±1.09
SKFeONP	4.10 ^a ±1.16	10.40 ^a ±0.95	16.64 ^a ±0.12	15.99 ^a ±1.72	18.39 ^a ±1.67	28.55 ^a ±1.36
YKFeONP	15.65 ^b ±0.53	25.12 ^b ±0.36	28.72 ^{bcd} ±0.12	35.95 ^d ±1.30	37.05 ^c ±1.27	46.12 ^{cd} ±1.02

Tabloda bulunan aynı sütundaki farklı harfler ikili karşılaştırmada önemli istatistiksel farklılığı ifade etmektedir (p<0.05). n:3. Duncan testi uygulanmıştır.

3.9.1. HMF Adsorbsiyonunda Zamanın Etkisi

Zaman, MeONP'lerin HMF adsorpsiyonundaki etkinliğini önemli ölçüde etkileyen bir faktördür. Tablo 10'da zaman, MeONP'lerin (metal oksit nanoparçacıkları) HMF adsorpsiyonundaki etkinliğini önemli ölçüde etkileyen bir faktördür. Tabloyu göz önünde bulundurduğumuzda, adsorpsiyon süresi arttıkça, MeONP'lerinin HMF'yi daha fazla adsorbe ettiği görülmektedir. Özellikle 240 dakika sonunda, neredeyse tüm NP'ler, 60 dakika ve 120 dakika ile karşılaştırıldığında, daha yüksek adsorpsiyon kapasitesine ulaşmaktadır. Bu durum, adsorpsiyon süresi uzadıkça, NP'lerin yüzeylerinde daha fazla HMF molekülünün tutulduğunu ve dengesel doygunluğa doğru yaklaşıldığını göstermektedir. HMF adsorpsiyonundaki zamana, konsantrasyona bağlı değişime ait grafik Şekil 90'da verilmiştir.



Şekil 90. Farklı konsantrasyon ve sürelerde HMF' nin % adsorbsiyon grafiği

Örneğin, YK-CuONP, KK-CuONP ve SK-CuONP gibi bakır bazlı NP'ler, 240 dakika sonunda 25 g/L ve 50 g/L HMF ile önemli ölçüde daha yüksek adsorpsiyon değerleri sergilemektedir. Diğer taraftan, gümüş bazlı NP'lerde, özellikle 240 dakika sonra, adsorpsiyon kapasitesinin belirgin şekilde arttığını göstermektedir. Örneğin, SK-AgONP ve YK-AgONP NP'leri, zamanla artan adsorpsiyon değerleriyle dikkat çekmektedir.

Bununla birlikte, demir bazlı NP'ler (özellikle SK-FeONP), başlangıçta daha düşük adsorpsiyon değerleri sergilemekle birlikte, 240 dakika sonunda daha belirgin bir artış göstermektedir. Ancak, genel olarak demir bazlı NP'lerin adsorpsiyon kapasitesi, gümüş ve bakır bazlı NP'lere göre daha düşük kalmaktadır.

Bu bulgular, adsorpsiyon süresinin uzunluğu ile adsorpsiyon miktarı arasında doğrudan bir ilişki olduğunu ve zamanla NP'lerin HMF'yi daha verimli bir şekilde adsorbe ettiklerini ortaya koymaktadır.

Şahin vd., (2021), FeONP'lerin HMF ile etkileşimini incelemek amacıyla yaptığı deneylerde, HMF'nin Fe yüzeyine adsorpsiyonunun başta hızla arttığı ancak zamanla yavaşladığı belirlendi. Yılmaz vd., (2021), CuONP'lerin zamanla adsorpsiyon kapasitesinin arttığını gözlemlendi. Bu çalışmada, CuONP'lerin adsorpsiyon sürecinin dengeye ulaşmanın yaklaşık 60 dakika sürdüğü belirlendi.

3.9.2. HMF Adsorbsiyonunda Konsantrasyonun Rolü

Konsantrasyon, MeONP'lerin (metal oksit nanoparçacıkları) HMF adsorpsiyonundaki etkinliğini önemli ölçüde etkileyen bir faktördür. Tablo 10'u incelediğimizde, MeONP konsantrasyonunun artmasıyla adsorpsiyon kapasitesinin de genellikle arttığı açıkça görülmektedir.

Özellikle, 5.0 g/L MeONP konsantrasyonu ile yapılan deneylerde, 2.5 g/L MeONP konsantrasyonuna kıyasla daha yüksek adsorpsiyon değerleri gözlemlenmektedir. Bu durum, daha yüksek konsantrasyonlarda HMF'nin NP'lerle daha fazla etkileşime girerek yüzeylere adsorbe olduğunu göstermektedir. Gümüş bazlı NP'ler (örneğin SK-AgONP ve YK-AgONP) ve bakır bazlı NP'ler (örneğin KK-CuONP ve YK-CuONP) bu etkiyi belirgin bir şekilde sergilemektedir. Bu NP'ler, 5.0 g/L MeONP konsantrasyonunda çok daha yüksek adsorpsiyon kapasitesine ulaşırken, 2.5 g/L MeONP konsantrasyonunda ise daha düşük değerlere sahiptir.

Örneğin, SK-AgONP ve YK-AgONP, 5.0 g/L ile yapılan denemelerde 240 dakikada oldukça yüksek adsorpsiyon değerleri göstermektedir (yaklaşık %52.22 ve %52.51), ancak 2.5 g/L ile yapılan denemelerde bu değerler çok daha düşüktür (yaklaşık %26.19 ve %26.16). Benzer şekilde, KK-CuONP ve YK-CuONP NP'lerinde 5.0 g/L konsantrasyonunda 240 dakikada daha yüksek adsorpsiyon değerlerine ulaşmaktadır.

Demir bazlı NP'ler (örneğin KK-FeONP ve SK-FeONP) için de benzer bir etki gözlemlenmektedir; 5.0 g/L konsantrasyonunda adsorpsiyon kapasitesi belirgin şekilde artmaktadır. Ancak, genel olarak demir bazlı NP'ler, gümüş ve bakır bazlı NP'lerle karşılaştırıldığında, daha düşük adsorpsiyon değerleri sergilemektedir. Örneğin, KK-FeONP ve SK-FeONP, 5.0 g/L ile 240 dakikada sırasıyla %42.97 ve %28.55 değerlerine ulaşırken, 2.5 g/L HMF ile bu değerler çok daha düşüktür.

Bu veriler, MeONP konsantrasyonunun arttırılmasının, NP'lerin yüzeylerinde daha fazla HMF molekülünün adsorbe edilmesini sağladığını ve bu nedenle adsorpsiyon kapasitesinin arttığını göstermektedir. Yüksek konsantrasyonlar, adsorpsiyonun verimliliğini artırarak, MeONP'lerin HMF gibi molekülleri daha etkili bir şekilde tutmalarını sağlar.

Şahin vd., (2021) zamanla yapılan HPLC ölçümleri, HMF konsantrasyonunun adsorpsiyon süresiyle nasıl değiştiği çalışmasında tespit edildi.

3.9.3. HMF Adsorbsiyonunda Nanoparçacık Cinsinin Rolü

Tabloyu göz önünde bulundurarak, MeONP'lerin (metal oksit nanoparçacıkların) HMF adsorpsiyonundaki etkinliğinin, NP türüne göre önemli ölçüde değiştiğini görmek

mümkündür. Farklı metal bazlı NP'ler (bakır, gümüş, demir) farklı adsorpsiyon verimlilikleri sergileyerek, her birinin HMF'yi adsorbe etme kapasitesini etkileyen farklı özelliklere sahip olduklarını ortaya koymaktadır. Tablo 10'da, gümüş bazlı nanoparçacıklar (AgONP) en yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahipken, bakır bazlı nanoparçacıklar (CuONP) ve demir bazlı nanoparçacıklar (FeONP) daha düşük adsorpsiyon verimliliği göstermektedir. Gümüş NP'leri, özellikle yüksek konsantrasyonlar ve uzun sürelerde HMF'yi verimli bir şekilde adsorbe ederken, bakır NP'leri de iyi bir performans sergilemektedir ancak biraz daha düşük kalmaktadır. Demir bazlı NP'ler ise genellikle daha düşük adsorpsiyon kapasitesine sahip olup, özellikle 2.5 g/L MeONP ile yapılan denemelerde çok düşük adsorpsiyon değerleri göstermektedir. Bu veriler, farklı metal bazlı NP'lerin adsorpsiyon performanslarının önemli ölçüde farklılaştığını ve gümüş NP'lerinin HMF adsorpsiyonunda en etkili olanlar olduğunu ortaya koymaktadır.

3.9.3.1. HMF Adsorbsiyonunda Gümüş Bazlı Nanoparçacıklar (AgONP)

Gümüş bazlı NP'ler genellikle en yüksek adsorpsiyon verimliliğine sahip NP'ler olarak öne çıkmaktadır. Özellikle SK-AgONP, YK-AgONP ve KK-AgONP'ler, hem 2.5 g/L hem de 5.0 g/L MeONP konsantrasyonlarında yüksek adsorpsiyon değerleri göstermektedir. 240 dakika sonunda, bu NP'ler 5.0 g/L MeONP ile yapılan denemelerde sırasıyla %52.22, %52.51 ve %52.50 gibi yüksek adsorpsiyon değerlerine ulaşmaktadır. Bu, gümüş NP'lerinin HMF adsorpsiyonunda en verimli NP'ler olduğunu göstermektedir.

Kara ve Yazıcı (2023), AgONP'lerin yüksek yüzey etkileşimiyle HMF'nin adsorpsiyonunu artırdığını gözlemlediler.

3.9.3.2. HMF Adsorbsiyonunda Bakır Bazlı Nanoparçacıklar (CuONP)

Bakır bazlı NP'lerde yüksek adsorpsiyon kapasiteleri sergilemektedir, ancak gümüş NP'lerine göre biraz daha düşük performans göstermektedir. Özellikle KK-CuONP ve YK-CuONP, 240 dakika sonunda 5.0 g/L MeONP ile yapılan denemelerde sırasıyla %48.97 ve %43.30 gibi yüksek değerler elde etmektedir. 2.5 g/L MeONP ile yapılan deneylerde ise, bakır bazlı NP'lerin adsorpsiyon değerleri gümüş NP'lerine kıyasla daha düşük kalmaktadır. Örneğin, KK-CuONP 60 dakika sonunda 2.5 g/L MeONP ile %26.12 değerini elde ederken, gümüş NP'leri çok daha yüksek bir değere sahiptir.

Kara ve Yazıcı (2022), CuONP'lerin kimyasal etkileşimleriyle HMF'yi adsorplama kapasitesinin yüksek olduğunu ifade ettiler. Çalışmalarında, CuONP'lerin özellikle yüksek sıcaklıklarda HMF'yi hızla adsorpladığı görüldü.

3.9.3.3. HMF Adsorbsiyonunda Demir Bazlı Nanoparçacıklar (FeONP)

Demir bazlı NP'ler, gümüş ve bakır bazlı NP'lere kıyasla daha düşük adsorpsiyon kapasitesine sahip görünmektedir. Özellikle SK-FeONP ve KK-FeONP, 240 dakika sonunda HMF adsorpsiyonunda en düşük değerleri göstermektedir. SK-FeONP, 2.5 g/L MeONP ile sadece %10.40 gibi çok düşük bir değeri gösterirken, 5.0 g/L MeONP ile de %28.55 gibi daha düşük bir değere ulaşmaktadır. KK-FeONP ise 5.0 g/L MeONP ile 240 dakika sonunda %42.97 değerine ulaşırken, diğer NP'lere göre hâlâ daha düşük kalmaktadır. Bu, demir bazlı NP'lerin, HMF gibi organik bileşenleri adsorbe etme konusunda daha az etkili olduğunu göstermektedir.

Tablo 10'a ve Şekil 72'ye göre, zaman, MeONP cinsi ve konsantrasyon gibi faktörler, HMF adsorpsiyon kapasitesini önemli ölçüde etkileyen parametrelerdir. Zamanın etkisi göz önüne alındığında, adsorpsiyon kapasitesi, zaman arttıkça genellikle artmaktadır. Özellikle 240 dakika sonunda, her bir metal oksit nanoparçacığı (MeONP) türü, diğer zaman dilimlerine kıyasla daha yüksek adsorpsiyon değerlerine ulaşmaktadır. Bu, uzun sürelerin, NP'lerin yüzeylerinde daha fazla HMF molekülünün adsorbe olmasına olanak tanıdığını göstermektedir.

MeONP cinsi açısından bakıldığında, gümüş bazlı nanoparçacıklar (SK-AgONP, YK-AgONP, KK-AgONP) en yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olan NP'ler olarak öne çıkmaktadır. Bu NP'ler, özellikle 5.0 g/L HMF konsantrasyonunda ve 240 dakika süresince yapılan denemelerde en yüksek adsorpsiyon değerlerine ulaşmaktadır. Bakır bazlı nanoparçacıklar (SK-CuONP, YK-CuONP, KK-CuONP) ise gümüş NP'lerine kıyasla biraz daha düşük performans sergilese de, yine de yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip oldukları görülmektedir. Demir bazlı NP'ler (SK-FeONP, KK-FeONP, YK-FeONP) ise genel olarak daha düşük adsorpsiyon kapasitesine sahip olup, özellikle kısa zaman dilimlerinde ve düşük konsantrasyonlarda daha düşük verimlilik göstermektedir.

Konsantrasyon açısından ise, adsorpsiyon kapasitesinin konsantrasyonla birlikte arttığı gözlemlenmiştir. 5.0 g/L MeONP ile yapılan denemelerde, NP'ler daha fazla HMF molekülünü adsorbe ederken, 2.5 g/L MeONP ile yapılan deneylerde bu değerler daha düşük olmaktadır. Yüksek konsantrasyonlar, adsorpsiyon sürecini daha verimli hale getirirken, düşük konsantrasyonlar daha düşük verimlilikle sonuçlanmaktadır.

Sonuç olarak, zaman, MeONP cinsi ve konsantrasyon gibi faktörler, HMF adsorpsiyon kapasitesini belirleyen önemli etmenlerdir. Gümüş NP'leri, bakır NP'lerinden ve demir NP'lerinden daha verimli bir şekilde HMF adsorbe ederken, daha uzun süreler ve daha yüksek konsantrasyonlar adsorpsiyon kapasitesini artıran faktörlerdir.

Hidroksimetil furfural (HMF), maillard reaksiyonu sonunda ya da asitli ortamda heksozun parçalanması ile ortaya çıkan bir ara üründür. Genellikle bal, süt, reçel, meyve suyu ve pekmez gibi gıda ürünlerinde bulunan HMF, ürünlerin kalitesi ve raf ömrü hakkında bilgi sağlar. Kalite kriteri olarak kabul edilir. Yüksek HMF seviyeleri, özellikle gıda ürünlerinin ısıtma işlemleri sırasında kötüleştiğinin bir göstergesi olabilir ve bu durum, gıdanın tazeliği ve besin değeri açısından olumsuz sonuçlar doğurabilir. Yapılan çalışmalar sonucunda hidroksimetil furfural (HMF)'in yüksek toksik etkiye neden olduğu tespit edilmiştir (Batu vd., 2014; Severin vd., 2010).

Demir ve Tuncer (2021), CuONP'leri ile diğer metal NP'lerin HMF adsorpsiyonuna etkisini karşılaştıran çalışma yapmışlardır. Bu çalışmada, CuONP'lerin, özellikle gümüş ve titanyum dioksit nanoparçacıklarına göre HMF'yi daha yüksek hızda adsorpladığını belirtmişlerdir.

4. SONUÇ VE ÖNERİLER

Yaban, selvi ve kiraz karayemiş çeşitlerinin meyvesi ve çekirdeklerinden yeşil sentez yöntemiyle AgONP, CuONP ve FeONP'lerin elde edilmesi ve gıda güvenliğinde kullanımın belirlenmesi amacıyla gerçekleştirilen çalışmada yaban, selvi ve kiraz karayemişi ekstraktlarının kuru madde içeriği sırasıyla; % 5.64 ± 0.01 , % 5.65 ± 0.01 ve % 6.23 ± 0.01 olarak tespit edildi. Hava akımlı 60 °C' de etüv içinde kurutulan yaban, selvi ve kiraz karayemişlerdeki kuru madde miktarları sırasıyla; % 10.03 ± 0.45 , % 7.64 ± 0.01 ve % 10.05 ± 0.23 olarak bulundu. Yaban karayemişinden 16.327 g FeONP, 46.712 g AgONP ve 45.524 g CuONP elde edildi. Selvi karayemişinden 21.793 g FeONP, 32.865 g AgONP ve 32.514 g CuONP elde edildi. Kiraz karayemişinden 12.943 g FeONP, 41.549 g AgONP ve 40.512 g CuONP elde edildi. FeONP'ler en çok selvi karayemişinden (21.793 g), AgONP'ler (46.712 g) ve CuONP'lerde (45.524 g) ise en çok yaban karayemişinden elde edildi.

Karayemiş ekstraktlarında TFK değeri en çok yaban karayemişinden (6.87 ± 0.10 mg GAE/g) en az ise selvi karayemişinde (3.32 ± 0.18 mg GAE/g) saptandı. MeONP'lerde TFK değeri en çok KK-AgONP'lerde (209870.37 ± 666.87 µg GAE/g), en az ise YK-FeONP'lerde (5689.58 ± 419.65 µg GAE/g) tespit edildi. Karayemiş ekstraktlarında TAC değeri en çok yaban karayemişinden (12.94 ± 0.30 mg AA/g) en az ise selvi karayemişinden (7.91 ± 1.17 mg AA/g) elde edildi. MeONP'lerde TAC değeri en çok SK-AgONP'lerde (74506.94 ± 6942.01 µg AA/g), en az ise YK-FeONP'lerde (12152.94 ± 558.82 µg AA/g) olduğu görüldü. Karayemiş ekstraktlarında TFLK değeri en çok yaban karayemişinden (26.62 ± 2.75 mg QEE/g) en az ise selvi karayemişinden (17.58 ± 1.70 mg QEE/g) elde edildi. MeONP'lerdeki TFLK değeri en çok KK-AgONP'lerde (171333.33 ± 15502.69 µg QEE/g), en az ise YK-FeONP'lerden (17033.33 ± 305.51 µg QEE/g) tespit edildi. Karayemiş ekstraktlarında DPPH değeri en çok kiraz karayemişinden (6.89 ± 0.41 mg AA/g) en az ise selvi karayemişinden (4.21 ± 0.19 mg AA/g) elde edildi. MeONP'lerde DPPH en çok KK-CuONP'lerden (111117.65 ± 1256.47 µg AA/g) en az ise SK-FeONP'lerden (43115.00 ± 325.00 µg AA/g) saptandı. Karayemiş ekstraktlarında DPPH % inhibisyon değeri en çok kiraz karayemişinden (59.66 ± 3.57) en az ise selvi karayemişinden (36.42 ± 1.57 mg AA/g) elde edildi. MeONP'lerde DPPH % inhibisyon değeri en çok KK-FeONP'lerden (94.75 ± 0.16), en az ise KK-AgONP'lerden (70.59 ± 1.78) tespit edildi. Karayemiş ekstraktlarında en çok ABTS değeri, yaban

karayemişinden (7.63 ± 0.07 mg TEQ/g) en az ise selvi karayemişinden (6.91 ± 0.25 mg TEQ/g) elde edildi. MeONP'lerde en çok ABTS değeri, YK-FeONP'lerde (15542.17 ± 146.572 µg TEQ/g), en az ise SK-AgONP'lerde (5689.07 ± 212.77 µg TEQ/g) olduğu görüldü. Karayemiş ekstraktlarında FRAP değeri en çok kiraz karayemişinden (19.39 ± 1.00 mg FeSO₄/g) en az ise selvi karayemişinden (8.62 ± 0.81 mg FeSO₄/g) elde edildi. MeONP'lerde FRAP değeri en çok SK-CuONP'lerde (105545.45 ± 4605.81 µg FeSO₄/g), en az ise KK-FeONP'lerde (23950.37 ± 1948.26 µg FeSO₄/g) olduğu görüldü. TFK değeri ortalaması ile TAK, TFLK, DPPH ve FRAP değerleri ortalamaları arasında pozitif yönde çok iyi (sırasıyla; 0.794, 0.792, 0.894 ve 0.941) ileri düzeyde anlamlı korelasyon olduğu görüldü.

Sentezlenen FeONP, AgONP ve CuONP'ler SEM, FTIR, TEM ve UV-VIS yöntemleri kullanılarak karakterize edildi. Yaban, selvi ve kiraz karayemiş ekstresi bazlı CuONP, AgONP ve FeONP'lerinin SEM görüntüleri, yeterli sayıda kaplama ajanının olmaması sonucunda meydana gelen aglomerasyon oluşumlarını açıkça göstermektedir. Bu aglomerasyon oluşumları hidrofobik yüzeylerin oluşumuna yol açmaktadır. SEM görüntüleri, karayemiş bazlı NP'lerin büyük kümeler halinde oluşumlarını göstermekte olup, bu da hidrofobik etkileşimler nedeniyle parçacık boyutunda bir artışa yol açmaktadır.

FTIR analizi spektrumu, selvi karayemişi ekstraktında suda çözünür organik bileşiklerin iyonlara indirgenebileceğini gösterdi. Spektrumda güçlü bir pik gözlemlendi (3272.34 cm⁻¹). Bu güçlü pik, organik moleküllerde karboksilik asit ve amid bağlantı gruplarının (OH) ve N-H gerilmesinin varlığını gösterdi. Yine analizde orta düzeyde pik gözlemlendi (1638.78 cm⁻¹). Orta düzeyde pik, aromatik grupların (C-H) esnemesini işaret etmektedir. FTIR spektrumu, kiraz karayemişi ekstraktından elde edilen suda çözünür organik bileşiklerin iyonların indirgenebileceğini gösterdi. Spekturumda güçlü bir pik gözlemlendi (3271.87 cm⁻¹). Bu güçlü bir pik, organik moleküllerde karboksilik asit ve amid bağlantı gruplarının (OH) ve (N-H) gerilmesinin varlığını göstermektedir. Yine analizde orta düzeyde pik gözlemlendi (1635.02 cm⁻¹). Orta düzeyde pik, aromatik grupların (C-H) esnemesini işaret etmektedir. FTIR spektrumu, yaban karayemişi ekstraktından elde edilen suda çözünür organik bileşiklerin iyonların indirgenebileceğini gösterdi (3271.70 cm⁻¹). Bu güçlü pik, organik moleküllerde karboksilik asit ve amid bağlantı gruplarının (OH) gerilmesinin ve (N-H) gerilmesinin varlığını gösterdi. Yine analizde orta düzeyde pik gözlemlendi (1412.28 cm⁻¹). Orta düzeyde pik, aromatik grupların (C-H) esnemesini işaret etmektedir.

AgONP'ler (SK 15.5 ± 0.2 mm; KK 15.3 ± 0.2 mm, YK 13.7 ± 0.2 mm) CuONP'lere (KK 11.6 ± 0.1 mm; YK 10.7 ± 0.1 mm; SK 10.6 ± 0.1 mm) göre *B. cereus* bakterisine karşı daha güçlü bir antimikrobiyal etki gösterdi. FeONP'ler *B. cereus* bakterisine karşı bir antimikrobiyal etki tespit edilmedi. AgONP'ler (SK 16.6 ± 0.1 mm; YK 15.5 ± 0.3 mm; KK 14.59 ± 0.1 mm) CuONP'lere (KK 10.9 ± 0.1 mm) göre *E. coli* bakterisine karşı daha güçlü bir antimikrobiyal etki gösterdi. FeONP'ler *E. coli* bakterisine karşı bir antimikrobiyal etki tespit edilmedi. AgONP'ler (SK 17.5 ± 0.2 mm; KK 16.8 ± 0.2 mm YK 16.1 ± 0.2 mm) CuONP'lere (YK 10.6 ± 0.1 mm; KK 9.9 ± 0.1 mm; SK 9.6 ± 0.1 mm) göre *L. monocytogenes* bakterisine karşı daha güçlü antimikrobiyal etki gösterdiği tespit edildi. FeONP'ler *L. monocytogenes* bakterisine karşı bir antimikrobiyal etki tespit edilmedi. AgONP'ler (SK 15.9 ± 0.1 mm; YK 15.2 ± 0.1 mm; KK 15.1 ± 0.3 mm) CuONP'lere (KK 12.7 ± 0.1 mm; YK 11.1 ± 0.1 mm; SK 11.9 ± 0.1 mm) göre *E. coli* O157 bakterisine karşı daha güçlü bir antimikrobiyal etki gösterdi. FeONP'ler *E. coli* O157 bakterisine karşı bir antimikrobiyal etki tespit edilmedi. AgONP'ler (YK 17.1 ± 0.3 mm; KK 16.8 ± 0.1 mm; SK 16.4 ± 0.1 mm) CuONP'lere (KK 10.8 ± 0.1 mm) göre *Salmonella* spp. bakterisine karşı daha güçlü antimikrobiyal etkisi olduğu tespit edildi. FeONP'ler *Salmonella* spp. bakterisine karşı bir antimikrobiyal etki tespit edilmedi. AgONP'ler (KK 15.3 ± 0.2 mm; YK 14.8 ± 0.2 mm; SK 11.3 ± 0.2 mm) *A. hydrophila* bakterisine karşı antimikrobiyal etkisi olduğu görüldü. FeONP'ler ve CuONP'lerde *A. hydrophila* bakterisine karşı bir antimikrobiyal etki tespit edilmedi.

Yaban, kiraz ve selvi ekstraktlarında LC-MS/MS metoduyla 56 fenolik bileşikten 5 bileşik (kinik asit, klorojenik asit, protokatekuik asit, hesperidin, naringenin) tespit edildi. Her üç karayemiş ekstraktında en çok kinik asit (YK 142.75 mg/g; KK 97.49 ± 5.12 ; SK 63.42 ± 2.21) tespit edildi.

