



T.C.
BATMAN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

IRAK'TA YETİŞEN BAZI HURMA
ÇEŞİTLERİNİN AĞIR METAL VE KİMYASAL
İÇERİKLERİNİN İNCELENMESİ

ABBAS TARHAN
YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

Temmuz-2019
BATMAN
Her Hakkı Saklıdır

TEZ KABUL VE ONAYI

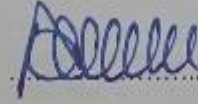
Abbas TARHAN tarafından hazırlanan “Irak’ta Yetişen Bazı Hurma Çeşitlerinin Ağır Metal ve Kimyasal İçeriklerinin İncelenmesi” adlı tez çalışması 10/07/2019 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Batman Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı’nda YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

İmza

Başkan

Prof. Dr. Abdulkadir LEVENT



Danışman

Dr. Öğr. Üyesi Beşir DAĞ



Üye

Doç. Dr. Nasrettin GENLİ



Yukarıdaki sonuç onaylarım.

Prof. Dr. Şahnaz TIGREK

FBE Müdürü

Dr. Öğr. Üyesi Mustafa Abdullah YILMAZ bu tez çalışmasının ikinci danışmanıdır

TEZ BİLDİRİMİ

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

DECLARATION PAGE

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

Abbas TARHAN
10.07.2019

ÖZET

YÜKSEKLİSANS TEZİ IRAK'TA YETİŞEN BAZI HURMA ÇEŞİTLERİNİN AĞIR METAL VE KİMYASAL İÇERİKLERİNİN İNCELENMESİ

Abbas TARHAN

Batman Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı

1.Danışman: Dr. Öğr. Üyesi Beşir DAĞ

2. Danışman: Dr. Öğr. Üyesi Mustafa Abdullah YILMAZ

2019, 83 Sayfa

Jüri

Prof. Dr. Abdulkadir LEVENT

Dr. Öğr. Üyesi Beşir DAĞ

Doç. Dr. Nasrettin GENLİ

Bu çalışmada, besin olarak tüketilen ve Irak' tan temin edilen Khastawi, Maktum, Zuhtimutawi, Chukleti, Tiberzal, Khadrawi, Birem ve Barhi olmak üzere 8 farklı hurma çeşidi kullanılmıştır.

Çalışılan hurma çeşitlerinin ağır metal içerikleri kantitatif olarak AAS (Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi) ve ICP-OES (İndüktif Olarak Eşleşmiş Plazma Optik Emisyon Spektrometresi) teknikleri ile çalışıldı. Etli kısımlarındaki Bakır (Cu) miktarları (0,5-1,90 mg/kg), Demir (Fe) miktarları (7,13-21.99 mg/kg), Çinko (Zn) miktarları (2,79-6,37 mg/kg), Potasyum (K) miktarları (5223,18-8074,56 mg/kg), Magnezyum (Mg) miktarları (363,14-768,89 mg/kg), Fosfor (P) miktarları (775,95-1100,85 mg/kg), Kalsiyum (Ca) miktarları (311,86-482,79 mg/kg) ve Mangan (Mn) miktarları (4,60-18,50 mg/kg) arasında tespit edildi. Çekirdek kısımlarında ise; Bakır (Cu) miktarları (2,39-6,26 mg/kg), Demir (Fe) miktarları (10,15-15,09 mg/kg), Çinko (Zn) (10,63-12,96 mg/kg), Potasyum (K) (2255,75-2886,88 mg/kg), Magnezyum (Mg) miktarları (676,41-981,93 mg/kg), Fosfor (P) miktarları ise (1427,93-1963,86 mg/kg), Kalsiyum (Ca) miktarları (169,10-237,57 mg/kg) ve Mangan (Mn) miktarları (4,60- 18,50 mg/kg) olarak tespit edildi.

Ayrıca, Elementel Analiz Cihazı (Dumas metodu) ile tayin edilen hurma numunelerinin etli kısımlarındaki Karbon (C) miktarları (% 43,2-45,36), Hidrojen (H) (% 7,1-7,79), Azot (N) miktarları (% 0,99-1,15) olarak tespit edilmiştir. Çekirdek kısımlarında ise Karbon (C) miktarları (%37,48-39,76), Hidrojen (H) (%7,82-8,51), Azot (N) miktarları (% 0,51-0,64) olarak tespit edilmiştir. Hurma numunelerinin etli kısımlarında bulunan protein miktarları (% 3,38-3,81), çekirdek kısımlarında ise (% 5,88-7,19) olarak tespit edilmiştir. Çalışmada tüm hurma numunelerinin etli kısımlarının toplam yağ miktarları (0,126-0,175 g/100g), çekirdek kısımlarının toplam yağ miktarları ise (4,750-7,125 g/100 g) olarak tespit edilmiştir. Yağ asidi içerikleri GC-MS ile GC-FID dedektörü kullanılarak semikantitatif olarak tespit edildi. Bütün hurma umunelerinin çekirdek ve etli kısımlarında aynı 14 çeşit yağ asitlerine rastlanılmıştır. Bunlardan en yüksek tespit edilen yağ asiti miktar ise (% 42.706-49.069) ile oleik asittir. Numunelerdeki etanol ekstrelerinin fenolik içerikleri LC-MS/MS cihazı ile tespit edildi.

Anahtar Kelimeler: ekstraksiyon, fenolik bileşikler, hurma, LC-MS/MS, *Phoenix dactylifera L.*

ABSTRACT

MS THESIS

INVESTIGATION OF HEAVY METAL AND CHEMICAL CONTENTS OF SOME DATE VARIETIES GROWN IN IRAQ

Abbas TARHAN

**The Graduate School of Natural and Applied Science of Batman University
The Degree of Master of Science
In Chemistry**

Advisor1: Asst. Prof. Dr. Beşir DAĞ

Advisor2: Asst. Prof. Dr. Mustafa Abdullah YILMAZ

2019, 83 Pages

Jury

Prof. Dr. Abdulkadir LEVENT

Dr. Öğr. Üyesi Beşir DAĞ

Doç. Dr. Nasrettin GENLİ

In this study, 8 different types of dates such as Khastawi, Maktum, Zuhtimutawi, Chukleti, Tiberzal, Khadrawi, Birem and Barhi which are consumed as food and supplied from Iraq were used.

Heavy metal contents of the studied palm varieties were quantitatively studied with AAS (Atomic Absorption Spectrophotometry) and ICP-OES (Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry) techniques. Copper (Cu), iron (Fe), zinc (Zn), potassium (K), magnesium (Mg), phosphorus (P), calcium (Ca) and manganese (Mn) amounts in the flesh parts of the studied date varieties ranged from 0.5 to 1.90 mg / kg, 7.19 to 21.99 mg / kg, 2.79 to 6.37 mg / kg, 5223,18 to 8074,56 mg / kg, 363,14 to 768,89 mg / kg, 775,95 to 1100,85 mg/kg, 311,86 to 482,79 mg/kg and 4,60 to 18,50 mg/kg, respectively. On the other hand, in the seed parts, those heavy metals were determined as 2.39 to 6.26, 10.15 to 15.09, 10.63 to 12.96, 2255.75 to 2886.88, 676.41 to 981.93, 1427.93 to 1963.86, 169.10 to 237.57 and 4.60 to 18.50, respectively.

Additionally, carbon (C), hydrogen and nitrogen (N) percentages (mass/mass) of the flesh and seed parts of the studied date varieties were determined by Elemental Analysis Instrument (Dumas Method). According to this method C,H and N amounts were detected to be 43.2 to 45.36 %, 7.1 to 7.79 %, 0.99 to 1.15 and 37.48 to 39.76, 7.82 to 8.51, 0.51 to 0.64 in flesh and seed parts of the dates, respectively. The protein amounts found in the fleshy and seed parts of the palm date samples were determined to be among 3.38-3.81 % and 5.88 - 7.19, respectively. Total oil amount of the flesh and seed parts of the studied date varieties were between 0.126-0.175 g/100 g plant and 4.750-7.125 g/100 g plant, respectively. The fatty acid compositions were determined by using GC-FID and GC-MS techniques. Same 14 fatty acids were detected in the studied date varieties. Among those, oleic acid was the most abundant fatty acid (between 42.706 % and 49.069%).The phenolic contents of ethanol extracts of the studied date samples were determined by LC-MS / MS.

Key words: date, extraction, LC-MS/MS, phenolic compounds, *Phoenix dactylifera L.*

TEŞEKKÜR

Bu tez çalışmasında, bilgilerinden ve deneyimlerinden yararlandığım, insani yönlerini örnek aldığım, maddi ve manevi yönleri ile sürekli bana destek olan, teşvik eden ve yardımlarını benden esirgemeyen kıymetli danışman hocalarım Dr. Öğr. Üyesi Beşir DAĞ ve Dr. Öğr. Üyesi Mustafa Abdullah YILMAZ'a teşekkür ederim.

Akademik tez çalışmam boyunca her konuda düşünce ve yardımlarını esirgemeyen Dicle Üniversitesi Ziraat Fakültesi öğretim üyesi değerli hocam Prof. Dr. Mikdat ŞİMŞEK'e teşekkür ederim.

Dicle Üniversitesi'nden arkadaşlarım Dr. Öğr. Gör. Enes ARICA, Dr Arş. Gör. Oğuz ÇAKIR, Dr Öğr. Üyesi İsmail YENER ve Adliyede çalışan Dr. Mehmet AKDENİZ'e, teşekkür ederim.

Tez çalışmam sırasında Prof. Dr. Birol OTLUDİL nezdinde Dicle Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezinde yardımlarını esirgemeyen tüm mesai arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Tez çalışmam boyunca her konuda düşünce ve yardımlarını esirgemeyen Diyarbakır Gıda Kontrol Laboratuvarında çalışan eski mesai arkadaşlarıma çok teşekkür ederim.

Tez çalışmam boyunca sık sık uzak kaldığım ve Tez çalışmam boyunca, her koşulda desteğini esirgemeyip yanımda olan eşim Zehra Nur ve çocuklarım Zeynep Rana, Muhammet Enes ve Fatma Betül'e teşekkür ederim.

Abbas TARHAN

TEMmuz-2019

İÇİNDEKİLER

ÖZET	vi
ABSTRACT	vi
TEŞEKKÜR	v
İÇİNDEKİLER	vi
ŞEKİL LİSTESİ	vi
ÇİZELGE LİSTESİ	vi
EK LİSTESİ	vi
SİMGELER VE KISALTMALAR	vi
1. GİRİŞ	1
2. KAYNAK ARAŞTIRMASI	4
3. MATERYAL VE METOT	10
3.1. Materyal	10
3.2. Kullanılan cihazlar	12
3.2.1. Gaz Kromatografisi (GC)	12
3.2.2. Sıvı Kromatografisi-Kütle Spektrometresi (LC-MS/MS)	14
3.2.3. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi (AAS)	16
3.2.4. İndüktif Eşleşmiş Plazma-Optik Emisyon Spektrometresi (ICP-OES)	18
3.2.5. Costech ECS 4010 Elementel Analiz Cihazı	18
3.2.6. Milestone START D Mikrodalga Fırın Ünitesi	19

3.2.7. Soxhlet düzeneği	19
3.2.8. Rotary Evaporatör	20
3.3. Eksrelerin hazırlanması	21
3.3.1. n-Hegzan ekstreleri	21
3.3.2. Etanol Ekstreleri	22
3.4. Ağır metal tayini	24
3.4.1.Kullanılan alet ve ekipmanlar	24
3.4.2. Kullanılan Kimyasallar	25
3.4.3. Çözeltilerinin Hazırlanması	25
3.4.4. Numunelerin Hazırlanması	32
3.4.5. Numunelerin ICP-OES ve AAS Cihazında Okutulması	32
3. 5. Costech ECS 4010 Elementel Analiz Cihazı ile Element tayini	34
3.5.1. Cihazın Analitik Koşulları	34
3.5.2. Standart ve numunelerin kalibrasyon eğrileri	34
3.5.3. Numunelerin cihazda okutulması ve kromatogramları	45
3.6. Protein miktarı tayini	45
3.7. Toplam yağ tayini	45
3.8. Numunelerin çekirdek kısımlarının yağ asidi kompozisyonları	45
3.8.1. GC-MS 2010 Analitik Koşulları	45
3.8.2. Numunelerin hazırlanması ve cihazda okutulması	46

3.8.3 Yağ asitleri kompozisyonlarının CG-MS kromatogramları	46
3.9. Fenolik bileşiklerin tayini	51
3.9.1. Fenolik Bileşiklerin Tayininde Kullanılan kimyasallar	51
3.9.2. Fenolik Bileşiklerin Tayininde Kullanılan Cihazlar	51
3.9.3. LC-MS/MS Cihazı Kromatografik Şartları	52
3.9.4. Fenolik Bileşik Standartların Kalibrasyon Grafikler	52
3.9.5. Fenolik Bileşik Standart ve Numunelerin Kromatogramları	57
4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA	66
4.1. ICP-OES ve AAS cihazı ile yapılan element analiz sonuçları ve yorumlaması	66
4.2. Elementel Analiz Cihazı ile yapılan element analiz sonuçları ve yorumlaması	68
4.3. Protein analiz sonuçları ve yorumlaması	69
4.4. Toplam yağ miktarları sonuçları ve yorumlaması	70
4.5. Yağ asitleri kompozisyonları sonuçları ve yorumlaması	71
4.6. Ekstrelerin Fenolik Bileşiklerinin tayin sonuçları ve yorumlaması	72
5.KAYNAKLAR	75
ÖZGEÇMİŞ	82

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 3.1.	Hurma numuneleri	10
Şekil 3.2.	Öğütülmüş hurma numunelerinin etli kısımları	11
Şekil 3.3.	Öğütülmüş hurma numunelerinin çekirdek kısımları-1	11
Şekil 3.4.	Öğütülmüş hurma numunelerinin çekirdekkısımları-2	12
Şekil 3.5.	Gaz Kromatografisi (GC)	13
Şekil 3.6.	Sıvı Kromatografisi-Kütle Spektrometresi (LC-MS/MS)	14
Şekil 3.7.	Atomik Absorbsiyon Spektrofotometresi (AAS)	16
Şekil 3.8.	İndüktif Eşleşmiş Plazma-Optik Emisyon Spektrometresi (ICP-OES)	18
Şekil 3.9.	Costech ECS 4010 Elementel Analiz Cihazı	18
Şekil 3.10.	Milestone START D Mikrodalga Fırını Ünites	19
Şekil 3.11.	Soxlet Düzeneği	20
Şekil 3.12.	Rotary Evaporatör	21
Şekil 3.13.	Hurma numunelerin çekirdek ve etli kısımlarının hegzan ekstreleri	22
Şekil 3.14.	Hurma numunesinin etli kısmının etanol ekstreleri	23
Şekil 3.15.	Hurma numunesinin çekirdek kısmının etanol ekstreleri	24
Şekil 3.16.	ICP OES cihazındaki Potasyum(K) kalibrasyon grafiği	26
Şekil 3.17.	ICP OES cihazındaki Magnezyum(Mg) kalibrasyon grafiği	27
Şekil 3.18.	ICP OES cihazındaki Fosfor(P) kalibrasyon grafiği	27

Şekil 3.19.	ICP OES cihazındaki Kalsiyum(Ca) kalibrasyon grafiği	28
Şekil 3.20.	ICP OES cihazındaki Bakır(Cu) kalibrasyon grafiği	28
Şekil 3.21.	ICP OES cihazındaki Demir(Fe) kalibrasyon grafiği	29
Şekil 3.22.	ICP OES cihazındaki Mangan(Mn) kalibrasyon grafiği	29
Şekil 3.23.	ICP OES cihazındaki Çinko(Zn) kalibrasyon grafiği	30
Şekil 3.24.	AAS cihazındaki Mangan(Mn) kalibrasyon grafiği	30
Şekil 3.25.	AAS cihazındaki Mangan(Mn) kalibrasyon grafiği	31
Şekil 3.26.	AAS cihazındaki Kalsiyum(Ca) kalibrasyon grafiği	31
Şekil 3.27.	Costech ECS Elementel Analiz Cihazındaki karbon kalibrasyon grafiği	35
Şekil 3.28.	Costech ECS Elementel Analiz Cihazındaki Hidrojen kalibrasyon grafiği	35
Şekil 3.29.	Costech ECS Elementel Analiz Cihazındaki Azot kalibrasyon grafiği	36
Şekil 3.30.	Khastawi meyvesinin etli kısmının Costech ECS 4010 Elementel Analiz kromatogramı	37
Şekil 3.31.	Maktum meyvesinin etli kısmının Costech ECS 4010 Elementel Analiz kromatogramı	37
Şekil 3.32.	Zuhtimutawi meyvesinin etli kısmının Costech ECS 4010 Elementel Analiz kromatogramı	38
Şekil 3.33.	Chukleti meyvesinin etli kısmının Costech ECS 4010 Elementel Analiz kromatogramı	38
Şekil 3.34.	Tiberzal meyvesinin etli kısmının Costech ECS 4010 Elementel Analiz kromatogramı	39
Şekil 3.35.	Khadrawi meyvesinin etli kısmının Costech ECS 4010 Elementel Analiz kromatogramı	39

Şekil 3.36.	Birem meyvesinin etli kısmının Costech ECS 4010 Elementel Analiz kromatogramı	40
Şekil 3.37.	Barhi meyvesinin etli kısmının Costech ECS 4010 Elementel Analiz kromatogramı	40
Şekil 3.38.	Khastawi meyvesinin çekirdek kısmının Costech ECS 4010 Elementel Analiz kromatogramı	41
Şekil 3.39.	Maktum meyvesinin çekirdek kısmının Costech ECS 4010 Elementel Analiz kromatogramı	41
Şekil 3.40.	Zuhtimutawi meyvesinin çekirdek kısmının Costech ECS 4010 Elementel Analiz kromatogramı	42
Şekil 3.41.	Chukleti meyvesinin çekirdek kısmının Costech ECS 4010 Elementel Analiz kromatogramı	42
Şekil 3.42.	Tiberzal meyvesinin çekirdek kısmının Costech ECS 4010 Elementel Analiz kromatogramı	43
Şekil 3.43.	Khdrawi meyvesinin çekirdek kısmının Costech ECS 4010 Elementel Analiz kromatogramı	43
Şekil 3.44.	Birem meyvesinin çekirdek kısmının Costech ECS 4010 Elementel Analiz kromatogramı	44
Şekil 3.45.	Barhi meyvesinin çekirdek kısmının Costech ECS 4010 Elementel Analiz kromatogramı	44
Şekil 3.46.	Khastawi meyvesinin çekirdek kısmının Yağ asitleri kompozisyonlarının CG-MS kromatogramı	47
Şekil 3.47.	Maktum meyvesinin çekirdek kısmının Yağ asitleri kompozisyonlarının CG-MS kromatogramı	47
Şekil 3.48.	Zuhtimutawi meyvesinin çekirdek kısmının Yağ asitleri	48

kompozisyonlarının CG-MS kromatogramı

Şekil 3.49.	Chukleti meyvesinin çekirdek kısmının Yağ asitleri kompozisyonlarının CG-MS kromatogramı	48
Şekil 3.50.	Tiberzal meyvesinin çekirdek kısmının Yağ asitleri kompozisyonlarının CG-MS kromatogramı	49
Şekil 3.51.	Khadrawi meyvesinin çekirdek kısmının Yağ asitleri kompozisyonlarının CG-MS kromatogramı	49
Şekil 3.52.	Birem meyvesinin çekirdek kısmının Yağ asitleri kompozisyonlarının CG-MS kromatogramı	50
Şekil 3.53.	Barhi meyvesinin çekirdek kısmının Yağ asitleri kompozisyonlarının CG-MS kromatogramı	50
Şekil 3.54.	Fenolik Bileşik Standartların Kalibrasyon eğrileri-1	53
Şekil 3.55.	Fenolik Bileşik Standartların Kalibrasyon eğrileri-2	54
Şekil 3.56.	Fenolik Bileşik Standartların Kalibrasyon eğrileri-3	55
Şekil 3.57.	Fenolik Bileşik Standartların Kalibrasyon eğrileri-4	56
Şekil 3.58.	Fenolik bileşik standart maddelerinin LC-MS/MS Kromatogramı	57
Şekil 3.59.	Khastawi meyvesinin etli kısmının Etanol ekstresinin LC-MS/MS kromatogramı	58
Şekil 3.60.	Maktum meyvesinin etli kısmının Etanol ekstresinin LC-MS/MS kromatogramı	58
Şekil 3.61.	Zuhtimutawi meyvesinin etli kısmının Etanol ekstresinin LC-MS/MS kromatogramı	59
Şekil 3.62.	Chukleti meyvesinin etli kısmının Etanol ekstresinin LC-MS/MS kromatogramı	59

Şekil 3.63.	Tiberzal meyvesinin etli kısmının Etanol ekstresinin LC-MS/MS kromatogramı	60
Şekil 3.64.	Khadrawi meyvesinin etli kısmının Etanol ekstresinin LC-MS/MS kromatogramı	60
Şekil 3.65.	Birem meyvesinin etli kısmının Etanol ekstresinin LC-MS/MS kromatogramı	61
Şekil 3.66.	Barhi meyvesinin etli kısmının Etanol ekstresinin LC-MS/MS kromatogramı	61
Şekil 3.67.	Khastawi meyvesinin çekirdek kısmının Etanol ekstresinin LC-MS/MS kromatogramı	62
Şekil 3.68.	Maktum meyvesinin çekirdek kısmının Etanol ekstresinin LC-MS/MS kromatogramı	62
Şekil 3.69.	Zuhtimutawi meyvesinin çekirdek kısmının Etanol ekstresinin LC-MS/MS kromatogramı	63
Şekil 3.70.	Chukleti meyvesinin çekirdek kısmının Etanol ekstresinin LC-MS/MS kromatogramı	63
Şekil 3.71.	Tiberzal meyvesinin çekirdek kısmının Etanol ekstresinin LC-MS/MS kromatogramı	64
Şekil 3.72.	Khadrawi meyvesinin çekirdek kısmının Etanol ekstresinin LC-MS/MS kromatogramı	64
Şekil 3.73.	Birem meyvesinin çekirdek kısmının Etanol ekstresinin LC-MS/MS kromatogramı	65
Şekil 3.74.	Barhi meyvesinin çekirdek kısmının Etanol ekstresinin LC-MS/MS kromatogramı	65

ÇİZELGE LİSTESİ

Çizelge 4.1. Hurma numunelerin etli kısımların ağır meal analiz sonuçları	22
Çizelge 4.2. Hurma numunelerin çekirdek kısımların ağır meal analiz sonuçları	22
Çizelge 4.3. Hurma numunelerin etli kısımların elementel analiz sonuçları	24
Çizelge 4.4. Hurma numunelerin çekirdek kısımların elementel analiz sonuçları	35
Çizelge 4.5. Hurma numunelerin etli kısımların protein sonuçları	25
Çizelge 4.6. Hurma numunelerin çekirdek kısımların protein sonuçları	25
Çizelge 4.7. Hurma numunelerin etli ve çekirdek kısımların toplam yağ miktarları	26
Çizelge 4.8. Hurma numunelerin çekirdek kısımların yağ asitleri kompozisyonları	27
Çizelge 4.9. Hurm Meyvelerinin Etli kısımlarının metanol ekstrelerinin LC-MS-MS ile kantitatif analizi (Fitokimyasallar numaralarla belirtilmiştir. 1: Vanillin, 2: Hesperidin, 3: Kinik asit, 4: Fumarik ait, 5: Protokateşik asit) (Derişim birimi: µg analit/g ekstre)	31
Çizelge 4.10. Hurma Meyvelerinin Etli kısımlarının metanol ekstrelerinin LC-MS-MS ile kantitatif analizi (Fitokimyasallar numaralarla belirtilmiştir. 6: 4-OH Benzoik asit, 7: Vanilik asit, 8: Sirinjik asit, 9: p-Kumarik asit, 10: Sinapik asit) (Derişim birimi: µg analit/g ekstre)	31
Çizelge 4.11. Hurma Meyvelerinin Etli kısımlarının metanol ekstrelerinin LC-MS-MS ile kantitatif analizi (Fitokimyasallar numaralarla belirtilmiştir. 11: Ferulik asit, 12: Salisilik asit, 13: İzokuersitrin, 14: Rutin, 15: Apigetrin, 16: Astragalin) (Derişim birimi: µg analit/g ekstre)	31
Çizelge 4.12. Hurma Meyvelerinin Etli kısımlarının metanol ekstrelerinin LC-MS-MS ile kantitatif analizi (Fitokimyasallar numaralarla belirtilmiştir. 17: Kuersetin 18: Luteolin, 19: Naringenin, 20: Kaempferol, 21: Apigenin) (Derişim birimi: µg analit/g ekstre)	32
Çizelge 4.13. Hurma Meyvelerinin Çekirdek kısımlarının metanol ekstrelerinin LC-MS-MS ile kantitatif analizi (Fitokimyasallar numaralarla belirtilmiştir. 1: Kinik acid, 2: Protokateşik asit, 3: Kamferol, 4: İzokersitrin, 5: Luteolin	32

asit) (Derişim birimi: µg analit/g ekstre)

KISALTMA VE SİMGELER

AAS:	Atomik Absorbsiyon Spektrofotometresi
AH:	Antioksidan molekül
AV:	Anisidin sayısı
Bir.:	Birem
Bar.:	Barhi
Chuk:	Chukleti
CP:	Serbest basınçtaki ısı sığası
DMSO:	Dimetil sülfoksit
DW:	Per gram dry weight
EtOH:	Etanol
E.T.	Erişim Tarihi
FCR:	Folin-Ciocalteu reaktifi
FID:	Alev iyonlaştırma dedektörü
FT-IR	Fourier Transform Infrared Spektroskopisi
HPLC:	Yüksek performanslı sıvı kromatografisi
GC-MS:	Gaz kromatografisi-kütle spektrometresi
ICP-MS:	İndüktif eşleşmiş plazma- kütle spektrometrisi
ICP-OES:	İndüktif Çiftleşmiş Plasma Optik Emisyon Spektrofotometresi
LC:	Sıvı kromatografisi
LC-MS/MS:	Sıvı kromatografisi üçlü kuadropol kütle spektrometresi
Kh.:	Khastawi
Khad.:	Khadrawi
µ :	Mikro
µL :	Mikrolitre
µM :	Mikromolar
µg/kg :	Mikrogram/kilogram
mg/day:	Miligram/gün

mL:	Mililitre
mM:	Milimolar
MS:	Kütle spektrometresi
Mak.:	Maktum
Nc:	Neokuproin
PV:	Peoksit sayısı
$R^\bullet$:	Radikal
$ROO^\bullet$:	Peroksi radikali
$RO^\bullet$:	Oksi radikali
R^2 :	Belirleme katsayısı
RT:	Alıkonma zamanı
Tb.:	Tiberzal
TE	Troloks eşiti
ODS:	Oktadesilsilan
UHPLC:	Ultra yüksek performanslı sıvı kromatografisi
Zuh.:	Zuhdimutawi

1.GİRİŞ

Hurma (*Phoenix dactylifera*), insanoğlunun tarımını yaptığı bilinen en köklü tarım ürünlerinden biridir. Hurma ağacı, dünyadaki kuru ve yarı kurak bölgelerde yetiştirilir ve *Palmaceae* ailesinin önemli bir üyesidir (Jamil ve ark. 2010). Bu meyvenin ağaçları, özellikle Arap Körfezi bölgesinde, oldukça bol miktarda bulunmasına rağmen, diğer bazı ülkelerde ise az miktarda da olsa yetiştiriciliği yapılmaktadır (Jamil ve ark., 2010). Bu bağlamda, Orta Doğu ülkelerinin çöl bölgelerinde yetişen bu meyve yaşam ağacı olarak da adlandırılmakta, yöre insanı için ekonomik ve sosyal açıdan çok büyük önem taşımaktadır (Reynes ve ark., 1994).

Dünya üzerinde 2000'den fazla hurma çeşidinin olduğu bilinmektedir. Asya'nın güneybatısından Pakistan ve Hindistan'a kadar uzanan kesimlerde, Afrika'nın kuzeyinde ve Kanarya Adalarında yetişen hurma çeşitlerine ait ağaçların çok eski zamanlardan beri yetiştiriciliğinin yapılmaktadır. Bu bağlamda, dünya hurma üretimi 8.166.014 ton olup toplam 40 ülkesinde bu meyvenin yetiştiriciliği yapılmaktadır (FAO, 2017). Ülkeler bazında hurma üretim değerleri incelendiğinde, 1.500.414 ton ile Mısır birinci, 1.185.165 ton ile İran ikinci, 1.058.559 ton ile Cezayir üçüncü, 754.763 ton ile Suudi Arabistan dördüncü, 618.818 ton ile Irak beşinci sırada yer almaktadır.

Hurma çeşitleri, özellikle Orta Doğu ve Kuzey Afrika'da oldukça popüler meyvedir. Ülkelerin kişi başına hurma tüketimi farklılık göstermektedir (MAF, 2005). Özellikle, bu meyvenin tüketimi Suudi Arabistan, Irak, Cezayir, İran, Mısır ve Umman gibi ülkelerde oldukça önemlidir. Birçok ülkede bu meyvenin tüketimi popüler olmasından dolayı, hurma çeşitlerinin antioksidan ve fonksiyonel özelliklerini değerlendirmesi ve karşılaştırmasında yarar olmaktadır. Bu meyvenin tüketimi, kanser, kardiyovasküler hastalıklar, koroner kalp hastalıkları ve ateroskleroz gibi nörodejeneratif hastalıklar ve iltihaplanma gibi pek çok kronik hastalık riskinin azaltmasında etkilidir (Watson, 2003; Shahidi ve Naczki, 2004). Bu nedenle, hurmaların insan sağlığını destekleyen bileşenleri hakkında ayrıntılı bilgi, nutrasötikler, farmasötikler ve tıpta fonksiyonel gıdalar ve bileşenler olarak kullanımları da dahil olmak üzere daha iyi bir anlayışa ve artan bir tüketime yol açabildiği belirtilmektedir (Al Farisi ve ark., 2005).

Hurma çeşitleri bazı önemli besin maddeleri bakımından oldukça zengindir ve yüksek karbonhidrat içeriği nedeniyle (% 70-80) iyi bir hızlı enerji kaynağı sağlamaktadır. Bu meyvedeki karbonhidratların çoğunluğu, insan vücudu tarafından kolayca emilen fruktoz ve glikoz formundadır (Al-Farsi ve ark. 2005; Mrabetet ve ark. 2008). Bu meyvenin çekirdekleri öğütülmekte ve bazı hayvanların yemlerine eklenmektedir. Ek olarak, bu meyvenin çekirdekleri kafeinsiz kahvenin yerini alabilen bir kafeinsiz içecek yapımında kullanılmaktadır. Bu tür bir içecek yüzyıllardan beri Arap dünyasında kullanılmaktadır (Habib ve Ibrahim 2009). Örneğin, Habib ve Ibrahim (2009) Khulas ve Barhe çeşitlerinin çekirdeklerinde sırasıyla % 8.64 ve 10.64 nem, % 5.84 ve % 5.68 ham protein, % 7.92 ve % 7.52 ham yağ, % 0.96 ve 1.06 kül ve % 3.94 ve % 2.43 karbonhidrat içerdiğini bildirmişlerdir.

Hurma çekirdeği, lif, yağ, nem, protein, kül ve vitaminler gibi çok çeşitli besleyici fonksiyonel bileşikler ve yüksek miktarda fenolik içerir (Al-Farsi ve ark., 2007). Bu bağlamda, hurma çekirdeğinde bulunan yağ asitleri içinde ağırlıklı olarak oleik asit ve laurik asit, ardından linoleik asit, palmitik asit ve miristik asit olduğunu bildirmiştir (Saafi ve ark., 2008). Bu bağlamda, Hurma çekirdeklerinin potansiyel olarak, insan tüketimi için bazı fonksiyonel gıdaların üretiminde katkı maddesi olarak kullanılabilir. Bu çekirdekler potansiyel olarak, bazı gıda ürünlerinin besin değerini artırarak, insan tüketimine yönelik bazı fonksiyonel gıdaların üretiminde bir bileşen olarak kullanılabilir (Habib ve Ibrahim, 2009). Hurmalar kuru veya taze olarak tüketilebildiği gibi, pudingde, ekmekte, keklerde, çöreklerde, dondurmalarda ve şekerlemelerde de kullanılır. Çekirdekleri fabrikalarda ayırdıktan sonra artan hurmalardan helva, ekmek üzerine sürülen yiyecek, hurma şekeri, reçel, marmelat, şekerli sos, sirke veya alkol üretilmektedir. Rengi açılmış ve filtre edilmiş hurma suyu berrak meyve şekeri solusyonu ortaya çıkarmaktadır (BSTMTT, 2019).

Hurmanın anavatanı İran Körfezi ve eski zamanlardaki özellikle Nil ve Fırat Nehirleri aras olduğuna inanılmaktadır. Barhi, Dayri, Deglet Noor, Hayany, Khadrawy, Kahastawi, Maktoom, Medjool, Saidy, Sayer, Thoory, Zahdi, Amir Hajj, Iteema, Migraf ve Manakhir ve Birem önemli hurma çeşitleri arasında bulunmaktadır. Bu meyve ağaçları 30.5-36.5 m boyuna ulaşabilmektedir. Bazı hurma ağaçlarının hem erkek hem dişi çiçekleri taşıyan iplik lifleri olmasına rağmen, diğerleri ise tam çiçek özelliğine sahiptirler. Meyvelerinin uzunluğu, 2.5-7.5 cm civarında olup çok sert çekirdekleri mevcuttur. Eski bir deneyim olan yapay tozlama için polenleri sağlamak üzere her 48

veya 50 dişi hurma ağacı için bir erkek tozlayıcı ağaç dikilmektedir. Hurma ağaçları tam güneşlenme ister. Gölgede yaşayamaz. Genel olarak yüksek kış sıcaklıklarını istemesine rağmen, dinlenme dönemindeki sıcaklığın -6.7°C 'ye düştüğü iklimlerde nadiren yetişebilmektedir. Ancak, çiçeklenme ve meyve döneminde ortalama olarak 17.78°C 'nin üzerinde sıcaklığın olması gerekir. Ticari hurma yetiştiriciliğı için günlük olarak 32.22°C civarında maksimum sıcaklığa ihtiyaç duymaktadır. Hurmanın su ihtiyacı fazla olduğı unutulmamalıdır. Bu meyve türü kumlu, kumlu-tınl, killi ve diğerk ağır topraklarda iyi gelişme gösterir. drenaj ve havalandırmaya gereksinim duymaktadır. Alkaliliğk aşırı derecede tolerans göstermektedir. Orta derecede tuzluluğk toleranslı olmasına karşın yüksek düzeydeki tuzluluğk sahip topraklarda büyümesi azalır ve meyve kalitesi düşmektedir. Hurma tohumlarının sürekli ıslak tutulması halinde, tohumdan da yetiştirilebilmektedir. Fakat çöğürleri (tohumdan yetiştirilen küçük anaç fidan) ise değışkenlik göstermekte ve meyve verimi tohum ve çöğürler için 6-10. yılları bulur. En iyi ve genel çoğaltma yolu kök sürgünlerinin veya yan dallarının 3-5 yaşında ve 18-34 kg ağırlığındayken şaşırtılmasıdır (BSTMTT, 2019).

Bu çalışmadaki amacımız Irak'ta yetişen bazı hurma çeşitlerinin ağır metal ve kimyasal içeriklerini belirlemektir. Elde edilen veriler başka yörelerde yapılmış benzer çalışmalarla karşılaştırılmıştır. Sonuçta, iyi sonuç veren çeşitler üzerinde ileri düzeyde çalışmaların yapılması düşünölmektedir.

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

Al Juhaime ve ark. (2014) hurma çeşitlerinin mineral içerikleri üzerinde yaptıkları araştırmada, potasyum konsantrasyonunun en yüksek olduğu (239.1 mg / 100 g), ardından magnezyum (176.39 mg / 100 g), fosfor (123.13 mg / 100 g), kalsiyum (38.94 mg / 100 g) ve sodyum (12.98 mg / 100 g) izlediğini bildirilmiştir.

Gasim (1994)'de benzer yorumlar yapmıştır. Minerallerin insan sağlığı açısından birçok yararı bulunmakta olup genel olarak zihinsel ve fiziksel refah için hayati öneme sahiptirler.

Dikkat çekici bir şekilde, hurma numunelerinin etli ve çekirdek kısımlarının sodyum içeriğine kıyasla yüksek potasyum içerdiklerini belirtmiştir. Potasyumun sodyum oranından yüksek olması kalp hastalığı olan hastalar için sağlık açısından önem taşıyabilmektedir. (Ali-Mohamed ve Khamis, 2004)

Zineb ve ark. (2012) Cezayir, Deglet Nour (DN), Degla Baidha (DB), Ghars (Gh), Tamjhourt (Tam) ve Tafezauine'den (Taf) elde edilen beş çeşit hurma meyvesinin fenolik içeriklerini tespit etmişlerdir.

