

T.C.
İNÖNÜ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**KAYISI VE ÇEKİRDEKLERİNİN TİYOL ANTIOKSİDAN DÜZEYLERİ VE
RADİKAL SÜPÜRÜCÜ ÖZELLİKLERİNİN KIYASLAMALI ARAŞTIRILMASI**

AHMET KARTALKANATLI

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

AĞUSTOS 2014

Tezin Başlığı: Kayısı ve çekirdeklerinin Triyol Antioksidan Düzeyleri ve Radikal Supurucu zelliklerinin Kıyaslamalı Araştırılması

Tezi Hazırlayan: **Ahmet KARTALKANATLI**

Sınav Tarihi:05.08.2014

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

Sınav Jürisi yeleri

Prof. Dr. İsmet YILMAZ



Doç. Dr. Burhan ATEŞ (Danışman)



Doç. Dr. Gökhan DURMAZ



Prof. Dr. Mehmet ALPASLAN
Enstitü Muduru

ONUR SÖZÜ

Yüksek lisans tezi olarak sunduğum “Kayısı Ve Çekirdeklerinin Tiýol Antioksidan Düzeyleri Ve Radikal Süpürücü Özelliklerinin Kıyaslamalı Araştırılması” 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.

Ahmet KARTALKANATLI

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

KAYISI VE ÇEKİRDEKLERİNİN TIYOL ANTIOKSİDAN DÜZEYLERİ VE RADİKAL SÜPÜRÜCÜ ÖZELLİKLERİNİN KIYASLAMALI ARAŞTIRILMASI

Ahmet KARTALKANATLI

İnönü Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

ix+61 sayfa

2014

Danışman: Doç. Dr. Burhan ATEŞ

Tiyol grubu içeren antioksidanlar başta glutasyon olmak üzere vücudumuz için önemli bileşenlerdir. Bu nedenle tiyol bileşenlerin bol olarak içeren doğal kaynakların ortaya konması, beslenmemiz ve sağlığımız açısından oldukça önemlidir. Bu amaçla Malatya’da yetiştirilen dört farklı kayısı çeşidinde (Hacıhalioğlu, Hasanbey, Kabaası ve Çöloğlu) ve bu kayısıların çekirdeklerinde bulunan glutasyon (GSH), sistein (CYS) ve N-asetilsistein (NAC) tiyol antioksidanların tayini HPLC-Floresans dedeksiyon sistemi kullanılarak yapılmıştır. Ayrıca tiyol ekstraktlarının *in vitro* sistemdeki radikal süpürücü özellikleri de karşılaştırmalı olarak incelenmiştir.

Hem kayısı meyvesi hem de çekirdeklerinde temel tiyol bileşenleri GSH ve CYS olarak belirlenmiş olup NAC tespit edilememiştir. Kayısı meyvesinde GSH düzeyi kuru madde miktarına göre ham meyvelerde daha yüksek çıkmıştır. Bu örneklerdeki GSH düzeyi 100-142 nmol/g kuru madde aralığında bulunmuştur. Kayısı meyvesinde CYS düzeyi GSH düzeyine göre düşük olduğu ve 13-27 nmol/g kuru madde aralığında tespit edilmiştir. Kayısı çekirdeklerinde ise GSH düzeyi meyvesine göre daha yüksek düzeyde olup 862-2516 nmol/g kuru madde olarak belirlenmiştir. Kayısı çekirdeklerinde CYS miktarları ham örneklerde 121-558 nmol/g kuru madde olarak belirlenmiştir. Kayısı meyvesi ve çekirdeklerinin tiyol ekstraktlarının radikal süpürme gücü ve tiyol düzeyleri arasında bir korelasyon tespit edilmiştir.

Sonuç olarak kayısı meyvesi ve çekirdeklerinin GSH ve CYS için önemli bir kaynak olduğu ve sağlığımız açısından dietlerimizde yer alması gerekliliği ortaya konmuştur.

Anahtar Kelimeler: Kayısı, Çekirdek, Tiyol, Glutasyon, Sistein.

ABSTRACT

Master Thesis

COMPARATIVE INVESTIGATION OF THIOL ANTIOXIDANT LEVELS AND RADICAL SCAVENGING PROPERTIES OF APRICOT AND KERNELS

Ahmet KARTALKANATLI

Inönü University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Chemistry Department

ix+61 pages

2014

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Burhan ATEŞ

Thiol group-containing antioxidants, particularly glutathione are essential components of our body. Therefore, investigation of natural resources which plenty include thiol component is very important for our nutrition and health. For this purpose, in Malatya grown in four different apricot type (Hacıhalioğlu, Hasanbey, Kabaası and Çöloğlu) and their kernels, thiol antioxidants the glutathione (GSH), cysteine (CYS) and N-acetylcysteine (NAC) were determined with HPLC-fluorescence detection system. Also, radical scavenging properties of thiol extracts in *in vitro* systems were studied comparatively.

GSH and CYS were determined in both apricot and its kernel as basic thiol components and NAC could not be detected. According to amount of dry matter in apricot fruit, the GSH levels were significantly higher in unripe fruit. GSH levels in these samples were found in the range, 100-142 nmol/g dry matter. CYS levels in apricot fruit were measured low compared with GSH levels and the range of 13-27 nmol/g dry matter. In apricot kernels, GSH levels were determined from 862 to 2516 nmol/g dry matter and it higher than apricot fruit. CYS amounts in apricot kernels were found in unripe samples as 121-558 nmol/g dry matter. A correlation between radical scavenging and thiol levels were identified in thiol extracts of apricot fruits and kernels.

As a result, apricot fruit and kernel were revealed an important source of GSH and CYS and requirements to take place in diet for our health.

Key Words: Apricot, Kernel, Thiol, Glutathione, Cysteine

TEŞEKKÜR

Tez çalışmam boyunca engin bilgi ve deneyimi ile yardım ve önerilerini hiçbir zaman esirgemeyen, sabırla her konuda beni aydınlatan saygıdeğer danışman hocam Doç. Dr. Burhan ATEŞ'e, sonsuz saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarımız sırasında HPLC analizlerinin yapılmasında laboratuvarını bize açan ve yardımlarını esirgemeyen Doç. Dr. Gökhan DURMAZ'a çok teşekkür ederim.

Çalışmalarımda bilgi ve deneyimleri ile desteğini benden esirgemeyen değerli hocam Doç. Dr. Selim ERDOĞAN'a çok teşekkür ederim.

Çalışmalarım boyunca her konuda destek ve yardımını gördüğüm Biyokimya Araştırma Laboratuvarı çalışma arkadaşlarım Merve Gökşin KARAASLAN, Selam GÜLGEN ve Sevgi BALCIOGLU'na teşekkür ederim.

Karşılaştığım her zorlukta hep yanımda olan, varlığıyla bu sürecin kolaylaşmasını sağlayan, çalışmalarımı yardımlarını esirgemeyen, sevgili eşim Rukiye KARTALKANATLI'ya ve,

Hayatım boyunca her konuda ilgi ve desteklerini esirgemeyen ve her zaman yanımda olan aileme teşekkürlerimi sunmayı bir borç bilirim.

Bu çalışmayı gerçekleştirmemde 2012/180 nolu ve "Kayısı ve Çekirdeklerinin Tiyol Antioksidan Düzeyleri ve Radikal Süpürücü Özelliklerinin Kıyaslamalı Araştırılması" başlıklı proje ile finansal destek sunan, İnönü Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimine teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
İÇİNDEKİLER.....	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	vi
TABLolar DİZİNİ.....	viii
SİMGELEr VE KISALTMALAR.....	ix
1. GİRİŞ	1
1.1. Kayısı (<i>Prunus armeniaca</i>) ve Kayısı Çekirdeği	2
1.1.1.Hacıhaliloğlu	5
1.1.2.Kabaası	6
1.1.3.Hasanbey	7
1.1.4.Çöloğlu	8
1.2. Tiyol Antioksidanlar	9
1.2.1.Tiyol Grubu İçeren Antioksidanlar	11
1.2.1.1. Redükte Glutatyon (GSH)	11
1.2.1.2. Sistein.....	13
1.2.1.3. Homosistein	14
1.2.1.4. α -Lipoik asit (LA).....	15
1.2.1.5. N-Asetilsistein (NAC)	17
1.2.2.Biyolojik olarak önemli tiyoller için analiz metotları.....	19
2. KAYNAK ÖZETLERİ	22
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	26
3.1. Kayısı Örneklerinin Temini.....	26
3.2. Kullanılan Araç ve Gereçler.....	26
3.3. Kullanılan Çözeltiler ve Hazırlanışları.....	27
3.4. Örneklerdeki % Nem Oranlarının Belirlenmesi.....	28

3.5. Tiyol Analizi İçin Örnek Ekstraksiyonu ve Türevlendirme	28
3.6. Tiyol Analizi.....	29
3.7. <i>in vitro</i> Antioksidan Testler.....	30
3.7.1. DPPH radikal süpürme aktivitesi tayini.....	30
3.7.2. İndirgeme gücü yöntemi	30
4. ARAŞTIRMA BULGULARI.....	31
4.1. Kayısı ve Çekirdeklerin % Nem Oranları	31
4.2. Kayısı örneklerinde GSH, CYS ve NAC tiyolları için elde edilen HPLC kromotogramları.....	32
4.3. Kayısı meyve ve çekirdek çeşitlerinin GSH ve CYS düzeyleri	34
4.3.1. Kayısı meyve çeşitlerinin GSH düzeyleri.....	34
4.3.2. Kayısı meyve çeşitlerinin CYS düzeyleri	36
4.3.3. Kayısı meyvesi çekirdek çeşitlerinin GSH düzeyleri	38
4.3.4. Kayısı meyvesi çekirdek çeşitlerinin CYS düzeyleri	40
4.4. Kayısı Meyvesi ve Çekirdek Çeşitlerine Ait Ekstrakların <i>in vitro</i> Radikal Süpürme Düzeyleri	42
4.4.1. Kayısı meyve çeşitlerine ait ekstraktların DPPH radikal süpürme düzeyleri .	42
4.4.2. Kayısı meyvesi çekirdek ekstraktlarına ait DPPH radikal süpürme düzeyleri ..	44
4.4.3. Kayısı meyvesi çeşitlerine ait ekstraktların indirgeme gücü	46
4.4.4. Kayısı meyvesi çekirdek çeşitlerine ait ekstraktların indirgeme gücü.....	48
5. TARTIŞMA	50
6. KAYNAKLAR	55
ÖZGEÇMİŞ.....	61

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1.	Hacihaliloğlu çeşidine ait meyvelerin görünüşü	6
Şekil 1.2.	Kabaaşu çeşidine ait meyvelerin görünüşü	7
Şekil 1.3.	Hasanbey çeşidine ait meyvelerin görünüşü	8
Şekil 1.4.	Çöloğlu çeşidine ait meyvelerin görünüşü	9
Şekil 1.5.	Redükte glutasyonun (GSH) molekül yapısı	11
Şekil 1.6.	Glutasyonun sentezi ve antioksidan aktivitesindeki redoks döngüsü	12
Şekil 1.7.	Sisteinin molekül yapısı	14
Şekil 1.8.	Homosisteinin molekül yapısı	15
Şekil 1.9.	α -Lipoikasitin molekül yapısı	17
Şekil 1.10.	N-Asetilsistein molekül yapısı	18
Şekil 3.1.	Serbest sülfidril grupları içeren tiyol bileşikleri ile NPM çözeltisinin reaksiyonu	29
Şekil 4.1.	GSH,CYS ve NAC standart karışımlarının HPLC den alınan kromotogramları	32
Şekil 4.2.	NPM ile türevlendirilmiş kayısı meyvelerine ait pikleri gösteren kromotogram	33
Şekil 4.3.	NPM ile türevlendirilmiş kayısı çekirdeklerine ait pikleri gösteren kromotogram	33
Şekil 4.4.	Kayısı meyve çeşitlerine ait g yaş madde miktarlarına göre GSH düzeyleri	34
Şekil 4.5.	Kayısı meyve çeşitlerine ait g kuru madde miktarlarına göre GSH düzeyleri	35
Şekil 4.6.	Kayısı meyve çeşitlerine ait g yaş madde miktarlarına göre CYS düzeyleri	36
Şekil 4.7.	Kayısı meyve çeşitlerine ait g kuru madde miktarlarına göre CYS düzeyleri	37
Şekil 4.8.	Kayısı meyvesi çekirdek çeşitlerine ait g yaş madde miktarlarına göre GSH düzeyleri	38
Şekil 4.9.	Kayısı meyvesi çekirdek çeşitlerine ait g kuru madde miktarlarına göre GSH düzeyleri	39
Şekil 4.10.	Kayısı meyvesi çekirdek çeşitlerine ait g yaş madde miktarlarına göre CYS düzeyleri	40
Şekil 4.11.	Kayısı meyvesi çekirdek çeşitlerine ait g kuru madde miktarlarına göre CYS düzeyleri	41

Şekil 4.12.	Kayısı meyve çeşitlerine ait mg trolox/g yaş madde miktarlarına göre DPPH radikal süpürücü düzeyleri	42
Şekil 4.13.	Kayısı meyve çeşitlerine ait mg trolox/g kuru madde miktarlarına göre DPPH radikal süpürücü düzeyleri	43
Şekil 4.14.	Kayısı meyvesi çekirdek çeşitlerine ait mg trolox/g yaş madde miktarlarına göre DPPH radikal süpürücü düzeyleri	44
Şekil 4.15.	Kayısı meyvesi çekirdek çeşitlerine ait mg trolox/g kuru madde miktarlarına göre DPPH radikal süpürücü düzeyleri	45
Şekil 4.16.	Kayısı meyve çeşitlerine ait mg trolox/g yaş madde miktarlarına göre İndirgeme Gücü radikal süpürücü düzeyleri	46
Şekil 4.17.	Kayısı meyve çeşitlerine ait mg trolox/g kuru madde miktarlarına göre İndirgeme Gücü radikal süpürücü düzeyleri	47
Şekil 4.18.	Kayısı meyvesi çekirdek çeşitlerine ait mg trolox/g yaş madde miktarlarına göre indirgeme gücü radikal süpürücü düzeyleri	48
Şekil 4.19.	Kayısı meyvesi çekirdek çeşitlerine ait mg trolox/g kuru madde miktarlarına göre indirgeme gücü radikal süpürücü düzeyleri	49

TABLULAR DİZİNİ

Tablo 1.1.	Kayısı meyvesinde element ve besin değerleri (100 g taze kayısı meyvesinde)	3
Tablo 3.1.	Alınan kayısı ve çekirdek çeşitleri ve kodlaması	26
Tablo 4.1.	Alınan kayısı ve çekirdek çeşitlerinin % nem oranları	31

SİMGELER VE KISALTMALAR

SÇKM	Suda çözünür kuru madde miktarı
GSH	L- γ - glutamil-L-sisteinil-glisin(glutatyon)
CYS	Sistein
NAC	N-Asetilsistein
LA	Alfa-lipoik asit
DHLA	Dihidrolipoik asit
GSSG	Redükte glutatyon
SAM	S-adenozilmetiyonin
ABTS	2,2'-Azinobis(3-etilbenzotiazolin-6-sülfonat)
FRAP	Demir(III) indirgeme antioksidan gücü
CUPRAC	Bakır(II) iyonu indirgeme antioksidan kapasitesi
TEAC	Troloks eşdeğeri antioksidan aktivite
DPPH	1,1-Difenil-2-pikrilhidrazil
TNB	5-tio-2-nitrobenzoat
NPM	N-(1-pyrenyl)-maleimide
HPLC	Yüksek basınçlı sıvı kromatografisi
SBB	Serin borat tamponu

1.GİRİŞ

Kayısı ülkemiz tarımı ve ekonomisinde önemli bir yere sahiptir. Türkiye, 760.000 ton'luk taze kayısı üretimi ile dünya üretiminde 1. sırada %17'sini ve 97 bin tonluk kuru kayısı üretimi ile dünya kuru kayısı üretiminin %80'ini tek başına karşılamaktadır (Anonymous, 2014a). Malatya ise Türkiye taze kayısı üretiminde % 60, kuru kayısı üretiminde ise, %90'lık bir kısmını karşılamaktadır. Ayrıca, ülkemizdeki toplam 15 milyon civarındaki ağaç sayısının yaklaşık yarısı Malatya ilimizde bulunmaktadır. Bu rakamlar dikkate alındığında Malatya'nın tek başına dünya yaş kayısı üretiminde %12, dünya kuru kayısı üretiminde ise yaklaşık % 65'lik bir kısmını karşıladığı görülür. İlimizde her yıl yaklaşık 100 bin ton kuru kayısı üretilerek ihraç edilmekte ve bundan yaklaşık 250-300 milyon dolar döviz girdisi sağlanmaktadır (Gezer ve ark. 2009).

Son yıllarda "fonksiyonel gıdalara" duyulan ilgi artmaktadır. Fonksiyonel gıdalar, hastalık riskini azaltan ve/veya sağlığa faydalı gıda maddeleri olarak tanımlanabilir. Fonksiyonel gıdalar kapsamında en çok çalışılan konulardan birisi de organik bileşiklerin oksidasyona uğramasıyla ortaya çıkan serbest radikallerin inaktif hale getirilen antioksidan bileşenleridir. Serbest radikallerin yok edilmesinde, fitokimyasal olan ve gıdanın doğasında bulunan antioksidanlar ve işlevleri büyük önem taşımaktadır (Ünver ve Ertop, 2012). Kayısı da ihtiva ettiği çeşitli antioksidan özellikli kimyasal bileşenleri dolayısı ile ayrıca önem kazanmıştır. Yapılan çalışmalarda kayısının karotenoidler (β -karoten, β -kriptoksantin, γ -karoten ve likopen), fenolik bileşikler (klorogenik ve neoklorogenik asitler, kateşin ve epikateşin, pektin) ve mineral elementleri (Na, P, K, Ca, Mg, Fe, Zn, Mn, ve Cu) içerdiği tespit edilmiştir (Börçe, 2013).

Tiyol grubu antioksidanlar başta glutatyon olmak üzere vücudumuz için oldukça önemli role sahip bileşenlerdir. Glutatyon, sistein, N-asetilsistein, lipoik asit ve kaptopril gibi tiyoller, antioksidan ve mukolitik özellikleri nedeniyle ilaç ve besin katkı maddeleri olarak oldukça yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu nedenle tiyol bileşenlerin bol olarak bulunduğu doğal kaynakların ortaya konması, beslenmemiz ve sağlığımız açısından oldukça önemlidir. Bu amaçla çalışmamız kapsamında dört farklı kayısı türünde

(Hacıhaliloğlu, Hasanbey, Kabaası ve Çöloğlu) ve bu kayısların çekirdeklerinde bulunan glutasyon, sisteinve N-asetilsistein gibi antioksidanların tayini HPLC-Floresans dedeksiyon sistemi kullanılarak yapılmış ve kayısı ve çekirdek ekstraktlarının *in vitro* sistemdeki radikal süpürücü özellikleri ile karşılaştırmalı olarak incelenmiştir.

1.1.Kayısı (*Prunus armeniaca*) ve Kayısı Çekirdeği

Kayısı, Rosaceae familyasının Prunoidea alt familyası içerisinde bulunan *Prunus* L. cinsinin *Prunophora* alt cinsine ait bir meyve çeşididir. (Talip, 2013). Ancak bazı sistematikçiler *Prunus* cinsinin birbirine benzemeyen çok sayıda çeşit içermesi sebebiyle kayısları *Armeniaca* cinsine dahil ederek *Armeniaca vulgaris* Lam. olarak isimlendirmektedir (Asma, 2002). Kullanım amaçlarına göre de, sofralık kayısı (Ninfa, P.Tyrinthe, Piriana, Hasanbey, Tokaloğlu, Çağataybey, Şalak, Şekerpare, Alyanak, Roksana, P.Colomer.), kurutmalık kayısı (Hacıhaliloğlu, Çataloğlu, Soğancı) ve sanayi tipi kayısı (konservelik ve meyve suyu: Royal, Tilton, Luziet, Patterson) olarak sınıflandırılabilirler (Nazan, 2013).

Kayısı, coğrafik olarak dünyanın birçok yerine dağılmış olsa da daha çok Akdeniz'e yakın olan ülkelerde Avrupa, Orta Asya, Amerika ve Afrika kıtalarına yayılmış ve burada yetiştirilmektedir (Anonymous, 2014b).

Kayısı meyveleri polifenol, karotenoid ve vitaminler gibi fitokimyasalları farklı düzeylerde bulundurlar ve bu bileşikler meyvenin tadına, rengine ve besin içeriğine önemli derecede katkı sağlarlar. Özellikle β -karoten toplam karotenoid içeriğinin % 50' den fazlasını oluşturmaktadır (Radi ve ark., 1997).

Kayısı, yüksek oranda antioksidan ve fenolik madde bulundurmaktadır. Bu öğeler birçok hastalığı önlenmede koruyucu olarak görev almaktadır. Fenolik asitlerin büyük bir kısmı, β -karoten ve C vitamininden daha yüksek oranda antioksidan aktiviteye sahip olduğundan serbest radikalleri etkisiz hale getirmede aktif bir görev üstlenmektedirler. Serbest radikal hasarlarına karşı vücudun savunma mekanizmasının güçlenmesinde, yaşlılığın geciktirilmesi ve hastalıklardan korunmada fonksiyonel bir gıda olan kayısının sağlıklı ve kaliteli bir yaşam için faydalı olabileceği öngörülmektedir (Vardı ve ark., 2008).