Farklı NP'ler, patulin adsorbsiyonunda çeşitli performanslar sergilemektedir. YK-AgONP ve KK-AgONP gibi NP'ler, etkili bir adsorbsiyon sağlarken, diğerleri (SK-CuONP gibi) daha sınırlı kalmaktadır. YK-CuONP (yüksek konsantrasyon) performans, 240 dakikada % 63.05 gibi yüksek bir adsorbsiyon değerine ulaşıyor. YK-CuONP, yüksek yüzey alanı ve etkileşim kapasitesi ile patulin'in etkili bir şekilde adsorbsiyonunu sağlar. 5.0 g/L konsantrasyon ile birlikte bu etkinin daha belirgin olduğu görülüyor. YK-AgONP (en yüksek performans) performans, 240 dakikada %71.43 ile en yüksek değeri sağlıyor. YK-AgONP, yüksek etkileşim kapasitesi ve stabilitesi sayesinde, patulin'in adsorbsiyonunda en etkili NP olarak öne çıkıyor. Bu NP'ler, hem 2.5 g/L hem de 5.0 g/L konsantrasyonlarında yüksek performans sergiliyor. KK-FeONP ve SK-FeONP performansı: 240 dakikada %64.14 ve %62.05'dir. KK-FeONP, yüksek

konsantrasyonlarda iyi bir adsorbsiyon değeri sağlamaktadır, ancak YK-AgONP ve KK-AgONP kadar yüksek performansa ulaşamamıştır. SK-FeONP, konsantrasyon arttıkça belirgin bir artış gösterse de, diğer NP'lerle karşılaştırıldığında daha düşük kalmıştır.

HMF adsorbsiyonunda gümüş bazlı NP'ler genellikle en yüksek adsorpsiyon verimliliğine sahip NP'ler olarak öne çıkmaktadır. Özellikle SK-AgONP, YK-AgONP ve KK-AgONP'ler, hem 2.5 g/L hem de 5.0 g/L MeONP konsantrasyonlarında yüksek adsorpsiyon değerleri göstermektedir. 240 dakika sonunda, bu NP'ler 5.0 g/L MeONP ile yapılan denemelerde sırasıyla %52.22, %52.51 ve %52.51 gibi yüksek adsorpsiyon değerlerine ulaşmaktadır. HMF adsorbsiyonunda bakır bazlı NP'lerde yüksek adsorpsiyon kapasiteleri sergilemektedir, ancak gümüş NP'lerine göre biraz daha düşük performans göstermektedir. Özellikle KK-CuONP ve YK-CuONP, 240 dakika sonunda 5.0 g/L MeONP ile yapılan denemelerde sırasıyla %48.97 ve %43.30 gibi yüksek değerler elde etmektedir. 2.5 g/L MeONP ile yapılan deneylerde ise, bakır bazlı NP'lerin adsorpsiyon değerleri gümüş NP'lerine kıyasla daha düşük kalmaktadır. HMF adsorbsiyonunda demir bazlı NP'ler, gümüş ve bakır bazlı NP'lere kıyasla daha düşük adsorpsiyon kapasitesine sahip görünmektedir. Özellikle SK-FeONP ve KK-FeONP, 240 dakika sonunda HMF adsorpsiyonunda en düşük değerleri göstermektedir. SK-FeONP, 2.5 g/L MeONP ile sadece %10.40 gibi çok düşük bir değeri gösterirken, 5.0 g/L MeONP ile de %28.55 gibi daha düşük bir değere ulaşmaktadır. KK-FeONP ise 5.0 g/L MeONP ile 240 dakika sonunda %42.97 değerine ulaşırken, diğer NP'lere göre hâlâ daha düşük kalmaktadır. Bu, demir bazlı NP'lerin, HMF gibi organik bileşenleri adsorbe etme konusunda daha az etkili olduğunu göstermektedir.

Gelecek araştırmalar, NP'lerin etkililiğini artırmak ve uygulama alanlarını genişletmek için fırsatlar sunacaktır. NP'ler gıdaların raf ömrünü uzatmaya ve gıda kalite kontrolünü iyileştirmeye yönelik çözümler sunabilir.

KAYNAKÇA

- Abibullayeva, A. (2023). *Thymus sipyleus* Boiss. subsp. *rosulans* (Borbas) Jalas' dan yeşil sentez yöntemiyle elde edilen gümüş nanopartiküllerin karakterizasyonu ve biyolojik aktiviteleri. Yayınlanmamış yüksek lisans tezi, Necmettin Erbakan Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.
- Adebayo-Tayo, B. vd. (2019). Green synthesis of silver nanoparticle using *Oscillatoria* sp. extract, its antibacterial, antibiofilm potential and cytotoxicity activity. *Heliyon*, 5(10).
- Adıgüzel, B. (2023). *Persea americana* Mill. yapraklarından sentezlenen gümüş ve altın nanopartiküllerin biyolojik aktivitelerinin değerlendirilmesi. Yüksek lisans tezi, Necmettin Erbakan Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.
- Agarwal, H. vd. (2017). A review on green synthesis of zinc oxide nanoparticles—An eco-friendly approach. *Resource-Efficient Technologies*, 3(4), 406-413.
- Ahmad, W. vd. (2020). Eco-benign approach to synthesize spherical iron oxide nanoparticles: A new insight in photocatalytic and biomedical applications. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, 205, 111821.
- Ahmad, W. vd. (2021). Euphorbia herita leaf extract as a reducing agent in a facile green synthesis of iron oxide nanoparticles and antimicrobial activity evaluation. *Inorganic and Nano-Metal Chemistry*, 51(9), 1147-1154.
- Ahmed, D. vd. (2015). Comparative analysis of phenolics, flavonoids, and antioxidant and antibacterial potential of methanolic, hexanic and aqueous extracts from *Adiantum caudatum* leaves. *Antioxidants*, 4(2), 394-409.
- Ahn, E.-Y. ve Park, Y. (2020). Anticancer prospects of silver nanoparticles green-synthesized by plant extracts. *Materials Science and Engineering: C*, 116, 111253.
- Akar, B. vd. (2024). Biogenic iron oxide nanoparticles based on algal biofilm formed in the wastewater treatment plant and their dye removal performance. *Journal of Anatolian Environmental and Animal Sciences*, 9(2), 174-183. <https://doi.org/10.35229/jaes.1421336>
- Al-Aoh, H. A. vd. (2020). Removal of methylene blue from synthetic wastewater by the selected metallic oxides nanoparticles adsorbent: equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. *Chemical Engineering Communications*, 207(12), 1719-1735.

- Al Qhtani, M. S. vd. (2020). Antifungal and cytotoxic activities of biosynthesized silver, zinc and gold nanoparticles by flower extract of *Rhanterium epapposum*. *Open Journal of Applied Sciences*, 10(11), 663.
- Alasalvar, C. vd. (2005). Compositional characteristics and antioxidant components of cherry laurel varieties and pekmez. *Journal of Food Science*, 70, S47-S52. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2621.2005.tb09064.x>
- Alavi, M. ve Karimi, N. (2018). Characterization, antibacterial, total antioxidant, scavenging, reducing power and ion chelating activities of green synthesized silver, copper and titanium dioxide nanoparticles using *Artemisia haussknechtii* leaf extract. *Artificial cells, nanomedicine, and biotechnology*, 46(8), 2066-2081.
- Alavi, M. vd. (2019). Antibacterial, antibiofilm, antiquorum sensing, antimotility, and antioxidant activities of green fabricated Ag, Cu, TiO₂, ZnO, and Fe₃O₄ NPs via *protoparmeliopsis muralis* lichen aqueous extract against multi-drug-resistant bacteria. *ACS Biomaterials Science & Engineering*, 5(9), 4228-4243.
- Ali, S. S. vd. (2008). Indian medicinal herbs as sources of antioxidants. *Food research international*, 41(1), 1-15.
- Allhoff, F. vd. (2009). *What is nanotechnology and why does it matter?: from science to ethics*. John Wiley & Sons, 304 pages.
- Alrobaish, W. S. vd. (2021). Food safety governance in Saudi Arabia: Challenges in control of imported food. *Journal of Food Science*, 86(1), 16-30.
- Alsammarraie, F. K. vd. (2018). Green synthesis of silver nanoparticles using turmeric extracts and investigation of their antibacterial activities. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 171, 398-405.
- Alsubki, R. vd. (2021). Green synthesis, characterization, enhanced functionality and biological evaluation of silver nanoparticles based on *Coriander sativum*. *Saudi Journal of Biological Sciences*, 28(4), 2102-2108.
- Amer, M. ve Awwad, A. (2020). Green synthesis of copper nanoparticles by Citrus limon fruits extract, characterization and antibacterial activity.
- Ansari, M. A. (2023). Nanotechnology in food and plant science: challenges and future prospects. *Plants*, 12(13), 2565.
- Arslan, Y. (2011). Development of novel analytical methods for selenium, gold, silver and indium determination using volatile compound generation, atom trapping and atomic absorption spectrometry. *Ph.D. - Doctoral Program, Middle East Technical University*.

- Asghar, M. A. vd. (2020). Facile, one-pot biosynthesis and characterization of iron, copper and silver nanoparticles using *Syzygium cumini* leaf extract: as an effective antimicrobial and aflatoxin B1 adsorption agents. *PloS one*, 15(7), e0234964. [doi: 10.1371/journal.pone.0234964](https://doi.org/10.1371/journal.pone.0234964)
- Asghar, M. A. vd. (2018). Iron, copper and silver nanoparticles: Green synthesis using green and black tea leaves extracts and evaluation of antibacterial, antifungal and aflatoxin B1 adsorption activity. *Lwt*, 90, 98-107.
- Ashour, L. H. A. (2018). *Control of gray mold disease agent Botrytis cinerea on cucumber Cucumis sativus by peppermint Mentha piperita L. essential oil mixed nanoparticles*. Yüksek lisans tezi, Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kayseri.
- Ayaz, F. vd. (1997). Sugar composition in fruits of *Laurocerasus officinalis* Roem. and its three cultivars. *Journal of Food Composition and Analysis*, 10(1), 82-86.
- Balakrishnan, S. vd. (2020). Antiquorum sensing and antibiofilm potential of biosynthesized silver nanoparticles of *Myristica fragrans* seed extract against MDR *Salmonella enterica* serovar Typhi isolates from asymptomatic typhoid carriers and typhoid patients. *Environmental Science and Pollution Research*, 27, 2844-2856.
- Balkır, Ş. vd. (2023). Phytochemical Profile, Antioxidant and Antimicrobial Potency of Aerial Parts of *Salvia tomentosa* Miller. *Acta Chimica Slovenica*, 70(2).
- Bar, H. vd. (2009). Green synthesis of silver nanoparticles using latex of *Jatropha curcas*. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 339(1), 134-139. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2009.02.008](https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2009.02.008)
- Başer, K. H. C. (1992). *Bitkisel ilaç hammaddeleri toplantısı, 16-19 Mayıs 1991*, Anadolu Üniversitesi, Tıbbi Bitkiler Araştırma Merkezi, Eskişehir. <https://books.google.com.tr/books?id=4sIVngEACAAJ>
- Batu, A. vd. (2014). Gıdalarda hidroksimetilfurfural (HMF) oluşumu ve insan sağlığı üzerine etkisi. *Electronic Journal of Food Technologies*, 9(1), 40-55.
- Bayğu, G. (2020). *Cimin üzümü yaprağı kullanılarak yeşil sentez yöntemiyle elde edilen gümüş nanopartikülünün genotoksik etkisinin kanat benek testi ile belirlenmesi*. Yüksek lisans tezi, Erzincan Binali Yıldırım Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzincan.
- Berthomieu, C. ve Hienerwadel, R. (2009). Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy. *Photosynthesis research*, 101, 157-170.

- Beykaya, M. ve Çağlar, A. (2016). Bitkisel özütler kullanılarak gümüş-nanopartikül (AgNP) sentezlenmesi ve antimikrobiyal etkinlikleri üzerine bir araştırma. *Afyon Kocatepe Üniversitesi, Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 16(3), 631-641.
- Bishnoi, S. vd. (2018). Facile synthesis of magnetic iron oxide nanoparticles using inedible *Cynometra ramiflora* fruit extract waste and their photocatalytic degradation of methylene blue dye. *Materials Research Bulletin*, 97, 121-127.
- Bouafia, A. vd. (2022). Green biosynthesis and physicochemical characterization of Fe₃O₄ nanoparticles using *Punica granatum* L. fruit peel extract for optoelectronic applications. *Textile Research Journal*, 92(15-16), 2685-2696.
- Capanoglu, E. vd. (2011). Procyanidins in fruit from Sour cherry (*Prunus cerasus*) differ strongly in chainlength from those in Laurel cherry (*Prunus lauracerasus*) and Cornelian cherry (*Cornus mas*). *Journal of Berry Research*, 1(3), 137-146.
- Carballo, T. vd. (2008). Characterization of different compost extracts using Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR) and thermal analysis. *Biodegradation*, 19, 815-830.
- Chakravarty, A. vd. (2022). Green synthesis of silver nanoparticles using fruits extracts of *Syzygium cumini* and their bioactivity. *Chemical Physics Letters*, 795, 139493.
- Chandran, S. P. vd. (2006). Synthesis of gold nanotriangles and silver nanoparticles using Aloe vera plant extract. *Biotechnology progress*, 22(2), 577-583.
- Chang, C. C. vd. (2024). Subnanometer-sized CuO_x clusters on TiO₂ as active photocatalysts for ammonia production from photocatalytic nitration reduction reaction. *ChemCatChem*, 16(17), e202400596.
- Cioffi, N. vd. (2005). Copper nanoparticle/polymer composites with antifungal and bacteriostatic properties. *Chemistry of Materials*, 17(21), 5255-5262.
- Colak, A. vd. (2005). Diphenolases from two cultivars of cherry laurel (*Laurocerasus officinalis* Roem.) fruits at an early stage of maturation. *Food Chemistry*, 90(4), 801-807.
- Crisan, M. C. vd. (2021). Copper nanoparticles: Synthesis and characterization, physiology, toxicity and antimicrobial applications. *Applied Sciences*, 12(1), 141.
- Çelik, İ. (2023). *Türkiye'de yetiştirilen pitahaya'nın biyoteknolojik yöntemler kullanılarak çeşitli endüstrilerde kullanım olanaklarının araştırılması*. Yüksek lisans tezi, Aksaray Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Aksaray.
- Çolak, S. vd. (2020). *Urtica dioica* bitki özütlerinin antioksidan ve antimikrobiyal aktivitelerinin incelenmesi. *Eurasian Journal of Biological and Chemical Sciences*, 3(Suppl 1)), 206-212.

- Demir, F., & Tuncer, T. (2021). Comparative study of copper and other metal nanoparticles for the removal of 5-hydroxymethylfurfural (HMF) from aqueous solutions. *Desalination and Water Treatment*, 227, 30-40.
- de Oliveira, P. F. vd. (2020). Challenges and opportunities in the bottom-up mechanochemical synthesis of noble metal nanoparticles. *Journal of Materials Chemistry A*, 8(32), 16114-16141.
- Demirezen, D. A. vd. (2019). Green synthesis and characterization of iron oxide nanoparticles using Ficus carica (common fig) dried fruit extract. *Journal of bioscience and bioengineering*, 127(2), 241-245.
- Dey, T. B. vd. (2016). Antioxidant phenolics and their microbial production by submerged and solid state fermentation process: A review. *Trends in Food Science & Technology*, 53, 60-74.
- Dutta, A. (2017). Chapter 4 - Fourier Transform Infrared Spectroscopy. In S. Thomas vd. (Eds.), *Spectroscopic Methods for Nanomaterials Characterization* (pp. 73-93). Elsevier. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/B978-0-323-46140-5.00004-2>
- Echiegu, E. A. (2017). Nanotechnology applications in the food industry. *Nanotechnology: Food and Environmental Paradigm*, 153-171.
- Eraslan, T. (2020). *Daphne Oleoidesden Sentezlenen Gümüş Nanopartiküllerin Antioksidan Aktivitesinin Değerlendirilmesi*. Necmettin Erbakan University (Turkey).
- Erci, F. (2018). *Yeşil sentez ile elde edilen metal nanopartiküllerin antimikrobiyal ve antibiyofilm etkinliklerinin değerlendirilmesi*. Doktora Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Erdoğan, Ö. vd. (2019). Enginar yaprağı sulu ekstraktı kullanılarak çinko oksit nanopartiküllerinin yeşil sentezi, karakterizasyonu, anti-bakteriyel ve sitotoksik etkileri. *Duzce Medical Journal*, 21(1), 19-26.
- Ergül, V. ve Çakır, S. (2023). Nanoteknolojinin Sektörel Uygulamaları Üzerine Bir Değerlendirme. *Savunma Bilimleri Dergisi*, 1(43), 1-22. <https://doi.org/10.17134/khosbd.1081519>
- Esmeray, E. ve Özata, O. (2019). Nanopartiküllerin çevre mühendisliğinde kullanımı ve temel laboratuvar malzemeleri ile gümüş nanopartikül (AgNPs) sentezi. *Avrupa Bilim ve Teknoloji Dergisi*(16), 521-527.

- Essendoubi, M. vd. (2007). Epidemiological investigation and typing of *Candida glabrata* clinical isolates by FTIR spectroscopy. *Journal of microbiological methods*, 71(3), 325-331.
- Feng, Q. L. vd. (2000). A mechanistic study of the antibacterial effect of silver ions on *Escherichia coli* and *Staphylococcus aureus*. *Journal of biomedical materials research*, 52(4), 662-668.
- Gajendran, B. vd. (2014). Biosynthesis and characterization of silver nanoparticles from *Datura innoxia* and its apoptotic effect on human breast cancer cell line MCF7. *Materials Letters*, 122, 98-102.
- Gardea-Torresdey, J. L. vd. (2005). Use of ICP and XAS to determine the enhancement of gold phytoextraction by *Chilopsis linearis* using thiocyanate as a complexing agent. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 382, 347-352.
- Gedikli, H. vd. (2023). Aflatoxin Detoxification by Biosynthesized Iron Oxide Nanoparticles Using Green and Black Tea Extracts. *BioResources*.
- Gedikli, H. vd. (2024). Aflatoxin Detoxification by Biosynthesized Iron Oxide Nanoparticles Using Green and Black Tea Extracts. *BioResources*, 19(1).
- Genç, C. Ş. (2019). *Spirulina'nın toplam fenolik bileşenlerinin, antioksidan kapasitesinin ve antioksidan bileşenlerin biyoalınabilirliğinin araştırılması*. Bursa Uludağ Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Bursa.
- Gnanavel, V. vd. (2017). Biosynthesis and characterization of copper oxide nanoparticles and its anticancer activity on human colon cancer cell lines (HCT-116). *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, 171, 133-138.
- Gómez-Ordóñez, E. ve Rupérez, P. (2011). FTIR-ATR spectroscopy as a tool for polysaccharide identification in edible brown and red seaweeds. *Food hydrocolloids*, 25(6), 1514-1520.
- Göl, F. vd. (2020). Green synthesis and characterization of *Camellia sinensis* mediated silver nanoparticles for antibacterial ceramic applications. *Materials Chemistry and Physics*, 250, 123037. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2020.123037](https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2020.123037)
- Gülçin, I. vd. (2010). Polyphenol contents and antioxidant activity of lyophilized aqueous extract of propolis from Erzurum, Turkey. *Food and Chemical Toxicology*, 48(8-9), 2227-2238.
- Gülseren, İ. vd. (2018). Karayemiş meyvesinin biyoaktif özellikleri ve fonksiyonel gıdalarda kullanım potansiyeli. *Gıda*, 43(5), 751-764. <https://doi.org/10.15237/gida.GD18055>

- Gündüz, S. (2018). *Manyetik demir nanopartiküllerin yeşil sentez metodu ile üretilmesi ve nanobiyosensör olarak kullanımının incelenmesi*. Yüksek lisans tezi, Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Nanobilim ve Nanomühendislik Anabilim Dalı, Erzurum.
- Gürdal, A. A. (2021). Evaluation of Diospyros kaki (persimmon), Prunus laurocerasus (cherry laurel) and Vaccinium arctostaphylos (blue berry) Fruits as a Natural Antioxidant Source. *Journal of Anatolian Environmental and Animal Sciences*, 6(4), 592-598.
- Gürsoy, N. (2020). Fungus-mediated synthesis of silver nanoparticles (agnp) and inhibitory effect on aspergillus spp. in combination with antifungal agent. *Cumhuriyet Science Journal*, 41(1), 311-318. <https://doi.org/10.17776/csj.653627>
- Güven, O. C. ve Kar, M. (2022). *Bakır (Cu) nanoçiçeklerinin yeşil sentez yöntemi kullanılarak sentezlenmesi, karakterizasyonu, fotokatalitik, antimikrobiyal ve antioksidan aktivitesinin belirlenmesi*. Yüksek lisans tezi, Moleküler Biyoloji ve Genetik Anabilim Dalı, Nevşehir Hacı Bektaş Veli Üniversitesi, Fen Bilimleri Üniversitesi, Nevşehir.
- Gyawali, R. ve Ibrahim, S. A. (2014). Natural products as antimicrobial agents. *Food control*, 46, 412-429.
- Harishchandra, B. D. vd. (2020). Copper nanoparticles: a review on synthesis, characterization and applications. *Asian Pacific journal of cancer biology*, 5(4), 201-210.
- Haverkamp, R. ve Marshall, A. (2009). The mechanism of metal nanoparticle formation in plants: limits on accumulation. *Journal of Nanoparticle Research*, 11, 1453-1463.
- Haydar, M. S. vd. (2022). Implementation of mature tea leaves extract in bioinspired synthesis of iron oxide nanoparticles: preparation, process optimization, characterization, and assessment of therapeutic potential. *Chemical Papers*, 76(1), 491-514.
- Heim, K. E. vd. (2002). Flavonoid antioxidants: chemistry, metabolism and structure-activity relationships. *The Journal of nutritional biochemistry*, 13(10), 572-584.
- Heredia, N. ve García, S. (2018). Animals as sources of food-borne pathogens: A review. *Animal nutrition*, 4(3), 250-255.
- Heydari, R. ve Rashidipour, M. (2015). Green synthesis of silver nanoparticles using extract of Oak Fruit Hull (Jaft): synthesis and in vitro cytotoxic effect on. *Taghavizadeh Yazdi ME, Darroudi M, Amiri MS, Hosseini HA, Nourbakhsh F,*

- Mashreghi M et al (2020) Anticancer, antimicrobial, and dye degradation activity of biosynthesised silver nanoparticle using *Artemisia kopetdaghensis*. *Micro Nano Lett*, 15(14), 1046-1050.
- Hoseini, B. vd. (2023). Application of ensemble machine learning approach to assess the factors affecting size and polydispersity index of liposomal nanoparticles. *Scientific Reports*, 13(1), 18012.
- Höhler, D. (1998). Ochratoxin A in food and feed: occurrence, legislation and mode of action. *Zeitschrift für Ernährungswissenschaft*, 37(1), 2-12.
- Imaoka, T. vd. (2023). Atom hybridization of metallic elements: Emergence of subnano metallurgy for the post-nanotechnology. *Coordination Chemistry Reviews*, 474, 214826.
- Iram, M. vd. (2010). Adsorption and magnetic removal of neutral red dye from aqueous solution using Fe₃O₄ hollow nanospheres. *Journal of hazardous materials*, 181(1-3), 1039-1050.
- Iravani, S. vd. (2014). Synthesis of silver nanoparticles: chemical, physical and biological methods. *Research in pharmaceutical sciences*, 9(6), 385.
- İshak, N. M. vd. (2019). Green synthesis of metal and metal oxide nanoparticles via plant extracts: an overview. *Materials Research Express*, 6(11), 112004.
- İslam, A. ve Deligöz, H. (2012). Ordu ilinde karayemiş (*Laurocerasus officinalis* L.) seleksiyonu. *Akademik Ziraat Dergisi*, 1(1), 37-44. <https://doi.org/10.29278/azd.132750>
- İslam, A. vd. (2020). Seçilmiş karayemiş genotiplerinin meyve özellikleri ile biyokimyasal bileşiklerin karakterizasyonu. *Ege Üniversitesi, Ziraat Fakültesi Dergisi*, 57(1), 105-110.
- Ismail, F. vd. (2011). Trace metal contents of vegetables and fruits of Hyderabad retail market. *Pakistan journal of nutrition*, 10(4), 365-372.
- Izadiyan, Z. vd. (2020). Cytotoxicity assay of plant-mediated synthesized iron oxide nanoparticles using *Juglans regia* green husk extract. *Arabian Journal of Chemistry*, 13(1), 2011-2023.
- Jadhav, V. (2011). Rathod, V.S. and Valvi, S.R. 2011: Antinutritional factors of some wild edible fruits from Kolhapur district. *Rec. Res Sci Tech*. 3 (5) :68-72. *Rec. Res Sci Tech*.
- Jain, D. vd. (2009). Synthesis of plant-mediated silver nanoparticles using papaya fruit extract and evaluation of their anti microbial activities. *Digest journal of nanomaterials and biostructures*, 4(3), 557-563.

- Jamkhande, P. G. vd. (2019). Metal nanoparticles synthesis: An overview on methods of preparation, advantages and disadvantages, and applications. *Journal of drug delivery science and technology*, 53, 101174.
- Jamzad, M. ve Kamari Bidkorpeh, M. (2020). Green synthesis of iron oxide nanoparticles by the aqueous extract of *Laurus nobilis* L. leaves and evaluation of the antimicrobial activity. *Journal of Nanostructure in Chemistry*, 10, 193-201.
- Janick, J. ve Moore, J. N. (1996). *Fruit breeding, tree and tropical fruits* (Vol. 1). John Wiley & Sons.
- Jegadeesan, G. B. vd. (2019). Green synthesis of iron oxide nanoparticles using *Terminalia bellirica* and *Moringa oleifera* fruit and leaf extracts: Antioxidant, antibacterial and thermoacoustic properties. *Biocatalysis and Agricultural Biotechnology*, 21, 101354.
- Kabak, B. (2007). Bazı mikotoksinlerin detoksifikasyonunda *Lactobacillus* ve *Bifidobacterium* suşlarının kullanımı. Doktora, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Gıda Mühendisliği, Adana.
- Kadalkal, Ç. ve Nas, S. (2000). Elma ve Elma Ürünlerinde Patulin Miktarını Etkileyen Faktörler. *Pamukkale Üniversitesi, Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 6(1), 87-96.
- Kalın, S. (2013). *Türkiye'nin farklı illerinden toplanan balların antimikrobiyal, antioksidan aktiviteleri ve biyoaktif bileşenlerinin tayini*. Yüksek lisans tezi, Ordu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ordu.
- Kane, S. R. vd. (2009). ATR-FTIR as a thickness measurement technique for hydrated polymer-on-polymer coatings. *Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials: An Official Journal of The Society for Biomaterials, The Japanese Society for Biomaterials, and The Australian Society for Biomaterials and the Korean Society for Biomaterials*, 91(2), 613-620.
- Karabulut, H. ve Gülay, M. Ş. (2016). [Serbest Radikaller]. *Mehmet Akif Ersoy University Journal of Health Sciences Institute*, 4(1), 0-0. <https://dergipark.org.tr/en/pub/maeusabed/issue/24655/260783>
- Karahalil, F. Y. ve Şahin, H. (2011). Phenolic composition and antioxidant capacity of cherry laurel (*Laurocerasus officinalis* Roem.) sampled from Trabzon region, Turkey. *African Journal of Biotechnology*, 10(72), 16293-16299.
- Karakaya, F. (2021). *Yeşil sentez yöntemiyle Ruscus aculeatus L. bitkisi kullanılarak gümüş nanopartiküllerin sentezi ve antibiyofilm, antimikrobiyal, antikanser aktivitelerinin incelenmesi*. Yüksek lisans tezi, Bartın Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Bartın.

