

**T.C  
İNÖNÜ ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**ÇEŞİTLİ KAYISI ÖRNEKLERİNDE BAKIR SPESİASYONU (TÜRENDİRME)**

**SELİM ERDOĞAN**

**DOKTORA TEZİ  
KİMYA ANABİLİM DALI**

**MALATYA  
MAYIS 2008**

Tezin Başlığı: **Çeşitli Kayısı Örneklerinde Bakır Spesiasyonu (türlendirme)**

Tezi Hazırlayan: **Selim ERDOĞAN**

Sınav Tarihi:09.05.2008

Yukarıda adı geçen tez jürimizce değerlendirilerek Kimya Anabilim Dalında Doktora Tezi olarak kabul edilmiştir.

**Sınav Jürisi Üyeleri**

Prof. Dr. Göksel AKÇİN .....

Prof. Dr. Satılmış KAYA .....

Doç. Dr. Sema ERDEMOĞLU (Danışman) .....

Doç. Dr. Gamze ERDOĞDU .....

Doç. Dr. Bayram Murat ASMA .....

Prof. Dr. şeref GÜÇER

(İkinci Danışman)

Prof. Dr. Ali şAHİN

Enstitü Müdürü

## ONUR SÖZÜ

Doktora Tezi olarak sunduğum “**Çeşitli Kayısı Örneklerinde Bakır Spesiasyonu (türlendirme)**” başlıklı bu çalışmanın bilimsel ahlak ve geleneklere aykırı düşecek bir yardıma başvurmaksızın tarafımdan yazıldığını ve yararlandığım bütün kaynakların, hem metin içinde hem de kaynakçada yöntemine uygun biçimde gösterilenlerden oluştuğunu belirtir, bunu onurumla doğrularım.

Selim ERDOĞAN

# ÖZET

Doktora Tezi

Çeşitli Kayısı Örneklerinde Bakır Spesiasyonu (türlendirme)

Selim ERDOĞAN

İnönü Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Kimya Anabilim Dalı

xvii + 172 sayfa  
2008

**Danışman:** Doç. Dr. Sema ERDEMOĞLU    **İkinci Danışman:** Prof. Dr. Şeref Güçer

Bu çalışmada, ülkemiz ekonomisi ve insan sağlığı açısından yüksek beslenme değerine sahip olan Malatya yöresi kayısılarının; pestisid uygulanmış ve uygulanmamış kayısı örneklerinin, olgun, gün kurusu ve kükürlenmiş örneklerinde bakır fraksiyonlaması yapılmıştır.

Toplam element analizi için; mikrodalga ile çözünürleştirme koşulları ve FAAS için çalışma koşulları sertifikalı referans materyaller olan Standart Şeftali Yaprağı (NIST 1547) ve Standart Kabak (IAEA 359) ile belirlendikten sonra, bu koşullarda kayısı örnekleri çözünürleştirilerek toplam Cu içerikleri FAAS ile tayin edilmiştir.

Kayısı matriksi içinde bulunan fenolik bileşenlerin ve polifenollerin analizi için ekstraksiyonlar hızlandırılmış ekstraksiyon cihazı ile yapılmıştır. En uygun ekstraksiyon koşullarının belirlenmesi için; farklı çözgen karışımları, sıcaklık, süre ve basınç gibi koşullar spektrofotometrik olarak Folin- Ciocalteu yöntemi kullanılarak toplam fenolik madde tayini üzerinden belirlenmiştir. Ekstraksiyonda optimum çözgen karışımı metanol:su ve su, sıcaklık; 60 C<sup>0</sup>, süre; 60 dk ve basınç; 1500 psi olarak belirlenmiştir. Ayrıca her bir polifenol bileşeni HPLC ile analizlenmiştir.

Kayısı örneklerinden ekstraksiyonlar, metanol:su ve sadece su ile optimize edilmiştir. Ekstraksiyonla elde edilen ekstraktlarda; polifenol bağlı Cu Amberlite XAD-7, katyonik Cu Dowex-50X8 ve anyonik Cu Amberlite IRA 458 reçinesinde fraksiyonlandıktan sonra FAAS tayin edilmiştir. Ekstraktlardaki serbest veya labil bakır ise Cu-ISE ile analizlenmiştir. Ayrıca mide özsuyu tarafından emilen bakırın tayini için pepsin çözeltisi ile ekstraksiyonlar yapıldıktan sonra toplam ve serbest bakır içerikleri FAAS ile tayin edilmiştir. Ayrıca; metanol:su, sadece su ve pepsin çözeltilerinin her bir ekstraktının polifenol içerikleri ise HPLC ile kantitatif olarak tayin edilmiştir. Buna göre ilaçlı kabaası kayısı için metanol:su ekstraktlarının polifenol bağlı bakır içeriği; bu örneklerin asitle çözünürleştirmedeki toplam bakır(mg/kg) miktarı ölçü alınarak, V. Hasat için %53,06, V. Hasatın gün kurusu için %50,83 ve V. Hasatın kükürtlüsü için %31,76'sını oluştururken; ilaçsız kabaası kayısında ise V. Hasat için %55,82, V. Hasatın gün kurusu % 54,55 ve V. Hasatın kükürtlüsü ise 41,78'ini oluşturmaktadır. İlaçlı kabaası kayısının katyonik bağlı bakır içeriği; V. Hasat için % 15,50'sini, V.hasatın gün kurusu % 15,63 ve V. Hasatın kükürtlüsü ise %13,65'ini oluşturmaktadır. İlaçlı kabaası kayısında sadece saf su ekstraktlarının polifenol bağlı bakır içeriği; bu örneklerin asitle çözünürleştirmedeki toplam bakır derişimi ölçü alınarak, V. Hasatın %37,77'sini, V. Hasatın gün kurusu için %37,50 ve V. Hasatın kükürtlüsü için %16,71'ini oluştururken; ilaçsız kabaası kayısında ise V. Hasat için %50,34, V. Hasatın gün kurusu % 50,51 ve V. Hasatın kükürtlüsü için ise 43,11'ini oluşturmaktadır. Kayısı örneklerinden ilaçlı kabaası kayısının mide çözeltilisindeki bakır içeriği ise; V. Hasatın %69'unu, V. Hasatın gün kurusu için %50,83 ve V. Hasatın kükürtlüsü için ise %61,65'ini oluştururken; ilaçsız kabaası kayısının V. Hasatı için %65,75, V. Hasatın gün kurusu % 65,99 ve V. Hasatın kükürtlüsü için ise 56,89'unu oluşturmaktadır. Kayısı örneklerinde en fazla bulunan polifenol; gallokateşindir. Bu polifenolün dışında en fazla bulunan diğer fenolik maddeler sırasıyla; epikateşin, rutin, klorogenik asit, kateşin ve kafeik asit olarak bulunmuştur. Belirlenen bu sonuçlara göre, örnekler ile metal içerikleri ve polifenoller arasında anlamlı korelasyonlar bulunmuştur.

Anaktar Kelimeler: Fraksionlama, Bakır spesiasyonu, ekstraksiyon, polifenol, atomik absorpsiyon spektrofotometresi, sıvı kromatografisi, kayısı.

## ABSTRACT

Ph. D. Thesis

Copper Speciation in the Various Apricot Cultivars

Selim ERDOĞAN

İnönü University

Institute of Natural Sciences

Department of Chemistry

xvii + 172 pages

2008

**Advisor:** Sema ERDEMOĞLU, Assoc. Prof., **Co-Advisor:** Şeref Güçer, Prof.

Copper fractionation draws a lot of attention because of copper's bioavailability, for being a trace element which is necessary for normal growth of body and for acting as cofactor in many enzymes activities. Therefore this study aims to fractionize copper (Cu) in two differently treated apricot kinds which have high economical value for our country and beneficial for human health.

The methods used for fractionation of copper from apricot samples, which based on determination of chemical forms of copper in methanol/water and only water extracts, can be described as follows.

For total elemental analysis; microwave digestion and FAAS working conditions were determined by using a certificated reference materials and total Cu content of apricot samples were analyzed by using FAAS technique.

For analysis of phenolic species and polyphenols in apricot matrix, extraction was carried out in accelerated extraction apparatus. In order to determine the most appropriate reaction conditions; the affect of various parameters such as; solvent combinations, temperature, time and pressure on phenolic content were determined by using Folin-Ciocalteu method. The optimum test conditions were determined as follows: Solvent: methanol/water, temperature: 60 C, time: 60 min and pressure:1500 psi. Polyphenol content of each extract was determined quantitatively by using HPLC

The amount of Cu which is combined to polyphenols and in cationic form, is determined FAAS method. Polyphenol combined Cu contents of kabaşı apricot with pesticides are %53.06 for V Harvest, %50.83 for V Harvest dried apricot and % 31.76 for V Harvest sulfured of total copper content after digestion in an acid. This values are %55.82 for V Harvest, %54.55 for V Harvest dried apricot and % 41.78 for V Harvest sulfured for kabaşı apricots without any pesticides. Cationic Cu contents of kabaşı apricot with pesticides are %15.50 for V Harvest, %515.63 for V Harvest dried apricot and % 13.65 for V Harvest sulfured. Polyphenol combined Cu contents of kabaşı apricot with pesticides in water extract are %37.77 for V Harvest, %37.50 for V Harvest dried apricot and % 16.71 for V Harvest sulfured of total copper content after digestion in an acid. This values are %50.34 for V Harvest, %50.51 for V Harvest dried apricot and % 43.11 for V Harvest sulfured for for kabaşı apricots without any pesticides. In order to understand the mechanism of copper intake to the body, we carried out extractions at synthetic stomach (pepsin) and standard intestine (n-oktanol) solutions. The Cu contents of kabaşı apricot with pesticides are %69.00 for V Harvest, %50.83 for V Harvest dried apricot and % 61.65 for V. Harvest sulfured in stomach solution. This values are %65.75 for V Harvest, %65.99 for V Harvest dried apricot and % 56.89 for V Harvest sulfured for kabaşı apricots without any pesticides.

**Keywords:** Fractionation, Copper speciation, extraction, polyphenol, atomic absorption spectroscopy, liquid chromatography, apricot

## TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın her aşamasında yardımlarını gördüğüm, beni yönlendiren, sürekli yanımda ve her açıdan karşılaştığım sorunların çözümlerinde destek olan danışman hocam Doç. Dr. Sema ERDEMOĞLU'na ve ikinci danışman hocam Prof. Dr. Şeref GÜÇER'e;

Deneysel çalışmalar döneminde desteklerini esirgemeyen ve Laboratuvarlarının imkanların yararlanılmasında her türlü desteği sağlayan Kimya Bölümünden Prof. Dr. Turgay SEÇKİN ve Prof. Dr. İsmail ÖZDEMİR'e; Kimya Mühendisliği Bölümünden Yrd. Doç. Dr. Yunus ÖNAL ve Yrd. Doç. Dr. Canan Başer'e;

Kayısı koleksiyon bahçesinden örneklerin temini için yardımlarını esirgemeyen Kayısı Araştırma ve Uygulama Merkezi Müdürü Doç. Dr. B. Murat ASMA ve Uzman Tuncay KAN'a;

İyon seçici elektrotlarla ilgili çalışmalarda her türlü desteği sağlayan Kimya Bölümünden Doç. Dr. Haluk TÜRKDEMİR ve Arş. Grv. Öznur GÜNGÖR'e;

Örneklerin Liyofilizasyonu için yardımlarını esirgemeyen Arş. Grv. Gökhan DURMAZ'a

Kimya Bölümünden Arş. Grv. Burhan ATEŞ, Arş. Grv. Meltem Asiltürk, Arş. Grv. Serpil DEMİR, Arş. Grv. Ali ERDOĞAN, Öznur DOĞAN'a;

Her türlü sıkıntıda yanımda olan ve yardımcı olan Kimya Bölümündeki değerli hocalarıma ve arkadaşlarıma;

Tüm hayatım boyunca bana destek veren AİLEM'e;

Çalışmalarım sırasında benden hiçbir zaman desteğini, sabır ve hoşgörüsünü esirgemeyen, eşim Belma ve biricik oğlum Burak KAN'a;

Teşekkür ederim.

**“2005-61 nolu proje kapsamında bu çalışmayı destekleyen İnönü Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri birimine teşekkür ederim.”**

## İÇİNDEKİLER

ONUR SÖZÜ.....	ii
ÖZET.....	iii
ABSTRACT.....	iv
TEŞEKKÜR.....	v
İÇİNDEKİLER.....	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	ix
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	vix
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xvii
1. GİRİŞ.....	Hata! Yer işareti tanımlanmamış.
1.1. Spesiasyon (türlendirme).....	<b>Hata! Yer işareti tanımlanmamış.</b>
1.1.1. Kimyasal Türler ve Biyoyararlılık.....	<b>Hata! Yer işareti tanımlanmamış.</b>
1.2. Spesiasyonda Kullanılan Analitik Teknikler.....	<b>Hata! Yer işareti tanımlanmamış.</b>
1.2.1. Spesiasyon Çalışmalarında Kullanılan Ayırma Teknikleri ....	<b>Hata! Yer işareti tanımlanmamış.</b>
1.2.1.1. Filtrasyon.....	<b>Hata! Yer işareti tanımlanmamış.</b>
1.2.1.2. Diyaliz.....	<b>Hata! Yer işareti tanımlanmamış.</b>
1.2.1.3. Sıvı –sıvı ekstraksiyon.....	<b>Hata! Yer işareti tanımlanmamış.</b>
1.2.1.4. Sıvı –katı ekstraksiyon ( Solid Phase Extraction, SPE).....	<b>Hata! Yer işareti tanımlanmamış.</b>
1.2.1.5. Kromatografik teknikler.....	<b>Hata! Yer işareti tanımlanmamış.</b>
1.2.2. Spektroskopik Teknikler.....	<b>Hata! Yer işareti tanımlanmamış.</b>
1.3. Bakır Kimyası ve Metabolizması.....	<b>Hata! Yer işareti tanımlanmamış.</b>
1.3.1. Fizyolojik Açıdan Bakırın Önemi.....	<b>Hata! Yer işareti tanımlanmamış.</b>
1.3.2. Bakırın Toksitesi.....	<b>Hata! Yer işareti tanımlanmamış.</b>
1.4. Kayısı Meyvesinin Özellikleri.....	<b>Hata! Yer işareti tanımlanmamış.</b>
1.4.1. Kayısının Ekonomik Açıdan Önemi.....	<b>Hata! Yer işareti tanımlanmamış.</b>
1.4.2. Kimyasal bileşimi.....	<b>Hata! Yer işareti tanımlanmamış.</b>
1.5. Kayısı Meyvelerinde hastalık, zararlıları ve ilaçlanma.....	<b>Hata! Yer işareti tanımlanmamış.</b>
1.6. Oksidasyon ve Antioksidanlar.....	<b>Hata! Yer işareti tanımlanmamış.</b>
1.7. Beslenmemizde Meyvelerin Rolü.....	<b>Hata! Yer işareti tanımlanmamış.</b>
1.8. Polifenoller ve İnsan Sağlığındaki Rolü.....	<b>Hata! Yer işareti tanımlanmamış.</b>
1.9. Fenolik maddelerin antimikrobiyal etkisi.....	<b>Hata! Yer işareti tanımlanmamış.</b>
1.10. Meyvelerden Fenolik Türlerin Ekstraksiyonu.....	<b>Hata! Yer işareti tanımlanmamış.</b>
1.11. Meyvelerin Kükürtlenmesi.....	<b>Hata! Yer işareti tanımlanmamış.</b>
1.12. Meyvelerin Dondurarak Kurutulması.....	<b>Hata! Yer işareti tanımlanmamış.</b>
2. ÇALIŞMAYLA İLGİLİ KAYNAK ÖZETLERİ.....	Hata! Yer işareti tanımlanmamış.
3. MATERYAL VE METOT.....	Hata! Yer işareti tanımlanmamış.

3. 1. Materyalin Hazırlanması.....**Hata! Yer işareti tanımlanmamış.**
- 3.1.1. Kayısı Örneklerinin Kükürtlmesi.....**Hata! Yer işareti tanımlanmamış.**
- 3.1.2. Kayısı Örneklerinin Liyofilizasyonu (Dondurarak Kurutma) **Hata! Yer işareti tanımlanmamış.**
- 3.1.3. Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Kimyasallar ve Çözeltiler **Hata! Yer işareti tanımlanmamış.**
- 3.1.3.1. Çalışmalarda kullanılan standartlar ve kimyasallar ..... **Hata! Yer işareti tanımlanmamış.**
- 3.1.3.2. Deneysel çalışmalarda kullanılan asit ve organik çözenler .. **Hata! Yer işareti tanımlanmamış.**
- 3.1.3.3. Stok In<sup>3+</sup> çözeltisinin hazırlanması ..... **Hata! Yer işareti tanımlanmamış.**
- 3.1.3.4. TISA tamponunun hazırlanması ..... **Hata! Yer işareti tanımlanmamış.**
- 3.1.3.5. Folin-Chicaltue çözeltisi ..... **Hata! Yer işareti tanımlanmamış.**
- 3.1.3.6. Asetat tampon çözeltisinin hazırlanması ..... **Hata! Yer işareti tanımlanmamış.**
- 3.1.3.7. Standart Referans Materyaller ..... **Hata! Yer işareti tanımlanmamış.**
- 3.1.3.8. Sentetik Mide Çözeltisinin Hazırlanması ... **Hata! Yer işareti tanımlanmamış.**
- 3.1.3.9. Spesiasyon için Kullanılan Reçineler ve Hazırlanışları..... **Hata! Yer işareti tanımlanmamış.**
- 3.1.3.10. Standart Polifenol Çözeltilerinin Hazırlanması ..... **Hata! Yer işareti tanımlanmamış.**
- 3.1.4. Deneysel Çalışmada Kullanılan Aletler.....**Hata! Yer işareti tanımlanmamış.**
- 3.1.4.1. Deneysel Çalışmada Kullanılan Diğer Yardımcı Aletler ..... **Hata! Yer işareti tanımlanmamış.**
- 3.2. METOTLARIN UYGULANMASI.....**Hata! Yer işareti tanımlanmamış.**
- 3.2.1. Örneklerde Nem Tayini ..... **Hata! Yer işareti tanımlanmamış.**
- 3.2.2. Toplam Element Analizi için Örneklerin Mikrodalga ile Çözünürleştirilmesi **Hata! Yer işareti tanımlanmamış.**
- 3.2.2.1. Uygun çözünürleştirme koşullarının kayısı örneklerine uygulanması **Hata! Yer işareti tanımlanmamış.**
- 3.2.3. Hızlandırılmış Ekstraksiyon Cihazıyla Fenolik Bileşiklerin Ekstraksiyonu **Hata! Yer işareti tanımlanmamış.**
- 3.2.3.1. Toplam fenolik maddelerin analizi ..... **Hata! Yer işareti tanımlanmamış.**
- 3.2.3.2. Ekstraksiyon için optimum çözen karışımının belirlenmesi. **Hata! Yer işareti tanımlanmamış.**
- 3.2.3.3. Ekstraksiyon için optimum sıcaklığının belirlenmesi..... **Hata! Yer işareti tanımlanmamış.**
- 3.2.3.4. Ekstraksiyon için optimum süresinin belirlenmesi..... **Hata! Yer işareti tanımlanmamış.**
- 3.2.3.5. Ekstraksiyon için optimum basıncın belirlenmesi ..... **Hata! Yer işareti tanımlanmamış.**
- 3.2.3.6. Geri kazanım testleri ..... **Hata! Yer işareti tanımlanmamış.**
- 3.3. Kayısı Örneklerinin Polifenol Analizi İçin Ekstraksiyonu..... **Hata! Yer işareti tanımlanmamış.**
- 3.4. Sentetik Mide Çözeltisine Geçen Bakırın Analizi..... **Hata! Yer işareti tanımlanmamış.**
- 3.5. Sentetik Bağırsak Çözeltisinde Emilen Bakırın Analizi..... **Hata! Yer işareti tanımlanmamış.**
- 3.6. Polifenollerin ters fazlı sıvı kromatografisi (HPLC) ile analizi için kayısı örneklerinden ekstraksiyonu ..... **Hata! Yer işareti tanımlanmamış.**



- 3.7. İyon Seçici Elektrot (ISE) ile Serbest  $Cu^{2+}$  Analizi..... **Hata! Yer işareti tanımlanmamış.**
- 3.8. Kayıslarda Kükürt, Karbon, Azot ve Hidrojen Analizler ..... **Hata! Yer işareti tanımlanmamış.**
- 3.9. Polifenollere bağlı bakırın ayrılması için fraksiyonlama koşullarının belirlenmesi ..... **Hata! Yer işareti tanımlanmamış.**
- 3.9.1. İndiyum Derişiminin Belirlenmesi ..... **Hata! Yer işareti tanımlanmamış.**
- 3.9.2. Polifenol bağlı  $Cu$ 'ın kolonda alıkonmasına reçine miktarının etkisi **Hata! Yer işareti tanımlanmamış.**
- 3.9.3. Kolonda alıkonan organik bağlı bakır'ın pH ile değişiminin optimizasyonu **Hata! Yer işareti tanımlanmamış.**
- 3.9.4. Katyonik bakırın ayrılması ..... **Hata! Yer işareti tanımlanmamış.**
- 3.9.5. Anyonik bakırın ayrılması ..... **Hata! Yer işareti tanımlanmamış.**
- 3.10. Kayısı Örneklerinde Bakır Fraksiyonlaması..... **Hata! Yer işareti tanımlanmamış.**
4. ARAŞTIRMA BULGULARI..... **Hata! Yer işareti tanımlanmamış.**
- 4.1. Kayısı Örneklerinin Nem Miktarları..... **Hata! Yer işareti tanımlanmamış.**
- 4.2. FAAS ile Toplam Bakır ve Çinko Derişimlerinin Tayini..... **Hata! Yer işareti tanımlanmamış.**
- 4.3. Toplam Fenolik Maddelerin Analizi..... **Hata! Yer işareti tanımlanmamış.**
- 4.3.1. Optimum ekstraksiyon çözgen karışımı ..... **Hata! Yer işareti tanımlanmamış.**
- 4.3.2. Optimum ekstraksiyon sıcaklığı ..... **Hata! Yer işareti tanımlanmamış.**
- 4.3.3. Optimum ekstraksiyon süresi..... **Hata! Yer işareti tanımlanmamış.**
- 4.3.4. Optimum ekstraksiyon basıncı..... **Hata! Yer işareti tanımlanmamış.**
- 4.3.5. Geri kazanım testleri ..... **Hata! Yer işareti tanımlanmamış.**
- 4.4. Kayısı Ekstraktlarında Toplam Bakır ve Serbest Bakır Miktarları..... **Hata! Yer işareti tanımlanmamış.**
- 4.5. Kayısı-Su Ekstraktlarında Toplam Bakır ve Serbest Bakır Miktarları..... **Hata! Yer işareti tanımlanmamış.**
- 4.6. Sentetik Mide Çözeltilisine Geçen Bakırın Analizi..... **Hata! Yer işareti tanımlanmamış.**
- 4.7. Sentetik Bağırsak Çözeltilisinde Emilen Bakır Miktarı..... **Hata! Yer işareti tanımlanmamış.**
- 4.8. Kayısı Örneklerinin Elementel Analiz Değerleri..... **Hata! Yer işareti tanımlanmamış.**
- 4.9. Kayısı Örneklerinde HPLC ile Polifenollerin Analizi ..... **Hata! Yer işareti tanımlanmamış.**
- 4.10. Polifenollere Bağlı Bakırın Amberlite<sup>®</sup> AD-7 reçinesi ile Ayrılma Koşullarının Belirlenmesi ..... **Hata! Yer işareti tanımlanmamış.**
- 4.10.1. Katyonik bakırın kolonda tutulmasına  $In^{3+}$  derişiminin etkisi **Hata! Yer işareti tanımlanmamış.**
- 4.10.2. Organik bağlı  $Cu$ 'ın kolonda alıkonmasına reçine miktarının etkisi .. **Hata! Yer işareti tanımlanmamış.**
- 4.10.3. Kolonda alıkonan organik bağlı bakır'ın pH ile değişiminin optimizasyonu **Hata! Yer işareti tanımlanmamış.**
- 4.10.4. Örneklerden polifenol bağlı bakırın fraksiyonlaması ..... **Hata! Yer işareti tanımlanmamış.**
- 4.11. Katyonik Bakırın Ayrılması..... **Hata! Yer işareti tanımlanmamış.**
- 4.11.1. Örneklerden fraksiyonlanan katyonik bakır miktarları..... **Hata! Yer işareti tanımlanmamış.**

4.12.	Anyonik Bakırın Fraksiyonlanması.....	<b>Hata! Yer işareti tanımlanmamış.</b>
4.12.1.	Örneklerden anyonik türlerin ayrılması.....	<b>Hata! Yer işareti tanımlanmamış.</b>
4.13.	Sıvı Kromatografisi ile Polifenollerin Analizi.....	<b>Hata! Yer işareti tanımlanmamış.</b>
5.	TARTIŞMA VE SONUÇ .....	Hata! Yer işareti tanımlanmamış.
6.	KAYNAKLAR .....	<b>161</b>
	ÖZGEÇMİŞ.....	171

## ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1.	Bakır türlerinin sulu ortamda pH' ya bağlı olarak dağılımı.....	<b>Hata! Yer işareti tanımlanmamış.</b>
------------	---	---

- Şekil 1.2. Bakır metalinin hücre içindeki dolaşımına ait mekanizma..... **Hata! Yer işareti tanımlanmamış.**
- Şekil 1.3. Bakırın vücutta izlediği metabolik yollar . ..... **Hata! Yer işareti tanımlanmamış.**
- Şekil 1.4. Memelilerde bakır detoksifikasyon mekanizması diyagramı. .... **Hata! Yer işareti tanımlanmamış.**
- Şekil 1.5. Derim zamanında kayısı meyvesi ..... **Hata! Yer işareti tanımlanmamış.**
- Şekil 1.6. Tüketilen polifenollerin insan vücudundaki dolaşım sistemi ..... **Hata! Yer işareti tanımlanmamış.**
- Şekil 1.7. Meyvelerde yaygın bulunan fenolik yapılar. .... **Hata! Yer işareti tanımlanmamış.**
- Şekil 1.8. Meyvelerde yaygın bulunan fenolik yapılar. .... **Hata! Yer işareti tanımlanmamış.**
- Şekil 3.1. Kayısı örneklerinin analize hazırlanmasında kullanılan örnek hazırlama şeması..... **Hata! Yer işareti tanımlanmamış.**
- Şekil 3.2. Kayısı örnekleri için kükürtleme kabini**Hata! Yer işareti tanımlanmamış.**
- Şekil 3.3. ASE –200 Hızlandırılmış solvent ekstraktörü ..... **Hata! Yer işareti tanımlanmamış.**
- Şekil 3.4. ASE 200 Hızlandırılmış solvent ekstraktörü ve ekstraksiyon aparatları  
**Hata! Yer işareti tanımlanmamış.**
- Şekil 3.5. ASE 200 Solvent ekstraktöründe ekstraksiyon işlemi için çözgen ve gaz akış şeması ..... **Hata! Yer işareti tanımlanmamış.**
- Şekil 3.6. Kullanılan elektrot sisteminin şematik gösterimi ..... **Hata! Yer işareti tanımlanmamış.**
- Şekil 3.7. Sertifikalı referans maddelerin mikrodalga ile çözünürleştirme işlem basamakları ..... **Hata! Yer işareti tanımlanmamış.**
- Şekil 3.8. Kayısı numuneleri için mikrodalga çözünürleştirme işlem basamakları  
**Hata! Yer işareti tanımlanmamış.**
- Şekil 3.9. Polifenollerin ekstraksiyonda optimum parametreler için işlem basamakları  
**Hata! Yer işareti tanımlanmamış.**
- Şekil 3.10. Toplam polifenol analizi için yapılan işlem basamakları aşağıda verilmiştir..... **Hata! Yer işareti tanımlanmamış.**
- Şekil 3.11. Ekstraksiyon işlemleri için geri kazanım işlem basamakları ..... **Hata! Yer işareti tanımlanmamış.**

- Şekil 3.12. Metanol:Su:TBHQ ve sadece Su:TBHQ ile yapılan ekstraksiyonların işlem basamakları ..... **Hata! Yer işareti tanımlanmamış.**
- Şekil 3.13. Sentetik mide çözeltisindeki toplam ve serbest bakırın analizi için uygulanan işlemler ..... **Hata! Yer işareti tanımlanmamış.**
- Şekil 3.14. Kayısı - n-oktanol ekstraksiyonu için uygulanan işlem basamakları .. **Hata! Yer işareti tanımlanmamış.**
- Şekil 3.15. HPLC cihazında uygulanan gradient akış program profili **Hata! Yer işareti tanımlanmamış.**
- Şekil 3.16. Bakır-ISE elektrotta derişim ix işiyel kalibrasyon grafiği ..... **Hata! Yer işareti tanımlanmamış.**
- Şekil 3.17. XAD-7 reçinesinde indiyum derişiminin optimizasyonu. **Hata! Yer işareti tanımlanmamış.**
- Şekil 3.18. Amberlite XAD-7 reçinesi ile doldurulmuş mini kolonda ayırma işlemi **Hata! Yer işareti tanımlanmamış.**
- Şekil 3.19. Organik bağlı Cu'ın kolondan geri kazanma verimine reçine miktarının etkisi için analitik işlemler. .... **Hata! Yer işareti tanımlanmamış.**
- Şekil 3.20. Absorpsiyon spektrumları ((100 mg/L Tannik asit + 10 mg/L Cu); <sup>1</sup> XAD-7 kolonuna verilmeden önce; kolona verildikten sonra <sup>2</sup>) .. **Hata! Yer işareti tanımlanmamış.**
- Şekil 3.21. Organik bağlı Cu'ın farklı pH'lardaki In<sup>3+</sup> çözeltisiyle muamele edilmiş Amberlite XAD-7 reçinesi üzerinde alıkonması. .... **Hata! Yer işareti tanımlanmamış.**
- Şekil 3.22. Katyonik Cu'ın Dowex-50X8 reçinesiyle doldurulmuş kolondan geçirilmesi..... **Hata! Yer işareti tanımlanmamış.**
- Şekil 3.23. Anyonik Cu'ın Amberlite IRA 458 reçinesiyle doldurulmuş kolondan geçirilmesi..... **Hata! Yer işareti tanımlanmamış.**
- Şekil 3.24. Organik bağlı Cu ile, katyonik ve anyonik formdaki Cu'ın fraksiyonlanmasına ait uygulanan işlemler..... **Hata! Yer işareti tanımlanmamış.**
- Şekil 4.1. Gallik asit cinsinden çizilen kalibrasyon grafiği..... **Hata! Yer işareti tanımlanmamış.**
- Şekil 4.2. Farklı çözgen karışımlarındaki ekstraksiyonlarda ekstraktlardan geçen Cu ve TFM miktarlarının grafiksel gösterimi (n=3)..... **Hata! Yer işareti tanımlanmamış.**

- Şekil 4.3. Farklı ekstraksiyon sıcaklıkları için ekstraktlardan geçen toplam Cu ve TFM miktarlarının grafiksel gösterimi (n=3) ..... **Hata! Yer işareti tanımlanmamış.**
- Şekil 4.4. Farklı ekstraksiyon süreleri için ekstraktlardan geçen toplam Cu ve TFM miktarlarının grafiksel gösterimi (n=3).**Hata! Yer işareti tanımlanmamış.**
- Şekil 4.5. Farklı ekstraksiyon basınçları için ekstraktlardan geçen toplam Cu ve TFM miktarlarının grafiksel gösterimi (n=3).**Hata! Yer işareti tanımlanmamış.**
- Şekil 4.6. Farklı kayısı örneklerindeki Phloridzin ve p-coumarik asit derişimleri. (n=3).....**Hata! Yer işareti tanımlanmamış.**
- Şekil 4.7. Farklı kayısı örneklerindeki Qerçetim ve kateşin derişimleri. (n=3)... **Hata! Yer işareti tanımlanmamış.**
- Şekil 4.8. Farklı kayısı örneklerindeki Lüteolin ve Rutin derişimleri. (n=3)**Hata! Yer işareti tanımlanmamış.**
- Şekil 4.9. Farklı kayısı örneklerindeki myreçetin ve Epikateşin derişimleri. (n=3) **Hata! Yer işareti tanımlanmamış.**
- Şekil 4.10. Farklı kayısı örneklerindeki Epigallokateşin ve prosiyanidin-B2 derişimleri. (n=3) .....**Hata! Yer işareti tanımlanmamış.**
- Şekil 4.11. Farklı kayısı örneklerindeki Resveretrol ve Klorogenik asit derişimleri. (n=3).....**Hata! Yer işareti tanımlanmamış.**
- Şekil 4.12. Farklı kayısı örneklerindeki Epigallokateşingallat ve Kafeik asit derişimleri. (n=3) ..... x .....**Hata! Yer işareti tanımlanmamış.**
- Şekil 4.13. Farklı kayısı örneklerindeki Gallik asit ve Gallo kateşin derişimleri. (n=3) **Hata! Yer işareti tanımlanmamış.**
- Şekil 4.14. Farklı kayısı örneklerindeki Epikateşingallat derişimleri. (n=3).. **Hata! Yer işareti tanımlanmamış.**
- Şekil 4.15. Reçine üzerinde tutulan katyonik Cu derişiminin  $In^{3+}$  derimi ile değişim grafiği.....**Hata! Yer işareti tanımlanmamış.**
- Şekil 4.16. Organik bağlı Cu'ın kolondan geri kazanım verimine reçine miktarının etkisinin değişim grafiği .....**Hata! Yer işareti tanımlanmamış.**
- Şekil 4.17. Cu-Tannik asit kompleksinin kolonda sorpsiyon verimlerinin reçine pH' sı ile değişimi.....**Hata! Yer işareti tanımlanmamış.**
- Şekil 4.18. Polifenol standartları için HPLC kromatogramları..... **Hata! Yer işareti tanımlanmamış.**

- Şekil 4.19. Aynı kayısı numunesi için yapılan, A: Kayısı numunesi+standart, B: Kayısı numunesi polifenollerini için HPLC kromatogramları..... **Hata! Yer işareti tanımlanmamış.**
- Şekil 4.20. Hasat ilaçlı kabaaşısı kayısı için kromatogramlar ve polifenol pikleri .. **Hata! Yer işareti tanımlanmamış.**
- Şekil 4.21. Hasat ilaçlı kabaaşısı kayısı için kromatogramlar ve polifenol pikleri .. **Hata! Yer işareti tanımlanmamış.**
- Şekil 4.22. Hasat ilaçlı kabaaşısı kayısı için kromatogramlar ve polifenol pikleri .. **Hata! Yer işareti tanımlanmamış.**
- Şekil 4.23. Hasat ilaçlı kabaaşısı kayısı için kromatogramlar ve polifenol pikleri .. **Hata! Yer işareti tanımlanmamış.**
- Şekil 4.24. Hasat ilaçlı kabaaşısı kayısı için kromatogramlar ve polifenol pikleri .. **Hata! Yer işareti tanımlanmamış.**
- Şekil 4.25. Hasat ilaçlı kabaaşısı kayısı için kromatogramlar ve polifenol pikleri .. **Hata! Yer işareti tanımlanmamış.**
- Şekil 4.26. Hasat ilaçlı kabaaşısı kayısı için kromatogramlar ve polifenol pikleri .. **Hata! Yer işareti tanımlanmamış.**
- Şekil 4.27. Hasat ilaçsız kabaaşısı kayısı için kromatogramlar ve polifenol pikleri **Hata! Yer işareti tanımlanmamış.**
- Şekil 4.28. Hasat ilaçsız kabaaşısı kayısı için kromatogramlar ve polifenol pikleri **Hata! Yer işareti tanımlanmamış.**
- Şekil 4.29. Hasat ilaçsız kabaaşısı kayısı için kromatogramlar ve polifenol pikleri **Hata! Yer işareti tanımlanmamış.**
- Şekil 4.30. Hasat ilaçsız kabaaşısı kayısı için kromatogramlar ve polifenol pikleri **Hata! Yer işareti tanımlanmamış.**
- Şekil 4.31. Hasat ilaçsız kabaaşısı kayısı için kromatogramlar ve polifenol pikleri **Hata! Yer işareti tanımlanmamış.**
- Şekil 4.32. Hasat ilaçsız kabaaşısı kayısı için kromatogramlar ve polifenol pikleri **Hata! Yer işareti tanımlanmamış.**
- Şekil 4.33. Hasat ilaçsız kabaaşısı kayısı için kromatogramlar ve polifenol pikleri **Hata! Yer işareti tanımlanmamış.**
- Şekil 4.34. Hasat ilaçlı Paviot kayısı için kromatogramlar ve polifenol pikleri .... **Hata! Yer işareti tanımlanmamış.**

- Şekil 4.35. Hasat ilaçlı Paviot kayısı için kromatogramlar ve polifenol pikleri .... **Hata!**  
**Yer işareti tanımlanmamış.**
- Şekil 4.36. Hasat ilaçlı Paviot kayısı için kromatogramlar ve polifenol pikleri .... **Hata!**  
**Yer işareti tanımlanmamış.**
- Şekil 4.37. Hasat ilaçlı Paviot kayısı için kromatogramlar ve polifenol pikleri .... **Hata!**  
**Yer işareti tanımlanmamış.**
- Şekil 4.38. Hasat ilaçlı Paviot kayısı için kromatogramlar ve polifenol pikleri .... **Hata!**  
**Yer işareti tanımlanmamış.**
- Şekil 4.39. Hasat ilaçlı Paviot kayısı için kromatogramlar ve polifenol pikleri .... **Hata!**  
**Yer işareti tanımlanmamış.**
- Şekil 4.40. Hasat ilaçlı Paviot kayısı için kromatogramlar ve polifenol pikleri .... **Hata!**  
**Yer işareti tanımlanmamış.**
- Şekil 4.41. Hasat ilaçlı Kabaası kayısı için; AK4=Metanol:Su, BK4=Su, CK4=sentetik mide çözeltisi ile yapılan polifenol ekstraksiyonunda elde edilen ekstraktlardaki HPLC polifenol pikleri**Hata! Yer işareti tanımlanmamış.**
- Şekil 4.42. Hasat ilaçlı Kabaası kayısı için; AK5=Metanol:Su, BK5=Su, CK5=sentetik mide çözeltisi ile yapılan polifenol ekstraksiyonunda elde edilen ekstraktlardaki HPLC polifenol pikleri**Hata! Yer işareti tanımlanmamış.**
- Şekil 4.43. Hasat ilaçlı Kabaası kayısı için; AK6=Metanol:Su, BK6=Su, CK6=sentetik mide çözeltisi ile yapılan polifenol ekstraksiyonunda elde edilen ekstraktlardaki HPLC polifenol pikleri**Hata! Yer işareti tanımlanmamış.**
- Şekil 4.44. Hasat ilaçlı Kabaası kayısı için; AK7=Metanol:Su, BK7=Su, CK7=sentetik mide çözeltisi ile yapılan polifenol ekstraksiyonunda elde edilen ekstraktlardaki HPLC polifenol pikleri**Hata! Yer işareti tanımlanmamış.**
- Şekil 4.45. Hasat ilaçsız Kabaası kayısı için; AKO4=Metanol:Su, BKO4=Su, CKO4=sentetik mide çözeltisi ile yapılan polifenol ekstraksiyonunda elde edilen ekstraktlardaki HPLC polifenol pikleri..... **Hata! Yer işareti tanımlanmamış.**
- Şekil 4.46. Hasat ilaçsız Kabaası kayısı için; AKO5=Metanol:Su, BKO5=Su, CKO5=sentetik mide çözeltisi ile yapılan polifenol ekstraksiyonunda elde edilen ekstraktlardaki HPLC polifenol pikleri..... **Hata! Yer işareti tanımlanmamış.**
- Şekil 4.47. Hasat ilaçsız Kabaası kayısı için; AKO6=Metanol:Su, BKO6=Su, CKO6=sentetik mide çözeltisi ile yapılan polifenol ekstraksiyonunda elde

edilen ekstraktlardaki HPLC polifenol pikleri..... **Hata! Yer işareti tanımlanmamış.**

Şekil 4.48. Hasat ilaçsız Kabaası kayısı için; AKO7=Metanol:Su, BKO7=Su, CKO7=sentetik mide çözeltisi ile yapılan polifenol ekstraksiyonunda elde edilen ekstraktlardaki HPLC polifenol pikleri..... **Hata! Yer işareti tanımlanmamış.**

Şekil 4.49. Hasat ilaçlı Paviot kayısı için; AP4=Metanol:Su, BP4=Su, CP4=sentetik mide çözeltisi ile yapılan polifenol ekstraksiyonunda elde edilen ekstraktlardaki HPLC polifenol pikleri**Hata! Yer işareti tanımlanmamış.**

Şekil 4.50. Hasat ilaçlı Paviot kayısı için; AP5=Metanol:Su, BP5=Su, CP5=sentetik mide çözeltisi ile yapılan polifenol ekstraksiyonunda elde edilen ekstraktlardaki HPLC polifenol pikleri**Hata! Yer işareti tanımlanmamış.**

Şekil 4.51. Hasat ilaçlı Paviot kayısı için; AP6=Metanol:Su, BP6=Su, CP6=sentetik mide çözeltisi ile yapılan polifenol ekstraksiyonunda elde edilen ekstraktlardaki HPLC polifenol pikleri**Hata! Yer işareti tanımlanmamış.**

Şekil 4.52. Hasat ilaçlı Paviot kayısı için; AP7=Metanol:Su, BP7=Su, CP7=sentetik mide çözeltisi ile yapılan polifenol ekstraksiyonunda elde edilen ekstraktlardaki HPLC polifenol pikleri**Hata! Yer işareti tanımlanmamış.**

Şekil 5.1. Kayısı ekstraktlarında bakır türlendirme şeması. .... 161



## ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 1.1. Genel metal türleme analizleri için bazı örnek, teknikler ve uygulamaları 17	
Çizelge 1.2. 100 g Taze Kayısı İçerisindeki Besin Değeri .....	29
Çizelge 1.3. Kayısı ağaçlarında yaygın olarak görülen hastalık-zararlılar ve bunlarla mücadele programı .....	32
Çizelge 1.4. Fenolik yapılar ve formülleri .....	36
Çizelge 3.1. Hasat yapılan kayısı çeşitleri ve hasat tarihleri .....	58
Çizelge 3.2. Belirlenen hasat dönemlerindeki kayısının özellikleri .....	59
Çizelge 3.3. Kayısı türleri ve uygulanan miktarlar .....	61
Çizelge 3.4. Kullanılan kimyasal reaktifler ve özellikleri .....	62
Çizelge 3.5. Çözünürleştirme ve fraksiyonlama amaçlı kullanılan asitler ve organik çözümler .....	63
Çizelge 3.6. Referans materyallerin element içerikleri .....	64
Çizelge 3.7. Kullanılan polifenol standartları ve kimyasal özellikleri .....	66

Çizelge 3.8. Alevli AAS ile yapılan element tayinindeki analiz parametreleri.....	67
Çizelge 3.9. HPLC cihazının teknik özellikleri .....	67
Çizelge 3.10. Optimum ekstraksiyon koşulları için uygulanan parametreler.....	75
Çizelge 3.11. HPLC ile polifenol tayininde uygulanan gradient program .....	83
Çizelge 3.12. Kayısı ekstraktlarının pH değerleri.....	88
Çizelge 4.1. Kayısı örneklerinin nem içerikleri .....	93
Çizelge 4.2. Sertifikalı referans örneklerinde bakır derişimleri.....	93
Çizelge 4.3. Farklı kayısı çeşitlerinin farklı hasat dönemlerine göre metal derişimleri .....	94
Çizelge 4.4. Ekstraksiyon farklı çözgen karışımları için toplam Cu, TFM miktarları .....	95
Çizelge 4.5. Farklı ekstraksiyon sıcaklıkları için toplam Cu ve TFM miktarları .....	96
Çizelge 4.6. Farklı ekstraksiyon süreleri için toplam Cu ve TFM miktarları.....	97
Çizelge 4.7. Farklı ekstraksiyon basınçları için toplam Cu ve TFM miktarları .....	98
Çizelge 4.8. Kayısı örneklerine gallik asit eklendikten sonra geri kazanım sonuçları .....	99
Çizelge 4.9. Farklı hasat dönemleri için Metanol:Su:TBHQ ekstraktına geçen toplam Cu derişimleri .. xiv .....	99
Çizelge 4.10. Farklı hasat dönemleri için Metanol:Su:THBQ ekstraktlarına geçen serbest Cu <sup>2+</sup> derişimi.....	100
Çizelge 4.11. Farklı hasat dönemleri için, su ekstraktlarına geçen toplam bakır derişimi .....	101
Çizelge 4.12. Farklı hasat dönemleri için, su ekstraktına geçen serbest Cu <sup>2+</sup> derişimi .....	101
Çizelge 4.13. Kayısı örneklerinden sentetik mide çözeltilisine geçen toplam bakır .....	101
Çizelge 4.14. Kayısı örneklerinden sentetik mide çözeltililerine geçen serbest Cu <sup>2+</sup> derişimi .....	102
Çizelge 4.15. Kayısı örneklerinden n-oktanol ekstraktlarına geçen toplam bakır derişimi .....	102
Çizelge 4.16. İlaçsız Kabaası kayısı örneklerinin S; C, N, H değerleri.....	103
Çizelge 4.17. İlaçlı Kabaası kayısı örneklerinin S; C, N, H değerleri.....	103
Çizelge 4.18. İlaçlı Paviot kayısı örneklerinin S; C, N, H değerleri.....	103
Çizelge 4.19. Farklı kayısı örneklerindeki Phloridzin derişimleri.....	104
Çizelge 4.20. Farklı kayısı örneklerindeki p-coumarik asit derişimleri .....	104

Çizelge 4.21. Farklı kayısı örneklerindeki Quercetin derişimleri.....	105
Çizelge 4.22. Farklı kayısı örneklerindeki kateşin derişimleri .....	105
Çizelge 4.23. Farklı kayısı örneklerindeki Luteolin derişimleri .....	105
Çizelge 4.24. Farklı kayısı örneklerindeki Rutin derişimleri.....	106
Çizelge 4.25. Farklı kayısı örneklerindeki Myreçetin derişimleri .....	106
Çizelge 4.26. Farklı kayısı örneklerindeki Epikateşin derişimleri.....	106
Çizelge 4.27. Farklı kayısı örneklerindeki Epigallokateşin derişimleri.....	107
Çizelge 4.28. Farklı kayısı örneklerindeki Prosyanidin B2 derişimleri.....	107
Çizelge 4.29. Farklı kayısı örneklerindeki Resveretrol derişimleri. ....	107
Çizelge 4.30. Farklı kayısı örneklerindeki Klorojenik asit derişimleri.....	108
Çizelge 4.31. Farklı kayısı örneklerindeki Epigallokateşingallat derişimleri.....	108
Çizelge 4.32. Farklı kayısı örneklerindeki Kafeik asit derişimleri. ....	108
Çizelge 4.33. Farklı kayısı örneklerindeki Gallik asit derişimleri. ....	109
Çizelge 4.34. Farklı kayısı örneklerindeki Gallokateşin derişimleri. ....	109
Çizelge 4.35. Farklı kayısı örneklerindeki Epikateşingallat derişimleri.....	109
Çizelge 4.36. Katyonik Cu'ın koşullandırılmış XAD-7 reçinesinden geri kazanımı ...	113
Çizelge 4.37. Organik bağı Cu'ın ko: xv lmiş XAD-7 reçinesinden geri kazanımı.....	115
Çizelge 4.38. Metanol:su ekstraktında XAD-7 reçinesi ile ayrılan polifenol bağı toplam Cu miktarı .....	116
Çizelge 4.39. Su ekstraktında XAD-7 reçinesi ile ayrılan polifenol bağı toplam Cu miktarı.....	116
Çizelge 4.40. Katyonik Cu <sup>2+</sup> , ın Dowex-50X8 reçinesinden geri kazanımı.....	117
Çizelge 4.41. Metanol:su ekstraktında Dowex-50X8 reçinesi ile ayrılan katyonik Cu miktarı.....	117
Çizelge 4.42. Su ekstraktında Dowex-50X8 reçinesi ile ayrılan katyonik Cu miktarı .....	118
Çizelge 4.43. Anyonik bakırın AmberliteIRA-458 reçinesinden geri kazanımı. ....	118
Çizelge 4.44. Çözünürleştirme sonrasında V. Hasat dönemi için bakır derişimlerinin karşılaştırılması.....	149
Çizelge 4.45. Ekstraksiyon sonrasında V. Hasat dönemi için bakır derişimlerinin karşılaştırılması.....	149
Çizelge 4.46 Metanol:su ve sadece su ekstraktlarına geçen toplam ve serbest bakır derişiminin karşılaştırılması.....	151

Çizelge 4.47	Sentetik mide ekstraktlarına geçen toplam ve serbest bakır derişiminin karşılaştırılması.....	152
Çizelge 4.48.	Kayısl örneklerinden fraksiyonlama ve bakır derişimleri, .....	153
Çizelge 4.49.	Kayısl örneklerinden fraksiyonlanan % Cu değerleri.....	154
Çizelge 4.50	Kayısl örneklerindeki polifenol içerikleri.....	156

## SİMGELER VE KISALTMALAR

TBHQ	Tert-Butylhydroquinone
DPPH	Difenil-1-Pikrilhidrazil Radikali Yöntemi
NIST	U.S. Department of Commerce National Institute of Standarts andTechnology
IAEA	International Atomic Energy Agency Analitical Quality Control Services
HPLC	Yüksek Basınçlı Sıvı Kromatografisi
FAAS	Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometri
LC-MS	Sıvı kromatografisi-Kütle spektrometri
GC-MS	Gaz kromatografisi-Kütle spektrometri
AES	Atomik Emisyon Spektrometri
ICP	İndüksiyonla Eşleşmiş Plazma
ISE	İyon seçici Elektrot
GFAAS	Grafit Fırınlı Atomik Absorpsiyon Spetrometri

SEC	Büyükölük dışlama kromatografisi
ASV	Anodik Sıyırma Voltametrosi
IEC	İyon değiştirme kromatografisi
RFLC	Ters faz Sıvı Kromatografisi
IP-RFLC	İyon Çifti Ters Faz Sıvı Kromatografisi.
CE	Kapiler Elektroferez
DPP	Diferansiyel Puls Polorografi
TÇKM	Toplam çözünebilir katı madde
TISA	Toplam iyon şiddeti ayarlayıcı

## 1. GİRİŞ

Ülkemiz uygun iklim ve toprak şartları nedeniyle meyvecilik açısından çok sayıda tür ve çeşit yetiştirme şansına sahiptir. Türkiye, gerek meyve tür ve çeşit sayısı, gerekse üretim miktarı bakımından dünyanın önemli meyve üreticisi ülkeleri arasında yer almaktadır. Bu meyve türleri arasında renk, tat, aroma bakımından hoşça giden ve aranan meyvelerden birisi de kayısıdır. Dünyanın birçok ülkesinde kayısı (*Prunus armeniaca* L.) yetiştiriciliği olmasına rağmen, en önemli kayısı üreticisi ülkelerden birisi olan Türkiye, yıllara göre değişmekle birlikte 200-400 bin tonluk ürün eldesi ile dünya yaş kayısı üretiminde birinci sırada yer almaktadır.

Bugün Türkiye için önemli gıda ihraç ürünlerimizden birisi olan kayısının (*Prunus armeniaca*) % 50'i Malatya'dan sağlanmakta ve üretilen yaş kayısının yaklaşık %90-95'i kurutularak ihraç edilmektedir. Üretilen kuru kayısının çok önemli bir bölümü ihraç edilmekte ve dünya tarım örgütünün verilerine göre, dünya kuru kayısı ticaretinin yaklaşık %75-85'i Türkiye'den sağlanmaktadır. Bütün bu veriler ışığında kayısının, ilimiz için ne kadar önemli bir ekonomik kaynak olduğu görülmektedir [1].

Ülkemizde ve dünyada oldukça yoğun bir talep görmekte olan kayısı, mineral maddelerden K, Ca, P, Fe açısından; şeker; A, C, E vitamini ve polifenol bakımından zengindir. Hasat zamanının kısa olması ve taze kayısının çabuk bozulması nedeniyle; kayısı daha çok kükürlenerek kurutulmakta veya işlenerek değerlendirilmektedir. Geriye kalan kayısı meyve suyu, konserve, marmelat, reçel vb. ürünlerin yapımında kullanılmaktadır. Sağlık açısından bakıldığında da, oldukça önemli bir yere sahiptir. Yapısının büyük bir kısmı sudan oluşan kayısının karakteristik aroması; myrcene, limonin, terpinolin, trans-2- hexanal, linalul, kaproik asit, laktonlar ve benzil alkol gibi uçucu bileşikler tarafından oluşturulmaktadır. Meyveler olgunlaştıkça asit miktarı azalmakta, şeker miktarı artmaktadır. Kayısıda glukoz, fruktoz gibi kolayca metabolize edilen şekerlerle birlikte pektinler başlıca karbonhidrat bileşikleridir. Kayısı meyvesinin protein içeriğinin % 60 kadarı serbest aminoasit halindedir. Özellikle gerekli aminoasitlerden lizin, lösin aminoasitleri bulunmaktadır [2, 3, 4]. Ayrıca önemli bir beta karoten kaynağı ve sağlıklı beslenmede büyük önem taşıyan selüloz yönünden de zengin bir besin olduğu belirlenmiştir. Kayısıda yüksek miktarda potasyum ve düşük sodyum oranı olması sebebi ile kan basıncının düzenlenmesi ve yüksek tansiyonun

kontrolünde önemlidir. Kayısı meyvesi çok farklı miktarda fenolik bileşikleri içermesi yönüyle de doğal bir antioksidandır [5, 6].

Bilimsel literatürde kayısı ile ilgili birçok çalışma olmasına rağmen, metal türlendirmesi amaçlı çalışmalar olmayıp daha çok kayısı meyvesinin kimyasal kompozisyonu ve toplam mineral içeriğinin çıkarılmasıyla ilgilidir. Bakır türlendirmesinin özellikle seçilmesinin nedeni, kayısının çiçeklenme dönemi öncesinde kontrolsüz ve oldukça fazla miktarda göztaşı olarak bilinen ve  $CuSO_4$  içeren tarım ilacı kullanılmaktadır. Bu şekilde alınan bakırın; kayısının olgunlaşması sürecinde derişim değeri toksititesi açısından oldukça önemlidir. Ayrıca çeşitli şekillerde tüketilen kayısı ve ürünlerinde; kükürde, pestisit kullanımına ve kurutma şekline bağlı olarak toplam bakır derişiminin değışimi hakkında literatürde herhangi bir çalışmaya rastlanmamıştır.

Bakır; vücudun normal olarak büyümesi ve gelişmesi için gerekli bir iz element olmasına rağmen, yüksek derişim seviyelerinde hücrelerde tahribata sebep olur. Wilson hastalığı karaciğerde bakırın aşırı birikmesi sonucu ortaya çıkmaktadır. Bakır kırmızı kan hücrelerinin ve diğer kan bileşenlerinin oluşması, kemik, kalp, beyin ve diğer organların büyümesi ve gelişimi için gereklidir. İmmün sistemin ayarlanması, antioksidan içeriği ile hasarlı dokuların tamiri, oksijen taşınımı, sinir sisteminin düzenlenmesi, hücre enerjisinin üretilmesinde rol alan enzim ve proteinlerin açığa çıkması ve sentezlenmesinde bakırın önemli bir rolü vardır. Sitokron C oksidaz (mitokondrideki elektron taşınım zincirinde), süperoksidaz dismutaz (süperoksit radikal süpürücü enzim) ve lizil oksidaz gibi birçok önemli enzim tarafından kofaktör olarak kullanılır. Ayrıca bakır, beyinde sitokrom c oksidaz ile enerji üretiminde ve dopamin monoksijenaz ile katekolamin sentez yollarında önemli bir yere sahiptir.

Bakırın bağırsak epitel hücrelerinden vücuda geçişindeki yetersizlik sonucu ortaya çıkan metabolizma bozukluğu genellikle öldürücü bir hastalık olan Menkes hastalığına sebep olmaktadır. İnsanda kronik bakır toksititesi öncelikle karaciğeri etkileyerek, anemiye yol açan süreci tetiklediği ortaya konmuştur. Bu durum bakırın hemoglobin oluşumunda rolü olduğunu göstermektedir. Fazla alınan bakır vücuttaki bazı enzimlerin çalışmasını engellediği için toksik etki göstermektedir. Cu zehirlenmesinin septomları koma, vasküler çökme ve ileri durumlarda ölümdür. Ayrıca yüksek derişimlerde bakır; lipid, protein ve DNA'nın oksidatif hasarına sebep olabilir. Bakır diğer iki değerlikli katyonlardan daha yüksek bir ilgi ile biyolojik ligantlara bağlanıp oksidatif strese yol açtığı bildirilmiştir [7].

Bakırın besinlerdeki yüksek düzeyi nedeniyle ancak 1/3'ü absorplanabilir. Sindirilen bakırın %30-50'i çoğunlukla  $Cu^{2+}$ 'dir. Günlük ortalama bir beslenmeyle 2-5 mg arasında bakır alınmaktadır. Alınan bakırın midede ve az bir kısmı da bağırsaklarda absorbe olur. Aminoasitlerden, özellikle histidin, methionine ve sistein aminoasitleri bakırı bağlayarak taşınma sisteminde absorpsiyonuna izin vererek, sindirim suyunda yeniden absorplanmasını sağlar.[5]. Dünya Sağlık Örgütü (WHO) günlük minimum Cu ihtiyacını kadınlar için ortalama 0,6 mg/gün; erkekler için ise 0,7 mg/gün olduğunu bildirmiştir. Vücuttaki bakır miktarı 100-150 mg düzeyindedir. Doğal sularda çoğu organik maddelere bağlı 4-10 $\mu$ g/L düzeyinde Cu bulunur. İçilebilir sularda bakır derişimi 0,05 mg/kg'dan küçük olması istenir. Toprakta doğal olarak bakır 50 mg/kg düzeyinde bulunmaktadır [8, 9].

Bakır'ın absorpsiyonu alınan besinlere ve kimyasal formuna bağlıdır. Elementlerin biyoyararlılık veya toksitesinin değerlendirilmesinde o elementlerin kimyasal yapısı önemlidir. Türleme analizinin esas amacı; ilgilenilen elementin tüm kimyasal formlarını ortaya koyup, örnekte bulunan bir elementin toplam derişiminin yanında, farklı kimyasal ve fiziksel formlarının belirlenmesi ve tanımlanmasını sağlayan prosesler olarak tanımlanır [10]. Beslenme açısından önemli olan gıda ve diğer tüm örneklerdeki element türlendirme terimi; elementin biyoyararlılığı, elementlerin olası taşınım mekanizmaları, degradasyonu, sindirim işlemleri esnasında absorplanması, bağlanma bölgelerindeki reaktivite, toksite ve metabolik olarak aktif bölgelere taşınması nedenlerinden dolayı hayati bir önem arz etmektedir [11].

Bu nedenle; kayısı örneklerinde özellikle ilaçlamaya bağlı olarak bakır derişiminin nasıl değiştiği, olası kimyasal formlarının bulunması, kayısı ürünlerinin beslenme değerlerini ortaya çıkarmak bakımından önemlidir.

Bu çalışmada öncelikle kayısı örnekleri farklı hasat dönemlerinde toplanarak liyofilize edilmiş ve bu örneklerdeki bakır içeriklerinin ilaçlamaya bağlı olarak nasıl değiştiği tespit edilmiştir. Ayrıca çalışılan kayısı çeşitlerinin (ilaçlı Kabaası, ilaçsız Kabaası ve ilaçsız Paviot) olgunlaşmış ürünlerinde ve aynı hasat döneminin, gün kurusu ve kükürtlenerek saklanan ürünlerinde uygun çözünürleştirme metodu uygulanarak toplam bakır derişimi FAAS ile yapılmıştır.

Kayısı örneklerindeki toplam fenolik madde içerikleri hızlandırılmış ekstraksiyon cihazı ile yapılan metanol:su:TBHQ ve sadece su ekstraktlarında Folin-Chicaltue yöntemi ile; spektrofotometrik olarak yapılmış ve ayrıca her bir polifenolün derişimi ise HPLC ile



belirlenmiştir. Ekstraktlarda bakır fraksiyonlaması yapılmıştır. Bu amaçla; polifenollere bağlı bakırın ayrılması için Amberlite XAD-7, katyonik bakırın ayrılması için Dowex-50X8 ve anyonik bakırın ayrılması için ise Amberlite IRA-458 reçineleri kullanılmış ve her bir fraksiyondaki bakır içeriği FAAS ile analizlenmiştir. Ekstraktlarda ayrıca serbest veya kararsız bakır ise Cu-ISE ile belirlenmiştir.

Alınan besinlerin mide özsuyuna geçen ve çözünmeden kalan element içeriklerinin nasıl değiştiğinin bilinmesi türlendirme için önemli bir bilgidir. Dolayısıyla vücuda alınan kayısı örneklerinden serbest bakırın hangi oranda midede emildiğinin tespiti için, uygun sentetik mide çözeltisi hazırlanarak bu çözeltide, toplam ve serbest bakır derişimlerinin belirlenmesi amaçlanmıştır.

## 1.1. Türlendirme

Örnekteki bir elementin toplam derişimini veren yöntemlerle, söz konusu elementin farklı kimyasal formlarının derişimini veren yöntemler arasında ilişki kurmak için "türleme analizi" kavramı geliştirilmiştir. Bu kavram, bir elementin herhangi bir kimyasal formu hakkında veri sağlayan analitik işlemleri belirtmek için kullanılır.

Türleme analizi: Bir elementin kimyasının değişik yönleri konusunda nitel ve nicel bilgiler sağlayan ölçümlerdir.

Türleme analizinin esas amacı; ilgilenilen elementin tüm kimyasal formlarını ortaya koyarak, örnekte bulunan bir elementin farklı kimyasal ve fiziksel formlarının belirlenmesi ve tanımlanmasını sağlayan prosesler olarak tanımlanır [10, 11]. Tür veya türlendirme olarak da bilinen türlendirme, element atomlarının veya farklı element atomlarından oluşmuş bir grubun molekül formu olarak da tanımlanmaktadır. Biyolojik bilimlerde türlendirme, gıda, intestinal sistem ve vücut dokularında bulunan bir elementin kimyasal formunun tanımlanmasına öncülük eden işlemler olarak tanımlanır. Bir matriks içinde bulunan elementin toplam element derişiminin verilmesi yanında, bu elementin örnekteki bir veya daha fazla bulunan kimyasal türünün kantitatif olarak belirlenmesi de analitik türlendirme olarak bilinir [12, 13]. Özellikle beslenme açısından önemli olan gıda ve diğer tüm örneklerdeki element türlendirme terimi; elementin biyoyararlılığı, elementlerin olası taşınım mekanizmaları ve degradasyonu, elementlerin yaşayan organizmalardaki metabolik taşınımı ve sindirim işlemleri esnasında absorplanması, bağlanma bölgelerindeki reaktivite, toksitite, biyoalınabilirlik, metabolik olarak aktif bölgelere taşınması nedenlerinden dolayı hayati bir önem arz etmektedir. Tüm türlendirme terimlerini özetleyecek olursak; bir elementin çeşitli fraksiyonlara geçen her bir türü ve bu türe ait derişimlerin analitik olarak belirlenmesi olarak ifade edilebilir.

Son yıllarda çevresel kirliliklerde önemli artışların olması ve global ekosistem dolayısıyla insanlar oldukça etkilenmektedir. Kimyasal türlerin kaynağı, ya bilinçsizce kullanılan tarımsal ilaçlar veya elementlerin inorganik formlarının yaşayan organizmalar tarafından biyolojik dönüşümleri sonucu ortaya çıkmaktadır [14]. Çevre ve biyolojik materyallerdeki iz elementlerin farklı kimyasal türlerinin belirlenmesi gereklidir. Çünkü bir elementin davranışı, o elementin kimyasal formu ve derişimi ile ilgilidir. Biyolojik araştırmalar göz önüne alındığında bazı eser ve ultra eser

elementlerin rolü, vücut içerisinde oldukça zengin ve çeşitlidir. Pekçok durumda elementler gereklidir ancak; bazı durumlarda oldukça düşük derişimlerde dahi toksik olabilirler. Elementlerin toksitesisi, biyoyararlılığı ve metabolik davranışları, özellikle biyolojik sistemlerde düşük derişimlerde yer alan gerçek kimyasal formlarının tayin edilmesiyle belirlenir. Ayrıca bu metal türlerinin taşınması, hedef organda depolanması ve metabolizmanın ihtiyaçları karşılması oldukça önemlidir [15,16]. Vücut için gerekli olan iz elementlerin fizyolojik rolü, elementlerin temelde metalo enzimler olarak enzim sistemleriyle birleşmeleriyle ilişkilidir. İz elementler ve metaloidler toksitelerine bağlı olarak üç grupta toplanabilir [ 11].

I. Zorunlu metal ve metaloidler; Cu, Fe, Se, Co ve Zn çeşitli biyokimyasal proseslerde gerekli olmasına rağmen, belli bir derişimin üzerinde toksik etki gösterirler.

II. Bazı metaller; As, Bi, In, Sb ve Tl biyokimyasal fonksiyonları olmamasına rağmen; az toksiktirler. Bu metaller de belli bir derişimin üzerinde olduğunda toksik özellik gösterirler.

III. Toksik metaller; Hg, Pb ve Cd'un her derişimi toksiktir ve biyolojik özellikleri de yoktur.

Çevremizde ve yaşamın her aşamasında metaller ve metaloitler mevcuttur. Bu türlerin ekosistemdeki konsantrasyon düzeyleri, biyoyararlılıkları, mobiliteleri, dönüşüm ve birikim prosesleri bazı parametrelere bağlıdır. Bunlar; pH, redoks koşulları, oksidasyon basamakları, sıcaklık, organik maddenin varlığı ve mikrobiyal aktivite olarak sıralanabilir.

Ağır metallerin toksiteleri, proteinlere ve diğer biyolojik dokulara bağlanma meyilleri enzimlerle etkileşimleri sonucunda oluşabilir. Eğer bir matrikste ilgilenilen elementin yalnızca bir türü bulunuyorsa, elementin toplam derişimi kantitasyon için yeterli olabilir. Ancak bu çok nadir karşılaşılan bir durumdur. Çünkü elementlerin kimyasal davranışı var olan özel bir tür üzerine bağlıdır ve bu element türü de tek bir tepkime vermez. Çoğu analitik ölçümlerde bir örnekteki ilgilenilen elementin toplam element içeriği belirlenmektedir. Sadece toplam element içeriğinin bir analitik bilgi için güvensiz olduğu anlaşılmıştır [10,11].

Türlendirme analizlerinde kullanılan analitik şemalar, kimyasal olarak farklı türleri veya grupları, bu türlerin bazı özelliklerindeki farklılıklarına bağlı olarak ayırabilmektedir. Bu özellikleri; büyüklük, iyonik yük, polarite, indirgenme-yükseltgenme basamağı ve bağ kuvvetleri olarak sıralayabiliriz.

İz elementlerin sadece çok küçük bir oranı çözünmüş olarak bulunur; genelde serbest sulu katyonik türler, organik ligantları veya inorganik ligantlarla kompleksleri halinde bulunurlar. İz metallerin biyoyararlılıklarının araştırılması ve çevresel ortama bırakılan bir elementin, yaşayan organizmalara etkiyen hali olan o elementin kimyasal, fiziksel formu ve oksidasyon basamakları dikkate alınarak değerlendirilmelidir [10,14,16].

#### **Kimyasal tür:**

Kimyasal bir tür, bir elementin moleküler ve kompleks yapısı veya oksidasyon basamağına bağlı olarak kimyasal bir elementin spesifik bir türüdür.

#### **Türlendirme analizi:**

Türlendirme analiz terimi, tanımlanan ve ölçülen türlerin dağılımı ve analitik aktivitelerinin tayinidir.

Bir örnekteki var olan türlerin çok geniş olması ve analitik metodolojideki çeşitli kısıtlamalar yüzünden her bir türün konsantrasyonunu belirlemek oldukça zordur.

#### **Fraksiyonlama**

Bir analit ve analit grubunun fiziksel veya kimyasal işlemlere göre sınıflandırılmasıdır.

Yapılan analizlerde bazı elementlerin matriks içindeki kimyasal türleri şu şekilde sıralanmıştır.

- Serbest metal içeriği
- Organik ve inorganik komplekslerle koordine kararsız metaller
- Organik ve inorganik komplekslerle koordine sabit metaller
- Organik ve inorganik maddelerde absorbe olmuş metaller

Belirlenen bu şemaya göre farklı numunelerde türlendirme analizleri yapılmaya çalışılmıştır. Bu şekilde aşağıda belirtilen birçok alanda türlendirmelerden faydalanılmaktadır:

- Kimyasal türlerin biyolojik döngülerdeki değişimleri
- Belirlenen elementin ekotoksitesinin ve toksitenin belirlenmesi
- Gıda üretimlerinin kalite kontrolü
- Tıp ve ilaç sektöründeki kontroller
- Teknolojik proses kontrolü

- Klinik analizler

Oldukça karmaşık çalışmalar olan türlendirme analizlerinde bazı sıkıntılar da bulunmaktadır. Karşılaşılan en önemli problemlerden bir tanesi “labil” element problemidir. Ortam koşullarına, fizikokimyasal dengelere bağlı olarak element farklı formlara dönüşebilir. Özellikle toksik elementlerin çok düşük derişimleri karşılaşılan diğer önemli bir problemdir [17,18,19].

