

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

**SOĞUK ALGINLIĞINDA KULLANILAN  
HALK İLAÇLARINDA UÇUCU YAĞ,  
MİNERAL VE ESER ELEMENTLERİN  
TAYİNİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**EBRU KUYUMCU  
ANALİTİK KİMYA ANABİLİM DALI**

**DANIŞMAN  
Yrd. Doç. Dr. F. Zehra KÜÇÜKBAY**

**MALATYA-2009**

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

**SOĞUK ALGINLIĞINDA KULLANILAN  
HALK İLAÇLARINDA UÇUCU YAĞ,  
MİNERAL VE ESER ELEMENTLERİN  
TAYİNİ**

**EBRU KUYUMCU**

**Danışman Öğretim Üyesi: Yrd. Doç. Dr. F. Zehra KÜÇÜKBAY**

**Bu araştırma İnönü Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi tarafından  
2008/34 proje numarası ile desteklenmiştir.**

**MALATYA-2009**

Sağlık Bilimleri Enstitüsü M¼d¼rl¼ę¼'ne

Bu alışma j¼rimiz tarafından Analitik Kimya Anabilim Dalı Programında  
Y¼ksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

İmza

J¼ri Başkanı Prof. Dr. Mehmet YAMAN



Danışman Yrd. Doç. Dr. F. Zehra K¼¼KBAY



¼ye Yrd. Doç. Dr. Turan ARABACI



ONAY :

Bu tez, İn¼n¼ Üniversitesi Lisans¼st¼ Eğitim-¼ęretim Y¼netmelięi'nin ilgili maddeleri uyarınca yukarıdaki j¼ri ¼yeleri tarafından uygun g¼r¼lm¼ř ve Enstit¼ Y¼netim Kurulu...../...../2009 tarih ve 2009/.....sayılı kararıyla kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Ali OTLU  
Enstit¼ M¼d¼r¼

## TEŞEKKÜR

Eđitimim ve tez çalıőmam sũresince bana bilgi ve deneyimleri ile yardımcı olan, sabrını ve hoőgørũsũnũ eksik etmeyen tez danıőmanım ve sayın hocam Yrd. Doç. Dr. F. Zehra KũũKBAY a, bitkilerin tanımlanması ve temini konusunda yardımlarını esirgemeyen sayın hocam Prof. Dr. Bayram YILDIZ, sayın hocam Yrd. Doç. Dr. Turan ARABACI ya, manevi desteğini esirgemeyen laboratuvar arkadaőım Öğretim Gör. İdil KARACA ya, desteklerinden dolayı İnönũ Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimine ve ayrıca bana her zaman destek olan sevgili aileme,

En içten duygularım la teşekkür ederim.

## ÖZET

Baharatlar ve bitkiler farklı bioaktif bileşiklerce zengindir ve sağlık üzerindeki yararlı etkileri iyi bilinmektedir.

Şifalı bitkiler soğuk algınlığından, kansere bir çok hastalığın tedavisinde halk ilacı olarak kullanılmaktadır.

Şifalı bitkiler, organik bileşikler, uçucu yağlar, glikosidler, vitaminler, alkaloidler ve diğer aktif bileşenleri içerirler. Bazı organik bileşikler ve uçucu yağların yanı sıra, bazı eser elementlerin, genel iyileşmede ve de hastalıkların tedavisinde çok önemli rol aldığı doğrulanmaktadır.

Bu çalışmanın amacı, soğuk algınlığı tedavisinde kullanılan bazı bitkilerdeki uçucu yağların bileşenlerini ve eser elementleri tayin etmektir.

Bitki materyallerinin kurutulmuş toprak üstü kısımları, Clevenger aparatı kullanılarak hidrohistolasyona tabi tutulmuştur. Elde edilen yağlar, GC/FID ve GC/MS metotlarıyla analizlenmiştir.

Uçucu bileşikler, çalışılan bileşenlerin kütle spektrumları ve alıkonma indekslerinin uyuşumuna bağlı olarak teşhis edilmiştir. Bağlı alıkonma indekslerinin (RRI) hesaplanmasında alkanlar, referans nokta olarak kullanılmıştır. Kütüphane taraması, Wiley GC/MS Kütüphanesi, Adams Kütüphanesi ve NIST05 kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Eser elementlerin tayini, kuru yakma, yağ yakma ve mikro dalga ile çözünürleştirme yöntemlerinden sonra, alev ve grafit fırın atomik absorpsiyon spektrometre tekniği (Cu, Mn, Zn, Fe, Al, K, Mg, Ca elementleri Alevli-AAS, Pb, Ni, Cd, Se elementleri GF-AAS ile analizlendi) kullanılarak gerçekleştirildi.

**Anahtar Kelimeler:** Şifalı Bitkiler, Uçucu Yağ, Gaz Kromatografisi, Eser Elementler, Atomik Absorpsiyon Spektrometresi.

## ABSTRACT

### **Determination of Essential Oil, Mineral and Trace Elements in Some Public Drugs Using for the Common Cold**

Spices and herbs are the rich storehouses of different bioactive compounds and are well known for their beneficial effects on health.

Traditional herbs (medicinal plants) are being used in oriental medicine for the treatment of ailments ranging from the common cold to cancer.

Traditional herbs contain organic contents (compounds), essential oils, glycosides, vitamins, alkaloids and other active components. Besides several organic compounds and essential oils, it is now well established that many trace elements play a vital role in general well-being as well as in the cure of diseases.

The aim of this study was to determine components of essential oils and trace elements in some plants which using for common cold treatments.

Aerial parts of the air dried plant material were subjected to hydrodistillation using a Clevenger-type apparatus. The resulting oils were analyzed using GC/FID and GC/MS methods.

Volatile compounds were identified based on the agreement of retention indices and mass spectra of the studied components. Alkanes were used as reference points in the calculation of relative retention indices (RRI). Library search was carried out using the Wiley GC/MS Library, Adams Library and NIST05.

The determinations of selected trace elements were performed using a flame and graphite furnace atomic absorption spectrometry technique (Cu, Mn, Zn, Fe, Al, K, Mg, Ca were determined by F-AAS, Pb, Ni, Cd, Se were determined by GF-AAS) after dry-ashing, wet-ashing and microwave digestion procedures.

**Key Words:** Traditional Plants, Essential Oil, Gas Chromatography, Trace Elements, Atomic Absorption Spectrometry.

**İÇİNDEKİLER**

ONAY SAYFASI	iii
TEŞEKKÜR	iv
ÖZET	v
ABSTRACT	vi
İÇİNDEKİLER	vii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xi
ŞEKİLLER DİZİNİ	xii
TABLolar DİZİNİ	xv
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER	5
2.1. Şifalı Bitkiler	5
2.1.1. Halk ilaçlarının Hazırlanış ve Kullanılış Yöntemleri	6
2.1.2. Şifalı Bitkilerin Bileşimi	8
2.2. UÇUCU YAĞLAR	16
2.2.1. Uçucu Yağın Tanımı	17
2.2.2. Bitki Metabolizması	17
2.2.3. Kimyasal İletişim	18
2.2.4. Uçucu Yağların Özellikleri	19
2.2.5. Uçucu Yağların Elde Edilme Yöntemleri	20
2.2.6. Uçucu Yağların Kimyasal Yapıları	25
2.2.7. Gaz Kromatografi ve Bitkilerdeki Uçucu Bileşenler	32
2.2.8. GC-MS ve Bitkiler	32
2.2.9. Uçucu Bileşiklerin Analizinde Retention İndeks Değerleri	34
2.3. KROMATOĞRAFİ	35
2.3.1. GAZ KROMATOĞRAFİ	35
2.3.1.1. Kapiler Kolonlar	37
2.3.1.2. Sıvı Faz	37
2.3.1.3. Taşıyıcı Gaz	39
2.3.1.4. Numune Enjeksiyonu	41
2.3.1.4.1. Split ve Splitless Enjeksiyonu	43

2.3.1.4.2. Kolonda Soğuk Enjeksiyon	45
2.3.1.5. Fırın	46
2.3.1.6. Termal Desorpsiyon Kartuşu	46
2.3.1.7. Kolonlar	47
2.3.1.7.1. Dolgulu Kolonlar	47
2.3.1.7.2. Kapiler Kolonlar	47
2.3.1.7.3. 530 µm veya Geniş Çaplı Kolon	49
2.3.1.8. Kolonların Kombinasyonu	50
2.3.1.8.1. Kolon İşleyişi	50
2.3.1.8.2. Sabit Fazlar (sıvı türü)	51
2.3.1.8.2.1. Polisiloksanlar	52
2.3.1.8.2.2. Polietilen Glikoller	53
2.3.1.8.2.3. Sabit Fazlar (katı türü)	53
2.3.1.9. Dedektörler	54
2.3.1.9.1. Termal İletkenlik Dedektörü	54
2.3.1.9.2 Alev İyonlaşma Dedektörü	56
2.3.1.9.3. Elektron-Yakalama Dedektörü	57
2.3.1.9.4. Azot Fosfor Dedektörü	58
2.3.1.9.5. Alev Fotometri Dedektörü	59
2.3.1.9.6. Soy-Gaz Dedektörleri	59
2.3.1.9.7. Atomik Emisyon Dedektörü	60
2.3.1.9.8. Diğer Dedektörler	60
2.3.1.9.9. Kütle Spektrometresi	60
2.4. ESER ELEMENTLER	62
2.4.1. Kalsiyum	65
2.4.2. Magnezyum	66
2.4.3. Potasyum	67
2.4.4. Bakır	68
2.4.5. Demir	69
2.4.6. Mangan	70
2.4.7. Çinko	71
2.4.8. Alüminyum	72



2.4.9. Nikel	73
2.4.10. Selenyum	75
2.4.11. Kadmiyum	76
2.4.12. Kurşun	77
2.5. ÇÖZÜNÜRLEŞTİRME METOTLARI	78
2.5.1. Kuru Yakma	78
2.5.2. Yaş Yakma	79
2.5.3. Mikro Dalga ile Çözünürleştirme	80
2.6. ATOMİK ABSORPSİYON SPEKTROSKOPİSİ	82
2.6.1. Absorpsiyon yasası	82
2.6.2. Çalışma İlkesi	83
2.6.4. Tek-Işın Yollu AAS	84
2.6.5. Çift-Işın Yollu AAS	85
2.6.6. AAS de Işık Kaynakları	86
2.6.6.1. Oyuk Katot Lambası	86
2.6.6.2. Elektrotsuz Boşalım Lambaları	88
2.6.7. Brülör ve Alev	89
2.6.8. Monokromatör	89
2.6.9. Numune Atomlaştırma Metodları	90
2.6.9.1. Alev Atomlaştırma	90
2.6.9.2. Elektrotermal Atomlaştırma	93
2.6.9.3. Hidrür Atomlaştırma	96
2.6.9.4. Soğuk-Buhar Atomlaştırma	97
2.6.10. Atomik Absorpsiyon Spektroskopide Girişimler	97
2.6.10.1. Spektral Girişimler	98
2.6.10.2. Fiziksel Girişimler	103
2.6.10.3. Kimyasal Girişimler	104
2.7. ÇALIŞILAN BİTKİLER	107
2.7.1. Baldırıkara	109
2.7.2. Hatmi Çiçeği	110
2.7.3. Sığır Kuyruğu	111
2.7.4. Sütleğenotu	112

2.7.5. Hünnap	113
2.7.6. Üzerlik	114
2.7.7. Yı lanyastığı	115
2.7.8. Mürver Çiçeği	117
2.7.9. Darıfülfül	118
2.7.10. Öksürükotu	119
2.7.11. Kakule	120
2.7.12. Kekik	120
2.7.12.1. Thymus Fallax Fisch. & Mey.	121
2.7.12.2. Thymus eigii Zohary & P. H. Davis	121
3. MATERYAL VE METOD	122
3.1. Materyal	122
3.1.1. Bitki Örnekleri	122
3.1.2. Deneysel Çalışmada Kullanılan Aletler	123
3.1.3. Deneysel Çalışmada Kullanılan Diğer Yardımcı Aletler	123
3.1.4. Deneysel Çalışmada Kullanılan Kimyasal Maddeler	124
3.2. METOD	125
3.2.1. Uçucu Yağın Hazırlanması	125
3.2.2. GC/MS Analizi	127
3.2.2.1. Analiz Koşulları	127
3.2.2.2. Bileşiklerin Belirlenmesi	128
3.2.3. Çözünürleştirme İşlemleri ve Eser Element-Mineral Tayini	129
3.2.3.1. Kuru Yakma Metodu ile Çözünürleştirme	129
3.2.3.2. Yaş Yakma Metodu ile Çözünürleştirme	129
3.2.3.3. Mikro Dalga ile Çözünürleştirme	130
4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	134
4.1. GC-MS SONUÇLARI	134
4.2. ESER ELEMENT ANALİZ SONUÇLARI	172
4.3. TARTIŞMA	178
5. KAYNAKLAR	186
6. SUNULMUŞ BİLDİRİLER	206
7. ÖZGEÇMİŞ	207

**SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ**

<b>WHO</b>	: Dünya Sağlık Örgütü
<b>UV</b>	: Ultra Viyole
<b>IR</b>	: İnfrared
<b>GC</b>	: Gaz Kromatografi
<b>GC-MS</b>	: Gaz Kromatografisi – Kütle Spektrometresi
<b>MS</b>	: Kütle Spektrometresi
<b>GC-MSD</b>	: Gaz Kromatografi Kütle Seçici Dedeksiyon
<b>RRI</b>	: Bağlı Alıkonma İndeksi
<b>RRT</b>	: Bağlı Alıkonma Zamanı
<b>RI</b>	: Alıkonma İndeksi
<b>SD</b>	: Standart Sapma
<b>RT</b>	: Alıkonma Zamanı
<b>GSC</b>	: Gaz-Katı Kromatografi
<b>GLC</b>	: Gaz-Sıvı Kromatografi
<b>WCOT</b>	: Duvar-Kaplı Açık Borusal Kolon
<b>SCOT</b>	: Destek-Kaplı Açık Borusal Kolon
<b>PLOT</b>	: Gözenek Tabakalı Açık Borusal Kolon
<b>TCD</b>	: Termal İletkenlik Dedektörü
<b>FID</b>	: Alev İyonlaşma Dedektörü
<b>ECD</b>	: Elektron-Yakalama Dedektörü
<b>NPD</b>	: Azot Fosfor Dedektörü
<b>FPD</b>	: Alev Fotometri Dedektörü
<b>GF-AAS</b>	: Grafit Fırın-Atomik Absorpsiyon Spektrometresi
<b>AAS</b>	: Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi
<b>HCL</b>	: Oyuk Katot Lambası
<b>EDL</b>	: Elektrotsuz Boşalım Lambaları
<b>FES</b>	: Alev Emisyon Spektroskopisi
<b>F-AAS</b>	: Alev Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi
<b>ET-AAS</b>	: Elektro Termal Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi
<b>ZAA</b>	: Zeeman Atomik Absorpsiyon
<b>SRM</b>	: Standart Referans Madde

## ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1.1: Gallik Asit	11
Şekil 2.1.2: Berberin	13
Şekil 2.2.1: Deneysel Soxhlet ekstraksiyon aparatı	24
Şekil 2.2.2: İzoprenin moleküler modeli	25
Şekil 2.2.3: Diterpenler	30
Şekil 2.2.4: Triterpenler	30
Şekil 2.2.5: Uçucu yağlarda bulunan temel fenilpropanlar	31
Şekil 2.3.1: Gaz kromatografinin sistematik diyagramı	36
Şekil 2.3.2: Taşıyıcı gazın optimum lineer hız ve vizkozite	41
Şekil 2.3.3: Gaz örnekleme valfi	41
Şekil 2.3.4: Numune enjeksiyonlarının şematik gösterimi	43
Şekil 2.3.5: Dolgulu ve kapiler kolonun sistematik çizimi	49
Şekil 2.3.6: <i>Polisiloksanlar ve polietilen glikollerin yapısı</i>	52
Şekil 2.3.7: <i>Gaz analizi</i>	53
Şekil 2.3.8: GC-MS sistemi	61
Şekil 2.6.1: Işığın absorplanması	83
Şekil 2.6.2: Atomik Absorpsiyon Spektroskopisinin Çalışma İlkesi	83
Şekil 2.6.3: Atomlaştırma sırasında oluşan süreçler	83
Şekil 2.6.4: Tek-ışın yollu atomik absorpsiyon spektrofotometre	84
Şekil 2.6.5: Çift-ışın yollu atomik absorpsiyon spektrofotometre	85
Şekil 2.6.6: Oyuk-Katot Lambası	86
Şekil 2.6.7: Elektrotsuz Boşalım Lambası	89
Şekil 2.6.8: Alevin Yapısı	92
Şekil 2.6.9: Bir Doğal Gaz- Hava Alevinin Sıcaklık Profili	92
Şekil 2.6.10: Bir Grafit Fırın Çeşidinin Gösterimi	94
Şekil 2.6.11: Sürekli kaynak zemin düzeltme sistemi	99
Şekil 2.6.12: Zeeman atomik absorpsiyon cihazının şeması	101
Şekil 2.6.13: Stronsiyum kalibrasyon eğrisine potasyum derişiminin etkisi	106
Şekil 2.6.14: Bilinmeyen numunede standart ekleme metoduna bir örnek	107
Şekil 2.7.1: <i>Asplenium adiantum-nigrum L.</i>	109

Şekil 2.7.2: <i>Althaea officinalis</i> L. bitkisi	110
Şekil 2.7.3: <i>Verbascum phlomoides</i> L.	111
Şekil 2.7.4: <i>E. chamaesyce</i> L.	112
Şekil 2.7.5: <i>Zizyphus jujuba</i> bitkisi	113
Şekil 2.7.6: <i>Peganum harmala</i> L.	114
Şekil 2.7.7: <i>Arum dioscoridis</i> Sm.	115
Şekil 2.7.8: Bir <i>Arum</i> kültürünün çiçeklenmesinin boylamsal gösterimi	116
Şekil 2.7.9: <i>Sambucus nigra</i> L.	117
Şekil 2.7.10: <i>Piperis longum</i> L.	118
Şekil 2.7.11: <i>Tussilago farfara</i> L.	119
Şekil 2.7.12: <i>Eletteria cardamomum</i> .	120
Şekil 3.2.1.1: Clevenger cihazı	126
Şekil 4.1.1: <i>A. adiantum-nigrum</i> un, GC/MS ve GC/FID spektrumu	135
Şekil 4.1.2: <i>A. adiantum-nigrum</i> un temel bileşenlerinin kütüphane taraması	136
Şekil 4.1.3: <i>Althaea officinalis</i> bitkisinin, GC/MS ve GC/FID spektrumu	138
Şekil 4.1.4: <i>A. officinalis</i> bitkisinin temel bileşenlerinin kütüphane taraması	139
Şekil 4.1.5: <i>V. phlomoides</i> bitkisinin, GC/MS ve GC/FID spektrumu	141
Şekil 4.1.6: <i>V. phlomoides</i> in temel bileşenlerinin kütüphane taraması	142
Şekil 4.1.7: <i>E. chamaesyce</i> bitkisinin, GC/MS ve GC/FID spektrumu	144
Şekil 4.1.8: <i>E. chamaesyce</i> bitkisinin temel bileşenlerinin kütüphane taraması	145
Şekil 4.1.9: <i>P. harmala</i> bitkisinin, GC/MS ve GC/FID spektrumu	147
Şekil 4.1.10: <i>P. harmala</i> bitkisinin temel bileşenlerinin kütüphane taraması	148
Şekil 4.1.11: <i>S. nigra</i> bitkisinin, GC/MS ve GC/FID spektrumu	150
Şekil 4.1.12: <i>S. nigra</i> bitkisinin temel bileşenlerinin kütüphane taraması	151
Şekil 4.1.13: <i>P. longum</i> bitkisinin, GC/MS ve GC/FID spektrumu	154
Şekil 4.1.14: <i>P. longum</i> bitkisinin temel bileşenlerinin kütüphane taraması	155
Şekil 4.1.15: <i>T. farfara</i> bitkisinin, GC/MS ve GC/FID spektrumu	157
Şekil 4.1.16: <i>T. farfara</i> bitkisinin temel bileşenlerinin kütüphane taraması	158
Şekil 4.1.17: <i>E. cardamomum</i> un, GC/MS ve GC/FID Spektrumu	161
Şekil 4.1.18: <i>E. cardamomum</i> un temel bileşenlerinin kütüphane taraması	162
Şekil 4.1.19: <i>T.fallax</i> in, GC/MS ve GC/FID Spektrumu	164
Şekil 4.1.20: <i>T.fallax</i> in, temel bileşenlerinin kütüphane taraması	165

Şekil 4.1.21: <i>T. eigii</i> nin, GC/MS ve GC/FID Spektrumu	167
Şekil 4.1.22: <i>T. eigii</i> nin temel bileşenlerinin kütüphane taraması	168
Şekil 4.1.23: <i>T. eigii</i> nin, GC/MS ve GC/FID Spektrumu	170
Şekil 4.1.24: <i>T. eigii</i> nin temel bileşenlerinin kütüphane taraması	171
Şekil 4.2.1: Kalibrasyon grafikleri	174
Şekil 4.2.2: Pb, Ni ve Cd miktarları	177
Şekil 4.2.3: Cu, Mn, Zn ve Al miktarları	177
Şekil 4.2.4: Ca, Mg, K ve Fe miktarları	178

## TABLOLAR DİZİNİ

Tablo 2.2.1: Terpenlerin sınıflandırılması	26
Tablo 2.2.2: Uçucu yağlardaki fonksiyonel grupların etkileri	26
Tablo 2.3.1: Sıvı Faz Olarak Kullanılan Maddeler ve Sıcaklık Aralıkları	38
Tablo 2.3.2: Termal iletkenlik dedektöründe kullanılan gazlar	55
Tablo 2.4.1: Bitki ve bitkisel gıda maddelerindeki eser element konsantrasyonu	64
Tablo 2.6.1: Multielement Oyuk-Katot Lambaları	87
Tablo 2.6.2: Alevli Atomik Absorpsiyonda Spektral Çakışma	88
Tablo 2.6.3: Bazı yaygın alevlerin özellikleri	91
Tablo 2.6.4: Grafit Fırın ile Yakma Sıcaklıkları	94
Tablo 3.1.1: Analiz için kullanılan bitki örnekleri	122
Tablo 3.2.1: Fırın Şartları	128
Tablo 3.2.2: Alevli-AAS enstrümantal koşulları	131
Tablo 3.2.3: GF-AAS enstrümantal koşulları	131
Tablo 3.2.4: NIST-SRM 1515 Apple Leaves sonuçları	132
Tablo 4.1.1: <i>A. adiantum-nigrum</i> Bitkisinin Uçucu Yağ Bileşimi	134
Tablo 4.1.2: <i>A. officinalis</i> Bitkisinin Uçucu Yağ Bileşimi	137
Tablo 4.1.3: <i>V. phlomoides</i> Bitkisinin Uçucu Yağ Bileşimi	140
Tablo 4.1.4: <i>E. chamaesyce</i> Bitkisinin Uçucu Yağ Bileşimi	143
Tablo 4.1.5: <i>P. harmala</i> Bitkisinin Uçucu Yağ Bileşimi	146
Tablo 4.1.6: <i>S. nigra</i> Bitkisinin Uçucu Yağ Bileşimi	149
Tablo 4.1.7: <i>P. longum</i> Bitkisinin Uçucu Yağ Bileşimi	152
Tablo 4.1.8: <i>T. farfara</i> Bitkisinin Uçucu Yağ Bileşimi	156
Tablo 4.1.9: <i>E. cardamomum</i> Bitkisinin Uçucu Yağ Bileşimi	159
Tablo 4.1.10: <i>T. fallax</i> Bitkisinin Uçucu Yağ Bileşimi	163
Tablo 4.1.11: <i>T. eigii</i> bitkisinin Uçucu Yağ Bileşimi	166
Tablo 4.1.12: <i>T. eigii</i> bitkisinin Uçucu Yağ Bileşimi	169
Tablo 4.2.1: Kör numunelerinden elde edilen RSD, LOD ve LOQ değerleri	174
Tablo 4.2.2: GF-AAS analiz sonuçları	175
Tablo 4.2.3: Alevli-AAS analiz sonuçları	176

## 1. GİRİŞ

Bitkilerin halk arasında tedavi amacıyla kullanılması, insanlık tarihiyle başlar [1]. Anadolu, çok eski devirlerden beri pek çok kavimlerin yerleştiği, çeşitli uygarlıkların kurulduğu ve bu nedenlerle gerçek kültür ve uygarlık hazinesine sahip olan bir toprak parçasıdır. Bu hazinenin önemli bir bölümünü de halk hekimliği ve halk ilaçları oluşturmaktadır [2].

Eski milletlerin şifalı bitkiler hususundaki bilgilerini, yaşadıkları devirlerden kalma kitabelere ve arkeolojik materyallere istinaden anlamaktayız. Asurlardan kalma kil tabakaları yazılmış, birçok hastalık ve bitki adları mevcuttur. Bunları hastalıkların tedavisinde kullandıkları bilinmektedir [3].

Yontmataş (paleolitik) çağından beri (M.Ö. 50.000–70.000 yılları) Anadolu'da yaşamakta olan 'Anadolu insanı' devamlı olarak çevresindeki bitkilerden yararlanmıştır. Bunları gıda, yakacak, silah, ilaç veya mesken yapımı için kullanmıştır. Hakkari'nin güneyinde yer alan Şanidar Mağarasında ortaya çıkartılan 50.000 yıllık Neanderthal adamının mezarı içinde bulunan ve halen de bölgede, tıbbi amaçlar için kullanılan bitki örnekleri (Alchemilla, Althea, Centaurea, Ephedra ve Muscari türleri) bu olgunun sağlam bir kanıtıdır [4].