- Karakullukçu, V. vd. (2023). Characterization, Antioxidant and Antimicrobial Activities of Iron Nanoparticles Synthesized Using Firethorn Fruit (*Pyracantha coccinea* Roemer) Extracts. *Karaelmas Fen ve Mühendislik Dergisi*, 13(2), 255-265.
- Karpagavinayagam, P. ve Vedhi, C. (2019). Green synthesis of iron oxide nanoparticles using *Avicennia marina* flower extract. *Vacuum*, 160, 286-292.
- Karpuz, Ö. vd. (2024). Green synthesis of iron and silver nanoparticles from aqueous extract of buckwheat husk waste: antibacterial, cytotoxic, and dye decolorization properties. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 1-33.
- Kaşangana, P. B. vd. (2015). Study of polyphenol content and antioxidant capacity of *Myrianthus arboreus* (Cecropiaceae) root bark extracts. *Antioxidants*, 4(2), 410-426.
- Kara, M., & Yazıcı, S. (2022). Copper nanoparticles as efficient adsorbents for 5-hydroxymethylfurfural removal: Oxidation-reduction and surface modification mechanisms. *Environmental Technology*, 43(7), 1023-1033.
- Kara, M., & Yazıcı, S. (2023). Silver nanoparticles as an efficient adsorbent for the removal of 5-hydroxymethylfurfural from aqueous media. *Chemical Engineering Journal*, 430, 132435.
- Keshari, A. K. vd. (2020). Antioxidant and antibacterial activity of silver nanoparticles synthesized by *Cestrum nocturnum*. *Journal of Ayurveda and integrative medicine*, 11(1), 37-44.
- Khezerlou, A. vd. (2018). Nanoparticles and their antimicrobial properties against pathogens including bacteria, fungi, parasites and viruses. *Microbial pathogenesis*, 123, 505-526.
- Koca, N. ve Karadeniz, F. (2005). Gıdalardaki doğal antioksidan bileşikler. Ankara Üniversitesi, Mühendislik fakültesi, Gıda Mühendisliği Bölümü, Ankara, 30(4).
- Kolaylı, S. vd. (2003). Chemical and antioxidant properties of *Laurocerasus officinalis* Roem.(cherry laurel) fruit grown in the Black Sea region. *Journal of agricultural and food chemistry*, 51(25), 7489-7494.
- Krishnaraj, C. vd. (2010). Synthesis of silver nanoparticles using *Acalypha indica* leaf extracts and its antibacterial activity against water borne pathogens. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 76(1), 50-56.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2009.10.008>
- Kumar, B. vd. (2017). Green synthesis of silver nanoparticles using Andean blackberry fruit extract. *Saudi Journal of Biological Sciences*, 24(1), 45-50.

- Kumar, P. V. vd. (2014). Green synthesis and characterization of silver nanoparticles using *Boerhaavia diffusa* plant extract and their anti bacterial activity. *Industrial Crops and Products*, 52, 562-566.
- Kumar, S. S. D. vd. (2018). Recent advances on silver nanoparticle and biopolymer-based biomaterials for wound healing applications. *International journal of biological macromolecules*, 115, 165-175.
- Kurian, J. T. vd. (2023). Synthesis of inorganic nanoparticles using traditionally used indian medicinal plants. *Journal of Cluster Science*, 34(5), 2229-2255.
- Kushwaha, K. vd. (2019). Fabrication and characterization of pluronic F68 and phospholipon 90g embedded nanoformulation for sertraline delivery: an optimized factorial design approach and in vivo study. *Asian journal of pharmaceutical research and development*, 7(3), 59-66.
- Kuzume, A. ve Yamamoto, K. (2020). Tin oxide subnanoparticles: a precisely-controlled synthesis, subnano-detection for their detailed characterisation and applications. *Dalton Transactions*, 49(39), 13512-13518.
- Lakshmanan, G. vd. (2018). Plant-mediated synthesis of silver nanoparticles using fruit extract of *Cleome viscosa* L.: assessment of their antibacterial and anticancer activity. *Karbala International Journal of Modern Science*, 4(1), 61-68.
- Lata, S. (2018). Green chemistry based synthesis of silver nanoparticles from floral extract of *Nelumbo nucifera*. *Materials Today: Proceedings*, 5(2), 6227-6233.
- Li, X. vd. (2017). Determination of trace patulin in apple-based food matrices. *Food Chemistry*, 233, 290-301.
- Lin, S.-Y. ve Wang, S.-L. (2012). Advances in simultaneous DSC–FTIR microspectroscopy for rapid solid-state chemical stability studies: some dipeptide drugs as examples. *Advanced Drug Delivery Reviews*, 64(5), 461-478.
- Liyana-Pathirana, C. vd. (2006). Antioxidant activity of cherry laurel fruit (*Laurocerasus officinalis* Roem.) and its concentrated juice. *Food Chemistry*, 99(1), 121-128.
- Liyana-Pathirana, C. M. vd. (2006). Antioxidant activity of cherry laurel fruit (*Laurocerasus officinalis* Roem.) and its concentrated juice. *Food Chemistry*, 99(1), 121-128. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2005.06.046](https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2005.06.046)
- Lobo, V. vd. (2010). Free radicals, antioxidants and functional foods: Impact on human health. *Pharmacognosy reviews*, 4(8), 118.

- Lugani, Y. vd. (2021). Nanobiotechnology applications in food sector and future innovations. In *Microbial biotechnology in food and health* (pp. 197-225). Elsevier.
- Machado, S. vd. (2013). Green production of zero-valent iron nanoparticles using tree leaf extracts. *Science of the Total Environment*, 445, 1-8.
- Mahdavi, B. vd. (2020). Assessment of antioxidant, cytotoxicity, antibacterial, antifungal, and cutaneous wound healing activities of green synthesized manganese nanoparticles using *Ziziphora clinopodioides* Lam leaves under in vitro and in vivo condition. *Applied organometallic chemistry*, 34(1), e5248.
- Marino, E. vd. (2007). Synthesis and coating of copper oxide nanoparticles using atmospheric pressure plasmas. *Surface and Coatings Technology*, 201(22-23), 9205-9208.
- Menon, S. vd. (2017). A review on biogenic synthesis of gold nanoparticles, characterization, and its applications. *Resource-Efficient Technologies*, 3(4), 516-527.
- Mishra, P. vd. (2016). Facile bio-synthesis of gold nanoparticles by using extract of *Hibiscus sabdariffa* and evaluation of its cytotoxicity against U87 glioblastoma cells under hyperglycemic condition. *Biochemical Engineering Journal*, 105, 264-272.
- Mittal, A. K. vd. (2013). Synthesis of metallic nanoparticles using plant extracts. *Biotechnology advances*, 31(2), 346-356.
- Mo, H. Z. vd. (2013). Inhibitory effects of tea extract on aflatoxin production by *Aspergillus flavus*. *Letters in applied microbiology*, 56(6), 462-466.
- Moake, M. M. vd. (2005). Comprehensive review of patulin control methods in foods. *Comprehensive reviews in food science and food safety*, 4(1), 8-21.
- Mohamed, E. A. (2020). Green synthesis of copper & copper oxide nanoparticles using the extract of seedless dates. *Heliyon*, 6(1).
- Mohseni-Bandpi, A. vd. (2015). Development of a novel magnetite–chitosan composite for the removal of fluoride from drinking water: adsorption modeling and optimization. *Rsc Advances*, 5(89), 73279-73289.
- Movagharnezhad, N. vd. (2022). Synthesis of poly (N-vinylpyrrolidone)-grafted-magnetite bromoacetylated cellulose via ATRP for drug delivery. *Materials Chemistry Horizons*, 1(2), 89-98.
- Mu, L. ve Sprando, R. L. (2010). Application of nanotechnology in cosmetics. *Pharmaceutical research*, 27, 1746-1749.

- Naaz, R. vd. (2021). Green synthesis of silver nanoparticles using syngonium podophyllum leaf extract and its antibacterial activity. *Materials Today: Proceedings*, 46, 2352-2358.
- Nalci, Ö. (2017). *ZnO, CuO ve γ -Fe₃O₄ nanopartiküllerin yeşil sentezi ve buğday genotipleri üzerindeki etkilerinin doku kültüründe araştırılması*. Yüksek lisans tezi, Atatürk Üniversitesi, Nanobilim ve Nanomühendislik Ana Bilim Dalı, Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.
- Nasrollahzadeh, M. ve Sajadi, S. M. (2016). Pd nanoparticles synthesized in situ with the use of Euphorbia granulate leaf extract: Catalytic properties of the resulting particles. *Journal of colloid and interface science*, 462, 243-251.
- Okan, O. T. vd. (2013). Antioksidan analiz yöntemleri ve doğu karadeniz bölgesinde antioksidan kaynağı olarak kullanılabilecek odun dışı bazı bitkisel ürünler. *Kastamonu University Journal of Forestry Faculty*, 13(1), 48-59.
- Ozturk, B. vd. (2017). Storage temperature affects phenolic content, antioxidant activity and fruit quality parameters of cherry laurel (*Prunus laurocerasus* L.). *Journal of Food Processing and Preservation*, 41(1), e12774.
- Öksüztepe, G. ve Erkan, S. (2016). Mikotoksinler ve halk sağlığı açısından önemi. *Harran Üniversitesi, Veteriner Fakültesi Dergisi*, 5(2), 190-195.
- Öztürk, B. vd. (2019). Effects of Aloe vera gel and MAP on bioactive compounds and quality attributes of cherry laurel fruit during cold storage. *Scientia horticulturae*, 249, 31-37.
- Padma, P. N. vd. (2018). Studies on green synthesis of copper nanoparticles using Punica granatum. *Annual Research & Review in Biology*, 23(1), 1-10.
- Pal, M. (2017). *Journal of Food: Microbiology, Safety & Hygiene*.
- Pallela, P. N. V. K. vd. (2019). Antibacterial efficacy of green synthesized α -Fe₂O₃ nanoparticles using Sida cordifolia plant extract. *Heliyon*, 5(11).
- Pandey, P. ve Dahiya, M. (2016). A brief review on inorganic nanoparticles. *J Crit Rev*, 3(3), 18-26.
- Parveen, K. vd. (2016). Green synthesis of nanoparticles: Their advantages and disadvantages. AIP conference proceedings, Volume 1724, Issue 1. <https://doi.org/10.1063/1.4945168>
- Philip, D. (2010). Green synthesis of gold and silver nanoparticles using Hibiscus rosa sinensis. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 42(5), 1417-1424. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.physe.2009.11.081>

- Pirtarighat, S. vd. (2019). Green synthesis of silver nanoparticles using the plant extract of *Salvia spinosa* grown in vitro and their antibacterial activity assessment. *Journal of Nanostructure in Chemistry*, 9, 1-9.
- Premanathan, M. vd. (2011). Selective toxicity of ZnO nanoparticles toward Gram-positive bacteria and cancer cells by apoptosis through lipid peroxidation. *Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine*, 7(2), 184-192.
- Prieto, P. vd. (1999). Spectrophotometric quantitation of antioxidant capacity through the formation of a phosphomolybdenum complex: specific application to the determination of vitamin E. *Analytical biochemistry*, 269(2), 337-341.
- Puel, O. vd. (2010). Biosynthesis and toxicological effects of patulin. *Toxins*, 2(4), 613-631.
- Qureshi, M. vd. (2012). Application of nanotechnology in food and dairy processing: an overview. *Pak J Food Sci*, 22(1), 23-31.
- Ramamurthy, C. vd. (2013). The extra cellular synthesis of gold and silver nanoparticles and their free radical scavenging and antibacterial properties. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 102, 808-815.
- Raveendran, P. vd. (2003). Completely "green" synthesis and stabilization of metal nanoparticles. *J Am Chem Soc*, 125(46), 13940-13941. <https://doi.org/10.1021/ja029267i>
- Rehana, D. vd. (2017). Evaluation of antioxidant and anticancer activity of copper oxide nanoparticles synthesized using medicinally important plant extracts. *Biomedicine & Pharmacotherapy*, 89, 1067-1077.
- Rizvi, M. vd. (2022). Green & sustainable synthetic route of obtaining iron oxide nanoparticles using *Hylocereus undantus* (pitaya or dragon fruit). *Materials Today: Proceedings*, 50, 1100-1106.
- Sadhasivam, S. vd. (2020). Recent advancement in biogenic synthesis of iron nanoparticles. *Journal of Molecular Structure*, 1217, 128372.
- Sağlam, A. (2021). *Phytolacca americana L. bitkisinin farklı habitatlardaki bazı ekolojik ve kimyasal parametrelerinin karşılaştırılması*. Yüksek lisans tezi, Ordu Üniversitesi, Moleküler Biyoloji ve Genetik Anabilim Dalı, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ordu.
- Saison, C. vd. (2010). Effect of core-shell copper oxide nanoparticles on cell culture morphology and photosynthesis (photosystem II energy distribution) in the green alga, *Chlamydomonas reinhardtii*. *Aquatic toxicology*, 96(2), 109-114.

- Sánchez-López, E. vd. (2020). Metal-based nanoparticles as antimicrobial agents: an overview. *Nanomaterials*, 10(2), 292.
- Sánchez-Moreno, C. (2002). Methods used to evaluate the free radical scavenging activity in foods and biological systems. *Food science and technology international*, 8(3), 121-137.
- Sangaonkar, G. M. ve Pawar, K. D. (2018). Garcinia indica mediated biogenic synthesis of silver nanoparticles with antibacterial and antioxidant activities. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 164, 210-217.
- Sanghi, R. vd. (2011). Enzymatic formation of gold nanoparticles using Phanerochaete chrysosporium. *Advances in Chemical Engineering and Science*, 1(03), 154.
- Santos, K. d. O. vd. (2012). Synthesis and catalytic properties of silver nanoparticle–linear polyethylene imine colloidal systems. *The Journal of Physical Chemistry C*, 116(7), 4594-4604.
- Sarwer, Q. vd. (2022). Green synthesis and characterization of silver nanoparticles using Myrsine africana leaf extract for their antibacterial, antioxidant and phytotoxic activities. *Molecules*, 27(21), 7612.
- Sathishkumar, G. vd. (2018). Green synthesis of magnetic Fe₃O₄ nanoparticles using Couroupita guianensis Aubl. fruit extract for their antibacterial and cytotoxicity activities. *Artificial cells, nanomedicine, and biotechnology*, 46(3), 589-598.
- Senthilkumar, S. ve Sivakumar, T. (2014). Green tea (Camellia sinensis) mediated synthesis of zinc oxide (ZnO) nanoparticles and studies on their antimicrobial activities. *Int. J. Pharm. Pharm. Sci*, 6(6), 461-465.
- Severin, I. vd. (2010). Genotoxic activities of the food contaminant 5-hydroxymethylfurfural using different in vitro bioassays. *Toxicology Letters*, 192(2), 189-194. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.toxlet.2009.10.022](https://doi.org/10.1016/j.toxlet.2009.10.022)
- Shah, M. vd. (2015). Green synthesis of metallic nanoparticles via biological entities. *Materials*, 8(11), 7278-7308.
- Shah, M. vd. (2016). Biosynthesis of silver nanoparticles using indigenous Xanthorrhoea glauca leaf extract and their antibacterial activity against Escherichia coli and Staphylococcus epidermis. *International Journal of Research in Medical Sciences*, 4(7), 2886-2892.
- Sharma, V. K. vd. (2009). Silver nanoparticles: green synthesis and their antimicrobial activities. *Advances in colloid and interface science*, 145(1-2), 83-96.

- Shibata, N. (2009). The cell wall galactomannan antigen from *Malassezia furfur* and *Malassezia* detection has diagnostic potential. *Microbiology (Reading)*, 155, 3420-3429.
- Siddiqui, S. ve Alrumman, S. A. (2021). Influence of nanoparticles on food: An analytical assessment. *Journal of King Saud University-Science*, 33(6), 101530.
- Silva, S. D. vd. (2014). Application of FTIR-ATR to Moscatel dessert wines for prediction of total phenolic and flavonoid contents and antioxidant capacity. *Food Chemistry*, 150, 489-493.
- Silverstein, R. M. ve Bassler, G. C. (1962). Spectrometric identification of organic compounds. *Journal of Chemical Education*, 39(11), 546.
- Singh, J. vd. (2018). Green synthesis of silver nanoparticles using sun dried tulsi leaves and its catalytic application for 4-Nitrophenol reduction. *Journal of environmental chemical engineering*, 6(1), 1468-1474.
- Singh, J. P. vd. (2020). Bottom-up and top-down approaches for MgO. *Sonochemical Reactions*. [10.5772/intechopen.91182](https://doi.org/10.5772/intechopen.91182)
- Singh, P. vd. (2015). Biosynthesis of anisotropic silver nanoparticles by *Bhargavaea indica* and their synergistic effect with antibiotics against pathogenic microorganisms. *Journal of Nanomaterials*, 2015, 4-4.
- Singh, P. vd. (2016). A strategic approach for rapid synthesis of gold and silver nanoparticles by *Panax ginseng* leaves. *Artificial cells, nanomedicine, and biotechnology*, 44(8), 1949-1957.
- Singh, T. vd. (2017). Application of nanotechnology in food science: perception and overview. *Frontiers in microbiology*, 8, 1501.
- Sonobe, K. vd. (2020). Enhanced catalytic performance of subnano copper oxide particles. *ACS nano*, 14(2), 1804-1810.
- Sulak, M. (2021). Ege bölgesinde yetişen antiviral *M. parviflora* L. (Ebegümeçi) bitkisi kullanılarak demir oksit (γ -Fe₂O₃) nanopartiküllerin sentezi ve antibakteriyel özelliklerinin incelenmesi. *Journal of the Institute of Science and Technology*, 11(4), 2937-2946.
- Sun, D.-W. (2009). *Infrared spectroscopy for food quality analysis and control*. Academic press.
- Suresh, J. vd. (2018). Green synthesis and characterization of zinc oxide nanoparticle using insulin plant (*Costus pictus* D. Don) and investigation of its antimicrobial as well as anticancer activities. *Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology*, 9(1), 015008.

- Şahin, B. (2017). *Kanserin tedavisine yönelik yeşil sentez ile yeni nesil nanomalzemelerin sentezi ve uygulamaları*. Yüksek lisans tezi, Dumlupınar Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kütahya.
- Şahin, G., Yılmaz, S., & Aydın, M. (2021). Carbon nanotubes as adsorbents for removal of 5-hydroxymethylfurfural (HMF) from aqueous solutions: Kinetic and thermodynamic studies. *Journal of Hazardous Materials*, 407, 124641.
- Şahin, B. (2021). *Bartın iline ait tıbbi öneme sahip bazı bitki türlerinden yeşil sentez yöntemi ile elde edilen nanomalzemelerin biyolojik aktivitelerinin incelenmesi*. Yüksek lisans tezi, Bartın Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Bartın.
- Şahin, E. (2006). *Bitkisel kaynaklı antimikrobiyallerin gıda kaynaklı bazı patojen mikroorganizmalar üzerinde etkileri*. Yüksek lisans tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Şahin, G. vd. (2011). Patulin: toksisitesi ve bebek beslenmesinde kullanılan ürünlerde olası bulaşma. *Türk Pediatri Arşivi*, 46(4), 275-279.
- Şener, Z. A. (2018). *Ultra yüksek performanslı sıvı kromatografisi yöntemi ile gıdalarda bulunan bazı mikotoksinlerin tayini*. Yüksek lisans tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- Şengün, İ. Y. ve Yücel, E. (2015). Yabani meyvelerin antimikrobiyal özellikleri. *Biological Diversity and Conservation*, 8(1), 69-77.
- Tamilarasi, P. ve Meena, P. (2020). Green synthesis of silver nanoparticles (Ag NPs) using Gomphrena globosa (Globe amaranth) leaf extract and their characterization. *Materials Today: Proceedings*, 33, 2209-2216.
- Tatlıcı, E. (2019). *Altın ve gümüş nanopartiküllerin yeşil sentezi, karakterizasyonu ve antimikrobiyal aktivitesi*. Yüksek lisans tezi, İnönü Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Malatya.
- Travan, A. vd. (2009). Non-cytotoxic silver nanoparticle-polysaccharide nanocomposites with antimicrobial activity. *Biomacromolecules*, 10(6), 1429-1435.
- Tuna Yıldırım, S. vd. (2020). Demir Elementinin Hastalıkların Oluşumu Ve Tedavisindeki Önemi. *Türk Farmakope Dergisi*, 5(4), 95-108.
- Ugwoke, E. vd. (2020). Concentration induced properties of silver nanoparticles and their antibacterial study. *Surfaces and Interfaces*, 18, 100419.
- Unal, N. vd. (2022). Antimicrobial effective nanoparticles: Mechanisms and recent achievements. *Medicine*, 11(2), 905-913.

- Uslu, M. E. ve Atak, E. (2018). Fenolik Bileşikler, Ekstraksiyon Metotları ve Analiz Yöntemleri. *Soma Meslek Yüksekokulu Teknik Bilimler Dergisi*, 3(27), 39-48. <https://dergipark.org.tr/tr/pub/somatbd/issue/40237/480250>
- Valizadeh, A. vd. (2023). Alginate nanoparticles containing Lavandula angustifolia essential oil as a potential potent, biocompatible and low-cost antitumor agent. *Polymer Bulletin*, 1-14.
- Veisi, H. vd. (2016). Biosynthesis of palladium nanoparticles using Rosa canina fruit extract and their use as a heterogeneous and recyclable catalyst for Suzuki–Miyaura coupling reactions in water. *Applied organometallic chemistry*, 30(4), 231-235.
- Velsankar, K. vd. (2020). Green synthesis of CuO nanoparticles via Allium sativum extract and its characterizations on antimicrobial, antioxidant, antilarvicidal activities. *Journal of environmental chemical engineering*, 8(5), 104123.
- Vilchis-Nestor, A. R. vd. (2008). Solventless synthesis and optical properties of Au and Ag nanoparticles using Camellia sinensis extract. *Materials Letters*, 62(17), 3103-3105. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.matlet.2008.01.138>
- Vishwanath, R. ve Negi, B. (2021). Conventional and green methods of synthesis of silver nanoparticles and their antimicrobial properties. *Current Research in Green and Sustainable Chemistry*, 4, 100205.
- Wang, F. vd. (2009). Oxidative stress contributes to silica nanoparticle-induced cytotoxicity in human embryonic kidney cells. *Toxicol In Vitro*, 23(5), 808-815. <https://doi.org/10.1016/j.tiv.2009.04.009>
- Warheit, D. B. (2018). Hazard and risk assessment strategies for nanoparticle exposures: how far have we come in the past 10 years? *F1000Research*, 7. doi: [10.12688/f1000research.12691.1](https://doi.org/10.12688/f1000research.12691.1)
- Wesley, S. J. vd. (2014). Review on-nanotechnology applications in food packaging and safety. *International Journal of Engineering Research*, 3(11), 645-651.
- Wikler, M. A. (2007). *Performance standards for antimicrobial susceptibility testing : seventeenth informational supplement*. Clinical and Laboratory Standards Institute, 428.
- Wu, S. vd. (2020). Green synthesis of copper nanoparticles using Cissus vitifolia and its antioxidant and antibacterial activity against urinary tract infection pathogens. *Artificial cells, nanomedicine, and biotechnology*, 48(1), 1153-1158.
- Wu, W. vd. (2008). Magnetic iron oxide nanoparticles: synthesis and surface functionalization strategies. *Nanoscale research letters*, 3, 397-415.