Son yıllarda güçlü çevresel etkiler, iz metallerin analizi ve türlendirmesini daha da önemli hale getirmiştir. Bir örnekteki metalin, serbest ve şelat metal formlarının içeriği, oksidasyon basamakları, organometaliklerin tanımlanması ve tayini o metalin türlendirilmesini belirler. Toplam element analizleri gibi, türlendirme analizlerinde de bir seri dikkatli planlamalar yapılmalıdır. Türlendirmenin de en önemli basamağı, örnekleme ve örneğin hazırlanması basamaklarıdır. Uygun örnekleme ve örnek hazırlama basamakları herhangi bir türlendirme analizi için güvenilir olmalıdır. Özellikle insan sağlığı ve çevresel analizlerde bu oldukça önemlidir. Eğer beklenmedik metal dönüşümleri oluşursa, örneğin element farklı oksidasyon basamaklarına dönüşüyorsa, kompleks oluşturuyorsa veya organometalik türlere dönüşüyorsa, örnekte varolan orijinal formu belirlemek ve tayin etmek zorlaşacaktır. Bu nedenle metal türlerinin yüksek bir güvenilirlikte elde edilebilmeleri için; örnekleme ve örnek hazırlama işlemleri dikkatli koşullarda yapılmalıdır. İdeali ise türleri doğrudan veya buldukları yerde tayin etmektir. Bu şekilde türler orjinalliklerini korurken, tür dönüşümlerinin yerinde izlenmesine olanak sağlanır [20,21,22,23].

### **1.1.1. Kimyasal Türler ve Biyoyararlılık**

Türlendirme için yapılan analizlerin amacı, çoğunlukla elementlerin biyoyararlılıkları hakkındaki bilgilerin gelişimine katkıda bulunmaktır. Eser element türünün, organizmanın fizyolojik ihtiyaçlarını karşılama yeteneği biyoyararlılık olarak bilinir. Bir başka ifade ile “tüketilen gıdaların vücudun hazım yapılan bölgelerinden absorbe edilen ve böylece depolanma veya kullanım için yararlanılabilir hale gelme verimlerinin bir ölçüsü” olarak da tanımlanmıştır. Biyoyararlılık bağırsak absorpsiyonu veriminden, türlerin aktif yerlere taşınmasından ve aktif yerlerin bundan etkilenmesinden etkilenir [21,23]. Besin öğelerinin vücuda alınan miktarlarıyla vücutta kullanılan miktarları farklılık gösterir. Elementin ancak midede açığa çıkarılan miktarı,

sindirim sürecinde absorbe edilebilir ve dolayısıyla metabolik olarak aktif türlere dönüşebilir. Element türlendirmesi, yani o elemente ait kimyasal türlerin tayini, biyoalınabilirlik açısından önemli bilgiler verir. Bu durum söz konusu besin ögesinin biyoyararlılığı ile ilişkilendirilir. Biyoyararlılık herhangi bir besin ögesinin vücutta emilimini ve organizmada kullanılma düzeyini ifade eder. Elementlere çok düşük miktarlarda gereksinim duyulması biyoyararlılıklarının önemini artırmaktadır. Elementlerin biyoyararlılıkları;

- Bireyin diyetinin bileşimine,
- Elementlerin hangi aktif formda olduğuna,
- Elementlerin diğer besin öğeleriyle ne şekillerde etkileşim içinde olduğuna,
- Besinlerin parçalandığı ortamdaki pH, iyonik şiddet,

gibi pek çok faktöre bağlıdır. Elementler genellikle protein, enzim ve hormonlar gibi makro moleküllerin bir parçası olarak veya onların oksidasyon basamaklarına göre etkileşirler. Hem metal türlendirmesi hem de biyoyararlılık ve toksite, denge koşullarında serbest metal iyonunun aktivitesi tarafından belirlenen metalin reaksiyona girme kabiliyetinin bir fonksiyonudur. Genellikle organometalik bileşikler, o bileşiği oluşturan inorganik bileşiklerden çok daha toksiktirler. Özellikle metallerden (bakır, kurşun, kadmiyum ve alüminyum gibi) serbest iyonik formları, sulu formlarından daha toksiktir ve bu metallerin doğal ligantlarla kompleksleşmeleri ile toksitelerinde azalma görülmektedir [23]. Bazı metallerde ise; mesela çoğu organo arsenik türleri, inorganik arsenik türlerden veya organik selenyum'un, Se(IV)'ten daha az toksik olduğu belirlenmiştir. Bazı metaller (Hg, Pb) veya metaloidler (As), son derece toksiktir. Bunların yanında bazı metaller de (Cu, Zn, Mn, Fe, Co, Mo) yaşam proseslerinin sürdürülmeleri için gereklidir. As(III) ve As (V) toksik türler olmasına rağmen metillenmiş As türlerinde toksitenin azaldığı gözlenmiştir. Cr(III) özellikle glukoz metabolizması için gerekli olmasına rağmen, Cr(VI) çok toksik ve kanserojendir. Kalay için mono ve di-alkillenmiş türlerin, tri-alkillenmiş türlerden daha az toksik olduğu belirlenmiştir. Genellikle çoğu toksik metallerin etkisi, humik maddelerin varlığında azalmaktadır. Özellikle de bakır toksitesinin; humik maddelerin ortamda bulunmasıyla azaldığı gözlenmiştir. Lipit-çözünebilir bakır komplekslerinin, serbest bakır iyonlarından çok daha toksik türler olduğu görülmüştür [14,21]. Birçok

jeokimyasal türlendirme modellerinde, sulu matriks ortamlarında yapılan çalışmalar göstermiştir ki; bir metalin toksitesi çözeltilerdeki o metalin serbest metal aktivitesiyle ilişkilidir. Termodinamik denge ve kompleks kapasitesi içeren bu dengeler, toplam bağlanma yerleri ve bağlanma gücüyle anlatılabilir. Bu bağlanma parametrelerini tayin etmek ve oluşumu açıklamak için birçok teknik kullanılmaktadır.

Kimyasal türlendirmenin yapılabilmesi; örnek alınması, saklanması, analize hazırlanmasının yanında, matriks ile ilgili bilgilerin oluşturulması ile sağlanabilir. Analitin fizikokimyasal özelliklerini ve oluşması muhtemel türlerinin belirlenmesinden sonra, matriksin tamamıyla karakterize edilebilmesi için genellikle bir ayırma tekniği ile düşük tayin sınırına sahip bir metodun bir arada kullanılması gereklidir [10,11].

## **1.2. Türlemede Kullanılan Analitik Teknikler**

Geliştirilen birçok metodolojik yöntemlere rağmen, kalite kontrol araştırmaları göstermiştir ki, örneklerin toplanması ve saklanması, yani örnekleme esnasında türleri ayırma işlemlerinde ve dedeksiyon esnasında orijinal türlerin değişimleri kolayca gerçekleşmektedir. Bir matriks içindeki farklı formdaki element türlerinin analizi için öncelikle etkin bir ayırma işlemi uygulandıktan sonra uygun bir dedeksiyon sistemi seçilmelidir. Bazı analitik teknikler elementin doğrudan tayini ve türlemedesinin incelenmesine imkân tanır. Bunlar arasında elektroanalitik, spektrofotometrik, florometrik, kütle spektrometrik, nötron aktivasyon teknikleri sayılabilir. Bununla birlikte biyolojik örneklemedeki türlendirme çalışmalarında; bu metodların birçoğu düşük tayin sınırına sahip olmamaları ve örnek bileşenlerinden kaynaklanan girişimler nedeniyle kullanılmazlar. Türlendirme işlemleri için uygulanan işlemlerin fazla karmaşık olmaması; analiz için harcanan süre ve enerjinin minimum olması, buna bağlı olarak örnek hazırlama basamaklarında örnek kaybı ve kirlenme riskinin en az olduğu koşullar amaçlanmalıdır [24,25,11].

Türlendirme çalışmalarında kullanılan analitik teknikler özetlenecek olursa şu şekilde verilebilir.

### **1- Kromatografik teknikler**

İyon kromatografisi

Gaz kromatografisi(ET-AAS, FAAS, ICP-AES ile birlikte)

Sıvı kromatografisi(ET-AAS, FAAS, ICP-AES, ICP-MS ile birlikte)

### **2- Spektroskopik teknikler**

Moleküler absorpsiyon spektroskopisi  
Atomik absorpsiyon (AAS) ve emisyon (AES, ICP-AES)  
spektroskopisi (ayırma teknikleriyle birlikte kullanılması gerekir)  
Kütle spektroskopisi (MS) (HPLC, GC, ICP ile birlikte)  
3- Elektrokimyasal teknikler  
İyon seçici elektrot (ISE)  
Voltametri (anodik ve katodik sıyırma teknikleri)  
Polarografi (diferansiyel dalga polarografisi)  
4- Seçici veya ardışık ekstraksiyon  
teknikleri olarak sıralanabilir [11,26].

### **1.2.1. Türlendirme Çalışmalarında Kullanılan Ayırma Teknikleri**

#### **1.2.1.1. Filtrasyon**

Filtrasyon, türlendirme şemalarında; genellikle koloidal formların ve yüksek molekül ağırlıklı türleri, çözülmüş metal türlerinden ayrılmasında kullanılmaktadır. Filtre boyutları 1-10 nm'ye kadar olan türler çözülmüş, 10-100 nm'ye kadar olan türler koloidal türler, 100-1000 nm'ye kadar olan türler de partiküle türler olarak sınıflandırılabilir. Genelde 0.45-0.1µm gözenek boyutuna sahip membran filtreler kullanılarak; çözülmüş ve partiküle metaller birbirinden ayrılabilir. Daha küçük partiküllerin ayrılması için ultrafiltrasyon kullanılmaktadır. Ultrafiltrasyon için kullanılan filtrelerin gözenek boyutları 1.1 nm civarındadır [11].

#### **1.2.1.2. Diyaliz**

Diyaliz, çözültideki küçük molekül ağırlığına sahip moleküllerden, daha büyük molekül ağırlığına sahip türleri ayırmak için kullanılan bir tekniktir. Diyaliz tekniğinde yarı geçirgen olan ve geçirgenlik aralığı 1-5 nm büyüklük aralığında olan membranlar kullanılmaktadır. Diyaliz, membranla ayrılan iki faz arasında derişim yani kimyasal potansiyel farkına dayalı difüzyon (osmoz) ile gerçekleşmektedir. Diyaliz işleminde küçük moleküllerin geçişi, membranın her iki yüzeyinde potansiyel farkı eşit oluncaya kadar devam eder. Diyaliz membranlarında bir denge söz konusudur ve bu dengenin



kurulması için uygun kimyasallar ve uzun süre gerekir. Bu süre sonunda membran, sadece metal katyonlarını geçirmelidir [11].

### **1.2.1.3. Sıvı –sıvı ekstraksiyon**

Uygun bir çözügen ve çözügen karışımı kullanılarak bazı türlerin sıvı ortamdan ayrılmasını içermektedir. Bir örnekte bulunan farklı türlerin belirlenen çözügenlerde, bileşenlerin birbirinden farklı oranlarda çözünmesi ile türler birbirinden ayrılmaktadır. Örneğin bazı çalışmalarda deniz suyunun filtre edildikten sonra CCl<sub>4</sub> ile ekstraksiyonunda, toplam bakırın %10-60'nın organik faza geçtiği ve CCl<sub>4</sub> fazına geçen bakırın, yüksüz organik bağlı bakır ve organik kolloidler üzerine adsorplanan bakır olduğu belirlenmiştir.

### **1.2.1.4. Sıvı –katı ekstraksiyon ( Solid Phase Extraction, SPE)**

SPE metodunda bileşenlerin birbirinden ayrılması, analizi yapılacak maddenin molekülleri ile tutucu maddedeki etkin gruplar arasındaki moleküller arası etkileşimlerle olabilmektedir. Analizi yapılacak olan maddenin molekülleri, tutucu maddelerdeki etkin gruplara iyonik, hidrojen, dipol-dipol, Van der Waals bağları ile bağlanır. Bu şekilde aranan madde, matriksden ayrılmış olur. Sıvı örneğin kolondan geçirilmesi, yerçekimi vasıtasıyla (manual) gerçekleştirilebildiği gibi, zaman kaybının önüne geçmek amacıyla vakum manifoldları yardımıyla da yapılabilir. Son yıllarda aynı prensiple çok daha düşük miktarda örneğin uygulandığı çok sayıda kuyucuk içeren SPE plakaları da kullanılmaktadır. SPE metodunda kolondan geçirilme sırasında, örnek molekülleri ile tutucu madde arasında kimyasal bir etkileşim meydana gelir. Bu etkileşimden faydalanarak maddelerin ayrılma işlemi başlıca iki yolla gerçekleştirilir. Birinci yöntemde ilk aşamada, analiz edilecek bileşik tutucu maddeye bağlanarak kolon içinde tutulurken, çözücü ve istenmeyen bileşenler bu madde ile herhangi bir etkileşime girmezler. Daha sonra istenmeyen bileşenler uygun yıkama çözültüsü ile uzaklaştırılır ve analiz edilecek bileşen tutucu maddeden uygun bir çözücü yardımıyla çözülerek alınır. Daha az tercih edilen ikinci yöntemde ise, istenmeyen bileşenlerin tutucu madde ile etkileşimi sözkonusudur. Özellikle atık yağlar gibi matriksten ayrılması zor olan maddelerin analizinde kullanılan bu yöntemde; matriksteki istenmeyen bileşenler tutucu madde tarafından sıkı şekilde bağlanırlar. Asıl aranan madde ise tutucu madde ile

etkileşime girmez ve uygun çözelti yardımıyla çözülerek toplanır. Bu yöntemde, kolon içerisindeki tutucu maddenin oluşturduğu katı faz filtre işlevi görmektedir [11].

#### **1.2.1.5. Kromatografik teknikler**

Son yıllarda özellikle kromatografik teknikler, farklı ayırma teknikleriyle birlikte kullanılabilir olması, matriks girişimlerini giderebilir olması, spesifik ve grup elementlerinin analizi için farklı dedektörlere uyarlanabilmesi gibi avantajlarından dolayı türlendirme çalışmalarında oldukça önemli bir yere sahiptir. GC, LC ve CE gibi çeşitli ayırma yöntemleri ile ayrılan analitler, farklı dedeksiyon sistemleriyle birleştirildiğinde oldukça verimli sonuçlar vermektedir [25].

Gaz kromatografisi (GC); elektrotermal atomik absorpsiyon spektrometresi (ETAAS), alevli atomik absorpsiyon spektrometresi (FAAS) ve indüklenmiş plazma atomik emisyon spektrometresi (ICP-AES) ile birlikte başarılı bir şekilde kullanılmaktadır. GC, özellikle Hg, Sn, Sb gibi metallerin uçucu organometalik bileşiklerinin tayininde kullanılmaktadır.

Sıvı kromatografisi element türlendirmesi için önemli bir tekniktir. Katyonlar, anyonlar ve metal kompleksleri gibi pek çok çeşit inorganik türün tayininde uygun bir şekilde kullanılmaktadır. Bu sistem için temel sınırlayıcı unsur dedeksiyon limitidir. Türlendirme analizlerinde; ICP-MS, ICP-AES, ETAAS gibi element seçici dedeksiyon metotları LC- sistemiyle, on-line birleştirildiğinde, önemli bir ayırma ve tayin etme avantajı elde edilmektedir. LC sisteminde ayrılmış olan numune ICP-MS sisteminin nebulizör kısmına bağlanır ve buradan plazma içine gönderilir. Bu şekilde yapılan işlemlerde elde edilen fraksiyonların toplanması ve muhafaza edilmesinde sorunların olmaması, numunelerde kayıp ve kirlenme gibi risklerin oldukça azaltılması gibi önemli avantajlar sağlanmaktadır. Türlendirme analizleri için sağlanan bu olanaklarla; biyolojik, klinik ve çevre örneklerinin toksikolojisi ve türlendirmesi için önemli bilgiler oluşturulabilmektedir [26, 24]. Böyle sistemlerin arayüzey problemleri olarak adlandırılan bazı dezavantajları da vardır. Analitlerin elüsyonu için kullanılan tampon çözeltilerin tuz içeriğinin sisteme taşınması ile oluşan çeşitli katmanlar ve iyonizasyon değişimleri; organik dengeleyicilerin kullanılması ile plazma kararlılığı, karbon yüklenmesi ve iyonizasyon karakteristikleri gibi sıkıntılar oluşabilmektedir. Ayrıca türlendirmesi analizlerinde mobil faz ayırma işlemleri çok etkili olmasına rağmen, geniş

bir yüzey sağlayan sabit bir faz olduğunda, adsorpsiyon etkisi, kirlilik veya türlerin keskin değişmelerine sebep olabilir. Ayrılması istenen kimyasal türlerin farklı elektrostatik çekim kuvvetlerine sahip olmalarından yararlanılarak kapiler elektroforez (CE) ile iyonik türlerin tayini de türlendirme amaçlı kullanılmaktadır. Ayrıca, değişik fonksiyonel gruplar taşıyabilen gözenekli polimerik tanecikler bir çözgen sistemi içinde kromatografi kolonlarına doldurularak fraksiyonlama için kullanılması da mümkündür. Bu amaç için büyüklük dışlama kromatografisi (SEC), jel filtrasyon kromatografisi (GFC) örnek verilebilir. Büyüklük dışlama kromatografisi (SEC), özellikle proteinlerce zengin matrislerde metalo proteinler veya düşük molekül kütleli geçiş metal şelatlarının, büyük molekül kütleli biyomoleküllerden ayrılmasında iyi bir ayırma kapasitesine sahiptir. Tek bir sinyal alınarak, hem yüksek bir ayırma sağlanır, hem de pozitif, negatif ve nötral iyonlarını aynı anda ayırmak mümkün olabilmektedir. Bunun yanında, nanolitre örnek hacmi, çok az çözgen kullanımı ve düşük kapiler kolon maliyeti kapiler elektroforezin önemli avantajlarıdır. Kapiler elektroforezin ICP-MS ile birleştirilmesi önemli avantajlar sağlamakla birlikte, nebulözör içinde ve nebulözör gazları tarafından oluşabilecek geri basınç oluşumundan dolayı performans düşüklüğü önemli bir dezavantajdır [27,28,24]. İyon değiştirme kromatografi yüksek ayırma etkinliğinden dolayı, birçok türlendirme problemin çözülmesini sağlamakta ve geniş bir uygulama alanı bulmaktadır. İyonik türlerin bağlı alıkonmaları; pH, mobil fazın iyonik kuvveti ve iyon değiştiricinin özellikleri gibi üç farklı parametreyle belirlenebilir. Etkin ayırma için reçine partiküllerinin gözenek hacimleri de önemli bir parametredir [28,14].

### **1.2.2. Spektroskopik Teknikler**

Derişimleri ppm (mg/kg) veya daha düşük olan eser element olarak bilinir. Bu miktarların belirlenmesinde yararlanılan çok değişik yöntemler mevcuttur. Rutin analizlerin çoğu, örneğin yapısına bakılmaksızın toplam metal içeriğinin bulunmasını gerektirir. Biyolojik materyaller içerisindeki eser ve ultra eser elementlerin tayininde spektroskopik teknikler kullanılmaktadır. Atomik spektroskopik metotlar toplam element analizleri için oldukça güvenilir element tayin metotlarıdır. Toplam bakırın analizi AAS, ICP, GFAAS veya bu cihazlara kombine sistemler oluşturularak sağlanmaktadır. Elektrotermal AAS, ICP-OES (İndüktif olarak eşleşmiş plazma-optik emisyon spektrometresi), ICP-MS(İndüktif olarak eşleşmiş plazma-kütle

spektrometresi) gibi daha modern teknikler yeterince duyarlı ve bir çok örnek için ayrıntılı bir ön işlem gerektirmeyecek şekilde girişimlerden etkilenmeyen yöntemlerdir. Toplam element analizi bazen yanlış anlaşılmalara ve eksik bilgiye yol açmaktadır. Bu amaçla farklı kimyasal formlar için, farklı kimyasal, fiziksel ve morfolojik ayırma işlemleri uygulanır. Bunlar ekstraksiyon, önderiştirme, ayırma, türev oluşturma, kromatografik ayırmalardır. Böyle bir analiz için ayırma teknikleri ile beraber; bu elementlerin fraksiyonlanmalarından sonra, son derece seçici ve duyarlı dedektörlere ihtiyaç vardır. Ayırma teknikleri ile element seçici veya molekül seçici dedeksiyon sistemlerinin birleştirilmesi, türleştirmenin temelini oluşturmaktadır. Bir numunede bulunan elementin her bir türünün, analitik metotlarla belirlenmesi ve analizde türleştirmenin başarılı olması için; türlere özel ve geniş bir dinamik aralığa sahip, doğruluğu, kesinliği ve duyarlılığı yüksek metotlara ihtiyaç vardır [21].

Atomik absorpsiyon spektrometrisinin önemli avantajları; hızlı bir teknik olması, rutin kullanımlar için basit bir yöntem olması, bütün metaller için standart reçetelerin olması, analizin bozucu etkilerinden büyük ölçüde bağımsız olması ve kolaylıkla giderilebilmesidir. Sulu çevresel örneklerin bir ön hazırlık gerekmeksizin analiz edilebilmesi ve yüksek bir duyarlılığa sahip bir yöntem olması da diğer özellikleri arasında özetlenebilir. Ancak bu teknikler bir ayırma basamağıyla birlikte kullanıldığında türleştirme analizleri için uygun hale getirilebilmektedir. Grafit fırınlı ETAAS ile daha düşük derişimlerin ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ ) belirlenebilmesi, bir çözücü ekstraksiyonu gerektirmemesinden dolayı analiz zamanının kısalması, çok az örnek miktarı ile çalışılabilmesi gibi avantajları nedeniyle; türleştirme çalışmalarında yaygın olarak kullanılmaktadır. Atomik spektroskopide hidrit oluşum tekniğı Sn, As, Sb, Bi, Se'un tayinlerinde oldukça etkindir. Bu elementlerin inorganik veya organometalik türleri sodyum tetrahidroborat ile indirgenir ve uçucu hidritlerin oluşumunun ardından ETAAS veya ICP-AES ile ölçüm alınabilir. Metot, bu metallerin Sb(III), Se(IV) ve Te(IV) gibi düşük oksidasyon basamaklarına duyarlı olduğundan türleştirme analizleri için oldukça elverişlidir. Organometalik hidritlerin uçuculukları farklı olduklarında sıvı azot tuzaklar içinde toplandıktan sonra sabit hızda ısıtıldıklarında farklı kimyasal türlerin kaynama noktalarının da farklı olmasına bağlı olarak atomlaşma hücrelerine ardışık olarak ulaşmaları sözkonusudur. Bu şekilde yapılan işlemler ile türleştirme analizi yapılabilmektedir [11].

Elektroanalitik teknikler, kimyasal türlere özgü tayinlerde spektroskopik yöntemlerden daha etkilidir. Elektrokimyasal yöntemler çoğu kez bir elementin özel bir

yükseltgenme basamağına özgüdür. Örneğin; bir seryum (III) ve seryum (IV) karışımında her bir türün derişiminin tayinini mümkün kılar. Yani elektroanalitik yöntemler ile türleştirme çalışmaları çok kolay bir şekilde yapılabilir. Elektroanalitik teknikler çok düşük tayin sınırlarına ulaşabilirler ve ara yüzeylerdeki yük aktarımının stokiometri, elektrot tepkime hızı, kütle aktarım hızı, adsorpsiyon, kemisorpsiyon ve denge sabitleri gibi bilgileri de içeren çok sayıda bilgiler verirler. Elektroanalitik tekniklerde genellikle, labil veya yükseltgenmiş tür ölçümünden sonra, toplam miktarın oksidasyonu ölçülür. Eser element analizlerinde yararlanılan diğer elektrokimyasal yöntemler, analizin elektrokimyasal olarak gerçekleştirildiği Anodik Strippig Voltametri (ASV) ve Diferansiyel Puls Polarografi (DPP)'dir. ASV de, çalışma elektrodu, referans elektrod ve zıt elektrod içeren bir elektrolitik hücreden oluşur. Elektrokimyasal metotlardan; sulu ortamda kararsız (labile) metal türlerinin derişimlerinin ölçülmesi anodik sıyırma voltametresi (ASV) ile yapılmaktadır. Bazı toprak örneklerinde ve tabletlerde, Cu ve diğer elementlerin analizi elektroanalitik yöntemlerle başarılı bir şekilde yapılmıştır [11]. İyon seçici elektrotlarla(ISE), diğer türler yanında analizi yapılacak iyon için modifiye edilmiş elektrot ile doğrudan potansiyometrik ölçümle yapılabilmektedir. ISE, çeşitli numunelerde  $F^-$ ,  $I^-$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Cu^{2+}$ , nin analizleri için başarılı bir şekilde kullanılmıştır. Türleştirme çalışmalarında kullanılmasını sınırlayan en önemli etken, çok düşük tayin sınırına inilememesi ve analiz yapılan matrislerdeki olası girişimlerdir. Cu-ISE ile sulu ortamda, çeşitli şarap örneklerinde serbest bazı metallerin ve serbest  $Cu^{2+}$  tayini başarılı bir şekilde yapılmıştır [31,32,33].

Doğal ligantlarla kompleks oluşturulan metal kompleksleri, serbest metal iyonlarının derişimini seçici olarak tayin etmek için kullanılmıştır. Birçok analitik teknik, çoğu eser miktarların analizinde bir ekstraksiyon/deriştirme basamağı gerektirir. Böyle bir basamak ayrıca analitten daha yüksek derişimde bulunabilen, bozucu etki gösteren iyonların ortamdaki uzaklaştırılması için de yardımcı olabilir. Yaygın olarak kullanılan yöntemlerin çoğu bir iyon ile nötral kompleks oluşturulması ve bunun bir organik çözücüye ekstraksiyonu şeklindedir (tek başına metal tuzları veya iyonik kompleksler ekstraksiyon gerektirmezler). Böyle bir işlemle bir aşamada derişimi 20 kat arttırmak olasıdır.

Diğer ekstraksiyon/deriştirme yöntemleri, şelat oluşturucu veya iyon değiştirici kolonların kullanıldığı yöntemlerdir. Metal iyonları önce kolon dolgu materyali ile kompleks oluşumu ya da iyon değişimi yoluyla kolonda tutulur daha sonra da genellikle

sulu bir tampon çözelti kullanılarak derişmiş bir ekstrakt halinde elue edilir. Solid faz ekstraksiyon yöntemleri, bu tekniklere alternatif olarak, son zamanlarda geliştirilmiştir.

Bakır, insan beslenmesi ve klinik açıdan önemli bir element olduğundan özellikle çeşitli gıda örneklerinde, sık tüketilen içeceklerde, biyolojik sıvılarda bakır tayinine yönelik çok sayıda çalışma bulunmaktadır. Bakır tayininde kullanılan yöntemler örnek matrisleri içinde bulunan bakır miktarına bağlı olarak farklılıklar göstermektedir [34]. Çizelge 1.1’de ICP-MS, FAAS, FI-AAS, ICP-OES ET-AAS; FAAS, ASV,GC, HPLC, Elektroferez, Polarografi teknikleri ile yapılan toplam bakır tayinleri ve türlendirmesine yönelik çok sayıda çalışma görülmektedir.

Çizelge 1.1. Genel metal türleme analizleri için bazı örnek, teknikler ve uygulamaları [34].

Örnek	Uygulamalar	Teknik	Uygulama veGözlemler	
Sediment	Cu, Zn	FAAS	Türlendirme	[35]
Atık su	Cu, Zn, Fe	ICP-MS	Türlendirme	[36]
Plazma,serum	Cu	FI-AAS	Toplam element	[37]
Toprak ve bitki	Cu	ICP-OES	Türlendirme	[38,39]
Serum	Cu	FI-AAS	Toplam element	[40]
Biyolojik	Cu	ET-AAS; FAAS	Toplam element	[41]
Un	Cu, Zn, Fe, Co, Ni	ICP-MS	Türlendirme	[42,43]
Şarap	Cu, Fe, Zn, Mn	FAAS	Türlendirme	[44,45]
Meyve	Cu	ASV,FAAS	Türlendirme	[46]
Bira	Cu, Co, Cr, Ca, Fe,	ET-AAS, ICP-OES	Türlendirme	[47, 48]
Süt	Cu, Ca, Fe, Mg,	FAAS,ICP-OES	Türlendirme	[49, 50]
Mineral su	Cu, Co, Fe, Pb, Ni	ICP-OES	Türlendirme	[51,52,53]
Çay süzöntüsü	Cu, Co, Fe, Mg, Al	GF-AAS, ICP-MS,	Türlendirme	[49, 50]
Hava,sediment,	Sn, Sb, Pb, Se, As	GC	Türlendirme	[34]
Sular, atıksular	Al; Hg(II); Cr, V	HPLC	UV-VIS, floresans	[34]

Çizelge 1.1. (Devamı)

Kanserumu ham toprak	Cu, Al, Se, Cd, Zn, Cr, V, Ni		Büyükölük-dışlama kromatografisi	[34]
İdrarda, Sediment, toprak	As(III),As(V),MMA Se(IV),Se(VI),		Anyondeğiştirme Kromatografisi	[34]
Denizgıdalarında, plazma, doku, su	Se(IV),Se(VI), Cr,Sn(II),Sn(IV), Hg(II)		Katyön-değiştirme kromatografisi	[34]
Midye, karaciğer	As, Se, Hg,Cd, Metalo selenoproteinler,	Elektroforez		[34]
Deniz suyu	Metalotiyoneinler, Sn	Polarografi	Türlendirme	[34]
Jeolojik örnek	Albileşikleri, aktinitlerin	NMR	Türlendirmesi	[34]
Benzin, petrol,	OrganikPb, organotin	GC-MS	Analit uçucu olabilir	[34]
Organikbileşikler	Organotinbileşiklerin	LC-MS	Türlendirme,	[34]
Organometaller, deniz suyu	Pb, Sn, As, Se, tribütilkalay, trimetilkurşun.	GC-AAS	Türlendirme,	[34]
Su, sediment kabuklular,	Pb, As, Se	HPLC-FAAS		[34]
Doğalsu, gazlar, çöp gazları	Se, Sn, Hg, Pb, Sb,Te,Bi,Pb	GC-ICP-MS	Toplam element,	[34]
Yağmur, nehir, içilebilir sular,	AS, Se, Sn, Bi, Te, Pb; organokurşun	GC-AES	Türlendirme, GC'den çıkın akış alev içine doğrudan verilebilir	[34]

### 1.3. Bakır Kimyası ve Metabolizması

Bakır elementi doğada <sup>65</sup>Cu ve <sup>63</sup>Cu gibi önemli miktarda bulunan radyoaktif olmayan iki izotopa sahiptir. Radyoaktif olan izotoplarının kütle numaraları; 58, 59, 60, 61,62, 64, 66, 67, 68'dir. Elektron dizilişleri alkali metallere benzemesine karşılık, davranış alkali metallerekinden oldukça farklıdır. Bakırın elektron konfigürasyonuna bakıldığında, zengin ve yoğun bir koordinasyon kimyası gösterdiği kabul edilmektedir.

Cu<sup>+</sup> and Cu<sup>2+</sup> sulu çözeltilerde yaygın iki oksidasyon basamağına sahiptir. Genellikle Cu<sup>2+</sup> baskın tür olmasına rağmen Cu<sup>+</sup> baskın olduğu durumlar da olmaktadır,

ancak bu kararlı bir hal değildir.  $\text{Cu}^+$  bileşiklerinin tümü diamagnetiktir ve bir kaç dışında hepsi renksizdir.  $\text{Cu}^+$  yumuşak ligantların yanında güçlü bir kararlılık gösterir.  $\text{Cu}^+$  iyonları O-tipi, N-tipi ve sülfür ligantlarıyla çok sayıda kararlı kompleksleri bilinmektedir. Sanayi açısından en önemli +1 değerlikli bakır bileşikleri  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{Cu}_2\text{S}$ 'dür.  $\text{Cu}^{2+}$ 'nın ise fosfin ve arsin gibi birkaç kompleksi vardır. Başlıca  $\text{Cu}^{2+}$  bileşikleri,  $\text{CuO}$ ,  $\text{CuCl}_2$  ve  $\text{CuSO}_4$ 'dur. Bakır sülfat sülfirik asitin, bakır(II) oksit ile reaksiyonundan elde edilen bir tuzdur. Bakır sülfat ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) göz taşı olarakta bilinmektedir. Daha çok tarım alanında, fungusit, algisit, böcek ve mikrop öldürücü, meyve ve sebze dezenfektanlarında, yaygın olarak kullanılır. Elektrokimyada pillerde ve elektrolitik kaplama banyolarında elektrolitik olarak da kullanılmaktadır. Bakırın oksidasyon durumu  $\text{Cu}^{3+}$  olan  $\text{Na}_3\text{CuF}_6$  ve  $\text{Cu}_2\text{O}_3$  kompleks bileşikleri bilinmekle birlikte, sulu ortamda bu oksidasyon durumu birkaç saniye devam eder. Bakır kirliliğinin maden kaynaklarından, sanayi atık sularının ve zirai ürünlerin atıklarından kaynaklandığı bilinmektedir. Bakırın toprağa taşınması atmosferden, tarımsal uygulamalardan ve evsel atıkların toprak tarafından absorplanması ve biriktirilmesi ile oluşmaktadır. Özellikle organik maddeler, karbonat mineralleri, bakır, mangan oksit, demir hidroksit ile birlikte toprak yüzeyinde sıklıkla karşılaşılan türlerdir [56].

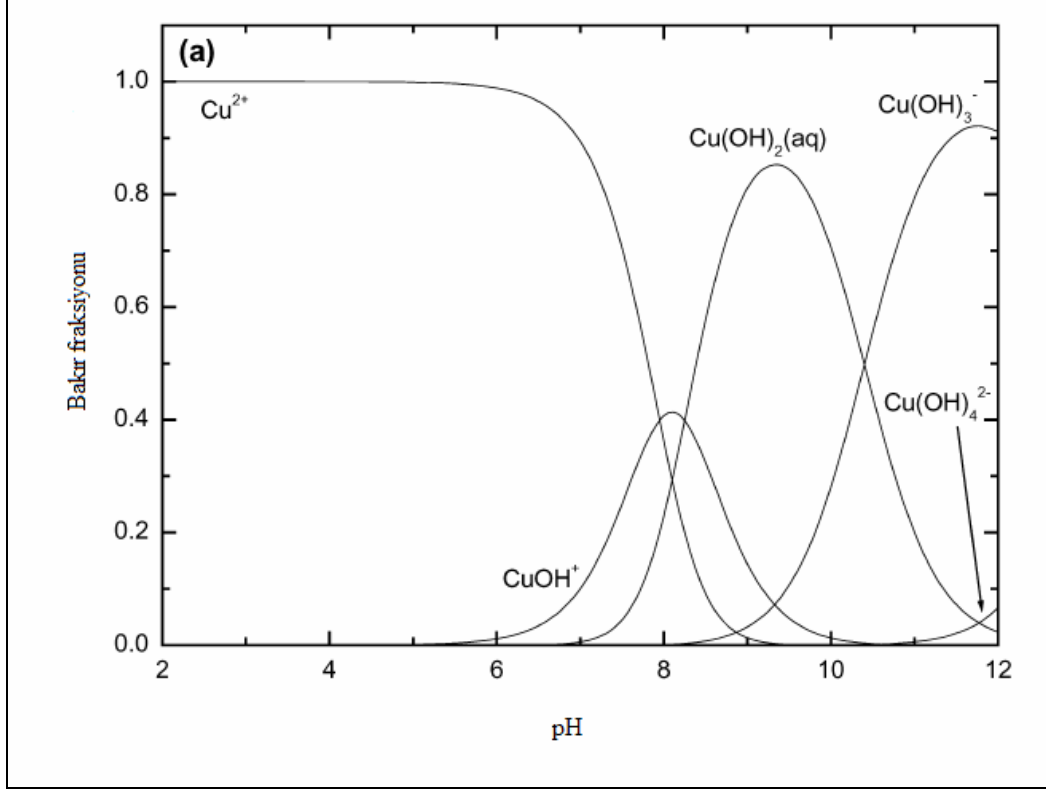
Bakır(I) bileşiklerinden  $\text{Cu}_2\text{O}$ , çürümeyi önleyici boyalara, camlara, porselen sırlarına, seramiklere kırmızı renk vermek ve tarım zararlısı mantarları yok etmek için; bakır(I) klorür, birçok organik tepkimede katalizör olarak petrol ürünlerinde renk ve kükürt giderici, sabun, katı yağ ve sıvı yağlarda yoğunlaştırıcı olarak kullanılır. Bakır(I) sülfür ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ), güneş pilleri, fosforlu boyalar, elektrotlar ve katı yağlayıcıların üretiminde kullanılır.

Bakır (II) bileşiklerinden bakır (II) oksit ( $\text{CuO}$ ); camların, porselen sırlarının ve yapay mücevherlerin yapımında mavi-yeşil tonlarında renk verici olarak kullanılır. Gazlarda kükürt giderici ve yükseltgenme katalizörü olarak; bakır (II) klorür( $\text{CuCl}_2$ ), hidrokarbonların klorlanması gibi bazı organik tepkimelerde katalizör olarak, kereste ve ağaç eşyaları korumak, kumaş boyanmalarında, mikrop öldürücü, yem katkı maddesi, cam ve seramiklere renk verici olarak kullanılmaktadır.

Sulu ortamda  $\text{Cu}^{2+}$  için genellikle baskın tür olarak  $\text{Cu}_2(\text{OH})_2^{2+}$ , daha az oranlarda  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3^{3+}$  and  $\text{Cu}_3(\text{OH})_4^{2+}$  bulunmaktadır. Bu polinükleer türlerin oluşması yüzünden düşük pH'da  $\text{Cu}^{2+}$  hidrolizi oluşmaktadır. Alkali ortamlarda ise  $\text{Cu}^{2+}$  hidroksit oluştuğu için  $\text{Cu}(\text{OH})_3^-$  ve  $\text{Cu}(\text{OH})_4^{2-}$  türleri ortamda baskındır.



Genellikle düşük sıcaklıklarda  $\text{Cu}^{2+}$  değeri daha fazla bulunur.  $\text{Cu}^0$ ,  $\text{Cu}^+$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  gibi oksidasyon basamaklarının kararlılığı kimyasal ortama çok duyarlıdır.  $\text{Cu}^{2+}$  nin elektron diziliminden dolayı  $\text{Cu}^+$  moleküllerine göre sulu ortamda daha kararlı kompleksler oluştururlar [12,9].



Şekil 1.1. Bakır türlerinin sulu ortamda pH' ya bağlı olarak dağılımı

Bakır vücuda büyük oranda çeşitli gıda ve besinlerle alınır. Cu içeriği zengin yiyecekler; baklagil ve taneli yiyecekler, balık, meyveler, çay, kahve ve sebzeler olarak sırayabiliriz. Bakır'ın absorpsiyonu kimyasal formuna ve günlük diğer alınan besinlere bağlıdır.

Bakır besinlerde gereğinden fazla bulunur ve bu nedenle 1/3'ü absorplanır. Sindirilen bakırın %30-50'i çoğunlukla  $\text{Cu}^{2+}$ 'dir. Günlük ortalama bir beslenmeyle 2-5 mg arasında bakır alınmaktadır. Alınan bakırın bir kısmı midede ve az bir kısmı da bağırsaklarda absorbe olur. Bakır'ın önemli bir kısmı da sindirim suyunda yeniden absorplanır. Aminoasitlerden, özellikle histidin, methionin ve sistein aminoasitleri bakırı bağlayarak taşınma sisteminde absorpsiyonuna izin verir [8,9,12]. Vücut için

bakırın önemi, kritik noktalardaki enzim aktivitesini rolünden dolayıdır. Bu görevi yapabilmesi için elementin eser miktarları yeterli olurken, gerektiğinden fazla alınması toksik olabilmektedir. Dünya Sağlık Örgütü (WHO) günlük minimum Cu ihtiyacını kadınlar için ortalama 0,6 mg/gün; erkekler için ise 0,7 mg/gün olduğunu bildirmiştir. Vücuttaki bakır miktarı 100-150 mg düzeyindedir. Doğal sularda ise çoğu organik maddeye bağlı 4-10µg/L düzeyinde Cu bulunur. İçilebilir sularda bakırın derişimi 0,05 mg/kg den küçük olması istenir. Toprakta doğal olarak bakır 50 mg/kg düzeyinde bulunmaktadır. Dünya Sağlık Örgütü(WHO) tarafından gıdalarda bulunabilecek maksimum bakır derişimi 0.1-5,0 mg/kg olarak bildirilmiştir. Bakır evrimleşme sürecinden beri metal proteinlerinde bulunmaktadır. 1816 yılında Bucholz bakırın bitki ve hayvan türlerinde bulunduğunu ortaya koymuştur [57]. Yer kabuğun 55 mg/kg ve deniz suyunda 0,03-2 mg/L'lik bir derişimde bulunmaktadır. Yetişkin bir insanın metabolik faaliyetlerini düzenli bir şekilde sürdürebilmesi için toplam olarak 80-120 mg/kg bakıra ihtiyacı vardır. [58, 59, 60, 61]. Suda bulunan bakır(CuSO<sub>4</sub>), balıkların bünyesine geçerek çeşitli organlarda birikebilmektedir. Suda bulunan bakır miktarının 3,5 kat daha fazlasının sazan balıklarının dokularında biriktiği bildirilmektedir. Bakırın balıklara olan toksisitesini etkileyen en önemli parametreler, suyun fiziksel ve kimyasal özellikleridir. Bakır denizdeki omurgasızlar için temel element olup, metal enzim ve metal protein şeklinde bulunur [62].

### **1.3.1. Fizyolojik Açıdan Bakırın Önemi**

Kimyasal türlerin rolü ve öneminin anlaşılması için bunların ekosistemdeki taşınımaları ve bu taşınma sırasında oluşan değişikliklerin bilinmesi gerekir. Kimyasal türler insan/hayvan sistemlerine yiyecek, su ve hava aracılığı ile girmektedir. Parçalanma, adsorpsiyon, taşınma, dağılım, aktif bölgelere girme, depolanma ve sistemden atılma gibi süreçler kimyasal türlerin biyolojik yararlılıklarında ve bunların canlı sistemine taşınmalarında önemlidir.

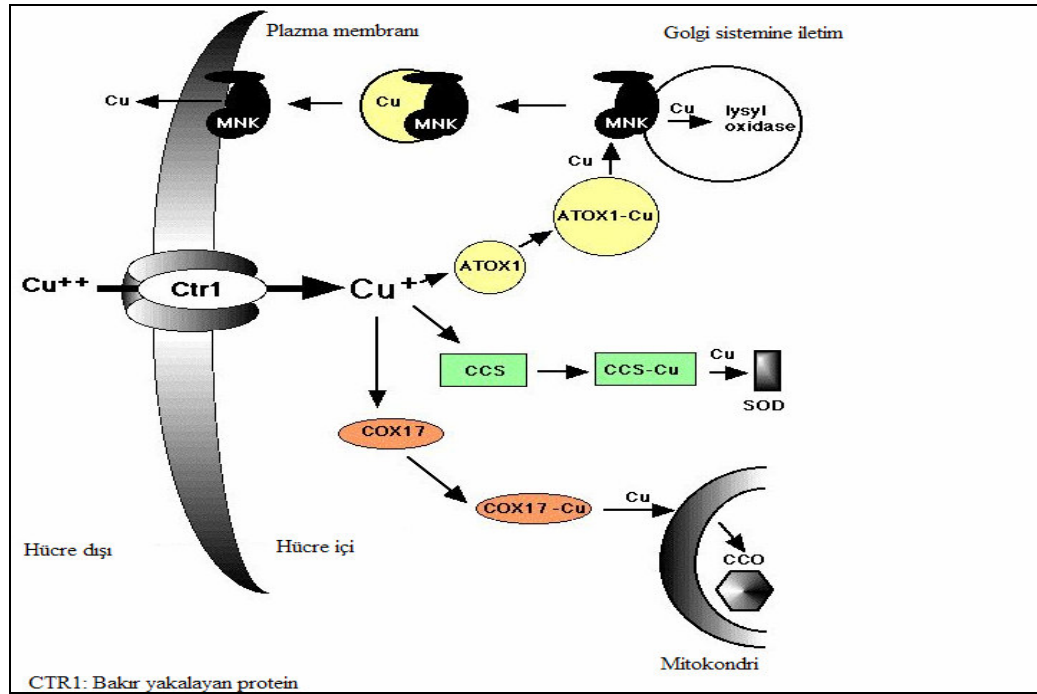
Bağırsak duvarından taşınan bir türün, bağırsak bölgesine absorpsiyonu ortamda bulunan ligantın derişimiyle ilişkilidir. Öncelikle bir element uygun moleküler formda absorbe edilir ve yeni türlerden proteinlere dönüşerek, depolanma yerlerine veya aktif oldukları yerlere taşınırlar. Bu proteinler normal düzeyde değilse veya o ortamda bulunmuyorlarsa düzensizlikler veya rahatsızlıklar oluşur.

Metal türlerin hücre membranına nüfuz etmesi ve hücre bileşenleriyle etkileşimi, metal iyonunun membran taşıyım proteinleriyle reaksiyon düzeyine veya metal türlerinin genellikle de yüksüz organometalik türlerin lipofilik özelliklerine bağlıdır [63].

Bir metalin hücre membranına taşınması veya etkileşimi şu basamaklara göre olmaktadır.

- I. Metalin çözelti ortamından biyolojik yüzeye difüzyonu,
- II. Biyomembranın dış tabakasının içine metalin difüzyonu,
- III. Plazma membranının dış yüzeyindeki bağlanma yerlerinin veya biyomembrandaki pasif bağlanma yerlerinde, metalin yüzeye adsorpsiyonu veya kompleksleşmesi.
- IV. Metalin plazma membranı içine taşınması.

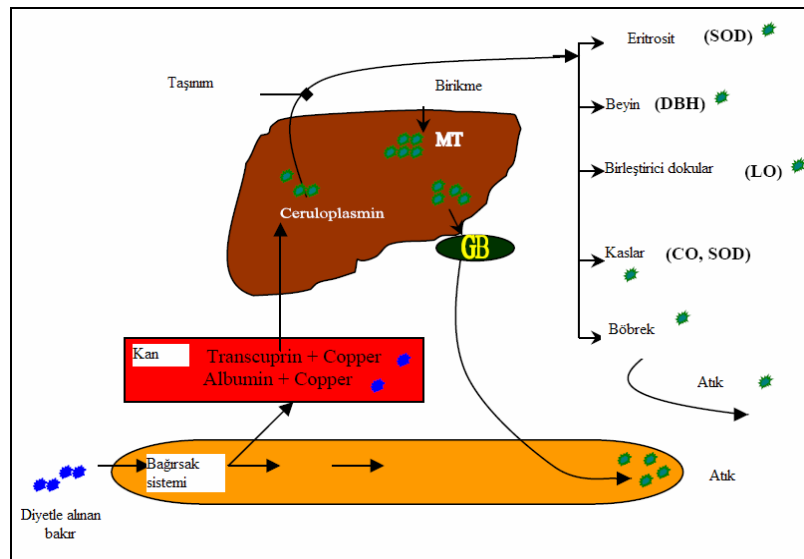
Bakırın hücre membranından geçişi ve hücre içinde gerçekleşen metabolik olaylar şekil 1.2’de gösterilmiştir.



Şekil 1.2. Bakır metalinin hücre içindeki dolaşımına ait mekanizma.

Diyetle alınan 1-5 mg/gün bakır hızla üst ince bağırsak epitel hücrelerine transport edilir. Bağırsak epitel hücrelerinden alınan bakır, hücre içinde bakır içeren

proteinlere bağlanır. Bunların en yenileri AtX1 ve HAH1'dir. Bunlar bakırı golgi cisimciğine taşır. Bunların yanı sıra Lys7 ve Cox7 proteinleri de bakırın taşınmasında rol oynar. Bakırın bağırsak epitel hücrelerinin bazolateral membranından geçişi P tip ATPaz olan ATP7A (MNK)'nın katılımını gerektirir. MNK proteini düşük bakır derişimlerinde golgi cisimciğinde lokalizedir. Bakır derişimi arttığında bu protein hücre yüzeyine hareket eder ve bakır geçişi sağlanır. Absorbe olan bakır ( $\text{Cu}^{++}$ ), kanda tersinir olarak taşıyıcı proteinlere bağlanarak taşınır. Bu proteinlerin en önemlileri; transkuperin, albumin ve serüloplazmindir. Taşınan bakırın çoğu karaciğerde depolanır. Çok az miktarda bakır hepatik alımdan kaçar ve idrarla atılır. Karaciğerde depolanan bakırın serüloplazminde birleşik olan kısmı kana sekrete edilir. Diğer kısım sülfidriden zengin karaciğer proteini olan L-6-D, sitokrom oksidaz, tirozinaz ve diğer proteinlerle birleşerek sonuçta bir kısmı safra yoluyla atılır ve bir kısmı da idrar ve terle atılır. Bakır, karaciğer, iskelet, kas sistemleri gibi geniş bir metabolik sistem için gereklidir. Bakır bir kofaktördür ve çeşitli enzimlerin ve proteinlerin katalitik özellikleri ve yapısı için gereklidir. Bu enzimlerden bazıları; Cu/Zn oksit dismutaz, Seruloplazmin, tirozinaz, dopaminbeta monooksijenaz, sitokrom C oksidaz, lizil oksidaz, eritrokuprein, heptaokuprein, hepatomitokondrokuprein, serebrokuprein olarak verilebilir. Bu enzimler, büyüme, gelişme ve yaşam sürdürmede kullanılan enzimlerdir. Bakırın vücutta izlediği metabolik yol şekil 1.3'de görüldüğü gibi özetlenebilir [64].



Şekil 1.3. Bakırın vücutta izlediği metabolik yollar.

İndirgenmiş glutatyon ve organik asitler; sitrik asit, glukonik asit ve asetik asit Cu ile bağlanarak Cu'nun absorpsiyonunu kolaylaştırır. Seruplazmin, primer olarak karaciğerde sentez edilen ve alfa-2 globulin yapısında olan bir proteindir. İnsan serumunda esas bakır içeren bir protein olarak bilinir. Plazmada mevcut bakırın %90'ını taşıyabilir. En önemli görevleri bakırın karaciğerden periferal dokulara taşınması, demir transportu ve ferro-oksidadz aktivitesidir. Ferro-oksidadz aktivitesi ferröz ( $Fe^{2+}$ ) demirin ferrik ( $Fe^{3+}$ ) demire dönüşümü için gereklidir. Farklı organlarda değişik oranlardadır. Karaciğer, beyin, kalp ve böbrekte yüksek derişimlerde bulunur. Kaslar toplam vücut bakırının %50'sini içerir.

Bakır kırmızı kan hücrelerinin ve diğer kan bileşenlerinin oluşması, kemik, kalp, beyin ve diğer organların büyümesi, gelişmesi için gereklidir. İmmün sistemin ayarlanması, hasarlı dokuların tamiri gibi antioksidant savunma sistemi, oksijen taşınımı, sinir sistemi gibi vücut fonksiyonlarının düzenlenmesinde, hücre enerjisinin üretilmesinde rol alan enzim ve proteinlerin açığa çıkması ve sentezlenmesinde, oluşumunda bakırın önemli bir rolü vardır. Sitokrom c oksidadz (mitokondrideki elektron taşınım zincirinde), süperoksidadz dismutaz (reaktif oksijen türlerine karşı koruyucu kısım), lizil oksidadz içeren birkaç önemli enzim tarafından kofaktör olarak kullanılır. Bakır beyin fonksiyonları için de önemli bir yere sahiptir. Sitokrom c oksidadz ile beyindeki enerji üretiminin yanında, bakır katekolamin sentez yollarında yer alan bir enzim olan dopamin  $\beta$  monoksigenaz içinde bulunur [65].

### 1.3.2. Bakırın Toksisitesi

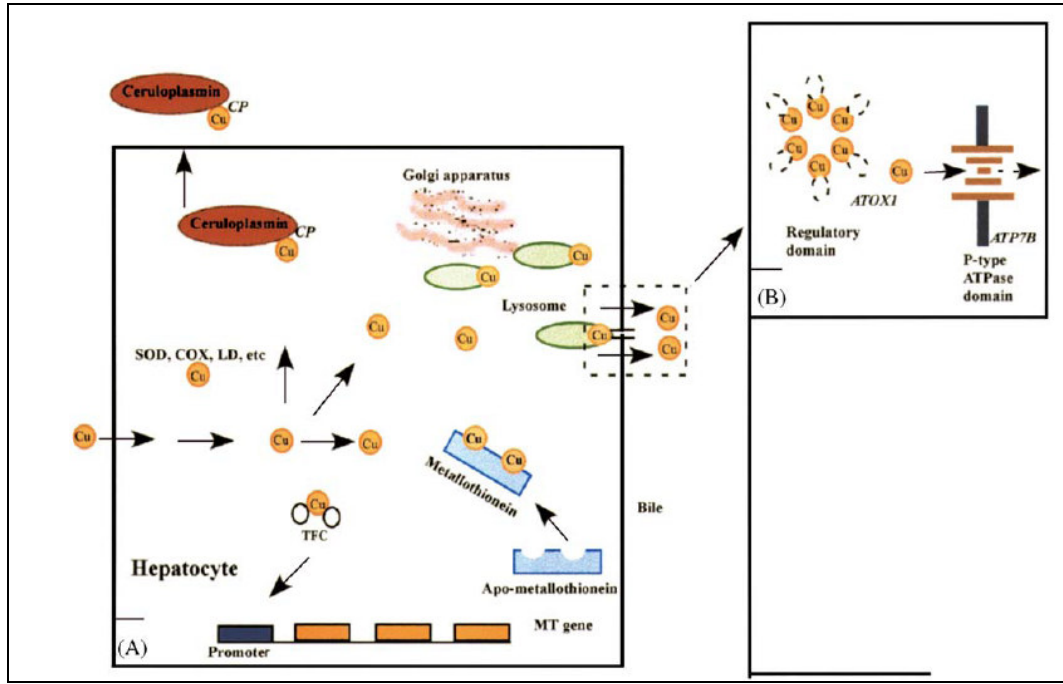
Tarımsal işlemler, doğal toprak özellikleri, gelişmekte olan ülkelerde büyük problem olan organik atıklar, bilinçsizce kullanılan tarımsal ilaçlar, çevresel ve canlı organizmalardaki bakır düzeylerini tehlikeli sınırlara çıkarmakta ve zehirlemelere yol açmaktadır. Bakırın toksik etkisi, metal iyonunun derişimine bağlı olduğu için; bu iyonun derişiminin anormal bir şekilde artmasıyla ortaya çıkar. Bakır; vücudun normal olarak büyümesi ve gelişmesi için gerekli bir iz element olmasına rağmen yüksek derişim seviyelerinde hücrelerde tahribata sebep olur. Bakırın aşırısı çok iyi bilinen Wilson hastalığına sebep olur. Wilson hastalığı karaciğerde bakırın aşırı birikmesi sonucu ortaya çıkmaktadır.

Bakırın bağırsak epitel hücrelerinden vücuda geçişinin yetersizliği sonucu oluşan ve önemli ölçüde bakır eksikliği ile oluşan bir bakır metabolizma bozukluğu

sonucunda genellikle öldürücü bir hastalık olan Menkes hastalığı ortaya çıkmaktadır. Bakırın bağırsak epitel membranından geçişi için gerekli olan P tipi ATPaz'lerden ATP7A (MNK) proteininin azlığı ya da yokluğu sonucu bağırsak epiteli içinde aşırı bakır birikir ve bunun sonucu olarak bu hastalık açığa çıkar. Kronik bakır zehirlenmeleri diyaliz hastalarında ve Cu içeren pestisitlerle çalışan kişilerde görülür. İnsanda kronik bakır toksititesi öncelikle karaciğeri etkiler. Bakır yetersizliğinin de anemiye yol açtığı belirlenmiştir. Bu durum bakırın hemoglobin oluşumunda da rolü olduğunu göstermektedir. Protein bakır emilimini arttırmaktadır. Fazla alınan bakır vücuttaki bazı enzimlerin çalışmasını engellediği için toksik etki göstermektedir. Cu zehirlenmesinin septomları koma, vasküler çökme ve ileri durumlarda ölümdür. Ayrıca bakırın yüksek derişimleri lipid, protein ve DNA'nın oksidatif hasarına sebep olabilir. Ancak bakırın toksititesi diğer bileşenlerin varlığına bağlı olarak değişmektedir. Örneğin vitamin E ve polifenoller bakırın başlatmış olduğu oksidatif hasara karşı büyük oranda koruyucudur [63,65].

Biyolojik aktivite merkezlerinin birçoğu metaller içermektedir. Metal iyon merkezleri biyolojik fonksiyon veya toksik etkisi için bağlayıcı katalitik adımlar yaratır. Her bir metal iyonu biyolojik moleküle spesifik uygunlukta bir etkileşim yükler. Bakır-biyolojik bileşiklerinin ana fonksiyonları indirgenme yükseltgenme reaksiyonlarıyla ilgilidir. Biyolojik moleküller içindeki bakır, serbest radikalleri üretmek için direkt olarak moleküler oksijen ile reaksiyona girer. Bakır biyolojik ligantlara yüksek ilgi ile bağlanır ve sık sık bir redoks katalizörü olarak fonksiyon gösterir. Bu bağlanma bakırın boyutu, meydana gelen ürünlerin geometrisi ve elektron ilgisine bağlıdır. Bakır diğer iki değerlikli katyonlardan daha yüksek bir ilgi ile biyolojik ligantlara bağlanır ve bunun sonucu olarak da bakır(II)'nin DNA oksidasyonunu arttırdığı bildirilmiştir [10].

Elementler bağırsak sisteminde muhtemelen serbest formları şeklinde değil, kompleks formlar şeklinedirler. Gıdaların organik ve inorganik bileşenleri ile bağlanan elementlerin taşınımı ve bağırsak sisteminden resorpsiyonu elementlerin kimyasal formları yanında, ortamın pH'sı ve element derişimine bağlıdır. Spesifik gıdalarda bulunan bakır vücut tarafından tamamen absorplanmaz. Bakırın bazı formları mide asitinde tamamen çözünmezler ve bağırsak sistemlerinden absorbe olmazlar. Serbest bakırın intestinal sistemlerde absorpsiyonu, bakır hidroksit olarak çökme eğiliminde olduğu için oldukça kötüdür [7, 8, 33].



Şekil 1.4. Memelilerde bakır detoksifikasyon mekanizması diyagramı.

Karaciğer hücrelerinde stozollerdeki esas bakır birikimi ile hücrelerdeki bakır miktarı artarken, buna bağlı olarak çekirdekteki ve lizozomlardaki bakır miktarı artmaktadır. Lizozomal bakır birikimi yeni doğmuş bebeklerde ve insanlarda rapor edilmiştir. Lizozomal birikim bakır detoksifikasyonu kısmındadır. Bu kısımda Apometalotioneinler olarak bilinen hücresel metal bağlayan proteinlere bağlanır. Bunun yanında lizozomların akışkanlıklarının azalması ve kırılabilirliğinin artması lipidperoksidasyonun bakır tarafından katalizlenmesi yüzünden oluşabilir. Buna ek olarak proton ATPaz pompası membran pH'sındaki artış ve yağ asit kompozisyonundaki değişimlerden etkilenebilir [65].

#### 1.4. Kayısı Meyvesinin Özellikleri

Kayısı (*Prunus armeniaca* L.) Rosales takımının Rosaceae familyasının Prunoideae alt familyasının Prunus cinsine girer. Dünyada kayısının 6 türü bulunmaktadır. Malatyada yetişen kayısı ağaçları *Prunus armeniaca*'ya aittir. *Prunus armeniaca*'ya yakın türler ıslah açısından önemlidir. Bu türler; *Prunus brigiantica* (Briancon kayısı- Alperiği), *Prunus mume* (japon kayısı), *Prunus mandshurica* (Mançurya kayısı), *Prunus holosericea* (Tibet kayısı), *Prunus x Dasycarpa* (siyah ve mor kayısı) halinde çoğaltılan bir kültür tipidir. Kayısı meyvesi; açık sarıdan turuncu rengine kadar geniş bir renk varyasyonu (açık sarı, sarı, turuncu, koyu turuncu, kırmızı ve yeşil) sahiptir. Meyve oval, yuvarlak, eliptik, kalp veya oblang (sobü) şekilli olup 20-80 gr civarındadır [1].



Şekil 1.5. Derim zamanında kayısı meyvesi

Türkiyenin değişik yörelerinde de kayısı üretim alanları vardır, ancak bunlar genellikle sofralık değerlendirmeye uygun kayısı çeşitleri yetiştirilmektedir. Elazığ-Erzincan-Sivas bölgesinde, genellikle Hacihaliloğlu, Kabaası, Hasanbey, Aprikoz, Zerdali, Teberze, Çöloğlu, Şekerpare, Tokaloğlu çeşitleri yetiştirilmektedir. Akdeniz bölgesinde genelde sofralık kayısı üretimi yapılmakla birlikte en erken kayısı hasadı yapılmaktadır. Sakıt, Septik, Mektep, Dört Yol, Mut, Şekerpare, Karacabey çeşitleridir. Kars-Iğdır bölgesi olarak anılan bölgede ise; Şalak, Ordubat, Teberze, Ağırık çeşitleri yetiştirilmektedir. Ege-İç Anadolu ve Marmara bölgelerinde ise; Fracasso, San castrese, Sakıt, Palumella, Şekerpare, Tokaloğlu, Alyanak, Ethembey, Karacabey yetiştirilen en önemli kayısı çeşitleridir. Malatya bölgesindeki kayısı bahçelerinin yaklaşık %90-95'lik bölümü kurutmalık kayısı çeşitleriyle tesis edilmiştir. Bölgemizde yetiştirilen kayısı



çeşitlerinin %73'nü Hacihaliloğlu, %17'sini Kabaası, geriye kalan kısmı ise Soğancı, Hasanbey, Çataloğlu ve Zerdali ağaçları oluşturmaktadır. Ülkemizde meyve hasadı ise mayıs ayının son haftasından itibaren (Akdeniz bölgesi Mut- Anamur) başlayıp Ağustos ayının sonuna kadar devam etmektedir. ( Doğu Anadolu Bölgesinin dağlık kesimleri, Van, Bitlis ve Kars) [1].

#### **1.4.1. Kayısının Ekonomik Açıdan Önemi**

Ülkemiz kayısının anavatanları arasında yer alması nedeniyle, oldukça zengin bir çeşitliliğe sahiptir. Anadolu sahip olduğu uygun iklim ve toprak şartları nedeniyle meyvecilik açısından çok sayıda tür ve çeşit yetiştirme şansına sahiptir. Türkiye bugün gerek meyve tür ve çeşit sayısı, gerekse üretim miktarı bakımından dünyanın önemli meyve üreticisi ülkeleri arasında yer almaktadır. Bu meyve türleri arasında renk, tat, aroma bakımından hoş giden ve aranan meyvelerden birisi de kayısıdır. Dünyanın birçok ülkesinde kayısı yetiştiriciliği olmasına rağmen, en önemli kayısı üretim merkezlerinden birisi de Anadolu'dur. Türkiye, yıllara göre değişmekle birlikte 200-400 bin tonluk üretimle dünya yaş kayısı üretiminde birinci sırada yer almaktadır. Bugün Türkiye yaş kayısı üretiminin yaklaşık %50'si, kuru kayısı üretiminin ise %95'i Malatya ilinde yapılmaktadır. Üretilen kuru kayısının çok önemli bir bölümü ihraç edilmekte ve dünya tarım örgütünün verilerine göre, dünya kuru kayısı ticaretinin yaklaşık %75-85'i Türkiye'den sağlanmaktadır. Bütün bu veriler ışığında, kayısı ilimiz için ne kadar önemli bir ekonomik kaynak olduğu görülmektedir [1].

#### **1.4.2. Kimyasal bileşimi**

Kayısı insan sağlığı bakımından önemli bir yere sahiptir. Kayısı diğer meyveler gibi günlük enerji ve protein gereksinmesine çok az katkıda bulunur. Yapısının büyük bir kısmı sudan oluşur. Kayısının karakteristik aromasını; myrcene, limonin, terpinolin, trans-2- hexanal, linalul, kaproik asit, laktonlar ve benzil alkol gibi uçucu bileşikler oluşturmaktadır. Meyveler olgunlaştıkça asit miktarı azalmakta, şeker miktarı artmaktadır. Kayısıda glukoz, fruktoz gibi kolayca metabolize edilen şekerlerle, pentozlar ve pektinler başlıca karbonhidrat bileşikleridir. Meyvelerin protein içeriklerinin % 60 kadarı serbest aminoasit halindedir. Özellikle gerekli aminoasitlerden lizin, lösin aminoasitleri bulunmaktadır [1,2,3,66]. Bunun yanında bol miktarda A, C, E

vitamini ve fenolik maddeler bakımından oldukça zengindir. Önemli bir A vitamini ve beta karoten kaynağı olarak bilinmektedir. Kayısının ilk çağıla (yeşil, olgunlaşmamış kayısı) dönemlerinde yüksek bir oranda bulunan C vitamini ise olgunlaşma ile azalmaktadır. Kayısı yaş meyve iken %85 su ihtiva etmektedir. Kurutulduğu zaman su oranı % 20-25 seviyesine inmektedir. Yaş meyvedeki şeker oranı 11-12 g/100g şeker, 1,2 g/100 g ham selüloz, 290 mg /100g potasyum, 2616 IU/ 100g vitamin A, 1.3 mg/ 100g sodyum bulunur. Kuru kayısı 61 g/100g şeker, 2.95 /100 g ham selüloz, 1000 mg / 100g potasyum, 10000 IU Vitamin A, 20 mg/100 g sodyum içermektedir. Ağırlığında suda çözünebilir kuru madde miktarı (ŞÇKM) % 10-28 oranında, PH 3-5, asitlik % 0. 20 - % 1. 5 arasında değişmektedir [66, 67].

Yücecan (1994) ve Açıktur (1998) tarafından kayısı örneklerindeki element ve besin değerlerinin düzeyleri özetlenmiş ve içerikleri Çizelge 1.2’de verilmiştir [68, 69].

Çizelge 1.2. 100 g Taze Kayısı İçerisindeki Besin Değeri

	Besinler	Yaş kayısı	
	Ana bileşenler	Su (%)	84.33±1.56
Enerji(kcal)		61.14±10.30	
Protein (g)		0.78±0.16	
Yağ (g)		0.38±0.14	
Karbonhidrat(g)		14.9±2.23	
Posa (g)		0.65±0.20	
Kül (g)		0.70±0.075	
Selüloz (g)		1.28±0.14	
Total asitlik (g)		0.47±0.06	
Mineraller		Demir (mg)	0.68±0.036
		Bakır (mg)	0.35±0.046
	Çinko(mg)	0.31±0.08	
	Kalsiyum(mg)	12.5±3.0	
	Magnezyum(mg)	9.80±1.20	
	Potasyum(mg)	267±32	
	Sodyum(mg)	1.60±0.15	
	Fosfor(mg)	24±3.60	
Vitaminler	B- Karoten(IU)	2600±110	
	B1 Vitamini(mg)	0.03±0.002	
	B2 vitamini(mg)	0.04±0.003	
	B3 vitamini(mg)	0.58±0.16	
	C vitamini(mg)	8.40 ±3.30	

Ayrıca kuru kayısının sağlıklı beslenmede büyük önem taşıyan selüloz yönünden de zengin bir besin olduğu belirlenmiştir. B grubu vitaminlerinin düşük düzeylerde içeren kuru kayısı önemli bir  $\beta$ -karoten kaynağıdır. Kuru kayısının mineral madde bileşiminin ise çok zengin olduğu dikkat çekmiştir. Düşük sodyum düzeyine karşın yüksek oranlarda potasyum içermektedir. Bu özelliğiyle kuru kayısı sağlıklı beslenmede önemli yer tutmaktadır. Ayrıca demir düzeyi 0,55 mg/100g, bakır düzeyi 0,52 mg/100g, çinko düzeyi 0.61 mg/100g, kalsiyum ve magnezyum düzeyleri sırasıyla 13.0 ve 10.08 mg/100g bulunmuştur [70, 71, 72, 1]. Gıdalarda ve özellikle de kayısıda bol miktarda bulunan ve antioksidatif etkisi nedeniyle yoğun araştırmalara konu olan karotenoidler ve antosiyaninler, kimyasal olarak doğal pigment gruplarındandır. Bu gruptan  $\beta$ -karotenin antioksidan özeliğinin yanısıra, yüksek provitamin A aktivitesi ve sarıdan kırmızıya kadar renklendirici özeliği nedeniyle, gıda endüstrisindeki önemi giderek artmaktadır. Özellikle  $\beta$ -karoten toplam karotenoidlerin %50 den fazlasını oluşturmaktadır [73, 74, 75].  $\beta$ -karotene ek olarak  $\alpha$ -karoten,  $\gamma$ - karoten, zeaksantin, lutein az miktarlarda bulunmaktadır. Hidrokarbon karotenoidler (karotenler), zincirdeki son grupların farklı olmalarıyla birbirinden ayrılmakta ve farklı A vitamini aktivitesi ve çözünürlük özellikleri göstermektedir. Doğada en iyi bilinen A vitamini yapıtaşları  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ - ve neo- $\beta$ -karotenler ile kriptoksantin'dir.  $\beta$ -karoten iki  $\beta$ -iyonon halkası içermesinden dolayı, en aktif A vitamini kaynağıdır.  $\alpha$ -,  $\gamma$ -karotenler bir adet  $\beta$ -iyonon halkası içerdiklerinden;  $\beta$ -karotenin yarısı kadar provitamin A aktivitesi gösterirler. A vitamini, vücudu ve organları saran epitel doku ve gözün sağlığı, kemiklerin ve dişlerin gelişimi ve sağlığı endokrin bezlerinin çalışması için zorunludur. Bu görevlerinden dolayı da üreme ve büyümede, enfeksiyonlara karşı direncin sağlanmasında ve görmede büyük etkinliği olan bir vitamindir. A vitaminin kanser etiolojisinde de önemli rol oynadığı, organizmanın ve sağlıklı hücrelerin direncini arttırarak kanser hastalıklarına karşı koruyuculuk görevi yaptığı birçok araştırmalarla gösterilmiştir. Bu koruyucu aktivite, sigara ve alkol kullananlarda daha da güçlü olmaktadır. Etkisini, özellikle akciğer, ağız, kolon, deri, göğüs timörleri üzerinde göstermektedir. 200-250 gram kayısı diyeti yeterli oranda yağ içeriyorsa günlük A vitamini tüketim standardının 1/3'ünü karşılayabilir. Ayrıca göz sağlığı, kemik, diş gelişmesi, endokrin bezlerinin çalışması, böbrek hastalıkları, hepatit, siroz, kabızlık, şişmanlık, üreme, büyüme ve enfeksiyonlara karşı bağırsağın düzenli çalışmasında etkilidir [76].