Tarihte bilinen en eski reçete kalıplarından biri Hititlere aittir. Ancak Sümerlerden ve Mısırlılardan kalan tablet ve yazıtlarda da şifalı bitkiler hakkında bilgiler bulunabilmektedir [5]. Bu konuda ilk yazılı belge olan M.Ö. 3000 yıllarına ait Ninova tabletleri, Mezopotamya da kurulan Sümer, Akat, Asur medeniyetlerinde bitkisel ve hayvansal ilaçlarla tedavilerin olduğunu kanıtlamaktadır [6].

Asur kitabelerinde; Asur, Babil ve Sümer lisanlarında yazılmış tedavi usulleri de yer almaktadır. Bunlar, hastaların tedavisinde, bu milletlerin tıbbi bitkileri kullandıklarına birer delildir [3].

Eski Mısırlılar, Asur ve Babil halkının tababetteki bu ilerlemelerini, daha da ileri götürmüşler, bu bitkilerden hastalıkların tedavisinde faydalanmışlardır. 1872 yılında Ebers tarafından keşfedilen ve M.Ö. 1500 yıllarında yazılmış papirusta 450 kadar hastalık kaydedilmekte, nebati ve hayvani menşeli ilaçlar bulunmaktadır. Evdin Smith tarafından bulunan papirusta da yara, kırık, burkulma vs. tedavi usulleri bulunmaktadır [4].



Tıbbi bitkileri eski Yunanlılar da ilaç olarak kullanmaktaydılar. Hekimliğin babası olarak kabul edilen Hipokrat (M.Ö. 460–377) 300 ile 400 arasında bitkiden bahsetmiş ve tıbbi bitkiler konusunda büyük adımlar atmıştır [4,7,8].

Yunan tıp biliminin mirasçısı sayılan eski Romalılar, bu bilgiler üzerinde çalışarak ilerlemeler kaydetmişler ve bu konuları daha da zenginleştirmişlerdir. Romalılardan sonra, ciddi çalışmaları ile tıp dünyasında Araplar, tıbbi bitkilerden hangisinin zehirli hangisinin zehirsiz olduğunu ayırt etmek için hayvanlardan yararlanarak ilk araştırmanın temelini oluşturmuştur. Araplar II. asırda ‘Tıp Mektebi’ni açmışlardır. III. asırda ise İlimler Akademisini tesis etmişlerdir. İlk defa tedavi pratiği eczacılıktan ayrılarak farmakope (ilaçlar bilimi) oluşturulmuştur [3].

Osmanlı tababeti genellikle Selçuk ve dolayısıyla İslam tababetinin bir devamıdır. Osmanlı uygarlığının ilk dönemlerinde tıbbi bitkiler ile ilgili en önemli kaynak İbn Baytar ın ‘Kitab al-Cami, al-Müfredat, al-Adviye, vel-Adviye, vel-Agdiye’ isimli eserinin Türkçe çevirileri olmuştur. Sonradan Hipocrate, Gala (Calinos), İbn Sina, İbn Baylar ve Razi gibi yazarların eserlerinden yararlanılarak yazılan Türkçe kitaplar önem kazanmıştır [4].

İslam hekimleri, eserleriyle eski bilgileri günümüze aktarmakla kalmayıp, kişisel görüş ve buluşlarıyla da tıp biliminin ilerlemesine yardımcı olmuşlardır. Müslüman hekimler, bitkisel droglar ile tedaviye büyük bir önem vermişlerdir. İslam tababetinin ilerlemesinde Türk kökenli hekimlerin (İbn Sina, Razi gibi) de büyük katkıları olmuştur [4]. Türk bilgini meşhur İbn-i Sina (970–1037) yüzden fazla ilmi eser bırakmıştır. 3 ciltlik en büyük eserinde bitki, hayvani ve inorganik menşeli ilaçlar yer almaktadır [3].

Bilime en önemli katkı ünlü Arap simyacı olan Abu Musa Jabur ben Hayyan tarafından yazılmış olan *The Book on Poisons and Antidotes* dur. Kitabın altı bölümünde, zehirin doğal kaynağını ve özelliklerinin teşhisinden, davranış biçiminden (reaksiyon mekanizması), dozundan, ilaç seçiminden (hangi ilaca katıldığından) bahsetmiştir [9].

Dünya üzerinde 250.000 ile 500.000 arasında bitki türünün olduğu tahmin edilmektedir. Bunların oldukça küçük bir yüzdesi (% 1–10) hem insanlar hem de hayvanlar tarafından yiyecek olarak kullanılmaktadır. Hatta bundan daha fazlasının

tıbbi amaçlar için kullanılması mümkündür. Dünyadaki hemen hemen her insanın beslenme kültürü hayvanlardan ziyade bitkilere dayanmaktadır [8,10].

Türkiye, Avrupa ve Asya yı birbirine bağlayan iki kıtadan oluşmaktadır. Bu jeopolitik konumdan dolayı, bitki türlerinin göçünde bir köprü oluşturmaktadır. Türkiye florası, 3000 i endemik olan 9300 bitki türünden oluşmaktadır. Türkiye'nin Doğu ve Batı kültürünün kombinasyonu olan bu stratejik konumu, halk ilaçları konusunda zengin bir bilgi birikiminin gelişmesini sağlamaktadır [11]. Dünya Sağlık Örgütü (WHO) tarafından yapılan son tahminlere göre, gelişmekte olan ülkelerdeki 3,5 milyardan fazla insan, ilk tedavi yöntemi olarak şifalı bitkileri kullanmaktadır [10]. İnsan sağlığı için kullanılan ilaçların % 25 i, Türkiye'de yetişen yaklaşık 10.000 bitki türünden elde edilmektedir [12].

Dünya Sağlık Örgütü'nün (WHO), 91 ülkenin farmakopelerine ve tıbbi bitkiler üzerine yapılmış olan bazı yayınlarına dayanarak hazırladığı araştırmaya göre, tedavi amaçlı kullanılan tıbbi bitkilerin sayısı 20.000 civarındadır. Bütün organizmaları öldürücü ve insan sağlığı için önemli olan özellikleri 1926 yılından bu yana laboratuvarda araştırılmaya başlanmıştır [13].

% 1 i ticari amaçlar için kullanılan ve bilim adamlarınca bilinen 25.000 ile 75.000 arasında bitki türünün halk ilacı olarak kullanıldığı tahmin edilmektedir [14].

Bulaşıcı hastalıklar, insanlık tarihinden beri bitkisel ilaçlarla tedavi edilmektedir [12]. Halk ilaçları dünya çapında kullanılmaktadır ve giderek artan bir ekonomik öneme sahiptir. Gelişmekte olan ülkelerde şifalı bitkiler, kolay ulaşılabilir ve ucuz bir tedavi yöntemi olarak popülerlik kazanmaktadır [15].

Günümüzde gerek kırsal kesimde gerekse şehirlerde, hastalıkların tedavisinde ve hastalıklardan korunmak için diğer tedavi seçeneklerinin yanı sıra kullanılan bitkiler ve bitkisel ilaçlar ile tedavi bir kültür ve gelenek varlığına dayanır. Bu nedenle halk ilacı olarak kullanılan şifalı bitkiler üzerindeki araştırmalar önem kazanmaktadır. Türkiye'de bazı alanlarda, halk ilaçlarıyla ilgili birçok çalışma mevcuttur. Örneğin, halk ilaçlarında kullanılan bazı bitkilerin, antimikrobiyal etkileri birçok araştırmacı tarafından çalışılmaktadır [12].

Antibiyotiklere karşı bazı mikroorganizmaların direncinin artmasıyla, son zamanlarda, bitkisel ilaçlarda kullanılan bitki türlerinden izole edilen ekstrele ve biyolojik aktif bileşiklere ilgi artmaktadır. Bu nedenle, yeni, etkili tedavi edici

ajanları geliştirmek ve keşfetmek için halk ilaçlarında kullanılan bitki ekstreleri [12] 20. yy ın sonlarından beri kullanılmaktadır [16].

Bitkisel kökenli droglar, kimya bilimindeki ilerlemeler sayesinde eski değerini kaybetse de tedavi amacıyla kullanımı özellikle kırsal kesimlerde devam etmiştir. Yıllar içerisinde sentetik ilaçların yan etkilerinin, doğal kaynaklara göre fazla olmasının anlaşılması ile insanlar tekrar bitkilerle tedaviye yönelmiştir [1].

Eski yıllardan beri şifalı bitkiler soğuk algınlığından, kansere bir çok hastalığın tedavisinde geleneksel olarak kullanılmaktadır. Metaloproteinler, enzimler gibi canlı hücrelerde yapısal ve fonksiyonel olarak önemli rol oynayan bileşenleri ve de uçucu yağları içeren bitkiler, aynı zamanda eser elementleri de içermektedir. Bir çok araştırmacı tarafından, bitkilerdeki organik bileşenler üzerinde çok fazla çalışma gerçekleşmesine rağmen, eser element analizinde fazla çalışma bulunmamaktadır. Bu çalışmada, bitkilerin farmakolojik etkisini gösteren bileşenlerden olan uçucu yağların analizi ve insan sağlığı açısından önem taşıyan eser elementlerin analizi amaçlanmıştır.

## 2. GENEL BİLGİLER

### 2.1. Şifalı Bitkiler

Ülkemizde çoğunlukla tedavi yöntemlerini büyüklerinden öğrenmiş olan deneyimli kişiler, tedavide bitkisel, hayvansal ve madensel maddelerle hazırladıkları ‘halk ilacı’ni kullanarak hastalıkları tedavi etmeye çalışmaktadırlar. Bu halk ilaçlarının hazırlanmasında ise çoğunlukla çevrede yetişen bitkilerden yararlanılmaktadır. Ülkemizde de yoğun bir kullanımı olan bu tür bitkilere ‘*Şifalı Bitkiler*’ denilmektedir [17].

Halk hekimliğinde uygulanan en son tedavi şekli, ilaçlarla tedavidir. ‘Ev İlaçları’, ‘Kocakarı İlaçları’ gibi isimler de verilen halk ilaçlarının çoğu, uzun tecrübeler sonunda günümüze kadar gelmiş ampirik uygulamalardır. Anadolu’da geniş bir uygulama alanı olan halk ilaçları, rasyonel ve büyü niteliği taşıyan yöntemlerle, genellikle kırsal kesimde oldukça büyük bir halk kitlesi tarafından kullanılmaktadır [2].

Anadolu’da halk ilaçlarının kullanılma nedenleri şöyle sıralanabilmektedir:

—Kırsal kesimde yaşayan halk, genellikle tarım, hayvancılık ve sebzeçilikle uğraşmakta, geçimini bu yolla sağlamaktadır. Bu nedenle kendini doğaya yakın hissetmekte, hatta doğayla iç içe yaşamaktadır [2].

—Halk, çoğunlukla gelenek ve göreneklerine çok bağlı olup atasından, babasından gördüklerini sürdürme eğilimi göstermektedir. Hastalık ve sağlığın Tanrı vergisi olduğuna genellikle inanmakta ve bu nedenle sağlığına kavuşmak için Tanrının yarattığı doğal kaynaklardan yararlanmayı tercih etmektedir [2].

—Kadınlar, halk ilaçlarını erkeklere oranla daha fazla kullanmaktadırlar. Bunun nedeni ise; kadınların hekime gitmekten utanmaları, korkmaları veya aile reisi erkeğin kadını, çok zor durumda kalmadıkça hekime götürme gereğini duymamasından kaynaklanmaktadır [2].

—Halk, birçok hekime başvurduğu halde iyileşmeyen hastalıklarının tedavisinde rasyonel ilaçların yanı sıra, halk ilaçlarını da denemek istemektedir [2].

—Bitkisel ilaçlar kırsal kesimde yaşayanların çoğu için, genellikle kolay elde edilebilir, alternatif tedavidir. Bu kişiler için diğer tedavi çeşitleri geleneklerine uygun olmayıp, zor ve pahalı uygulamalardır [18].

—Ulaşımın zor olduğu, ilaç sıkıntısı çeken bazı köylerde, köylülerin şehirden ilaç alması kolay olmamaktadır. Bundan dolayı, bitkisel halk ilaçları, sıradan hastalıkların tedavisinde en çok kullanılan ilaç olmaktadır [18].

Halk ilaçlarında kullanılan bitkilerin gerçekten hastalıklara iyi gelebilmesi için yani, ilaç olarak kullanılabilmesi için, bitkinin;

√ etken maddesinin,

√ etki tarzının,

√ yan etkilerinin,

√ gerekli dozunun

√ başka bitkilerle etkileşiminin olup olmadığı

bilinmesinin yanı sıra, kullanılan bu bitkilerin, toplanma zamanının, kurutma ve saklanma koşullarının, saflığının, hazırlanış şekillerinin de bilinmesi gerekmektedir [2,4].

Kimyasal ilaçların aksine, bitkisel ilaçlar genellikle doğal olmaları nedeniyle, zararsız ve güvenilir olarak kabul edilmektedir. Bitkisel ilaçların güvenilirliğini etkileyen genel problemleri; kontaminasyon, saflığının bozulması, toksite, standardizasyon eksikliği, yanlış hazırlama veya yanlış doz, yanlış etiketleme oluşturur. Bitki materyal kaynaklarına göre, bitkisel ilaçlar, aşırı pestisit, ağır metal ve mikrobiyal kontaminasyonları içerebilir. Bu kontaminasyonların ve aynı zamanda kimyasal ilaçların saflığının bozulması akut veya kronik toksiteye ve ilaç etkileşimine yol açabilir [19].