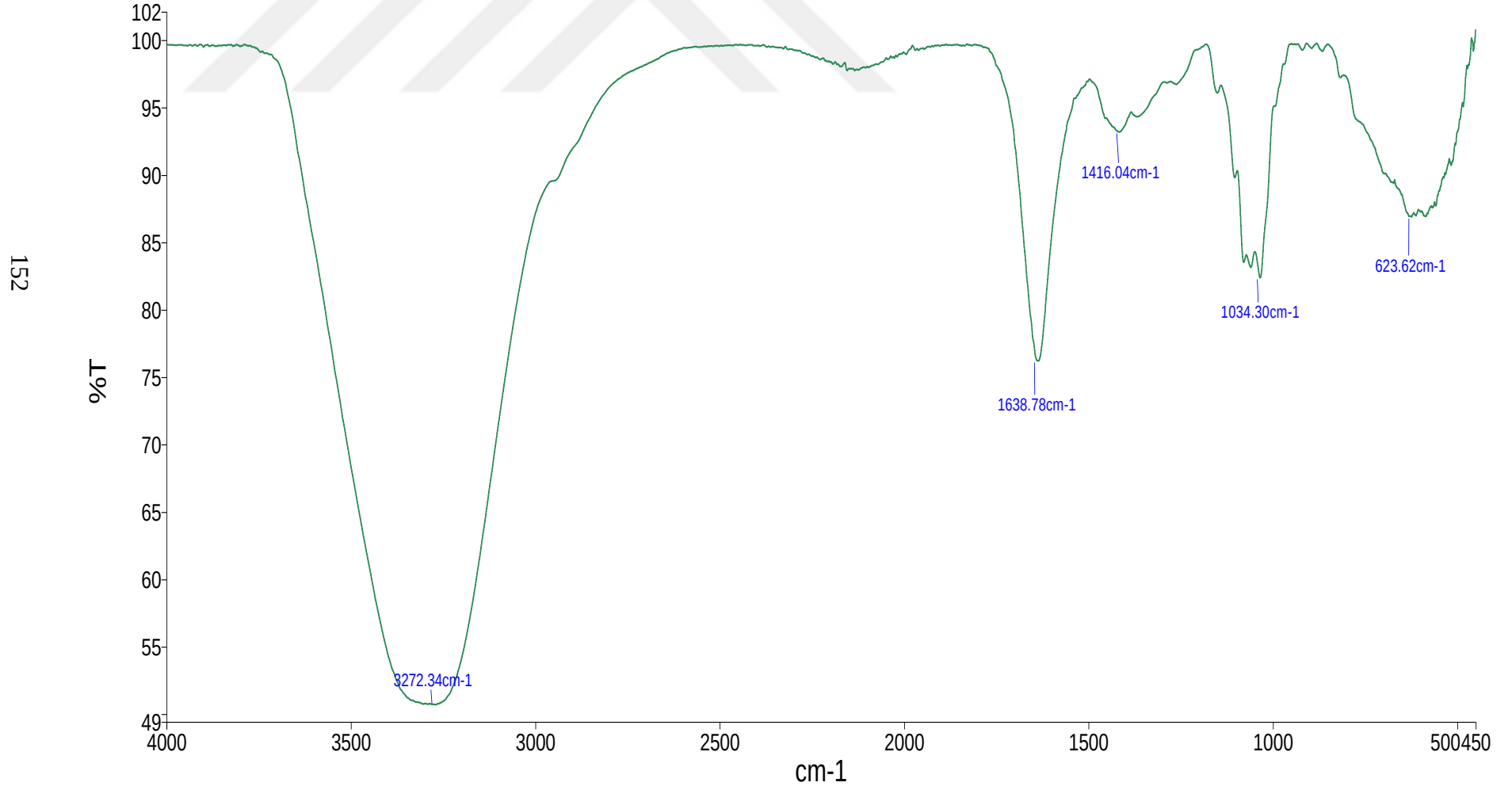
- Yavuz, İ. (2023). *Centaurea babylonica* L. özütü kullanılarak çinko oksit nanoparçacık eldesi ve antimikrobiyal etkilerinin araştırılması. Yüksek lisans tezi, Hatay Mustafa Kemal Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Hatay.
- Yılmaz, M. A. (2020). Simultaneous quantitative screening of 53 phytochemicals in 33 species of medicinal and aromatic plants: A detailed, robust and comprehensive LC–MS/MS method validation. *Industrial Crops and Products*, 149, 112347. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2020.112347>
- Yılmaz, M., Aydın, S., & Kara, M. (2021). Effect of pH and time on the adsorption of 5-hydroxymethylfurfural (HMF) using copper nanoparticles. *Chemical Engineering Journal*, 417, 129459.
- Yılmaz, M. A. vd. (2018). Yenilebilir Dört Bitki Türünün Fitokimyasal İçeriğinin Miktersal Tayini için LC-MS/MS Metot Validasyonu. *Journal of the Institute of Science and Technology*, 8(1), 179-187.
- Yin, I. X. vd. (2020). The antibacterial mechanism of silver nanoparticles and its application in dentistry. *International Journal of Nanomedicine*, 2555-2562.
- Yusefi, M. vd. (2021). Green synthesis of Fe₃O₄ nanoparticles stabilized by a Garcinia mangostana fruit peel extract for hyperthermia and anticancer activities. *International Journal of Nanomedicine*, 2515-2532.
- Zain, M. E. (2011). Impact of mycotoxins on humans and animals. *Journal of Saudi Chemical Society*, 15(2), 129-144.
- Zangeneh, M. M. (2019). Green synthesis and chemical characterization of silver nanoparticles from aqueous extract of *Falcaria vulgaris* leaves and assessment of their cytotoxicity and antioxidant, antibacterial, antifungal and cutaneous wound healing properties. *Applied organometallic chemistry*, 33(9), e4963. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/aoc.4963>
- Zeb, A. (2020). Concept, mechanism, and applications of phenolic antioxidants in foods. *Journal of Food Biochemistry*, 44(9), e13394.
- Zeinali, M. vd. (2017). An overview on immunoregulatory and anti-inflammatory properties of chrysin and flavonoids substances. *Biomedicine & Pharmacotherapy*, 92, 998-1009.
- Zhaleh, M. vd. (2019). In vitro and in vivo evaluation of cytotoxicity, antioxidant, antibacterial, antifungal, and cutaneous wound healing properties of gold nanoparticles produced via a green chemistry synthesis using *Gundelia tournefortii* L. as a capping and reducing agent. *Applied organometallic chemistry*, 33(9), e5015. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/aoc.5015>

- Zhang, X.-F. vd. (2016). Silver nanoparticles: synthesis, characterization, properties, applications, and therapeutic approaches. *International journal of molecular sciences*, 17(9), 1534.
- Zhang, X. vd. (2013). Structural evolution and characteristics of the phase transformations between α -Fe₂O₃, Fe₃O₄ and γ -Fe₂O₃ nanoparticles under reducing and oxidizing atmospheres. *CrystEngComm*, 15(40), 8166-8172.
- Zhang, Y.-Y. vd. (2019). Evaluation of inhibitory activity of natural plant polyphenols on Soybean lipoxygenase by UFLC-mass spectrometry. *South African journal of botany*, 120, 179-185.
- Zhu, J. vd. (2004). Highly dispersed CuO nanoparticles prepared by a novel quick-precipitation method. *Materials Letters*, 58(26), 3324-3327.

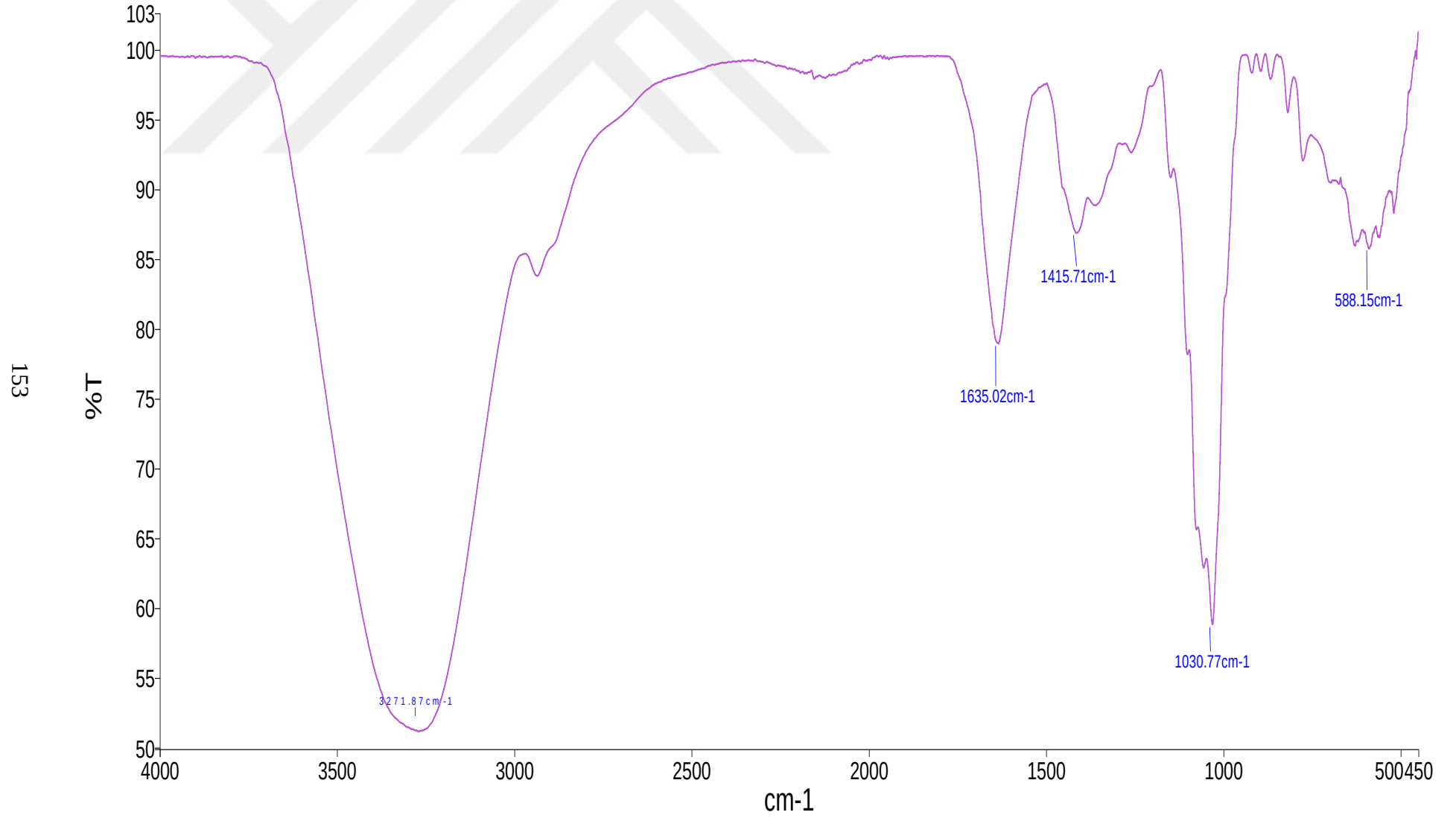


EKLER

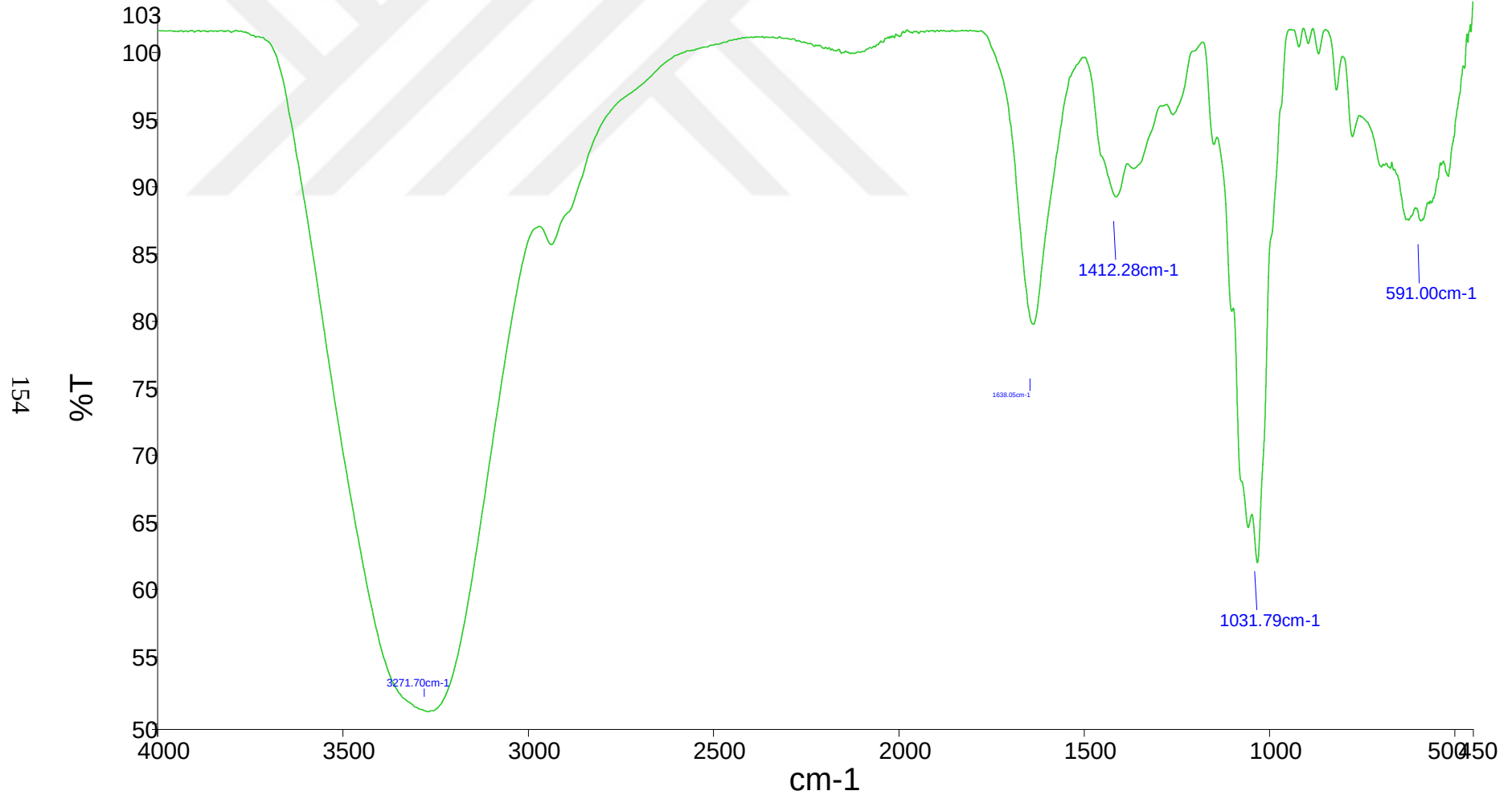
Ek 1. Selvi karayemişi ekstraktı FTIR analiz sonuçları



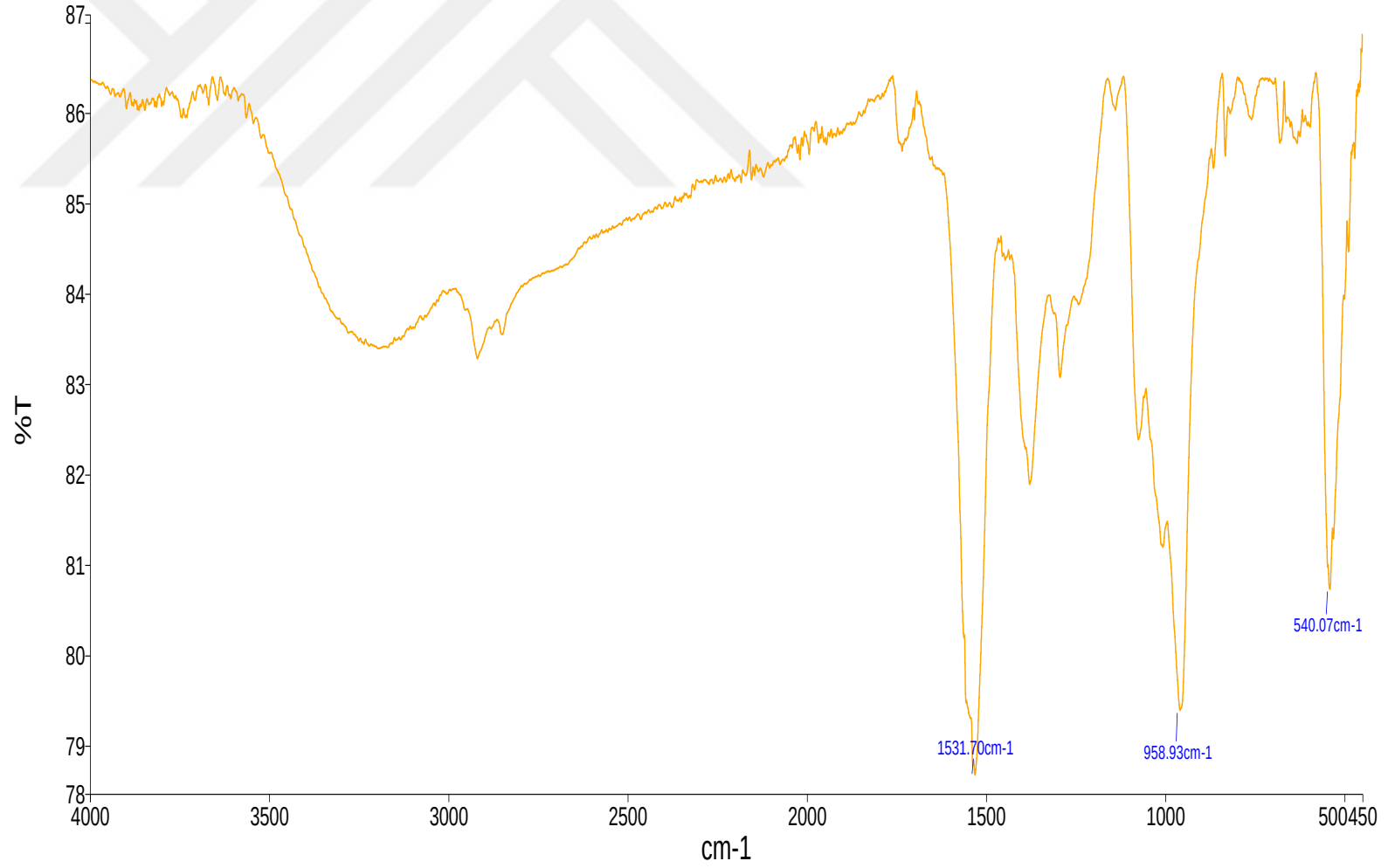
Ek 2. Kiraz karayemişi ekstraktı FTIR analiz sonuçları



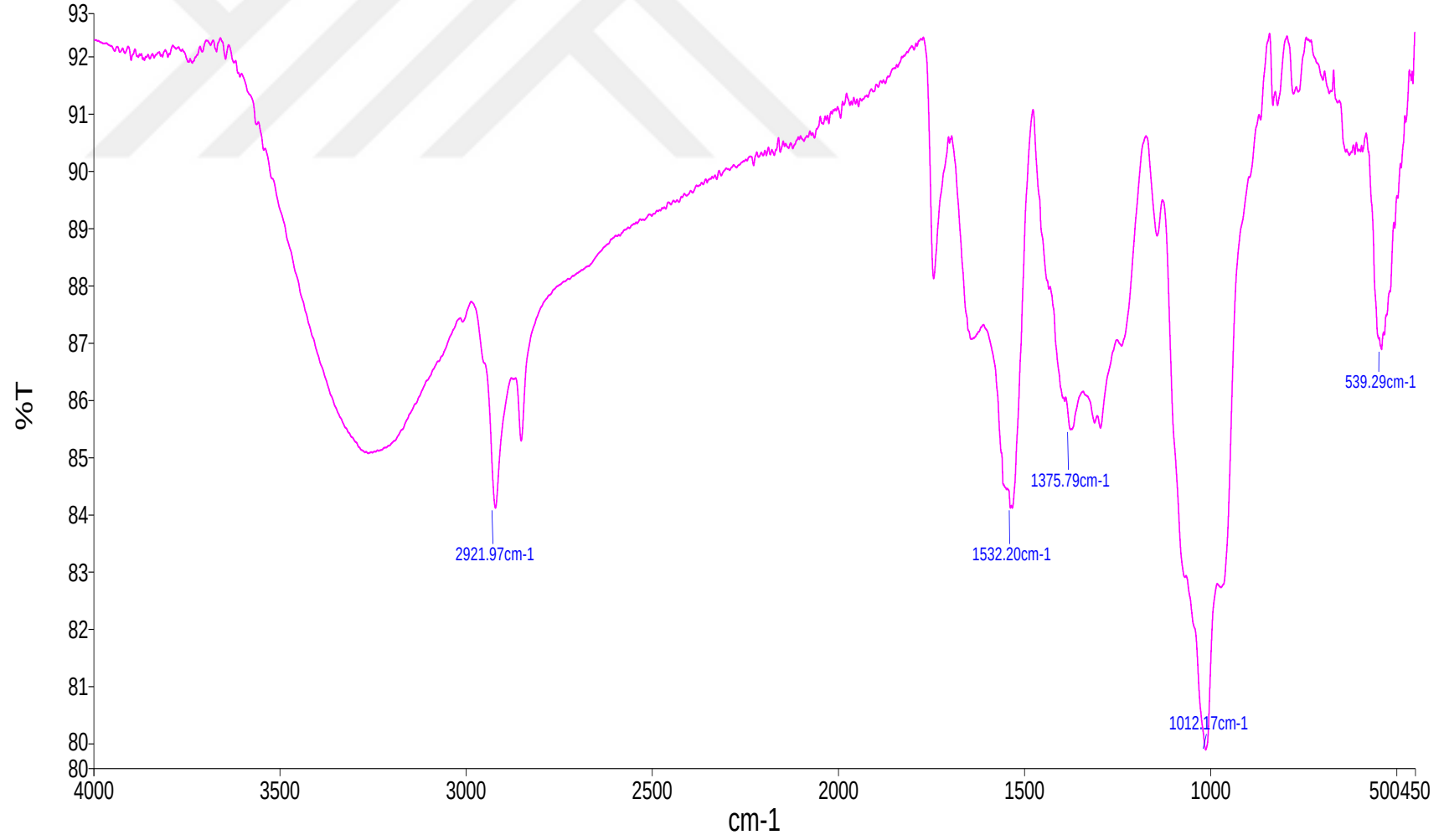
Ek 3.Yaban karayemişi ekstraktı FTIR analiz sonuçları



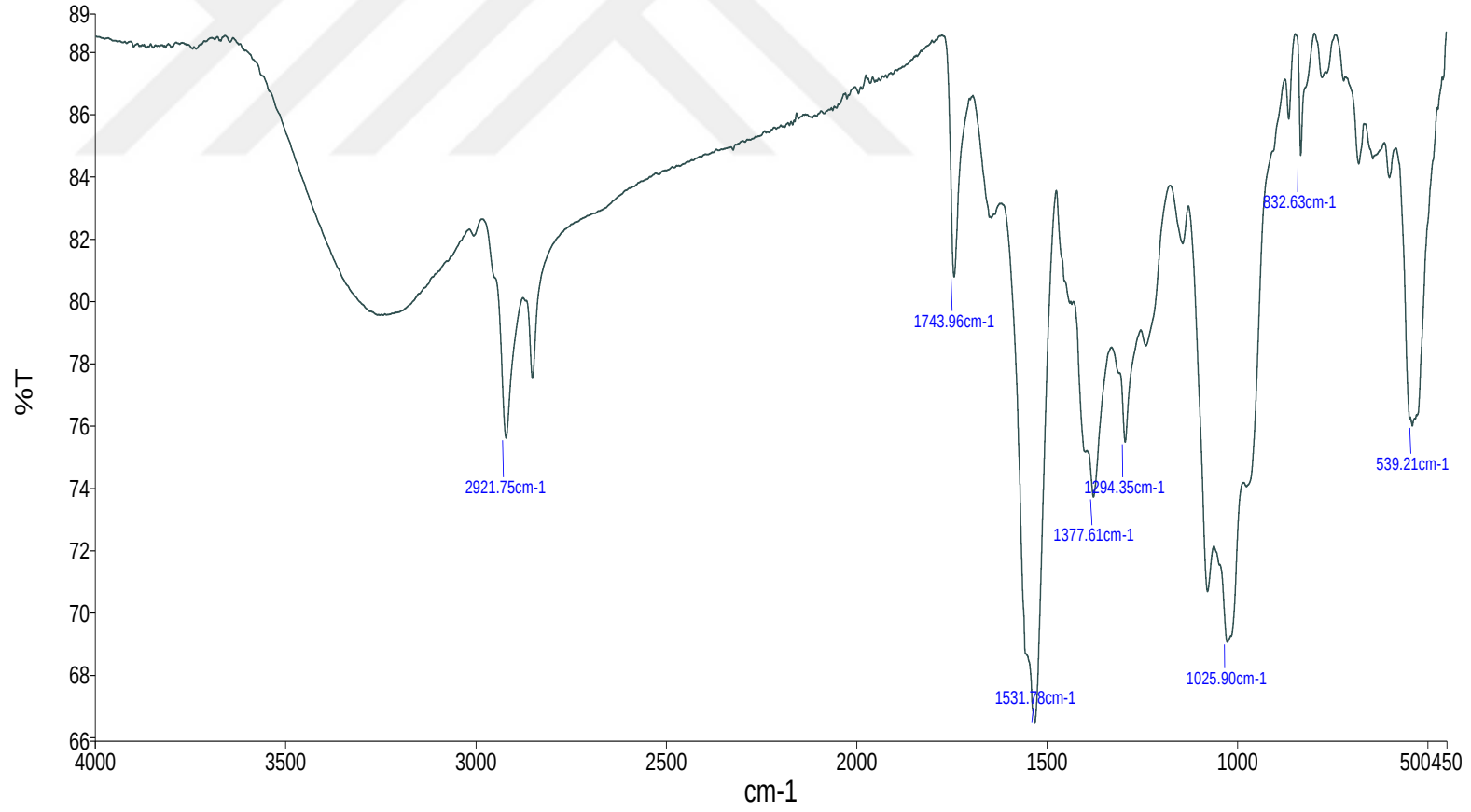
Ek 4. Kiraz karayemişi AgONP FTIR analiz sonuçları



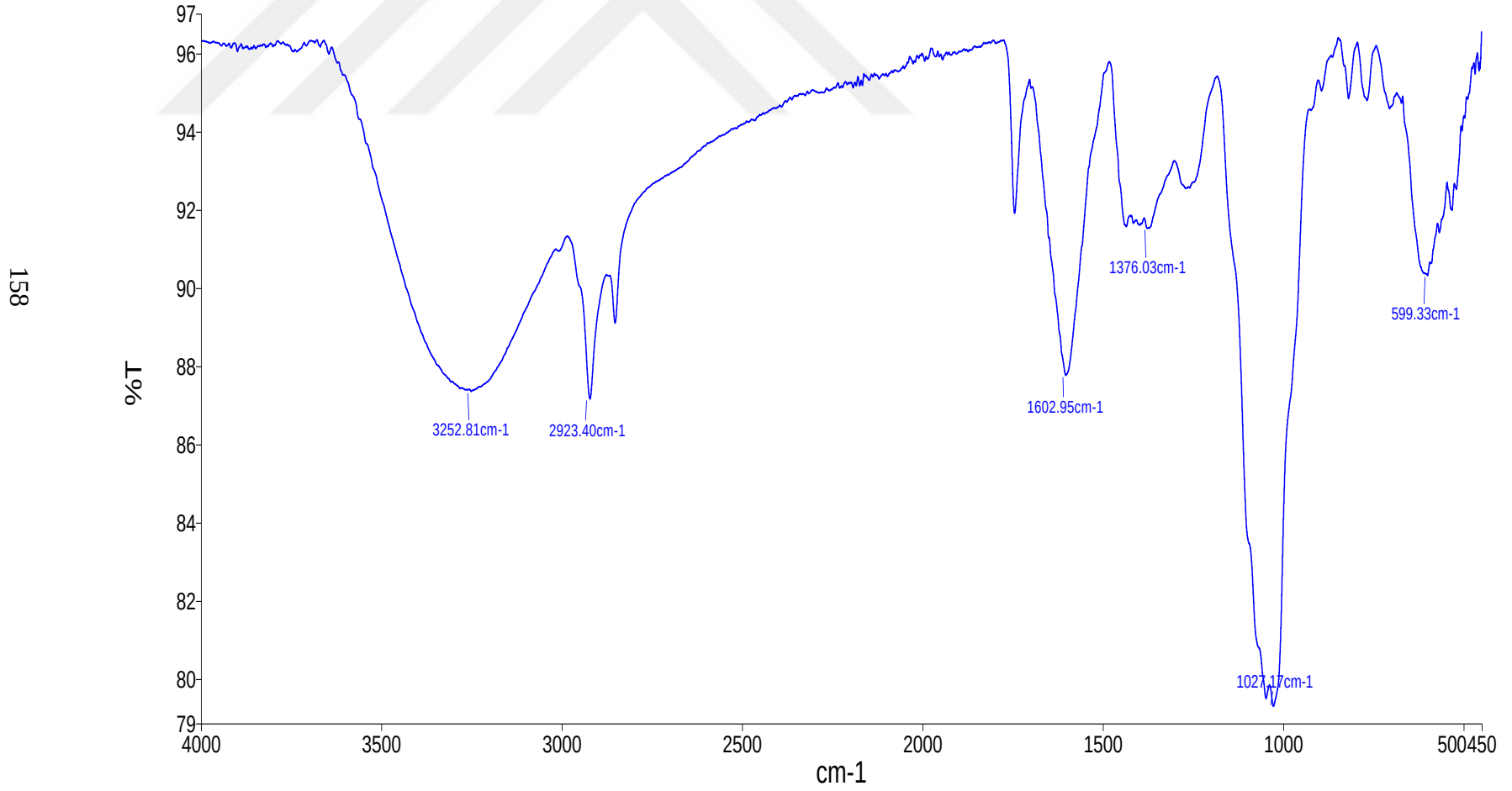
Ek 5. Selvi karayemişi AgONP FTIR analiz sonuçları