Kayısıda yüksek miktarda potasyum ve düşük sodyum oranı olması sebebi ile kan basıncının düzenlenmesi, yüksek tansiyonun kontrolünde önemlidir. Potasyumun

ayrıca sinir sisteminin normal gelişmesi, kalp atışlarının düzenli olması vücudun elektrolit dengesi, beyin hücrelerinin sağlığı ve kas dokusu için gerekli olması bazı özel diyetlerin düzenlenmesinde yardımcı olabilir. Kayısı, sodyumu kısıtlanmış diyetlerde, örneğin konjestif kalp yetmezliğinde, böbrek hastalıklarında, asit toplanması gösteren hepatit sirozda, hamilelik toksemisinde ve uzun süre kortikosteroit tedavisi gören kişilerde kolaylıkla kullanılabilir. Bunun yanında böbrek bozukluğunda, diyabetik asidoziz, yanıklar, diüretikler ve steroid gibi ilaçlarla tedavi sırasında görülen potasyum yetersizliği durumlarında ise diyetle potasyumca zengin olan kayısı arttırılabilir [77, 72]. Kayısı meyvesi çok farklı miktarda fenolik bileşikler de içerir. Bunlardan en yoğunluklu olarak hidrosinnamik asitler (kafeik asit, ferulik asit, p-coumarik asit ve diğer esterler) bulunur. Kayısı meyvesinde klorogenik asit ise baskın olan türler arasındadır. Neoklorogenik asit, kateşin ve epikateşin de yoğun bir şekilde bulunan diğer fenolik bileşiklerdir. Kayısı meyvesinde bulunan flavanoller ise glikozitleri halinde bulunurlar. Bunlara örnek olarak kaempferol ve quercetin baskın olan türlerdendir [78, 79]. Bazı kayısı çeşitlerinde ise Aeskuletin, coumarin ve skopoletin de düşük miktarlarda da olsa olduğu belirlenmiştir [80].

### **1.5. Kayısı Meyvelerinde Hastalık, Zararlıları ve İlaçlanma**

Hastalık ve zararlılarla mücadele zor ve pahalıdır. Hastalıklarla mücadele konusunda ortaya çıkabilecek sorunların azaltılması için, kayısı bahçesinin tesisi aşamasında, öncelikle uygun toprak ve yer seçimi yapılmalı, tür ve çeşit seçiminde yöre şartlarına uygunluk ve hastalıklara dayanıklı olma esasına dikkat edilmelidir. Uygun budama ve şekil verme işlemi uygulanmalı, gübreleme, sulama, toprak işleme en uygun şekilde yapılmalı ve böylece bitkiye sağlıklı bir ortam sağlanarak kültürel önlemler alınmalıdır. İklim ve konukçu bitki şartları çok uygun olduğu zamanlarda hastalık veya zararlılar çok çabuk yayılırlar. Bu durumda kimyasal mücadele zorunlu hale gelir. Kayısı yetiştirilen bahçelerde ortaya çıkabilecek önemli bazı zararlılarla mücadelede kimyasal mücadele yapılacaksa, değişik etki şekillerine sahip fungusit, bakterisit ve pestisit gibi kimyasal maddelerle yapılır. Kullanılan ilacın cinsi, dozu ve uygulama zamanının çok iyi seçilmesi gerekir. İlaçlama yapılırken sadece meyvede ve bitkideki zararlıların yok edilmesi amaçlanmaktadır. Bu işlemler uygulandığında, kullanılan kimyasalların insan sağlığını nasıl etkilediği ve nasıl zararlar oluşturacağı çok dikkate alınmamaktadır. Kullanılan kimyasalların içerdiği zararlı organik bileşenler ve metaller

zamanla meyveye ulaşmakta, insan sağlığını tehdit eder boyutlara ulaşmaktadır. Bu tür açığa çıkabilecek sorunlardan dolayı, tüketilen sebze ve meyvelerin organik tarım yöntemiyle üretilmelerine bir yönelim olmuştur [81].

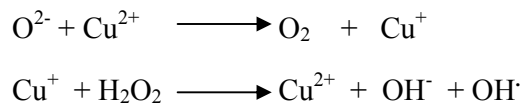
Çizelge 1.3. Kayısı ağaçlarında yaygın olarak görülen hastalık-zararlılar ve bunlarla mücadele programı [1].

<b>Hastalık-Zararlı</b>	<b>Mücadele Zamanı</b>	<b>Kullanılan İlaçlar</b>
Dal yanıklığı ve kızıl leke	Sonbaharda yapraklar dökülünce	%2'lik bordo bulamacı (CuSO <sub>4</sub> ) veya %50 metalik bakır
Kabuklu bit	İlkbaharda tomurcuklar kabarmadan önce	Methidation, Chlorpyrifos ethyl
Dal yanıklığı ve kızıl leke	Tomurcuklar kabardığında	%1'lik bordo bulamacı (CuSO <sub>4</sub> ) veya %50 metalik bakır
Monilya	1.ilaçlamaçiçeklerin%5'iaçtığında; 2.ilaçlama çiçeklerin %100'ü açtığında	Benomyl, carbendazim, dodine, captan, zinep
Kızıl leke	Meyveler zeytin çekirdeği büyüklüğüne geldiğinde	Dodine, zinep, thiram
Elma iç kurdu	Kayısı çekirdeğinin sertleştiğinde	Azinphosmethyl, carbaryl fention
Yazıcı böcekler	1. ilaçlama, Nisan-Mayıs; 2. İlaçlama, Temmuz-Ağustos	Carbaryl, methiocarb Azinphos methyl

### 1.6. Oksidasyon ve Antioksidanlar

Oksidasyon, bir atom veya molekülün bir başkasına elektron vererek yükseltgenmesidir. Antioksidanlar, kendi elektronlarını vererek serbest radikalleri nötralize ederler ve bu sırada serbest radikal oluşumunu engellerler. Bu özelliklerinden dolayı, vücutta koruyucu bir kalkan görevi yaparlar. Serbest radikaller, kararsız ve yüksek reaktif özellik gösteren, çiftlenmemiş elektronları olan moleküllerdir. Serbest

radikallere örnek olarak hidroksil ( $\text{OH}^\cdot$ ), hidro peroksit ( $\text{HOO}^\cdot$ ), peroksit ( $\text{ROO}^\cdot$ ) ve insan vücudunda oluşan nitrik oksit ( $\text{NO}^\cdot$ ) verilebilir. Serbest radikaller, kararlı hale geçebilmek için en yakınındaki bileşenin elektronlarını kaparak hızlı bir şekilde tepkimeye girerler. Saldırıya uğramış ve elektronunu kaybetmiş molekül artık yeni bir serbest radikaldir ve böylece bir zincir tepkimesi başlar. Serbest radikallerin saldırılarına karşı, insan vücudundaki enzimler ve antioksidanlar etkin savunma sistemleridir. Antioksidanlar; oksitlenebilir substratları oksidasyondan koruyan maddelerdir [82,83,84]. Organizmada ve besinlerdeki proteinler, yağlar, karbonhidratlar ve diğer organik bileşikler de oksidasyona uğrayabilmekte ve canlı organizma için zararlı bileşenlere dönüşebilmektedir. Son yıllara kadar gıdalarda katkı olarak kullanılan sentetik antioksidanlar, günümüzde yerini doğal olanlarına bırakmışlardır. Bu amaç için bir çok meyve, sebze ve çeşitli şifalı bitkiler incelenmiştir [85, 86]. Antosiyoninlerin de renklendirici özeliğinin yanısıra fotosentez sırasında bir regülatör gibi davrandığı, yapraklarda UV ışınlarına karşı bir koruyucu tabaka oluşturduğu, bazı bitkilerin patogenlere karşı dirençlerinin artırmasında yararlandığı bilinmektedir. Bu maddeler farmakoloji’de özellikle ülser tedavisinde kullanılmaktadır [87, 88]. Vücutta bulunan antioksidan enzimler, organizmanın doğal savunma sistemini oluştururlar. Besinlerle alınan antioksidanlar da bu savunmaya katkıda bulunurlar. Antioksidanlar, serbest radikallere kararlı hale geçmek için ihtiyaç duydukları elektronu vererek veya bunların daha az zararlı oldukları reaksiyonları tetikleyerek aktivasyon göstererek oksidasyon zincir reaksiyonlarını durdururlar [89, 90, 91]. Canlı hücrelerdeki hemen hemen tüm moleküllerle birleşebildiğinden hidroksil radikali çok reaktiftir. Aktif oksijenden hidroksil radikalinin oluşumu, demir ve bakır gibi metal iyonlarının katalizörlüğünde gerçekleşir. Bakır/ $\text{H}_2\text{O}_2$  sisteminin, proteinlere ve DNA’ya ciddi hasarlar verdiği deneysel olarak ispatlanmıştır.



Lipit peroksidasyonu, membranların işlevini yitirmesine, sonuçta hücre nekrozuna ve ölümüne yol açar. Hidroksil radikalleri DNA’daki bazlarla etkileşerek, mutasyonlara da yol açar [92, 93].

Serbest radikaller insan vücudunda önemli hasarlara yol açabilirler ve bazı rahatsızlıkları tetikleyebilirler. Örneğin kalp rahatsızlıkları, eklem iltahabı, kanser, Alzheimer hastalığı ve kataraktlar sıralanabilir. Serbest radikaller insan vücudunda düzenli oksijen metabolizmalarına zarar verirler ve vücut güneş ışığı, radyasyon, kimyasallar, ilaçlar, bakteri, virüs, sigara dumanı, parazitler ve çevre kirliliklerinden kolayca etkilenebilecek bir metabolizma oluşturur.

Oksidasyon, yağların bozulmasına neden olan başlıca reaksiyonlardan biri olmakla birlikte gıda ürünlerinde besin değerinin ve raf ömrünün azalmasına yol açar. Gıdalardaki antioksidanlar, oksidasyondan kaynaklanan acılaşmayı ve diğer tat bozulmalarını geciktirme veya önleme özelliğine sahip olan maddelerdir.

Antioksidanların oksidatif stres sonucu oluşan dejeneratif ve yaşla ilgili çeşitli hastalıkları önlemedeki rolü araştırılmaya başlandıkça antioksidanlar dikkat çekmeye başlamışlardır. Meyve ve sebzeler antioksidatif aktivite gibi farklı biyoaktif özelliklere sahip fitokimyasalları içermektedirler. Meyve antioksidanları dokuları stres ve hastalıklara karşı korumaktadır. Hasat sonrası hastalıklara gösterilen direnç de antioksidanlar tarafından artırılabilir.

Meyve ve sebzelerin hasat sonrasında antioksidan içeriklerindeki değişimlerin değerlendirilmesi son derece önem taşımaktadır. Sıcaklık ve atmosfer kompozisyonundaki değişimler bazı antioksidanların etki mekanizmasını değiştirebilmektedir. Her kültür için kalitenin korunması amacıyla uygun depolama koşulları ve süresi belirlenmelidir. Tokoferoller, askorbik asit, flavonoidler ve fenolik asitler en önemli doğal antioksidan gruplarıdır. Meyve antioksidanları dokuları stres ve çeşitli hastalıklara karşı korumaktadırlar [94]. Hasat sonrası hastalıklara karşı direnç, fitoaleksinler ve proantosiyandinler gibi bazı spesifik bileşikler ile artırılabilir. Meyve ve sebzelerde antioksidan aktivitesini etkileyen faktörler arasında hasat sırasındaki olgunluk, olgunlaşma mevsimi, genetik farklılıklar, hasat öncesi çevresel koşullar, hasat sonrası depolama koşulları sayılabilir.

Doğal antioksidanların dezavantajlarından birisi de özellikle de ışık, yüksek sıcaklık ve kurutmaya maruz kaldıklarında oksijene karşı düşük direnç göstermeleridir. Gıda ürünlerinin işlenmesi ve depolanması süresince antioksidan içerikleri ve aktivitelerinde değişimler meydana gelmektedir. Her kültür için kalitenin korunması amacıyla uygun depolama koşulları ve süresi belirlenmelidir [94, 95].

## 1.7. Beslenmemizde Meyvelerin Rolü

İnsan sağlığı ile beslenme arasındaki ilişki araştırıldıkça, gıdaların temel beslenme için gerekliliğinin yanısıra; pek çok önemli hastalığı engelleyen ya da geciktiren fizyolojik yararlılıkları da ortaya çıkmaktadır. “Fonksiyonel gıdalar” adını verebileceğimiz bu tür gıda ürünleri; doğal antioksidanlar, lifli yapılar gibi fitokimyasallardan oluşmaktadır. Özellikle meyve ve sebzelerde bulunan fitokimyasallar, insan vücudundaki “serbest radikaller” ile birleşerek, hücreleri zararlı radikallerin saldırılarından korumaktadırlar. Meyveler ve meyve suları günlük enerji ve protein gereksinmesine çok az katkıda bulunurlar. Yapılarının büyük bir kısmı sudan oluşur. Buna karşın mineraller ve vitaminler yönünden zengindirler. Yalnız içerdikleri vitamin çeşidi ve miktarı bakımından farklılık gösterirler. Çeşitli meyveler bir enerji kaynağı olmasının yanında, organizmanın büyümesi ve yaşamını sürdürebilmesi için gerekli olan, karbohidratlar, proteinler, aminoasitler, lifler, yağlar, vitamin ve mineraller gibi birçok besin öğelerini içermektedir. Meyve ve sebzelerde genellikle çok az miktarda bulunan, fakat bunların işlenmesinde değişik sorunlara neden olabilen önemli maddeler grubundan birisi ikincil metabolitler olarak bilinen fenolik maddelerdir. Fenolik maddelerin bir kısmı bu ürünlerin lezzeti üzerine etkilidir. Diğer taraftan fenolik maddelerin bir kısmı renkli olduklarından, meyve sebzelerin renkleri üzerine de etkilidir. Birçok fenolik madde, fenoloksidaz enzimleriyle enzimatik renk esmerleşmelerine neden olan önemli bir madde grubudur. Bu yönde yapılan çalışmalar, meyve ve sebzelerle beslenmekle kalp hastalıkları, akciğer, bağırsak, mide kanserleri, diyabet ve yaşlanma ile oluşan hastalıkların önlenmesi arasında doğrusal bir ilişki olduğunu göstermektedir. Meyve ve sebze tüketimi kansere karşı korunmada oldukça etkin bulunmuştur. Sebze ve meyve tüketimi düşük olanlarda kanser riski, sebze ve meyve tüketimi iyi olanlara göre iki kat daha fazladır. Meyve tüketimi, özellikle akciğer, ösefagus, ağız boşluğu, pankreas, mide, kolon, rektum, mesane ve larinks kanserlerine karşı koruyucudur [94, 67].



## 1.8. Polifenoller ve İnsan Sağlığındaki Rolü

Fenolik maddeler meyvelerde bol miktarda bulunur ve bu ikincil metabolitler biyolojik açıdan oldukça aktif yapılardır. Fenolik madde en az bir aromatik halkası bulunan ve bu aromatik halkalara farklı konumlarda bağlı hidroksil grupları içeren; ester ve glikozitleri formunda fonksiyonel yapıları da içerebilen bileşiklerdir. Bitki ürünlerinde yüzlerce polifenol bulunmaktadır, ancak bu yüzlerce polifenolden bir kısmı tayin edilebilmiştir. Bunların büyük bir çoğunluğu insan beslenmesinde besin zincirine katılmaktadır.

Çizelge 1.4. Fenolik yapılar ve formülleri

Karbon sayısı	Temel iskelet	Fenolik grup
6	C6	Fenoller
7	C6-C1	Fenolik asitler
8	C6-C2	Asetofenoller
9	C6-C3	Sinamik asitler,kumarinler
10	C6-C4	Naftakinonlar
13	C6-C1-C6	Benzo fenonlar
14	C6-C2-C6	Stilbenler, antrakinonlar
15	C6-C3-C6	Flavonoidler
18	(C6-C3) <sub>2</sub>	Lignanlar
30	(C6-C3-C6) <sub>2</sub>	Bioflavonoidler
N	(C6-C3) <sub>n</sub> (C6) <sub>n</sub> (C6-C3-C6) <sub>n</sub>	Ligninler,proantosiyanidinler

Fenolik asitler; proantosiyanidinler; flavonoller, flavanoller, hidroksisinnamik asit, izoflavonlar, stilbenler, lignanlar, flavonler, flavanonlar, antosiyaninler, kateşinler, tanenler, biflavanlar en iyi bilinen ve son zamanlarda yoğun bir şekilde çalışılan polifenollerdir [96]. Toplam fenolik madde içeriği 1-2 mg/100g yaşmeyve civarındadır. Fenolik maddeler arasında vücutta en hızlı absorbe olan bileşenler gallik asit ve izoflavonlardır, bu bileşenleri flavanon, kateşin ve querçetim glikozitleri izlemektedir. Fakat bu bileşenlerin absorpsiyon kinetikleri farklıdır. En az absorbe olan polifenoller ise, antosiyadinler, proantosiyadinler ve çay kateşinleridir. Fenolik bileşikler hem serbest radikal süpürme ve hem de metal kelatlama özelliklerine sahiptirler [97]. Polifenollerin ayrıca, aktive enzimatik sistemler ve prokarsinojenlerini içeren

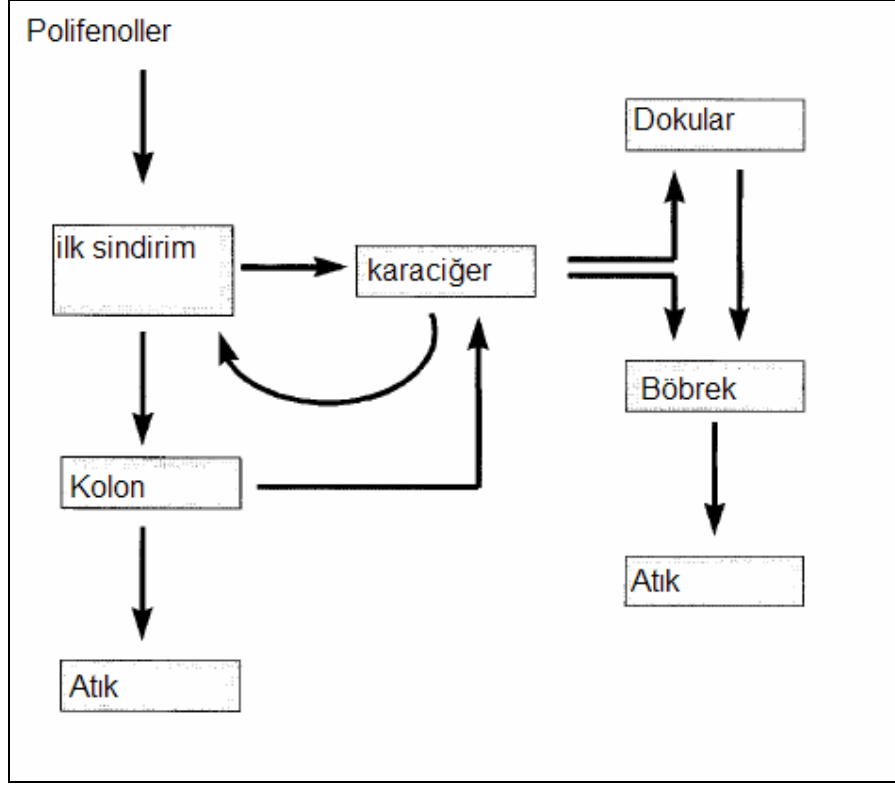
enzimlerin aktivasyonu ve karsinojenlerin inaktivasyonu ile bazı tümörlerin gelişmesine öncülük eden bazı basamakları inhibe etme özellikleri de vardır [82-90, 98].

Kafeik asit ve ferulik asitler in vitro nitritle reaksiyona girer ve invivo nitrozamin oluşumunu inhibe eder. Rutin ve qercetim gibi polifenollerin biyolojik aktiviteleri açıklanmaya çalışılmıştır. Qercetim ve izorhamnetin ise LDL oksidasyonu indükleyen bakır inhibisyonu özelliğine sahiptir.

Kronik hastalıklar ve oksidatif stres; biyoaktif moleküller olarak bitkisel gıdalardaki flavonoidler ve diğer antioksidant polifenollerin belirlenmesi; oksidatif hasar ve belirteçleri gibi çalışmalar yoğunluktadır. Antioksidant bileşiklerin yoğunlukta olduğu gıdalar; sebzeler, meyveler ve son yıllarda özellikle de şarap numunelerinde yoğun çalışmalar yapılmıştır [99, 93]. İnsan besin zincirinde belli gıdaların düzenli olarak tüketilmeleri, fenolik antioksidanların alınması ve vücuda düzenli bir korunma mekanizmasının oluşması açısından çok önemlidir. Polifenollerin günlük olarak tüketilmesi gereken miktarı 1 g/gün olarak belirlenmiştir [99, 93].

Polifenolik bileşikler çok sayıda hidroksil grubu içerir, bu ise bileşiğe potansiyel metal kelatlama özelliği ile bu zararlı bileşenleri yakalayabilir, eksik elektronlarını doyurabilir veya reaksiyon zincirini kırabilir. Yapılan çalışmalar göstermiştir ki, polifenoller E ve C vitamininin göstermiş olduğu antioksidant özelliğın dört katına sahiptir [78, 79, 101, 102].

Bitkiler üzerinde yapılan çalışmalarda, ikincil metabolitler olan fenolik bileşikler, farmakolojik özelliklerinin yanında meyvede; koku, tat, çiçek ve meyvelerde renklenmeye etkileri gibi önemli etkileri vardır. Ayrıca bu metabolitler bitkileri fungal ve bakteriyel ajanlara ve abiyotik stres faktörlerine karşı da koruyabilirler [103,104,105].



Şekil 1.6. Tüketilen polifenollerin insan vücudundaki dolaşım sistemi

Meyve ve sebzeler; bir çok sıvı içecekler (çay, kahve, meyve suyu ve bazı allakollü içecekler), yağlı tohumlar (zeytin, kanola, keten tohumu..), tahıllar (mısır, pirinç, nohut, fasulye, buğday...vs) gibi bir çok gıda ve gıda maddeleri polifenollerini içerir. Çay en önemli polifenol kaynaklarından biridir. En önemli polifenoller; flavanoller (+) kateşin, (-) epikateşin ve epikateşin galat), flavonoller (qercetin, kaempferol ve bunların glikozitleri), flavonler (viteksin, izoviteksin) ve fenolik asitler (gallik asit, klorojenik asit). Bu bileşenler yeşil çay yapraklarının %30'unu oluştururken, siyah çay yapraklarının %9-10'unu oluşturmaktadır [106, 107, 108].

Turunçgil meyveleri, yüksek oranda askorbik asit ve flavonoid içerikleri ile dikkat çekmektedirler. Askorbik asit, C vitamini olarak etki gösterdiği için turunçgillerdeki temel besin öğelerinden biri olarak kabul edilmekte ve bu meyvelerin antioksidatif aktivitesini artırmaktadır [109, 110].

Üzümde (*Vitis vinifera* and *Vitis labruscana*); özellikle de siyah renkli üzümde yüksek oranda flavonoid ve hidroksisinnamatlar bulunmaktadır. Taze üzüm ekstraktları LDL oksidasyonunu önlemektedir. Antioksidatif aktivite, toplam fenolik madde konsantrasyonu ile doğru orantılı olarak değişmektedir. Taze üzümde ve üzüm

sularında polifenolik maddeler glikozitler olarak bulunmaktadır. Ayrıca üzüm ekstraktlarının lesitin lipozomlarında hem hidroperoksit hem de heksanal oluşumunu önledikleri bildirilmiştir [106].

Elmadan izole edilen polifenoller (epikateşin, guersetin glikozit, klorojenik asit, phloridzin ve 3-hidroksi-ploridzin) beta-karoten linoleik asit sisteminde ve DPPH radikal yakalama testlerinde yüksek antioksidatif aktivite göstermişlerdir.

Elmalarda yoğunluklu olarak bulunan fenolikler, hidrosinamik asit ve türevleri, flavan-3-ol'ler( monomerik ve oligomerik), flavanoller, dihidrokalkonlar ve prosiyanidinlerdir. Chlorogenic asit, toplamın büyük çoğunluğunu oluşturmaktadır. Antosiyaninler kırmızı elma ve çeşitlerinin kabuklarının epidermal dokularında yoğun bir şekilde bulunur. Phloridzin ve phloretin elma meyvelerinde yoğun bir şekilde bulunan dihidrokalkonlardır. Elma meyvesinde tayin edilen birkaç flavanol glikozit ise rutin, hyperin, isoquercitrin, quercitrin(quercitrin-3- $\alpha$ -L-rhamnozid) dir. Ayrıca yoğun bir şekilde bulunan prosiyanidinleri ise monomerik birimler olarak (-)-epikateşin ve(+)-kateşin'den yapılmış oligomer ve polimerlerin bir karışımıdır [107].

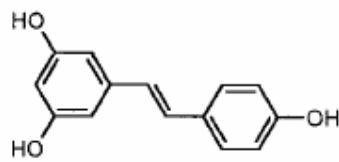
Çilek ise antioksidatif özellik gösteren fenolik asitler, kateşinler, flavanoller, antisiyaninler ve proantosiyanidinler bakımından oldukça zengindir. Gallik asit, kafeik asit, p-kumarik asit, ferulik ve ellagik asitler bu meyvede tayin edilmiştir. Antosiyanidinlerin bir çoğu izole edilmiş ve tayin edilmiştir. Bunlar 3-galaktozid ve 3-arabinozid Siyanidinler, delfidin, peonidin, petunidin ve malvidin antosiyanidinleridir. Bunlara ek olarak kateşin, myricetin, quercetin ve kaempferol de tayin edilmiştir. Çilek yapraklarından elde edilen ham fenolik ekstraktların antioksidant aktiviteleri de incelenmiş ve sentetik bir antioksidant olan butylated hydroxyanisole (BHA)'nın karşılaştırma sonrasında oldukça önemli bir antioksidant etki gösterdiği gözlenmiştir.

Meyvede ve meyvenin kabuğunda bol miktarda fenolik asitler, ki bunlar sinamik asitler (kaumarik asit, kafeik asit, ferulik asit, klorojenik asit, neoklorojenik asit), benzoik asitler (p-hidroksibenzoik asit, protokateşik asit, vanilik asit, gallik asit) Flavonoidler olarak renksiz flavan-3- ol ( kateşin, epikateşin, bunların polimerlerini ve bu bileşenlerin gluktoz ve galaktik asitle bunların esterleri formunu, renkli flavanonları ( yaygın olarak bulunanı quercetindir), kırmızı ve mavi antosiyaninleri içerir.

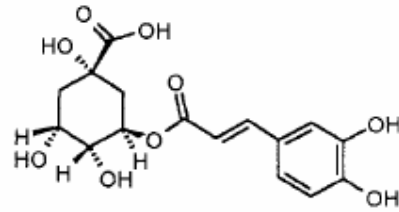
Nar meyvesinde sezona bağlı yapılan toplam fenolik madde ve bazı minerallerin analizi de yapılmış, bu bileşenlerin sezonsal olarak içeriklerinin değiştiği gözlenmiştir [111]. Nar meyvesinde gallik asit, hidrolizlenebilir ve kondanse taninler, flavonol-glikozidler ve iz düzeydeki izoflavonoidler olarak toplam polifenol içeriği 448

mg/kg olarak bulmuştur. Nar meyvesinde yapılan polifenol çalışmalarında, hidrolizlenebilir tanin ve antosiyaninler açısından zengin olduğu gözlemlenmiştir. Bunlardan bir kaçışöyledir; siyanidin 3- glikozit, delphinidin 3- glikozid, siyanidin 3,5- diglikozid, pelargonidin 3- glikozid nar suyunda tayin edilenleridir.

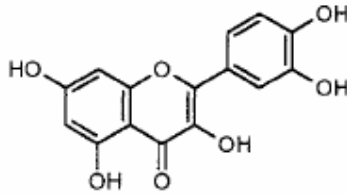
Narenciye meyvelerinde yapılan fenolik madde tayinlerinde fazla miktarda flavonoidler (flavononlar, flavonlar ve flavonoller), kaumarinler ve sinnamik asitler bulunmaktadır. Fenolik asitler narenciye meyvelerinde genellikle esterleri, aminleri ve glikozidleri formunda bulunur. Naringin, naringenin 7-neohesperidozit ve narirutin, naringenin 7- rutinozit üzüm meyvesinde yoğun bir şekilde bulunan flavanon glikozitlerdir. Tatlı portakal meyvesinde narirutin, hesperidin, hesperidin 7- rutinozit ve ekşi portakal meyvesinde ise naringin, neohesperidin ve hesperidin 7- neohesperidozit; kan portakalında ise hesperedin, narirutin ve isosakuranetin 7- rutinozit bol miktarda bulunan flavanon glikozitlerdir [112]. Meyvelerde yoğunluklu olarak bulunan fenolik madde yapıları Şekil 1.7 ve Şekil 1.8’de gösterilmiştir.



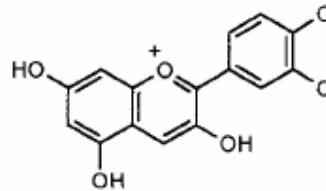
Resveratrol  
(stilben)



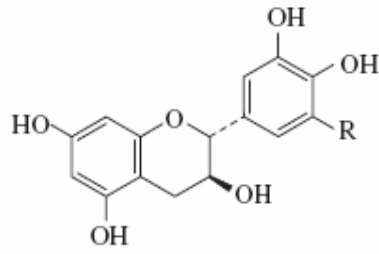
klorogenik asit  
(fenolik asit)



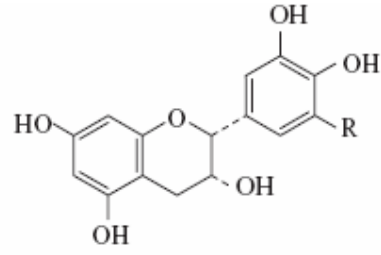
qercetin  
(flavonol)



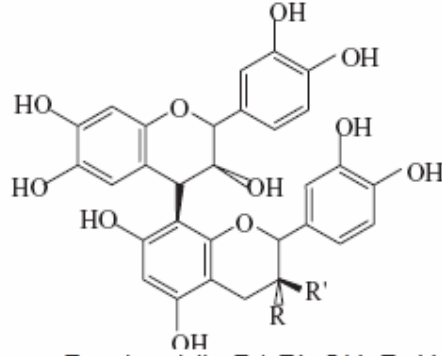
siyanidin  
(antosiyanidin)



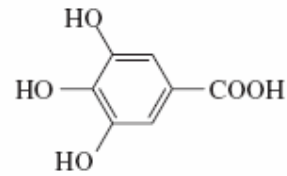
R = H: (+)-Katesin  
R = OH: (+)-Gallokatesin



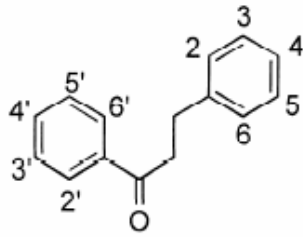
R = H: (-)-Epikatesin  
R = OH: (-)-Epigallokatesin



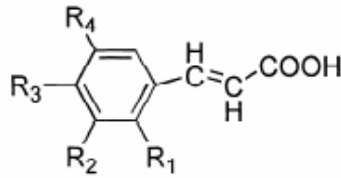
Prosiyanidin B1: R'=OH, R=H



Gallik asit



Phloridzin 4'=6'=4=OH, 2'=O-glukoz



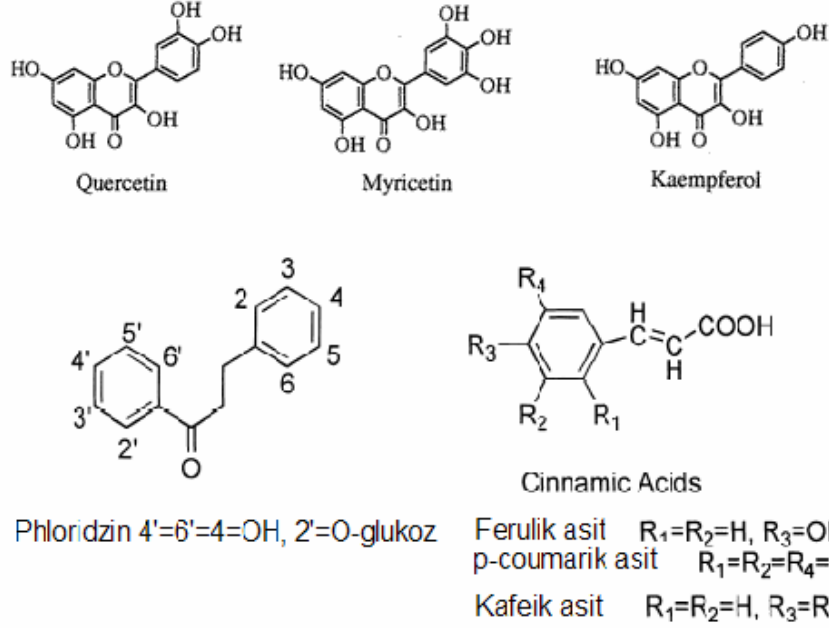
Cinnamic Acids

Ferulik asit R<sub>1</sub>=R<sub>2</sub>=H, R<sub>3</sub>=OH, R<sub>4</sub>=OCH<sub>3</sub>

p-coumarik asit R<sub>1</sub>=R<sub>2</sub>=R<sub>4</sub>=H, R<sub>3</sub>=OH

Kafeik asit R<sub>1</sub>=R<sub>2</sub>=H, R<sub>3</sub>=R<sub>4</sub>=OH

Şekil 1.7. Meyvelerde yaygın bulunan fenolik yapılar.



Şekil 1.8. Meyvelerde yaygın bulunan fenolik yapılar [113].

### 1.9. Fenolik maddelerin antimikrobiyal etkisi

Fenolik maddelerin çoğunluğu bitkinin canlı hücrelerinde glikozit ve ester formunda oluşmaktadır. Bu maddeler, yüksek yapılı polimerler oluşturabilme özellikleri nedeniyle fungitoksik etkiye sahiptirler ve bitkinin hastalıklara karşı dayanıklılığında önemli rol oynamaktadır [114, 115]. Bazı fenoliklerin (gallik asit, p-hidroksibenzoik asit gibi) Clostridium botulinum'un A ve B tiplerinin sporlarına karşı etkili olduğu bildirilmiştir. Hidroksisinemat'ların uygun koşullarda küflere ve Saccharomyces cerevisiae, Pseudomonas fluorescens gibi mikroorganizmalara karşı antimikrobiyal etki gösterdiği belirtilmiştir. Bütillenmiş hidroksitoluen (BHA)'ın, Aspergillus parasiticus gelişimini ve aflatoksin üretimini tamamen durdurduğu, BHA'nın aynı zamanda Staphylococcus aureus, E.coli ve Salmonella typhimurium ile Pseudomonas fluorescens ve Pseudomonas fragi gibi psikrotropik bakterilere karşı antimikrobiyal etki gösterirken Bacillus cereus, Bacillus subtilis ve Bacillus megaterium'a karşı bakteriyostatik etki gösterdiği belirtilmiştir. Fenolik maddelerin bu etkileri hücre enzimlerini inaktive ederek gerçekleştirdikleri kaydedilmiştir [116]. Vijaya ve Ananthan tarafından yapılan bir çalışmada 142,9 mg/kg kuersetin ve 214,3 mg/kg kuersetin denek domuzlarını

Shigella infeksiyonundan korumuştur. Antosiyaninler daha çok gıda renklendiricisi özellikleriyle tanınmakla birlikte Escherichia coli, Staphylococcus aureus, Lactobacillus casei gibi bazı bakteriler için inhibitör olma özelliğine de sahiptirler. Ancak antimikrobiyal aktivitenin etkisi tam olarak anlaşılamamıştır. Antosiyaninlerin kelatlama yeteneklerinden dolayı belirli bazı enzimler üzerinde inhibitör etkilerinin olması mekanizmayı kısmen açıklamaktadır. Klorofil a'nın parçalanma ürünü olan klorofilid a'nın Bacillus subtilis, E. Coli, Pseudomonas fluorescens' in gelişimlerini inhibe ettiği bilinmektedir [117].

### **1.10. Meyvelerden Fenolik Türlerin Ekstraksiyonu**

Son 30 yıldır epidemiolojik çalışmalar spesifik gıdalar ve hastalık etkilerinin incelenmesi üzerine oldukça fazla sayıda artmıştır. Hem kalitatif ve hem de kantitatif olarak çeşitli çalışmalar yapılmış, ancak kantitasyon ve ekstraksiyon aşamaları çok fazla çeşitlilik gösterdiği için tamamiyle bitirilememiştir. Fenoliklerin belirlenmelerinde analitik stratejiler ve kavramasal farklılıklar; örneğe, analite ve problemin doğasına bağlıdır. Fenolik maddelerin çözünürlüğü, fenoliklerin bitkilerdeki kimyasal doğasıyla ilgilidir. Bitki materyalleri fenolik asitleri, fenolpropanoitleri, antosiyaninler, taninler ve diğer bileşenlerden çeşitli miktarlarda içerir. Fenolik maddeler bitkilerin diğer bileşenleri olan protein ve karbonhidratlarla etkileşim içinde olabilir. Bu etkileşimler kompleks ve çözümlenemeyen reaksiyonlara yol açabilir. Bu yüzden tüm bitki polifenollerinin ekstraksiyonu için uygun bir ekstraksiyon şeması oluşturmak zordur. Polifenoller bitki dokularına homojen olarak dağılmamıştır. Bu nedenle bitkilerin numune olarak hazırlanıp analize hazır hale gelmeleri sırasında fenolik madde kaybı söz konusu olabilir. Numunelerden fenoliklerin ekstraksiyonu için en önemli basamak; örneklerin toplanması, ön işlemler ve örnek çeşitlerinin geniş bir aralık için depolanmasını içeren ekstraksiyon aşamasına kadar uygulanan işlem basamaklarıdır. Örnek hazırlanması için toplam element analizlerinde başvuru olan kuvvetli oksitleyicileri kullanmak uygun olmayabilir. Örnek matrislerinden türlerin ayrıştırılmaları için en uygun işlem çözgen ekstraksiyonudur. Fenoliklerin bitki materyallerinden ekstraksiyonu için çeşitli çözücüler ve bunların çeşitli kombinasyonları veya bu çözücülerin su ile belli oranda karıştırılmasıyla oluşturulan çözeltiler kullanılmaktadır. Son yıllarda türlendirme çalışmalarında yaygın olarak kullanılan örnek hazırlama basamakları; homojenizasyon, filtrasyon/santrifüj, destilasyon, çözgen ve soxhlet



ekstraksiyonu, SPE, katı faz mikroenjeksiyon, basınç altında sıvı veya sıvı ekstraksiyonu, mikrodalga destekli ekstraksiyon, membran ekstraksiyonu, katıfaz mikro ekstraksiyon ve hızlandırılmış çözen ekstraksiyonu gibi yeni teknikler kullanılarak, minimum zaman, çözen, enerji tüketimi ve maksimum verim sağlanmaktadır [118, 119, 120, 121]. Sıvı ekstraksiyonu daha yaygın kullanılmaktadır. Sıvı ekstraksiyonunu sıvı örneklerle uygulanabildiği gibi, dondurarak veya hava ile kurutulmuş örneklerle de çeşitli çözenlerle uygulanabilir. Fenoliklerin bitki materyallerinden ekstraksiyonu için genellikle çözen olarak metanol, etanol, propanol, aseton, etil asetat, dimetil formamit ve bunların çeşitli kombinasyonları veya bu çözenlerin su ile belli oranda karıştırılmasıyla oluşturulan çözeltiler kullanılmaktadır. Su miktarının da %30-100 arasında ilavesinin yapıldığı çalışmalarda, maksimum fenolik ekstraksiyon için en uygun organik çözen bileşiminin minimum %70 olması gerektiği ve geri kalanın su ile ekstrakte edilmesi gerektiği gözlenmiştir.

Çözenlerin ardışık olarak örneklerle uygulanmasıyla artan polariteleri göz önüne alınarak yapılan ekstraksiyon işlemi de etkili olabilir. Bitki materyallerinden fenoliklerin ekstraksiyonu için, uygun çözen karışımları kullanılmalıdır. Bu işlemler sonrasında, klorofil, yağ, terpenler ve parafin yapıli bileşikler gibi istenmeyen fenolikler ve fenolik olmayan bileşiklerin uzaklaştırılmaları zorunludur. Doğal antioksidanların dezavantajlarından birisi de, özellikle ışık, yüksek sıcaklık ve kurutulmaya maruz kaldıklarında oksijene karşı düşük direnç göstermeleridir. Çoğu ekstraksiyon işlemlerinde ortama stabilizatör olarak kullanılan ve antioksidant madde olan; BHA, TBHQ(Tert-Butylhydroquinone) ve askorbik asit katılmaktadır [93, 122].

Fenolik maddelerin, ışık, O<sub>2</sub>, pH ve sıcaklığın olumsuz etkilerine karşı hızlı ve güvenilir metotlarla ekstrakte edilmesi gerekir. Polifenollerin ekstraksiyonunda seçilen çözenler ve örnek miktarı arasındaki oran da önemlidir. Klasik çözücü ekstraksiyonunda, pahalı organik çözücülerin fazla miktarda kullanılması, ekstrakt içinde çözücü kalması, ekstraksiyon süresinin uzun olması ve bu süreçte maddenin ışık ve O<sub>2</sub> ile etkileşimi önlenemediğinden, otooksidasyon tepkimelerinin gözlenmesi nedeniyle alternatif bir yöntem gerekmektedir. Polifenoller meyvelerde genellikle glikozitleri formunda buldukları için kullanılan farklı çözücü ve karışımları yanında belli oranlarda asit eklenmesi de gerekir. Bunun amacı, glikozitleri ve esterleri şeklinde bulunan fenolik bileşikleri serbest hale geçirerek, bunların analizine olanak sağlamasıdır ki bu işleme hidroliz denir [93]. Fenoliklerin analizinde uygulanan hidroliz basamağı ile kromatografik ölçümlerde interferans etkisi minimize edilmektedir. Fenolik maddelerin

HPLC ile analizlerinde; en önemli problemlerden biri çok fazla miktardaki şeker ve pektin bileşenlerinin bu fenolik bileşiklerin ekstraksiyonunu zorlaştırmasıdır. Özellikle de kükürtlü bileşiklerde SO<sub>2</sub> ve şekerin indirgeyici özelliğinden dolayı, analiz aşamasında oldukça önemli girişimler oluşmaktadır [123, 124]. Hidroliz aşamasının amacı glikozitleri ve esterleri şeklinde bulunan fenolik bileşikleri, serbest hale geçirerek ölçümünü sağlamaktır [125, 126, 127, 128].

Bitki materyalleri çok farklı miktarda tanin, antosiyanidin, fenilpropanoid, fenolik asit ve diğer birçok bileşenler içermektedir. Bu fenolik bileşenlerin diğer bitki materyalleri olan karbonhidratlar ve proteinlerle karşılıklı etkileşme ihtimalleri de vardır. Bu etkileşim tek başına çözünmeyen kompleks yapıların oluşumuna öncülük edebilir. Meyvede bulunan polifenollerin tayini bize gıda kalitesi, antioksidant özellikler ve potansiyel sağlık yararları hakkında önemli bilgiler vermektedir. Fenolik ekstraktlar sadece modern fitoterapide değil, aynı zamanda gıda endüstrisinde katkı maddeleri olarak da kullanılmaktadır [129, 130, 131].

Örnek matriksinden fenoliklerin ekstraksiyonu, geri kazanımını içeren genel bir analitik strateji; ayırma, tanımlama ve ölçüm basamaklarını içerir. Fenolik bileşenlerin ayrılması ve belirlenmesi işleminde genellikle GC, HPLC, TLC, CE ve spektrofotometrik yöntemler yaygın olarak kullanılmaktadır. Spektrofotometrik metotlarda yapılan analizlerin en önemli dezavantajı bileşenler için seçici bir özelliğinin olmamasıdır. Polifenollerin analizi, son yıllarda özellikle de ters faz sıvı kromatografisi bir sistemde, C18-C8 kolonlarla ve çeşitli mobil fazlarla sağlanmaktadır. Dedeksiyon işlemi ise UV ve DAD dedektörler kullanılarak tayin edilmektedir [123, 132].

### **1.11. Meyvelerin Kükürtlenmesi**

Gıdalar genelde; mikroorganizmalar, enzimler, böcek, parazit, sıcaklık, nemli veya kuru koşullar, hava oksijeni ve ışık gibi birbiriyle ilişkili veya ilişkisiz değişik faktörlerin etkisiyle bozulmaya uğramaktadırlar. Bu bozulmaların önlenmesi için, insan sağlığına zararlı olmayan bazı kimyasallar kullanılmaktadır. Geniş anlamıyla koruyucu maddeler; mikrobiyolojik bozulmaları önlemek için gıdalara ilave edilen her türlü bileşiklerdir. Koruyucu maddelerin mikroorganizmalar üzerindeki etkileri birçok farklı etkinin toplamı şeklindedir ve fiziksel, fizikokimyasal mekanizmaların yanında biokimyasal reaksiyonlar da bu konuda rol oynamaktadır. Koruyucu maddeler mikroorganizmalar üzerinde, genellikle hücre duvarı veya membranın yapısını bozarak

veya hücrenin metabolizma faaliyetlerinde rol oynayan önemli enzimlerin örneğin; protein veya nükleik asit sentezini sağlayan enzimlerin aktivitelerini önleyerek etki etmektedir. Bir kimyasal bileşiğin koruyucu olarak kullanılabilmesinin ilk koşulu, insan sağlığı üzerinde herhangi bir etkisinin bulunmamasıdır. Ayrıca kullanıldığı derişimde herhangi bir farmakolojik etkisi de bulunmamalıdır.

Kükürt dioksit (E220) meyvelerden elde edilen çeşitli ürünlerin muhafazasında yaygın olarak kullanılmaktadır. Kayısının doğal sarı renginin korunması ve depoda fumigant özelliği göstererek fermentasyon ve böcek zararının önlenmesi için yaş kayısılar kurutulmadan önce kükürtlenmektedir. Kayısı meyvesinde kükürtleme, polifenol oksidaz, askorbat oksidaz, lipoksigenaz, peroksidaz ve kofaktörü tiamin olan enzimlerin başlattığı reaksiyonların inhibitörüdür.

Genellikle bütün meyvelerde renk ve vitamin kaybını önlemek ve özellikle enzimatik ve enzimatik olmayan esmerleşme reaksiyonlarını inhibe etmesini ve meyvelerin daha uzun süre dayanmasını sağlamak amacıyla kullanılmaktadır. Kükürtleme ile ayrıca kabukta yarıçıklar meydana gelmekte, su daha hızlı buharlaşmakta ve meyve daha hızlı kurumaktadır. Meyvelerde kükürtleme işlemi birkaç şekilde yapılmaktadır.

1. Kükürtleme odalarında, doğrudan doğruya  $SO_2$  gazı ile temas ettirilir.
2.  $SO_2$  veren çeşitli kükürt tuzları (sülfidler) yakılarak  $SO_2$  gazı oluşturulur.
3. Belli yoğunluktaki sodyumbisülfid, sodyumsülfid vb. çözeltilere daldırılır veya bu çözeltiler meyveler üzerine püskürtülür.

Yakma suretiyle yapılan kükürtleme daha çok kullanılmaktadır. Kurutulmuş meyvelerde bulunması gereken en az ve en fazla  $SO_2$  miktarları Avrupa Birliği Standartlarına göre belirlenip sınırlandırılmıştır. Kükürtleme işlemi sırasında kayısı tarafından absorbe edilen  $SO_2$  belli oranda kurutma esnasında kayısı dokularından uzaklaşmakta ve meyvede kalan kısım ise gıda bileşenleri ile kompleksler oluşturmaktadır. Kükürt dioksit suda çözününce sülfüroz asit ( $H_2SO_3$ ) oluşur. Buna göre sülfüroz asit, kükürt dioksit gazının sulu bir formudur. Şu halde gıdalara ilave edilen  $SO_2$  gazı, gıdanın yapısındaki suda çözünerek  $H_2SO_3$  oluşur. Sülfüroz asit, hidrojen sülfid ve sülfid iyonları oluşturarak iki ayrı disosiasyon basamağında bulunur. Buna göre kükürt dioksit ilave edilmiş bir ortamda  $H_2SO_3$  ve bunun disosiasyon ürünleri olan sülfid ve hidrojen sülfid gibi üç ayrı öge denge halinde bulunmaktadır. Eğer ortamın pH değeri 1.7-5.1 arasında ise ortamda daha çok ortamda disosiyasyon olmamış sülfüroz asit bulunurken, pH değeri 5.1'in üzerine yükselince sülfüroz asitin büyük bir kısmı

dissosiyeye olarak ortama hidrojen sülfid iyonları hakim olur. Bu üç form arasında en fazla antimikrobiyel etkiye sahip olan  $H_2SO_3$ 'dir. Sülfüroz asit, gıdalardaki aldehit, ketonlar ve şekerler gibi birçok bileşen ile bileşik oluşturmaktadır. Bu bileşiklerin oluşumu pH 3-5 arasında daha fazla görülmektedir. Kükürt dioksit aynı zamanda antioksidant, yani bir oksijen akseptörüdür. Ayrıca  $SO_2$ , şekerlerin aldehit gruplarıyla reaksiyona girerek onların aminoasitlerle birleşme olanağını ortadan kaldırarak esmerleşme reaksiyonlarını da önlemektedir. Kuru kayısı ithal eden ülkelerin ithalatına izin verdikleri kükürt miktarı farklı olup, AB ülkelerinde 2000 ppm'dir. ABD, Kanada, Yeni Zelanda ve Avustralya kesin bir limit uygulamamakla birlikte 3000 ppm'e kadar kükürt içeren kuru kayısıların ithalatına izin vermektedir. Bu kükürt miktarına (2000 ppm), yenilen 3-5 kayısı ile ulaşılmaktadır. Ayrıca meyvede bulunan toplam 2000 ppm kükürdün önemli bölümünün bağlı durumda ve sülfata dönüştüğü düşünülecek olursa 42 mg kükürdü karşılayacak kayısı sayısının en az 6-8 adet olduğu açıkça görülür. Bazı insanlarda 50 mg/kg vücut ağırlığı düzeyinde sülfite hiçbir reaksiyon göstermezlerken, bazı insanlarda çok az miktarlarda alınması halinde bile baş ağrısı, bulantı gibi semptomlara neden olabilmektedir. Kükürt'e duyarlılık, insanların mide asisite düzeyi ile ilgili olduğu ve mide asitliği az veya çok olanların bu konuda daha hasas oldukları bildirilmektedir. Gıda bileşiklerine bağlanmış kükürt bileşikleri de aynı serbest haldeki kükürt bileşikleri kadar bu semptomların görülmesinde etkili olduğu ancak, olumsuz etkilerinin biraz daha geç hissedildiği ileri sürülmektedir. Kükürt dioksitin sağlık açısından en önemli etkisi, bazı bireylerde alerjik reaksiyonlara neden olmasıdır. İnsan vücudu için müsaade edilen sınırın üzerinde kükürt alınması durumunda boğaz ve mide yanması, baş ağrısı ve hatta kusma gibi yan etkiler görülmektedir. Kükürttten en fazla astım hastaları etkilenir. Yapılan araştırmalarda astım hastalarının % 8'nin sülfide hassas olduğu saptanmıştır. Ancak kuru kayısıdaki toplam kükürdün çok küçük kısmının serbest formda olması, astım hastaları için de tehlike riskini azaltmaktadır. Sülfidlerin kanserojen etkisi olmamakla birlikte mikroorganizmalarda mutajen etkisi bilinmektedir. Kükürt dioksit kullanıldığı gıdalarda B<sub>1</sub> vitaminini süratle parçaladığı da bilinmektedir [67, 1].

## 1.12. Meyvelerin Dondurarak Kurutulması

Gıdaların dayandırılmasında uygulanan bütün yöntemlerin amacı, mikrobiyolojik ve enzimatik değişimleri önlemek veya sınırlamaktır. Gıdalar üzerinde kısa sürede çeşitli mikroorganizmalar ürer ve bunlar bir taraftan kendileri için gerekli besinleri, üzerinde yaşadıkları ürünlerden sağlarken, metabolizma artıklarını ortama verirler. Bütün bunların sonucunda gıdalarda köklü kimyasal ve fiziksel değişimler belirir ve böylece gıdalar insanlar tarafından tüketilemeyecek bir niteliğe bürünür. Bu oluşuma bozulma denmektedir. Gıdaların dayanıklı hale getirilmelerinde değişik yöntemler uygulanmaktadır. Her dayandırma yönteminde elde edilen ürünün nitelikleri birbirinden çok farklıdır. Örneğin dondurma, ısı uygulama ve kurutma gibi üç ayrı yolla dayanıklı hale konmuş kayıslardan, sıra ile dondurulmuş kayısı, kayısı konservesi ve kurutulmuş kayısı elde edilmektedir. Aynı maddeden elde edilmiş bu üç ürün, nitelik ve kullanış alanları bakımından çok farklıdır. İlke olarak uygulanan muhafaza yönteminde, hammaddenin fiziksel ve kimyasal nitelikleri ne kadar az değişirse, elde edilen ürün taze haline o kadar yakın özellikte bulunur. Bu nedenle dondurularak muhafaza edilmiş ürünler, taze halindeki niteliklerini en fazla taşıyan gıdalar olarak kabul edilmektedir. Dondurarak kurutma meyve ve sebzelerin bünyesindeki % 80-95 oranlarındaki suyun % 10-15 oranlarına düşürülerek uzun süre dayanmasını sağlama işlemidir. Nemi uzaklaştırılmamış bir katının suda çözünen bileşenleri, oluşan su fazına geçme eğilimi gösterebilirler ve organik faz verimini düşürürler. Örnekteki suyun varlığı, katının yapısını değiştirerek akışkan difüzyonunu da engellemektedir. Söz konusu sorunları aşmak için değişik kurutma yöntemleri üzerinde çalışılmıştır. Ancak bu sırada tat, görünüş, renk, besin değeri gibi kalite özellikleri mümkün olduğunca az değişmelidir. Dondurarak kurutma farmakolojik ürünler, serumlar, bakteri kültürleri, plazma, organ naklinde kullanılacak çeşitli dokular, enzimler, proteinler gibi pek çok biyolojik materyal bu yöntemle korunabildiği gibi gıda sanayiinde özellikle meyve, meyvesuları, sebze, kahve ve çay sanayiinde, et ve süt üretiminde uygulanabilir. Bunların dışında çeşitli biyolojik çalışmalarda özellikle hastalıklı dokuların demonstrasyon amacıyla saklanması, küçük bitki ve hayvanların müzelerde sergilenmesi gibi uygulamalarda da dondurarak kurutma yönteminden yararlanılmaktadır. Bu geniş kullanım alanı yöntemin başarısını kanıtlamaktadır.

Değişik meyvelerin kurutulmasında uygulanan temel işlemler birbirine benzer olup şöyledir. Kurutulacak meyveler olgun, sağlam, yarasız beresiz, çürüksüz olmalı, böcek yeniği bulunmamalıdır. Yıkama ve yabancı maddelerden ayırma işleminden sonra, bu yöntemde kurutulacak madde önce dondurulur. Sonra meydana gelen buz, vakumla buhar halinde emilir ve su buharı buz kondansatörlerinde dondurularak uzaklaştırılır. Bu yöntemle kurutulmuş ürün duyuşal özellikleri ve besin değeri yönünden üstündür [67, 94].

## 2. ÇALIŞMAYLA İLGİLİ KAYNAK ÖZETLERİ

Batley ve ark. (1999)'nın çalışmalarında, bakırın; toprak, su, sediment, meyve, bitki ve değişik ortamlarda doğal organik ligantlar ile bakır kompleksleri oluşturduğu ve bu tür oluşumların elementin matriks ortamındaki aktivitesini etkilediği ve bunun da metal iyonlarının taşınımı, toksiteleri ve biyoyararlılıklarının metal türlerin kimyasal ve fiziksel özelliklerine bağlı olduğu ifade edilmiştir. Doğal sularda çözülmüş organik karbona ve topraklardan ekstrakte edilen humus ve onların fraksiyonları hümik asit, fulvik asit'e bakırın bağlanması yoğun bir şekilde çalışılmıştır. Örneğin bir türün toplam element içeriği; organik maddeye bağlı olan, inorganik iyon çifti ve serbest metal katyonları şeklinde olabilmektedir. Doğal sularda yapılan bakır ve diğer iz metallerin türleştirmelerinde serbest metal içeriklerinin, toplam metal içeriklerinden oldukça düşük olduğu gözlenmiştir. Çözülmüş bakırın ise organik kompleksleri şeklinde ortamda baskın olduğu görülmüştür. Serbest metal iyonlarının metalin kompleks formundan çok daha kimyasal reaktivite gösterdiği ifade edilmiştir [133].

Depledge ve ark. (1994)'nin çalışmalarında, deniz suyu ve taze sularda bakır türleştirmesini fizikokimyasal parametreler pH, çözülmüş organik madde derişimi, iyonik kuvvet gibi bakırın çözelti içinde katı ve çözelti fazındaki dağılımını etkileyen parametreler olduğunu ve bu parametrelerin sulu ortam organizmaları tarafından metallerin tutuklanmasını etkileyebildiğini saptamışlardır. Deniz sularındaki organik bakır kompleks ligantlarının kaynağı, tam olarak bilinmemektedir. Ancak laboratuvar koşullarında oluşturulan sistemlerde, deniz suyu mikroorganizmalarının güçlü organik metal bağlama ligantlarını oluşturduğu ifade edilmiştir. Açık okyanuslarda bakır konsantrasyonu oldukça düşük olduğu ve ortalama 0.12-0.38 µg/L arasında değiştiği, nehirlerin denizlerle birleştiği noktalardaki bakır konsantrasyonu ise, bu nehirlerle evsel atıklar, kentsel arıtım atıkları, farklı nehir akıntılarının birleştiği noktalar olduğu için okyanuslarınkine göre daha fazla olduğu rapor edilmiştir [134].

Lawless ve ark.,(2005); Zacarias ve ark.,(2001)'nin çalışmalarında, bakır türleştirmesiyle ilgili olarak diğer bir çalışmada, içme suyu kalitesi üzerine bakır ve bakır türleştirmesinin etkisi incelenmiştir. Bakır türleştirmesinin suyun kalitesi üzerine etkisi, sudaki ekşilik, tuzluluk, burukluk ve metalik olarak irdelenmiştir.

Elektrotermal teknikler bakır türleştirmesi için uygun yöntemlerdir ve interferans etkisinin oldukça minor düzeyde olduğu belirtilmiştir. Özellikle de su matrikslerinde bakır türleştirmesi çalışmalarına rastlanılmaktadır. Şelatlama ve

ekstraksiyon işlemleri ise yaygın kullanılmaktadır. Deniz suyunda asetil aseton ile karıştırıldıktan sonra, karbon tetra klorür ile ekstraksiyon işlemi yapılmıştır. Bu şekilde organik fazdaki CuII konsantrasyonu ölçülmüştür. Son yıllarda doğal sularda bakır türleştirmesi için sıvı membranlar kullanılmaktadır. Deniz sularından bakır türleştirmesi için polikarbonat filtreler ve filtre kolonlar kullanıldığı ifade edilmiştir [135].

Pohl ve ark. (2005)'nin çalışmasında, mineral ve kaynak sularında Cu, Cd, Co, Ni, Pb, Zn metal içerikleri çeşitli reçineler kullanılarak zenginleştirme ve fraksiyonlama işleminden sonra, her fraksiyonun metal derişimi ICP-AES tekniği ile belirlenmiştir. Metallerin zenginleştirilmeleri için güçlü bir katyon değiştirme reçinesi olan Dowex 50 X-4 reçinesi ile doldurulmuş kolon kullanılmış, kolon elüsyonundan elde edilen elüentdeki metal içeriği belirlenmiştir. Bu yöntemle mineral ve kaynak sularındaki Cu, Fe, Zn, Ni, Co, Pb, Cd metal türlerinin partiküle metal içeriği, toplam çözünmeyen metal içeriği ve labile metal içerikleri güvenilir bir şekilde fraksiyonlanarak ICP-AES ile analizlenebileceği ifade edilmiştir [47].

Jonathan ve ark. (2006)'nin çalışmasında, bakırın su kalitesi parametrelerinden, suyun tat kalitesi üzerine etkisi incelenmiş ve serbest, çözünebilir kompleks, partiküle bakır içerikleri AAS ve ISE ile belirlenmiştir [53].

Abollino ve ark. (1998)'nin çalışmasında, inek sütünde bakır ve mangan türlerinin analizi ICP-AES ile yapılmıştır. Süt numunelerinden analitlerin seçici fraksiyonları izole edilerek, katı faz ekstraksiyon (SPE) ile ayrılan bu fraksiyonların elüsyonundan sonra ICP-AES ile GF-AAS ile fraksiyonlardaki anyonik, katyonik, nötral ve kazein bağlı bakır ve manganın derişimleri analizlenmiştir. Süt içinde bulunan bakırın, esas olarak katyonik veya kazeine bağlı formları halinde bulunduğu belirtilmiştir. Bakır muhtemelen bazı enzimlere ve proteinlerle birleşmiş olarak bulunduğu belirtilmiştir. Süt örneklerinde bakırın toplam derişimi 23,3±4,3 mg/l olarak belirlenirken, katyonik bakır türlerinin derişimini 9,5±2,1 mg/l; kazeine bağlı bakır derişimini 12,5±2,4 mg/l; toplam çözünen bakır derişimini ise 10,4 mg/l olarak belirlenmiştir. Süt örneklerindeki anyonik bakır ise GF-AAS ve SPE-ICP-AES ile yapılan analizlerde tayin sınırının altında olduğu için belirlenemediği ifade edilmiştir. Bu örneklerdeki toplam Mn derişimi 26±3,5 mg/l; katyonik mangan 12,4 ±1,1 mg/l; anyonik mangan 12,8±2,3 mg/l; kazeine bağlı 2,7 ± 0,3mg/l; ve toplam çözünebilir mangan ise 21,9 mg/l olarak belirtilmiştir [50].



Knut ve ark. (1997)'nin çalışmasında, çay süzütüsünde ve çay yapraklarındaki metallerin türlendirilmesi için büyüklük dışlama kromatografisi (SEC), SPE ve ICP-MS birleştirilmesiyle 24 elementin derişimi belirlenmiştir. SEC ile metal organik komplekslerinin molekül büyüklükleri hakkında bilgiler alındığı ifade edilmiştir. Organik materyaller kolondan elue edilerek 227 nm'de UV spektrometride belirlenmiştir. Sonuçlara göre çay süzütüsünde Mn, Mg ve Rb organik materyallerle kompleksleri halinde olmayan katyonik formlarda oldukları, Fe, Mn, Cu, Zn metallerinin ise organik kompleksleri halinde oldukları belirlenmiştir. Çay numunelerindeki metal içerikleri ICP-MS ile analizlenmiştir. Numune ve bazı elementler ; çay yapraklarında Cu  $19,5 \pm 1,1$ , Al  $901 \pm 12$ , Mn  $730 \pm 19$ , Fe  $127 \pm 10$ , Ni  $5,5 \pm 1,7$ , Zn  $28 \pm 2$  mg/l olarak belirlenirken; çay süzütüsündeki Cu  $176 \pm 17$ , Al  $3200 \pm 200$ , Mn  $2200 \pm 50$ , Fe  $41 \pm 5$ , Ni  $38 \pm 3$  Zn  $140 \pm 30$  mg/l; toplam çözünebilir içeriği; Al  $36 \pm 2$ , Cu  $39 \pm 9$ , Mn  $29 \pm 7$ , Fe  $2 \pm 0,5$ , Ni  $69 \pm 22$ , Zn  $49 \pm 11$  mg/l; katyonik olmayan türlerdeki metal içeriği ise; Cu  $23 \pm 7$ , Al  $75 \pm 7$ , Mn  $< 0,2$ , Fe  $27 \pm 2,2$ , Ni  $47 \pm 9$ , Zn  $114 \pm 7$  mg/L olarak değiştii saptanmıştır. Bu verilere göre çay süzütüsünde bulunan organik-metal bağlı komplekslerin çoğunlukla polifenollere bağlı olan türler olduğu ifade edilmiştir [55].

Svensen ve Lund (2000) çalışmalarında, bira numunelerinden Cu, Mn, Fe metal türlendirmesi yaptıktan sonra ETAAS tekniğiyle tayinini yapmışlardır. Metal türlerinin yükü, SPE kolonlarında güçlü anyon ve katyon değiştiren ayıraçlarda kullanılarak ve metal türlerinin molekül büyüklükleri ise SEC ile belirlenmiştir. Bira numunelerinde yapılan türlendirme sonuçlarına göre, mangan'ın  $Mn^{2+}$  şeklinde bulunduğu, demir'in negatif yüklü komplekslerinin bulunduğu ve bakırın ise hem negatif ve hem de pozitif yüklü komplekslerinin bira numunelerinde bulunduğu saptanmıştır. Bira numunelerinde bulunan Cu ve Fe kompleks türlerinin ise fitik asit ve fenolik kompleksleri şeklinde olduğu belirtilmiştir. Bakırın bira numunelerindeki toplam metal derişimi  $50 \pm 1$ , katyonik türü  $36 \pm 1$  ve anyonik türü ise  $17 \pm 1$  mg/l olarak belirlenmiştir. Toplam Fe derişimi  $58 \pm 2$ , katyonik türü  $47 \pm 2$  mg/l, toplam Mn derişimi  $131 \pm 1$ , anyonik türlerin derişimi  $124 \pm 2$  mg/l olduğu saptanmıştır [48].

Baldo ve Daniele ( 2006 ) çalışmalarında, bakırın bazı üzüm örneklerindeki yüksek etanol(%40-100) içeriğinde veya sentetik metanol-su çözgen karışımli matriklerde toplam ve kararsız bakırın voltametrik ve FAAS teknikleriyle tayininin

yapıldığı belirtilmiştir. Matrikdeki etanol oranı artırıldığında hem kararsız bakır ve hemde toplam bakır derişim değerinin arttığı belirtilmiştir [46].

Wiese ve ark (1997), yapmış olduğu çalışmalarda, beyaz şarap örneklerinde organik ve inorganik numunelerin çok yoğun olması yüzünden oldukça kompleks bir yapıya sahip olduğu ve bakır, demir, çinko ve kadmiyum gibi metallerin şarapta türlendirilmesi, serbest, labile ve kuvvetli bağlı bakır türlerinin; ISE, DPASV ve ICP-MS gibi tekniklerle tayini incelenmiştir [99].

Karadjova ve ark. (2002)'nin yapmış olduğu çalışmada, bakırın şarap numunelerindeki, proteinlere, polisakkaritlere, fenolik maddelerle yapmış olduğu kompleks yapılar fraksiyonlanarak, bu fraksiyonlardaki bakır FAAS ve ETAAS ile analizlenmiştir. şarap örneklerinin, çeşitli reçinelerle yapılan fraksiyonlama işlemleri sonucunda, bakırın %70 den fazlasının organik bağlı bakır olduğu ve bunların; polifenolik, polisakkarit ve protein kompleksleri olduğu saptanmıştır [45].

Esparza ve ark.,(2004)'nin yapmış olduğu çalışmada, üzüm örneklerinde özellikle Cu, Fe, Mn ve Zn elementleri için 1 yıllık bir periyotta izlenen polifenol içeriği ve Cu, Fe elementleri içerikleri arasında önemli bir korelasyon olduğu saptanmıştır. Yapılan fraksiyonlama işlemlerinden sonra, iyon değiştirme reçineler ve türlendirme işlemleri uygulanan işlerin sonunda özellikle doğal polifenollerin metal şelatlama zelliklerinin, Fe ve Cu elementlerinde daha da belirgin olduğu gözlenmiştir. Özellikle Cu için  $3.67 \pm 0.17$  mg/kg olan başlangıç değeri, örnekleme periyodu sonunda elde edilen değeri  $0.06 \pm 0.00$  ve Fe için ise  $13.21 \pm 0.19$  olan başlangıç değeri, örnekleme sonunda  $0.86 \pm 0.06$  olarak saptanmıştır. Ancak bu azalış tam lineer olarak gerçekleşmemiş, örnek analizlerinin ikinci ayında Fe için  $0.86 \pm 0.01$  mg/kg ve Cu için  $0.11 \pm 0.02$  mg/kg olan derişimler, Fe ve Cu değerlerinde beşinci aya kadar devam eden artışlar gözlenmiş ve Fe için  $1.79 \pm 0.04$  mg/kg ve Cu için  $0.36 \pm 0.02$  mg/kg olarak artan derişim değerlerine kadar ulaşmış ve altıncı aydan sonra başlangıçta olan azalma son altı ayda da devam etmiştir [136].

Wuilloud ve Kannamumarath (2004) alışmalarında, sert kabuklu yemişlerde (ceviz, fıstık, ayçekirdeği, fındık...) Cu, Mn, Zn ve Fe gibi elementlerin trlendirmesinde, özellikle bu metallerin, antioksidant enzim bileşenleri olmaları, birçok enzim için kofaktör olmaları, protein sentezinde rol almaları, lipit metabolizması ve birleştirici dokuların sentezinde rol almaları ve metal taşınımlarında görev almalarının Cu'ı önemli hale getirdiği ifade edilmiştir. Bu numunelerden asidik ve bazik ortamlar

sağlanarak oluşturulan farklı çözümlerle metallerin fraksiyonu sağlanmış ve bu ekstraktlardaki element içerikleri ve ekstraksiyon profilleri ICP-MS ve HPLC ile belirlenmiştir [137].