Açkurt (1998) tarafından 100 gram yaş kayısı örneği için element ve besin değerlerinin düzeyleri Tablo 1.1’ de verilmiştir. Tabloda görüldüğü üzere yaş kayısının ana bileşeni karbonhidratlardır. Ayrıca mineral ve vitaminler bakımından oldukça zengindir.

Tablo 1.1. Kayısı meyvesinde element ve besin değerleri (100 g taze kayısı meyvesinde)

	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)
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

Kayısının sodyumca fakir potasyumca zengin olması nedeniyle kalp yetmezliği, böbrek hastalıkları, hepatit siroz tedavisinde olumlu etkileri olduğu görülmüştür. Kuru kayısının beslenme ve sağlık yönünden en önemli bileşenlerinden birisi de diyet lifidir. Kuru kayısıda yüksek oranda diyet lifi bulunur. Diyet lifi sindirim sisteminde salgılanan enzimler tarafından hidrolizlenemeyen polisakkarit ve lignin gibi yapılardan meydana gelmektedir. Diyet lifi kabızlık, kolon kanseri, apandisit, hemoroid, diş hastalıkları,

şişmanlık, şeker hastalığı, kronik kalp yetmezliği gibi hastalıkların oluşum riskini azaltmakta ve bağırsakların düzenli çalışmasına katkı sağlamaktadır (Sobutay, 2003).

Kayısı çekirdeği zengin içeriği ile meyvesinin yanında önemli bir besin kaynağıdır. Kabuklu haldeki kayısı çekirdeği meyve ağırlığının yaklaşık % 16'dır. Bu çekirdeğin de ortalama % 20'si iç çekirdektir. Dolayısıyla çekirdek içi, tüm meyvenin yaklaşık % 3'üne karşılık gelmektedir. Kayısı çekirdeği içi yaklaşık % 50 civarında yağ, yaklaşık % 20 civarında da protein oranına sahiptir. Kayısı çekirdeği yağı, başlıca yağ asidi olarak oleik asit (% 58,3-73,4) ve linoleik asit (% 18,8-31,7) içermektedir (Durmaz, 2002). Bu oranlara bakıldığında kayısı çekirdeği yağının tekli doymamış yağ asitlerince zengin ve doymuş yağ asitlerince de fakir bir yağ olduğu görülmektedir. Kayısı çekirdeği yağı, γ-tokoferolce zengin bir yağdır ve bu antioksidan bileşiğin kayısı çekirdeği yağındaki miktarı, 475 mg/kg düzeyine kadar çıkabilmektedir. Bunun yanında miktar olarak daha az olmakla birlikte kayısı çekirdeği yağı, α ve β-tokoferol de içermektedir. β-tokoferol miktarı ise iz düzeydedir (Durmaz, 2002). Kayısı çekirdeği içi, genellikle çerez olarak tüketilmekte olup bunun yanında kozmetik ve ilaç sanayinde de yaygın olarak kullanılmaktadır (Durmaz, 2007).

Kalp-damar sağlığı için doymuş yağları azaltıp, doymamış yağların kullanım oranının artırılması gereklidir. Kan kolesterol seviyesi ve kalp-damar sağlığı üzerinde önemli etkiye sahip oleik asidin değeri kayısı çekirdeğinde ortalama % 62 düzeyindedir. Bu özelliği ile fındık ve ceviz gibi yağlı tohumlarla benzer özellik göstermektedir (Karabudak, 2001). Ayrıca kayısı çekirdeğinin doymamış yağ içeriği ile kolesterolü düşürücü etkisi ve kalp-damar hastalıklarında koruyucu özellik sergilediğine yönelik bilgiler vardır (Açkurt, 1998).

Kayısı çekirdekleri bileşiminde %1-5 oranında selülozun bulunduğu gösterilmiştir. Selülozun insan sağlığı üzerinde özellikle sindirim olaylarında olumlu etkileri görülmektedir. Bağırsak faaliyetlerinin düzenli olarak çalışmasında gereklidir. Yapılan bazı araştırmalarda selülozun bağırsak kanserine karşı koruyucu yönü tespit edilmiştir (Açkurt, 1998).

Ayrıca kayısı çekirdeğinin yüksek oranda demir (Fe) içermesi iyi bir antianemik özelliğe sahip olmasına katkıda bulunmaktadır. Bunun yanında içerik bakımından yağda çözünen vitaminler ve mineraller bakımından zengin olduğu

bilinmektedir. Ayrıca kayısı çekirdeğinde bulunan yağın losyon, krem üretimi gibi kozmetik sanayisinde kullanılarak, bu yağın kasları güçlendirici özelliğe sahip olduğu bildirilmiştir (Yılmaz, 2010).

Bu çalışmada Malatya'nın önemli kurutmalık kayısıları olan Hacihaliloğlu, Hasanbey, Kabaası ve Çöloğlu çeşitlerinin tiyol antioksidanları ve radikal süpürme kapasiteleri açısından değerlendirildiğinden bu kayısı çeşitleri kısaca özetlenmiştir.

1.1.1. Hacihaliloğlu

Malatya'nın en önemli kurutmalık kayısı çeşidi olup Malatya'daki kayısı ağacı varlığının yaklaşık % 73'nü oluşturmaktadır. Hacihaliloğlu kayısı çeşidi içerisinde meyve rengi, şekli, ağırlığı, SÇKM miktarı ve ağaç verimi bakımından geniş varyasyonlar bulunmaktadır. Malatya Meyvecilik Araştırma Enstitüsü tarafından yürütülen "Hacihaliloğlu Çeşidinde Klon Seleksiyonu" çalışmasıyla kaliteli klonlar seçilmeye çalışılmaktadır (Asma, 2011).

Meyveleri orta irilikte, 25-35g ağırlıkta, meyve şekli oval, simetrik, ve et rengi sarı, kırmızı yanak oluşturma eğilimindedir (Şekil 1.1). Meyve kabuğu incedir. Meyve az sulu, çok tatlı, aromalı, pH 4.5-4.8, Suda çözünür kuru madde miktarı (SÇKM) % 24-28 ve toplam asitlik % 0.20-0.40' dır. Çekirdek şekli oval, 1.7-2.2 g ağırlığında, tatlı ve meyve etine yapışık değildir (Asma, 2011). Hacihaliloğlu kayısının çekirdeği %17.38 protein, %48.70 işlenmemiş yağ, %3.68 ppm Na, 1.06 ppm P, 0.58 ppm K, 0.11 ppm Ca, 0.24 ppm Mg, 42.8 ppm Fe, 42.35 ppm Zn, 1.10 ppm Mn, 2.09 ppm Cu içerir (Börçe, 2013).

Yaş meyveleri yüksek şeker içeriğine sahiptir. Çekirdeklerinden kuvvetli ve homojen çöğürler elde edilir. Hacihaliloğlu çeşidinin çekirdekleri tatlı olup meyveleri Hacihaliloğlu'na benzemekle birlikte SÇKM miktarı ve kuru kayısı randımanı daha düşüktür (Asma, 2011).



Şekil 1.1. Hacıhaliloğlu çeşidine ait meyvelerin görünüşü (Asma, 2011)

1.1.2. Kabaşı

Son yıllarda Malatya ve çevresinde geniş miktarda yetiştirilmeye başlanmış ve Malatya'da ağaç sayısı bakımından Hacıhaliloğlu çeşidinden sonra ikinci sırada yer almaktadır. Meyve orta irilikte, 30-35g ağırlığında, meyve oval şekilli ve et rengi sarıdır. Meyve tatlı, pH 3.8-4.6 ve toplam asitlik % 0.30-0.45, SÇKM miktarı % 24-26'dır. Meyve eti sert dokuludur (Şekil 1. 2). Çekirdek şekli oval, 1.9-2.4 g ağırlığında, tatlı ve meyve etine yapışık değildir. Malatya'da temmuz ayı ortasında olgunlaşır (Asma, 2011).



Şekil 1.2. Kabaşu çeşidine ait meyvelerin görünüşü (Asma, 2011.)

1.1.3. Hasanbey

Malatya'nın en önemli sofralık kayısı çeşididir. Çeşidin SÇKM miktarı yüksek olması nedeniyle önceleri kurutularak değerlendirilmiş fakat daha sonra çeşidin turfanda, iri meyveli ve yola dayanımının iyi olması nedeniyle son yıllarda sofralık tüketimi bir hayli artmıştır. Ayrıca meyvenin heterojen olgunlaşması ve kükürt odasında diğer çeşitlere göre kükürt dioksidi daha geç absorbe etmesi gibi kurutma için olumsuz özelliklerinden dolayı kurutmalık olarak değerlendirme şekli günümüzde azalmıştır (Asma, 2011).

Meyve iri, 40-55 g ağırlığında, meyve eti sert dokulu ve tatlıdır (Şekil 1.3). SÇKM miktarı % 18-22, pH 4.9-5.1 ve toplam asitlik % 0.10-0.20'dir. Malatya'da Haziran sonu Temmuz başında olgunlaşır. Diğer çeşitlere göre erkencidir ve meyve heterojen olgunlaşır. Meyvesinin iri, gösterişli ve yola dayanımının iyi olması nedeniyle büyük tüketim merkezlerine gönderilmeye uygun bir çeşit olup pazarda yüksek fiyatlardan alıcı bulmaktadır (Asma, 2011).



Şekil 1.3. Hasanbey çeşidine ait meyvelerin görünüşü (Asma , 2011.)

1.1.4. Çöloğlu

Malatya'nın sofralık ve kurutmalık kayısı çeşididir. Çöloğlu hoş kokulu ve güzel aromaya sahip olup ağızda güzel tat bırakır (Asma, 2011). Meyve, 25-35 g ağırlığında, çok tatlı ve yumuşak dokuludur. pH 4.7-5.1 ve SÇKM miktarı % 22-25 arasında değişir. Çekirdek 1.9-2.3 g ağırlığında, tatlı ve meyve etine yapışık değildir (Şekil 1.4) (Asma, 2011).



Şekil 1.4. Çöloğlu çeşidine ait meyvelerin görünüşü (Asma, 2011.)

1.2. Tiyol Antioksidanlar

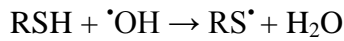
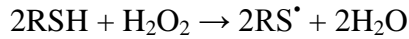
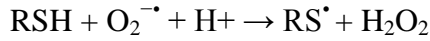
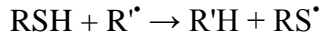
Tiyoller, sülfidril kalıntılarının (-SH) varlığıyla tanımlanmış organik sülfür türevleri sınıfını oluştururlar. Kimyasal olarak tiyoller merkaptanlardır (R-SH) ve biyolojik merkaptanlar genelde biyotiyoller olarak adlandırılırlar. Biyotiyoller, molekül ağırlığına göre büyük molekül ağırlıklı protein tiyolleri ve düşük molekül ağırlıklı serbest tiyoller olarak gruplara ayrılabilirler. Biyolojik sistemlerde bulunan tiyoller antioksidan savunma sistemlerinin koordinasyon etkisinin yanında sayısız fonksiyonun gerçekleşmesine sebep olmaktadır (Deneke, 2000).

- Tiyol / disülfür redoks tamponu bileşeni olarak
- Ksenobiyotiklerin detoksifikasyon
- Metal şelatlayıcı olarak
- Radikal süpürücü olarak
- Özel redoks reaksiyonlarında substrat olarak (glutatyon gibi)

- Sadece proteinlerdeki disülfid bağlarının özel indirgeyicisi olarak (tiyoredoksin gibi) (Wardman ve Von, 1995).

Tiyollerin önemli bir karakteristik özelliği, indirgeme yeteneğine sahip olmalarıdır. Tiyoller indirgen özellikte olup negatif standart indirgeme potansiyeline sahiptir. Bu yüzden oksidan-tiyol etkileşiminde, oksidan tiyolün indirgeyici gücünün harcanmasıyla daha az toksik bir yapıya dönüşür, tiyolün kendisi ise disülfür formuna (R-S-S-R) yükseltgenir. Bir tiyol (R-SH), -SH grubundan bir H atomu kaybıyla ve kükürttten bir elektron kaybıyla bir thiyl radikali (R-S[•]) oluşur. Fizyolojik pH'ta thiyl radikalleri kararsızdır ve disülfür haline dönüşebilir (Wlodek, 2002). Biyotiyoller, hücreleri reaktif oksijen türler sebebiyle oluşan oksidatif hasara karşı koruyan önemli antioksidanlardır (Meister ve Anderson, 1983). Bileşiğin yapısındaki indirgenmiş form (-SH grubu) ne kadar fazla düzeyde bulunursa bileşik o oranda güçlü antioksidan özellik gösterir (Nimni ve ark., 2007).

Tiyollerin serbest radikaller ve hidrojen peroksitle reaksiyonu sonucu thiyl radikali oluşur (Kan T., 2009).



Tiyol bileşikleri, glutatyon peroksidaz reaksiyonunda bir substrat olan GSH gibi özel antioksidan fonksiyona sahip olmanın yanında direk radikal süpürücü olarak da etki gösterirler (Anbar ve Neta, 1967; Droge ve ark., 1994).

Antioksidan özelliklerinin yanı sıra tiyoller, protein sentezi düzenlenmesi protein yapısına girmeleri, sinyal aktarımı, hücre büyümesi ve çoğalması, hücre ölümlerinin düzenlenmesi, ksenobiyotik metabolizması ve bağışıklığın düzenlenmesi gibi önemli işlevlere sahiptir.

Canlı dokulardaki tiyol bileşiklerin önemli özelliklerinden bir diğeri de tiyol/disülfid bileşimini düzenleyici görev yapmalarıdır (Gilbert, 1990; Curello ve ark.,

1987). Disülfit bağları, çözünebilir proteinlerin yapısal kararlılığının sağlanmasında temeldir. Disülfit bağlarının oluşumu ve kırılması, ortamın redoks potansiyelini tayin eden elektron donör ve akseptörlerin varlığına bağlıdır. Böylece hücre içi veya hücre dışı ortama tiyol ilavesi protein yapı ve fonksiyonunda kuvvetli etkilere neden olabilir.

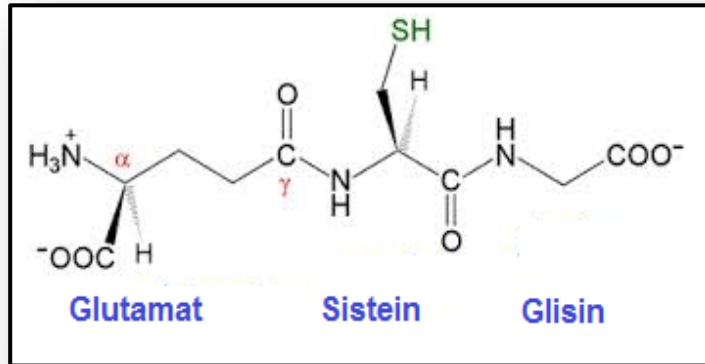
Glutasyonun (GSH), yükseltgenmiş formu olan GSSG'ye oranı biyolojik bir sistemde oksidatif hasarın etkili bir ölçüsü olmuştur (Knapen ve ark. 1999). Oksidatif stres koşulları altında belli antioksidanların varlığındaki artış genel olarak yararlıdır. Hücreler oksidatif strese karşı GSH ve tiyoredoksin gibi tiyollerin hücre içindeki düzeylerini artırmak için bir takım fonksiyonlar geliştirmişlerdir.

Ekzogen tiyoller insan ve hayvan hücre kültürlerindeki tiyol seviyelerini artırmak için başarılı bir şekilde kullanılmıştır. GSH ve diğer tiyol seviyelerinin artışı, insanların hastalıklardan korunmasında ve hastalıkların tedavisinde oksidatif hasara karşı etkiyi artırmıştır (Wardman ve Von, 1995).

1.2.1. Tiyol Grubu İçeren Antioksidanlar

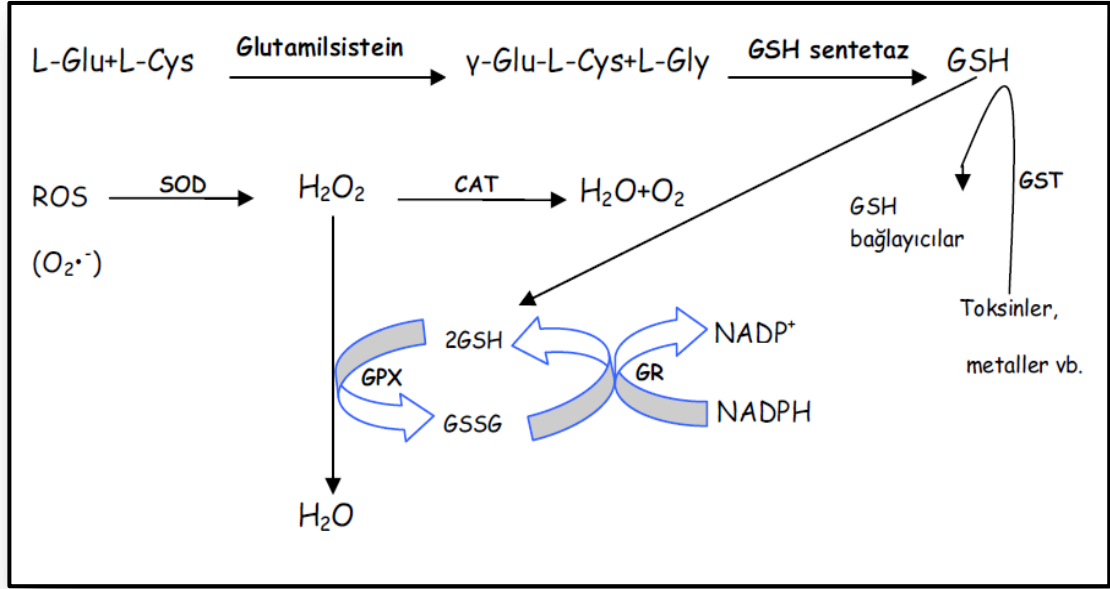
1.2.1.1. Redükte Glutasyon (GSH)

Tripeptid yapıdaki GSH (L- γ - glutamil-L-sisteinil-glisin) bir çok oksidatif stres kaynağına karşı hücreyi korumada önemli role sahiptir. GSH, glutamat, sistein ve glisinden sentezlenir (Şekil 1.5). Bu sentez sitozolik enzimler olan gama glutamil sistein sentetaz ve glutasyon sentetaz tarafından katalizlenir.



Şekil 1.5. Redükte glutasyonun (GSH) molekül yapısı

GSH, sitozolik GSH redoks döngüsünde substrat olarak rol alırken, ROT'lara karşı direkt olarak da savunma yapabilen ve memeli canlılar için hücre düzeyinde olmazsa olmaz esansiyel bir antioksidandır (Şekil 1.6) (Halliwell ve Gutteridge, 1999).



Şekil 1.6. Glutatyonun sentezi ve antioksidan aktivitesindeki redoks döngüsü

Glutatyon redoks döngüsünde görüldüğü üzere GSH'ın antioksidan özelliğinde NADPH'ın konsantrasyonunun önemli olması nedeniyle hücredeki pentoz fosfat yolunun işlemesi gerekmektedir. Bu yüzden hücrelerdeki Glikoz-6-fosfat dehidrogenaz eksikliği de, oksidatif stresin ilerlemesinde rol sahibidir.

Eritrositlerin savunmasında çok önemli role sahip olan GSH, bu hücrelerin oksidatif strese maruz kalmaları durumunda hızlı bir şekilde okside glutatyon (GSSG) formuna dönüşürler. Bu formda aktif taşımayla hücre dışına transport edilirler. GSH, hücre zarından kolay geçmezken, GSSG çok daha kolay geçebilmektedir.

Ancak eritrositler, bu transport sistemine sahip olmadıklarından, transport işlemi hücre zarına penatre olan ajanlarca (NAC veya GSH esterleri gibi) hücre içi GSH düzeylerinin artışı sağlanarak gerçekleştirilir. GSH salınımı, ana sentez kaynağı olan

karaciğerde gerçekleşir ve okside formu olan GSSG 'nin salınımında olduğu gibi diğer dokulara kan dolaşımıyla ulaşır (Flora ve Seth, 1999).

Hücrelerde, total glutatyonun %90'i GSH, kalan %10'lik kısmı ise okside glutatyon (GSSG) şeklinde bulunur. Hayvansal hücrelerin birçoğunda, GSSG'nin protein sentezini inhibe ettiği bilinmektedir. Bu bilgi GSSG'nin hücrelerde neden daha düşük derişimler de bulunduğunu ve GSSG'nin neden kalp ve böbrek gibi organlar ile eritrositlerden dışarıya taşındığını açıklamaktadır (Atmaca, 2004).

Glutatyon indirgenmiş durumda, hemoglobin ve eritrosit hücre proteinlerinin sistein artıklarını muhafaza eden bir sülfidril tamponu olarak görev yapar. İndirgenmiş glutatyonun (GSH), yükseltgenmiş forma (GSSG) oranı normalde yaklaşık 500/1'dir. İndirgenmiş form, hidrojen peroksit (H_2O_2) ve organik peroksitlerin sebep olduğu detoksifikasyon reaksiyonlarında önemli bir rol oynar (John ve Richie, 1992).