Khallouki ve ark. (2018) Faslı Medjool hurmalarının fitokimyasal bileşimini belirlemişlerdir. Bu bağlamda, % 2 sulu asetik asit ve metanol ekstraktlarında analitik yüksek performanslı sıvı kromatografisi (HPLC) ile belirlenen toplam fenolik bileşiklerin miktarı ıslak ağırlıkta 61.3mg / 100g olarak saptanmıştır. Yüksek performanslı sıvı kromatografi-diyot dizisi saptama-elektrosprey iyonizasyon-kütle spektrometrisi (HPLC-DAD-ESI-MS) ile 32 tane fenolik bileşik tespit etmişlerdir. Fas Medjool hurma meyvelerinin tüketimi sağlıklı beslenmeye katkıda bulunulacağını belirtmişlerdir.

Aktari ve ark. (2012) Bushehr-İran'da yetişen üç hurma çeşidi olan Shahabi, Shekar ve Kabkab'dan elde edilen tohum yağlarının özellikleri üzerine çalışmalar yapmışlardır. Bu çalışmanın temel amacı, üç yerli hurma çeşidinden tohum yağı çıkarmak ve ardından yağ asitlerini (FFA) analiz etmektir. Ayrıca, PV, AV, p-anisidin ve yağların Totox değerleri, kalite ve güvenliğin bir göstergesi olarak yağların kimyasal parametreleri ve yemeklik yağların oksidatif durumu ile kırılma endeksinin değerlendirilmesinde objektif olarak değerlendirmişlerdir. Hurma tohumları ağırlıkları,

alındıkları meyvelerin ağırlığının yaklaşık % 10'u kadar olduğunu belirtmişlerdir. Tohumlar, diğer bitkisel yağların yerine faydalı bir yağ asidi kaynağı olarak işlev görebilmekte ve yaklaşık % 8,5 yağ içermektedir. Üç çeşitten alınan örneklerden elde edilen ortalama değerlerin incelendiğinde, peroksit değeri (1.05), asit değeri (1.4), p-anisidin değeri (2.54), Totox (4.64) ve kırılma indeksi (1.46) olarak bulunmuştur. Ayrıca, alev iyonizasyon bazlı gazı kromatografisinde (GC-FID), oleik asidin, bütün çeşitlerde birincil yağ asidi olarak tespit edilmiştir. Bunu laurik, miristik, palmitik, linoleik ve stearik asitler ve undesiklik, kaprik, nonanoik (pelargonik) ve kaprilik asitler gibi diğer yağ asitlerinin eser miktarda izlemiştir. Bölgesel sanayiye bağlı olarak veriler dikkate alındığında, hurma yağının insanlar ve hayvanlar için potansiyel besin kaynaklarından olabilirliği, vücut kremleri, tıraş sabunu ve şampuanlar gibi kozmetik formülasyonlar ve farmasötik ürünlerde değerlendirilebileceğini bildirmişlerdir.

Odeh ve ark. (2014) Ürdün vadisinin Jericho bölgesinde bulunan hurma bahçelerinden farklı olgunlaşma aşamalarında toplanan yedi çeşit hurma çeşidine ait numunelerin hasat sürelerinde (Haziran-Eylül 2011 arası), toplam fenolik içerik, toplam flavonoid içeriği ve antioksidan kapasitesi sırasıyla 13.75-231,40 mg gallik asit eşdeğeri (GAE), 1.72-9.6 mg kateşin eşdeğeri ve 142.0-719.3 μ mol Trolox eşdeğeri arasında bulunmuştur. Bu çalışmada incelenen tüm hurma çeşitleri için antioksidan kapasite ile toplam fenolik içerikleri arasında ve ayrıca antioksidan kapasitesi ile toplam flavonoid içeriği arasında güçlü bir ilişki olduğu tespit edilmiştir. Bu sonuçların, özellikle bu tür sağlıklı ürünlere olan talebin artması için biyoaktif bileşiklerin içeriği yüksek olan hurma çeşitlerine ait meyvelerin hasat zamanının doğru seçilmesi halinde özellikle çiftçiler için faydalı olacağı düşünülmektedir.

Üç Fas hurma çeşidine (Majhoul, Boufgous ve Bousthammi) ait çekirdeklerin proksimal, fitokimyasal ve besinsel kompozisyonları incelenmiştir. Bunlara ait değerlere bakıldığında, ham lif 15.84-19,9 g / 100 g DW, nem % 4.554–8.259, protein 4.309–6.144 DW, kül % 1.097–1.3 DW ve yağ 5.662-6.972 DW arasında değişmektedir. Gaz kromatografisinde çalışmanın neticesinde en çok bulunan yağ asitlerinin oleik, laurik, miristik, palmitik ve linoleik asitler olduğu saptanmıştır. Hurma çekirdek yağının fizikokimyasal analizinin 1.083-1.813 mg KOH/g, sabunlaşma değerinin 202,33-222,74 mg KOH / g, peroksit değerinin 1.243–1.01 meq O₂ / kg ve iyot değerinin 45.40 ve 58.02 arasında değişmiştir. Tohum yağlarının bozulmadığı madde % 0.62-1.103 arasında bulunmuştur. Çalışılan sekiz mineral arasında potasyum,

magnezyum ve kalsiyum makro elementin baskın olduğu ve demirin mikro elementin baskın olduğu belirlenmiştir.. Sonuçlar, hurma tohumlarının bazı fonksiyonellerin besin değerini arttırmak için içerik olarak kullanılabileceğini göstermiştir (Bouhlali ve ark., 2015).

Al Juhaimi ve ark. (2012) Yedi hurma çeşidinin (Soukari, Soulag, Barhi, Khulas, Rozaiz, Soughi ve Monaif) meyvelerine ait çekirdeklerin fiziksel ve kimyasal özellikleri incelenmiştir. Kurutulmuş ve öğütülmüş tohumların enerji değerleri 4340kcal / kg (Barhi cv) - 4795kcal / kg (Rozaiz cv) arasında bulunmuştur. Ayrıca, çekirdeklerine ait ham yağ içeriğinin % 4.68 (Khulas cv) - % 7.96 (Monaif cv) arasında, ham protein içeriğinin % 3.71 (Soulag cv) - % 5.47 (Barhi cv) arasında bulunmuştur. Çekirdeklerinde bulunan yağlar arasında en çok bulunan yağ asitlerinin oleik, laurik, miristik, palmitik ve stearik asitler olduğu ve bu çekirdeklerde Ca, Mg, K ve P içeriklerinin yüksek konsantrasyonlarda olduğu sağlamışlardır.

Habib ve Ibrahim (2009), yaptıkları çalışmalara göre magnezyum içeriğindeki çeşitliliğin toprak tipi, tarımsal iklim değişikliği ve gübre miktarı gibi birçok faktörle açıklanabileceğini belirtmişlerdir. Bu çalışmanın bulguları neticesinde hurma numunelerinin etli ve çekirdek kısımlarının insan hücrelerinde metabolizma için önemli olan uygun konsantrasyonlarda potasyum, kalsiyum ve fosfor içerdiğini göstermektedir. Ayrıca, Khulas ve Barhe hurma çeşitlerine ait çekirdeklerin sırasıyla % 8.64 ve % 10.64 nem, % 5.84 ve %5.68 ham protein, % 7.92 ve %7.52 ham yağ, % 0.96 ve %1.06 kül ve % 3.94 ve %2.43 karbonhidrat içerdiklerini tespit etmişlerdir.

Saafi ve ark. (2008), hurmaların çekirdeklerinde bulunan en çok bulunan yağ asitlerinin ağırlıklı olarak oleik asit ve laurik asit, ardından linoleik asit, palmitik asit ve miristik asit olduğunu bildirmişlerdir.

Mahmud ve ark. (2017) Hurma, dünyanın bilinen en eski meyve mahsullerinden biri olduğu ve hurma meyvesi tüketiminin artık Orta Doğu ülkeleriyle sınırlı olmadığını belirtmişlerdir. Hurma çekirdekleri, normal olarak atılan hurma endüstrisinin atık ürünleridir. Diyet lifi içeriğine göre; hurma çekirdeğinin, lif bazlı besin takviyesi, kafein içermeyen kahve alternatifi ve hayvan yemi içeriği olarak kullanılması önerilmiştir. Bu nedenle, bu tür atıkların kullanılması hurma endüstrisi için oldukça talep edilmektedir. Hurma çekirdekleri ile ilişkili bazı kullanımların ardından, bu çalışma Irak'ta yetişen Barhi hurma çekirdeğinin biyokimyasal ve besinsel değerleri araştırılmıştır. Sonuçlar incelendiğinde, Barhi hurma çekirdeğinin mükemmel bir diyet lifi kaynağı olduğunu

göstermektedir (66.24 g / 100g). Glutamik asidin baskın amino asit (0.674 g / 100 g), ardından Arginine ve aspartik asit (sırasıyla 0.437 g / 100 g ve 0.320 g / 100 g) olduğu bulunmuştur. Barhi hurma çekirdeğinin 'de 2.39 g / kg ie en çok bulunan mineral potasyum olduğu ve ana şekerler sukroz ve fruktozdu (sırasıyla 0.548 g / 100 g ve 0.249 g / 100 g). doymamış yağ asidinin (USFA) oleik asit (40.927 mg / 100g) olduğu, doymuş yağ asidinin (SFA) laurik asit (20.270 mg / 100g) ve miristik asit (12.288 mg / 100g) olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca, Barhi hurma çekirdeğinin, B5 vitamininin 40.4 mg / 100g ile en yüksek değere sahip olduğu saptanmıştır. Elde edilen sonuçlara göre Barhi hurma çekirdeğinin insan beslenmesinde, kozmetik ürünlerinde ve farmasötik uygulamalarında kullanılması için güçlü bir potansiyel olduğunu göstermektedir ve Barhi hurma çekirdeğinin kullanımını artırarak önemli bir ekonomik avantaj sağlanabileceğini belirtmişlerdir.

El Farsça ve ark. (2007), Umman hurmalarına ait çekirdeklerin yaklaşık bileşiminin % 2,3–6,4 protein, 5.0-13.2 yağ, % 0.9-1.8 kül ve % 22.5-80.2 diyet lifi olduğunu bulmuşlardır.

Nehdi ve ark. (2010), Tunus'ta yetişen huma çekirdeğinin yağında en bol yağ asidini oleik asit (% 50' civarında) olduğu ve ardından linoleik asidi (% 19), lorik asidi (% 10) ve palmitik asidi (% 19) temsil ettiğini bildirmişlerdir.

Besbes ve ark. (2004) Tunus hurmalarından Deglet Nour çeşidine ait çekirdeklerde başlıca yağ asitleri içinde oleik asidin aynı zamanda en büyük doymamış yağ asidi (% 41,3- 47.7) olduğunu ve başlıca doymuş yağ asitleri içinde laurik asidin (% 17.8) olduğunu göstermiştir.

Ali ve ark. (2015) Hurma çekirdeklerinden (Irak hurma çekirdeği) yağ çıkarma, bir Soxhlet aparatı kullanılarak standart çözücü ekstraksiyon yöntemiyle yapmışlardır. Bu çalışmada, biyo-yag üretimi için hurma çekirdeğine ait yağ ekstraksiyonunun ucuz bir hammadde olarak araştırılması ve biyo-yagın yağ asidi kompozisyonunun belirlenmesi amaçlanmaktadır. Biyo yağ üretiminin verimini arttırmak için partikül büyüklüğü, ekstraksiyon süresi ve solvent tipi gibi parametreler optimize edilmiştir. Biyo-yag, Fourier Transform Infrared Spektroskopisi (FT-IR) ve Gaz Kromatografisi Kütle Spektrometresi kullanılarak karakterize edilmiştir. Biyo-yagın yakıt kalitesini karakterize etmek için iyot değeri, sabunlaşma değeri, asit değeri, yoğunluk, kırılma indisi ve kinematik viskozite gibi temel yakıt özelliklerinden bazıları incelenmiştir. Ekstraksiyon işlemi, partikül ebadı 2 mm, 1 mm ve 0.425 mm olan laboratuvar ölçeğinde

1 saat, 2 saat, 4 saat ve 6 saat boyunca gerçekleştirilmiştir. Solvent tipinin etkisini incelemek için 2 mm partikül büyüklüğü seçilmiştir. % 8,5 (ağırlık / ağırlık) en yüksek yağ verimini elde etmek için en uygun koşulların sırasıyla 120 dakika, 0,425 mm ve n-heksan ekstre süresi, öğütülmüş tohumun parçacık büyüklüğü ve çözücü tipleridir. Fiziksel özellikler viskozite, yoğunluk ve kırılma indisi sırasıyla 29 CP, 0.925 g / cm² ve 1.444 olarak bulmuşlardır.

Odeh ve ark. (2014) Ürdün vadisinin Jericho bölgesinde bulunan hurma bahçelerinde farklı olgunlaşma aşamalarında toplanan yedi çeşit hurma meyvesine ait çekirdeklerinin hasat zamanındaki toplam fenolik içerik, toplam flavonoid içeriği ve antioksidan kapasiteleri üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Farklı hasat sürelerinde (Haziran-Eylül 2011 arası), toplam fenolik içerik, toplam flavonoid içeriği ve antioksidan kapasitesi 13.75-231,40 mg gallik asit eşdeğeri (GAE), 1.72-9.6 mg kateşin eşdeğeri ve 142.0-719.3 µmol Trolox eşdeğeri arasında değiştiği saptanmıştır. Bu çalışmada incelenen tüm hurma çeşitleri için antioksidan kapasite ile toplam fenolik içerik arasında ve ayrıca antioksidan kapasite ve toplam flavonoid içeriği arasında güçlü bir ilişki olduğunu saptamışlardır. Bu sonuçlara göre, özellikle bu tür sağlıklı ürünlere olan talebin artması için biyoaktif bileşiklerin içeriği yüksek olan hurma meyvelerinin hasat zamanının seçilmesi özellikle çiftçiler için faydalı olacağı düşünülmektedir.

Umman'ın üç yerli hurma çeşidinin (Fard, Khasab ve Khalas) taze ve güneşte kurutulmuş tarihleri, antioksidan aktiviteleri ve toplam antosiyaninler, karotenoidler ve fenolik içeriklerinin yanı sıra serbest ve bağlı fenolik asitleri açısından incelemişlerdir. Taze hurma çeşitlerinin iyi bir antioksidan kaynağının 11687-20604 µm Trolox eşdeğeri / g, toplam antosiyanin içeriğinin 0.24-1.52 mg siyanidin 3-glukozit eşdeğeri / 100 gr, karotenoidlerin 1.31-3.03 mg/ 100 g, fenoliklerin 134-280 mg ferulik asit eşdeğeri / 100 g, serbest fenolik asitlerin 2.61-12.27 mg / 100 g ve bağlı fenolik asitlerin 6.84-30.25 mg / 100 g olduğu tespit edilmiştir. Hurmalarda güneşte kurutmadan sonra önemli miktarda antioksidan ve karotenoid kaybedilirken, fenoliklerin ve serbest ve bağlı fenolik asitlerin toplam içeriği önemli ölçüde artmıştır. Antosiyaninler sadece taze tarihlerde tespit edilmiştir. Hurma çeşitlerinin fenolik asitlerinin farklı seviyeleri ve kalıpları bulunmaktadır. Dört serbest fenolik asit (protocatechuic asit, vanillik asit, şırınga asidi ve ferulik asit) ve dokuz bağlı fenolik asit (gallik asit, protokatekuik asit, p-hidroksibenzoik asit, vanilik asit, kafeik asit, syringik asit, p-kumarik asit, ferulik asit ve o-kumarik asit) geçici olarak tanımlanmıştır. Çalışılan hurma çeşitlerinden üstün

kaliteli olduğu düşünölen Khalas, antioksidan aktiviteye, toplam karotenoidlere ve fenolik asitlere bağılı olarak diğerk çeşitlerden daha fazladır. Bu sonuçlar, tüm hurma çeşitlerinin iyi bir doğal antioksidan kaynağı olarak hizmet ettiklerini ve bazı antioksidan bileşenlerinin güneşte kuruma sırasında kaybedilmesine rağmen potansiyel olarak fonksiyonel bir gıda veya fonksiyonel gıda maddesi olarak görölebileceğini göstermektedir (Al Farisi ve ark., 2005).

Yedi hurma çeşidine (Soukari, Soulag, Barhi, Khulas, Rozaiz, Soughi ve Monaif) ait çekirdeklerin fiziksel ve kimyasal özellikleri incelenmiştir. Kurutulmuş ve öğütölmüş çekirdeklerinin enerji değerkleri 4340 kcal / kg (Barhi cv) - 4795kcal / kg (Rozaiz cv), ham yağ içeriğı % 4.68 (Khulas cv) - %7.96 (Monaif cv), ham protein içeriğı % 3.71 (Soulag cv) - % 5.47 (Barhi cv), antioksidan aktivitesi 78.03 (mg / ml) (Monaif cv) - 79.94 (mg / ml) (Barhi cv) arasında değıştiğini belirtmişlerdir. Ayrıca, toplam fenol içeriklerinin 1.98 mg gallik asit eşdeğeri (GAE) / 100g (Barhi cv) - 4.65mg GAE / 100g (Soughi cv) arasında bulmuşlardır. Hurma çekirdeklerindeki yağlarda en bol bulunan yağ asitlerinin oleik, laurik, miristik, palmitik ve stearik asitler olduğu, mineral içerikleri bakımından Ca, Mg, K ve P'un yüksek konsantrasyonlarda bulunduğunu belirtmişlerdir (Al Juhaimi ve ark., 2012).

3.MATERYAL VE METOT

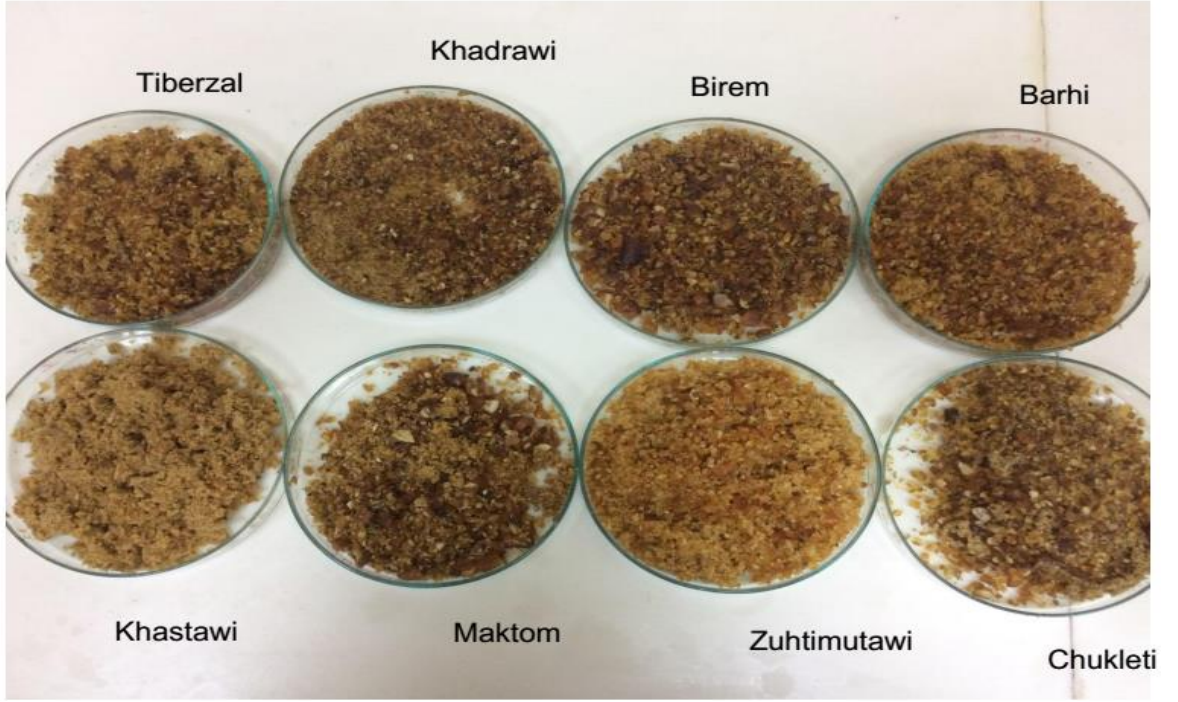
3.1.Materyal

Araştırmada materyal olarak Irak'tan temin edilen Khastawi, Maktum, Zuhtimutawi, Chukleti, Tiberzal, Khadrawi, Birem ve Barhi olmak üzere 8 farklı hurma çeşidi kullanılmıştır (şekil 3.1). Bu hurma çeşitlerine ait numuneler ile ilgili analizlerin yapılmasına kadar laboratuvar ortamında +4 ⁰C'de buzdolabında muhafaza edilmiştir.



şekil 3.1. Hurma numuneleri

Materyal olarak kollarılan hurma örneklerin çekirdekleri etli kısımlarından ayırt edildi. Daha sonra hurma numunelerin etli kısımları sıvı azot ile soğutulduktan sonra blenderle öğütüldü (şekil 3.2). Ayrıca, bu hurma numunelerin çekirdekleri ise olduğu gibi blenderde öğütüldü (şekil 3.3 ve şekil 3.4).



Şekil 3.2. Öğütülmüş hurma numunelerinin etli kısımları



Şekil 3.3. Öğütülmüş hurma numunelerinin çekirdek kısımları-1



Şekil 3.4. Öğütülmüş hurma numunelerinin çekirdek kısımları-2

3.2. Kullanılan cihazlar

3.2.1. Gaz Kromatografisi (GC)

Gaz kromaografisi terpenler gibi uçucu ve termal olarak dayanıklı bileşenlerin analizinde sıklıkla tercih edilen bir analitik ayırma yöntemidir. Sıvı kromatografisi yöntemleri ise polar ve az-polar bileşenlerin analizinde tercih edilen bir yöntemdir. Gaz kromatografisinde diğer kromatografi türlerinde olduğu gibi ayrılmaları istenen maddelerle hareketli faz arasında herhangi bir etkileşim söz konusu değildir. Hareketli faz olarak Ar, N₂ ve He gibi inert gazlar kullanılır. Bu gazların görevleri maddeleri sürüklemektir. Gaz halindeki numuneler ise uçuculuklarına göre farklı hızlarda ilerleyerek dedektöre ulaşırlar. Bitkilerin uçucu yağlarının kompozisyonu çoğunlukla gaz kromatografisi yöntemleri kullanılarak analiz edilir. Ayrıca yağ asitleri gibi uçucu olmayan bileşenler de türevlendirilerek uçucu hale getirilip GC yöntemleri ile analiz edilirler.



Şekil 3.5. Gaz kromatografisi (GC)

Gaz kromatografisinde, gaz halindeki mobil faz yine gaz halinde olan numuneleri sabit faz içeren ince ve uzun bir kolon boyunca taşır. Gaz kromatografisinde, uçucu olan bir nümune kendisini ısıtılıp buharlaştıracak olan bir blok üzerinden enjekte edilir. Nümune kolon boyunca Ar, He, H₂, veya N₂ gibi bir mobil faz aracılığıyla kolon boyunca sürüklenir. Ayrılan numuneler, bir bilgisayar çıktısının üzerinde görüntülendiği dedektöre doğru ilerlerler.

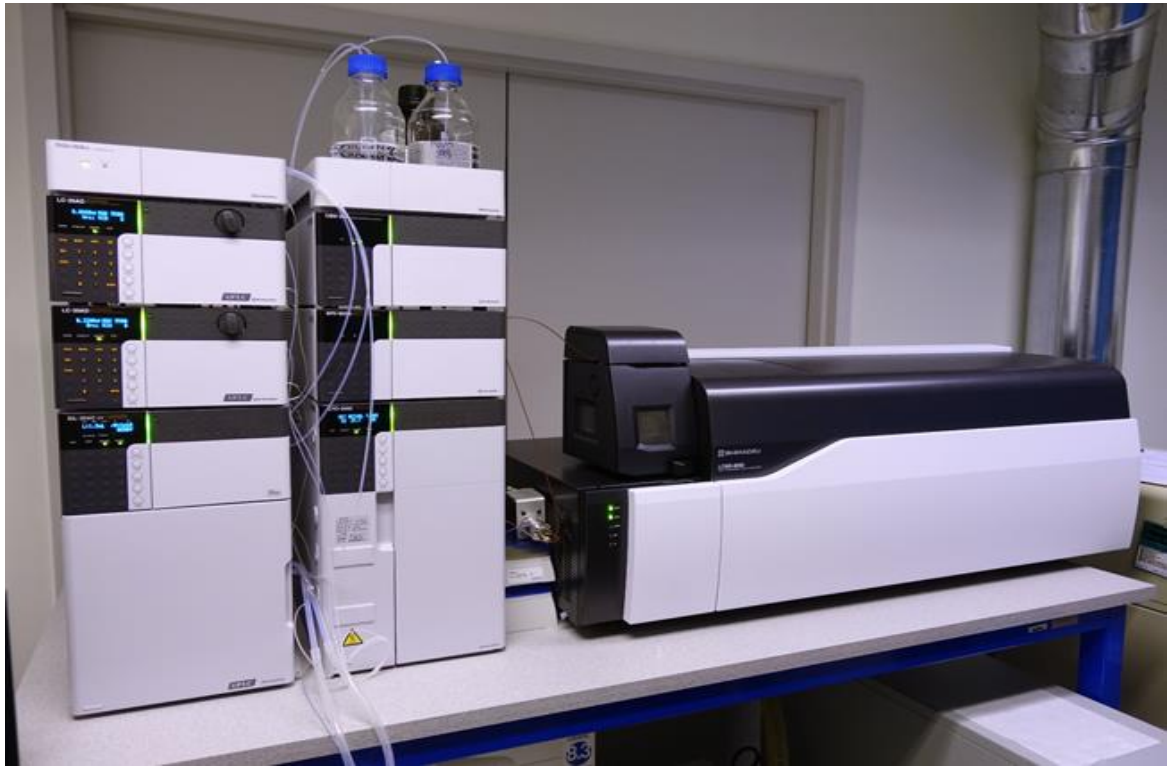
Gaz seçimi genellikle kullanılan dedektöre göre değişkenlik gösterir. Taşıyıcı gaz kimyasal olarak inert olmalıdır. Ayrıca, taşıyıcı gaz sistemi su ve diğer saf olmayan maddelerin sisteme ulaşmaması için bir moleküler elek içerir. Optimum kolon etkinliği için enjekte edilen numune miktarı çok olmamalı ve hızlı bir şekilde kolona buhar şeklinde gitmelidir. Fazla miktardaki nümunenin yavaş enjeksiyonu çözünürlüğün azalmasına ve bant genişlemesine yola açar. En çok kullanılan enjeksiyon metodu, nümuneleri kauçuk bir septum üzerinden kolonun hemen başında bulunan hızlı buharlaştırıcıya enjekte edildiği metottur.

Gaz kromatografisinde açık borular şeklinde kolonlar, kapiler kolonlar ve dolgu kolonlar olarak üç tip kolon kullanılır. Kapiler kolonlar, kapiler tüpten (0.3-0.5 mm iç çap) yapılmış ve içi 1 µL kadar kalınlıkta sıvı ile kaplanmış kolonlardır. Kapiler kolonlardaki basınç düşüşü ihmal edilebilir düzeyde olduğundan bu tip kolonlar çok uzundur (10-100 m). Dolgu kolonların iç çapı (1-8 mm) aralığındaki cam veya metal

tüplerden yapılır. Uzunlukları (2-20 m) arasındadır. Bunlar katlanmış veya sarımlar şeklindedir.

Gaz kromatografisinde kullanılabilen birçok dedektör tipi vardır. Her dedektör farklı bir seçicilik sunar. Alev iyonlaştırma (FID), kütle spektrometre (MS), ısı iletkenlik (TCD), elektron yakalama (ECD), alev fotometrik (FPD), Azot-fosfor, foto-iyonizasyon (PID) ve Hall elektrolitik iletkenlik dedektörleri en çok kullanılan dedektörlerdir. Bitki sekonder metabolitlerinin kalitatif ve kantitatif analizlerinde is en çok alev iyonlaştırma (FID) ve kütle spektrometre (MS) dedektörleri kullanılır. Uçucu yağların tayininde GC-MS, yağ asitleri tayininde ise GC-FID ve GC-MS cihazları kullanılır.

3.2.2. Sıvı Kromatografisi-Kütle Spektrometresi (LC-MS/MS)



Şekil 3.6. Sıvı Kromatografisi-Kütle Spektrometresi (LC-MS/MS)

Yüksek performanslı sıvı kromatografisi ile birleşen LC-MS ve özellikle de LC-MS/MS cihaz sistemleri (Şekil 3.6) bütün organik bileşikler gibi bitkilerin sekonder metabolitlerinin kalitatif ve kantitatif analizlerinde en çok kullanılan tekniklerden biridir. LC-MS cihazı ile HPLC kolonunda belli bir ayırmadan geçen numunelerin

moleküler iyonlarını(ana iyon) belirleyerek bileşenlerin kalitatif veya kantitatif analizleri yapılır. Fakat, birçok fenolik bileşik aynı molekül ağırlığına sahip olduğundan LC-MS cihazı tarafından belirlenen m/z oranları da aynı çıkmaktadır. Kromatografik olarak da ayıramayan bazı moleküllerin tam olarak doğrulanması bu yöntemle mümkün olmamaktadır. Tekli kuadrupol LC-MS sistemine göre çok daha gelişmiş cihaz tasarımlarından olan LC-MS/MS sistemleri bu sorunu ortadan kaldırarak molekül ağırlığı ve kromatografik alıkonma zamanı aynı olan moleküllerin dahi kalitatif ve kantitatif analizini mümkün kılmaktadır (Vogesser ve Kirchhoff 2011).

Üçlü kuadrupol sistemleri üç kuadrupol içerirken tekli kuadrupol sistemleri sadece bir kütle kuadrupol filtresi içerirler. LC-MS/MS hibrit cihazında Q1 ve Q3 kuadrupoller kütle filtresi görevi yaparken Q2 çarpışma hücresi olarak görev yapar. Kuadrupoller filtreli veya taramalı modda kullanılabilirler. Kütle taraması sırasında RF ve DC voltajları uygulanarak tam taramalı kütle spektrumları elde edilir. Bu tip spektrumlar tipik olarak kalitatif data analizleri için kullanılırlar. Halbu ki, kuadrupol taramasının hassasiyeti az ve düşük hıza sahiptir. Bu yüzden, kantitatif çalışmalarda kuadrupoller filtreli modda çalıştırılırlar.

Bir tekli kuadrupol MS cihazı en seçici olarak Seçilmiş İyon Görüntüleme (Selected Ion Monitoring) modunda kullanılır. Bu modda kuadropole sabit DC ve RF voltajları uygulanarak sadece bir iyonun geçmesi sağlanır ve farklı m/z oranına sahip iyonlar atılır.

Üçlü kuadrupol (MS/MS) cihazının tekli kuadrupolden en önemli üstünlüğü Çoklu Reaksiyon Görüntüleme (Multiple Reaction Monitoring (MRM)) modunda çalışabiliniyor olmasıdır. MRM modu kantitatif analizlerde sinyal/gürültü oranını ciddi biçimde düşürerek yüksek hassasiyet ve seçicilik sağlamaktadır. MRM modunda ilk kuadrupol (Q1) ilgili moleküler iyonu filtreler. İyon kaynağında üretilen ve farklı m/z oranına sahip iyonlar Q1'i geçemezler. Çarpışma hücresi olan ikinci kuadrupol (Q2), Q1'den gelen moleküler iyonun inert bir gaz olan Ar ile çarpıştırılarak karakteristik parçalanma ürünü iyonlar oluşturması için en uygun hale getirir. Bu işleme çarpışmaya bağlı ayrışma anlamına gelen Collision Induced Dissociation (CID) denir. Oluşturulan ürün iyonlar, sadece belirlenen iyonların geçmesine izin verildiği üçüncü kuadropole (Q3) aktarılırlar. Q2'de oluşan diğer bütün parçalanma ürünü iyonlar dedektöre ulaşmadan filtrenip dışarı atılırlar. Böylelikle, LC-MS/MS cihazında MRM modu çifte

kütle filtresi gibi çalışarak gürültüyü olağanüstü biçimde azaltarak seçicilik ve hassasiyeti artırır.

3.2.3. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi (AAS)



Şekil 3.7. Atomik Absorbsiyon Spektrofotometresi (AAS)

Atomik absorpsiyon spektroskopisi, 70 kadar metal ve yarımetalın eser miktarlarının analizinde kullanılan elektromanyetik ışının gaz halindeki atomlar tarafından absorplanması ilkesine dayanan nicel amaçlı spektroanalitik bir yöntemdir. Atomik absorpsiyon spektroskopisinin teorisi ilk olarak yirminci yüzyılın başlarında çeşitli fizikçiler ve astrofizikçiler tarafından ortaya atılmıştır. Atomların ışını absorplamaları, ilk kez 1814 yılında gözlenmiştir. 1955 yılında Avustralya’da Walsh tarafından oyuk katot lambasının icat edilmesiyle atomik absorpsiyon spektrofotometresi analitik amaçlarla kullanılmaya başlanmıştır (Walsh, 1955). Aynı yıl Hollanda’da Alkemade ve Milatz tarafından eser element analizleri için atomik absorpsiyon spektroskopisinin uygun bir yöntem olduğu ileri sürülmüştür (Welz, 1999; Alkemade ve Milatz, 1955). 1960 yılında ticari aletler piyasaya çıkmıştır. İlk çıkan aletlerde atomlaştırıcı kaynağı alevdir. Grafit fırınlı atomic absorpsiyon ölçümleri ise önce L’vov ve daha sonra da Massmann’ın çalışmalarından sonra başlamıştır (Prichard ve diğ. 1996). Son yıllarda atomik spektroskopi alanında ICP, lazer teknikleri ve elektrotermal atomlaştırıcılı AAS çok popüler olmasına karşın alevli teknikler analitik

uygulamaların yaklaşık % 90'a varan oranında kullanılabilmektedir. Alevli teknikler ucuz, pratik ve kullanılması kolay teknikler olarak bilinmektedir.

Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresinin ana prensibi, temel haldeki analiz elementlerinin atomları üzerine absorpsiyon yapabilecekleri dalga boyunda ışın göndererek, gelen ve geçen ışık şiddetinin ölçülmesidir. Düzeneğin ilkesi diğer spektroskopik absorpsiyon yöntemlerine benzer. Kararlı bir kaynaktan gelen ışın doğrudan doğruya örneğe gönderilir. Bir dedektör örneğe gelen ışının ne kadarını absorpladığını, örnekten çıkan ışının yoğunluğunu ölçerek alır ve yazıcıya aktarır. Bu amaçla kullanılan atomik absorpsiyon spektrometresinin bileşenleri, analiz edilecek elementin absorplayacağı ışığı yayan ışık kaynağı, örnek çözeltisinin atomik buhar haline getirildiği atomlaştırıcı, çalışılan dalgaboyunu diğer dalgaboylarından ayırıştırılmasına yarayan monokromatör, ışık şiddetinin ölçüldüğü dedektör, çok sayıda elektronik devrelerden oluşan ve çeşitli sonuçların verildiği bir göstergedir (Welz, 1999; Skoog, 1998).

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



Şekil 3.8. İndüktif Eşleşmiş Plazma-Optik Emisyon Spektrometresi (ICP-OES)

ICP-OES cihazı Cihazın çalışma esası, çözelti durumundaki örneğin yüksek sıcaklıktaki plazmaya püskürtülmesiyle gaz fazına geçen ve atomlaşan elementlerin plazmada uyarılmış duruma geçmesinden sonra yaydıkları ışını uygun bir dedektörle ölçerek çözeltideki elementlerin miktarını belirlenmesine dayanır.