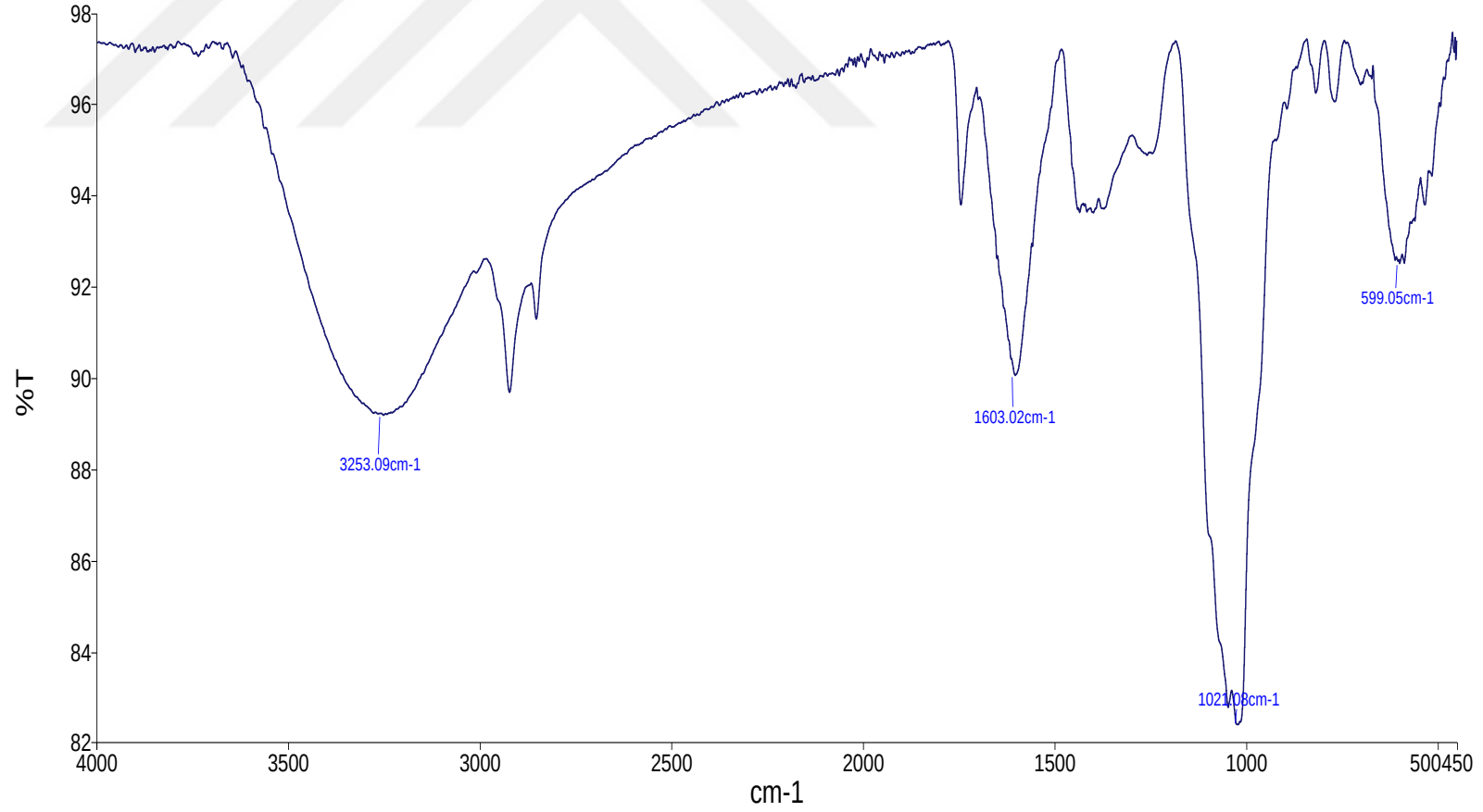
Ek 6. Yaban karayemişi AgONP FTIR analiz sonuçları



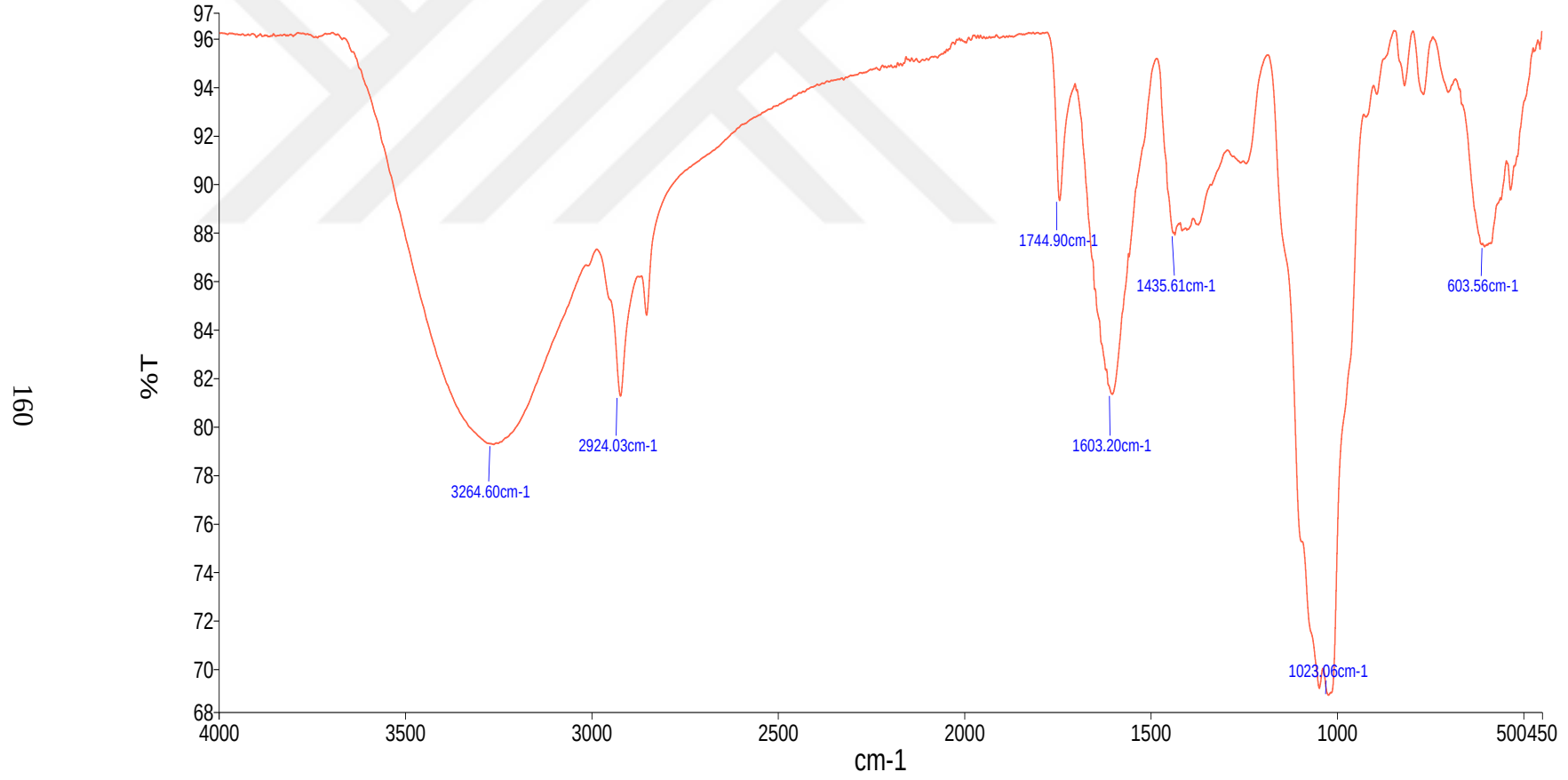
Ek 7. Kiraz karayemişi CuONP FTIR analiz sonuçları



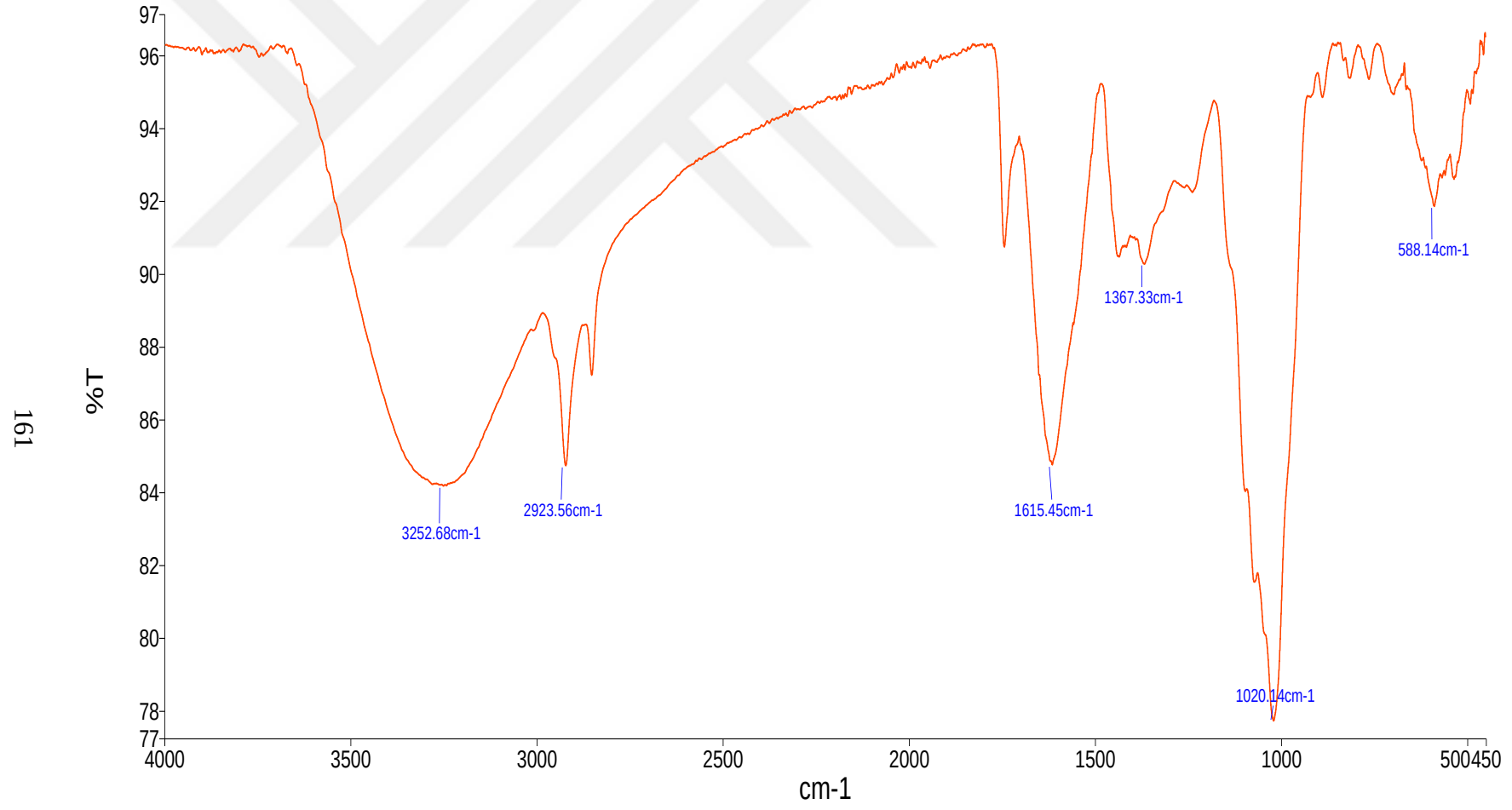
Ek 8. Selvi karayemişı CuONP FTIR analiz sonuçları



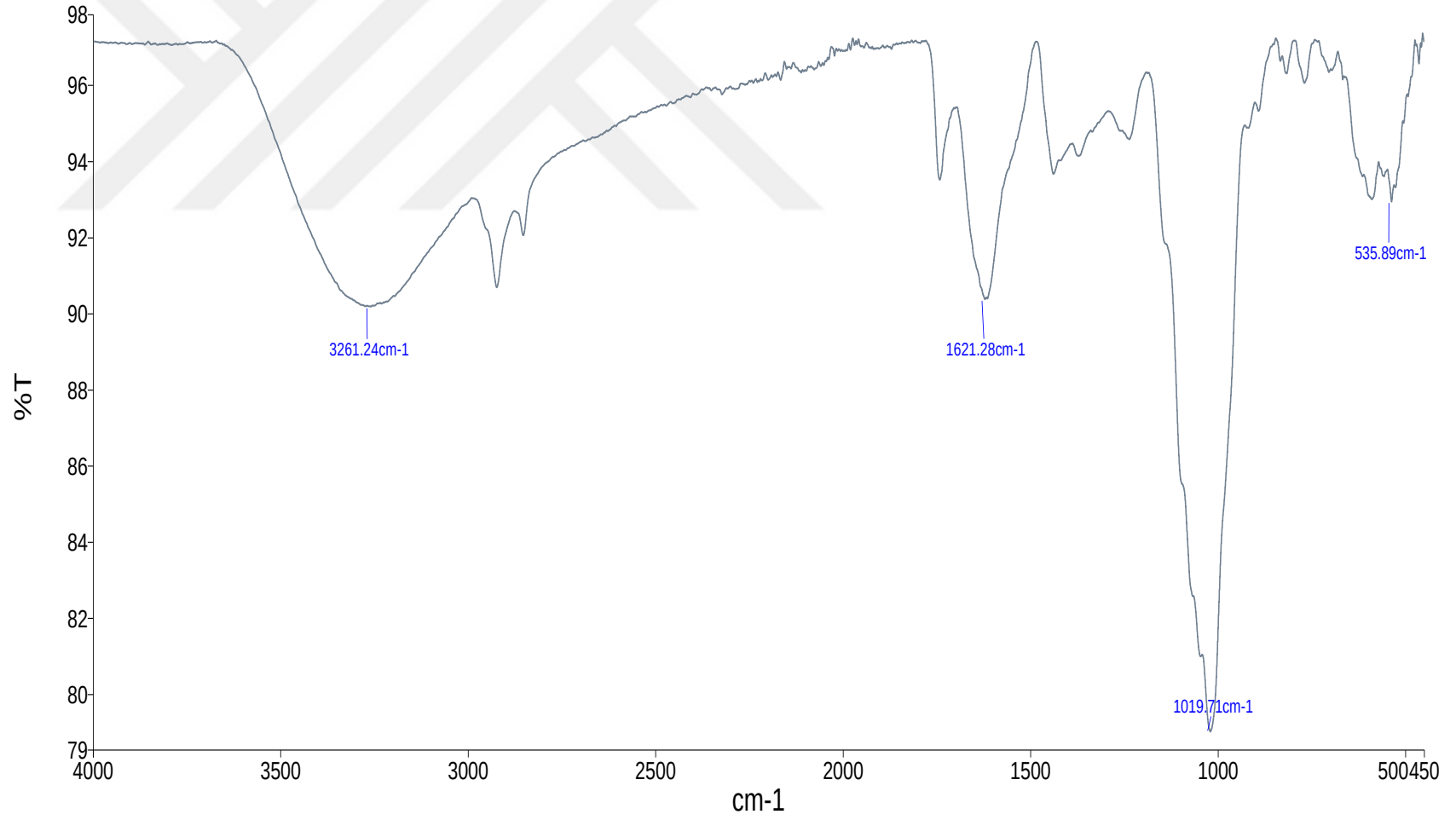
Ek 9. Yaban karayemişi CuONP FTIR analiz sonuçları



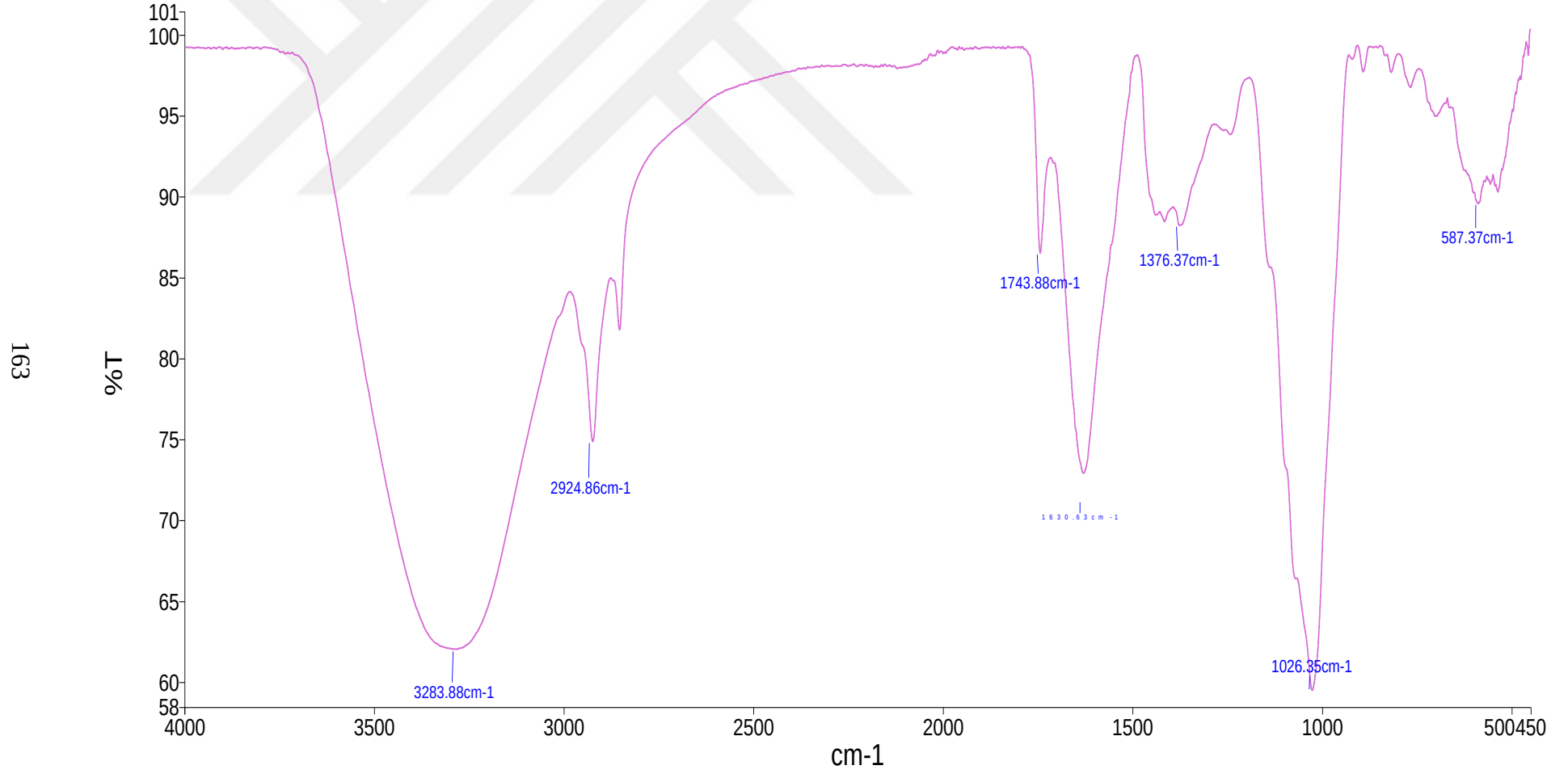
Ek 10. Kiraz karayemişi FeONP FTIR analiz sonuçları



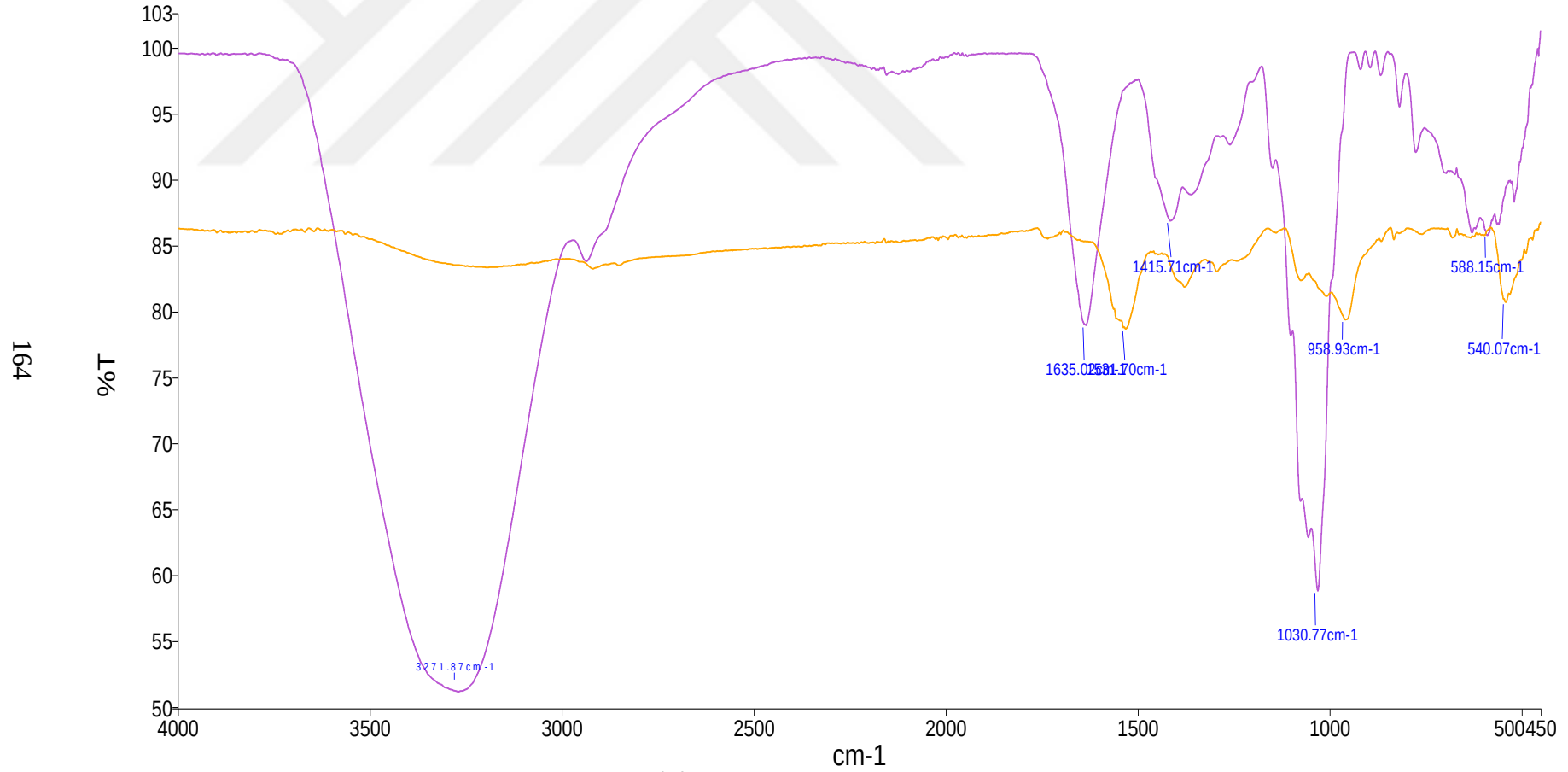
Ek 11. Selvi karayemişi FeONP FTIR analiz sonuçları