Glutatyon, doğadaki en bol ve her yerde bulunan küçük organik moleküllerden birisidir. Nerdeyse tüm yaşayan hücrelerde yüksek konsantrasyonlarda bulunan bu endojen antioksidanın birçok önemli fonksiyonel rolü olduğu birçok defa tespit edilmiştir. Ksenobiyotikler, karsinojenler ve serbest radikaller gibi birçok endojen ve ekzojen maddenin detoksifikasyonunda, intrasellüler indirgenme reaksiyonlarında, kataliz olaylarında, metabolizmada ve aminoasitlerin aktarımında, protein yapılarının ve fonksiyonlarının korunması, protein sentezinin ve yıkımının düzenlenmesi, oksidatif hasara karşı koruma ve bağışıklık sisteminin düzenlenmesinde önemli rol oynamaktadır. Kanser, diyabet, alkolik karaciğer hastalığı, katarakt, AIDS ve Parkinson hastalığı da dahil olmak üzere birçok dejeneratif durumun ve hastalığın nedeni olarak GSH/GSSG dengesinin bozulması gösterilmektedir (Srivastava, 1969).

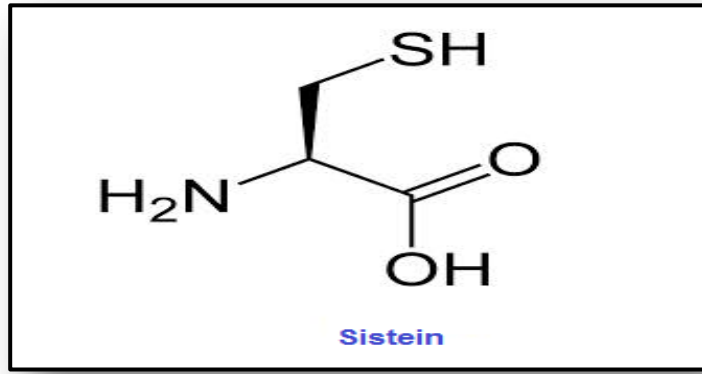
1.2.1.2. Sistein

Vücudumuzdaki temel amino asitlerden biri olan sistein, hem kendi hemde glutatyonun yapısına girmesi nedeniyle vücudun antioksidan savunması açısından oldukça önemlidir (Şekil 1.7). Yine vücudumuzdaki proteinlerin yapısına katılarak özellikle proteinlerin üç boyutlu yapısının oluşturulmasında disülfid bağları olarak işlev

görür. Bu nedenle gıdalarda bulunması oldukça önemlidir (Verhoef ve ark.,1996; Parcell, 2002; Flora ve Seth, 1999).

Glutasyon gibi tiyol içeren düşük molekül ağırlıklı endojen bileşiklerden olan sistein ve sisteinin disülfürü olan sistin fizyolojik ve patolojik olaylar açısından önemlidir. Sistein, hücrelerin toksik türlerden korunmasında önemli rolü olan GSH'ın sentetik bir ön maddesidir (Knapen ve ark., 1999).

Sülfidril grubu içeren bir aminoasit olan sisteinin dokulardaki miktarı diğer aminoasitlerin miktarından daha azdır. Sisteinin oksijene karşı olan kendine has reaktifliği ve tehlikeli reaktif oksijen türlerinin oluşumuyla birlikte yürüyen sisteinin sistine yükseltgenmesi, dokudaki sistein miktarının düşük olmasının nedenidir. Sistein, hem reaktif oksijen süpürücü hem de reaktif oksijen kaynağı olabilir (House ve ark., 1999).



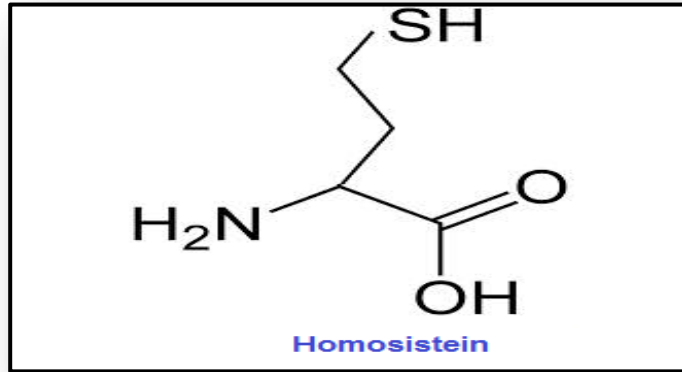
Şekil 1.7. Sisteinin molekül yapısı

1.2.1.3. Homosistein

Tiyol içeren düşük molekül ağırlıklı endojen bileşiklerden bir diğeri olan homosistein, temel bir aminoasit olan metiyonin metabolizmasında oluşan bir ara üründür (Şekil 1.8) (Versei ve Winderlov, 1990). Homosisteinin yükseltgenmiş hali homosistindir. Gıdalarla alınan homosisteinin kullanılması iki yolla düzenlenir. Gıda ile birlikte fazla miktarda metiyonin insana verildiğinde homosistein siklusu bazal seviyelere iner. Metiyonin metaboliti olan S-adenozilmetiyonin (SAM), homosistein

moleküllerinin sentezinin oranını etkiler (Flora ve Seth, 1999; Verhoef ve ark.,1996; Finkelstein ve Martin, 2000).

Bilim dünyasında homosistein, yüksek konsantrasyonlarda ateroskleroz ve vasküler hastalıklar için bağımsız bir risk faktörü olarak bilinmesine rağmen, bazı araştırmalara göre mikromolar konsantrasyonlarda moleküler yapısında bulunan sülfür grubu ile antioksidan özellik de göstermektedir (Packer ve Ark., 1995).Homosistin ve proteine bağlı homosistein gibi homosisteinin yükseltgenmiş formlarını içeren toplam plazma homosisteininde ki artış kalp rahatsızlıklarında başlı başına bir risk faktörüdür. Toplam plazma homosisteini düzeyindeki azalma damar tıkanıklığı hastalığının azalmasında tedavi edici bir etki gösterebilir. Homosisteinin kalp rahatsızlıklarına neden olduğu patolojik mekanizma hala bilinmemektedir. Bu nedenle biyolojik örneklerdeki bu tiyol bileşikleri ve bunların disülfidlerinin tayin edilmesi önemlidir (Vecsei ve Widerlov, 1990).



Şekil 1.8. Homosisteinin molekül yapısı

1.2.1.4. α -Lipoik asit (LA)

Alfa-lipoik asit, mitokondride enerji ile ilgili pirüvat ve α -ketoglutarat dehidrojenaz multienzim komplekslerinde kofaktör olarak görev yapar (Sivaprasad ve ark., 2004; Kalia ve Flora, 2005). Terapötik olarak serbest radikallerin hücrelere vereceği zararların azaltılmasında, antioksidan etkisiyle oksidatif stresin önlenmesinde ve kan glukozunun düşürülmesinde görev aldığı bilinmektedir. Hidrofobik ortamlarda

yapılan çalışmalarda α -lipoik asidin koenzim Q10 ve hücre içi GSH miktarlarını arttırdığı bulunmuştur. Oral olarak alındıktan sonra α -lipoik asit tamamen absorbe edilmekte ve indirgenerek dihidrolipoik asidi (DHHLA) oluşturmaktadır. GSH'nın yeniden sentzlenmesinde milimolar konsantrasyonlar da N-asetilsistein gerekirken, mikromolar düzeyde lipoik aside de (LA) ihtiyaç vardır.

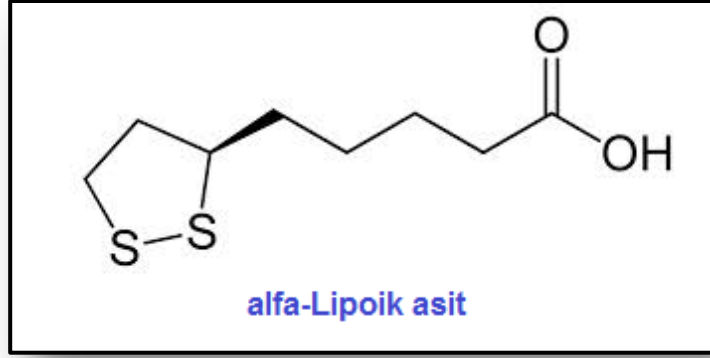
Lipoik asit ve indirgenmiş hali dihidrolipoik asit (DHHLA) antioksidan özellikleri son zamanlarda yaygın bir şekilde araştırma konusu olmuştur. α -lipoik asit (LA: 1,2-ditiyolan-3-pentanoik asit (Şekil 1.9)), prüvat dehidrojenaz ve ketoglutarat dehidrojenaz için koenzim olarak mitokondride bulunan bir disülfür bileşimidir (Lodge ve ark., 1997). Birçok hayvan ve bitki dokusunda olduğu kadar çoğu prokaryot ve ökaryot mikroorganizmalarda da mevcuttur (Pick ve ark., 1995). Hücrel lipoik asidin dihidrolipoik aside (DHHLA) indirgenmesinin memeli hücre ve dokularında olduğu tespit edilmiştir (Handelman ve ark., 1994; Biewenga ve ark., 1996).

Yükseltgenmiş formda lipoik asit, hidroksil radikali, hipokloröz asit ve singlet oksijen süpürücü olarak önemli göreve sahiptir. Aynı zamanda geçiş metallerini şelatlayıcısı olarak da görev yapmaktadır.

Canlı dokularda α -lipoik asit lipoamid dehidrojenazla DHHLA'ya indirgenir (Biewenga ve ark., 1996; Packer ve ark., 1995). Redüksiyon potansiyelinden dolayı DHHLA, E vitamini ve glutatyon gibi endojen antioksidanları rejenere etme yeteneğine sahiptir (Packer ve ark., 1997; Bast ve Haenen, 1988).

LA ve DHHLA'nın antioksidan aktivitelerinin iyi olduğu bilinir. Sadece doğrudan serbest radikal süpürücü olarak değil, dolaylı olarak diğer hücrel antioksidanların rejenerasyonunda etkilidirler (Packer ve ark., 1997). Antioksidan aktivitesinden dolayı, LA'nın oksidatif stres koşulları altında diyabetten AIDS'e kadar pek çok hastalığın tedavisinde etkili olduğu görülmüştür (Marin ve Rodriguez-Martinez, 1997).

Ayrıca farelerde yapılan deneylerde, çeşitli ilaç toksisitelerine karşı güçlü bir antioksidan olduğu görülmüştür (Nath ve Salahudeen, 1993; Sivaprasad ve ark., 2004). Biyolojik sistemlerdeki LA ve DHHLA'nın tayini, hücre etkinliği açısından önemlidir.



Şekil 1.9. α -Lipoikasitin molekül yapısı

1.2.1.5. N-Asetilsistein (NAC)

N-Asetilsistein (NAC) doğal bir aminoasit ve bir tiyol molekül olan L-sistein'in N-asetillenmiş türevine verilen isimdir (Şekil 1.10). En iyi ve en eski bilinen etkisi mukolitik etkisidir. Bu özelliği molekül içerisinde bulunan serbest sülfhidril (-SH) grupları için zengin bir kaynak teşkil etmesindedir.

N-asetilsistein (NAC), doğrudan ve dolaylı olarak antioksidan özellikler gösterir. NAC'nin serbest tiyol grubu, ROS'un elektrofilik gruplarıyla etkileşime girebilecek kapasitededir (Durmaz, 2002; Açkurt, 1998). NAC tiyolünün ROS'la olan bu etkileşimi, son ürün olan NAC disülfürle beraber bir ara ürünün oluşumuna yol açar (Halliwell ve Gutteridge, 1999). Ayrıca NAC, bir GSH öncülü olarak dolaylı yoldan antioksidan etki gösterir (Curello ve ark., 1987).

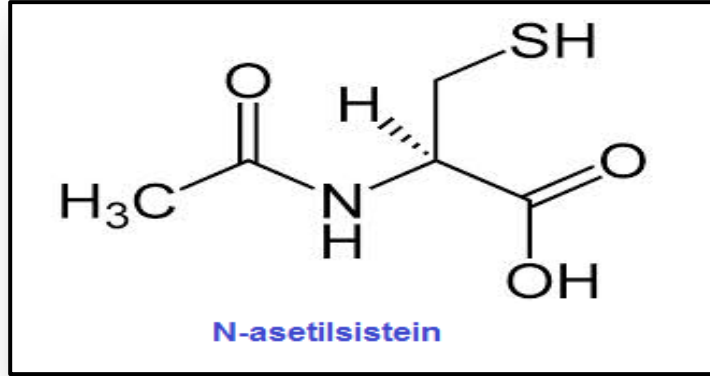
N-asetilsistein, 'in vivo' ve 'in vitro' koşullarda bir antioksidan olarak yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. N-asetilsistein, kuvvetli bir hipokloröz asit süpürücüdür. Bununla birlikte iyi bir hidroksil radikali süpürücüdür. NAC, hidrojen peroksitle ise yavaş bir şekilde reaksiyona girmektedir (Knapen ve ark., 1999).

N-asetilsistein (NAC), özellikle kronik obstrüktif akciğer hastalığı (COPD) tedavisinde uzun yıllardan beri yaygın bir şekilde mukolitik ilaç olarak kullanılan tiyol bileşiğidir (Atmaca, 2004; Packer ve ark., 1995). NAC, son zamanlarda parasetamol zehirlenmelerinin tedavisinde de kullanılmıştır. Her iki durumda da ilacın bunları

etkisiz hale getirdiği ve tolere ettiği görülmüştür (Parcell, 2002; Verhoef ve ark., 1996; Packer ve ark., 1995).

NAC'nin mukolitik etkisinin mukus makro molekülleri arasındaki disülfid bağı arasına girerek bu bağı kırdığı düşünülmektedir (Srivastava, 1969; Flora ve Seth, 1999). NAC'nin diğer bir etkisi, plazmadaki tiyol bileşiklerinin metabolizması ile bir etkileşim yapmasıdır. NAC'deki sülfidril grubunun varlığı, sistein ve diğer endojen sülfidril içeren bileşiklere bağlanma eğilimini ortaya koyar (Srivastava, 1969).

NAC, homosistein toksisitesine karşı da önemli koruyucu özelliğe sahiptir. Homosistein, en toksik metaboliti olan tiyolaktone dönüşebilir. NAC alımı, homosisteinin indirgenmiş halinin plazma düzeylerini düşürür (Finkelstein ve Martin, 2000).



Şekil 1.10. N-Asetilsistein molekül yapısı

NAC, GSH sentezinde bir substrat olarak görev yapar. NAC'ın yapısında bulunan SH grupları nedeniyle O_2^{-1} ve H_2O_2 gibi oksidan ajanlar ile direkt olarak etkileşime girer. Bu reaksiyonda iki NAC molekülü bir disülfid bağını oksitler. Böylece O_2^{-1} içeriğinde azalma görülür. Ayrıca NAC, bir OH^- radikal tutuklayıcısıdır. 10^{-5} M üstünde NAC alınması intrasellüler GSH seviyesinde yaklaşık olarak 10 kat artış meydana getirir. Moleküler yapısı ile hücre içine kolay bir şekilde giren NAC burada diasetillenerek L-sisteine dönüşür. L-sistein bir glutatyon prekürsörüdür ve glutatyon sentezinde önemli görev yapar (Sylvester, 2003; Malarkodi ve ark., 2003).

1.2.2. Biyolojik olarak önemli tiyoller için analiz metotları

Biyolojik olarak önemli tiyelerin başında glutasyon geldiğinden dolayı tiyolleri analizleyen birçok metod glutasyon analizini temel almaktadır. Bunun yanında özellikle kromatografik yöntemler glutasyonun, sistein, homosistein, N-asetilsistein, lipoik asit ve kaptopril gibi tiyolleri belirlemeye yönelik olarak geliştirilmiştir. Tiyolleri belirlemeye yönelik analiz metodlarını UV-Vis spektrofotometresi, kapiler elektroforez ve HPLC tekniklerini başlıkları altında toparlayabiliriz.

1.2.2.1. UV-VIS spektrofotometresi ile tiyol analizi

UV-Vis spektrofotometresi özellikle biyolojik örneklerdeki redükte ve okside glutasyonun belirlenmesinde kullanılmaktadır. Ellman reaktifi kullanılarak yapılan spektrofotometrik yöntem oldukça yoğun olarak kullanılmaktadır. Bu yöntem 5,5'-dithiobis-(2-nitrobenzoic acid) (DTNB)'nin GSH ile reaksiyonunu temel almakta ve reaksiyon sonucu oluşan kromophor 5-tiyonitrobenzoat'ın 412 nm'de ölçümünü içermektedir. Bu yöntem, halen yaygın olarak biyoloji örneklerde GSH belirlenmesi için kullanılır. Basitliği, güvenilirliği hassasiyet ve maliyetinin düşük olması bu yöntemi kullanılabilir hale getirmektedir. (Ateş ve ark., 2009; Gopal ve ark., 2009; Monostori ve ark., 2009; Monteiro ve ark., 2010).

1.2.2.2. Kapiler elektroforez ile tiyol analizi

Kapiler elektroforez son derece etkili ve çok küçük hacimli örneklerde bile tiyolleri ölçmede kullanılan bir analitik yöntem olarak bilinir. Örneğin, kırmızı kan hücrelerinde GSH ile GSSG miktarını ölçme işlemi 90 sn'den daha kısa zaman içinde tamamlanabilir (Pastore ve ark., 2003). Ercal ve ark. kapiler zon elektroforezi (CZE) yöntemi kullanılarak biyolojik örneklerde doğrudan GSH ve GSSG ölçmüşlerdir (Winters ve ark., 1995). Ayrıca meyve sularından toplam GSH ve CYS düzeyleri kapiler elektroforez sonrası 2-kloro-1-methylquinolinium (CMQT) ile türevlendirme ve CZE-UV ile ölçüm yapılarak gerçekleştirmiştir (Toyo'oka., 2009).

1.2.2.3. HPLC ile tiyol analizi

Kromatografi, birden fazla bileşen içeren bir karışımın bir kolondaki hareketli bir faz (çözücü) ile sabit bir faz (dolgu maddesi) içinden geçirilmesi işlemlerini içerir. Bu teknikte ayrılacak bileşenler sabit ve hareketli fazda farklı dağılıma ve tutunma özellikleri gösterdiğinden kolonu farklı sürelerde terk ederler. Kolondaki farklı alıkonma sürelerinden faydalanılarak kolon çıkışına bileşenlerle orantılı sinyal üreten bir dedektörün yerleştirilmesiyle hem nitel hem de nicel analiz yapan bir metod geliştirilmiştir. Sıvı kromatografisinde kolon verimi dolgu maddesinde kullanılan tanecik boyutunun küçültülmesi (normalde 100–250 μm ' den 1–15 μm ' ye) ile önemli derecede artmaktadır. Ayrıca tanecik çapı 3–10 μm ' ye kadar küçük olan dolgu maddeleri 1960' lı yılların son dönemlerinde kullanılmaya başlanmıştır. Tanecik çapının, kolon çapının küçüldüğü ve yüksek basıncın uygulandığı sıvı kromatografisine yüksek performanslı sıvı kromatografisi denir. Yüksek performanslı sıvı kromatografisi günümüzde en çok kullanım alanı bulan kromatografik metotlardandır (Özçimder, M., 2004). Bunun nedenleri arasında; duyarlılığının yüksek olması, kantitatif tayinlerde kullanılabilmesi, uçucu olmayan türlerin ve sıcaklıkla kolayca bozulabilen türlerin ayrılmasına uygun olması, sanayi ve benzeri birçok alanda uygulanabilirliği sayılabilir (Özçimder M., 2004).

HPLC teknikleri diğer yöntemlere göre gıdalarda ve biyolojik örneklerde GSH ve diğer tiyollerini analiz etmek için oldukça sık kullanılır. HPLC yöntemleri, tiyol analizleri için hızlı çok yüksek spesifitesi ile tercih edilebilir bir yöntemlerdir. GSH analiz için DTNB bazlı HPLC-UV yöntemi ilk kez 'Reeve ve Kuhlenkamp' tarafından geliştirilmiştir. Bu yöntem daha sonraları Katrusiak ve ark. ve , Reed ve ark. (1980) tarafından modifiye edilerek geliştirilmiştir. Bununla beraber biyolojik örneklerde tiyol miktarlarının oldukça düşük olması HPLC-UV temelli yöntemlerin duyarlılığının bunları ölçmede yetersiz kalmasına yol açmıştır. Bu nedenle duyar bir şekilde tiyollerini ölçmeye yönelik HPLC sistemlerinde floresans (HPLC-FLD) ve elektrokimyasal (HPLC-EC) dedeksiyon sistemleri geliştirilmiştir. Özellikle çok yoğun bir şekilde

kullanılan HPLC-FLD sistemde tiyoller NPM, o-dianisidin gibi türevlendirici ajanlarla türevlendirmesi sonrası analizlenmektedir (Winters ve ark., 1995).

Son dönemlerde özellikle HPLC-MS gibi son derece duyarlı ve spesifik olan ve küçük miktarlarda örnek ile analiz yapmaya izin veren metodlar geliştirilmiştir (Monostori ark., 2009). Toit ve ark. tarafından geliştirilen LC-MS/MS yöntemi ile tiyol bileşiklerin analizi şarapta gerçekleştirilmiştir (2007). LC-MS yöntemleri türevlendirme adımını içermemesi bakımından bir avantaja sahip olmakla beraber sistemin karmaşıklığı, pahalılığı kullanım alanı sınırlamaktadır (Iwasaki ve ark., 2009; Pastore ve ark., 2003).