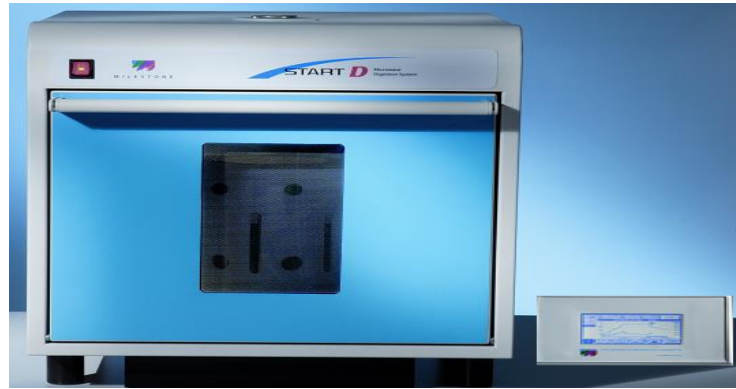
3.2.5. Costech ECS 4010 Elementel Analiz Cihazı



Şekil 3.9. Costech ECS 4010 Elementel Analiz Cihazı

Elementel Analiz Cihazı, katı, sıvı veya gaz örneklerde bulunan anorganik ve organik maddelerin yapısında bulunan Karbon, Hidrojen, Azot ve Kükürt'ün aynı anda tayinine yönelik bir cihazdır. Costech ECS 4010 Elementel Analiz Cihazı ile 1020-1050 °C ki yüksek sıcaklıkta mg düzeyinde tartılan katı veya sıvı organik bileşiği yüksek saflıktaki Oksijen gazı ile yakarak içerdiği Karbon, Hidrojen, Azot ve Kükürt'ün aynı anda tayini yapılır. Cihaz; kromatografi kolonu, adsorpsiyon filtreleri, reaktörler ve oto örnekleyici olmak üzere 4 kısımdan oluşmakta ve cihazda taşıyıcı gaz olarak Helyum gazı kullanılmaktadır

3.2.6. Milestone START D Mikrodalga Fırın Ünitesi



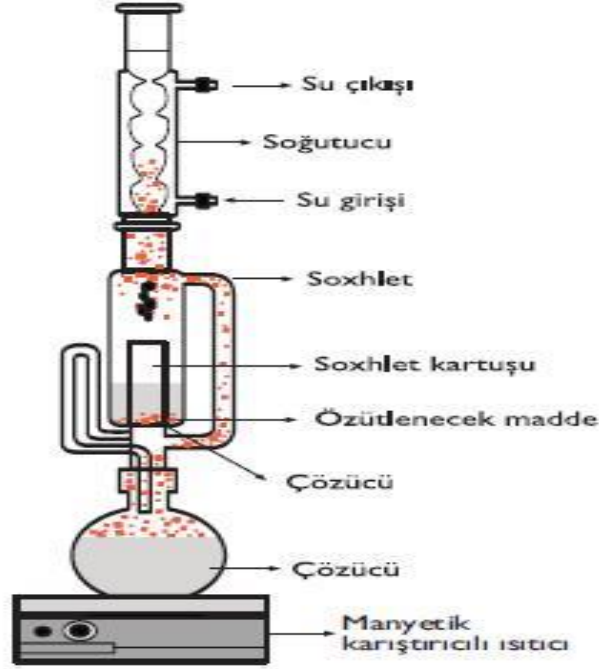
Şekil 3.10. Milestone START D Mikrodalga Fırını Ünites

Numunelerin yakma ve çözündürme işlemi Mikrodalga fırın ünitesinde gerçekleştirildi. Numuneler 30 dakikada vessel içindeki basıncın maksimum 500 PSI, sıcaklığın 200 °C'ye ulaşacağı ve bu basınç-sıcaklık değerlerinde 5 dakika tutulacağı bir program oluşturularak parçalama işlemi gerçekleştirildi. Tamamen berrak bir sıvı haline gelen numuneler, 25 ml polipropilen balon jojelere alınarak deiyonize su ile işaret çizgisine tamamlanır. (Poitevin ve ark. 2009; Jorhem L. ve Engman J. 2000)

3.2.7. Soxhlet düzeneği

Soxhlet düzeneği; ısıtıcı, cam balon, ekstraktör (250 ml) ve soğutucudan oluşmaktadır (Şekil 3.11). En alt kısım ısıtıcıdır. Isıtıcı, su banyosu veya elektrikli ısıtıcılar şeklinde olabilir. Bu çalışmada elektrikli ısıtıcılar kullanıldı. Isıtıcının üstünde, dibi yuvarlak şilifli 250 ml'lik balon jojeler vardır. Balon jojelerin üzerinde

ekstraktörler en üstte ise soğutucular yerleştirildi. Bütün parçalar, şilifli ve hava sızdırmayacak şekilde yerleştirilebilecek özelliktedir. Parçalar, bir destek çubuğuna bağlanarak düzenek kuruldu.



Şekil 3.11. Soxlet Düzenegi

3.2.8. Rotary Evaporatör

Genel olarak vakum altında buhar basıncı düşürülerek, çözücülerin düşük sıcaklık altında buharlaştırılması için kullanılan cihaz grubudur. Düşük buhar basıncı çözücülerin hızlı bir şekilde düşük sıcaklıkta buharlaşmasını ve ana maddenin sıcaklıktan etkilenmeden çözücünden ayrılarak alınmasını sağlar. Uygulamanın etkinliği, sıcaklık kontrollü banyo – vakum değeri – kondanser soğutma sıcaklığının korreasyonu ile alakalıdır. Sistem genel olarak Rotary Evaporatör – Döner Buharlaştırıcı, Vakum Pompası, Vakum Kontrol Sistemi ve Soğutmalı Sirkülatörden oluşur (Şekil 3.12). Rotary Evaporatör – Döner Buharlaştırıcıda, düşük basınç altında, çözücü iyice buharlaştırıldı.



Şekil 3.12. Rotary Evaporatör

3.3. Eksrelerin hazırlanması

3.3.1. n-Hegzan ekstrahları

Daha önce etüvde kurutulup ve desikatörde soğutulmuş olan 250mL'lik balon jöjeler 1mg duyarlılıkta tartılarak daraları alınıp kayıt edildi. Öğütölen hurma numunelerin etli kısmından 25 ± 0.5 gr çekirdek kısmından ise 10 ± 0.5 gr duyarlılıkta tartıldı. Tartılan numuneler özel kartuşların içine konularak ekstraksiyon bölmesine yerleştirildi. Kartuşun üzeri yağsız pamuk ile kapatılıp ekstraktörlerin içine yerleştirildi. 250 ml'lik cam balon jöjelerin içlerine çözücü olarak apolar özellik taşıyan n-Hegzan kullanıldı (Şekil 3.13). Elektrikli ısıtıcılar yardımıyla n-Hegzanın buharlaşması sağlanır. Buharlaşan çözücü, ekstraktörden geçerek soğutucuya ulaşır. Soğutucuda yoğunlaşan çözücü, damlalar hâlinde kartuşun üzerine dökölür. Soxhlet ekstraktörü, çözücü ile dolduğunda sifon yaparak balona boşalır. Bu esnada kartuş içerisinde bulunan maddeyi çözer ve beraberinde balona götürür. Çözücü yavaş kaynayacak şekilde sıcaklık ayarlandı. Geri damıtma hızı dakikada en az üç damla olacak şekilde ayarlama yapıldı.

Bu ekstraksiyon işlemi 8-10 saat devam etti. 8-10 saatlik süre sonunda ekstraksiyon durduruldu. Isıtıcılar ve cam malzemeler soğuduktan sonra balon jojeler düzenekten alındı. Rotary Evaporatör yardımıyla düşük basınç altında, çözücü iyice buharlaştırıldı (Mortadha ve ark., 2015).



Şekil 3.13. Hurma numunelerinin çekirdek ve etli kısımlarının hegzan ekstraktları

3.3.2. Etanol Ekstreleri

n-Hegzan ekstrasyonu sonucunda kartuşlarda kalan hurma numunelerinin etli ve çekirdek kısımları iyice kurutuldu. Daha önce etüvde kurutulup ve desikatörde soğutulmuş olan 250mL’lik balon jojeler 1mg duyarlılıkta tartılarak daraları alınıp kayıt edildi. Tartımları alınmış 250 ml’lik cam balon jojelerin içine iyice kurutulan hurma numunelerinin etli kısmından 10 ± 0.5 gr çekirdek kısmından ise 5 ± 0.5 gr duyarlılıkta tartıldı. 250 ml’lik cam balon jojelerin içlerine çözücü olarak polar özellik taşıyan Etanol kullanıldı (Şekil 3.14 ve Şekil 3.15). Elektrikli ısıtıcılar yardımıyla Etanolun buharlaşması sağlanır. Buharlaşan çözücü, ekstraksiyon kolundan geçerek soğutucuya

ulaşır. Soğutucuda yoğunlaşan çözücü, damlalar hâlinde kartuşun üzerine dökölür. Soxhlet ekstraktörü, çözücü ile dolduğunda sifon yaparak balona boşalır. Bu esnada kartuş içerisinde bulunan maddeyi çözer ve beraberinde balona götürür. Çözücü yavaş kaynayacak şekilde sıcaklık ayarlandı. Geri damıtma hızı dakikada en az üç damla olacak şekilde ayarlama yapıldı. Bu ekstraksiyon işlemi 8-10 saat devam etti. 8-10 saatlik süre sonunda ekstraksiyon durduruldu. Isıtıcılar ve cam malzemeler soğuduktan sonra balon jojeler düzeneekten alındı. Rotary Evaporatör yardımıyla düşük basınç altında, çözücü iyice buharlaştırıldı (Bouhlali ve ark., 2017).



şekil 3.14. Hurma numunesinin etli kısmının etanol ekstraktı



Şekil 3.15. Hurma numunesinin çekirdek kısmının etanol ekstresi

3.4. Ağır metal tayini

3.4.1. Kullanılan alet ve ekipmanlar

- Varian ICP – OES cihazı
- Egilent AAS cihazı
- Milestone START D Mikrodalga Fırını Ünitesi
- Autosampler (örnekleyici)
- Mikrodalga yakma cihazı
- Hassas Terazı (0-220 g aralığında – 0.0001 g ölçüm hassasiyetinde)
- Farklı ebatlarda mikro pipetler (Eppendorf, Almanya)
- Farklı ebatlarda polipropilen balon jojeler
- Asetilen gazı
- Argon gazı (yüksek saflıkta % 99,99)

3.4.2. Kullanılan Kimyasallar

- Nitrik asit Merck 100443-100452-100456 % 65 (d:1,4 g/ml, extra pure)
- Magnezyum Merck 170331 1000 (mg/L)'lik (sertifikalı, analitik saflıkta)
- Kalsiyum Merck 170308 1000 (mg/L)'lik (sertifikalı, analitik saflıkta)
- Potasyum Merck 170342 1000 (mg/L)'lik (sertifikalı, analitik saflıkta)
- Demir Merck 170326 1000 (mg/L)'lik (sertifikalı, analitik saflıkta)
- Çinko Merck 170369 1000 (mg/L)'lik (sertifikalı, analitik saflıkta)
- Bakır Merck 170314 1000 (mg/L)'lik (sertifikalı, analitik saflıkta)
- Mangan Merck 170332 1000 (mg/L)'lik (sertifikalı, analitik saflıkta)
- Fosfor Merck 170340 1000 (mg/L)'lik (sertifikalı, analitik saflıkta)

3.4.3. Çözeltilerinin Hazırlanması

%1'lik Nitrik Asit: 1 L.lik balon jojeye Nitrik Asitten 15,4 ml alınarak deiyonize su ile hacime tamamlanır.

100 mg/kg Ara Stok Çözeltisinin hazırlanması: 50 mL balon jojeye 1000 (mg/L)'lik Magnezyum, Potasyum, Demir, Çinko, Bakır ve Fosfor ana stok çözeltilerinden 5'er mL alınır, üzerine %1'lik Nitrik Asitten 0,5 mL ilave edildi ve deiyonize su ile işaret çizgisine tamamlandı.

0,5 mg/L Standart Çözeltisi: 100 (mg/L) ara stok çözeltisinden 0.5 mL 100 mL balon joje içerisine alınır, üzerine 10 mL %1'lik Nitrik Asit ilave edilir, deiyonize su ile işaret çizgisine tamamlandı.

1 mg/L Standart Çözeltisi: 1 mL 100 (mg/L) ara stok çözeltisinden 1mL 100 mL balon joje içerisine alınır, üzerine 10 mL %1'lik Nitrik Asit ilave edilir, deiyonize su ile işaret çizgisine tamamlandı.

2,5 mg/L Standart Çözeltisi: 100 (mg/L) ara stok çözeltisinden 2,5 mL 100 mLbalon joje içerisine alınır, üzerine 10 mL %1'lik Nitrik Asit ilave edilir, deiyonize su ile işaret çizgisine tamamlandı.

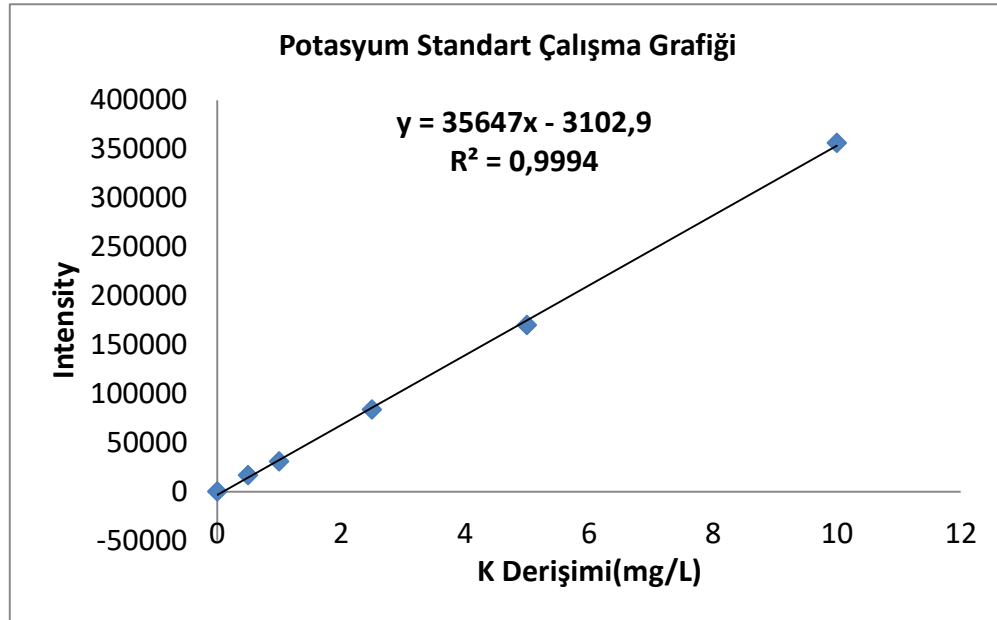
5 mg/L Standart Çözeltisi: 100 (mg/L) ara stok çözeltisinden 5mL 100 mL balon joje içerisine alınır, üzerine 10 mL %1'lik Nitrik Asit ilave edilir, deiyonize su ile işaret çizgisine tamamlandı.

10 mg/L Standart Çözeltisi: 100 (mg/L) ara stok çözeltisinden 10 mL 100 mL balon joje içerisine alınır, üzerine 10 mL %1'lik Nitrik Asit ilave edilir, deiyonize su ile işaret çizgisine tamamlandı.

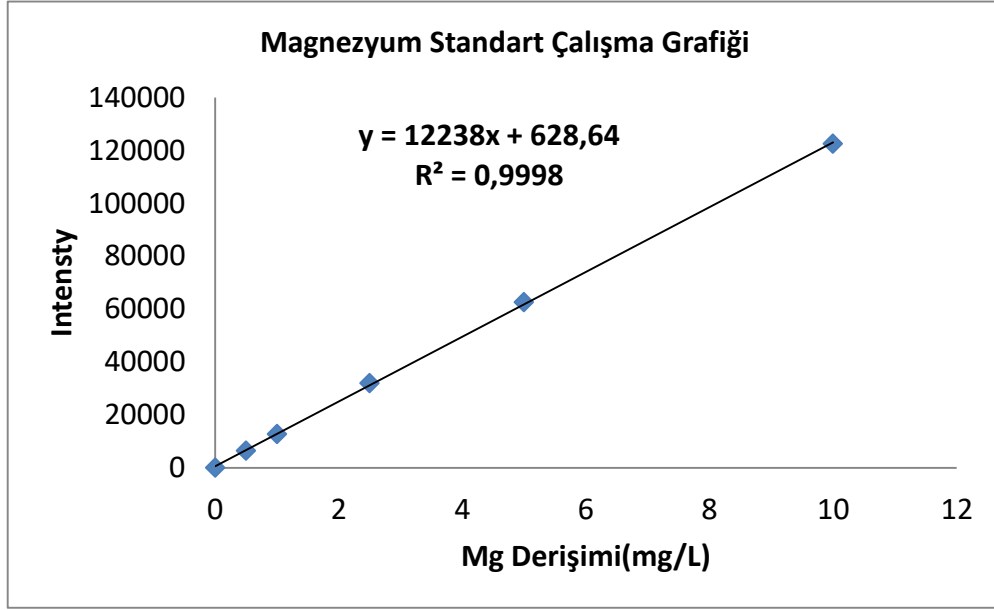
Hazırlanan Magnezyum, Potasyum, Demir, Çinko, Bakır ve Fosfor çözeltilerin kalibrasyon tabluları oluşturuldu(ek2-ek10).

Tanık Çözelti Hazırlanması: 20-30 ml deiyonize su, 100 ml polipropilen balon joje içerisine konulur, üzerine 10 ml %1'lik Nitrik Asit ilave edildi. Ultra saf su ile işaret çizgisine tamamlandı.

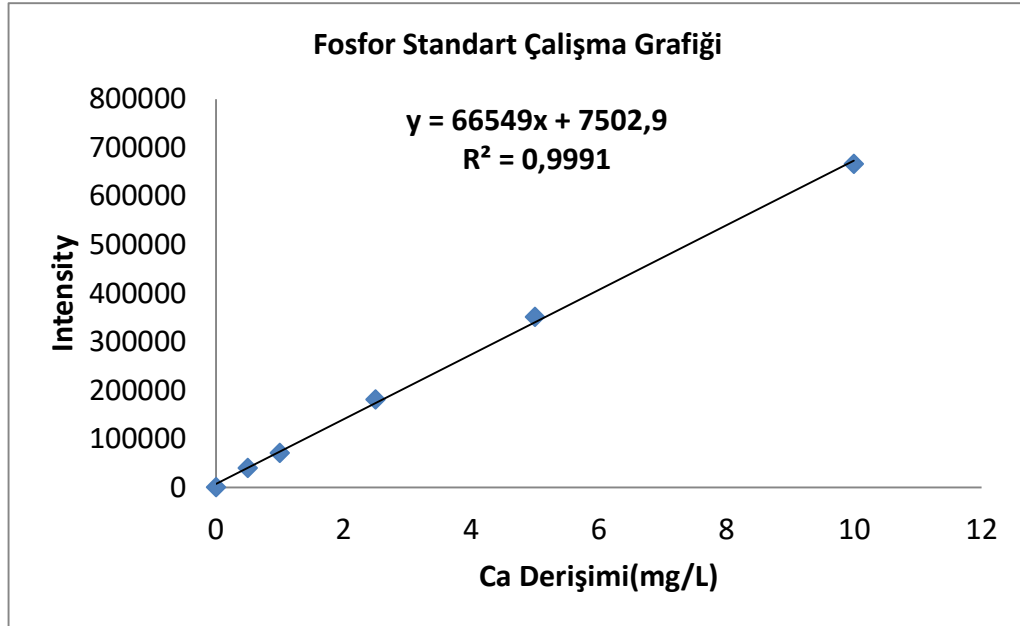
Mangan ve Kalsiyum tayini AAS cihazında yapıldı. Mangan tayini için 1000 mg/L'lik standart çözeltisinden 1mg/L, 2mg/L, 5mg/L ve 10mg/kg'lik standartlar hazırlanıp Kalibrasyon tablosu oluşturuldu(ek.9). Kalsiyum tayini içinde 1000 mg/kg lik standart çözeltisinden 2mg/L, 4mg/L, 6mg/L, 8mg/L ve 10mg/kg'lik standartlar hazırlanıp Kalibrasyon tablosu oluşturuldu (Şekil 3.16-Şekil 3.26). Daha sonra numuneler okutulup kalibrasyon eğrisine göre Mangan ve kalsiyumun miktar tayini yapıldı.



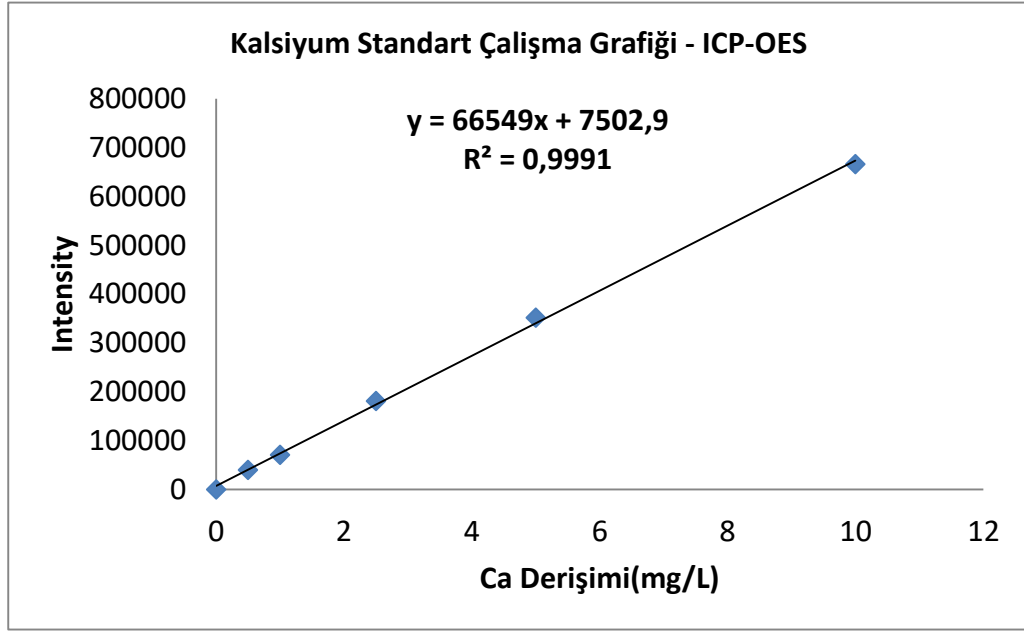
Şekil 3.16. ICP OES cihazındaki Potasyum kalibrasyon grafiği



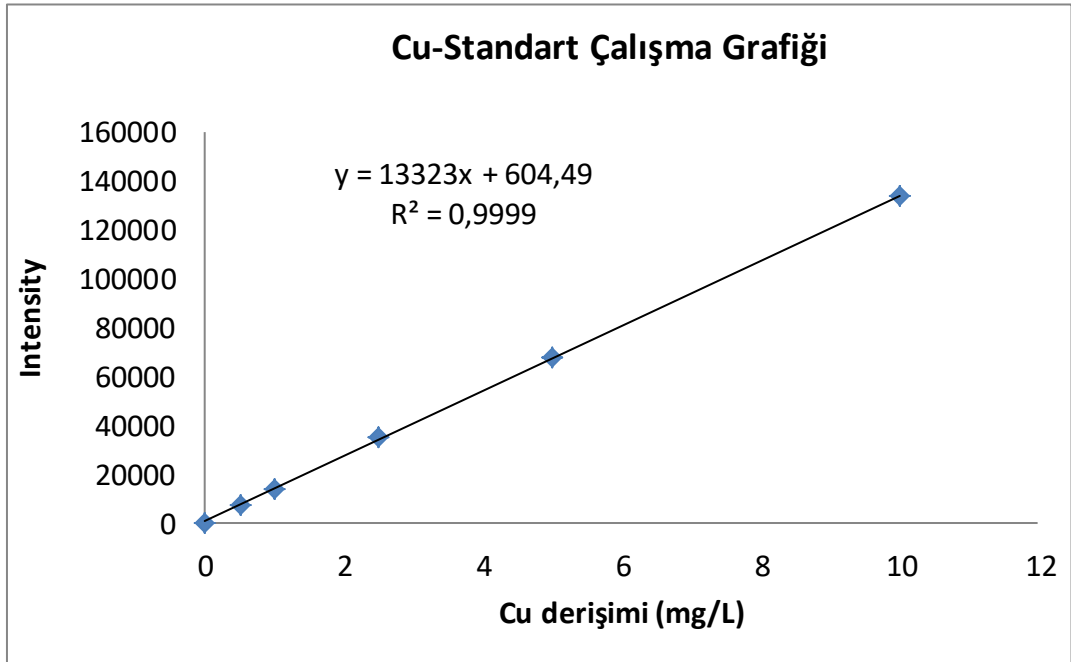
Şekil 3.17. ICP OES cihazındaki Magnezyum kalibrasyon grafiği



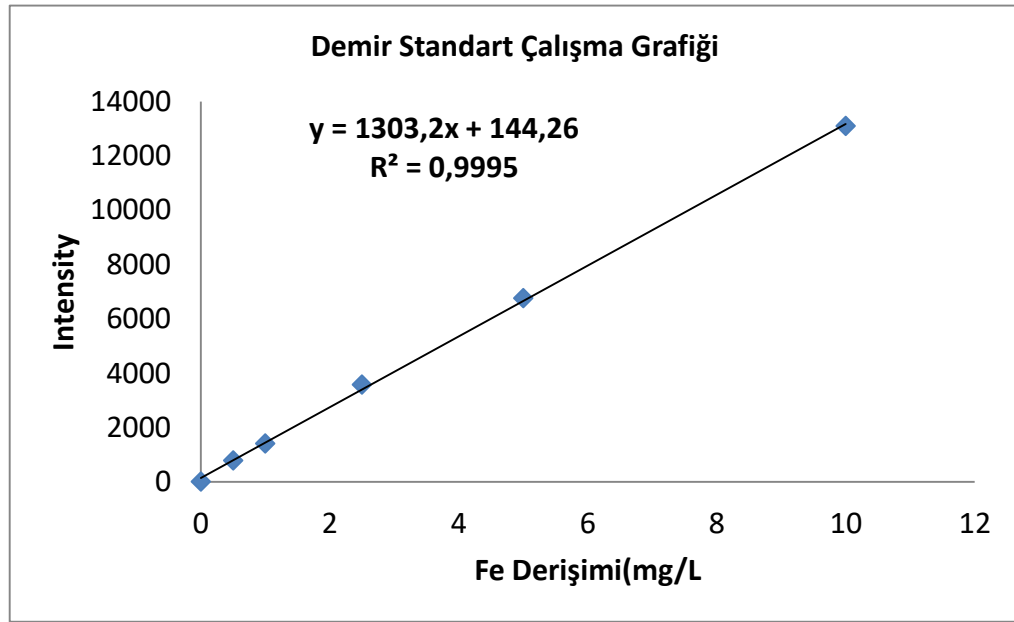
Şekil 3.18. ICP OES cihazındaki Fosfor kalibrasyon grafiği



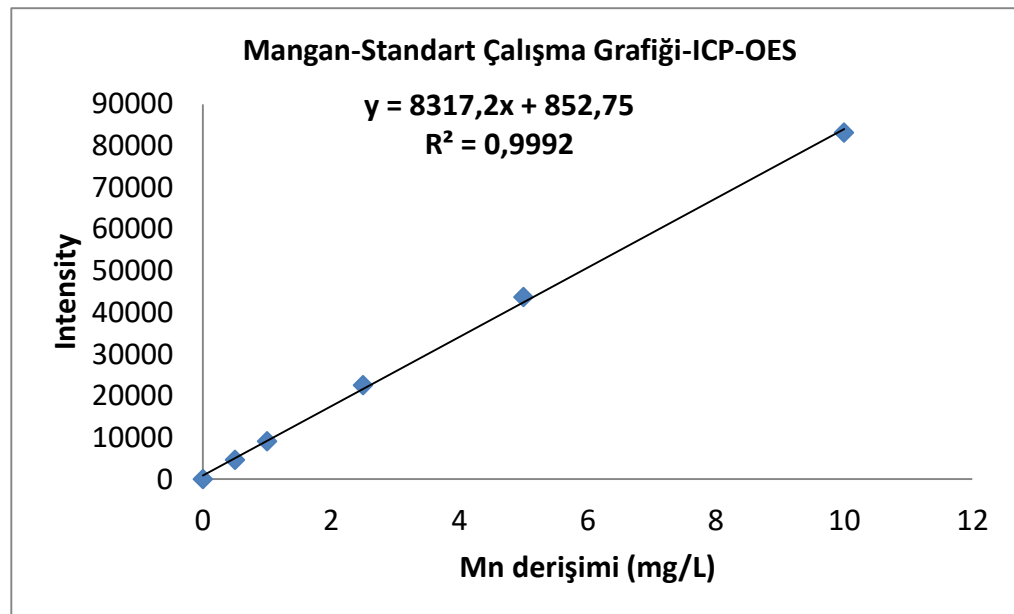
Şekil 3.19. ICP OES cihazındaki Kalsiyum kalibrasyon grafiği



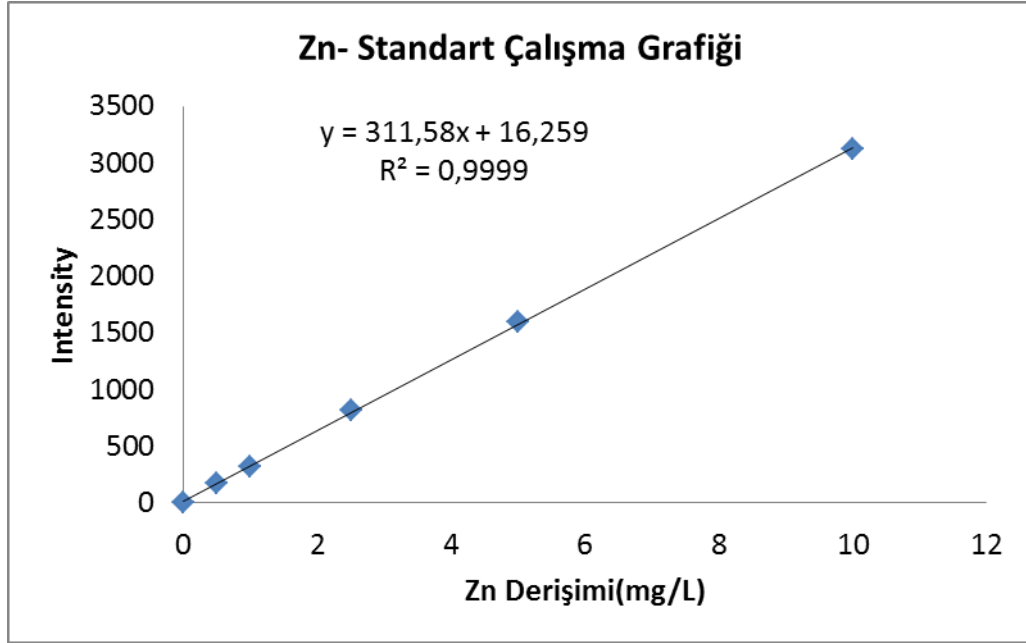
Şekil 3.20. . ICP OES cihazındaki Bakır kalibrasyon grafiği



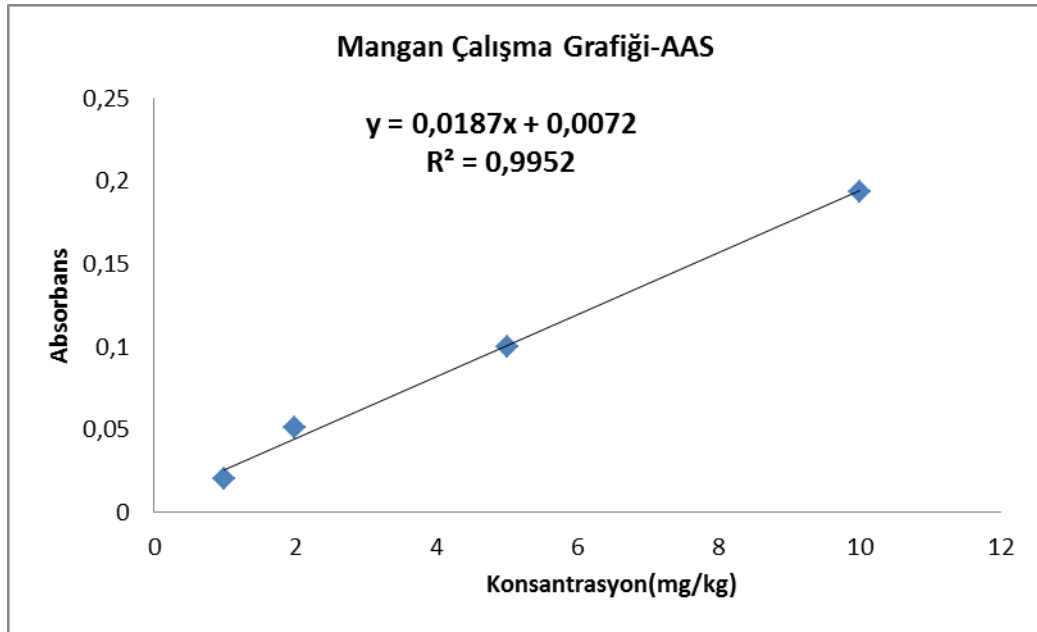
Şekil 3.21. ICP OES cihazındaki Demir kalibrasyon grafiği



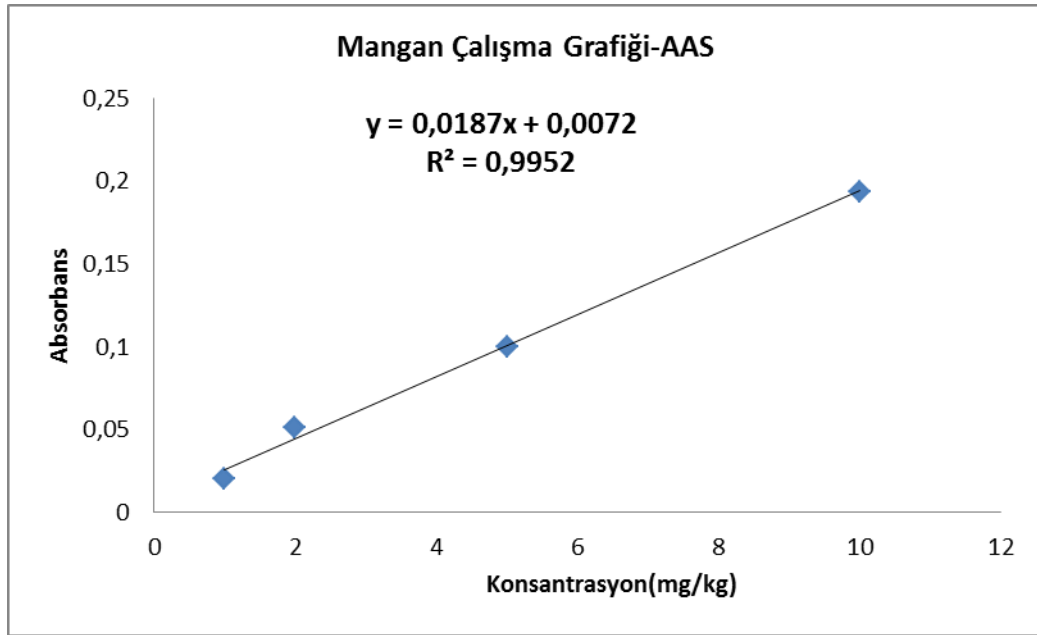
Şekil 3.22. ICP OES cihazındaki Mangan kalibrasyon grafiği



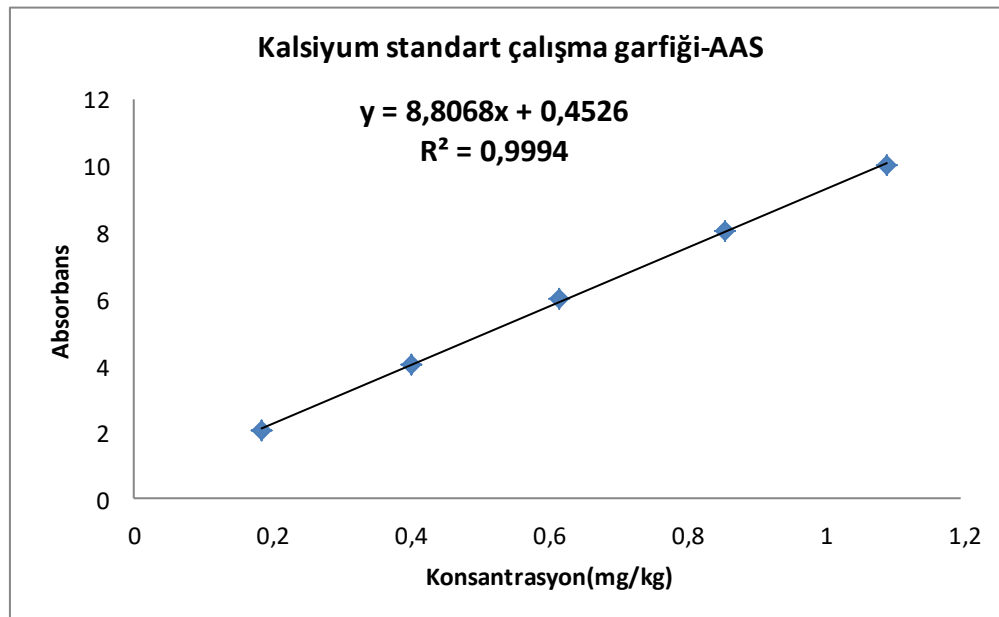
Şekil 3.23. ICP OES cihazındaki Çinko kalibrasyon grafiği



Şekil 3.24. AAS cihazındaki Mangan kalibrasyon grafiği



Şekil 3.25. AAS cihazındaki Mangan kalibrasyon grafiği



Şekil 3.26. AAS cihazındaki Kalsiyum kalibrasyon grafiği

3.4.4. Numunelerin Hazırlanması

Her numuneden en az 0,5 gram alındı mikrodalga yaş yakma kaplarına (vessel) alındı, üzerlerine 5 ml Nitrik asit ve 2 ml Hidrojen peroksit konularak çeker ocak altında en az 2 saat bekletildi. Mikrodalga yaş yakma cihazında çözündürme işlemi gerçekleştirildi. Tamamen berrak bir sıvı haline gelen numuneler, 25 ml polipropilen balon jojelere alınarak deiyonize su ile işaret çizgisine tamamlanır. (Poitevin ve ark. 2009; Jorhem L. ve Engman J. 2000)

3.4.5. Numunelerin ICP-OES ve AAS Cihazında Okutulması

ICP-OES Cihazın Analitik Koşulları

- Plazma akışı (15 L/min)
- Auxiliary gaz akışı (2.25 L/min)
- Nebulizer gaz basıncı (0.80 L/min)
- Tekrar okuma süresi (15 s)
- Cihaz stabilizasyon zamanı (30)
- Sample uptake delay (50)
- Pompa hızı (10-15rpm)
- Yıkama süresi (10)
- Fast pump (✓) işaretlenmeli

AAS Cihazın Analitik Koşulları

- Alev türü: N₂O/Asetilen
- N₂O Akış hızı: 3,50 (L/dk)
- Asetilen Akış hızı: 4,50 (L/dk)
- Örnekleme modu: Manuel
- Cihaz modu: Emisyon
- Kalibrasyon Modu: Konsantrasyon
- Dalgaboyu (nm): 422,7
- Slit genişliği (nm): 0.2

- Arka plan konumu: BC Off
- Std. Units: mg/L
- Calib. Algorithm: Liner

Çalışılan Dalga Boyları

- Alüminyum: 237.312 nm
- Kalsiyum: 422.673 nm
- Magnezyum: 285.213 nm
- Potasyum: 766.491 nm
- Demir: 239.9563nm
- Çinko: 206.200nm
- Mangan: 260.568
- Bakır: 327.395
- Fosfor: 213.618 nm

Sonuçların hesaplanması

Cihaz analitik koşullara getirildikten sonra plazma yakıldı ve 10 dakika cihazın stabilizasyonu için beklenildi. Daha sonra analiz başlatıldı. Sırasıyla tanık çözelti, kalibrasyon standart çözeltileri, kontrol standart çözeltileri ile numune çözeltileri okundu.

