

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

**ANASON (*Pimpinella Anisum*) VE REZENE (*Foeniculum Vulgaris*)’DE TOPLAM  
FENOL/FLAVONOİD MİKTARLARI VE ANTİOKSİDAN AKTİVİTELERİNİN METAL  
İÇERİĞİ İLE DEĞİŞİMİNİN İNCELENMESİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**CENGİZ BAKIR**

**Anabilim Dalı: Kimya**

**Programı: Analitik**

**ELAZIĞ – 2010**

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

**ANASON (*Pimpinella Anisum*) VE REZENE (*Foeniculum Vulgaris*)’DE TOPLAM  
FENOL/FLAVONOİD MİKTARLARI VE ANTİOKSİDAN AKTİVİTELERİNİN METAL  
İÇERİĞİ İLE DEĞİŞİMİNİN İNCELENMESİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**CENGİZ BAKIR**

**(08117108)**

**Anabilim Dalı: Kimya**

**Programı: Analitik**

**Tez Danışmanı: Doç. Dr. Habibe ÖZMEN**

**Tezin Enstitüye Verildiği Tarih: 11/11/2010**

**KASIM – 2010**

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

**ANASON (*Pimpinella Anisum*) VE REZENE (*Foeniculum Vulgaris*)’ DE TOPLAM  
FENOL/FLAVONOİD MİKTARLARI VE ANTİOKSİDAN AKTİVİTELERİNİN METAL  
İÇERİĞİ İLE DEĞİŞİMİNİN İNCELENMESİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**CENGİZ BAKIR**

**(08117108)**

**Tezin Enstitüye Verildiği Tarih: 11/11/2010**

**Tezin Savunulduğu Tarih: 22/11/2010**

**Tez Danışmanı:** Doç. Dr. Habibe ÖZMEN (F.Ü)  
**Diğer Jüri Üyeleri:** Prof.Dr. Alaaddin ÇUKUROVALI (F.Ü)  
Yrd. Doç. Dr. Vesile YILDIRIM (F.Ü)

**KASIM- 2010**

## ÖNSÖZ

Bitkisel çaylar, insan sağlığı üzerine yararlı etkilerde bulunan antioksidan maddelerce oldukça zengindir. Antioksidan özellik taşıması ile ilgili olarak ise en iyi bilinen maddelerden biri fenolik maddelerdir. Bu tez çalışmasında, yüksek fenolik içerikleri ile ilgili olarak anason ve rezene çayları ele alınmıştır.

Bu tez çalışmasının planlanmasında, yürütülmesinde ve çalışmalarım sürecince destek ve ilgisini esirgemeyen bilgi, tecrübe ve hoşgörülerinden yararlandığım değerli hocam sayın Doç. Dr. Habibe ÖZMEN'e sonsuz saygı ve şükranlarımı sunarım. Çalışmamda bana yol gösteren saygıdeğer hocam sayın Prof. Dr. Alaaddin ÇUKUROVALI'ya teşekkürlerimi sunarım.

Laboratuvar çalışmalarım esnasında yardımlarını gördüğüm Öner EKİCİ, Yeşim AKSU ve Furkan ÖZEN'e ayrı ayrı teşekkür ederim.

Çalışmalarım boyunca manevi desteğiyle beni hiçbir zaman yalnız bırakmayan sevgili aileme teşekkürü bir borç bilirim.

Bu çalışma FÜBAP tarafından 1993 nolu proje kapsamında desteklenmiştir.

Cengiz BAKIR  
ELAZIĞ-2010

## İÇİNDEKİLER

### Sayfa No

|                                                                              |      |
|------------------------------------------------------------------------------|------|
| ÖNSÖZ .....                                                                  | II   |
| İÇİNDEKİLER .....                                                            | III  |
| ÖZET .....                                                                   | V    |
| SUMMARY .....                                                                | VI   |
| ŞEKİLLER LİSTESİ.....                                                        | VII  |
| TABLolar LİSTESİ.....                                                        | VIII |
| KISALTMALAR LİSTESİ .....                                                    | X    |
| 1. GİRİŞ .....                                                               | 1    |
| 2. GENEL BİLGİLER.....                                                       | 1    |
| 2.1. Antioksidanlar .....                                                    | 1    |
| 2.2. Fenolik Bileşikler .....                                                | 5    |
| 2.2.1. Basit Fenolik Bileşikler .....                                        | 6    |
| 2.2.2. Polifenoller .....                                                    | 6    |
| 2.2.2.1. Fenolik Asitler.....                                                | 9    |
| 2.2.2.2. Flavonoidler .....                                                  | 11   |
| 2.2.2.2.1. Kimyası ve Sınıflandırılması.....                                 | 11   |
| 2.2.2.2.2. Flavonollar .....                                                 | 14   |
| 2.2.2.2.3. Flavanonlar.....                                                  | 14   |
| 2.2.2.2.4. Kateşinler .....                                                  | 15   |
| 2.2.2.2.5. Flavonlar .....                                                   | 15   |
| 2.2.2.2.6. Antosiyaninler .....                                              | 15   |
| 2.2.2.2.7. İzoflavoniodler .....                                             | 16   |
| 2.3. Ağır Metal İyonları.....                                                | 17   |
| 2.3.1. Ağır Metal İyonları Ve Canlılara Zararları.....                       | 17   |
| 2.4. Ultraviyole ve Görünür Bölge Moleküler Absorpsiyon Spektroskopisi ..... | 19   |
| 2.5. UV ve Görünür Bölge Absorpsiyon Spektrofotometreleri .....              | 21   |
| 2.5.1. Işık Kaynakları .....                                                 | 21   |
| 2.5.2. Dedektörler.....                                                      | 22   |
| 2.5.3. Monokromatörler.....                                                  | 22   |
| 2.6. Literatür Araştırması.....                                              | 23   |
| 3. MATERYAL VE METOT .....                                                   | 25   |
| 3.1. Materyal .....                                                          | 25   |
| 3.1.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler .....                                    | 25   |
| 3.1.2. Kullanılan Çözücüler .....                                            | 26   |
| 3.1.2.1. Etil Alkol.....                                                     | 26   |
| 3.1.2.2. Su .....                                                            | 26   |
| 3.1.2.3. Nitrik Asit .....                                                   | 26   |
| 3.1.3. Kullanılan Çözeltiler.....                                            | 26   |
| 3.1.3.1. Demir (II) Klorür Çözeltisi .....                                   | 26   |
| 3.1.3.2. Ferrozin Çözeltisi .....                                            | 26   |
| 3.1.3.3. Sodyum Karbonat Çözeltisi .....                                     | 27   |
| 3.1.3.4. Potasyum Asetat Çözeltisi .....                                     | 27   |
| 3.1.3.5. Alüminyum Nitrat Çözeltisi.....                                     | 27   |
| 3.1.3.6. Gallik Asit Çözeltisi .....                                         | 27   |

|                                                                              | <b><u>Sayfa No</u></b> |
|------------------------------------------------------------------------------|------------------------|
| 3.1.3.7. Kuersetin Çözeltilisi .....                                         | 27                     |
| 3.1.4. Kullanılan Aletler .....                                              | 27                     |
| 3.2. Deneysel Kısım .....                                                    | 28                     |
| 3.2.1. Örneklerin Analize Hazırlanması .....                                 | 28                     |
| 3.2.1.1. İnfüzyon Hazırlama .....                                            | 28                     |
| 3.2.1.2. Dekoksiyon Hazırlama .....                                          | 28                     |
| 3.2.1.3. Kuru Yakma İşlemiyle Örneklerin Hazırlanması .....                  | 29                     |
| 3.2.1.4. Ekstraksiyon İşlemiyle Örneklerin Hazırlanması .....                | 29                     |
| 3.2.2. Toplam Fenolik Madde Analizi .....                                    | 29                     |
| 3.2.3. Toplam Flavonoid Madde Analizi .....                                  | 30                     |
| 3.2.4. Metal Şelatlama Aktivitesi Tayini .....                               | 31                     |
| 3.2.5. İstatistiksel Analiz .....                                            | 31                     |
| 4. <b>BULGULAR VE TARTIŞMA</b> .....                                         | <b>32</b>              |
| 4.1. Bitkilerin Ağır Metal İçeriğinin Değerlendirilmesi .....                | 32                     |
| 4.2. Bitkilerin Toplam Fenolik Madde İçeriğinin Değerlendirilmesi .....      | 37                     |
| 4.3. Bitkilerin Toplam Flavonoid Madde içeriğinin Değerlendirilmesi .....    | 41                     |
| 4.4. Bitkilerin Metal Şelatlama Aktivitelerinin Değerlendirilmesi .....      | 44                     |
| 4.5. Anason ve Rezene'ye ait Verilerin İstatistiksel Değerlendirilmesi ..... | 47                     |
| 5. <b>SONUÇ VE ÖNERİLER</b> .....                                            | <b>65</b>              |
| 6. <b>KAYNAKLAR</b> .....                                                    | <b>67</b>              |
| <b>ÖZGEÇMİŞ</b> .....                                                        | <b>72</b>              |

## ÖZET

Bu çalışmada, üç farklı bölgeden işlenmemiş ve üç farklı markada işlenmiş paketlenmiş olarak temin edilen anason ve rezenede toplam fenol, toplam flavonoid, antioksidan aktivitesi ve metal içeriğinin (Na, K, Ca, Mg, Fe, Zn, Mn, Cu, Ni, Cd, Cr, Pb, Co, Al) belirlenmesi ve metal miktarı ile toplam fenol/flavonoid miktarları ve antioksidan aktivitesi arasındaki ilişki istatistiksel olarak incelenmesi amaçlandı. Bunun için; toplam fenol/flavonoid miktarlarının belirlenmesinde UV-VIS spektroskopisi ve metal içeriğinin belirlenmesinde ise ICP-OES ile çalışıldı. Toplam fenol tayini için gallik asit ve toplam flavonoid tayini için kuersetin standart olarak kullanıldı. Antioksidan aktivitesi metal şelatlama aktivitesi metodu ile belirlendi. Anason ve Rezenedeki metal ve toplam fenol/flavonoid miktarlarının ve antioksidan aktivitesinin belirlenmesi için, demleme (infüzyon), kaynatma (dekoksiyon), kuru yakma ve ekstraksiyon sonucu elde edilen numuneler kullanıldı. Bütün işlemler, her örnek ve her analiz için üç kez tekrarlandı. Toplam fenolik madde miktarı kaynatma, demleme ve ekstraksiyonda en yüksek olarak anasonda bulundu (6399,151 µg GA / gr numune, 7879,756 µg GA / gr numune ve 7376,778 µg GA / gr numune). Toplam flavonoid madde miktarı kaynatma, demleme ve ekstraksiyonda en yüksek olarak anasonda bulundu (11785,42 µg QE/ gr numune, 11638,42 µg QE / gr numune ve 23376,74 µg QE / gr numune). Metal şelatlama aktivitesi kaynatma, demleme ve ekstraksiyonda en yüksek olarak rezenede bulundu (78,31%, 78,14% ve 52,37%). Toplam fenol ve toplam flavonoid miktarlarının en yüksek değeri, ekstraksiyon sonucu elde edilen numunelerde belirlendi. Metal içeriğinin ise kaynatma ve demlemeye göre kuru yakma işlemiyle daha yüksek çıktığı gözlemlendi.

Elde edilen sonuçlara göre, toplam fenol/flavonoid miktarı ve antioksidan aktivitesinin metal içeriği ile değişimi istatistiksel olarak (SPSS 17.0) değerlendirildi.

**Anahtar Kelimeler:** Anason, Rezene, Fenol, Flavonoid, Metal Şelatlama Aktivitesi, Gallik Asit, Kuersetin, İnfüzyon, Dekoksiyon.

## SUMMARY

### **The Determination of Relationship Between Metal Content of Total Phenol/Flavonoid Amounts and Antioxidant Activities in Anise (*Pimpinella anisum*) and Fennel (*Foeniculum vulgare*).**

In this study, determination of total phenol, flavonoid, antioxidant activity and metal content (Na, K, Ca, Mg, Fe, Zn, Mn, Cu, Ni, Cd, Cr, Pb, Co, Al) for linden and mint supplied as packed unprocessed from three different regions and processed in three different brands, the relationship between the total amount of phenolic/flavonoid and antioxidant activity with the amount of metal was aimed to investigate as statistical. The UV-VIS spectroscopy and ICP-OES technique were used in determine the amount of total phenol/flavonoid and metal, respectively. The Gallic acid in determination of total phenol and quercetin in determination of total flavonoid were used as standart. The antioksidant activity was determined by the metod of metal chelating activity. To determine of metals and total phenol/flavonoid amounts and of antioksidant activities in Anise and Fennel, were used samples which obtained results infusion, decoction, dry ash and extraction. All processes, for each one samples and analysis were replicated three times. Highest total fenol content, for infusion, decoction and extraction, were obtained for anise (6399 µg GA / gr sample, 7879 µg GA / gr sample ve 7376 µg GA / gr sample). Highest total flavonoid content, for infusion, decoction and extraction were obtained for anise (11785 µg QE / gr sample, 11638 µg QE / gr sample ve 23376 µg QE / gr sample). Highest metal chelating activities, for infusion, decoction and extraction were obtained for fennel (78,31%, 78,14% ve 52,37%). Highest total phenol/flavonoid amounts were obtained with extraction metod. Highest metal contents were obtained with dry ash metod.

According to the results obtained, the variation according to the metal content of the total phenol/flavonoid and antioksidant activities was evaluated statistically (SPSS 17.0).

**Key Words:** Anise, Fennel, Phenol, Flavonoid, Metal Chelating Activity, Gallic Acid, Quercetin, Infusion, Decoction.



## ŞEKİLLER LİSTESİ

### Sayfa No

|                                                                                                          |    |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Şekil 2.1. Antioksidanların sınıflandırılması.....                                                       | 4  |
| Şekil 2.2. Polifenol türevli maddelerden örnekler.....                                                   | 8  |
| Şekil 2.3. Fenolik asitlerin temel kimyasal yapısı.....                                                  | 9  |
| Şekil 2.4. Klorojenik asidin yapısı.....                                                                 | 10 |
| Şekil 2.5. Flavonoidlerin C6-C3-C6 iskelet yapısı.....                                                   | 11 |
| Şekil 2.6. Altı temel antosiyaninin kimyasal yapısı.....                                                 | 16 |
| Şekil 2.7. Pb, Cd vb. toksik metallerin canlı organizmaya etkisi.....                                    | 17 |
| Şekil 2.8. Canlı hayatı için gerekli olan elementlerin etkisinin derişime bağılı olarak<br>değişimi..... | 18 |
| Şekil 2.9. Bir spektrofotometrenin temel bileşenleri.....                                                | 21 |
| Şekil 4.1. Standart bir fenolik bileşik olan gallik asidin açık yapısı.....                              | 38 |
| Şekil 4.2. Toplam fenolik bileşik miktarı tayini için gallik asit ile hazırlanan standart<br>grafik..... | 38 |
| Şekil 4.3. Standart ve kuvvetli bir antioksidan olan kuersetinin açık yapısı.....                        | 41 |
| Şekil 4.4. Toplam flavonoid miktarı tayini için kuersetin ile hazırlanan standart<br>grafik .....        | 42 |

## TABLÖLAR LİSTESİ

### Sayfa No

|                                                                                                                                                                           |    |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Tablo 2.1.</b> Polifenollerin genel sınıflandırılması.....                                                                                                             | 7  |
| <b>Tablo 2.2.</b> Flavonoidlerin grupları ve bu gruplara ait bileşikler.....                                                                                              | 12 |
| <b>Tablo 2.3.</b> Flavonoidler ve besin kaynakları.....                                                                                                                   | 13 |
| <b>Tablo 3.1.</b> Kullanılan kimyasal maddeler, temin edildikleri firmalar ve saflık dereceleri .....                                                                     | 25 |
| <b>Tablo 4.1.</b> Aktarlardan açık olarak temin edilen anason örneklerinin ortalama ağır metal miktarları.....                                                            | 32 |
| <b>Tablo 4.2.</b> İşlenmiş paketlenmiş olarak temin edilen anason örneklerinin ortalama ağır metal miktarları.....                                                        | 33 |
| <b>Tablo 4.3.</b> Aktarlardan açık olarak temin edilen rezene örneklerinin ortalama ağır metal miktarları.....                                                            | 34 |
| <b>Tablo 4.4.</b> İşlenmiş paketlenmiş olarak temin edilen rezene örneklerinin ortalama ağır metal miktarları.....                                                        | 36 |
| <b>Tablo 4.5.</b> Örneklerin toplam fenolik madde miktarı .....                                                                                                           | 39 |
| <b>Tablo 4.6.</b> Örneklerin toplam flavonoid madde miktarı .....                                                                                                         | 43 |
| <b>Tablo 4.7.</b> Örneklerin metal şelatlama aktivitesi .....                                                                                                             | 45 |
| <b>Tablo 4.8.</b> Aktarlardan işlenmemiş olarak temin edilen anason örneklerinin ağır metal, fenol, flavonoid ve metal şelatlama kaynatma korelasyon değerleri.....       | 50 |
| <b>Tablo 4.9.</b> Aktarlardan işlenmemiş olarak temin edilen anason örneklerinin ağır metal, fenol, flavonoid ve metal şelatlama demleme korelasyon değerleri.....        | 51 |
| <b>Tablo 4.10.</b> Aktarlardan işlenmemiş olarak temin edilen anason örneklerinin ağır metal, fenol, flavonoid ve metal şelatlama ekstraksiyon korelasyon değerleri ..... | 52 |
| <b>Tablo 4.11.</b> İşlenmiş paketlenmiş olarak temin edilen anason örneklerinin ağır metal, fenol, flavonoid ve metal şelatlama kaynatma korelasyon değerleri .....       | 53 |
| <b>Tablo 4.12.</b> İşlenmiş paketlenmiş olarak temin edilen anason örneklerinin ağır metal, fenol, flavonoid ve metal şelatlama demleme korelasyon değerleri .....        | 54 |
| <b>Tablo 4.13.</b> İşlenmiş paketlenmiş olarak temin edilen anason örneklerinin ağır metal, fenol, flavonoid ve metal şelatlama ekstraksiyon korelasyon değerleri .....   | 55 |

|                                                                                                                                                                          |    |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Tablo 4.14.</b> Aktarlardan işlenmemiş olarak temin edilen rezene örneklerinin ağır metal, fenol, flavonoid ve metal şelatlama kaynatma korelasyon değerleri.....     | 56 |
| <b>Tablo 4.15.</b> Aktarlardan işlenmemiş olarak temin edilen rezene örneklerinin ağır metal, fenol, flavonoid ve metal şelatlama demleme korelasyon değerleri.....      | 57 |
| <b>Tablo 4.16.</b> Aktarlardan işlenmemiş olarak temin edilen rezene örneklerinin ağır metal, fenol, flavonoid ve metal şelatlama ekstraksiyon korelasyon değerleri..... | 58 |
| <b>Tablo 4.17.</b> İşlenmiş paketlenmiş olarak temin edilen rezene örneklerinin ağır metal, fenol, flavonoid ve metal şelatlama kaynatma korelasyon değerleri .....      | 59 |
| <b>Tablo 4.18.</b> İşlenmiş paketlenmiş olarak temin edilen rezene örneklerinin ağır metal, fenol, flavonoid ve metal şelatlama demleme korelasyon değerleri .....       | 60 |
| <b>Tablo 4.19.</b> İşlenmiş paketlenmiş olarak temin edilen rezene örneklerinin ağır metal, fenol, flavonoid ve metal şelatlama ekstraksiyon korelasyon değerleri .....  | 61 |
| <b>Tablo 4.20.</b> Aktarlardan açık ve işlenmiş olarak temin edilen anason örneklerinin ortalama fenol, flavonoid, metal şelatlama ve ağır metal miktarları.....         | 62 |
| <b>Tablo 4.21.</b> Aktarlardan açık ve işlenmiş olarak temin edilen rezene örneklerinin ortalama fenol, flavonoid, metal şelatlama ve ağır metal miktarları.....         | 63 |

## KISALTMALAR LİSTESİ

|                            |                                                         |
|----------------------------|---------------------------------------------------------|
| <b>FCR</b>                 | : Folin-Ciocalteu reaktifi                              |
| <b>DPPH</b>                | : 2,2-Difenil-1-Pikrilhidrazil                          |
| <b>GA</b>                  | : Gallik asit                                           |
| <b>GAE</b>                 | : Gallik asit ekivalent                                 |
| <b>QE</b>                  | : Kuersetin ekivalent                                   |
| <b>UV</b>                  | : Ultraviyole                                           |
| <b>A<sub>Kontrol</sub></b> | : Kontrol numunesinin absorbansı                        |
| <b>A<sub>Numune</sub></b>  | : Numunenin absorbansı                                  |
| <b>ε</b>                   | : Molar absorplama katsayısı                            |
| <b>AAS</b>                 | : Atomik absorpsiyon spektrometresi                     |
| <b>ICP-OES</b>             | : İndüktif kuplajlı plazma-optik emisyon spektrometresi |

## 1. GİRİŞ

Tıp alanındaki önemli gelişmelere rağmen, insanlar zaman zaman şifayı doğada aramış ve yüzyıllardır edindikleri deneyimler neticesinde tıbbi bitkilerin kullanımına hiç ara vermemişlerdir. Özellikle sentetik ve kimyasal içerikli ilaçların, yan etkilerinin ortaya çıkışı tıbbi bitki kullanımını artırmıştır. Tıbbi bitkiler baharat, ilaç sanayi, meşrubat, parfüm, sabun, şekerleme, kozmetik, diş macunu, çiklet, şifalı ve dinlendirici çay imalatı, esans, aroma, vb. gibi birçok alanda kullanılmaktadır. Günümüzde tüm dünyada yaygın olarak tüketilen bu bitkilerin bazıları özel tarlalarda yetiştirilmekteyken büyük bir bölümü çayır, ormanlar ve dağlardan toplanmaktadır [1]. Bu bitkilerin kökleri, kök gövdeleri, dal sürgünleri, yaprakları, çiçekleri, kabukları, meyveleri veya tohumları kullanılmaktadır.

G.Penso araştırmasında Türkiye için 140 kadar tıbbi bitki kaydetmiştir. Bunlar 1948 ve 1974 Türk kodekslerinde kayıtlı bitkilerden ibarettir [2]. Hâlbuki halen Türkiye’de tedavi maksadıyla kullanılan tıbbi bitkilerin miktarı 500 civarındadır [3]. Yapılan çalışmalarda tıbbi amaçlar için kullanılan bitki türünün 1.000 kadar olduğu tahmin edilmekte, yaklaşık 200 tıbbi ve aromatik bitkinin ihracat potansiyelinin olduğu belirtilip, 70–100 türünde ihraç edildiği ifade edilmektedir [4].

Bitkisel çayların kimyasal bileşimi, genel olarak bitki türü ve kombinasyonuna bağlıdır. Her grup bitki, belirgin ve hoş giden koku bileşenleriyle diğerlerinden ayrılır. Genellikle uçucu yağ ve diğer bileşikler içeren bu çaylar, çekici aromalarıyla bilinir: nane, rezene gibi. Ancak bir bitkisel çayın lezzeti, sıcak suda çözünebilen bütün bileşiklerinin toplamıdır. Tedavi edici etki ise, çoğunlukla belirli bileşiklerden kaynaklanır. Uçucu yağların ve reçinelerin yanı sıra, bitkisel çayların lezzetini ve tıbbi etkisini veren bileşikler heterozitler, alkoloitler, organik asitler, tanenler, pigmentler, vitaminler, polisakkaritler ve minerallerdir. Her bitkide, hatta aynı bitki türünün farklı organlarında değişik çeşit ve miktarda etkili bileşik bulunabilir. Hasat zamanı, ön işlemler ve depolama bileşimi etkileyen faktörlerdir.

Bazı bitkisel materyalde, toksik etkili bileşiklerin fazlaca bulunduğu da unutulmamalıdır: tuyon, safrol, pulegon, asaron, bazı glikozitler vb. Bu nedenle, üretim ve kullanımın bilimsel verilere uyularak kontrollü olmasının gereği, bir kez daha vurgulanmalıdır [5].

Bitkisel çaylar, yüksek oranda antioksidan maddeleri (yağda çözünen A ve E vitamini, suda çözünen C vitamini ve geniş orandaki fenolik bileşikler olarak adlandırılan amfifatik moleküller) içermektedir. Bu özelliği ile çaylar ve bitkisel infüzyonlar günlük diyetimizin temel fenolik bileşik kaynaklarını oluşturmaktadır. Bitkisel ürünlerin en yaygın ilaç hazırlama ve tüketme şekilleri toz, hap, infüzyon, dekoksasyon, merhem, tentür, tıbbi yağ ve kokulu yağ olarak sıralanabilmektedir.

Antioksidanların vücuttaki aktivitesi, ortamdaki oksijen miktarı, sıcaklık, konsantrasyon miktarı ve substrat çeşidi gibi özelliklere bağlı olarak değişkenlik gösterir [6]. Gıdalardaki fenolik maddeler, tat uyarıcısı, tortu oluşturucu, enzimatik esmerleşme substratı, antioksidan ve antimikrobiyal etken, enzim inhibitörü, saflık kontrol kriteri olarak önem taşımaktadır [7]. Bitki fenolikleri, basit fenoller, fenolik asitler (benzoik ve sinamik asit türevleri), flavonoidler, hidrolize ve kondense tanenler, lignan ligninleri içermektedir [8]. Bitki fenoliklerinin en geniş kısmını flavonoidler oluşturmaktadır. Bu grup altında bilinen 8000'den fazla bileşik mevcuttur [9]. Bitkisel çayın yapısında bulunan flavonoidler ve metilksantinler çaya aromasını veren ve çaya antioksidan özelliği kazandırarak kanser, kardiyovasküler hastalıklar gibi kronik hastalıklardan korunmaya yardımcı olan biyoaktif bileşiklerdir [10].

Kimyasal olarak flavonoidlerin güçlü antioksidan özellikleri üç özellikten kaynaklanır; aromatik halka yapılarındaki hidroksil grupları sayesinde hidrojen vererek redoks reaksiyonlarına girebilirler. Bu sayede serbest radikalleri yok edebilirler. Aromatik heterosiklik ve çoklu doymamış bağlardan oluşan yapılarıyla dayanıklı bir kimyasal yapı oluştururlar.

Doğal antioksidan kaynaklarını genel olarak 'bitki fenolik maddeleri' oluşturmaktadır [11-14]. Fenolik maddeler; biyolojik olarak antibakteriyel, antikanserojenik, antialerjik aktivite gösteren bileşiklerdir [15].

Bu çalışmada seçilen anason (*Pimpinella anisum*) ve rezene (*Foeniculum vulgare*) piyasada bulunan birçok bitkisel çay karışımlarının yapısında bulunmaktadır. İçeriklerinde fenolik bileşiklerin olduğu bilinmesine rağmen bu iki bitkinin fenolik fraksiyonları hakkında az sayıda çalışma mevcuttur.

## **2. GENEL BİLGİLER**

### **2.1. Antioksidanlar**

Geleneksel tanım olarak antioksidan oksidasyona karşı koruyan, oksijen ya da peroksitlerle ilerleyen reaksiyonları engelleyen maddelerdir. Bu maddelerin çoğu çeşitli ürünlerde koruyucu olarak kullanılmaktadır. Daha biyolojik olarak ise antioksidan madde, havanın oksijeni ile bozulan ürünlere ilave edilerek bu bozulmayı engelleyen veya geciktiren sentetik veya doğal madde olarak tanımlanmaktadır. Gıda endüstrisinde antioksidanlar geniş bir alana sahiptir. Oksijen ve nitrojen gibi reaktif türlerin insanlardaki normal fizyolojik fonksiyonları üzerindeki ters etkilerini oldukça önemli bir şekilde azaltan diyetel antioksidanlardan, yağların bozunmasını engelleyen maddeler içeren antioksidanlara kadar geniş bir kullanıma sahiptirler [16].

Temel antioksidan kaynakları dörde ayrılmıştır [17].

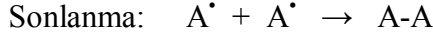
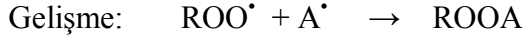
1. Enzimler; Süperoksit dismutaz, peroksidaz
2. Büyük moleküller; Albumin, Ferritin ve diğer proteinler
3. Küçük moleküller; Askorbik asit, urik asit, tokoferol, karetonoidler, polifenoller
4. Bazı hormonlar; Östrojen, melatonin v.b

Antioksidanların öyküsü serbest radikallerle başlamaktadır. Serbest radikaller ve reaktif karakterli maddeler ile bu maddeleri üreten tüm faktörler “oksidan” veya “prooksidan” olarak tanımlanmaktadır [18]. Serbest radikaller ve oksidanlar ise şöyle tanımlanmaktadır; dış orbitallerinde bir ya da daha fazla eşleşmemiş elektron bulunan, kısa ömürlü, reaktif atom veya moleküllerdir. Serbest radikaller, radikal olmayan bir atom veya molekülden bir elektron çıkmasıyla veya radikal olmayan bir atom veya moleküle bir elektron ilavesiyle oluşurlar [19]. Hücre içi ortamda oluşan serbest radikaller, önemli hücresel yapı ve bileşiklere etki ederler. Proteinler ve DNA, hücrede zarar gören önemli hedeflerden bazılarıdır. Biyolojik sistemlerde, serbest radikalın saldıracağı diğer bir hedef de hücre membranındaki lipitlerdir [8].