2. KAYNAK ÖZETLERİ

Tiyol tipi antioksidanlar vücudumuzda önemli fonksiyonlara sahip biyo moleküllerdir. Bu nedenle özellikle klinik açıdan kullanımı ve hastalıklarla ilişkisi açısından birçok çalışma mevcuttur. Bununla beraber diyet kaynağı olarak aldığımız besinlerdeki biyolojik olarak önemli tiyollerin düzeyinin belirlenmesine yönelik çalışmalar oldukça sınırlıdır. Bu çalışmanın temel içeriğinin kayısı meyvesi ve çekirdeklerinde tiyol belirlemeye ve antioksidan özelliklerine yönelik olması nedeniyle kaynak özetlerinde bu konuda yapılmış çalışmalar verilecektir.

Winterbourn ve Metodiewa 1999 yılında glutatyon, sistein, sisteamin, penisilamin, N-asetilsistein, ditiyotreitol ve kaptoprilin, ksantin oksidaz ve hipoksantinden oluşan süperoksit radikali ve hidrojen peroksitle olan etkileşimini incelemişlerdir. Hidrojen peroksit ilavesindeki tiyol kaybı ve süperoksit varlığındaki tiyol miktarındaki azalma ölçülmüştür. Tiyol konsantrasyonları DTNB (ditiyonitrobenzoik asit) yöntemiyle ölçülmüştür. Her iki oksidanla bu tiyollerin reaktiviteleri tiyol grubunun pK değeri ile ilişkilidir. pH 7.4'te en reaktif olan penisilamindir, N-asetilsistein düşük bir reaktiviteye sahiptir. Kaptoprilde ise hiç reaksiyon gözlenmemiştir (Winterbourn ve Metodiewa, 1999).

Guanve ark. fare beyni, akciğer, karaciğer, kalp, böbrekler, eritrositler ve plazma gibi biyolojik örneklerde indirgenmiş glutatyon, okside glutatyon, sistein, homosistein ve homosistinini tayini için bir sıvı kromatografisi/kütle spektrometrisi yöntemi geliştirmişlerdir. Tiyoller, disülfürlerine yükseltgenmelerini engellemek amacıyla özel bir tiyol reaktifi olan Ellman reaktifiyle türevlendirilmiştir. Bu işlem sonrasında örnekler geliştirilen sıvı kromatografisi/kütle spektrometrisi yöntemiyle analiz edilmiştir. Yöntem, bu endojen tiyoller ve bunların disülfürleri için yüksek seçicilik ve hassasiyet sağlamıştır. GSH, GSSG, sistein, homosistein ve homosistin için dedeksiyon limitleri sırasıyla 3.3, 3.3, 16.5, 29.6 ve 14.9 pmol bulunmuştur. Sistinin erken elüsyonu nedeniyle analizi gerçekleştirilememiştir (Guan ve ark., 2003).

Demirkol ve ark.,2004 yılında bu konudaki öncelikli çalışmalardan birini yaparak çeşitli sebze ve meyvelerdeki bazı biyolojik tiyol miktarlarını HPLC tekniği kullanılarak incelenmişlerdir. Bu çalışma günlük olarak alınan sebze ve meyvelerdeki tiyol

konsantrasyonlarını tayin etmeyi amaçlamıştır. Bu çalışmada analiz edilen bazı sebze ve meyvelerde ölçülen biyolojik tiyoller; glutatyon, NAC, homosistein, sistein ve γ -glutamil sisteindir. Sonuçlar, biyolojik tiyol içeriklerinin sebzelerde 3-349 nmol/g, meyvelerde ise 4-136 nmol/g arasında değişen miktarlarda olduğunu göstermiştir. NAC ve sistein miktarı en fazla çilekte bulunmuştur. En yüksek GSH miktarı (136 nmol/g) papaya'da bulunmuştur. Limonun en düşük NAC, sistein ve GSH miktarlarına sahip olduğu gözlenmiştir. Ayrıca lahana, kırmızı üzüm, böğürtlen, elma ve şeftalide analiz edilen biyolojik tiyollerden hiçbiri bulunmamıştır (Demirkol ve ark., 2004).

Chen ve ark. özellikle Parkinson hastalığı gibi nörolojik hastalıkların oluşumuna neden olan GSH azalmasının hücredeki değişimini incelemiştir. Bu çalışmada L-butyonin-sulfoksimin kullanılarak hücredeki GSH miktarının azalması sağlanmıştır. Toplam GSH düzeyindeki bu azalma, GSH/GSSG oranı analiz kiti kullanılarak ölçülmüştür. Toplam antioksidan kapasite ise CUPRAC, FRAP ve ABTS yöntemleri kullanılarak ölçülmüştür. CUPRAC, FRAP ve ABTS yöntemleri ile elde edilen toplam antioksidan kapasite değerlerinin GSH azalmasına paralel olduğu görülmüştür (Chen ve ark., 2005).

Costa ve ark. 2006 yılında insan serumunda tiyol tayini ve toplam antioksidan kapasite tayini yapmışlardır. Bu çalışmada insan serumundaki toplam tiyol tayini DTNB yöntemi kullanılarak yapılmıştır. Serumun toplam antioksidan kapasitesi ise ABTS yöntemi uygulanarak belirlenmiştir. Serumda ölçülen tiyol miktarı ve serumun toplam antioksidan kapasitesi arasında pozitif korelasyon olduğu görülmüştür (Costa ve ark., 2006).

Medina ve ark. 2007 yılında sarımsakta bulunan bir organosülfür bileşiği olan ve antioksidan özellikler gösteren S-alilsisteinin süperoksit anyon radikali, hidrojen peroksit (H_2O_2), hidroksil radikali, hipokloröz asit (HOCl) ve singlet oksijen gibi reaktif oksijen türlerini süpürme yeteneğini incelemişler ve IC_{50} değerlerini hesaplamışlardır. S-alilsisteinin süpürme aktivitesi ölçülürken, referans bileşik olarak süperoksit anyon radikali süpürmesi için N-asetilsistein, hidrojen peroksit süpürmesi için sodyum piruvat, hidroksil radikali süpürmesi için dimetiltiyoure, singlet oksijen süpürmesi için glutatyon ve lipoik asit, hipokloröz asit süpürmesi için ise lipoik asit alınmıştır. IC_{50} değerleri (mM olarak) süperoksit anyon radikali için (14.49 ± 1.67), H_2O_2 için (68 ± 1.92),

hidroksil radikali için (0.68 ± 0.06), singlet oksijen için (1.93 ± 0.27) ve HOCl için (2.86 ± 0.15) bulunmuştur. Bu değerlere göre S-alilsisteinin süpürmesi referans bileşiklerle karşılaştırıldığında süperoksit anyon radikali, H_2O_2 , hidroksil radikali süpürmesi daha düşük, HOCl süpürmesi benzer ve singlet oksijen süpürmesi daha yüksek bulunmuştur (Medina ve ark., 2007).

Kusmierек ve Bald, 2008 yılında meyve sularında bulunan glutatyon ve sisteinin tayini için bir sıvı kromatografisi analizi tanımlamışlardır. Tiyoller, 2-kloro-1-metil kinolinyum tetrafloroborat ile türevlendirildikten sonra kromatografik ayırım yapılmıştır. Glutatyon ve sisteinin dedeksiyon limitleri sırasıyla 0.1 ve $0.05 \mu\text{mol.L}^{-1}$ bulunmuştur. Yöntem, indirgenmiş ve toplam glutatyon ve sistein analizi için portakal ve greyfurtta başarıyla uygulanmıştır. Toplam glutatyon, portakalda greyfurtta bulunandan daha fazla bulunmuştur. Buna karşılık, toplam sistein miktarı greyfurtta portakaldan daha yüksektir. Ayrıca sarı greyfurtun, kırmızı olanlara göre glutatyon ve sistein bakımından daha zengin olduğu görülmüştür (Kusmierек ve Bald, 2008).

Dini ve ark. 2008 yılında kırmızı soğanın kimyasal bileşimi, besinsel değeri ve antioksidan özelliklerini incelemişlerdir. Sistein türevlerini içeren soğan ekstraktlarına doğrudan ve 20 dakika suda kaynatılan soğan ekstraktlarına FRAP ve DPPH yöntemlerini uygulayarak antioksidan kapasitelerini değerlendirmişlerdir. Kaynatma işlemi uygulanmayan soğan ekstraktlarında TEAC FRAP değerleri, TEAC DPPH değerlerinden yüksek bulunmuştur (Dini ve ark., 2008).

Demirkol ve ark. tarafından 2008 yılında, çilek meyvesi üzerinde gaz fazda ve sulu fazda uygulanan ozon, H_2O_2 ve Cl_2 gazının ham meyve örneklerinin muhafaza işlemlerinde tiyol bileşiklerinin nasıl etkiledikleri araştırılmıştır. Ölçüm sonuçlarına göre 60 dk Cl_2 gazı uygulamasın da CYS değerlerinde azalma gözlenmiştir. H_2O_2 etkileşiminde ise GSH/GSSG oranında azalma dikkat çekmiştir. Ancak sulu fazda uygulanan ozon gazı tiyol içeriklerini önemli düzeyde etkilememiştir. Bu durum raf ömrünü uzatmak için uygulanan dezenfektanların sulu ortamda gerçekleştirilmesi ile tiyol bileşiklerinin kaybını en aza indirebileceği şeklinde yorumlanmıştır (Demirkol ve ark., 2008).

Manda ve ark. 2010 yılında baharatların tiyol içeriğini incelendikleri bir çalışmada birçok baharat türünün sulu ekstraktlarını yaparak ekstraktlardaki GSH, CYS, NAC, γ -

glutamilsistein ve HCYS miktarlarını analizlemişlerdir. Yapılan analiz sonuçlarına göre baharat türüne göre farklılaşmayla birlikte 4 ve 1089 nmol/g kuru ağırlık aralığında olacak düzeyde biyolojik olarak önemli tiyollerin düzeyi tespit edilmiştir. Örneğin zencefilde 1076 nM/g oranında GSH ve 387 nM/g CYS saptanmıştır. Baharatların içerdiği tiyol seviyeleri ile antioksidan aktivite arasında bir korelasyon olduğu sonucuna varılmıştır (Manda ve ark., 2010).

Aktürk tarafından 2013 yılında yapılan çalışmada domates (*Solanumlycopersicum*) ve zencefile (*Zingiberofficinale*) farklı kurutma yöntemleri yapılarak örneklerin tiyol içeriğine etkisi değerlendirilmiştir. Zencefil ve domatesin içerdiği tiyol bileşenleri GSH ve CYS olarak bulunmuştur. Güneşte, etüvde, vakumlu etüvde ve dondurarak kurutmaya tabi tutulan domates örneklerinin GSH içerikleri sırasıyla % 98.53, % 99.67, % 98.65 ve % 64.90 oranında azalırken, CYS içerikleri yine sırasıyla % 99.82, % 99.74, % 94.45 ve % 4.62 oranında azaldığı tespit edilmiştir. Aynı şekilde kurutulan zencefil örneklerinin GSH içerikleri ise sırasıyla % 99.95, % 97.82, % 99.20 ve % 74.58 oranında azalırken, CYS içerikleri de benzer şekilde sırasıyla % 95.68, % 97.91, % 94.02 ve % 17.84 oranında azaldığı tespit edilmiştir (Aktürk, 2013).

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Kayısı Örneklerinin Temini

Çalışmamızda örnekler Malatya Meyvecilik Araştırma Enstitüsü kayısı koleksiyon bahçesinden temin edilmiştir. Mayıs ayı ortalarında belirlenen ağaçlardan hacihaliloğlu, kabaası, hasanbey ve çöloğlu ham meyve örnekleri alınmış ve -80°C de muhafaza edilmiştir. Temmuz ayı başlarında ise olgun meyveler işaretlenen ağaçlardan toplanmıştır. Daha sonraki aşamada meyve örneklerinden kurutma işlemi yapılarak günkurusu örnekleri hazırlanmıştır. Bütün meyve örnekleri -80°C de bekletilmiştir. Alınan kayısı ve çekirdekleri aşağıdaki tablodaki şekliyle kodlanmıştır (Tablo 3.1).

Tablo 3.1. Alınan kayısı ve çekirdek çeşitleri ve kodlaması

Örnek adı	Kısaltması
Hasan Bey Ham	HB-H
Hasan Bey Olgun	HB-O
Hasanbey Gün kurusu	HB-G
Kabaası Ham	KA-H
Kabaası Olgun	KA-O
Kabaası Gün kurusu	KA-G
Hacihaliloğlu Ham	HH-H
Hacihaliloğlu Olgun	HH-O
Hacihaliloğlu Gün kurusu	HH-G
Çöloğlu Ham	ÇO-H
Çöloğlu Olgun	ÇO-O
Çöloğlu Gün kurusu	ÇO-G

3.2. Kullanılan Araç ve Gereçler

Çalışmamızda kullanılan başlıca ekipmanlar Hettich Universal 320R soğutmalı santrifüj cihazı, fisons vırlı mixer vortex, ultra turrax t25 blender, shimadzu hassas terazi, ChromofilXtra 0,45 µm'lık filtre, Shimadzu Model HPLC cihazı (LC 20-AT model pompa, RF-10-AXL model floresans dedektör, SIL-20A Otosampler, ACE C18

240/4.6 mm kolon, CTO-10 AS vanp kolon fırını) ve Shimadzu UV-1000 spektrofotometredir.

3.3. Kullanılan Çözeltiler ve Hazırlanışları

Serin borat tampon (SBB) çözeltisi

1 litre SBB hazırlamak için; 15.74 g TrisHCl, 0.618 g Borate, 0.525 g Serine, 0.393 g DETAPAC (Di etilen tri amin penta asetik asit) 1 litre suyla karıştırılarak pHHCl ile 7'ye ayarlandı. Bu çözelti numunenin hazırlanmasından HPLC analizine kadar geçen sürede oksidasyonu önlemek amacıyla kullanıldı.

Mobil Faz

1 litre mobil faz hazırlamak için; 700 ml Asetonitril, 300 ml degaze edilmiş ultra saf su, 1ml Asetik asit, 1ml o-Fosforik asit karıştırıldı.

N-(1-pyrenyl)-maleimide (NPM) çözeltisi

50 ml NPM çözeltisi hazırlamak için; 50 ml Asetonitrilde 0.015g NPM çözdürüldü. Hazırlanan bu çözelti örneklerde bulunan tiyollerin türevlendirmesi (tiyol bileşiklerini floresans ışığa yapan bileşiklere dönüştürerek floresans dedektörde okunmasını sağlamak) amacıyla kullanıldı.

Hidroklorik asit (HCl) çözeltisi

2N HCl Çözeltisi hazırlamak için; 10 ml 12 M HCl 50 ml HPLC saflıkta H₂O içinde çözüldü. Hazırlanan bu çözelti türevlendirme sonrası oksidatif reaksiyonun durdurulması amacıyla kullanıldı.

GSH, CYS ve NAC standart çözeltisi

Standartların öncelikle 1mM stok çözeltileri SBB'da hazırlandı. Hazırlanan bu standartlar hem tek başına hem de üçlü karışımlar şeklinde 125 nM, 250 nM, 500 nM, 1250 nM, 2500 nM'lık konsantrasyonlara seyreltilerek kullanıldı.

Fosfat Tampon Çözeltisi

0.2 M fosfat tamponu için KH₂PO₄ den 10.87 gr ve K₂HPO₄ den 3.53 gr alınarak saf su ile 500 ml ye tamamlandı. (PK_{a2}:7.2)

DPPH çözeltilisi :

2.5 mg DPPH 100 ml' lik balon jöjeye aktarıldı ve %99.9'lik metanolla hacim çizgisine kadar tamamlandı.

3.4. Örneklerdeki % Nem Oranlarının Belirlenmesi

Örneklerin nem miktarları tayin edilirken, kayısı ve çekirdeklerden 1'er gram tartılıp petri kabına konmuştur. Tartılan örnekler 110 °C sıcaklıktaki etüve konularak 60 dk beklendikten sonra tartım alınmıştır. Bu işlem 3 defa tekrarlanmıştır. Son durumdaki ağırlık baştaki meyve ağırlığından çıkartılarak örneklerdeki nem % olarak hesaplanmıştır.

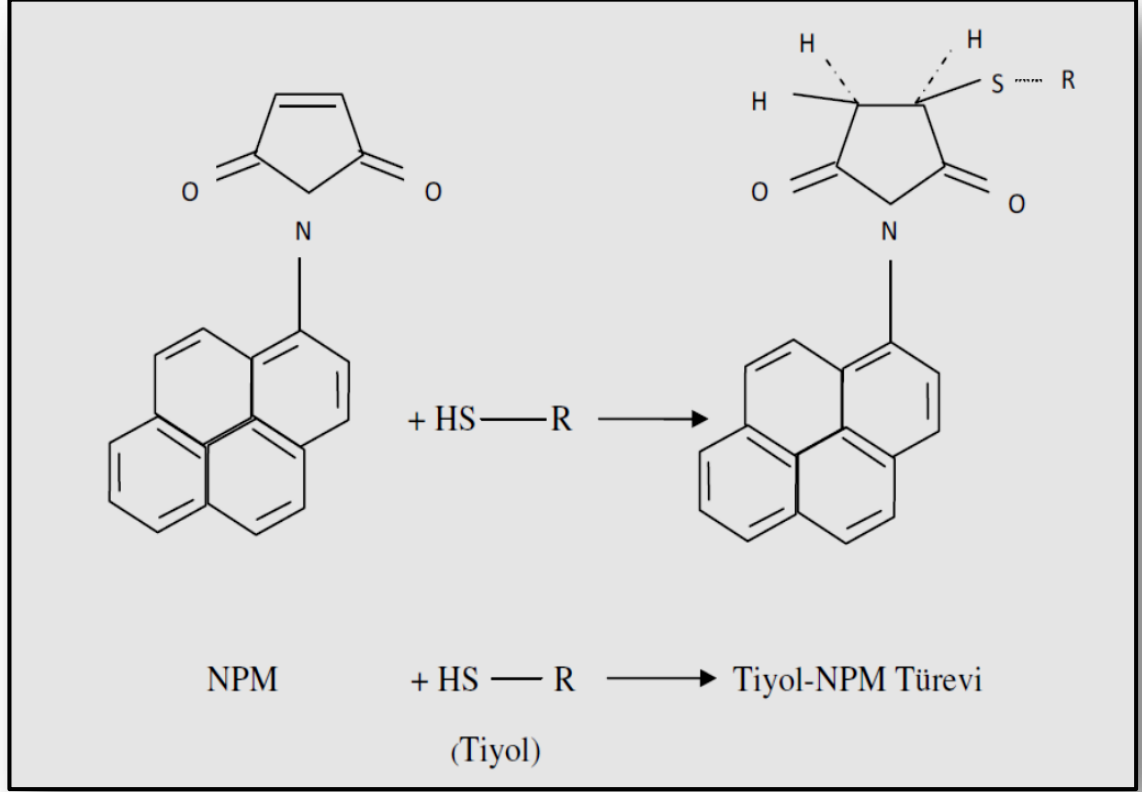
Ayrıca % nem oranlarından yararlanarak örneklerin kuru madde miktarları da hesaplanmıştır.

3.5. Tiyol Analizi İçin Örnek Ekstraksiyonu ve Türevlendirme

Meyve örneklerinden 0,5'er g tartılarak 2 ml SBB çözeltilisinde homojenize edildi. Homojenizasyon işlemi, buzlu su bulunan beher içerisinde doku homojenizatörü ile 1 dakika parçalama şeklinde gerçekleştirildi. Çekirdek örneklerinden ise 0,2' er g tartılarak 2.3 ml SBB çözeltilisinde homojenize edildi. Homojenizasyon işlemi, buzlu su bulunan beher içerisinde doku homojenizatörü ile 1 dakika parçalama şeklinde gerçekleştirildi. Parçalanan numuneler 4°C'de, 15000 rpm devirde çalışan santrifüjde 10 dakika boyunca santrifüjdendi. Santrifüj sonrası numunelerin yüzeyinde toplanan süpernatantpastör pipeti ile alınarak eppendorf tüplerine aktarıldı. Numunelerdeki tiyol bileşiklerinin HPLC'de okunabilmesi için numunelerin türevlendirilmesi gerçekleştirildi (Demirkol ve ark., 2004). Serbest sülfidril grupları içeren tiyol bileşikleri ile NPM çözeltilisinin reaksiyonu ile türevlendirilmiştir (Şekil 3.1)

Meyve veya çekirdek örnekleri içeren süpernatantlardan 250 µl alınıp 750 µl NPM çözeltilisi eklendi. Deney tüpleri, reaksiyonun gerçekleşebilmesi için ağızları kapalı bir şekilde 5 dakika bekletildi. Türevlendirme işlemi sonrası reaksiyonu durdurmak amacıyla deney tüplerine 2 N 10 µl HCl ilave edildi. Tüpler vorteksten geçirildi.

Hazırlanan 1 ml'lik numuneler 0,45 µm gözenek çaplı filtrelerden geçirilerek HPLC viallerine aktarıldı.



Şekil 3.1. Serbest sülfidril grupları içeren tiyol bileşikleri ile NPM çözeltisinin reaksiyonu (Winters ve ark.,1995).

3.6. Tiyol Analizi

HPLC analizlerinde eksitasyon dalga boyu (λ_{ex}) 330 nm ve emisyon dalga boyu (λ_{em}) 375 nm' ye ayarlanan floresans dedektör kullanıldı. 0.5mL/dakika akış hızı ile mobil fazın izokratik akışı sağlandı. Kolon sıcaklığı 30°C' ye ayarlandı. Enjeksiyon hacmi 5 µl olacak şekilde analiz gerçekleştirildi. İşlem süresi ise 30 dakika olarak belirlenmiştir. (Winters ve ark., 1995).