Her bir element ve o element için seçilmiş her bir dalga boyu için en az dört noktalı bir kalibrasyon eğrisi oluşturuldu. Buradan analizi yapılan numune çözeltilerinin içerisindeki elementlerin konsantrasyonu hesaplandı.

Numunelerdeki element miktarları aşağıdaki formül kullanılarak (esas alınarak) cihaz tarafından hesaplandı.

$$M = (n-t) \times V/m$$

n: Numune çözeltisinin element konsantrasyonu (µg/ml)

t: Tanık çözeltinin element konsantrasyonu (µg/ml)

V: Numune çözeltisinin hacimi (ml)

m: Numune tartım miktarı (g)

M: Numunedeki element miktarı (µg/g)

Potasyum, Magnezyum ve Fosfor Numune çözeltilerindeki element konsantrasyonları hazırlanan kalibrasyon standartlarının konsantrasyonları dışında kaldıkları için numune

çözeltilerinde seyreltme yapıldı ve hesaplamalar bu seyreltme oranı dikkate alınarak yapıldı. Sonuçlar, mg/kg olarak hesaplandı

3. 5. Costech ECS 4010 Elementel Analiz Cihazı ile Element tayini

3.5.1. Cihazın Analitik Koşulları

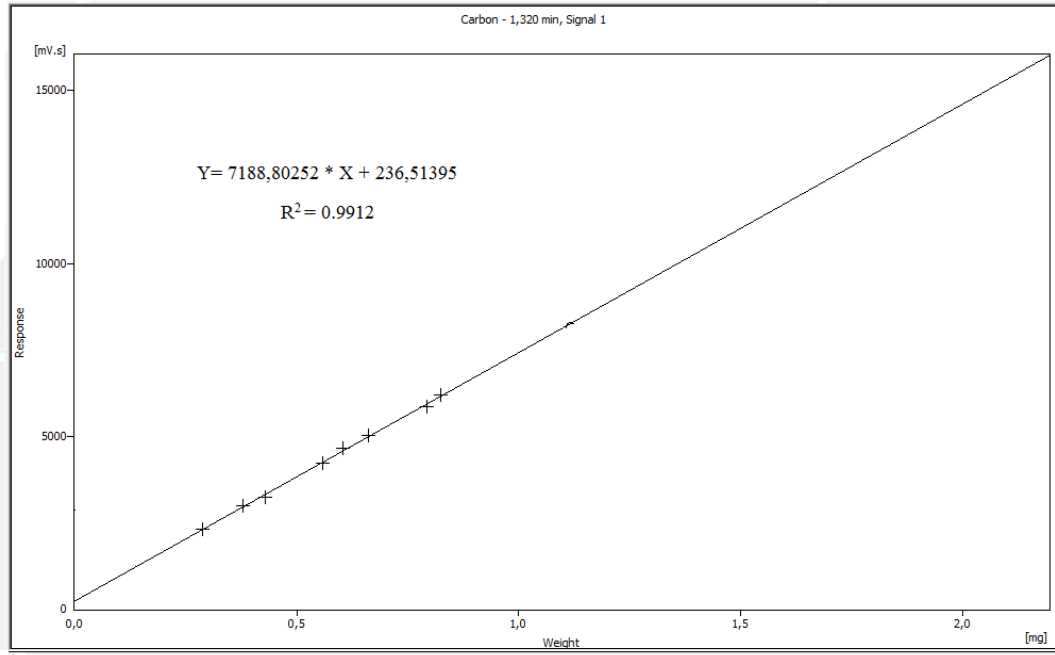
- Metod: Dumas metodu
- Tanımlı Elementler: NCHS
- GC Kolonu: SS 6x5 mm - 2 m - HayeSep Q 60/80
- Dedeksiyonon: TCD: L-3
- Akış hızı: 100 ml/min
- Reaksiyon tüpü: Reaction tube: 450x18 mm
- Packing: NCHS için standart
- O₂ loop: 5 ml - 100 kPa
- Sol fırın sıcaklığı: 1050°C
- Sağ fırın sıcaklığı: off
- Fırın sıcaklığı: 70°C
- Otomatik kapama: 15,00 min
- Dedektör 1: INT 7 - 1
- External Start: Start - Restart, Down

3.5.2. Standart ve numunelerin kalibrasyon eğrileri

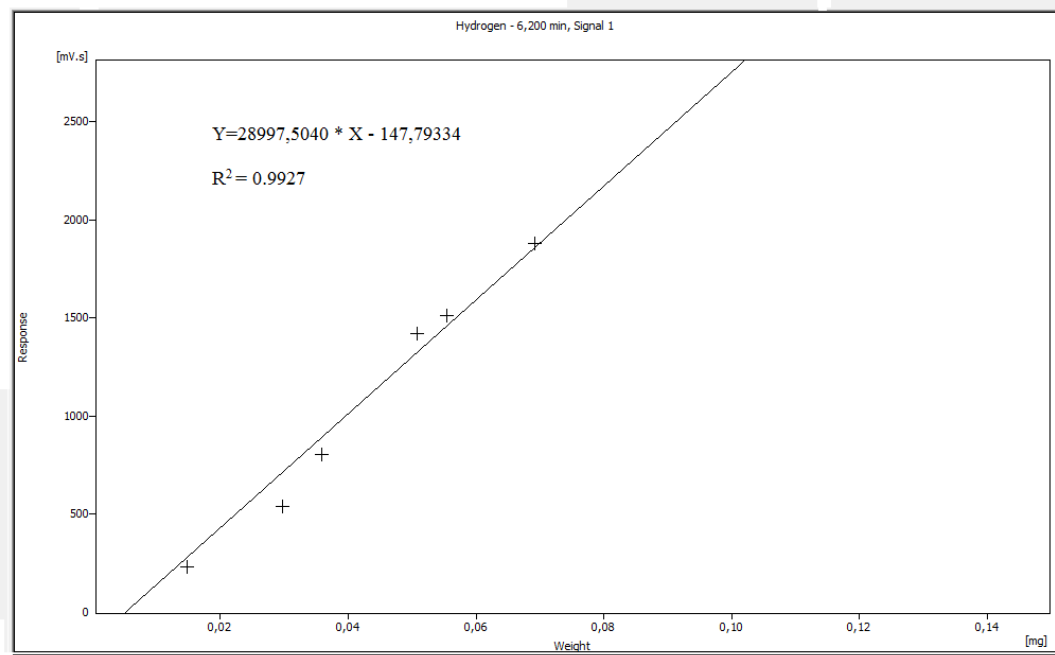
Karbon tayini için Karbon standartından 0,4279; 0,3779; 0,6042; 0,6600; 0,8239; 0,2872; 0,5585 ve 0,7935 mg alınıp cihazdan okutulduktan sonra kalibrasyon tablosu çizildi (şekil 3.27).

Hidrojen tayini için Hidrojen standartından 0,0359; 0,0507; 0,0554; 0,0692; 0,0148; ve 0,0298 mg alınıp cihazdan okutulduktan sonra kalibrasyon tablosu çizildi (şekil 3.28).

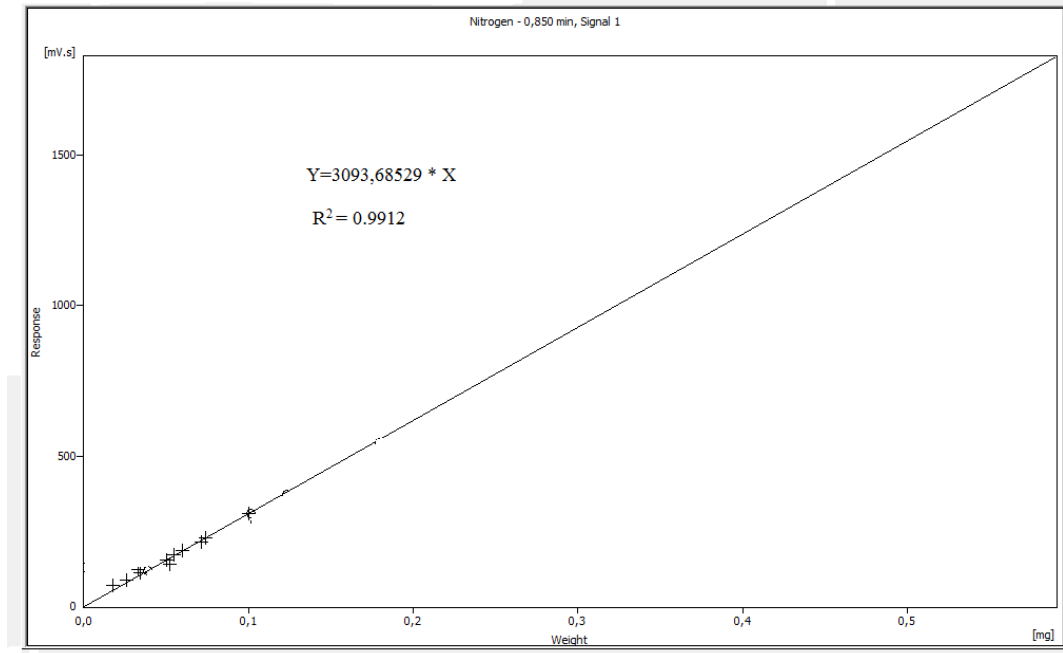
Azot tayini için Azot standartından 0,0170; 0,0324; 0,0339; 0,0542; 0,0592; 0,0740; 0,1002; ve 0,0516; 0,0258; 0,0501 ve 0,0712 mg alınıp cihazdan okutulduktan sonra kalibrasyon tablosu çizildi (şekil 3.29).



Şekil 3.27. AAS cihazındaki Karbon kalibrasyon grafiği



Şekil 3.28. AAS cihazındaki Hidrojen kalibrasyon grafiği

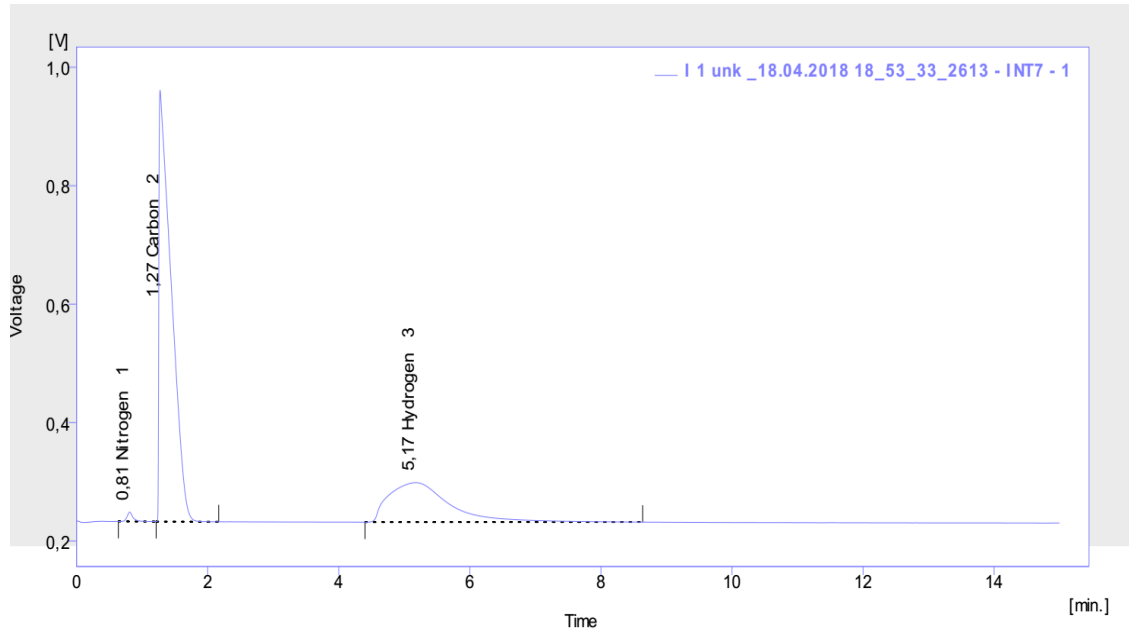


Şekil 3.29. AAS cihazındaki Azot kalibrasyon grafiği

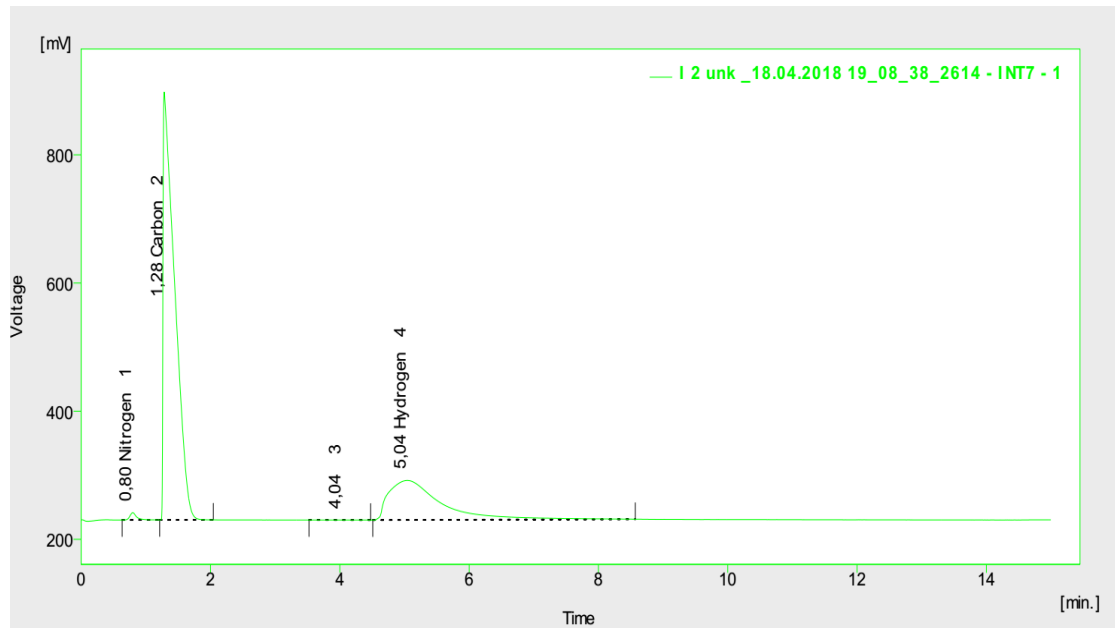
3.5.3. Numunelerin cihazda okutulması ve kromatogramları

Öğütülmüş olan Hurmanın etli ve çekirdek kısmından 2-3 mg aralığında tartıktan sonra organik bileşikleri yakma yoluyla örnekteki element yüzdeslerini içerdiği Karbon, Hidrojen ve Azot elementlerini yüzdesel olarak, kromatografik yollarla tayin ettik. Cihazda taşıyıcı gaz olarak Helyum gazı, yakıcı gaz olarak ise Oksijen gazı kullanıldı.

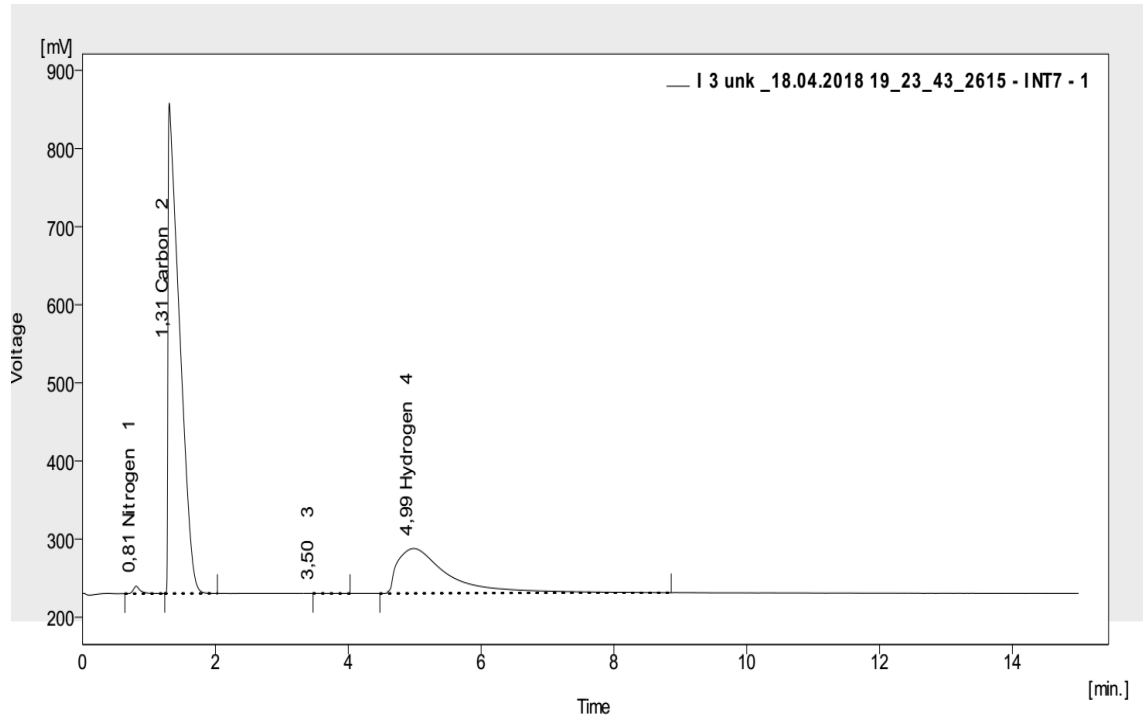
Hurma numunelerin etli ve çekirdek kısımlarının Costech ECS 4010 Elementel Analiz cihazı ile yapılan analizlerin kromatogramları (Şekil 3.30- Şekil 3.45)'te verilmiştir.



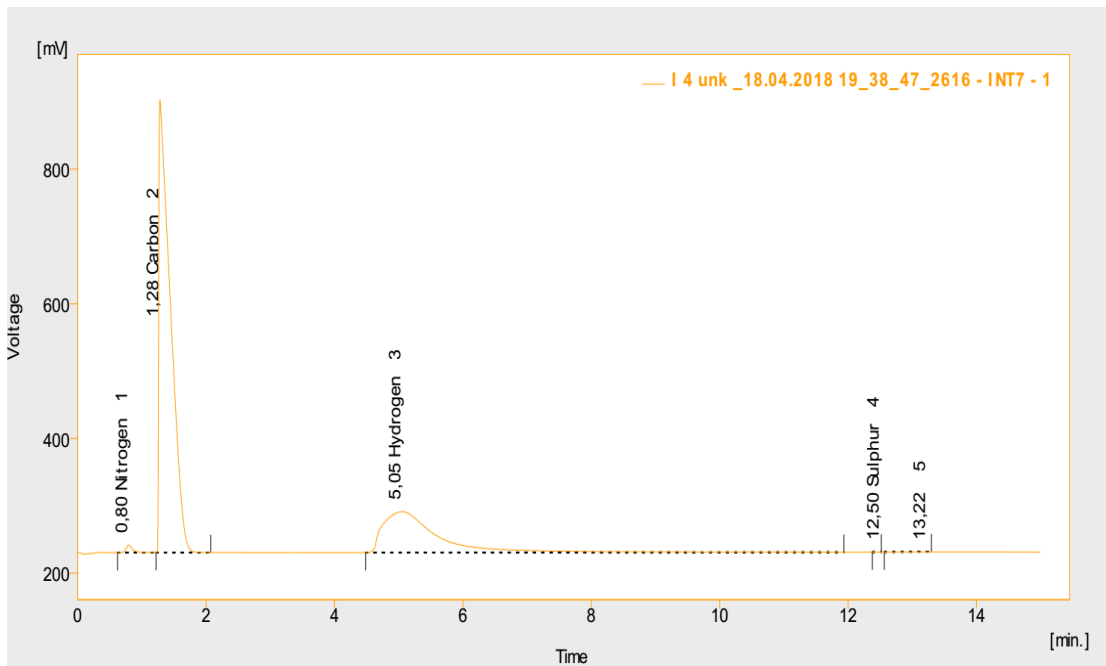
Şekil 3.30. Khastawi meyvesinin etli kısmının Costech ECS 4010 Elementel Analiz kromatogramı



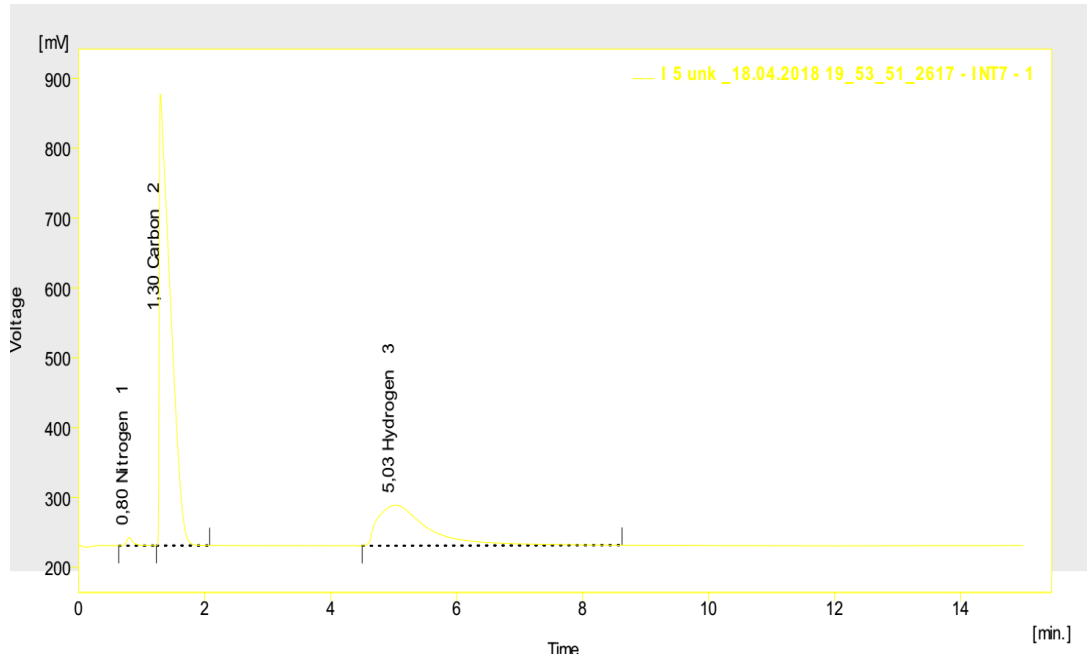
Şekil 3.31. Maktum meyvesinin etli kısmının Costech ECS 4010 Elementel Analiz kromatogramı



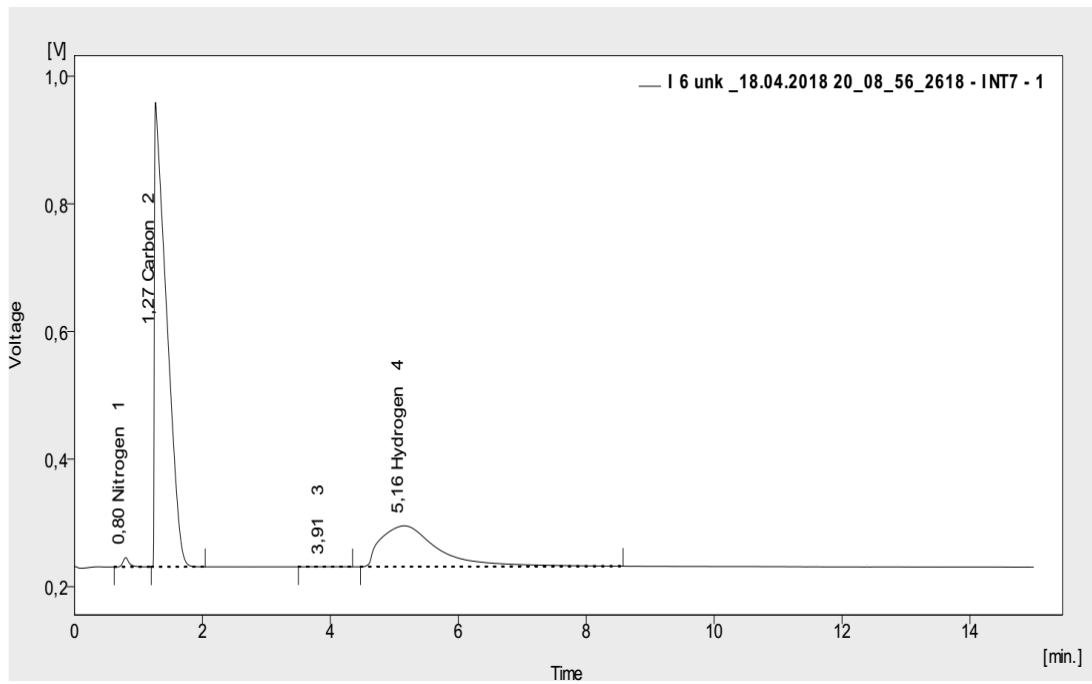
Şekil 3.32. Zuhtimutawi meyvesinin etli kısmının Costech ECS 4010 Elementel Analiz kromatogramı



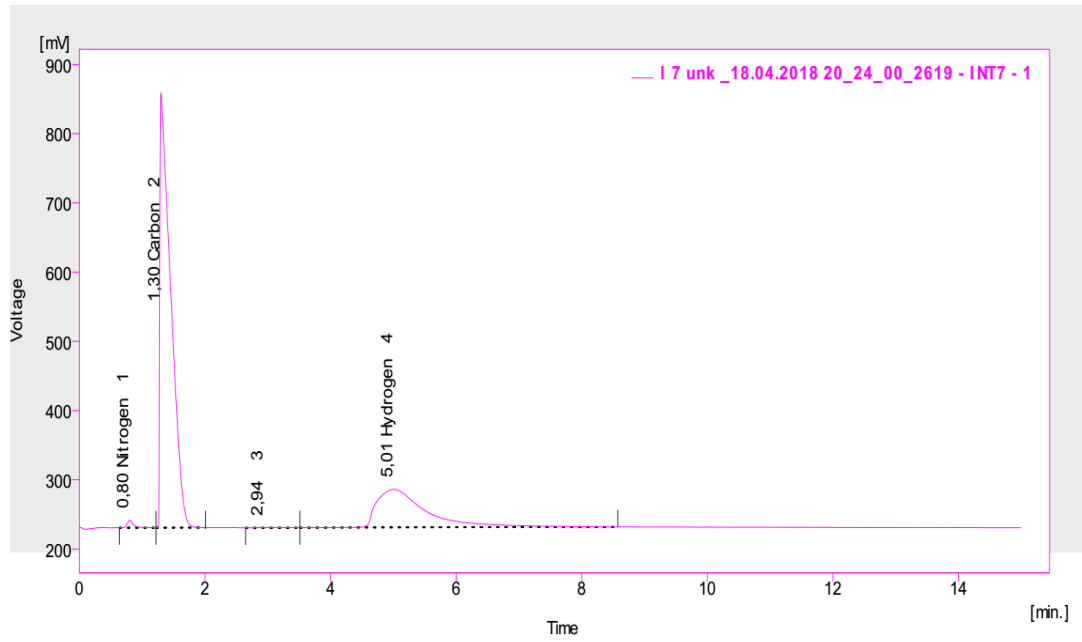
Şekil 3.33. Chukleti meyvesinin etli kısmının Costech ECS 4010 Elementel Analiz kromatogramı



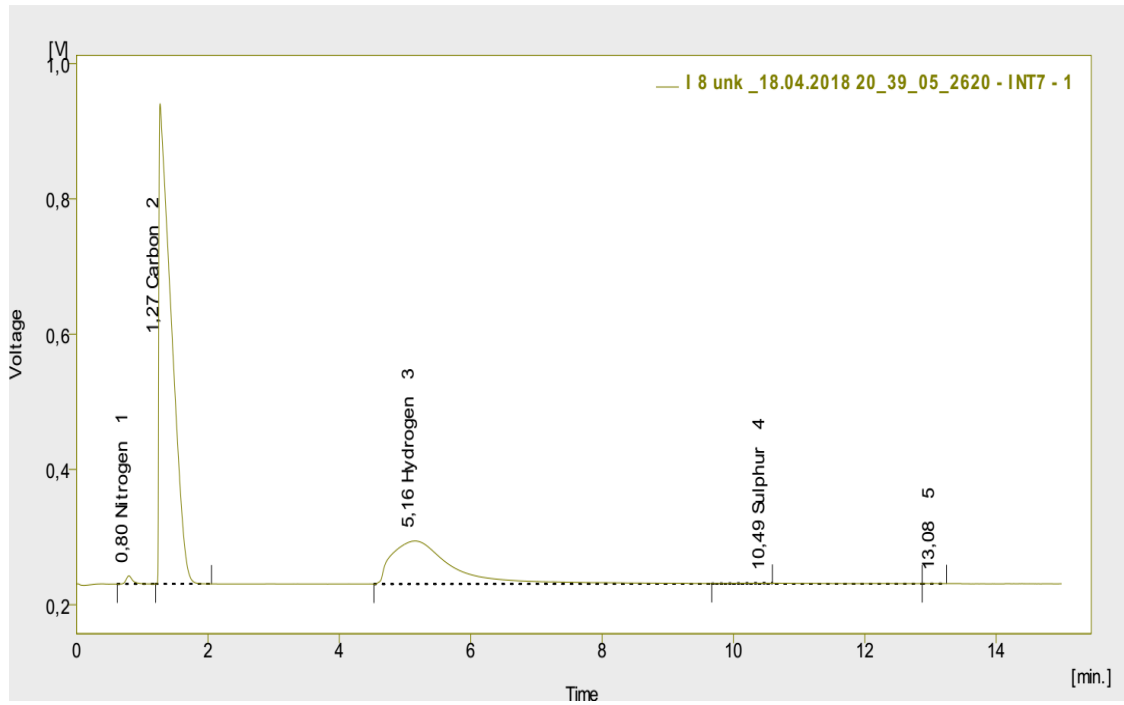
Şekil 3.34. Tiberzal meyvesinin etli kısmının Costech ECS 4010 Elementel Analiz kromatogramı



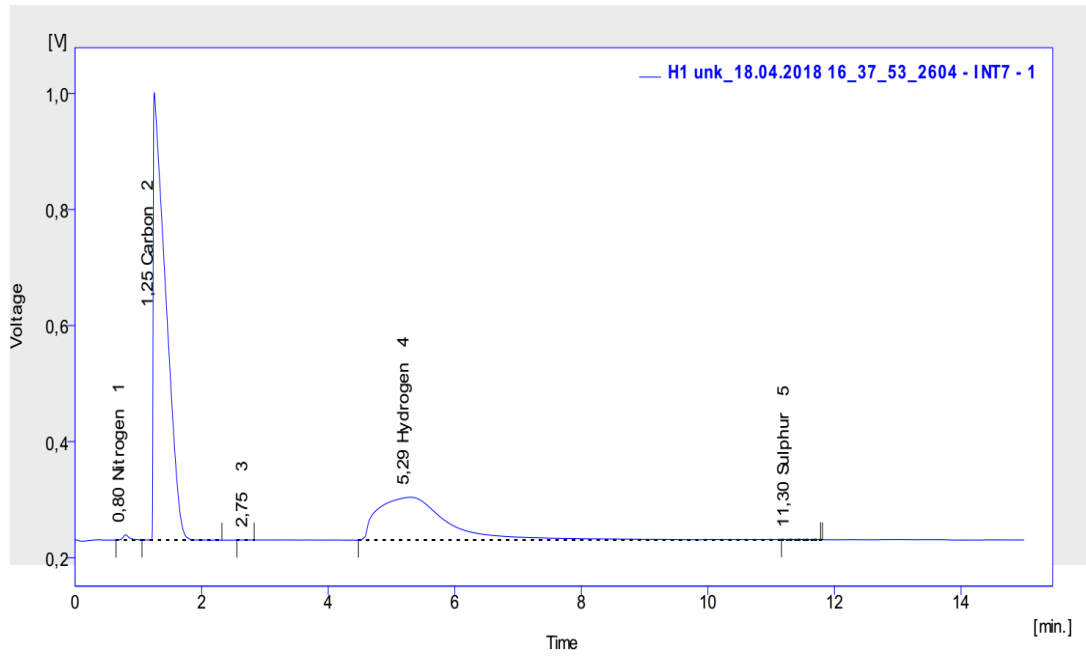
Şekil 3.35. Khadrawi meyvesinin etli kısmının Costech ECS 4010 Elementel Analiz kromatogramı



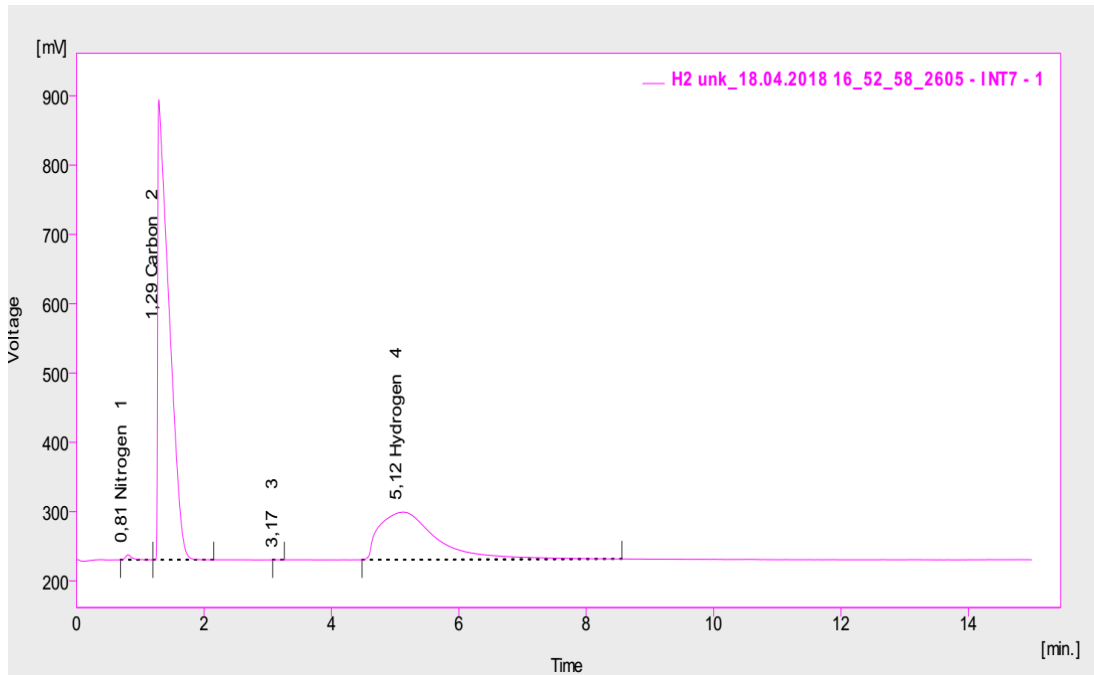
Şekil 3.36. Birem meyvesinin etli kısmının Costech ECS 4010 Elementel Analiz kromatogramı



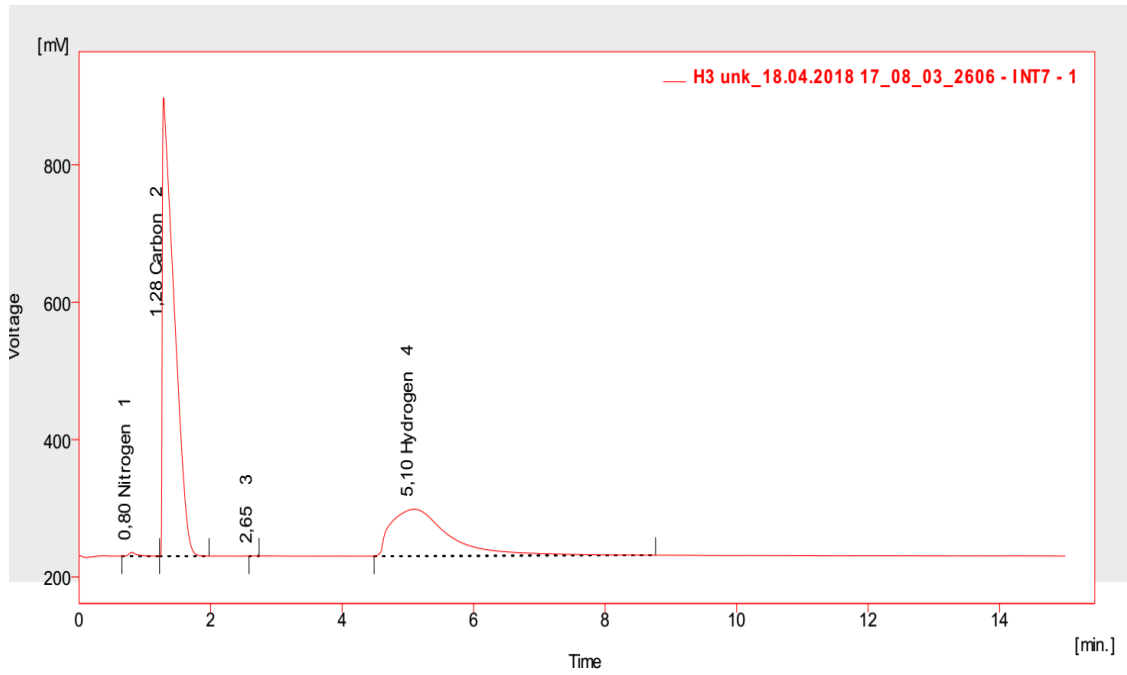
Şekil 3.37. Barhi meyvesinin etli kısmının Costech ECS 4010 Elementel Analiz kromatogramı