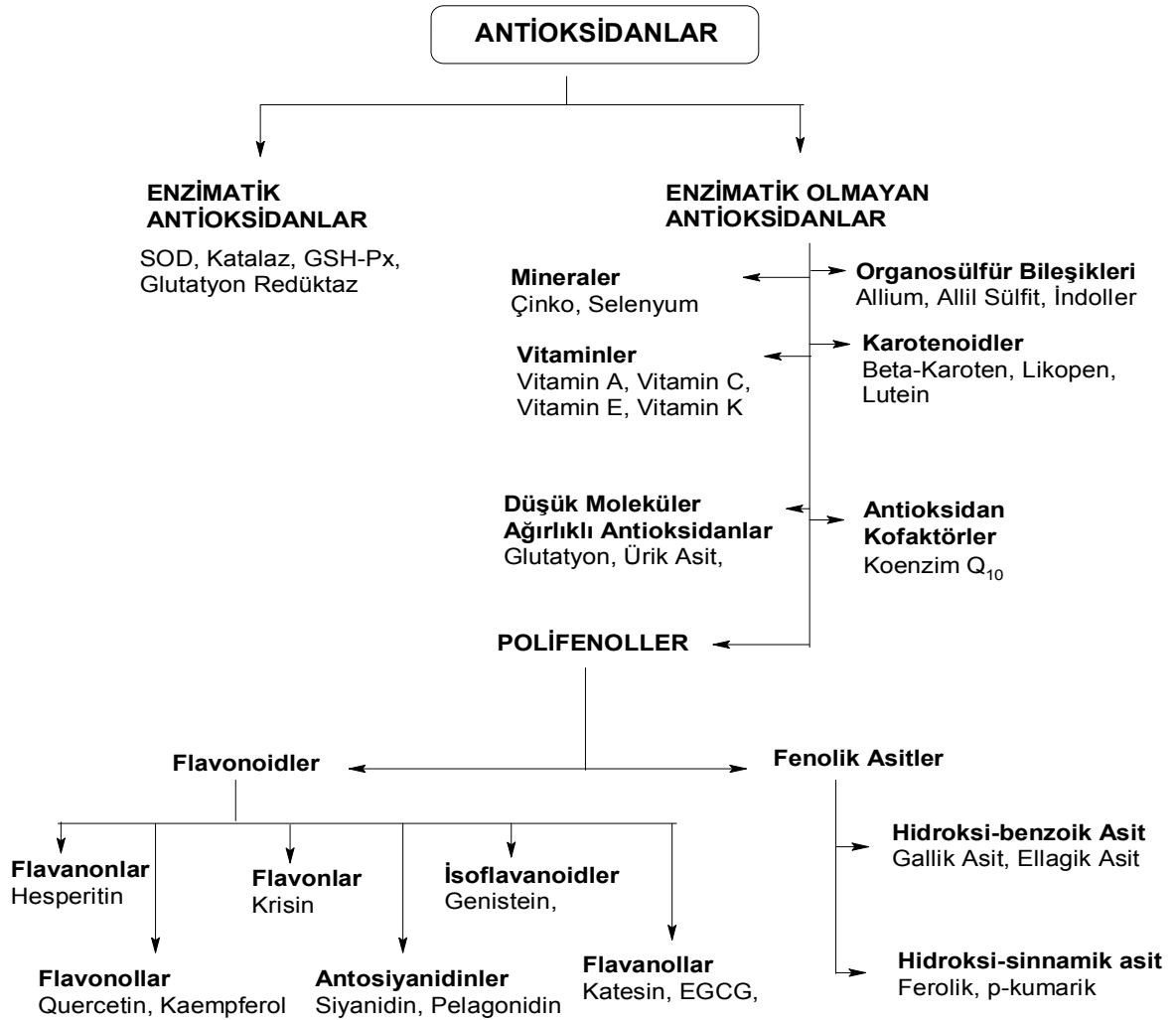
Antioksidanlar etkilerini; serbest radikal oluşumunu engellemesi (başlatıcı reaktif türevleri uzaklaştırıcı etki, oksijeni uzaklaştırıcı veya konsantrasyon azaltıcı etki, katalitik metal iyonlarını uzaklaştırıcı etki) ve oluşan serbest radikallerin etkisiz hale getirilmesi

(toplayıcı etki, bastırıcı etki, onarıcı etki, zincir kırıcı etki) olmak üzere iki şekilde göstermektedirler [20].

Antioksidanların etki mekanizması basitçe aşağıdaki gibidir.



Antioksidanlar hidrojen atomu verme kabiliyetine sahip kimyasal bileşenlerdir. Antioksidanların molekül yapısı sadece hidrojen atomu verme açısından değil, aynı zamanda radikalleri düşük reaktiviteli hale getirip lipidler ile reaksiyona girmesini engellemesi açısından oldukça uygundur [21].



Şekil 2.1. Antioksidanların Sınıflandırılması



Antioksidanlar mekanizmalarına göre genel olarak 2 sınıfa ayrılırlar. Bunlardan birinci sınıf olan “Birincil Antioksidanlar”; radikallerle reaksiyona girerek bunların daha zararlı formlara dönüşmesini ve yeni serbest radikal oluşumunu önleyen bileşiklerdir (katalaz, peroksidaz, transferin v.b). ikinci grup olan “İkincil Antioksidanlar” ise; oksijen radikalini yakalayan ve radikal zincir reaksiyonlarını kıran bileşiklerdir (askorbik asit, E vitamini, polifenoller) [20].

İkincil antioksidanlar grubuna giren askorbik asidin, güçlü bir antioksidan etkiye sahip olduğu bilinmektedir [22-25]. Genel olarak etkilerini, reaktif oksijen türlerine proton ilavesiyle, aktivite kayıplarına neden olarak gösterirler (bastırıcı etki). Ayrıca serbest radikal ve oksidan süpürücü etki mekanizmalarıyla okside olabilir bileşiklerini korumakta, bazı antioksidanların rejenere edilmesini sağlamaktadır. Askorbik asit, bulunduğu ürünlerin yapısındaki E vitamininin yapısının korunmasına ve bu vitaminin antioksidan etki göstermesine de yardımcı olmaktadır [20].

Doğal antioksidan kaynakları olarak meyveler, sebzeler, bitkisel çaylar, şarap, kahve ve kakao gibi ürünleri içeren birçok gıda maddesi ve içeceği saymak mümkündür [26]. Fenolik maddeler; biyolojik olarak antibakteriyel, antikanserojenik, antialerjik aktivite gösteren bileşiklerdir [11,15,27]. Günlük hayatta taze olarak tüketilen birçok bitkinin antioksidan aktiviteye sahip olduğu bildirilmiştir. Yaygın bir şekilde kullandığımız anason [28], nane [29], defne [30], reyhan [31], karabiber [32], mantar [30], ılgın [33] ve kıvılcık [34] bu bitkiler arasında sayılabilir.

## **2.2. Fenolik Bileşikler**

Fenolik bileşikler bitkilerde bulunan en geniş ve en yaygın gruplardan biridir. Fenolik bileşikler kimyasal yapısı olarak en az bir hidroksil grubu (OH) ile bir benzen halkası veya bunun fonksiyonel gruplarını içeren aromatik halkadan oluşmuşlardır. Buna göre fenolik bileşiklerin en basit şekli bir tane hidroksil grubu içeren benzen (hidroksibenzen) yani ‘fenol’dür. Başka bir deyişle fenolik maddeler; genellikle bir veya birden fazla hidroksil grup içeren bir aromatik halkaya sahip, farklı yapı ve fonksiyonlardaki metabolitlerdir [8,35].

Fenolik maddeler, bitkilerde homojen olarak dağılmamaktadır. Suda çözünmeyen fenolik maddeler hücre duvarının bileşeni iken, suda çözünenler bitki hücresinin içinde yer alırlar. Bitkisel dokuda bitkinin dış tabakası iç tabakadan daha fazla fenolik madde

içermektedir. Lignin ve hidroksi sinnamik asitler gibi hücre duvarında bulunanlar, çeşitli hücrel bileşenlerle bağlantılıdır. Bu maddeler; hücre duvarının mekanik gücüne katkıda bulunur ve bitki gelişiminde düzenleyici rol oynarlar [8]. Besinsel fonksiyonu olmamasına rağmen gıdalardaki fenoliklerin sağlık üzerine olumlu etkileri vardır. Flavonoidler ve diğer bitki fenolikleri yüksek redoks potansiyelleri ile önemli antioksidanlardır. Fenolik bileşiklerin antioksidan etkileri serbest radikalleri bağlamaları, metallerle şelat oluşturmaları, bazı enzimleri inaktive etmeleriyle açıklanmaktadır [36].

En basit fenolik bileşik olan ‘fenol’den diğer tüm fenolik bileşikler türemiştir. Fenolik bileşiklerin molekülündeki yer değişiklikleri sonucu bu bileşiklerin farklı türevleri oluşmaktadır. Sonuç olarak tüm fenolik bileşikler, bir hidroksil kökü ve bir benzen halkasına farklı organik grupların eklenmesi ile oluşmaktadır. Fenolik bileşiklerin sayılarının çok fazla ve yapılarının karmaşık olması, bunlardan bazılarının tanımlanamamasına neden olmuştur. Gıda bileşeni olarak fenolik bileşikler; insan sağlığı açısından işlevleri, tat ve koku oluşumundaki etkileri renk oluşumu ve değişimine katılmaları, antimikrobiyal ve antioksidatif etki göstermeleri, enzim inhibisyonuna neden olmaları gibi birçok açıdan önem taşırlar.

Fenolik bileşikler genel olarak iki grup altında toplanmaktadır; basit fenolik bileşikler ve polifenollerdir.

### **2.2.1. Basit Fenolik Bileşikler**

Bir veya birkaç fenol grubu içeren aromatik bir çekirdekten oluşmaktadır. Doğada en çok rastlanılan basit fenol armut ve *Ericaceae* yapraklarında bulunan arbutindir.

### **2.2.2. Polifenoller**

Polifenollar (hidroksi benzenler) özellikle iki ve daha çok fenol grupları içeren bu yapılar insan ve hayvan diyetleri içerisinde bulunan, bitki içerisindeki yapılardır. Bu maddeler vitaminler ve mineraller gibi en geniş olarak göze çarpan diyet gruplarıdır. Günümüzde sekizbinden fazla polifenol türevli madde tespit edilmiştir. En basit fenollerden en karmaşık yapı olan tanninlere kadar bu maddeler bitki yapılarında bulunmaktadır. Son yıllarda yeni türler olarak tanımlanan polifenollerin antioksidan, anti-

inflammator, anti-östrojenik, anti-mutajenik, anti-kanserojenik etkileri hayvan hücre sistemi içerisinde gösterdiği belirtilmiştir [37].

**Tablo 2.1.** Polifenollerin genel sınıflandırılması

|                       |                      |                                                                          |
|-----------------------|----------------------|--------------------------------------------------------------------------|
| Fenolik asitler       | C6-C1                | Gallik asit, vanilik asit ,<br>syringik asit , tannik asit               |
| Hidroksisinnamik asit | C6-C3                | Ferulik asit , <i>p</i> -koumarik asit,<br>kaffeik asit                  |
| Koumarin, isokoumarin | C6-C3                | Umbelliferon, aesculetin,<br>scopoletin                                  |
| Stilben               | C6-C2-C6             | Resveratrol                                                              |
| Anthraquinon          | C6-C2-C6             |                                                                          |
| Flavonoid             | C6-C3-C6             | Apigenin, EGCG, genistein,<br>kaempferol,<br>myrisetin, rutin, quercetin |
| Diarylheptanlar       | C6-C7-C6             | Curcumin, yakuchinone A,<br>yakuchinone B                                |
| Lignan, neolignan     | (C6-C3) <sub>2</sub> |                                                                          |
| Lignin                | (C6-C3) <sub>n</sub> |                                                                          |

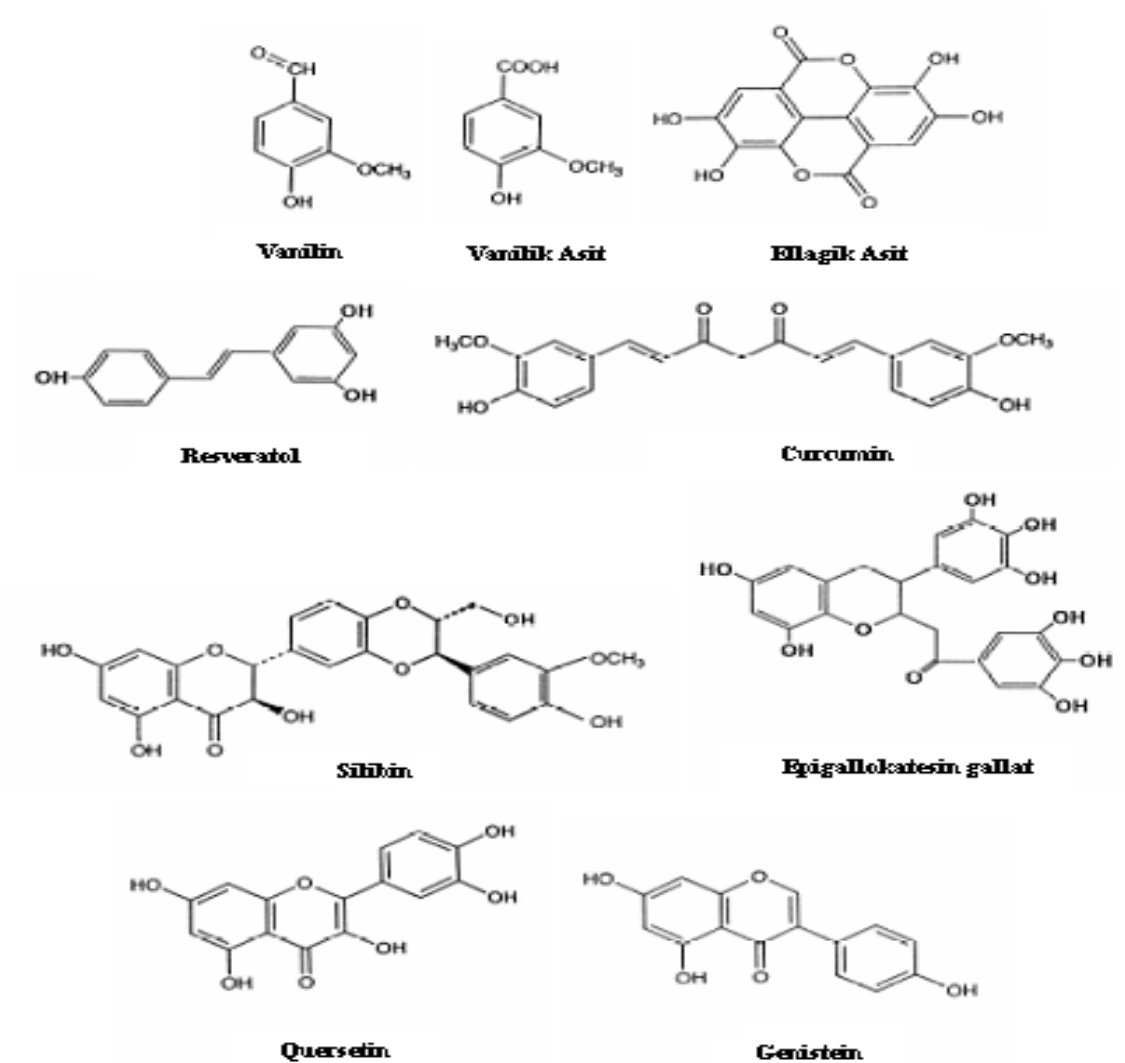
- Basit fenolik asitlere vanilik asit örnek verilebilir.
- Ellagik asit, bir dikoumarin türevli yapılarda bulunur. Bu madde çeşitli meyvelerde, fındıkta ve çeşitli sebzelerde vardır.
- Curcumin (curcuma longa), içerisinde sarı renkli olarak (diarylheptan) yapı formunda bulunur.
- Resveratrol, stilbene sınıfında (3,5,4'-trihydroxystilbene) olup üzüm meyvesinde vardır.
- Silybin, silymorin olarak ta bilinir ve deve diken i sütünde bulunan bir flavonoid türevidir.
- (-)- Epigallokatechin gallate (EGCG), yeşil çayda bulunan en büyük antioksidan özellik gösteren maddelerdendir
- Quercetin, önemli bir flavonoid olup bir çok bitkide bulunur

Bu sınıflandırmadaki maddelerin saf olarak metabolizmaya alınması mümkün olmadığından genelde ekstrakte bileşenleri halinde alınır. Bazı örnekler olarak şunlar verilebilir.

- Yeşil çay ekstraktı, EGCG ve katesinler içeriği olarak birlikte bulunurlar. Antioksidan özellikleri vardır.

- Siyah çay ekstraktı, polifenol karışımında proantosiyandinler, bisflavonollar, theaflavinler ve thearubigin fraksiyonları vardır. Antioksidan özelliğe sahiptirler.
- İsoflavonler, soya ekstraktındaki en önemli maddelerden olan genistein ve daidzein içerirler. Bunlar menopozda hormon yenileme terapisinde destekleyici maddeler olarak kullanılır.

Biyolojik aktiviteleri olan polifenol yapıları içerisinde en önemli ve yaygın olan yapılar flavonoidlerdir. Flavonoidler bitkilerde renk verici pigmentlere sahiptirler. Bu grupta yaklaşık beş bin madde bulunmaktadır. Flavonidlerin en önemli alt sınıfları ise flavonlar, flavonollar, isoflavonoidler ve proantosiyandinlerdir.

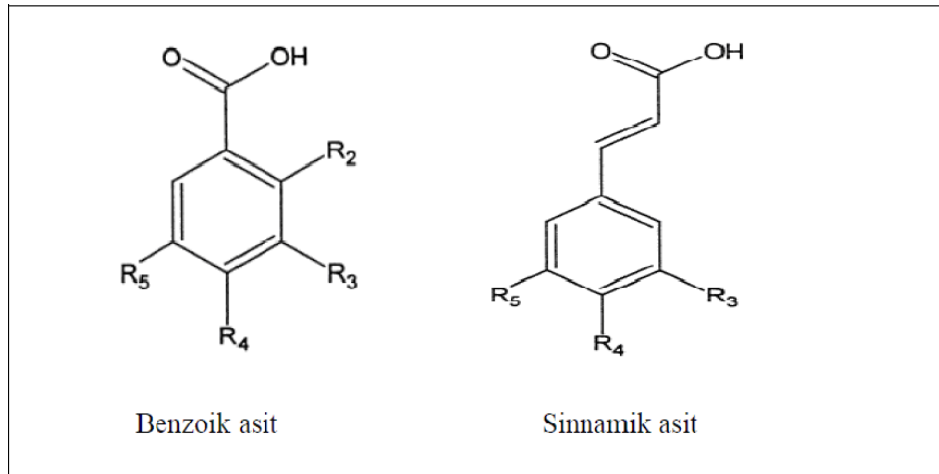


Şekil 2.2. Polifenol türevli maddelerden örnekler

### 2.2.2.1. Fenolik Asitler

Fenolik asitler; sinamik ve benzoik asitler olmak üzere iki gruptan oluşmaktadır. Fenol karbon asitleri ile de anılan fenolik asitlerden sinamik asitlerin yapısı C6-C3 iskeletine dayanmaktadır. Meyvelerde en fazla görülen sinamik asitler, kafeik asit, kumarik asit ve ferulik asittir. Sinamik asitler meyvelerde esterleşmiş halde de bulunabilmektedir. Kafeik asidin kuinik asit ile yaptığı ester olan klorojenik asit en yaygın görülen sinamik asit türevleridir [8,38].

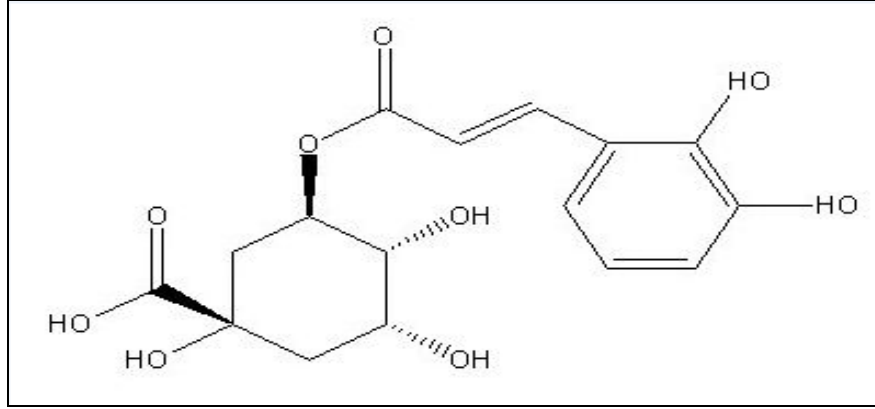
Benzoik asitler ise C6-C1 iskelet yapısına sahip bileşiklerdir. Meyvelerde benzoik asit türevleri genellikle ester halinde bulunur. En önemli benzoik asit türevleri; salisilik asit (2-hidroksibenzoik asit), p-hidroksibenzoik asit (4-hidroksibenzoik asit), protokateşik asit (3,4-dihidroksibenzoik asit), vanilik asit (3-metoksi-4-hidroksibenzoik asit), gallik asit (3-4-5- trihidroksibenzoik asit)'dir.



Şekil 2.3. Fenolik asitlerin temel kimyasal yapısı

Hidroksisinamik asitlerden p-kumarik asit, kafeik asit, sinapik asit ve ferulik asit en yaygın şekilde bulunanlarıdır. Genellikle kuinik asit, tartarik asit gibi organik asitler ve şekerler ile esterleşmiş halde bulunurlar. Bunlar içinde en bilenen yapısı Şekil 2.4'de verilen klorojenik asittir. Canlı organizmalarda yapılan çalışmalarda klorojenik asidin karaciğer, kalın bağırsak ve dilde karsinojenleri inhibe edici etkisi olduğu, ayrıca oksidatif stres üzerinde koruyucu etkileri olduğu belirtilmektedir. Hidroksibenzoik asitler gıdalarda genellikle şekerler, organik asitler ayrıca ligninler gibi maddelerle esterleşmiş halde ve

suda çözünür formda bulunurlar. Bunlar içinde en bilinenleri ise p-hidroksibenzoik asit, gallik asit ve vanilik asittir.



Şekil 2.4. Klorojenik asidin yapısı

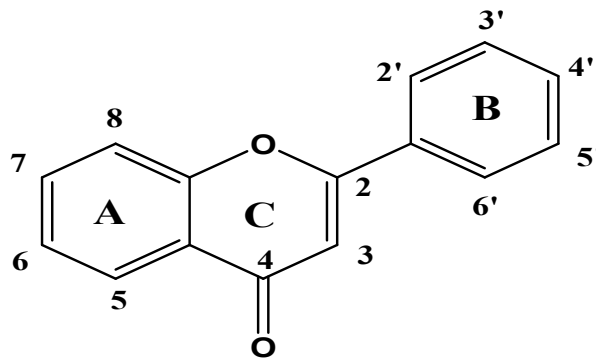
Lifli materyaller zengin bir flavon ve fenolik asit kaynağıdır. Kumarik asit ve ferulik asit gibi bazı yaygın fenolikler düşük antioksidan aktivitesi göstermelerine rağmen kafeik asit ve klorojenik asit gibi moleküllerinde daha fazla fenolik hidroksil taşıyan maddelerde antioksidan aktivitesi daha yüksektir. Gallik asit ve esterleri ise bilinen en iyi güçlü antioksidanlardır [39]. Gıdaların içerisinde bulunan toplam fenolik miktarının belirlenmesi, antioksidan aktiviteyi sağlayan hidroksil grupları hakkında fikir vermesi açısından önemlidir. Toplam fenolik miktarının belirlenmesinde genellikle tercih edilen Folin-Ciocalteu metodu, yöntem adı veren reaktif vasıtasıyla oluşan renk yoğunluğuna göre absorbans ölçümüne dayanmaktadır. Ancak metot, ortamda bulunan ekstrakte edilebilir proteinleri de ekstrakte ettiği için gıdaların yapısında bulunan bütün fenolik grupları ortaya çıkarır. Bu nedenle spesifik bir metot olarak kabul edilmemektedir. Ayrıca metodun en önemli dezavantajı analiz sırasında ortamda bulunan askorbik asit gibi indirgen maddelerle etkileşime uğramasıdır [12]. Analiz sonucunda yüksek absorbans değeri yüksek fenolik madde miktarının göstergesidir. Bitkisel ürünlerin, toplam fenolik madde miktarının hesaplanmasında genellikle Folin-Ciocalteu metodu tercih edilmektedir [11,13,14,15,40-49].

#### 2.2.2.2. Flavonoidler

Flavon ismi Latince flavus (sarı) kelimesinden gelmektedir. Bitkilerden elde edilen ve genellikle sarı renkli olan bu bileşikler “flavonoid” olarak isimlendirilmiştir. Günümüze kadar yapılan çalışmaların sonucunda bitkilerden 4000’den fazla flavonoid izole edilmiş ve yapıları aydınlatılmıştır. Hepsi antioksidan aktivite göstermekte ve bunların yaklaşık 50 tanesi gıdalarda bulunmaktadır. Çoğu flavonoid polifenolik bitki pigmentidir, meyve ve sebzelere kırmızı, turuncu, sarı, mavi ve mor renk verirler. Bilinen flavonoidlerden yeşil çayda bulunan EGCG (epigallokateşin gallat) en umut vaat edici antikansorejen maddelerden biridir.

##### 2.2.2.2.1. Kimyası ve Sınıflandırılması

Genellikle tüm flavonoidler; üç fenolik halkaya sahip ve hidroksil ile metil grubuna göre değişen 2-fenilkromonun türevleridirler. Kimyasal yapıları (C6-C3-C6) iskelet yapısına dayanır [21].



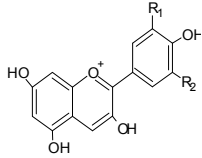
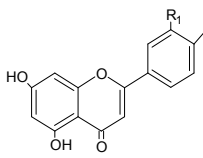
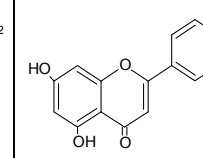
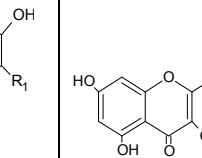
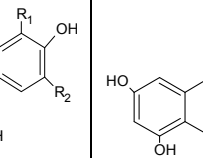
Şekil 2.5. Flavonoidlerin C6-C3-C6 iskelet yapısı

C halkasındaki sübsitüye gruplara ve B halkasının pozisyonuna bağlı olarak flavonoidler çeşitli alt gruplara sınıflandırılmıştır. Doğal olarak meydana gelen flavonoidler, kimyasal yapılarına göre altı gruba ayrılabilirler; flavonlar, flavanon, izoflavonoidler, flavanlar (flavanoller), antosiyaninler ve flavonoller [21,50]. Flavonidler C halkasının C-3 pozisyonunda hidroksil grubu bulunduran flavonoidler 3-hidroksi flavonoidler olarak sınıflandırılırlar (flavonollar, antosiyanidinler, leukoantosiyanidinler ve katesinler). Eğer flavonoidlerin C halkasının C-3 pozisyonunda hidrosil grubu yoksa

bunlar 3-desoksiflavonoidler ( flavanon ve flavonlar) olarak sınıflandırılır. Flavonoidlerin sınıflandırılmalarının esası bu halkalarda hidroksil grupları ve metil gruplarının olup olmamasına göre yapılmaktadır. İzoflavonoidlerde diğer gruplardan farklı olarak B halkası C halkasına C-2 pozisyonunda değil C-3 pozisyonundan bağlanmıştır. Antosiyanidinler ve kateşinlerde C halkasında bulunan C-4 pozisyonundaki karbonil grubu yoktur.

Kimyasal olarak flavonoidlerin güçlü antioksidan özellikleri üç özellikten kaynaklanır; aromatik halka yapılarındaki hidroksil grupları sayesinde hidrojen vererek redoks reaksiyonlarına girebilirler. Bu sayede serbest radikalleri yok edebilirler. Aromatik heterosiklik ve çoklu doymamış bağlardan oluşan yapılarıyla dayanıklı bir kimyasal yapı oluştururlar [51].

**Tablo 2.2.** Flavonoidlerin grupları ve bu gruplara ait bileşikler

| Antosiyanidinler                                                                   | Flavanonlar                                                                                                                                                                                      | Flavonlar                                                                                           | Flavonoller                                                                                                                      | Flavan-3-oller                                                                                              |
|------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
|  |                                                                                                                |                   |                                               |                         |
| Siyanidin<br>Delfiininidin<br>Malvidin<br>Pelargonodin<br>Petunidin<br>Peonidin    | Diydmin<br>Eriositrin<br>Eriodisitiyol<br>Hesperetin<br>Hesperidin<br>Isosakuranetin<br>Naringenin<br>Naringin<br>Narirutin<br>Neriositrin<br>Neohesperidin<br>Pinosembrin<br>Ponsirin<br>Prunin | Apigenin<br>Baisalein<br>Diosmin<br>Genkwain<br>Isohoifolin<br>Luteolin<br>Riyofilin<br>Tektokrisin | Astragalin<br>Hiperosid<br>Isokuersitrin<br>Isohamnetin<br>Kempferid<br>Kempferol<br>Mirsetin<br>Kuersitrin<br>Ramnetin<br>Rutin | Kateşin<br>Gallokateşin<br>Epikateşin<br>Epigallokateşin<br>Epikateşin-3-gallat<br>Epigallokateşin-3-gallat |

Flavonoidlerin antioksidan aktivitesi genellikle üç türlü olmaktadır. Flavonoidler ya birincil antioksidanlar olarak, ya da şelatlayıcı olarak ya da süperoksit anyon yakalayıcısı serbest radikallerin etkisini giderirler. B halkasındaki 3'-4'-5' pozisyonlarındaki hidroksil grupların varlığı tek hidroksil içeren gruplara kıyasla antioksidan aktiviteyi arttırmaktadır.



Aynı zamanda C halkasındaki 3-hidroksil grupları ve 2-3 çift bağlar antioksidan özellik üzerinde etki yapmaktadır.

Flavonoidlerin yapı çeşitliliği, difenilpropan iskeletinin farklı yapılarda düzenlenme özelliğinin yanı sıra, her sınıf içinde, molekülün aromatik halkalarına bağlanan süstituent sayısı, özelliği ve bağlanma pozisyonlarına göre ortaya çıkar. Hidroksil grupları, flavonoid yapılarında bulunan en yaygın süstituentlerdir. Doğal flavonoidlerin yapısında en fazla yedi hidroksil grubunun bulunduğu bilinmektedir. Flavonoidlerin yapısındaki hidroksil grupları, reaktif özelliklerinden dolayı kolaylıkla alkilenir veya glikozillenirler. Bu nedenle, flavonoidlerin metoksi ve glikozil türevlerine bitkilerde sıkça rastlanır [52].

Flavonoidler bitkilerde glikozitler olarak bulunurlar. Aglikonlar yani şeker kısmının olmadığı yapılar daha az bulunmaktadır. Esas olarak sekiz farklı monosakkarit veya bunların kombinasyonları olan di ve tri sakkaritler flavonoid aglikonun farklı hidroksil gruplarına bağlanabilirler. Flavonoidlerin büyük bir çoğunluğu flavonoid aglikonlar ve bu şekerlerin farklı kombinasyonun da birleşmesinden oluşur. D-glikoz ve L-rhamnoz durumundadır. Glikozitler genelde o-glikozitlerdir ve şeker kısmı C-3 veya C-7 pozisyonundaki hidroksil grubuna bağlanmaktadır. Flavonoidler birçok meyve sebzelerde bulunurlar. En yaygın olan flavonoidlerin alt sınıfları ve bulundukları bitkiler Tablo 2.3’de verilmiştir [53].