Ek 12. Yaban karayemişi FeONP FTIR analiz sonuçları

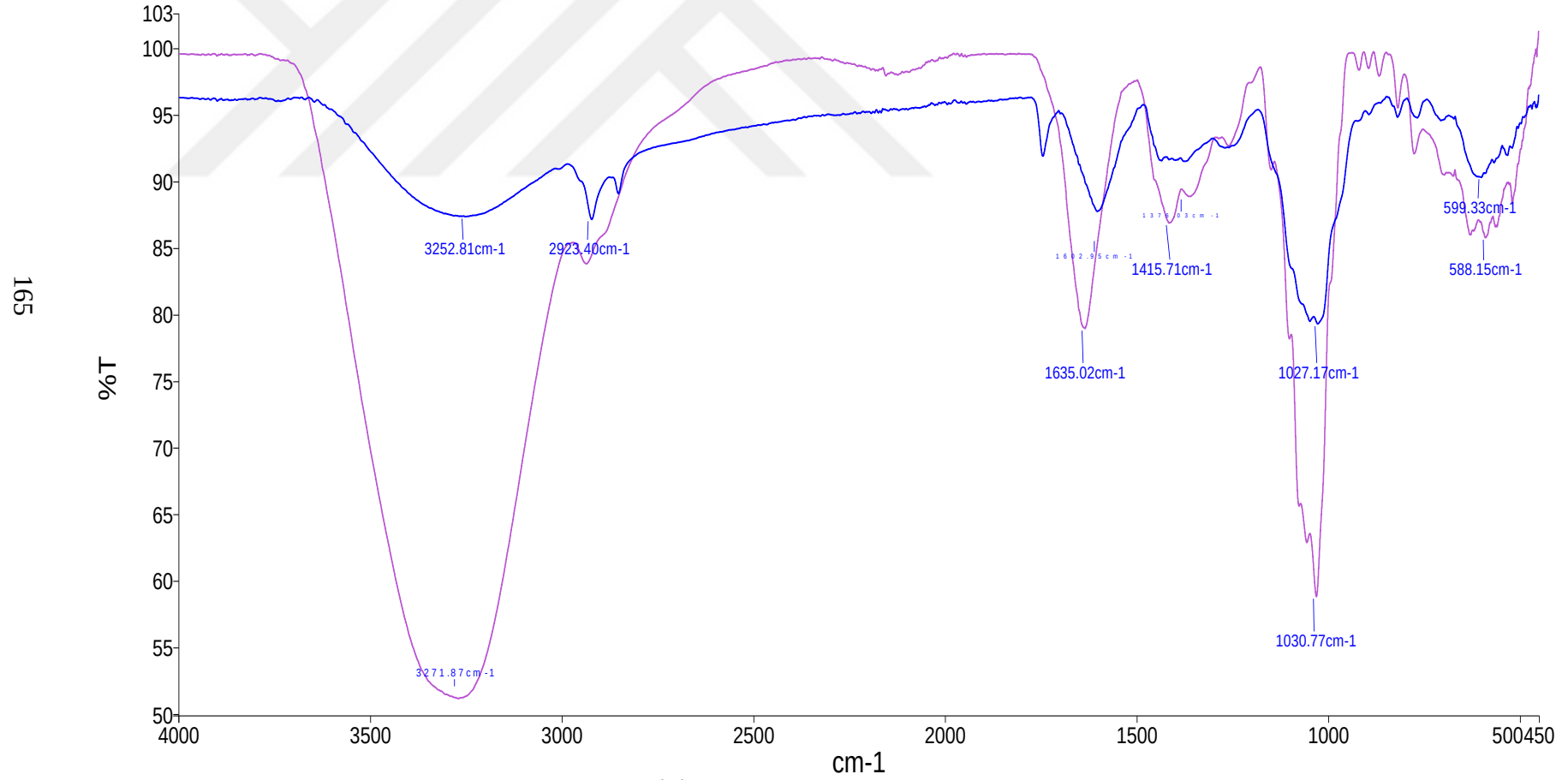


Ek 13. Kiraz karayemişi AgONP ve ekstrakt-etiketli FTIR analiz sonuçları



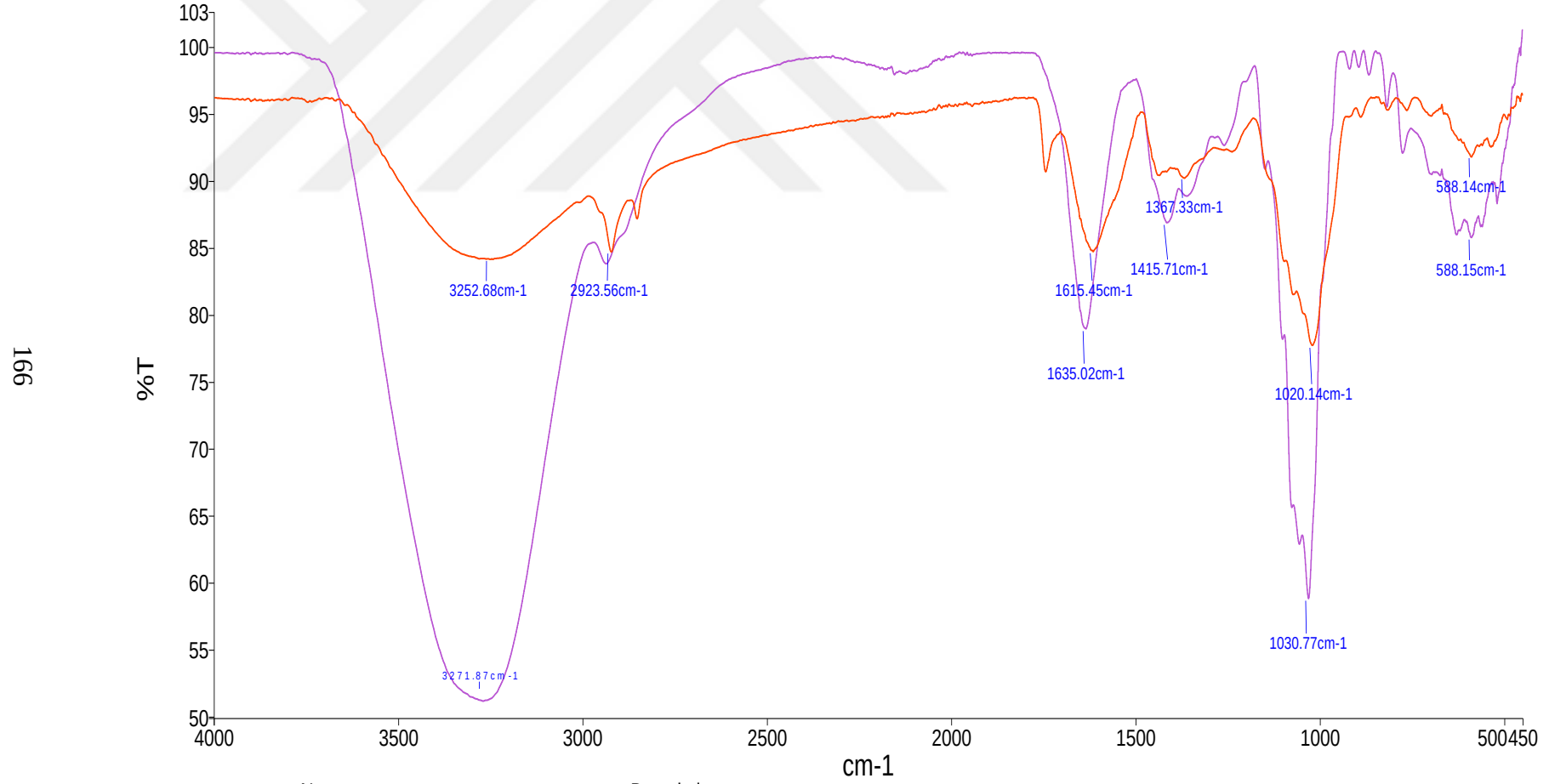
Name	Description
09052023kirazekstrakt_1	Sample 097 By Administrator Date Tuesday, May 09 2023
09052023KAgNp_1	Sample 099 By Administrator Date Tuesday, May 09 2023

Ek 14. Kiraz karayemişi CuONP ve ekstrakt-etiketli FTIR analiz sonuçları



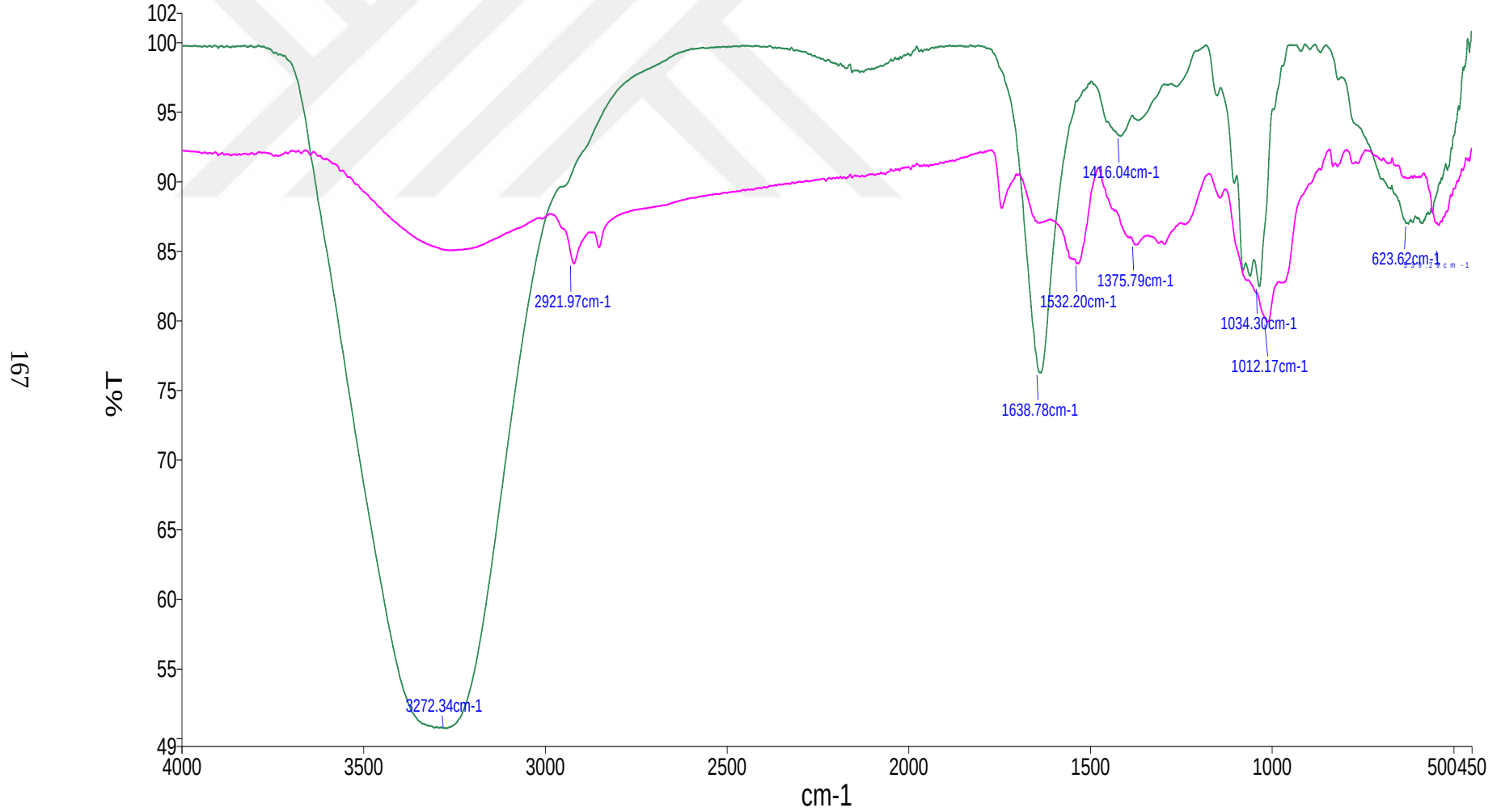
Name	Description
09052023kirazekstrakt_1	Sample 097 By Administrator Date Tuesday, May 09 2023
09052023KCuNp_1	Sample 098 By Administrator Date Tuesday, May 09 2023

Ek 15. Kiraz karayemişi FeONP ve ekstrakt-etiketli FTIR analiz sonuçları



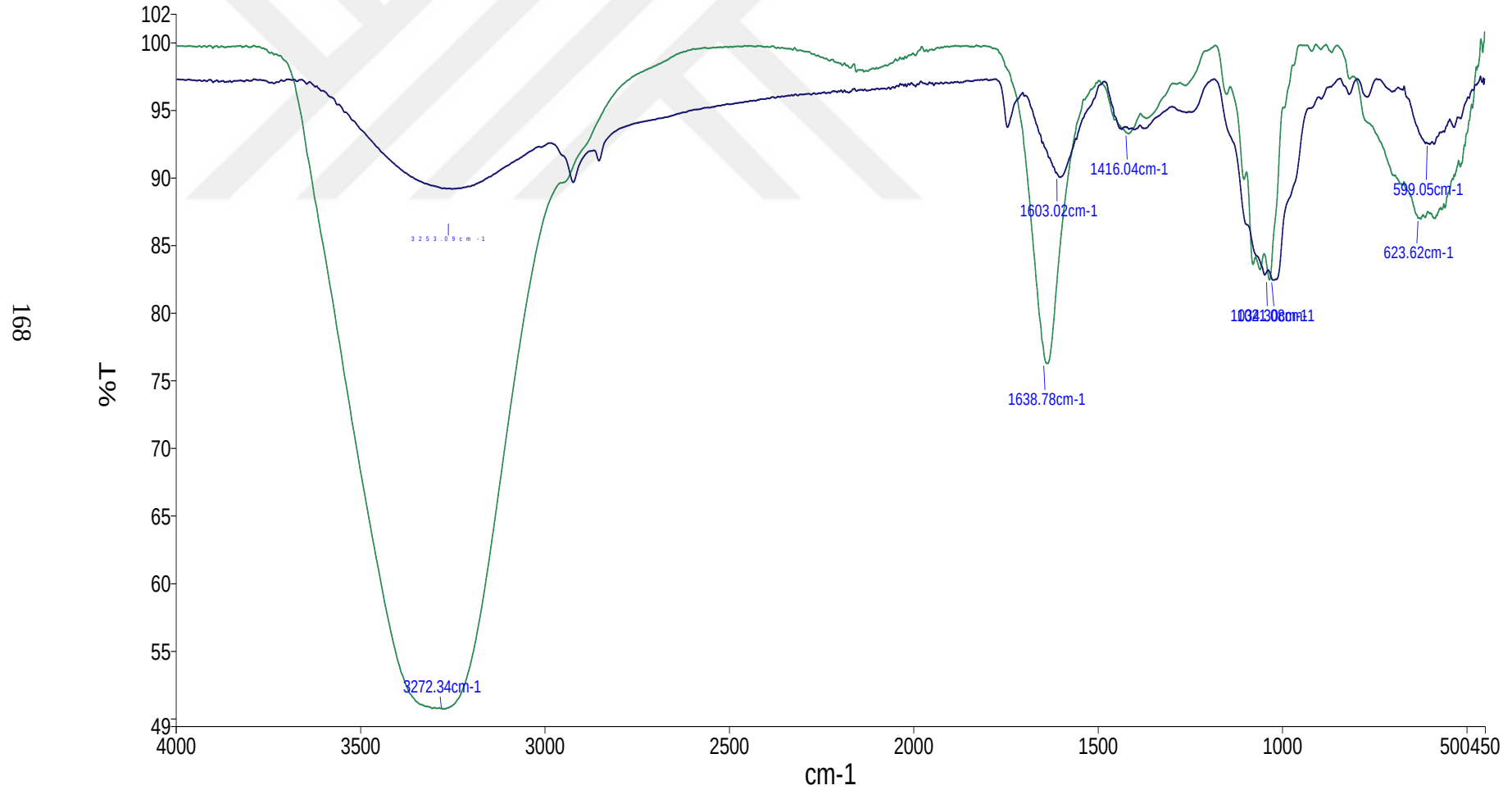
Name	Description
09052023kirazekstrakt_1	Sample 097 By Administrator Date Tuesday, May 09 2023
09052023KFeNp_1	Sample 100 By Administrator Date Tuesday, May 09 2023

Ek 16. Selvi kararyemişi AgONP ve ekstrakt-etiketli FTIR analiz sonuçları



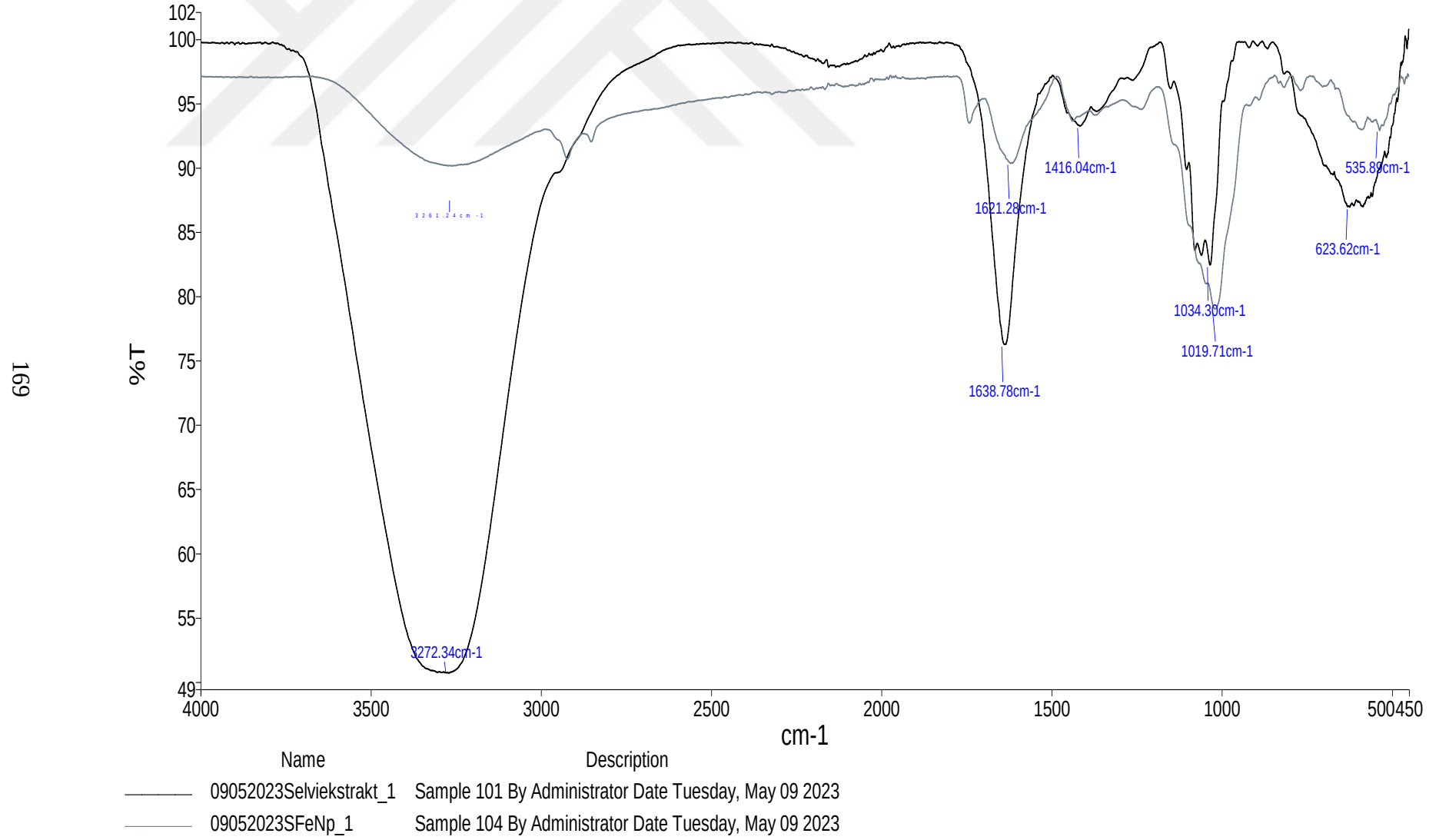
Name	Description
09052023Selviekstrakt_1	Sample 101 By Administrator Date Tuesday, May 09 2023
09052023SAgNp_1	Sample 103 By Administrator Date Tuesday, May 09 2023

Ek 17. Selvi karayemişi CuONP ve ekstrakt-etiketli FTIR analiz sonuçları

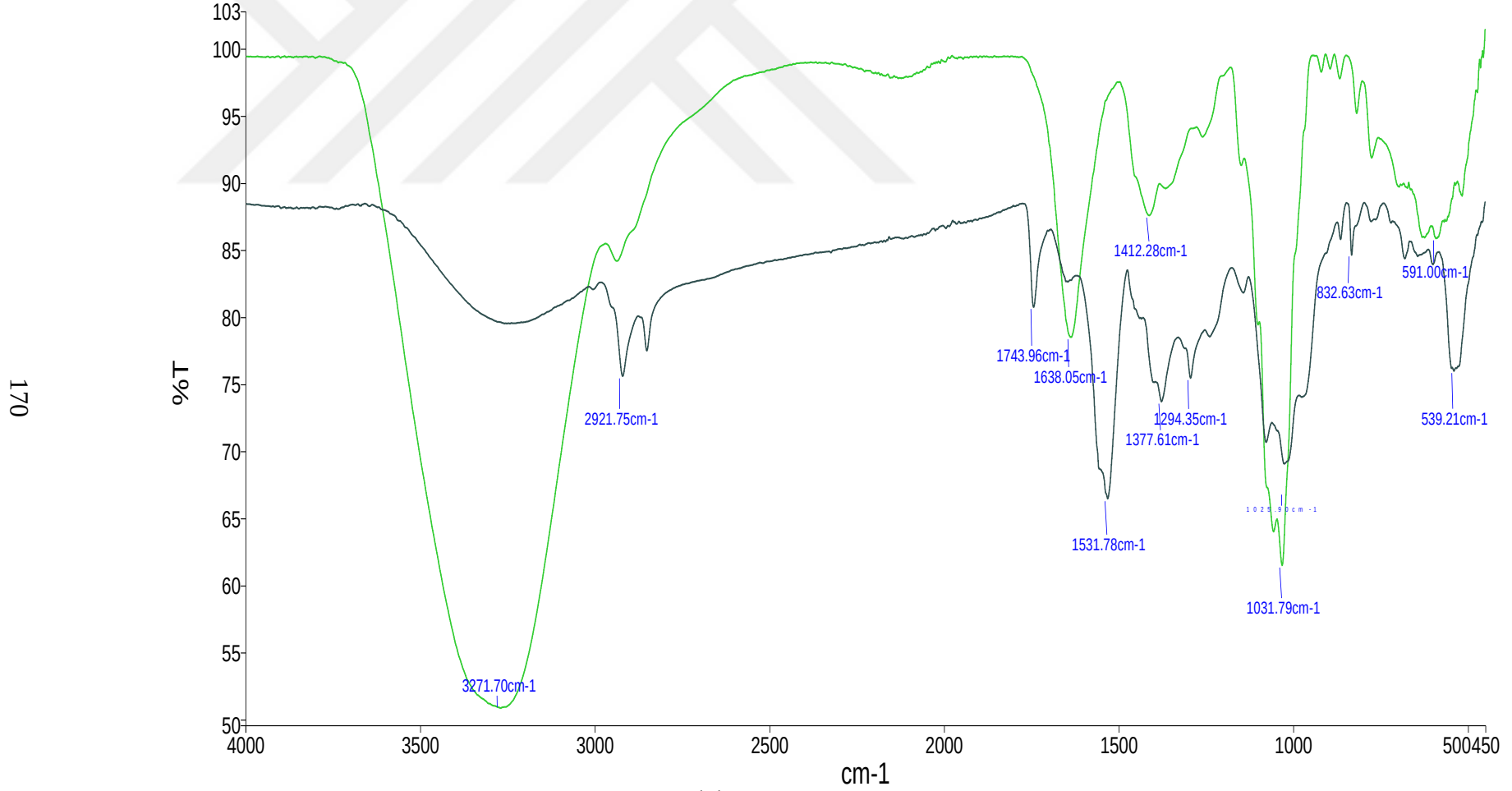


Name	Description
09052023Selviekstrakt_1	Sample 101 By Administrator Date Tuesday, May 09 2023
09052023SCuNp_1	Sample 102 By Administrator Date Tuesday, May 09 2023