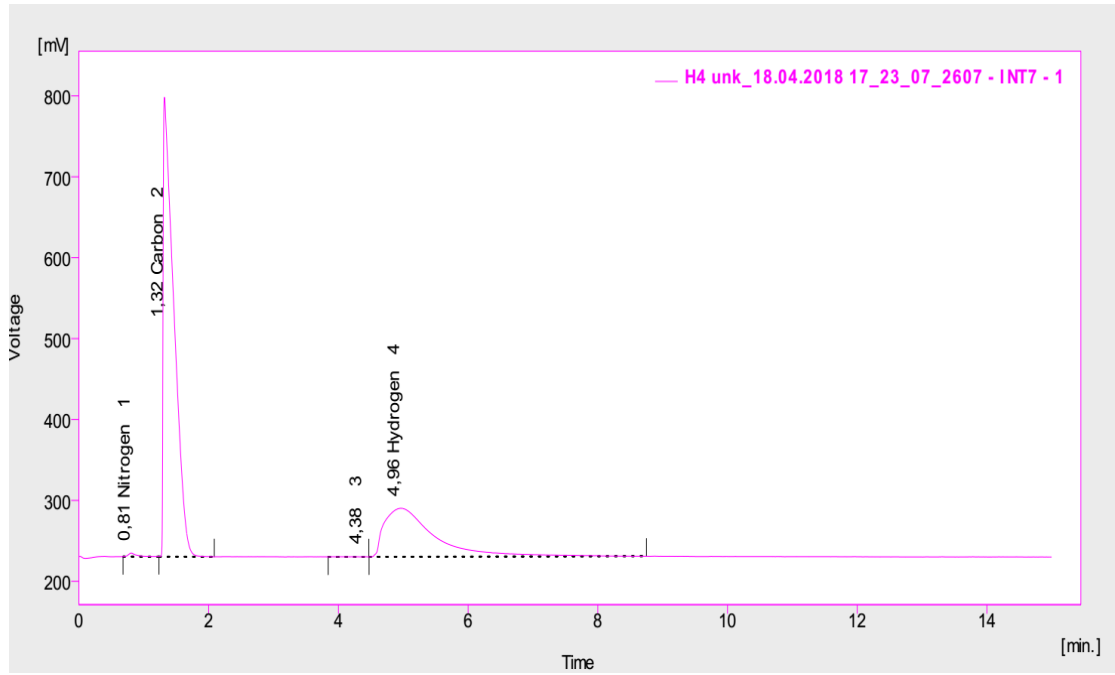
Şekil 3.38. Khasawi meyvesinin çekirdek kısmının Costech ECS 4010 Elementel Analiz kromatogramı



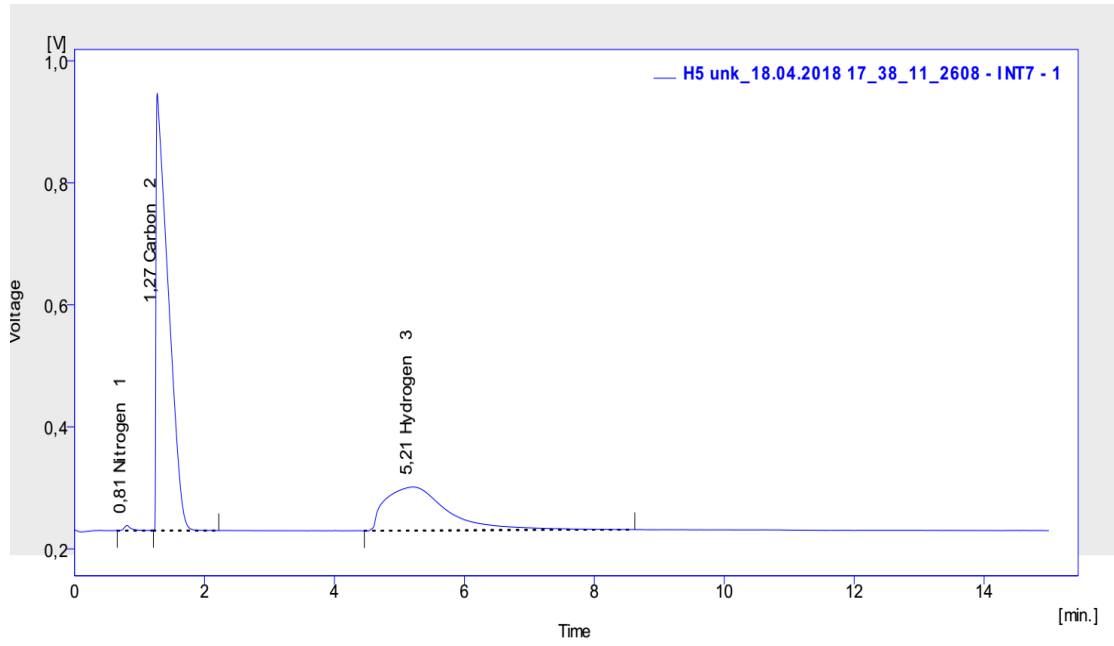
Şekil 3.39. Maktum meyvesinin çekirdek kısmının Costech ECS 4010 Elementel Analiz kromatogramı



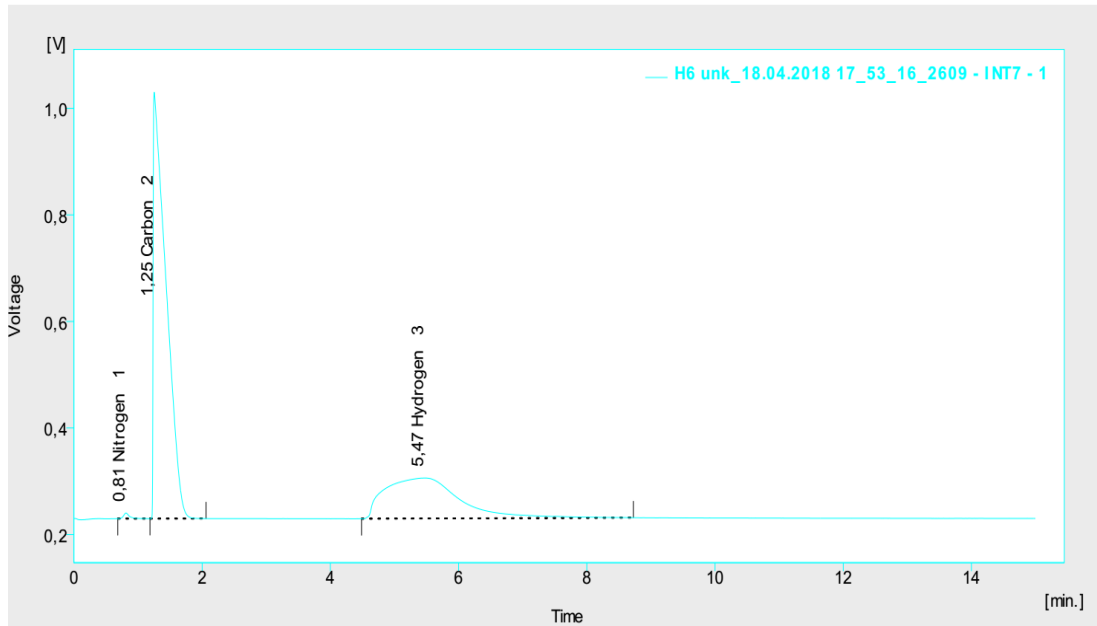
Şekil 3.40. Zuhmutawı meyvesinin çekirdek kısmının Costech ECS 4010 Elementel Analiz kromatogramı



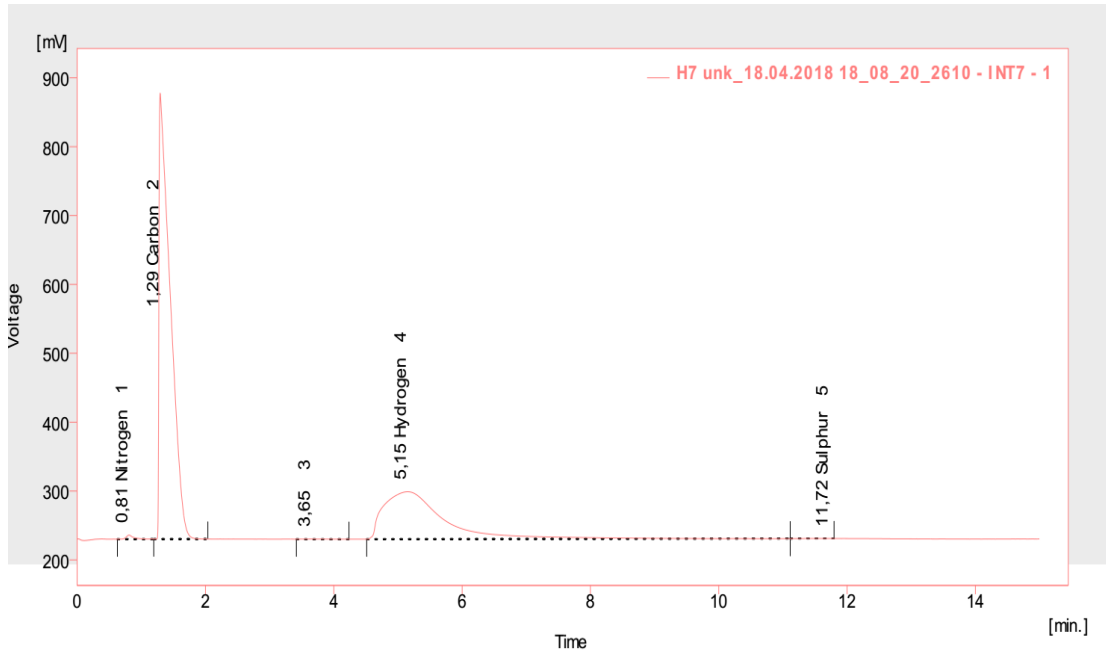
Şekil 3.41. Chukleti meyvesinin çekirdek kısmının Costech ECS 4010 Elementel Analiz kromatogramı



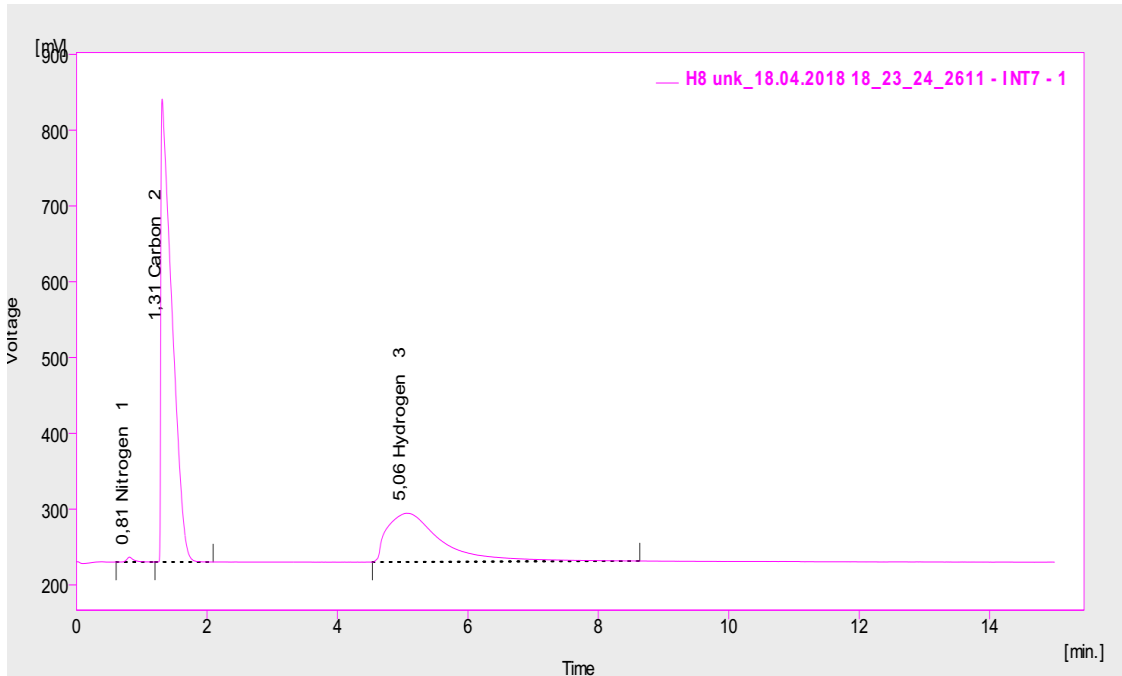
Şekil 3.42. Tiberzal meyvesinin çekirdek kısmının Costech ECS 4010 Elementel Analiz kromatogramı



Şekil 3.43. Khadrawi meyvesinin çekirdek kısmının Costech ECS 4010 Elementel Analiz kromatogramı



Şekil 3.44. Birem meyvesinin çekirdek kısmının Costech ECS 4010 Elementel Analiz kromatogramı



Şekil 3.45. Barhi meyvesinin çekirdek kısmının Costech ECS 4010 Elementel Analiz kromatogramı

3.6. Protein miktarı tayini

Hurma numunelerinin etli ve çekirdek kısımlarının protein miktarı; toplam azot miktarı üzerinden hesaplanmıştır. Elementel analiz cihazıyla elde edilen % Azot değerleri 6,25 katsayısı ile çarpılarak numunelerin protein oranları % olarak bulunmuştur (Şimşek ve ark., 2018)..

3.7. Toplam yağ tayini

n-Hegzan ekstreleri işlemi 8-10 saat devam ettikten sonra ekstraksiyon durduruldu. Isıtıcılar ve cam malzemeler soğuduktan sonra balon jojeler düzenden alındı. Rotary Evaporatör yardımıyla düşük basınç altında, çözücü iyice buharlaştırıldı. Balonun son ağırlığı kaydedildikten sonra hurma numunelerinin içindeki toplam yağ miktarları % yağ olarak aşağıdaki formülden hesaplandı.

$$\% \text{ Yağ (g /100 g)} = (M2-M1)/m \times 100$$

M1 = Sabit tartıma getirilmiş balonun ağırlığı (g).

M2 =Balonda son tartımda bulunan toplam yağ miktarı (g).

m = Alınan örneğin ağırlığı (g)

3.8. Numunelerin çekirdek kısımlarının yağ asidi kompozisyonları

3.8.1. GC-MS 2010 Analitik Koşulları:

Cihaz: GC-MS 2010 Plus

Kolon: TRCN-100 (100 m x 0.25 mm x 0.20 µm)

Enjeksiyon Sıcaklığı: 250 °C

Enjeksiyon Modu: Split

Akış Kontrol Modu: Pressure

Basınç: 250 kPa

Split Oranı: 100

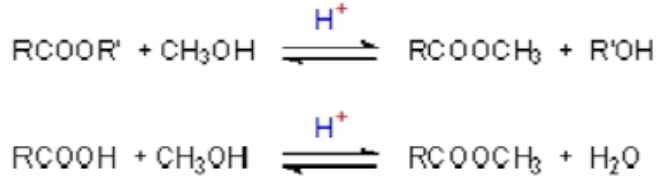
Kolon Sıcaklık Programı: 140 °C 5 dk ve 4 °C/dk 240 °C 15 dk

FID Sıcaklığı: 250 °C

Enjeksiyon Hacmi: 1 µL

3.8.2. Numunelerin hazırlanması ve cihazda okutulması

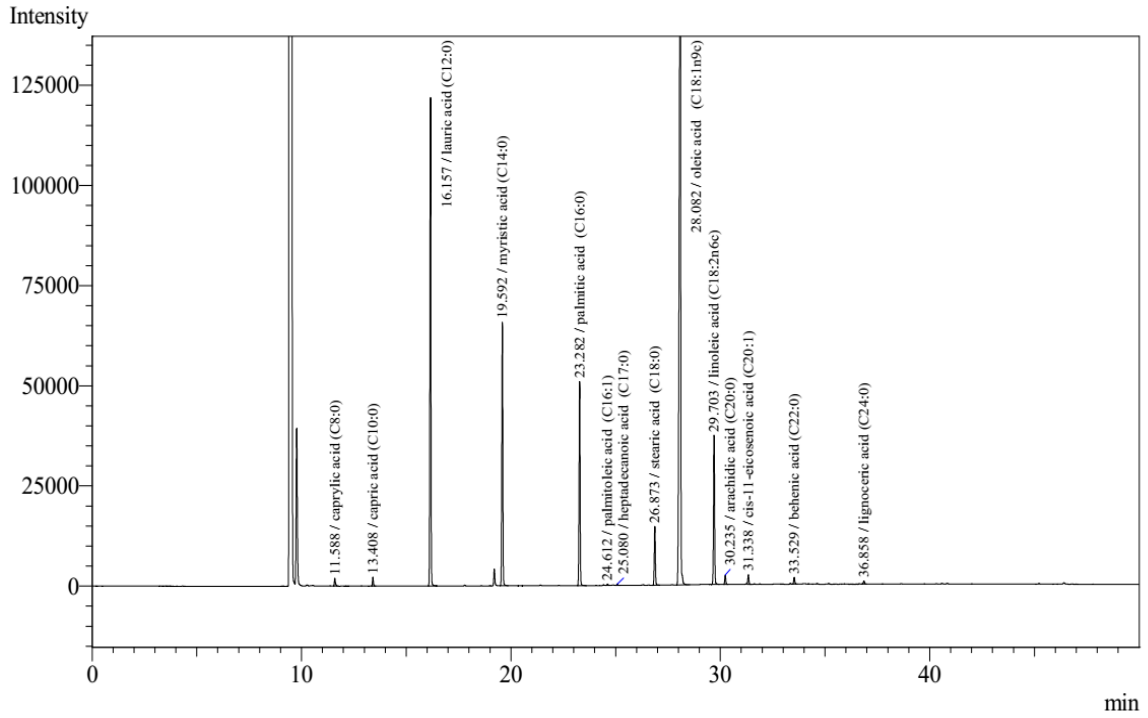
Yağ asitleri metil ester türevlerine dönüştürülerek analiz yapıldı.



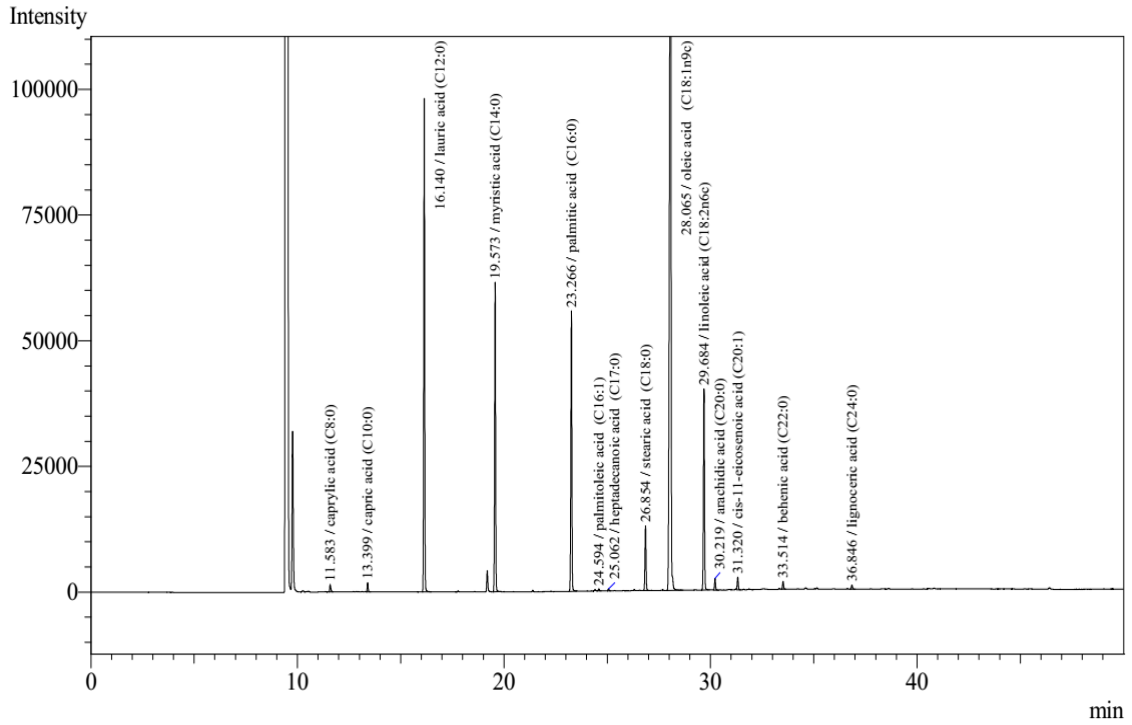
- Soxhlet düzeneği ile elde edilen yağlardan 0.1 gr 15 ml'lik ağzı kapaklı plastik santrifüj tüpüne alındı.
- Kapaklı plastik santrifüj tüpüne 2 ml n-hekzan eklendi.
- Plastik santrifüj tüplerin kapakları kapatılarak kuvvetlice çalkalandı.
- 0.2 ml 2N metanollü KOH çözeltisi eklendi.
- Plastik santrifüj tüplerin kapakları kapatılarak tekrar kuvvetlice çalkalandı.
- Üst faz berraklaşana kadar 1-2 saat, karanlık ortamda bekletildi.
- Üst faz GC vialine alınıp cihazda okutuldu (DFAMEGC, 2017).

3.8.3. Yağ asitleri kompozisyonlarının CG-MS kromatogramları

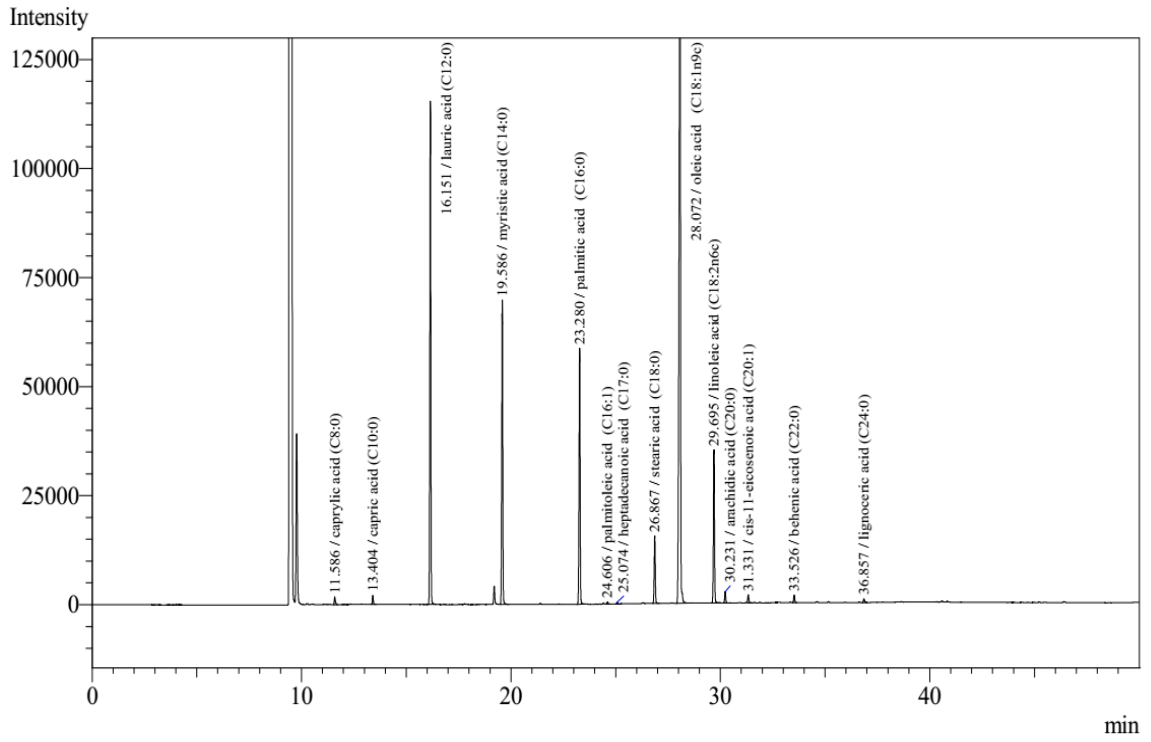
Hurma numunelerin çekirdek kısımların yağ asitleri kompozisyonlarının CG-MS kromatogramları aşağıda (Şekil 3.46-Şekil 3.53)'de verilmiştir.



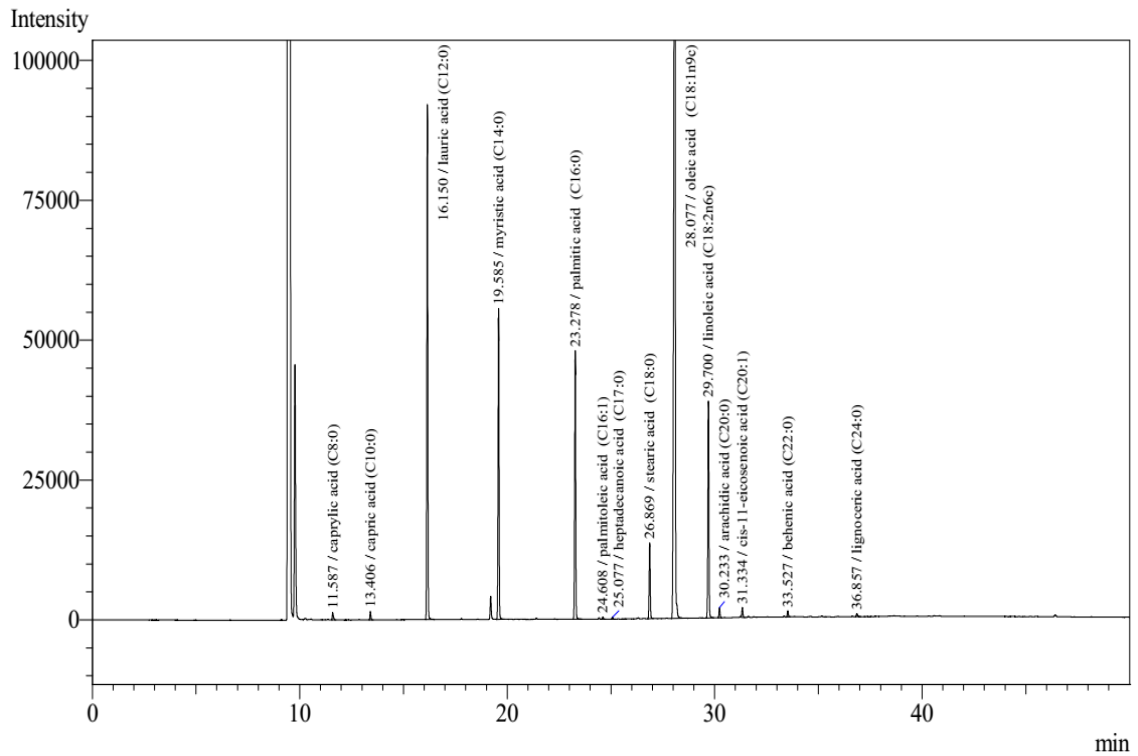
Şekil 3.46. Khastawi meyvesinin çekirdek kısmının Yağ asitleri kompozisyonlarının CG-MS kromatogramı



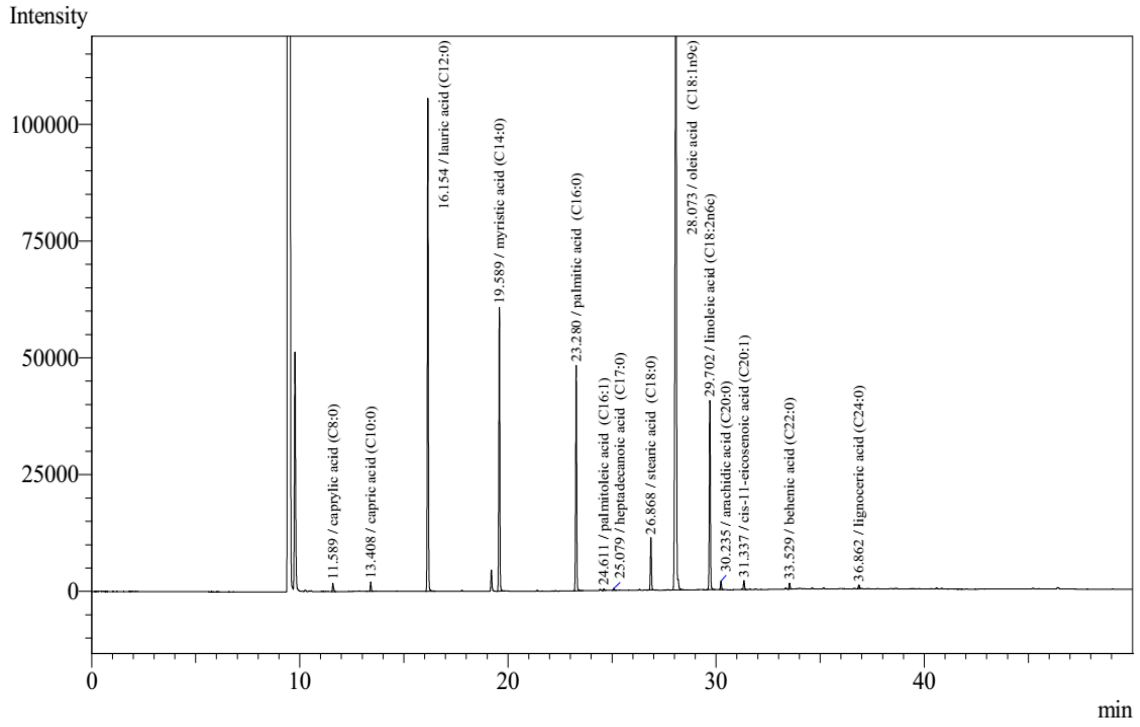
Şekil 3.47. Maktum meyvesinin çekirdek kısmının Yağ asitleri kompozisyonlarının CG-MS kromatogramı



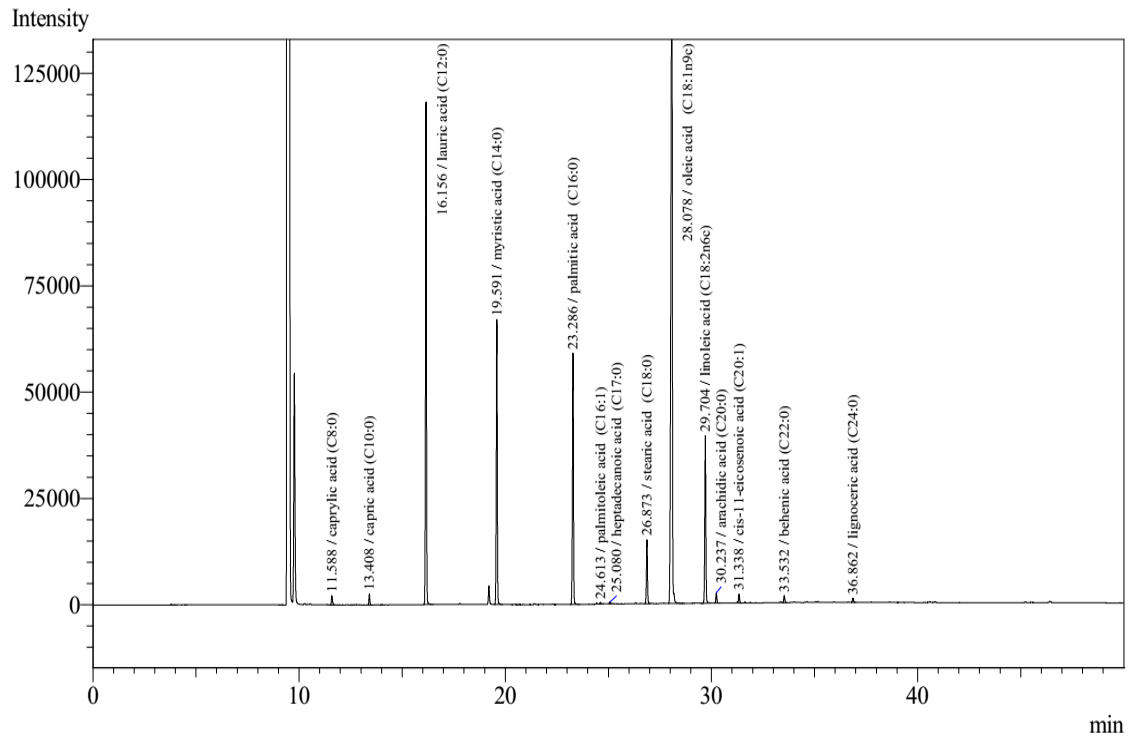
Şekil 3.48. Zuhmutawi meyvesinin çekirdek kısmının Yağ asitleri kompozisyonlarının CG-MS kromatogramı



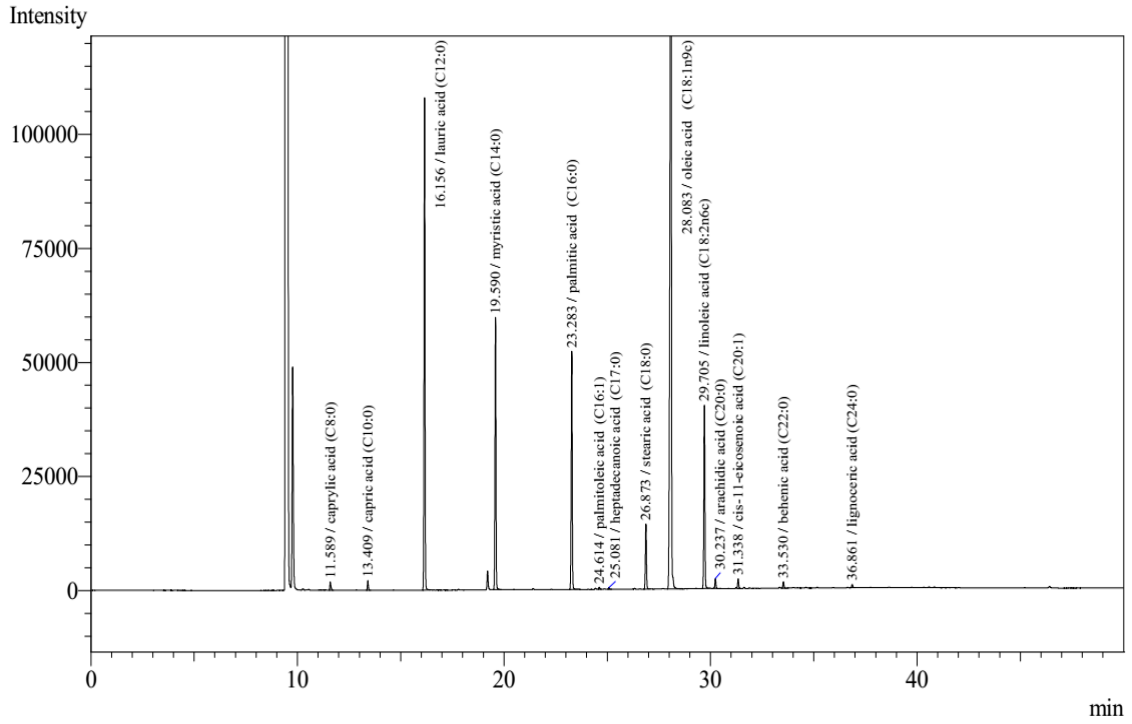
Şekil 3.49. Chukleti meyvesinin çekirdek kısmının Yağ asitleri kompozisyonlarının CG-MS kromatogramı



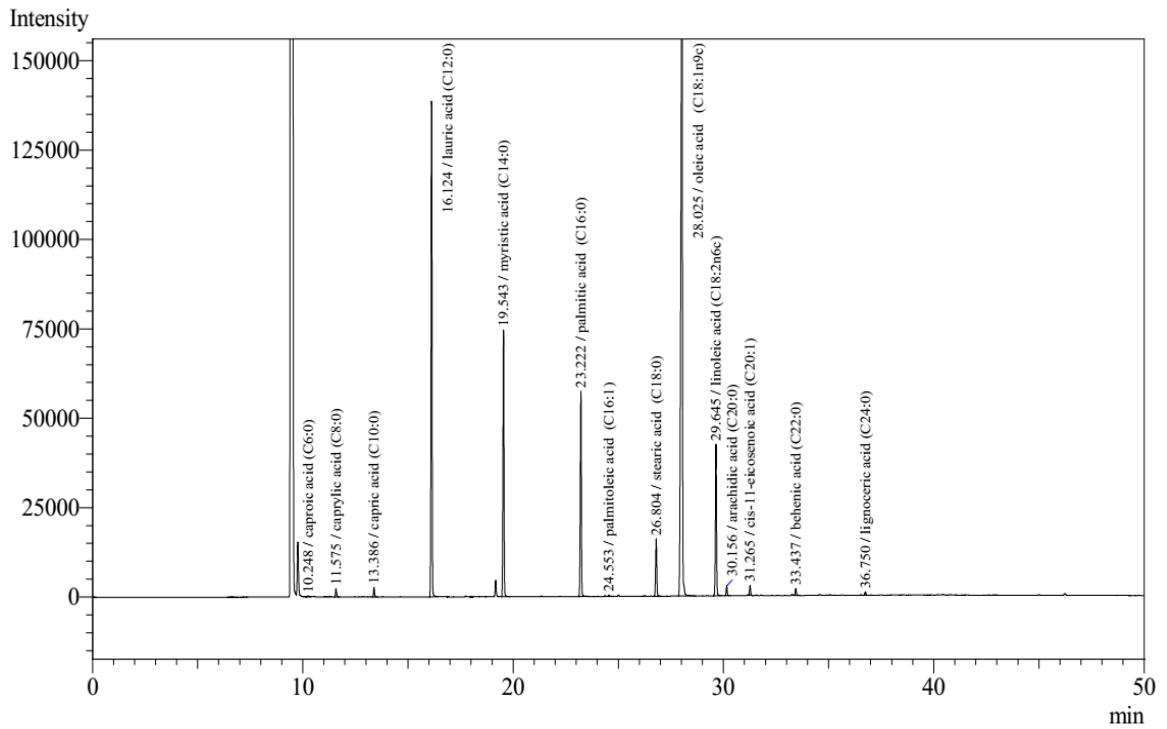
Şekil 3.50. Tiberzal meyvesinin çekirdek kısmının Yağ asitleri kompozisyonlarının CG-MS kromatogramı



Şekil 3.51. Khadrawi meyvesinin çekirdek kısmının Yağ asitleri kompozisyonlarının CG-MS kromatogramı



Şekil 3.52. Birem meyvesinin çekirdek kısmının Yağ asitleri kompozisyonlarının CG-MS kromatogramı



Şekil 3.53. Barhi meyvesinin çekirdek kısmının Yağ asitleri kompozisyonlarının CG-MS kromatogramı

3.9. Fenolik bileşiklerin tayini

Fenolik bileşiklerin kalitatif ve kantitatif olarak tayini LC-MS/MS cihazı kullanılarak belirlenmiştir. LC-MS/MS analizlerinde bazı Achillea L. türlerinin LC-MS/MS ile metabolik profillerinin çıkarılmasında kullanılan metod modifiye edilerek uygulanmıştır (Yılmaz, 2015). Bu araştırma, Dicle Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi (DÜBTAM) laboratuvarında yürütülmüştür.