### **2.1.1. Halk ilaçlarının Hazırlanış ve Kullanılış Yöntemleri**

Halk ilaçlarının hazırlanışı ve kullanılışı, gelenek ve göreneklere bağlı olarak ilkel şekillerde sürdürülmekte, haricen veya dahilen kullanılmaktadır.

**n** Dahilen kullanılan halk ilaçları çay, hap, çiğ, macun, şurup ve toz şeklinde hazırlanmakta olup, daha çok çay şeklinde tercih edilmektedir.

**n** Halk ilaçları haricen ise merhem, tütsü, buhar, sıvı, çiğ, yakı, yağ ve lapa şeklinde kullanılmaktadır.

Tedavide kullanılan bu çaylar;

√ infüzyon,

√ dekoksasyon,

√ soğuk maserasyon,

şeklinde hazırlanmaktadır [2,4,20].

Çaylar *infüzyon* şeklinde hazırlandığında, bitkilerin üzerine kaynar sıcak su dökülerek, ağzı kapatılıp 5–10 dakika bekletildikten sonra süzülerek içilmekte, *dekoksasyon* şeklinde hazırlandığında, bitkilerin üzerine soğuk su ilave edilerek 5–10 dakika kaynatılıp süzülerek içilmekte, *soğuk maserasyon* şeklinde hazırlandığında ise, yine bitkilerin üzerine soğuk su ilave edilerek 6–8 saat oda ısısında bekletilerek, ara sıra çalkalandıktan sonra süzülerek içilmektedir. Her defasında yeniden hazırlanmalıdırlar. Kalmış preparatların zamanla koku ve lezzetleri değişir. Papatya, nane gibi uçucu yağ taşıyan bitkilere genellikle infüzyon, kabuk ve kökleri kullanılan bitkilere dekoksasyon, keten tohumu, hatmi gibi müsilaj taşıyan bitkilere ise soğuk maserasyon uygulanmaktadır [2,4].

### **İnfüzyon:**

Drogların ilaç olarak kullanılmasında en çok kullanılan bir yöntemdir. İnfüzyonu hazırlamak için bitkilerin üzerine kaynar su dökülür ve karışım kapalı bir kaptaki sık sık karıştırılarak, çok hafif bir ateş üzerinde 5 dakika tutulur, soğuduktan sonra süzülür. Kullanılacak drog miktarı genellikle 100 g su için 2 g dır [4].

İnfüzyonların hazırlanmasında bir diğer yol da şöyledir: Drog üzerine yeterli miktarda (örneğin % 2 oranında bir infüzyon için 2 g drog ve 100 g su) soğuk su konur ve karışım kaynayıncaya kadar ısıtılır. Kaynamaya başlar başlamaz karışım ateşten alınır, soğuduktan sonra süzülür [4].

İnfüzyonlar her defasında taze hazırlanır [4].

### **Dekoksasyon:**

Dekoksasyon hazırlamak için bitkilerin üzerine yeteri kadar soğuk su konulur ve hafif ateş üzerinde, sık sık karıştırılarak yarım saat ısıtılır ve sıcak iken süzülür.

Dekoksiyonlarda kullanılacak drog miktarı genellikle 100 g su için 2 g dır. Dekoksiyonlar da infusyonlar gibi taze hazırlanarak kullanılmalıdır [4].

Yapılan çalışmalara göre, şifalı bitkilerin ilaç haline getirilmesinde en çok kullanılan yöntemler, infüzyon ve dekoksiyon şeklinde hazırlanmış olanlardır [21].

### 2.1.2. Şifalı Bitkilerin Bileşimi

Şifalı bitkiler, insan sağlığında büyük önem taşırlar. Bu bitkilerin tıbbi önemi, insan vücudunda belirli bir psikolojik etki meydana getiren bazı kimyasal maddelerde yatmaktadır [22].

Bitkilerde selüloz, nişasta, pektin, protein, şeker vs. gibi tedavi yönünden etkisiz maddeler yanında, çok az miktarlarda bile, farmakolojik etkilere sahip bileşikler de bulunmaktadır. Bu bileşiklere '*etkili madde*' (müessir madde) ismi verilmektedir. Bitkilere tedavi özelliği veren bu maddeler, kimyasal yapılarına göre, aşağıdaki şekilde gruplandırılmaktadır [4].

- Glikozitler
- Organik asitler
- Tanenler
- Alkaloidler
- Sabit yağlar
- Reçineli bileşikler
- Vitaminler
- Antibiyotikler
- Uçucu yağlar (esanslar)
- Mineral maddeler

#### *Glikozitler*

Glikozitler, flavonoid ve şekerlerin oluşturduğu bileşiklerdir ve bu bileşiklerin yapısında C-O-C formunda bulunan glikozidik bağları, iki grupta da hidroksil taşıyan karbonlar arasında bulunur [23].

Enzim veya seyreltik asitler etkisiyle şeker olmayan bir kısım ile bir veya daha fazla şeker molekülüne ayrılan bileşiklerdir. Tedavi etkisi şeker olmayan kısma ait bulunmaktadır. Şeker kısmı bu maddenin suda çözünürlüğünü sağlar. Bitkilerde bulunan glikozitlerden pek çoğunun tedavi yönünden bir önemi bulunmakla beraber bazıları yüksek farmakolojik etkiye sahiptirler. Örneğin kalp kuvvetlendirici olarak kullanılan yüksükotu yaprağı glikozitleri (digitalin) gibi.

İlk glikozit 1830 yılında Fransız eczacı Leroux tarafından söğüt kabuğunda keşfedilmiş ve "salicine" ismi verilmiştir [4].

### ***Organik Asitler***

Organik asitler, bütün organizmalarda bulunan ve bir veya daha fazla karboksil grup taşıyan, düşük molekül ağırlıklı, CHO içeren bileşiklerdir. Organik asitler, çözünme özelliğine ve karboksilik grupların sayısına bağlı olarak, değişken negatif yük taşıyabilirler. Böylece çözeltilerde metal katyonlarla kompleks yapabilirler ve toprak matriksinden anyonların yerini alabilirler. Bu nedenle, bitki ve mikroorganizmalar tarafından besinlerin (P ve Fe gibi) alımını, mobilizasyon, bitkiler tarafından metallerin (Al gibi) detoksifikasyonunu, rizosferdeki mikrobiyal proliferasyonunu (çoğalmasını) ve toprak minarelerinin çözünmesini içeren topraktaki süreçlere katılmaktadır [24]. Organik asitler, genellikle gıda ve farmasötik endüstrisinde, koruyucu, ara kimyasal ve tampon olarak kullanılırlar. Buna ek olarak, ayrışabilme özelliklerinden dolayı, polimerik materyallerin üretiminde bu bileşiklere talep artmaktadır [25].

Bitkilerde karbonhidratların oksidasyonu ile meydana gelen asit reaksiyonlu organik bileşiklerdir. Bitkilerde serbest veya tuz halinde bulunurlar. Ekşi lezzetli sıvı veya katı maddelerdir. Önemli tedavi etkileri bulunmamaktadır [4].

### ***Tanenler***

Bitkilerde bulunan azotsuz polifenolik bir yapısı olan, su, etanol ve asetonda çözünen, eter ve kloroformda az çözünen, buruk lezzette, deri ile birleşerek onu sertleştiren maddelere "tanen" adı verilmektedir [26].



Tanenler sulu çözeltilerden proteinleri çöktürebilen bitki polifenolleridir. Tanenler, birleştirilmiş bir kimyasal grup oluşturmazlar, fakat değişik molekül yapılarına sahiptirler [27].

Acılık, bir özelliği olarak bilinir. Molekül ağırlıkları 500 den 3000 e kadardır ve tanenler hemen hemen bitkinin her dokusunda (kabuk, odun, yapraklar, meyve ve kökler) bulunur. Tanenler, bitkinin odunsu dokusuna taşınan flavan türevlerinin kondenzasyonu ile oluşabilir. Alternatif olarak, tanenler kuinon ( $C_6H_4O_2$ ) ünitelerinin polimerizasyonu ile oluşabilir [8].

Tanenler meyvelerde özellikle olgunlaşmadan önceki buruk tattan sorumludurlar. Olgunlaşma sırasında meyvedeki burukluk azalır. Bu durum tanenlerin polimerizasyonu ile veya meyvenin kendi proteinleriyle bağlanarak tükürükteki proteinleri çöktürme yeteneklerini kaybetmesiyle açıklanabilir [23].

Tanenler, antimikrobial ajan olarak bilinirler. Tanenler, mikrobial proteinler ve onlar için mevcut olmayan besinsel proteinleri yaparak mikroorganizmaların gelişimini önlediği rapor edilmektedir. Bazı mantar, maya, bakteri ve virüslerin gelişimi, tanenler tarafından inhibe edilir.

Tanenlerin, anti-irritant, antisekretolytik, antiphlogistik, antimikrobial ve antiparasitik gibi çeşitli etkilerinin olduğu bildirilmektedir [28].

Kimyasal yapılarına, hidrolitik ajanlara, özellikle asitlere karşı reaksiyona girmelerine bağlı olarak;

Ü hidrolize olabilir tanenler

Ü kondanse tanenler

olarak ikiye ayrılırlar [29].

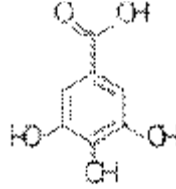
#### **a) Hidrolize olabilir tanenler**

Hidrolize olabilen tanenler gallik ve/veya ellajik asitlerin çoğunlukla glikoz olmak üzere şekerlerle oluşturduğu kopolimerlerdir. Çoğunlukla kondanse tanenler ile kombine halde bulunurlar [23].

Asit fenollerin ozlarla yaptıkları esterlerdir. Bunlara "Pirogallik tanenler" de denir, çünkü kuru kuruya distillendiklerinde pirogallol verirler [26].

Hidrolize olabilir tanenlerin asidik, bazik veya enzimatik hidrolizleri sonucu D-glikoz gibi şeker kısımları, gallik asit (şekil 2.1.1), digallik asit ve/veya heksahidroksidifenik asit gibi organik asitler açığa çıkar [29].

Hidrolize olabilir tanenler, gallik asit üzerine kurulmuştur.



**Şekil 2.1.1:** Gallik asit [26]

### **b) Kondanse tanenler**

Kondanse tanenler C-C bağı ile bağlanıp kondanse olan flavonoid fenolleridir. Bu bağlar normal koşullar altında kolay bir şekilde hidrolize edilemezler [23].

Hidroliz olmayan kondanse tanenlere "kateşik tanenler" adı da verilir. Bu maddeler asitlerle ve tannoz ile hidroliz olmaz. Kuvvetli asitlerle sıcakta veya oksidasyon ajanlarıyla kırmızı veya esmer renkli bileşikler meydana getirirler ki bunlara "flobafen" adı verilir ve solvanların çoğunda çözünmezler [26].

Kondanse tanenler meyvelerin etli kısımlarında da bulunmakla beraber temelde kabuk kısmında yoğunlaşmıştır. Meyvelerde hidrolize olabilir tanenlere göre kondanse tanenlere daha sık rastlanır. Kondanse tanenler olgunlaşmamış meyvelerdeki buruk tattan sorumludurlar [23].

Tanenlerin sınıflandırılmasında kullanılan hidrolize olabilir tanenler ve kondanse tanenler isimleri sadece şimdiye kadar öyle kullanıldıkları için sınıflandırılmada halen kullanılmaktadır. İki sınıf tanen de hidrolize olabilmektedir. Bu terimlerin kullanımı ile polimerleri oluşturan temel monomerler ayırt edilebilmektedir. Hidrolize olabilir tanen denildiğinde, gallik-ellajik-glikoz monomerleri ve kondanse tanenler dendiğinde, flavan monomerleri akla gelmelidir [23].

### ***Alkaloitler***

Bitkilerde, büyümelerinde ve gelişmelerinde küçük görevleri olan düşük molekül ağırlıklı organik bileşikler çok oranda bulunur. Bu bileşikler, alkaloitler, terpenoitler ve fenolik bileşikler gibi ikincil metabolitlerdir. İkincil metabolitler, karbonhidratlar, aminoasitler ve nükleotitler gibi, yaşam döngüsünü, hücre bölünmesini ve enerji kazanımını sağlamak için temel görevleri olan birincil metabolitlerden farklıdır [30].

Heterosiklik azot bileşikleri " Alkaloitler " olarak adlandırılır. Alkaloidin ilk tıbbi örneği morfindir. Morfin, afyon haşhaş *Papaver somniferum* dan 1805 de izole edilmiştir. Cadeine ve heroin her ikisi morfin türevleridir [8].

Günümüzde yaklaşık olarak, kimyasal yapılarında ve biyolojik aktivitelerinde büyük çeşitliliğe sahip olan 12.000 alkaloit, bitki çeşitlerinin beşte birinde bulunmaktadır. Biyoaktif özelliklerinden dolayı, alkaloitler toksik etkileri önlemek için bitki hücrelerinin boşluklarında bulunur [30].