Ek 18. Selvi karayemişi FeONP ve ekstrakt-etiketli FTIR analiz sonuçları

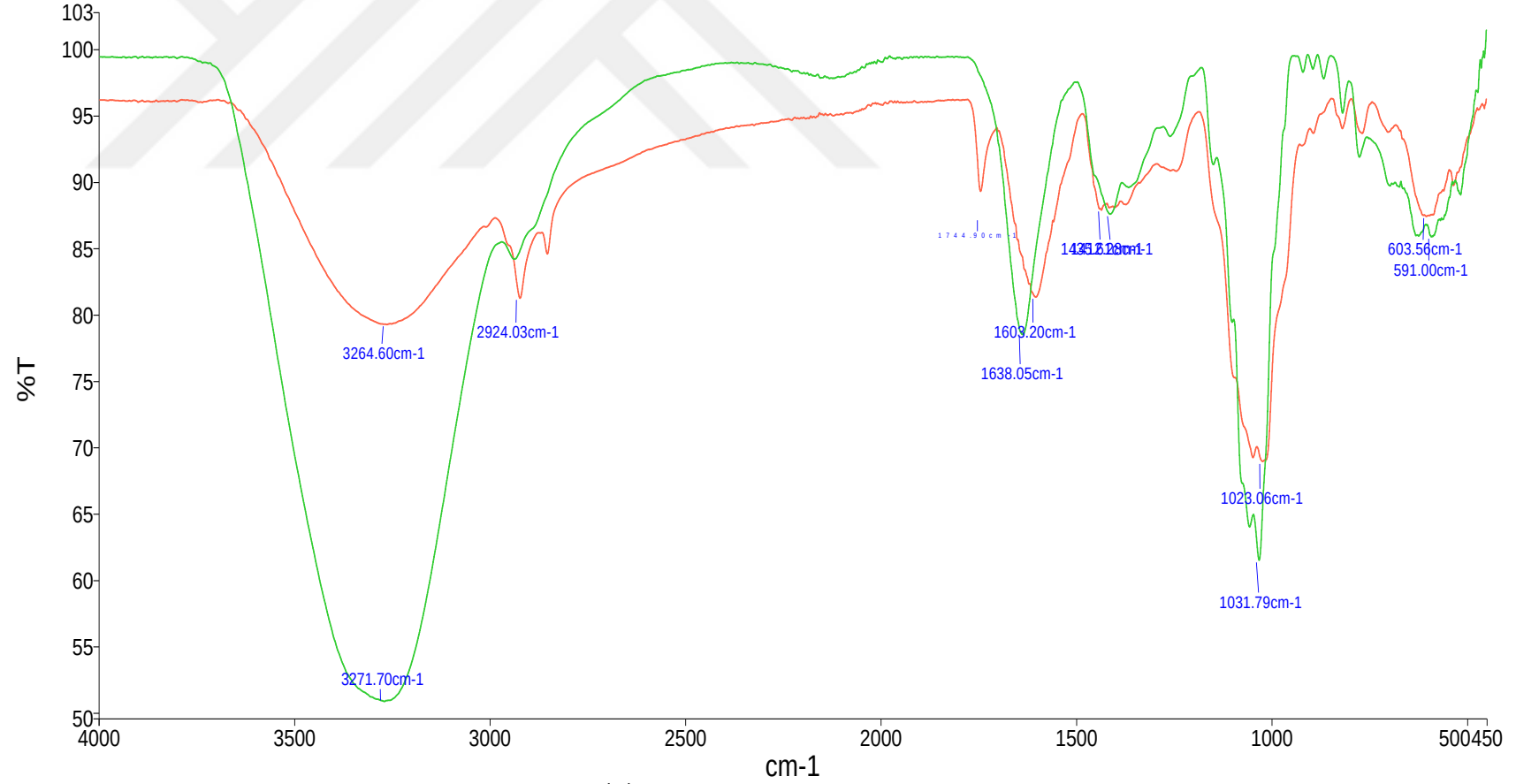


Ek 19. Yaban karayemişi AgONP ve ekstrakt-etiketli FTIR analiz sonuçları



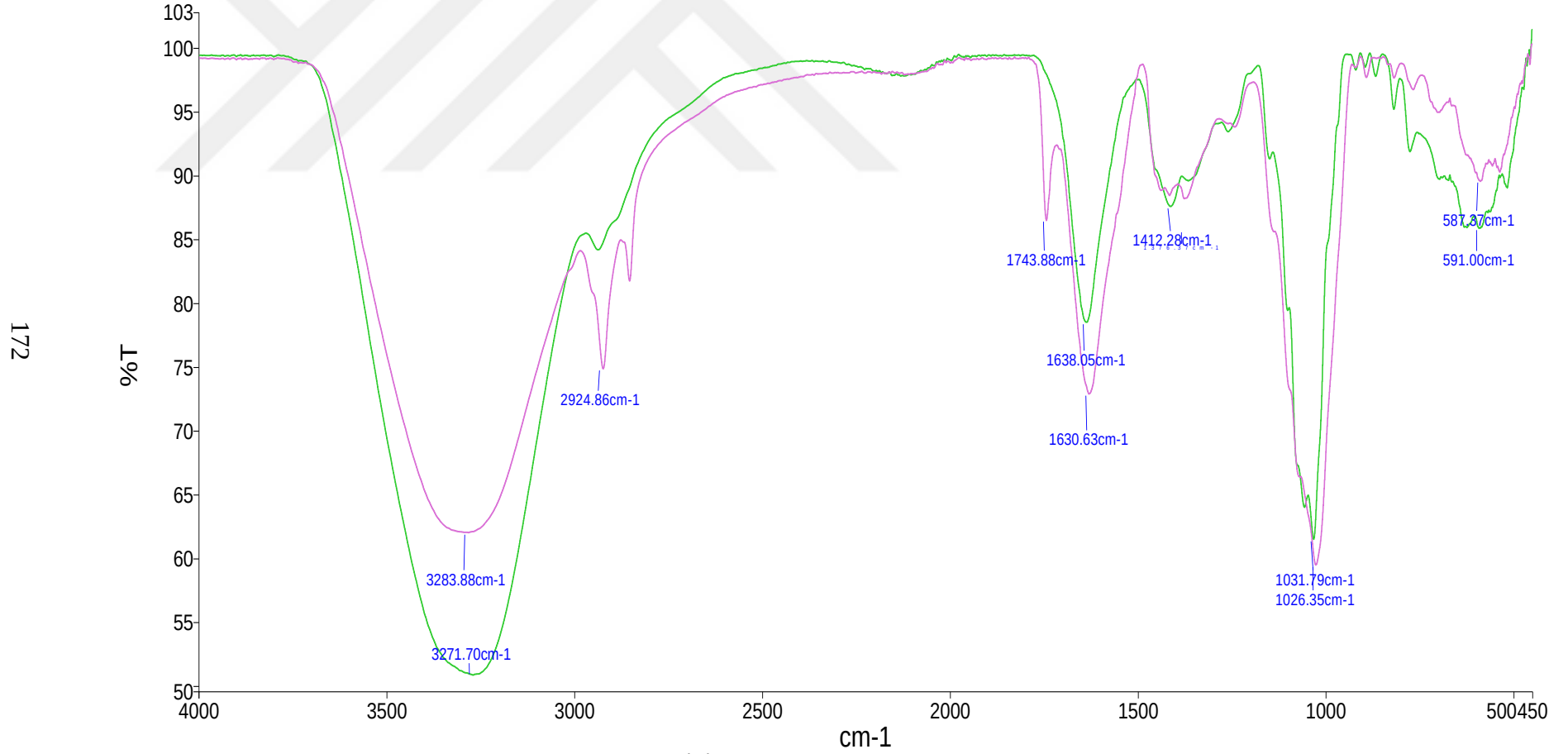
Name	Description
09052023YabanEkstrakt_1	Sample 094 By Administrator Date Tuesday, May 09 2023
09052023YAgNp_1	Sample 095 By Administrator Date Tuesday, May 09 2023

Ek 20. Yaban karayemişi CuONP ve ekstrakt-etiketli FTIR analiz sonuçları



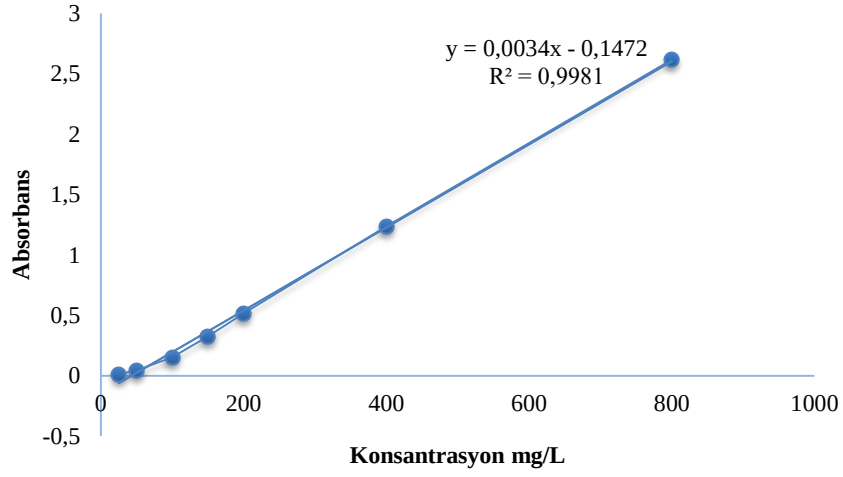
Name	Description
09052023YCuNp_002_1	Sample 093 By Administrator Date Tuesday, May 09 2023
09052023YabanEkstrakt_1	Sample 094 By Administrator Date Tuesday, May 09 2023

Ek 21. Yaban karayemişi FeONP ve ekstrakt-etiketli FTIR analiz sonuçları

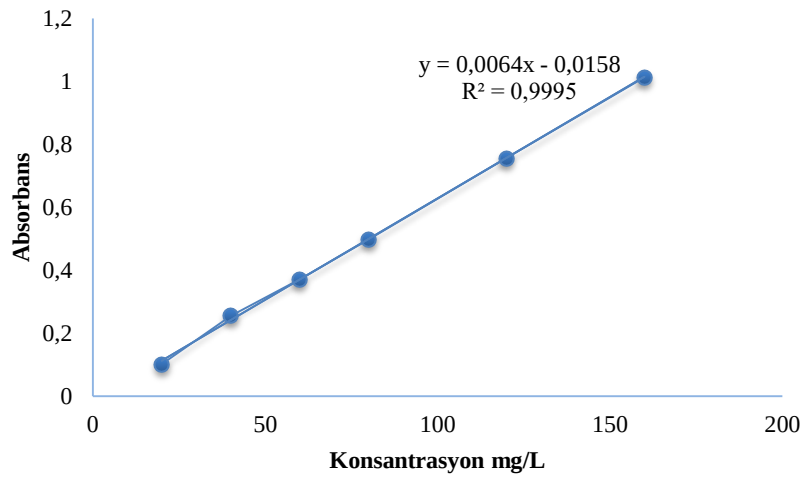


Name	Description
09052023YabanEkstrakt_1	Sample 094 By Administrator Date Tuesday, May 09 2023
09052023YFeNp_1	Sample 096 By Administrator Date Tuesday, May 09 2023

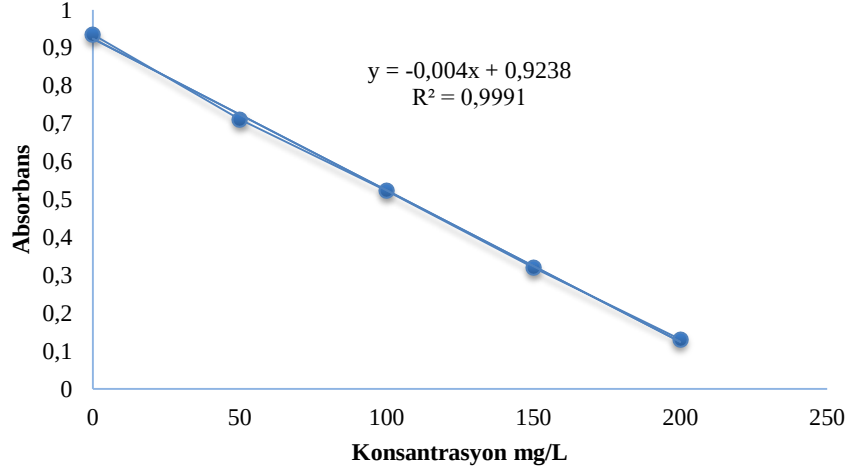
Ek 22. Toplam antioksidan analizi kalibrasyon eğrisi



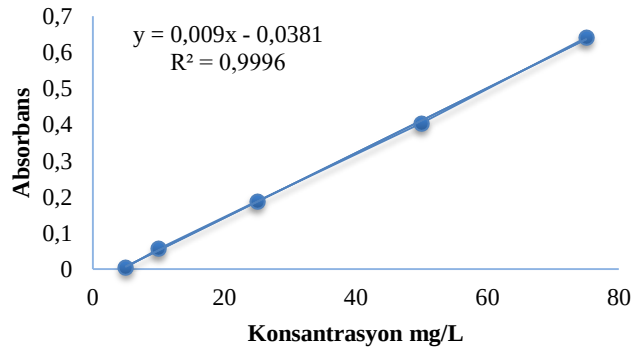
Ek 23. Toplam fenolik madde analizi kalibrasyon eğrisi



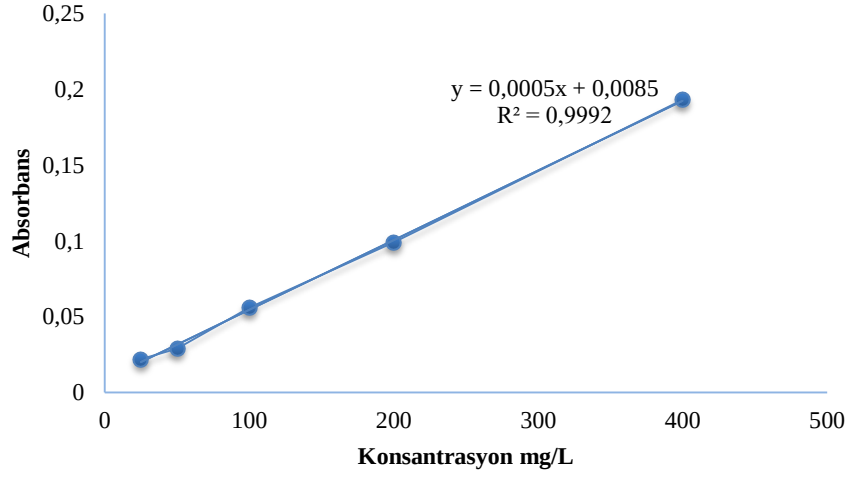
Ek 24. DPPH kalibrasyon eğrisi (% İnhibisyon kapasite)



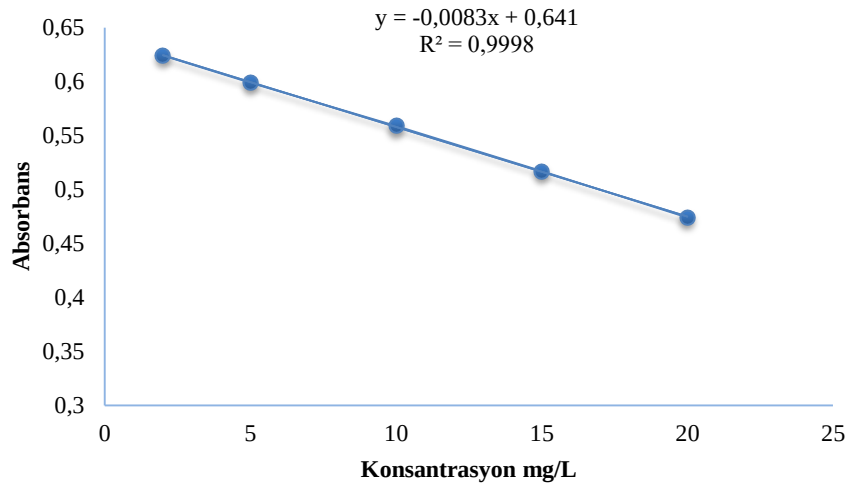
Ek 25. Toplam Demir İndirgeme Antioksidan kalibrasyon eğrisi



Ek 26. Toplam flavonoid analizi kalibrasyon eğrisi



Ek 27. AA ve Troloks standartları ABTS^{•+} grafiği



Ek 28. LC-MS/MS yöntemine ait analitik yöntem doğrulama parametreleri

Numara	Analizler	RT ^a	M.I. (m/z) ^b	F.I. (m/z) ^c	İyon. modu	Eşitlik	r ^{2d}	RSD% ^e		Doğrusallık Aralığı (mg/L)	LOD/LOQ (µg/L) ^f	İyileştirme (%)		U ^g	Gr. No ⁱ
								Günlerarası	Gün içi			Günlerarası	Gün içi		
1	Kinik asit	3.0	190.8	93.0	Neg	y=-0.0129989+2.97989x	0.996	0.69	0.51	0.1-5	25.7/33.3	1.0011	1.0083	0.0372	1
2	Fumarik asit	3.9	115.2	40.9	Neg	y=-0.0817862+1.03467x	0.995	1.05	1.02	1-50	135.7/167.9	0.9963	1.0016	0.0091	1
3	Akonitik asit	4.0	172.8	129.0	Neg	y=-0.7014530+32.9994x	0.971	2.07	0.93	0.1-5	16.4/31.4	0.9968	1.0068	0.0247	1
4	Gallik asit	4.4	168.8	79.0	Neg	y=0.0547697+20.8152x	0.999	1.60	0.81	0.1-5	13.2/17.0	1.0010	0.9947	0.0112	1
5	Epigallokateşin	6.7	304.8	219.0	Neg	y=-0.00494986+0.0483704x	0.998	1.22	0.73	1-50	237.5/265.9	0.9969	1.0040	0.0184	3
6	Protokatekuik asit	6.8	152.8	108.0	Neg	y=0.211373+12.8622x	0.957	1.43	0.76	0.1-5	21.9/38.6	0.9972	1.0055	0.0350	1
7	Kateşin	7.4	288.8	203.1	Neg	y=-0.00370053+0.431369x	0.999	2.14	1.08	0.2-10	55.0/78.0	1.0024	1.0045	0.0221	3
8	Gentisik asit	8.3	152.8	109.0	Neg	y=-0.0238983+12.1494x	0.997	1.81	1.22	0.1-5	18.5/28.2	0.9963	1.0077	0.0167	1
9	Klorojenik asit	8.4	353.0	85.0	Neg	y=0.289983+36.3926x	0.995	2.15	1.52	0.1-5	13.1/17.6	1.0000	1.0023	0.0213	1
10	Protokatekuik aldehit	8.5	137.2	92.0	Neg	y=0.257085+25.4657x	0.996	2.08	0.57	0.1-5	15.4/22.2	1.0002	0.9988	0.0396	1
11	Tanik asit	9.2	182.8	78.0	Neg	y=0.0126307+26.9263x	0.999	2.40	1.16	0.05-2.5	15.3/22.7	0.9970	0.9950	0.0190	1
12	Epigallokatekin galat	9.4	457.0	305.1	Neg	y=-0.0380744+1.61233x	0.999	1.30	0.63	0.2-10	61.0/86.0	0.9981	1.0079	0.0147	3
13	1,5-dikaffeoilkinik asit	9.8	515.0	191.0	Neg	y=-0.0164044+16.6535x	0.999	2.42	1.48	0.1-5	5.8/9.4	0.9983	0.9997	0.0306	1
14	4-OH Benzoik asit	10.5	137.2	65.0	Neg	y=-0.0240747+5.06492x	0.999	1.24	0.97	0.2-10	68.4/88.1	1.0032	1.0068	0.0237	1
15	Epikateşin	11.6	289.0	203.0	Neg	y=-0.0172078+0.0833424x	0.996	1.47	0.62	1-50	139.6/161.6	1.0013	1.0012	0.0221	3
16	Vanilik asit	11.8	166.8	108.0	Neg	y=-0.0480183+0.779564x	0.999	1.92	0.76	1-50	141.9/164.9	1.0022	0.9998	0.0145	1
17	Kafeik asit	12.1	179.0	134.0	Neg	y=0.120319+95.4610x	0.999	1.11	1.25	0.05-2.5	7.7/9.5	1.0015	1.0042	0.0152	1
18	Sirinik asit	12.6	196.8	166.9	Neg	y=-0.0458599+0.663948x	0.998	1.18	1.09	1-50	82.3/104.5	1.0006	1.0072	0.0129	1
19	Vanillin	13.9	153.1	125.0	Poz	y=0.00185898+20.7382x	0.996	1.10	0.85	0.1-5	24.5/30.4	1.0009	0.9967	0.0122	1
20	Sirinik aldehit	14.6	181.0	151.1	Neg	y=-0.0128684+7.90153x	0.999	2.51	0.77	0.4-20	19.7/28.0	1.0001	0.9964	0.0215	1
21	Daidzin	15.2	417.1	199.0	Poz	y=9.45747+152.338x	0.996	2.25	1.32	0.05-2.5	7.0/9.5	0.9955	1.0017	0.0202	2
22	Epikateşin galat	15.5	441.0	289.0	Neg	y=-0.0142216+1.06768x	0.997	1.63	1.28	0.1-5	19.5/28.5	0.9984	0.9946	0.0229	3
23	Piceid	17.2	391.0	135/106.9	Poz	y=0.00772525+25.4181x	0.999	1.94	1.16	0.05-2.5	13.8/17.8	1.0042	0.9979	0.0199	1
24	p-Kumarik asit	17.8	163.0	93.0	Neg	y=0.0249034+18.5180x	0.999	1.92	1.43	0.1-5	25.9/34.9	1.0049	1.0001	0.0194	1
25	Ferulik asit--D3-IS ^h	18.8	196.2	152.1	Neg	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	0.0170	1
26	Ferulik asit	18.8	192.8	149.0	Neg	y=-0.0735254+1.34476x	0.999	1.44	0.53	1-50	11.8/15.6	0.9951	0.9976	0.0181	1
27	Sinapik asit	18.9	222.8	193.0	Neg	y=-0.0929932+0.836324x	0.999	1.45	0.52	0.2-10	65.2/82.3	1.0031	1.0037	0.0317	1
28	Kumarin	20.9	146.9	103.1	Poz	y=0.0633397+136.508x	0.999	2.11	1.54	0.05-2.5	214.2/247.3	0.9950	0.9958	0.0383	1

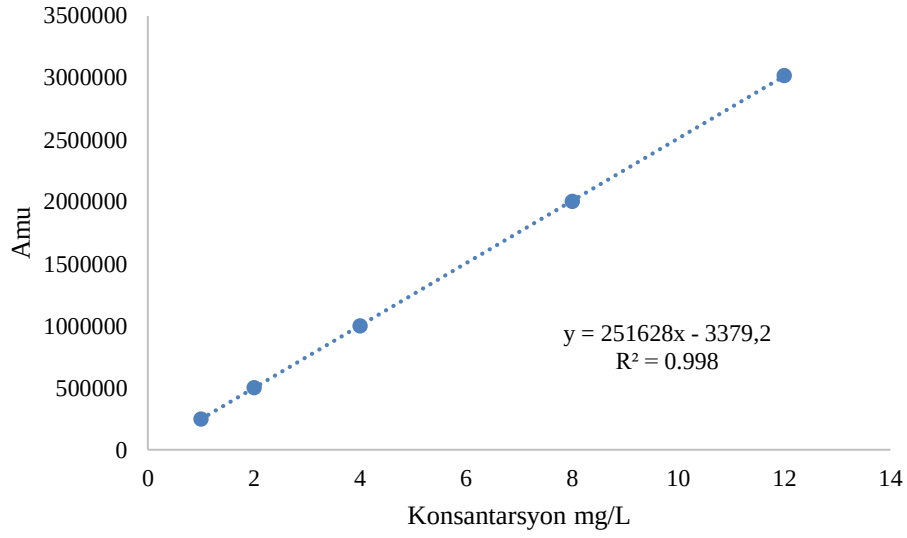
aR.T.: Alıkonma süresi, bMI (m/z): Standart analitlerin moleküler iyonları (m/z oranı), cFI (m/z): Parça iyonları dr2: Belirleme katsayısı, eRSD: Bağlı standart sapma, fLOD /LOQ (µg/L): Tespit/kantifikasyon sınırı, gU (%): %95 güven seviyesinde bağlı belirsizlik yüzdesi (k = 2), hIS: Dahili standart, iGr. Hayır: Dahili standartların gruplandırılmasını temsil eder; bu sayılar hangi IS'nin hangi fenolik bileşiği temsil ettiğini gösterir.

LC-MS/MS yöntemine ait analitik yöntem doğrulama parametreleri (Devamı)

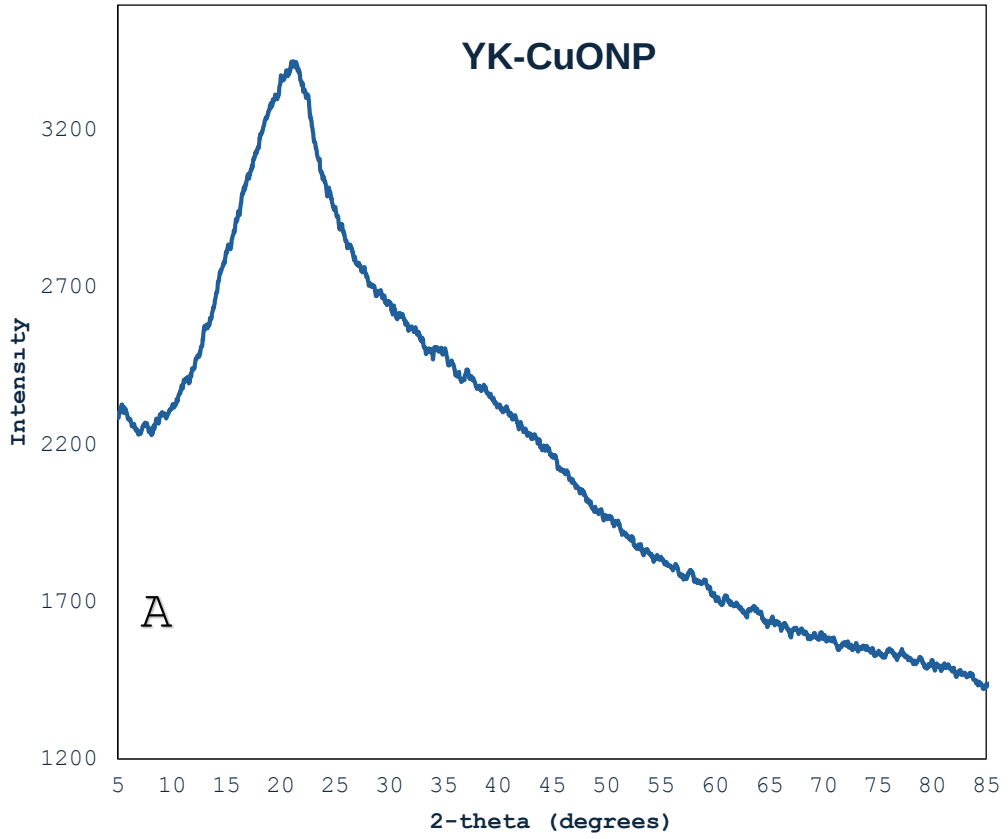
Numara	Analizler	RT ^a	M.I. (m/z) ^b	F.I. (m/z) ^c	İyon. modu	Eşitlik	r ^{2d}	RSD% ^e		Doğrusallık Aralığı (mg/L)	LOD/LOQ (µg/L) ^f	İyileştirme (%)		U ^g	Gr. No
								Günlerarası	Gün içi			Günlerarası	Gün içi		
29	Salisilik asit	21.8	137.2	65.0	Neg	y=0.239287+153.659 ×	0.999	1.48	1.18	0.05-2.5	6.0/8.3	0.9950	0.9998	0.0158	1
30	Cyranosid	23.7	447.0	284.0	Neg	y=0.280246+6.13360 ×	0.997	1.56	1.12	0.05-2.5	12.1/16.0	1.0072	1.0002	0.0366	2
31	Miquelianin	24.1	477.0	150.9	Neg	y=-0.00991585+5.50334 ×	0.999	1.31	0.95	0.1-5	10.6/14.7	0.9934	0.9965	0.0220	2
32	Rutin-D3-IS ^h	25.5	612.2	304.1	Neg	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	2
33	Rutin	25.6	608.9	301.0	Neg	y=-0.0771907+2.89868 ×	0.999	1.38	1.09	0.1-5	15.7/22.7	0.9977	1.0033	0.0247	2
34	İzokersitrin	25.6	463.0	271.0	Neg	y=-0.111120+4.10546 ×	0.998	2.13	0.78	0.1-5	8.7/13.5	1.0057	0.9963	0.0220	2
35	Hesperidin	25.8	611.2	449.0	Poz	y=0.139055+13.2785 ×	0.999	1.84	1.35	0.1-5	19.0/26.0	0.9967	1.0043	0.0335	2
36	o-Kumarik asit	26.1	162.8	93.0	Neg	y=0.00837193+11.2147 ×	0.999	2.11	1.46	0.1-5	31.8/40.4	1.0044	0.9986	0.0147	1
37	Genistin	26.3	431.0	239.0	Neg	y=1.65808+7.57459 ×	0.991	2.01	1.28	0.1-5	14.9/21.7	1.0062	1.0047	0.0083	2
38	Rosmarinik asit	26.6	359.0	197.0	Neg	y=-0.0117238+8.04377 ×	0.999	1.24	0.86	0.1-5	16.2/21.2	1.0056	1.0002	0.0130	1
39	Ellagik asit	27.6	301.0	284.0	Neg	y=0.00877034+0.663741 ×	0.999	1.57	1.23	0.4-20	56.9/71.0	1.0005	1.0048	0.0364	1
40	Kozmosin	28.2	431.0	269.0	Neg	y=-0.708662+8.62498 ×	0.998	1.65	1.30	0.1-5	6.3/9.2	0.9940	0.9973	0.0083	2
41	Kuersitrin	29.8	447.0	301.0	Neg	y=-0.00153274+3.20368 ×	0.999	2.24	1.16	0.1-5	4.8/6.4	0.9960	0.9978	0.0268	2
42	Astragalin	30.4	447.0	255.0	Neg	y=0.00825333+3.51189 ×	0.999	2.08	1.72	0.1-5	6.6/8.2	0.9968	0.9957	0.0114	2
43	Nikotiflorin	30.6	592.9	255.0/284.0	Neg	y=0.00499333+2.62351 ×	0.999	1.48	1.23	0.05-2.5	11.9/16.7	0.9954	1.0044	0.0108	2
44	Fisetin	30.6	285.0	163.0	Neg	y=0.0365705+8.09472 ×	0.999	1.75	1.19	0.1-5	10.1/12.7	0.9980	1.0042	0.0231	3
45	Daidzein	34.0	253.0	223.0	Neg	y=-0.0329252+6.23004 ×	0.999	2.18	1.73	0.1-5	9.8/11.6	0.9926	0.9963	0.0370	3
46	Quercetin-D3-IS ^h	35.6	304.0	275.9	Neg	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	3
47	Quercetin	35.7	301.0	272.9	Neg	y=+0.00597342+3.39417 ×	0.999	1.89	1.38	0.1-5	15.5/19.0	0.9967	0.9971	0.0175	3
48	Naringenin	35.9	270.9	119.0	Neg	y=-0.00393403+14.6424 ×	0.999	2.34	1.69	0.1-5	2.6/3.9	1.0062	1.0020	0.0392	3
49	Hesperetin	36.7	301.0	136.0/286.0	Neg	y=+0.0442350+6.07160 ×	0.999	2.47	2.13	0.1-5	7.1/9.1	0.9998	0.9963	0.0321	3
50	Luteolin	36.7	284.8	151.0/175.0	Neg	y=-0.0541723+30.7422 ×	0.999	1.67	1.28	0.05-2.5	2.6/4.1	0.9952	1.0029	0.0313	3
51	Genistein	36.9	269.0	135.0	Neg	y=-0.00507501+12.1933 ×	0.999	1.48	1.19	0.05-2.5	3.7/5.3	1.0069	1.0012	0.0337	3
52	Kaempferol	37.9	285.0	239.0	Neg	y=-0.00459557+3.13754 ×	0.999	1.49	1.26	0.05-2.5	10.2/15.4	0.9992	0.9990	0.0212	3
53	Apigenin	38.2	268.8	151.0/149.0	Neg	y=0.119018+34.8730 ×	0.998	1.17	0.96	0.05-2.5	1.3/2.0	0.9985	1.0003	0.0178	3
54	Amentoflavon	39.7	537.0	417.0	Neg	y=0.727280+33.3658 ×	0.992	1.35	1.12	0.05-2.5	2.8/5.1	0.9991	1.0044	0.0340	3
55	Krizin	40.5	252.8	145.0/119.0	Neg	y=-0.0777300+18.8873 ×	0.999	1.46	1.21	0.05-2.5	1.5/2.8	0.9922	1.0050	0.0323	3
56	Akasetin	40.7	283.0	239.0	Neg	y=-0.559818+163.062 ×	0.997	1.67	1.28	0.02-1	1.5/2.5	0.9949	1.0011	0.0363	3