Ekstraksiyon sonucunda elde edilen ham ekstratlar Metanolda çözülerek 1000 mg/kg derişimde 1,5 ml'lik çözeltiler hazırlandı. Cihaza verilmeden önce 0.22 µm filtreden geçirilip HPLC viallerine aktarıldı

3.9.1. Fenolik Bileşiklerin Tayininde Kullanılan kimyasallar

Protokateşik asit, ferulik asit, klorojenik asit, rozmarinik asit, sinnamik asit, sinapinik asit, sirinjik asit, pirokatekol, p-kumarik asit, o-kumarik asit, gallik asit, 4-hidroksi benzoik asit, kafeik asit, vanilik asit, salisilik asit, hesperidin, apigetrin, likiritigenin, izokersitrin, hesperetin, roifolin, nikotiflorin, fisetin, naringenin, rutin, kersetin, kamferol, mirisetin, kersitrin, luteolin, apigenin, krisin, malikasit, kinik asit, fumarik asit, kumarin, vanilin, formik asit, amonyum format, ultrasaf su, metanol

3.9.2. Fenolik Bileşiklerin Tayininde Kullanılan Cihazlar

- LC-MS/MS (Shimadzu LCMS 8040model)
- Rotaevaporator (Büchi,İsviçre)
- Otomatikpipetler (10-100 µL, 100-1000 µL, 500-5000 µL)(Eppendorf,Almanya)
- Hassasterazi (Scaltec SBA31)
- pH-metre (Thermo, AmerikaBirleşikDevletleri)
- Jeio-Tech ultrasonik banyo(Kore)
- Ultra safsuci (Sartorius, Arium Pro,Almanya)
- Vortex (LMS Co. LTD, Japonya)

3.9.3. LC-MS/MS Cihazı Kromatografik Şartları

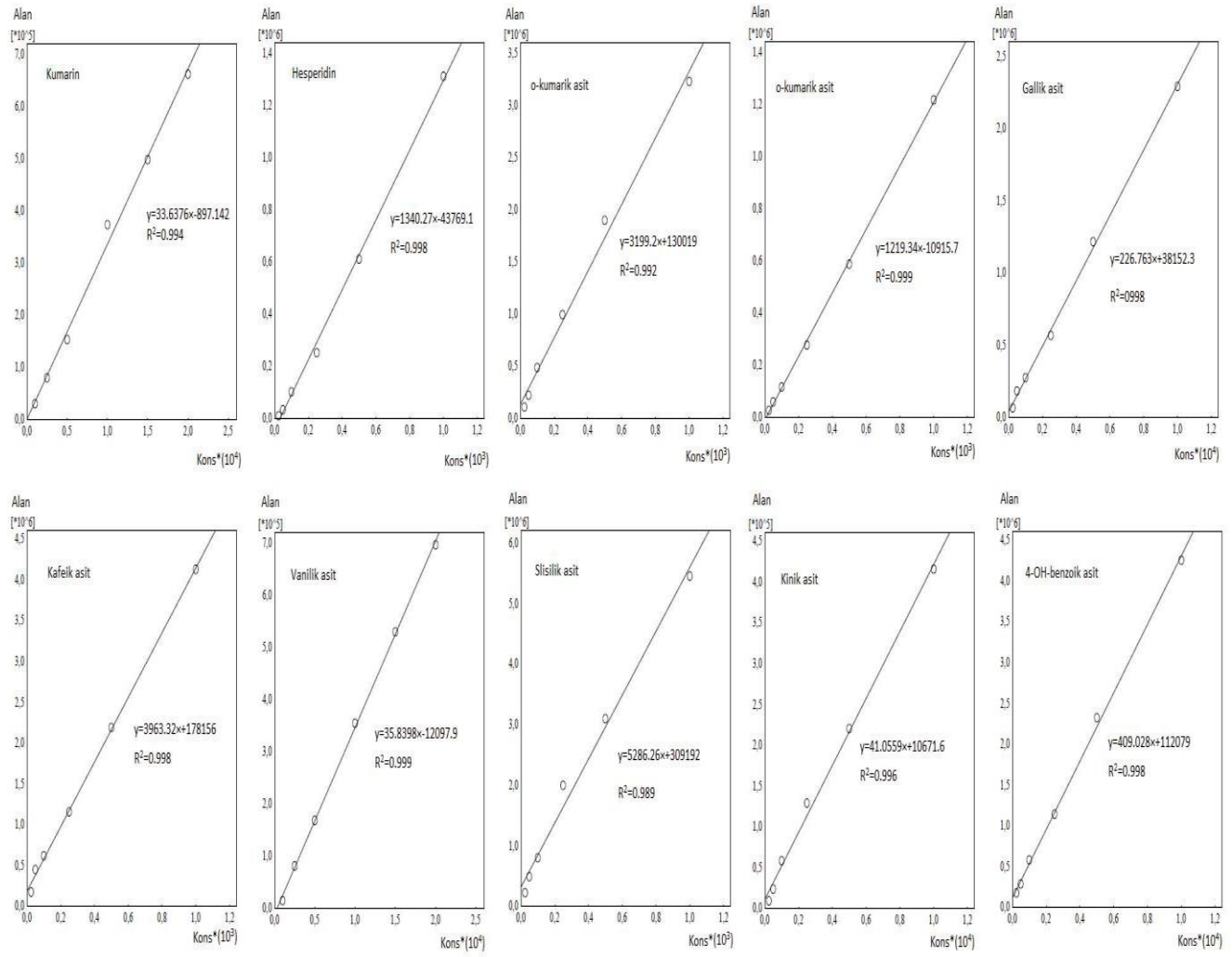
- interface (ara yüz) sıcaklığı: 350 °C
- DL sıcaklığı: 250 °C
- heat block sıcaklığı: 400 °C
- nebulizer gaz (N₂) akışı: 3 L/dk
- kuru gaz(N₂) sıcaklığı: 15 L/dk

Kromatografik ayırım, Inertsil ODS-4 model C18 (100 mm×2,1 mm, 2µm) kolonda gerçekleştirilmiştir. Analiz aşamasında kolon fırının sıcaklığı 35 °C'ye ayarlanmıştır. Elüsyon gradiyentinde hareketli faz A şişesi için ultrasaf su ve hareketli faz B şişesi için metanol kullanılmıştır. Kromatografik ayırımı ve iyonlaştırmayı kolaylaştırmak için su fazına 10 mM amonyum format (HCO₂NH₄) ve % 0,1 formik asit (CH₂O₂) eklenmiştir.

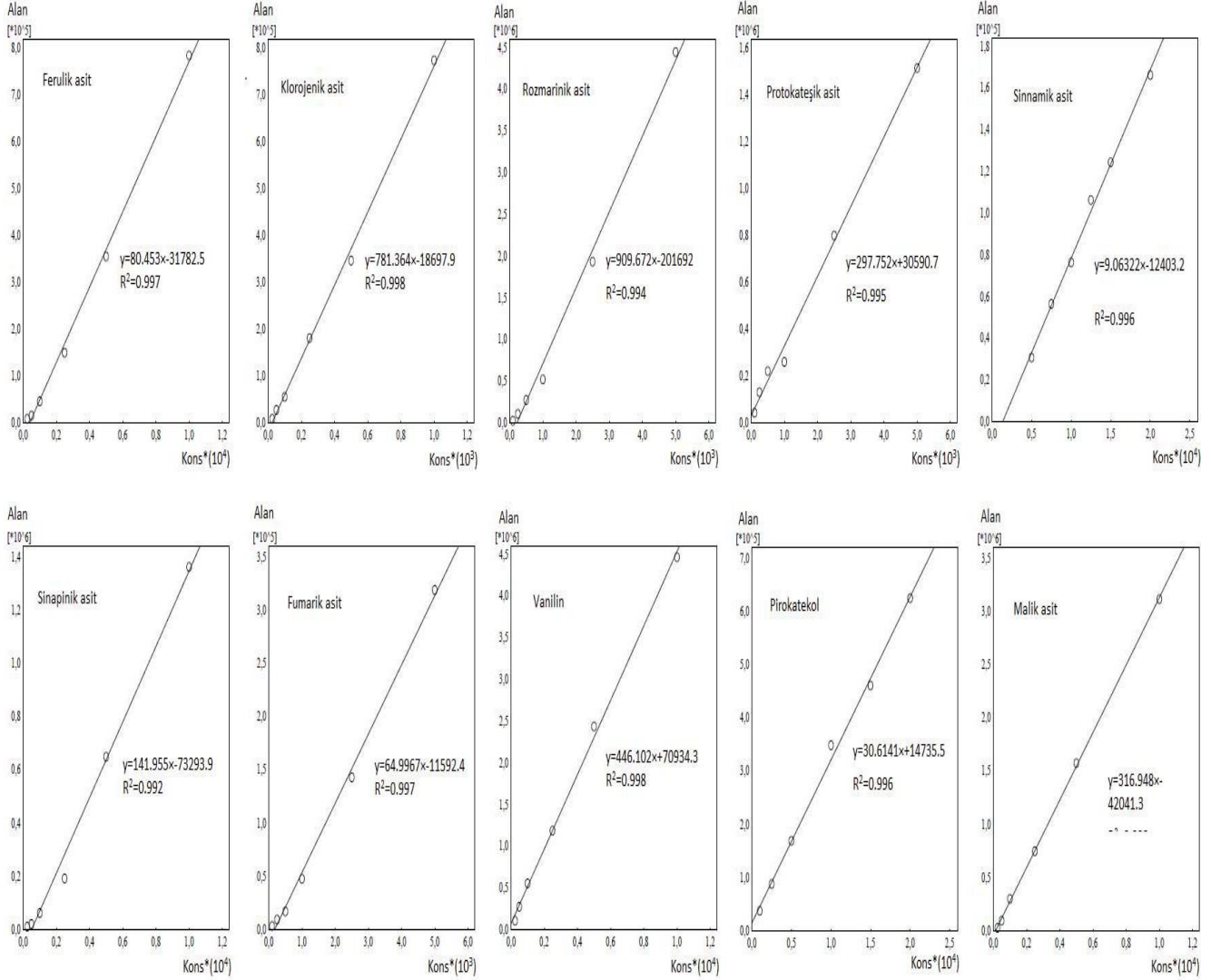
Numunelerin en uygun ayırımının gerçekleşmesi için Uygulanan gradient programı şu şekildedir. 5-20% B (1-10 dk), 20% B (9-22 dk), 21-50% B (23-35 dk), 95% B (35-40), 5% B (42-50 dk) şeklinde ayarlanmıştır. Hareketli faz akış hızı 0,25 mL/dk ve enjeksiyon hacmi 4 µL olarak belirlenmiştir.

3.9.4. Fenolik Bileşik Standartların Kalibrasyon Grafikleri

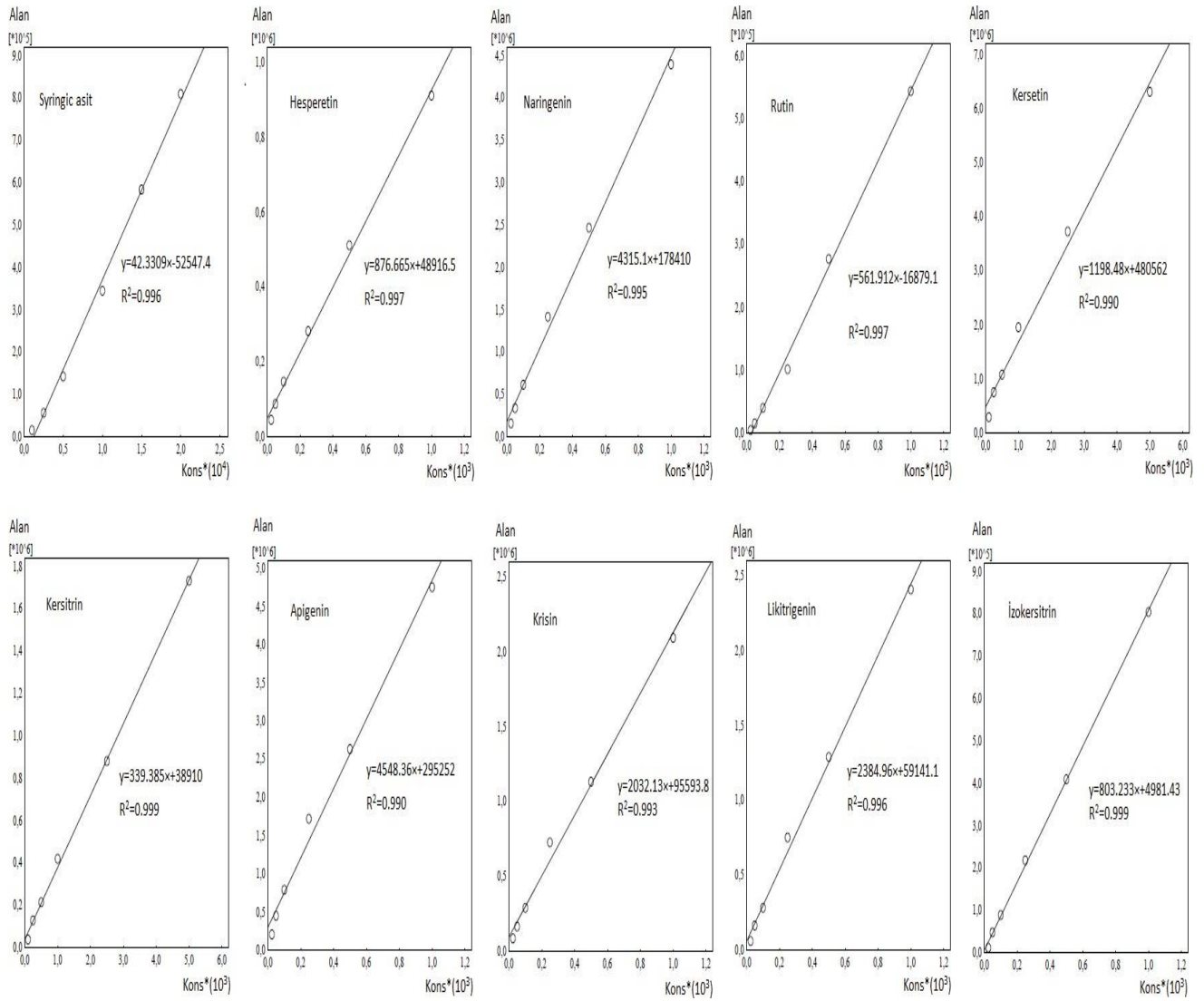
37 adet Fenolik Bileşik standartlar LC-MS/MS'te okutulup 6 noktalı kalibrasyon eğrileri çizilmiştir. Kalibrasyon eğrilerine ait grafikler, belirleme katsayıları (R²) ve denklemler aşağıda verilmiştir.



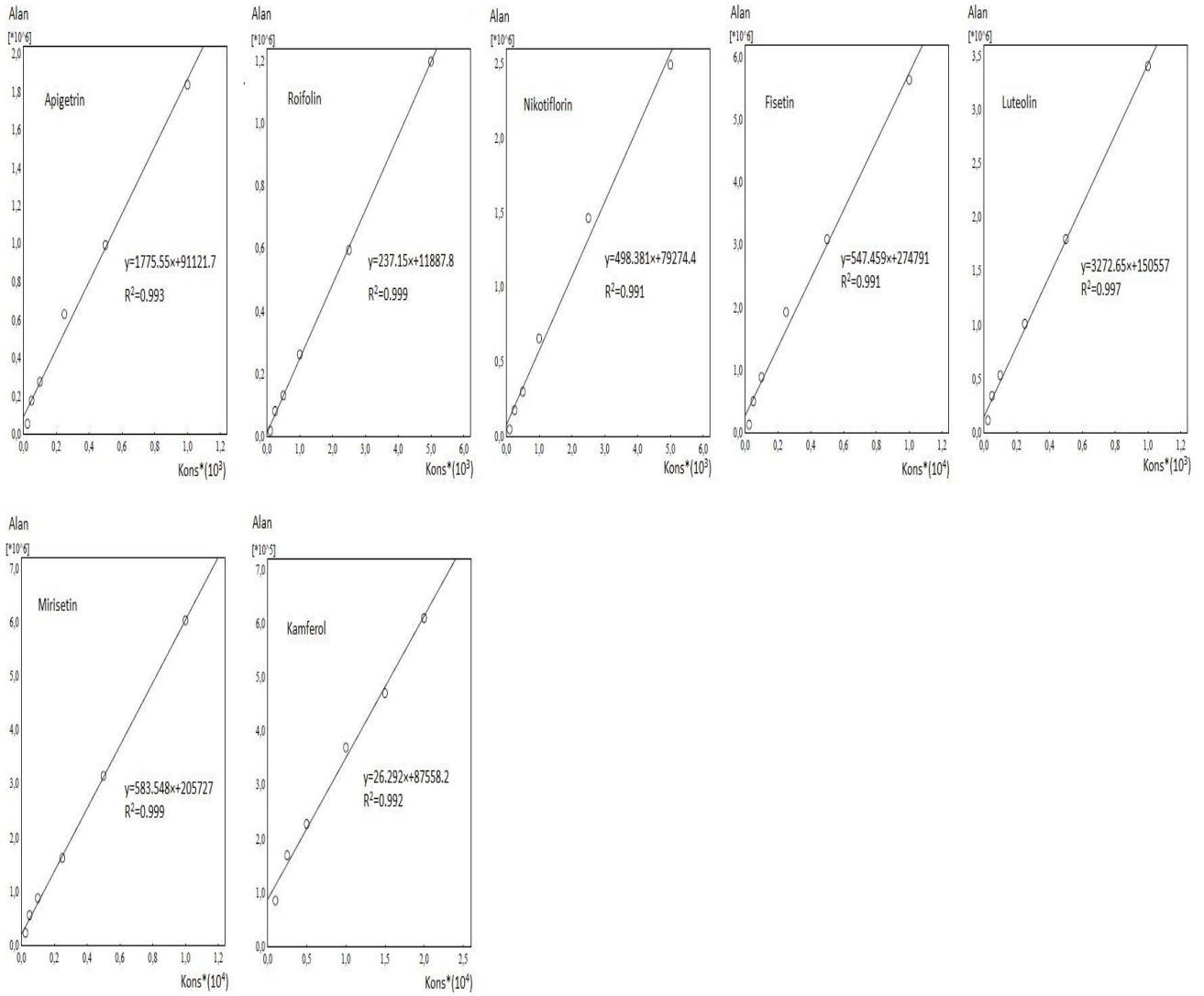
Şekil 3.54. Fenolik Bileşik Standartların Kalibrasyon eğrileri-1



Şekil 3.55. Fenolik Bileşik Standartların Kalibrasyon eğrileri-2



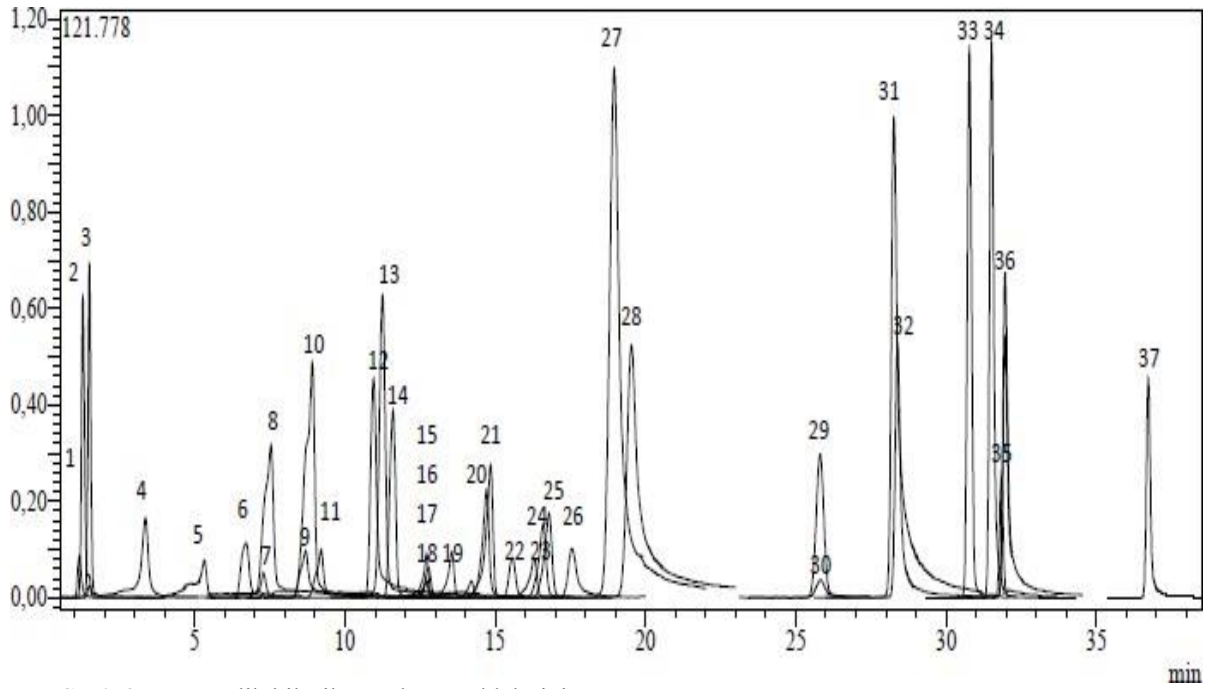
Şekil 3.56. Fenolik Bileşik Standartların Kalibrasyon eğrileri-3



Şekil 3.57. Fenolik Bileşik Standartların Kalibrasyon eğrileri-4

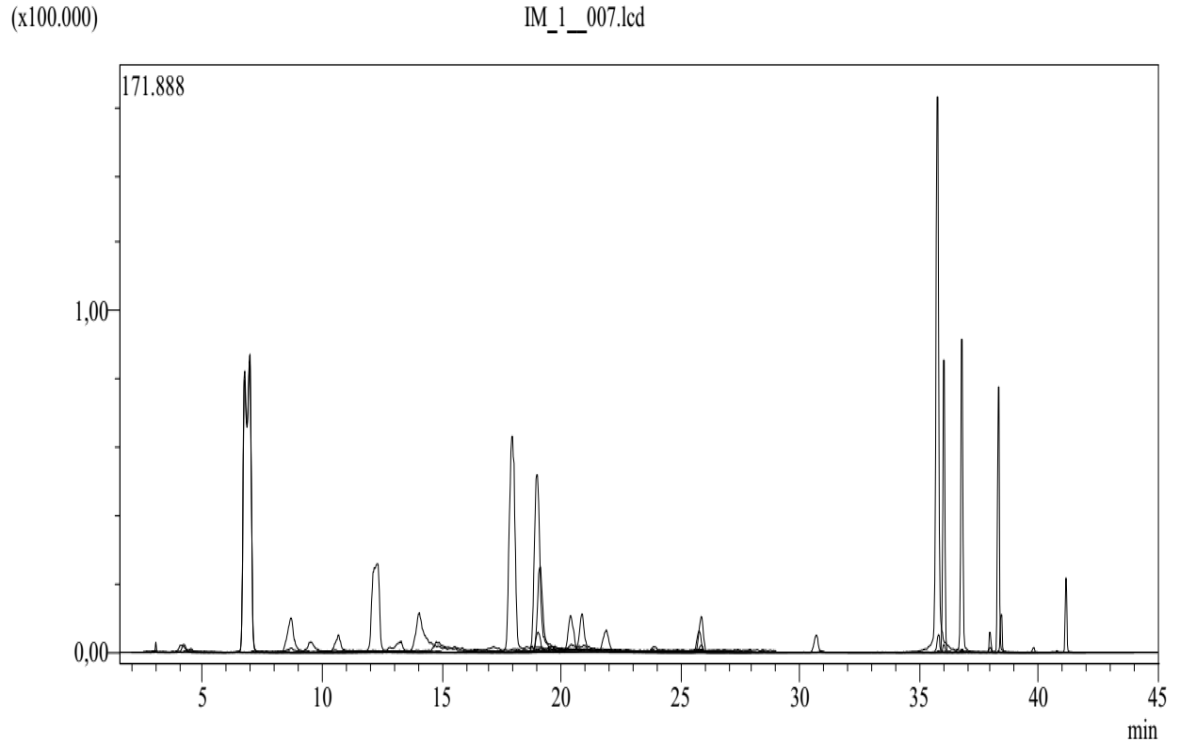
3.9.5. Fenolik Bileşik Standart ve Numunelerin Kromatogramları

LC-MS/MS çalışmasında 37 adet fitokimyasal standart maddenin kalitatif ve kantitatif analizi yapıldı. Analizlere ait Standart Kromatogramlar aşağıda(Şekil 3.58) verilmiştir. Çalışılan hurma numunelerinin etli ve çekirdek kısımlarının etanol ekstraktlarının Fenolik Bileşiklerin profilleri LC-MS/MS cihazı ile çıkarıldı.

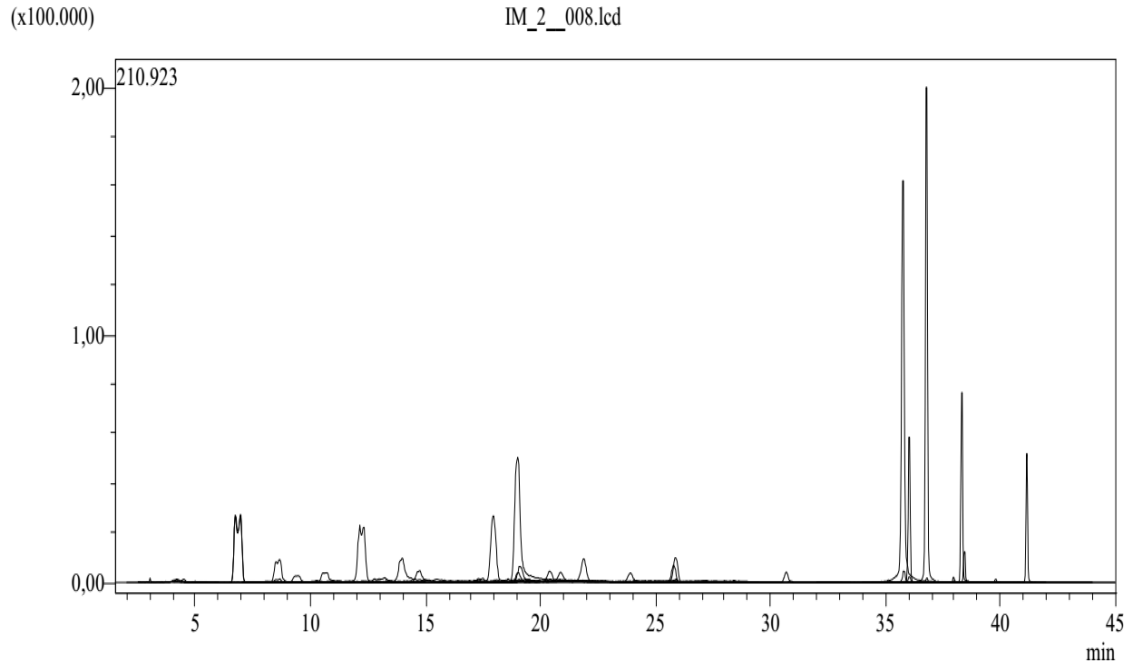


Şekil 3.58. Fenolik bileşik standart maddelerinin LC-MS/MS Kromatogramı

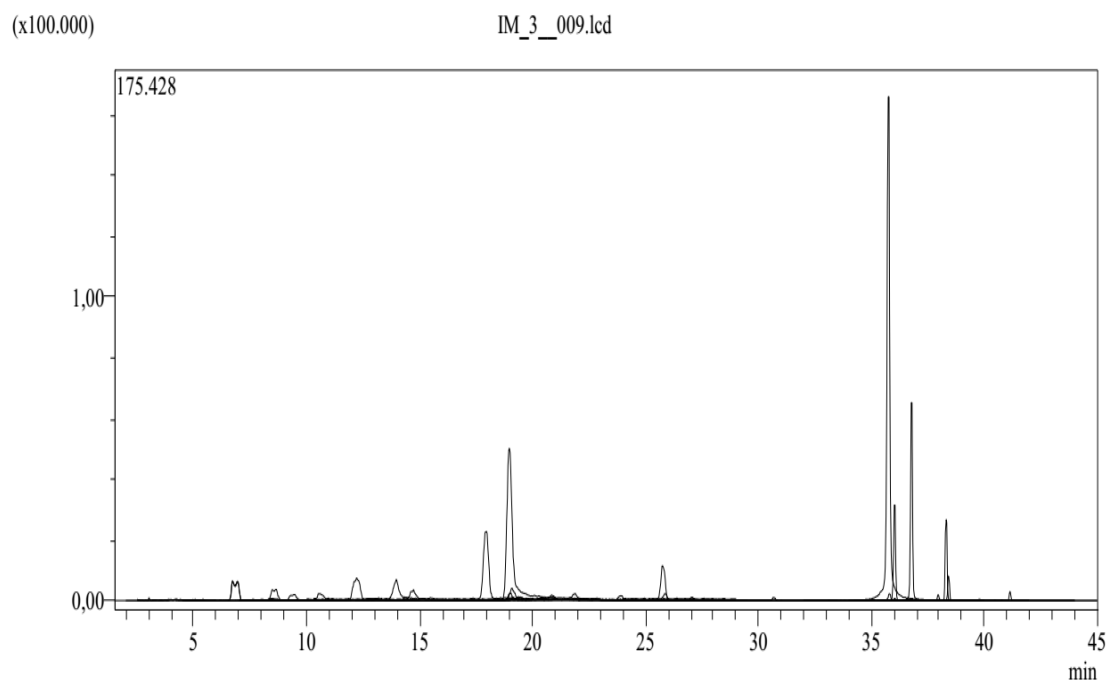
Hurma numunelerin etli ve çekirdek kısımlarının etanol ekstratlarının kromatogramları (Şekil 3.59-Şekil 3.74)'de verilmiştir.