Mirdehghan ve ark. (2007)'nin yapmış olduğu çalışmada, nar meyvesinde meyvenin renklenmesinden sonra, 140 günlük bir periyotta ve 10'ar günlük aralıklarla alınarak analizlenen numunelerdeki makro elementlerden (K,Ca,P,N,Mg,Na)ve iz elementlerden (Cu, Zn, Mn, Fe,B) analizlenmiş, meyvede bu numune takibi yapılan süreçte polifenol içeriği değişimi izlenmiştir. Tüm analizler sonucunda meyve içeriğinin makro, mikro element içeriği miktarı numunelerin ilk alındığı günden, 140 sonraki değerler karşılaştırıldığında önemli ölçüde azaldığı saptanmıştır. Cu metal içeriği 13 mg/kg değerinden 2 mg /kg değerine, Zn içeriği 40 mg/kg'dan 8 mg/kg değerine, Mn içeriği 15 mg/kg'dan 4 mg/kg değerine, Fe içeriği ise 60 mg/kg'dan 10 mg/kg değerlerine kadar azalmıştır. Polifenol içeriği ise toplam fenolik madde olarak hesaplanmış ve 90 mg/g değerinden 20 mg/g değerlerine kadar azaldığı belirlenmiştir [138].

Speirs ve ark. (1991)'nin yapmış olduğu çalışmada, meyvelerin olgunlaşması esnasında birçok biyokimyasal reaksiyonlar gerçekleşmekte olduğu bildirilmiştir. Bu reaksiyonların; nişastanın hidrolizi, karotenoidlerin oluşması, polifenol ve antosiyaninlerdeki değişimler ve uçucu bileşenlerin oluşması gibi reaksiyonlar olduğu ifade edilmiştir [139].

Chapman ve ark. (1991), Fernandez ve ark. (1992), Bowen ve ark, (1997)'nin yapmış olduğu bütün çalışmalarda, bazı yeşil, yarı olgun ve tam olgun meyvelerde yapılan fenolik madde analizleri sonucunda yeşil meyvelerin fenolik madde içeriğinin olgunlaşmaya doğru gidildikçe azaldığı belirlenmiştir [140, 141, 142].

İmpembo ve ark(1995), Belloso ve ark.(2001), Hacıseferoğulları ve ark.(2007) Akın ve ark. (2008) 'nin yapmış oldukları çalışmalarda, kayısı meyvesinin farklı düzeylerde fitokimyasallar içerdiği bildirilmiştir. Bunlar meyveye renk, tat ve besleyici özellik kazandıran polifenoller, organik asit, mineraller, şekerler, vitaminler ve karotenoidlerdir. Bunlardan polifenoller ve karotenoidlerin, antioksidatif özelliği ve kronik bazı hastalıkların iyileştirilmelerinde etkili olmalarından dolayı dikkat edilmesi gereken bileşenler olduğu ifade edilmiştir. Kayısı meyvesinde ve çekirdeğinde yapılan analizlerde genellikle toplam element içeriği yapılmıştır. Özellikle major elementlerden Na, K, Ca, Mg and P; minor elementlerden toplam Fe, Zn, Ca, Na, Mg, K, Se analizleri

yapılmış; şekerler (glukoz, fruktoz, sukroz, sorbitol, rafinoz); aminoasitler; organik asitler (sitrik asit, malik asit, süksinik ve askorbik asit), toplam protein analizleri yapıldığı belirlenmiştir [4, 6, 143].

Hakerler ve ark.(1994)'nın yapmış olduğu çalışmada, şeftali ve kayısı çeşitlerinin meyve ve yapraklarının mineral madde içeriklerinin derişimlerinin çeşitlere bağılı olarak farklılık gösterdiği belirlenmiştir. Şeftali ve kayısı çeşitlerinde baskın şeker türü olan sakkaroz olduğu saptanmıştır. Şeftali ve kayısı çeşitlerinin meyvelerindeki şeker miktarı ile, meyve ve yapraklarındaki makro, mikro elementleri arasında yapılan ilişkilendirme çalışmasında, bazı elementler arasında pozitif bir ilişki bulunurken, bazı elementler arasında da negatif ilişkiler olduğu belirlenmiştir [144].

Demir ve ark.(1990)'nın yapmış olduğu çalışmada, toprak ve kayısı meyvesi için bazı mikro element (Cd, Cu, Pb, Fe, Mn, Zn) analizleri FAAS ile yapılmış ve bunlar arasındaki ilişkiler incelenmiştir. Yani topraktaki ekstrakte edilebilir metal derişiminin CaCO<sub>3</sub> miktarı arttıkça artmakta olduğu tespit edilmiştir. Bu elementler içerisinde Fe ve Cu'nun kayısı tarafından alımı ile topraktaki CaCO<sub>3</sub> miktarı arasında doğrudan bir ilişki olduğu, ancak bunun ters orantılı olduğu belirlenmiştir [145].

Basic ve ark. (1997)'nin yapmış olduğu çalışmada, kayısı ağacının meyveye durduğu dönemlerde, ağaç yapraklarının mikro element içeriğinin nasıl değiştiğini incelemek için, yaprak örneklerinin alındığı ilk ay ile son ay arasında önemli bir fark olduğu saptanmıştır. Özellikle bakır değerinin, 25 mg/kg değerinden 5 mg/kg değerine; çinko element içeriğinin ise 24 mg/kg değerinden 6 mg/kg değerine düştüğü belirlenmiştir [146].

Sharaf, (1989); Uzelag ve ark.(2005), (2007)'nin yapmış olduğu çalışmalarda, kayısı ve elma meyvelerindeki polifenol ve karotenlerin tayini ters fazlı HPLC ile yapılmıştır. Meyve ve çiçeklerde sarıdan kırmızıya doğru bir renk oluşturan karotenoid'lerin önemli bir pigment olduğu ve meyvelerin olgunlaşmaları esnasında polifenoller ve karotenoidlerin, kolayca buharlaşan türün oluşmasında öncülük eden çok sayıda kompleks biyokimyasal reaksiyonlar içerdiği ifade edilmiştir. Meyvedeki bu bileşenlerin tayin edilen miktarlarındaki farklılıklar, güneş ışığı, toprak, meyvenin toplanma sezonu, meyve türü ve olgunluk evreleri gibi farklı parametrelere bağılı olarak oldukça değişmektedir. Örneğin kayısı meyvesinin olgunlaşması evresinde çözünebilir ve çözünmeyen proteinlerin azaldığı kaydedilmiştir. Toplam ve çözünebilir

karbonhidratların miktarlarında artış gözlenirken, serbest aminoasitlerin ise olgunlaşma evrelerine göre farklılıklar gösterdiği belirlenmiştir [147, 148].

Arts (2000), Uzelag (2005), Sturn, (1999)'nın yapmış olduğu çalışmalarda, kayısı meyvesi çok farklı miktarda bulunan fenolik bileşiklerinin içeriği HPLC ile analizlenmiştir. Bunlardan en yoğunluklu olarak hidrosinamik asitler (kafeik asit, ferulik asit, p-coumarik asit ve diğer esterler) olduğu ifade edilmiştir. Klorogenik asit, neoklorogenik asit, kateşin ve epikateşinin de bulunduğu diğer fenolik bileşikler olduğu belirlenmiştir. Kayısı meyvesinde bulunan flavanollerin ise glikozitleri halinde bulunduğu ve bunlara örnek olarak kaempferol ve quercetin baskın olan türler olduğu ifade edilmiştir. Yapılan çalışmalarda meyvelerin olgunlaşma süreleri boyunca toplanan örneklerdeki polifenollerini analizlenmiş ve analizlerde olgunlaşma süresi boyunca fenolik madde miktarında düşüş olduğu gözlenmiştir [101, 149, 150].

Vera (2005) tarafından, bazı bitkisel gıdalardaki polifenollerin belirlenmesi ve kantitatif tayini için yapılan çalışmalarda, acelora meyvesindeki toplam fenolik madde ve karatenoidlerinin içeriği izlenmiştir. Bu örneklerin analize hazırlanması aşamasında ise üç farklı olgunlaşma evresi dikkate alınmıştır. Bu evreler yeşil meyve, yarı olgun ve tam olgun numune diye belirlenmiş ve bu numuneler de yağmurlu ve açık havalarda alınarak bütün bu parametreler dikkate alınarak polifenolik içerik ve karatenoid içeriği analizlenmiştir. Sonuç olarak polifenolik içerik yeşil meyveden olguna gidildikçe toplam polifenolik madde içeriğinin azaldığı, karatenoid madde içeriğinin de arttığı gözlenmiştir ve belirtilmiştir.

Daş'ın (1997) yapmış olduğu çalışmada, Malatya'da yetiştirilen kayısı çeşitlerinden Hacihaliloğlu kayısı çeşidinin yetiştirildiği farklı bahçelerden toprak, yaprak, meyve ve meyve çekirdeğinde bulunan makro ve mikro düzeydeki element içerikleri belirlenmiş ve bunlar arasındaki ilişkiler incelenmiştir. Meyvenin mikro ve makro element bileşimi, kayısı çeşidine, kayısı fidanına, bakım koşullarına göre değişiklik gösterdiği saptanmıştır. Bu çalışmanın sonucuna göre; kayısı meyvesinde bulunan mikro elementlerden, Cu 3-7, Zn 5-12, Mn 3-8, Fe 19-37 mg/1000g arasında, makro elementlerden; K % 1,3-2,2, Ca % 0,1-0,02, Mg % 0,11-0,05 şeklinde bir değişim gösterdiği belirtilmiştir. Kayısı meyvesinin çekirdeğinde bulunan mikro element içerikleri; Cu 6-14, Mn 5-10, Zn 12-20, Fe 46-109 mg/1000g arasında değiştiği, makro elementleri; K %0,22-0,31, Ca %0,03-0,05, Mg %0,06-0,09 arasında bir değişim gösterdiği belirtilmiştir. Bu çalışmada sonuç olarak toprak örneklerindeki makro ve mikro element içeriklerinin değerleri ile yaprak ve meyve örneklerindeki değerler

arasında pozitif bir ilişki olduğu belirtilmiştir. Toprakların üst ve alt katmanlarından alınan örneklerin organik madde ve bakır kapsamları arasında pozitif bir ilişkinin olduğu saptanmıştır. Bu ilişki topraktaki yüksek bakır düzeylerinin organik kökenli olduğunu ve tarımsal mücadelede kullanılan bakırlı ilaçların ağaç yaprakları ile toprağa geçerek bakır düzeylerini arttırdığı ifade edilmiştir [151].

Kayısının ilk çiçeklenme döneminde ve öncesinde kontrolsüz ve oldukça fazla miktarda göztaşı denilen ve  $CuSO_4$  içeren tarım ilacı kullanılmaktadır. Bu şekilde alınan bakırın; kayısının olgunlaşması sürecinde derişim değerinin izlenmesi bakır toksititesi açısından oldukça önemlidir. Ayrıca çeşitli şekillerde tüketilen kayısı ve kayısı ürünlerinde kükürte bağlı olarak toplam element derişiminin nasıl değiştiği ve koruma amaçlı pestisid kullanılmış kayısı örnekleri ile pestisit kullanılmadan yetiştirilmiş kayısı örneklerinde toplam bakır derişiminin ne düzeyde olduğu konusunda herhangi bir çalışmaya rastlanmamıştır. Bu amaçla dünyada kayısı ile ilgili olarak yapılan birçok çalışma yapılmıştır. Bu çalışmalar türlendirme amaçlı olmayıp kayısı meyvesinin kimyasal kompozisyonu çıkarılması için bu bileşenlerin ve minerallerin toplam içerikleri belirlenmiştir.

Bu çalışma temel olarak, kayısı örneklerinde bakırın toplam derişiminin tayini yanında, özellikle Cu elementinin türlendirmesi amaçlanmıştır. Bunun için uygun bir örnekleme yapılarak, farklı şekillerde işlenmiş kayısı örneklerinin metal içeriklerinin tayini amaçlanmıştır. Metaller ile kelat yapılar oluşturan polifenollerin uygun ekstraksiyon koşulları, ekstrakte edilen fenolik maddelerin analizi ve bu polifenollere bağlı bakırın düzeyi belirlenecektir. Ayrıca farklı ekstraksiyonlarla elde edilen fraksiyonlarda kararsız, katyonik ve organik bağlı bakır derişimlerinin belirlenmesi amaçlanmıştır.

### 3. MATERYAL VE METOT

#### 3. 1. Materyalin Hazırlanması

Bu çalışmada materyal olarak, Kabaası ve Paviot kayısı çeşitleri seçilmiştir. Kabaası çeşidi, yetiştirilen kayısı çeşitleri içinde yaklaşık % 30'luk bir payla önemli bir kısmı oluşturmaktadır. Çeşitlerin soğuğa dayanıklı olması, meyve kalitesi (tat, SÇKM, görüntü..) açısından yüksek olmasından bu çeşit seçilmiştir. Paviot çeşidi ise Fransız menşeli bir çeşit olup; yerli çeşitle karşılaştırmak amacıyla seçilmiştir. Kayısı örnekleri Çizelge 3.1'de belirtilen tarihlerde İnönü Üniversitesi Kayısı Araştırma ve Uygulama Merkezinin yetiştirmiş olduğu kayısı ve meyve türleri kolleksiyon bahçesinden toplanmıştır. Örneklemeler yapılırken; alınan numunelerin, analizi yapılacak olan çeşidin bütününe temsil edecek şekilde olmasına dikkat edilmiştir. Kolleksiyon bahçesinde 40 farklı kayısı çeşidi, her bir kayısı çeşidi için de 10 ağaç bulunmaktadır. Bu çalışmada Kabaası ve Paviot çeşitlerinin tarımsal ilaçlama yapılmış (pestisid uygulanmış) ve Kabaasının tarımsal ilaçlama yapılmamış (pestisid uygulanmamış) çeşitleri kendilerini temsil eden on ayrı ağaçtan uygun örnekleme yapılarak toplanmıştır. Örnekleme işlemi Nisan ve Temmuz ayları boyunca on beşer günlük aralarla yapılmıştır. Tamamen olgunlaşmış kayısıyı temsil eden beşinci hasat kayısı örnekleri; hiçbir işleme tabi tutulmadan doğrudan yaş tüketilen, güneşte kurutularak (gün kurusu) saklanan ve kükürtlenerek saklanan haliyle ayrıca hazırlanmıştır. Çalışmada kullanılan kayısı örneklerinin hasat tarihleri ve kayısı çeşitleri Çizelge 3.1'de belirtilmiştir.

Çizelge 3.1. Hasat yapılan kayısı çeşitleri ve hasat tarihleri

	I. Hasat	II. Hasat	III. Hasat	IV. Hasat	V.Hasat yaş meyvesi	V. Hasat'ın gün kurusu	V. Hasat'ın kükürtlüsü
İlaçlı Kayısı (Kabaası)	27.04.05	11.05.05	25.05.05	8.06.05	28.06.05	28.06.05	28.06.05
İlaçsız Kayısı (Kabaası)	27.04.05	11.05.05	25.05.05	8.06.05	28.06.05	28.06.05	28.06.05
İlaçlı Kayısı (Paviot)	27.04.05	11.05.05	25.05.05	8.06.05	29.06.05	29.06.05	29.06.05

Bütün çalışmalar süresince belirlenen örneklerin kullanılabilmesi için; örneklerin uygun şekilde saklanması gerekmektedir. Bu amaçla bütün örnekler liyofilize (dondurarak kurutma) edilmiş ve analiz için saklanmıştır.

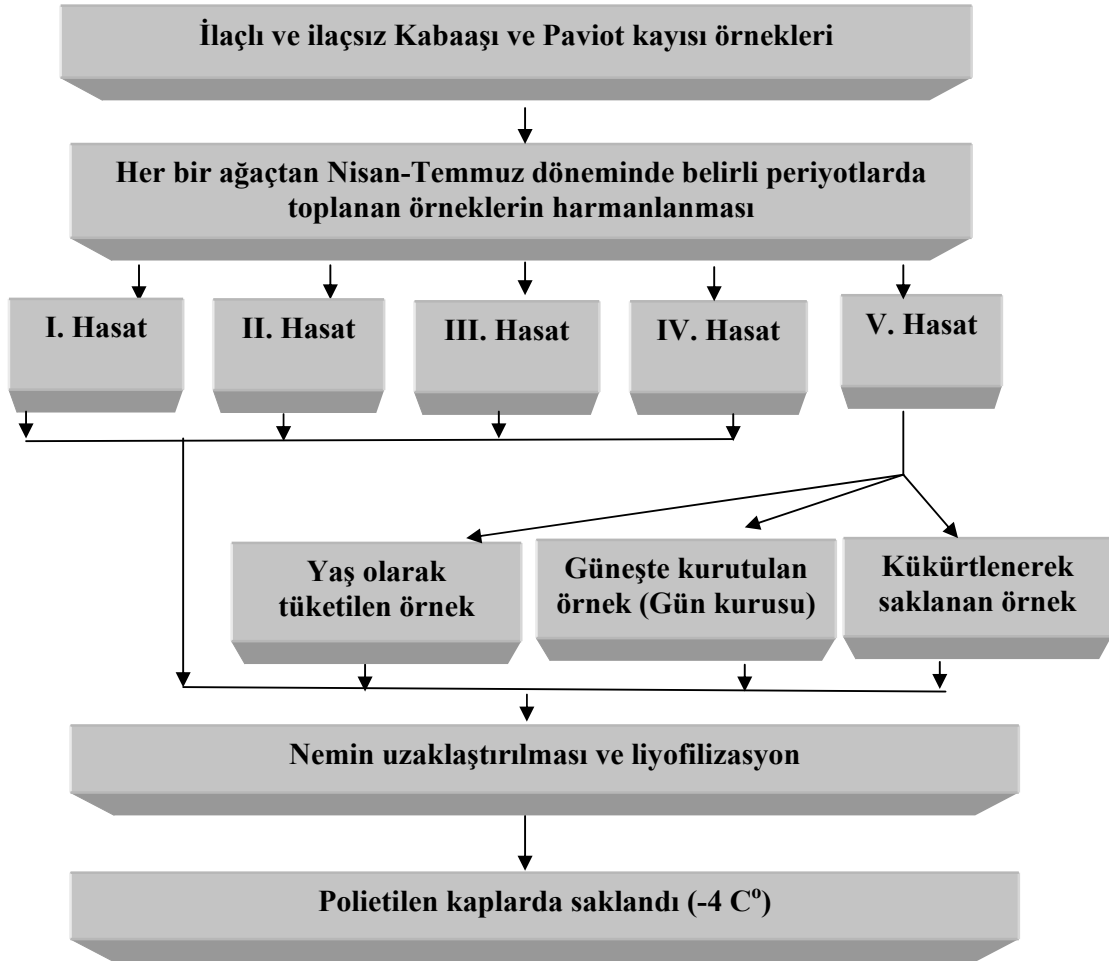
Çizelge 3.2. Belirlenen hasat dönemlerindeki kayısının özellikleri

<b>Hasat Dönemleri</b>	<b>Kayısı Örnekleri</b>
I. Hasat	Kayısı meyvesinin nohut büyüklüğündeki ilk meyvenin numunesi
II. Hasat	İlk hasattan 15 gün sonra alınan kayısı numunesi
III. Hasat	Kayısı meyvesinin birinci ayında alınan numune
IV. Hasat	Tatlanmış ve sararmış olan kayısı numunesi
V. Hasat'ın yaş tüketileni	Tamamen olgunlaşmış ve dalından tamamen hasat edilen
V. Hasat'ın gün kurusu	Tamamen olgunlaşmış olan aynı kayısı örneğin güneşte kurutulmuşu
V. Hasat'ın kükürtlüsü	Tamamen olgunlaşmış olan aynı kayısı örneğin kükürtlenmiş

Liyofilizasyon işlemi için toplanan kayısı örnekleri, laboratuvar ortamına getirilip, karıştırılarak homojen bir örnek karışımı sağlanmıştır. Bu kayısı örnekleri, soğuk saf su ile yıkanarak, üzerlerinde birikmiş olabilecek toprak, yaprak ve değişik kirliliklerden temizlenmiştir. Daha sonra içinden çekirdekleri çıkartılarak daha küçük parçacıklar halinde doğranmıştır. Örneklerde bulunan nemin; örneklerin saklanması ve analizlenmesi aşamasında sürekli sorun oluşturmaması için; örneklerin nemi uçurulmuştur. Analiz için kullanılacak tüm örnekler, liyofilize edildikten sonra paslanmaz çelikten imal edilmiş olan değirmende toz haline gelene kadar öğütülmüştür. Kurutulduktan sonra öğütülen tüm toz örnekler, polietilen kaplara alınarak



numaralandırılmış ve sonra,  $-4\text{ C}^{\circ}$ 'de muhafaza edilmiştir. Çözünürleştirme ve ekstraksiyon işlemlerinden önce, bu örnekler için nem tayini  $103\text{C}^{\circ}$ 'de 24 saat bekletilerek yapılmıştır. Analiz sonuçları, elde edilen bu nem miktarları dikkate alınarak hesaplanmıştır. Kayısı örnekleri farklı zaman periyotlarında toplanırken; ayrıca aynı örneklerin tarımsal ilaçlama yapılmış ve kükürtlenmiş örnekleri için yapılan örnekleme ve bu örneklerin saklanmasına kadar uygulanan işlemler Şekil 3.1'de verilmiştir.



Şekil 3.1. Kayısı örneklerinin analize hazırlanmasında kullanılan örnek hazırlama şeması

### 3.1.1. Kayısı Örneklerinin Kükürtlenmesi

Kükürtleme işlemi, V. Hasatta toplanan kayısı örneklerinin bir kısmının kükürtleme odasında 1 gece 50 gr kükürt buharına maruz bırakılmasıyla yapılmıştır. Kayısı kükürtleme işlemi için; boyut ölçüleri 20 x 20 x 10 cm olan üç raflı kükürtleme kabini kullanılmıştır. Kullanılan kükürtleme kabini Şekil 3.2’de gösterilmiştir. Kükürtün homojen yanması için bek alevi kullanılmıştır.

Çizelge 3.3. Kayısı çeşitleri ve uygulanan miktarlar

Kayısı Çeşiti	Uygulanan kükürt miktarı (gr)
İlaçlı Kayısı(Kabaaşı)	50
İlaçsız Kayısı (Kabaaşı)	50
İlaçlı Kayısı (Paviot)	50



Şekil 3.2. Kayısı örnekleri için kükürtleme kabini

### 3.1.2. Kayısı Örneklerinin Liyofilizasyonu (Dondurarak Kurutma)

Liyofilizasyon için; parçalanmış kayısı örnekleri sıvı azot içine daldırılarak, hızlı bir şekilde dondurulmuştur. Dondurulan örnekler alüminyum folyo üzerine ince bir tabaka halinde hızlıca yayılmış ve kurutucunun tepsilerine yerleştirilmiştir. Tepsilerdeki

örnek kalınlığının da en fazla 1 cm olmasına, örneklerin tepsilere düzgün yayılmasına dikkat edilmiştir. Freze-drier cihazına (Armfield, England) konulmuş ve 5 mmHg basınç ve -50 °C şartlarında kurutulmuştur. Kurutma işlemi için örnekler kurutucuda en az 21 saat tutulmuştur. Tamamen dondurarak kurutulmuş örnek, Waring-blender'da parçalanarak un kıvamında ve büyüklüğünde kayısı örnekleri elde edilmiştir. Bu toz örnekler kapaklı plastik kaplarda  $\leq -10$  °C'de saklanmıştır.

### 3.1.3. Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Kimyasallar ve Çözeltiler

#### 3.1.3.1. Çalışmalarda kullanılan standartlar ve kimyasallar

Alevli AAS ölçümlerinde Cu, Zn, Fe, Mn içeren (Merck 11575149 ICP çoklu element standart çözeltisi) stok çözeltilerden uygun seyreltirmeler yapılarak kullanılmıştır. Aynı şekilde Mg, Ca içeren (Merck 22114172 ICP çoklu element standart çözeltisi) stok çözeltilerden gerekli seyreltirmeler yapılarak çalışılmıştır.

Çizelge 3.4. Kullanılan kimyasal reaktifler ve özellikleri

Pepsin	Merck	1.07185
TBHQ	Fluka	19986
Folin & Ciocaltue reaktifi	Sigma	F9252
NaCl	Merck	1.06404
InCl <sub>3</sub>	Merck	13465
NaNO <sub>3</sub>	Merck	1.06535

#### 3.1.3.2. Deneysel çalışmalarda kullanılan asit ve organik çözümler

Fraksiyonlama ve çözünürleştirme işlemleri için kullanılan asitler ve organik çözümlerin özellikleri Çizelge 3.5'te verilmiştir.

Çizelge 3.5. Çözünürleştirme ve fraksiyonlama amaçlı kullanılan asitler ve organik çözenler

Asit ve organik çözenler	Kimyasal özelliği	Yoğunluk (g/mL)	Molekül ağırlığı (g/mol)
HCl (ekstra saf)	Merck	1.19	36.5
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (ekstra saf)	Merck	1.84	98.08
HNO <sub>3</sub> (ekstra saf)	Merck	1.41	63.01
HAc (ekstra saf)	Merck	1,05	60.05
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (ekstra saf)	Merck	1,33	34.01
Metanol (HPLC için)	Merck	0,79	32,04
Etil asetat (HPLC için)	Merck	0,90	88,11
Asetonitril (HPLC için)	Merck	0,78	41,05

### 3.1.3.3. Stok In<sup>3+</sup> çözeltisinin hazırlanması

1000 mg/L In<sup>3+</sup> hazırlamak için, 1,9264 g InCl<sub>3</sub> tuzu 100 ml saf su ile çözüldükten sonra toplam hacim balonjojede 1000 mL'ye tamamlanmıştır.

### 3.1.3.4. TISA tamponunun hazırlanması

TISA(Toplam iyon şiddeti ayarlayıcı) serbest bakır ölçümlerinde, ölçümü yapılan çözeltilerin iyon şiddetlerini sabit tutmak için 5,0 M NaNO<sub>3</sub> çözeltisi hazırlanmıştır. Sodyum nitrat tuzundan (%99,0 saflıkta ve merck) 106,25g tartıldıktan sonra, 100 mL saf suda çözülmüş ve çözüldükten sonra toplam hacim balonjojede 250 mL'ye tamamlanmıştır.

### 3.1.3.5. Folin-Chicaltue çözeltisi

10 g sodyum tungustat ve 2,5 g sodyum molibdat içeren karışım 70 mL saf su içerisinde çözüldükten sonra, 5 mL % 85'lik fosforik asit ve 10 mL hidroklorik asit eklenmiş olan çözelti 10 saat karıştırılmış çözelti üzerine, 15 g lityum sülfat ve 1 damla

brom çözeltisi eklenerek 15 dk karıştırılıp 100 mL'ye tamamlanarak hazırlanmış olan çözeltiden gerekli hacimlerden alınarak kullanılmıştır.

### 3.1.3.6. Asetat tampon çözeltisinin hazırlanması

Kullanılan reçinelerin şartlandırılmasında pH=5,5 asetate tamponu kullanılmıştır. Tampon, 38,73 g sodyumasetat tartılarak bir miktar suda çözüldükten sonra 2,86 mL derişik asetik asitin eklenip 1 L'ye tamamlanmasıyla hazırlanmıştır.

### 3.1.3.7. Standart Referans Materyaller

Toplam element analizi için; çözünürleştirme işlemlerinin kontrolünü sağlamak amacıyla sertifikalı referans materyal kullanılmıştır. Bunlar NIST 1547 Standart Şeftali Yaprağı ve IAEA 359 Standart Kabak materyalleridir. Bu referans materyallerin element içerikleri çizelge 3.6'da verilmiştir.

Çizelge 3.6. Referans materyallerin element içerikleri

NIST 1547 peach leaves		IAEA 359 cabbage	
Element	Derişim (mg/1000g)	Element	Derişim (mg/1000g)
Al	249±80	Ba	11,0±0,50
As	0,060±0,018	Cu	5,67±0,18
Ba	124±40	Fe	148±3,90
Zn	17,9±0,40	K	32500±690
Cd	0,026±0,003	Mg	2160±50
Cu	3,7±0,40	Mn	31,9±0,60
Fe	218±14	Sr	49,2±1,40
Mn	98±30	Zn	38,6±0,70
Ni	0,69±0,09		
Na	24±20		

### 3.1.3.8. Sentetik Mide Çözeltisinin Hazırlanması

30 g pepsin katısı, 500 mL'lik bir beher içine alınarak ultrasonik banyoda saf su eklenerek çözülmüştür. Dengeye gelmesi beklendikten sonra, bu çözelti üzerine 8.76 g NaCl ve 1.64 mL HCl eklenmiş ve çözeltinin pH'ı 1-2 aralığında olacak şekilde saf su ile 1000 mL'ye tamamlanmıştır.

### 3.1.3.9. Türleendirme için Kullanılan Reçineler ve Hazırlanışları

**Amberlite XAD-7 reçinesi** ( Fluka-1208721 ) non-iyonik, hidrofobik veya hidrofilik ara reaksiyonlarla ilgili iyonik türlerin adsorpsiyonunu sağlar. Amberlite XAD-7, 20-50 mesh'lik, orta polarlıkta, akrilik esterdir. Ortalama yüzey alanı 450 m<sup>2</sup>/g dir. Ortalama gözenek çapı ise 90 Å dur. Endüstride organik, fenolik ve antibiyotiklerin ayrılmasında yaygın olarak kullanılmaktadır. Çalışmalarda organik bağlı Cu'ın ayrılması için, amberlite XAD-7 reçinesi sırasıyla, metanolle, 2 M HNO<sub>3</sub> ve saf su ile ultrasonik banyoda birer saatlik uygulamalarla 2'şer kez yıkanmıştır. Bu reçineler In<sup>3+</sup> çözeltisinde pH=5,5'ta 1 gece bekletilerek, kation bağlama yerleri In<sup>3+</sup> ile doymun hale getirilmiştir. Bu şekilde hazırlanan reçinelerden 3,00 g alınarak, çapları 1 cm, boyu 10 cm olan polietilen kolonlara doldurulmuştur [19].

**Dowex-50X8 reçinesi** ( Fluka 1320785), kuvvetli asidik bir kation değiştirici reçine olup, 20-50 mesh'lik bir partikül büyüklüğüne sahiptir. Kationik Cu'ın ayrılması için kullanılan reçine, kullanılmadan önce bir takım işlemlere tabi tutularak şartlandırılmıştır. H<sup>+</sup> formulu Dowex-50X8 reçinesi önce 0,2 M HNO<sub>3</sub> ve ardından saf su ile muamele edildikten sonra 2,00 g reçine, iç çapı 1 cm olan polietilen kolonlara doldurulmuştur. Kolon doldurulduktan sonra saf suyla yıkanmış ve gerçek örneklerdeki kationik bakırın ayrılması için hazır hale getirilmiştir.

**Amberlite IRA 458 reçinesi** ( Supelco 10330 ), 50 mesh'lik partikül büyüklüğüne sahip olan reçine ortamdaki anyonik bakır formlarının ayrılmasında kullanılmıştır. Cl<sup>-</sup> formunda bulunan reçine, kullanılmadan önce; 0,5 M tartarik asit ile muamele edildikten sonra 2,00 g reçine, iç çapı 1 cm olan polietilen kolonlara doldurularak hazırlanmıştır [19].

### 3.1.3.10. Standart Polifenol Çözeltilerinin Hazırlanması

Çizelge 3.7’de verilen analitik saflıktaki polifenol standartlarının hazırlanması için, 0,0010 g polifenol deiyonize saf suda çözülmüş ve hacim metanol:saf su(1:1) ile 1 ml’ye tamamlanarak 1000 mg/L derişimdeki polifenol stok çözeltileri hazırlanmıştır. Hazırlanan bu stok çözeltiler kullanılarak her bir polifenolden 1, 5, 10, 20, 30, 40, 50, 100 mg/L içerecek şekilde standart çözelti karışımı günlük olarak hazırlanmıştır. Polifenoller ve kimyasal özellikleri çizelge 3.7’de verilmiştir.

Çizelge 3.7. Kullanılan polifenol standartları ve kimyasal özellikleri

Fenolik Maddeler	Kimyasal özelliği	Katalog No	Fenolik maddeler	Kimyasal özelliği	Katalog No
Kafeik asit	SIGMA,	086K1885	-(-) EGKG	MPBio	6025H
p-Kumarik asit	SIGMA,	095K1340	-(-) EKG	MPBio	1252H
klorogenik asit	FLUKA,	1272523)	-(-) Epikateşin	SİGMA	61K2521
Phloridzin	FLUKA	452806	-(-) Gallokateşin	SİGMA	096K1433
(-)-Kateşin	SIGMA,	056K1781	Prosyandin B2	FLUKA	1313597
Quercetin	SIGMA,	085K0720	-(-) EGK	FLUKA	1300456
Myreçetin	SIGMA,	1309356	Gallik asit	Dr.Ehr.G	1237G
Rutin	SİGMA	086K12K5	Kampferol	SIGMA	096K1781
Resveretrol	MPBio,	8153H	Luteolin	SIGMA	116K4078

### 3.1.4. Deneysel Çalışmada Kullanılan Aletler

- Element analizleri için döteryum düzeltmeli PHILIPS PU 9100 X Software (Part No: 942391/79416) alevli atomik absorpsiyon spektrometresi kullanılmıştır. Ölçümlerde Fe, Cu, Zn kombine oyuk katot lambası (S&J Junier, part no:

893009) ve Mn (Photron; part no: P832); Ca, Mg (Photron; part no: P506) oyuk katot lambaları kullanılmıştır. Diğer optimizasyon koşulları çizelge 3.8’de verilmiştir.

Çizelge 3.8. Alevli AAS ile yapılan element tayinindeki analiz parametreleri

Parametreler	Cu	Fe	Zn	Mn	Mg	Ca
Örnek verme hızı (L/dk)	5	5	5	5	5	5
Hava akış hızı (L/dk)	30	30	30	30	30	30
Asetilen akış hızı (L/dk)	15	15	15	15	15	15
Lamba akımı (mA)	10	10	10	10	10	10
Dalga boyu (nm)	324,8	248,3	213,9	279,5	285,2	422,7
Bant genişliği (nm)	0.5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5

- Polifenollerin analizi için; Agilent 1100 Serisi yüksek performanslı sıvı kromatografi (HPLC) cihazı kullanılmıştır. Dedektör olarak DAD, UV detektör kullanılarak analizler yapılmıştır. Ters fazlı ACE 5 C-18 - A11608 (250x4.6mm, ID) ayırma kolonu kullanılmıştır. Çalışmada kullanılan HPLC cihazının teknik özellikleri ve çalışma koşulları çizelge 3.9’da verilmiştir.

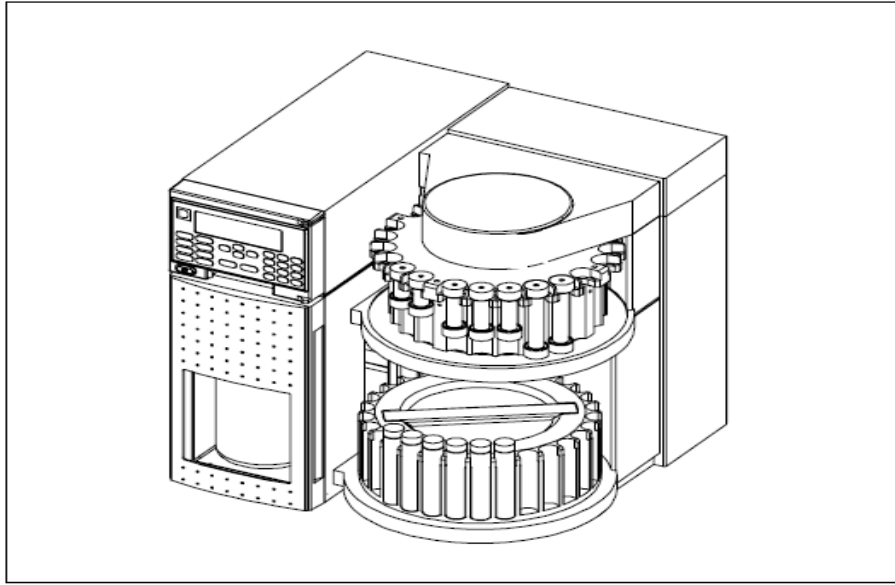
Çizelge 3.9. HPLC cihazının teknik özellikleri

Kontrol sistemi	Agilent
Pompa sistemi	Agilent 1100 G 1311A
Dedektör Sistemi	Agilent 1100 DAD G 1315B, UV
Degazör sistemi	Agilent 1100 G 1322A
Kolon	ACE 5C18-A11608 (250x4.6mm, ID)
Sıcaklık	30 °C
Enjeksiyon Hacmi	20µL Rheodyne 7725i
Mobil Faz	A = su : asetik asit (97:3 v/v) B = su : asetonitril: asetik asit (72:25:3 v/v)
Dalga boyu	280, 290, 355, 310, 329 nm
Akış hızı	1-1,2 mL/dk

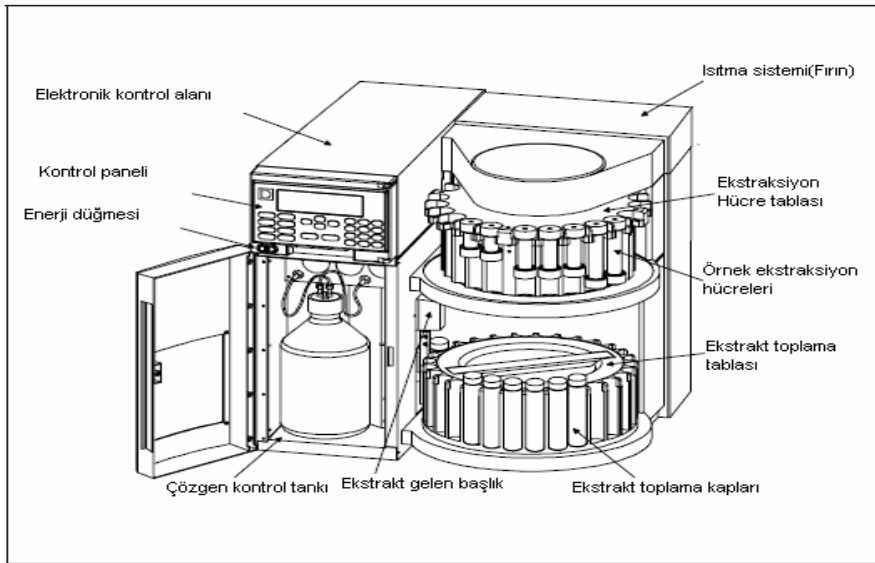


- Spektrofotometrik ölçümler için Shimadzu 2000S UV/VIS model spektrofotometre kullanılmıştır.

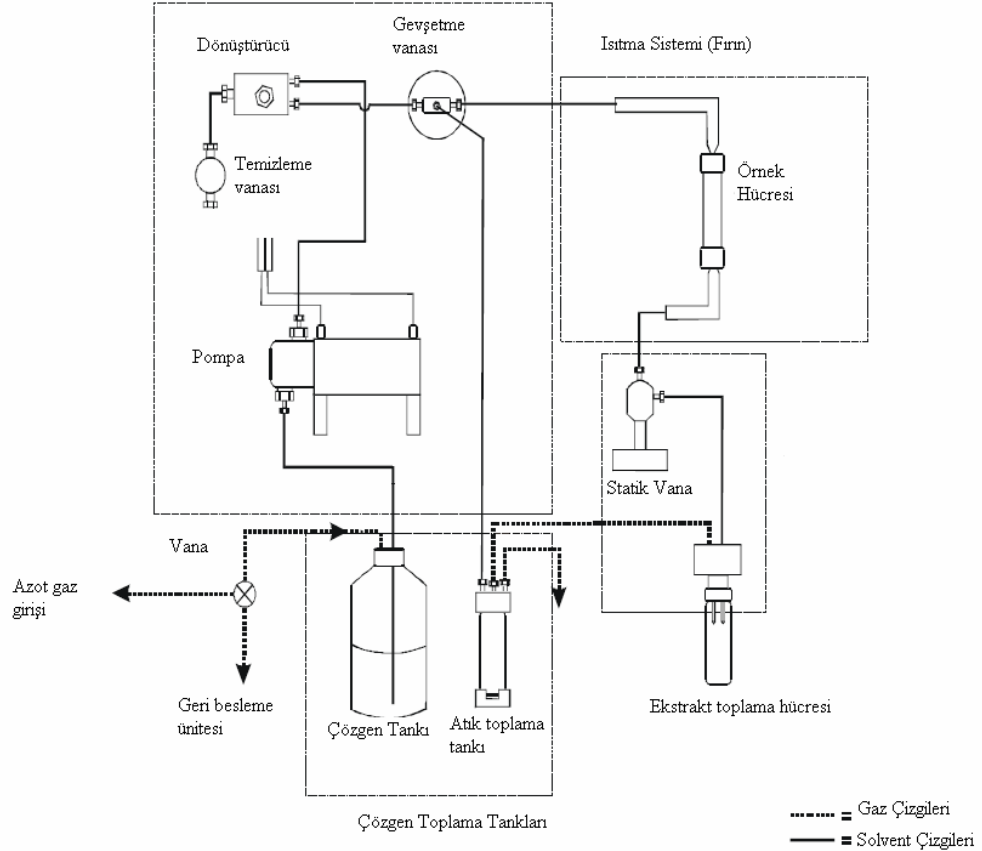
- Kayısı örneklerinden polifenollerin ekstraksiyonu için Dionex ASE-200 Model hızlandırılmış ekstraksiyon cihazı kullanılmıştır. Cihazın genel gösterimi ve çalışma düzeni şekil 3.3; 3.4; 3.5’de verilmiştir.



Şekil 3.3. ASE –200 Hızlandırılmış solvent ekstraktörü

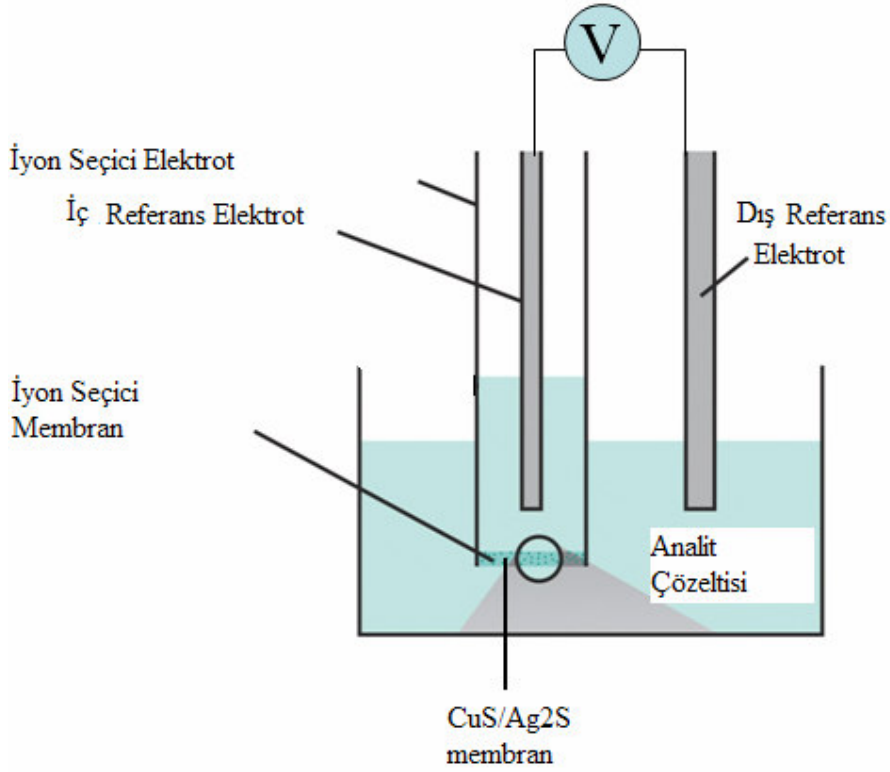


Şekil 3.4. ASE 200 Hızlandırılmış solvent ekstraktörü ve ekstraksiyon aparatları



Şekil 3.5. ASE 200 Solvent ekstraktöründe ekstraksiyon işlemi için çözgen ve gaz akış şeması

- Kayısı numunelerinde serbest  $\text{Cu}^{2+}$ 'nin analizi için ORION Model 94-29 Cu-iyon seçici elektrot kullanılmıştır. Ölçümlerde ayrıca referans elektrot olarak, ORION 90-02 çift temaslı Ag/AgCl referans elektrot ve ORION Model iyonmetre kullanılmıştır. Ölçümler oda sıcaklığında yapılmış olup; ölçüm ortamının iyon şiddetini ayarlamak için TISA(Toplam iyon şiddeti ayarlayıcı) tamponu kullanılmıştır.



Şekil 3.6. Kullanılan elektrot sisteminin şematik gösterimi

#### 3.1.4.1. Deneysel Çalışmada Kullanılan Diğer Yardımcı Aletler

- Mikrodalga çözünürleştirme sistemi (CEM Mars HP – 500, patent no: 5, 427)
- Elementel analiz cihazı; Termal iletkenlik ve IR dedektörlü; kuru hava, oksijen, helyum ortamında. (LECO corporation ST. Joseph MI USA SCHN-932)
- Deiyonize su sistemi (Millipore Milli-Q Water Purification System)
- Etüv (Nüve EN-500)
- Liyofilizasyon cihazı (Armfield, England)
- Değirmen (Waring-blender)
- Terazî (Gec-Avery VA-304)
- Mikropipet (Brand)(Volac)
- Azot çözgen tuzaklı, vakumlu evaporatör

### 3.2. METOTLARIN UYGULANMASI

Belirlenen kayısı örneklerinde toplam bakır; kayısı-su ve kayısı-su-metanol ekstraktlarına geçen bakırın, farklı kimyasal formlarının fraksiyonlanması ve bunların tayini için uygulanan yöntemler aşağıda kısaca belirtilmiştir.

- Farklı hasat dönemlerine göre toplanmış tüm örneklerin nem tayinleri analize başlanmadan önce yapılmıştır.

- Toplam element analizi için; mikrodalga ile çözünürleştirme koşulları sertifikalı referans materyal ile belirlenmiştir. Belirlenen koşullarda kayısı örnekleri çözünürleştirilerek, toplam Cu içerikleri alevli AAS ile tayin edilmiştir.

- Toplam fenolik bileşenlerin ve polifenollerin analizi için hızlandırılmış ekstraksiyon cihazı ile farklı çözgen ekstraksiyonları yapılmıştır. En uygun ekstraksiyon koşulları; farklı çözgen karışımları, sıcaklık, süre ve basınç gibi koşullar değiştirilerek ve spektrofotometrik Folin- Ciocalteu yöntemi kullanılarak toplam fenolik madde tayini üzerinden belirlenmiştir.

- Örneklerden sadece suya geçen element ve fenolik bileşiklerin analizi için; sadece su kullanılarak ekstraksiyonlar yapılmıştır. Bu ekstraksiyonlardaki toplam bakır derişimi alevli AAS ile, serbest bakır ISE ile ve polifenol içerikleri ise HPLC ile analizlenmiştir.

- Su ve organik çözgen karışımına geçen toplam bakırın analizi alevli AAS ile serbest bakır ISE ile ve polifenol içerikleri HPLC ile analizlenmiştir.

- Sentetik mide çözeltisi (pepsin) kullanılarak, kayısı örneklerinden özütlenen toplam bakır içerikleri alevli AAS ile polifenol içerikleri de HPLC ile analizlenmiştir. Ayrıca bu özütlerdeki serbest veya labile bakır içeriği, bakır iyon seçici elektrotu ile analizlenmiştir.

- Sentetik bağırsak çözeltisi (n-oktanol) kullanılarak ekstraktlara geçen bakırın analizi alevli AAS ile yapılmıştır. Böylece kayısıda bulunan bakırın ne kadarının bağırsak tarafından emilebildiği alevli AAS ile tespit edilmeye çalışılmıştır.

- Farklı hasat dönemlerinde toplanmış ve farklı şekillerde işlenmiş kayısı örneklerinde elementel S, C, N, H analizleri yapılmıştır.

- Kayısı örneklerinin ekstraksiyonundan sonra elde edilen her bir ekstraktta bulunabilecek organik, katyonik ve anyonik türlerin fraksiyonlamak için farklı reçineler kullanılmıştır. Organik türlerin ayrılması için Amberlite XAD-7,

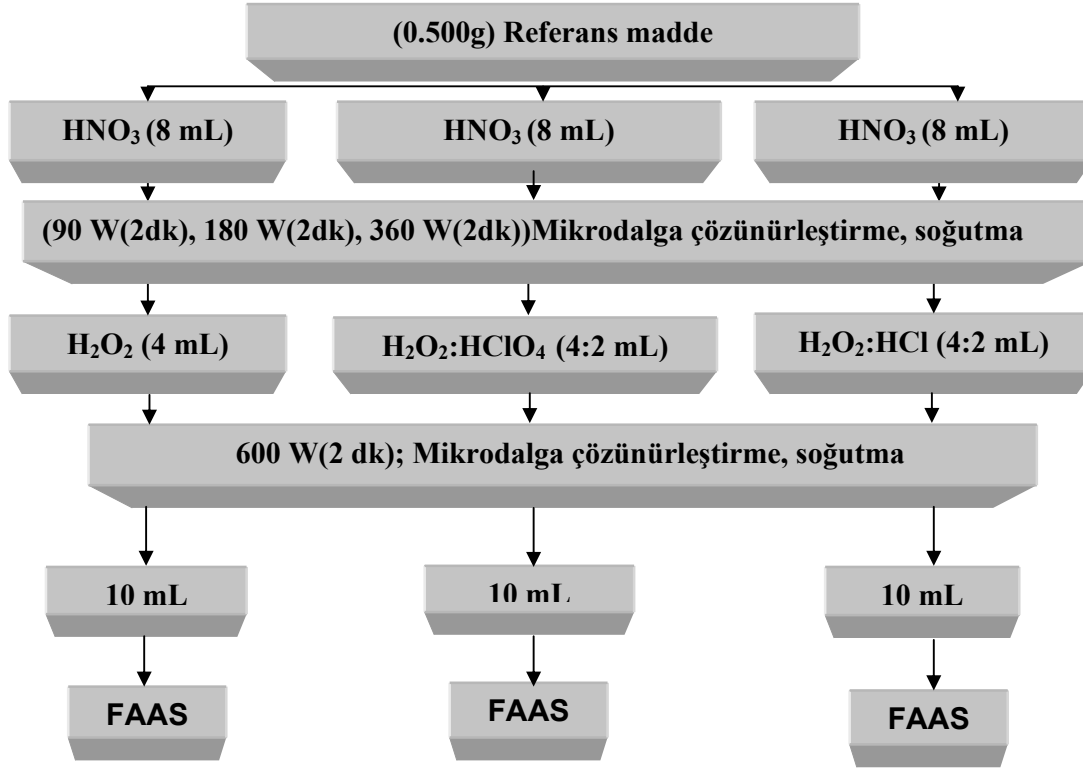
katyonik türler için Dowex-50X8 ve anyonik türlerin ayrılması için Amberlite IRA-458 reçineleri kullanılmıştır.

### **3.2.1. Örneklerde Nem Tayini**

Gıdalarda nem tayini oldukça önemli bir parametredir. Kayısı örnekleri liyofilize edilerek kurutulsa da, örnekler içindeki nem tamamen uzaklaştırılmamaktadır. Nem tayini için, petri kaplarının içerisine 4-5 g homojen hale getirilmiş örnekten tartılarak alınmış ve etüve yerleştirilmiştir. Etüvün sıcaklığı yavaş yavaş  $103\pm 2^{\circ}\text{C}$ 'a getirilerek 3-4 saat sonunda, kurutma kapları desikatöre alınmış ve soğuması beklenmiştir. Daha sonra tartılan örneklerde % nem miktarları hesaplanmıştır. Sonuçlar Çizelge 4.1'de verilmiştir.

### **3.2.2. Toplam Element Analizi için Örneklerin Mikrodalga ile Çözünürleştirilmesi**

Kolay uygulanır olması, kısa sürede çözünürleştirme sağlanması ve element kayıplarını en aza indirmesinden dolayı, örnekler mikrodalga ile çözünürleştirme yöntemi uygulanmıştır.  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{HClO}_4$ ,  $\text{HCl}$  asitleri ve bunların farklı karışımları çözünürleştirme için kullanılmıştır. En uygun çözünürleştirme koşullarının belirlenmesi ve kayıpların kontrolü için, NIST 1547 Şeftali Yaprağı ve IAEA 359 Kabak Referans materyalleri kullanılmıştır. Bu amaçla kurutulmuş referans madde örneklerinden 0,500 g alınarak mikrodalga çözünürleştirme kapları içerisine konulmuştur. Örnekler üzerine 8 ml  $\text{HNO}_3$  eklendikten sonra, tabloda belirtilen basınç ve süre programları uygulanmıştır. Ön çözünürleştirilmesi sağlanan örnekler 4 ml  $\text{H}_2\text{O}_2$  eklenerek ikinci bir çözünürleştirme işlemi yapılmıştır. Elde edilen çözeltilerin son hacimleri saf su ile 10 ml'ye seyreltilmiş ve alevli AAS ile Cu tayini yapılmıştır. Çözünürleştirme için 3 farklı yöntem kullanılmış ve tayin edilen elementlerin değerleri mg/kg olarak çizelge 4.2'de verilmiştir. Yapılan çözünürleştirme için uygulanan işlem basamakları ve parametreler Şekil 3.7.'de verilmiştir.

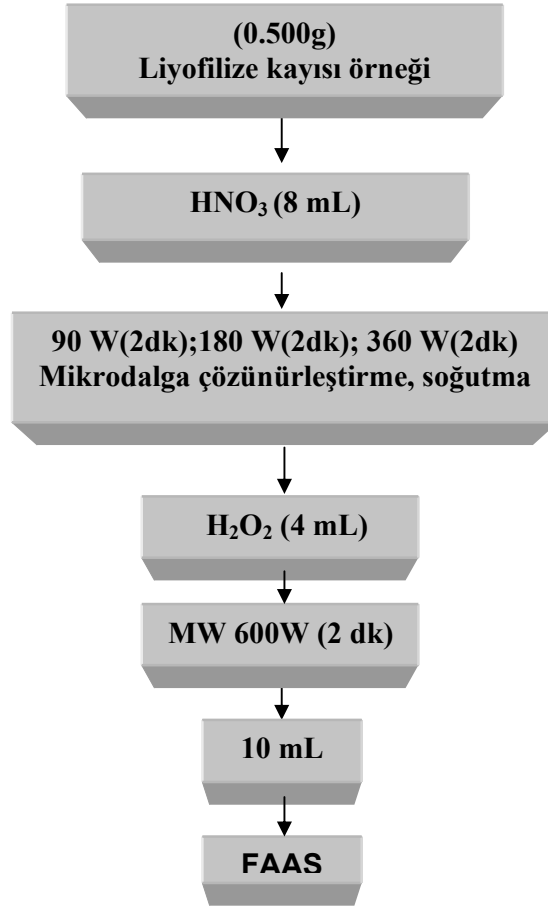


Şekil 3.7. Sertifikalı referans maddelerin mikrodalga ile çözünürleştirme işlem basamakları

Referans materyallerle belirlenen optimum çözünürleştirme koşulları kayısı örneklerine uygulanmış ve örneklerdeki toplam element içerikleri alevli AAS ile belirlenmiştir.

### 3.2.2.1. Uygun çözünürleştirme koşullarının kayısı örneklerine uygulanması

En uygun çözünürleştirme koşulu  $\text{HNO}_3$ :  $\text{H}_2\text{O}_2$  karışımı ile sağlanmış ve kayısı numunelerinde toplam element analizi için, ilaçlı ve ilaçsız olmak üzere on beş günlük periyotlarla toplanmış tüm hasat dönemlerindeki kayısılar için uygulanmıştır. Kayısı örneklerinin çözünürleştirilmesi için uygulanan işlemler Şekil 3.8.'de verilmiştir.



Şekil 3.8. Kayısı numuneleri için mikrodalga çözünürleştirme işlem basamakları

Çözünürleştirilen tüm kayısı örneklerinden elde edilen çözeltilerde bulunan bakır derişimleri FAAS’de okunmuştur. Sonuçlar Çizelge 4.3’te verilmiştir.

### 3.2.3. Hızlandırılmış Ekstraksiyon Cihazıyla Fenolik Bileşiklerin Ekstraksiyonu

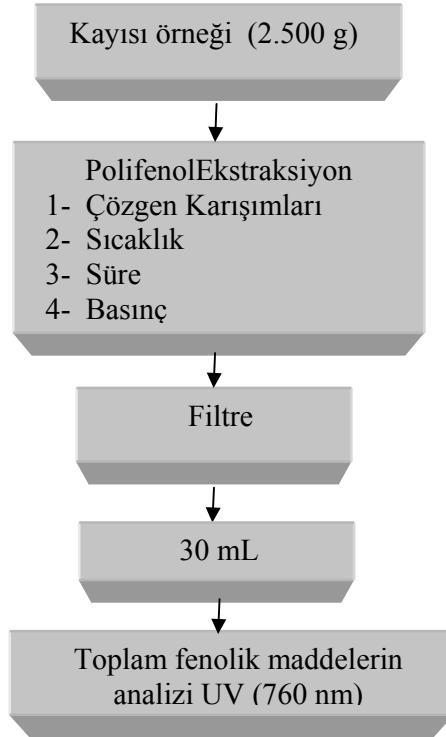
Fenolik bileşiklerin kayısı örneklerinden ekstraksiyonunda, tüm ekstraksiyon denemeleri ilaçlı kabaası kayısının IV. Hasat dönemi için optimize edilmiştir. Ekstraksiyonda, materyalin türü, yapıda çözünen maddenin derişimi, örnek miktarı, süre, sıcaklık ve basınç gibi parametreler etkilidir. Bu çalışmada ekstraksiyon için; çözen karışımı, sıcaklık, süre ve basınç gibi parametreler optimize edilmiştir. Herbir parametrenin optimum değerinin belirlenmesi için Çizelge 3.10.’da belirlenen değişkenlerle çalışılmıştır. Değişen her bir koşulda optimum değeri belirlemek için, toplam fenolik madde analizi spektrofotometrik olarak Folin-Ciocaltue yöntemi ile 760

nm’de yapılmıştır. Ekstraksiyon işleminde ortama stabilizatör olarak ve antioksidant madde olarak TBHQ katılmıştır.

Çizelge 3.10. Optimum ekstraksiyon koşulları için uygulanan parametreler

Çözgen Karışımları	Süre (dk)	Sıcaklık C°	Basınç (psi)
(A)Metanol(70):Etilasetat(20):Su(10): TBHQ	10	20	500
(B) Metanol (100) : TBHQ (0,1)	20	40	1000
(C) Metanol (70): su (30): TBHQ (0,1)	40	60	1500
(D) Metanol(70):Aseton(20):Su(10): TBHQ	60	80	2000
(E) Su (100): TBHQ (0,1)	90		
	120		

Ekstraksiyon koşullarının optimizasyonu için hızlandırılmış ekstraksiyon cihazı ile yapılan işlem basamakları Şekil 3.9.’de verilmiştir.

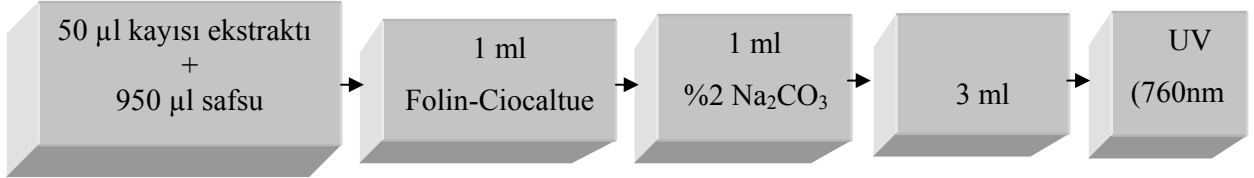


Şekil 3.9. Polifenollerin ekstraksiyonda optimum parametreler için işlem basamakları



### 3.2.3.1 Toplam fenolik maddelerin analizi

Toplam fenolik madde miktarının tayini için “Folin & Ciocaltue” metodu kullanılmış ve toplam fenolik madde değerleri gallik asit cinsinden ölçülmüştür. Ekstraktlardan 50 µl alınmış ve üzerine 950 µl su eklendikten sonra, 1 ml Folin-Ciocaltue çözeltisi eklenmiş ve 3 dk beklenilmiştir. Bu süre sonunda 1 mL %2’lik Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> çözeltisi ile 3 mL’ye tamamlanarak 10 dk daha beklenerek reaksiyonun dengeye ulaşması sağlanmıştır. Renklenen çözeltilerin absorbanslar 760 nm dalga boyunda ölçülmüştür. Toplam fenolik madde tayini için; standartlara ve örneklere uygulanan işlem basamakları Şekil 3.10.’de verilmiştir.



Şekil 3.10. Toplam polifenol analizi için yapılan işlem basamakları aşağıda verilmiştir.

### 3.2.3.2. Ekstraksiyon için optimum çözen karışımının belirlenmesi

Ekstraksiyonun optimum olarak yapılabilmesi için, öncelikle en uygun çözücü karışımının belirlenmesi gerekmektedir. Bu çözücü karışımının belirlenmesi amacıyla; çizelge 3.10’da belirtilen A, B, C, D, E ile gösterilen 5 farklı çözücü ve bunların farklı oranlardaki karışımları kullanılmıştır. Kayısı numunesinden 2,500 g alınarak bu çözücüler kullanılırken diğer parametreler sabit tutulmuştur. Sabit tutulan bu parametreler; basınç:1500 psi, sıcaklık: 50 C° ve süre: 60 dk’dır. Farklı çözen karışımları kullanılarak ekstrakte edilen her bir örnekteki toplam fenolik madde içeriği 760 nm dalga boyunda spektrofotometrik olarak Folin & Ciocaltue yöntemi ile analizlenmiş ve en uygun çözen karışımı belirlenmiştir. Sonuçlar Çizelge 4.4 ve Şekil 4.2’de verilmiştir.

### **3.2.3.3. Ekstraksiyon için optimum sıcaklığının belirlenmesi**

Basınç ve sıcaklık ekstraksiyon işlemlerinde çözücünün, çözme gücü üzerine önemli etkiler yapan değişkenlerdir. Bu değişkenler ayrıca birbirlerini de etkiler. Bu nedenle basınç ve sıcaklığın ekstraksiyon verimi üzerine etkilerinin ayrı ayrı ve ardından birlikte incelenmesi amacıyla; kayısı numunesinden 2.500 g alınarak optimum ekstraksiyonun sağlandığı çözücü karışımı olan metanol:su:TBHQ (70:30:0.1) ve basınç 1500 psi olarak uygulanmıştır. Ortam sıcaklığı 20, 40, 60, 80 C°'de ayrı ayrı olarak uygulanarak ekstraksiyon yapılmıştır. Her bir kayısı ekstraktı için UV spektrofotometrisinde 760 nm de toplam fenolik madde tayini yapılmıştır. Elde edilen verilere göre en uygun ekstraksiyon sıcaklığı belirlenmiştir. Sonuçlar Çizelge 4.5 ve Şekil 4.3'te verilmiştir.

### **3.2.3.4. Ekstraksiyon için optimum sürenin belirlenmesi**

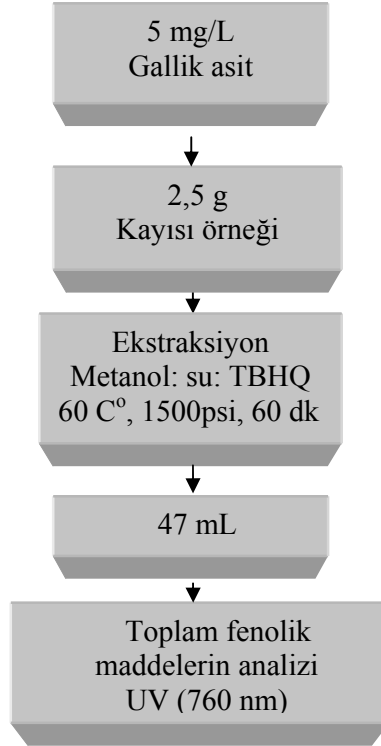
Kayısı numunesinden 2.500 g alınarak optimum ekstraksiyonun sağlandığı çözücü karışımı olan metanol:su:TBHQ (70:30:0.1) kullanılmıştır. Ekstraksiyon sıcaklığı; 60 C° ve basınç 1500 psi olarak uygulanmıştır. Maksimum ve optimum ekstraksiyon süresinin belirlenmesi için, 10, 20, 40, 60, 90, 120 dk olmak üzere 6 farklı ekstraksiyon süresi uygulanmıştır. Her bir farklı sürelerde ele geçen ekstraktlardaki toplam fenolik madde derişimi yine spektrofotometrik olarak analizlenmiş ve optimum süre belirlenmiştir. Sonuçlar Çizelge 4.6 ve Şekil 4.4'te verilmiştir.

### **3.2.3.5. Ekstraksiyon için optimum basıncın belirlenmesi**

Optimum ekstraksiyon basıncın belirlenmesi için, kayısı numunesinden 2.500 g alınarak optimum ekstraksiyonun sağlandığı çözücü karışımı olan metanol:su:TBHQ (70:30:0.1), 60 C° sıcaklık ve 60 dk ekstraksiyon süresi uygulanmıştır. Uygulanan bu optimum ekstraksiyon koşullarında, sırasıyla 500, 1000, 1500 ve 2000 psi olmak üzere dört farklı basınçta ekstraksiyon yapılmıştır. Elde edilen ekstraktlar 760 nm'de spektrofotometrik olarak okunmuştur. Sonuçlar Çizelge 4.7 ve Şekil 4.5'te verilmiştir.

### 3.2.3.6. Geri kazanım testleri

Ekstraksiyon işlemlerinde, uygulanan yöntemin doğruluğunu tespiti için polifenollerini tespit etmek üzere gallik asit seçilmiş ve kayısı örneklerine 5 mg/L gallik asit eklendikten sonra optimum koşullarda (metanol:su:TBHQ (70:30:0,1); 60 C° sıcaklık, 1500 psi basınç, 60 dk süre) ekstraksiyon tekrar yapılmıştır. Bu işlemler üç kez tekrarlandıktan sonra toplam fenolik madde içeriği yine spektrofotometrik olarak analizlenmiştir. Uygulanan işlem basamakları Şekil 3.11’de, % geri kazanım sonuçları ise Çizelge 4.8’de verilmiştir.

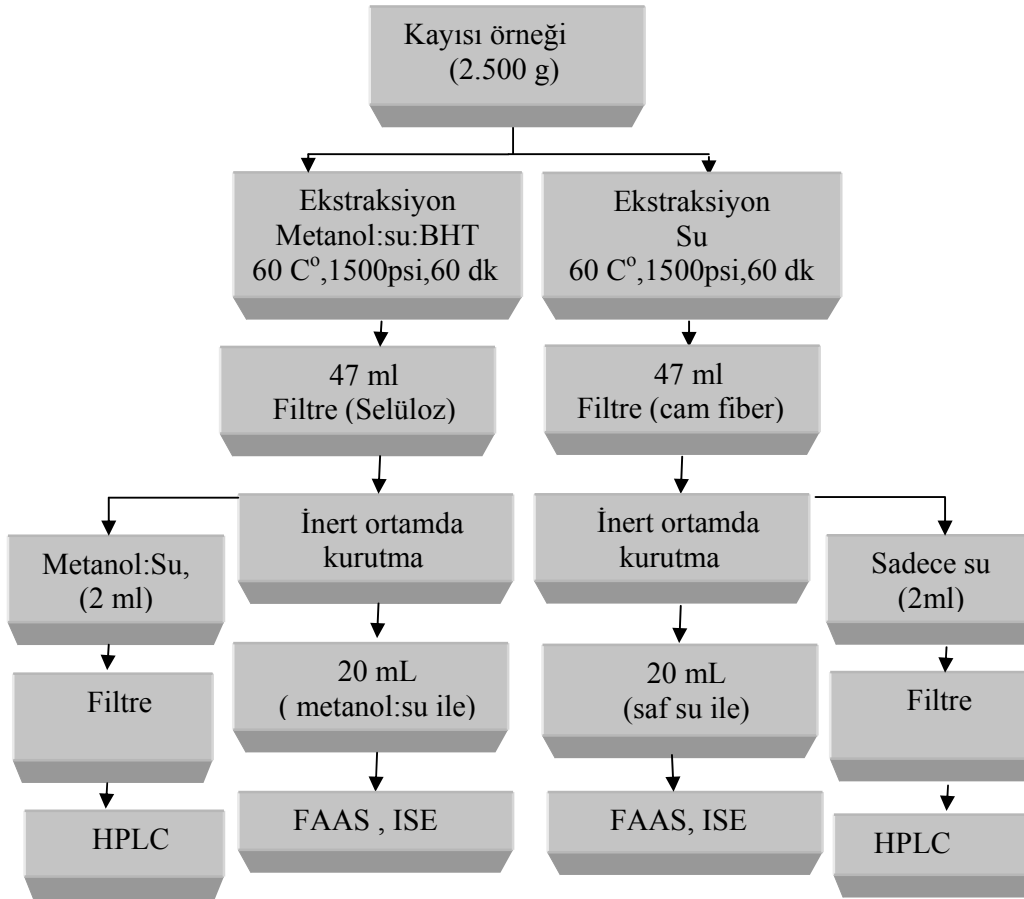


Şekil 3.11. Ekstraksiyon işlemleri için geri kazanım işlem basamakları

### 3.3. Kayısı Örneklerinin Polifenol Analizi İçin Ekstraksiyonu

Toplam fenolik maddelerin ekstraksiyonu ve spektrofotometrik tayini için belirlenen optimum çözügen karışımı, sıcaklık, basınç ve sürede; kayısı örnekleri ekstrakte edilmiştir. En uygun çözügen karışımı metanol:su:TBHQ (70:29,9:0,1) olarak

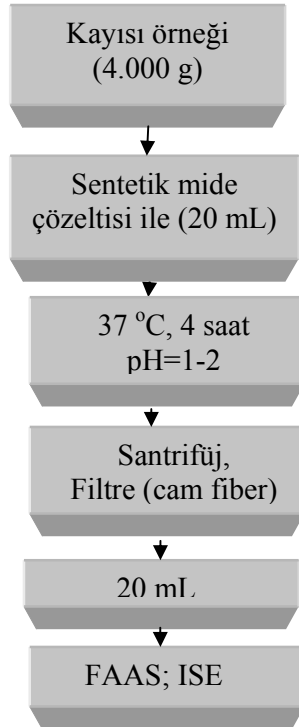
belirlenmiş olup; kayısı örnekleri bu çözgen karışımı ile optimum olarak belirlenen 60 C° sıcaklık, 1500 psi basınç ve 60 dk ekstraksiyon süresi ile ekstrakte edilmiştir. Ayrıca belirlenen bu optimum koşullarda; çözgen karışımı yerine sadece saf su:TBHQ (99,9:0,1) kullanılarak kayısı örnekleri ekstrakte edilmiştir. Ekstraktlar inert ortamda kurutulduktan sonra; polifenollerin analizi için; metanol:su (1:1 ml) ve sadece su (2 ml) ile 2 ml içerisine alınarak HPLC ile analizlenmiştir. Ayrıca tekrar ekstraksiyon yapılmış ve inert ortamda kurutulmuştur. Bu ekstraktlar ise 20 ml su içerisine alınarak toplam bakır derişimi FAAS ile; serbest yada labil bakır içeriği ISE ile analizlenmiştir. Kayısı örneklerine uygulanan ekstraksiyon işlemleri Şekil 3.12’de verilmiştir.