Alkaloitler, bitkilerde hücre özsuyunda erimiş olarak bulunurlar. Nadiren serbest, genellikle tuzları halindedirler. Hücrelerde bulunan organik asitler, malik, süksinik, sitrik, tartarik, okzalik, tannik asitlerden başka bazı özel asitler (akonitik asit, mekonik asit, kinik asit) de alkaloitlerle tuz teşkil eder [30].

Bitkilerin genellikle belli bir organında daha fazla miktarda alkaloit bulunur: kök, kabuk, yaprak, meyve, tohum, gibi. Alkaloit taşıyan bir bitkinin her organında alkaloit bulunmayabilir. Haşhaş meyvesinde alkaloit bulunduğu halde tohumlarında yoktur. Tütünün yapraklarında, çiçeklerinde alkaloit vardır ama tohumlarında bulunmaz [30].

Bitkilerde nadiren bir tek alkaloit bulunur. Genellikle, ufak tefek farklarla aynı esas yaprağı taşıyan bir grup alkaloit birlikte bulunur. Bunlardan biri diğerlerinden daha fazladır veya daha aktiftir. Bunlara "majör alkaloitler", aynı bitkide bulunan diğerlerine "minör alkaloitler" adı verilir [30].

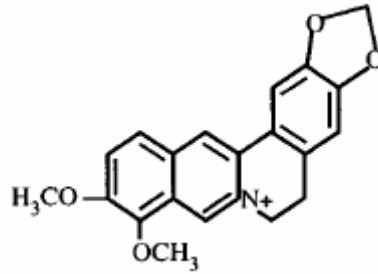
Alkaloitler, primer, sekonder, tersiyer bazlar ve bazen de kuaterner amonyum hidratları halinde bulunurlar. Azot, büyük bir çoğunlukla halka yapısı içinde bulunur. Fakat halka dışı azot ihtiva eden alkaloitler de vardır [30].

Molekülünde oksijen atomu bulunmayan alkaloitler büyük bir çoğunlukla sıvı, uçucu, su buharıyla sürüklenici ve kuvvetli kokuludurlar (konin, nikotin, spartein) [30].

Nikotin, tütün yapraklarında bulunan, en bol alkaloittir. Nikotin, böcekler ve kısmen bitki hücreleri için çok toksiktir [30].

Oksijenli olan alkaloitler genellikle katı ve kristalize bileşiklerdir (kinin, kafein, morfin gibi). Bununla beraber molekülünde oksijen taşıdığı halde sıvı olan alkaloitler de vardır (pilocarpin, arekolin) [31].

Alkaloitlerin çoğu acı lezzette ve renksiz, bazıları ise renklidir (berberin sarı, sanguinarin kırmızı)[31].



Şekil 2.1.2: Berberin [8].

Sarı bir izokinolein alkaloit olan berberin, bazı ülkelerde mide ağrısında antibakteriyel ve antimalaryal bir ilaç olarak kullanılır. Berberin, Berberidaceae, Menispermaceae, Magnoliaceae, Papaveraceae, Ranunculaceae ve Rutaceae gibi çeşitli familyalara ait bitki türlerinde bulunur [30].

Genel bir kural olarak baz şeklinde az, organik çözücülerde çok çözünürler. Alkaloitler, az veya çok alkali karakter gösterirler. Bu maddelerde alkol, ester, bazen de fenol grupları bulunabilir. Asitlerle tuzlarını verirler (sülfat, klorhidrat vs.). Bu tuzlar iyi kristallenirler, suda çözünür ve organik çözücülerde çözünmezler [31].

Alkaloitler, bitkide çoğunlukla mineral ya da organik asitlerin tuzu halinde, bazen de bilhassa tanen ile birleşmiş olarak bulunur [31].

Baz halinde alkaloitler suda çözünmez, organik çözücülerde çözünürler. Tuz halinde alkaloitler, organik çözücülerde çözünmez, suda çözünürler [31].

### ***Sabit Yağlar***

Sabit yağlar bitkilerde depo maddesi olup, özellikle tohumlarda (endosperm veya kotiledonda), nadiren mezokarpta bulunur. Sabit yağların büyük kısmını (% 95–98) gliseritler oluşturur, diğer maddeler (% 2–5); mum, steroller, fosfatitler, yağda eriyen vitaminler, alifatik alkoller, hidrokarbonlar ve karotinoidlerdir [32].

Gliseritler değişik yağ asitlerinin gliserinle olan esterlerinden meydana gelmiştir. Gliseritlerde en çok bulunan yağ asitleri ise laurik asit, palmitik asit, stearik asit, oleik asit, risinoleik asit, linoleik asit, linolenik asittir [32].

Sabit yağlar bir karışımdır. Bu karışımda başlıca gliseritlerden başka, serbest yağ asitleri ile sabunlaşmayan kısımlar da bulunur. Sabunlaşmayan kısımlar, steroller ile A, D, E vitaminlerden başka az miktarda uçucu yağlar, reçineler, hidrokarbürler ve acı maddeler de ihtiva eder [26].

Bitkilerin hemen her organında yağ bulunmakla beraber genellikle tohumlar, sabit yağ bakımından zengindir [26].

Mumlar uzun zincirli, genellikle doymuş yağ asitlerinin gene uzun zincirli tek değerli alkoller veya sterolle olan esterleridir. Mumlarda ayrıca serbest mum alkolü, serbest yağ asiti, sterol ve parafinhidrokarbürler bulunur [32].

Sabit yağlar petrol eteri, hekzan, trikloretilen gibi çözüenlerle ekstraksiyonla veya çözücü kullanılmadan sıkma ile elde edilir. Tedavide kullanılacak sabit yağlar soğukta preslenir, sıcakta yapılan ikinci presleme ile elde edilen yağ teknikte, örneğin sabun yapımında kullanılır. Yağlar kolayca acılaştırılır. Rutubetli ortamda lipaz etkisiyle yağ sabunlaşır ve asitlik indisi artar. Su ve havanın oksijeni ile temasta olan özellikle doymamış yağ asitleri, ışık, ağır metal iyonları veya fermentlerin katalizörlüğünde oksitlenmekte ve böylece aldehit ve ketonlar oluşmaktadır [32].

### ***Reçineli bileşikler***

Reçineler, bitkilerde fizyolojik olaylar sonucu veya patolojik bir etkenle meydana gelen bir grup maddedir. Reçineler, kimyasal yapı bakımından tam aydınlatılmış maddeler olmamakla beraber, diterpenler, triterpenler ve politerpenler sınıfından çeşitli bileşikleri kompleks bir yapı halinde taşıdıkları bilinmektedir [31].

Reçine, fiziksel özellikleri bakımından, ısıtılınca yumuşayan, isli bir alevde yanan, amorf, sert bir kütle biçiminde tanımlanır. Bu sert kütle kırılınca konkoidal ve parlak bir yüzey gösterir. Reçineler, kolayca toz edilebilirler [31].

Reçineler, suda çözünmezler ve su buharı ile sürüklenmezler. Ancak bazı reçinelerde, çok fazla olmamakla beraber, suda çözünen bazı bileşikler bulunabilir. Reçineler, apolar çözücülerden petrol eterinde çözünmez, fakat alkol, kloroform, eter gibi bazı organik çözücülerde çözünürler. Havada oksitlendikleri zaman renkleri koyulaşır [31].

Reçineler, bitkilerde tek başlarına bulunmaktadır. Ya bir uçucu yağ içerisinde çözünmüş olarak bulunur ve "olerezin" adıyla anılır veya zamlarla birlikte bulunur, "gomrezin" adını alır. Bazı bitkilerde uçucu yağ da taşıyan gomrezinler vardır, bunlara "oleogomrezin" adı verilir. Bitkilerden elde edilen ve reçine taşıyan bir maddeye de "balsam" adı verilmektedir [31].

### ***Vitaminler***

Vitaminler, insan vücudu için çeşitli metabolik süreçlerde küçük miktarlarda gerekli olan, organik maddelerdir. Çoğu vücutta sentezlenmez veya küçük miktarda ya da yetersiz miktarda sentezlenir. Vitaminler yağda çözünenler veya suda çözünenler olarak sınıflandırılırlar. A, D, E ve K vitaminleri grubundaki maddeler genellikle yağda çözünür ve biotin, folik asit, niyasin, pantotenik asit, B<sub>1</sub>, B<sub>2</sub>, B<sub>6</sub> ve B<sub>12</sub> vitaminleri ve vitamin C suda çözünürler [33].

Vitamin eksikliği yetersiz beslenmeden kaynaklanabilir. Suda çözünen vitaminler fazla alındığında, idrara hızlı karışmalarından dolayı az etkilidir; fakat yağda çözünen vitaminler, fazla alındığında vücutta birikir ve tehlikelidirler [33].

### ***Antibiyotikler***

İlk defa 1951 yılında WAKSMAN tarafından tanımlanmış olan antibiyotikler mikroorganizmaların meydana getirdiği ve başka bir takım mikroorganizmaların gelişmesini yavaşlatan ve çok seyreklik çözeltilerde dahi etken olan kimyasal maddeler olarak tanımlanmaktadır [31].

Sonraları, antibiyotik özellikle maddelerin sadece mikroorganizmalar tarafından meydana getirilmediği, fakat bazı yüksek bitkilerin de bu tip maddeleri taşıdığı anlaşılmıştır [31].

Antibiyotiklerin bir kısmı, Bacillaceae familyasından bazı *Bacillus* lardan elde edilmektedir. *B. licheniformis*, *B. polymyxa* bunlara örnektir. Diğer bir kısım antibiyotik Actinomycetales ordosundan, bazı *Streptomyces* lerden elde edilmektedir. Yine bir kısım antibiyotik, mantarlardan, *Penicillium* türlerinden elde edilir: *P. notatum* ve *P. chrysogenum* bu mikroorganizmalardan bir kaçıdır [31].

İlk antibiyotik 1940 yılında İngiliz hekimi A. Fleming tarafından keşfedilmiştir ve "penicillin" adı verilmiştir [4].

Antibiyotikler, amorf maddelerdir. Bazıları kolay kristallenebilmektedir. Örneğin, Penicilin G, kolay kristallenebilen bir antibiyotiktir. Saflık kontrollerinde erirlik, polarize ışığı çevirme derecesi, UV, IR spektrumları, antibiyotikler hakkında bir fikir vermektedir. Antibiyotiklerin sulu çözeltileri dayanıklı değildir. Bu nedenle nemli ortamda saklanamaz. Bazı antibiyotikler sarı veya koyu renkli olabilmektedir, fakat genellikle renksiz bileşiklerdir [31].

## 2.2. UÇUCU YAĞLAR

Çok eski zamanlardan beri kokulu ve baharatlı bitkilere karşı büyük ilgi duyulmuş ve bitkilerin yaydığı kokularla verdikleri tatları elde etmek ve korumak için yoğun çalışmalar yapılmıştır. Bunların yanında ilaç olarak kullanılan doğal maddelerin bir çoğu da bitkilerden elde edilmiştir. 18. yüzyıldan sonra kimya biliminin gelişmesi sentetik ilaç kullanımını ön plana çıkarmış, fakat modern ilaçların yan etkilerinin olması son yıllarda doğal kaynaklı ilaçların yeniden aranmasına neden olmuştur [32].

İsviçreli tıp reformisti Bombastus Paracelsus (1493-1541), eterik yağların (essential oils) isim babası olmuş ve kozmetiğin temellerini atmıştır. Her bitkinin karakteristik kokusunu veren eterik yağların organik bileşenlerinin tamamının uçucu olduğunu bulmuşlardır. Bu nedenle bu yağlara uçucu yağlar da denilmektedir [32].

Bitki uçucu yağları uzun yıllardan beri değişik amaçlara yönelik, özellikle bilimsel ve ticari olarak birçok alanda kullanılmaktadır. Bu kullanım alanlarının

başında kozmetik, ilaç, gıda sanayi, aromaterapi ve fitoterapi gelmektedir. Uçucu yağlar geniş bir kullanım alanına sahip olduğu için son zamanlarda birçok bilim adamının ilgisini çekmiş ve bu uçucu yağların kimyasal yapıları incelenmiş biyolojik aktiviteleri merak konusu olmuştur. Bu araştırmalar sonucunda da doğal ürünlerin özellikleri uygulamaya konulmuştur [34-36].

Günümüzde sıkça duyulan **aromaterapi** (bitkisel yağlarla tedavi) uçucu yağların kullanım alanlarından biridir. Aromaterapi kavramı yüzyıllardır var olmasına rağmen son yıllarda aromaterapide kullanılan ürünlere olan ilgi artmaktadır. Aromaterapi, bitkilerden elde edilen uçucu yağların uygulaması ve doğru kullanımı ile yapılan bir tedavidir. "Aroma" kelimesi, tatlı ve güzel kokuyu, kaliteli kokuyu, bitkilerdeki, baharatlardaki ve diğer maddelerdeki güzel kokuyu ifade eder. "Terapi", iyileştirmek için tasarlanmış tedaviyi ifade eder. Aromaterapi; hastalıkları, enfeksiyonları, önlemede veya hafifletmede, uçucu yağların tedavi amacıyla kullanımınıdır [34, 37].