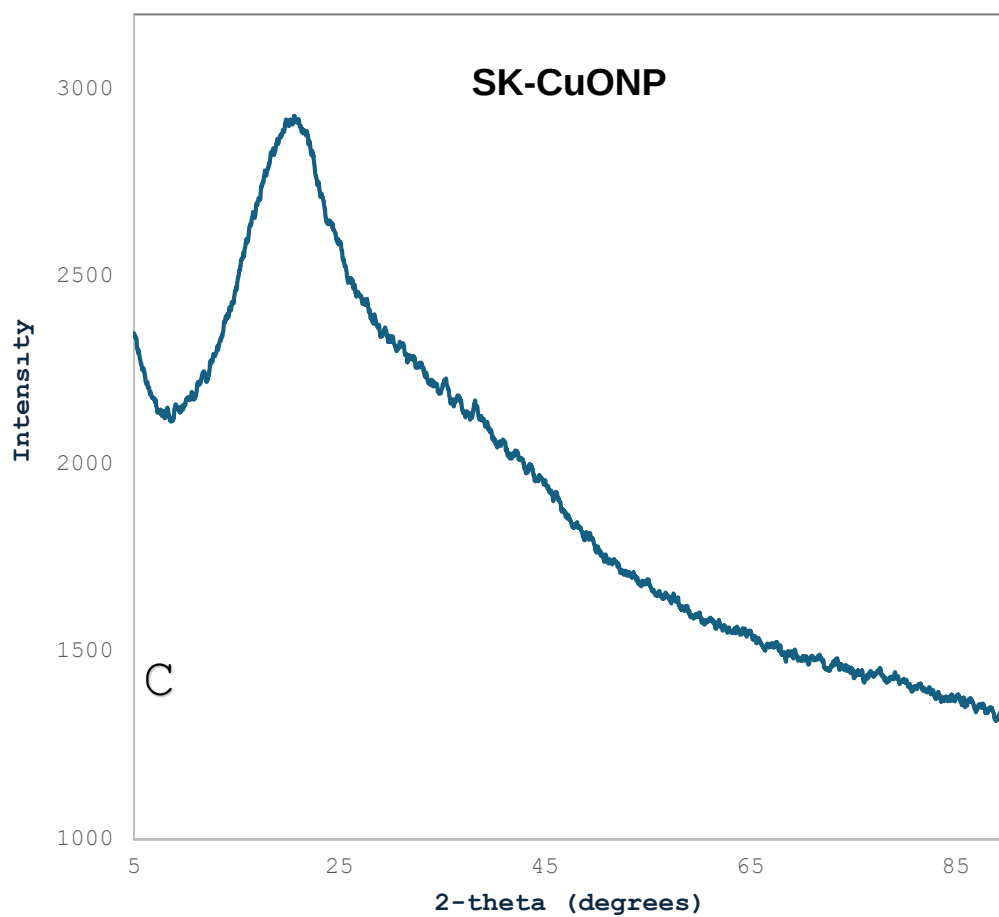
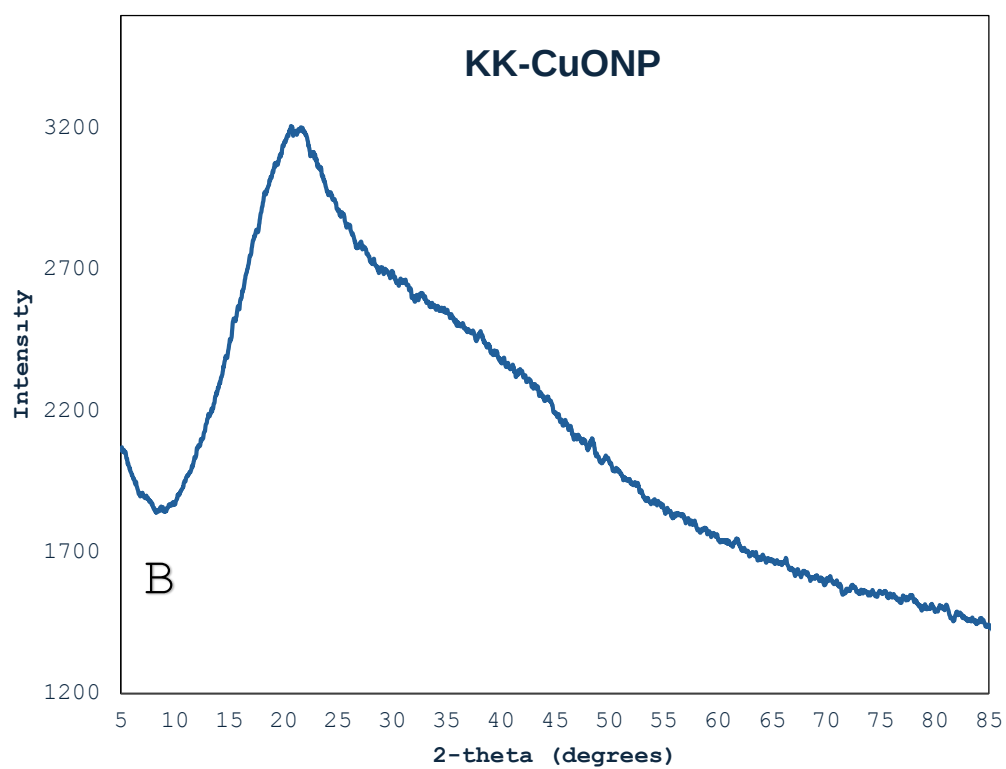
aR.T.: Alıkonma süresi, bMI (m/z): Standart analitlerin moleküler iyonları (m/z oranı), cFI (m/z): Parça iyonları dr2: Belirleme katsayısı, eRSD: Bağlı standart sapma, fLOD /LOQ (µg/L): Tespit/kantifikasyon sınırı, gU (%): %95 güven seviyesinde bağlı belirsizlik yüzdesi (k = 2), hIS: Dahili standart, iGr. Hayır: Dahili standartların gruplandırılmasını temsil eder; bu sayılar hangi IS'nin hangi fenolik bileşiği temsil ettiğini gösterir.

Ek 29. HMF kalibrasyon eğrisi

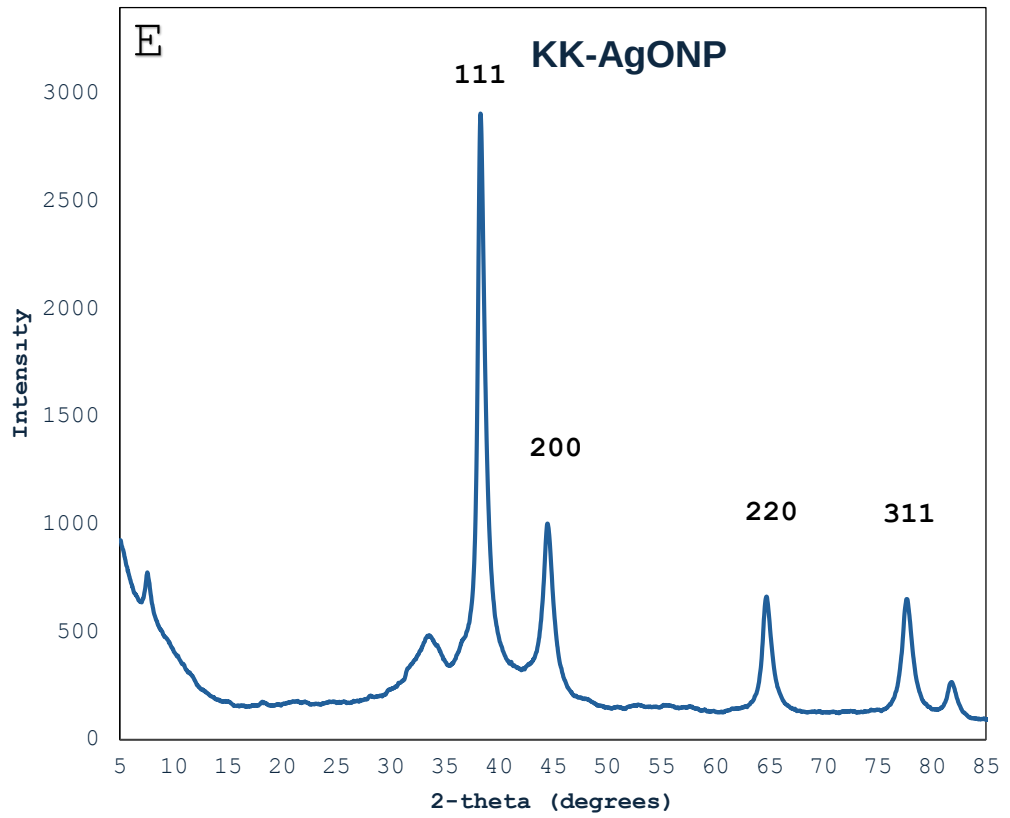
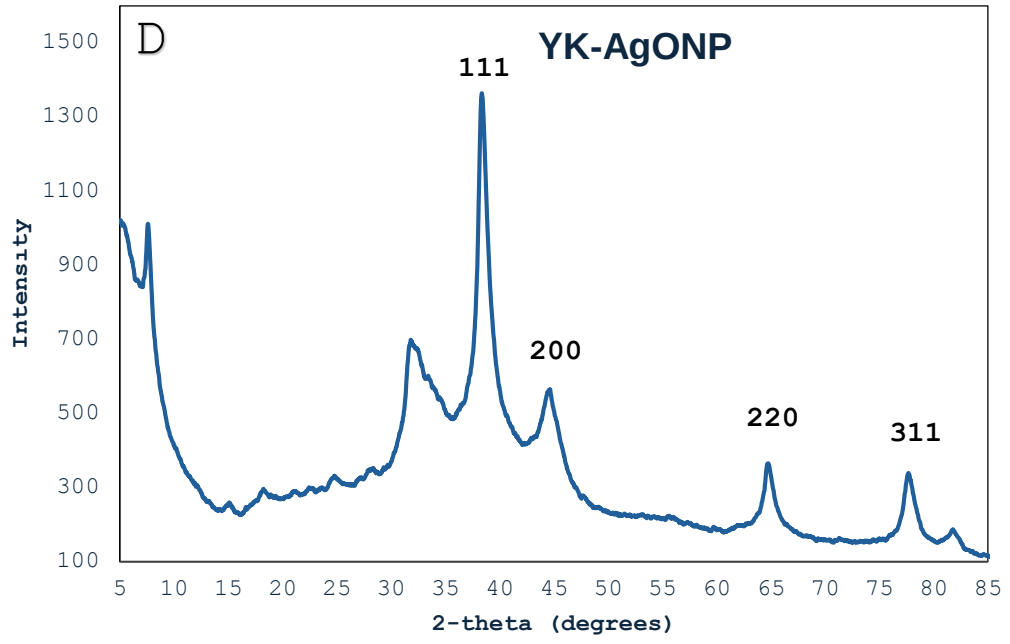


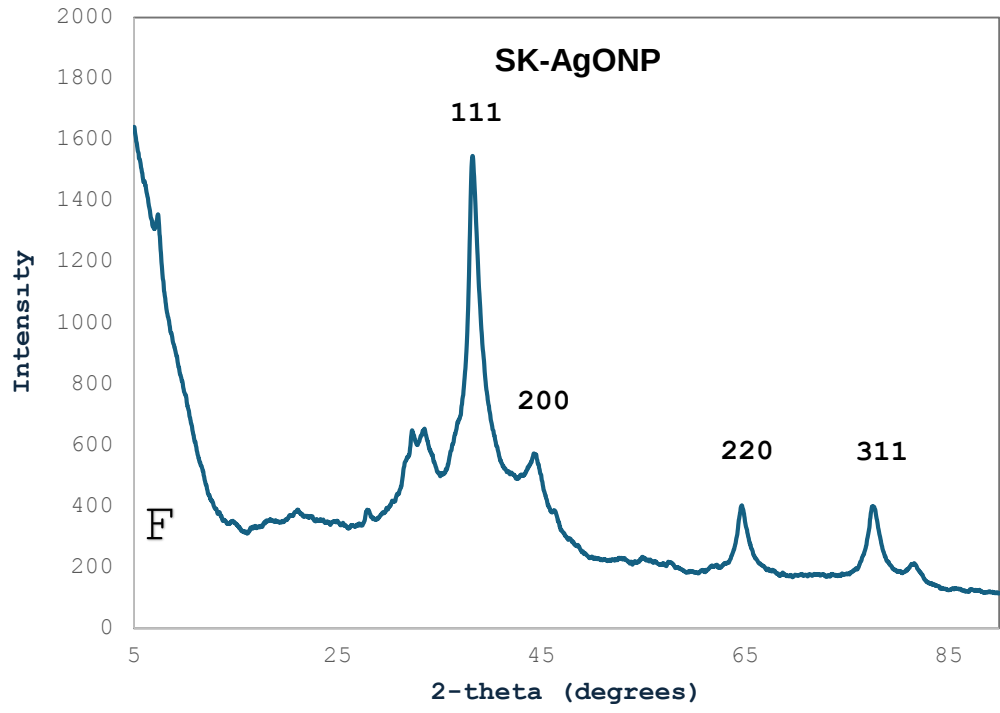
Ek 30. XRD analizi grafikleri: YK-CuONP (A), KK-CuONP (B), SK-CuONP (C)



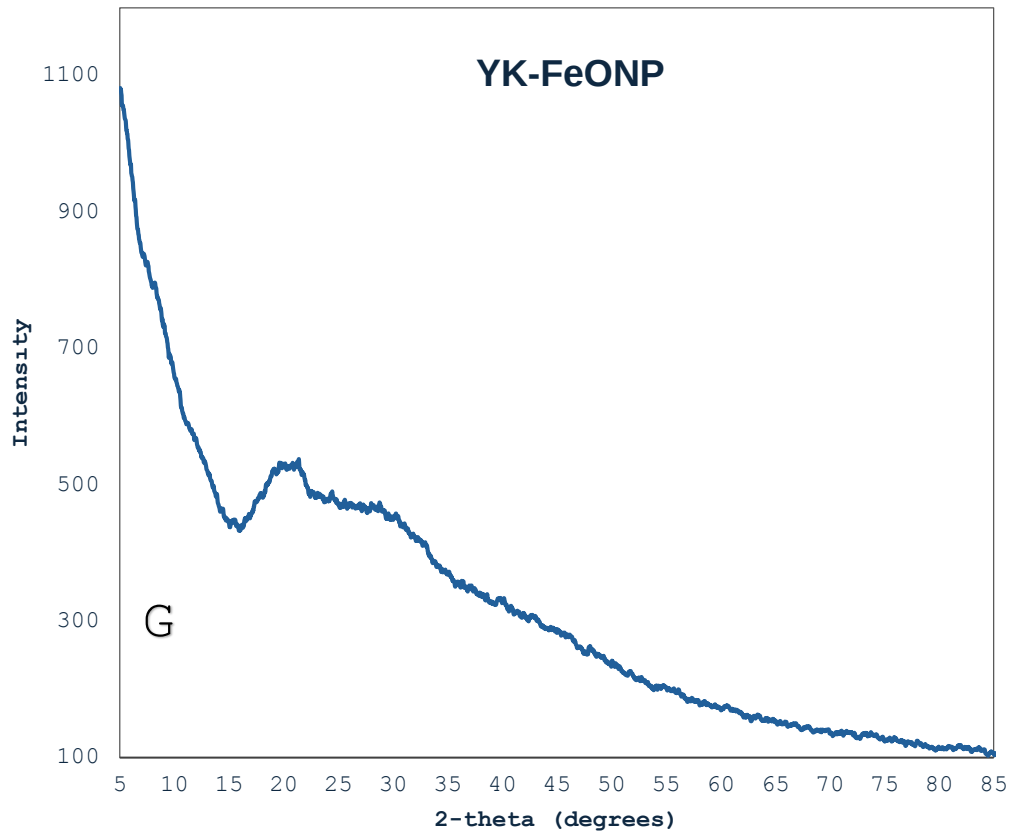


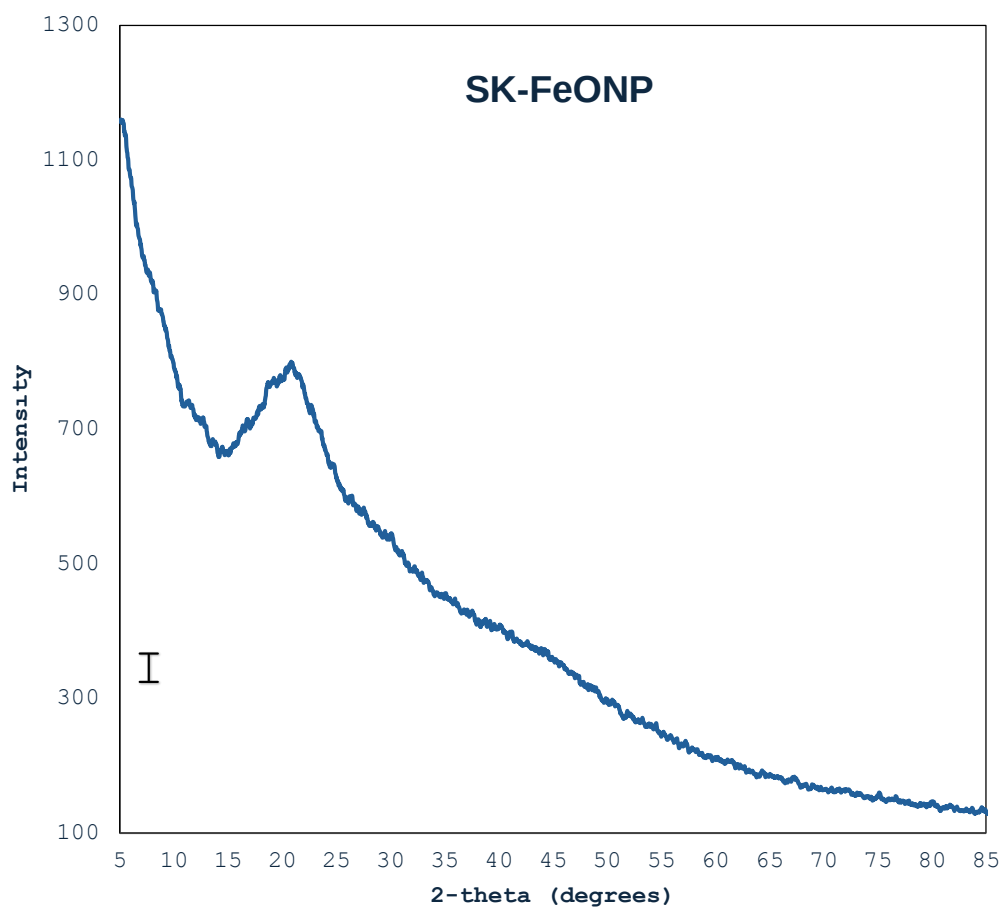
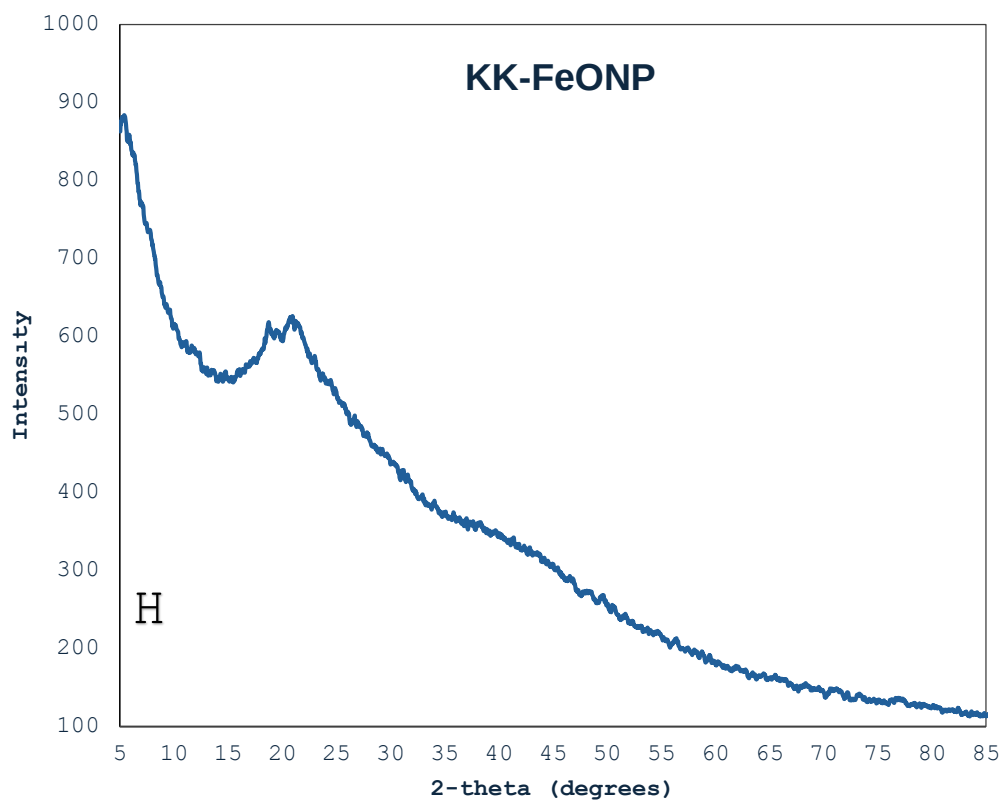
Ek 31. XRD analizi grafikleri: YK-AgONP (D), KK-AgONP (E), SK-AgONP (F)





Ek 32. XRD analizi grafikleri: YK-FeONP (G), KK-FeONP (H), SK-FeONP (I)





ÖZGEÇMİŞ

Havva Nur KOBYA,. İlk, orta ve lise öğrenimini Çarşıbaşı ilçesinde tamamladı. 2010 yılında Gümüşhane Üniversitesi Mühendislik ve Doğa Bilimler Fakültesi, Gıda Mühendisliği Bölümü'nde lisans öğrenimine başladı. 2015 yılında Gümüşhane Üniversitesi Mühendislik Fakültesi'ni birinci (Mezuniyet Notu:3.51) olarak tamamladı. 2015 yılında Gümüşhane Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı'nda yüksek lisans öğrenimine başladı. Yüksek lisansını 2018 yılında tamamladı. 2020 yılında Gümüşhane Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı'nda doktora öğrenimine başladı. 2025 yılında Gümüşhane Üniversitesi Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı'nda doktora öğrenimini tamamladı.

Uluslararası dergilerde yayımlanan makaleler:

- Kobyay, H. N., Baltacı, C., Karpuz, O. (2024). Physicochemical properties of chestnut honey vinegars enriched with pollen and propolis, and their analyses of mineral, colour, and antioxidant activity. *International Food Research Journal* 31(5): 1185 – 1201.
- Gedikli H., Akdoğan, A., Karpuz, O., Akmeşe, O., Kobyay, H.N., Baltacı, C. (2024). Aflatoxin detoxification by biosynthesized iron oxide nanoparticles using green and black tea extracts. *BioResources*, 19(1), 380 – 404.