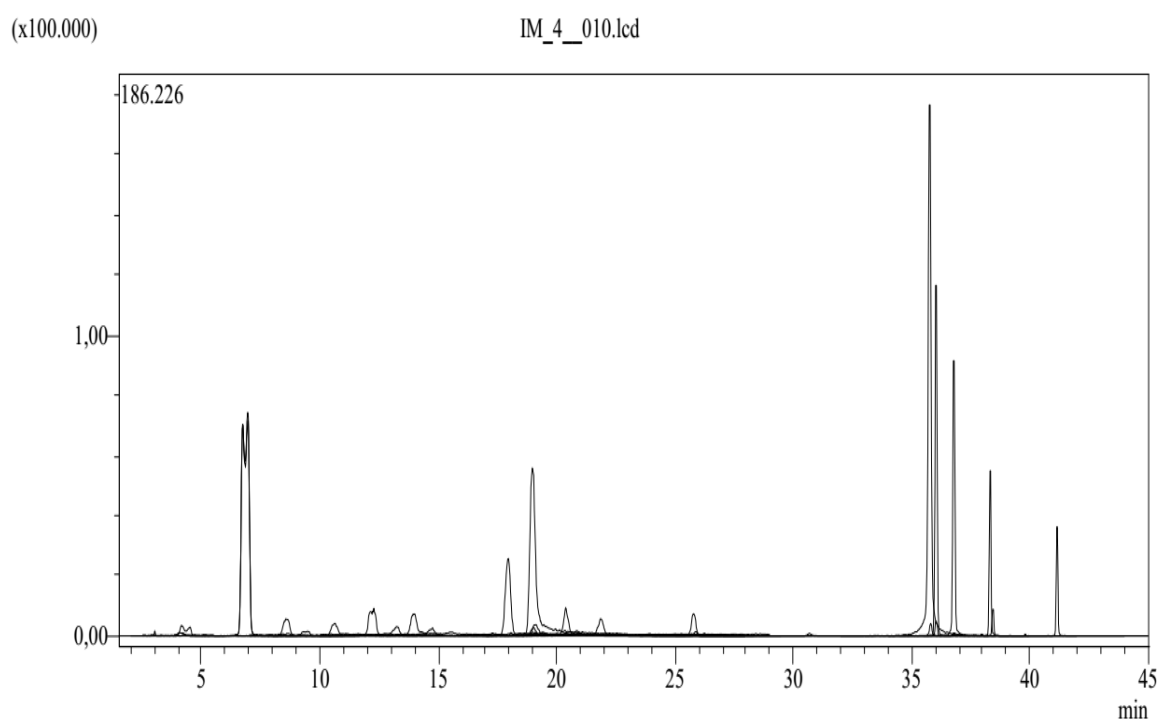
Şekil 3.59. Khastawi meyvesinin etli kısmının Etanol ekstresinin LC-MS/MS kromatogramı



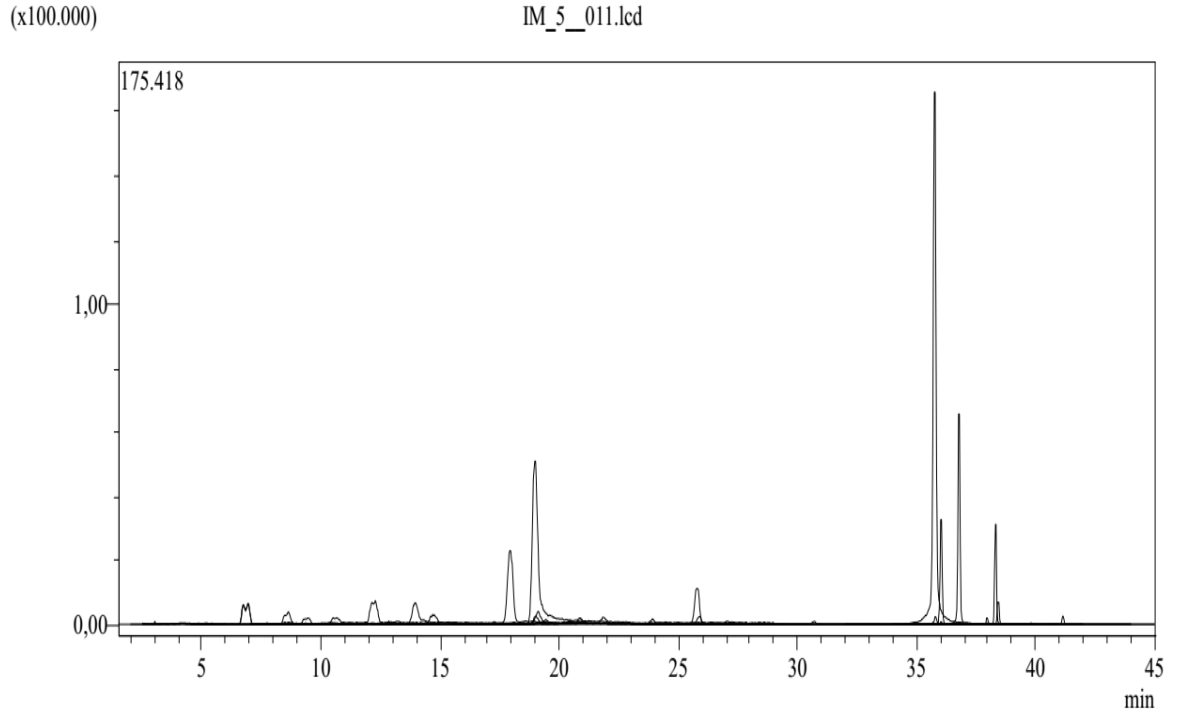
Şekil 3.60. Maktum meyvesinin etli kısmının Etanol ekstresinin LC-MS/MS kromatogramı



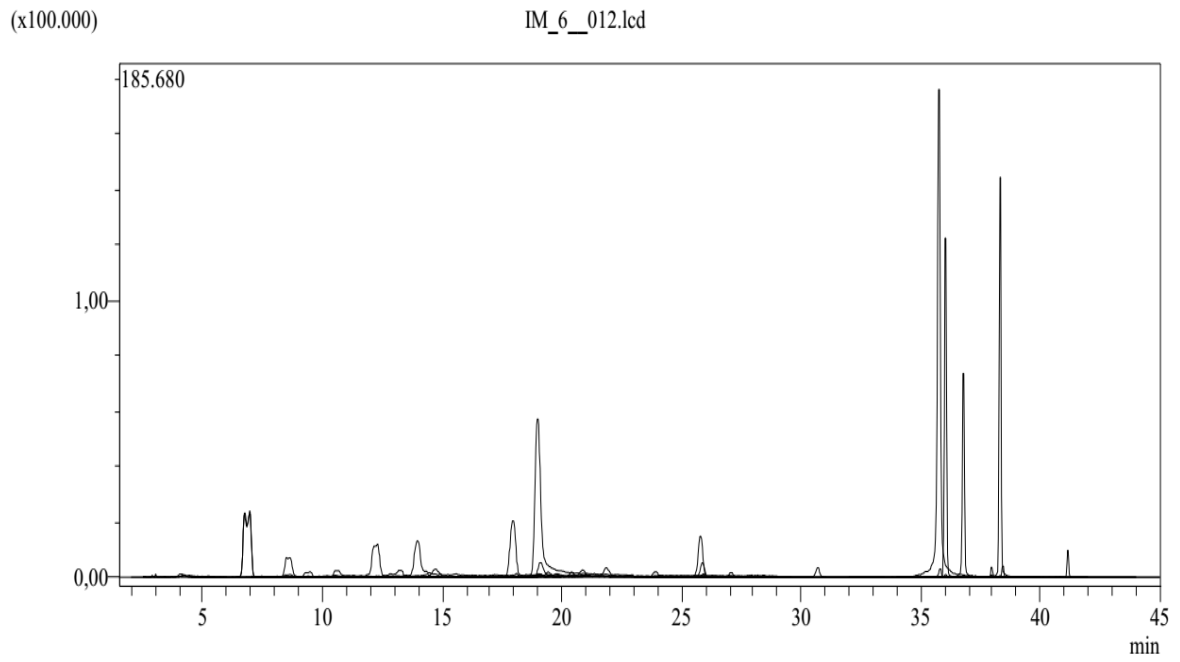
Şekil 3.61. Zuhtimutawi meyvesinin etli kısmının Etanol ekstresinin LC-MS/MS kromatogramı



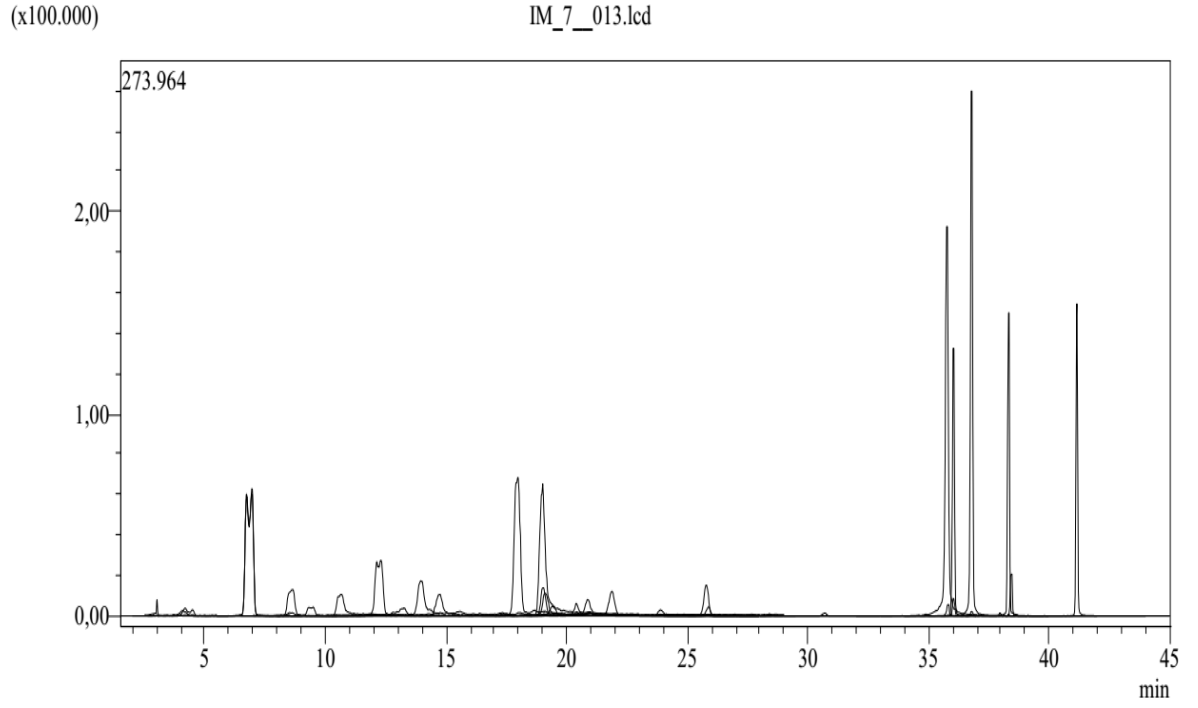
Şekil 3.62. Chukleti meyvesinin etli kısmının Etanol ekstresinin LC-MS/MS kromatogramı



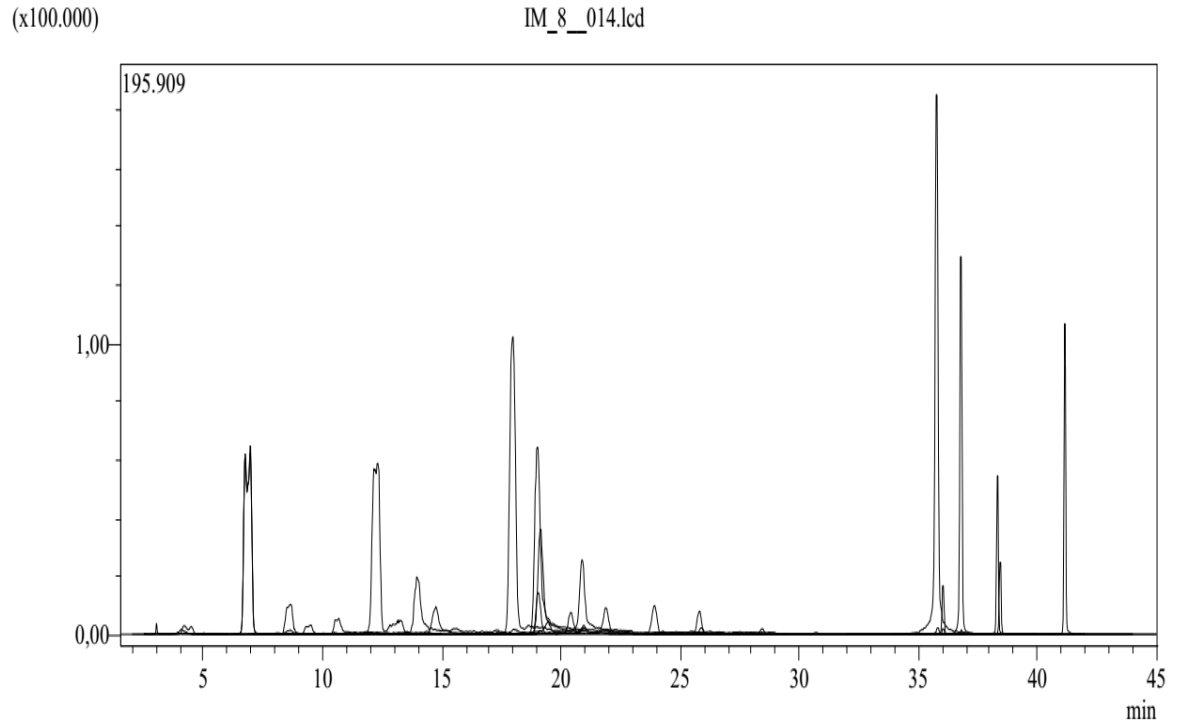
Şekil 3.63. Tiberzal meyvesinin etli kısmının Etanol ekstresinin LC-MS/MS kromatogramı



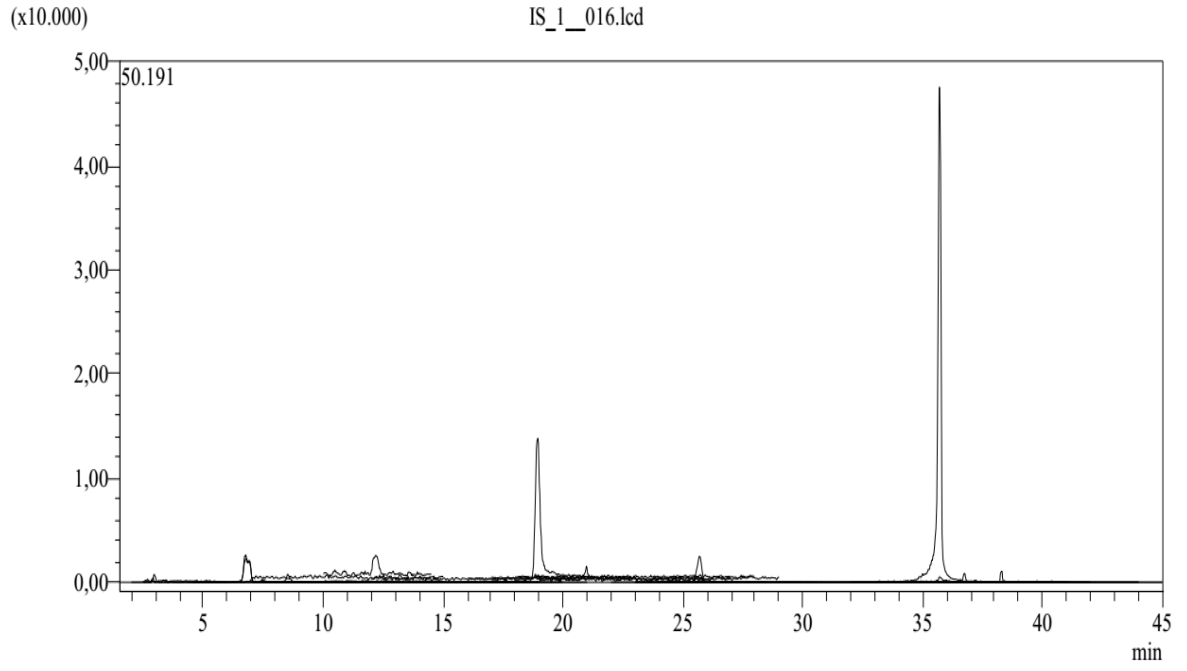
Şekil 3.64. Khadrawi meyvesinin etli kısmının Etanol ekstresinin LC-MS/MS kromatogramı



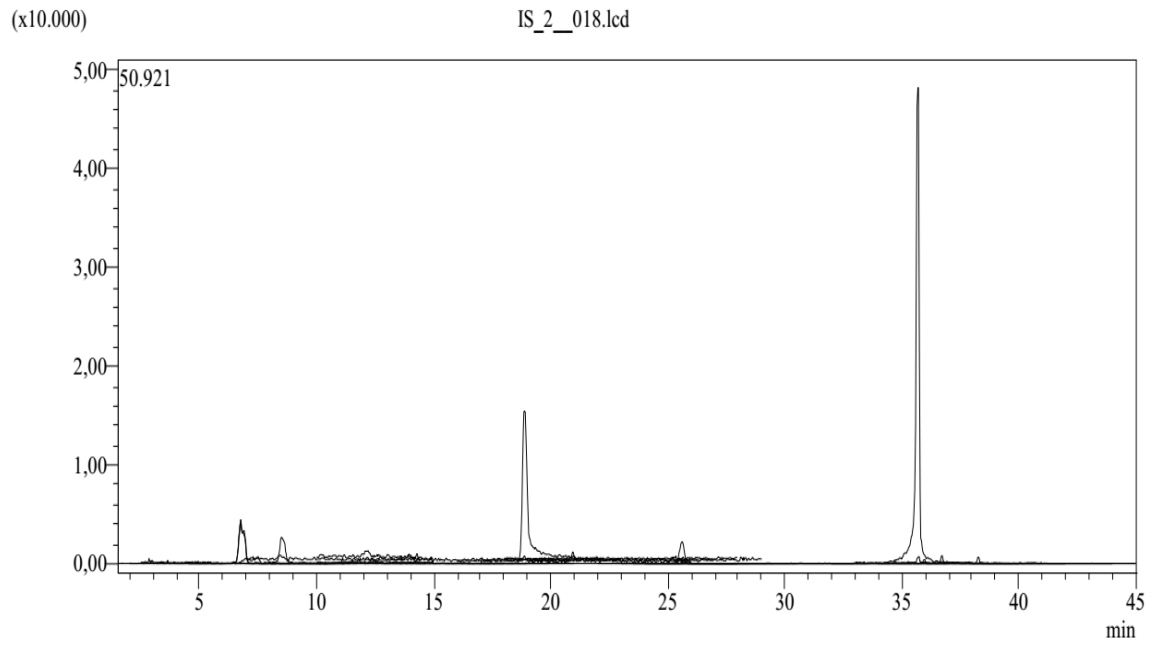
Şekil 3.65. Birem meyvesinin etli kısmının Etanol ekstresinin LC-MS/MS kromatogramı



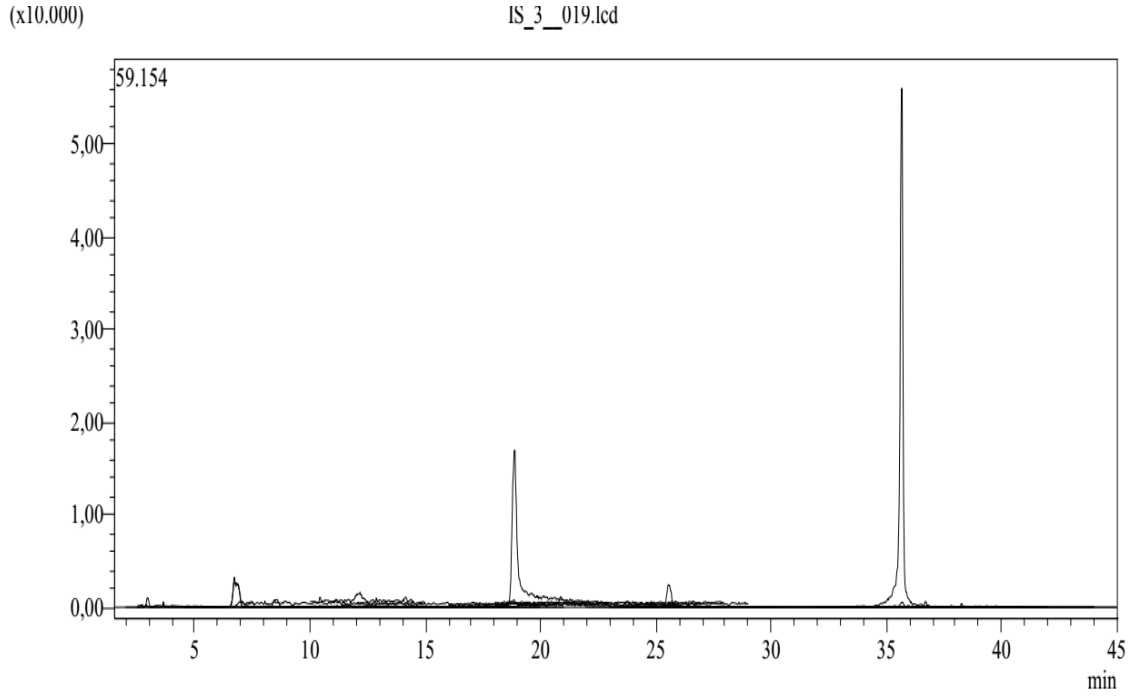
Şekil 3.68. Barhi meyvesinin etli kısmının Etanol ekstresinin LC-MS/MS kromatogramı



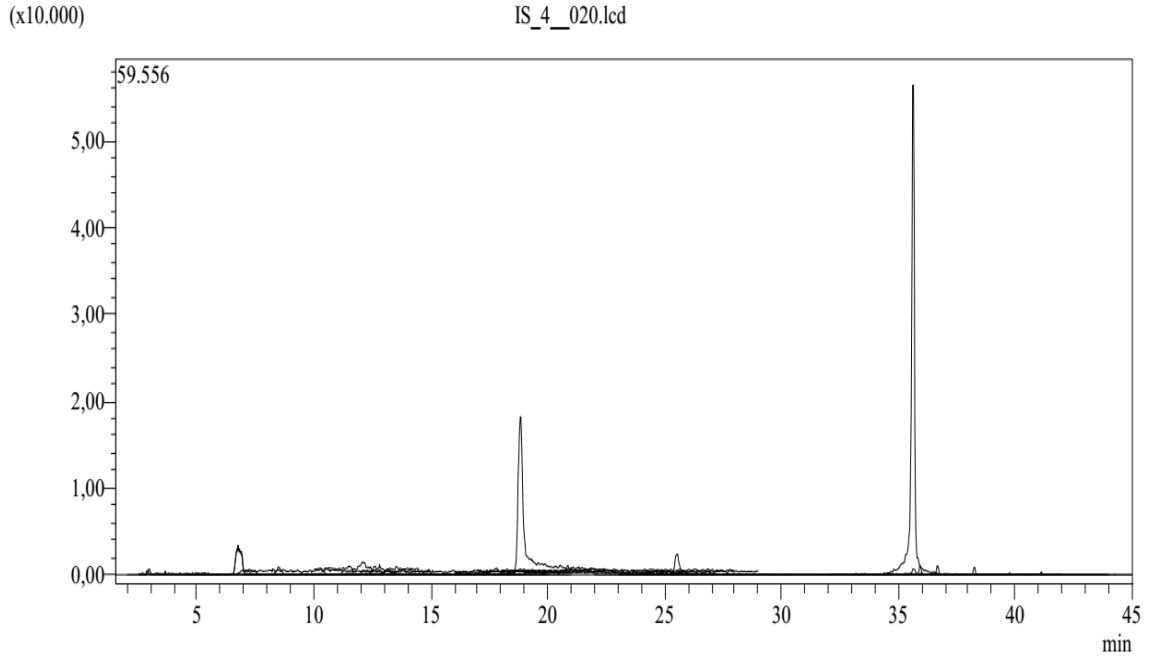
Şekil 3.67. Khastawi meyvesinin çekirdek kısmının Etanol ekstresinin LC-MS/MS kromatogramı



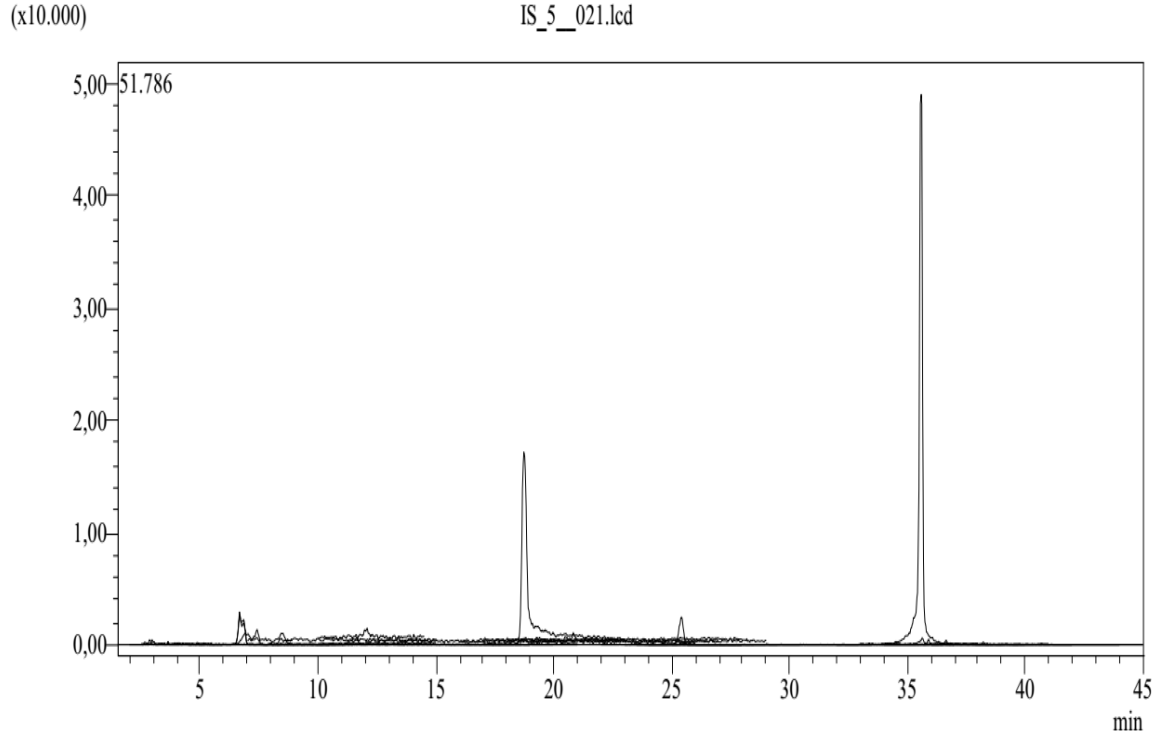
Şekil 3.68. Maktum meyvesinin çekirdek kısmının Etanol ekstresinin LC-MS/MS kromatogramı



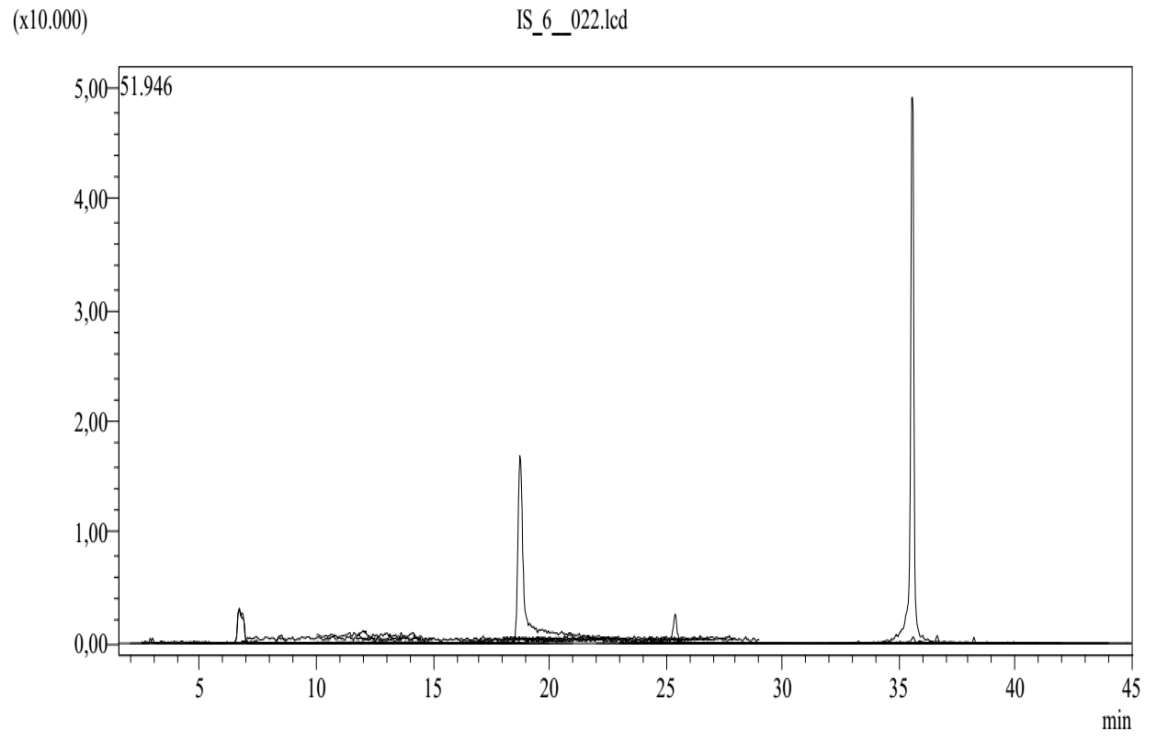
Şekil 3.69. Zuhtimutawi meyvesinin çekirdek kısmının Etanol ekstresinin LC-MS/MS kromatogramı



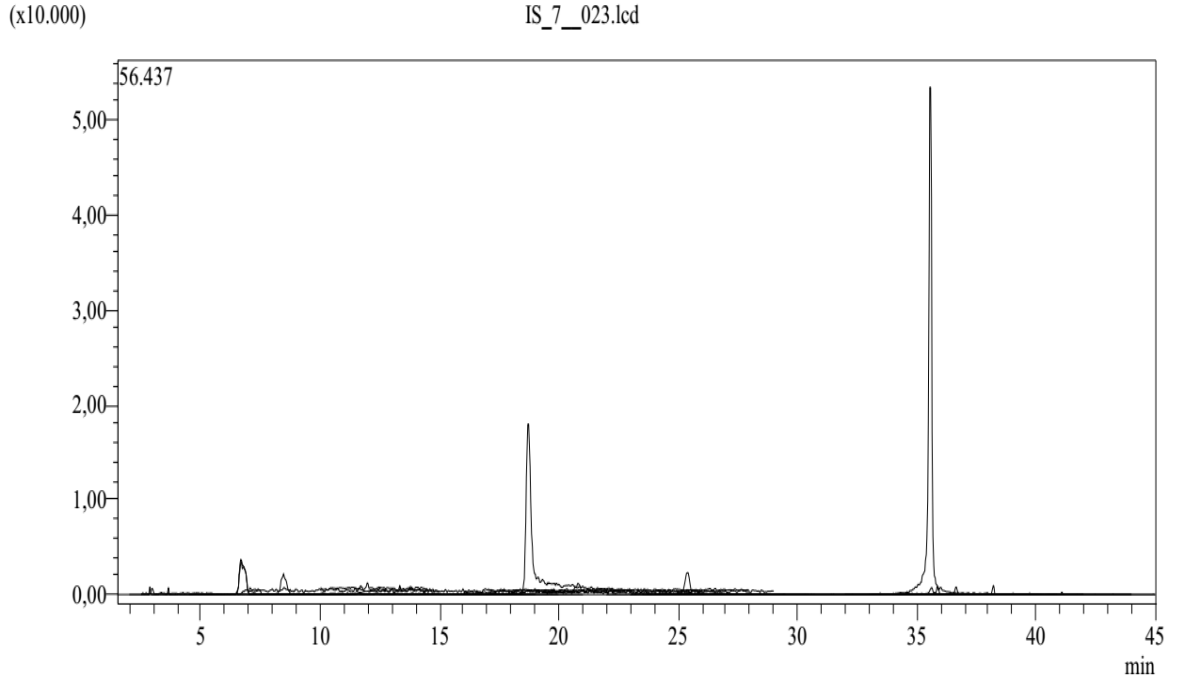
Şekil 3.70. Chukleti meyvesinin çekirdek kısmının Etanol ekstresinin LC-MS/MS kromatogramı



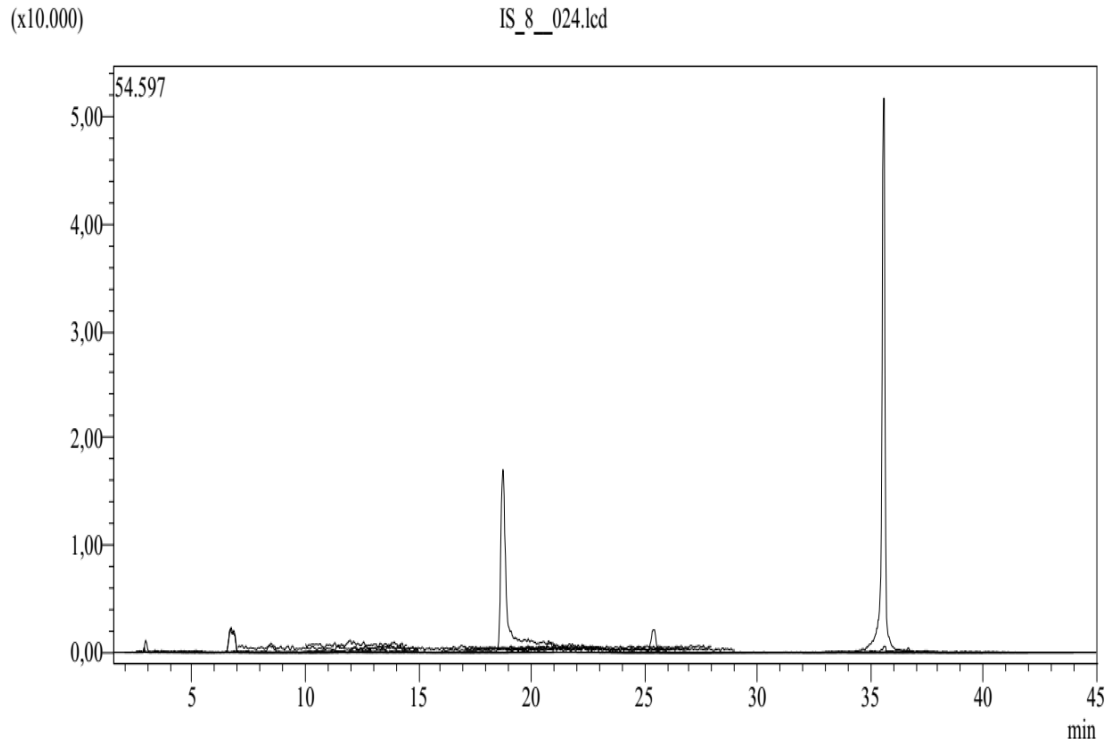
Şekil 3.71. Tiberzal meyvesinin çekirdek kısmının Etanol ekstresinin LC-MS/MS kromatogramı



Şekil 3.72. Khadrawi meyvesinin çekirdek kısmının Etanol ekstresinin LC-MS/MS kromatogramı



Şekil 3.73. Birem meyvesinin çekirdek kısmının Etanol ekstresinin LC-MS/MS kromatogramı



Şekil 3.74. Barhi meyvesinin çekirdek kısmının Etanol ekstresinin LC-MS/MS kromatogramı

4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

Bu çalışmada besin olarak tüketilen ve Irak' tan temin edilen Khastawi, Maktum, Zuhtimutawi, Chukleti, Tiberzal, Khadrawi, Birem ve Barhi olmak üzere 8 farklı hurma çeşitlerinin etli ve çekirdek kısımları ekstrelerinin ağır metal ve kimyasal içerikleri detaylı bir şekilde incelenmiştir.

4.1. ICP-OES ve AAS cihazı ile yapılan element analiz sonuçları ve yorumlaması

Çizelge 4.1. Hurma numunelerin etli kısımların elementel analiz sonuçları

Element	Khastawi	Maktum	Zuhdimutawal	Chukleti	Tiberzal	Khadrawi	Birem	Barhi
K(mg/kg)	8074,56	6064,48	5955,59	8851,49	5223,18	6791,04	6208,00	5815,40
Mg(mg/kg)	768,89	474,25	494,01	438,12	576,50	440,30	363,14	483,16
P(mg/kg)	1035,90	1100,85	775,95	967,82	848,67	907,96	842,39	804,44
Ca(mg/kg)	482,79	384,66	323,10	425,50	482,83	428,76	311,86	439,58
Cu(mg/kg)	1,14	1,72	0,90	0,50	1,09	1,94	1,78	1,79
Fe(mg/kg)	9,15	7,13	7,63	12,13	25,48	8,16	21,99	9,61
Mn(mg/kg)	4,65	6,59	3,39	9,70	3,12	4,68	4,53	6,36
Zn(mg/kg)	3,12	3,10	3,09	3,71	4,21	6,37	3,75	2,79

Çizelge 4.2. Hurma numunelerin çekirdek kısımların elementel analiz sonuçları

Çekirdek	Khastawi	Maktum	Zuhdimutawal	Chukleti	Tiberzal	Khadrawi	Birem	Barhi
K(mg/kg)	2886,88	2615,76	3114,39	2685,95	2384,61	2681,42	2255,75	2632,50
Mg(mg/kg)	981,93	821,18	721,20	676,41	784,96	677,83	769,12	745,00
P(mg/kg)	1963,86	1923,65	1474,85	1463,50	1597,17	1427,93	1557,89	1545,00
Ca(mg/kg)	215,58	204,29	189,76	210,79	237,57	191,49	174,96	169,10
Cu(mg/kg)	3,04	6,26	5,09	2,61	3,22	2,39	4,08	4,60
Fe(mg/kg)	12,27	10,15	11,73	11,31	13,17	12,61	15,09	15,00
Mn(mg/kg)	16,64	14,78	12,43	18,50	12,03	5,78	6,34	4,60
Zn(mg/kg)	12,81	12,96	10,63	11,17	11,69	11,41	12,29	11,60

ICP-OES cihazı ile yapılan analiz sonucunda etli kısımlarındaki Bakır miktarları (0,5-1,90 mg/kg), Demir miktarları (7,13-21.99 mg/kg), Çinko miktarları ise (2,79-6,37 mg/kg) olarak tespit edilmiştir.

Potasyum, Magnezyum ve Fosfor Numune çözeltilerindeki element konsantrasyonları hazırlanan kalibrasyon standartlarının konsantrasyonları dışında kaldıkları için numune çözeltilerinde seyreltme yapılarak okutuldu.

Etli kısımlarındaki Potasyum miktarları (5223,18-8074,56 mg/kg), Magnezyum miktarları (363,14-768,89 mg/kg), Fosfor miktarları ise (775,95-1100,85 mg/kg) olarak tespit edildi.

ICP-OES cihazı ile yapılan analiz sonucunda çekirdek kısımlarındaki Bakırmiktarları (2,39-6,26 mg/kg), Demir miktarları (10,15-15,09 mg/kg), Çinko miktarları ise (10,63-12,96 mg/kg) olarak tespit edildi.

Potasyum, Magnezyum ve Fosfor Numune çözeltilerindeki element konsantrasyonları hazırlanan kalibrasyon standartlarının konsantrasyonları dışında kaldıkları için numune çözeltilerinde seyreltme yapılarak okutuldu.

Çekirdek kısımlarındaki Potasyum miktarları (2255,75-2886,88 mg/kg), Magnezyum miktarları (676,41-981,93 mg/kg), Fosfor miktarları ise (1427,93-1963,86 mg/kg) olarak tespit edildi

AAS cihazı ile yapılan analiz sonucunda hurma numunelerinin etli kısımlarının Kalsiyum miktarları (311,86-482,79 mg/kg) ve Mangan miktarları (4,60-18,50 mg/kg) olarak tespit edildi. Çekirdek kısımlarının ise Kalsiyum miktarları (169,10 -237,57 mg/kg) ve Mangan miktarları (4,60-18,50 mg/kg) olarak tespit edildi

Bu çalışmadan elde edilen sonuçlar göz önüne alındığında hurma numunelerinin etli ve çekirdek kısımlarının mineraller bakımından zengin olduğu görülmektedir. Benzer çalışmalarda Al Juhaimi ve ark. (2014) hurma çeşitlerinin mineral içerikleri üzerinde yaptıkları araştırmada, potasyum konsantrasyonun en yüksek olduğu (239,1 mg / 100 g), ardından magnezyum (176.39 mg / 100 g), fosfor (123.13 mg / 100 g), kalsiyum (38.94 mg / 100 g) ve sodyum (12.98 mg / 100 g) izlediğini bildirilmiştir (Assirey, 2015). Habib ve Ibrahim (2009) ve Al-Farsi ve ark. (2007) yaptıkları çalışmalara göre magnezyum içeriğindeki çeşitliliğin toprak tipi, tarımsal iklim değişikliği ve gübre miktarı gibi birçok faktörle açıklanabileceğini belirtmişlerdir. Bu çalışmanın bulguları neticesinde hurma numunelerinin etli ve çekirdek kısımlarının insan hücrelerinde metabolizma için önemli olan uygun konsantrasyonlarda potasyum, kalsiyum ve fosfor içerdiğini göstermektedir. Gasım (1994)'de benzer yorumlar

yapmıştır. Minerallerin insan sağlığı açısından birçok yararı bulunmakta olup genel olarak zihinsel ve fiziksel refah için hayati öneme sahiptirler (Habib ve Ibrahim, 2009). Dikkat çekici bir şekilde, hurma numunelerinin etli ve çekirdek kısımlarının sodyum içeriğine kıyasla yüksek potasyum içerdiklerini belirtmiştir. Potasyumun sodyum oranından yüksek olması kalp hastalığı olan hastalar için sağlık açısından önem taşıyabilmektedir (Ali-Mohamed ve Khamis, 2004). Bahreynin altı farklı hurma çeşidinin mineral bileşimini incelemişler. Elde ettikleri sonuçlar şu şekildedir. Potasyum (486 mg / 100g), magnezyum (66 mg / 100 g) sodyum (24 mg / 100 g) ve kalsiyum (10 mg / 100 g) olduğunu tespit etmişler. Fosforun saptanmadığını belirtmişler. Besbes ve ark. (2004) iki Tunus çeşidinin (Deglet Nour ve Allig) mineral içeriğini incelemiştir. Elde ettikleri veriler incelendiğinde, potasyum, fosfor, magnezyum, kalsiyum ve sodyum değerlerinin sırasıyla 229-293 mg / 100g, 68,3-83,6 mg / 100g, 51,7-58,4 mg / 100g, 28,9-38,8 mg / 100g ve 10,3-10,4 mg / 100g arasında değiştiğini saptamışlardır.