### **2.2.1. Uçucu Yağın Tanımı**

Uçucu yağlar, genellikle bitkilerden distilasyon ile elde edilen, yapısında terpenik, aromatik maddeler, uçucu asit, aldehit, düz zincirli hidrokarbonları, N ve S taşıyan heterozitleri taşıyan, oda sıcaklığında genellikle sıvı olan, geniş kaynama noktası aralığına sahip birçok bileşeni içeren, kompleks maddelerdir [31,38].

Uçucu yağlar, hoş kokulu ve yiyecek tatlandırıcı özellikleriyle bilinen bitkilerdeki sekonder metabolitlerdir. Uçucu yağlar mono- ve seskiterpenlerden, fenil propanoitlerden oluşur. Ancak uçucu yağlar, çok kompleks olduklarından oksijenli bileşikleri ( alkoller, aldehitler, ketonlar, asitler, fenoller, oksitler, laktonlar, asetaller, eterler ve esterler) içerebilirler [39-41].

### **2.2.2. Bitki Metabolizması**

Aynı bitkinin farklı türlerinin uçucu yağları, kimyasal ve biyokimyasal özelliklerinde küçük farklılıklara sahiptir. Uçucu yağların kimyasal bileşimini, iklimsel, mevsimsel ve coğrafik koşullar, hasat zamanı, kurutma yöntemleri, bitki



orijinleri ve distilasyon tekniği etkilemektedir. Bu faktörlere bağlı olarak, kimyasal bileşenler değişkenlik ve farklılık gösterebilir. Bitkideki uçucu yağın verimini ve kalitesini, yetiştikleri farklı toprak koşulları ve farklı ülkelerdeki iklim çeşitlilikleri etkilemektedir. Uçucu yağın üretiminde bitkinin yaşının etkisi ve kimyasal farklılıkların varlığı da bu bileşimi güçlü bir şekilde etkileyebilir. Bu değişimler biyolojik çalışmada ve farmakolojik aktivitelerde farklı öneme sahiptir, aynı zamanda uçucu yağın aromaterapideki önemi kimyasal bileşimiyle ilgilidir. Uçucu yağlar, tek bileşiklerden oluşan kompleks karışımlardır. Bu bileşenlerin her biri, bu yağların yararlı veya ters etki göstermesine neden olur. Bu yüzden, uçucu yağların bileşiminin ayrıntılı bilgisi, doğru uygulamaların daha iyi ve özel olmasını sağlar, tam tersi de terapatik hatalara neden olabilir [34,37,42].

Dallanıp uzayabilen bitkilerde uçucu yağların depolanması, bitkilerin özel kısımlarında sınırlı değildir. Bitkide en çok salgı tüylerinde, iç dokulardaki uçucu yağ hücrelerinde ve salgı ceplerinde bulunur. Bitkinin yaprak, çiçek, meyve, kök, rizom, reçine ve odununda çok, sap ve kabuklarında ise nadiren bulunur [32,34,39].

Uçucu yağlar, bitki metabolizmasında çok önemli ve çeşitli roller üstlenir; yararlı böcekleri çeker (tozlaşmayı sağlar) ve zararlı mikroorganizmalara karşı savunma gösterirler. Ayrıca, bitkilerin sinyalleri yollamasını, almasını ve başka bitkilerle iletişim kurmasını sağlar [43].

### **2.2.3. Kimyasal İletişim**

Kimyasal iletişim, açıkça tanımlanabilen ve açıklanabilen spesifik sinyalleri gerektirir. Bunlar, çevredeki doğal olarak var olan "background koku" lardan ayırt edilmelidir. Bu iletişim, az spesifikite edilmiş moleküllerin çok yönlü tek bir karışımı aracılığıyla başarılmaktadır. Doğada, kimyasal bir iletişim yaratan "koku" içerisindeki çoklu bileşenlerin sinerjik etkilerini sık sık gözlemleriz. Doğa, spesifik özelliklere sahip olan maddeler yerine bunların karışımlarını tercih eder. Örneğin, kabuk böceğine özgü pheromone, bir asetal ve bir ester içerir ki bu karşı cins için oldukça çekici bir salıdır. Sadece saf asetal, oldukça az aktiviteye sahiptir, aynı zamanda saf esterde bu oran daha düşüktür. Fakat, bu ikilinin kombinasyonu yüksek derecede aktiftir. Spesifik asetal, kabuk böceğine özgü değildir, çeşitli bitkilerin

kokularında da teşhis edilmektedir. Ester, başka bir kanatlı böceğin salgısında ve Bartlett familyasına ait armudun kokusunda da teşhis edilmiştir [43].

Kabuk böcekleri, örneğin terpenleri kimyasal iletişim ve enantiomer oluşturmak veya baskın olmak için kullanırlar [43].

Bir uçucu yağın değeri, bileşimini meydana getiren kokulu bileşiklerin çeşidine, bunların bulunuş oranlarına, özelliklerine ve çeşitli sanayi dallarında kullanılma amaçlarına bağlıdır. Her sanayi kendi amaçlarına göre, farklı özellikler arar. Ayrıca, bileşimine katılan maddelerin ayrılan bileşiklerin amaçlarına göre, uygun kullanılabilmesi gibi özellikleri kalite açısından son derece önemlidir. Örneğin gıda sanayinde tuzlu suda çözünürlük özelliği gibi fiziksel özelliğin yanı sıra gıda için toksik, parfüm için ise koku değeri, alerjik özelliği istenen karışımlara uygunluğu gibi bazı kimyasal özellikleri uçucu yağın kalitesi için önemli özelliklerdir [32].

#### **2.2.4. Uçucu Yağların Özellikleri**

Oda sıcaklığında genellikle sıvıdır ve çok çabuk buharlaşma özelliğine sahiptir [32].

Geniş ve yüksek kaynama noktası aralığına sahiptir [32,38].

Uçucu yağların pek çoğu renksiz olduğu halde kırmızı ve mavi renkli uçucu yağlar da mevcuttur. Tarçın ve karanfil yağları kırmızı, papatya yağı mavi mürekkep rengindedir [31].

Bitkilerden elde edilen uçucu yağlar genellikle ve bilhassa taze elde edildikleri zaman renksizdir, fakat uzun süre beklemekle oksitlenebilir, reçineleşebilir ve renkleri koyulaşabilir. Bu nedenle uçucu yağlar, serin ve kuru yerde, kapalı, renkli şişelerde saklanmalıdır [37].

Çoğunlukla suda çözünmezler, alkolde, sebze veya mineral yağda, sabit yağda, kloroform, benzen, petrol eteri, hegzanda kolayca çözünürler [31].

Uçucu yağların çoğu sudan hafiftir, bazı uçucu yağların yoğunluğu 1 den büyük olabilmektedir. Genellikle yoğunlukları 0,8 ile 1,3 arasında değişmektedir [31].

Distilasyon ile bitkiden elde edilen uçucu yağ verimi ortalama % 0,1- 1,0 arasında değişebilir [31].

Uçucu yağlar, su buharı ile sürüklenebilir, süzgeç kağıdı üzerine damlatıldığında leke bırakmazlar [31].

Kırılma indeksleri yüksektir, çoğunluğu optikçe aktiftir ve spesifik çevirmeleri uçucu yağı tanıtmaya yarayan önemli özelliklerinden biridir [32].

Bitkilerin hoş kokuları, uçucu yapısından kaynaklanmaktadır [31].

Uçucu yağların tedavi edici ve hoş kokulu özellikleri direkt olarak kalitatif ve kantitatif bileşimleri ile ilişkilidir [31].

Eski yıllardan beri, yiyecek ve içeceklere baharat olarak tat vermek ve tedavi etmek için kullanılan bitkiler aynı zamanda antimikrobiyal amaçlı kullanımı açısından da çok önemlidir. Bitkilerden elde edilen uçucu yağlar, biyolojik aktivite özelliği göstermektedir. Antibakteriyel, antifungal, antioksidan, antimikrobiyal, anti-tüberküler (verem önleyici), anti-timör (tümör oluşumunu, büyümesini engelleyici), antienflamatuar (yangı giderici), antikoagülan (pıhtılaşma önleyici), antienfektif (enfeksiyon giderici), antifeedant (iştah kesici), antihelmintik (solucan düşürücü), respiratör (solunumla ilgili) , profilaktik (hastalıktan koruyucu), antispazmodik (kasıncı giderici), karminatif (gaz giderici), analjezik (ağrı kesici), sinir sistemini uyarıcı, sedatif (gevşetici), antitussif (öksürük kesici), stomaşik (midevi), antikönvülzan (konvülsiyonları durduran) etkileri vardır. Romatizma, gut, ateşli hastalık, astım, diyabet, malarya (sıtma), diyare, ülser tedavilerinde kullanılmaktadır [35,42,45-48].

### **2.2.5. Uçucu Yağların Elde Edilme Yöntemleri**

Uçucu yağlar, yağı taşıyan bitki kısımlarından genellikle distilasyon yoluyla kazanılır. Uçucu yağların elde edilmesi bitkideki uçucu yağ miktarı ve cinsine, bitki kısmına göre değişik yöntemlerle elde edilmektedir [31,37].

- Ü Anfloraj yöntemi
- Ü Tüketme yöntemi
- Ü Mekanik yöntemi
- Ü Distilasyon yöntemi

### ***Anfloraj Yöntemi (Yağ Ekstraksiyonu)***

Bu yöntem genellikle uçucu yağı az olan taze bitkilere uygulanmaktadır. Taze bitki, özellikle çiçekler, sabit yağ karışımının sürüldüğü cam levha üzerine serilir. Levha üzerine sürülmüş yağ, uçucu yağı absorbe eder. Bir saat veya gün sonra çiçekler alınır ve yeni bitkiler yağın üzerine konur. Bu işlem, levha üzerindeki yağ, uçucu yağ ile doyurulana kadar devam edilir. Sonuçta oluşan bileşim "pomad" olarak adlandırılır. Bu madde levhadan alınarak alkolde çözülür. Yağ alkolde çözünmez ancak uçucu yağ alkolde kolaylıkla çözünür. Sonuçta elde edilen sıvının alkolü vakum altında uzaklaştırılarak uçucu yağ, saf olarak elde edilir. Bu yönteme "anfloraj" adı verilir [31,37].

### ***Tüketme yöntemi***

Bitkilerdeki kokulu maddeleri elde etmek için kullanılan tüketme yöntemleri, distilasyon yöntemleri yanında, ayrı bir önem taşır. Parfümeri endüstrisinde uygulanan modern uçucu yağ elde etme yolları, petrol eteri, benzen, hekzan gibi uçucu olan çözücülerle tüketme esasına dayanır [31,37].

Tüketme aygıtlarında buharlaşan çözücü, uçucu yağ taşıyan drogla birlikte kaldığında, kokulu maddelerle beraber bitkide bulunan lipitleri ve bazı renk maddelerini de tüketir. Aynı aygıt ile bu çözelti vakumda yoğunlaştırılarak bir ekstre elde edilir. Sabit yağları ve mumları da taşıyan bu renkli ekstreye, eğer taze materyalden elde edilmişse "konkret", kurutulmuş materyalden elde edilmişse "rezinoit" adı verilmektedir [31,37].

Elde edilen konkret ya da rezinoit, uçucu yağ yanında kokulu olmayan maddeleri de taşımaktadır. Uçucu yağ etanol veya sulu etanol ile tüketilir. -15 °Cde bir süre, genellikle bir gece bekletilir, çöken kısımlar soğukta süzildikten sonra çözücü, vakumda uçurularak, uçucu yağ elde edilir. Bu yöntemle elde edilen uçucu yağa "absolü" adı verilmektedir [31,37].

### ***Mekanik Yöntem***

Bazı uçucu yağlar distilasyon yöntemleri ile bozunmaktadır (limon esansı, bergamot esansı gibi). Bu gibi yağların elde edilmesi için sıkma ya da benzeri mekanik yollar uygulanır. Genellikle turunçgiller familyasına uygulanır. Meyvenin kabuğu, yağ damlaları bitene kadar sıkılarak, uçucu yağ taşıyan salgı cepleri parçalanmış olur. Yağ bir süngerde toplanır, sünger bir kaseye sıkılır. Akan sıvının üzerinde toplanan uçucu yağ alınır [31,37].

### ***Distilasyon Yöntemi***

Uçucu yağların elde edildiği üç temel distilasyon yöntemi vardır.

- a) Su distilasyonu ( Hidro-distilasyon)
- b) Buhar distilasyonu
- c) Su ve buhar distilasyonu

Elde edilen uçucu yağın miktarı, dört temel kritere bağlıdır: distilasyon zamanının uzunluğu, distilasyon sıcaklığı, çalışma basıncı, en önemlisi, bitki materyalinin tipi ve kalitesidir [49,50].