Şekil 3.12. Metanol:Su:TBHQ ve sadece Su:TBHQ ile yapılan ekstraksiyonların işlem basamakları

### 3.4. Sentetik Mide Çözeltisine Geçen Bakırın Analizi

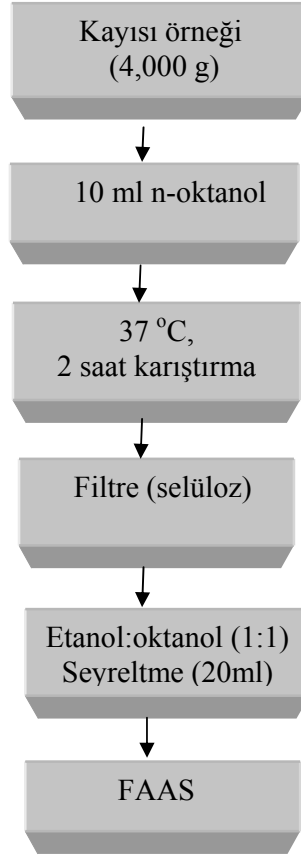
Birçok yiyecek gibi, vücut ortamına alınan kayısı da mide ortamında tamamen çözünmeyebilir. Alınan besinler mide pH'sında enzimler yardımıyla parçalandıktan sonra, mide özsuyuna geçen ve çözünmeden kalan element içeriklerinin nasıl değiştiğinin bilinmesi türlendirme için önemli bir bilgidir. Dolayısıyla vücuda alınan kayısı örneklerinden serbest bakırın hangi oranda midede emildiğinin tespiti için, uygun sentetik mide çözeltisi hazırlanmıştır. Pepsin ekstraksiyonu, midede gerçekleşen sindirim olayı için bir model çalışma niteliği taşımaktadır. Bu parametreyle elde edilen sonuçlar, tam olarak bir ölçü olmasa da türlendirme için genel bilgilere ulaşılmaktadır. Midede emilebilecek bakırın analizi için ekstrakt; 4,000 g kayısı örneğinin, sentetik olarak hazırlanan 20 ml'lik mide çözeltisinde 37 °C'de, 4 saat düşük karıştırma hızında su banyosunda bekletilmesiyle hazırlanmıştır. Ortamın pH'sını mide ortamının pH'sına benzetmek için pH, HCl ile sürekli 1-2 arasında tutulmuştur. Bu işlem sonunda ele geçen tüm çözeltiler mavi bant süzgeç kağıdından süzölmüş ve son hacim saf su ile 20 mL'ye tamamlanmıştır. Elde edilen ekstraktlardaki serbest bakır analizi iyon seçici elektrotla ve toplam element içeriği ise alevli AAS ile yapılmıştır.



Şekil 3.13. Sentetik mide çözeltisindeki toplam ve serbest bakırın analizi için uygulanan işlemler

### 3.5. Sentetik Bağırsak Çözeltisinde Emilen Bakırın Analizi

Türlerin bağırsaktan absorpsiyonu ile oktanol ile, yapılan ekstraksiyonun mekanizması birbirine oldukça benzediği için, model çalışmalarda kullanılmaktadır. Kayısı örneklerindeki bakırın bağırsaklardaki absorpsiyon miktarını bulmak için, takip edilen işlem basamakları Şekil 3.14’de verilmiştir.



Şekil 3.14. Kayısı - n-oktanol ekstraksiyonu için uygulanan işlem basamakları

Türlendirme çalışmalarında, bağırsakta türlerin ne kadarının absorbe edildiğinin tespiti için; n-oktanol ile ekstraksiyonlar yapılmaktadır. Kayısı örneklerindeki bakırın ne kadarının bağırsaklara alınan faz içerisinde olduğunun tespiti için, 4,000 g lık kayısı örneği 10 ml n-oktanol ile 50 ml’lik erlenlerde, 37 °C de ve 2 saat düşük karıştırma hızında çalkalamalı bir su banyosunda sabit sıcaklıkta ekstrakte edilmiştir. Ekstraksiyon işlemi sonunda çözelti filtre edilerek ayrılmıştır. Oktanol

çözgenin vizkozitesi oldukça yüksek olduğundan, FAAS de istenen sisleştirme verimi sağlanamamıştır. Bu nedenle vizkoziteyi düşürmek amacıyla oktanol, etanol ile 1:1 oranında karıştırılarak daha az vizkoziteye sahip bir karışım hazırlanmıştır. Standartlar da bu şekilde hazırlanmıştır. Standartlar ile alev yüksekliği ve gaz akış oranları ayarlandıktan sonra sentetik bağırsak ekstraktlarında bakır tayini yapılmıştır.

### **3.6. Polifenollerin ters fazlı sıvı kromatografisi (HPLC) ile analizi için kayısı örneklerinden ekstraksiyonu**

Farklı şekillerde işlenmiş kayısı örneklerine optimum ekstraksiyon koşulları uygulandıktan sonra HPLC ile her bir polifenolün analizi yapılmıştır. 2,500 g kayısı örnekleri metanol:su ve ayrıca sadece saf su ile, 60 °C'de, 60 dk'da ve 1500 psi'de ekstrakte edildikten sonra her bir ekstrakt 0,25 µm selülozik ve cam filtrelerden süzümüştür. Polifenoller çok hızlı oksidasyona uğradıkları için, ekstrakt sıvı azot çözgen tuzaklı, vakumlu evaporatörde inert atmosferde tamamen kurutulduktan sonra, metanol:su (% 50:50) karışımı ve su (%100) ile 2 mL'ye seyreltilmiş ve yeniden 0,25 µm selülozik ve cam filtreden süzöldükten sonra HPLC cihazında polifenol analizi yapılmıştır. 18 farklı polifenolik standart bileşiğın HPLC ile analizi için; öncelikle her bir polifenollerin 4 farklı standart çözeltisi hazırlanmış ve optimum değeri belirlenmiş olan çözöcü karışımı ile sisteme verilerek kalibrasyon grafikleri çizilmiştir. Her bir polifenolin mg/kg kuru madde değeri ve hasat dönemlerine göre değışim grafikleri Çizelge 4.19-4.35'da ve Şekil 4.6-4.14'de verilmiştir. HPLC cihazında elde edilen polifenol pikleri de Şekil 4.19-4.53'de verilmiştir. Kayısı örneklerinden polifenollerin ekstraksiyonu için uygulanan işlem basamakları ise Şekil 3.12'de verilmiştir.

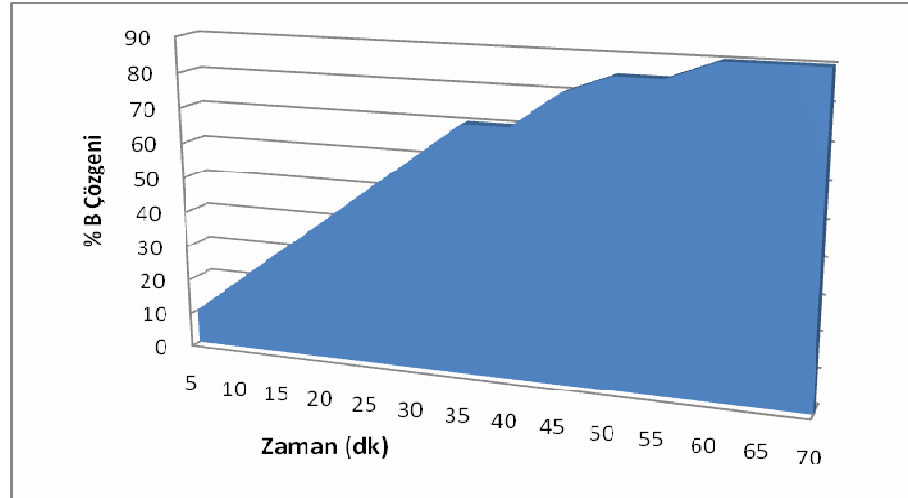
Farklı kayısı örneklerinin her biri için 3 kez tekrarlanarak uygulanan ekstraksiyon sonucunda eldilen ekstraktlar, - 18 C°'de ve ışıktan korunacak şekilde muhafaza edilmiştir. Ekstrakte edilen her bir örnek en fazla bir hafta içinde analizlenmiştir. Bu süre uzadıkça örneklerin piklerinin tekrarlanırlığında değışimler olduğu gözlenmiştir. Elde edilen bu ekstraktlarda ters faz sıvı kromatografisi ile polifenol analizi yapılmıştır.

Her bir polifenolün HPLC ile ayrı ayrı analizinde; Eluent A (% 3 Asetik asit: %97 Su) ve eluent B (% 3 Asetik asit: %25 Asetonitril: %72 Su) olmak üzere iki farklı

çözgen karışımı kullanılmıştır. Uygulanan gradient programda; 1 ml/dk akış hızıyla 1 dk boyunca sadece eluent A sisteminden geçirilmiştir. 1. dk'dan 40. dk'ya kadar her 5 dk arayla B eluentinin oranı aynı akış hızında % 10 arttırılarak, basamaklı bir gradient programı uygulanmıştır. 40-45. dk'larda yine 1 ml/dk akış hızıyla eluent A %20, eluent B ise % 80 oranında gönderilmiştir. Akış hızı 1,2 ml/dk olacak şekilde arttırılarak, 45-55 dk arasında eluent A %15, eluent B %85; ve 55-75 dk arasında eluent A %10, eluent B %90 olacak şekilde gradient program uygulanmıştır. Uygulanan gradient programı ve akış programı Çizelge 3.11 ve Şekil 3.15'de verilmiştir.

Çizelge 3.11. HPLC ile polifenol tayininde uygulanan gradient program

Analiz süresi (dk)	Çözgen (A)	Çözgen (B)	Akış Hızı (ml/dk)	Sıcaklık (C°)	Dalgaboyu (λ)
1	100	0	1	30	280,290,355,310,329
40	30	70	1	30	280,290,355,310,329
40-45	20	80	1	30	280,290,355,310,329
45-55	15	85	1.2	30	280,290,355,310,329
55-57	10	90	1.2	30	280,290,355,310,329
57-75	10	90	1.2	30	280,290,355,310,329

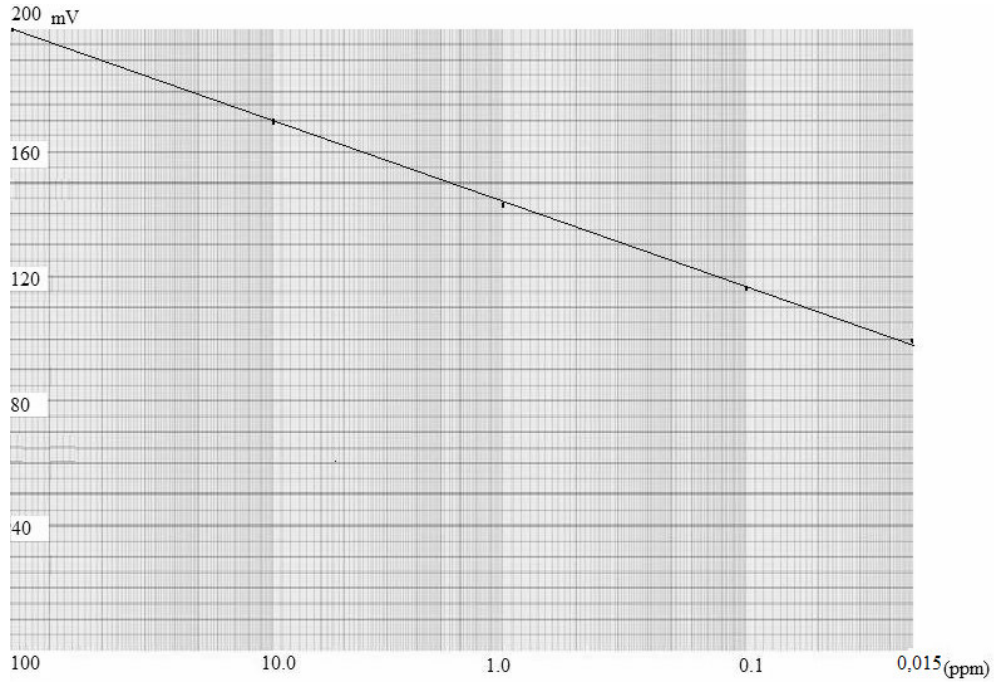


Şekil 3.15. HPLC cihazında uygulanan gradient akış program profili



### 3.7. İyon Seçici Elektrot (ISE) ile Serbest Cu<sup>2+</sup> Analizi

Polifenoller buldukları ortamda metallerle kompleks oluşturma eğilimindedirler. Bundan dolayı farklı zaman periyotlarında toplanmış ve farklı işleme tabi tutulmuş kayısı örneklerinde polifenollerin ekstraksiyonu yapılmıştır. Bunun için farklı iki çözücü; metanol:su ve sadece saf su çözücülerine yapılan polifenol ekstraksiyonu sonucunda elde edilen her bir ekstraktaki toplam bakır analizi FAAS ile serbest Cu<sup>2+</sup> ise, iyon seçici elektrot ile analizlenmiştir. Stok 1000mg/L bakır çözeltisinden; 100, 10.0, 1.0, 0.10, 0.0150, 0.01 mg/L derişimlerinde 50 mL'lik standart çözeltiler hazırlanmıştır. Bu standart çözeltilerin her birine 600 µl TISAB eklenmiş ve sonra karıştırılan çözeltilere elektrotlar daldırılarak kararlı bir potansiyel okununcaya kadar düşük derişimden yüksek derişime doğru potansiyel ölçümleri alınmıştır. Bu verilere göre mg/L derişime karşı potansiyel (mV) ölçümleri grafiğe geçirilmiştir.



Şekil 3.16. Bakır-ISE elektrotta derişim - potansiyel kalibrasyon grafiği

Her bir ekstraktaki serbest Cu<sup>2+</sup> derişimi ise çizelge 4.10, 4.12, 4.14'te verilmiştir.

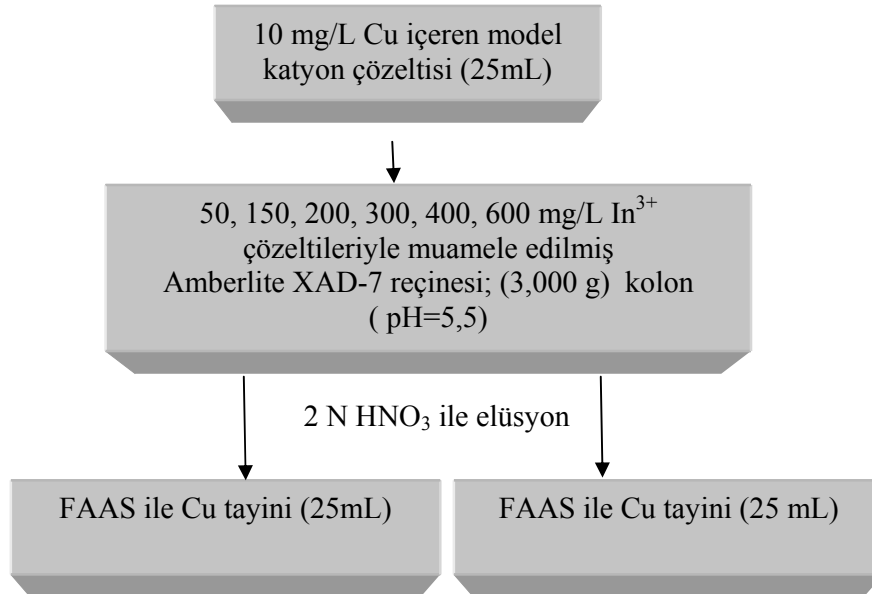
### 3.8. Kayıslarda Kükürt, Karbon, Azot ve Hidrojen Analizler

Kayısların uzun süre saklayabilmek için kükütleme işlemi yapılır. Kayıslarda doğal olarak bulunan S ve kükütleme işlemi ile geçen S oranlarını görebilmek için; liyofilizasyon işleminden sonra, elementel S; C, N, H analizleri yapılmıştır. Bunların sonuçları mg/kg olarak sonuçları Çizelge 4.16; 4.17; 4.18’de verilmiştir.

### 3.9. Polifenollere bağlı bakırın ayrılması için fraksiyonlama koşullarının belirlenmesi

#### 3.9.1. İndiyum Derişiminin Belirlenmesi

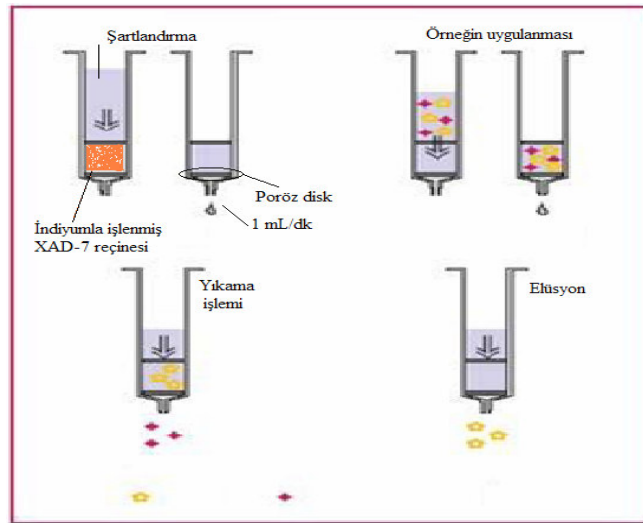
Amberlite XAD-7 reçinesi ile polifenol bağlı bakırın ayrılmasından önce, katyonik Cu’nun reçinede tutulmasını engellemek için reçine ile muamele edilecek uygun indiyum derişimi bulunmaya çalışılmıştır. Belirli derişimdeki katyonik Cu, farklı derişimlerde indiyum çözeltisiyle muamele edilmiş reçinelerle doldurulan kolonlardan geçirilmiştir. Süzüntüdeki Cu’nun doğrudan ve kolonlarda tutulan Cu’nun ise 2 N HNO<sub>3</sub> ile elüsyonundan sonra derişimi FAAS ile tayin edilmiştir.



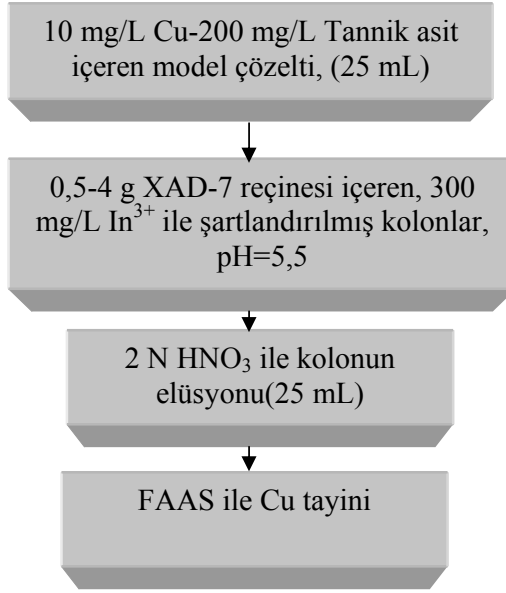
Şekil 3.17. XAD-7 reçinesinde indiyum derişiminin optimizasyonu.

### 3.9.2. Polifenol bağlı Cu'ın kolonda alıkonmasına reçine miktarının etkisi

Reçinenin polifenolleri adsorbe ettiğini görebilmek amacıyla, polifenolleri temsil etmek için tannik asit çözeltisi seçilmiştir.  $\text{Cu}^{2+}$  ile kompleks oluşturduğu spektrofotometrik taramalarla da gösterilen bu polifenol kullanılarak model çözelti hazırlanmıştır. 10 mg/L  $\text{Cu}^{2+}$  + 200 mg/l Tannik asit içeren model çözelti, 300 mg/L  $\text{In}^{3+}$  ile koşullandırılmış farklı miktarlardaki Amberlite XAD-7 reçinesi içeren polietilen kolonlardan 1 ml/dk akış hızı ile geçirildikten sonra, kolonda alıkonan organik bağlı  $\text{Cu}^{2+}$ , 2 N  $\text{HNO}_3$  zeltisi ile elue edilip, elsyondaki bakır derişimi alevli AAS ile tayin edilmiştir. Organik bağlı Cu'ın ayrılması için Amberlite XAD-7 dolgululu mini kolonun hazırlanması şekil 3.18'de ve uygulanan optimizasyon koşulları şekil 3.19'de belirtilmiştir.



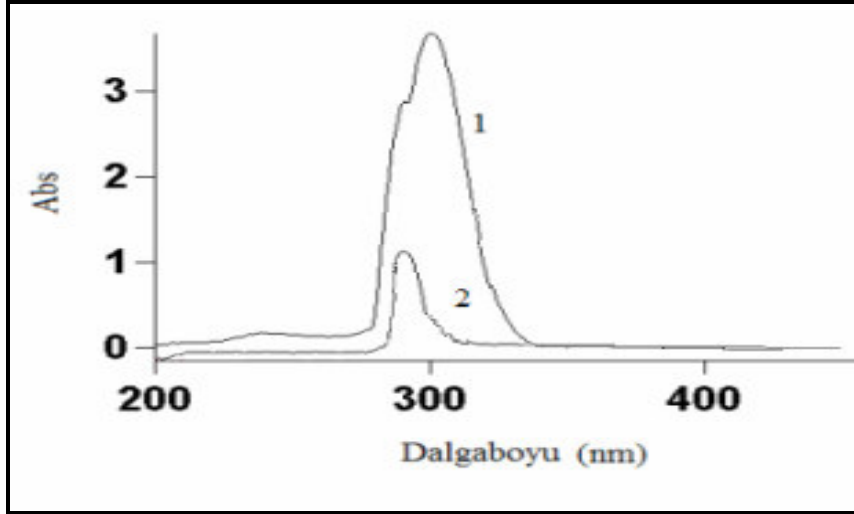
şekil 3.18. Amberlite XAD-7 reçinesi ile doldurulmuş mini kolonda ayırma işlemi



Şekil 3.19. Organik bağlı Cu'nın kolondan geri kazanma verimine reçine miktarının etkisi için analitik işlemler.

Kolondan alıkonan çözeltinin bakır derişimi FAAS ile tayin edilmiştir. Sonuçlar Çizelge 4.38 ve 4.39'da verilmiştir.

Belli bir derişimde tannik asit ve bakır içeren bir çözelti amberlite XAD-7 kolonundan geçirilmeden önce ve geçirildikten sonra UV-Görünür bölgede spektrumları alınarak elde edilen pikler karşılaştırılmıştır.



Şekil 3.20. Absorpsiyon spektrumları ((100 mg/L Tannik asit + 10 mg/L Cu); <sup>1</sup> XAD-7 kolonuna verilmeden önce; kolona verildikten sonra <sup>2</sup>)

Şekil 3.20’de görüldüğü gibi, tannik asit piki 288 nm’de oluşmaktadır. Tannik asit bakır ile oluşturulan kompleksinin ise 300 nm dalgaboyuna kayarak soğurum piki oluşturduğu görülmektedir. 280-300 nm aralığında görülen moleküler absorpsiyon piklerinin kolona verildikten sonra oluşan kompleksin oluşturduğu soğurum pikinin büyük bir çoğunluğunun kaybolduğu görülmektedir. Kullanılan reçinelerin polifenol fraksiyonunu absorbe ettiği belirlenmiştir.

### 3.9.3. Kolonda alıkonan organik bağlı bakır’ın pH ile değişiminin optimizasyonu

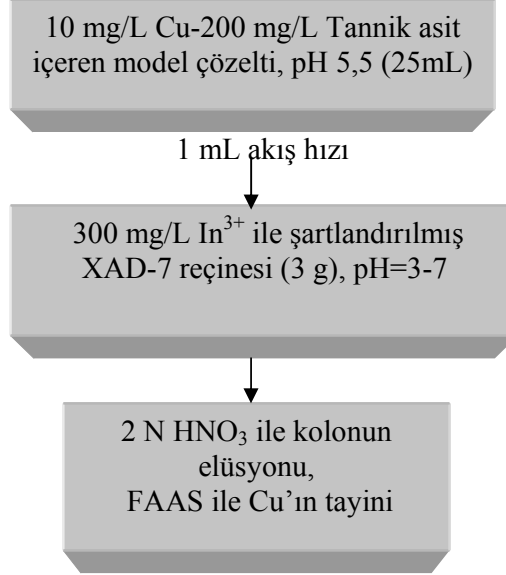
Kayısı örneklerinin metanol:su:TBHQ ve sadece su:TBHQ ile ekstraksiyonundan sonra pH’ları okunmuş ve değerler Çizelge 3.12’te verilmiştir.

Çizelge 3.12. Kayısı ekstraktlarının pH değerleri

	pH			
	Metanol:su ekstraktı		Su ekstraktı	
	Kabaaşısı (İlaçlı)	Kabaaşısı (ilaçsız)	Kabaaşısı (ilaçlı)	Kabaaşısı (ilaçsız)
IV.Hasat	5,12	5,11	4,92	4,91
V.Hasat	5,04	5,06	4,84	4,66
V.Hasat’ın gün kurusu	5,05	5,05	4,83	4,75
VII.Hasat’ın kükürtlüsü	4,89	4,93	4,45	4,48

Çalışmalar boyunca kullanılan model çözeltilerin pH’ları kayısı-metanol:su ve kayısı-su ekstraktlarının orijinal pH’ları dikkate alınarak pH 5-5,5 olacak şekilde hazırlanmıştır. Kolonda alıkonan organik bağlı Cu’ın pH ile değişiminin izlenmesi için, örnek pH’sı dikkate alınarak hazırlanan model çözeltiler 300 mg/L  $In^{3+}$  çözeltisi ile koşullandırılmış 3,00 g Amberlite XAD-7 reçinesi ile doldurulmuş kolondan, 1 mL/dk

akış hızıyla geçirilmiş ve daha sonra 2 N HNO<sub>3</sub> ile elüe edildikten sonra, her bir elüsyon çözeltisi içerisindeki bakır derişimi FAAS ile tayin edilmiştir.

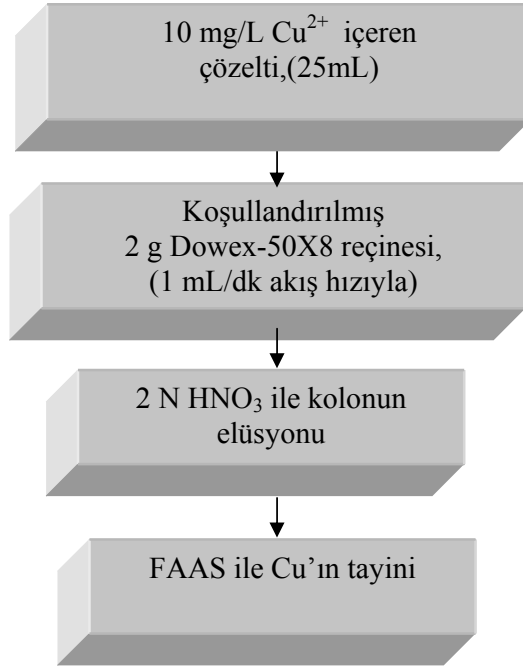


Şekil 3.21. Organik bağı Cu'ın farklı pH'lardaki In<sup>3+</sup> çözeltisiyle muamele edilmiş Amberlite XAD-7 reçinesi üzerinde alıkonması.

Farklı pH değerlerinin alıkonma üzerine etkisi Şekil 4.18 ve Çizelge 4.37'de verilmiştir.

#### 3.9.4. Katyonik bakırın ayrılması

Dowex-50X8 reçinesi, kuvvetli asidik bir katyon değiştirici reçinedir. Çalışmalarımızda örneklerdeki katyonik bakır'ın ayrılması için kullanılan reçine, kullanılmadan önce bir takım ön işlemlere tabi tutularak şartlandırılmıştır. H<sup>+</sup> formulu Dowex-50X8 reçinesi önce 0,2 M HNO<sub>3</sub> ile, ardından saf su ile muamele edildikten sonra, iç çapı 1 cm olan polietilen kolonlara doldurulmuştur. Kolon doldurulduktan sonra saf suyla yeteri kadar yıkanmış ve örneklerin yüklenmesi için hazır hale getirilmiştir. Kolonun katyonik bakırın tutma miktarını belirlemek için öncelikle 10 mg/L Cu<sup>2+</sup> model çözeltisi kolondan geçirilmiştir. Uygulanan işlem basamakları Şekil 3.22'de belirtilmiştir.

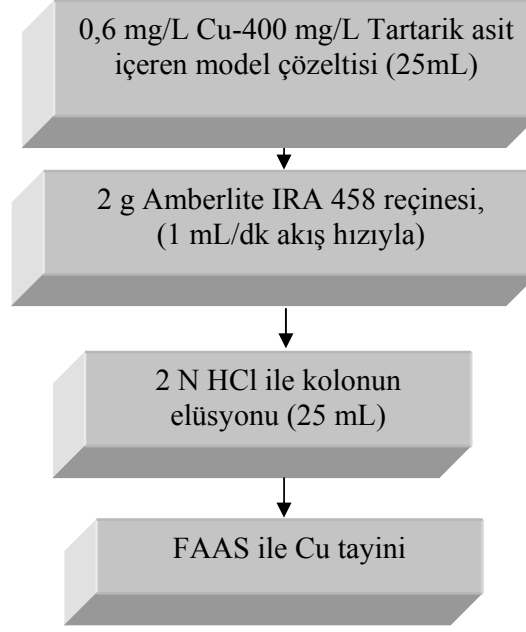


Şekil 3.22. Katyonik Cu'nun Dowex-50X8 reçinesiyle doldurulmuş kolondan geçirilmesi

Optimum kolon koşullarının sağlandıktan sonra, bu kolonlardan kayısı örneklerine ait ekstraktlar geçirilmiştir. Kayısı ekstraktlarının fenolik içeriklerinin ayrılması işleminden sonra, yani Amberlite XAD-7 kolonundan geçirilen kısmın 15 mL'si 1 mL/dk akış hızıyla Dowex-50X8 kolonundan geçirilmiş ve kolonda alıkonan katyonik bakır FAAS ile tayin edilmiştir.

### 3.9.5. Anyonik bakırın ayrılması

Amberlite IRA 458 reçinesi, örnek ekstraktlarındaki anyonik formların ayrılması için kullanılmıştır. Cl<sup>-</sup> formunda bulunan reçine, kullanılmadan önce; 0,5 M tartarik asit ile muamele edilmiş ve sonra iç çapı 1 cm olan polietilen kolonlara doldurulmuştur. Bu mini kolonlardan, 0,6 mg/L Cu ve 400 mg/L tartarik asit içeren model çözeltiler 1 mL/dk akış hızıyla geçirilmiş ve kolonda tutulan anyonik kısım 2 N HCl ile elue edilmiştir. Elüsyon çözeltisindeki anyonik bakır FAAS ile tayin edilmiştir. Uygulanan işlem basamakları Şekil 3.23'de belirtilmiştir.



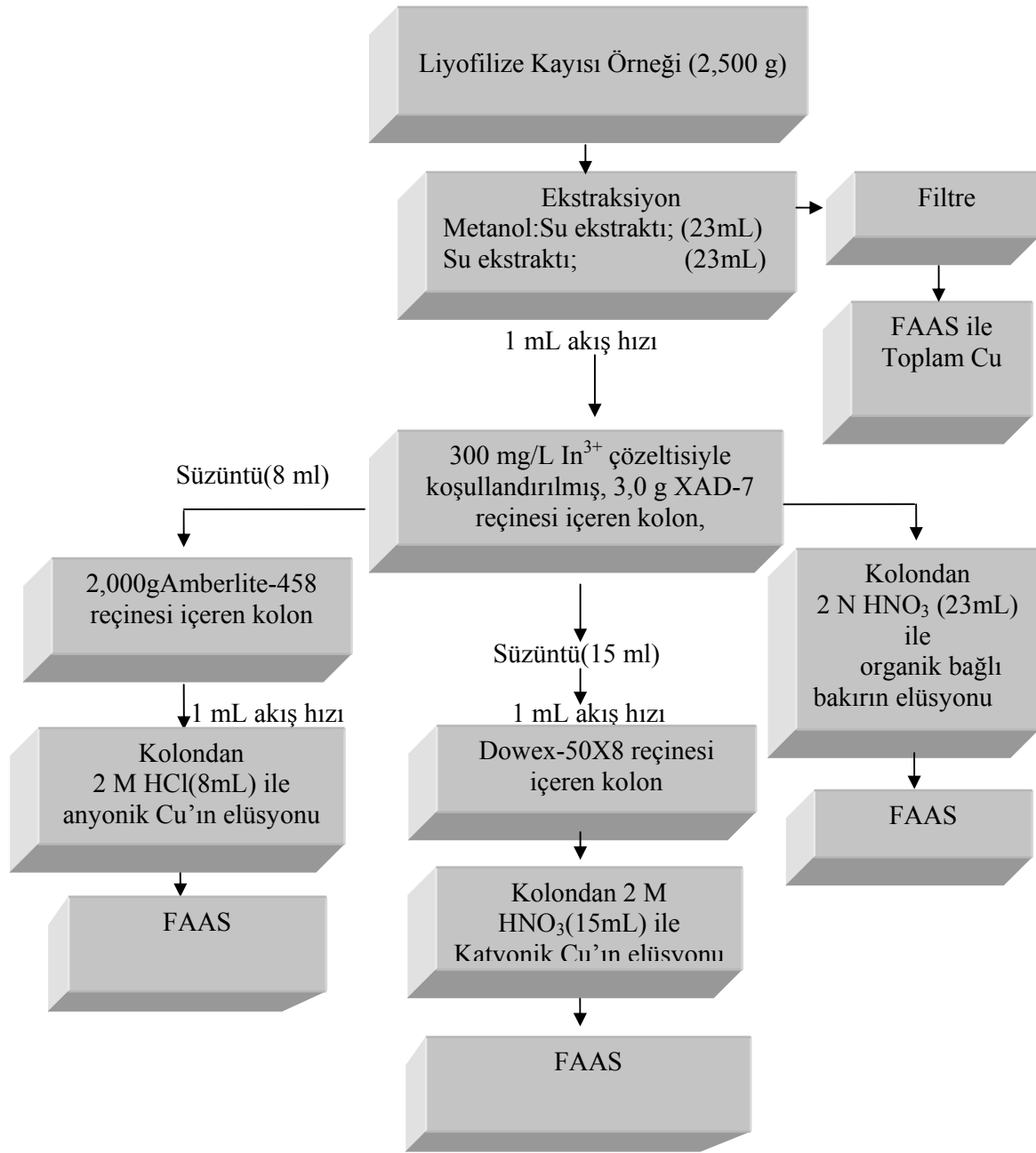
Şekil 3.23. Anyonik bakır'ın Amberlite IRA 458 reçinesiyle doldurulmuş kolondan geçirilmesi

Kayısı ekstraktlarının fenolik içeriklerinin ayrılması işleminden sonra, yani Amberlite XAD-7 kolonundan geçirildikten sonra, süzütünün 8 mL'si 1 mL/dk akış hızıyla Amberlite IRA 458 kolonundan geçirilmiş ve kolonda alıkonan anyonik bakır FAAS ile tayin edilmiştir.

### 3.10. Kayısı Örneklerinde Bakır Fraksiyonlaması

Kayısı örneklerinin metanol:su:TBHQ ve sadece safsu:TBHQ ekstraktlarındaki organik bağlı Cu'nun ayrılması için, her bir ekstrakt uygun koşullarda hazırlanmış olan Amberlite XAD-7 reçinesinden geçirilmiştir. Organik bağlı form ayrıldıktan sonra; süzüntüdeki katyonik bağlı Cu için Dowex-50X8 reçinesi ve anyonik bağlı Cu ise Amberlite IRA-458 reçinesi ile hazırlanan kolonlardan geçirilerek her bir fraksiyondaki Cu derişimi FAAS ile tayin edilmiştir. Örneklerdeki türlerin fraksiyonlanması için uygulanan genel analitik şema Şekil 3.24'de verilmiştir.





Şekil 3.24. Organik bağlı Cu ile, katyonik ve anyonik formdaki Cu'ın fraksiyonlanmasına ait uygulanan işlemler.

## 4. ARAŞTIRMA BULGULARI

### 4.1. Kayısı Örneklerinin Nem Miktarları

Farklı hasat dönemi ve farklı çeşitlerdeki kayısıların nem içerikleri Çizelge 4.1’de verilmiştir.

Çizelge 4.1. Kayısı örneklerinin nem içerikleri

Hasat Dönemleri	% Nem		
	İlaçlı (Kabaası)	İlaçsız (Kabaası)	İlaçlı (Paviot)
I. Hasat	6,5	6,3	6,3
II. Hasat	6,5	6,1	6,2
III. Hasat	6,8	6,9	6,8
IV. Hasat	7,1	7,2	7,1
V. Hasat	9,6	10,1	9,8
V. Hasat’ın gün kurusu	10,1	10,1	10,1
V. Hasat’ın kükürtlüsü	11,3	11,4	11,4

### 4.2. FAAS ile Toplam Bakır Derişimlerinin Tayini

Farklı örnek hazırlama yöntemlerine bağlı olarak sertifikalı referans örneklerinde bulunan element derişimleri Çizelge 4.2’de özetlenmiştir.

Çizelge 4.2. Sertifikalı referans örneklerinde bakır derişimleri (n=5)

Asit karışımları	Referans madde1 (peach leaves -1547)		Referans madde 2 (IAEA-359 cabbage)	
	Ölçülen Cu(mg/kg±s)	Referans Cu(mg/kg±s)	Ölçülen Cu(mg/kg±s)	Referans Cu(mg/kg±s)
Asit(HNO <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ) 8:4 ml	3.35±0.26	3,70±0,40	5.44±0.39	5,67±0,18
Asit (HNO <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /HCl) 8:4:2 ml	2.61±0.23	3,70±0,40	4.97±0.27	5,67±0,18
Asit(HNO <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /HClO <sub>4</sub> ) 8:4:2 ml	2.55±0.45	3,70±0,40	3.69±0.15	5,67±0,18

Mikrodalga sistemde belirlenen optimum çözünürleştirme koşulları kayısı örneklerine uygulanmıştır. Tarımsal ilaçlı Kabaası ve Paviot, ilaçsız Kabaası

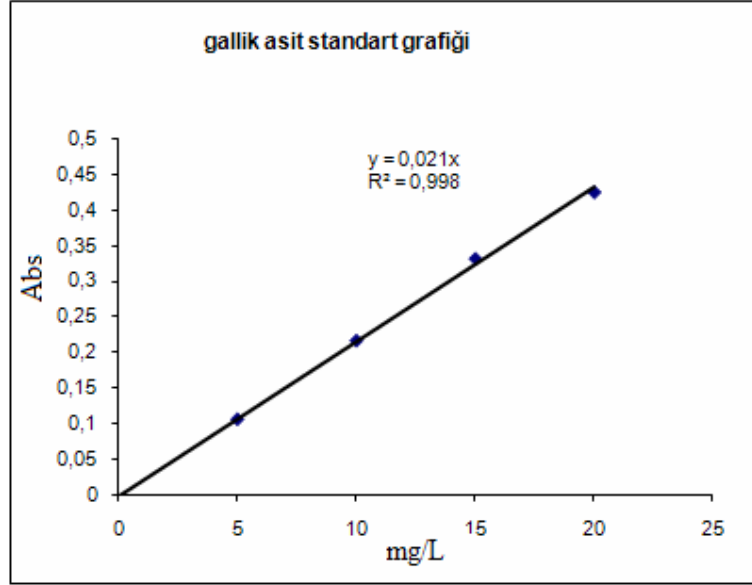
örneklerinde farklı hasat dönemlerinde bulunan bakır içerikleri ise Çizelge 4.3'te verilmiştir.

Çizelge 4.3. Farklı kayısı çeşitlerinin farklı hasat dönemlerine göre metal derişimleri (n=5)

Hasat dönemi	İlaçlı Kabaası	İlaçsız Kabaası	İlaçlı Paviot
	Cu (mg/kg ±s)	Cu (mg/kg ±s)	Cu (mg/kg ±s)
I. Hasat	11.17±0.76	5.23±0.73	6,08±0,88
II. Hasat	8.19±0.99	4.09±0.22	3,46±0,93
III. Hasat	9.53±1,00	3.96±0.3	3,16±0,94
IV. Hasat	11.14±0.56	4.03±0.56	2,88±0,77
V. Hasat	4.58±0.50	2.92±0.12	2,40±0,59
V. Hasat'ın gün kurusu	4.48±0.46	2.97±0.17	2,47±0,54
V. Hasat'ın Kükürtlüsü	4.25±1,23	2.25±0.14	2,00±0,67

#### 4.3. Toplam Fenolik Maddelerin Analizi

Örneklerde toplam fenolik maddelerin spektrofotometrik olarak analizi için, fenolik maddeleri temsil etmek üzere; gallik asit kullanılmıştır. 5, 10, 15, 20 mg/L gallik asit standartları kullanılarak Folin-Ciocaltue yöntemi ile oluşturulan kalibrasyon grafiği Şekil 4.1'de verilmiştir. Örnekler için Şekil 4.1'de belirtilen grafikten okunan derişim değerleri mg/kg kuru madde ağırlık olacak şekilde ilgili çizelgelerde verilmiştir.



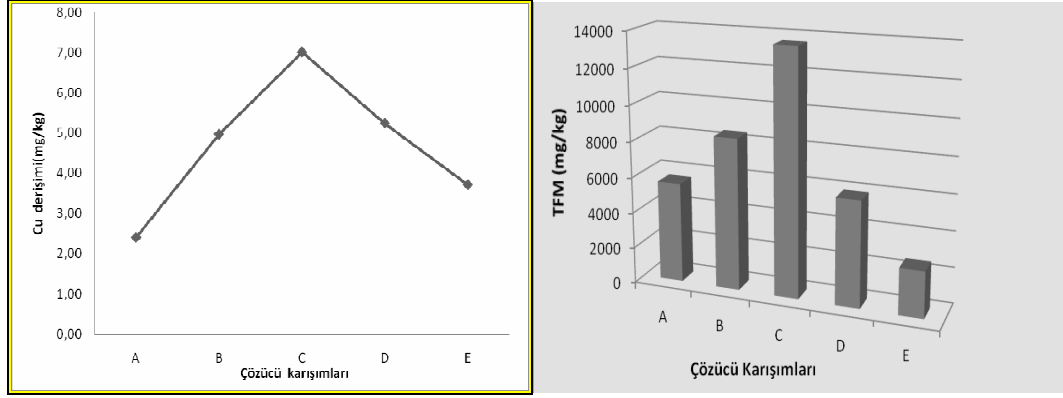
Şekil 4.1. Gallik asit cinsinden çizilen kalibrasyon grafiği

#### 4.3.1. Optimum ekstraksiyon çözgen karışımı

Fenolik maddelerin ekstraksiyonu için en uygun çözgen karışımının belirlenmesi amacıyla 3 tekrar deney yapılmıştır. Herbir ekstraktaki toplam bakır FAAS ile, toplam fenolik madde ise spektrofotometrik olarak belirlenmiş ve sonuçlar Çizelge 4.4'te verilmiştir.

Çizelge 4.4. Ekstraksiyon farklı çözgen karışimleri için toplam Cu, TFM miktarları (n=3)

Çözgen Karışimleri	Cu mg/kg±s	TFM mg/kg±s
A	2,40±0,68	5585±148,70
B	4,97±0,23	8460±113,54
C	7,02±0,16	13609±66,72
D	5,25±0,18	5902±64,91
E	3,72±0,18	2579±21,46



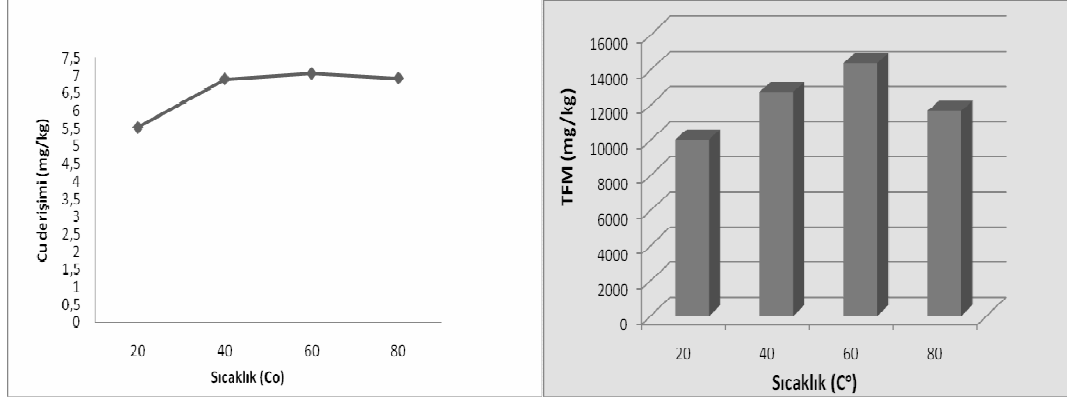
Şekil 4.2. Farklı çözen karışımlarındaki ekstraksiyonlarda ekstraktlardan geçen Cu ve TFM miktarlarının grafiksel gösterimi (n=3)

#### 4.3.2. Optimum ekstraksiyon sıcaklığı

Optimum ekstraksiyon sıcaklığının belirlenmesi için, alınan kayısı numunesi 4 farklı ekstraksiyon sıcaklığında ve uygulanan her bir sıcaklık için 3 kez tekrarlanarak ekstraksiyon işlemi yapılmıştır. Her bir ekstrakttaki toplam Cu ve TFM değerleri Çizelge 4.5 ve Şekil 4.3’de verilmiştir.

Çizelge 4.5. Farklı ekstraksiyon sıcaklıkları için toplam Cu ve TFM miktarları (n=3)

Sıcaklık (C°)	Cu mg/kg±s	TFM mg/kg±s
20	5,53±0,13	10043±93,77
40	6,91±0,11	12740±122,68
60	7,07±0,16	14399±95,72
80	6,94±0,17	11667±62,29



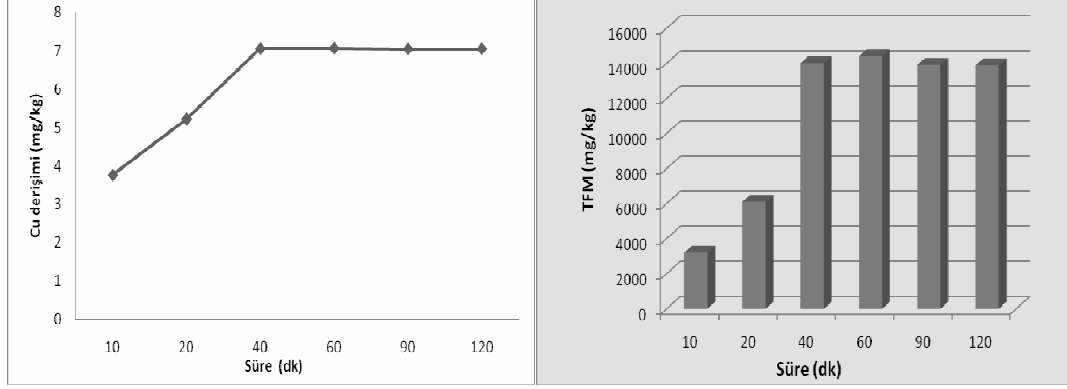
Şekil 4.3. Farklı ekstraksiyon sıcaklıkları için ekstraktlardan geçen toplam Cu ve TFM miktarlarının grafiksel gösterimi (n=3)

#### 4.3.3. Optimum ekstraksiyon süresi

Optimum ekstraksiyon süresinin belirlenmesi için, kayısı örnekleri 6 farklı ekstraksiyon süresinde 3 tekrar deney yapılarak ekstrakte edilmiştir. Ekstraktlarda bulunan bakır ve TFM değerleri Çizelge 4.6 ve Şekil 4.4'de verilmiştir.

Çizelge 4.6. Farklı ekstraksiyon süreleri için toplam Cu ve TFM miktarları (n=3)

Süre (dk)	Cu mg/kg±s	TFM mg/kg±s
10	3,76±0,13	3194±64,32
20	5,22±0,14	6107±81,83
40	7,06±0,12	14014±55,75
60	7,07±0,17	14399±70,28
90	7,06±0,18	13907±86,39
120	7,06±0,19	13882±85,25



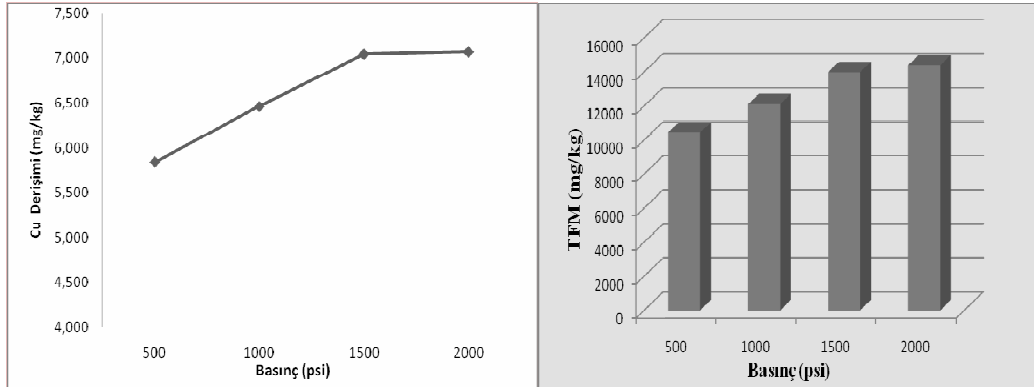
Şekil 4.4. Farklı ekstraksiyon süreleri için ekstraktlardan geçen toplam Cu ve TFM miktarlarının grafiksel gösterimi (n=3)

#### 4.3.4. Optimum ekstraksiyon basıncı

Optimum ekstraksiyon basıncının belirlenmesi için, kayısı örnekleri 4 farklı basınçta ve 3 tekrar deneyle ekstrakte edilmiştir. Ekstraktlardaki toplam bakır ve TFM değerleri Çizelge 4.7 ve Şekil 4.5'de görülmektedir.

Çizelge 4.7. Farklı ekstraksiyon basınçları için toplam Cu ve TFM miktarları (n=3)

Basınç (psi)	Cu mg/kg±s	TFM mg/kg±s
500	5,84±0,18	10433±57,71
1000	6,46±0,19	12111±59,46
1500	7,04±0,55	13990±90,31
2000	7,07±0,56	14399±90,73



Şekil 4.5. Farklı ekstraksiyon basınçları için ekstraktlardan geçen toplam Cu ve TFM miktarlarının grafiksel gösterimi (n=3)

#### 4.3.5. Geri kazanım testleri

Kayısı örneklerinden organik bileşenlerin optimum ekstraksiyonu koşullarında kayısı örnekleri için geri kazanım (recovery) testleri uygulanmıştır. Optimum ekstraksiyon koşullarında; kayısı örneklerine 5 mg/L gallik asit eklendikten sonra ekstraksiyon yapılmıştır. Elde edilen değerler Çizelge 4.8’de verilmiştir.

Çizelge 4.8. Kayısı örneklerine gallik asit eklendikten sonra geri kazanım sonuçları (n=3)

Örnek	Eklenen gallik asit mg/L	Bulunan gallik asit mg/L	Geri kazanım %
Kayısı örneği	5,00	4,87 ±0,14	97,4

#### 4.4. Kayısı Ekstraktlarında Toplam Bakır ve Serbest Bakır Miktarları

Kayısı örnekleri belirlenen ekstraksiyon koşullarında Metanol: Su: TBHQ (70:29,9:0,1), 1500 psi basınç, 60 C<sup>0</sup> sıcaklık ve 60 dk ekstraksiyon süresinde 3 tekrar deneyle hızlandırılmış ekstraksiyon cihazında ekstrakte edilmiştir. Farklı hasat dönemlerinde toplanan örneklere ait her bir ekstraktaki FAAS ile yapılan toplam Cu ve ISE ile yapılan serbest Cu<sup>2+</sup> derişim değerleri Çizelge 4.9 ve 4.10’da verilmiştir.

Çizelge 4.9. Farklı hasat dönemleri için Metanol:Su:TBHQ ekstraktına geçen toplam Cu derişimleri.(n=3)

Kayısı çeşitleri	İlaçlı (Kaba aşı)	İlaçsız (Kabaası)	İlaçlı (Paviot)
Hasat Dönemleri	mg/kg±s	mg/kg±s	mg/kg±s
I. Hasat	4,54±0,44	2,13±0,29	3,73±0,30
II. Hasat	4,80±0,42	2,58±0,28	2,77±0,29
III. Hasat	6,50±0,47	2,79±0,31	2,69±0,41
IV. Hasat	7,23±0,43	3,00±0,28	2,36±0,27
V. Hasat	2,21±0,37	2,37±0,36	2,05±0,33
V.Hasat’ın gün kurusu	2,20±0,26	2,32±0,17	2,16±0,14
V.Hasat’ın kükürtlüsü	1,17±0,22	1,79±0,36	0,43±0,22



Çizelge 4.10. Farklı hasat dönemleri için Metanol:Su:THBQ ekstraktlarına geçen serbest Cu<sup>2+</sup> derişimi (n=3)

Kayısı çeşitleri Hasat Dönemleri	İlaçlı (Kaba aş)	İlaçsız (Kabaası)	İlaçlı (Paviot)
	mg/kg	mg/kg	mg/kg
I. Hasat	<10 ppb	<10 ppb	<10 ppb
II. Hasat	<10 ppb	<10 ppb	<10 ppb
III. Hasat	<10 ppb	<10 ppb	<10 ppb
IV. Hasat	<10 ppb	<10 ppb	<10 ppb
V.Hasat	<10 ppb	<10 ppb	<10 ppb
V.Hasat'ın gün kurusu	<10 ppb	<10 ppb	<10 ppb
V.Hasat'ın kükürtlüsü	<10 ppb	<10 ppb	<10 ppb

Çizelge 4.9'da görüldüğü gibi metanol:su ile yapılan ekstraksiyonda, dördüncü hasat döneminde metal içeriği en yüksek değerine ulaşmakta ve kayısıların olgunlaşması ve kükürtlenmesiyle elde edilen örneklerin bakır içeriği azalma göstermektedir. Çizelge 4.10'da görüldüğü gibi metanol:su ekstraksiyonuyla elde edilen ekstraktlardaki serbest bakır metal içerikleri bakır iyon seçici elektrot ile analizlenmeye çalışılmış ve tayin sınırının altında olduğu gözlenmiştir.

#### 4.5. Kayısı-Su Ekstraktlarında Toplam Bakır ve Serbest Bakır Miktarları

Kayısı örnekleri ayrıca organik çözgen ekstraksiyonunun yapıldığı koşullarda (1500 psi basınç, 60 C<sup>0</sup> sıcaklık ve 60 dk süre) sadece saf su ile ekstrakte edilmiştir. Ele geçen ekstraktlarda toplam bakır FAAS ile, serbest bakır ise ISE ile analizlenmiştir. Sonuçlar Çizelge 4.11 ve 4.12'de verilmiştir.

Çizelge 4.11. Farklı hasat dönemleri için, su ekstraktlarına geçen toplam bakır derişimi (n=3)

Kayısı çeşitleri	İlaçlı	İlaçsız	İlaçlı
	(Kaba aşı)	(Kabaası)	(Paviot)
Hasat Dönemleri	mg/kg±s	mg/kg±s	mg/kg±s
I. Hasat	2,49 ±0,20	1,49 ±0,20	2,37 ±0,25
II. Hasat	2,75 ±0,22	2,10 ±0,16	2,28 ±0,29
III. Hasat	2,98 ±0,23	2,29 ±0,17	1,93 ±0,15
IV. Hasat	4,07 ±0,25	2,10 ±0,17	1,24 ±0,14
V.Hasat	2,74 ±0,21	1,19 ±0,09	1,27 ±0,20
V.Hasat'ın gün kurusu	2,76 ±0,12	1,16 ±0,10	1,05 ±0,12
V.Hasat'ın kükürtlüsü	1,74 ±0,15	0,82 ±0,15	0,45 ±0,05

Çizelge 4.12. Farklı hasat dönemleri için, su ekstraktına geçen serbest Cu<sup>2+</sup> derişimi (n=3)

Kayısı çeşitleri	İlaçlı	İlaçsız	İlaçlı
	(Kaba aşı)	(Kabaası)	(Paviot)
Hasat Dönemleri	mg/kg±s	mg/kg±s	mg/kg±s
I. Hasat	1,49 ±0,12	0,53 ±0,14	1,97 ±0,26
II. Hasat	1,75 ±0,17	1,16 ±0,11	1,68 ±0,14
III. Hasat	1,98 ±0,13	1,29 ±0,12	1,83 ±0,13
IV. Hasat	3,42 ±0,17	1,33 ±0,18	1,84 ±0,12
V.Hasat	2,05 ±0,17	0,82 ±0,19	1,85 ±0,11
V.Hasat'ın gün kurusu	1,99 ±0,13	0,72 ±0,18	1,70 ±0,10
V.Hasat'ın kükürtlüsü	1,12 ±0,12	0,61 ±0,11	0,22 ±0,04

#### 4.6. Sentetik Mide Çözeltisine Geçen Bakırın Analizi

Kayısı örneklerinin sentetik mide çözeltisi (pepsin) ile ekstraksiyonu sonucu; mide çözeltisine geçen toplam bakır FAAS ile, serbest Cu<sup>2+</sup> ise ISE ile ölçülmüş ve sonuçlar çizelge 4.13 ve 4.14'te verilmiştir

Çizelge 4.13. Kayısı örneklerinden sentetik mide çözeltisine geçen toplam bakır. (n=3)

Kayısı çeşitleri	İlaçlı	İlaçsız	İlaçlı
	(Kaba aşı)	(Kabaası)	(Paviot)
Hasat Dönemleri	mg/kg±s	mg/kg±s	mg/kg±s
IV. Hasat	6,01 ±0,25	3,02 ±0,21	2,03 ±0,04
V.Hasat	3,16 ±0,09	1,92 ±0,04	1,80 ±0,05
V.Hasat'ın gün kurusu	3,16 ±0,10	1,96 ±0,07	1,85 ±0,05
V.Hasat'ın kükürtlüsü	2,62 ±0,03	1,28 ±0,02	1,02 ±0,03

Çizelge 4.14. Kayısı örneklerinden sentetik mide çözeltilerine geçen serbest Cu<sup>2+</sup> derişimi (n=3)

Kayısı çeşitleri Hasat Dönemleri	İlaçlı (Kaba aşı)	İlaçsız (Kabaası)	İlaçlı (Paviot)
	mg/kg±s	mg/kg±s	mg/kg±s
IV. Hasat	3,88 ±0,01	2,32 ±0,14	1,65 ±0,14
V. Hasat	2,43 ±0,11	1,63 ±0,11	1,41 ±0,09
V.Hasat'ın gün kurusu	2,44 ±0,12	1,62 ±0,13	1,42 ±0,04
V.Hasat'ın kükürtlüsü	1,35 ±0,03	0,94 ±0,07	0,96 ±0,03

#### 4.7. Sentetik Bağırsak Çözeltilisinde Emilen Bakır Miktarı

Kayısı örnekleri sentetik bağırsak çözeltilisi (n-oktanol) ile ekstrakte edilmiş ve ekstraktlardaki toplam bakır içeriği FAAS ile ölçülmüş ve sonuçlar çizelge 4.15'te verilmiştir.

Çizelge 4.15. Kayısı örneklerinden n-oktanol ekstraktlarına geçen toplam bakır derişimi(n=3)

Kayısı çeşitleri Hasat Dönemleri	İlaçlı (Kaba aşı)	İlaçsız (Kabaası)	İlaçlı (Paviot)
	mg/kg±s	mg/kg±s	mg/kg±s
IV. Hasat	0,42 ±0,23	0,34 ±0,18	0,25±0,16
V.Hasat	*	*	*
V.Hasat'ın gün kurusu	*	*	*
V.Hasat'ın kükürtlüsü	*	*	*

\* FAAS ile tayin sınırının altında çıkmıştır.

#### 4.8. Kayısı Örneklerinin Elementel Analiz Değerleri

Çizelge 4.16. İlaçsız Kabaası kayısı örneklerinin S; C, N, H değerleri.(n=3)

	mg/kg			
	S	C	H	N
II. Hasat	740±20,62	37.33±1,54	5.81±0,16	1.04±0,04
IV.Hasat	250±14,81	38.05±1,81	5.95±0,12	0.62±0,05
V.Hasat	160±15,47	37.99±1,92	6.59±0,25	-
V.Hasat'ın gün kurusu	180±12,69	38.05±1,71	6.58±0,16	-
V.Hasat'ın kükürtlüsü	3320±200,97	37.97±1,70	6.58±0,13	-

Çizelge 4.17. İlaçlı Kabaası kayısı örneklerinin S; C, N, H değerleri.(n=3)

	mg/kg			
	S	C	H	N
II. Hasat	1250±91,60	38.87±0,18	5.803±0,19	2.003±0,08
IV.Hasat	860±20,32	38.07±0,17	5.697±0,13	1.864±0,04
V.Hasat	220±12,32	39.39±0,16	6.516±0,28	0.114±0,01
V.Hasat'ın gün kurusu	230±13,79	39.89±0,12	6.546±0,21	0.121±0,01
V.Hasat'ın kükürtlüsü	3290±211,3	37.99±0,13	6.220±0,14	0.243±0,02

Çizelge 4.18. İlaçlı Paviot kayısı örneklerinin S; C, N, H değerleri.(n=3)

	mg/kg			
	S	C	H	N
II. Hasat	1190±45,87	37.51±0,14	5.511±0,12	2.000±0,07
IV.Hasat	745±32,21	37.03±0,15	5.473±0,14	1.789±0,03
V.Hasat	217±23,81	38.91±0,17	6.433±0,19	0.148±0,011
V.Hasat'ın gün kurusu	221±18,78	39.74±0,18	6.523±0,15	0.129±0,01
V.Hasat'ın kükürtlüsü	3011±86,96	37.45±0,14	6.97±0,17	0.211±0,01

#### 4.9. Kayısı Örneklerinde HPLC ile Polifenollerin Analizi

Hızlandırılmış ekstraksiyon yöntemi ile ekstraksiyon koşulları optimize edildikten sonra; bu koşullar kayısı örneklerine uygulanmıştır. Gerek organik çözügen ekstraksiyonu ve gerekse sadece su ekstraksiyonu ile ele geçen herbir ekstrakttaki polifenol içeriği HPLC ile analizlenmiş, ilgili çizelge ve şekil'lerde verilmiştir.