**Tablo 2.3.** Flavonoidler ve besin kaynakları

| <b>Flavonoid</b>                         | <b>Kaynaklar</b> |
|------------------------------------------|------------------|
| <b>Flavonoller</b>                       |                  |
| Quersetin-3,4V- glikozit                 |                  |
| Quersetin-3- glikozit                    |                  |
| Quersetin-3-rhamno glikozit (rutin)      | siyah çay        |
| Quersetin-3-galaktoz                     | elma             |
| Quersetin-3-ramnozit                     | üzüm             |
| Quersetin-3-arabinozit                   | soğan            |
| Quersetin-3-glikozit                     |                  |
| Quersetin-3-ramnoglikozit                |                  |
| Quersetin-3-ramnozit                     |                  |
| Quersetin-3-galaktozit                   |                  |
| Myrisetin-3-glikozit                     |                  |
| <b>Flavonlar</b>                         | kırmızı biber    |
| Luteolin-7-apiosylglikozit               |                  |
| <b>Flavanonlar</b>                       |                  |
| Hesperetin-7-ramno glikozit (hesperidin) | portakal suyu    |
| Naringenin-7-ramno glikozit (narirutin)  | greyfurt suyu    |

Tablo 2.3. devamı

| <b>Flavonoid</b>        | <b>Kaynaklar</b> |
|-------------------------|------------------|
| <b>Flavonollar</b>      |                  |
| (+)-Katesin             | elma             |
| (-)-Epikatesin          | çay              |
| (+)-Katesin             |                  |
| Epikatesin              |                  |
| <b>Antosiyanidinler</b> |                  |
| Siyanidin-3-glikozit    | siyah üzüm       |
| Siyanidin-3-rutinozit   |                  |
| Delfinidin-3-glikozit   |                  |
| Delfinidin-3-rutinozit  |                  |
| <b>İsoflavonoidler</b>  |                  |
| Genistein-7-glikozit    | Soya             |

#### 2.2.2.2.2. Flavonollar

En yaygın flavonol içerisinde kuersetin bulunmaktadır. Birçok meyve ve sebzede bulunan kuersetin en çok soğan içerisinde bulunmaktadır. Kuersetin bitkilerde birçok farklı glikozidik formları vardır. En yaygın formları olan kuersetin-3-ramnoglikozit veya rutin olarak da adlandırılan kuersetin-3-rutinositlerdir. Soğandaki kuersetin bir veya iki glikoz molekülü bağlar (kuersetin 4'-glikozit ve kuersetin-3,4'-glikozit) 'dır. Elmada ise kuersetin galaktositler, çilekte kuersetin arabinositler halinde bulunurlar [53].

#### 2.2.2.2.3. Flavanonlar

Flavanonlar birçok meyvede yaygın olarak bulunurlar. Meyve kabuğunda ve meyve sularında belirli oranlarda bulunmaktadır. Hesperedin (Hesperetin-7-rutinozit) ve narirutin (naringenin-7-rutinazit) mandalina, portakal ve greyfurtta da bulunan en önemli flavonoidlerdendir [53].

#### **2.2.2.2.4. Kateşinler**

Kateşinler genellikle aglukanlar veya gallik asitte esterleşmiş halde bulunurlar. (+)-Kateşinler ve (-)-epikatesinler birçok meyve ve sebzede bulunurlar. En yaygın olarak elma, üzüm, şeftali, armutta bulunmakla birlikte en çok çayda bulunmaktadır [53].

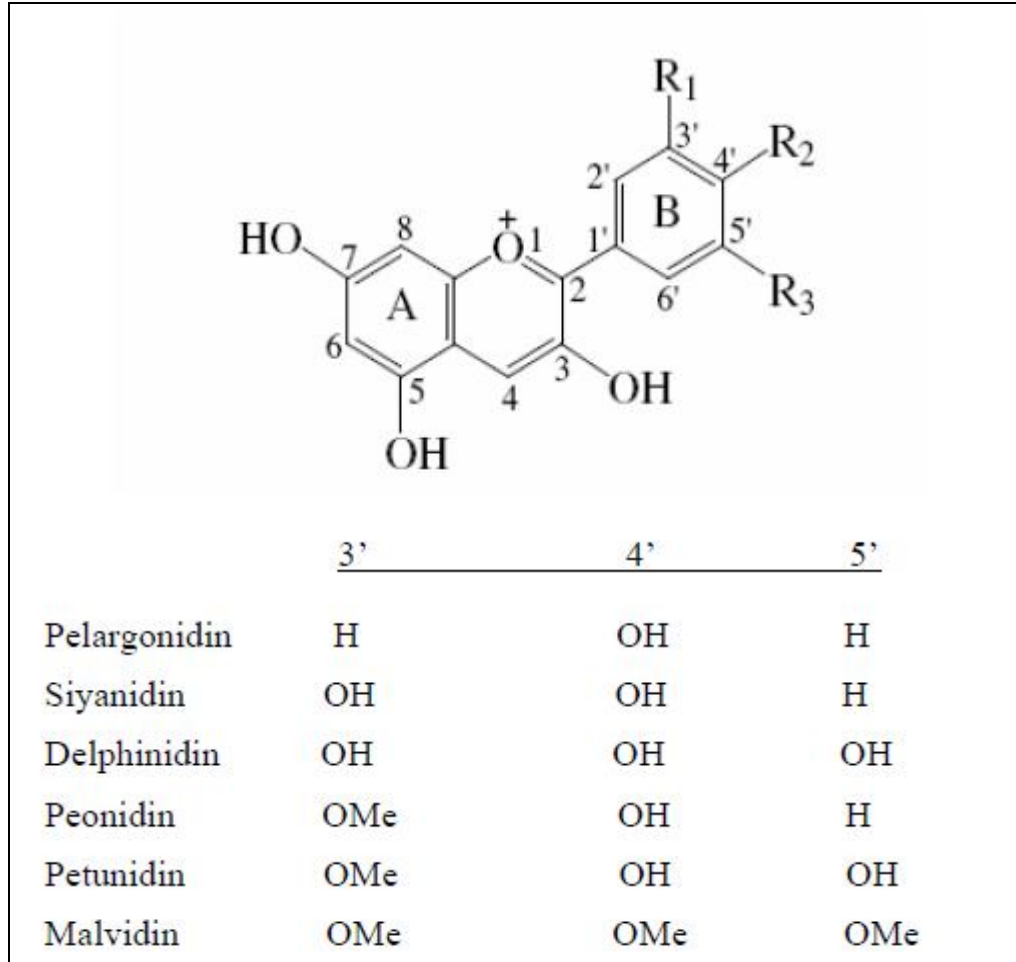
#### **2.2.2.2.5. Flavonlar**

Flavonların bulunduğu dietler de en yaygın olarak apigenin ve luteolin vardır. En yaygın olanı kırmızı biber ve kerevizde bulunmaktadır [53].

#### **2.2.2.2.6. Antosiyaninler**

Antosiyaninler (antosiyanin glikozitler) meyvelerdeki violet mavi, kırmızı renklerden sorumludur. Erik, elma, patlıcan ve birçok çilek, kiraz gibi meyvelerdeki renklerden sorumludur. En yaygın antosiyaninler içerisinde pelargonidin, delphinidin ve malvidin vardır[53]. Antosiyaninlerin yapısında heterosiklik bir halka olan pirilyum katyonu bulunmaktadır. Pirilyum ise yapısında pozitif yüklü bir oksijen bulunan bir oksonyum iyonudur. Her bir antosiyaninin farklı şeker ya da asitlerle, farklı pozisyonlarda bağlanması ile çok sayıda antosiyanin oluşmaktadır [54,55].

Doğada antosiyaninler antosiyadinlerin glikozitleri halinde bulunmaktadır ve bu glikozit yapıya bağlı aromatik veya alifatik asitler bulunabilir. P-kumarik asit, kafeik asit, ferulik asit, sinapik asit, Gallik veya p-hidroksibenzoik asitler gibi asitler ile açillenme Antosiyaninlerin stabilitesi açısından oldukça önemli etkiye sahiptir [56].



Şekil 2.6. Altı temel antosiyaninin kimyasal yapısı

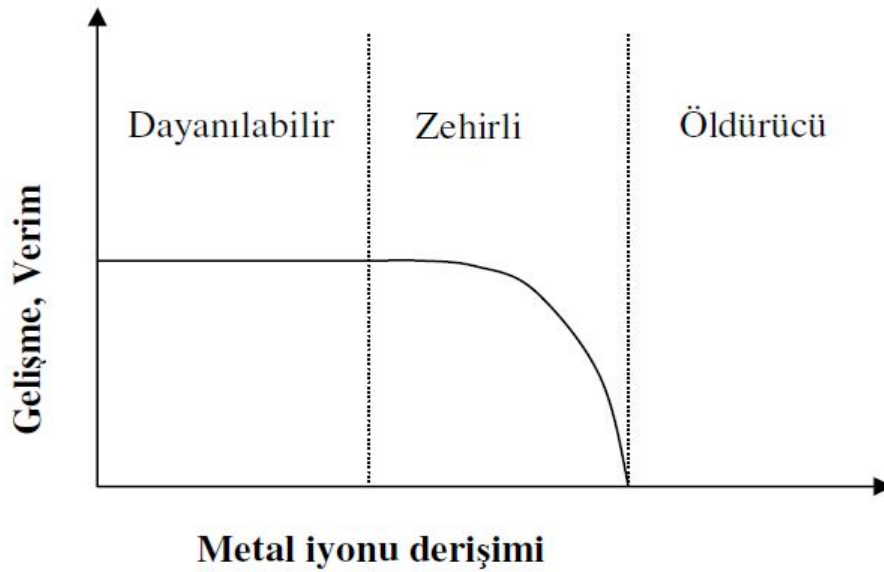
#### 2.2.2.2.7. İzoflavoniodler

En göze çarpan isoflavonoidlerden genistein ve daidzein vardır. En yaygın olarak soya ve üzümde bulunmaktadır [53].

## 2.3. Ağır Metal İyonları

### 2.3.1. Ağır Metal İyonları Ve Canlılara Zararları

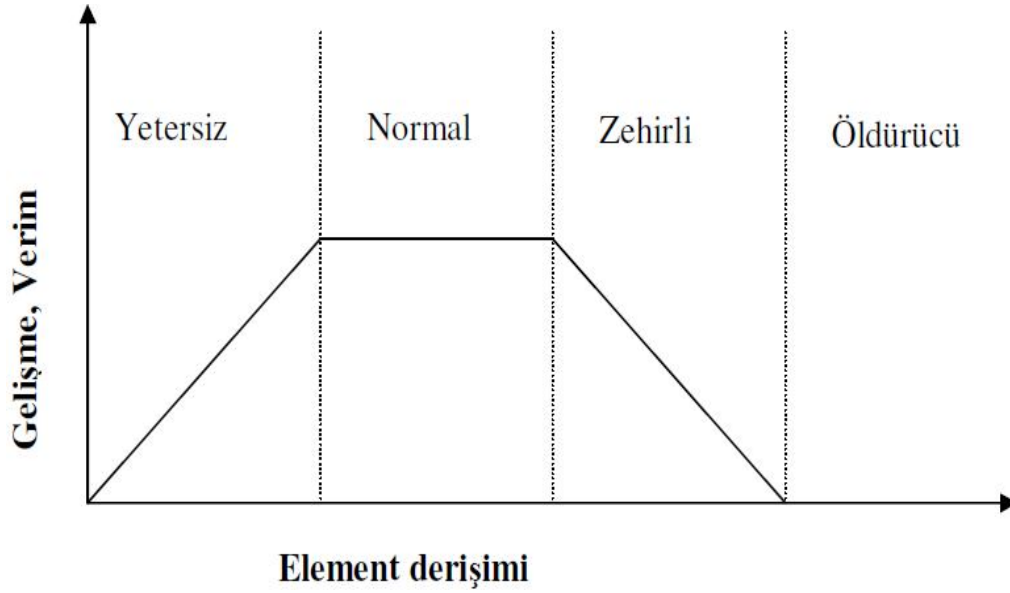
Yeryüzünde doğal olarak bulunan 90 element içerisinde 60 tanesi insan ve hayvan vücudunda bulunmaktadır. Fizyolojik faaliyetlerin devamı için gerekli olan makro elementler; kalsiyum, magnezyum, potasyum, sodyum eser elementler ise; demir, iyot, bakır, çinko, mangan, kobalt, molibden, selenyum, krom ve kalaydır [57]. Bu elementlere ek olarak nikel, brom, flor, arsenik, vanadyum, kadmiyum, baryum ve stronsiyum gibi elementlerin canlı organizmadaki fonksiyonları ise tam olarak bilinmemektedir. Arsenik, kurşun, kadmiyum ve civa gibi elementler toksik etkili olarak bilinmekte ve vücutta birikerek zehirlenmeye neden olmaktadır. Bu tür elementlere çevre terminolojisinde toksik metal veya ağır metal adı verilmektedir [58]. Diğer bir tanımla ağır metal, atomik yoğunluğu  $6 \text{ g/cm}^3$ 'den daha büyük olan element grubuna verilen genel isimdir.



Şekil 2.7. Pb, Cd vb. toksik metallerin canlı organizmaya etkisi

Belirli miktarların altında toksik özellik göstermeyen ve vücut için gerekli olan bazı elementler ise, fazla miktarlarda (akut) veya uzun süre (kronik) alınmaları halinde toksik etki göstermektedirler. Ayrıca bu elementlerin eksik ya da yetersiz miktarlarda alınmaları da vücutta birtakım hastalıklara neden olmaktadır. Bu nedenle toksik veya toksik olmayan elementlerin sınıflandırılması şimdiye kadar kesin olarak yapılamamıştır. Şekil 2.8'de canlı

hayat için gerekli olan elementlerin organizma üzerine etkisinin derişime bağılı olarak nasıl değıştığı gösterilmiştir.



**Şekil 2.8.** Canlı hayatı için gerekli olan elementlerin etkisinin derişime bağılı olarak değışimi

Teknolojik açıdan faydalı, fakat bilinçsizce atıldıklarında çevre açısından oldukça zararlı olan bazı metallerin fiziksel ve kimyasal özellikleri, kullanım alanları ve canlı organizmalar üzerine yaptıkları olumsuz etkiler aşağıda verilmiştir.

Bakır, mükemmel bir elektriksel iletkendir ve elektrik endüstrisinde yaygın bir şekilde kullanılmaktadır [59]. Bakır sülfat, tarımsal amaçlı kullanımın yanında, elektrolitik kaplamacılıkta, diğer bakır bileşiklerinin elde edilmesinde ve çeşitli endüstriyel işlemlerde kullanılır [60]. Ancak, vücutta aşırı miktarda biriken bakır karaciğerde tahribat yapar, mide ve bağırsak ağrısına, böbrek rahatsızlıklarına ve anemiye neden olabilir [61]. Yapılan bir araştırmada, bakır içeren sprey kokusuna sürekli maruz kalan işçilerde, akciğer kanserinde bir artış olduğu belirlenmiştir [62].

Kadmiyum, metalürjik alaşımlarda, lehim üretiminde ve bakırın sertliğini artırmada kullanılır. Nötron tutma yeteneğinden dolayı nükleer reaktörlerde, pil yapımında, elektro kaplamacılıkta, boya üretiminde ve kurşun madeni, akaçlama sistemlerinde de kullanılır [61,64]. Ancak böbreklerde hasar, akciğer hastalıkları, hipertansiyon gibi pek çok hastalığın kadmiyum zehirlenmesi nedeniyle olduğu açıklanmıştır.

Kurşun, doğada pek çok minerale birlikte görülür. Elde edilen kurşunun büyük bir kısmı otomobil akümülatörlerin yapımında, boya ve kablo endüstrisinde, porselen ve

seramik sanayinde kullanılmaktadır. İnsanların dolaşım sistemine giren kurşunun bir kısmı kemiklerde birikmektedir. Kurşun, hemoglobinin çok önemli bir kısmı olan hemin sentezlenmesini önleyerek kansızlığa sebep olmakta, mevcut alyuvarın da biyolojik ömrünü azaltmaktadır. Kurşun ayrıca, böbrek enzimlerini inhibe ederek zehirlenmeye sebep olmaktadır [64]. Yine yapılan çalışmalarda çocuklarda kurşun varlığı, düşük zihinsel gelişmenin ve davranış bozuklarının en büyük nedeni olarak belirtilmektedir [65].

Çinko, büyük ölçüde alaşımlarda, mürekkep, kopya kağıdı, kozmetikler ve boyaların yapımında kullanılmakla birlikte, koruyucu özelliğinden dolayı bir metal kaplayıcı olarak da kullanılır. İnsanlarda çinkonun zehirli etkisi, ancak yüksek derişimlerde bulunması halinde ortaya çıkmaktadır. Zehirlenme durumunda karın ağrısı, balgamlı öksürük gibi belirtiler gözlenmiştir [66].

Demir dünyada bulunan en çok elementlerden birisi olup yer kabuğunda % 5 oranında bulunur. Tüm metaller içinde en çok kullanılanıdır ve tüm dünyada üretilen metallerin ağırlıkça % 95’ni oluşturur [67]. Normal olarak çözölemeyen formda olmasına rağmen, doğal olarak gerçekleşen pek çok reaksiyonla, demirin çözölebilir formları oluşabilir ve bunlar girdikleri suyu kirletirler. Bu yüzden aşırı demir, yer altı sularında genel bir problemdir [68]. İnsan vücudu demirin emilimini çok sıkı kontrol eden bir mekanizmaya sahipse de vücuttan atılmasına ilişkin fizyolojik bir yetisi yoktur. Dolayısıyla aşırı miktarda alınan demir, sindirim sisteminin tüm bölgelerindeki hücrelere zarar verebilir ve kan dolaşım sistemine girebilir.

#### **2.4. Ultraviyole ve Görünür Bölge Moleküler Absorpsiyon Spektroskopisi**

Atomların birbirine yeterince yaklaşması sonucu moleküller oluşurken, enerjileri birbirine eşit veya yakın olan benzer atomik orbitallerin örtüşmesi ile moleküler orbitaller ortaya çıkar. Moleküldeki elektronlar da bu moleküler orbitallere Hund kurallarına göre yerleşir.

Diatomik bir molekülde, her bir atoma ait bir çift orbitalden bir çift moleküler orbital oluşur. Bunlardan birisi, enerjisi atom orbitallerinin enerjisinden daha az olan, dolayısıyla molekülü oluşturduğu atomlardan daha kararlı kılan “moleküler bağ orbitali” diğeri ise, enerjisi atomik orbitallerden daha fazla olan “moleküler karşı bağ orbitalidir”. Moleküler orbitaller  $\sigma$  ve  $\pi$  sembolleri ile gösterilir ve karşı bağ orbitalini belirtirken, sembollerin üzerine bir yıldız konur.  $\sigma$  orbitalinin başka bir  $\sigma$  orbitali ile örtüşmesinden  $\sigma$  ve  $\sigma^*$

moleküler orbitalleri oluşur. İki  $p_x$  orbitalinin örtüşmesi ile de başka bir çift  $\sigma$  ve  $\sigma^*$  orbitali oluşurken  $p_y$  ve  $p_z$  orbitallerinin kendi türleri ile örtüşmesi sonucu  $\pi$  ve  $\pi^*$  sembolleri ile gösterilen moleküler orbitaller ortaya çıkar. Moleküllerde ayrıca bağlanmaya katılmayan serbest elektronların yerleştiği orbitallere  $n$  orbitali adı verilir.  $n$  orbitali bağ orbitali olmadığı için, enerjisi bağ orbitallerinin enerjisinden büyüktür ve buna ait bir karşı bağ orbitali yoktur.

İkiden fazla atomu olan moleküllerde birçok  $\sigma$ ,  $\pi$  ve  $n$  orbitalleri vardır. Bu orbitallerde bulunan elektronlar, uygun enerjili fotonları absorplayarak  $\sigma^*$  ve  $\pi^*$  orbitallerine geçerler. Çift bağ içeren alifatik bileşikler ile aromatik bileşiklerde en düşük enerjili geçiş  $\pi \rightarrow \pi^*$  geçiştir ve bu geçişin enerjisi sistemde konjugasyon arttıkça daha uzun dalgalıboylarına kayar. Heteroatom içeren bileşiklerde ise en uzun dalgalıboylarında gözlenen geçişler  $n \rightarrow \pi^*$  türü geçişlerdir. Bu geçişlerin şiddeti  $\pi \rightarrow \pi^*$  geçişlerine oranla daha azdır.  $n \rightarrow \pi^*$  geçişlerine moleküldeki konjugasyonun artmasının etkisi de daha azdır çünkü  $n$  orbitalinin enerjisi konjugasyon ile değişmez. Çözücünün apolar bir türden polar bir türe değiştirilmesi ile  $n \rightarrow \pi^*$  geçişlerinin dalgalıboyu daha küçük değere kayar.  $n$  elektronlarının enerjisinin polar bir çözücü ile etkileşmesi sonucu azalmasına olan etkiye maviye kayma adı verilir. Apolar bir çözücünün yerine polar bir çözücü kullanıldığında  $\pi$  orbitaline göre daha polar olan  $\pi^*$  orbitalinin enerjisi de,  $n$  orbitalinde olduğu kadar olmasa bile, azalır ve bu nedenle  $\pi \rightarrow \pi^*$  geçişi için daha büyük dalgalıboylu yani daha düşük enerjili fotonlar gerekir.

Bir molekülün absorpsiyon bandının daha uzun dalgalıboylarına kaymasına kırmızıya kayma veya batokromatik etki, daha kısa dalgalıboylarına kaymasına maviye kayma veya hipsokromik etki adı verilir. Absorpsiyon bandının şiddetinin azalması hipokromik etki, artması ise hiperkromik etki olarak tanımlanır. Bir bileşiğin absorplayabileceği bir foton ile etkileşmesi sonucu absorpsiyon olayının mutlaka gerçekleşmesi gerekmez. Bazı geçişlerin olasılığı küçük olduğundan bunlara ait bantların şiddeti de azdır. Örneğin ketonlardaki 300 nm civarındaki  $n \rightarrow \pi^*$  bandı ile benzenin 250 nm yakınlarındaki bandının şiddeti çok azdır. Bir bandın absorpsiyon şiddeti, o bandın dalgalıboyu maksimumundaki  $\epsilon$  değeri ile belirlenir. Molar absorpsiyon katsayısının değeri söz konusu geçişin olasılığı arttıkça artar.

Moleküllerde UV ve görünür bölgede ışığın absorpsiyonu ile bir elektron daha yüksek enerjili bir orbitale geçtiği için bu bölgedeki spektroskopi dalına elektronik spektroskopi de denilir. Elektronik geçiş ile birlikte ayrıca titreşim ve dönme enerji düzeyleri arasındaki geçişlerde olduğundan, moleküllerde absorpsiyon hattı yerine absorpsiyon bantları



gözlenir. Herhangi bir molekülde, belli bir dalgaboyu aralığındaki ışığın absorpsiyonundan sorumlu olan fonksiyonel gruba kromofor grup, ışığı absorplamadığı halde kromofor grupların absorpladıkları ışığın dalgaboyunu daha büyük değerlere kaydıran ve absorpsiyon katsayısını arttıran gruplara ise, okzokrom grup adı verilir.

## 2.5. UV ve Görünür Bölge Absorpsiyon Spektrofotometreleri

Maddenin ışığı absorplamasını incelemek için kullanılan düzeneğe absorpsiyon spektrometresi veya absorpsiyon spektrofotometresi adı verilir. Bir spektrofotometre düzeneği Şekil 2.9'da görüldüğü gibi başlıca, ışık kaynağı, dalgaboyu seçicisi, örnek kabı ve dedektörden oluşur. Dedektörde elektrik sinyaline çevrilen optik sinyal, bir kaydedici veya galvanometre ile ölçülür.



Şekil 2.9. Bir spektrofotometrenin temel bileşenleri

Ana bileşenlere ek olarak spektrofotometrelerde ışığı toplamak, odaklamak, yansıtmak, iki demete bölmek ve örnek üzerine belli bir şiddette göndermek amacıyla mercekler, aynalar, ışık bölücüleri, ve giriş ve çıkış aralıkları vardır. Örnek ise, kullanılan dalgaboyu bölgesinde ışığı geçiren maddeden yapılmış örnek kaplarına konularak ışık yoluna yerleştirilir.

### 2.5.1. Işık Kaynakları

UV ve görünür bölgede D2, W, H2 ve Xe gibi sürekli ışık kaynakları kullanılır. Ultraviyole bölgede en çok kullanılan lambalar, hidrojen ve döteryum elektriksel boşalım lambalarıdır. Bu lambalar, 180 nm ile 380 nm arasında ışık yayar. UV ve görünür bölgenin tümünde (150 nm-720 nm) kullanılabilecek bir başka şiddetli ve sürekli ışık kaynağı, Xe ark lambasıdır.

### **2.5.2. Dedektörler**

Maddenin ışığı absorplayıp absorplamadığını anlamak için, ışık kaynağından gelen ışığın şiddetinin ölçülmesi amacıyla kullanılan bileşene dedektör adı verilir. UV ve görünür bölgede kullanılabilen üç tür dedektör vardır. Fotovoltaik dedektörlerde ışık absorpsiyonu ile iletkenlik bandına çıkarılan elektronlar, ışık şiddeti ile orantılı bir elektrik akımı oluşturur.

Fototüp adını alan ikinci tür dedektörler de ise alkali metal oksit filmlerden yapılmış fotokatotlar üzerine düşen fotonlar bu yüzeyden elektron koparır ve elektronlar bir anotta toplanarak elektrik akımına çevrilir. Fotoçoğaltıcı tüp olarak adlandırılan üçüncü tip dedektörlerde ise, fotokatot yüzeyinden foton çarpması ile fırlatılan elektronlar dinot denilen yüzeylere doğru elektriksel alanda hızlandırılır ve dinoda çarpan her bir elektron, dinot yüzeyinden 3-5 elektron daha koparır. Böylece sayıları giderek artan elektronlar en sonunda bir anotta toplanarak elektrik akımına çevrilir.

### **2.5.3. Monokromatörler**

Absorbansın ölçülmesi sırasında, ışık kaynağından gelen polikromatik ışıktan tek bir dalga boyunda ışık seçilerek örneğe gönderilir. Polikromatik ışıktan monokromatik ışık elde edilmesini gerçekleştiren düzeneğe monokromatör adı verilir. UV ve görünür bölgede, monokromatör olarak prizmalar kullanılır.

## 2.6. Literatür Araştırması

Bu çalışmada; en çok tüketilen bitkisel çaylar arasında yer alan anason (*pimpinella anisum*) ve rezene (*foeniculum vulgaris*) de, toplam fenol/flavonoid ve antioksidan aktiviteleri ile metal içerikleri arasında ilişki incelenmiştir. İçeriklerinde fenolik bileşiklerin olduğu bilinmesine rağmen bu iki bitki türünün fenolik fraksiyonları ve ağır metal içeriklerinin belirlenmesi ile ilgili çok az sayıda çalışma mevcuttur. Bunlardan birkaçını açıklayacak olursak;

Gülçin ve arkadaşları anason tohumlarını ekstrakte ederek antioksidan aktivitesini araştırmışlardır. Bu çalışmada toplam antioksidan aktivitesi tayini için metal şelatlama aktivitesi tayini metodu kullanmışlar ve absorbans değerlerini 500 nm’de ölçmüşler. Toplam fenol tayini için Folin-Ciocalteu metodunu uygulamışlar, örneklerin absorbans değerleri 760 nm’de okuduktan sonra gallik asit cinsinden ifade etmişlerdir [28].

Tekeli ve arkadaşları Konya’da yetişen ve halk arasında Peygamber çiçeği olarak bilinen *Centaurea Pterocaula* Truatv.’ın fenolik yapısını ve antioksidan etkisini incelemişlerdir. Bu çalışmada Konya Tuz Gölü civarından toplanan *Centaurea Pterocaula*’nın antioksidan aktivitesinin belirlenmesi amaçlanmıştır. *Centaurea Pterocaula* ‘u yağından uzaklaştırılmak için sokslet apareyi ile petrol eterinde ekstrakte edilmiştir. Sonra materyal %70 lik metanolde tekrar ekstraksiyona tabi tutulmuş ve çözücüsünden uzaklaştırılmıştır. Bitkinin fenolik yapısını HPLC ile belirlemişlerdir [69].

De Marino ve arkadaşları rezenedeki fenolik glikozitleri ve antioksidan aktivitesini değerlendirmişlerdir. Bu çalışmada iki toluen trimeri ve bir benzoizoforanon olarak bilinen dokuz bileşik ile birlikte rezeneden izole edilmiştir. Bunların yapılarını 1D, 2D, NMR ve kimyasal metotlar içeren spektral metotlar ile açıklamışlardır. Antioksidan aktivitesini üç metot kullanarak test etmişlerdir: DPPH, toplam antioksidan kapasitesi ve lipid peroksidasyonu [70].

Moraes-de-Souza ve arkadaşları Brazilya’daki bitkisel infüzyonların fenolik bileşimini ve antioksidan aktivitesini incelemişlerdir. Bu çalışma bitkisel infüzyonların toplam fenolik, antioksidan aktivitesi ve temel flavonoidlerin belirlenmesi üzerinedir. Toplam fenol için Folin-Ciocalteu metodu kullanmışlardır. Antioksidant aktivitesi için iki ayrı metot kullanmışlardır: DPPH ve  $\beta$ -karoten ağartma testi (BCB). BCB kullandıklarında, taze bitkisel infüzyonlarda en düşük aktiviteler çıkmasına karşın, rezene ve siyah çayda en yüksek aktivite bulmuşlardır [71].

Naithani ve arkadaşları bitkisel çaylarda depolanma süresi boyunca antioksidan aktivitesinde azalma ve fenolik içerik ile olan ilişkisini incelemişlerdir. Bu çalışmada sekiz farklı bitkisel çayda toplam fenol ve antioksidan aktivitesi araştırılmıştır. 15 aylık bir süreç içerisinde antioksidan aktivitesi incelenmiştir. Toplam fenol tayini için Folin-Ciocalteu metodu kullanılmış ve sonuçlar gallik asit cinsinden ifade edilmiştir. Bitkisel çaylar düşük antioksidan kapasitesine kıyasla daha yüksek fenolik içerik göstermişlerdir [72].

Barakat ve arkadaşları yapmış oldukları çalışmada; anasonun mineral içeriğini; 147 mg/kg Al, 269 mg/kg Si, 570 mg/kg P, 517 mg/kg S, % 0,11 Cl, % 0,54 K, % 0,54 Ca, 19 mg/kg Mn, 156 mg/kg Fe, 53 mg/kg Cu, 35 mg/kg Zn ve 6 mg/kg Sr olarak bulmuşlardır [73].

Başgel ve Erdemoğlu bazı bitkisel çayların mineral içeriğinin belirlenmesi ile ilgili yapmış oldukları çalışmada; rezenede (*Foeniculum vulgare*); 10,780 mg/kg Ca, 16,2 mg/kg Cu, 224,8 mg/kg Fe, 2774 mg/kg Mg, 27,8 mg/kg Mn, 0,48 mg/kg Pb ve 37,0 mg/kg Zn olarak mineral değerlerini tespit etmişlerdir [74].