3.7. *in vitro* Antioksidan Testler

3.7.1. DPPH radikal süpürme aktivitesi tayini

DPPH çözeltisi, 0.025 g.L⁻¹ ' likolacak şekilde 2,5 mg DPPH radikali 100 ml metanol içinde çözülerek hazırlanmıştır. Spektrofotometre küvetlerine (3 ml disposable) 25-100 µl kayısı ekstraktlarından eklenip üzerine 2.400ml DPPH çözeltisi ve son hacim 2.500 ml olacak şekilde metanol eklenmiştir. Hazırlanan örneklerin 15. ve 30. Dakika sonunda 517 nm'de absorbansları ölçülmüştür. Standart olarak trolox kullanılmıştır. % Süpürme gücü aşağıdaki formüle göre hesaplanmıştır.

$$RSG = 1 - [A_{\text{Ö:30}} \div A_{\text{K:30}}] \times 100$$

A_{Ö:30}: Örneğin 30. dakikadaki absorbansı

A_{K:30}: Kontrolün 30. dakikadaki absorbansı

3.7.2. İndirgeme gücü yöntemi

Cam tüplere 25-100 µl örnekler konularak safsu ile 500µl'ye tamamlanmış, kontrolde örnek yerine safsu kullanılmıştır. Her tüpe 1,25 ml 0,2 M fosfat tamponu (pH:6,6) ve 1,25 ml %1'lik potasyum ferrisiyanür ilave edilerek karışım su banyosunda 50⁰ C'de 20 dk inkübasyona bırakılmıştır. Su banyosundan alınan tüplerin üzerine 1,25 ml %10' luk trikloroasetikasit eklenip tüpler çalkalanmış daha sonra santrifüj cihazının (Minstral 1000) tüplerine alınan örnekler, 3000 dev/dak'da 10 dk santrifüj işlemine tabii tutulmuştur. Santrifüj sonucu ayrılan sıvı kısımdan 1,25 ml alınarak üzerine 1,25 ml destile su ve 0,25 ml %0,1' lik FeCl₃.6H₂O çözeltisi ilave edilmiş renklenmiş çözeltinin 700 nm'deki absorbansı köre karşı okunmuştur. İndirgeme gücü absorbansa göre karşılaştırılmıştır.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI

4.1. Kayısı ve Çekirdeklerin % Nem Oranları

Kayısı örneklerinin nem tayini yapılarak sonuçlar % nem olarak tablo 4.1’de verilmiştir.

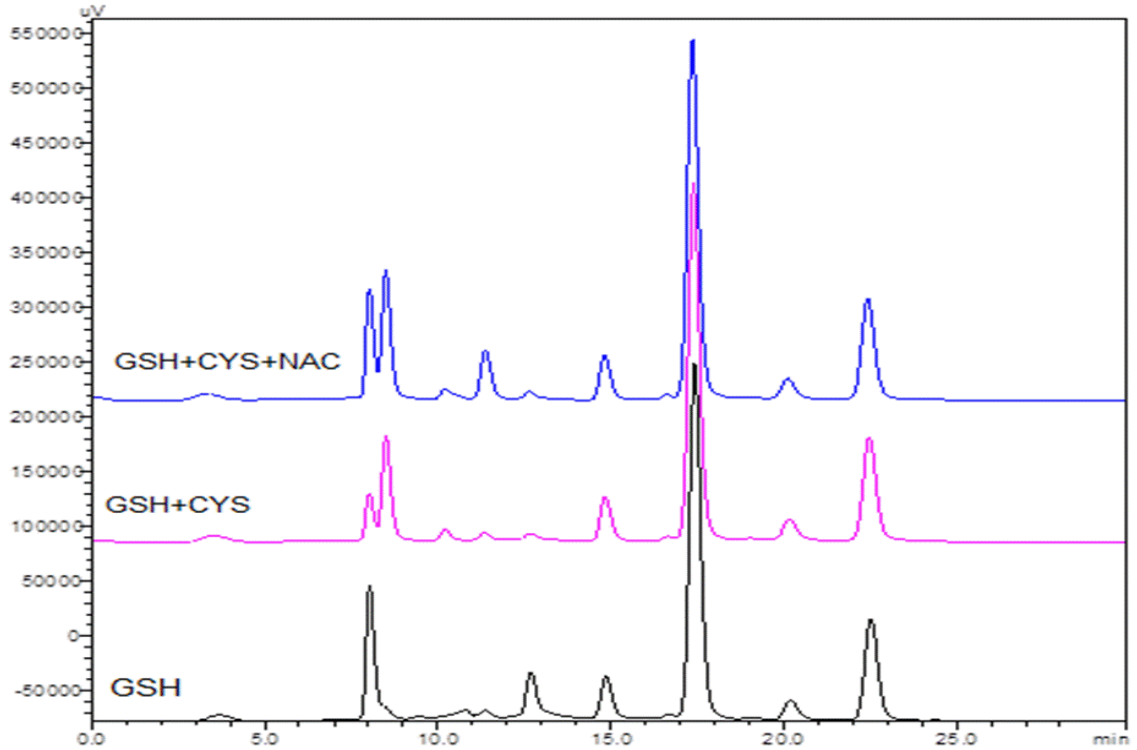
Tabo: 4.1. Alınan kayısı ve çekirdek çeşitlerinin % nem oranları

Meyve	Meyve % Nem	Çekirdek % Nem
HB-H	86.83	88,09
HB-O	68,6	33,7
HB-G	4,5	2,7
KA-H	86,2	88,8
KA-O	63,4	32
KA-G	4,13	3,1
HH-H	85,4	88,14
HH-O	79,14	28,7
HH-G	3,91	2,5
ÇO-H	86,79	88,7
ÇO-O	79.03	30,2
ÇO-G	4,3	2,9

Yukarıdaki sonuçlara bakılarak olgunlaşma oranına göre meyve ve çekirdek örneklerinde nem miktarının azaldığı görülmüştür. Kayısı meyve türlerinde en yüksek nem oranları ham türlerde görülmüş olup, HB-H, ÇO-H, KA-H ve HH-H türlerindedir. sırasıyla % 86.83, 86.79, 86.2 ve 85.4 olarak bulunmuştur. Kayısı meyvesinde ham türlerde % 80-90 aralığında, olgun türlerde ise %60-80 aralığında ve gün kurusunda % 3-5 aralığında nem belirlenmiştir. Kayısı çekirdeğinde ise ham türlerde % 85-90 aralığında, olgun türlerde ise %25-35 aralığında ve gün kurusunda % 2-3.5 aralığında nem belirlenmiştir.

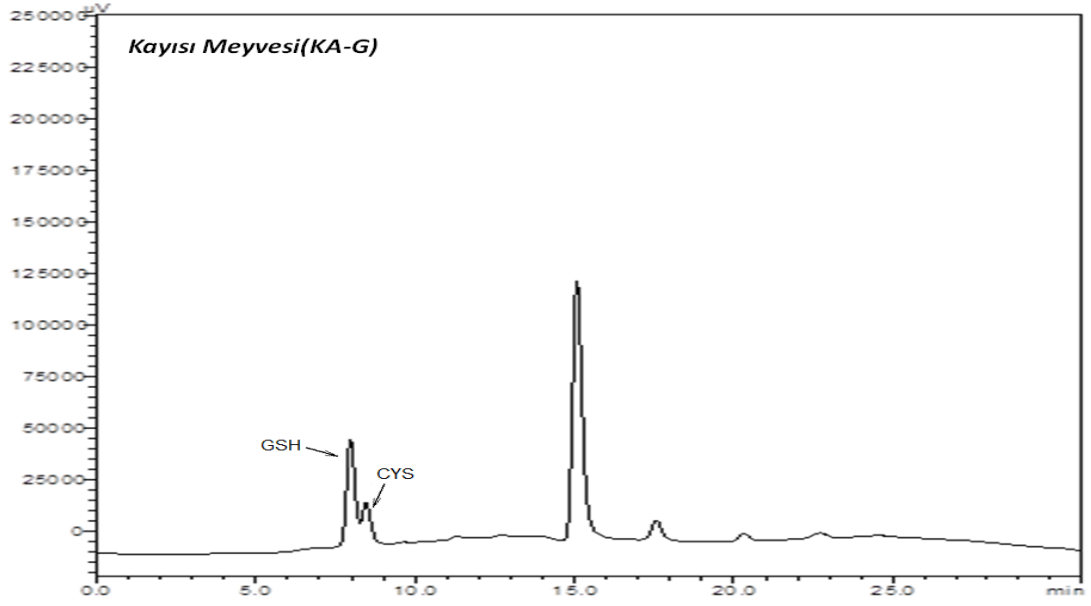
4.2. Kayısı örneklerinde GSH, CYS ve NAC tiyolleri için elde edilen HPLC kromotogramları

Tiyol bileşiklerinin analiz edilmesinde Demirkol ve ark. (2004)'nın geliştirdiği HPLC floresans metodu uygulanmıştır. Şekil 4.1. de GSH, GSH+CYS ve GSH+CYS+NAC standart karışımları üst üste gelecek şekilde çakıştırılmıştır. GSH : 8.01, CYS 8.34 ve NAC ise 11.4 dakikalarda pik vermiştir. Bu metod ile yapılan analizde kayısı meyve ve çekirdeklerinde NAC tespit edilememiştir.

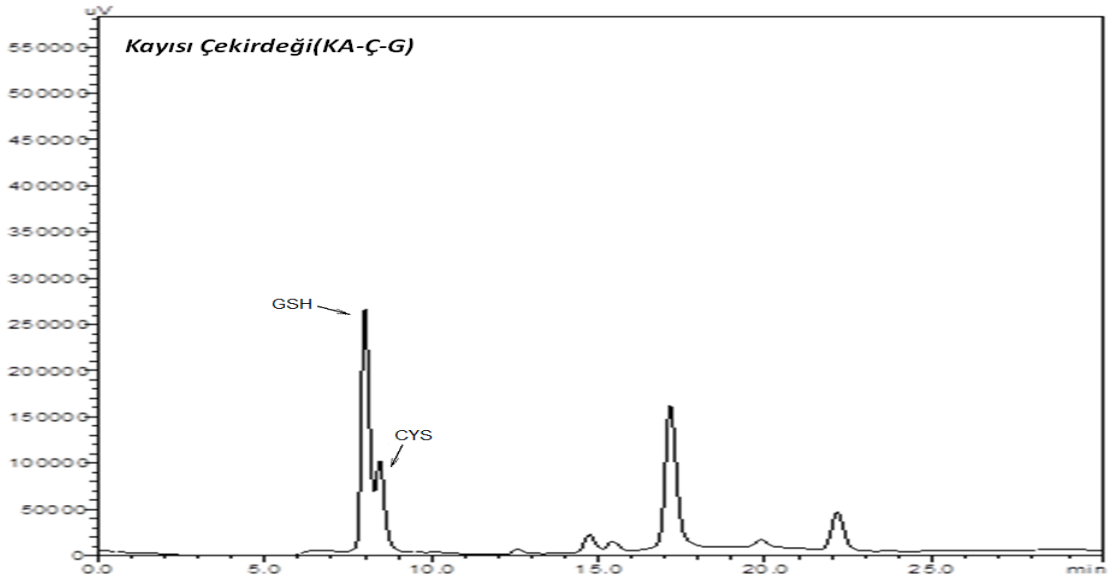


Şekil 4.1. GSH,CYS ve NAC standart karışımlarının HPLC den alınan kromotogramları

Bu metotla örnek analizinde kayısı meyvesi için elde edilen örnek kromotogram Şekil 4.2’de, kayısı çekirdeği için ise Şekil 4.3’de verilmiştir.



Şekil 4.2. NPM ile türevlendirilmiş kayısı meyvelerine ait pikleri gösteren kromotogram



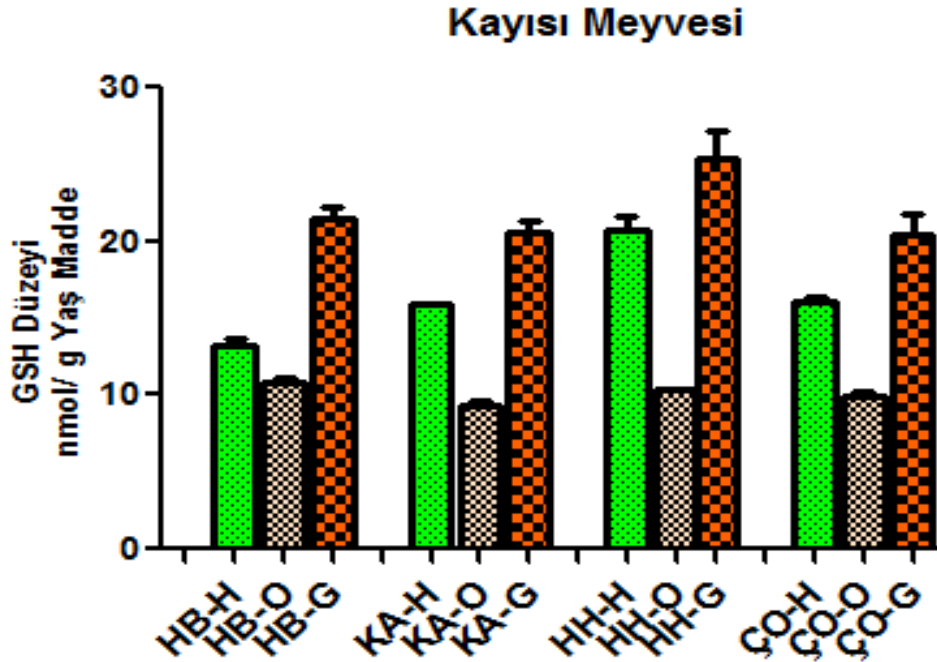
Şekil 4.3. NPM ile türevlendirilmiş kayısı çekirdeklerine ait pikleri gösteren kromotogram

4.3. Kayısı meyve ve çekirdek çeşitlerinin GSH ve CYS düzeyleri

Kayısı meyve ve çekirdek örneklerindeki GSH ve CYS düzeyleri kıyaslamının daha iyi yapılabilmesi için iki şekilde verilmiştir. Birincisi örneklerin diyet ile alınan şekli olan yaş madde miktarlarına göre verilmiştir. İkincisi ise % nem miktarlarından çıkararak hesaplanan ve literatürle karşılaştırmada önemli olan kuru madde miktarlarına göre verilmiştir.

4.3.1. Kayısı meyve çeşitlerinin GSH düzeyleri

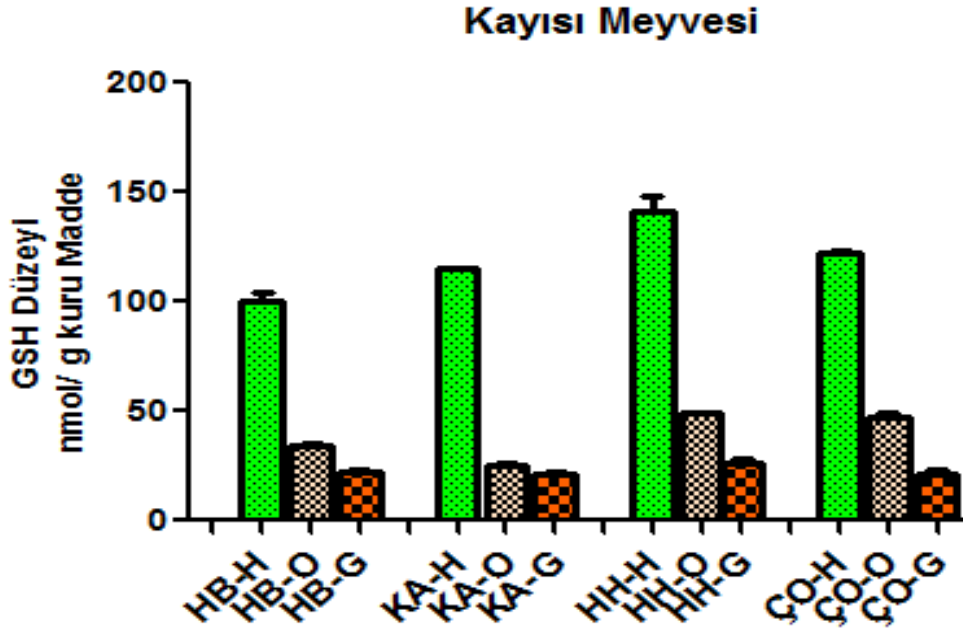
Kayısı meyve örneklerindeki GSH miktarlarını yaş madde miktarlarına göre Şekil.4.4'de, kuru madde miktarlarına göre ise Şekil 4.5'de verilmiştir. Kayısı meyvelerindeki g yaş madde miktarına göre GSH sonuçlarına bakıldığında dört çeşidimizde de gün kurusu örneklerinde en yüksek değerler elde edilmiştir. Bu değerler HH-G, HB-G, KA-G ve ÇO-G'unda sırasıyla 25.311 ± 2.649 , 21.459 ± 1.002 , 20.642 ± 1.045 ve 20.398 ± 1.922 nmol/g yaş madde olarak bulunmuştur.



Şekil 4.4. Kayısı meyve çeşitlerine ait g yaş madde miktarlarına göre GSH düzeyleri

İkinci yüksek değerler ise ham örneklerde elde edilmiş olup 20.670 ± 1.404 ile 16.127 ± 0.275 nmol/g yaş madde aralığında gerçekleşmiştir.

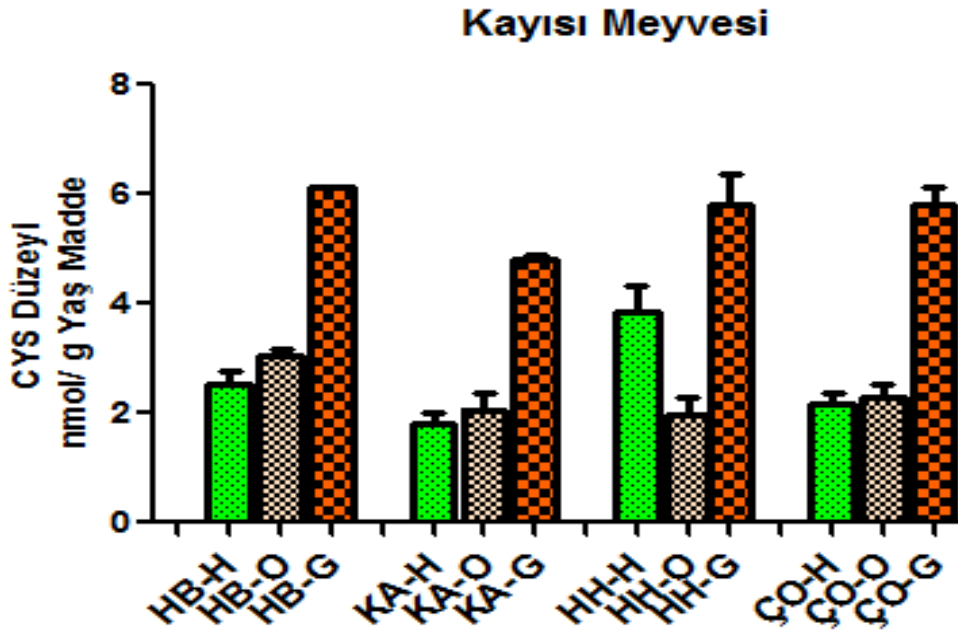
Aynı kayısı numunelerindeki GSH miktarları g kuru madde miktarlarına göre hesaplanıp sonuçlar Şekil 4.5’de verilmiştir. Sonuçlara baktığımızda tüm numunelerde ham kayısıda GSH miktarı daha yüksek çıkmıştır. Kayısı çeşidine göre ise yine HH-H’da 141.577 ± 9.615 nmol/g kuru madde olarak en yüksek GSH miktarını sergilemiştir. Olgun kayısı örneklerinde 25-50 nmol/g kuru madde ve gün kurusu örneklerinde ise 20-26 nmol/g kuru madde olarak tespit edilmiştir.



Şekil 4.5. Kayısı meyve çeşitlerine ait g kuru madde miktarlarına göre GSH düzeyleri

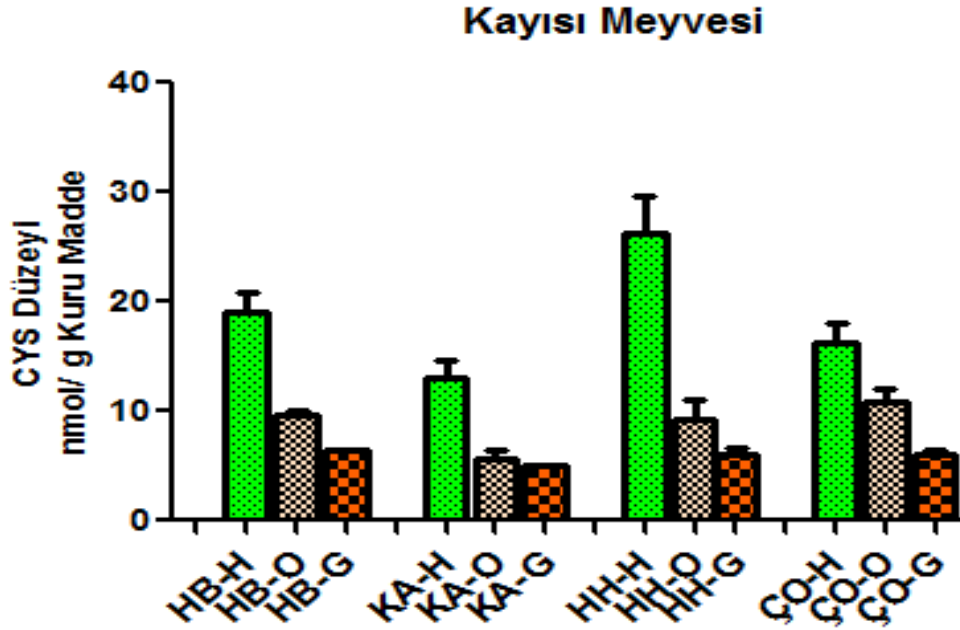
4.3.2. Kayısı meyve çeşitlerinin CYS düzeyleri

Gram yaş kayısı cinsinden CYS sonuçlarına bakıldığında dört çeşidimizde de gün kurusu örneklerinde en yüksek değerler elde edilmiştir. Bu değerler HB-G, HH-G, ÇO-G ve KA-G’unda sırasıyla 6.124 ± 0.016 , 5.792 ± 0.814 , 5.7915 ± 0.464 ve 4.813 ± 0.103 nmol/g yaş madde bulunmuştur. İkinci yüksek değer ise ham örnekte elde edilmiş olup HH-H’da 3.837 ± 0.688 nmol/ g yaş madde olarak gerçekleşmiştir (Şekil 4.6).