Çizelge 4.19. Farklı kayısı örneklerindeki Phloridzin derişimleri (n=3)

Kayısı Çeşitleri	İlaçlı(Kabaaşı) mg/kg±s	İlaçsız(Kabaaşı) mg/kg±s	İlaçlı(Paviot) mg/kg±s
I. Hasat	2,81±0,06	2,62±0,169	4,42±0,15
II. Hasat	1,25±0,07	1,93±0,098	3,05±0,20
III. Hasat	1,15±0,01	0,40±0,019	2,73±0,78
IV. Hasat	0,98±0,05	0,24±0,018	1,71±0,10
V. Hasat	0,92±0,08	0,17±0,026	0,78±0,01
V. Hasat'ın gün kurusu	0,91±0,04	0,17±0,007	0,77±0,02
V.Hasat'ın kükürtlüsü	0,83±0,07	0,16±0,001	0,74±0,04

Çizelge 4.20. Farklı kayısı örneklerindeki p-coumarik asit derişimleri (n=3)

Kayısı Çeşitleri	İlaçlı(Kabaaşı) mg/kg±s	İlaçsız(Kabaaşı) mg/kg±s	İlaçlı(Paviot) mg/kg±s
I. Hasat	12,51±1,42	18,66±1,15	31,15±2,76
II. Hasat	5,17±0,15	5,67±0,22	10,17±0,54
III. Hasat	3,67±0,18	4,09±0,21	7,08±0,63
IV. Hasat	1,81±0,06	4,03±0,14	2,79±0,18
V.Hasat	1,30±0,06	0,69±0,11	1,55±0,10
V.Hasat'ın gün kurusu	1,31±0,09	0,71±0,12	1,54±0,03
V.Hasat'ın kükürtlüsü	1,30±0,06	0,68±0,11	1,53±0,07

Çizelge 4.21. Farklı kayısı örneklerindeki Quercetin derişimleri. (n=3)

Kayıısı Çeşitleri	İlaçlı(Kabaaşı) mg/kg±s	İlaçsız(Kabaaşı) mg/kg±s	İlaçlı(Paviot) mg/kg±s
I. Hasat	22,10±1,62	21,43±1,82	29,89±1,10
II. Hasat	16,41±1,63	6,66±0,47	22,15±0,91
III. Hasat	5,17±0,11	5,44±0,28	21,58±0,39
IV. Hasat	5,25±1,62	3,58±0,22	1,52±0,071
V. Hasat	2,01±0,06	0,29±0,07	1,00±0,090
V.Hasat'ın gün kurusu	2,02±0,13	0,29±0,05	0,96±0,035
V.Hasat'ın kükürtlüsü	1,98±0,09	0,24±0,04	0,97±0,016

Çizelge 4.22. Farklı kayısı örneklerindeki kateşin derişimleri (n=3)

Kayıısı Çeşitleri	İlaçlı(Kabaaşı) mg/kg±s	İlaçsız(Kabaaşı) mg/kg±s	İlaçlı(Paviot) mg/kg±s
I. Hasat	31,14±2,65	49,49±0,92	101,77±4,71
II. Hasat	14,37±0,97	22,25±1,15	44,62±2,33
III. Hasat	8,74±1,21	7,82±1,04	35,66±2,09
IV. Hasat	7,87±0,95	7,44±1,42	33,77±0,96
V.Hasat	1,88±0,93	3,87±0,65	18,76±1,65
V.Hasat'ın gün kurusu	1,87±0,76	3,90±0,78	17,94±2,38
V.Hasat'ın kükürtlüsü	1,36±0,74	3,43±0,34	11,46±1,21

Çizelge 4.23. Farklı kayısı örneklerindeki Luteolin derişimleri (n=3)

Kayıısı Çeşitleri	İlaçlı(Kabaaşı) mg/kg±s	İlaçsız(Kabaaşı) mg/kg±s	İlaçlı(Paviot) mg/kg±s
I. Hasat	0,85±0,075	1,43±0,16	0,74±0,019
II. Hasat	0,47±0,041	0,99±0,040	0,68±0,094
III. Hasat	0,45±0,030	0,51±0,068	0,66±0,012
IV. Hasat	0,42±0,032	0,44±0,086	0,59±0,084
V. Hasat	0,42±0,022	0,42±0,045	0,53±0,11
V.Hasat'ın gün kurusu	0,43±0,013	0,43±0,046	0,52±0,030
V.Hasat'ın kükürtlüsü	0,22±0,038	0,28±0,019	0,33±0,041

Çizelge 4.24. Farklı kayısı örneklerindeki Rutin derişimleri (n=3)

Kayısı Çeşitleri	İlaçlı(Kabaaşı) mg/kg±s	İlaçsız(Kabaaşı) mg/kg±s	İlaçlı(Paviot) mg/kg±s
I. Hasat	142,51±6,26	35,99±3,53	535,75±5,05
II. Hasat	171,28±3,62	194,85±2,83	508,67±4,66
III. Hasat	225,93±6,08	259,65±12,83	442,26±6,75
IV. Hasat	368,49±14,53	287,85±7,67	199,79±2,82
V. Hasat	59,61±2,08	74,80±3,66	145,29±4,02
V.Hasat'ın gün kurusu	59,87±1,25	75,01±1,81	144,79±6,37
V.Hasat'ın kükürtlüsü	34,68±2,88	37,41±2,51	96,09±2,80

Çizelge 4.25. Farklı kayısı örneklerindeki Myreçetin derişimleri (n=3)

Kayısı Çeşitleri	İlaçlı(Kabaaşı) mg/kg±s	İlaçsız(Kabaaşı) mg/kg±s	İlaçlı(Paviot) mg/kg±s
I. Hasat	4,19±0,42	6,42±0,56	9,79±0,40
II. Hasat	3,79±0,13	5,10±0,43	8,88±0,19
III. Hasat	3,77±0,24	2,04±0,14	7,61±0,35
IV. Hasat	2,85±0,06	1,38±0,19	3,77±0,32
V. Hasat	1,88±0,13	1,30±0,08	3,28±0,11
V.Hasat'ın gün kurusu	1,88±0,07	1,29±0,10	3,29±0,03
V.Hasat'ın kükürtlüsü	1,83±0,05	0,86±0,08	1,80±0,19

Çizelge 4.26. Farklı kayısı örneklerindeki Epikateşin derişimleri. (n=3)

Kayısı Çeşitleri	İlaçlı(Kabaaşı) mg/kg±s	İlaçsız(Kabaaşı) mg/kg±s	İlaçlı(Paviot) mg/kg±s
I. Hasat	14,13±1,54	27,39±1,46	114,61±1,96
II. Hasat	17,01±2,17	58,18±2,07	57,48±1,58
III. Hasat	31,34±2,08	61,96±1,74	42,81±1,56
IV. Hasat	74,78±2,43	78,84±2,39	31,69±1,59
V.Hasat	18,00±1,14	20,93±1,96	23,99±1,40
V.Hasat'ın gün kurusu	18,53±2,01	20,96±1,04	21,09±1,15
V.Hasat'ın kükürtlüsü	18,41±1,45	20,65±1,90	114,61±1,25

Çizelge 4.27. Farklı kayısı örneklerindeki Epigallokateşin derişimleri. (n=3)

Kayıısı Çeşitleri	İlaçlı(Kabaaşı) mg/kg±s	İlaçsız(Kabaaşı) mg/kg±s	İlaçlı(Paviot) mg/kg±s
I. Hasat	8,72±0,39	20,33±0,87	191,32±9,75
II. Hasat	11,96±0,46	31,14±1,18	30,71±1,49
III. Hasat	21,28±0,53	38,56±1,22	13,37±0,47
IV. Hasat	25,38±1,15	48,37±1,84	12,83±1,04
V. Hasat	8,93±0,51	8,07±1,67	4,61±0,29
V.Hasat'ın gün kurusu	8,69±1,15	8,19±0,73	4,56±0,32
V.Hasat'ın kükürtlüsü	7,78±0,51	6,07±0,60	4,07±0,030

Çizelge 4.28. Farklı kayısı örneklerindeki Prosyandin B2 derişimleri. (n=3)

Kayıısı Çeşitleri	İlaçlı(Kabaaşı) mg/kg±s	İlaçsız(Kabaaşı) mg/kg±s	İlaçlı(Paviot) mg/kg±s
I. Hasat	3,99±0,34	10,76±2,13	65,63±1,06
II. Hasat	12,74±1,66	33,27±3,69	57,46±0,87
III. Hasat	101,39±5,52	102,79±6,3	41,58±1,78
IV. Hasat	21,97±0,67	23,72±1,55	38,011±1,32
V.Hasat	5,29±0,61	5,13±0,48	13,52±0,47
V.Hasat'ın gün kurusu	5,22±0,19	5,19±0,22	13,43±0,37
V.Hasat'ın kükürtlüsü	3,85±0,21	4,99±0,21	8,32±0,377

Çizelge 4.29. Farklı kayısı örneklerindeki Resveretrol derişimleri. (n=3)

Kayıısı Çeşitleri	İlaçlı(Kabaaşı) mg/kg±s	İlaçsız(Kabaaşı) mg/kg±s	İlaçlı(Paviot) mg/kg±s
I. Hasat	0,000	0,000	0,000
II. Hasat	0,000	0,000	0,000
III. Hasat	0,000	0,000	1,06±0,030
IV. Hasat	1,55±0,18	1,01±0,043	1,15±0,051
V.Hasat	1,80±0,17	1,07±0,080	2,22±0,20
V.Hasat'ın gün kurusu	1,82±0,13	1,08±0,052	2,25±0,19
V.Hasat'ın kükürtlüsü	1,89±0,22	1,07±0,011	1,69±0,23



Çizelge 4.30. Farklı kayısı örneklerindeki Klorojenik asit derişimleri. (n=3)

Kayıısı Çeşitleri	İlaçlı(Kabaaşı) mg/kg±s	İlaçsız(Kabaaşı) mg/kg±s	İlaçlı(Paviot) mg/kg±s
I. Hasat	25,24±1,55	55,05±2,79	358,02±2,92
II. Hasat	32,50±1,21	80,64±2,59	115,74±1,74
III. Hasat	51,97±2,43	85,89±2,89	61,54±1,71
IV. Hasat	69,12±4,03	101,02±1,96	34,43±0,58
V.Hasat	12,71±0,49	21,26±1,06	27,61±0,96
V.Hasat'ın gün kurusu	12,70±0,45	21,14±0,82	28,18±1,41
V.Hasat'ın kükürtlüsü	11,74±0,75	16,56±1,04	25,30±0,66

Çizelge 4.31. Farklı kayısı örneklerindeki Epigallokateşingallat derişimleri. (n=3)

Kayıısı Çeşitleri	İlaçlı(Kabaaşı) mg/kg±s	İlaçsız(Kabaaşı) mg/kg±s	İlaçlı(Paviot) mg/kg±s
I. Hasat	4,19±0,57	20,53±0,96	138,93±6,97
II. Hasat	13,28±0,36	25,93±2,55	43,07±1,23
III. Hasat	16,36±1,20	46,47±1,88	16,53±1,17
IV. Hasat	46,08±1,05	63,55±1,98	16,80±1,02
V.Hasat	13,89±0,22	13,14±0,59	5,95±0,20
V.Hasat'ın gün kurusu	13,70±0,95	13,26±0,55	6,01±0,64
V.Hasat'ın kükürtlüsü	10,44±1,12	12,05±0,09	5,57±0,17

Çizelge 4.32. Farklı kayısı örneklerindeki Kafeik asit derişimleri. (n=3)

Kayıısı Çeşitleri	İlaçlı(Kabaaşı) mg/kg±s	İlaçsız(Kabaaşı) mg/kg±s	İlaçlı(Paviot) mg/kg±s
I. Hasat	47,09±1,66	51,52±0,91	66,79±1,14
II. Hasat	51,62±0,81	52,16±0,08	37,34±0,86
III. Hasat	56,40±0,51	56,75±1,01	28,52±1,55
IV. Hasat	66,43±1,32	66,42±0,58	20,96±0,58
V.Hasat	12,23±0,71	14,86±1,75	20,73±1,26
V.Hasat'ın gün kurusu	12,57±0,48	15,65±0,99	21,04±0,45
V.Hasat'ın kükürtlüsü	6,23±0,63	12,87±1,21	10,72±0,35

Çizelge 4.33. Farklı kayısı örneklerindeki Gallik asit derişimleri. (n=3)

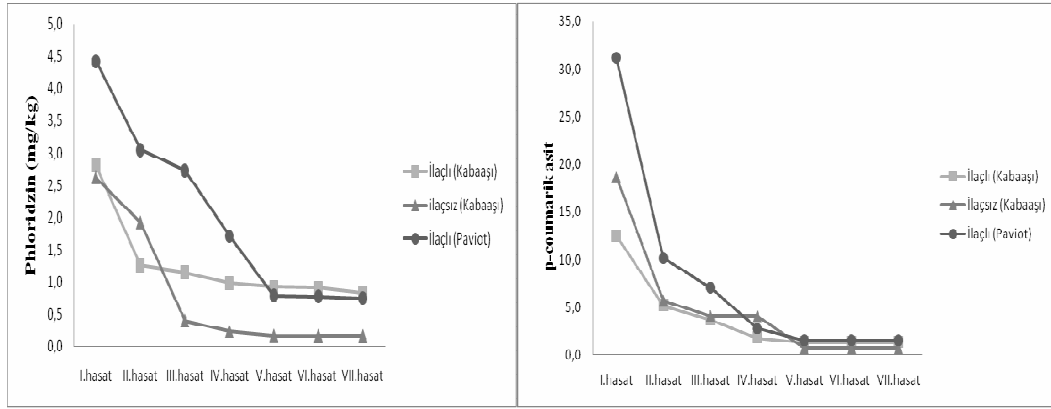
Kayıısı Çeşitleri	İlaçlı(Kabaaşı) mg/kg±s	İlaçsız(Kabaaşı) mg/kg±s	İlaçlı(Paviot) mg/kg±s
I. Hasat	39,19±3,29	54,34±0,49	42,96±3,76
II. Hasat	30,23±2,59	30,01±0,76	15,76±1,13
III. Hasat	8,61±0,81	13,12±0,26	13,08±0,26
IV. Hasat	7,83±0,17	5,01±0,14	8,28±0,190
V.Hasat	5,89±0,24	2,28±0,13	7,45±0,10
V.Hasat'ın gün kurusu	5,97±0,40	2,32±0,16	7,55±0,14
V.Hasat'ın kükürtlüsü	5,10±0,75	2,18±0,10	6,44±0,13

Çizelge 4.34. Farklı kayısı örneklerindeki Gallokateşin derişimleri. (n=3)

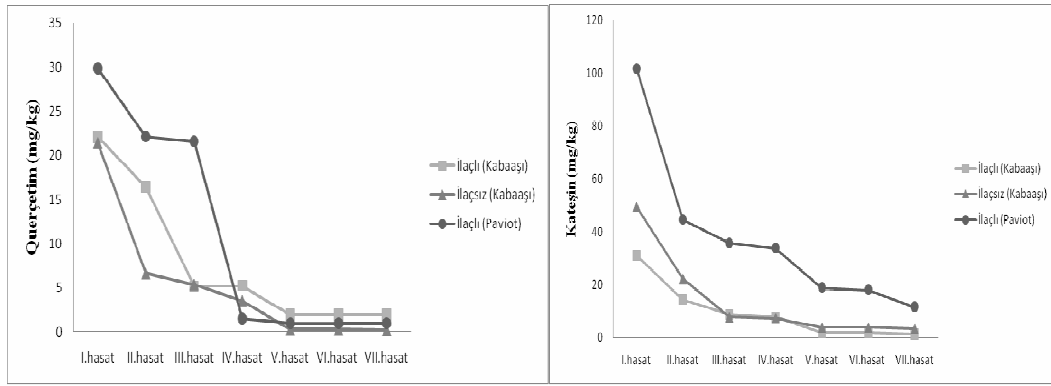
Kayıısı Çeşitleri	İlaçlı(Kabaaşı) mg/kg±s	İlaçsız(Kabaaşı) mg/kg±s	İlaçlı(Paviot) mg/kg±s
I. Hasat	1220,53±10,19	2239,46±61,93	2696,80±102,18
II. Hasat	1230,66±12,76	2736,00±57,24	2805,33±133,62
III. Hasat	1356,00±9,93	3514,13±163,32	3354,40±23,41
IV. Hasat	1547,46±3,03	4745,86±96,61	3814,13±100,02
V.Hasat	4007,20±22,11	2963,46±116,73	3749,06±81,63
V.Hasat'ın gün kurusu	4009,86±24,83	2954,66±104,34	3776,26±104,82
V.Hasat'ın kükürtlüsü	3835,20±170,03	2312,53±35,54	2893,86±35,32

Çizelge 4.35. Farklı kayısı örneklerindeki Epikateşingallat derişimleri. (n=3)

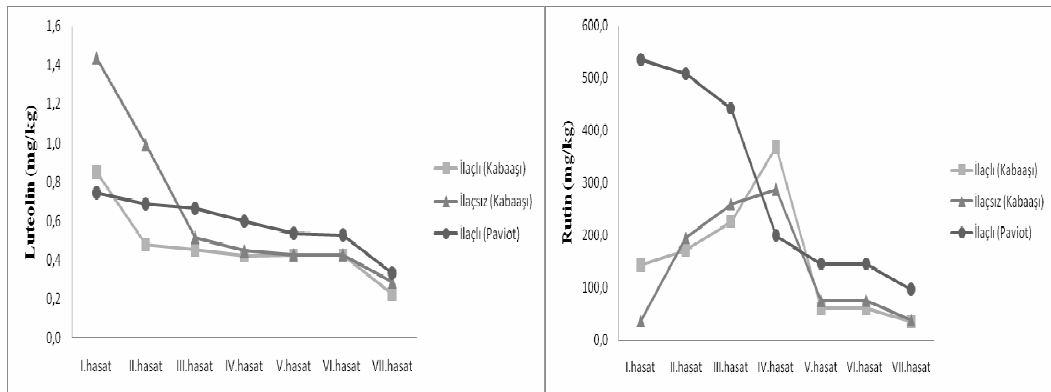
Kayıısı Çeşitleri	İlaçlı(Kabaaşı) mg/kg±s	İlaçsız(Kabaaşı) mg/kg±s	İlaçlı(Paviot) mg/kg±s
I. Hasat	8,72±0,39	20,33±0,87	175,32±9,75
II. Hasat	11,96±0,46	31,14±1,18	77,91±3,47
III. Hasat	21,31±0,57	38,56±1,22	12,96±0,67
IV. Hasat	25,38±1,15	48,37±1,84	12,58±0,56
V.Hasat	8,93±0,51	8,18±0,45	4,59±0,43
V.Hasat'ın gün kurusu	8,93±0,44	8,21±0,41	4,55±0,75
V.Hasat'ın kükürtlüsü	4,80±0,31	3,84±0,10	4,05±0,10



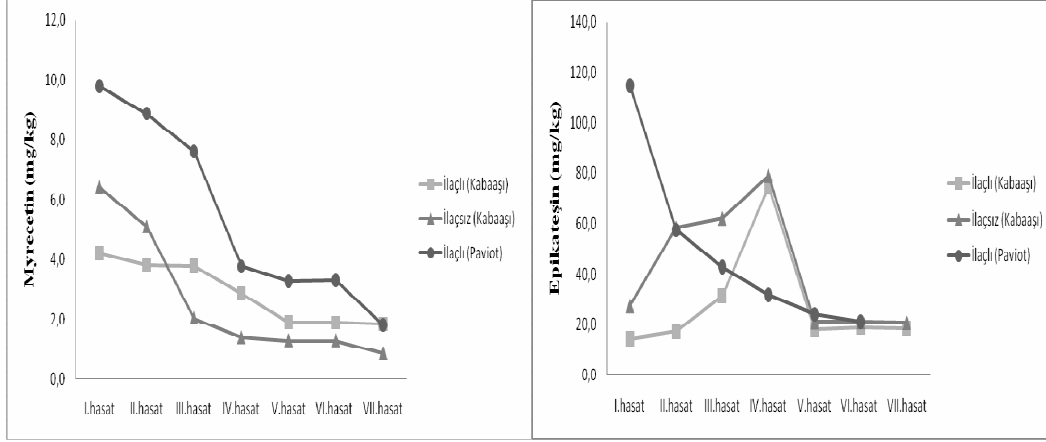
Şekil 4.6. Farklı kayısı örneklerindeki Phloridzin ve p-coumarik asit derişimleri. (n=3)



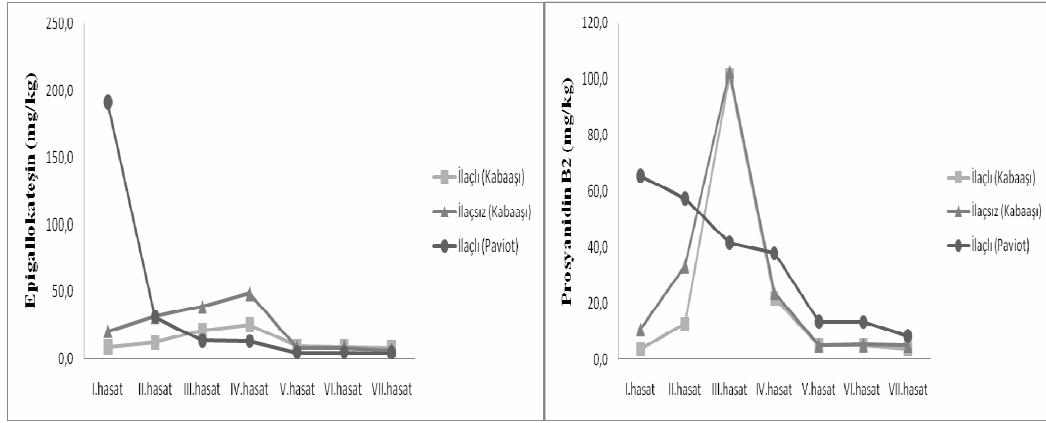
Şekil 4.7. Farklı kayısı örneklerindeki Querçetin ve kateşin derişimleri. (n=3)



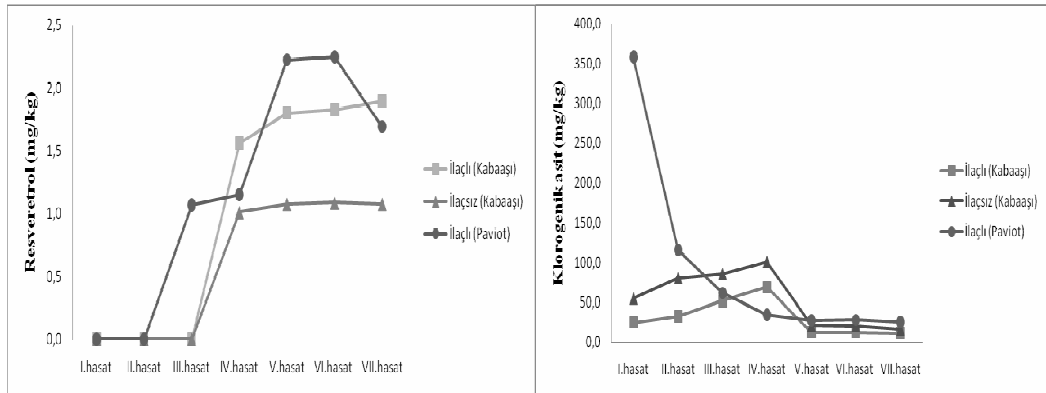
Şekil 4.8. Farklı kayısı örneklerindeki Luteolin ve Rutin derişimleri. (n=3)



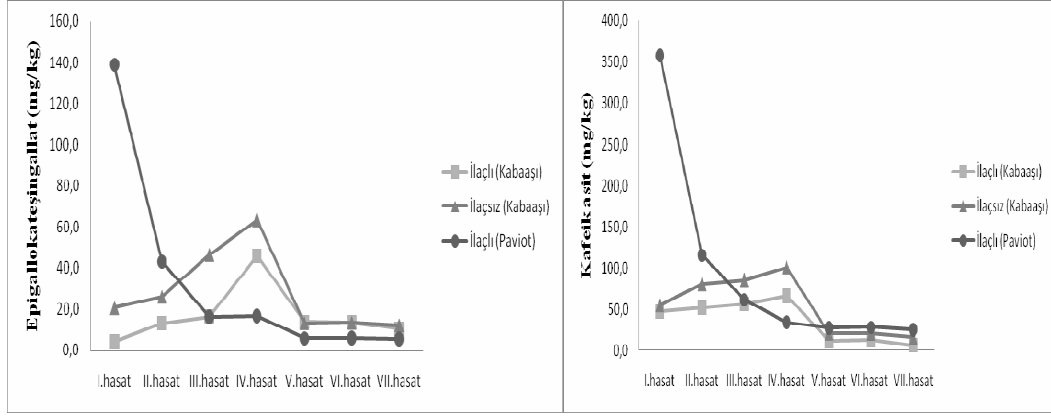
Şekil 4.9. Farklı kayısı örneklerindeki myreçetin ve Epikatesin derişimleri. (n=3)



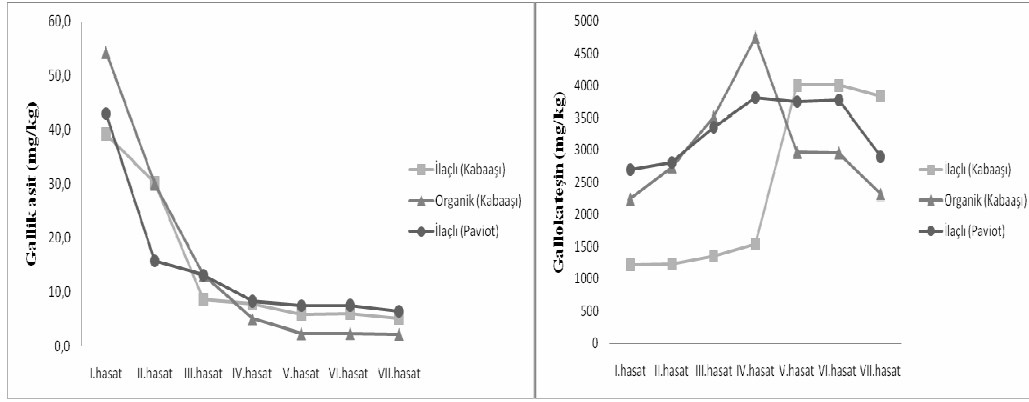
Şekil 4.10. Farklı kayısı örneklerindeki Epigallokatesin ve prosiyanidin-B2 derişimleri. (n=3)



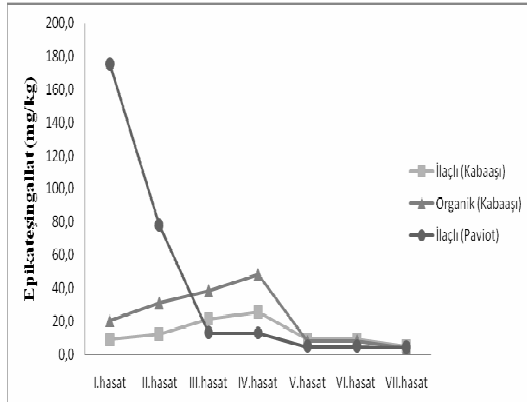
Şekil 4.11. Farklı kayısı örneklerindeki Resveretrol ve Klorojenik asit derişimleri. (n=3)



Şekil 4.12. Farklı kayısı örneklerindeki Epigallokateşingallat ve Kafeik asit derişimleri. (n=3)



Şekil 4.13. Farklı kayısı örneklerindeki Gallik asit ve Gallo kateşin derişimleri. (n=3)



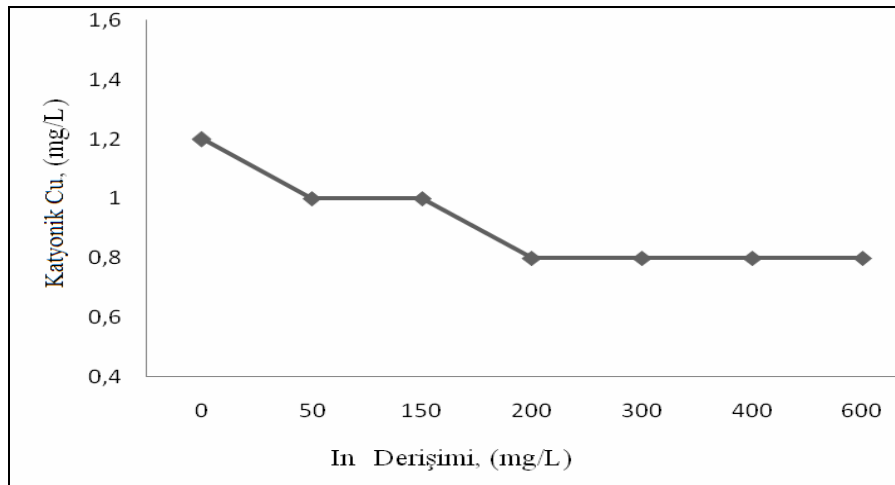
Şekil 4.14. Farklı kayısı örneklerindeki Epikateşingallat derişimleri. (n=3)

#### 4.10. Polifenollere Bağlı Bakırın Amberlite XAD-7 reçinesi ile Ayrılma Koşullarının Belirlenmesi

Polifenollere bağlı bakırın Amberlite XAD-7 reçinesinde ayrılmasından önce; reçinenin katyon bağlama yerleri  $\text{In}^{3+}$  çözeltisi ile muamelesiyle bloke edilmiş ve böylece sadece non-iyonik türlerin kolonda tutulması sağlanmıştır.

##### 4.10.1. Katyonik bakırın kolonda tutulmasına $\text{In}^{3+}$ derişiminin etkisi

Reçine üzerinde tutulan katyonik bakır derişiminin,  $\text{In}^{3+}$  derişimiyle değişimini gösteren grafik Şekil 4.15’de gösterilmiştir.



Şekil 4.15. Reçine üzerinde tutulan katyonik Cu derişiminin  $\text{In}^{3+}$  derimi ile değişim grafiği

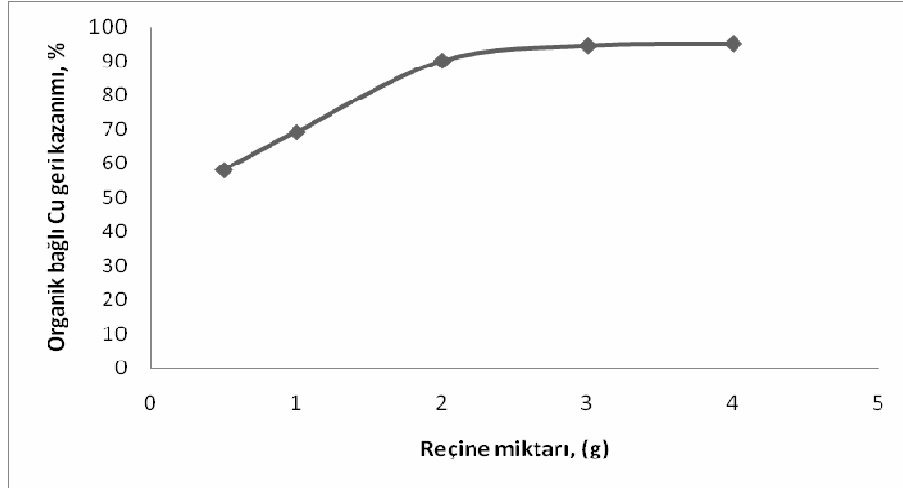
Çizelge 4.36. Katyonik Cu’ın koşullandırılmış XAD-7 reçinesinden geri kazanımı (n=3)

Cu	Reçine miktarı (g)	XAD-7 kolonundan 2 N $\text{HNO}_3$ ile elüe olan Cu miktarı (mg/L)
10,0 mg/L	3	0,80±0,11

Grafikten de görüldüğü gibi başlangıçta 10 mg/L olan  $\text{Cu}^{2+}$  kolondan geçirildiğinde, kolonda alıkonan katyon derişimi,  $\text{In}^{3+}$  derişiminin artmasıyla azalmaktadır. 200-600 mg/l  $\text{In}^{3+}$  derişimleri arasında ise kolonda alıkonan  $\text{Cu}^{2+}$  derişiminde önemli bir değişme görülmemektedir. 300 mg/L  $\text{In}^{3+}$  derişiminde  $\text{Cu}^{2+}$ 'nın ancak % 8 kadarı kolonda alıkonmaktadır. Bu dikkate alınarak çalışmalar boyunca katyonik Cu'nun kolonda tutulmaması için Amberlite XAD-7 reçinesi 300 mg/L indiyum çözeltisi ile 1 gece muamele edilerek kullanılmıştır.

#### 4.10.2. Organik bağlı Cu'nun kolonda alıkonmasına reçine miktarının etkisi

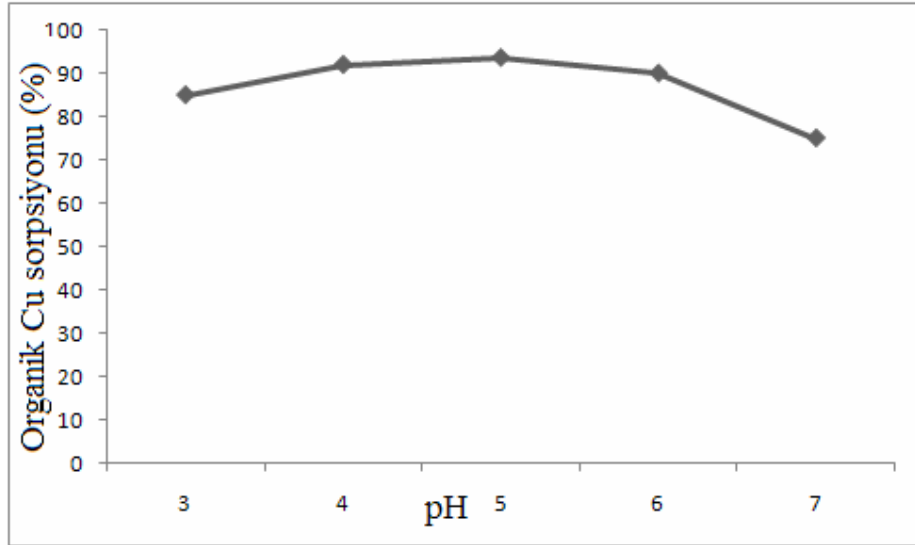
Organik bağlı bakırın kolonda tutulması ve geri kazanım verimine reçine miktarının etkisini gösteren değişim grafiği Şekil 4.16'da gösterilmiştir.



Şekil 4.16. Organik bağlı Cu'nun kolondan geri kazanım verimine reçine miktarının etkisinin değişim grafiği

Şekil 4.16'da görüldüğü gibi, 3,000g Amberlite XAD-7 reçine miktarında kolonda alıkonan organik bağlı Cu miktarı optimum değerine ulaşmakta ve reçine miktarının arttırılması bu verimi çok fazla etkilememektedir. Bu nedenle çalışmalarda 3,000 g reçine miktarı ile çalışılmıştır.

#### 4.10.3. Kolonda ahknan organik bağlı bakır'ın pH ile değişiminin optimizasyonu



Şekil 4.17. Cu-Tannik asit kompleksinin kolonda sorpsiyon verimlerinin reçine pH'sı ile değişimi

Şekil 4.17'deki verilere göre, düşük pH'larda polifenol bağlı Cu kompleksinin bir kısmının bozulacağı ve bakırın serbest kalacağı düşünölmüştür. Yüksek pH'larda ise bakırın  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  ve farklı hidroksit formları halinde çökebileceğinden dolayı kolon üzerinde sorpsiyon etkinliğini azalttığı düşünölebilir.

Elde edilen tüm optimizasyon koşulları dikkate alınarak, polifenol metal model çözeltisiyle yapılan çalışmada bakıra ait geri kazanım değeri çizelge 4.37'da verilmiştir.

Çizelge 4.37. Organik bağlı Cu'nın koşullandırılmış XAD-7 reçinesinden geri kazanımı (n=3)

Cu-Polifenol kompleksi	Reçine miktarı (g)	XAD-7 kolonundan 2 N $\text{HNO}_3$ ile elüe olan polifenol bağlı Cu miktarı (mg/L)	Geri kazanım (%)
10,0 mg/L+200mg/L tannik asit	3	9,36±0,19	94



#### 4.10.4. Örneklerden polifenol bağlı bakırın fraksiyonlaması

Elde edilen optimum reçine koşulları kabaası kayısı örneklerine uygulanmış; kayısı-metanol:su ve kayısı-su ekstraksiyonunda elde edilen ekstraktlardaki polifenol bağlı toplam bakır içeriği FAAS ile analizlenmiştir. Bu sonuçlara ilişkin veriler Çizelge 4.38 ve 4.39'de verilmiştir.

Çizelge 4.38. Metanol:su ekstraktında XAD-7 reçinesi ile ayrılan polifenol bağlı toplam Cu miktarı (n=3)

Kayısı çeşitleri Hasat Dönemleri	İlaçlı (Kabaası)	Cu %	İlaçsız (Kabaası)	Cu %
	mg/kg±s		mg/kg±s	
IV. Hasat	6,37±1,19	88,23	2,47±0,37	82,61
V.Hasat	1,73±0,38	78,36	1,47 ±0,25	62,23
V.Hasat'ın gün kurusu	1,80±0,38	81,95	1,50±0,67	64,82
V.Hasat'ın kükürtlüsü	0,71 ±0,29	60,18	0,97±0,47	54,30

Çizelge 4.39. Su ekstraktında XAD-7 reçinesi ile ayrılan polifenol bağlı toplam Cu miktarı (n=3)

Kayısı çeşitleri Hasat Dönemleri	İlaçlı (Kabaası)	Cu %	İlaçsız (Kabaası)	Cu %
	mg/kg±s		mg/kg±s	
IV. Hasat	1,14±0,25	23,48	0,82±0,29	39,08
V.Hasat	0,71±0,17	25,75	0,52±0,16	45,42
V.Hasat'ın gün kurusu	0,75±0,41	27,26	0,47±0,33	40,37
V.Hasat'ın kükürtlüsü	0,58±1,66	33,87	*	*

\*tayin sınırının altında

#### 4.11. Katyonik Bakırın Ayrılması

2,000g Dowex-50X8 reçine miktarında kolonda alıkonan katyonik Cu miktarı % 93 bulunmuştur.

Çizelge 4.40. Katyonik Cu<sup>2+</sup>'ın Dowex-50X8 reçinesinden geri kazanımı. (n=3)

Katyonik bakır	Reçine miktarı (g)	Dowex-50X8 kolonundan 2 N HNO <sub>3</sub> ile elüe olan Cu miktarı (mg/L)	Geri kazanım (%)
10,0 mg/L Cu <sup>2+</sup> çözeltisi	2	9,27±0,099	93

#### 4.11.1. Örneklerden fraksiyonlanan katyonik bakır miktarları

Kayısu-metanol:su ve sadece su ekstraktlarının Amberlite XAD-7 reçinesinden geçirilmesinden sonra, yani polifenol bağlı bakır ayrıldıktan sonra; süzüntü, katyonik bağlı bakırın ayrılması için Dowex-50X8 reçinesinden geçirilmiştir. Kolonda alıkonan katyonik bakır miktarı, kolonun 2 N HNO<sub>3</sub> ile elüsyonundan sonra, FAAS ile belirlenmiştir. Analiz sonuçlarına ilişkin veriler Çizelge 4.41 ve 4.42'de verilmiştir.

Çizelge 4.41. Metanol:su ekstraktında Dowex-50X8 reçinesi ile ayrılan katyonik Cu miktarı(n=3)

Kayısı çeşitleri Hasat Dönemleri	İlaçlı (Kabaası)	Cu %	İlaçsız (Kabaası)	Cu %
	mg/kg±s		mg/kg±s	
IV. Hasat	0,73±0,37	10,17	0,65±0,36	21,69
V.Hasat	0,53 ±0,23	24,35	0,59 ±0,37	24,85
V.Hasat'ın gün kurusu	0,56 ±0,21	25,63	0,47±0,48	20,25
V.Hasat'ın kükürtlüsü	0,47 ±0,43	40,06	*	*

\*tayin sınırının altında

Çizelge 4.42. Su ekstraktında Dowex-50X8 reçinesi ile ayrılan katyonik Cu miktarı(n=3)

Kayısı çeşitleri Hasat Dönemleri	İlaçlı (Kaba aş)ı	Cu %	İlaçsız (Kaba aş)ı	Cu %
	mg/kg±s		mg/kg±s	
IV. Hasat	3,29±0,45	67,47	1,17±0,29	55,87
V.Hasat	1,88±0,43	68,60	0,58±0,08	49,20
V.Hasat'ın gün kurusu	1,76±0,29	63,92	0,56±0,16	48,45
V.Hasat'ın kükürtlüsü	1,17±0,29	67,56	*	*

\*tayin sınırının altında

#### 4.12. Anyonik Bakırın Fraksiyonlanması

2,000g AmberliteIRA-458 reçinesiyle kolonda alıkonan anyonik Cu miktarı % 87 değerine ulaşılmıştır. İlgili değerler Çizelge 4.43'de verilmiştir.

Çizelge 4.43. Anyonik bakırın AmberliteIRA-458 reçinesinden geri kazanımı. (n=3)

Anyonik bağlı bakır	Reçine miktarı (g)	AmberliteIRA-458 kolonundan 2 N HCl ile elüe olan Cu miktarı (mg/L)	Geri kazanım (%)
0,6 mg/L Cu + 400 mg/L Tartarik asit	2	0,52±0,091	87

#### 4.12.1. Örneklerden anyonik türlerin ayrılması

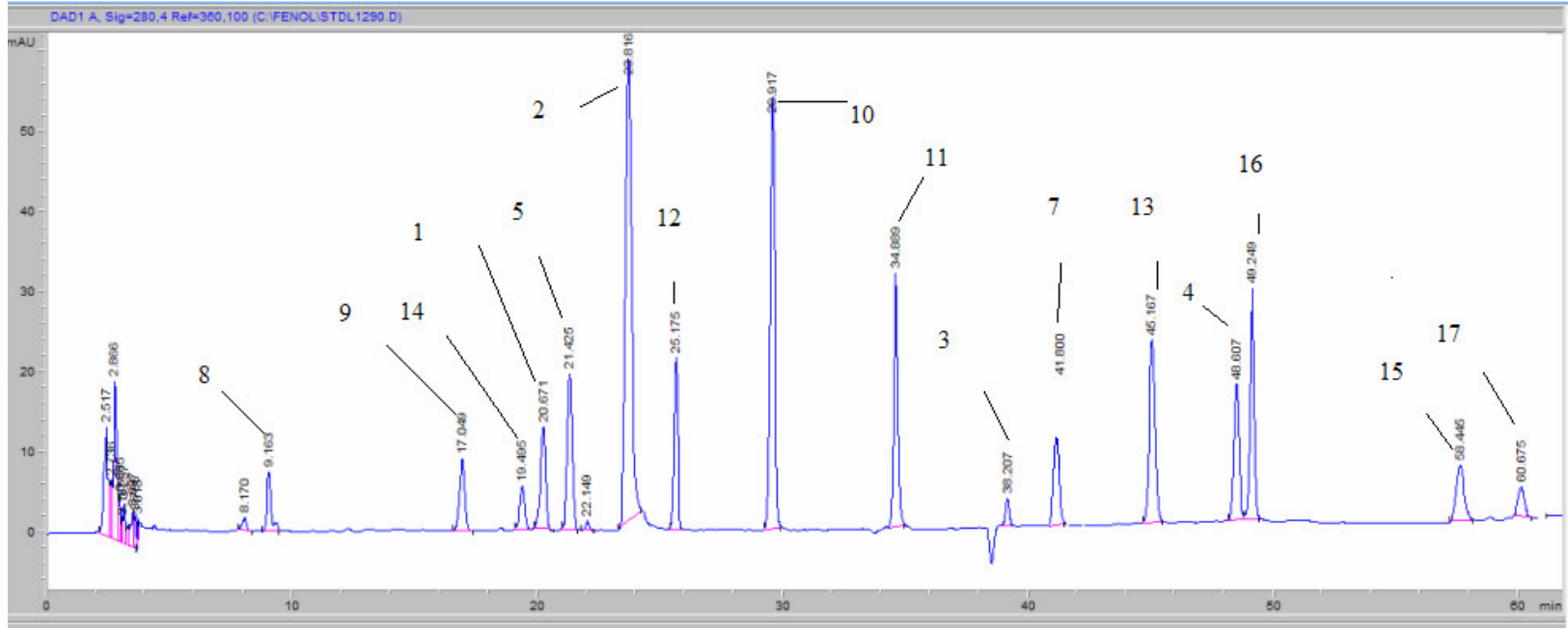
Model çözeltilerle yapılan denemelerden sonra, kayısı numunelerinden anyonik türlerin ayrılması için hazırlanmış olan reçinelerle doldurulmuş kolonlardan kayısı ekstraktları geçirilmiştir. Kolonda tutulmuş olan türler HCl çözeltisiyle elüe edilmiştir. Ancak elde edilen bu süzüntülerden herhangi bir sinyal okunamadığı için, kayısı

ekstraktlarında anyonik türlerin tayin edilemediği veya bu ortamda bulunmadığı düşünülmüştür.

#### **4.13. Sıvı Kromatografisi ile Polifenollerin Analizi**

Kayısı örneklerinden polifenollerin analizi için, kayısı matriksinde en çok bulunabilecek olanlar belirlenmiştir. 1. Klorojenik asit, 2. Kafeik asit, 3. Rutin, 4. Resveretrol, 5. Prosiyanidin-B2, 6. Epigallokateşingallat, 7. Gallik asit, 8. Gallokateşin, 9. Epigallokateşin, 10. P-kumarik asit, 11. Epikateşingallat, 12. Epikateşin, 13. Myreçetin, 14. Kateşin, 15. Querçetin, 16. Phloridzin, 17. Luteolin polifenolleri seçilmiştir. Polifenol standartlarının sıvı kromatografisinde ayrı ayrı RT (alınma süreleri) değerleri belirlenmiş ve ayrıca kayısı matriksinde de bir arada olmaları düşünülerek tüm polifenoller iç içe hazırlanmış ve sıvı kromatografisine verilmiştir. Bu şekilde tüm polifenollerin bir arada buldukları ortamda tüm RT değerleri belirlenerek Çizelge 4.18’de verilmiştir. Ayrıca bu polifenollerin kayısı ekstraktlarıyla 1:1 oranında eklenmesiyle RT değerlerinin nasıl değiştiği de kesin olarak belirlenmiş ve Çizelge 4.19’da verilmiştir.

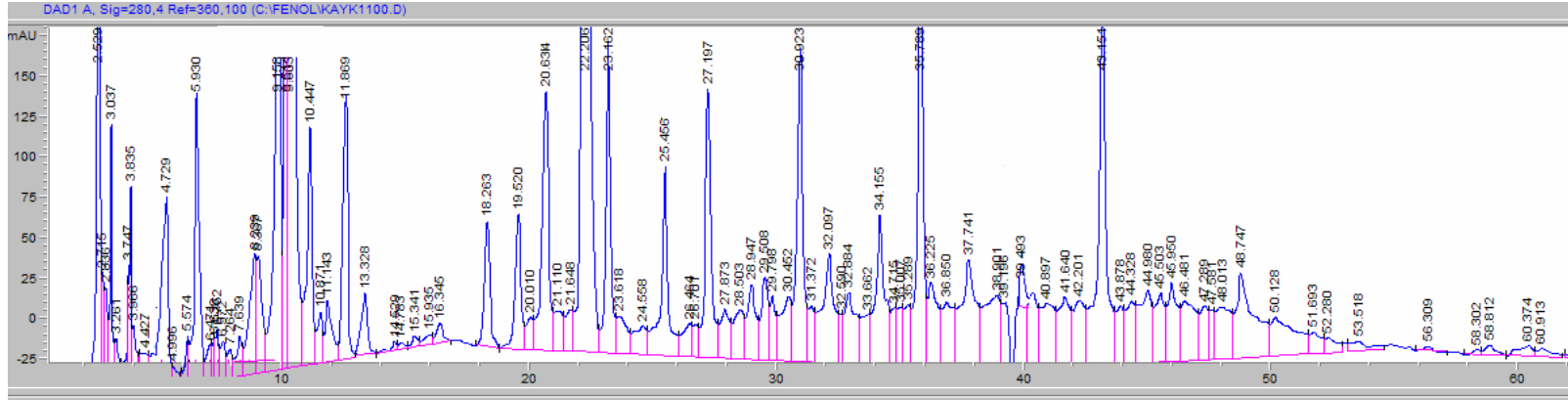
Kayısı ekstraktlarından polifenollerin analizi için; I. Hasat döneminden, V. Hasat dönemleri arasında ve V. hasatın gün kurusu ve kükürtlü örneklerinin Metanol:Su:TBHQ ekstraktlarına ait HPLC kromatogramları; ilaçlı kabaası için, Şekil 4.20-4.26’da; ilaçsız kabaası için, Şekil 4.27-4.33’te; ilaçlı paviot için ise; Şekil 4.34-4.40’da verilmiştir. Ayrıca her bir kayısı çeşidi için, Metanol:Su:TBHQ; sadece su ve pepsin ekstraktlarına geçen polifenoller için elde edilen kromatogramlar ise bir arada verilerek, çözenler arasındaki polifenol içeriklerinin değişimi izlenmiştir. Sonuçlar Şekil 4.41 – 4.52’de verilmiştir.



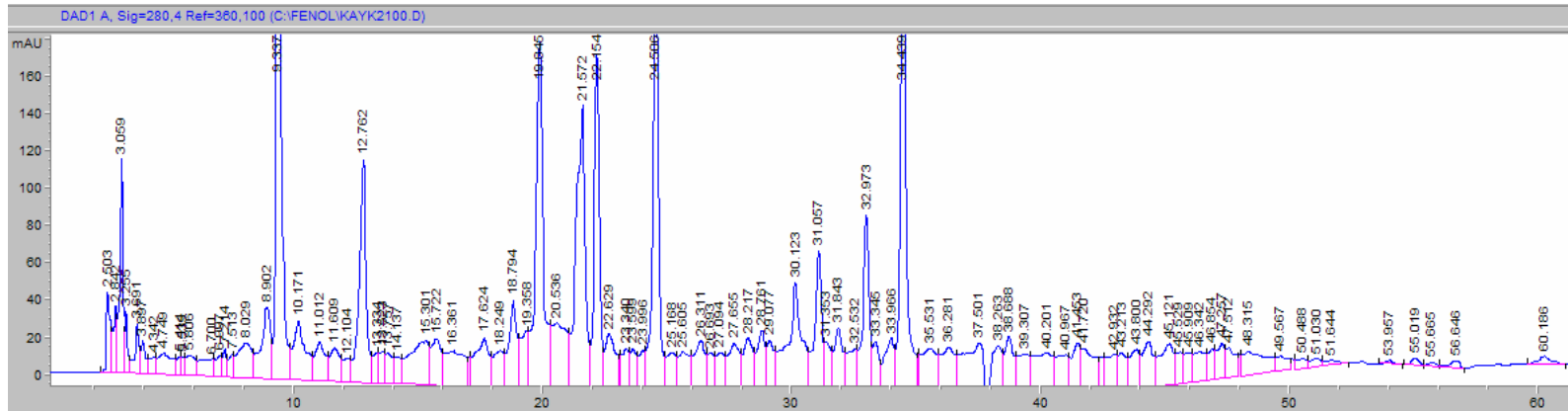
Şekil 4.18. Polifenol standartları için HPLC kromatogramları

1. Klorogenik asit, 2. Kafeik asit, 3. Rutin, 4. Resveretrol, 5. Prosiyanidin-B2, 6. Epigallokateşingallat, 7. Gallik asit, 8. Gallo kateşin, 9. Epigallokateşin, 10. P-kumarik asit, 11. Epikateşingallat, 12. Epikateşin, 13. Myreçetin, 14. Kateşin, 15. Querçetin, 16. Phloridzin, 17. Luteolin

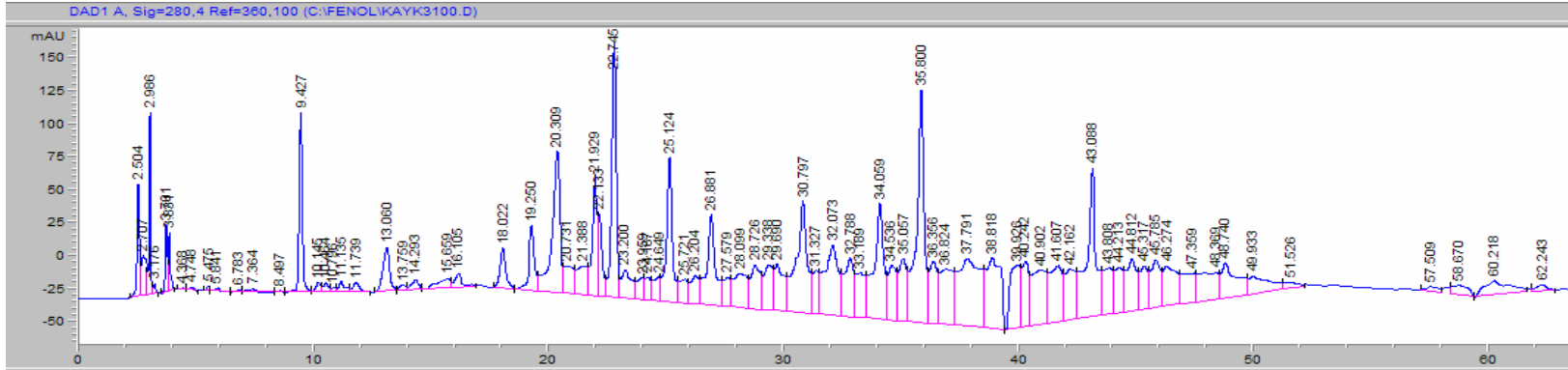




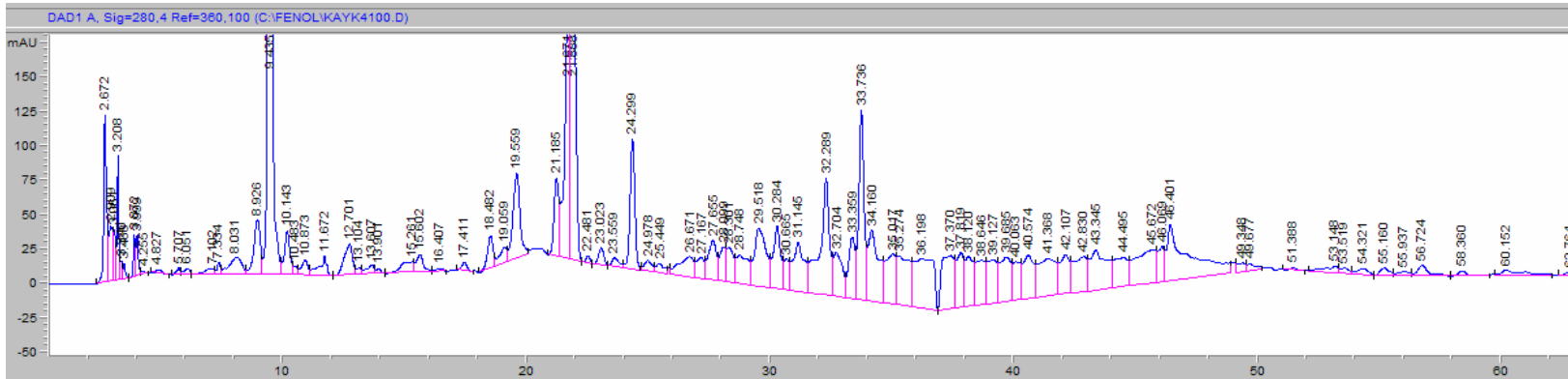
Şekil 4.20. Hasat ilaı kabaşı kayısı için kromatogramlar ve polifenol pikleri



Şekil 4.21. Hasat ilaı kabaşı kayısı için kromatogramlar ve polifenol pikleri

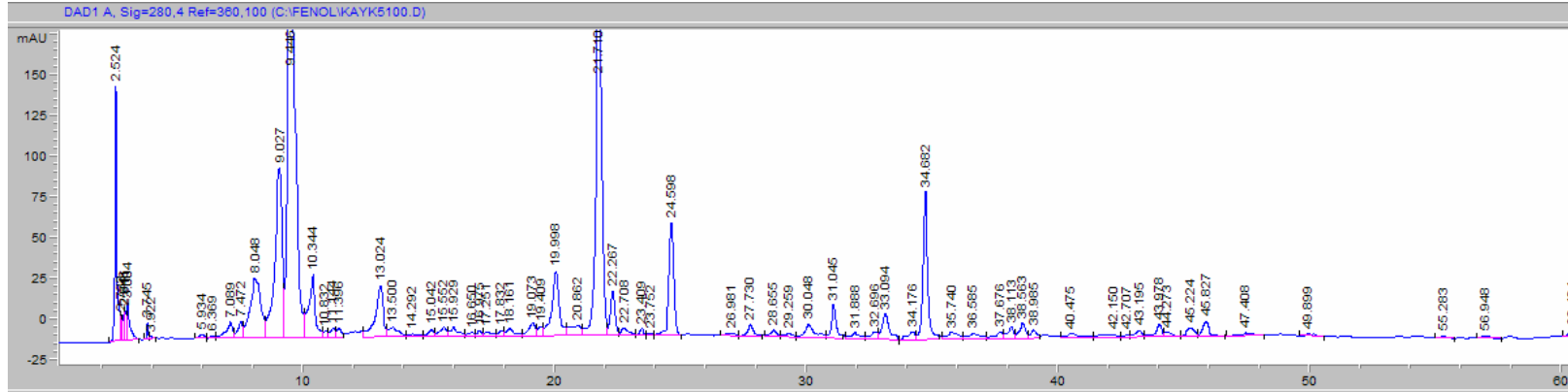


Şekil 4.22. Hasat ilaı kabaası kayısı için kromatogramlar ve polifenol pikleri

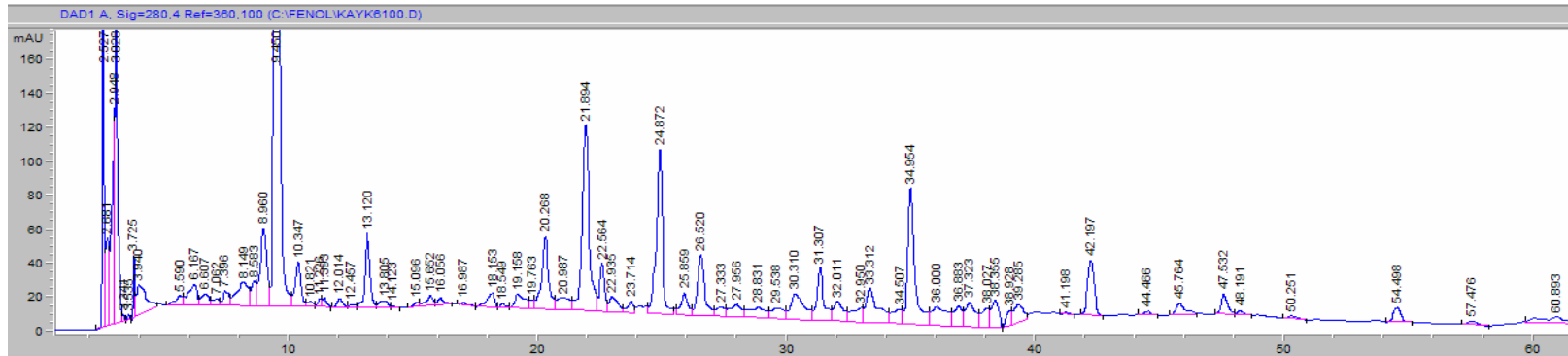


Şekil 4.23. Hasat ilaı kabaası kayısı için kromatogramlar ve polifenol pikleri

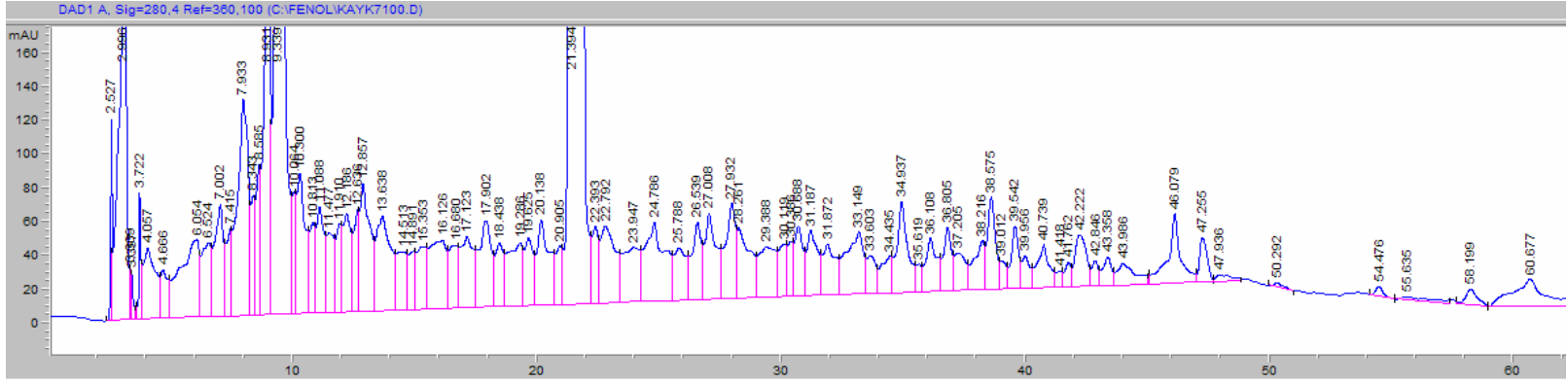




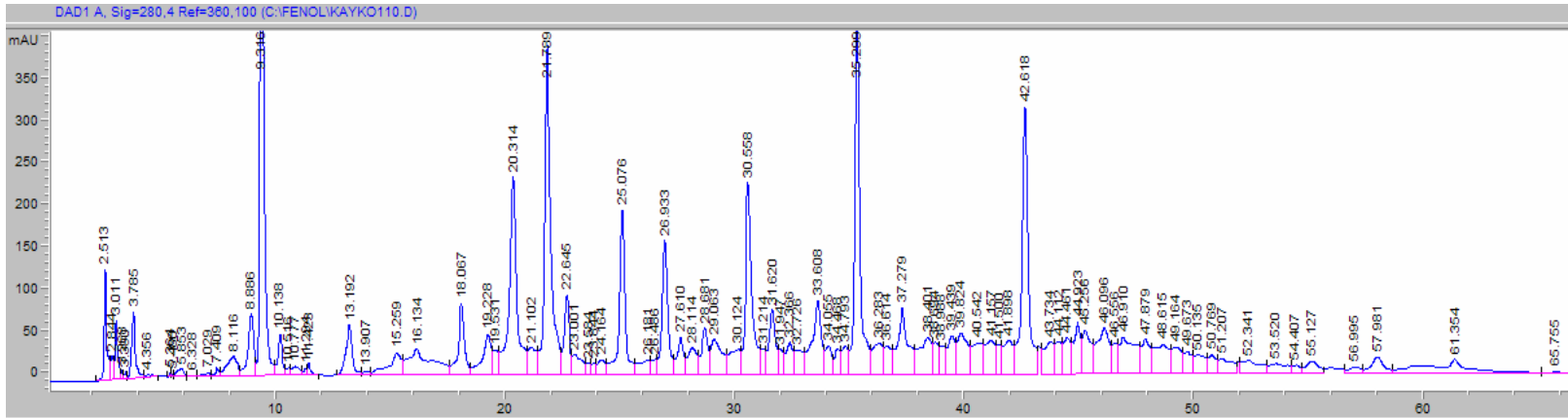
Şekil 4.24. Hasat ilaşı kabaşı kayısı için kromatogramlar ve polifenol pikleri



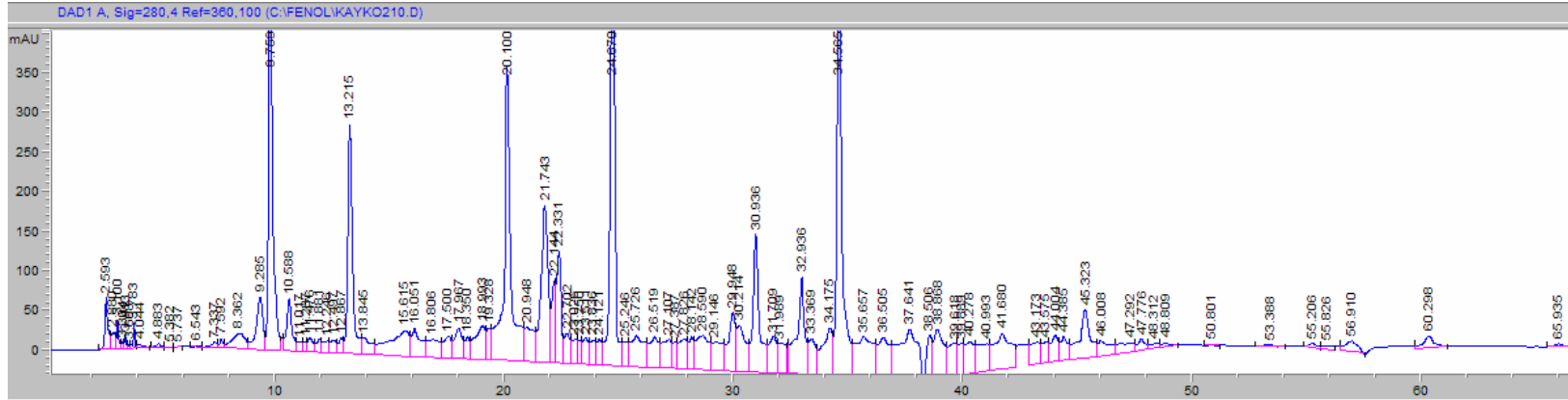
Şekil 4.25. Hasat ilaşı kabaşı kayısı için kromatogramlar ve polifenol pikleri



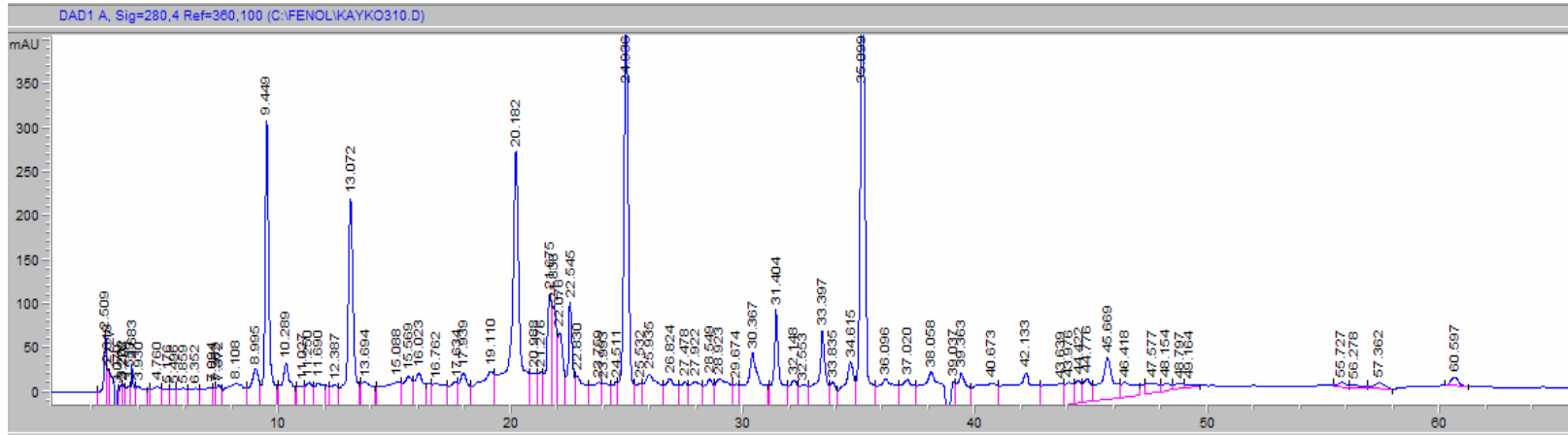
Şekil 4.26. Hasat ilaçlı kabaası kayısı için kromatogramlar ve polifenol pikleri



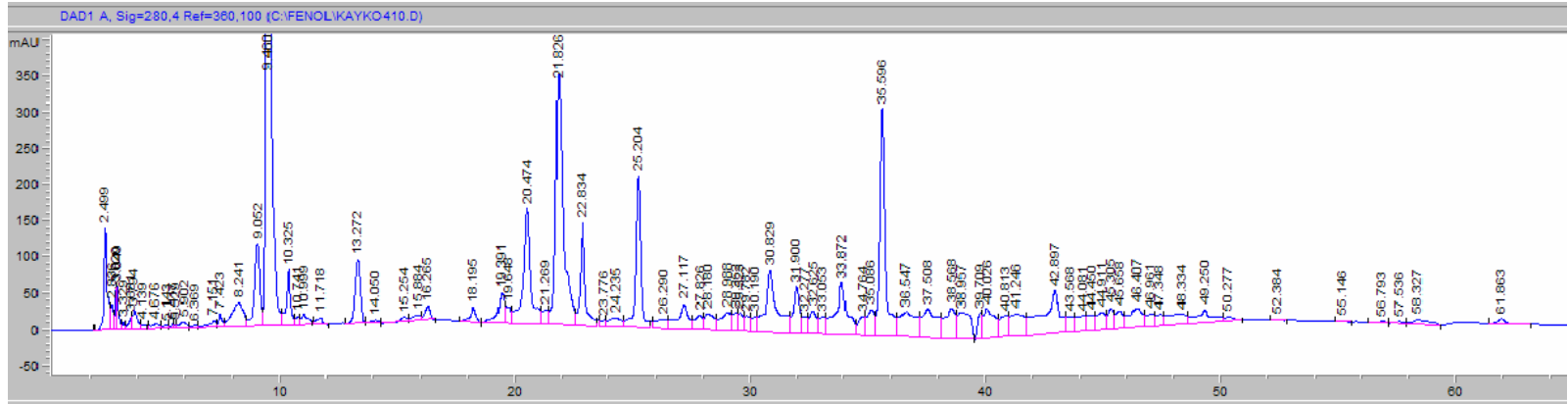
Şekil 4.27. Hasat ilaçsız kabaası kayısı için kromatogramlar ve polifenol pikleri

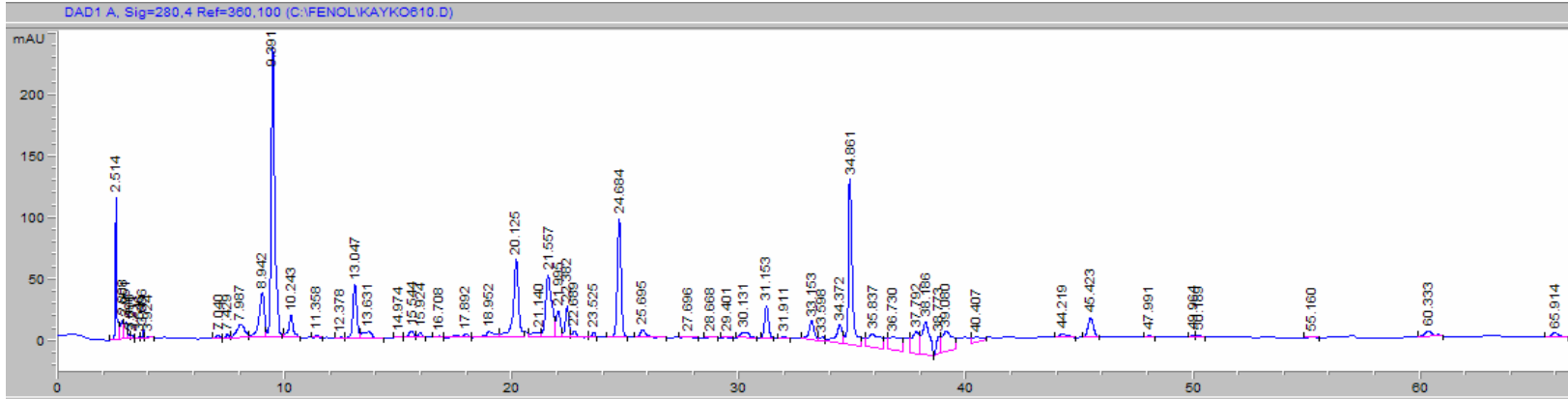


Şekil 4.28. Hasat ilaçsız kabaışı kayısı için kromatogramlar ve polifenol pikleri

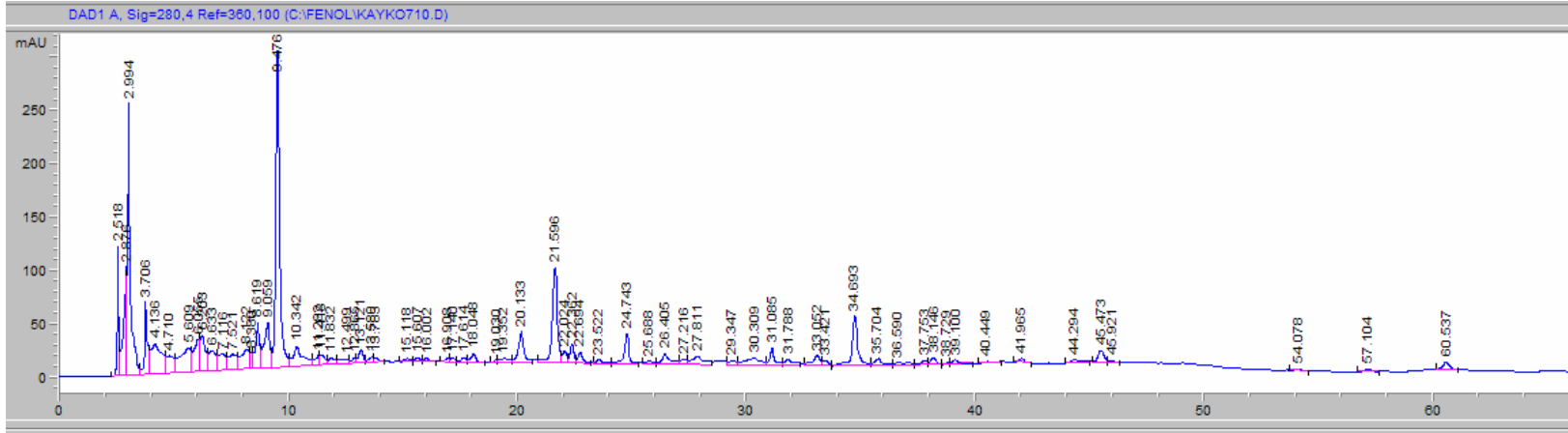


Şekil 4.29. Hasat ilaçsız kabaışı kayısı için kromatogramlar ve polifenol pikleri