Singh ve Garg , rezenenin (*F. vulgare*) mineral içeriğini; 21,0 µg/g Br, 4,04 mg/g Cl, 29 ng/g Co, 0,12 g/g Cr, 0,46 µg/g Cs, 2,86 µg/g Cu, 51,8 µg/g Fe, 26,6 mg/g K, 107 µg/g Mn, 2,90 mg/g Na, 2,85 mg/g P, 36,1 µg/g Rb, 22 µg/g Sb, 15 ng/g Sc, 89 ng/g Se, 66,9 µg/g Sr ve 42,2 µg/g Zn olarak bildirmiştir [75].

Kara, bazı bitkilerde ve bitkisel çaylarda temel bileşen analizleriyle metal konsantrasyonu değerlendirmiştir. Bu çalışmada kemometri ile bitkisel çayları sınıflandırarak 16 eser elementin tayini yapılmıştır. Bu eser elementlerin tayini için kütle-plazma spektrometri ve atomik-plazma emisyon spektrometrisi kullanılmıştır [76].

Özcan ve arkadaşları yapmış oldukları çalışmalarında; anason ve rezene başta olmak üzere bazı bitkisel çayların mineral içeriklerini araştırmışlardır. Örnekleri analize hazırlamak için infüzyon ve dekoksiyon yöntemlerini kullanmışlardır. 10, 15 ve 20 dakika bir zaman parametresi olarak hem infüzyon hem de dekoksiyon için kullanmışlardır. Sonuç olarak 10 dakikalık sürenin minerallerin çaydan geçişi için uygun olduğunu öngörmüşlerdir [77].

Akgül, rezenenin mineral madde içeriğini (mg/100g); 4 Zn, 19 Fe, 487 P, 1196 Ca, 385 Mg, 1694 K ve 88 Na olarak rapor etmiştir [78].

Özcan, rezenede (*Foeniculum vulgare*) mineral madde içeriğini; 10301 mg/kg Ca, 12,4 mg/kg Cu, 116 mg/kg Fe, 20192 mg/kg K, 5159 mg/kg Mg, 38,1 mg/kg Mn, 3284 mg/kg P ve 15,4 mg/kg Zn şeklinde rapor etmiştir [79].

### 3. MATERYAL VE METOT

#### 3.1. Materyal

Çalışmada kullanılmak üzere marketlerde ve aktarlarda, açık olarak ve işlenmiş paketlenmiş olarak tüketime sunulan tıbbi bitkilerden anason ve rezene örnekleri, açık olarak üç farklı bölgeden (Elazığ, Kayseri, İstanbul) ve işlenmiş paketlenmiş olarak üç farklı markadan (Anason: Evçay, Akdem, Nurs-Lokman, Rezene: Doğadan, Migros, Nurs-Lokman) temin edildi. İlk olarak metal içeriği için; kuru yakma, infüzyon ve dekoksiyon yöntemleriyle çay hazırlama işlemleri uygulanmış, üç ayrı analiz numunesi elde edilmiştir. Toplam fenol/flavonoid ve metal şelatlama aktivitesi tayini için de; ekstraksiyon, infüzyon ve dekoksiyon işlemleri uygulanarak üç farklı analiz numunesi hazırlanmıştır.

##### 3.1.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Bu çalışmanın tamamında kullanılan kimyasal maddeler, temin edildikleri firmalar ve saflık dereceleri Tablo 3.1.'de verilmiştir.

**Tablo 3.1.** Kullanılan kimyasal maddeler, temin edildikleri firmalar ve saflık dereceleri

| Maddenin Adı             | Firmanın Adı   | Saflık Derecesi (%) |
|--------------------------|----------------|---------------------|
| Nitrik asit              | Merck          | 65                  |
| Gallik asit              | Carlo Erba     | 99                  |
| Folin Ciocalteu reaktifi | Sigma-Aldrich  | 2N                  |
| Sodyum karbonat          | Riedel-de Haen | 99                  |
| Potasyum asetat          | Carlo Erba     | 99                  |
| Alüminyum nitrat         | Riedel-de Haen | 99                  |
| Demir (II) klorür        | Carlo Erba     |                     |
| Ferrozin                 | Fluka          |                     |
| Etanol                   | Merck          | 99,2                |
| Kuersetin                | ABCR           |                     |

### **3.1.2. Kullanılan Çözücüler**

#### **3.1.2.1. Etil Alkol**

% 99.2'lik Merck etil alkolden % 80'lik çözeltisi hazırlanarak örneklerin ekstraksiyon işlemlerinde kullanıldı.

#### **3.1.2.2. Su**

Çözeltilerin hazırlanmasında deiyonize su kullanıldı.

#### **3.1.2.3. Nitrik Asit**

Kuru yakma işlemiyle hazırlanan örnekleri çözmek için derişik nitrik asit (% 65) kullanıldı.

### **3.1.3. Kullanılan Çözeltiler**

#### **3.1.3.1. Demir (II) Klorür Çözeltisi**

2 mM'lık  $\text{FeCl}_2$  çözeltisinin hazırlanması için, 0,013 gr  $\text{FeCl}_2 \cdot 3/4 \text{H}_2\text{O}$  alınıp 50 ml saf etanolda çözüldü.

#### **3.1.3.2. Ferrozin Çözeltisi**

5 mM'lık ferrozin çözeltisinin hazırlanması için, 0,062 gr ferrozin 25 ml saf etanolda çözüldü.

#### **3.1.3.3. Sodyum Karbonat Çözeltisi**

% 2'lik sodyum karbonat çözeltisi hazırlamak için, 2 gr  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  alınıp bir miktar deiyonize suda çözdükten sonra deiyonize suyla 100 ml'ye tamamlandı.

#### **3.1.3.4. Potasyum Asetat Çözeltisi**

1 M potasyum asetat çözeltisi hazırlamak için, 9.8147 gr  $\text{CH}_3\text{COOK}$  alınıp bir miktar deiyonize suda çözdükten sonra 100 ml'ye deiyonize suyla tamamlandı.

#### **3.1.3.5. Alüminyum Nitrat Çözeltisi**

% 10'luk alüminyum nitrat çözeltisi hazırlamak için, 10 gr  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  alınıp deiyonize suda çözdükten sonra 100 ml'ye deiyonize suyla tamamlandı.

#### **3.1.3.6. Gallik Asit Çözeltisi**

25 mg Gallik asit 25 ml deiyonize suda çözülerek 1 mg/ml konsantrasyonda stok çözeltisi hazırlandı.

#### **3.1.3.7. Kuersetin Çözeltisi**

25 mg Kuersetin 25ml deiyonize suda çözülerek 1 mg/ml konsantrasyonda stok çözeltisi hazırlandı.

#### **3.1.4. Kullanılan Aletler**

Hazırlanan bitki örneklerinin, metal içeriklerinin tespiti için; Perkin Elmer Optical Emission Spectrometer Optima 2100 DV (ICP-OES) cihazı, toplam fenol, toplam flavonoid ve antioksidan aktivitelerinin belirlenmesi aşamasında örneklerin absorbanlarını ölçmek için; T80+UV-VIS spectrometer marka double beam UV-görünür bölge

spektrofotometresi ve kuvarz hücreler, santrifüj işlemi için; Hettich EBA III marka santrifüj cihazı, örneklerin analize hazırlanmasında kullanılan kuru yakma işlemi için; Lenton Furnaces marka kül fırını, örnekleri sabit tartıma getirmek için; Gec Avery marka terazi, karıştırma ve ısıtma işlemleri için ise; AM4 Multiposition Heating Magnetic Stirrer cihazı kullanılmıştır. Ekstraksiyon işlemlerinde ise alkolü uzaklaştırmak için, Heidolph Laborota 4000 efficient marka rotary cihazı kullanılmıştır.

### **3.2. DeneySEL Kısım**

#### **3.2.1. Örneklerin Analize Hazırlanması**

##### **3.2.1.1. İnfüzyon Hazırlama**

Kurutulmuş olarak hazır alınan bitkisel çay örnekleri homojen halde parçalandıktan sonra infüzyon işlemine tabi tutulmuştur. Metal içeriğinin belirlenmesi için; her bir örnekten 2 gr alındı ve üzerlerine kaynatılmış 50 ml musluk suyu ilave edildi. 10 dakika inkübasyon edildikten sonra filtre kağıdından (Whatman No.4) geçirilen örneklere 0,5 ml derişik nitrik asit (% 65) ilave edip son hacim musluk suyuyla 50 ml'ye tamamlandı. Toplam fenol/flavonoid ve antioksidan aktivitesi tayini için ise örnekler filtre kağıdından geçirilip direkt kullanıldı.

##### **3.2.1.2. Dekoksiyon Hazırlama**

İnfüzyon işleminde olduğu gibi örnekler öğütölüp homojen hale getirildikten sonra dekoksiyon işlemine tabi tutulmuştur. Metal içeriğinin belirlenmesinde, her bir örnekten 2 gr alınıp üzerine 50 ml soğuk musluk suyu ilave edilerek 10 dakika kaynar durumda bekletildi. Sonra filtre kağıdından (Whatman No.4) süzülen örneklerin üzerine 0,5 ml derişik nitrik asit ilave edip son hacim musluk suyuyla 50 ml'ye tamamlandı. Toplam fenol/flavonoid ve antioksidan aktivitesi tayini için ise örnekler filtre kağıdından geçirilip direkt kullanıldı.



### **3.2.1.3. Kuru Yakma İşlemiyle Örneklerin Hazırlanması**

Bu yöntem bitkisel çay örneklerinin metal içeriklerinin belirlenmesinde kullanıldı. Açıkta işlenmemiş olarak satın alınan örnekler etüvde 105 °C bir gün bekletilerek kurutuldu. Sonra cam havanda tamamen homojen olunca kadar öğütülüp her bir örnekten ve işlenmiş paketlenmiş olarak alınan örneklerden cam beherlerde 2 gr tartılıp kül fırınına yerleştirildi. Sıcaklık kademe kademe arttırılarak en son 460 °C’de sabitlendi. Örnekler tamamen beyaz kül oluncaya kadar kül fırınında bekletildi. Sonrasında örneklerin üzerine bir miktar saf su ve 0,5 ml derişik nitrik asit (% 65) ilave edip çözdükten sonra filtre kağıdından (Whatman No.4) geçirilip saf suyla 50 ml’ye tamamlandı. ICP-OES’de metal içerikleri tayin edildi.

### **3.2.1.4. Ekstraksiyon İşlemiyle Örneklerin Hazırlanması**

Bu yöntem bitkisel çay örneklerin toplam fenol/flavonoid miktarları ile antioksidan aktivitelerinin tayininde kullanıldı. Kuru yakma işleminde olduğu gibi etüvde kurutulan ve homojenize edilen ve kapalı öğütülmüş olarak satın alınan her bir örnekten 2 gr alınıp 100 ml’lik reaksiyon balonlarına aktarıldı. Hazırlanan % 80’lik etanoldan her birine 40 ml ilave edip, 30 dakika ısıtıcılı manyetik karıştırıcıda karıştırıldı. Sonra örnekler filtre kağıdından (Whatman No.4) süzildükten sonra avaporatör’de alkolü uzaklaştırılıp analize hazır hale getirildi.

### **3.2.2. Toplam Fenolik Madde Analizi**

Anason ve rezene bitkisinin infüzyon, dekoksasyon ve ekstralarında bulunan toplam fenolik bileşik miktarı Folin-Ciocalteu yöntemiyle belirlendi [80]. Standart fenolik bileşik olarak gallik asit kullanıldı. Bunun için önce bir kalibrasyon grafiği çizildi. Bu amaçla 25 mg gallik asit 25 ml destile suda çözüldü ve 1 mg/ml konsantrasyonunda stok çözelti hazırlandı. Bu stok çözeltiden 20, 40, 80, 100, 200, 400 µg gallik asit içeren çözelti 25 ml’lik balon jojelere aktarıldı ve hacim destile suyla 23 ml’ye tamamlandı. Balonlara jojelere sırasıyla 0.5 ml FCR ve 3 dakika sonra da % 2’lik Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> çözeltisinden 1.5 ml ilave edildi. Karışım 1 saat oda sıcaklığında bekletildikten sonra örneklerin absorbandsı 760

nm’de destile sudan oluşan köre karşı kaydedildi. Kontrol için gallik asit ve örnek hariç diğer reaktifleri içeren çözelti kullanıldı.

Aynı işlemler örnekler içinde aynı anda yapıldı. Hazırlanan örneklerden 0.5 ml alınıp 25 ml’lik balon jojelere aktarıldı ve hacim destile suyla 23 ml’ye tamamlandı. Sonra sırasıyla 0,5 ml FCR ve 3 dakika sonra da 1,5 ml % 2’lik  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ilave edildi. Numuneler oda sıcaklığında 1saat boyunca bekletildikten sonra absorbansları saf su, FCR ve  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ’den oluşan köre karşı 760 nm’de okundu. Bu işlemler üç defa tekrarlandı. Numunelerin absorbans değerlerine karşılık gelen gallik asit ekivalent miktarı standart grafiklerinden bulundu. Bulgular mikrogram gallik asit olarak verildi.

### **3.2.3. Toplam Flavonoid Madde Analizi**

Anason ve rezene bitkilerinin infüzyon, dekoksasyon ve ekstralarında bulunan toplam flavonoid madde miktarı Park ve arkadaşlarının yapmış olduğu metoda göre toplam olarak belirlendi [81]. Standart flavonoid bileşik olarak kuersetin kullanıldı. Bunun için önce kalibrasyon grafiği çizildi. Bu amaçla 25 mg kuersetin 25 ml destile suda çözülerek 1 mg/ml konsantrasyonda stok çözelti hazırlandı. Bu stok çözeltiliden 40, 80, 100, 200, 400, 600  $\mu\text{g}$  kuersetin içeren çözelti 25 ml’lik balon jojelere aktarıldı. Daha sonra bunun üzerine sırasıyla 23 ml saf su, 0,1 ml 1 M suda hazırlanmış  $\text{CH}_3\text{COOK}$  ve 0,1 ml (% 10)  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  çözeltileri ilave edilerek oda sıcaklığında 1 saat boyunca bekletilip 415 nm’de absorbansları saf sudan oluşan köre karşı kaydedildi.

Aynı işlemler örnekler için de aynı anda yapıldı. Örneklerden 0,5 ml alınıp 25 ml’lik balon jojelere aktarıldı üzerlerine sırasıyla 23 ml saf su, , 0,1 ml 1 M suda hazırlanmış  $\text{CH}_3\text{COOK}$  ve 0,1 ml (% 10)  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  çözeltileri ilave edilerek oda sıcaklığında 1 saat bekletildi ve 415 nm’de absorbansları aynı şekilde kaydedildi. Toplam flavonoid konsantrasyonu kuersetinin standart olarak kullanıldığı standart grafik denklemlerinden mikrogram kuersetin olarak hesaplandı.

### **3.2.4. Metal Şelatlama Aktivitesi Tayini**

Anason ve rezene bitkilerinin infüzyon, dekoksasyon ve ekstralarının metal şelatlama aktivitesi Dinis ve arkadaşlarının belirledikleri metoda göre yapıldı [82]. Bu işlem için her üç yöntemle hazırlanan örnekler 10 kat seyreltildikten sonra 0,2 ml alınıp deney tüpüne aktarıldı. Üzerlerine 2 mM'lık  $\text{FeCl}_2 \cdot 3/4 \text{H}_2\text{O}$ 'dan 0,05 ml ve 0,35 ml saf su ilave edildi. Son hacim 4 ml olacak şekilde destile etanol ilave edildi. Reaksiyon 0,2 ml ve 5 mM'lık ferrozin çözeltisi ilave edilmesiyle başlatıldı. Çözelti vorteksde karıştırıldıktan sonra oda sıcaklığında 10 dakika inkübe edildi. İnkübasyondan sonra çözeltinin 562 nm'deki absorbansı örnek hariç geriye kalan çözeltiden oluşan köre karşı kaydedildi. Kontrol, ekstre numunesi yerine saf su kullanarak hazırlandı. Sonuçlar %  $\text{Fe}^{2+}$  iyonları şelatlama aktivitesi olarak verildi.

### **3.2.5. İstatistiksel Analiz**

İstatistiksel değerlendirme SPSS 10.0 programı ile yapıldı. Gruplar arasındaki karşılaştırma Varyans analizi (ANOVA) yapılarak ve gruplar arasındaki farklılıklar LSD testinin uygulanması ile bulundu.

## 4. BULGULAR VE TARTIŞMA

### 4.1. Bitkilerin Ağır Metal İçeriğinin Değerlendirilmesi

Kurutulmuş anason ve rezene örneklerinin; demleme, kaynatma ve kuru yakma işlemleriyle elde edilen mineral madde içeriğine korelasyon ve One-Way Anova LSD analizleri uygulanarak karşılaştırıldı. One-Way Anova LSD analizleri ile aralarındaki ilişki incelendi ( $p < 0.05$ ).

**Tablo 4.1.** Aktarlardan açık olarak temin edilen anason örneklerinin ortalama ağır metal miktarları

| Parametreler | Örnek Sayısı | Kaynatma   | Demleme               | Kuru yakma               |
|--------------|--------------|------------|-----------------------|--------------------------|
| Na           | 3            | 1061±78    | 1097±16               | 1022±37                  |
| K            | 3            | 16659±1176 | 13860±1461            | 20287±1903 <sup>x</sup>  |
| Ca           | 3            | 2910±639   | 2375±63               | 4100±254 <sup>x</sup>    |
| Mg           | 3            | 8139±144   | 8208±66               | 9229±188 <sup>b, y</sup> |
| Fe           | 3            | 10±3       | 15±6                  | 291±115 <sup>a, x</sup>  |
| Zn           | 3            | 37±9       | 24±6                  | 43±4                     |
| Mn           | 3            | 4±1        | 5±1                   | 33±7 <sup>b, y</sup>     |
| Cu           | 3            | 1,7±0,2    | 1,7±0,1               | 11±0,9 <sup>c, z</sup>   |
| Ni           | 3            | 1,7±0,1    | 3,2±0,3 <sup>b</sup>  | 4,9±0,3 <sup>c, y</sup>  |
| Cd           | 3            | 0,02±0,004 | 0,01±0,01             | 0,04±0,01 <sup>x</sup>   |
| Cr           | 3            | 0,4±0,06   | 0,3±0,3               | 0,74±0,3                 |
| Pb           | 3            | 0,13±0,13  | 0,54±0,1 <sup>a</sup> | 0,02±0,02 <sup>y</sup>   |
| Co           | 3            | 0,3±0,1    | 0,32±0,14             | 0,36±0,08                |
| Al           | 3            | 1,9±1,9    | 4,1±3,1               | 127±89                   |

a:  $p < 0.05$  b:  $p < 0.01$  c:  $p < 0.001$  d:  $p < 0.0001$  (kaynatmanın demleme ve kuru yakmaya göre karşılaştırılması)  
x:  $p < 0.05$  y:  $p < 0.01$  z:  $p < 0.001$  t:  $p < 0.0001$  (demleme ile kuru yakma arası karşılaştırma)

Tablo 4.1’ de, kuru yakma yöntemiyle hazırlanan anason örneklerinin ağır metal içeriklerinin demleme ve kaynatma yöntemine göre daha yüksek sonuçlar verdiği gözlemlendi. En yüksek değerin kuru yakma işlemi sonucu K metalinde (20287 mg/kg), en düşük değerin ise demleme işlemi sonucu Cd metalinde (0,01 mg/kg) çıktığı gözlemlendi. Kuru yakma işlemi sonucu elde edilen verilere göre, demleme ve kaynatma işleminde metal

miktarlarının önemli bir kısmı geçmemektedir. Bunun nedeni, kuru yakma işlemi sonucu metalleri tutabilecek organik yapıların tamamen parçalanmasından kaynaklanır.

Tablo 4.1' de, anasonun kaynatma, demleme ve kuru yakma işlemleri sonucu Na, Zn, Cr, Co ve Al düzeyleri arasında istatistiksel bir fark olmadığı gözlemlendi ( $p>0,05$ ). Kuru yakma yöntemi sonucu K, Ca, Fe ve Cd düzeylerinin demleme yöntemine göre anlamlı olduğu gözlemlendi ( $p<0,05$ ). Aynı şekilde, kuru yakma yöntemi sonucu Mg, Mn, Pb ve Ni düzeylerinin demleme yöntemine göre anlamlı olduğu gözlemlendi ( $p<0,01$ ). Kuru yakma yöntemi sonucu Cu düzeyinin demleme yöntemine göre anlamlı olduğu tespit edildi ( $p<0,001$ ).

Kuru yakma yöntemi sonucu Fe düzeyinin kaynatma yöntemine göre anlamlı çıktığı gözlemlendi ( $p<0,05$ ). Aynı şekilde kuru yakma yöntemi sonucu Mg ve Mn düzeylerinin kaynatma yöntemine göre anlamlı olduğu gözlemlendi ( $p<0,01$ ). Kuru yakma yöntemi sonucu Cu ve Ni düzeyleri kaynatma yöntemine göre anlamlı olduğu saptandı ( $p<0,001$ ). Demleme yöntemi sonucu Pb düzeyinin kaynatma yöntemine göre anlamlı olduğu tespit edildi ( $p<0,05$ ). Demleme yöntemi sonucu Ni düzeyinin kaynatma yöntemine göre anlamlı olduğu tespit edildi. ( $p<0,01$ ).

**Tablo 4.2.** İşlenmiş paketlenmiş olarak temin edilen anason örneklerinin ortalama ağır metal miktarları

| Parametreler | Örnek Sayısı | Kaynatma   | Demleme     | Kuru yakma                |
|--------------|--------------|------------|-------------|---------------------------|
| Na           | 3            | 979±8      | 820±174     | 980±29                    |
| K            | 3            | 14624±1228 | 12501±1088  | 16884±1120 <sup>x</sup>   |
| Ca           | 3            | 2218±1038  | 2293±1122   | 6479±3167                 |
| Mg           | 3            | 6640±1580  | 17526±12193 | 9721±658                  |
| Fe           | 3            | 106±70     | 133±79      | 374±127                   |
| Zn           | 3            | 25±7       | 11±4        | 33±10                     |
| Mn           | 3            | 11,3±6,8   | 12,5±7,2    | 49,8±10,3 <sup>a, x</sup> |
| Cu           | 3            | 1,7±0,1    | 1,7±0,08    | 8,5±1,7 <sup>b, y</sup>   |
| Ni           | 3            | 3,9±1,4    | 5,7±1,9     | 6,2±1,6                   |
| Cd           | 3            | 0,01±0,01  | 0,01±0,01   | 0,06±0,01 <sup>a, x</sup> |
| Cr           | 3            | 1,2±0,6    | 0,7±0,3     | 1,04±0,80                 |
| Pb           | 3            | 0,12±0,12  | 0,3±0,04    | 0,10±0,04                 |
| Co           | 3            | 0,6±0,21   | 0,7±0,3     | 0,8±0,2                   |
| Al           | 3            | 37±23      | 46±23       | 177±89                    |

a:  $p<0.05$  b:  $p<0.01$  c:  $p<0.001$  d:  $p<0.0001$  (kaynatmanın demleme ve kuru yakmaya göre karşılaştırılması)

x: :  $p<0.05$  y:  $p<0.01$  z:  $p<0.001$  t:  $p<0.0001$  (demleme ile kuru yakma arası karşılaştırma)

Tablo 4.2’ de, kuru yakma yöntemiyle hazırlanan anason örneklerinin ağır metal içeriklerinin genelini, demleme ve kaynatma yöntemine göre daha yüksek sonuçlar verdiği gözlemlendi. En yüksek değerin demleme işlemi sonucu Mg metalinde (17526 mg/kg), en düşük değerin ise demleme ve kaynatma işlemi sonucu Cd metalinde (0,01 mg/kg) çıktığı gözlemlendi. Elde edilen sonuçlara göre kuru yakma işleminde, demleme ve kaynatma işlemine göre metallerin çözelti ortamına daha çok geçtiği görülmektedir.

Tablo 4.2’de, anasonun kaynatma, demleme ve kuru yakma işlemleri sonucu Na, Ca, Mg, Fe, Zn, Ni, Cr, Pb, Co ve Al düzeyleri arasında istatistiksel fark olmadığı gözlemlendi ( $p>0,05$ ). Aynı şekilde demleme ve kaynatma yöntemlerinde de metaller arasında istatistiksel fark olmadığı tespit edildi ( $p>0,05$ ). Buna karşın, kuru yakma yöntemindeki Mn ve Cd düzeylerinin kaynatma yöntemine göre anlamlı olduğu gözlemlendi ( $p<0,05$ ). Aynı şekilde kuru yakma yöntemi sonucu Cu düzeyinin kaynatma yöntemine göre anlamlı olduğu tespit edildi ( $p<0,01$ ). Demleme ve kuru yakma yöntemleri arasındaki ilişki incelendiğinde, kuru yakma yöntemi sonucu K, Mn ve Cd düzeylerinin demleme yöntemine göre anlamlı olduğu gözlemlendi ( $p<0,05$ ). Kuru yakma yöntemi sonucu Cu düzeyinin demleme yöntemine göre anlamlı olduğu tespit edildi ( $p<0,01$ ).

**Tablo 4.3.** Aktarlardan açık olarak temin edilen rezene örneklerinin ortalama ağır metal miktarları

| Parametreler | Örnek Sayısı | Kaynatma   | Demleme     | Kuru yakma                |
|--------------|--------------|------------|-------------|---------------------------|
| Na           | 3            | 875±244    | 1261±49     | 1309±29                   |
| K            | 3            | 15603±561  | 16820±2116  | 21761±2142 <sup>a</sup>   |
| Ca           | 3            | 2414±218   | 2560±462    | 4738±966 <sup>a</sup>     |
| Mg           | 3            | 14733±5970 | 9191±680    | 11751±302                 |
| Fe           | 3            | 2,7±0,4    | 7,2±3,9     | 109±4 <sup>c, z</sup>     |
| Zn           | 3            | 20±3       | 11±7        | 31±2 <sup>x</sup>         |
| Mn           | 3            | 4,6±0,8    | 7,3±0,6     | 46±4 <sup>c, z</sup>      |
| Cu           | 3            | 1,7±0,5    | 2±0,4       | 11±2 <sup>b, y</sup>      |
| Ni           | 3            | 0,2±0,2    | 2,2±1,3     | 3,4±0,8 <sup>a</sup>      |
| Cd           | 3            | 0,1±0,1    | 0,003±0,003 | 0,01±0,003                |
| Cr           | 3            | 0,4±0,03   | 0,3±0,2     | 0,3±0,1                   |
| Pb           | 3            | 0,1±0,1    | 0,3±0,1     | 0,01±0,01 <sup>x</sup>    |
| Co           | 3            | 0,14±0,02  | 0,14±0,02   | 0,32±0,07 <sup>a, x</sup> |
| Al           | 3            | 1,1±1,1    | 4,2±0,6     | 18,6±1,5 <sup>c, z</sup>  |

a:  $p<0.05$  b:  $p<0.01$  c:  $p<0.001$  d:  $p<0.0001$  (kaynatmanın demleme ve kuru yakmaya göre karşılaştırılması)  
x:  $p<0.05$  y:  $p<0.01$  z:  $p<0.001$  t:  $p<0.0001$  (demleme ile kuru yakma arası karşılaştırma)

Tablo 4.3' de, kuru yakma yöntemiyle hazırlanan rezene örneklerinin ağır metal içeriklerinin genelinde demleme ve kaynatma yöntemine göre daha yüksek sonuçlar verdiği gözlemlendi. En yüksek değerin kuru yakma işlemi sonucu K metalinde (21761 mg/kg), en düşük değerin ise demleme işlemi sonucu Cd metalinde (0,003 mg/kg) çıktığı gözlemlendi. Elde edilen sonuçlara göre kuru yakma işleminde, demleme ve kaynatma işlemine göre metallerin çözelti ortamına daha çok geçtiği görülmektedir.

Tablo 4.3' de, rezenenin kaynatma demleme ve kuru yakma işlemleri sonucu Na, Mg, Cd ve Cr düzeyleri incelendiğinde aralarında istatistiksel fark olmadığı gözlemlendi ( $p>0,05$ ). Aynı şekilde kaynatma ve demleme yöntemlerinde de metal düzeyleri arasında istatistiksel fark olmadığı gözlemlendi ( $p>0,05$ ). Buna karşın, kuru yakma yöntemindeki K, Ca, Ni ve Co düzeylerinin kaynatma yöntemine göre anlamlı olduğu gözlemlendi ( $p<0,05$ ). Aynı şekilde kuru yakma yöntemindeki Cu düzeyinin kaynatma yöntemine göre anlamlı olduğu gözlemlendi ( $p<0,01$ ). Fe, Mn ve Al düzeylerinin kaynatma yöntemine göre kuru yakma yönteminde daha anlamlı olduğu tespit edildi ( $p<0,001$ ).

Kuru yakma ile demleme yöntemi arasındaki ilişki incelendiğinde, kuru yakma yöntemindeki Zn, Pb ve Co düzeylerinin demleme yöntemine göre anlamlı olduğu tespit edildi ( $p<0,05$ ). Cu düzeyinin kuru yakma yönteminde demleme yöntemine göre anlamlı olduğu gözlemlendi ( $p<0,01$ ). Fe, Mn ve Al düzeylerinin ise kuru yakma yönteminde demleme yöntemine göre anlamlı olduğu tespit edildi ( $p<0,001$ ).

Tablo 4.4' de, kuru yakma yöntemiyle hazırlanan rezene örneklerinin ağır metal içeriklerinin genelinde demleme ve kaynatma yöntemine göre daha yüksek sonuçlar verdiği gözlemlendi. En yüksek değerin kuru yakma işlemi sonucu K metalinde (20075 mg/kg), en düşük değerin ise demleme ve kaynatma işlemi sonucu Cd metalinde (0,01 mg/kg) çıktığı gözlemlendi.

Tablo 4.4' de, rezenenin kaynatma, demleme ve kuru yakma işlemleri sonucu Na, K, Cd, Cr, Pb ve Co düzeyleri incelendiğinde aralarında istatistiksel fark olmadığı gözlemlendi ( $p>0,05$ ). Aynı şekilde kaynatma ve demleme yöntemlerinde de metaller arasında istatistiksel bir fark olmadığı tespit edildi ( $p>0,05$ ). Buna karşın, kuru yakma yöntemindeki Mg, Mn, Fe ve Al düzeylerinin kaynatma ve demleme yöntemine göre anlamlı olduğu tespit edildi ( $p<0,05$ ). Kuru yakma yöntemindeki Mn düzeyinin kaynatma yöntemine göre anlamlı olduğu tespit edildi ( $p<0,01$ ). Kuru yakma yöntemindeki Ca, Zn, Cu ve Ni düzeyinin kaynatma ve demleme yöntemine göre anlamlı olduğu gözlemlendi ( $p<0,001$ ).