Şekil 4.6. Kayısı meyve çeşitlerine ait g yaş madde miktarlarına göre CYS düzeyleri

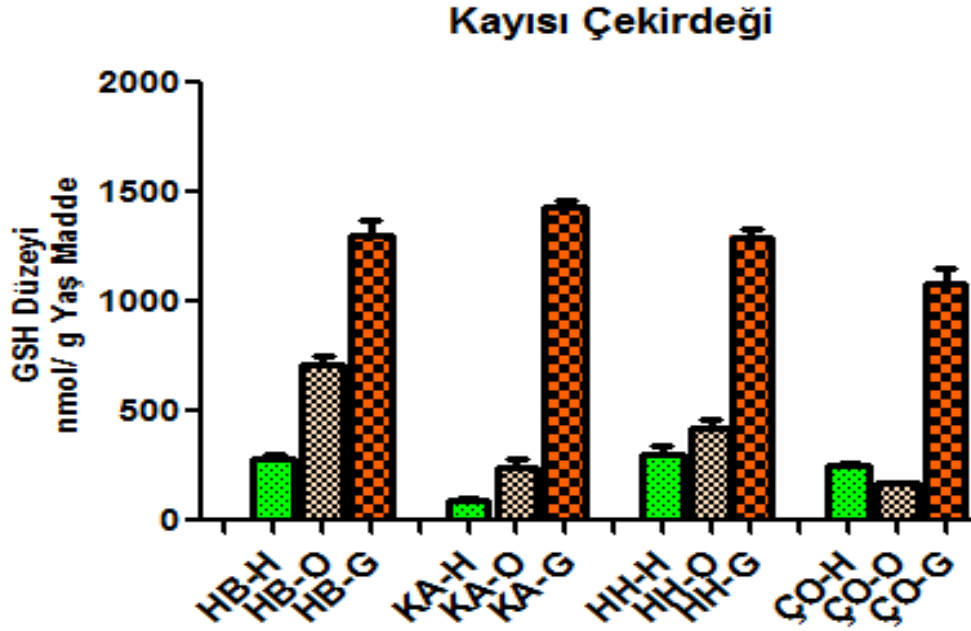
Kayısı numunelerindeki CYS değerleri g kuru madde miktarına göre hesapladığımızda ham meyve örnekleri en yüksek düzeyde çıkmıştır. ikinci sırada ise olgun meyve çeşitleri yer almıştır. Ham kayısı meyvelerinde 13-26 nmol/g kuru madde aralığında gerçekleşmiştir. Olgun meyve örneklerinin CYS değerleri en yüksek miktardan başlayarak ÇO-O'da 10.867 ± 1.636 , HB-O'da 9.706 ± 0.521 , HH-O'da 9.332 ± 2.332 ve KA-O'da ise 5.640 ± 1.100 nmol/g kuru madde olarak bulunmuştur (Şekil 4.7).



Şekil 4.7. Kayısı meyve çeşitlerine ait g kuru madde miktarlarına göre CYS düzeyleri

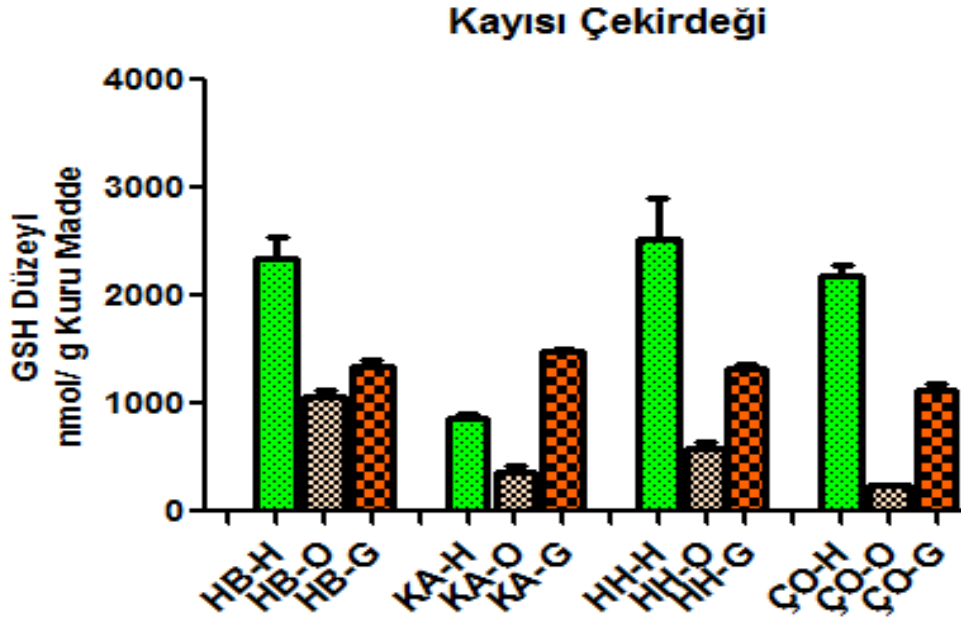
4.3.3. Kayısı meyvesi çekirdek çeşitlerinin GSH düzeyleri

Kayısı çekirdeklerindeki g yaş madde miktarına göre GSH sonuçlarına bakıldığında ise en yüksek değerler kayısı meyvesi yaş madde miktarına göre verilen sonuçlarda olduğu gibi gün kurusu örneklerinde tespit edilmiştir. Bu değerlerden en yüksek değer KA-G, en düşük değer ise ÇO-G'da sırasıyla 1435.339 ± 38.238 ve 1084.149 ± 97.158 nmol/ g yaş madde olarak bulunmuştur. En düşük değerler ise ham örneklerde elde edilmiş olup KA-H'da 96.516 ± 5.388 ile HB-H'da 277.875 ± 35.725 aralığında bulunmuştur (Şekil 4.6).



Şekil 4.8. Kayısı meyvesi çekirdek çeşitlerine ait g yaş madde miktarlarına göre GSH düzeyleri

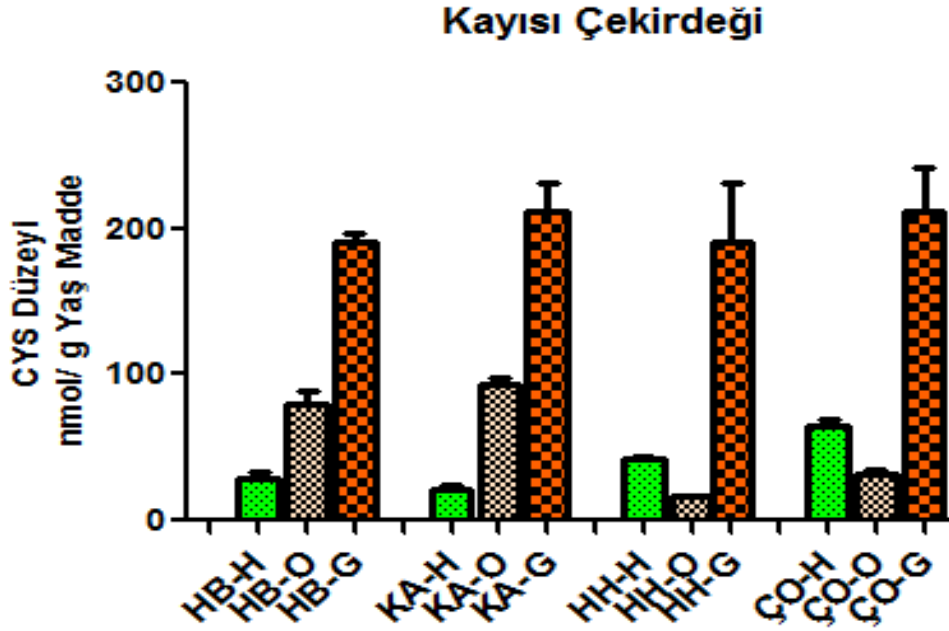
Gram kuru madde miktarlarına göre GSH sonuçları hesaplandığında ise ham çekirdek örnekleri en yüksek değeri alırken gün kurusu meyve örnekleri ikinci en yüksek miktarlarda olduğu hesaplanmıştır. Ham örneklerin nmol/g'a göre değerleri HH-H'da 2516.882 ± 557.3062 , HB-H'da 2335.085 ± 300.2066 , ÇO-H'da 2186.929 ± 132.7092 ve KA-H'da ise 861.7468 ± 48.108 olarak bulunmuştur (Şekil 4.9).



Şekil 4.9. Kayısı meyvesi çekirdek çeşitlerine ait g kuru madde miktarlarına göre GSH düzeyleri

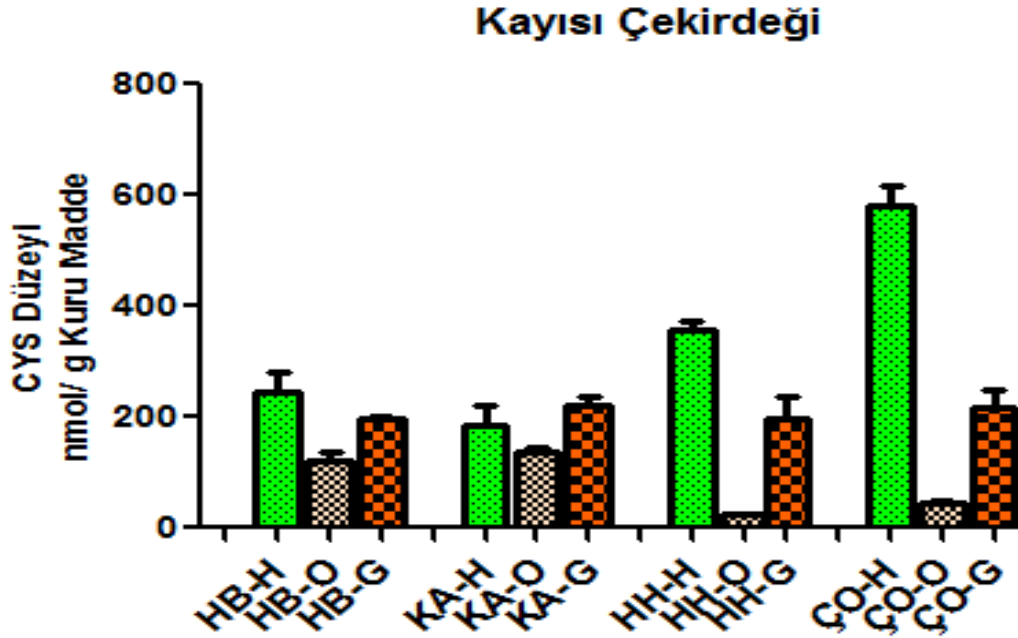
4.3.4. Kayısı meyvesi çekirdek çeşitlerinin CYS düzeyleri

Kayısı çekirdeklerindeki g yaş madde miktarına göre CYS sonuçlarına bakıldığında dört çeşidimizde de gün kurusu örneklerinde en yüksek değerler elde edilmiştir. Bu değerler sırasıyla KA-G, ÇO-G, HH-G ve HB-G’nda görülmüştür ve sırasıyla 212.085 ± 26.771 , 211.998 ± 43.130 , 191.191 ± 55.971 ve 190.182 ± 9.646 nmol/g yaş maddedir. Olgun meyve örneklerinin CYS miktarları KA-O’da 93.723 ± 6.213 , HB-O’da 80.182 ± 12.936 , ÇO-O’da 32.110 ± 2.879 ve HH-O’da ise 16.590 ± 0.560 nmol/g yaş madde olarak bulunmuştur (Şekil 4.10).



Şekil 4.10. Kayısı meyvesi çekirdek çeşitlerine ait g yaş madde miktarlarına göre CYS düzeyleri

Aynı çekirdek numunelerindeki CYS miktarını g kuru madde miktarlarına göre sonuçları hesapladığımızda ise durum değişmiş en yüksek değerler ham örneklerde ÇO-H'da $578.90.9 \pm 53.40$, HH-H'da 357.552 ± 19.64 , KA-H'da 185.234 ± 47.48 ve HB-H'da ise 244.258 ± 54.197 nmol/g kuru madde olarak ölçülmüştür. HB ve KA kayısı çekirdeklerin hem olgun hemde gün kurusu çekirdeklerinde benzer sonuçlar elde edilmiş olup 195-219 nmol/g kuru madde aralığında olduğu tespit edilmiştir. En düşük değerler ise olgun örneklerde HH-O ve ÇO-O olarak gözlenmiştir. (Şekil 4.11)

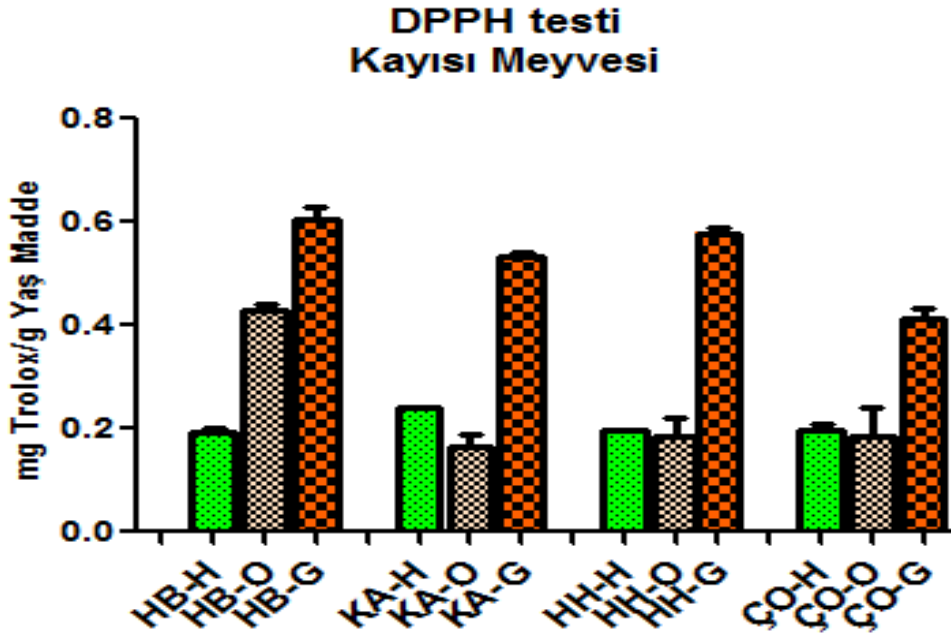


Şekil 4.11. Kayısı meyvesi çekirdek çeşitlerine ait g kuru madde miktarlarına göre CYS düzeyleri

4.4. Kayısı Meyvesi ve Çekirdek Çeşitlerine Ait Ekstraktların *in vitro* Radikal Süpürme Düzeyleri

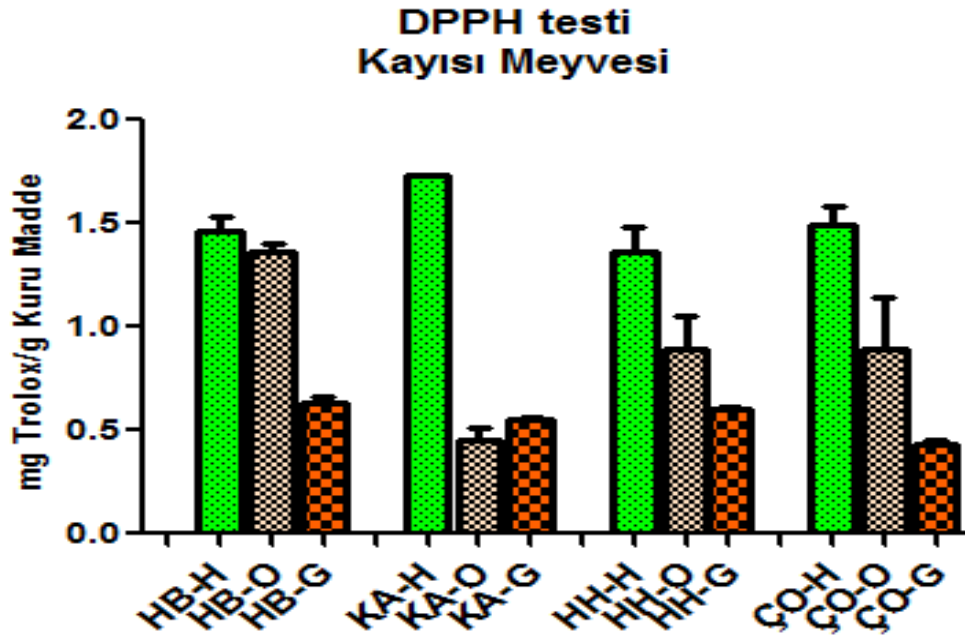
4.4.1. Kayısı meyve çeşitlerine ait ekstraktların DPPH radikal süpürme düzeyleri

Kayısı meyve çeşitlerine ait tiyol ekstraktlarının mg trolox/g yaş maddeye göre DPPH radikal süpürücü etkisi en fazla gün kurusu örneklerde gözlenmiştir. HB-G'nda 0.604 ± 0.036 ve HH-G'unda 0.578 ± 0.015 mg trolox/g yaş madde olarak ölçülmüştür. En düşük radikal süpürme gücü değerleri ise KA-O'da 0.165 ± 0.031 ve HH-O'da ise 0.185 ± 0.048 mg trolox/g yaş madde olarak tespit edilmiştir (Şekil 4.12).



Şekil 4.12. Kayısı meyve çeşitlerine ait mg trolox/g yaş madde miktarlarına göre DPPH radikal süpürücü düzeyleri

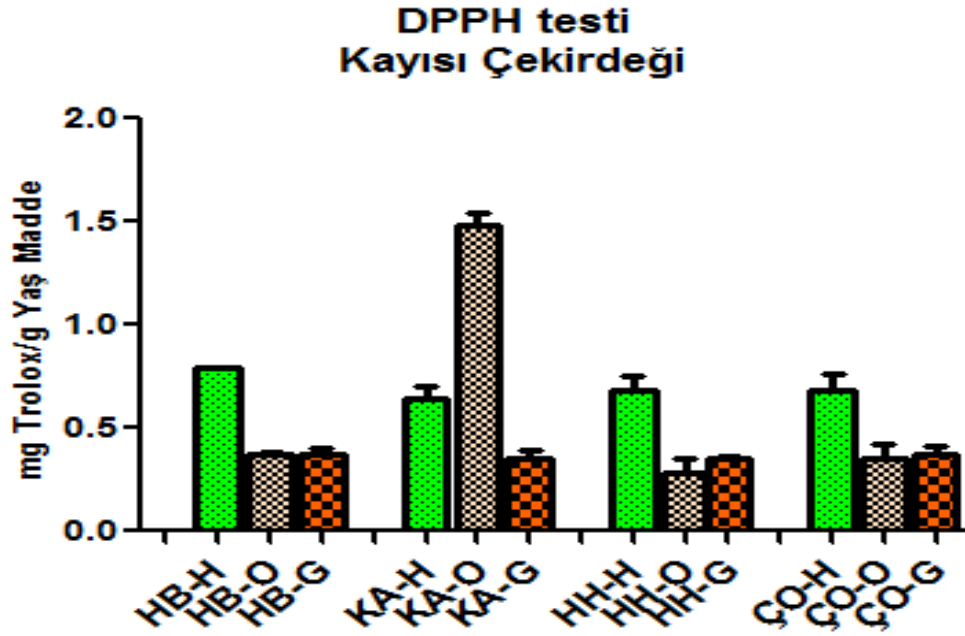
mg trolox/g yaş madde miktarlarına göre örneklerinde bulunan değerler KA-H'da 1.731 ± 0.000 , ÇO-H'da 1.488 ± 0.130 , HB-H'da 1.465 ± 0.087 ve HH-H'da 1.358 ± 0.181 olarak bulunmuştur. Hasanbey çeşidi hariç olgun ve gün kurusu meyve çeşitlerinin radikal süpürücü etkisi kuru maddeye göre ikinci sırada en yüksek değere sahiptir. HB-O, HH-O ÇO-O ve KA-O olarak mg trolox/g cinsinden hesaplanmıştır (Şekil 4.13).