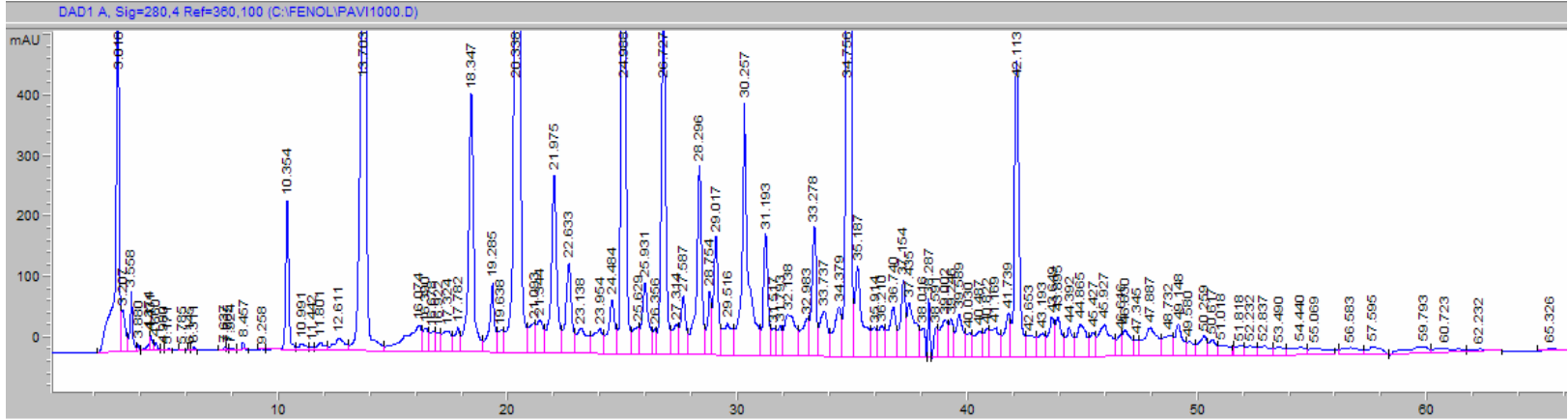




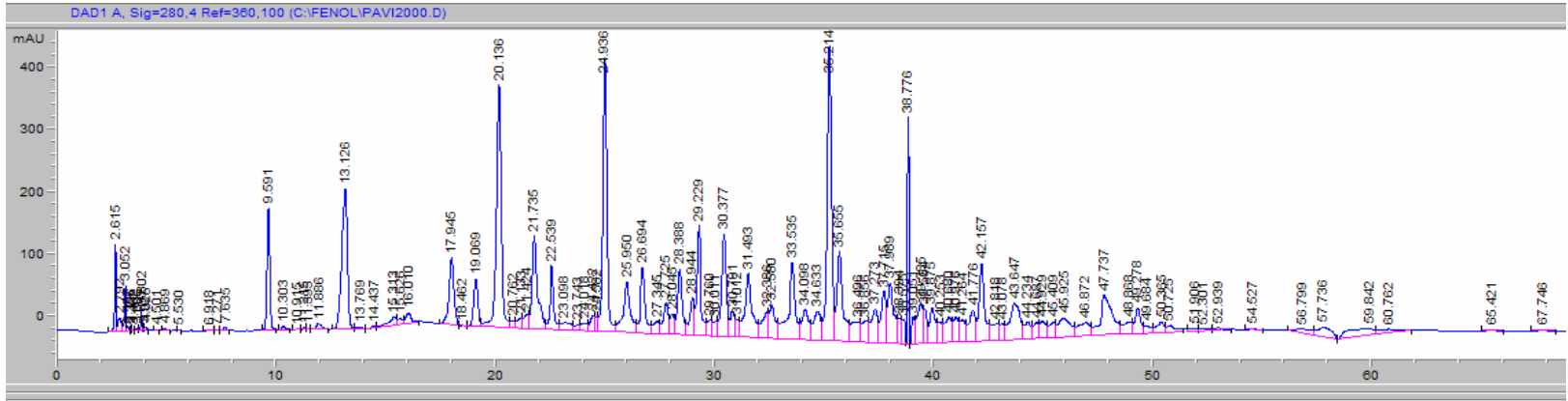
Şekil 4.32. Hasat ilaçsız kabaşı kayısı için kromatogramlar ve polifenol pikleri



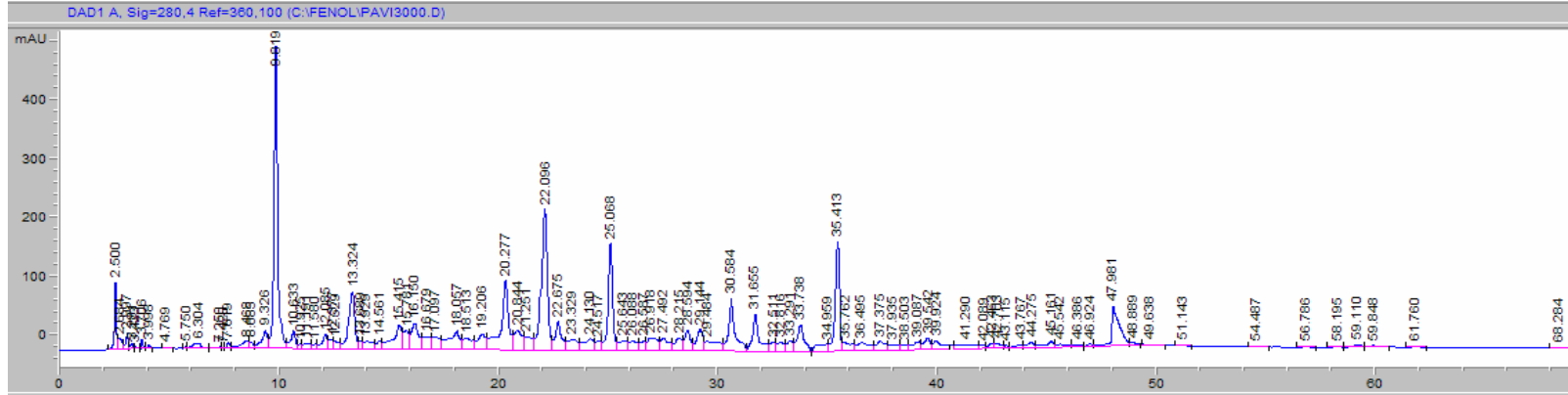
Şekil 4.33. Hasat ilaçsız kabaşı kayısı için kromatogramlar ve polifenol pikleri



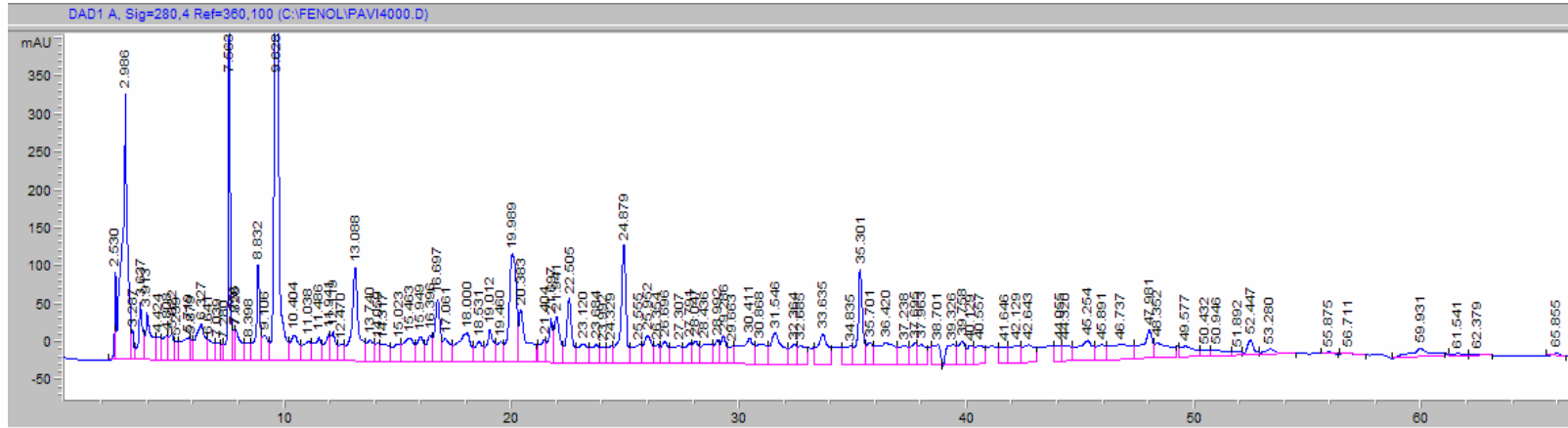
Şekil 4.34. Hasat ilaı Paviot kayısı için kromatogramlar ve polifenol pikleri



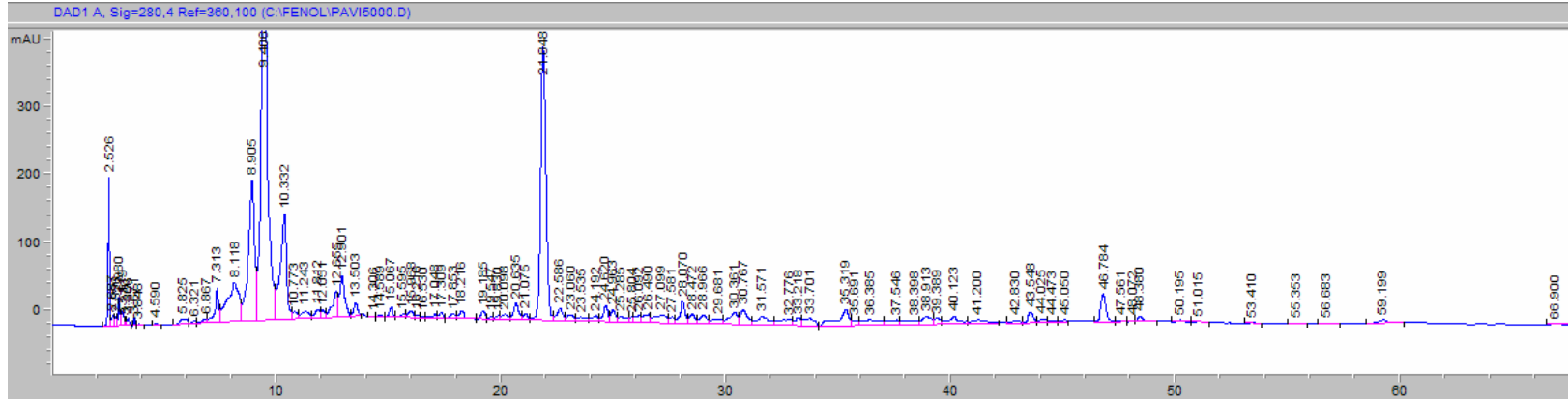
Şekil 4.35. Hasat ilaı Paviot kayısı için kromatogramlar ve polifenol pikleri



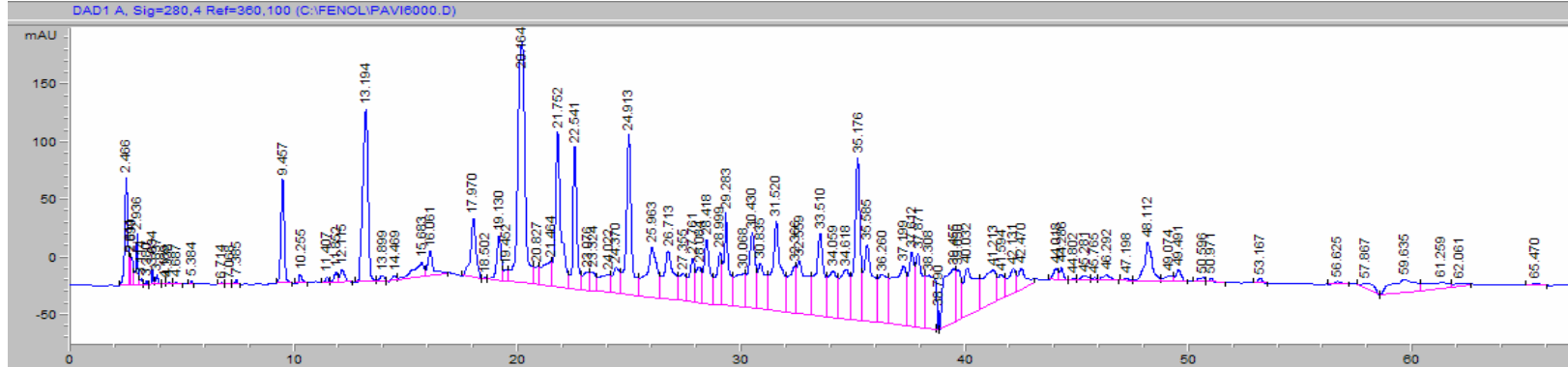
Şekil 4.36. Hasat ilaçlı Paviot kayısı için kromatogramlar ve polifenol pikleri



Şekil 4.37. Hasat ilaçlı Paviot kayısı için kromatogramlar ve polifenol pikleri

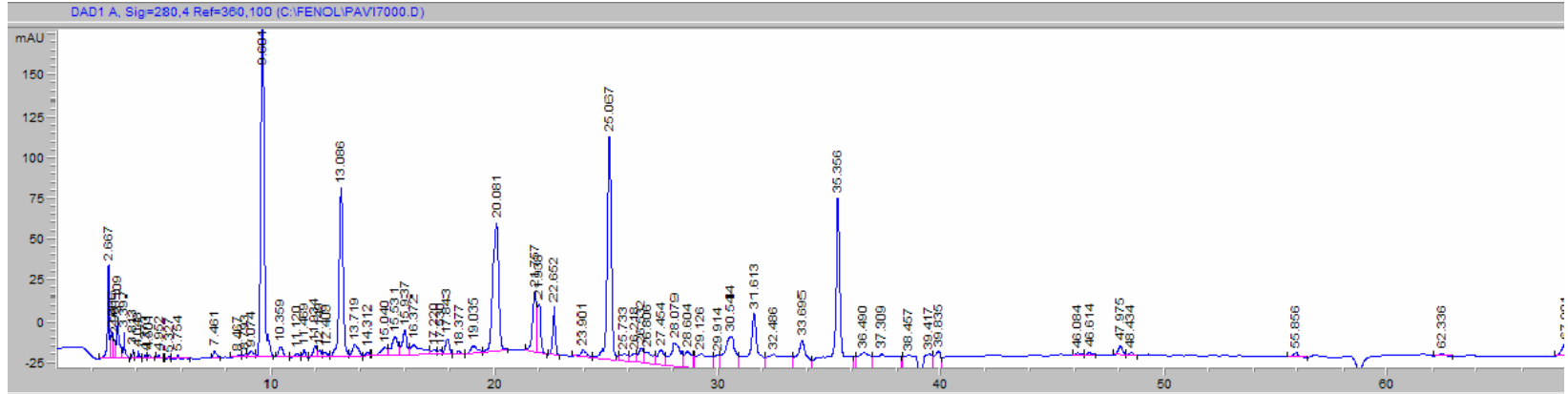


Şekil 4.38. Hasat ilaı Paviot kayısı için kromatogramlar ve polifenol pikleri

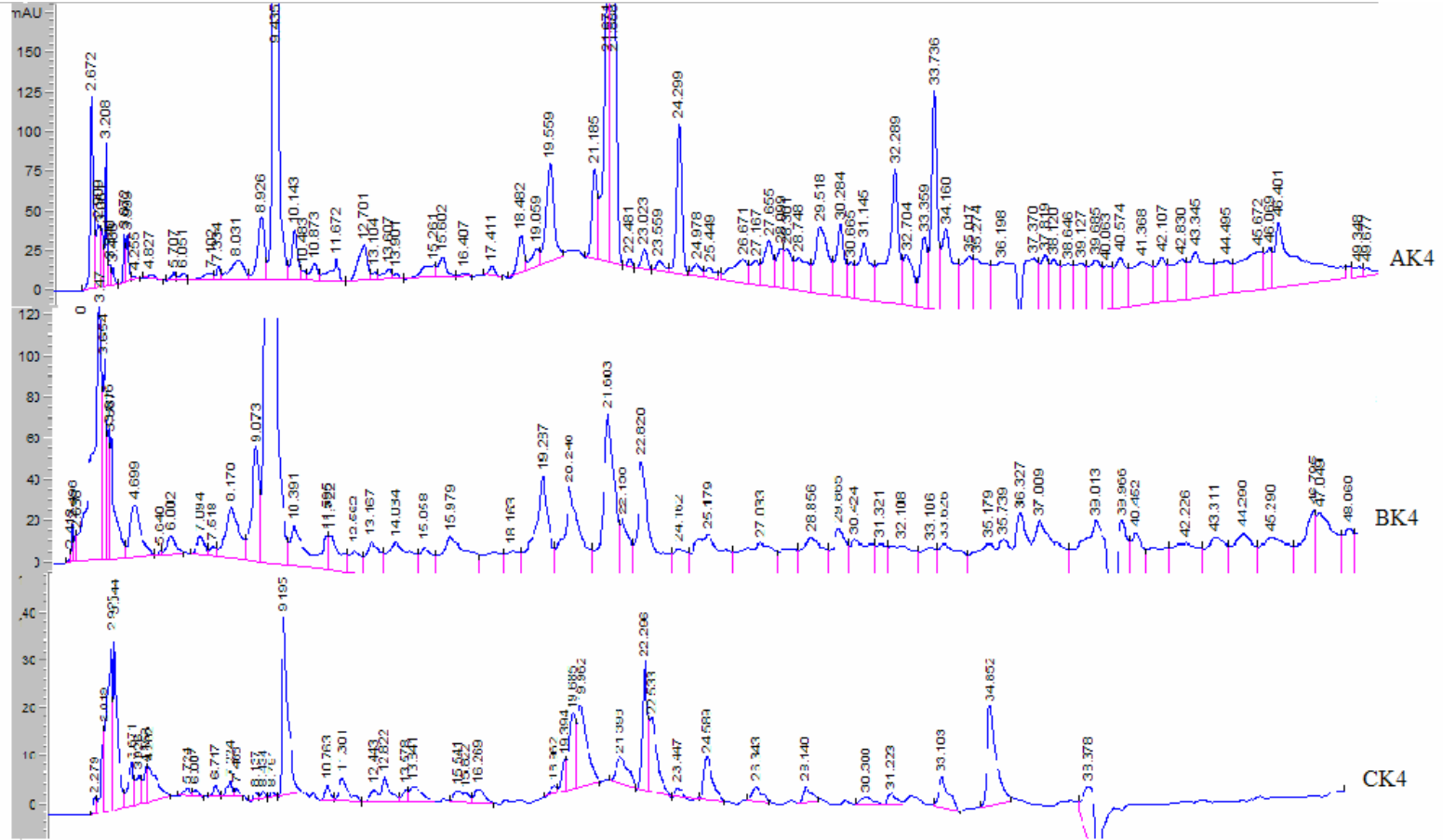


Şekil 4.39. Hasat ilaı Paviot kayısı için kromatogramlar ve polifenol pikleri

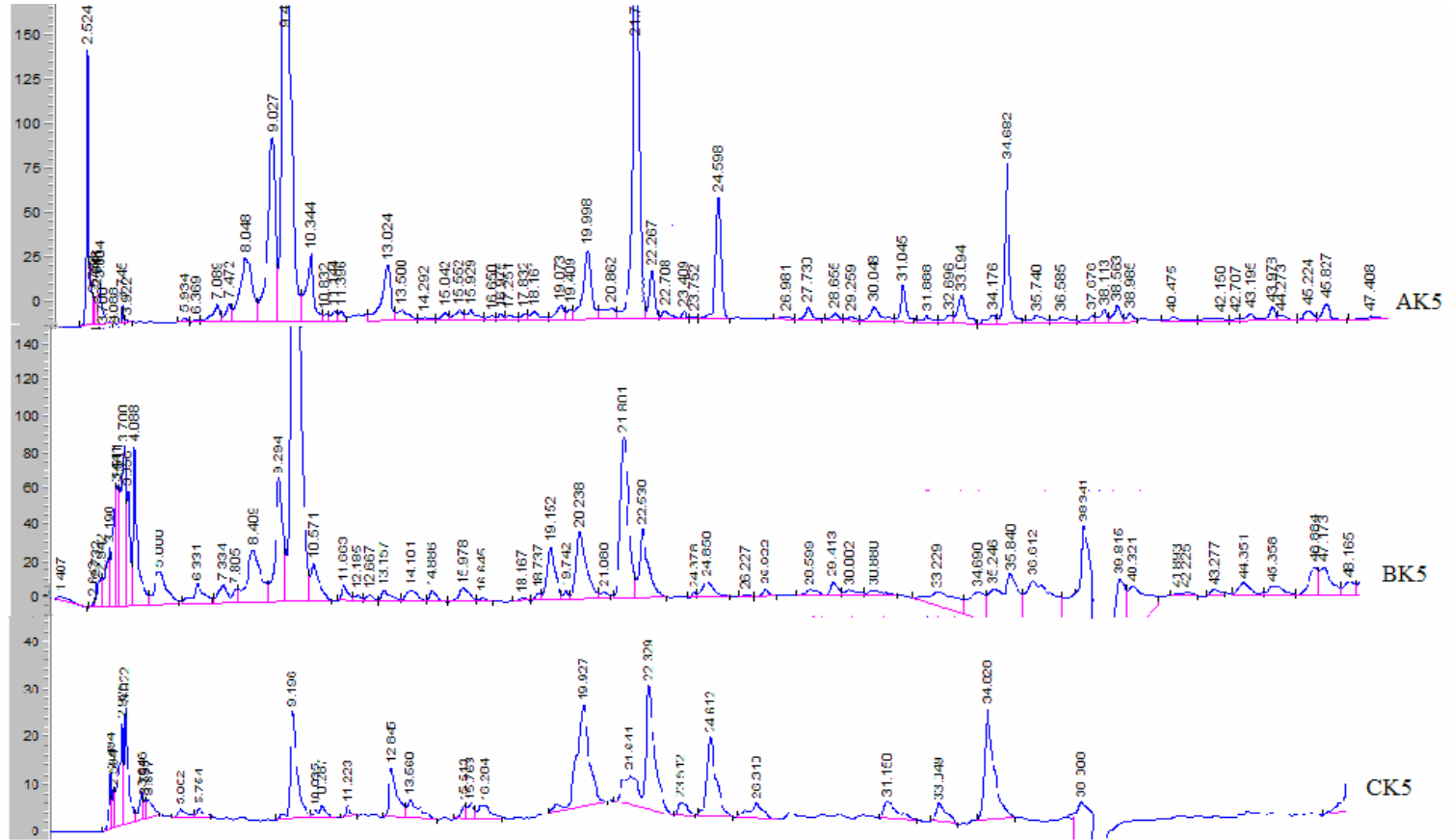




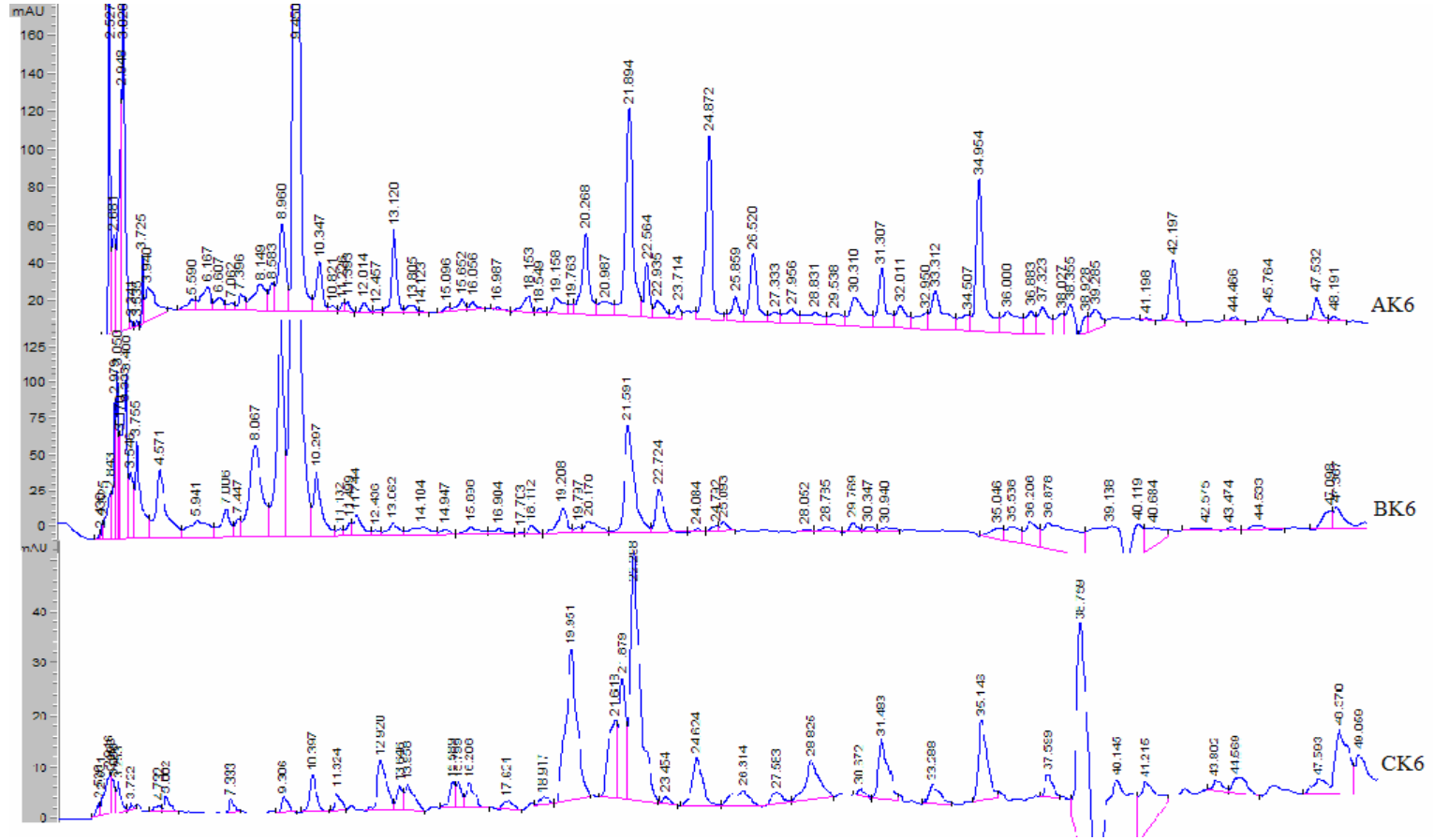
Şekil 4.40. Hasat ilaı Paviot kayısı için kromatogramlar ve polifenol pikleri

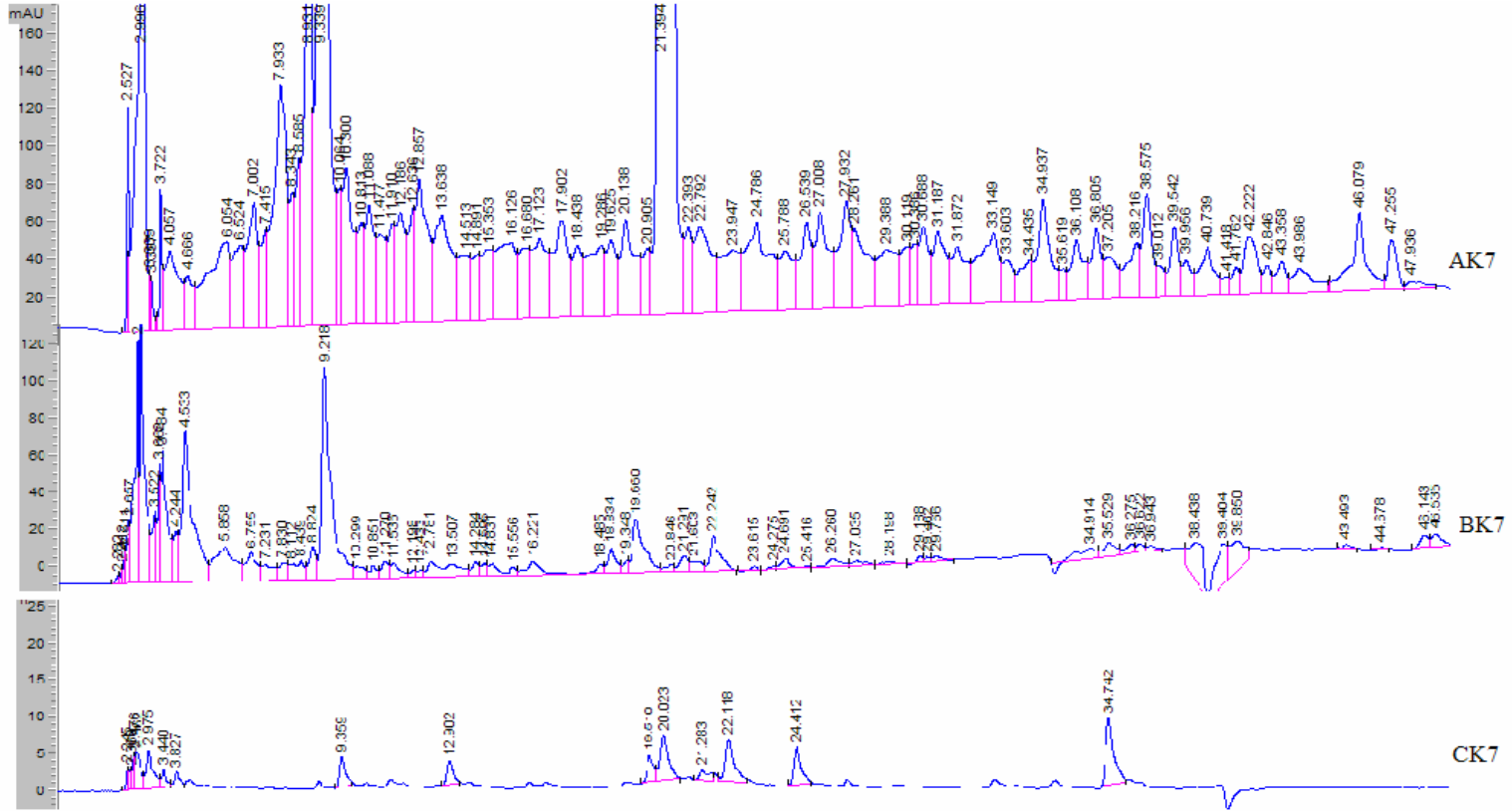


Şekil 4.41. Hasat ilaı Kabaası kayısı için; AK4=Metanol:Su, BK4=Su, CK4=sentetik mide çözeltisi ile yapılan polifenol ekstraksiyonunda elde edilen kromatogramlar ve polifenol pikleri

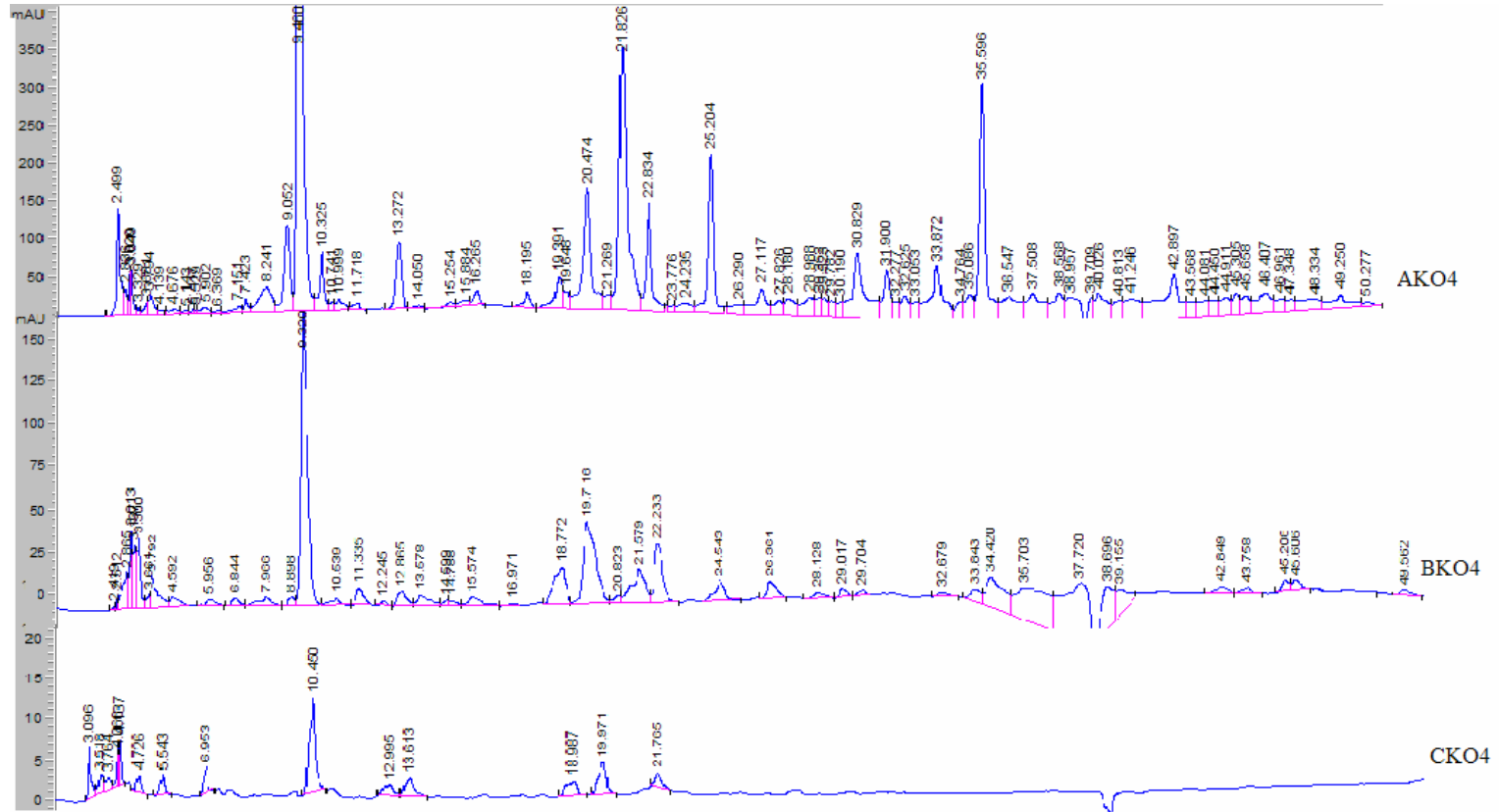


Şekil 4.42. Hasat ilaşı Kabaşı kayısı için; AK5=Metanol:Su, BK5=Su, CK5=sentetik mide çözeltisi ile yapılan polifenol ekstraksiyonunda elde edilen kromatogramlar ve polifenol pikleri

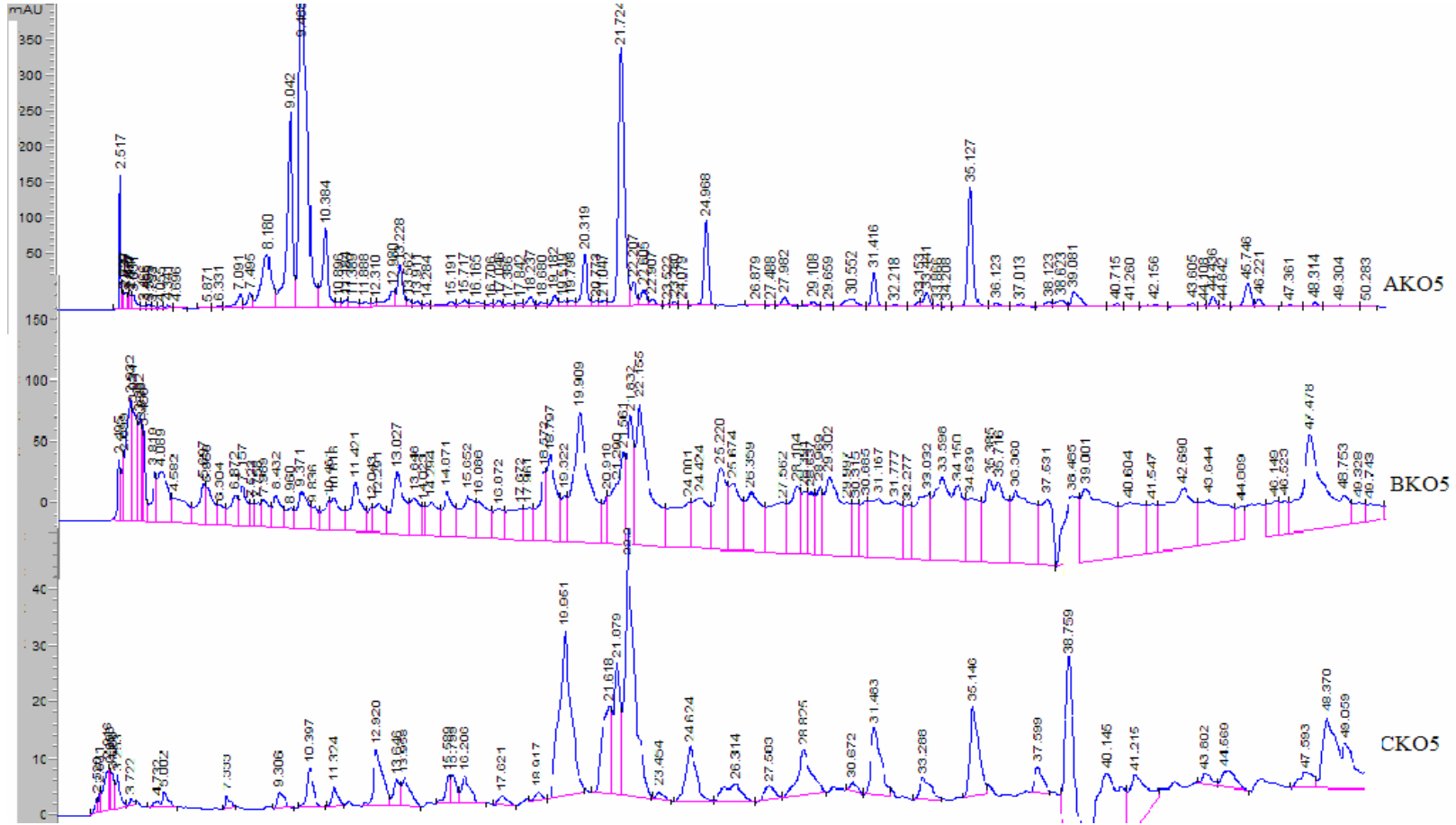




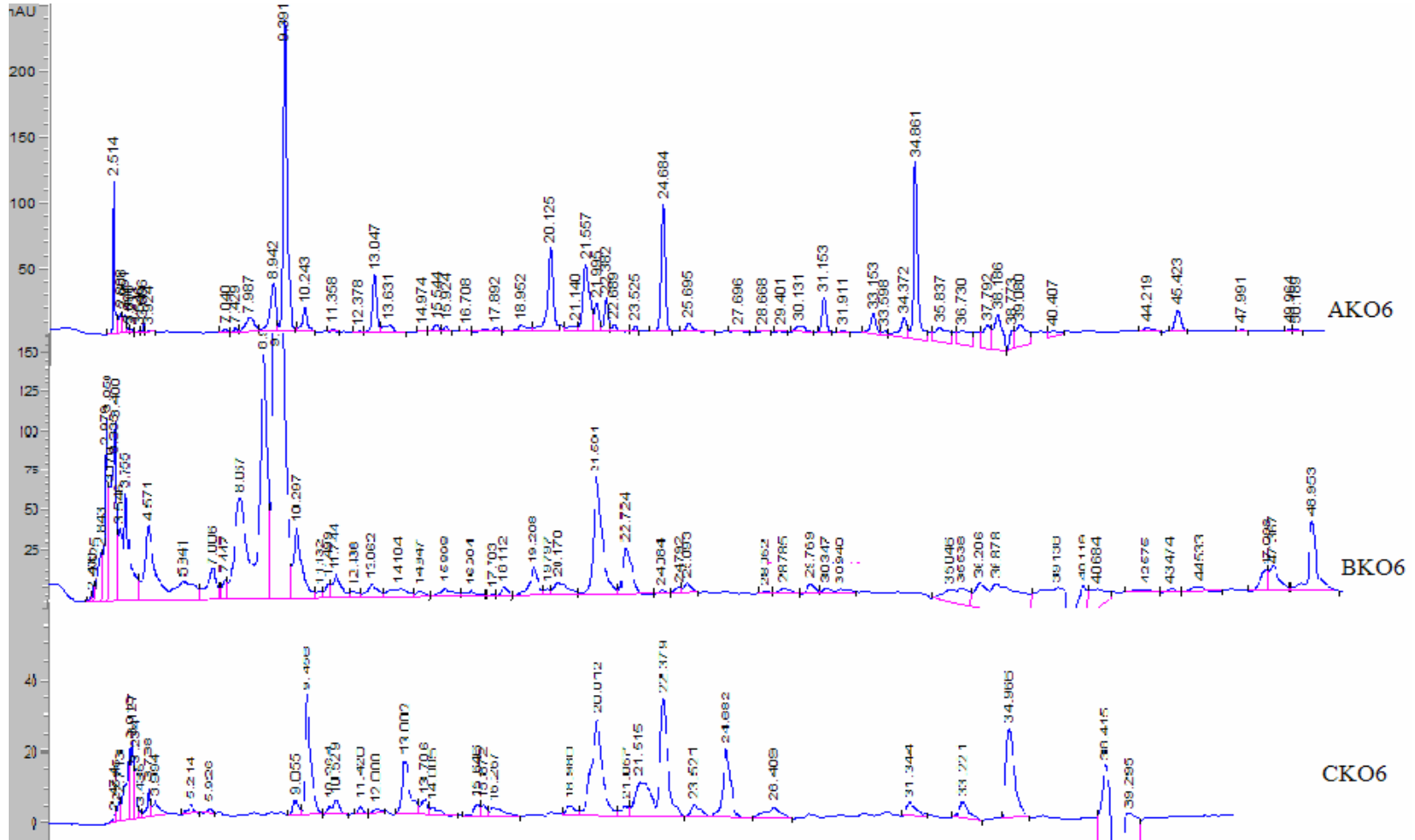
Şekil 4.44. Hasat ilaşı Kabaası kayısı için; AK7=Metanol:Su, BK7=Su, CK7=sentetik mide çözeltisi ile yapılan polifenol ekstraksiyonunda elde edilen kromatogramlar ve polifenol pikleri



Şekil 4.45. Hasat ilaçsız Kabaşu kayısı için; AKO4=Metanol:Su, BKO4=Su, CKO4=sentetik mide çözeltisi ile yapılan polifenol ekstraksiyonunda elde edilen kromatogramlar ve polifenol pikleri

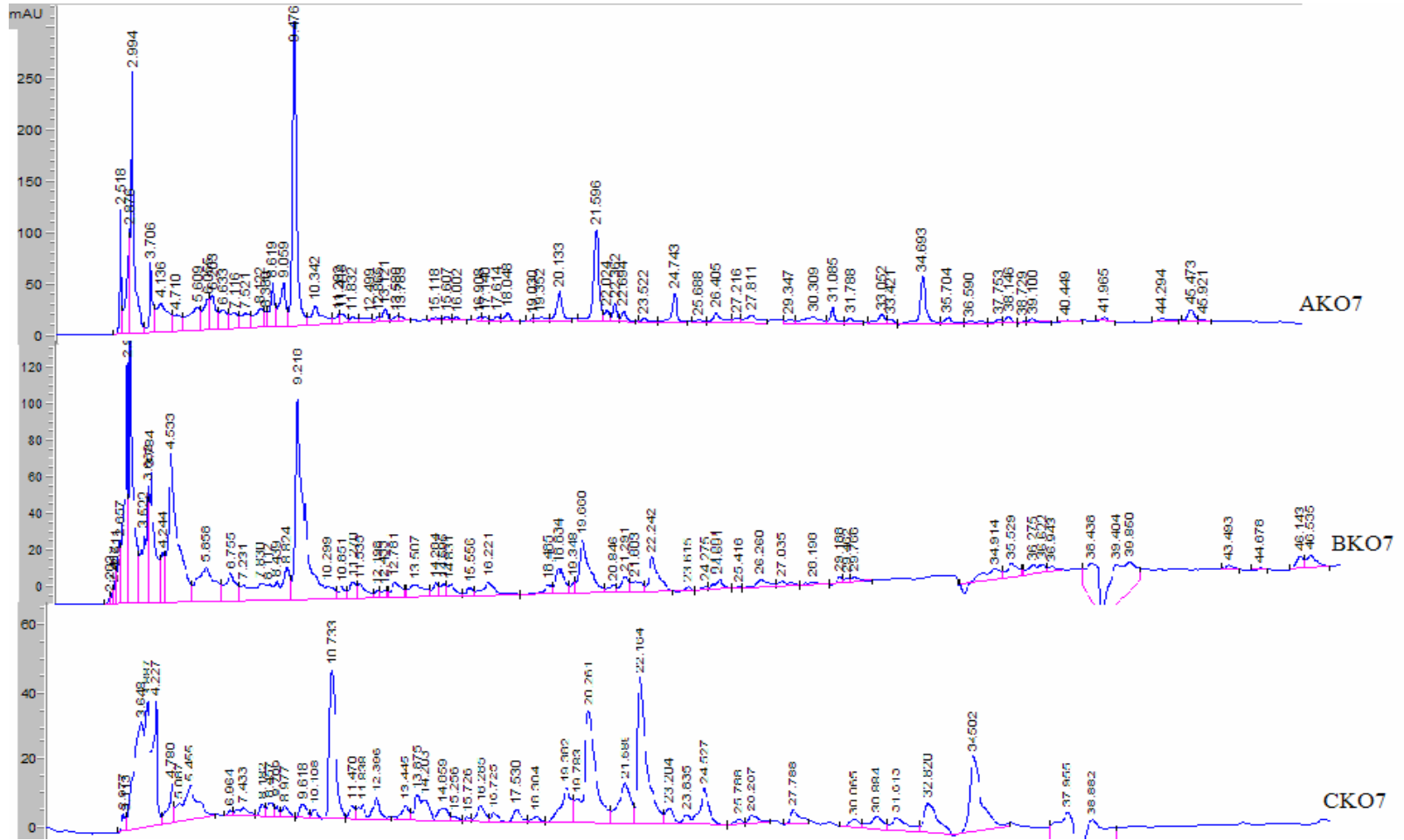


Şekil 4.46. Hasat ilaçsız Kabaş kayısı için; AKO5=Metanol:Su, BKO5=Su, CKO5=sentetik mide çözeltisi ile yapılan polifenol ekstraksiyonunda elde edilen kromatogramlar ve polifenol pikleri

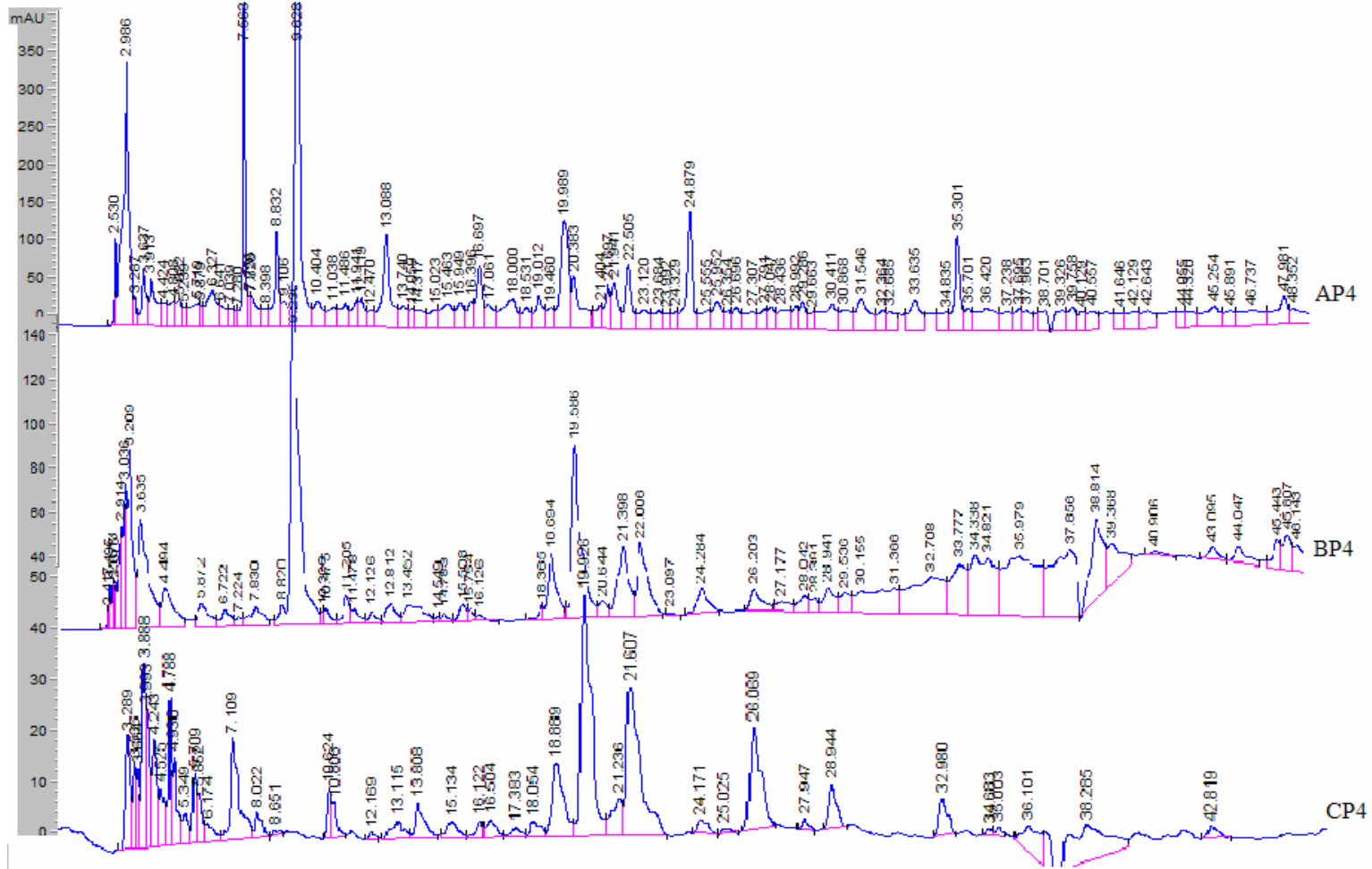


Şekil 4.47. Hasat ilaçsız Kabaşçı kayısı için; AKO6=Metanol:Su, BKO6=Su, CKO6=sentetik mide çözeltisi ile yapılan polifenol ekstraksiyonunda elde edilen kromatogramlar ve polifenol pikleri

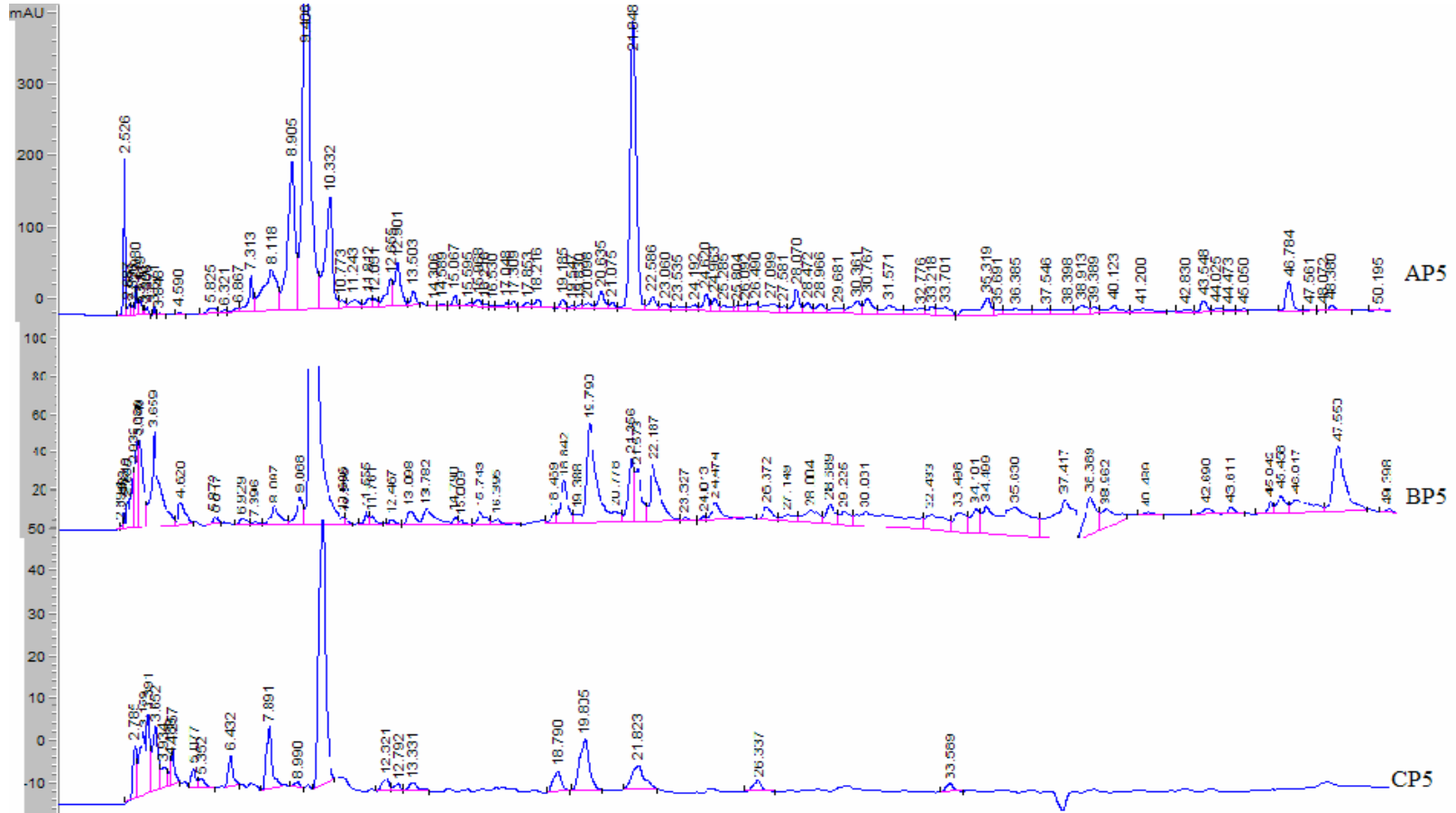




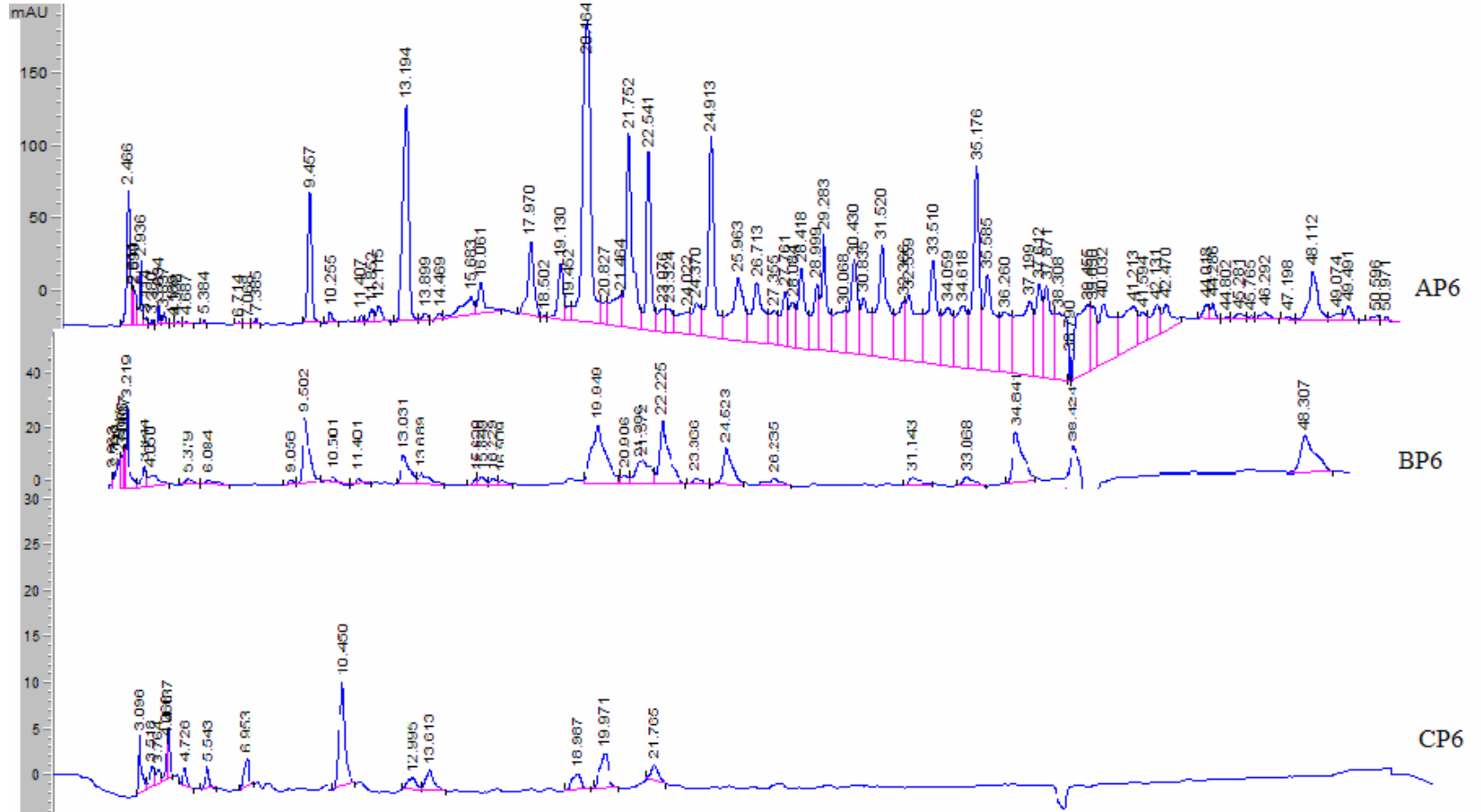
Şekil 4.48. Hasat ilaçsız Kabaşu kayısı için; AKO7=Metanol:Su, BKO7=Su, CKO7=sentetik mide çözeltisi ile yapılan polifenol ekstraksiyonunda elde edilen kromatogramlar ve polifenol pikleri



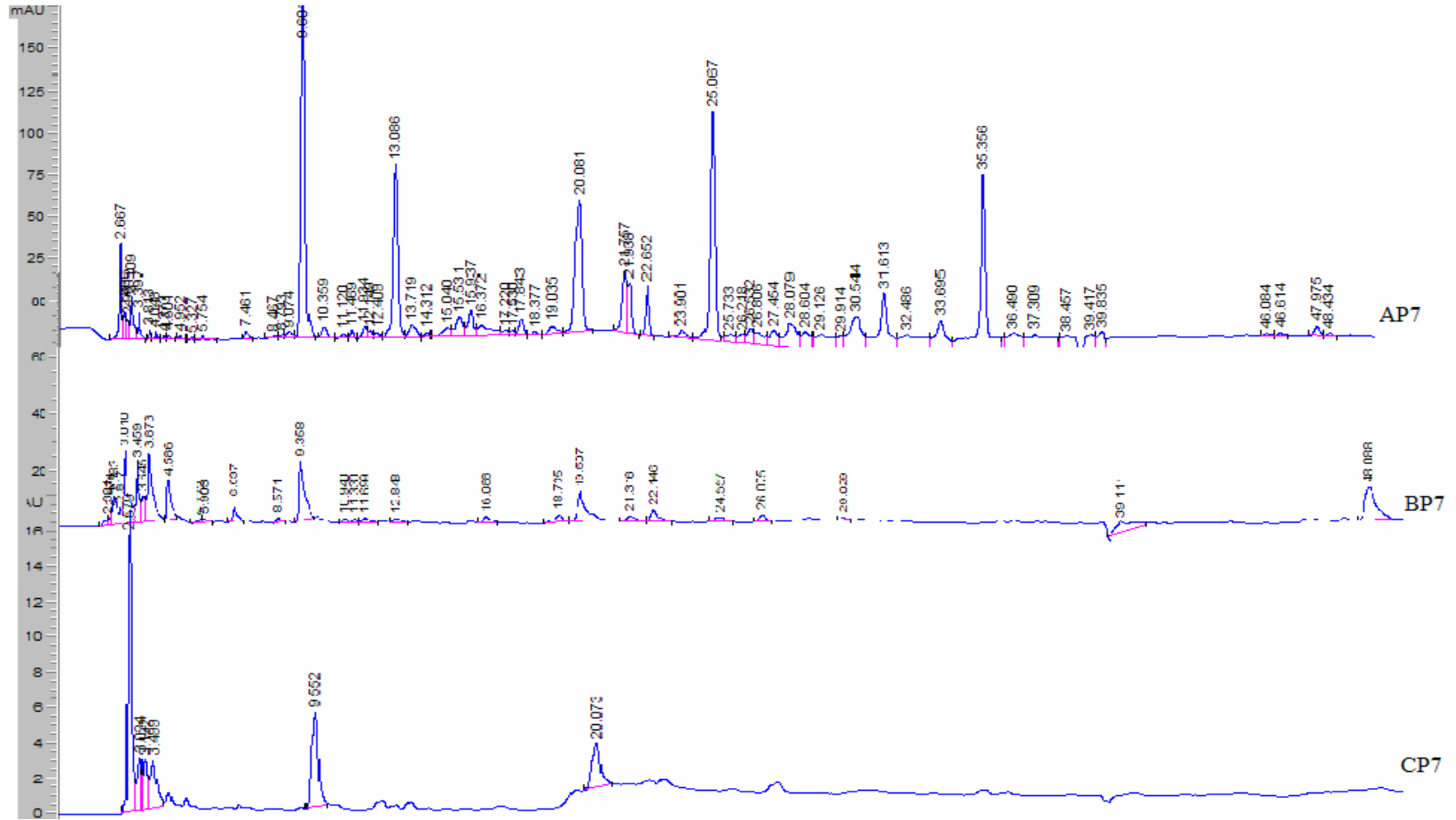
Şekil 4.49. Hasat ilaçlı Paviot kayısı için; AP4=Metanol:Su, BP4=Su, CP4=sentetik mide çözeltisi ile yapılan polifenol ekstraksiyonunda elde edilen kromatogramlar ve polifenol pikleri



Şekil 4.50. Hasat ilacı Paviot kayısı için; AP5=Metanol:Su, BP5=Su, CP5=sentetik mide çözeltisi ile yapılan polifenol ekstraksiyonunda elde edilen kromatogramlar ve polifenol pikleri



Şekil 4.51. Hasat ilaçlı Paviot kayısı için; AP6=Metanol:Su, BP6=Su, CP6=sentetik mide çözeltisi ile yapılan polifenol ekstraksiyonunda elde edilen kromatogramlar ve polifenol pikleri



Şekil 4.52. Hasat ilaçı Paviot kayısı için; AP7=Metanol:Su, BP7=Su, CP7=sentetik mide çözeltisi ile yapılan polifenol ekstraksiyonunda elde edilen kromatogramlar ve polifenol pikleri

## 5. TARTIŞMA VE SONUÇ

1- Kayısı örneklerinde metal içeriklerinin tayininde en önemli problemlerden biri; meyvenin % 80 oranını oluşturan suyun oluşturduğu nem içeriğidir. Çünkü özellikle çözünürleştirme için kullanılan mikrodalga teflon çözünürleştirme kaplarına en fazla 0,5 g örnek alınabilmektedir. Yaş örnekler ile çalışıldığında % 80 su içeriği olan numunenin metal türlerinin tayin edilmesinde problemler oluşacaktır. Bu nedenle örnekler liyofilize edilerek kurutulmuş ve nemin büyük bir oranı uzaklaştırılmıştır. Farklı kayısı örneklerinin nem içerikleri Çizelge 4.1’de verilmiştir. Bütün hesaplamalar bu nem içerikleri dikkate alınarak yapılmıştır. Yani tartılan madde miktarından nem içerikleri çıkarıldıktan sonra, kalan kuru ağırlık üzerinden hesaplamalar yapılmıştır.

2- Kayısı örneklerinde toplam bakır analizi için öncelikle referans materyaller kullanılarak çözünürleştirme işlemleri kontrol edilmiştir. Çizelge 4.2’ye bakıldığında;  $\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{O}_2$  (8:4) asit karışımının kullanıldığı çözünürleştirme basamağı, her iki referans materyal için de en uygun asit karışımı olarak görülmektedir. Bulunan bakır miktarları, referans değerler için verilen aralıkta kalmaktadır. Bu nedenle  $\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{O}_2$  asit karışımının uygulandığı çözünürleştirme basamakları örneklere de uygulanmıştır.  $\text{HNO}_3:$   $\text{H}_2\text{O}_2:$   $\text{HClO}_4$  ve  $\text{HNO}_3:$   $\text{H}_2\text{O}_2:$   $\text{HCl}$ ’in kullanıldığı çözünürleştirme basamaklarında bulunan bakır değerleri referans değerlerin altında çıkmıştır. Bunun nedeni bu asit karışımları ile yapılan çözünürleştirmede belirgin olarak numunelerde aşırı bir buharlaşma, çözünürleştirme kaplarında kullanılan filtrelerin oluşan aşırı buhar basıncından dolayı patlamasıyla numune kaybı ve sıçrama olduğu gözlenmiştir.

3-  $\text{HNO}_3:$   $\text{H}_2\text{O}_2$  asit karışımının kullanılmasıyla belirlenen optimum mikrodalga çözünürleştirme basamakları örneklere uygulandığında Çizelge 4.3’teki bakır değerleri ele geçirilmiştir. I. Hasat döneminde toplanan ilaçlı Kabaası ve ilaçlı Paviot örneklerinde bakır derişimi bütün örnekler için en yüksek değerdedir. Bu dönemde göztaşı denilen ( $\text{CuSO}_4$ ) ilaçlamanın yapılmış olması bu hasat döneminde bakır derişiminin yüksek çıkmasını anlamlı kılmaktadır. İlaçlı Kabaasıda IV. Hasata kadar bakır derişiminde bir düşüş görülmesine rağmen; IV. Hasatta bakır değerleri az da olsa yükselmektedir. İlaçlı paviot örneklerinde ise, I. Hasattan V. Hasata kadar belirgin bir düşüş görülmektedir. İlaçsız kabaasının I. Hasatındaki bakır değerinin diğer iki türe göre düşük olması, bakırın büyük bir kısmının ilaçlamadan geldiğini göstermektedir. Ancak bu türde de I. Hasattan V. Hasata kadar olan sürede bakır derişimini 5,22

mg/kg'dan 2,92 mg/kg değerine kadar düşmektedir. İlaçlı kabaaşının V. Hasatındaki bakır içeriği  $4,58 \pm 0,50$  mg/kg olmasına rağmen; ilaçsız kabaaşıda  $2,92 \pm 0,12$  mg/kg olarak bulunmuştur. İlaçlı örnekte bakır miktarı, ilaçsız olanın neredeyse iki katıdır. Paviot türünde ilaçlı örnek olmasına rağmen V. Hasatın bakır içeriği  $2,47 \pm 0,54$  değeri ile diğer örneklere göre daha düşüktür. Yani yabancı menşeli olan bu çeşitte bakır derişimi daha düşüktür. Bütün örnekler için V. Hasatın kendisi ve gün kurusundaki bakır içerikleri birbirine oldukça yakındır. Yani güneşte doğrudan kurutma işleminde mineral kaybı olmamaktadır. V. Hasatın kükürtlüsünün bakır derişimi ise, bütün örneklerde gün kurusuna göre biraz daha düşüktür. Yani kükürtleme işlemiyle bakır derişiminde azalmalar olmaktadır. Bunun nedeni ise; kükürtleme odaları olarak bilinen (Şekil 3.2) ve kükürtleme işleminin yapıldığı yerlerde yüksek sıcaklık ve basınç oluşmaktadır. Bu şekilde ortama verilen kükürt, ortamdaki kayısı örneklerine nüfuz ederek kükürtleme işlemi tamamlanmaktadır. Ancak ortamda oluşan bu sıcaklık ve basınç, kayısı örneklerinin matriks kaybına neden olmaktadır. Çünkü kükürtleme işlemi yapıldıktan sonra açılan sistemin altında bulunan ve içerisine kükürt konulan kısımda, belirgin bir sıvı oluştuğu görüldü. Oluşan bu kayıpla element içeriklerinin de azaldığı düşünülmüştür.