**Tablo 4.4.** İşlenmiş paketlenmiş olarak temin edilen rezene örneklerinin ortalama ağır metal miktarları

| Parametreler | Örnek Sayısı | Kaynatma   | Demleme    | Kuru yakma                |
|--------------|--------------|------------|------------|---------------------------|
| Na           | 3            | 1053±44    | 973±99     | 1030±226                  |
| K            | 3            | 18500±1014 | 17969±2091 | 20075±1175                |
| Ca           | 3            | 2321±20    | 2095±122   | 4401±103 <sup>c, z</sup>  |
| Mg           | 3            | 8232±418   | 7560±517   | 10174±565 <sup>a, x</sup> |
| Fe           | 3            | 15±7       | 117±87     | 374±127 <sup>a</sup>      |
| Zn           | 3            | 27±5       | 14±4       | 108±3 <sup>c, z</sup>     |
| Mn           | 3            | 7±0,5      | 12±5       | 27±1 <sup>b, x</sup>      |
| Cu           | 3            | 4±0,6      | 6±1        | 36±4 <sup>c, z</sup>      |
| Ni           | 3            | 1,7±0,5    | 3,5±0,7    | 11±0,8 <sup>c, z</sup>    |
| Cd           | 3            | 0,02±0,01  | 2,8±1,9    | 2,4±0,3                   |
| Cr           | 3            | 0,8±0,5    | 0,01±0,003 | 0,02±0,005                |
| Pb           | 3            | 0,7±0,5    | 0,5±0,2    | 0,2±0,1                   |
| Co           | 3            | 0,2±0,02   | 0,4±0,2    | 0,02±0,1                  |
| Al           | 3            | 5,1±0,9    | 1,8±1,7    | 0,2±0,01 <sup>a</sup>     |

a: p<0.05 b: p<0.01 c: p<0.001 d: p<0.0001 (kaynatmanın demleme ve kuru yakmaya göre karşılaştırılması)

x: : p<0.05 y: p<0.01 z: p<0.001 t: p<0.0001 (demleme ile kuru yakma arası karşılaştırma)

Genel olarak anason ve rezene örneklerinin metal içeriğine bakıldığında; örneklerin kuru yakma işlemiyle hazırlanması sonucu elde edilen çözeltilerdeki metal düzeylerinin, kaynatma ve demleme işlemi sonucu elde edilen çözeltilerdeki metal düzeylerinden daha yüksek çıktığı gözlemlendi.

Anason ve rezene'nin mineral madde içeriği ile ilgili çalışmalar az sayıda mevcuttur. Bunlardan birkaçını örnek verecek olursak;

Barakat ve arkadaşları yapmış oldukları çalışmada; anasonun mineral içeriğini; 147 mg/kg Al, 269 mg/kg Si, 570 mg/kg P, 517 mg/kg S, % 0,11 Cl, % 0,54 K, % 0,54 Ca, 19 mg/kg Mn, 156 mg/kg Fe, 53 mg/kg Cu, 35 mg/kg Zn ve 6 mg/kg Sr olarak bulmuşlardır [73].

Başgel ve Erdemoğlu bazı bitkisel çayların mineral içeriğinin belirlenmesi ile ilgili yapmış oldukları çalışmada; rezenede (*Foeniculum vulgare*); 10,780 mg/kg Ca, 16,2 mg/kg Cu, 224,8 mg/kg Fe, 2774 mg/kg Mg, 27,8 mg/kg Mn, 0,48 mg/kg Pb ve 37,0 mg/kg Zn olarak mineral değerlerini tespit etmişlerdir [74].

Singh ve Garg , rezenenin (*F. vulgare*) mineral içeriğini; 21,0 µg/g Br, 4,04 mg/g Cl, 29 ng/g Co, 0,12 g/g Cr, 0,46 µg/g Cs, 2,86 µg/g Cu, 51,8 µg/g Fe, 26,6 mg/g K, 107 µg/g



Mn, 2,90 mg/g Na, 2,85 mg/g P, 36,1 µg/g Rb, 22 µg/g Sb, 15 ng/g Sc, 89 ng/g Se, 66,9 µg/g Sr ve 42,2 µg/g Zn olarak bildirmiştir [75].

Akgül, rezenenin mineral madde içeriğini (mg/100g); 4 Zn, 19 Fe, 487 P, 1196 Ca, 385 Mg, 1694 K ve 88 Na olarak rapor etmiştir [78].

Özcan, rezenede (*Foeniculum vulgare*) mineral madde içeriğini; 10301 mg/kg Ca, 12,4 mg/kg Cu, 116 mg/kg Fe, 20192 mg/kg K, 5159 mg/kg Mg, 38,1 mg/kg Mn, 3284 mg/kg P ve 15,4 mg/kg Zn şeklinde rapor etmiştir [79].

Barakat ve arkadaşlarının rapor ettiği verilere göre kıyaslandığında; anasonda tespit ettiğimiz Fe, Mn, Cu ve Al değerleri örneklerimizde düşük çıkarken, Zn ve Ca değerleri yüksek çıkmıştır.

Başgel ve Erdemoğlu'nun sonuçlarıyla karşılaştırıldığında; rezenede tespit etmiş olduğumuz Mg, Fe, Zn, Mn, Cu ve Pb düzeyleri hemen hemen birbirine yakın olmakla birlikte örneklerimizde düşük çıkmıştır.

Singh ve Garg'nın çalışmasına göre; rezenede tespit ettiğimiz Na, K, Fe, Zn, Mn ve Cu düzeylerinin çalışmamızda birbirine yakın olmakla birlikte düşük çıkmıştır.

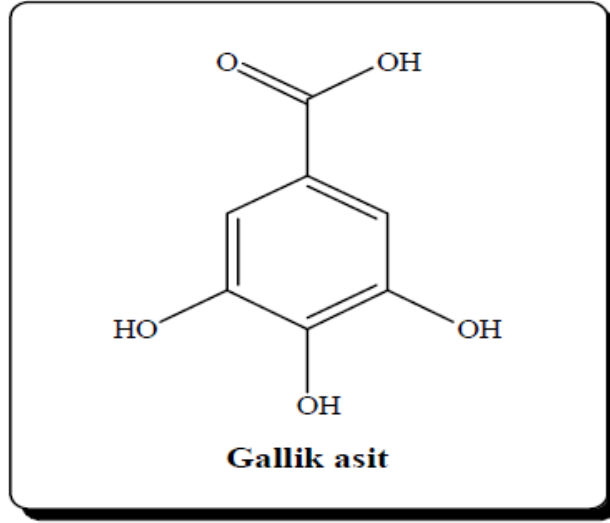
Akgül'ün rapor ettiği verilere göre kıyaslandığında; rezenede tespit ettiğimiz Ca, Fe ve Zn değerleri örneklerimizde düşük çıkarken, K, Na ve Mg değerleri yüksek çıkmıştır.

Özcan'ın yapmış olduğu çalışmaya göre kıyaslandığında; rezenede tespit edilen K, Mg ve Zn değerleri çalışmamızda daha yüksek çıkarken, Ca, Fe, Mn ve Cu değerleri ise çalışmamızda daha düşük çıkmıştır.

Bulgularımızın literatür değerleriyle farklılık göstermesi muhtemelen tür, iklimsel faktörler, toprak yapısı, coğrafik faktörler, bitki sıklığı, yağış miktarı, yükselti, hasat zamanı ve analitik şartlardan kaynaklanmış olabilir.

#### **4.2. Bitkilerin Toplam Fenolik Madde İçeriğinin Değerlendirilmesi**

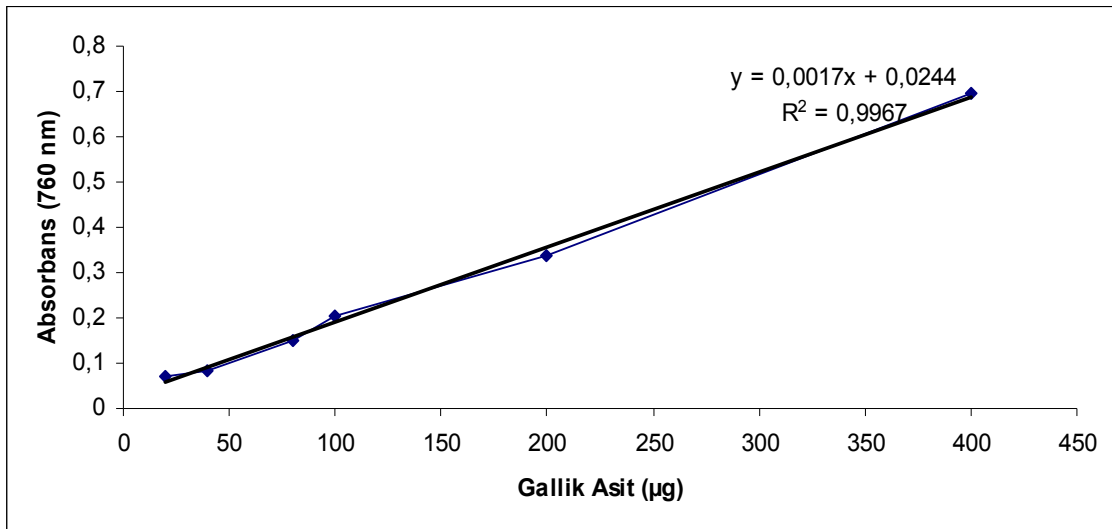
Bitkisel çayların içerdiği fenolik bileşiklerin, antioksidan aktivitesinde belirleyici grup olmalarından dolayı, örneklerle ilk olarak toplam fenolik madde analizi yapılmıştır. Anason ve rezene örneklerinden elde edilen infüzyon, dekoksiyon ve ekstratlarında bulunan toplam fenolik bileşik miktarı için standart fenolik bileşik olarak kullanılan gallik asidin açık yapısı Şekil 4.1' de verilmiştir.



**Şekil 4.1.** Standart bir fenolik bileşik olan gallik asidin açık yapısı

Bunun için öncelikle gallik asitten standart grafik hazırlandı. Standart çözeltilerin en iyi absorbens vermesi için beklenecek en uygun süre belirlendi. Bunun için standartların 2 saat süre içerisinde her 30 dk bir absorbensları ölçüldü ve en uygun sürenin 1 saatlik bekleme süresi sonunda elde edilen standart grafiği olduğu görüldü. Standart grafikten elde edilen formülden de infüzyon, dekoksasyon ve ekstralarında bulunan toplam fenolik bileşik miktarları gallik asit ekivalent (GAE) olarak hesaplandı ( $r^2$ : 0,9967). Bu amaçla hazırlanan standart gallik asit grafiği Şekil 4.2’ de verilmiştir.

$$\text{Absorbans } (\lambda 760 \text{ nm}) = 0,0017 \times [\text{Gallik Asit}]$$



**Şekil 4.2.** Toplam fenolik bileşik miktarı tayini için gallik asit ile hazırlanan standart grafik

Anason ve rezene örneklerinden elde edilen infüzyon, dekoksiyon ve ekstrelerinin 0,5 ml’ de bulunan toplam fenolik bileşik miktarı Tablo 4.5’ de verilmiştir. 3 paralel yapıldı ve sonuçlar ortalama  $\pm$  standart sapma şeklinde verildi.

**Tablo 4.5.** Örneklerin toplam fenolik madde miktarı

|                               |        | Örnek sayısı | Kaynatma        | Demleme         | Ekstraksiyon                   |
|-------------------------------|--------|--------------|-----------------|-----------------|--------------------------------|
| Anason<br>( $\mu\text{g/g}$ ) | Açık   | 3            | 3356 $\pm$ 88   | 4087 $\pm$ 382  | 5692 $\pm$ 759 <sup>a</sup>    |
|                               | Kapalı | 3            | 3582 $\pm$ 1228 | 3930 $\pm$ 1486 | 6097 $\pm$ 995                 |
| Rezene<br>( $\mu\text{g/g}$ ) | Açık   | 3            | 1801 $\pm$ 133  | 2118 $\pm$ 53   | 4559 $\pm$ 392 <sup>c, z</sup> |
|                               | Kapalı | 3            | 3252 $\pm$ 111  | 2878 $\pm$ 346  | 5274 $\pm$ 920 <sup>a, x</sup> |

a:  $p < 0.05$  b:  $p < 0.01$  c:  $p < 0.001$  (kaynatmanın demleme ve ekstraksiyona göre karşılaştırılması)

x:  $p < 0.05$  y:  $p < 0.01$  z:  $p < 0.001$  (demleme ile ekstraksiyon arası karşılaştırma)

Örneklerin toplam fenolik madde miktarı en yüksek işlenmiş olarak temin edilen anason ve rezene örneklerinde belirlendi. Ekstraksiyon işlemiyle hazırlanan örneklerdeki toplam fenolik madde miktarının kaynatma ve demleme işlemiyle elde edilen toplam fenolik madde miktarına göre daha yüksek sonuçlar verdiği gözlemlendi. Aynı şekilde genel olarak demleme işlemiyle hazırlanan örneklerdeki toplam fenolik bileşik miktarının kaynatma işlemiyle hazırlanan örneklerdeki toplam fenolik bileşik miktarına göre daha yüksek sonuçlar verdiği gözlemlendi.

Bu da kaynatma işleminin, örneklerin toplam fenolik madde içeriğini azaltıcı yönde etki ettiğini göstermektedir.

Kurutulmuş anason ve rezene örneklerinin; demleme, kaynatma ve ekstraksiyon işlemleriyle elde edilen toplam fenolik madde içeriğine One-Way Anova LSD analizleri uygulanarak karşılaştırıldı. One-Way Anova LSD analizleri ile aralarındaki ilişki incelendi ( $p < 0.05$ ). Sonuçlar tablo 4.5’ de verildi.

Tablo 4.5’ de, işlenmiş anason örneklerinin kaynatma, demleme ve ekstraksiyon işlemleri sonucu toplam fenol düzeyleri incelendiğinde aralarında istatistiksel fark olmadığı gözlemlendi ( $p > 0,05$ ). Açıkta aktarlardan temin edilen anason örneklerinde ekstraksiyon işlemi sonucu elde edilen toplam fenol düzeyinin kaynatma işlemi sonucu elde edilen fenol düzeyine göre anlamlı olduğu gözlemlendi ( $p < 0,05$ ). Buna karşın anason

örneklerinin demleme ve kaynatma işlemiyle ve demleme ve ekstraksiyon işlemi sonucu elde edilen fenol düzeyleri arasında istatistiksel fark olmadığı gözlemlendi ( $p>0,05$ ).

Açıkta aktarlardan temin edilen rezene örneklerinde ise; kaynatma ve demleme işlemi ile elde edilen fenol düzeyleri arasında istatistiksel fark olmadığı gözlemlendi ( $p>0,05$ ). Buna karşın rezene örneklerinin kaynatma ve ekstraksiyon işlemiyle elde edilen fenol düzeyleri arasında ve demleme ve ekstraksiyon işlemiyle elde edilen fenol düzeyleri arasında istatistiksel fark olduğu ve anlamlı olduğu tespit edildi ( $p<0,001$ ). İşlenmiş olarak temin edilen rezene örneklerinde, kaynatma ve demleme işlemiyle elde edilen fenol düzeyleri arasında istatistiksel fark olmadığı gözlemlendi ( $p>0,05$ ). Buna karşın rezene örneklerinin kaynatma ve ekstraksiyon işlemiyle elde edilen fenol düzeyleri arasında ve demleme ve ekstraksiyon işlemiyle elde edilen fenol düzeyleri arasında istatistiksel fark olduğu ve anlamlı olduğu tespit edildi ( $p<0,05$ ).

Anason ve rezene örneklerine ait toplam fenolik madde analizleri ile ilgili az sayıda çalışma mevcuttur.

Bulunan sonuçları literatürde mevcut çalışmalarla karşılaştırdığımızda, Gülçin ve arkadaşları anason tohumlarını ekstrakte ederek antioksidan aktivitesini araştırmışlardır. Bu çalışmada toplam antioksidan aktivitesi tayini için metal şelatlama aktivitesi tayini metodu kullanmışlar ve Toplam fenol tayini için Folin-Ciocalteu metodunu uygulamışlar, toplam fenol miktarını etanol ekstrelerinin 62,5 µg/ml'si için 77.5 µg gallik asit ekvivalent olarak bildirmişlerdir [28]. Bu çalışmada bulduğumuz sonuç ise anason örneklerinin 2,5 mg/ml'si için etanol ekstrelerinde 455,43 µg gallik asit ekvivalent şeklindedir.

Andarwulan ve arkadaşı anason tohumlarında toplam fenolik bileşik tayini yapmışlar ve yöntem olarak Folin-Ciocalteu metodunu kullanmışlardır [83]. Sonuç olarak toplam fenol içeriğini 1 ml örnek ekstrelerinde 3900 µg/g gallik asit ekvivalent olarak bildirmişlerdir. Bu çalışmada ise toplam fenol madde içeriği 0,5 ml örnek ekstrelerinde 5692 µg/g gallik asit ekvivalent olarak kaydedildi. Burada toplam fenolik madde miktarının literatürde rastlanan değerden yüksek olduğu gözlemlendi.

Moraes-de-Souza ve arkadaşları Brezilya'daki bitkisel infüzyonların fenolik bileşimini ve antioksidan aktivitesini incelemişlerdir. Toplam fenol için Folin-Ciocalteu metodu kullanmışlardır. Antioksidant aktivitesi için iki ayrı metot kullanmışlardır: DPPH ve β-karoten ağartma testi (BCB) [71]. Toplam fenol içeriğini rezene örneğinin 0,5 ml infüzyonun da 46460 µg GA/g olarak rapor etmişlerdir. Bizim çalışmamızda ise rezene örneğinin 0,5 ml infüzyonunda 4087 µg GA/g olarak bulundu.

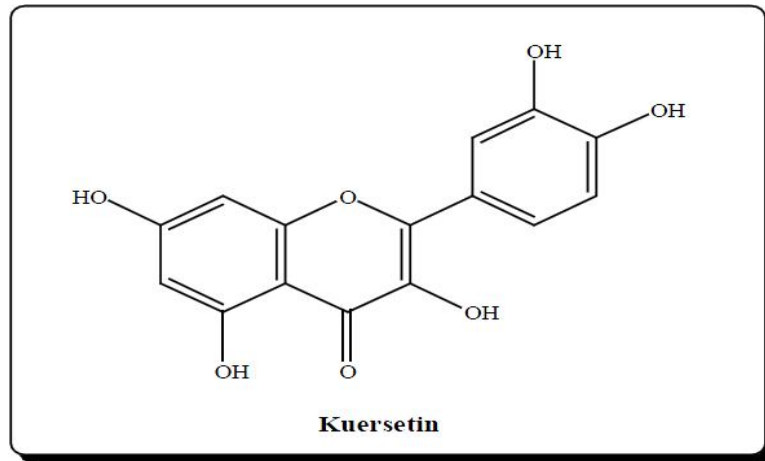
Ayrıca tekeli ve diğerleri Peygamber çiçeği bitkisinin toplam fenol ve antioksidan etkisi üzerinde çalışma yapmışlar, toplam fenol tayini için Folin-Ciocalteu metodunu kullanarak örnek ekstratlarında toplam fenol miktarını 0,465 mg/ml gallik asit ekvivalent olarak hesaplamışlardır [69]. Bu değer, araştırmada incelenen anason ve rezene örneklerinden daha düşüktür.

Benzer çalışmada, Zheng ve diğerleri karahindibada toplam fenol içeriğini 0,26 mg GA/g olarak rapor etmişlerdir [43]. Bu sonuç bizim araştırmamızdaki anason ve rezene örneklerinin toplam fenol içeriğinden düşüktür. Ayrıca aynı araştırmacılar, melisa ve adaçayı gibi diğer bitkisel çay numunelerinde de sırasıyla 1,34 mg GA/g ve 1,26 mg GA/g gibi düşük değerler elde etmişlerdir [43].

Lee ve arkadaşlarının yeşil çayda buldukları 165 mg GA/g ve siyah çayda elde ettikleri 124 mg GA/g miktarıyla karşılaştırıldığında, araştırma numunelerinin toplam fenolik madde içerikleri bu ürünlere göre daha düşüktür [85].

#### 4.3. Bitkilerin Toplam Flavonoid Madde içeriğinin Değerlendirilmesi

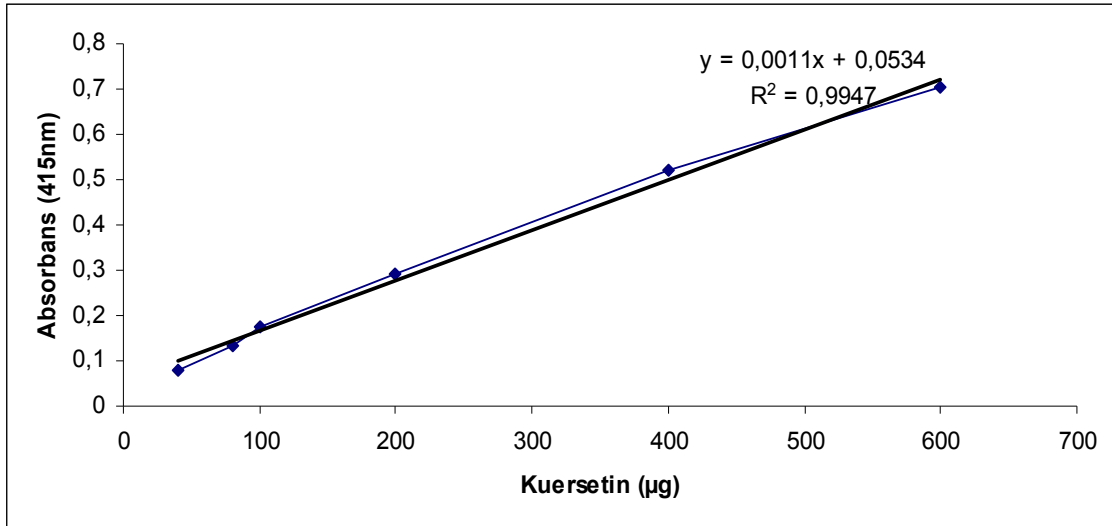
Şekil 4.3’ de verilen ve birçok çalışmada standart antioksidan madde olarak kullanılan kuersetin çalışmamızda da standart flavonoid olarak kullanıldı [85]. Flavonoidler iki fenil halkasının propan zinciriyle birleşmesinden meydana gelen difenil propan yapısındaki fenolik bileşiklerdir.



Şekil 4.3. Standart ve kuvvetli bir antioksidan olan kuersetinin açık yapısı

Anason ve rezene örneklerinden elde edilen infüzyon, dekoksiyon ve ekstrelerinde bulunan toplam flavonoid miktarı için öncelikle kuersetin kullanılarak standart bir grafik hazırlandı. Standart çözeltilerin en iyi absorbands vermesi için beklenecek en uygun süre belirlendi. Bunun için standartların 2 saat süre içerisinde her 30 dk bir absorbandsları ölçüldü ve en uygun sürenin 1 saatlik bekleme süresi sonunda elde edilen standart grafiği olduğu görüldü. Standart grafikten elde edilen formül yardımıyla toplam flavonoid miktarı kuersetin ekivalent (QE) olarak hesaplandı ( $r^2$ : 0,9947). Bu amaçla hazırlanan standart kuersetin grafiği Şekil 4.4' de verilmiştir.

$$\text{Absorbans } (\lambda_{415 \text{ nm}}) = 0,0011 \times [\text{Flavonoid}]$$



Şekil 4.4. Toplam flavonoid miktarı tayini için kuersetin ile hazırlanan standart grafik

Anason ve rezene örneklerinden elde edilen infüzyon, dekoksiyon ve ekstrelerinin 0,5 ml' sinde bulunan toplam flavonoid miktarı Tablo 4.6' de verilmiştir. 3 paralel yapılmış ve sonuçlar ortalama  $\pm$  standart sapma şeklinde verilmiştir.

**Tablo 4.6.** Örneklerin toplam flavonoid madde miktarı

|                  |        | Örnek sayısı | Kaynatma  | Demleme   | Ekstraksiyon               |
|------------------|--------|--------------|-----------|-----------|----------------------------|
| Anason<br>(µg/g) | Açık   | 3            | 6762±377  | 3620±124  | 17007±4687 <sup>a, x</sup> |
|                  | Kapalı | 3            | 6277±2741 | 5730±2763 | 7879±874                   |
| Rezene<br>(µg/g) | Açık   | 3            | 3919±365  | 3658±291  | 15623±2874 <sup>b, y</sup> |
|                  | Kapalı | 3            | 5386±378  | 6210±298  | 11132±1779 <sup>b, x</sup> |

a: p<0.05 b: p<0.01 c: p<0.001 (kaynatmanın demleme ve ekstraksiyona göre karşılaştırılması)

x: : p<0.05 y: p<0.01 z: p<0.001 (demleme ile ekstraksiyon arası karşılaştırma)

Örneklerin toplam flavonoid madde miktarı en yüksek açıkta işlenmemiş olarak temin edilen anason örneklerinde (17007 µg/g QE) ve bunu takiben açıkta işlenmemiş olarak temin edilen rezene örneklerinde (15623 µg/g QE) çıktığı gözlemlendi. Ekstraksiyon işlemiyle hazırlanan örneklerdeki toplam flavonoid madde miktarının kaynatma ve demleme işlemiyle elde edilen toplam flavonoid madde miktarına göre daha yüksek sonuçlar verdiği gözlemlendi. Aynı şekilde genel olarak kaynatma işlemiyle hazırlanan örneklerdeki toplam flavonoid madde miktarının demleme işlemiyle hazırlanan örneklerdeki toplam flavonoid madde miktarına göre daha yüksek sonuçlar verdiği gözlemlendi. Bu sonuçlar, demleme işleminin toplam flavonoid madde içeriğine azaltıcı yönde etki ettiğini göstermektedir.

Kurutulmuş anason ve rezene örneklerinin; demleme, kaynatma ve ekstraksiyon işlemleriyle elde edilen toplam flavonoid madde içeriğine One-Way Anova LSD analizleri uygulanarak karşılaştırıldı. One-Way Anova LSD analizleri ile aralarındaki ilişki incelendi (p< 0.05). Sonuçlar Tablo 4.6' de verildi.

Tablo 4.6' de, işlenmiş anason örneklerinin kaynatma, demleme ve ekstraksiyon işlemleri sonucu toplam flavonoid düzeyleri incelendiğinde aralarında istatistiksel fark olmadığı gözlemlendi (p>0,05). Açıkta aktarlardan temin edilen anason örneklerinde ekstraksiyon işlemi sonucu elde edilen toplam flavonoid düzeyinin kaynatma ve demleme işlemi sonucu elde edilen flavonoid düzeyine göre anlamlı olduğu gözlemlendi (p<0,05). Buna karşın anason örneklerinin demleme ve kaynatma işlemi sonucu elde edilen flavonoid düzeyleri arasında istatistiksel fark olmadığı gözlemlendi (p>0,05).

Yine açıkta aktarlardan temin edilen rezene örneklerinde ekstraksiyon işlemi sonucu elde edilen toplam flavonoid düzeyinin kaynatma ve demleme işlemi sonucu elde edilen flavonoid düzeyine göre anlamlı olduğu tespit edildi (p<0,01). İşlenmiş olarak temin edilen

rezene örneklerinde ekstraksiyon işlemi sonucu elde edilen flavonoid düzeyinin kaynatma işlemi sonucu elde edilen flavonoid düzeyine göre anlamlı olduğu gözlemlendi ( $p<0,01$ ). Aynı şekilde işlenmiş rezene örneklerinde ekstraksiyon işlemi sonucu elde edilen flavonoid düzeyinin demleme işlemi sonucu elde edilen flavonoid düzeyine göre anlamlı olduğu tespit edildi ( $p<0,05$ ). Buna karşın işlenmiş rezene örneklerinin kaynatma ve demleme işlemi sonucu elde edilen flavonoid düzeyleri arasında istatistiksel fark olmadığı gözlemlendi ( $p>0,05$ ).

Literatürde mevcut çalışmalar incelendiğinde bu çalışmada analizlenen örnekler ile ilgili olarak toplam flavonoid analizine çok az sayıda rastlanmıştır. Benzer çalışmalardan da örnek verecek olursak;

Bulunan sonuçları literatürde mevcut çalışmalarla karşılaştırdığımızda, Moraes-de-Souza ve arkadaşları Brezilya'daki bitkisel infüzyonların fenolik bileşimini ve antioksidan aktivitesini incelemişlerdir [71]. Çalışmamızda standart olarak kullanılan kuersetin bu çalışmada HPLC' de doğrudan analiz edilmiştir. Sonuçlar ise yeşil çay için 4.92 mg/g, siyah çay için ise 6,03 mg/g olarak rapor etmişlerdir. Bu da araştırmada incelenen anason ve rezene örneğinin toplam flavonoid (QE) değerlerinden yüksektir.

Benzer çalışmada Lee ve arkadaşları çaylarda ve kırmızı şarapta toplam fenol içeriği ve antioksidan aktivitesi üzerine çalışma yapmışlar [85]. Yeşil ve siyah çayda sırasıyla toplam flavonoid içeriğini 47 ve 34 mg QE/g bulmuşlardır. Bu değerlere göre araştırmamızda incelenen bitkisel ürünlerin toplam flavonoid içeriğinin düşük çıktığı gözlemlendi. Luximon-Ramma ve arkadaşları Moritanya siyah çaylarının organik ekstraktlarındaki fenolik kompozisyonlarına ve antioksidan etkilerine bakmışlar [86]. Toplam fenol ve flavonoid için HPLC cihazı kullanılmış ve toplam flavonoid için kuersetin miktarını 3386 µg/g olarak rapor etmişlerdir. Bu sonuç bizim çalışmamızdaki anason ve rezene örneğinin toplam flavonoid (QE) değerinden düşüktür.

#### **4.4. Bitkilerin Metal Şelatlama Aktivitelerinin Değerlendirilmesi**

Örneklerin metal şelatlama aktivitesi sonuçları Tablo 4.7' de gösterilmiştir. Bu analizde  $FeCl_2$ ' nin ferrozin ile koyu mor renkli bir kompleks oluşturmaya dayanarak spektrofotometrik olarak ölçüm yapılmıştır. Antioksidan maddeler tarafından şelatlanan demir iyonları ferrozin tarafından bağlanamayacağı için oluşacak olan mor renk şiddeti daha düşük olacak ve absorbans daha düşük okunacaktır. Düşük absorbans değeri yüksek



şelatlama aktivitesini göstermektedir. Şelatlanan metal iyonu miktarı aşağıdaki denklemden yüzde olarak hesaplandı.

$$\% \text{Fe}^{+2} \text{ iyonu şelatlama aktivitesi} = [ (A_{\text{Kontrol}} - A_{\text{Numune}}) / A_{\text{Kontrol}} ] \times 100$$

Formülde verilen  $A_{\text{Kontrol}}$  değeri ortamda sadece kompleks oluşturan maddeler olan ferrozin ve  $\text{Fe}^{+2}$  iyonların varlığındaki kontrol numunesinin absorbands değeridir.  $A_{\text{Numune}}$  ise ortamda örnek ile  $\text{Fe}^{+2}$  iyonların varlığındaki numunenin absorbands değeridir.