Şekil 4.13. Kayısı meyve çeşitlerine ait mg trolox/g kuru madde miktarlarına göre DPPH radikal süpürme düzeyleri

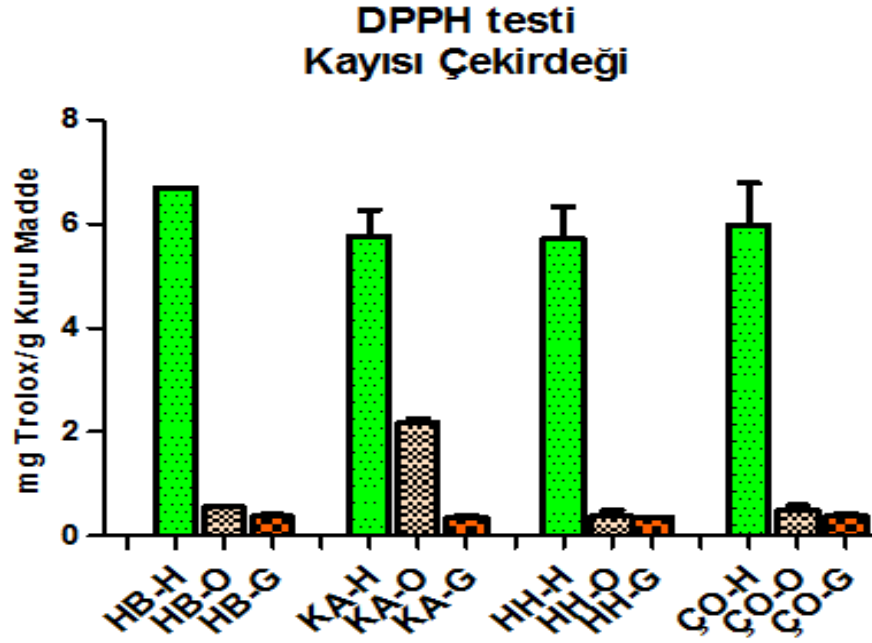
4.4.2. Kayısı meyvesi çekirdek ekstraktlarına ait DPPH radikal süpürme düzeyleri

Bulgularımıza göre DPPH radikal süpürme gücü en yüksek değerleri KA-O çeşidinin çekirdek örnekleri hariç ham kayısı meyve çeşitlerine ait çekirdek örneklerin de gözlenmiştir. HB-H'da 0.794 ± 0.000 , HH-H'da 0.681 ± 0.104 , ÇO-H'da 0.677 ± 0.126 ve KA-H'da ise 0.645 ± 0.082 mg trolox/g yaş madde olarak tespit edilmiştir. Olgun ve gün kurusu çekirdek örneklerin radikal süpürücü etkisi bir birine benzemekle beraber 0,250-0.400 mg trolox/g yaş madde aralığında bulunmuştur (Şekil 4.14).



Şekil 4.14. Kayısı meyvesi çekirdek çeşitlerine ait mg trolox/g yaş madde miktarlarına göre DPPH radikal süpürme düzeyleri

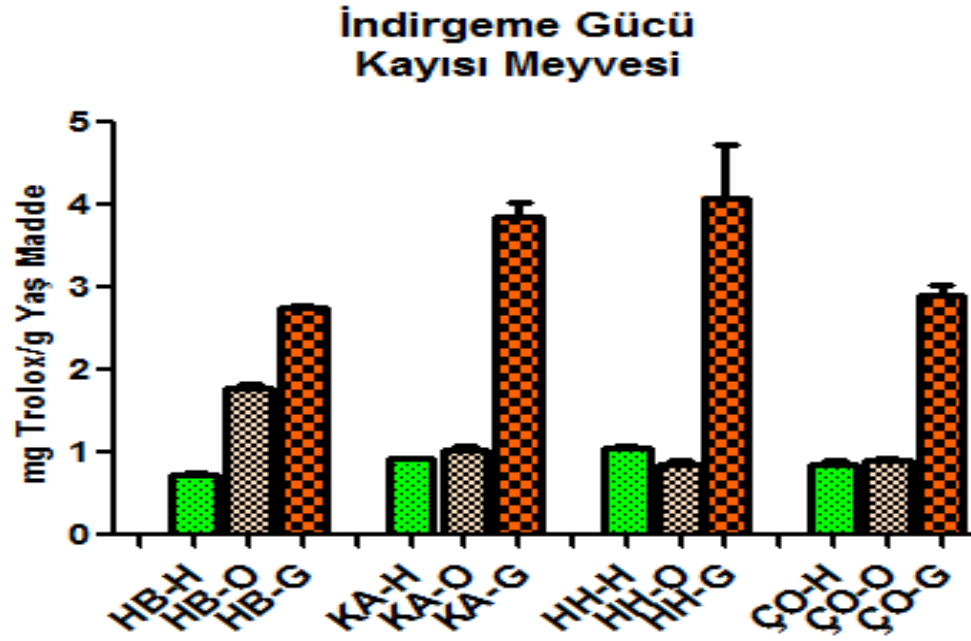
Kuru maddeye göre kayısı çekirdek çeşitlerinde DPPH radikal süpürücü gücü ham meyve çekirdeklerinde en yüksek olarak belirlenmiştir. Sırasıyla HB-H'da 6.697 ± 0.000 ÇO-H'da 5.992 ± 1.119 , KB-H'da 5.761 ± 0.728 ve HH-H'da 5.713 ± 0.872 mg trolox/g kuru madde olarak bulunmuştur. KA-O ait çekirdek örnekleri hariç diğer çeşitlerin çekirdek örneklerinde DPPH radikal süpürme güçleri 0.300-0.400 mg trolox/g kuru madde aralığında belirlenmiş olup ham kayısı örneklerinin çekirdek türleri ile karşılaştırıldığında yaklaşık 15 kat daha düşük olduğu tespit edilmiştir (Şekil 4.15).



Şekil 4.15. Kayısı meyvesi çekirdek çeşitlerine ait mg trolox/g kuru madde miktarlarına göre DPPH radikal süpürme düzeyleri

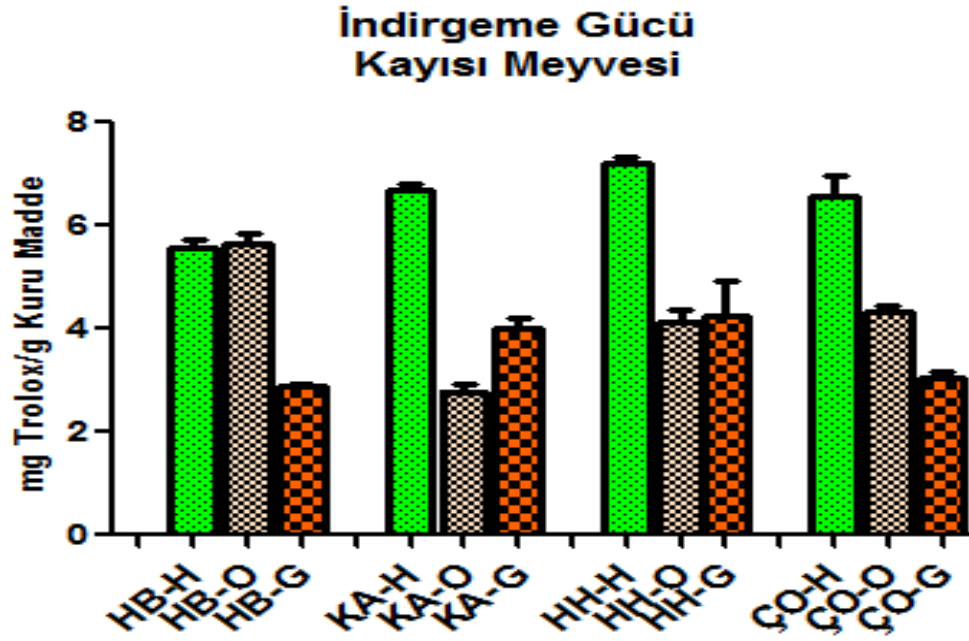
4.4.3. Kayısı meyvesi çeşitlerine ait ekstraktların indirgeme gücü

İndirgeme gücü sonuçları meyve örneklerinde DPPH testi ile paralel çıkmıştır. Kayısı meyvelerinde yaş maddeye göre günkurusu örneklerde indirgeme gücü ham ve olgun kayısı örneklerine göre yüksek tespit edilmiş olup HH-G'da 4.089 ± 0.905 , KA-G'da 3.860 ± 0.226 , ÇO-G'da 2.920 ± 0.163 ve HB-G'da ise 2.750 ± 0.046 mg trolox/g yaş madde olarak bulunmuştur (Şekil 4.16).



Şekil 4.16. Kayısı meyve çeşitlerine ait mg trolox/g yaş madde miktarlarına göre indirgeme gücü düzeyleri

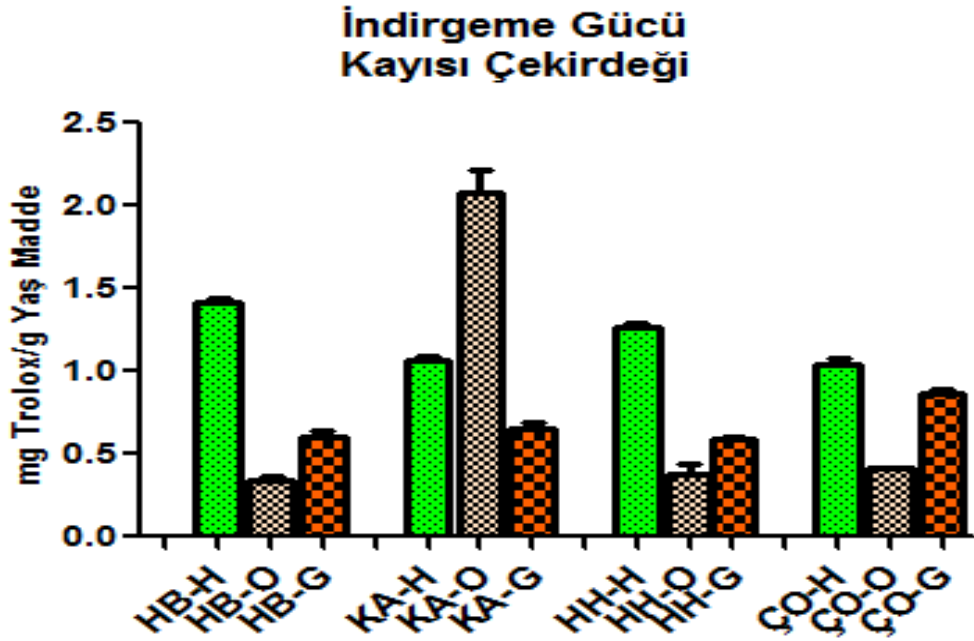
Kayısı meyve örneklerinin kuru maddeye göre indirgeme gücü ham kayısı meyvelerinde daha yüksek değerde bulunmuştur. Bu değerler 5.5-7.5 mg trolox/g kuru madde aralığında değişmiştir. Olgun ve gün kurusu örneklerdeki değerler birbirine oldukça yakın olup 3-4.5 aralığında tespit edilmiştir (Şekil 4.17).



Şekil 4.17. Kayısı meyve çeşitlerine ait mg trolox/g kuru madde miktarlarına göre indirgeme gücü düzeyleri

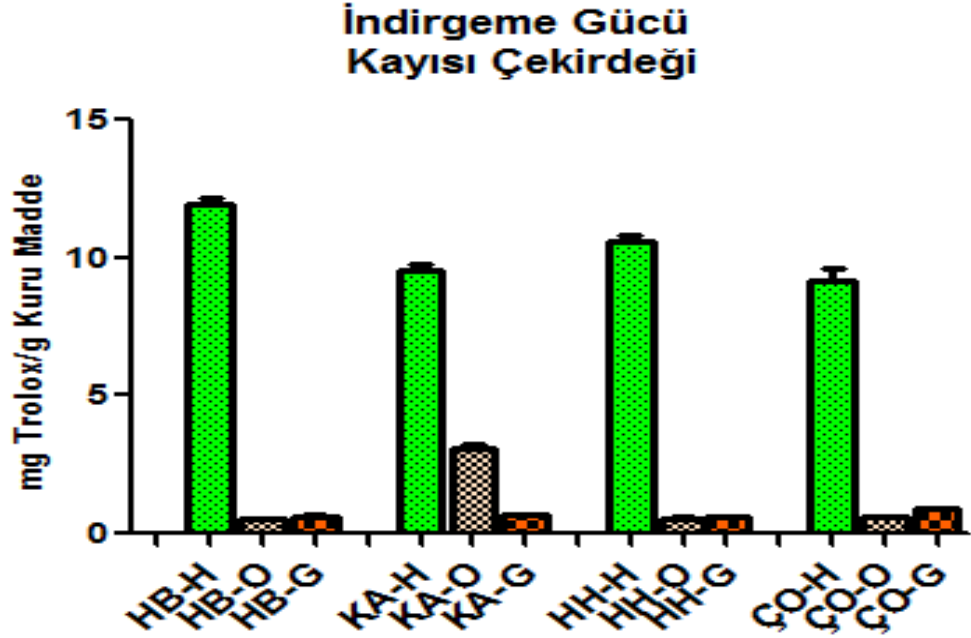
4.4.4. Kayısı meyvesi çekirdek çeşitlerine ait ekstraktların indirgeme gücü

Kayısı çekirdeklerinin indirgeme gücü 0.5-2 mg trolox/g yaş madde aralığında değişmektedir. Kayısı çekirdek çeşidine göre farklılaşma düşüktür. Ayrıca kayısı çekirdeğinin indirgeme gücü meyvesine göre daha düşük çıkmıştır. Diğer GSH ve CYS sonuçlarında olduğu gibi KA-O türe ait indirgeme gücünde yüksek olup paralellik sergilemektedir (Şekil 4.18).



Şekil 4.18. Kayısı meyvesi çekirdek çeşitlerine ait mg trolox/g yaş madde miktarlarına göre indirgeme gücü düzeyleri

Kuru madde miktarına göre sonuçlar çekirdek örneklerinde oldukça farklıdır. Özellikle ham çekirdek örneklerinde indirgeme gücü 8-13 mg trolox/g kuru madde aralığında olup olgun ve gün kurusu çekirdeklerin indirgeme gücüne göre KA-O hariç 25 kat yüksek çıkmıştır (Şekil 4.19).



Şekil 4.19. Kayısı meyvesi çekirdek çeşitlerine ait mg trolox/g kuru madde miktarlarına göre indirgeme gücü radikal süpürücü düzeyleri

5. TARTIŞMA

Malatya dünya kayısı başkenti olup, dünya kayısı üretiminin büyük bir kısmını karşılamaktadır. Hem morfolojik özellikleri hemde yapısal bileşenleri ile alternatif kayısı üreten merkezlerdeki kayısıdan daha ön plana çıkmaktadır. Fitokimyasalların önem kazanması ve insanların doğal diyetleri ile hastalıklara karşı korunma istekleri bir çok meyveye olduğu gibi kayısıya da olan ilgiyi artırmıştır. Şu ana kadar yapılan çalışmalarla kayısıda polifenoller, aroma bileşenleri, element düzeyleri ve *in vitro* ve *in vivo* antioksidan özellikleri yoğun olarak araştırılmaktadır. Bununla beraber hem kayısı da hemde çekirdeğinde tiyol antioksidanlara yönelik bir çalışma bulunmamaktadır.

Tiyol grubu antioksidanlar başta glutatyon olmak üzere vücudumuz oldukça savunma sisteminde hayati role sahiplerdir. Antioksidan ve mukolitik özellikleri nedeniyle glutatyon, sistein, N-asetilsistein, lipoik asit ve kaptopril gibi tiyoller ilaç ve besin katkı maddeleri olarak geniş bir spektrumda kullanılmaktadır. Bu nedenle tiyolleri içeren doğal kaynakların ortaya konması doğal yollarla bu bileşenlerin alınması açısından önemlidir. Bu amaçla çalışmamız kapsamında dört farklı kayısı türünde (Hacıhalioğlu, Hasanbey, Kabaası ve Çöloğlu) ve bu kayısıların çekirdeklerinde bulunan glutatyon, sisteinve N-asetilsistein gibi antioksidanların tayini HPLC-Floresans dedeksiyon sistemi kullanılarak yapılmış ve bunların *in vitro* sistemdeki radikal süpürücü özellikleri ile karşılaştırmalı olarak incelenmiştir.

Çalışma sonuçlarımıza göre hem kayısı meyvesinde hemde çekirdeklerinde temel tiyol olarak glutatyon ve sistein belirlenmiştir. Buna karşın N-asetil sistein örneklerde tespit edilememiştir. Kayısı meyve örneklerindeki GSH miktarlarını yaş madde miktarlarına göre en yüksek değerler gün kurusu örneklerinde HH-G, HB-G, KA-G ve ÇO-G'unda sırasıyla 25.311 ± 2.649 , 21.459 ± 1.002 , 20.642 ± 1.045 ve 20.398 ± 1.922 nmol/g yaş madde olarak elde edilmiştir. Buna karşın kuru madde miktarlarına göre sonuçları ifade ettiğimizde ham kayısıda GSH miktarı HH-H'da 141.577 ± 9.615 nmol/g kuru madde olarak en yüksek düzeyde olduğu tespit edilmiştir. Olgun kayısı örneklerinde 25-50 nmol/g kuru madde ve gün kurusu örneklerinde ise 21-26 nmol/g kuru madde olarak tespit edilmiştir.

Kayısı meyvesi CYS sonuçlarına bakıldığında HB-G, HH-G, ÇO-G ve KA-G'unda sırasıyla 6.124 ± 0.016 , 5.792 ± 0.814 , 5.791 ± 0.464 ve 4.813 ± 0.103 nmol/g yaş madde bulunmuştur. CYS değerleri g kuru madde miktarına göre hesapladığımızda ham meyve örnekleri en yüksek düzeyde çıkmış olup 13-26 nmol/g kuru madde aralığında gerçekleşmiştir.

Kayısı çekirdeklerindeki sonuçlara baktığımızda kayısı meyvesine göre hem GSH hemde CYS düzeyinin daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. Kayısı çekirdeğindeki g yaş madde miktarına göre GSH sonuçlarına bakıldığında en yüksek değer KA-G, en düşük değer ise ÇO-G'da sırasıyla 1435.339 ± 38.238 ve $1084.149.985 \pm 97.158$ nmol/g yaş madde olarak bulunmuştur. En düşük değerler ise ham örneklerde elde edilmiş olup KA-H'da 96.516 ± 5.388 ile HB-H'da 277.875 ± 35.725 aralığında bulunmuştur. Kayısı meyvesinde olduğu gibi gram kuru madde miktarlarına GSH sonuçları baktığımızda ise ham çekirdek örnekleri en yüksek değerleri sergilemiş olup sırasıyla HH-H'da 2516.882 ± 557.306 , HB-H'da 2335.085 ± 300.206 , ÇO-H'da 2186.929 ± 132.709 ve KA-H'da ise 861.747 ± 48.107 olarak bulunmuştur. Kayısı çekirdeklerindeki g yaş madde miktarına göre CYS sonuçlarımızda yine gün kurusu örneklerinde en yüksek değerler elde edilmiş olup sırasıyla KA-G, ÇO-G, HH-G ve HB-G'nda görülmüştür ve sırasıyla 212.085 ± 26.771 , 211.998 ± 43.130 , 191.191 ± 55.971 ve 190.182 ± 9.646 nmol/g yaş maddedir. Olgun meyve örneklerine ait çekirdeklerde ise CYS miktarları KA-O'da 93.723 ± 6.213 , HB-O'da 80.182 ± 12.936 , ÇO-O'da 32.110 ± 2.879 ve HH-O'da ise 16.590 ± 0.560 nmol/g yaş madde olarak bulunmuştur. Çekirdek örneklerindeki CYS miktarını g kuru madde miktarlarına göre sonuçları hesapladığımızda ham örneklerde ÇO-H'da 578.909 ± 53.398 , HH-H'da 357.551 ± 19.644 , KA-H'da 185.234 ± 47.477 ve HB-H'da ise 244.257 ± 54.197 nmol/g kuru madde olarak en yüksek değerler belirlenmiştir. HB ve KA kayısı çekirdeklerin hem olgun hem de gün kurusu çekirdeklerinde benzer sonuçlar elde edilmiş olup 23-218 nmol/g kuru madde aralığında olduğu tespit edilmiştir.

Bazı meyve ve sebzelerin tiyol antioksidanlarını belirlemeye yönelik Demirkol ve ark. yaptığı çalışmada tiyol içeriklerinin kırmızı biber, salatalık, ıspanak ve brokoliyi içeren 14 farklı sebze 3-349 nmol/g yaş madde aralığında, portakal, limon, greyfurt, mango, papaya, çilek ve muz içeren 7 farklı meyvede ise 4-136 nmol/g yaş ağırlık

arasında değişen miktarlarda olduğunu göstermiştir. En yüksek GSH miktarı (136 nmol/g yaş ağırlık) papaya'da bulunmuştur (Demirkol ve ark., 2004). Bizim sonuçlarımızda kayısı meyvesinde çeşide ve olgunlaşma dönemine göre değişmekle birlikte 9-26 nmol/g yaş madde aralığında bulunmuş olup Demirkol ve ark. ile papaya ve mango hariç benzer aralıkta tespit edilmiştir. Yine Demirkol ve ark. yaptığı bu çalışmada meyvelerde CYS düzeyleri 6-59 nmol/g yaş ağırlık olarak bulunmuştur. Kayısı meyvesinde ise 2-6 nmol/g yaş ağırlık olarak bulunmuş olup limon ve muz meyvesine yakın olduğu tespit edilmiştir. Yine bu çalışmada NAC düzeyi sadece 3 meyve çeşidinde ve oldukça eser düzeyde (4-5 nmol/g yaş ağırlık) belirlenmiştir (Demirkol ve ark., 2004).