4- Çeşitli gıda örneklerinde polifenollerin antioksidant kapasitesinin belirlemek için toplam fenolik madde analizleri yaygın olarak spektrofotometrik yöntemlerle yapılmaktadır. Bu çalışmada da standart bir metot olan Folin-Ciocaltue yöntemi toplam fenolik madde analizi için kullanılmıştır. Fenolik maddeleri temsil etmek üzere ise standart olarak gallik asit kullanılmıştır. Ancak burada toplam fenolik madde analizinin amacı; antioksidant kapasiteyi belirlemek değil, hızlandırılmış ekstraksiyon cihazı ile fenolik maddelerin ekstraksiyon koşullarını optimize etmek içindir. Değiştirilen her bir parametre için ekstraktlarda hem toplam fenolik madde analizi yapılmış ve hem de ekstraktlara geçen toplam bakır derişimleri belirlenmiştir. Ekstraktlarda toplam fenolik madde derişimi arttıkça; bakır derişiminin de arttığı gözlenmiştir. Ekstraksiyon için en uygun çözen karışımının C ile gösterilen Metanol: su: TBHQ(70:29,9:0,1) karışımı olduğu Çizelge 4.4'de görülmektedir. Bu çözen karışımı ile yapılan ekstraksiyonlar sonucunda;  $13609 \pm 66,72$  mg/kg toplam fenolik madde bulunurken; bakır derişiminde aynı paralellikte arttığı;  $7,015 \pm 0,163$  mg/kg olarak gözlenmiştir. Diğer çözen karışımlarında istenilen düzeyde ekstraksiyon yapılamadığı gözlenmiştir. Diğer çözen karışımlarının polar özellikleri dikkate alındığında metanol ve suyun polarlığının

birbirine yakın olduğu ancak aseton ve etilasetat'ın polarlık özellikleri düşük olduğu bilinmektedir. Bu özelliklerinin örneklerden polifenol ekstraksiyonunu etkileyen önemli bir parametre olduğu düşünülebilir. Ayrıca A çözügeni olan Metanol:Etilasetat:Su:TBHQ karışımı, optimum ekstraksiyon sağlanan karışımının polariteleri ve diğer kimyasal özellikleri açısından pek farklı olmazsa da, bu çözügen karışımı ile yapılan ekstraksiyon işlemleri oldukça uzun olması ve bazı aşamalarının ise ekstraksiyon sisteminden bağımsız olarak ve havaya açık bir ortamda uygulanması gerektiği için, kayısı numunelerinin ekstraksiyon sürecinde değişik oluşumlara neden olduğu ve bu nedenle oldukça fazla kayıpların olduğu gözlenmiştir. Sadece metanol ve sadece su ile yapılan ekstraksiyonlarda ise kayısı matrisinin tüm hücrelerine çözügenlerin ulaşmadığı ve buna bağlı olarak tüm polifenollerin ekstrakte edilemediği düşünülebilir. Ekstrakte edilen bu çözümlerdeki polifenollere bağlı metal içerikleri ise belirlenmiş ve bu değerlerle paralellik gösterdiği belirlenmiştir. (Çizelge 4.4)

5- En uygun ekstraksiyon sıcaklığını belirlemek için yapılan denemelerde 20, 40, 60, 80 C° sıcaklıklar, metanol: su: TBHQ çözügen karışımı kullanılarak, 1500 psi ve 60 dk'da denenmiş ve en uygun sıcaklığın 60 C° olduğu bulunmuştur. 60 C° sıcaklıkta ekstrakte edilen toplam fenolik madde 14399±95,72 mg/kg iken; bakır derişimi 7,071±0,15 mg/kg ile aynı şekilde artmıştır. Bu nedenle ekstraksiyon için en uygun sıcaklığın 60 C° olduğuna karar verilmiştir. 80 C° ekstraksiyon sıcaklığında ortamda bulunan çözücülerin kaynama noktasına ulaştığından dolayı, ekstraksiyon hücrelerinde ekstrakt kaybı olmuştur. Düşük sıcaklıklarda ise kayısı matrisinde bulunan en küçük hücre birimlerine bu sıcaklıklarda ulaşamadığı düşünülmüştür. (Çizelge 4.5)

6- Etkin bir çözügen ekstraksiyonu için süre; en önemli parametrelerden bir tanesidir. En uygun ekstraksiyon süresinin belirlenmek için, 10-120 dk arasında altı farklı süre metanol:su:TBHQ çözügen karışımı 60 C° sıcaklık ve 1500 psi basınç ile denenmiştir. Yine her bir ekstrakttaki toplam fenolik madde ve toplam bakır derişimi analizlenmiş ve 60 dk süre uygulandığında, toplam fenolik madde 14399±70,28 mg/kg, bakır derişimi ise 7,071±0,171 mg/kg ile en yüksek değerde bulunmuştur. Düşük sürelerde elde edilen ekstraktların, renklerinden de yeterli bir ekstraksiyonun olmadığı görülmüştür. Çünkü düşük sürelerdeki ekstraktlarda fazla bir renklenme olmadığı ve dolayısıyla kayısı matrisindeki bileşenleri yeterli bir şekilde alınamadığı düşünülmüştür. Ekstraksiyon süresinin 60 dk'dan sonra ekstrakte edilen toplam fenolik



madde ve metal içeriğinin fazla değişmemesinden dolayı bütün ekstraksiyonlar boyunca 60 dk'lık süreler uygulanmıştır.(Çizelge 4.6)

7- Basınç ve sıcaklık ekstraksiyon verimini ve birbirini etkileyen en önemli iki parametredir. 500-2000 psi arasında dört farklı basınç; metanol:su:TBHQ çözen karışımı, 60 C<sup>0</sup> sıcaklık ve 60 dk süre ile uygulandığında Çizelge 4.7'den de görüldüğü gibi en uygun basınç değerinin 2000 psi'dir. Ancak cihaz üzerinde 2000 psi basınç değeri ayarlanırsa dahi, çalışma sırasında bu değere ulaşamamakta ve cihazın iç basıncı 1650-1700 psi olarak görülmektedir. Burda kullanılan çözenlerin buhar basınçlarının yeterince yüksek olmaması, uygulanan sıcaklığın bu basınç için yeterli olmaması sebepleri etkili olabilir. Bu belirsizlikten dolayı 1500 psi basınç tercih edilmiştir. Bu basınçta bulunan bakır değerleri 2000 psi basınç uygulandığındaki durumla çok yakın olmasına rağmen, toplam fenolik madde içeriği 2000 psi olarak uygulanan basınçta daha yüksektir.(Çizelge 4.7)

8- Toplam fenolik maddelerin hızlandırılmış ekstraksiyon cihazıyla basınç altında ekstraksiyon koşullarının optimizasyonundan sonra belirlenen koşullarda; metanol:su:TBHQ çözen karışımı, 60 C<sup>0</sup> sıcaklık, 60 dk süre ve 1500 psi basınç belirli derişimlerde gallik asit eklenmiş örneklere uygulanarak geri kazanım deneyleri yapılmıştır. Çizelge 4.8'de görüldüğü gibi 5 mg/L gallik asit eklenmiş örnekte geri kazanım %97,4 bulunmuştur. Bu verim ekstraksiyon için oldukça iyi bir geri kazanımdır. Belirlenen bu optimum ekstraksiyon koşulları; bütün çalışmalar süresince örneklerin ekstraksiyonu için uygulanmıştır.

9- Farklı hasat dönemlerinde ve farklı şekillerde işlenmiş kayısı örnekleri yukarıda belirtilen optimum koşullarda ekstrakte edildikten sonra toplam bakır derişimleri FAAS ile analizlenmiştir. Çizelge 4.3 ve Çizelge 4.9 karşılaştırıldığında; toplam bakır değerleri, ilaçlı kabaası kayısıda, ilaçsız olan örneklerdeki bakır değerleri nin neredeyse iki katıdır. Ancak ekstraksiyon yapıldıktan sonra, ekstraktlardaki bakır içerikleri Çizelge 4.9'dan da görüldüğü gibi ilaçlı kabaası, ilaçsız kabaası ve ilaçlı paviot için V. Hasatın kendisi ve gün kurusu için bulunan değerler birbirine çok yakınken; kükürtlenmiş bütün örneklerden ekstrakta geçen bakır derişimi oldukça düşmüştür.

Çizelge 4.44. Çözünürleştirme sonrasında V. Hasat dönemi için bakır derişimlerinin karşılaştırılması

Örnek	Çözünürleştirme sonrasında örneklerdeki toplam bakır derişimleri mg/kg ±s		
	İlaçlı kabaası	İlaçsız kabaası	İlaçlı paviot
V. Hasat	4,58±0,50	2,92±0,12	2,40±0,59
V.Hasat'ın gün kurusu	4,48±0,46	2,97±0,17	2,47±0,54
V. Hasat'ın kükürtlüsü	4,25±1,23	2,25±0,14	2,00±0,67

Çizelge 4.45. Ekstraksiyon sonrasında V. Hasat dönemi için bakır derişimlerinin karşılaştırılması

Örnek	Metanol:su:TBHQ ekstraktına geçen toplam bakır derişimleri mg/kg ±s		
	İlaçlı kabaası	İlaçsız kabaası	İlaçlı paviot
V. Hasat	2,21±0,37	2,37±0,37	2,05±0,33
V.Hasat'ın gün kurusu	2,20±0,26	2,32±0,18	2,16±0,14
V. Hasat'ın kükürtlüsü	1,18±0,22	1,79±0,36	0,43±0,22

Çizelge 4.44 ve çizelge 4.45'ten de görüldüğü gibi ilaçlı kabaası ekstraktına toplam bakırın % 49,1'i geçerken; ilaçsız kabaasıda hemen hemen % 78'i geçmektedir. Buna karşılık ilaçlı paviotta yaklaşık % 87,5'i geçmektedir. V. Hasatın kükürtlüsünün organik ekstraktlardaki bakır derişimleri bütün örnekler için belirgin bir şekilde düşmektedir. Bu da kükürtlü örnekler için ekstraksiyon veriminin düşük olduğunu göstermektedir.

10. Çizelge 4.10'da görüldüğü gibi; metanol:su:TBHQ ile yapılan ekstraktlarda serbest bakır derişimi, bakır iyon seçici elektrotun tayin sınırı olan 10 ppb'nin altında çıkmıştır. Buradan, metanol:su fazına büyük oranda organik bağlı bakırın alındığı, bundan dolayı bu ekstraktlarda serbest bakırın 10 ppb'nin altında olduğu sonucuna varılabilir.

11. Hızlandırılmış ekstraksiyon cihazında basınç altında optimize edilen ekstraksiyon koşulları sadece su kullanılarak örneklere uygulanmıştır. Bu ekstraktlardaki toplam bakır ve serbest bakır içerikleri yine analizlenmiş ve Çizelge 4.11 ve çizelge 4.12'de verilmiştir.

Çizelge 4.9, 4.10 ve Çizelge 4.11, 4.12 karşılaştırıldığında; IV. Hasatın bakır derişimi, diğer hasat dönemlerine göre bütün örnekler için su ekstraktlarından da yüksek çıkmıştır. İlaçlı kabaasının V. Hasat dönemi ve bunun gün kurusu ve kükürtlüsündeki bakır derişimleri, organik ekstrakta göre daha yüksektir. Organik ekstrakta V. Hasat için bakır derişimi  $2,21 \pm 0,37$  iken; su ekstraktında  $2,74 \pm 0,20$ 'dir. Görüldüğü gibi su ekstraktına geçişte yaklaşık % 24 oranında bir artış vardır. Gün kurusu ve kükürtlü kabaasıda da su ekstraktına geçen bakır derişimi artmıştır. İlaçsız kabaasıda hem IV hasat için hem de V. Hasat için su fazına geçen bakır derişimleri organik faza geçen bakır derişimine göre düşüktür. Aynı şekilde ilaçlı kabaasıya göre de düşüktür. İlaçlı kabaasıya göre bu oranın düşük olması beklenen bir sonuçtur. Çünkü bakır kirliliğinin büyük bir kısmı zaten ilaçlamadan kaynaklanmaktadır.

Çizelge 4.9'a bakıldığında ilaçlı kabaası ve ilaçsız kabaasının organik faza geçen bakır derişimleri kükürtlü örnek hariç (hatta ilaçlı paviot için de) birbirine yakındır. Oysa çizelge 4.11'de görüldüğü gibi ilaçsız kabaasının su ekstraktı ilaçlı kabaasıdan oldukça düşüktür.

Çizelge 4.46 Metanol:su ve sadece su ekstraktlarına geçen toplam ve serbest bakır derişiminin karşılaştırılması

Örnek	İlaçlı kabaası		İlaçsız kabaası		İlaçlı paviot	
	Toplam Cu mg/kg ± s					
	Organik ekstrakt	Su ekstrakt	Organik ekstrakt	Su ekstrakt	Organik ekstrakt	Su ekstrakt
<b>V. Hasat</b>	2,20±0,37	2,74±0,20	2,37±0,47	1,20±0,09	2,05±0,33	1,27±0,20
<b>V.Hasat'ın gün kurusu</b>	2,20±0,26	2,76±0,11	2,32±0,18	1,17±0,10	2,16±0,14	1,06±0,12
<b>V.Hasat'ın kükürtlüsü</b>	1,18±0,21	1,74±0,16	1,79±0,36	0,82±0,16	0,43±0,23	0,45±0,05
	Serbest Cu derişimi mg/kg ± s					
<b>V. Hasat</b>	<10 ppb	2,06±0,18	<10 ppb	0,82±0,19	<10 ppb	1,85±0,11
<b>V.Hasat'ın gün kurusu</b>	<10 ppb	1,99±0,14	<10 ppb	0,72±0,18	<10 ppb	1,70±0,10
<b>V.Hasat'ın kükürtlüsü</b>	<10 ppb	1,12±0,12	<10 ppb	0,61±0,11	<10 ppb	0,23±0,04

Yukarıdaki çizelgeden de görüldüğü gibi su fazına geçen bakır daha çok iyonik formda, metanol:su ekstraktına geçen bakırın ise bağı bakır olduğu düşünülebilir.

12. Sentetik mide çözeltisi ile yapılan ekstraksiyonlarda ekstraktlara geçen toplam bakır derişiminin gerek organik ekstrakta ve gerekse su ekstraktına geçen bakır derişiminden daha yüksek olduğu Çizelge 4.13'de görülmektedir. İlaçlı kabaasının V. Hasatı için organik ekstrakta göre % 43,8, su ekstraktına göre ise yaklaşık % 15,5'lik bir artış vardır. Bu artış ilaçsız kabaasında söz konusu değildir, hatta sentetik mide çözeltisine geçen bakır derişimi bu örnekler için organik ekstrakta göre biraz daha

düşük iken; su ekstraktına göre daha yüksektir. İlaçlı paviot için de benzer bir durum sözkonusudur.

13. Sentetik mide çözeltilisine geçen serbest bakır derişimi, ilaçlı ve ilaçsız kabaası örnekleri için; hem organik ekstraktlardaki ve hem de su ekstraktındaki serbest bakır derişiminden yüksek olduğu çizelge 4.14'ten görölmektedir. İlaçlı paviotta ise su ekstraktındaki serbest bakır derişimi; sentetik mide çözeltilisinden biraz daha yüksektir.

Çizelge 4.47 Sentetik mide ekstraktlarına geçen toplam ve serbest bakır derişiminin karşılaştırılması

Örnek	İlaçlı kabaası	İlaçsız kabaası	İlaçlı paviot
	Toplam Cu mg/kg ± s		
	Mide ekstraktı	Mide ekstraktı	Mide ekstraktı
V. Hasat	3,16 ±0,09	1,92 ±0,04	1,80 ±0,05
V.Hasat'ın gün kurusu	3,16 ±0,10	1,96 ±0,07	1,85 ±0,05
V.Hasat'ın kükürtlüsü	2,62 ±0,03	1,28 ±0,02	1,02 ±0,03
	Serbest Cu derişimi mg/kg ± s		
V. Hasat	2,43 ±0,11	1,63 ±0,11	1,41 ±0,09
V.Hasat'ın gün kurusu	2,44 ±0,12	1,62 ±0,13	1,42 ±0,04
V.Hasat'ın kükürtlüsü	1,35 ±0,03	0,94 ±0,07	0,96 ±0,03

Çizelge 4.47'den de göröldüğü gibi bakırın mide çözeltilisinde daha çok iyonik formda absorbe edildiği ve muhtemelen serbest bakır formunda emildiği sonucuna varılabilir.

Çizelge 4.48. Kayısı örneklerinden fraksiyonlama ve bakır derişimleri

Kayısı türü	Asit ile çözünürleştirme toplam Cu (mg/kg±s)	Fraksiyonlama						Polifenol bağlı bakır (XAD-7 reçinesi ile)		Katyonik bakır (Dowex-50X8 reçinesi ile)	
		Metanol:su ekstraktı Cu (mg/kg±s)		Su ekstraktı Cu (mg/kg±s)		Sentetik mide ekstraktı Cu (mg/kg±s)		Metanol:su Ekstraktı Cu (mg/kg±s)	Su Ekstraktı Cu (mg/kg±s)	Metanol:su Ekstraktı Cu (mg/kg±s)	Su Ekstraktı Cu (mg/kg±s)
İlaçlı kabaası		Toplam	Serbest	Toplam	Serbest	Toplam	Serbest	Toplam	Toplam	Toplam	Toplam
1	4.58±0.50	2,21±0,37	*	2,74 ±0,21	2,05 ±0,17	3,16 ±0,09	2,43 ±0,11	1,73±0,38	0,71±0,17	0,53 ±0,23	1,88±0,43
2	4.48±0.46	2,20±0,26	*	2,76 ±0,12	1,99 ±0,13	3,16 ±0,10	2,44 ±0,12	1,80±0,38	0,75±0,41	0,56 ±0,21	1,76±0,29
3	4.25±1,23	1,17±0,22	*	1,74 ±0,15	1,12 ±0,12	2,62 ±0,03	1,35 ±0,03	0,71 ±0,29	0,58±1,66	0,47 ±0,43	1,17±0,29
İlaçsızkabaası											
1	2.92±0.12	2,37±0,36	*	1,19 ±0,09	0,82 ±0,19	1,92 ±0,04	1,63 ±0,11	1,47 ±0,25	0,52±0,16	0,59 ±0,37	0,58±0,08
2	2.97±0.17	2,32±0,17	*	1,16 ±0,10	0,72 ±0,18	1,96 ±0,07	1,62 ±0,13	1,50±0,67	0,47±0,33	0,47±0,48	0,56±0,16
3	2.25±0.14	1,79±0,36	*	0,82 ±0,15	0,61 ±0,11	1,28 ±0,02	0,94 ±0,07	0,97±0,47	*	*	*
İlaçlı Paviot											
1	2,40±0,59	2,05±0,33	*	1,27 ±0,20	1,85 ±0,11	1,80 ±0,05	1,41 ±0,09	-	-	-	-
2	2,47±0,54	2,16±0,14	*	1,05 ±0,12	1,70 ±0,10	1,85 ±0,05	1,42 ±0,04	-	-	-	-
3	2,00±0,67	0,43±0,22	*	0,45 ±0,05	0,22 ±0,04	1,02 ±0,03	0,96 ±0,03	-	-	-	-

Çizelge 4.49. Kayısı örneklerinden fraksiyonlanan % Cu değerleri

Kayısı türü	Asit ile çözünürleştirme toplam mg/kg	Fraksiyonlama						Polifenol bağlı bakır (XAD-7 reçinesi ile)		Katyonik bakır (Dowex-50X8 reçinesi ile)	
		Metanol:su ekstraktı % Cu		Su ekstraktı % Cu		Sentetik mide ekstraktı % Cu		Metanol:su Ekstraktı % Cu	Su Ekstraktı % Cu	Metanol:su Ekstraktı % Cu	Su Ekstraktı % Cu
<b>İlaçlı kabaası</b>		Toplam	Serbest	Toplam	Serbest	Toplam	Serbest				
1	4.58±0.50	48,25	*	59,83	44,76	69,00	53,06	53,06	37,77	15,50	11,57
2	4.48±0.46	45,83	*	57,50	41,46	65,83	50,83	50,83	37,50	15,63	11,67
3	4.25±1,23	27,53	*	40,94	26,35	61,65	31,76	31,76	16,71	13,65	11,06
<b>İlaçsızkabaası</b>											
1	2.92±0.12	81,16	*	40,75	28,08	65,75	55,82	55,82	50,34	17,81	20,21
2	2.97±0.17	78,11	*	39,06	24,24	65,99	54,55	54,55	50,51	15,82	15,82
3	2.25±0.14	79,56	*	36,44	27,11	56,89	41,78	41,78	43,11	*	*
<b>İlaçlı Paviot</b>											
1	2,40±0,59	85,42	*	52,92	77,08	75,00	58,75	-	-	-	-
2	2,47±0,54	87,45	*	42,51	68,83	74,90	57,49	-	-	-	-
3	2,00±0,67	21,50	*	22,50	11,00	51,00	48,00	-	-	-	-

**Not: Çizelgede verilmiş olan % değerler, asit ile çözünürleştirilmiş örneklerin toplam bakır değerleri dikkate alınarak hesaplanmıştır.**

**a). 1- V. Hasat; 2-V.Hasat'ın gün kurusu; 3-V.Hasat'ın kükürtlüsü; \* tayin sınırının altında kalmıştır.**  
**b). - Bu kayısı çeşidi için yapılmamıştır.**

Çizelge 4.48, kayısı örneklerinin farklı fraksiyonlarından bakır derişimleri ve çizelge 4.49'da ise kayısı örneklerinin asit ile çözünürleştirmesinde elde edilen toplam bakır değerlerine göre % derişim değerleri verilmiştir.

Farklı örneklerde yapılmış benzer çalışmalar ise değişik periyotlarda toplanmış örneklerin toplam bakır (Cu) içeriklerindeki değişim paralellik göstermektedir. Üzüm örneklerinde özellikle Cu, Fe, Mn ve Zn elementleri için 1 yıllık bir periyotta izlenen polifenol içeriği ve toplam Cu, Fe derişimleri önemli bir korelasyon olduğu saptanmıştır. Olgun olmayan üzüm numunelerindeki toplam polifenol ve bakır içeriği yüksek olduğu halde, olgun numunedeki toplam polifenol ve bakır içeriğinin azaldığı belirlenmiştir [136].

**14-** Kayısı örneklerinin oktanol ile ekstraksiyonu sonucunda elde edilen ekstraktlardaki toplam bakır içerikleri sadece dördüncü hasat dönemlerinde tayin edilebilmiştir. Bu ekstrakttaki serbest bakırın tayini için ise Cu-ISE kullanılmıştır. Fakat oktanol ekstraktındaki serbest bakır ölçümünde, diğer organik çözümlerle yapılan ekstraksiyonlardan elde edilen ekstraktlardan alınan sinyaller gibi kararlı olmaması ve sürekli değişiyor olmasından dolayı bu ekstraktların serbest bakır ölçümünde kullanımından vazgeçilmiştir.

**15-** Farklı şekillerde işlenmiş kayısı örneklerine optimum ekstraksiyon koşulları uygulandıktan sonra HPLC ile her bir polifenolün analizi yapılmıştır. Kayısı–metanol-su; kayısı-su, kayısı-pepsin ekstraktlarına geçen polifenol içeriği en fazla kayısı-metanol-su çözümlerle yapılan ekstraksiyondan elde edilmiştir. Her üç ekstraktta da polifenol içeriği en fazla yeşil olan ve ilk hasat dönemindeki örneklerde tespit edilmiştir. Her üç kayısı örneği için, V. Hasat ile V. Hasatın gün kurusu ve V. Hasatın kükürtlü örneklerinin polifenol içeriklerinin değişimi Çizelge 4.50'de verilmiştir.



Çizelge 4.50 Kayısı örneklerindeki polifenol içerikleri (n=3)

polifenoller	İlaçlı Kabaası			İlaçsız Kabaası			İlaçlı Paviot		
	V. Hasat	V.Hasat'ın gün kurusu	V.Hasat'ın kükürtlüsü	V. Hasat	V.Hasat'ın gün kurusu	V.Hasat'ın kükürtlüsü	V. Hasat	V.Hasat'ın gün kurusu	V.Hasat'ın kükürtlüsü
1	0,92±0,08	0,91±0,04	0,83±0,07	0,17±0,026	0,17±0,007	0,16±0,001	0,78±0,01	0,77±0,02	0,74±0,04
2	1,30±0,06	1,31±0,09	1,30±0,06	0,69±0,11	0,71±0,12	0,68±0,11	1,55±0,10	1,54±0,03	1,53±0,07
3	2,01±0,06	2,02±0,13	1,98±0,09	0,29±0,07	0,29±0,05	0,24±0,04	1,00±0,090	0,96±0,035	0,97±0,016
4	1,88±0,93	1,87±0,76	1,36±0,74	3,87±0,65	3,90±0,78	3,43±0,34	18,76±1,65	17,94±2,38	11,46±1,21
5	0,42±0,022	0,43±0,013	0,22±0,038	0,42±0,045	0,43±0,046	0,28±0,019	0,53±0,11	0,52±0,030	0,33±0,041
6	59,61±2,08	59,87±1,25	34,68±2,88	74,80±3,66	75,01±1,81	37,41±2,51	145,29±4,02	144,79±6,37	96,09±2,80
7	1,88±0,13	1,88±0,07	1,83±0,05	1,30±0,08	1,29±0,10	0,86±0,08	3,28±0,11	3,29±0,03	1,80±0,19
8	18,00±1,14	18,53±2,01	18,41±1,45	20,93±1,96	20,96±1,04	20,65±1,90	23,99±1,40	21,09±1,15	114,61±1,25
9	8,93±0,51	8,69±1,15	7,78±0,51	8,07±1,67	8,19±0,73	6,07±0,60	4,61±0,29	4,56±0,32	4,07±0,030
10	5,29±0,61	5,22±0,19	3,85±0,21	5,13±0,48	5,19±0,22	4,99±0,21	13,52±0,47	13,43±0,37	8,32±0,377
11	1,80±0,17	1,82±0,13	1,89±0,22	1,07±0,080	1,08±0,052	1,07±0,011	2,22±0,20	2,25±0,19	1,69±0,23
12	12,71±0,49	12,70±0,45	11,74±0,75	21,26±1,06	21,14±0,82	16,56±1,04	27,61±0,96	28,18±1,41	25,30±0,66
13	13,89±0,22	13,70±0,95	10,44±1,12	13,14±0,59	13,26±0,55	12,05±0,09	5,95±0,20	6,01±0,64	5,57±0,17
14	12,23±0,71	12,57±0,48	6,23±0,63	14,86±1,75	15,65±0,99	12,87±1,21	20,73±1,26	21,04±0,45	10,72±0,35
15	5,89±0,24	5,97±0,40	5,10±0,75	2,28±0,13	2,32±0,16	2,18±0,10	7,45±0,10	7,55±0,14	6,44±0,13
16	4007,20±22	4009,86±24	3835,20±170	2963,46±116	2954,66±104	2312,53±35	3749,06±81	3776,26±104	2893,86±35
17	8,93±0,51	8,93±0,44	4,80±0,31	8,18±0,45	8,21±0,41	3,84±0,10	4,59±0,43	4,55±0,75	4,05±0,10

1.Phloridzin,2.p-coumarik asit, 3.Quercetin, 4.Kateşin, 5.Luteolin, 6.Rutin, 7.Myreçetin, 8.Epikateşin, 9.Epigallokateşin, 10.Prosyandin B2  
11. Resveretrol, 12.Klorogenik asit, 13. Epigallokateşingallat, 14. Kafeik asit, 15. Gallik asit, 16. Gallokateşin, 17. Epikateşingallat

**16-** Analizi yapılan kayısı çeşitleri arasında en fazla polifenol içeriği olan paviot çeşidi kayısı olduğu belirlenmiştir. Kayısı örneklerindeki polifenol içeriği, örneklerin olgunlaşma evresine doğru, gallokateşin ve resveratrol dışındaki polifenollerde belirgin bir şekilde azaldığı tespit edilmiştir. Rutin, epikateşin, epigallokateşin, prosiyanidin, klorogenik asit, epigallokateşin, kafeik asit polifenollerinin ise dördüncü hasat döneminde belirgin bir artış gösterdiği ve tüm örnekler için, V. Hasatın kükürtlüsü örneklerine doğru belirgin bir şekilde azaldığı görülmektedir. Elde edilen sonuçlar konu ile ilgili yapılan çalışmalarla da paralellik göstermektedir. Toplam fenolik madde içerikleri ve her bir polifenolün kantitatif tayini şeklinde yapılan çalışmaların hepsinde, olgun olmayan örneklerdeki polifenol içeriklerinin yüksek olduğu ve meyvelerin olgunlaşmalarına doğru bariz bir azalma olduğu belirlenmiştir [140, 141, 142,148, 149]. Sekonder metabolitler olarak bilinen fenolik bileşikler; bitkinin büyüme, gelişme, köklenme, aşı uyuşması, enzim aktivitelerini, hastalık ve zararlılara dayanıklılık üzerine etkileri incelenmiştir. Bitki patojenlerine karşı dayanıklılıkta fenollerin önemli rol aldığı belirlenmiştir.[98] Fenolik maddelerin çoğunluğu bitkinin canlı hücrelerinde glikozit ve ester formunda oluşmaktadır. Bu maddeler, kondansasyon sonucu yüksek yapılı polimerler oluşturabilme özellikleri nedeniyle fungitoksit etkiye sahiptirler ve bitkinin hastalıklara karşı dayanıklılığında önemli rol oynamaktadırlar [114, 115].

**17-** Kayısı-metanol ve kayısı-su ekstraktlarında organik bağlı bakırın ayrılması için, Amberlite XAD-7; katyonik bağlı bakırın ayrılması için, Dowex-50X8 reçinesi ve anyonik bağlı bakırın ayrılması için ise Amberlite IRA 458 reçinesi kullanılmış ve bu muameleden sonra çözeltilerin FAAS ile ölçümleri alınmıştır.

Optimizasyon çalışmalarında öncelikle katyonik bakırın reçinede tutulmaması için, reçine ile muamele edilecek uygun indiyum derişimi belirlenmeye çalışılmış ve farklı derişimdeki indiyum derişimiyle muamele edilmiş ve reçinelerden geçen elüsyon çözeltisindeki bakır derişimi ise FAAS ile tayin edilmiştir. Bu işlemler sonucunda, 300 mg/L indiyum çözeltisiyle muamele edilen kolonda katyonik bakırın sadece % 8'i alıkonmuştur. Bu dikkate alınarak çalışma boyunca katyonik bakırın alıkonması için Amberlite XAD-7 reçinesi 300 mg/L In çözeltisiyle bir gece muamele edildikten sonra kolonlara doldurulmuştur.

Organik bağlı bakırın Amberlite XAD-7 reçinesi üzerinde tutulmasına reçine miktarının etkisi araştırılmıştır. Şekil 4.16'da görüldüğü gibi 3,00 g Amberlite XAD-7 reçinesi ile

doldurulmuş kolonda alıkonan organik bağlı bakır miktarı optimum değerine ulaşmakta ve reçine miktarının artırılması bu verimi etkilememektedir. Bu nedenle kolonlar 3,00 g Amberlite XAD-7 reçinesi ile doldurularak çalışılmıştır.

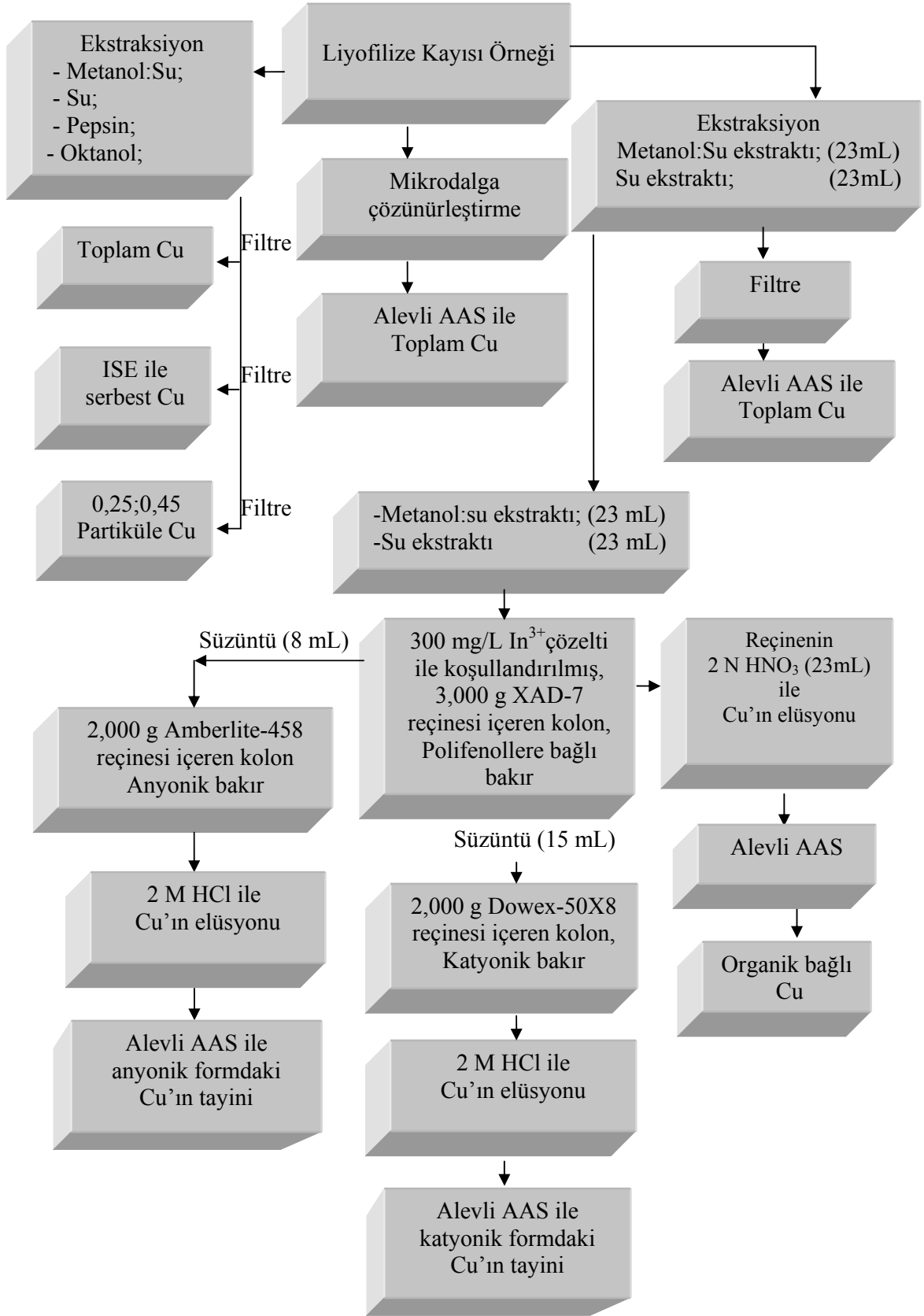
Çalışmalar süresince kullanılan model çözeltilerin pH'ları kayısı-metanol ve kayısı-su ekstraktlarının orijinal pH'ları dikkate alınarak hazırlanmıştır. Değişik pH'larda hazırlanan Amberlite XAD-7 reçinesi ile doldurulmuş kolonlarda, polifenol-bakır bileşiklerinin alıkonduğu en uygun pH; 4,5-5,5 arasında değişmektedir. Düşük pH'larda polifenol-bakır kompleksinin bir kısmının bozulacağı ve bakırın serbest kalacağı düşünülmüştür. Yüksek pH'larda ise bakırın  $Cu(OH)_2$  ve farklı hidroksit formları halinde çökebileceğinden dolayı kolon üzerinde sorpsiyon etkinliğini azalttığı düşünülebilir.(Şekil 4.17)

Optimizasyon koşullarında hazırlanmış Amberlite XAD-7 reçinesi ile doldurulmuş kolonda tannik asite bağlanmış bakırın ortalama % 94'ü 2N  $HNO_3$  ile başarılı bir şekilde elüe edilmiştir. Kayısı-su ekstraktındaki polifenol bağlı bakır içeriği; ilaçlı kabaası kayısının V. Hasatı için, % 37,77, V. Hasatın gün kurusu için, % 37,50 ve V. Hasatın kükürtlüsü için % 16,71 olduğu bulunmuştur. İlaçsız kabaası için ise; V. Hasat için, % 50,34, V. Hasatın gün kurusu için, % 50,51 ve V. Hasatın kükürtlüsü için ise % 43,11 olduğu bulunmuştur. Kayısı-metanol-su ekstraktlarındaki, ilaçlı kabaası kayısının V. Hasatı için % 53,06, V. Hasatın gün kurusu için, % 50,83 ve V. Hasatın kükürtlüsü için ise % 31,76 bulunmuştur. İlaçsız kabaası kayısı için, V. Hasatı için, % 55,82, V. Hasatın gün kurusu için, % 54,55 ve V. Hasatın kükürtlüsü için ise % 41,78 olduğu bulunmuştur. Metanol:su ve sadece su ekstraksiyonuyla elde edilen ekstraktlardaki polifenol bağlı türler başarılı bir şekilde reçinelerden ayrılmıştır. Buna göre en fazla polifenol bağlı bakır içeriği metanol:su ekstraksiyonunda bulunmuştur. (Çizelge 4.49)

Katyonik bakırın Dowex-50X8 reçinesi doldurulan kolonda % 92,7'ü alıkonmaktadır. (Çizelge 4.40) Kolonda tutulan bakır ise 2 N  $HNO_3$  ile başarılı bir şekilde elüe edilmiştir. Şekil 3.24'de, kayısı-su ve kayısı-metanol-su ekstraktlarındaki polifenol bağlı türler ayrıldıktan sonra, ele geçen süzüntülerden katyonik bağlı bakır türlerinin ayrılması için uygulanan işlem basamakları görülmektedir. Buna göre en fazla katyonik türler ilaçlı ve ilaçsız kayısı çeşitleri için pek fazla bir fark olmamıştır. Her iki kayısı çeşidi için ve her iki ekstraksiyonda da % 12-20 arasındaki bir oranda katyonik bakırın olduğu belirlenmiştir.(Çizelge 4.49)

Bu çalışma sonucunda kayısı:metanol:su ve kayısı:su ekstraktlarında bakır türlendirmesi için önerilen şema Şekil 5.1'de, işlem sonuçları ise Çizelge 4.48, 4.49, 4.50'de verilmiştir.

Bu çalışmada, ülkemiz ekonomisi ve insan sağlığı açısından yüksek değere sahip kayısıda Bakır türlendirmesi amaçlanmıştır. Kayısı ile ilgili literatürde, metal türlendirmesini içeren herhangi bir çalışma bulunmamaktadır. Bu amaçla kapsamlı bir kayısı örnekleme ve ayrıca tüm örneklerde metanol:su, sadece su ve sentetik mide çözeltisi kullanılarak ayrıntılı bir ekstraksiyon şeması optimize edilmiştir. Yapılan ekstraksiyonlarla elde edilen bu fraksiyonlarda; toplam ve serbest bakır, polifenol bağlı bakır ve katyonik bakır içerikleri belirlenerek literatüre kazandırılmıştır. Ayrıca, farklı şekillerde işlenmiş kayısı numunelerinin polifenol içerikleri sıvı kromatografisi ile belirlenip, kapsamlı bir kayısı örnekleme ve polifenol ilişki araştırılmıştır.



Şekil 5.1. Kayısı ekstraktlarında bakır türlendirme şeması.

## 6. KAYNAKLAR

- [1] B. M. Asma, Kayısı yetiştiriciliği, İnönü Üniversitesi, Evin matbası, Malatya, 2000, 1-65.
- [2] B. Cemeroğlu, J. Acar, Fruit and vegetable processing technology., Turkish Association of Food Technologists, Ankara, 1996, 508.
- [3] I. Cilingir, M. Güner, E. Dursun, Important technical properties such as surface area, projected area, mass, dimensions some apricot varieties cultivated in Malatya region and determination of relations between these properties, Ankara University, Faculty of Agriculture, Ankara, 1239.
- [4] A. İmpembo, M.Lovoi, G. Fasanaro, D. Castaldo, Chemical characterization of apricot puree, **J. of Food Comp. and Analysis**, 8: (1995) 78-85.
- [5] E. B. Akin, İ. Karabulut, A. Topçu, Some compositional properties of main Malatya apricot (*Prunus Armeniaca* L.) varieties, **Food Chemistry**, 107: (2008) 939-948.
- [6] H. Haciseferoğulları, İ. Gezer, M.M Özcan, B.M. Asma, Post harvest chemical and physical-mechanical properties of some apricot varieties cultivated in Turkey, **J. of Food Engineering**, 79: (2007) 364-373.
- [7] M.J. Burkitt, Copper-DNA Adducts, **Methods in Enzymology**, 234: (1994) 66-79.
- [8] L. M. Gaetke, C. K. Chow, Copper toxicity, oxidative stres, and antioxidant nutrients, **Toxicology**, 189: (2003) 147-163.
- [9] Y. M. Nor, “Chemical attributes of copper-organic complexes and assessment of their biological availability” PhD Thesis, USA,.Washington State University, 1985.
- [10] I. S. Krull, Trace metal analysis and speciation, Northeastern University, Boston, 1991, 35-102.
- [11] E. Batley, Trace element speciation: Analytical methods and problems CSIRO, New South Wales, 1990, 185-219.
- [12] M. A. Attaelmannan, “<sup>1</sup>H NMR and potentiometric studies of copper(II) speciation in ruminants”, PhD Thesis, Saskatchewan University, USA, 1998.
- [13] Y. Özdemir, Ş. Güçer, Speciation of manganase in tea leaves and tea infusions, **Food Chemistry**, 61: (1998) 313-317.
- [14] A. J. Caruso, M.M Bayon, Elemental speciation studies-new directions for trace metal analysis, **Ecotoxicology and Environmental Safety**, 56: (2003) 148-163.
- [15] R. Koplik, M. Borkova, O. Mestek, J. Kominkova, M. Suchanek, Application of size-exclusion chromatography-ICP-MS for fractionation of element species in seeds of legumes, **J. of Chromatography B**, 775: (2002) 179-187.
- [16] J. A. Caruso, B. Kalaue, B. Michalke, D. M. Rocke, Group assessment: elemental speciation, **Ecotoxicology and Environmental Safety**, 56: (2003) 32-44.

- [17] C. K. Sam, R. S. Shum, Elemental speciation by anion exchange and size exclusion chromatography with detection by inductively coupled plasma mass spectrometry with direct injection nebulization, **Anal. Chem.**, 65:21 (1993) 2972–2976.
- [18] K. Pomazal, C. Prohaska, I. Steffan, G. Reich, J.F. K. Huber, Determination of Cu, Fe, Mn, and Zn in blood fractions by SEC-HPLC-ICP-AES coupling, **Analyst**, 124: (1999) 657–663.
- [19] S. B. Yaşar, Ş. Güçer, Fractionation analysis of magnesium in olive products by atomic absorption spectrometry, **Analitica Chimica Acta**, 505: (2004) 43-49.
- [20] B. Michalke, Element speciation definitions, analytical methodology, and some examples, **Ecotoxicology and Environmental Safety**, 56: (2003) 122–139.
- [21] A. Sanz-Mendel, Trace element analytical speciation in biological systems: importance, challenges and trends, **Spectrochimica Acta B**, 53: (1998) 197-211.
- [22] W. A. House, Trace element bioavailability as exemplified by iron and zinc, **Field Crops Research**, 60: (1999), 115-141.
- [23] W. Lund, Speciation analysis – Why and How?, **Fresenius J. Anal. Chem.**, 337: (1990), 557-564.
- [24] S. J. Szpunar, Bio-inorganic speciation analysis by hyphenated techniques, **Analyst**, 125: (2000) 963–988.
- [25] S. S. Goyal, Applications of column liquid chromatography to inorganic analysis in agricultural research, **J. of Chrom.A**, 79: (1997) 519-527.
- [26] J.A. Caruso, K.L. Sutton, K.L. Ackley, Elemental speciation: new approaches for trace element analysis, *Comprehensive Analytical Chemistry*, Elsevier, Amsterdam, 2000, 581.
- [27] J.W. Olesik, J.A. Kinzer, S.V. Olesik, Capillary electrophoresis– inductively coupled plasma spectrometry for rapid elemental speciation. **Anal. Chem.**, 67: (1995) 1–12.
- [28] C. Sarzanini, Liquid chromatography: a tool for the analysis of metal species, **Journal of Chromatography A**, 850: (1999) 213–228.
- [29] P. K. Tamrakar, K. S. Pitre, Voltammetric Trace Analysis of Uranium and Other Metals in Meta Rhyolite Rock Samples, **Analytical Sciences**, 16: (2000) 951.
- [30] R. Kalvoda, J. D. R. Thomas, Recent Advances in Polarographic Analysis, **Recent Advances in Analytical Chemistry**, 305: (1982) 621-629.
- [31] P. Kraal, B. Jansen, J. M. Verstraten Copper complexation by tannic acid in aqueous solution, **Chemosphere**, 65: (2006) 2193–2198.
- [32] K. Cammann, Working with ion-selective electrodes chemical laboratory practice, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, New York, 1979.
- [33] F.Dendougui, G. Schwedt, Use of an ion selective electrode to determine the complexing of copper in food extracts dependent upon the pH, **Eur. Food Res. Technol.**, 215: (2002) 76-82.
- [34] Kot, J. Namiesnik, The role of speciation in analytical chemistry, **Trends in Analytical Chem.**, 19: (2000) 69-79
- [35] P T. Mark, G. H. K. Robert, Heavy metal contamination of an arid river environment Gruben River, **Namibia. Geomorphology**, 42: (2002) 311–327.
- [36] D.M. Borrok, R.B. Wanty, W.I. Ridley, R. Wolf, P.J. Lamothe, M. Adams, Separation of copper, iron, and zinc from complex aqueous solutions for isotopic measurement, **Chemical Geology**, 242: (2007) 400–414.

- [37] T. Makino, K. Takahara, Direct determination of plasma copper and zinc in infants by atomic absorption with discrete nebulization. **Clin. Chem.**, 27: (1981) 1445-1447.
- [38] S. Tao, Y. J. Chen, F. L. Xu, J. Cao and B. G. Li, Changes of copper speciation in maize rhizosphere soil, **Environmental Pollution**, 122:3 (2003) 447-454.
- [39] O. Schramel, B. Michalke and A. Kettrup, Study of the copper distribution in contaminated soils of hop fields by single and sequential extraction procedures, **The Science of The Total Environment**, 263:1-3 (2000) 11-22.
- [40] R.M. Cespón-Romero and M.C. Yebra-Biurrun, Determination of trace metals in urine with an on-line ultrasound-assisted digestion system combined with a flow-injection preconcentration manifold coupled to flame atomic absorption spectrometry, **Analytica Chimica Acta**, 609:2 (2008) 184-191.
- [41] M.A. Evenson, Measurement of copper in biological samples by flame or electrothermal atomic absorption spectrometry, **Methods in Enzymology**, 158: (1988) 351-357
- [42] Richard Koplík, Markéta Borková, Barbara Bicanová, Jan Polák, Oto Mestek and Jana Komínková, Speciation analysis of elements in cereal flours by liquid chromatography–inductively coupled plasma mass spectrometry, **Food Chemistry**, 99:1 (2006) 158-167.
- [43] R. Koplík, H. Pavelkova, J. Cincibuchova, O. Mestek, Fraction of phosphorus and trace elements species in soybean flour and common white bean seeds by size exclusion chromatography – inductively coupled plasma mass spectrometry, **J. of Chrom.B.**, 770: (2002) 261-273.
- [44] R. C. C. Costa, M. I. Cardoso, A. N. Arau, Metals determination in wines by sequential injection analysis with flame atomic absorption spectroscopy, **American Journal of Enology and Viticulture**, 51:2 (2000) 131–136.
- [45] **I. Karadjova, B. Izgi and S. Gucer** Fractionation and speciation of Cu, Zn and Fe in wine samples by atomic absorption spectrometry, **Spectrochimica Acta B.**, 57:3 (2002) 581-590.
- [46] M. A. Baldo, S. Daniele Voltammetric Monitoring and Speciation of Copper Ions in Italian “Grappa” with Platinum Microelectrodes, **Electroanalysis**, 18: (2006) 633–639.
- [47] P. Pohl, , B. Prusisz and W. Zyrnicki, Application of Metalfix Chelamine prior to the determination of noble metals by the inductively coupled plasma atomic emission spectrometry, **Talanta**, 67:1 (2005) 155-161.
- [48] R. Svendsen and W. Lund, Speciation of Cu, Fe and Mn in beer using ion exchange separation and size-exclusion chromatography in combination with electrothermal atomic absorption spectrometry, **Analyst**, 125: (2000) 1933–1937.
- [49] P. Pohl, , B. Prusisz, Determination of Ca, Mg, Fe and Zn partitioning in UHT cow milks by two-column ion exchange and flame atomic absorption spectrometry detection, **Talanta**, 71:2 (2007) 715-721.



- [50] O. Abollino, M. I. Aceto, M. C. Bruzzoniti, E. Mentasti, C. Sarzanini, Speciation of copper and manganese in milk by solid-phase extraction/inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry, **Analytica Chimica Acta**, 375:3 (1998) 299-306.
- [51] P. Pohl, Z. Bogdal, B. Prusisz, Preconcentration and Fractionation of Cd, Co, Cu, Ni, Pb and Zn in Natural Water Samples Prior to Analysis by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry, **Microchimica Acta**, 150: (2005) 253.
- [52] N. Aristidis G. A. Zachariadis, J. A. Stratis, On-line solid phase extraction system using PTFE packed column for the flame atomic absorption spectrometric determination of copper in water samples, **Talanta**, 54: (2001) 935-942.
- [53] J. D. Cuppett, S. E. Duncan and A. M. Dietrich, Evaluation of Copper Speciation and Water Quality Factors That Affect Aqueous Copper Tasting Response, **Chem. Senses.**, 31: (2006) 689-697
- [54] M. Ángeles Herrador and A. Gustavo González, Pattern recognition procedures for differentiation of Green, Black and Oolong teas according to their metal content from inductively coupled plasma atomic emission spectrometry, **Talanta**, 53:6 (2001) 1249-1257.
- [55] E. Knut, W. Lund, Multi-element Speciation of Tea Infusion Using Cation-exchange Separation and Size-exclusion Chromatography in Combination with Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, 12: (1997) 403-408.
- [56] M. Lam, A. Tjia, C. C. Chan, W. P. Chan, W. S. Lee, speciation study of chromium, copper and nickel in coastal estuarine sediments polluted by domestic and industrial effluents, **Mar. Poll. Bull.**, 34: (1997) 949-959.
- [57] T. Theophanides, J. Anastassopoulou, Copper and Carcinogenesis, **Critical Reviews in Oncology Hematology**, 42: (2002) 57-64.
- [58] D. A. Phipps, Metals and Metabolism, Oxford University Press, London, 1976.
- [59] P. M. May, D. R. Williams, Role of Low Molecular Weight Copper complexes in the control of rheumatoid arthritis, *Metal Ions in Biological Systems*, Marcel Dekker, New York, 1981.
- [60] J. M. Gutteridge, P. G. Winyard, D. Blake, J. Lunec, The behaviour of caeruloplasmin in stored human extracellular fluids in relation to ferroxidase II activity, Lipid and Pheanthroline-detectable Copper, **The Biochemical Journal**, 230: (1985) 517-523.
- [61] S. F. Sauve "Chemical speciation, solubility and bioavailability of lead, copper and cadmium in contaminated soils" PhD Thesis, Cornell University, USA, 1999.
- [62] G. Allison, J. B. Laurenson, G. Pistone, F. Stagnitti, P. Jones, Effects of dietary copper on the Australian freshwater crayfish *Cherax destructor*. **Ecotoxicol. Environ. Safety**, 46: (2000) 117-123.
- [63] Ant A. Robert, S. Craig, E. Michel, treatment with a copper-zinc chelator markedly and rapidly inhibits  $\beta$ -Amyloid accumulation in Alzheimer's disease transgenic mice, **Neuron**, 30: (2001) 665-676.
- [64] C. Hotz, N. M. Lowe, M. Araya, K. H. Brown, Assessment of the trace element status of individuals and populations: The example of Zinc and Copper, **The Journal of Nutrition**, 133: (2003) 1563.

- [65] C. Hyun, J.F. Lucio, Inherited copper toxicosis with emphasis on copper toxicosis in Bedlington terriers, **J. of Experimental Animal Science**, 43: (2004) 39-64.
- [66] S. Joshi, R.K. Srivastava, D.N. Dhar, The chemistry of prunus armeniaca, **Br. Food Journal**, 88: (1986) 74-78.
- [67] B. Cemeroglu, A. Yemenicioğlu, M. Özkan, Meyve ve sebzelerin bileşimi, soğukta depolanmaları, Meyve ve Sebze İşleme Teknolojisi, Cilt 1, Gıda Teknolojisi Derneği Yayınları, Ankara, 2001, 189-202.
- [68] S. Yücecan, Kayısının beslenmemizdeki yeri ve önemi, **Standart Dergisi**, (1994) 61-63.
- [69] F. Açkurt, Sağlıklı beslenmede kayısının önemi ve yeni kayısı ürünleri, I. Kayısı Şurası, Malatya, Haziran 12-13, (1998), 21-29.
- [70] A. Conti, D. Fortunato, C. Ortolani, M.G. Giuffrida, V. Pravettoni, Determination of the primary structure of two lipid transfer proteins from apricot (*prunus armeniaca*), **J. of Chromatography B**, 756: (2001) 123-129.
- [71] F. Z. Katona, P. Sass, I. Molnar-Perl, simultaneous determination of sugars, sugar alcohols, acids and aminoacids in apricots by gas chromatography-mass spectrometry, **J. of Chrom. A**, 847 (1999) 91-102.
- [72] A. Ekşi, Türkiye’de meyve suyu endüstrisi, **Gıda teknolojisi**, 2: (1998) 84-89.
- [73] M. Radi, M. Mahrouz, A. Jaouad, Phenolic content, browning susceptibility, and carotenoid content of several apricot cultivars at maturity, **Horticultural Science**, 32: (1997) 1087-1091.
- [74] P.D. Fraser, P.M. Bramley, The biosynthesis and nutritional uses of carotenoids, **Progress in Lipid Research**, 43: (2004) 228-265.
- [75] L.A.G. Vera, A. M. Enayde, İ. S. Maria, G. P. Flavia, S. M. Rosimar, Total phenolic and carotenoid contents in acerola genotypes harvested at three ripening stages, **Food Chem.**, 90:4 (2005) 565-568.
- [76] F. Coşkun, Gıdalarda bulunan doğal koruyucular, **Gıda Teknolojileri Dergisi** 2: (2006) 27-33.
- [77] G.C. Yen, H.W. Chen, P.D. Duh, Extraction and identification of antioxidative components from Jue Ming Zi (*Cassia tora L.*), **J. Agric. Food Chem.**, 46: (1998) 820-824.
- [78] C. Garcia, P. Zafrilla, F.A. Tomas-Barberan, Determination of authenticity of fruit jams by HPLC analysis of anthocyanins, **Journal of the Science and Food Agric.**, 73: (1997) 207-213.
- [79] S. T. Savova, F. Riborova, M. Gerova, (+)-Catechin and (-) epicatechin in Bulgarian fruits, **J. of Food Composition and Analysis**, 18: (2005) 691-698.
- [80] F. Simon, J. Perez, T. Hernandez, Importance of phenolic compounds for the characterization of fruit nectars, **J. of Agric. And Food Chem.**, 40: (1992) 1531-1535.
- [81] Y. S. Ağaoğlu, Bahçe bitkiler, Ankara Üniversitesi, ofset ünitesi, 1987.
- [82] JM. MCGinnis, WH Foege, Actual causes of death in the united states, **J. Amer. Med. Assos.**, 270: (1993) 2207-2212.
- [83] YL. Bronner, Nutritional status outcomes for children: ethnic, cultural, and enviromental context., **J. Am. Diet Assoc.**, 96: (1996) 891-903.

- [84] MA Eastwood, Interaction of dietary antioxidants in vivo: How fruit and vegetables prevent disease, **Q. J. Med.**, 92: (1999) 527-530.
- [85] JD. Potter, Cancer prevention: epidemiology and experiment. **Cancer Letters**, 1/4: (1997) 7-9.
- [86] A. Crozier, J. Burns, AA. Aziz, AJ. Stewart. Antioxidant flavonols from fruits, vegetables and beverages: measurements and bioavailability. **Biol. Res.**, 33: (2000) 79-88.
- [87] CA Rice-Evens, NJ. Miller, G. Paganga., Antioxidant properties of phenolic compounds., **Trends in Plant Science**, 2: (1997) 152-159.
- [88] KT. Chung, TY. Wong, C. Wei, Y. Lin, Tannins and human health: a review, **Crit. Rev. Food Sci. Nutr.**, 38: (1998) 421-464.
- [89] C. Manach, C. Morand, V. Crespy, C. Demigne., Quercetin is recovered in human plasma as conjugated derivatives which retain antioxidant properties, **FEBS Lett.**, 426: (1998) 331-336.
- [90] C. Morang, V. Crespy, C. Manach, C. Besson, C. Remesy., Plasma metabolites of quercetin and their antioxidant properties, **Am. J. Physiol.**, 275: (1998) 212-219.
- [91] A Bocco, M. Cuvelier, E. Richart and C. Berset, Antioxidant activity and phenolic composition of citrus peel and seed extract, **J. Agric. Food Chem.**, 46 (1998) 2123- 2129.
- [92] N. Öztürk, M. Tuncel, NB. Tuncel., Determination of Phenolic acids by a Modified HPLC: Its Application to Various Plant materials, **J. of Liquid Chrom. and Related Technologies**, 30:4 (2007) 587-596.
- [93] J. Shi, H. Nawaz, J. poholory, G. Mittal, Extraction of polyphenol from plant material for functional foods, *Food Reviews International*, 21: (2005) 139-166.
- [94] B. Cemeroğlu, A. Yemenicioğlu, M. Özkan, Meyve ve sebzelerin bileşimi soğukta depolanmaları, *Gıda Teknolojisi Derneği*, Ankara, 2001.
- [95] F. Leighton, I. Urquiaga, <http://www.antioxidants.com.ar/12/Art005.htm>.
- [96] P. Mattila, J. Astola, J. Kumpulainen, Determination of flavonoids in plant material by HPLC with diode-array and electro-array detections, **J. Agric. Food Chem.**, 48: (2000) 5834-5841.
- [97] M. Satterfield and J. S. Brodbelt, Enhanced Detection of Flavonoids by Metal Complexation and Electrospray Ionization Mass Spectrometry, **Anal. Chem.**, 72: (2000) 5898-5906
- [98] A. Mısırlı, R. Gülcan, A. Tanrıseven, The relationship between the phenolic compounds and the progress of pormangy in some apricot varieties, X<sup>th</sup> international symposium on apricot culture, İzmir, Sep. 20-24, (1993), 303-308.
- [99] C. Wiese · G. Schwedt, Strategy for copper speciation in white wine by differential pulse anodic stripping voltammetry, potentiometry with an ion-selective electrode and kinetic photometric determination, **Fresenius J. Anal Chem.**, 358: (1997) 718–722.
- [100] U. Vrhovsek, A. Rigo, D. Tonon, F. Mattivi, Quantitation of polyphenols in different apple varieties, **J. Agric. Food Chem.**, 52: (2004) 6532-6538.

- [101] V. D. Uzelag, J. Pospisil, B. Levaj, K. Delonga, The study of phenolic profiles of raw apricots and apples and their purees by HPLC for the evaluation of apricot nectars and jams authenticity, **Food Chemistry**, 91: (2005) 373-383.
- [102] V. D. Uzelag, K. Delonga, B. Levaj, S. Djakovic, J. Pospisil, phenolic profiles of raw apricots, pumpkins, and their purees in the evaluation of Apricot nectar and jam authenticity, **J. Agric. Food Chem.**, 53: (2005) 4836-4842.
- [103] A. Mısırlı, E. Özeker, Farklı idris tiplerinin fenolojik madde içeriklerinin kalitatif ve kantitatif değerlendirilmesi, Ulusal Bahçe Bitkileri Kongresi, Ankara, Eylül 14-17, (1999), 196-200.
- [104] A. Mısırlı, R. Gülcan, F. Tengiz, Monilya hastalık etmeniyle inokule edilmiş melez biraylerde fenolik maddelerin durumu, II. Ulusal Bahçe Bitkileri Kongresi, Adana, Ekim 3-6, (1995), 139-144.
- [105] N. Göktürk Baydar, S. Çetin, N. Harmankaya, bazı sofralık üzüm çeşitlerinde olgunlaşma sürecinde tanelerdeki toplam fenolik bileşiklerinin değişmesi, IV. Ulusal Bahçe Bitkileri Kongresi, Antalya, Eylül 08-12, (2003), 489-490.
- [106] W. Peschel, F. S. Rabaneda, W. Diekmann, A. Plescher, An Industrial approach in the search of natural antioxidants from vegetable and fruit wastes, **Food Chemistry**, 97: (2006) 137-150.
- [107] A. Picinelli, B. Suarez, J. J. Mangas, Analysis of polyphenols in apple products, **Z. Lebensm Unters Forsch A**, 204: (1997) 48-51.
- [108] M. L. Bengoechea, A.I. Sancho, B. Bartolome, I. Estrella, C. G. Cordoves, Phenolic composition of industrially manufactured purees and concentrates from peach and apple fruits, **J. Agric. Food Chem.**, 45: (1997) 4071-4075.
- [109] B. M. Silva, P. B. Andrade, F. Ferreres, A. L. Domingues, Phenolic profile of Quince fruit (pulp and peel), **J. Agric. Food Chem.**, 50: (2002) 4615-4618.
- [110] F.A.Y. Zavala, S.Y. Wang, C.Y. Wang, G.A.G. Aguilar, Effect of storage temperatures on antioxidant capacity and aroma compounds in strawberry fruit, **Lebensm.-Wissu.-Technol.**, 37: (2004) 687-695.
- [111] S. H. Mirdehghan, M. Rahemi, Seasonal changes of mineral nutrients and phenolics in pomegranate (*punica granatum L.*) fruit, **Scientia Horticulturae**, 111: (2007) 12-127.
- [112] M. Papagiannopoulos, H. R. Wollseifen, A. Mellenthin, B. Haber, Identification and quantification of polyphenols in carob fruits (*Ceratonia siliqua L.*) and derived product by HPLC-UV-ESI/MS, **J. Agric. Food Chem.**, 52: (2004) 3784-3791.
- [113] S. Aisling Aherne, PhD. Nora M. O'Brien, Dietary Flavonols: Chemistry, food content, and metabolism, **Nutrition**, 18: (2002) 75-81.
- [114] A. Mısırlı, A. Tanrıseven, R. Gülcan, Determination of phenolic compounds of some almond cultivars. First International Congress on Almond. Acta Horticultural, N:373, 185-192.
- [115] A. Mısırlı, Tanrıseven, R. Gülcan, Determination of phenolic compounds of different organs and tissues in some apricot varieties. Acta, 384: (1995) 345-350.
- [116] F. Imad Kanaze, C. Gabrieli, E. Kokkalou, M. Georgarakis, Simultaneous reversed-phase high-performance liquid chromatographic method for the determination of diosmin, hesperidin and naringin in different citrus fruit juices and pharmaceutical formulations, **J. of Pharmaceutical and Biomedical Analysis**, 33: (2003) 243-249.

- [117] A.R. Mangels, J.M. Holden, G.R. Beecher, M.R. Forman, E. Lanza, Carotenoid content of fruits and vegetables: Evaluation of analytic data, **J. Am.Diet. Ass.**, 93: (1993) 284-296.
- [118] A. Escarpa, M.C. Gonzalez, Evaluation of high-performance liquid chromatography for determination of phenolic compounds in pear horticultural cultivars, **Chromatographia**, 51-1/2: (2000) 37-43.
- [119] K. Robards, Strategies for the determination of bioactives phenols in plants, fruit and vegetables, **J. of Chromatography A**, 1000: (2003) 657-691.
- [120] P. L. Buldini, R. Loretta, L.J. Sharma, Recent applications of sample preparation techniques in food analysis, **J. of Chrom. A**, 975: (2002) 47-70.
- [121] M. Naczek, F. Shahidi, Phenolics in cereals, fruits and vegetables: Occurrence, extraction and analysis, **J. Pharma. And Biomedical Analysis**, 41: (2006) 1523-1542.
- [122] D. Tura, K. Robards, Sample handling strategies for the determination of biophenols in food and plants, **Journal of Chromatography A**, 975: (2002) 71-93.
- [123] E. Escarpa, M.C. Gonzalez, Approach to the content of total extractable phenolic compounds from different food samples by comparison of chromatographic and spectrophotometric methods, **Analytica Chimica Acta**, 427: (2001) 119-127.
- [124] S. Gordana, C. Cetkovi, I. Anamarija, C. Mandi, M. Jasna, HPLC screening of phenolic compounds in winter savory (*Satureja montana L.*) extracts, **J. of Liquid Chrom. and Related Technologies**, 30:2 (2007) 293-306.
- [125] R. Giuseppe, R. Agatino, D. Carmelo, A. Vincenzo, S. Carmela, T. Corrado. Polyphenol constituents and antioxidant activity of grape pomace extract from five Sicilian red grape cultivars, **Food Chem.**, 100: (2000) 203-210.
- [126] G. R. Wuilloud, S. S. Kannamkumarat, A. J. Caruso, Multielement speciation analysis of fungi porcini (*Boletus edulis*) mushroom by size exclusion liquid chromatography with sequential on-line UV-ICP-MS detection, **J. of Agric. And food Chem.**, 52: (2004) 1315-1322.
- [127] B. F. Simon, J. P. Ilzarbe, T. Hernandez, C. G. Cordoves, I. Estrella, Importance of phenolic compounds for the characterization of fruit juices, **J. Agric. Food Chem.**, 40: (1992) 1531-1535.
- [128] A. Escarpa, M.C. Gonzalez, High-performance liquid chromatography with diode-array detection for the determination of phenolic compounds in peel and pulp from different apple varieties, **J. of Chromatogr. A**, 823: (1998) 331-337.
- [129] A. Escarpa, C. P. Cabrera, M. C. Gonzalez, Optimization and validation of a fast liquid gradient for determination of prominent flavan-3-ols and flavonols in fresh, **J. High Resol. Chromatography**, 23: (2000) 637-643.
- [130] D. Ruiz, J. Egea, M. I. Gil, F. A. Tomas, Characterization and quantitation of phenolic compound in new apricot (*Prunus armeniaca L.*) varieties, **J. Agric. Food Chem.**, 53: (2005) 9544-9552.
- [131] C. Rice-Evans, N.J. Miller, G. Papanga, Structure-antioxidant activity relationship of flavonoids and phenolic acids, **Free Radical Biology and Medicine**, 20: (1996) 933-956.

- [132] Z. Fang, M. Zhang, L. Wang, HPLC-DAD-ESIMS analysis of phenolic compounds in bayberries, **Food Chemistry**, 100: (2007) 845-852.
- [133] G. Batley, S. Apte, J.L. Stauber, Acceptability of aquatic toxicity data for the derivation of water quality guidelines for metals, **Australian J. of Marine and Freshwater Research**, 50: (1999) 729-738.
- [134] Depledge MH, Weeks JM, Bjerregaard P Heavy metals. In Handbook of ecotoxicology, Vol 2, ed P Calow, Blackwell Scientific, Oxford, 1994, P 79-105.
- [135] T, Lawless, D, Stevens, K. Chapman, A. Kurtz, Metallic taste from electrical and chemical stimulation, **Chem. Senses**, 30: (2005) 185–194.
- [136] I. Esparza, I. Salinas, I. Cabalero, C. Santamaria, I. Calvo, Evolution of metal and polyphenol content over a 1- year period of vinification: sample fraction and correlation between metals and anthocyanins, **Analytica Chimica Acta**, 524: (2004) 215-224.
- [137] R. G. Wuilloud, S. S. Kannamumarath, Speciation of nickel, copper, zinc, and manganese in different edible nuts: a comparative study of molecular size distribution by SEC-UV-ICP-MS, **Anal. Bioanal Chem.**, 379: (2004) 495-503.
- [138] S.H. Mirdehghan, M. Rahemi, Seasonal changes of mineral nutrients and phenolics in pomegranate (*punica granatum L.*) fruit, **Scientia Horticulturae**, 111: (2007) 120-127.
- [139] J. Speirs, C. J. Brady, Modification of gene expression in ripening fruit, **Australian j. of Plant Physiology**, 18: (1991) 519-532.
- [140] G.W. Chapman, R.J. Horvat, W.R. Forbus, Physical and chemical changes during the maturation of peaches, **J. of Agric. Food Chem.**, 39: (1991) 867-870.
- [141] B. Fernandez, J. Perez, T. Hernandez, C. Gomez, Importance of phenolic compound for the characterization of fruit juices, **J. of Agric. Food Chem.**, 40: (1992) 1531-1535.
- [142] H.J. Bowen, B.C. Watkins, fruit maturity, carbohydrate and mineral content relationships with watercore in fuji apple, **Postharvest Biology and Technology**, 11: (1997) 31-38.
- [143] M.O. Belloso, L.E. Barriobero, Proximate composition, minerals and vitamins in selected canned vegetables, **European Food Research and Technology**, 212: (2001) 182-187.
- [144] H. Hakerler, N. Saatçi, S. Hepaksoy, U. Aksoy, Bazı kayısı ve şeftali çeşitlerinin meyve karbonhidrat fonksiyonları ile bunların yaprak ve meyvelerindeki besin maddeleri içerikleri ile ilişkileri, **Ege Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi**, 31:1 (1994) 17-23.
- [145] M. Demir, S. Güçer, T. Esen, Investigation of content of some elements in soil and apricots by atomic absorption spectrometry, **J. of Agric. and Food Chem.**, 38:3 (1990) 726-728.
- [146] M. Basic, T. Milocevic, L.J. Rakocevic, Macro and micro element content of leaves of the apricot CV roxana grafted on two roots stocks, international symposium on apricot culture, Greece, May. 25-30, (1997), 543-546.
- [147] A. Sharaf, F.A. Ahmed, S.S. El-Saadany, Biochemical changes in some fruits at different ripening stages, **Food Chemistry**, 31: (1989) 19-28.

- [148] V.D Uzelag, B. Levaj, V. Mrkic, D. Bursac, M. Boras, The content of polyphenols and carotenoids in three apricot cultivars depending on stage of maturity and geographical region, **Food Chemistry**, 102: (2007) 966-975.
- [149] I. C.W. Arts, B. Van de Putte, P. C. H. Hollman, Catechin contents of foods commonly consumed in the netherlands. 1. Fruits, vegetables, staple foods, **J. Agric. Food Chem.**, 48: (2000) 1746-1751.
- [150] K.D. Sturn, F. Stampar, V. Usenik, Evaluation of some quality parameters of different apricot cultivars using HPLC method, **Acta Alimentaria**, 28: (1999) 297-309.
- [151] S. Daş, “*Malatya yöresi kayısı bahçelerinde toprak-bitki ilişkileri*” Doktora tezi, Ege Üniversitesi, Türkiye, 1998.

## ÖZGEÇMİŞ

ADI VE SOYADI : Selim ERDOĞAN  
DOĞUM TARİHİ : 12. 12. 1974  
DOĞUM YERİ :Malatya/Pütürge  
ADRESİ :İnönü Üniversitesi  
Fen Edebiyat Fakültesi  
Kimya Bölümü, Analitikkimya Anabilim Dalı  
44280, MALATYA  
E-mail:[serdogan@inonu.edu.tr](mailto:serdogan@inonu.edu.tr)

EĞİTİM DURUMU :

1994-1998: **Lisans**, İnönü Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü

**1999-2002: Yüksek Lisans** (Analitikkimya), İnönü Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilimdalı (Çeşitli Bakliyat Ürünlerinde Bazı Metallerin (Cu, Mn, Zn, Fe) Spektroskopik Tekniklerle Analizi),

**2003-2008: Doktora** (Analitikkimya), İnönü Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilimdalı (Çeşitli Kayısı Örneklerinde Bakır Spesiasyonu (türlendirme)).

ÖĞRETİM VE ARAŞTIRMA GÖREVİ

1999-.....: **Araştırma Görevlisi**, İnönü Üniv., Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü

**YAYINLAR**

**S. Erdoğan, Y. Önal, C. Akmil Başar, Erdemoğlu S.B, Ç. Sarıcı Özdemir.**

Optimization of Nickel adsorption from aqueous solution by using activated carbon prepared from waste apricot by chemical activation.

**Applied Surface Science**, 2005; 252(5): 1324-1331.



**S. Erdoğan.** S. Erdemoğlu, S. Kaya.

Optimisation of microwave digestion for determination of Fe, Zn, Mn and Cu in various legumes by flame atomic absorption spectroscopy,

**Journal of the Science of Food and Agriculture**, 2006; 86: 226-232.