Metal şelatlama aktivitesi, fenolik bileşiklerin yapısında bulunan fonksiyonel gruplara ve bu fonksiyonel grupların pozisyonuna ve bulunma miktarına bağlıdır. Yapısında, -OH, -SH, -COOH, -PO<sub>3</sub>H<sub>2</sub>, C=O, -NR<sub>2</sub>, -S ve -O fonksiyonel gruplarından en az iki tane bulunduran ve bunların uygun yapı ve fonksiyonel konfigürasyonundaki fenolik bileşiklerin, şelatlama özelliklerinin daha iyi olduğu bilinmektedir [32].

**Tablo 4.7.** Örneklerin metal şelatlama aktivitesi

|            |        | Örnek sayısı | Kaynatma | Demleme               | Ekstraksiyon             |
|------------|--------|--------------|----------|-----------------------|--------------------------|
| Anason (%) | Açık   | 3            | 76,7±0,6 | 89,2±0,5 <sup>b</sup> | 44,7±2,2 <sup>c, z</sup> |
|            | Kapalı | 3            | 22,5±6,7 | 24,5±7,1              | 41,5±2,1                 |
| Rezene (%) | Açık   | 3            | 78,3±0,6 | 78,1±11,7             | 52,4±2,7 <sup>a, x</sup> |
|            | Kapalı | 3            | 32,9±2,3 | 34,5±1,2              | 39,5±2,3                 |

a: p<0.05 b: p<0.01 c: p<0.001 (kaynatmanın demleme ve ekstraksiyona göre karşılaştırılması)

x: : p<0.05 y: p<0.01 z: p<0.001 (demleme ile ekstraksiyon arası karşılaştırma)

Örneklerin metal şelatlama aktivitesi en yüksek aktarda işlenmemiş olarak temin edilen anason örneklerinde (% 89,2) bunu takiben aktarda işlenmemiş olarak temin edilen rezene örneklerinde (% 78,3) çıktığı gözlemlendi. Açıkta işlenmemiş olarak temin edilen anason ve rezene örneklerinde demleme ve kaynatma işlemleri sonucu elde edilen metal şelatlama aktivitesi, ekstraksiyon işlemi sonucu elde edilen metal şelatlama aktivitesinden daha yüksek çıktı. Buna karşın işlenmiş olarak temin edilen anason ve rezene örneklerinde ise ekstraksiyon işlemi sonucu elde edilen metal şelatlama aktivitesi, demleme ve kaynatma işlemi sonucu elde edilen metal şelatlama aktivitesi sonucundan daha yüksek çıktığı gözlemlendi. Ayrıca anason ve rezene örneklerinin tümünde kaynatma ve demleme işlemi

sonucu elde edilen metal şelatlama aktivitelerinin birbirine çok yakın değerler olduğu görüldü.

Kurutulmuş anason ve rezene örneklerinin; demleme, kaynatma ve ekstraksiyon işlemleriyle elde edilen metal şelatlama aktivitesi düzeylerine One-Way Anova LSD analizleri uygulanarak karşılaştırıldı. One-Way Anova LSD analizleri ile aralarındaki ilişki incelendi ( $p < 0.05$ ). Sonuçlar Tablo 4.7' da verildi.

Tablo 4.7' da, işlenmiş anason ve rezene örneklerinin kaynatma, demleme ve ekstraksiyon işlemleri sonucu metal şelatlama aktivitesi düzeyleri incelendiğinde aralarında istatistiksel fark olmadığı gözlemlendi ( $p > 0,05$ ). Açıkta aktarlardan temin edilen anason örneklerinde demleme sonucu elde edilen metal şelatlama aktivitesinin kaynatma işlemi sonucu elde edilen metal şelatlama aktivitesine göre anlamlı olduğu gözlemlendi ( $p < 0,01$ ). Yine işlenmemiş anason örneklerinde, kaynatma ve demleme işlemleri sonucu elde edilen metal şelatlama aktivitesinin ekstraksiyon işlemi sonucu elde edilen metal şelatlama aktivitesine göre anlamlı olduğu tespit edildi ( $p < 0,001$ ).

Aynı şekilde açıkta aktarlardan temin edilen rezene örneklerinde demleme ve kaynatma işlemi sonucu elde edilen metal şelatlama aktiviteleri incelendiğinde aralarında istatistiksel fark olmadı gözlemlendi ( $p > 0,05$ ). Buna karşın kaynatma ve demleme sonucu elde edilen metal şelatlama aktiviteleri sonuçlarının ekstraksiyon işlemi sonucu elde edilen metal şelatlama aktivitesi sonuçlarına göre anlamlı olduğu tespit edildi ( $p < 0,05$ ).

Anason ve rezene örneklerinin antioksidan aktivesini belirlemede kullanılan metal şelatlama aktivitesi tayini ile ilgili çalışmalar az sayıda mevcuttur. Bulunan sonuçları literatürde mevcut çalışmalarla karşılaştırdığımızda, Gülçin ve arkadaşları anason tohumlarını ekstrete ederek antioksidan aktivitesini araştırmışlardır. Bu çalışmada toplam antioksidan aktivitesi tayini için metal şelatlama aktivitesi tayini metodu kullanmışlar ve Toplam fenol tayini için Folin-Ciocalteu metodunu uygulamışlar. Metal şelatlama aktivitesini etanol ekstrelerinin 62,5 µg/ml'si için % 33,1 olarak bildirmişlerdir [28]. Bu çalışmada bulduğumuz sonuç ise anason örneklerinin 2,5 mg/ml'si için etanol ekstrelerinde % 44,7 şeklindedir.

Karşılaştırma yapmak amacı ile literatürde mevcut diğer çalışmalar incelendiğinde ise Gülçin 10 µg/ml konsantrasyonundaki kafeik asit için şelatlama aktivitesini % 53.2 olarak bulurken referans antioksidanların aynı konsantrasyondaki metal şelatlama aktivitesini BHA için, % 72.1, BHT için % 64.3 α tokoferol için % 21.6 ve Troloks için % 48.5 olarak bulmuştur [32].

Ebrahimzahed ve arkadaşları mısır püskülünün toplam antioksidan aktivitesi araştırmışlardır. Bunun için metal şelatlama aktivitesi, DPPH<sup>•</sup> radikali süpürücü etkisi tayini ve ferik tiyosiyanat yöntemi metotları kullanmışlardır. Sonuçları ise ferik tiyosiyanat metoduna göre, mısır püskülünün 0,4 mg/ml etanol ekstresinde 99,5%, metal şelatlama aktivitesi metodu sonuçlarını ise standart maddelerden daha düşük bulmuşlardır [87].

#### **4.5. Anason ve Rezene'ye ait Verilerin İstatistiksel Değerlendirilmesi**

Anason ve rezene örneklerinin toplam fenol/flavonoid, metal şelatlama ve ağır metal içeriklerine ait korelasyon tabloları aşağıda verildi. Bu tablolara göre, örneklerin toplam fenol/flavonoid ve antioksidan aktiveleleri ile metal içeriği arasındaki ilişkiyi inceleyecek olursak;

Tablo 4.8' de aktarlarda işlenmemiş olarak temin edilen anason örneklerinin ağır metal, fenol, flavonoid ve metal şelatlama değerlerine ait kaynatma korelasyon değerleri verilmiştir. Bu tabloda 1' e en yakın değerler esas alınıp incelendiğinde; fenolün K ve Pb ile aralarında pozitif korelasyon olduğu yani fenolün artan değerine karşılık K ve Pb değerlerinde de artış gözlenmiştir. Bu da aralarında doğru orantı olduğunu gösterir. Aynı şekilde flavonoidin Na, Fe, Co ve Al ile aralarında güçlü pozitif korelasyon olduğu gözlemlendi. Buna karşın flavonoidin Cr ile aralarında negatif yönde korelasyon olduğu yani, flavonoidin artan değerine karşılık Cr düzeyinde azalma gözlenmiştir. Bu da aralarında ters orantı olduğunu gösterir. Metal şelatlamanın ise Mg, Zn, Ni ve Cd olmak üzere birçok metal ile aralarında güçlü negatif korelasyon olduğu gözlemlendi.

Tablo 4.9' da aktarlarda işlenmemiş olarak temin edilen anason örneklerinin ağır metal, fenol, flavonoid ve metal şelatlama değerlerine ait demleme korelasyon değerleri verilmiştir. Bu tabloda 1' e en yakın değerler esas alınıp incelendiğinde; fenolün Mn, Co ve Al ile aralarında güçlü pozitif korelasyon, fenolün Ca ile arasında güçlü negatif korelasyon olduğu, flavonoidin Fe ve Al ile aralarında pozitif, flavonoid ile Ca arasında güçlü negatif korelasyon olduğu, metal şelatlamanın ise Cu, Ni, Cd ve Cr ile aralarında güçlü negatif korelasyon olduğu tespit edildi.

Tablo 4.10' de aktarlarda işlenmemiş olarak temin edilen anason örneklerinin fenol, flavonoid ve metal şelatlama ekstraksiyon ve ağır metal kuru yakma korelasyon değerleri verilmiştir. Bu tabloda 1'e en yakın değerler esas alınıp incelendiğinde; fenolün Mn ve Cd ile aralarında güçlü pozitif korelasyon, fenolün metal şelatlama ile arasında güçlü negatif

korelasyon, flavonoidin Zn, Cu ve Co ile aralarında pozitif, flavonoidin Fe, Cr ve Al ile aralarında güçlü negatif korelasyon, metal şelatlamamanın Na, Mn, Cd ve Pb ile aralarında güçlü negatif, metal şelatlama ile Ca aralarında güçlü pozitif korelasyon olduğu gözlemlendi.

Tablo 4.11’de işlenmiş paketlenmiş olarak temin edilen anason örneklerinin fenol, flavonoid, metal şelatlama ve ağır metal kaynatma korelasyon değerleri verilmiştir. Bu tabloda 1’e en yakın değerler esas alınıp incelendiğinde; fenolün flavonoid, metal şelatlama ile pozitif ve hem fenol, flavonoidin hem de metal şelatlamamanın Ca, Mn, Fe, Zn, Mn, Ni, Co ve Al ile aralarında güçlü pozitif korelasyon olduğu gözlemlendi.

Tablo 4.12’ da işlenmiş paketlenmiş olarak temin edilen anason örneklerinin fenol, flavonoid, metal şelatlama ve ağır metal demleme korelasyon değerleri verilmiştir. Bu tabloda 1’e en yakın değerler esas alınıp incelendiğinde; fenolün flavonoid ve metal şelatlama ile aralarında güçlü pozitif, aynı zamanda fenol, flavonoidin ve metal şelatlamamanın Cu ve Cd hariç diğer tüm metaller ile aralarında güçlü pozitif korelasyon olduğu gözlemlendi.

Tablo 4.13’ da işlenmiş paketlenmiş olarak temin edilen anason örneklerinin fenol, flavonoid, metal şelatlama ekstraksiyon ve ağır metal kuru yakma korelasyon değerleri verilmiştir. Bu tabloda 1’e en yakın değerler esas alınıp incelendiğinde; fenolün flavonoid ve Cd ile güçlü pozitif korelasyon, flavonoidin metal şelatlama ve Cd ile aralarında güçlü negatif korelasyon, metal şelatlamamanın ile Mg arasında negatif, metal şelatlama ile Zn, Cu ve Cd arasında güçlü pozitif korelasyon olduğu gözlemlendi.

Tablo 4.14’ de aktarlarda işlenmemiş olarak temin edilen rezene örneklerinin ağır metal, fenol, flavonoid ve metal şelatlama değerlerine ait kaynatma korelasyon değerleri verilmiştir. Bu tabloda 1’e en yakın değerler esas alınıp incelendiğinde; fenolün flavonoid, Ca, Cu, Cd ve Al ile aralarında güçlü pozitif, fenolün Mn ile arasında güçlü negatif korelasyon olduğu, metal şelatlamamanın ise Na, Ni ve Co ile aralarında pozitif, metal şelatlama ile Fe arasında güçlü negatif korelasyon olduğu gözlemlendi.

Tablo 4.15’ de aktarlarda işlenmemiş olarak temin edilen rezene örneklerinin ağır metal, fenol, flavonoid ve metal şelatlama değerlerine ait demleme korelasyon değerleri verilmiştir. Bu tabloda 1’e en yakın değerler esas alınıp incelendiğinde; fenolün Ni ile aralarında güçlü pozitif, fenolün metal şelatlama, Pb ve Al ile aralarında güçlü negatif korelasyon, flavonoidin Cu ile pozitif, flavonoidin Mn ve Cr ile aralarında güçlü negatif korelasyon, metal şelatlamamanın Pb ve Al ile aralarında pozitif, metal şelatlamamanın Ni ile arasında güçlü negatif korelasyon olduğu gözlemlendi.

Tablo 4.16' de aktarlarda işlenmemiş olarak temin edilen rezene örneklerinin fenol, flavonoid ve metal şelatlama ekstraksiyon ve ağır metal kuru yakma korelasyon değerleri verilmiştir. Bu tabloda 1'e en yakın değerler esas alınıp incelendiğinde; fenolün K ve Pb ile aralarında güçlü pozitif korelasyon, flavonoidin Na, Fe, Ni, Cr ve Co ile aralarında güçlü pozitif, flavonoidin Ca, Zn, Cu, Pb ve Al ile aralarında güçlü negatif korelasyon, metal şelatlamamanın Mg ve Mn ile aralarında güçlü pozitif korelasyon olduğu gözlemlendi.

Tablo 4.17' de işlenmiş paketlenmiş olarak temin edilen rezene örneklerinin fenol, flavonoid, metal şelatlama ve ağır metal kaynatma korelasyon değerleri verilmiştir. Bu tabloda 1'e en yakın değerler esas alınıp incelendiğinde; fenolün K, Ca, Cd, Cr ve Pb ile aralarında güçlü pozitif, fenolün Na ile aralarında güçlü negatif korelasyon, flavonoidin metal şelatlama, Mg, Ni ve Co ile aralarında güçlü pozitif korelasyon, metal şelatlamamanın ise Ni ile pozitif, metal şelatlamamanın Cd ile aralarında güçlü negatif korelasyon olduğu gözlemlendi.

Tablo 4.18' de işlenmiş paketlenmiş olarak temin edilen rezene örneklerinin fenol, flavonoid, metal şelatlama ve ağır metal demleme korelasyon değerleri verilmiştir. Bu tabloda 1'e en yakın değerler esas alınıp incelendiğinde; fenolün Na ve Cu ile aralarında güçlü negatif korelasyon, flavonoidin Ca ile negatif, flavonoidin Cd ile aralarında güçlü pozitif korelasyon, metal şelatlamamanın K ile aralarında pozitif, metal şelatlamamanın Fe, Zn, Mn, Ni, Cr, Pb, Co ve Al ile aralarında güçlü negatif korelasyon olduğu gözlemlendi.

Tablo 4.19' da işlenmiş paketlenmiş olarak temin edilen rezene örneklerinin fenol, flavonoid ve metal şelatlama ekstraksiyon ve ağır metal kuru yakma korelasyon değerleri verilmiştir. Bu tabloda 1'e en yakın değerler esas alınıp incelendiğinde; fenolün Ca ile aralarında güçlü negatif korelasyon, flavonoidin Na ve K ile aralarında pozitif, flavonoidin Ca ve Cd ile aralarında güçlü negatif korelasyon olduğu gözlemlendi.

Kurutulmuş anason ve rezene örneklerinin; demleme, kaynatma ve ekstraksiyon işlemleriyle elde edilen fenol, flavonoid metal şelatlama aktivitesi düzeylerine ve kaynatma, demleme ve kuru yakma işlemleri sonucu elde edilen ağır metal içeriğine One-Way Anova LSD analizleri uygulanarak karşılaştırıldı. One-Way Anova LSD analizleri ile aralarındaki ilişki incelendi ( $p < 0.05$ ). Sonuçlar Tablo 4.20 ve Tablo 4.21' de verildi.

**Tablo 4.8.** Aktarlardan işlenmemiş olarak temin edilen anason örneklerinin ağır metal, fenol, flavonoid ve metal şelatlama kaynatma korelasyon değerleri

|                 | Fenol | Flavonoid | Metal şelatlama | Na    | K     | Ca    | Mg    | Fe    | Zn    | Mn    | Cu    | Ni    | Cd    | Cr    | Pb    | Co   | Al |
|-----------------|-------|-----------|-----------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|------|----|
| Fenol           | 1     |           |                 |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |      |    |
| Flavonoid       | -0,63 | 1         |                 |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |      |    |
| Metal şelatlama | -0,52 | -0,34     | 1               |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |      |    |
| Na              | -0,42 | 0,97      | -0,56           | 1     |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |      |    |
| K               | 0,98  | -0,50     | -0,65           | -0,27 | 1     |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |      |    |
| Ca              | -0,50 | 0,98      | -0,51           | 0,99  | -0,32 | 1     |       |       |       |       |       |       |       |       |       |      |    |
| Mg              | 0,60  | 0,30      | -0,99           | 0,52  | 0,68  | 0,47  | 1     |       |       |       |       |       |       |       |       |      |    |
| Fe              | -0,60 | 0,99      | -0,37           | 0,98  | -0,47 | 0,99  | 0,33  | 1     |       |       |       |       |       |       |       |      |    |
| Zn              | 0,41  | 0,46      | -0,99           | 0,66  | 0,55  | 0,62  | 0,99  | 0,48  | 1     |       |       |       |       |       |       |      |    |
| Mn              | -0,12 | 0,85      | -0,78           | 0,95  | 0,04  | 0,93  | 0,76  | 0,87  | 0,86  | 1     |       |       |       |       |       |      |    |
| Cu              | -0,03 | 0,80      | -0,84           | 0,92  | 0,12  | 0,90  | 0,81  | 0,82  | 0,90  | 0,99  | 1     |       |       |       |       |      |    |
| Ni              | 0,22  | 0,62      | -0,95           | 0,79  | 0,37  | 0,76  | 0,93  | 0,65  | 0,98  | 0,94  | 0,97  | 1     |       |       |       |      |    |
| Cd              | 0,70  | 0,15      | -0,98           | 0,38  | 0,79  | 0,33  | 0,99  | 0,18  | 0,95  | 0,65  | 0,71  | 0,87  | 1     |       |       |      |    |
| Cr              | 0,50  | -0,99     | 0,49            | -0,99 | 0,35  | -0,99 | -0,45 | -0,99 | -0,59 | -0,92 | -0,89 | -0,74 | -0,31 | 1     |       |      |    |
| Pb              | 1     | -0,63     | -0,52           | -0,42 | 0,99  | -0,47 | 0,56  | -0,60 | 0,41  | -0,12 | -0,03 | 0,22  | 0,68  | 0,49  | 1     |      |    |
| Co              | -0,30 | 0,92      | -0,68           | 0,99  | -0,12 | 0,98  | 0,65  | 0,93  | 0,77  | 0,99  | 0,97  | 0,88  | 0,52  | -0,97 | -0,27 | 1    |    |
| Al              | -0,50 | 0,99      | -0,48           | 0,99  | -0,36 | 0,99  | 0,44  | 0,99  | 0,59  | 0,92  | 0,88  | 0,73  | 0,30  | -0,99 | -0,50 | 0,97 | 1  |

**Tablo 4.9.** Aktarlardan işlenmemiş olarak temin edilen anason örneklerinin ağır metal, fenol, flavonoid ve metal şelatlama demleme korelasyon değerleri

|                 | Fenol | Flavonoid | Metal şelatlama | Na    | K     | Ca    | Mg    | Fe    | Zn    | Mn    | Cu    | Ni    | Cd    | Cr    | Pb   | Co   | Al |
|-----------------|-------|-----------|-----------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|------|------|----|
| Fenol           | 1     |           |                 |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |      |      |    |
| Flavonoid       | 0,88  | 1         |                 |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |      |      |    |
| Metal şelatlama | 0,48  | 0,01      | 1               |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |      |      |    |
| Na              | 0,57  | 0,89      | -0,45           | 1     |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |      |      |    |
| K               | 0,07  | 0,53      | -0,84           | 0,86  | 1     |       |       |       |       |       |       |       |       |       |      |      |    |
| Ca              | -0,99 | -0,95     | -0,33           | -0,69 | -0,23 | 1     |       |       |       |       |       |       |       |       |      |      |    |
| Mg              | 0,11  | 0,56      | -0,82           | 0,88  | 0,99  | -0,26 | 1     |       |       |       |       |       |       |       |      |      |    |
| Fe              | 0,87  | 0,99      | 0,00            | 0,89  | 0,54  | -0,94 | 0,57  | 1     |       |       |       |       |       |       |      |      |    |
| Zn              | -0,20 | -0,64     | 0,76            | -0,92 | -0,99 | 0,35  | -0,99 | -0,65 | 1     |       |       |       |       |       |      |      |    |
| Mn              | 0,99  | 0,81      | 0,59            | 0,45  | -0,07 | -0,96 | -0,03 | 0,80  | -0,06 | 1     |       |       |       |       |      |      |    |
| Cu              | -0,68 | -0,25     | -0,97           | 0,22  | 0,69  | 0,55  | 0,66  | -0,24 | -0,58 | -0,77 | 1     |       |       |       |      |      |    |
| Ni              | -0,45 | 0,02      | -0,99           | 0,48  | 0,86  | 0,30  | 0,84  | 0,04  | -0,78 | -0,57 | 0,96  | 1     |       |       |      |      |    |
| Cd              | -0,14 | 0,34      | -0,94           | 0,74  | 0,98  | -0,02 | 0,97  | 0,36  | -0,94 | -0,27 | 0,82  | 0,95  | 1     |       |      |      |    |
| Cr              | -0,40 | 0,07      | -0,99           | 0,53  | 0,89  | 0,25  | 0,87  | 0,09  | -0,82 | -0,52 | 0,95  | 0,99  | 0,96  | 1     |      |      |    |
| Pb              | 0,51  | 0,85      | -0,51           | 0,99  | 0,89  | -0,64 | 0,91  | 0,86  | -0,94 | 0,39  | 0,29  | 0,54  | 0,78  | 0,58  | 1    |      |    |
| Co              | 0,99  | 0,90      | 0,45            | 0,60  | 0,10  | -0,99 | 0,14  | 0,89  | -0,23 | 0,99  | -0,65 | -0,42 | -0,10 | -0,37 | 0,54 | 1    |    |
| Al              | 0,99  | 0,94      | 0,36            | 0,67  | 0,20  | -0,99 | 0,24  | 0,93  | -0,33 | 0,96  | -0,57 | -0,33 | 0,002 | -0,27 | 0,62 | 0,99 | 1  |

**Tablo 4.10.** Aktarlardan işlenmemiş olarak temin edilen anason örneklerinin ağır metal, fenol, flavonoid ve metal şelatlama ekstraksiyon korelasyon değerleri

|                 | Fenol | Flavonoid | Metal şelatlama | Na    | K     | Ca    | Mg    | Fe    | Zn    | Mn    | Cu    | Ni    | Cd    | Cr    | Pb    | Co    | Al |
|-----------------|-------|-----------|-----------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|----|
| Fenol           | 1     |           |                 |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |    |
| Flavonoid       | -0,68 | 1         |                 |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |    |
| Metal şelatlama | -0,99 | 0,67      | 1               |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |    |
| Na              | 0,12  | -0,81     | -0,10           | 1     |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |    |
| K               | 0,07  | 0,68      | -0,09           | -0,98 | 1     |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |    |
| Ca              | -0,89 | 0,28      | 0,90            | 0,34  | -0,52 | 1     |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |    |
| Mg              | 0,49  | 0,30      | -0,51           | -0,81 | 0,91  | -0,83 | 1     |       |       |       |       |       |       |       |       |       |    |
| Fe              | 0,79  | -0,99     | -0,78           | 0,70  | -0,55 | -0,43 | -0,15 | 1     |       |       |       |       |       |       |       |       |    |
| Zn              | -0,80 | 0,99      | 0,78            | -0,69 | 0,55  | 0,44  | 0,14  | -0,99 | 1     |       |       |       |       |       |       |       |    |
| Mn              | 0,99  | -0,71     | -0,99           | 0,15  | 0,04  | -0,88 | 0,46  | 0,81  | -0,82 | 1     |       |       |       |       |       |       |    |
| Cu              | -0,63 | 0,99      | 0,61            | -0,85 | 0,73  | 0,21  | 0,37  | -0,97 | 0,97  | -0,65 | 1     |       |       |       |       |       |    |
| Ni              | -0,25 | 0,88      | 0,23            | -0,99 | 0,95  | -0,21 | 0,72  | -0,79 | 0,78  | -0,28 | 0,91  | 1     |       |       |       |       |    |
| Cd              | 0,99  | -0,62     | -0,99           | 0,03  | 0,16  | -0,93 | 0,56  | 0,74  | -0,74 | 0,99  | -0,56 | -0,16 | 1     |       |       |       |    |
| Cr              | 0,37  | -0,93     | -0,35           | 0,97  | -0,90 | 0,09  | -0,63 | 0,86  | -0,86 | 0,40  | -0,96 | -0,99 | 0,29  | 1     |       |       |    |
| Pb              | 0,07  | 0,68      | -0,09           | -0,98 | 0,99  | -0,52 | 0,91  | -0,55 | 0,55  | 0,04  | 0,73  | 0,95  | 0,16  | -0,89 | 1     |       |    |
| Co              | -0,74 | 0,99      | 0,73            | -0,75 | 0,61  | 0,36  | 0,22  | -0,99 | 0,99  | -0,77 | 0,99  | 0,83  | -0,68 | -0,89 | 0,61  | 1     |    |
| Al              | 0,82  | -0,98     | -0,81           | 0,67  | -0,51 | -0,47 | -0,10 | 0,99  | -0,99 | 0,84  | -0,96 | -0,76 | 0,77  | 0,84  | -0,51 | -0,99 | 1  |



**Tablo 4.11.** İşlenmiş paketlenmiş olarak temin edilen anason örneklerinin ağır metal, fenol, flavonoid ve metal şelatlama kaynatma korelasyon değerleri

|                 | Fenol | Flavonoid | Metal şelatlama | Na    | K     | Ca    | Mg    | Fe    | Zn    | Mn    | Cu   | Ni    | Cd    | Cr   | Pb    | Co   | Al |
|-----------------|-------|-----------|-----------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|------|-------|-------|------|-------|------|----|
| Fenol           | 1     |           |                 |       |       |       |       |       |       |       |      |       |       |      |       |      |    |
| Flavonoid       | 0,99  | 1         |                 |       |       |       |       |       |       |       |      |       |       |      |       |      |    |
| Metal şelatlama | 0,99  | 0,99      | 1               |       |       |       |       |       |       |       |      |       |       |      |       |      |    |
| Na              | -0,49 | -0,54     | -0,56           | 1     |       |       |       |       |       |       |      |       |       |      |       |      |    |
| K               | -0,59 | -0,63     | -0,65           | 0,99  | 1     |       |       |       |       |       |      |       |       |      |       |      |    |
| Ca              | 0,99  | 0,99      | 0,99            | -0,43 | -0,53 | 1     |       |       |       |       |      |       |       |      |       |      |    |
| Mg              | 0,99  | 0,99      | 0,98            | -0,41 | -0,51 | 0,99  | 1     |       |       |       |      |       |       |      |       |      |    |
| Fe              | 0,99  | 0,98      | 0,98            | -0,38 | -0,48 | 0,99  | 0,99  | 1     |       |       |      |       |       |      |       |      |    |
| Zn              | 0,96  | 0,94      | 0,94            | -0,23 | -0,34 | 0,98  | 0,98  | 0,99  | 1     |       |      |       |       |      |       |      |    |
| Mn              | 0,99  | 0,99      | 0,98            | -0,40 | -0,50 | 0,99  | 0,99  | 0,99  | 0,98  | 1     |      |       |       |      |       |      |    |
| Cu              | 0,24  | 0,19      | 0,16            | 0,72  | 0,64  | 0,31  | 0,33  | 0,36  | 0,50  | 0,34  | 1    |       |       |      |       |      |    |
| Ni              | 0,99  | 0,99      | 0,99            | -0,60 | -0,68 | 0,98  | 0,98  | 0,97  | 0,92  | 0,97  | 0,12 | 1     |       |      |       |      |    |
| Cd              | -0,63 | -0,67     | -0,69           | 0,99  | 0,99  | -0,58 | -0,56 | -0,53 | -0,40 | -0,55 | 0,60 | -0,72 | 1     |      |       |      |    |
| Cr              | 0,01  | -0,05     | -0,08           | 0,87  | 0,81  | 0,07  | 0,10  | 0,13  | 0,28  | 0,11  | 0,97 | -0,12 | 0,77  | 1    |       |      |    |
| Pb              | -0,50 | -0,55     | -0,57           | 0,99  | 0,99  | -0,44 | -0,42 | -0,39 | -0,25 | -0,41 | 0,71 | -0,61 | 0,98  | 0,86 | 1     |      |    |
| Co              | 0,99  | 0,99      | 0,99            | -0,41 | -0,52 | 0,99  | 0,99  | 0,99  | 0,98  | 0,99  | 0,33 | 0,97  | -0,56 | 0,09 | -0,43 | 1    |    |
| Al              | 0,99  | 0,99      | 0,98            | -0,40 | -0,50 | 0,99  | 0,99  | 0,99  | 0,99  | 0,99  | 0,35 | 0,97  | -0,55 | 0,11 | -0,41 | 0,99 | 1  |