#### **a) Su Distilasyonu ( Hidro-Distilasyon)**

Su distilasyonu, kurutulmuş olan ve kaynatılmakla bozulmayan bitki materyaline uygulanır [31]. Uçucu yağın elde edilmesinde kullanılan su- distilasyonu metodunda, bitkisel materyal distilasyon cihazına koyulur, üstüne su eklenir ve tamamı kaynamaya maruz bırakılır. Bu metot, aşırı ısınmayı engelleyen bir bariyer gibi ekstraktın etrafını saran su sayesinde güvenilir bir şekilde uçucu yağı korur. Yoğunlaştırılan materyal soğuduğunda, su ve uçucu yağ ayrılır ve uçucu yağ, kullanılmak üzere dikkatle alınır [31,51].

#### **b) Buhar Distilasyonu**

Buhar distilasyonu taze materyele uygulanan bir yöntemdir [31]. Buhar distilasyonu uçucu yağı ekstrakte etmede ve üretmede kullanıldığında, bitkisel

materyal bir distilasyon cihazına yerleştirilir ve üzerine buhar gönderilir. Sıcak buhar, bitki materyalinde bulunan yağ keselerinin açılmasını sağlayarak, bitki materyalinden aromatik moleküllerinin serbest kalmasına yardımcı olur. Bu uçucu yağlardaki moleküller, bitki materyalinden ayrılır ve buharlaşarak buhar içine geçer. Buhar sıcaklığının dikkatlice kontrol edilmesi gerekir, uçucu yağın bitki materyalinden ayrılmasını sağlayacak kadar yeterli olması gerekir, fakat bitki materyalinin veya uçucu yağın yanmasına neden olacak kadar da sıcak olmamalıdır. Uçucu yağ içeren buhar, uçucu yağı sıvı hale dönüştürecek bir soğutucu sistem (buharı yoğunlaştıracak) boyunca geçer ve sonra su ayrılır [49].

Fakat uçucu yağın analizindeki bu metot çok zaman alıcıdır ve bundan dolayı, birçok bitki numunesinin aroma bileşimini göstermek için yeterli değildir [52].

### c) Su ve Buhar Distilasyonu

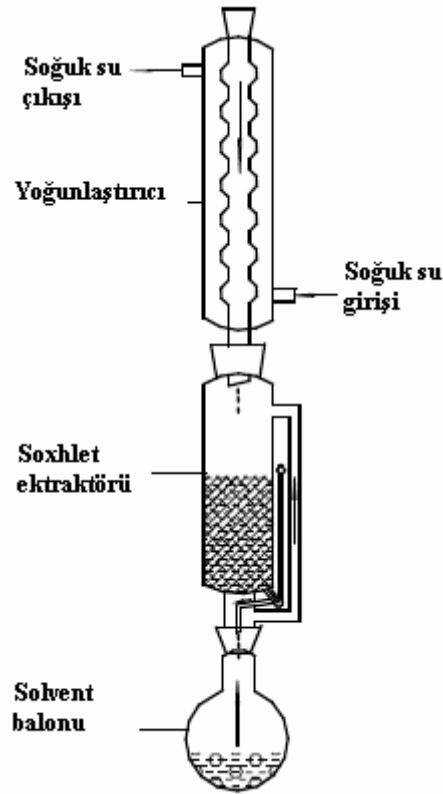
Su ve buhar distilasyonu, kuru veya taze bitkide ısıyla bozulan maddeler varsa uygulanan bir yöntemdir [31]. Su ve buhar distilasyonu metodu temel olarak, normal su-distilasyonu ve buhar-distilasyonunun birleşimidir. Bitki materyali, bir ısı kaynağı bulunan distilasyon cihazına koyulur ve üstüne su eklenir, sonra buhar, su ve bitki karışımına gönderilir. Uçucu yağ içeren buhar, yoğunlaştıktan sonra, yağ ayrılır [49].

Su ve buhar distilasyonu için, yükseltgeme sıcaklığı ve uzun süreli ekstraksiyon zamanı uçucu yağın bileşenlerinin kimyasal değişimine ve birçok uçucu molekülün kaybına neden olabilir [50].

Uçucu yağlar genellikle bitkinin sert olmayan kısımlarından, buhar distilasyonu veya hidrodistilasyon metodlarıyla elde edilir [53].

Farklı distilasyon metodlarının kullanımı, aromatik bitkilerin yağ bileşiminde ve içeriğinde etkilidir. Örneğin, *Pelargonium* sp. bitkisine çeşitli distilasyon metodları uygulanmış ve bitkinin su-distilasyonu ile verdiği ürün verimi (% 0,16-0,22), su-buhar-distilasyonundan (% 0,09- 0,12) veya buhar-distilasyonundan (% 0,06- 0,18) daha yüksek gözlenmiştir. Ayrıca, distilasyon metodları yağ bileşenlerinin yüzdesinde de etkilidir [49].

### Soxhlet ile Bitki Ekstraksiyonu



**Şekil 2.2.1:** Deneysel Soxhlet ekstraksiyon aparatı.

Soxhlet, diğer katı-sıvı ekstraksiyon metotlarını değerlendirmek için referans ve standart bir tekniktir. Soxhlet ekstraksiyonunda bitki materyali soxhlet ekstraktörüne yerleştirilir ve distilasyon balonundan yoğunlaştırılmış çözen ile doldurulur. Sıvı, taşma seviyesine geldiğinde, sifon ekstrakte edilmiş kalıntıları içerisinde taşıyan soklet ekstraktöründeki çözeni aspire eder ve geri distilasyon balonuna boşaltır. Çözen balonunda kalıntı, distilasyonda kullanılan çözgenen ayrılır. Kalıntı balonda kalır ve çözen bitki katısının olduğu yerden tekrar geçer. İşlem, tam ekstraksiyona ulaşıncaya kadar devam eder [54].

En çok kullanılan çözen hegzandır. İsopropanol, etanol, hidrokarbonlar gibi çözenler de alternatif olarak kullanılır [54].

Soxhlet ekstraksiyonu gibi yıllardır kullanılan geleneksel metotlar, çok zaman alıcıdır ve çok miktarda çözücü gerektirir. Bu nedenle, ekstraksiyon zamanı kısa olan, organik çözen tüketimi az olan, kirliliği önleyen yeni ekstraksiyon tekniklerine talep artmaktadır [54].

### 2.2.6. Uçucu Yağların Kimyasal Yapıları

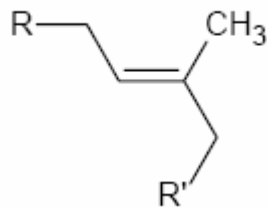
Uçucu yağlar, temel olarak terpenoitler, düşük molekül ağırlıklı alifatik hidrokarbonlar (düz zincirli, dallanmış, doymuş ve doymamış), azot ve kükürt içeren bileşikler ve fenilpropan türevleridir. Bu grupların her biri, bitki hücrelerinin değişik kısımlarında yer alan, farklı biyosentetik süreçlerde oluşur [40,53].

Uçucu yağların büyük çoğunluğu terpenoitlerden oluşmuştur. Bir kısmında ise, fenil propandan türeyen aromatik yapılar çoğunluktadır [31].

Düz zincirli hidrokarbonlardan kokulu olanlar ve etken maddeyi oluşturanlar çok azdır. Uçucu yağlarda bulunan C ve H den ibaret, oksijensiz terpenik maddelere de hidrokarbon denilmektedir. Fakat bu terpenik maddeler, ya dallanmış zincir biçimindedir ya da siklik bir yapı (halka yapısı) gösterir, bu bakımdan, düz zincirli hidrokarbonlardan değişik yapıda ve özelliktedirler [31].

Azot ve kükürt atomu taşıyan uçucu yağlar ise bitkilerde bir heterozitin yapısında yer almaktadır [31].

Terpenler ve bunların homologları, miktar olarak uçucu yağların önemli bileşenleri oluşturur. Bu moleküller 10 karbon atomlu monoterpenler, 15 karbon atomlu sekiterpenler, 20 karbon atomlu diterpenler, 30 karbon atomlu triterpenler ve 40 karbon atomlu tetraterpenlerden oluşur. Bu moleküller, 5 karbon atomlu hemiterpen olan "izopren" molekülünün kondenzasyonu ile meydana gelmiştir [8,53].



**Şekil 2.2.2:** İzoprenin moleküler modeli. R ve R', uzun moleküler zincirler oluşturan diğer izopren molekülleriyle bağlanabilirler.

Terpenoitler, asetat ünitelerinden sentezlenirler ve aslında orijinlerini yağ asitleriyle paylaşırlar. Geniş dallanma ve zincir reaksiyonu içerdiklerinden yağ



asitlerinden farklıdır. Yaygın terpenoitler metanol, kamfor (monoterpen) ve farnesol, artemisin (seskiterpen) dir [8].

Terpenler, havadan, nemden ve ışıktan etkilenecek şekilde kolayca bozulurlar. Bir çok terpen, oldukça dar bir aralıkta kaynadıklarından, bunları saf bir halde ayırmak zordur [55].

Uçucu yağlar genellikle uçucu terpenler olan monoterpenler ve seskiterpenleri içerirler. Bunlar genellikle, yiyecek, içecek, ilaç ve kozmetik ürünlerinde tat ve koku özelliklerinden dolayı kullanılırlar [56].

p-mentan serileri olan monoterpenler, yeryüzündeki bitkilerde geniş çapta bulunmaktadır ve bir çok uçucu yağın ve bitki ekstraktlarının temel bileşenleridir. Bunların en yaygın bileşiklerinden birisi, p-simen dir. p-simen, çeşitli amaçlarda ürünlerin sentezi için başlangıç maddesidir, biyolojik aktivite gösterir, yaygın baharatların bir bileşenidir [57].

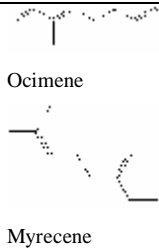
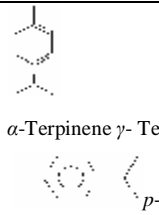
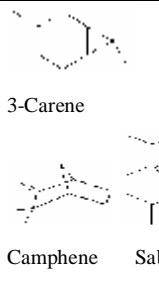
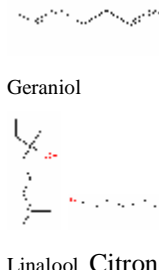
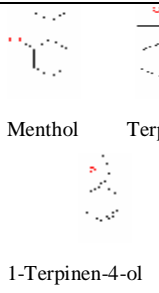
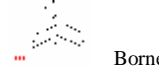
Seskiterpenler, hidrokarbon olarak veya doğada alkoller, ketonlar, aldehitler, asitler veya laktonlar gibi oksijenli formlarda bulunan 15 karbonlu terpenoitlerdir. Bir çok tıbbi uygulamada, aynı zamanda sabun ve parfüm yapımında kullanılan uçucu yağların önemli bileşenleridir [58].








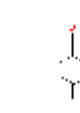
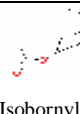



Fenilpropanlar, proteinlerin üretiminde gerekli olan amino asit metabolizmasının yan ürünleridir. Fenil alanin amino asidinin bozulması, sinamik asiti üretir. Sinamik asit, etanol (anason yağının bir bileşeni), eugenol (karanfil yağının bir bileşeni), vanilin (vanilyanın bir bileşeni) veya kumarin (güçlü rahatlatıcı etkisi olan çeşitli yağların bir eser bileşeni) gibi çeşitli maddeler için bir blok yapıdır [43].

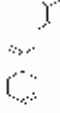

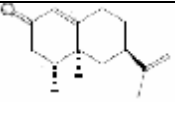



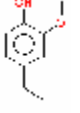

**Tablo 2.2.1:** Terpenlerin sınıflandırılması

Sınıf	İzoterpen Birimlerinin Sayısı	Bulunışları
Monoterpenler	2	Uçucu yağlar
Seskiterpenler	3	Uçucu yağlar, balsamlar
Diterpenler	4	Uçucu yağlar, reçineler, balsamlar, vitamin A
Triterpenler	6	Reçineler, steroller, steroidler, hormonlar
Tetraterpenler	8	Pigmentler
Politerpenler	>8	Bitki sıvısı, kauçuk

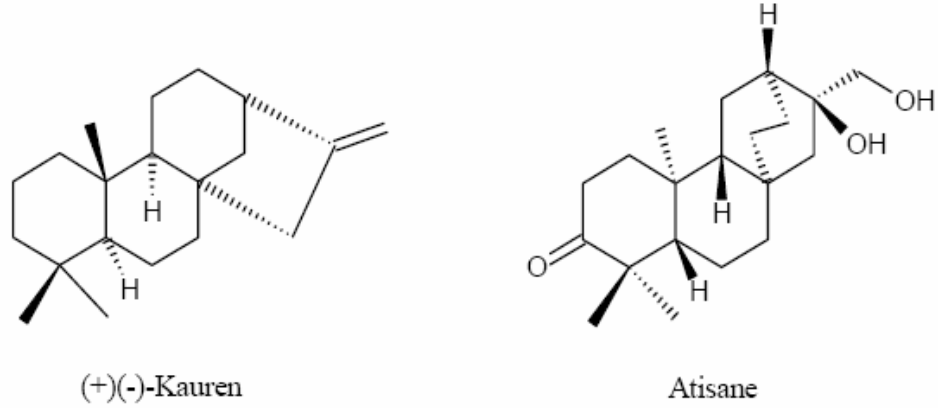
**Tablo 2.2.2:** Uçucu yağlardaki fonksiyonel grupların etkileri ve bu yapılara örnekler