4.2. Elementel Analiz Cihazı ile yapılan element analiz sonuçları ve yorumlaması

Çizelge:4.3. Hurma numunelerin etli kısımların elementel analiz sonuçları

Etli Kısım	Azot (%m/m)	Karbon (%m/m)	Hidrojen (%m/m)
Khastawi	1,1	43,2	7,79
Maktum	1,06	44,74	7,39
Zuhdimutawal	1,02	45,36	7,3
Chukleti	1,03	45,14	7,75
Tiberzal	1,15	45,8	7,35
Khadrawi	1,08	43,62	7,1
Birem	1,11	44,78	7,12
Barhi	0,94	42,46	7,55

Çizelge 4.4. Hurma numunelerin çekirdek kısımların elementel analiz sonuçları

Çekirdek	Azot (%m/m)	Karbon (%m/m)	Hidrojen (%m/m)
Khastawi	0,57	39,13	8,26
Maktum	0,61	39,18	8,14
Zuhdimutawal	0,51	39,13	7,82
Chukleti	0,59	39,76	7,91
Tiberzal	0,61	38,53	7,82
Khadrawi	0,56	37,48	8,22
Birem	0,54	37,48	8,51
Barhi	0,64	39,41	8,13

Numunelerin etli kısımlarındaki Karbon miktarları (%43,2-45,36), Hidrojen (%7,1-7,79), Azot miktarları (%0,99-1,15) olarak tespit edildi. Numunelerin çekirdek kısımlarındaki Karbon miktarları (%37,48 -39,76), Hidrojen (%7,82 -8,51), Azot miktarları (%0,51-0,64) olarak tespit edildi.

4.3. Protein analiz sonuçları ve yorumlaması

Çizelge 4.5. Hurma numunelerin etli kısımların protein sonuçları

Etli Kısım	Azot (%)	Protein (%)
Khastawi	0,57	3,5625
Maktum	0,61	3,8125
Zuhdimutawal	0,51	3,1875
Chukleti	0,59	3,6875
Tiberzal	0,61	3,8125
Khadrawi	0,56	3,5
Birem	0,54	3,375
Barhi	0,64	4

Çizelge 4.6. Hurma numunelerin çekirdek kısımların protein sonuçları

Çekirdek	Azot (%)	Protein (%)
Khastawi	1,1	6,875
Maktum	1,06	6,625
Zuhdimutawal	1,02	6,375
Chukleti	1,03	6,4375
Tiberzal	1,15	7,1875
Khadrawi	1,08	6,75
Birem	1,11	6,9375
Barhi	0,94	5,875

Hurma numunelerinin etli kısımlarının protein miktarı (%3,38-3,81) ve çekirdek kısımlarının protein miktarı ise (%5,88-7,19) olarak tespit edilmiştir. Bazı benzer çalışmalarda hurma meyvelerinin çekirdeklerinin de protein içerdiğini saptamışlar. Stegmann ve ark. (1986), İranda yetişen bazı hurma çeşitlerini inceledi ve Sayer hurma çeşidinin çekirdeklerinin, İran'da yetişen diğer üç kültür çeşidine kıyasla % 10,6'lık değer ile en yüksek protein içeriğini bildirmişlerdir. Diğer hurma çeşitlerinde ise protein içeriğinin en fazla % 6,42 olduğunu belirtmişlerdir. Libya'nın güneyinde yetişen altı hurma çeşidinde (Tasfart, Taghiat, Adwi, Seloulou, Aspear ve Taleesi) (El-Shurafa ve

ark., 1982). Alshowiman ve BaOsman (1992) Suudi Arabistan'ın farklı bölgelerinde yetişen yedi çeşitten (Sheshi, Shaqra, Saqae, Maktomey, Sekkeri, Berni ve Barhi) elde edilen protein içeriğinin yaklaşık değerlerinin % 4.75-7.50 arasında olduğunu bildirmişlerdir. Bu bağlamda, farklı ülkelerde yetiştirilen farklı hurma çeşitleri arasında protein miktarlarında benzerlik ve farklılıklarda olabilmektedir. Farklılıkların temel nedenleri arasında hasat zamanındaki farklılıklar, hasat sonrası işlemler ve gübre kullanımı gibi farklı faktörlere bağlanabilir (Habib ve Ibrahim, 2009).

4.4. Toplam yağ miktarları sonuçları ve yorumlaması

Çizelge 4.7. Hurma numunelerin etli ve çekirdek kısımların toplam yağ miktarları

Hurma numunesi	Etli kısım (g/100g)	Çekirdek (g/100g)
Khastawi	0,175	7,125
Maktum	0,135	6,165
Zuhdimutawal	0,126	5,769
Chukleti	0,143	5,406
Tiberzal	0,136	4,750
Khadrawi	0,155	5,030
Birem	0,140	6,064
Barhi	0,150	6,450

Hurma numunelerinin etli kısımlarının toplam yağ miktarları (0,126-0,175 g/100g), çekirdek kısımlarının toplam yağ miktarları ise (4,750-7,125 g/100g) olarak tespit edildi. Hurma örneklerindeki sonuçlar incelendiğinde çekirdek kısımlarındaki yağ oranları Bouhlali ve ark. (2015), Al Juhaimi ve ark. (2012) ve Habib ve Ibrahim (2009), çalışmalarıyla uyumlu olduğu görülmüştür. Hurma numunelerinin etli kısımlarındaki yağ oranları ise literatür çalışmalarındaki sonuçlara göre daha düşük olduğu saptanmıştır.

4.5. Yağ asitleri kompozisyonları sonuçları ve yorumlaması

Çizelge 4.8. Hurma numunelerin çekirdek kısımların yağ asitleri kompozisyonları

Çekirdek kısmı	Kh.(%)	Mak.(%)	Zuh.(%)	Chuk.(%)	Tb. (%)	Khad.(%)	Bir.(%)	Bar.(%)
kaprilik asit (C8:0)	0.357	0,292	0,341	0.294	0.374	0.418	0.361	0.059
kaprik asit (C10:0)	0.368	0,298	0,354	0.280	0.382	0.424	0.362	0.363
laurik asit (C12:0)	21,082	17,151	20,434	17.385	20.338	20.723	19.117	0.376
miristik asit (C14:0)	11,811	11,226	12,859	10.878	12.172	12.261	10.986	20.991
palmitik asit (C16:0)	9487	10,696	11,42	9.820	10.026	11.337	10.058	11.742
palmitoleik asit (C16:1)	0.058	0,073	0,086	0.070	0.064	0.077	0.082	9.460
heptadekonik asit (C17:0)	0.059	0,067	0,068	0.073	0.067	0.069	0.067	0.061
stearik asit (C18:0)	2.823	2,534	3,048	2.873	2.374	2.926	2.835	2.848
oleik asit (C18:1n9c)	45.496	48,476	43,145	49.069	44.347	42.706	46.945	45.616
linoleik asit (C18:2n6c)	7.105	7,807	6,896	8.191	8.635	7.695	7.963	7.139
araşidik asit (C20:0)	0.412	0,423	0,47	0.353	0.353	0.442	0.401	0.429
cis-11-eikosenoik asit (C20:1)	0.471	0,494	0,372	0.373	0.413	0.394	0.412	0.427
behenik asit (C22:0)	0.316	0,298	0,332	0.223	0.269	0.333	0.269	0.330
lignoserik asit C24:0)	0.155	0,164	0,176	0.119	0.186	0.195	0.141	0.160

Tüm hurma numunelerinin çekirdek kısımlarında kaprilik asit (C8:0,) kaprik asit (C10:0), laurik asit (C12:0), miristik asit (C14:0), palmitik asit (C16:0), palmitoleik asit (C16:1), heptadekonik asit (C17:0), stearik asit (C18:0), oleik asit (C18:1n9c), linoleik asit (C18:2n6c), araşidik asit (C20:0), cis-11-eikosenoik asit (C20:1), behenik asit (C22:0) ve lignoserik asit (C24:0) tespit edilmiştir. Bunlardan en yüksek tespit edilen miktar ise oleik asit (C18:1n9c) (42.706 ile 49.069)% olarak tespit edilmiştir. Bazı benzer çalışmalar yağ asitlerini şu şekilde incelemiştir: Besbes ve ark. (2004) aynı çalışmada iki hurma çeşidinden hurma yağının iki Deglet Nour ve Allig çeşidinden alınan bazı bitkisel yağ kalitesi özellikleri, oleik asidin (% 41.3-47.7) ana doymamış yağ asitleri olduğunu belirtmiştir. Nehdia ve ark. (2010), yağın ana yağ asidinin oleik olduğunu göstermiştir (% 50.10). Bunu linoleik (% 19.23), laurik (% 10.24), palmitik (% 9.83), stearik (% 7.51) ve diğer yağ asitlerinin eser miktarda takip ettiğini bildirmiştir. Devshony ve ark. (1992), dört hurma çeşitlerinin Dekel Noor, Zahidi, Medjool ve Haiawy çekirdeklerinde de, ana doymamış ve doymuş yağ asitlerinin oleik (% 42.3) ve lorik (% 21.8) asit olduğunu belirtmiştir. Al Hooti ve ark. (1998) Birleşik Arap Emirlikleri'nde yetişen beş hurma çeşidini (Bushibal, Gash Gaafar, Gash Habash, Luhu ve Shahla) analiz etmiş ve çekirdeklerindeki yağ asidi içeriğinin laurik asit için % 6.3 - 10.9, miristik asit için % 0.5 - 0.8 asit, palmitik asit için % 10.6 - 13.8, stearik asit

içi n% 1.4 - 3.7, oleik asit için % 53.2 - 58.8, linoleik asit için % 10.7 -12.8 ve linolenik asit için % 0.1 - 0.2 arasında değiştiğini bulmuşlardır. Çalışmamızda, önceki çalışmalarda olduğu gibi, oleik asit doymamış yağ asitleri arasında en yüksek değere sahip olduğu saptanmıştır.

4.6. Ekstrelerin Fenolik Bileşiklerinin tayin sonuçları ve yorumlaması

Çizelge 4.9. Hurma Meyvelerinin Etli kısımlarının metanol ekstrelerinin LC-MS-MS ile kantitatif analizi (Fitokimyasallar numaralarla belirtilmiştir. 1: Vanillin, 2: Hesperidin, 3: Kinik asit, 4: Fumarik ait, 5: Protokateşik asit) (Derişim birimi: µg analit/g ekstre)

Etli Kısım	1	2	3	4	5
Khastawi	0,584	0,051	0,07	-----	0,263
Maktum	0,381	0,033	0,024	0,102	0,276
Zuhdimutawal	0,228	-----	0,013	-----	0,103
Chukleti	0,263	-----	0,03	-----	0,152
Tiberzal	0,229	0,011	-----	-----	0,096
Khadrawi	0,496	-----	0,014	0,154	0,202
Birem	0,68	0,017	0,029	0,166	0,372
Barhi	0,776	-----	0,029	0,096	0,304

Çizelge 4.10. Hurma Meyvelerinin Etli kısımlarının metanol ekstrelerinin LC-MS-MS ile kantitatif analizi (Fitokimyasallar numaralarla belirtilmiştir. 6: 4-OH Benzoik asit, 7: Vanilik asit, 8: Sirinjik asit, 9: p-Kumarik asit, 10: Sinapik asit) (Derişim birimi: µg analit/g ekstre)

Etli Kısım	6	7	8	9	10
Khastawi	0,871	0,871	0,278	3,249	3,37
Maktum	1,063	1,063	0,137	1,32	2,345
Zuhdimutawal	0,616	0,616	0,067	1,138	1,578
Chukleti	0,926	0,926	0,068	1,223	1,671
Tiberzal	0,504	0,504	0,098	1,124	1,451
Khadrawi	0,541	0,541	0,064	1,033	0,826
Birem	3,039	3,039	0,558	3,69	9,467
Barhi	1,354	1,354	0,416	5,375	9,085

Çizelge 4.11. Hurma Meyvelerinin Etli kısımlarının metanol ekstrlerinin LC-MS-MS ile kantitatif analizi (Fitokimyasallar numaralarla belirtilmiştir. 11: Ferulik asit, 12: Salisilik asit, 13: İzokuersitrin, 14: Rutin, 15: Apigetrin, 16: Astragalin) (Derişim birimi: µg analit/g ekstre)

Etli Kısım	11	12	13	14	15	16
Khastawi	13,431	0,038	0,608	0,068	0,019	0,25
Maktum	3,501	0,056	0,623	0,058	0,021	0,2
Zuhdimutawal	1,969	0,014	0,13	0,021	0,014	0,043
Chukleti	1,926	0,031	0,076	0,003	0,005	0,037
Tiberzal	1,909	0,011	0,144	0,01	0,017	0,001
Khadrawi	2,761	0,018	0,314	0,034	0,02	0,16
Birem	6,436	0,074	0,273	0,017	0,028	0,075
Barhi	20,656	0,053	0,121	0,01	0,056	0,033

Çizelge 4.12. Hurma Meyvelerinin Etli kısımlarının metanol ekstrlerinin LC-MS-MS ile kantitatif analizi (Fitokimyasallar numaralarla belirtilmiştir. 17: Kuersetin 18: Luteolin, 19: Naringenin, 20: Kaempferol, 21: Apigenin) (Derişim birimi: µg analit/g ekstre)

Etli Kısım	17	18	19	20	21
Khastawi	0,135	0,215	0,325	0,095	0,121
Maktum	0,117	0,494	0,215	0,031	0,115
Zuhdimutawal	0,039	0,16	0,122	0,031	0,045
Chukleti	0,092	0,231	0,454	0,009	0,081
Tiberzal	0,041	0,162	0,129	0,028	0,047
Khadrawi	0,068	0,174	0,468	0,06	0,224
Birem	0,14	0,633	0,5	0,026	0,238
Barhi	0,052	0,328	0,066	0,005	0,083

Çizelge 4.13. Hurma Meyvelerinin Çekirdek kısımlarının metanol ekstrlerinin LC-MS-MS ile kantitatif analizi (Fitokimyasallar numaralarla belirtilmiştir. 1: Kinik acid, 2: Protokateşik asit, 3: Kamferol, 4: İzokersitrin, 5: Luteolin asit) (Derişim birimi: µg analit/g ekstre)

Çekirdek Kısım	1	2	3	4	5
Khastawi	0,096	0,009	0,557	0,011	0,002
Maktum	0,044	0,056	1,496	0,016	0,002
Zuhdimutawal	0,139	0,019	1,118	0,019	0,002
Chukleti	0,08	0,017	0,686	0,003	0,003
Tiberzal	0,056	0,022	1,863	0,01	0,001
Khadrawi	0,05	0,015	0,378	0,005	0,002
Birem	0,077	0,045	0,905	0,009	0,002
Barhi	0,139	0,017	0,322	0,002	0,001

Hurma numunelerinin etli kısımlarında Vanillin, Hesperidin, Kinik asit, Fumarik asit, Protokateşik asit, 4-OH Benzoik asit, Vanilik asit, Sirinjik asit, p-Kumarik asit, Sinapik asit Ferulik asit, Salisilik asit, İzokuersitrin, Rutin, Apigetrin, Astragalin Kuersetin Luteolin, Naringenin, Kaempferol, Apigenin fenolik bileşiklerine rastlanılmıştır. Hurma numunelerinin çekirdek kısımlarında ise Kinik acid, Protokateşik asit, Kamferol, İzokersitrin, Luteolin asit fenolik bileşiklerine rastlanılmıştır.

Hurma numunelerin etli kısımlarının fenolik bileşik sonuçları incelendiğinde literatörde bulunan sonuçlara göre daha düşük olduğu görülmüştür.

Yapılan çalışmalarda hurma meyvesinin mineral açısından zengin bir besin kaynağı olduğu, hurma çekirdeğinin ağırlıkça % 5-7 arasında protein içermesinden dolayı fonksiyonel gıda bileşeni olarak kullanılabileceğini ve bu alanda geniş kapsamlı çalışmaların yapılması gerektiği kanısına varılmıştır.

5.KAYNAKLAR

- Abu-Reidah, I.M., Gil-Izquierdo, A., Medina, S., Ferreres, F., 2016. Phenolic composition profiling of different edible parts and by-products of date palm (*Phoenix dactylifera* L.) by using HPLC-DAD-ESI/MSn. *Food Res. Int.* 100, 494–500. <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodres.2016.10.018>.
- Akbari, M., Razavizadeh, R., Mohebbi, G. H. and Barmak, A., 2012, Oil characteristics and fatty acid profile of seeds from türe varieties of data pal (*Phoenix dactylifera*) cultivars in Bushehr-Iran, *African Journal of Biotechnology*, 11(57), 12088-12093.
- Al Farsi, M., Alasalvar, C., Morris, A., Baron, M., and Shahidi, F. 2005. Comparison of antioxidant activity, anthocyanins, carotenoids, and phenolics of three native fresh and sun-dried date (*Phoenix dactylifera* L.) varieties grown in Oman. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. Vol 53, pp. 7586–7599.
- Al Juhaime, F.A., Ghafoor, K. and Özcan, M.M. 2014. Physicochemical properties and mineral contents of seven different date fruit (*Phoenix dactylifera* L.) varieties growing from Saudi Arabia. *Environmental Monitoring and Assessment* 186(4): 2165-2170.
- Al-Farsi, M., Alasalvar, C., Al-Abid, M., Al-Shoaily, K., Al-Amry, M., Al-Rawahy, F., 2007. Compositional and functional characteristics of dates, syrups, and their by-products. *Food Chem.* 104, 943–947.
- Al-Hooti S, Sidhu JS, Qabazard H (1998). Chemical composition of seeds of date fruit cultivars of United Arab Emirates. *J. Food Sci. Technol.* 35:44-46.
- Ali, MA., Al-Hattab, TA., Tahseen, A., Al-Hydary, IA. 2015. Extraction Of Date Palm Seed Oil (*Phoenix Dactylifera*) By Soxhlet Apparatus. *International Journal of Advances in Engineering & Technology*, 8 (3): 261-271.
- Ali-Mohamed, A. Y. and Khamis, A. S. 2004. Mineral ion content of the seeds of six cultivars of Bahraini date palm (*Phoenix dactylifera*). *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 52(21): 6522-6525.
- Al-Juhaime, F., Ghafoori, K., Ozcan, MM. 2012. Physical and chemical properties, antioxidant activity, total phenol and mineral profile of seeds of seven different

- date fruit (*Phoenix dactylifera* L.) varieties. *International Journal of Food Sciences and Nutrition*, February, 63(1): 84–89.
- Almana, H. and Mahmoud, R. 1994. Palm date seeds as an alternative source of dietary fiber in Saudi bread. *Ecology of Food and Nutrition* 32(3-4): 261-270.
- Alshowiman, S. and BaOsman, A. 1992. Protein and amino-acid contents of some Saudi-Arabian date palm seeds (*Phoenix-Dactylifera* L). *Arab Gulf Journal of Scientific Research* 10(2): 1-9.
- Amorós, A., Pretel, M.T., Almansa, M.S., Botella, M.A., Zapata, P.J. and Serrano, M. 2009. Antioxidant and nutritional properties of date fruit from Elche grove as affected by maturation and phenotypic variability of date palm. *Revista de Agaroquímica y Tecnología de Alimentos* 15(1): 65-72.
- Ashraf, Z. and Hamidi-Esfahani, Z. 2011. Date and date processing: a review. *Food Reviews international* 27(2): 101-133.
- Assirey, E.A.R. 2015. Nutritional composition of fruit of 10 date palm (*Phoenix dactylifera* L.) cultivars grown in Saudi Arabia. *Journal of Taibah University for Science* 9(1): 75-79.
- Basuny, A.M.M. and Al-Marzooq, M.A. 2011. Production of mayonnaise from date pit oil. *Food and Nutrition Sciences* 2(09): 938- 943
- Benmeddour, Z., Mehinagic, E., Le Meurlay, D., Louaileche, H., 2013. Phenolic composition and antioxidant capacities of ten Algerian date (*Phoenix dactylifera* L.) cultivars: a comparative study. *J. Funct. Foods* 5 (1), 346–354.
- Besbes, S., Blecker, C., Deroanne, C., Lognay, G., Drira, N. and Attia, H. 2004. Quality characteristics and oxidative stability of date seed oil during storage. *Food Science and Technology International* 10(5): 333-338.
- Biglari F, AlKarkhi AFM, Mat Easa A (2008) Antioxidant activity and phenolic content of various date palm (*Phoenix dactylifera*) fruits from Iran. *Food Chem* 107:1636–1641
- Bouhlali E D T., Alem, C., Ennassir, J., Benlyas, M., Mbark, AN., Zegzouti, YF. 2015. Phytochemical compositions and antioxidant capacity of three date (*Phoenix dactylifera* L.) seeds varieties grown in the South East Morocco. *Journal of the Saudi Society of Agricultural Sciences*, 16, 350–357.

- DFAMEGC, 2017. Determination of fatty acid methyl esters by Gas Chromatography (DFAMEGC). file:///C:/Users/DUBT/Downloads/11-T20-33-FAME-eng-rev2017%20DEF%20(1).pdf (E.T.: 25.12.2018)
- E. D. T., Alem C., Ennassir J., Benlyas M., Mbark A.N., Zegzouti Y. F. 2017 Phytochemical compositions and antioxidant capacity of three date (*Phoenix dactylifera* L.) seeds varieties grown in the South East Morocco. *Journal of the Saudi Society of Agricultural Sciences* 4: 350-357
- Bouhlali, E.T., Bammou, M., Sellam, K., Benlyas, M., Alem, C., Filali-Zegzouti, Y., 2016. Evaluation of antioxidant, antihemolytic and antibacterial potential of six Moroccan date fruit (*Phoenix dactylifera* L.) varieties. *J. King Saud Univ. Sci.* 28, 136–142.
- BSTMTT, 2019. Bazı Subtropik ve Tropik Meyve Türlern Tanıtılması (BSTMTT). file:///C:/Users/User/Desktop/subtropik-tropik-meyve-turleri.pdf (E.T.: 24.04.2019).
- Chaira, N., Mrabet, A. and Ferchichi, A. 2009. Evaluation of antioxidant activity, phenolics, sugar and mineral contents in date palm fruits. *Journal of Food Biochemistry* 33(3): 390-403.
- Dae-Seung, K., Su-Jin, K., Min-Cheol, K., Yong-Deok, J., Jae-Young, U., Seung-Heon, H., 2012. *The Therapeutic Effect of Chelidonic Acid on Ulcerative Colitis*. *Biol. Pharm. Bull.* 35, 666–671.
- Devshony S, Eteshol E, Shani A (1992). Characteristics and Some Potential Applications of Date Palm (*Phoenix dactylifera* L.). *JAOCS*. 69:6.
- Elleuch, M., Besbes, S., Roiseux, O., Blecker, C., Deroanne, C., Drira, N. E., Attia, H. 2008. Date flesh: Chemical composition and characteristics of the dietary fibre. *Food chemistry* 111(3): 676-682.
- Elshurafa, M.Y., Ahmed, H.S. and Nagi, S.A. 1982. Organic and inorganic constituents nor date palm pit (seed). *The Date Palm Journal* 1 (2): 275-284.
- Erol, A.S. and Er, F. 2011. Composition and characteristics of some seed oils. *Asian Journal of Chemistry* 23(4): 1851–1853
- FAO, 2017. Food and Organisation (FAO). <http://www.fao.org/faostat/en/#data/RF> (E.T.: 22.004.2019).

- Gasim, A.A. 1994. Changes in sugar quality and mineral elements during fruit development in five date palm cultivars in Al-Madinah Al-Munawwarah, *JKAU. Science* 6: 29–36.
- Habib HM, Ibrahim WH. 2009. Nutritional quality evaluation of eighteen date pit varieties. *Int J Food Sci Nutr* 60:99–111.
- Ismail, B., Haffar, I., Baalbaki, R., Mechref, Y. and Henry, J. 2006. Physico-chemical characteristics and total quality of five date varieties grown in the United Arab Emirates. *International Journal of Food Science and Technology* 41(8): 919-926.
- Jorhem L. ve Engman J. 2000 Determination of Lead, Cadmium, Zinc, Copper, and Iron in Foods by Atomic Absorption Spectrometry after Microwave Digestion: *NMKL1 Collaborative Study Journal international* 622: 751
- Khalid, S., Ahmad, A., Masud, T., Asad, M. J. and Sandhu, M. 2016. Nutritional assessment of ajwa date flesh and pits in comparison to local varieties. *Journal of Plant and Animal Sciences* 26(4):1072-1080.
- Khallouki, F, Ricartea, I., Breuera, A., Owena, RW. 2018. Characterization of phenolic compounds in mature Moroccan Medjool date palm fruits (*Phoenix dactylifera*) by HPLC-DAD-ESI-MS. *Journal of Food Composition and Analysis* 70, 70: 63-71.
- Khallouki, F., Haubner, R., Ricarte, I., Erben, G., Klika, K.D., Ulrich, C.M., Owen, R.W., 2015a. Identification of polyphenolic compounds in the flesh of Argan (Morocco) fruits. *Food Chem.* 179, 191–198.
- Khallouki, F., Sellam, K., Koyun, R., Ricarte, I., Alem, C., Elrhaffari, L., Owen, R.W., 2015b. Phytoconstituents and in vitro evaluation of antioxidant capacities of *Cotula cinerea* (Morocco) methanol extracts. *Records Nat. Prod.* 9, 572–575.
- Khan, M. N., Sarwar, A., Wahab, M. F. and Haleem, R. 2008. Physico-chemical characterization of date varieties using multivariate analysis. *Journal of the Science of Food and Agriculture* 88(6):1051-1059.
- Lemine, M., Mint, F., Mohamed Ahmed, M.V.O., Ben Mohamed Maoulainine, L., Bouna, Z.E.A., Samb, A., Boukhary, A.O., 2014. Antioxidant activity of various Mauritanian date palm (*Phoenix dactylifera* L.) fruits attwo edible ripening stages. *Food Sci. Nutr.* 2, 700–705.

- MAF. 2005. Agricultural and Fisheries (MAF) Research Report; Ministry of Agriculture and Fisheries: Muscat, Oman, 2005.
- Mahmud, I.A., Mirghani, M.E.S., Alkhatib, M.F.R., Yusof, F., Shahabuddin, M., Rashidi, O., Jamal, D. 2017. *International Food Research Journal* 24 (Suppl): S 325-S334.
- Mansouri A, Embarek G, Kokkalou E, Kefalas P (2005) Phenolic profile and antioxidant activity of the Algerian ripe date palm fruit (*Phoenix dactylifera*). *Food Chem* 89:411–420
- Mortadha A. Ali, Tahseen A. Al-Hattab, Imad A. Al-Hydary 2015. *International Journal of Advances in Engineering & Technology*, 8 (3): 261-271.
- Nehdi, I., Omri, S., Khalil, M. I. and Al-Resayes, S. I. 2010. Characteristics and chemical composition of date palm (*Phoenix canariensis*) seeds and seed oil. *Industrial Crops and Products* 32(3): 360-365.
- Odeh, I., Al-Rimawi F., Abbadi J., Obeyat L, Qabbajeh M., Hroub, A. 2014. Effect of Harvesting Date and Variety of Date Palm on Antioxidant Capacity, Phenolic and Flavonoid Content of Date Palm (*Phoenix Dactylifera*). *Journal of Food and Nutrition Research*, Vol. 2, No. 8, 499-505
- Oh, H.A., Kim, H.M., Jeong, H.J., 2011. Beneficial effects of chelidonic acid on a model of allergic rhinitis. *Int. Immunopharmacol.* 11, 39–45.
- Portevin E., Nicolas M., Graveleau L., Andrey D., ve Monard F. 2009 Improvement of AOAC Official Method 984.27 for the Determination of Nine Nutritional Elements in Food Products by Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectroscopy After Microwave Digestion: Single-Laboratory Validation and Ring Trial. *Journal of AOAC international* 92:5
- Rock, W., Rosenblat, M., Borochoy-Neori, H., Volkova, N., Judeinstein, S., Elia, M., Aviram, M., 2009. Effects of date (*Phoenix dactylifera* L., Medjool or Hallawi Variety) consumption by healthy subjects on serum glucose and lipid levels and on serum oxidative status: a pilot study. *J. Agric. Food. Chem.* 57, 8010–8017.
- Rodriguez, R., Jimenez, A., Fernández-Bolaños, J., Guillén, R. and Heredia, A. 2006. Dietary fibre from vegetable products as source of functional ingredients. *Trends in Food Science Technology* 17(1): 3-15.

- Saafi EB, Trigui M, Thabet R, Hammami M, Achour L. 2008. Common date palm in Tunisia: chemical composition of pulp and pits. *Int J Food Sci Technol* 3:2033–2037.
- Sawaya, W.N., A. M. Miski, J. K. Khalil, A. A. Khatchadourian, A. S. and Mashad. 1983. Physicochemical characterization of the major date varieties grown in Saudi Arabia. *The Journal of Date Palm* 2:1–25
- Shahidi, F.; Naczk, M. 2004. Phenolics in Food and Nutraceuticals; CRC Press: Boca Raton, FL. Stegemann, H., Afify, A. E.-M.M. and Hussein, R. 1986. Identification of date (*Phoenix dactylifera*) cultivars by protein patterns. *Phytochemistry* 26(1): 149-153.
- Shin, H.J., Kim, H.L., Kim, S.J., Chung, W.S., Kim, S.S., Um, J.Y., 2011. Inhibitory effects of chelidonic acid on IL-6 production by blocking NF-kappa B and caspase-1 in HMC1 cells. *Immunopharmacol. Immunother.* 33, 614–619.
- Skoog, D. A., Holler, F. J., Nieman, T. A. 1998. *Principles of Instrumental Analysis*, 5th Edition, Saunders College Publishing, Philadelphia.
- Simsek, M., Gulsoy, E., Pehlivan, M., Erdogmus, M. **2018**. A Research on Determination Some Botanical, Pomological and Chemical Properties of Walnut Genotypes (*Juglans regia* L.) Grown in Eastern Turkey. *Fresenius Environmental Bulletin*, 27 (4): 2492-2498.
- Vogeser, M., Kirchhoff, F. 2011. Progression in automation of LC-MS in laboratory medicine. *Clinical Biochemistry*, Vol.44, No.1, (January 2011), pp. (4-13), ISSN 0009-9120.
- Walid A, Richard JM (2003). Fatty acid content of the seeds from 14 varieties of date palm *Phoenix dactylifera* L. *International Journal of Food Sci. Technol.* 38: 709-712.
- Walsh, A. 1955 The application of atomic absorption spectra to chemical analysis. *Spectrochimica Acta* (1955-1956) 7: 108-117.

- Watson, R. R. 2003. Functional Foods and Nutraceuticals in Cancer PreVention; *Blackwell Publishing*: Oxford, U.K.
- Yılmaz, M.A. 2015, Bazı Achillea L. Türlerinin Lcms-It/Tof ve Lc-Ms/Ms İle Metabolik Profillerinin Çıkarılması ve Biyolojik Aktivitelerinin Belirlenmesi *Dicle Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü* Diyarbakır 1-314
- Yong, O. Y. and Salimon, J. 2006. Characteristics of Elateriospermum tapos seed oil as a new source of oilseed. *Industrial Crops and Products* 24(2): 146-151.
- Yousif, A. K., Benjamin, N. D., Kado, A., Mehi Alddin, S. and Ali, S. M. 1982. Chemical composition of four Iraqi date cultivars. *The Date Palm Journal* 1: 285–294.
- Zineb, G., Boukouada, M., Djeridane, A., Saidi , S., Yousfi, Y. 2012. Screening of antioxidant activity and phenolic compounds of various date palm (Phoenix dactylifera) fruits from Algeria. *Mediterr J Nutr Metab* (2012) 5:119–126.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı	Abbas TARHAN
Doğum Yeri / Tarihi	Hani / 26 Mart 1974
Medeni Hali	Evli ve 3 çocuk babası
Adres	Dicle Üniversitesi (DÜBTAM)
Telefon	5324649154
e-mail	abbas_tarhan@hotmail.com

EĞİTİM DURUMU

Derece	Bölüm	Eğitim Kurum	Yıl
Lise	Sayısal	Diyarbakır Ziya Gökalp Lisesi	1989- 1993
Lise	Sözel	Diyarbakır Imam Hatip Lisesi	1993-1994
Lisans	Kimya	Dicle Üniversitesi	1994-1998
Lisans	Arap Dili ve Edebiyatı	Dicle Üniversitesi	2014-2015
Y. Lisans	Kimya	Batman Üniversitesi	2017-2019

İŞ TECRÜBESİ

Çalıştığı Kurum	Ünvanı	Yıl
Diyarbakır Özel Hamle Dersanesi	Kimya Öğretmeni	2000-2005
Diyarbakır Özel Pi Analitik Dersanesi	Kimya Öğretmeni	2006-2007
Diyanet İşleri Başkanlığı Silvan İlçe Müftülüğü	Kuran Kursu Öğreticisi	2008-200
Diyanet İşleri Başkanlığı Çermik İlçe Müftülüğü	Kuran Kursu Öğreticisi	2010-2011
Diyarbakır Gıda Kontrol Laboratuvarı Müdürlüğü	Kimyager	2012-2015
Dicle Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi (DÜBTAM)	Kimyager	2016-2019

ALINAN EĞİTİMLER SERTİFİKALAR		
EĞİTİMİN ADI	EĞİTİMİ VEREN KURUM	TARİHİ
Mikrobiyolojik Testlerde Metod Validasyonu ve Ölçüm Belirsizliği	Uzman Laboratuvar. Akreditasyon Danışmanlık Ltd. Şti.	21.03.2013
Ölçüm Belirsizliği Eitimi	Uzman Laboratuvar. Akreditasyon Danışmanlık Ltd. Şti.	21.03.2013
Metod Validasyonu Eitimi	Uzman Laboratuvar. Akreditasyon Danışmanlık Ltd. Şti.	19.03.2013
Genel Metroloji ve Kalibrasyon Eğitimi	TSE Deney ve Kalibrasyon Merkezi	04.03.2013
Ölçüm Belirsizliği Eğitimi	TSE Deney ve Kalibrasyon Merkezi	06.03.2013
Sıcaklık Kalibrasyon Eğitimi	TSE Deney ve Kalibrasyon Merkezi	08.03.2013
Hacim Kalibrasyon Eğitimi	TSE Deney ve Kalibrasyon Merkezi	13.03.2013
Basınç Kalibrasyon Eğitimi	TSE Deney ve Kalibrasyon Merkezi	12.03.2013
Terazi Kalibrasyon Eğitimi	TSE Deney ve Kalibrasyon Merkezi	11.03.2013
TS EN ISO/IEC 17025 Deney ve Kalibrasyon Laboratuvarının Yeterliliği için Genel Şartlar Dökümantasyon Eğitimi	TSE Deney ve Kalibrasyon Merkezi	07.06.2017
GC-HS Cihazının Kullanıcı Eğitimi	ANT TEKNİK	15/03/2017
TS EN ISO/IEC 17025 Deney ve Kalibrasyon Laboratuvarının Yeterliliği için Genel Şartlar İçin Tetkik Eğitimi	TSE Deney ve Kalibrasyon Merkezi	08.06.2017
TS EN ISO/IEC 17025 Deney ve Kalibrasyon Laboratuvarının Yeterliliği için Genel Şartlar İçin Temel Eğitimi	TSE Deney ve Kalibrasyon Merkezi	05.06.2017
TS EN ISO 9001:2015 Kalite Yönetim Sistemi Temel Eğitimi	TSE Deney ve Kalibrasyon Merkezi	12.02.2018
TS EN ISO 9001:2015 Risk Tabanlı Proses Yönetimi Eğitimi	TSE Deney ve Kalibrasyon Merkezi	13.02.2018
TS EN ISO 9001:2015 Kalite Yönetim Sistemi Çalıştay/Uygulama Eğitimi	TSE Deney ve Kalibrasyon Merkezi	23.02.2018
TS EN ISO 9001:2015 Kalite Yönetim Sistemi İç Tetkik Eğitimi	RAN KALİTE	22.01.2018