**Tablo 4.12.** İşlenmiş paketlenmiş olarak temin edilen anason örneklerinin ağır metal, fenol, flavonoid ve metal şelatlama demleme korelasyon değerleri

|                 | Fenol | Flavonoid | Metal şelatlama | Na   | K    | Ca   | Mg   | Fe   | Zn   | Mn   | Cu   | Ni   | Cd   | Cr   | Pb   | Co   | Al |
|-----------------|-------|-----------|-----------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|----|
| Fenol           | 1     |           |                 |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |    |
| Flavonoid       | 0,99  | 1         |                 |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |    |
| Metal şelatlama | 0,99  | 0,98      | 1               |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |    |
| Na              | 0,99  | 0,99      | 0,95            | 1    |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |    |
| K               | 0,93  | 0,91      | 0,98            | 0,86 | 1    |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |    |
| Ca              | 0,99  | 0,99      | 0,98            | 0,99 | 0,91 | 1    |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |    |
| Mg              | 0,99  | 0,99      | 0,97            | 0,99 | 0,90 | 0,99 | 1    |      |      |      |      |      |      |      |      |      |    |
| Fe              | 0,99  | 0,99      | 0,98            | 0,99 | 0,92 | 0,99 | 0,99 | 1    |      |      |      |      |      |      |      |      |    |
| Zn              | 0,99  | 0,98      | 0,99            | 0,95 | 0,97 | 0,98 | 0,97 | 0,99 | 1    |      |      |      |      |      |      |      |    |
| Mn              | 0,99  | 0,99      | 0,97            | 0,99 | 0,90 | 0,99 | 0,99 | 0,99 | 0,98 | 1    |      |      |      |      |      |      |    |
| Cu              | 0,78  | 0,76      | 0,88            | 0,67 | 0,96 | 0,75 | 0,73 | 0,77 | 0,86 | 0,74 | 1    |      |      |      |      |      |    |
| Ni              | 0,97  | 0,96      | 0,99            | 0,92 | 0,99 | 0,96 | 0,95 | 0,96 | 0,99 | 0,95 | 0,91 | 1    |      |      |      |      |    |
| Cd              | 0,68  | 0,71      | 0,55            | 0,79 | 0,36 | 0,72 | 0,74 | 0,70 | 0,57 | 0,73 | 0,08 | 0,48 | 1    |      |      |      |    |
| Cr              | 0,99  | 0,99      | 0,95            | 0,99 | 0,86 | 0,99 | 0,99 | 0,99 | 0,95 | 0,99 | 0,67 | 0,92 | 0,79 | 1    |      |      |    |
| Pb              | 0,99  | 0,99      | 0,99            | 0,98 | 0,94 | 0,99 | 0,99 | 0,99 | 0,99 | 0,99 | 0,81 | 0,98 | 0,65 | 0,98 | 1    |      |    |
| Co              | 0,99  | 0,99      | 0,98            | 0,99 | 0,91 | 0,99 | 0,99 | 0,99 | 0,98 | 0,99 | 0,75 | 0,96 | 0,72 | 0,99 | 0,99 | 1    |    |
| Al              | 0,99  | 0,99      | 0,98            | 0,99 | 0,93 | 0,99 | 0,99 | 0,99 | 0,99 | 0,99 | 0,78 | 0,97 | 0,69 | 0,98 | 0,99 | 0,99 | 1  |

**Tablo 4.13.** İşlenmiş paketlenmiş olarak temin edilen anason örneklerinin ağır metal, fenol, flavonoid ve metal şelatlama ekstraksiyon korelasyon değerleri

|                 | Fenol | Flavonoid | Metal şelatlama | Na    | K     | Ca    | Mg    | Fe    | Zn    | Mn    | Cu    | Ni    | Cd    | Cr   | Pb   | Co   | Al |
|-----------------|-------|-----------|-----------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|------|------|------|----|
| Fenol           | 1     |           |                 |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |      |      |      |    |
| Flavonoid       | 0,94  | 1         |                 |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |      |      |      |    |
| Metal şelatlama | -0,82 | -0,97     | 1               |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |      |      |      |    |
| Na              | -0,82 | -0,57     | 0,34            | 1     |       |       |       |       |       |       |       |       |       |      |      |      |    |
| K               | 0,85  | 0,62      | -0,40           | -0,99 | 1     |       |       |       |       |       |       |       |       |      |      |      |    |
| Ca              | 0,24  | 0,56      | -0,76           | 0,36  | -0,30 | 1     |       |       |       |       |       |       |       |      |      |      |    |
| Mg              | 0,60  | 0,84      | -0,95           | -0,03 | 0,09  | 0,92  | 1     |       |       |       |       |       |       |      |      |      |    |
| Fe              | 0,35  | 0,65      | -0,83           | 0,25  | -0,19 | 0,99  | 0,96  | 1     |       |       |       |       |       |      |      |      |    |
| Zn              | -0,62 | -0,85     | 0,96            | 0,06  | -0,12 | -0,91 | -0,99 | -0,95 | 1     |       |       |       |       |      |      |      |    |
| Mn              | 0,35  | 0,65      | -0,83           | 0,25  | -0,19 | 0,99  | 0,96  | 0,99  | -0,95 | 1     |       |       |       |      |      |      |    |
| Cu              | -0,53 | -0,79     | 0,92            | -0,06 | -0,01 | -0,95 | -0,99 | -0,98 | 0,99  | -0,98 | 1     |       |       |      |      |      |    |
| Ni              | -0,14 | 0,21      | -0,46           | 0,68  | -0,63 | 0,93  | 0,71  | 0,88  | -0,69 | 0,88  | -0,77 | 1     |       |      |      |      |    |
| Cd              | -0,95 | -0,99     | 0,96            | 0,59  | -0,64 | -0,54 | -0,82 | -0,63 | 0,84  | -0,63 | 0,77  | -0,19 | 1     |      |      |      |    |
| Cr              | 0,25  | 0,57      | -0,76           | 0,35  | -0,29 | 0,99  | 0,93  | 0,99  | -0,91 | 0,99  | -0,95 | 0,93  | -0,55 | 1    |      |      |    |
| Pb              | 0,14  | 0,48      | -0,69           | 0,45  | -0,39 | 0,99  | 0,88  | 0,98  | -0,87 | 0,98  | -0,92 | 0,96  | -0,45 | 0,99 | 1    |      |    |
| Co              | 0,28  | 0,59      | -0,78           | 0,32  | -0,26 | 0,99  | 0,94  | 0,99  | -0,93 | 0,99  | -0,96 | 0,91  | -0,57 | 0,99 | 0,99 | 1    |    |
| Al              | 0,46  | 0,73      | -0,89           | 0,14  | -0,07 | 0,97  | 0,99  | 0,99  | -0,98 | 0,99  | -0,99 | 0,82  | -0,72 | 0,98 | 0,95 | 0,98 | 1  |

**Tablo 4.14.** Aktarlardan işlenmemiş olarak temin edilen rezene örneklerinin ağır metal, fenol, flavonoid ve metal şelatlama kaynatma korelasyon değerleri

|                 | Fenol | Flavonoid | Metal şelatlama | Na    | K     | Ca    | Mg    | Fe    | Zn    | Mn    | Cu    | Ni    | Cd    | Cr    | Pb    | Co    | Al |
|-----------------|-------|-----------|-----------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|----|
| Fenol           | 1     |           |                 |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |    |
| Flavonoid       | 0,99  | 1         |                 |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |    |
| Metal şelatlama | -0,65 | -0,69     | 1               |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |    |
| Na              | -0,73 | -0,77     | 0,99            | 1     |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |    |
| K               | -0,78 | -0,74     | 0,03            | 0,13  | 1     |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |    |
| Ca              | 0,99  | 0,99      | -0,72           | -0,79 | -0,71 | 1     |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |    |
| Mg              | -0,22 | -0,17     | -0,60           | -0,51 | 0,79  | -0,13 | 1     |       |       |       |       |       |       |       |       |       |    |
| Fe              | 0,27  | 0,33      | -0,91           | -0,86 | 0,39  | 0,36  | 0,88  | 1     |       |       |       |       |       |       |       |       |    |
| Zn              | -0,83 | -0,79     | 0,11            | 0,22  | 0,99  | -0,77 | 0,73  | 0,31  | 1     |       |       |       |       |       |       |       |    |
| Mn              | -0,99 | -0,99     | 0,67            | 0,74  | 0,76  | -0,99 | 0,20  | -0,30 | 0,81  | 1     |       |       |       |       |       |       |    |
| Cu              | 0,98  | 0,99      | -0,78           | -0,84 | -0,64 | 0,99  | -0,03 | 0,45  | -0,71 | -0,99 | 1     |       |       |       |       |       |    |
| Ni              | -0,77 | -0,80     | 0,99            | 0,99  | 0,19  | -0,82 | -0,46 | -0,83 | 0,27  | 0,78  | -0,87 | 1     |       |       |       |       |    |
| Cd              | 0,93  | 0,91      | -0,33           | -0,42 | -0,95 | 0,89  | -0,57 | -0,10 | -0,98 | -0,92 | 0,84  | -0,47 | 1     |       |       |       |    |
| Cr              | 0,34  | 0,29      | 0,49            | 0,40  | -0,86 | 0,25  | -0,99 | -0,81 | -0,81 | -0,32 | 0,16  | 0,34  | 0,66  | 1     |       |       |    |
| Pb              | -0,54 | -0,50     | -0,28           | -0,18 | 0,95  | -0,46 | 0,94  | 0,66  | 0,92  | 0,53  | -0,38 | -0,12 | -0,82 | -0,97 | 1     |       |    |
| Co              | -0,89 | -0,92     | 0,92            | 0,96  | 0,41  | -0,93 | -0,24 | -0,68 | 0,48  | 0,90  | -0,96 | 0,97  | -0,66 | 0,12  | 0,11  | 1     |    |
| Al              | 0,94  | 0,92      | -0,35           | -0,45 | -0,95 | 0,90  | -0,54 | -0,07 | -0,97 | -0,93 | 0,86  | -0,5  | 0,99  | 0,64  | -0,79 | -0,68 | 1  |

**Tablo 4.15.** Aktarlardan işlenmemiş olarak temin edilen rezene örneklerinin ağır metal, fenol, flavonoid ve metal şelatlama demleme korelasyon değerleri

|                 | Fenol | Flavonoid | Metal şelatlama | Na    | K     | Ca    | Mg    | Fe    | Zn    | Mn    | Cu    | Ni    | Cd    | Cr   | Pb   | Co   | Al |
|-----------------|-------|-----------|-----------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|------|------|------|----|
| Fenol           | 1     |           |                 |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |      |      |      |    |
| Flavonoid       | 0,63  | 1         |                 |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |      |      |      |    |
| Metal şelatlama | -0,99 | -0,69     | 1               |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |      |      |      |    |
| Na              | 0,56  | -0,29     | -0,49           | 1     |       |       |       |       |       |       |       |       |       |      |      |      |    |
| K               | 0,56  | -0,29     | -0,49           | 0,99  | 1     |       |       |       |       |       |       |       |       |      |      |      |    |
| Ca              | -0,11 | 0,71      | 0,02            | -0,88 | -0,88 | 1     |       |       |       |       |       |       |       |      |      |      |    |
| Mg              | 0,18  | -0,65     | -0,10           | 0,92  | 0,91  | -0,99 | 1     |       |       |       |       |       |       |      |      |      |    |
| Fe              | -0,66 | 0,17      | 0,60            | -0,99 | -0,99 | 0,82  | -0,86 | 1     |       |       |       |       |       |      |      |      |    |
| Zn              | -0,74 | 0,05      | 0,69            | -0,97 | -0,97 | 0,74  | -0,79 | 0,99  | 1     |       |       |       |       |      |      |      |    |
| Mn              | -0,76 | -0,98     | 0,81            | 0,12  | 0,11  | -0,57 | 0,51  | 0,01  | 0,13  | 1     |       |       |       |      |      |      |    |
| Cu              | 0,71  | 0,99      | -0,77           | -0,18 | -0,18 | 0,62  | -0,56 | 0,06  | -0,06 | -0,99 | 1     |       |       |      |      |      |    |
| Ni              | 0,99  | 0,61      | -0,99           | 0,58  | 0,58  | -0,12 | 0,20  | -0,67 | -0,76 | -0,75 | 0,70  | 1     |       |      |      |      |    |
| Cd              | -0,56 | 0,29      | 0,49            | -0,99 | -0,99 | 0,88  | -0,91 | 0,99  | 0,97  | -0,11 | 0,18  | -0,57 | 1     |      |      |      |    |
| Cr              | -0,58 | -0,99     | 0,65            | 0,35  | 0,35  | -0,75 | 0,69  | -0,23 | -0,11 | 0,97  | -0,99 | -0,57 | -0,34 | 1    |      |      |    |
| Pb              | -0,93 | -0,86     | 0,96            | -0,23 | -0,23 | -0,26 | 0,18  | 0,35  | 0,46  | 0,94  | -0,92 | -0,93 | 0,23  | 0,83 | 1    |      |    |
| Co              | -0,02 | -0,79     | 0,10            | 0,81  | 0,81  | -0,99 | 0,98  | -0,74 | -0,65 | 0,67  | -0,72 | -0,01 | -0,81 | 0,83 | 0,38 | 1    |    |
| Al              | -0,95 | -0,84     | 0,97            | -0,27 | -0,27 | -0,22 | 0,14  | 0,39  | 0,49  | 0,93  | -0,90 | -0,94 | 0,27  | 0,81 | 0,99 | 0,34 | 1  |

**Tablo 4.16.** Aktarlardan işlenmemiş olarak temin edilen rezene örneklerinin ağır metal, fenol, flavonoid ve metal şelatlama ekstraksiyon korelasyon değerleri

|                 | Fenol | Flavonoid | Metal şelatlama | Na    | K     | Ca    | Mg    | Fe    | Zn    | Mn    | Cu    | Ni    | Cd    | Cr    | Pb    | Co    | Al |
|-----------------|-------|-----------|-----------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|----|
| Fenol           | 1     |           |                 |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |    |
| Flavonoid       | -0,86 | 1         |                 |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |    |
| Metal şelatlama | -0,17 | 0,65      | 1               |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |    |
| Na              | -0,77 | 0,99      | 0,76            | 1     |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |    |
| K               | 0,99  | -0,90     | -0,24           | -0,81 | 1     |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |    |
| Ca              | 0,88  | -0,99     | -0,62           | -0,98 | 0,91  | 1     |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |    |
| Mg              | -0,26 | 0,71      | 0,99            | 0,82  | -0,33 | -0,69 | 1     |       |       |       |       |       |       |       |       |       |    |
| Fe              | -0,87 | 0,99      | 0,64            | 0,98  | -0,90 | -0,99 | 0,71  | 1     |       |       |       |       |       |       |       |       |    |
| Zn              | 0,66  | -0,95     | -0,85           | -0,99 | 0,72  | 0,94  | -0,90 | -0,95 | 1     |       |       |       |       |       |       |       |    |
| Mn              | 0,07  | 0,45      | 0,97            | 0,59  | 0,00  | -0,41 | 0,94  | 0,43  | -0,70 | 1     |       |       |       |       |       |       |    |
| Cu              | 0,59  | -0,92     | -0,90           | -0,97 | 0,65  | 0,90  | -0,93 | -0,91 | 0,99  | -0,77 | 1     |       |       |       |       |       |    |
| Ni              | -0,78 | 0,99      | 0,75            | 0,99  | -0,82 | -0,98 | 0,81  | 0,99  | -0,99 | 0,57  | -0,97 | 1     |       |       |       |       |    |
| Cd              | -0,87 | 0,51      | -0,33           | 0,36  | -0,84 | -0,54 | -0,24 | 0,52  | -0,22 | -0,55 | -0,12 | 0,37  | 1     |       |       |       |    |
| Cr              | -0,60 | 0,92      | 0,89            | 0,97  | -0,66 | -0,91 | 0,93  | 0,92  | -0,99 | 0,76  | -0,99 | 0,97  | 0,13  | 1     |       |       |    |
| Pb              | 0,97  | -0,96     | -0,40           | -0,89 | 0,99  | 0,97  | -0,48 | -0,96 | 0,82  | -0,16 | 0,76  | -0,90 | -0,74 | -0,77 | 1     |       |    |
| Co              | -0,75 | 0,98      | 0,78            | 0,99  | -0,79 | -0,97 | 0,84  | 0,98  | -0,99 | 0,61  | -0,98 | 0,99  | 0,33  | 0,98  | -0,88 | 1     |    |
| Al              | 0,80  | -0,99     | -0,73           | -0,99 | 0,84  | 0,99  | -0,79 | -0,99 | 0,98  | -0,54 | 0,96  | -0,99 | -0,41 | -0,96 | 0,92  | -0,99 | 1  |

**Tablo 4.17.** İşlenmiş paketlenmiş olarak temin edilen rezene örneklerinin ağır metal, fenol, flavonoid ve metal şelatlama kaynatma korelasyon değerleri

|                 | Fenol | Flavonoid | Metal şelatlama | Na    | K     | Ca    | Mg    | Fe    | Zn    | Mn    | Cu   | Ni    | Cd    | Cr   | Pb    | Co   | Al |
|-----------------|-------|-----------|-----------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|------|-------|-------|------|-------|------|----|
| Fenol           | 1     |           |                 |       |       |       |       |       |       |       |      |       |       |      |       |      |    |
| Flavonoid       | -0,56 | 1         |                 |       |       |       |       |       |       |       |      |       |       |      |       |      |    |
| Metal şelatlama | -0,71 | 0,98      | 1               |       |       |       |       |       |       |       |      |       |       |      |       |      |    |
| Na              | -0,92 | 0,18      | 0,37            | 1     |       |       |       |       |       |       |      |       |       |      |       |      |    |
| K               | 0,98  | -0,40     | -0,58           | -0,97 | 1     |       |       |       |       |       |      |       |       |      |       |      |    |
| Ca              | 0,95  | -0,28     | -0,47           | -0,99 | 0,99  | 1     |       |       |       |       |      |       |       |      |       |      |    |
| Mg              | -0,24 | 0,94      | 0,85            | -0,17 | -0,06 | 0,06  | 1     |       |       |       |      |       |       |      |       |      |    |
| Fe              | -0,12 | 0,89      | 0,78            | -0,30 | 0,06  | 0,18  | 0,99  | 1     |       |       |      |       |       |      |       |      |    |
| Zn              | 0,04  | 0,81      | 0,67            | -0,43 | 0,22  | 0,33  | 0,96  | 0,99  | 1     |       |      |       |       |      |       |      |    |
| Mn              | -0,14 | 0,90      | 0,79            | -0,27 | 0,04  | 0,16  | 0,99  | 0,99  | 0,98  | 1     |      |       |       |      |       |      |    |
| Cu              | 0,88  | -0,10     | -0,30           | -0,99 | 0,95  | 0,98  | 0,24  | 0,36  | 0,50  | 0,34  | 1    |       |       |      |       |      |    |
| Ni              | -0,36 | 0,97      | 0,91            | -0,05 | -0,18 | -0,06 | 0,99  | 0,97  | 0,92  | 0,97  | 0,12 | 1     |       |      |       |      |    |
| Cd              | 0,90  | -0,86     | -0,95           | -0,65 | 0,81  | 0,74  | -0,63 | -0,53 | -0,40 | -0,55 | 0,60 | -0,72 | 1     |      |       |      |    |
| Cr              | 0,97  | -0,34     | -0,52           | -0,99 | 0,99  | 0,99  | 0,00  | 0,13  | 0,28  | 0,11  | 0,97 | -0,12 | 0,77  | 1    |       |      |    |
| Pb              | 0,96  | -0,77     | -0,88           | -0,76 | 0,89  | 0,83  | -0,51 | -0,39 | -0,25 | -0,41 | 0,71 | -0,61 | 0,98  | 0,86 | 1     |      |    |
| Co              | -0,15 | 0,91      | 0,80            | -0,26 | 0,03  | 0,15  | 0,99  | 0,99  | 0,98  | 0,99  | 0,33 | 0,97  | -0,56 | 0,09 | -0,43 | 1    |    |
| Al              | -0,12 | 0,89      | 0,78            | -0,28 | 0,06  | 0,18  | 0,99  | 0,99  | 0,99  | 0,99  | 0,36 | 0,97  | -0,53 | 0,13 | -0,40 | 0,99 | 1  |

**Tablo 4.18.** İşlenmiş paketlenmiş olarak temin edilen rezene örneklerinin ağır metal, fenol, flavonoid ve metal şelatlama demleme korelasyon değerleri

|                 | Fenol | Flavonoid | Metal şelatlama | Na    | K     | Ca    | Mg    | Fe   | Zn   | Mn   | Cu   | Ni   | Cd   | Cr   | Pb   | Co   | Al |
|-----------------|-------|-----------|-----------------|-------|-------|-------|-------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|----|
| Fenol           | 1     |           |                 |       |       |       |       |      |      |      |      |      |      |      |      |      |    |
| Flavonoid       | 0,66  | 1         |                 |       |       |       |       |      |      |      |      |      |      |      |      |      |    |
| Metal şelatlama | 0,58  | -0,23     | 1               |       |       |       |       |      |      |      |      |      |      |      |      |      |    |
| Na              | -0,99 | -0,62     | -0,62           | 1     |       |       |       |      |      |      |      |      |      |      |      |      |    |
| K               | 0,71  | -0,06     | 0,99            | -0,74 | 1     |       |       |      |      |      |      |      |      |      |      |      |    |
| Ca              | -0,58 | -0,99     | 0,33            | 0,54  | 0,16  | 1     |       |      |      |      |      |      |      |      |      |      |    |
| Mg              | -0,26 | -0,90     | 0,63            | 0,22  | 0,49  | 0,94  | 1     |      |      |      |      |      |      |      |      |      |    |
| Fe              | -0,45 | 0,37      | -0,99           | 0,50  | -0,95 | -0,46 | -0,74 | 1    |      |      |      |      |      |      |      |      |    |
| Zn              | -0,60 | 0,21      | -0,99           | 0,63  | -0,99 | -0,31 | -0,62 | 0,99 | 1    |      |      |      |      |      |      |      |    |
| Mn              | -0,42 | 0,41      | -0,98           | 0,46  | -0,94 | -0,50 | -0,77 | 0,99 | 0,98 | 1    |      |      |      |      |      |      |    |
| Cu              | -0,92 | -0,31     | -0,85           | 0,94  | -0,93 | 0,21  | -0,14 | 0,77 | 0,86 | 0,74 | 1    |      |      |      |      |      |    |
| Ni              | -0,68 | 0,11      | -0,99           | 0,71  | -0,99 | -0,21 | -0,54 | 0,96 | 0,99 | 0,95 | 0,91 | 1    |      |      |      |      |    |
| Cd              | 0,32  | 0,92      | -0,59           | -0,27 | -0,44 | -0,96 | -0,99 | 0,70 | 0,57 | 0,73 | 0,08 | 0,48 | 1    |      |      |      |    |
| Cr              | -0,33 | 0,50      | -0,96           | 0,37  | -0,90 | -0,58 | -0,82 | 0,99 | 0,95 | 0,99 | 0,67 | 0,92 | 0,79 | 1    |      |      |    |
| Pb              | -0,51 | 0,31      | -0,99           | 0,55  | -0,97 | -0,40 | -0,70 | 0,99 | 0,99 | 0,99 | 0,81 | 0,98 | 0,65 | 0,98 | 1    |      |    |
| Co              | -0,43 | 0,40      | -0,99           | 0,47  | -0,94 | -0,48 | -0,76 | 0,99 | 0,98 | 0,99 | 0,75 | 0,96 | 0,72 | 0,99 | 0,99 | 1    |    |
| Al              | -0,47 | 0,36      | -0,99           | 0,51  | -0,95 | -0,45 | -0,73 | 0,99 | 0,99 | 0,99 | 0,77 | 0,97 | 0,69 | 0,98 | 0,99 | 0,99 | 1  |



**Tablo 4.19.** İşlenmiş paketlenmiş olarak temin edilen rezene örneklerinin ağır metal, fenol, flavonoid ve metal şelatlama ekstraksiyon korelasyon değerleri

|                 | Fenol | Flavonoid | Metal şelatlama | Na    | K     | Ca    | Mg    | Fe    | Zn    | Mn    | Cu    | Ni    | Cd    | Cr   | Pb   | Co   | Al |
|-----------------|-------|-----------|-----------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|------|------|------|----|
| Fenol           | 1     |           |                 |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |      |      |      |    |
| Flavonoid       | 0,88  | 1         |                 |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |      |      |      |    |
| Metal şelatlama | -0,84 | -0,50     | 1               |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |      |      |      |    |
| Na              | 0,78  | 0,98      | -0,33           | 1     |       |       |       |       |       |       |       |       |       |      |      |      |    |
| K               | 0,74  | 0,97      | -0,27           | 0,99  | 1     |       |       |       |       |       |       |       |       |      |      |      |    |
| Ca              | -0,93 | -0,99     | 0,59            | -0,96 | -0,94 | 1     |       |       |       |       |       |       |       |      |      |      |    |
| Mg              | 0,45  | 0,82      | 0,10            | 0,91  | 0,93  | -0,75 | 1     |       |       |       |       |       |       |      |      |      |    |
| Fe              | -0,04 | 0,43      | 0,57            | 0,59  | 0,64  | -0,32 | 0,87  | 1     |       |       |       |       |       |      |      |      |    |
| Zn              | -0,26 | -0,68     | -0,29           | -0,81 | -0,84 | 0,60  | -0,98 | -0,95 | 1     |       |       |       |       |      |      |      |    |
| Mn              | -0,05 | 0,43      | 0,57            | 0,58  | 0,63  | -0,32 | 0,87  | 0,99  | -0,95 | 1     |       |       |       |      |      |      |    |
| Cu              | -0,15 | -0,60     | -0,40           | -0,73 | -0,77 | 0,50  | -0,95 | -0,98 | 0,99  | -0,98 | 1     |       |       |      |      |      |    |
| Ni              | -0,51 | -0,05     | 0,89            | 0,13  | 0,19  | 0,17  | 0,53  | 0,88  | -0,69 | 0,88  | -0,77 | 1     |       |      |      |      |    |
| Cd              | -0,75 | -0,97     | 0,27            | -0,99 | -0,99 | 0,94  | -0,93 | -0,63 | 0,84  | -0,63 | 0,77  | -0,19 | 1     |      |      |      |    |
| Cr              | -0,15 | 0,33      | 0,66            | 0,50  | 0,55  | -0,22 | 0,82  | 0,99  | -0,91 | 0,99  | -0,95 | 0,93  | -0,55 | 1    |      |      |    |
| Pb              | -0,26 | 0,23      | 0,73            | 0,40  | 0,46  | -0,11 | 0,75  | 0,98  | -0,87 | 0,98  | -0,92 | 0,96  | -0,45 | 0,99 | 1    |      |    |
| Co              | -0,12 | 0,36      | 0,63            | 0,53  | 0,58  | -0,25 | 0,83  | 0,99  | -0,93 | 0,99  | -0,96 | 0,91  | -0,57 | 0,99 | 0,99 | 1    |    |
| Al              | 0,07  | 0,53      | 0,47            | 0,68  | 0,72  | -0,43 | 0,92  | 0,99  | -0,98 | 0,99  | -0,99 | 0,82  | -0,72 | 0,98 | 0,94 | 0,98 | 1  |

**Tablo 4.20.** Aktarlardan açık ve işlenmiş olarak temin edilen anason örneklerinin ortalama fenol, flavonoid, metal şelatlama ve ağır metal miktarları

| Parametreler    | Örnek Sayısı | Kaynatma   | Demleme              | Ekstraksiyon*<br>Kuru yakma** |
|-----------------|--------------|------------|----------------------|-------------------------------|
| Fenol           | 6            | 3469±553   | 4008±687             | 3469±553                      |
| Flavonoid       | 6            | 6520,±1242 | 4675±1324            | 6520±1242                     |
| Metal şelatlama | 6            | 49±12      | 56±14                | 49±12                         |
| Na              | 6            | 1020±39    | 958±99               | 1001±23                       |
| K               | 6            | 15642±886  | 13180±870            | 18586±1246 <sup>y</sup>       |
| Ca              | 6            | 2564±567   | 2334±503             | 5289±1517 <sup>x</sup>        |
| Mg              | 6            | 7389±785   | 12867±5837           | 9475±325                      |
| Fe              | 6            | 58±38      | 74±44                | 332±79 <sup>b, y</sup>        |
| Zn              | 6            | 31±6       | 17±4                 | 38±5 <sup>x</sup>             |
| Mn              | 6            | 7±3        | 8±3                  | 41±6 <sup>c, z</sup>          |
| Cu              | 6            | 1±0,09     | 1,7±0,05             | 9±0,9 <sup>c, z</sup>         |
| Ni              | 6            | 2,8±0,8    | 4±1                  | 5±0,8 <sup>a</sup>            |
| Cd              | 6            | 0,01±0,004 | 0,01±0,004           | 0,05±0,01 <sup>b, y</sup>     |
| Cr              | 6            | 0,8±0,3    | 0,5±0,2              | 0,9±0,3                       |
| Pb              | 6            | 0,1±0,08   | 0,4±0,1 <sup>b</sup> | 0,1±0,03 <sup>y</sup>         |
| Co              | 6            | 0,4±0,1    | 0,5±0,2              | 0,6±0,2                       |
| Al              | 6            | 19,8±13,1  | 25±14,3              | 152±57,6 <sup>a, x</sup>      |

\*: Fenol, flavonoid ve metal şelatlama düzeyleri, \*\*: Ağır metal düzeyleri

a: p<0.05 b: p<0.01 c: p<0.001 (kaynatmanın demleme, ekstraksiyon ve kuru yakmaya göre karşılaştırılması)

x: : p<0.05 y: p<0.01 z: p<0.001 (demlemenin kuru yakma ve ekstraksiyona göre karşılaştırılması)

Tablo 4.20’ de, açıkta aktarlardan ve işlenmiş olarak temin edilen anason örneklerinin kaynatma, demleme ve ekstraksiyon işlemleri sonucu fenol, flavonoid ve metal şelatlama aktivitesi düzeyleri ile kaynatma, demleme ve kuru yakma işlemleri sonucu ağır metal düzeyleri incelendiğinde; fenol, flavonoid, metal şelatlama, Na, Mg, Cr ve Co düzeyleri arasında istatistiksel fark olmadığı gözlemlendi ( $p>0,05$ ). Aynı şekilde demleme ve kaynatma işlemleri sonucu elde edilen ağır metal, fenol, flavonoid ve metal şelatlama düzeylerinden Pb hariç diğer tüm parametreler arasında istatistiksel fark olmadığı gözlemlendi ( $p>0,05$ ). Buna karşın, kuru yakma işlemi sonucu elde edilen K düzeyinin demleme işlemine göre anlamlı olduğu gözlemlendi ( $p<0,01$ ). Aynı şekilde kuru yakma işlemi sonucu elde edilen Ca düzeyinin demleme işlemine göre anlamlı olduğu tespit edildi ( $p<0,05$ ). Kuru yakma yöntemi sonucu elde edilen Ni ve Al düzeylerinin kaynatma işlemine göre anlamlı olduğu gözlemlendi ( $p<0,05$ ). Kuru yakma yöntemindeki Fe ve Cd düzeylerinin kaynatma işlemine göre anlamlı olduğu gözlemlendi ( $p<0,01$ ). Kuru yakma yöntemi sonucu elde edilen Mn ve Cu düzeylerinin kaynatma işlemine göre anlamlı olduğu tespit edildi ( $p<0,001$ ). Kuru yakma

yöntemindeki Zn ve Al düzeylerinin demleme işlemine göre anlamlı olduğu gözlemlendi ( $p<0,05$ ). Kuru yakma yöntemi sonucu elde edilen Fe, Cd ve Pb düzeylerinin demleme işlemine göre anlamlı olduğu gözlemlendi ( $p<0,01$ ). Kuru yakma yöntemi sonucu elde edilen Mn ve Cu düzeylerinin demleme işlemine göre anlamlı olduğu gözlemlendi ( $p<0,001$ ). Demleme işlemi sonucu elde edilen Pb düzeyinin ise kaynatma işlemine göre anlamlı olduğu tespit edildi ( $p<0,01$ ).