Konuyla ilgili yapılan başka bir çalışmada ise baharatların tiyol içeriğinin incelenmiş ve sulu ekstrak yapılarak GSH, CYS, NAC, γ -glutamilsistein ve HCYS miktarları analizlenmiştir. Yapılan analiz sonuçlarına göre baharat türüne göre farklılaşmayla birlikte 4 ve 1089 nM/g kuru ağırlık aralığında olacak düzeyde biyolojik olarak önemli tiyollerin düzeyi tespit edilmiştir. Örneğin zencefilde 1076 nM/g oranında GSH ve 387 nM/g kuru madde CYS saptanmıştır (Manda ve ark., 2010). Bizim sonuçlarımız ise GSH olarak 21-142 nmol/g kuru ağırlık aralığında CYS olarak ise 5-26 nmol/g kuru ağırlık aralığında gerçekteşmiştir. Aktürk ve ark. yaptığı çalışmada ise farklı kurutma türleri uygulanmış domates örneğinde GSH düzeyini 875-3166 nmol/g kuru madde ve CYS miktarını 895-1235 nmol/g kuru madde aralığında tespit edilmiştir (Aktürk, 2013).

Kayısı çekirdeklerinde ise GSH düzeyi meyvesine göre daha yüksek düzeyde olup 245-2516 nmol/g kuru madde olarak tespit edilmiştir. Kayısı çekirdeklerinde CYS miktarları ham örneklerde 23-579 nmol/g kuru madde olarak belirlenmiştir. Bu değerler kayısı çekirdeğinin özellikle GSH açısından iyi bir tiyol antioksidan kaynağı olduğunun göstergesidir.

Kayısı çekirdeği kuru ağırlığının yaklaşık % 20 oranında protein içermektedir. Ayrıca bu proteinlerin büyük bir kısmının aminoasit şeklinde depo edildiği bilinmektedir. Buna karşın ise kayısı meyvesindeki protein oranı kuru madde miktarına göre yalnızca %5 düzeyindedir. Bu nedenle kayısı çekirdeğindeki protein içeriğinin yaklaşık 4 kat yüksek olması tiyol antioksidan düzeylerinin yüksek olması ile

uyuşmaktadır. Bununla beraber sonuçlarımızda GSH ve CYS düzeyleri kayısı çekirdeğinde meyvesine göre sırasıyla yaklaşık olarak 10-20 ve 5-20 kat yüksek çıkmıştır. Bu sonuç kayısı çekirdeğindeki hem protein oranının yüksek olması hemde bu protein miktarının büyük kısmın amino asit şeklinde serbest bulunması ile açıklanabilir.

Çalışma kapsamında bu hazırlanan tiyol ekstraktlarının DPPH ve indirgeme gücü gibi radikal süpürme özellikleri ölçülmüş tiyol düzeyleri ile kıyaslanmıştır. Kayısı meyve çeşitlerine ait tiyol ekstraktlarının mg trolox/g yaş maddeye göre DPPH radikal süpürücü etkisi en fazla tiyol düzeylerinde olduğu gibi gün kurusu örneklerde gözlenmiştir. Kuru maddeye göre kayısı çekirdek çeşitlerinde DPPH radikal süpürücü gücü ham meyve çekirdeklerinde en yüksek olarak belirlenmiş olup sırasıyla HB-H'da $6,697 \pm 0.000$ ÇO-H'da 5.992 ± 1.119 , KB-H'da 5.761 ± 0.728 ve HH-H'da 5.713 ± 0.872 mg trolox/g kuru madde olarak bulunmuştur. İndirgeme gücü sonuçları meyve örneklerinde DPPH testi ile paralel çıkmıştır. Kayısı meyvelerinde yaş maddeye göre gün kurusu örneklerde indirgeme gücü ham ve olgun kayısı örneklerine göre yüksek tespit edilmiş olup HH-G'da 4.09 ± 0.905 , KA-G'da 3.86 ± 0.226 , ÇO-G'da 2.92 ± 0.163 ve HB-G'da ise 2.75 ± 0.046 mg trolox/g yaş madde olarak tespit edilmiştir. Kayısı meyve örneklerinin kuru maddeye göre indirgeme gücü ham kayısı meyvelerinde 5.5-7.5 mg trolox/g kuru madde aralığında değişmiştir. Olgun ve gün kurusu örneklerdeki değerler birbirine oldukça yakın olup 3-4.5 aralığında tespit edilmiştir. Kayısı çekirdeklerinin indirgeme gücü 0.5-2 mg trolox/g yaş madde aralığında değişmektedir. İndirgeme gücünde kayısı çekirdek çeşidine göre farklılaşma düşüktür. Ayrıca kayısı çekirdeğinin indirgeme gücü meyvesine göre daha düşük çıkmıştır. Diğer GSH ve CYS sonuçlarında olduğu gibi KA-O türe ait indirgeme gücünde yüksek olup paralellik sergilemektedir. Kuru madde miktarına göre sonuçlar çekirdek örneklerinde oldukça farklıdır. Özellikle ham çekirdek örneklerinde indirgeme gücü 8-13 mg trolox/g kuru madde aralığında olup olgun ve gün kurusu çekirdeklerin indirgeme gücüne göre KA-O hariç 25 kat yüksek çıkmıştır. Sonuçlar tiyol ekstraktındaki GYS ve CYS düzeyleri ile radikal süpürme gücü arasında bir paralellik olduğunu göstermektedir. Benzer sonuç Manda ve ark. yaptığı çalışmada baharatların içerdiği tiyol seviyeleri ile antioksidan aktivite arasında bir korelasyon olduğunu tespiti ile paraleldir.

Sonuç olarak Malatya için önemli bir ticari değeri olan kayısı meyve çeşitleri, çekirdekleri ve farklı olgunlaşma aşamalarına ait örneklerinin tiyol düzeyleri HPLC-floresans dedeksiyon sistemiyle duyar bir şekilde ilk defa tarafımızdan analizlenmiştir. Hem kayısı meyvesinde hemde çekirdeğinde temel tiyoller GSH ve CYS olarak belirlenmiştir. Ayrıca kayısı çekirdeğindeki tiyol düzeyinin meyvesine göre oldukça yüksek düzeyde olduğu saptanmıştır. Bu çalışma, Malatya kayısı ve çekirdeğinin sağlık açısından faydalı özelliklerinin ortaya konması açısından oldukça önemlidir.

6. KAYNAKLAR

- Ünver, A. ve Ertop, U. (2012) Türkiye 11. Gıda Kongresi; Hatay, Türkiye, pp.346-364.
- Açkurt, F. (1998) Sağlıklı beslenmede kayısının önemi ve yeni kayısı ürünleri. 1. Kayısı surası sonuç raporu, Malatya. **21-29**.
- Aktürk, Ö. (2013) *Zencefil ve Domatesin Antioksidan Özellikleri Üzerine Çeşitli Kurutma Yöntemlerinin Etkisi*" Yüksek Lisans Tezi Sakarya Üniversitesi.
- Anbar, M., Neta, P. (1967) A compilation of specific biomolecular rate constants for there actions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals with inorganic and organic compounds in aqueous solution, *Int. J. Appl. Radiat. Isot*, **18**, 493-523.
- Anonymous. (2014a). <http://www.meyed.org.tr/tarim/index.php?p=109> (on-lineaccess on 01 June, 2014).
- Anonymous.(2014b). <http://www.tarim.gov.tr/TAGEM/Belgeler/Sunular> (on-lineaccess on 31 May, 2014).
- Asma, B.M. (2011) Her yönüyle kayısı, Ankara: Uyum Ajans.
- Ates, B., Ercal, B.C., Manda, K., Abraham, L, and Ercal N. (2009) Determination of glutathione disulfide levels in biological samples using thiol-disulfide exchanging agent dithiothreitol. *Biomed. Chromotog.*, **23**:119-123.
- Atmaca, G. (2004) Antioxidant effects of sulfur-containing amino acids. *Yonsei Med. J.* **45(5)**:776-88.
- Bast, A., Haenen, G.R. (1988) Interplay between lipoic acid and glutathione in the protection against microsomal lipid peroxidation, *Biochim. Biophys. Acta*, **963**:558-561.
- Biewenga, G.Ph., Dordberg, M.A., Verhagen, J.V., Haenen, G.R.M.M., Bast, A. (1996) Reduction of lipoic acid by lipoamide dehydrogenase, *Biochem. Pharmacol.*, **51**:233-238.
- Asma, BM. (2002) Kayısı Yetiştiriciliği, Evin Ofset, Malatya.
- Tunçok, B. (2013) *Pyrolysis of apricotkernel as a biomass wasteand analysis of products*. Master Thesis, Marmara University, Turkey.
- Chen, J., Andrea, S.H., Yin, A., Berry, M.J. (2005) The responses of Ht22 cells to oxidative stres induced by buthionine sulfoximine (BSO), *BMC Neurosci.*, **6(10)**, 1471-1479.

- Costa, C.M.D., Dos Santos, R.C.C., Lima, E.S. (2006) A simple automated procedure for thiol measurement in human serum samples, *J. Bras. Patol. Med. Lab.* **42**:345-350.
- Curello, S., Ceconi, C., Cargnoni, A., Cornacchiari, A., Ferrari, R., Albertini, A. (1987) Improved procedure for determining glutathione in plasma as an index of myocardial oxidative stress, *Clin. Chem*, **33**:1448-1449.
- Demirkol, O., Adams, C., Ercal, N. (2004) Biologically important thiols in various vegetables and fruits, *J. Agric. Food Chem.*, **52**:8151-8154.
- Deneke, S.M. (2000) Thiol-based antioxidants, current topics in cellular regulation, **36**:151-180.
- Droge, W., Schulze-Osthoff, K., Mihm, S. (1994) Functions of glutathione and glutathione disulfide in immunology and immune pathology, *FASEB* **8**: 1131-138.
- Durmaz, G. (2002) *Kayıt meyvesinin ve kavrulmuş kayısı çekirdeğinin antioksidan özellikleri*, Yüksek Lisans Tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya.
- Durmaz, G. and Alpaslan, M. (2007) Antioxidant properties of roasted apricot (*Prunus armeniaca L.*) kernel, *Food Chem.* **100(3)**:1177-1181.
- Finkelstein J.D. and Martin J.J. (2000) Homocysteine. *Int. J. Biochem. Cell Biol.* **32(4)**:3859.
- Flora G.J. and Seth, P.K. (1999) Beneficial effects of S-adenosyl-L-methionine on aminolevulinic acid dehydratase, glutathione, and lipid peroxidation during acute lead-ethanol administration in mice. *Alcohol* **18(2-3)**:103-108.
- Gardner, P.T., White, T.A., Mephail, D.B., Duthie, G. (2000) The relative contributions of vitamin C, carotenoids and phenolics to the antioxidant potential of fruit juices. *Food Chem.*, **68**: 471-474.
- Gilbert, H.F. (1990) Molecular and cellular aspects of thiol-disulfide exchange, *Adv. Enzymol.* **63**:69-172.
- Gopal, R., Narmada , S.I., Vijaya Kumar, R., Andjaleel, C.A. (2009) Animal biology and pathology/Biologie et pathologie animales Chelating efficacy of CaNa₂ EDTA on nickel-induced toxicity in *Cirrhinus mrigala* (Ham.) through its effects on glutathione peroxidase, reduced glutathione and lipid peroxidation. *Comptes Rendus Biologies*, **332(8)**:685-696.

- Guan, X., Hoffman, B., Dwivedi, C., Matthees, D.P. (2003) A simultaneous liquid chromatography/mass spectrometric assay of glutathione, cysteine, homocysteine and their disulfides in biological samples, *J. Pharma. Biomed. Anal.*, **31**:251-261.
- Halliwell, B, Gutteridge, J.M. (1999) Free radicals in biology and medicine. Oxford Universty Press, London, 36-245.
- Handelman, G.J., Han, D., Tritschler, H., Packer, L. (1994) α -Lipoic acid reduction by mammalian cells to the dithiol form and release in to the culture medium, *Biochem. Pharmacol.*, **47**:1725-1730.
- House, J.D., Jacobs, R.L., Stead, L.M., Brosnan, M.E., Brosnan, J.T. (1999) Regulation of homocysteine metabolism. *Adv. Enzyme Regul.*, **39**, 69-91.
- Iwasaki, Y.;Nakano, Y.; Mochizuki, K.; Sakata, O.; Ito, R.; Saito, K.; and Nakazawa, H., 2009. Chromatographic and mass spectrometric analysis of glotathione in biological samles; a review . *J. Cromatog. B*, **877(28)**:3309-3317.
- John, P., Richie, J.R. (1992) The role of glutathione in aging and cancer. *Exp. Gerontol.*, **27**:615-626.
- Kagan, V.E., Shvedova, A., Serbinova, E. (1992) Dihydrolipoic acid-a universal antioxidant both in the membrane and in the aqueous phase: Reduction of peroxy, ascorbyl and chromanoxyl radicals. *Biochem. Pharamacol.*, **44**:1637-1649.
- Kalia, K. and Flora, S.J. (2005) Strategies for safe and effective therapeutic measures for chronic arsenic and lead poisoning. *J. Occup. Health.* 47(1):**1-21**.
- Kan, T. (2009) *Kayıda (Prunus Armeniaca L.) Kükürtleme uygulamasının bazı antioksdant madde içerikleri üzerine etkileri*, Doktora Tezi, Y.Y.Ü., Van.
- Karabudak, E. (2001) Kayısı ve insan sağlığı. Kayısı Sempozyumu, Malatya, **89-96**.
- Knapen, M.F.C.M., Zusterzeel P.L.M., Peters, W.H.M., Steegers E.A.P. (1999) Glutathione and glutathione-related enzymes in reproduction. *Eur. J. Obst. Gynecol. Reproduct. Biol.* **82**:171-184.
- Kusmierek, K., Bald, E. (2008) Reduced and total glutathione and cysteine profiles of citrus fruit juices using liquid chromatography. *Food Chem.* **106**:340-344.
- Lodge, J.K., Youn, H.D., Handelman, G.J., Konishi, T., Matsugo, S., Mathur, V.V., Packer, L., (1997) Natural sources of lipoic acid: Determination of lipoyllysine released from protease-digested tissues by high performance liquid chromatography incorporating electrochemical detection. *J. Appl. Nutr.* **49**:3-11.

- Marin, J. And Rodriguez-Martinez A.M. (1997) Role of vascular nitric oxide in physiological and pathological conditions. *Pharmacol. Ther.* **75(2)**:111-34.
- Medina-Campos, O.N., Barrera, D., Segoviano-Murillo, S., Rocha, D., Maldonado, P.D., Mendoza-Patino, N., Pedraza-Chaverri, J. (2007) S-allylcysteine scavenges singlet oxygen and hypochlorous acid and protects LLC-PK1 cells of potassium dichromate-induced toxicity, *Food Chemical Toxicol.* **45**:2030-2039.
- Meister, A., and Anderson, M.E. (1983) Glutathione, *Annual Review Biochem.*, **52**:711-760.
- Monostori, P., Wittmann, G., Karg, E., and Türi, S. (2009) Determination of glutethione and glutathione disulfide in biological samles; An in-depth review, *J. Chromotog. B*, **877(28)**:3331-3346.
- Monteiro, D.A., Rantin, F.T., and Kalinin A.L. (2010) Inorganic mercury exposure; toxicological effects, oxidative stress biomarkers and bioaccumulation in the tropical fresh water fish Matrinxá, *Bryconamazonicus* (Spix and Agassiz 1829). *Ecotoxicol.*, **19**:105-123.
- Nath, K.A., Salahudeen A.K., (1993) Auto oxidation of cysteine generates hydrogen peroxide: cytotoxicity and attenuation by pyruvate. *Am J Physiol*, **264**:306-314.
- Poyraz N. (2013) “Malatya yöresinde yetişen kayısı türlerinin tohumlarında amigdalin miktarının HPLC yöntemiyle belirlenmesi” Uzmanlık Tezi, İnönü Üniversitesi,
- Nimni, M.E., Han, B., Cordoba, F., (2007) Are we getting enough sulfur in our diet? *Nutr. Metab.*
- Özçimder, M. (2004) Gaz ve Sıvı Kromatografileri, Kırıkkale. **24(4)**:1743-1765.
- Packer L, Witt E.H, Tritschler H.J. (1995) Alpha-Lipoic acid as a biological antioxidant. *Free Radic. Biol Med.* **19(2)**:227-50.
- Packer, L., Tritschler, H.J., Wesel, K. (1997) Neuro protection by the metabolic antioxidant alpha-lipoic acid, *Free Radic. Biol. Med.* **22**: 359-378.
- Parcell S. (2002) Sulfur in human nutrition and applications in medicine. *Altern. med. rev.* **7(1)**:22-44
- Pastore, A., Federici, G., Bertini, E., Piemonte, F. (2003) Analysis of glutathione: implication in redox and detoxification. *Clinica Chimica Acta*, **19-39**: 333,
- Pick, U., Haramakı, N., Constantinescu, A., Handelman, G.J., Tritschler, H.J., Packer, L. (1995) Glutathione reductase and lipoamide dehydrogenase have opposite

- stereospecificities for alpha-lipoic acid enantiomers, *Biochem. Biophys. Res. Commun.* **206**: 724-730.
- Radi, M., Mahrouz, M., Jaouad, A. (1997) Phenolic content, browning susceptibility, and carotenoid content of several apricot cultivars at maturity. *Horticul. Scie.*, **32**: 1087–1091.
- Roy, S., Sen, C.K., Tritschler, H.J., Packer, L. (1997) Modulation of cellular reducing equivalent homeostasis by alpha-lipoic acid: mechanisms and implications for diabetes and ischaemic injury, *Biochem. Pharmacol.*, **53**: 393-399.
- Sivaprasad, R., Nagaraj, M., Varalakshmi, P. (2004) Combined efficacies of lipoic acid and 2,3-dimercaptosuccinic acid against lead-induced lipid peroxidation in rat liver, *J. Nutr. Biochem.*, **15**:18-23.
- Sobutay, T. (2003) Kayısı sektör araştırması. İstanbul ticaret odası dış ticaret şubesi araştırma servisi, **37**.
- Srivastava S.K. and Beutler E. (1969) *The journal of biological chemistry* pp. **9-16**.
- Yiğit T. (2013) “Malatya İlinde Kayısı Ağaçlarında Zarar Yapan Coccidae ve Diaspididae (Hemiptera:Coccoidea) Familyalarına Ait Türlerin Saptanması, Yaygınlık Durumları ile Parazitoit ve Predatörlerinin Belirlenmesi Üzerine Araştırmalar” Yüksek Lisans Tezi, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi.
- Toyo’oka, T. (2009) Recent advances in separation and detection methods for thiol compounds in biological samples; a review, *J. Chromatog. B*, **877(28)**: 3318-3330.
- Vardi, N., Parlakpınar, H., Oztürk, F., Ates, B., Gul, M., Cetin, A., Erdogan, A., Otlu, A. (2008) Potent protective effect of apricot and beta-carotene on methotrexate-induced intestinal oxidative damage in rats. *Food Chemical Toxicol.*, **46**:3015-3022.
- Vecsei, L., Widerlov, E. (1990) Preclinical and clinical studies with cysteamine and pantethine related to the central nervous system. *Prog. Neuropsychopharmacol. Biol. Psychiatry*, **14**:835-862.
- Verhoef, P., Stampfer, M.J., Buring, J.E., Gaziano, J.M., Allen, R.H., Stabler, S.P., Reynolds, R.D., Kok, F.J., Hennekens, C.H., Willett, W.C. (1996) Homocysteine metabolism and risk of myocardial infarction: relation with vitamins B6, B12, and folate. *Am. J. Epidemiol.* **143(9)**:845-59.
- Wardman, P. and Von, S.C., (1995) Kinetic factors that control the fate of thiol radicals in cells, *Methods Enzymol.*, **251**:31-45.

- Winters, R., Zukowski, J., Ercal, N., Matthews, R.H., Spitz, D.R. (1995) Analysis of glutathione, glutathione disulfide, cysteine, homocysteine, and other biological thiols by high-performance liquid chromatography following derivatization by N-(1-pyrenyl) maleimide. *Anal. Biochem.*, **22**:14-21.
- Winterbourn, C.C., Metodiewa, D., (1999) Reactivity of biologically important thiol compounds with superoxide and hydrogen peroxide. *Free Rad. Biol. Med.* **27**:322-328.
- Wlodek, L. (2002) Beneficial and harmful effects of thiols, *Polish J. Pharmacol.* **54**:215-223.
- Yılmaz, İ. (2010) Antioksidan içeren bazı gıdalar ve oksidatif stres. *İnönü Üniversitesi Tıp Fakültesi Dergisi* **17(2)**:143-53.

ÖZGEÇMİŞ

Ad Soyad: Ahmet KARTALKANATLI

Doğum Yeri ve Tarihi: Kilis / 01.07.1981

Adres: İnönü Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü

E-Posta: akartalkanatl79@hotmail.com

Lisans: Dicle Üniversitesi Kimya Öğretmenliği (1999-2004)

Yüksek Lisans : İnönü Üniversitesi (2012-2014)

Mesleki Deneyim ve Ödüller:

Öğretmen (Malatya Belediyesi, Kültür ve Sosyal İşler Genel Müdürlüğü -2011-...)