**Tablo 4.21.** Aktarlardan açık ve işlenmiş olarak temin edilen rezene örneklerinin ortalama fenol, flavonoid, metal şelatlama ve ağır metal miktarları

| Parametreler    | Örnek Sayısı | Kaynatma   | Demleme              | Ekstraksiyon*<br>Kuru yakma** |
|-----------------|--------------|------------|----------------------|-------------------------------|
| Fenol           | 6            | 2527±333   | 2498±231             | 4916±475 <sup>c, z</sup>      |
| Flavonoid       | 6            | 4652±403   | 4934±600             | 13378±1815 <sup>c, z</sup>    |
| Metal şelatlama | 6            | 55±10      | 56±11                | 45±3                          |
| Na              | 6            | 964±117    | 1117±81              | 1169±119                      |
| K               | 6            | 17051±829  | 17394±1355           | 20918±1156 <sup>a, x</sup>    |
| Ca              | 6            | 2367±100   | 2328±237             | 4570±441 <sup>c, z</sup>      |
| Mg              | 6            | 11482±3045 | 8375±528             | 10962±454                     |
| Fe              | 6            | 54±39      | 70±45                | 241±82 <sup>a</sup>           |
| Zn              | 6            | 23±3       | 11±3                 | 32±4 <sup>y</sup>             |
| Mn              | 6            | 7±3        | 9±3                  | 47±5 <sup>c, z</sup>          |
| Cu              | 6            | 1,6±0,2    | 1,8±0,2              | 10±1,5 <sup>c, z</sup>        |
| Ni              | 6            | 2,1±1,04   | 3,9±1,3              | 4±1                           |
| Cd              | 6            | 0,04±0,03  | 0,01±0,004           | 0,03±0,01                     |
| Cr              | 6            | 0,8±0,3    | 0,5±0,2              | 0,7±0,3                       |
| Pb              | 6            | 0,1±0,1    | 0,3±0,1 <sup>a</sup> | 0,1±0,03 <sup>y</sup>         |
| Co              | 6            | 0,4±0,1    | 0,4±0,2              | 0,6±0,2                       |
| Al              | 6            | 19,6±13,2  | 25,1±14,2            | 97,8±53,5                     |

\*: Fenol, flavonoid ve metal şelatlama düzeyleri, \*\*: Ağır metal düzeyleri

a:  $p<0.05$  b:  $p<0.01$  c:  $p<0.001$  (kaynatmanın demleme, ekstraksiyon ve kuru yakmaya göre karşılaştırılması)

x:  $p<0.05$  y:  $p<0.01$  z:  $p<0.001$  (demlemenin kuru yakma ve ekstraksiyona göre karşılaştırılması)

Tablo 4.21’ de, açıkta aktarlardan ve işlenmiş olarak temin edilen rezene örneklerinin kaynatma, demleme ve ekstraksiyon işlemleri sonucu fenol, flavonoid ve metal şelatlama aktivitesi düzeyleri ile kaynatma, demleme ve kuru yakma işlemleri sonucu ağır metal düzeyleri incelendiğinde; metal şelatlama, Na, Mg, Ni, Cd, Cr, Co ve Al düzeyleri arasında istatistiksel bir fark olmadığı gözlemlendi ( $p>0,05$ ). Aynı şekilde demleme ve kaynatma işlemleri sonucu elde edilen ağır metal, fenol, flavonoid ve metal şelatlama düzeylerinden

Pb hariç diğer tüm parametreler arasında istatistiksel fark olmadığı gözlemlendi ( $p>0,05$ ). Buna karşın ekstraksiyon işlemi sonucu elde edilen fenol ve flavonoid düzeylerinin kaynatma ve demleme işlemleri elde edilen sonuçlara göre anlamlı olduğu gözlemlendi ( $p<0,001$ ). Kuru yakma işlemi sonucu elde edilen K ve Fe düzeylerinin kaynatma işlemine göre anlamlı olduğu tespit edildi ( $p<0,05$ ). Aynı şekilde kuru yakma işlemi sonucu elde edilen Ca, Mn ve Cu düzeylerinin demleme ve kaynatma işlemine göre anlamlı olduğu gözlemlendi ( $p<0,001$ ). Kuru yakma işlemi sonucu elde edilen K düzeyinin demleme işlemine göre anlamlı olduğu tespit edildi ( $p<0,05$ ). Kuru yakma işlemi sonucu elde edilen Zn ve Pb düzeylerinin demleme işlemine göre anlamlı olduğu gözlemlendi ( $p<0,01$ ). Demleme işlemi sonucu elde edilen Pb düzeyinin kaynatma işlemine göre anlamlı olduğu tespit edildi ( $p<0,05$ ).

## 5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada fenolik maddeler açısından zengin olan, açıkta aktarlardan ve işlenmiş paketlenmiş olarak temin edilen anason ve rezene örneklerinin toplam fenol, flavonoid ve antioksidan aktiviteleri ile metal içeriği belirlenmeye çalışılmıştır.

Sonuç olarak bu çalışma ile, bitkilerin ve onlardan elde edilen çayların önemli birer element deposu oldukları belirlenmiştir. Aktarlardan açıkta temin edilen anason ve rezene örneklerinden, anason; Fe, Zn, Ni, Cd, Cr, Pb, Co ve Al, rezene ise; Na, K, Ca Mg bakımından oldukça zengin bulunmuştur. Mn düzeyi ise her iki bitki için yaklaşık aynı miktarda bulunmuştur. İşlenmiş paketlenmiş olarak temin edilen anason ve rezene örneklerinden ise, anason; Ca, Mg, Fe, Mn, Ni, Cr, Co ve Al, rezene ise; Na, K, Zn, Cu, Cd ve Pb bakımından oldukça zengin bulunmuştur.

Kuru yakma yönteminde, metalleri tutması muhtemel olan organik materyaller tamamen yandığı için metallerin sulu çözelti ortamına geçmesi kaynatma ve demleme yöntemine göre yüksek olması beklenen durumdur. Demleme ve kaynatma işlemleri arasında kıyaslama yapacak olursak; metallerin genelinin demleme yöntemiyle yüksek miktarda suya geçtiği gözlenmiştir. Bunun yanında aktarlardan açıkta temin edilen anason ve rezene örneklerinde Co'nun kaynatma ve demleme işlemleri sonucu aynı oranda suya geçtiği gözlenmiştir. İşlenmiş anason örneklerinde ise Cd'nin kaynatma ve demleme işlemleri sonucu aynı oranda suya geçtiği tespit edilmiştir. Bitkisel çay olarak kullanılan numunelerin dekoksiyon, kuru yakma ve infüzyonlar arasındaki fenolik madde, flavonoid madde, antioksidan ve ağır metal içeriklerinin incelendiği çalışmada ilgili literatürdeki çalışma boşluğu giderilmeye çalışılmıştır. Ancak bitkisel çayların sahip oldukları antioksidan miktarları, çayların analize hazırlanış biçimiyle yakından ilişkilidir. Bu yüzden yapılacak yeni çalışmalarda, infüzyon ve dekoksiyon hazırlama yönteminde sıcaklık süre parametrelerinin incelenmesi, ayrıca diğer çay hazırlama yöntemleri ile de yöntem karşılaştırılması yapılarak, infüzyon ve dekoksiyon parametrelerinin optimizasyonun araştırılması hedeflenebilir.

Bitkilerdeki toplam fenol, flavonoid ve antioksidan içerikleri incelendiğinde, aktarlarda açıkta temin edilen anason ve rezene örneklerinden, anason; toplam fenol, toplam flavonoid, rezene ise; metal şelatlama aktivitesi bakımından oldukça zengin bulunmuştur. İşlenmiş paketlenmiş olarak temin edilen anason örneklerinden, anason; toplam fenol,

rezene ise; toplam flavonoid ve metal şelatlama aktivitesi bakımından oldukça yüksek çıkmıştır. Analizlenen tüm örnekler incelendiğinde yüksek flavonoid madde miktarı yüksek antioksidan ile ilişkilendirilebilir. Antioksidan aktivitenin yüksek olduğu örneklerde toplam flavonoid içeriğinin de daha yüksek olduğu görülmüştür. Çalışılan bitkilerin fenolik madde içeriğindeki farklılıkların, gösterdikleri antioksidan özelliklerini etkilediği açıkça görülmüştür. Yüksek fenolik miktarına sahip olmanın, yüksek antioksidan sonucunu vermediği açıkça görülmüştür. Ancak bu çalışmada tek yöntem üzerinden (metal şelatlama kapasitesi) antioksidan kapasitesi belirlenmeye çalışılmıştır. Bu da tek bir yöntemle antioksidan aktivitesi hakkında karar vermenin doğru bir yaklaşım olmadığı, yapılacak yeni çalışmalarda antioksidan aktivitesi belirlenirken, farklı yöntemler kullanılarak canlı sistemlerdeki biyokimyasal olayları da simüle edebilecek metotların uygulanması ve elde edilen aktivite sonuçlarının, her bir özelliğe göre verilmesi hedeflenebilir.

Anason ve rezene örneklerinin toplam fenol, flavonoid ile ağır metal arasındaki ilişki incelendiğinde, rezene örneklerinde, ağır metal miktarları ile toplam flavonoid miktarları arasında anlamlı bir ilişki bulunamamıştır. Açıkta satılan rezene örneklerinde ise Fe, Mn, Ni, Cr ve Co miktarı artıkça toplam flavonoid miktarı artmasına rağmen, Cu ve Al miktarları artan toplam flavonoid miktarına bağlı olarak azaldığı görülmüştür. Poşette satılan anason örneklerinde toplam fenol ve ağır metaller kıyaslandığı zaman, fenol miktarı artıkça Mn, Cu, Cd, miktarlarında artış, Fe, Zn, Ni, Cr, Pb, Co ve Al miktarlarında azalma gözlenmiştir.

## 6. KAYNAKLAR

- [1] **Anonim. 2005.** Mikrobiyoloji.org Web sitesi [www.mikrobiyoloji.org](http://www.mikrobiyoloji.org). Erişim Tarihi:05.09.2005.
- [2] **Baytop, T.,**Türkiye’de Bitkiler İle Tedavi Geçmişte Ve Bugün, Nobel Tıp Kitapevleri İstanbul, 1999.
- [3] **Baytop, T.,** Anadolu Dağlarında 50 yıl (1944-1998), İstanbul,1998.
- [4] **Başer, H.C.,**Sustainable Wild Harvesting of Medicinal and Aromatic Plants: An Educational Approach, Harvesting On Non-Wood Forest Products, Seminar Proceedings, Menemen-İzmir, Turkey, 2000.
- [5] **Akgül, A., Ünver, A. 2001.**Bitkisel çaylar. Gıda Mühendislik Dergisi, (5)11:21–24.
- [6] **Becker, E.M., Nissen, L.R. and Skibsted, L.H., 2004.,** Antioxidant evaluation protocols: Food quality or health effects, Review, *European Food Research Technology*, 219, 561-571.
- [7] **Eksi, A. ve Karadeniz, F., 2002.** Fenoliklerin gıda bileşeni olarak önemi, *Dünya Gıda*, 2002-4, 64-70.
- [8] **Nacz, M. and Shahidi, F. C., 2004.** Extraction and analysis of phenolics in food, Review, *Journal of Chromatography A*, 1054, 95-111.
- [9] **Pietta, P. and Gardana, C., 2003.** Flavonoids in herbs, in *Flavonoids in Health and Disease 2nd Ed. Revised and Expanded*, pp. 49-69, Eds. Rice-Evans, C.A. & Packer, L., Marcel Dekker Inc.
- [10] **Balentine, D.A. and Paetau-Robinson, I., 2000.** Tea as a source of dietary antioxidants with a potential role in prevention of chronic diseases, in *Functional Foods and Nutraceuticals Series Herbs, Botanicals and Tea*, pp. 265-287, Eds., Mazza G. & Oomah B.D., Technomic Publishing Company Inc., USA.
- [11] **Atoui, A. K., Mansouri, A., Boskou, G. and Kefalas, P., 2005.** Tea and herbal infusions: Their antioksidant activity and phenolic profile, *Food Chemistry*, 89, 27-36.
- [12] **Huang, D., Ou, B. and Prior, R.L., 2005.** The chemistry behind antioxidant capacity assays, Reviews, *Journal of Agricultural Food Chemistry*, 53, 1841-1856.
- [13] **Mathew, S. and Abraham, T.E., 2006a.** Studies on the antioxidant activities of cinnamon (*Cinnamomum verum*) bark extracts, through various in vitro models, *Food Chemistry*, 94, 520-528.
- [14] **Skerget, M., Kotnik, P., Hadolin, M., Hras, A.R., Simoncic, M. and Knez, Z., 2005.** Phenols, proanthocyanidins, flavones, and flavonol in some plant materials and their antioxidant activities, *Food Chemistry*, 89, 191-198.
- [15] **Parejo, I., Viladomat, F., Bastida, J., Rossas-Romero, A., Flerlage, N., Burillo, J. and Codina, C., 2002.** Comparison between the radical scavenging activity and antioxidant activity of six distilled and nondistilled Mediterranean herbs and aromatic plants, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 50, 6882-6890.
- [16] **Huang, D., Ou, B. and Prior, R.L., 2005.** The chemistry behind antioxidant capacity assays. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 53, 1841-1856.
- [17] **Prior, R.L., Wu, X., Scaich, K., 2005.** Standardized methods for the determination antioxidant capacity and phenolics in foods and dieatry supplements. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 53(8), 3110-3113.

- [18] **Özyurt, D., 2005.** Toplam flavonoid miktarının geliştirilen spektrofotometrik yöntem ile tayini. *Yüksek Lisans Tezi*, İTÜ Fen bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [19] **Karafakoğlu, Y.S., 2004.** Tütün çalışanlarında oksidan-antioksidan durum. *The Medical Journal of Kocatepe*, 5,7.
- [20] **Sertsever, A. ve Gök, V., 2003.** Doğal antioksidanların biyoyararlılığı, 3. *Gıda Mühendisliği Kongresi*, Ankara, 2-4 Ekim, s. 83-98.
- [21] **Madhavi, D.L., Deshpande, S.S. and Salunkhe, D.K., 1996.** Food Antioxidants: Technological, Toxicological and Health Perspectives. Markel Dekker, Newyork, pp 41-50.
- [22] **Rice-Evans, C.A, Miller, N.J. and Paganga, J., 1997.** Antioxidant properties of phenolic compounds, Reviews, *Trends in Plant Science*, 2(4), 152- 159.
- [23] **Güçlü, K., Sözgen, K., Tütem, E., Özyürek M. and Apak, R., 2005.** Spectrophotometric determination of ascorbic acid using copper (II)- 60 neocuproine reagent in beverages and pharmaceuticals, *Talanta*, 65, 1226-1232.
- [24] **Toor, R.K. and Savage, G.P., 2005.** Antioxidant activity in different fractions of tomatoes, *Food Research International*, 38, 487-494.
- [25] **Raffo, A., Malfa, G.L., Fogliano, V., Maiani, G. and Quaglia, G., 2006.** Seasonal variations in antioxidant components of cherry tomatoes (*Lycopersicon esculentum* cv. Naomi F1), *Journal of Food Composition and Analysis*, 19, 11-19.
- [26] **Roginsky, V. and Lissi, E.A., 2005.** Review of methods to determine chainbreaking antioxidant activity in food, *Food Chemistry*, 92, 235-254.
- [27] **Ziakova, A. and Brandsteterova, E., 2003.** Validation of HPLC determination of phenolic acids present in some *Lamiaceae* family plants, *Journal of Liquid Chromatography & Related Technologies*, 26 (3), 443-453.
- [28] **Gülçin, İ., Oktay, M., Kireççi, E., Küfrevioğlu, Ö.İ., 2003,** Screening of antioxidant and antimicrobial activities of anise (*Pimpinella anisum* L.) seed extracts, *Food Chemistry*, 83, 371–382.
- [29] **Elmastas, M., Gülçin, İ., Öztürk, L., Gökçe, İ., 2005.** Investigation of antioxidant properties of spearmint (*Mentha spicata* L.). *Asian Journal of Chemistry*, 17, 137–148.
- [30] **Elmastas, M. Türkekul, İ. Öztürk, L. Gülçin, İ., Işıldak Ö. Aboul-Enein, H.Y., 2006.** The antioxidant activity of two wild edible mushrooms (*Morchella vulgaris* and *Morchella esculanta*). *Combinatorial Chemistry and High Throughput Screening*, 6, 443–448.
- [31] **Gülçin, İ., Köksal E., Elmastas, M., Aboul-Enein H.Y. 2007.** Determination of in vitro antioxidant and radical scavenging activity of *Verbascum oreophilum* C. KOCH var. joannis. *Research Journal of Biological Sciences*, 2, 372–382.
- [32] **Gülçin, İ., 2005.** The antioxidant and radical scavenging activities of black pepper (*Piper nigrum*) seeds. *International Journal of Food Sciences and Nutrition* 56, 491-499.
- [33] **Oktay, M., Yıldırım, A., Bilaloğlu, V., Gülçin, İ., 2007.** Antioxidant activity of different parts of ısgın (*Rheum ribes* L.). *Asian Journal of Chemistry*, 19, 3047–3055.
- [34] **Gülçin, İ., Yıldırım, A., 2005.** Purification and characterization of peroxidase from *Brassica oleracea* var. Acephala. *Asian Journal of Chemistry*, 17, 2175–2183.
- [35] **Robards, K., Prenzler, P.D., Tucker, G., Swatsitang, P., Glover, W., 1999.** Phenolic compounds and their role in oxidative processes in fruits. *Food Chemistry*, 66, 401-436.



- [36] **Yang, R., Tsao, R., 2003.** Optimization of a new mobile to know the complex and real polyphenolic composition: Towards a tool phenolic index using high performance liquid chromatography. *Journal of Chromatography A*, 1018, 29-40.
- [37] **Lynnette R. Ferguson , 2001,** Role of plant polyphenols in genomic stability, *Mutation Research*, 475, 89–111.
- [38] **Belitz, H.D., Grosch, W. and Schieberle, P. 2002.** Phenolic compounds. In: *Food Chemistry*, Springer, pp.822-835.
- [39] **Hudson, B., 1990.** *Food Antioxidants*, Elsevier Science, USA, pp 173-188.
- [40] **Kähkönen, M.P., Hopia, A.I., Vuorella, H.J., Rauha, J.P., Pihlaja, K., Kujala, T.S. and Heinonen, M., 1999.** Antioxidant activity of plant extracts containing phenolic compounds, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 47, 3954-3962.
- [41] **Lakenbrink, C., Lapczynski, S., Mailwald, B. and Engelhardt, U.H., 2000.** Flavanoids and other polyphenols in consume brews of tea and other caffeinated beverages, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 48, 2848-2852.
- [42] **Karakaya, S., El, S.N. and Tas, A.A., 2001.** Antioxidant activity of some foods containing phenolic compounds, *International Journal of Food Sciences and Nutrition*, 52, 501-508.
- [43] **Zheng, W. and Wang, S.Y., 2001.** Antioxidant activity and phenolic compounds in selected herbs, *Journal of Agricultural Food Chemistry*, 49, 5165- 5170.
- [44] **Exarchou, V., Nenadis, N., Tsimidou, M., Gerothanassis, I.P., Troganis, A. And Boskou, D., 2002.** Antioxidant activities and phenolic composition of extracts from Greek Oregano, Greek Sage, and Summer Savory. *Journal of Agricultural Food Chemistry*, 50, 5294-5299.
- [45] **Khokhar, S. and Magnusdottir, S.G.M., 2002.** Total phenol, catechin, and caffeine contents of teas commonly consumed in the United Kingdom, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 50, 565-570.
- [46] **Tsai, P.J., McIntosh, J., Pearce, P., Camden, B. and Jordan, B.R., 2002.** Anthocyanin and antioxidant capacity in roselle (*Hibiscus Sabdariffa* L.) extract, *Food Research International*, 35, 351-356.
- [47] **Amarowicz, R., Pegg, R.B., Rahimi-Moghaddam, P., Barl, B. and Weil, J.A., 2004.,** Free-radical scavenging capacity and antioxidant activity of selected plant species from Canadian prairies, *Food Chemistry*, 84, 551-562.
- [48] **Hu, C. and Kitts, D.D., 2005.** Dandelion (*Taraxacum officinale*) flower extract suppresses both reactive oxygen species and nitric oxide and prevents lipid oxidation in vitro, *Phytomedicine*, 12(8), 588-597.
- [49] **Ivanova D., Gerova, D., Chervenkov, T. and Yankova, T., 2005.** Polyphenols and antioxidant capacity of Bulgarian medicinal plants, *Journal of Ethnopharmacology*, 96, 145-150.
- [50] **Peterson, J., Dwyer, J., Bhagwat, S., Haytowitz, D., Holden, J., Eldridge, A.L., Beecher, G. and Aladesanmi, J., 2005.** Major flavonoids in dry tea. *Journal of Food Composition and Analysis*, 18, 487-501.
- [51] **Cam, M. ve Hıslı, Y., 2003.** Gıdalardaki flavonoidler ve önemleri, 3. *Gıda Mühendisliği Kongresi*, Ankara, 2-4 Ekim, s. 67-82.
- [52] **Çıkrıkçı, S., 2005.** 4'-dioktilamino-3-hidroksiflavon temelli floresans problemlerin sentezleri ve özelliklerinin incelenmesi. *Yüksek Lisans Tezi*, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [53] **Erlund, I., 2004,** Review of the flavonoids quercetin, Hesperetin, and Naringenin Dietary sources, bioactivities, bioavailability, and epidemiology, *Nutrition Research*, 24, 851–874.

- [54] **Çalimlı, A., 2003.** Kayısı ve vişne suyu üretimindeki atıkların değerlendirilmesi. Ankara Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri. Ankara.
- [55] **Jamet, A. And Ebeling, P.W. 2002.** Stabilization Mechanisma for Anthocyanin: The Case for Copolymerization Reactions. Engineering and Food for the 21.st Centruy, CRC Pres LLC, pp.1-4.
- [56] **Turker, N., Aksay, S. and Ekiz, H.I., 2004.** Effects of storage temperature on the stability of anthocyanins of a fermented black carrot (*Daucus carota* var. *L.*) beverage: shalgam. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 52, 3807-3813.
- [57] **Underwood, E.C., 1971.** Trace elements in human and animal nutrition. Academic press, New York.
- [58] **Förstner, U, Wittmann, G.T.V., 1981.** Metal pollution in aquatic environment. Academic press, New York.
- [59] **Al-Asheh, S., Banat, F., Mohai, F., 1999.** Sorption of copper and nickel by spent animal bones. *Chemosphere*, 39 (12), 2087-2096.
- [60] **İmamoglu, M., 1996.** Pirinç kabuğundan yapılmış aktif karbon üzerinde Cu (II) ve Cd (II) iyonlarının sulu çözeltilerinden adsorpsiyonla uzaklaştırılması. Yük. Lis. Tezi, Sakarya Üniv.
- [61] **Brown, P.A., Gill, S.A., Allen, S.J., 2000.** Review Paper. Metal removal from wastewater using peat. *Wat. Res.*, 34 (16), 3907-3916.
- [62] **Yu, B., Zhang, Y., Shukla, A., Shukla, S.S., Dorris, K.L., 2000.** The removal of heavy metal from aqueous solutions by sawdust adsorption- removal of copper. *Journal of Hazardous Materials*, B80, 33-42.
- [63] **Özer, A., Tanyıldızı, M.S., Tümen, F., 1998.** Study of cadmium adsorption from aqueous solution on activated carbon from sugar beet pulp. *Environmental Technology*, 19, 1119-1125.
- [64] **Gündüz, T., 1994.** Çevre sorunları, A. Ü. Fen fakültesi yayınları, Ankara.
- [65] **Smith, J. L., 1976.** Trace elements in human health and disease. Academic press, New York.
- [66] **Ardalı, Y., 1990.** Endüstriyel atık sulardan ağır metallerin adsorpsiyonla uzaklaştırılması. Yük. Lis. Tezi, Ondokuz Mayıs Üniv.
- [67] **Kartal, G., Güven, A., Kahvecioğlu, Ö ve Timur, S.,** “Metallerin çevresel etkileri II. İTÜ Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü”.
- [68] **Çalışkan, E.,** “Asi Nehri’nde su, sediment ve karabalık (*Clarias gariepinus* BURCHELL, 1822)’ta ağır metal birikiminin araştırılması”, *M.K.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü*, Yüksek lisans tezi, Hatay 1-70, (2005).
- [69] **Tekeli, Y., Sezgin, M., Şanda, M.A.,2008,** Konya’da yetişen *Centaurea Pterocaula* Truatv.’ın fenolik yapısı ve antioksidan aktivitesi. *SDÜ Fen Edebiyat Fakültesi fen dergisi (E-DERGİ)*. 2008, 3(1), 35-41.
- [70] **De Marino, S., Gala, F., Borbone, N., Zollo, F., Vitalini, S., Visioli, F., Iorizzi, M., 2007,** Phenolic glycosides from *Foeniculum vulgare* fruit and evaluation of antioxidative activity. *Phytochemistry* 68 (2007) 1805–1812.
- [71] **Moraes-de-Souza, R. A., Oldoni, T. L. C., Regitano-d'Arce, M. A. B., Alencar, S. M., 2008,** Antioxidant activity and phenolic composition of herbal infusions consumed in brazil. *Cienc. Tecnol. Aliment.* 6(1) 41-47 (2008).
- [72] **Naithani, V., Nair, S., Kakkar, P., 2005,** Decline in antioxidant capacity of Indian herbal teas during storage and its relation to phenolic content. *Food Research International* 39 (2006) 176–181.

- [73] **Barakat, A.I., Ahmed, O.M., Mahmoud, M.A.K., 2003.** Element analysis and biological studies on ten oriental spices using XRF and ames test. *J. Trace Elem. Med. Biol.*, 17 (2): 85–90.
- [74] **Başgel, S., Erdemoğlu, S.B. 2005.** Determination of mineral and trace elements in some medicinal herbs and their infusions consumed in Turkey, *Science Direct*.
- [75] **Singh, V., Garg, A., N. 2006.** Availability of essential trace elements in indian cereals vegetables and spices using INAA and The contribution of spices to daily dietary intake. *Food Chemistry*, 94:81–89.
- [76] **Kara, D., 2008,** Evaluation of trace metal concentrations in some herbs and herbal teas by principal component analysis. *Food Chemistry* 114 (2009) 347–354.
- [77] **Özcan, M, Ünver, A, Uçar, T, Arslan, D, 2007,** Mineral content of some herbs and herbal teas by infusion and decoction. *Food Chemistry* 106 (2008) 1120–1127.
- [78] **Akgül, A. 1993.** Baharat Bilimi ve Teknolojisi. Gıda Teknolojisi Derneği Yay. No:15, Ankara.
- [79] **Özcan, M. 2004.** Mineral contents of some plants used as condiments in Turkey. *Food Chemistry*, (84): 437–440).
- [80] **Singleton, V.L. and Rossi, J.A., 1965.** Colorimetry of total phenolics with phosphomolybdic–phosphotungstic acid reagents, *American Journal of Enology and Viticulture*, 16, 144-158 (Alınmıdır: Shahidi, F. And Naczk, M., 2003. Phenolics in Food and Nutraceuticals. CRC Pres).
- [81] **Park, Y.K., Koo, M.H., Ikegaki, M., Contado, J.L., 1997.** Comparison of the flavonoid aglycone contents of *Apis mellifera* propolis from various regions of Brazil. *Arquivos de Biologiae Technologia*, 40, 97–106.
- [82] **Dinis, T.C.P., Madeira, V.M.C. and Almeida, L.M., 1994.** Action of phenolic derivatives (acetoaminophen, salicylate and 5-aminosalicylate) as inhibitors of membrane lipid peroxidation and as peroxy radical scavengers, *Archives of Biochemistry and Biophysics*, 315, 161-169. (Alınmıdır: Mathew, S. and Abraham, T.E., 2006a. Studies on the antioxidant activities of cinnamon (*Cinnamomum verum*) bark extracts, through various in vitro models, *Food Chemistry*, 94, 520-528).
- [83] **Andarwulan, N., Shetty, K., 1999,** Phenolic Content in Differentiated Tissue Cultures of Untransformed and *Agrobacterium*-Transformed Roots of Anise (*Pimpinella anisum* L.). *J. Agric. Food Chem.* 1999, 47, 1776-1780.
- [84] **Büyükokuroğlu, M.E., Gülçin, İ., Oktay, M., Küfrevioğlu, Ö.İ., 2001.** In vitro antioxidant properties of dantrolene sodium. *Pharmacological Research*, 44, 491–495.
- [85] **Lee, K.W., Kim J.J, Lee, H.J. and Lee C.Y., 2003.** Cocoa has more phenolic phytochemicals and a higher antioxidant capacity than teas and red wine, *Journal of Agriculture of Food Chemistry*, 51, 7292-7292.
- [86] **Luximan-Ramma, A., Neergheen, V.S., Bahorun, T., Croizer, A., Zbarsky, V., Dalta, K.P., Dexter, D.T., Aruoma, O.I., 2006.** Assesment of the polyphenolic composition of the organic extracts of Mauritian black teas: A potential contributor to their antioxidant functions. *BioFactors* 27 (2006) 79-91.
- [87] **Ebrahimzadeh, M.A., Pourmorad, F., Hafezi, S., 2007.** Antioxidant Activities of Iranian Corn Silk. *Pharmaceutical Sciences Research Center, Faculty of Pharmacy, Mazandaran University of Medical Sciences, Sari, IRAN. Turk J Biol* 32 (2008) 43-49.

## ÖZGEÇMİŞ

1985 yılı Elazığ doğumluyum. İlk öğrenimimi Elazığ Selçuklular İlkokulu ve Elazığ Ortaokulu'nda, orta öğrenimimi ise Elazığ Balakgazi Lisesi'nde 2002 yılında tamamladım. 2004 yılında Fırat Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya lisans programına girmeye hak kazandım ve 2008 yılında bu bölümden mezun oldum. 2008 yılında Fırat Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü'nde Analitik Kimya Anabilim Dalında yüksek lisansa başladım.

E-Posta: [cengizhan\\_085@hotmail.com](mailto:cengizhan_085@hotmail.com)