	Molekül tipi	Etkileri	Halka sayısı	Örnek
Monoterpenler	Hidrokarbonlar	Uyarıcı	Asiklik	Ocimene, Myrcene 
			Monosiklik	$\alpha$ ve $\gamma$ Terpinene, <i>p</i> -cymene 
			Bisiklik	Pinenler, 3-Carene, Camphene, Sabinene 
	Alkol	Doğal tonik	Asiklik	Geraniol, Linalol, Citronellol 
			Monosiklik	Menthol, Terpineol, 1-Terpinen-4-ol 
			Bisiklik	Borneol 

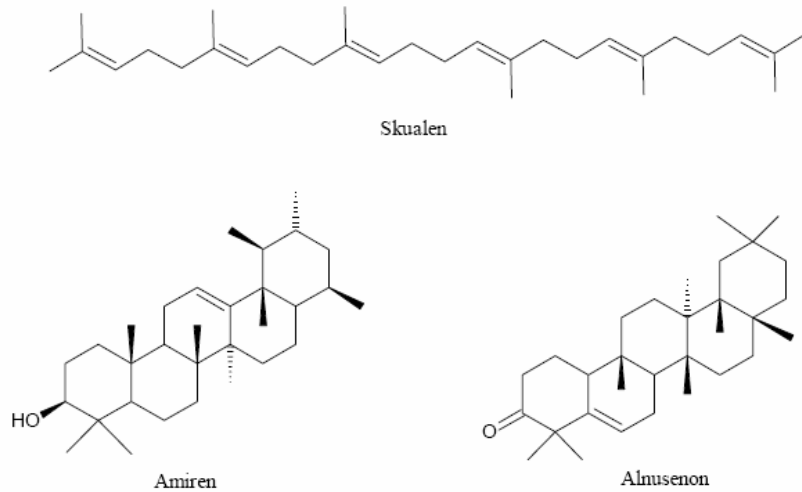
Monoterpenler	Aldehit	Yatıştırıcı	Asiklik	Geranial, Neral, Sitronellal	 Geranial  Neral  Citronellal
	Keton	Mukolitik	Asiklik	Tageton	 Tageton
			Monosiklik	Menthone, Carvone, Pulegone	 Carvone
			Bisiklik	Kafur, Fenkon, Thujone	 Thujone
	Ester	Antispazmodik	Asiklik	Linalyl acetate, Citronellyl acetate	 Citronellyl acetate
			Monosiklik	Menthyl, Terpinyl acetate	 Terpinyl acetate
			Bisiklik	Isobornyl acetate	 Isobornyl acetate
	Eter			Cineole (=eucalyptol)	 1,8-Cineole
	Oksitler	Balgam söktürücü		Ascaridol	 Ascaridol
	Fenol	Uyarıcı, Tahriş edici		Thymol, Carvacrol	 Thymol

<b>Seskiterpenler</b>	Hidrokarbon	Antienflamatuar		$\beta$ -Bisabolene, $\beta$ -Caryophyllene Longifolene	 $\beta$ -Caryophyllene
	Alkol	Muhtelif (Çeşitli)		Farnesol, Carotol, $\beta$ -Santalol, Patchoulic alcohol	 Patchoulic alcohol
	Keton	Muhtelif (Çeşitli)		Nootkatone, cis-Longipinane- 2,7-dion, $\beta$ - Vetivone	 Nootkatone
	Aldehit	Muhtelif (Çeşitli)		Sinelsallar	
	Ester	Muhtelif (Çeşitli)		Cedryl acetate	 Cedryl acetate
<b>Fenilpropanlar</b>	Estragol	Antispazmodik			 Estragol
	Anethol	Antispazmodik			 Anethol
	Eugenol	Hassaslaştırıcı			 Eugenol
	Cinnamic aldehyde	Antiseptik			 Cinnamic aldehyde

Uçucu yağlar sadece (10 karbon atomlu) monoterpenleri ve (15 karbon atomlu) seskiterpenleri önemli miktarda içerirler. Diterpenlere (20 karbon atomlu), sadece küçük miktarlarda ve adaçayı yağı (sklarol gibi) gibi birkaç yağda rastlanır [40,43].

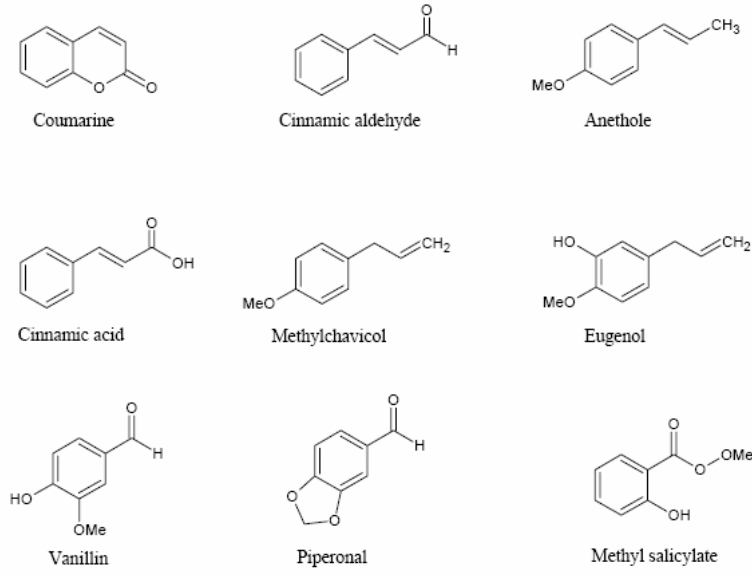


**Şekil 2.2.3:** Diterpenler



**Şekil 2.2.4:** Triterpenler

Bütün fenilpropanlar, fenol gibi bir aromatik halka yapısı içerirler. Örneğin, sinamik aldehit ve eugenol, uyarıcı ve tahriş edici ve de güçlü antiseptik etkileriyle bu grubun üyeleridir. Fesleğen yağındaki estragol ve anason yağında bulunan anethol gibi diğer önemli fenilpropanlar, daha az agresif ve otonom sinir sistemi üzerinde dengeli bir etkiye sahiptir. Aynı zamanda özellikle sindirim sisteminde güçlü antispazmodik etkiye sahiptir [43].



**Şekil 2.2.5:** Uçucu yağlarda bulunan temel fenilpropanlar

Bazı şifalı bitkiler ve bunların ekstralarında, yüzlerce bilinmeyen bileşik vardır ve bunların birçoğu düşük miktardadır. Ve de, aynı bitki materyallerinde genellikle değişkenlik mevcuttur. Güvenilir kromatografik yapı tayinleri kolay ve basit bir iş değildir. Kromatografi, çok güçlü ayırma kabiliyeti sunar, örneğin şifalı bitkilerin ekstralarında bulunan kompleks kimyasal bileşenler, bir çok basit alt parçalarına ayrılabilirler [59,60]. Uçucu yağların kimyasal analizi genellikle GC (kantitatif analiz) ve GC-MS (kalitatif analiz) kullanılarak yapılır. Temel bileşenlerin teşhisi, hem GC alıkonma zamanları hem MS verileri, referans standartlarına karşı karşılaştırılmasıyla gerçekleştirilir [34].

Analitik koşulların ve prosedürlerin dikkatlice tanımlanması gerekir. Bu koşullar ve prosedürler;

- yağ analizinin cihazı (cihazın model numarası ve yapımı);
- kolon tipi ve boyutları;
- taşıyıcı gaz oranı;
- enjeksiyon sıcaklığını, dedektör ve kolon sıcaklığını içeren sıcaklık program koşulları;
- kütle spektrumu (elektronik çarpışma şiddeti) [34].

### 2.2.7. Gaz Kromatografi ve Bitkilerdeki Uçucu Bileşenler

Bitkilerdeki farmakolojik aktif bileşiklerin, uçucu kimyasal bileşikler olduğu iyi bilinmektedir. Bu yüzden, gaz kromatografi ile uçucu bileşiklerin analizi, bitkilerin analizinde çok önemlidir [60]. 1950 lerde icadından beri, GC, uçucu terpenoidlerin ayrımında, teşhisinde ve ölçümünde çok iyi metottur. 1980 lere kadar, bileşenlerin ayrımında durgun faz olarak kullanılan dolgulu kolon (geniş çaplı, kısa kolon) kullanılabilir en iyi metottu ve hala uçucu yağların, terpen ekstraktlarının analizinde kullanılmaktadır [56].

Uçucu yağların GC analizi, birtakım avantajlara sahiptir. İlk olarak, uçucu yağın GC si, bitkiyi tanımlamak için kullanılabilen makul yapı tayinini verir. Uçucu yağda organik bileşiklerin bileşimi ve bağıl konsantrasyonu her bir bitkide karakteristiktir. Uçucu yağın içindeki safsızlığın varlığı kolayca tayin edilebilir. İkinci olarak; uçucu yağın ekstraksiyonu, oldukça doğrudur ve standardize edilebilir [60].

GC nin avantajları hemen hemen bütün uçucu kimyasal bileşiklerin yüksek duyarlılığında yatmaktadır. Bu, özellikle klasik FID tayini ve GC-MS için doğrudur. Ayrıca kolonların yüksek seçiciliği, aynı zamanda oldukça kısa zamanda bir çok uçucu bileşiğin ayrımını sağlar. Bu yüzden, geçen on yılda GC, bitkilerin araştırma alanında popüler ve kullanışlı analitik cihazdır. Özellikle GC-MS cihazının kullanımı ile, bileşiklerin tanımlansında güvenilir bilgi elde edilebilir. Ancak, GC nin en ciddi dezavantajı, polar ve uçucu olmayan bileşiklerin olduğu numunelerin analizi için uygun değildir. Bu yüzden, türevlendirmeyi içeren uzun süreli numune hazırlaması gereklidir [60].

### 2.2.8. GC-MS ve Bitkiler

Günümüzde, kompleks karışımların (örneğin uçucu yağların) analizi, genellikle GC-MS ile yapılır. Yüksek-basınçlı kapiler kolonlarda ayrılan bileşenler, genellikle sıcaklık programlamasıyla yüksek performans kapiler kolondan ayrılır ve onların kütle spektrumları temel alınarak tanımlanır [38].

Kütle spektrometresi, moleküler analizde en seçici ve en duyarlı metottur, molekülün yapısı ve molekül ağırlığı hakkında bilgi sağlar. Kütle spektrometresi ile kombine edilen kromatografi;

Ü hem tanımlama metodu,

Ü hem de bir ayırma metodu ile avantaj sağlar.

Kütle spektrometresinde, bileşikleri iyonlarına dönüştürmek ve sonra oluşan iyonları m/z oranlarına göre ayırmak için bir dizi metot vardır. Gaz kromatografide kullanılan genel iyonizasyon metotları;

Ü elektron etkisi (EI) ve

Ü elektron-yakalama iyonlaştırma (ECI) dır.

EI, pozitif iyonları seçmede, ECI, genellikle negatif iyonları (ECNI) seçmede avantajlıdır. EI özellikle rutin analizler için kullanışlı olup yapı aydınlatılmasında kullanılan kütüphane taramasına imkan sağlayan, tekrarlanabilir kütle spektrumu vermesi, özellikle bitkilerdeki uçucu yağın analizinde kullanılmasına öncelik sağlar.

GC-MS ile insanlar, hem bitkideki uçucu yağın kromatografik yapı tayinini hem de kalitatif ve kantitatif bileşimiyle ilgili bilgi sağlar. Bitki analizinde kullanılan GC-MS in en azından iki önemli avantajı vardır [60].

- 1) Kapiler kolonla genellikle yüksek kalitede kimyasal yapı tayini yapabilen, çok iyi ayırma kabiliyetine sahiptir.
- 2) Kütle spektroskopisiyle ve karşılığı olan kütle spektral veri tabanı ile araştırılan bitkinin kalitatif ve nispeten kantitatif bileşimiyle ilgili bilgiler verir [60].

MS, ayrılan bileşenlerin tanımlanması için ilave veri sağlanmasında ikinci bir kromatografik dedektör olarak kullanılır. GC-MS, elde edilebilirliği arttığından, bilim insanlarının büyük bir çoğunluğu, piklerin tanımlanması için kütle spektrumundan yararlanmaktadır. En sıklıkla kullanılan tanımlama metodu, MS kütüphanesinde kayıtlı spektrumların karşılaştırılmasıdır [44].

Günümüzde, bileşenlerin kimyasal yapısı hakkında çoğu bilgiyi içeren kütle spektrumu, kalitatif tayinlerde sıklıkla uygulanır. Çoğu organik bileşiklerin karakteristik kütle spektrum özelliği genellikle kullanılan MS kütüphanelerinin bir veya daha fazlasında mevcuttur. Kütüphanelerdeki MS in geniş çeşitliliği farklı



şartlar altında kaydedildiğinden, kimyasal yapı bakımından benzer maddelerin veya izomerlerin belli piklerinin yeterli kesinlikte tanımlamasını imkansız kılar [38].

Uçucu yağlar, terpen veya fenilpropiyonik karışımıdır. Bu bileşikler arasında yapısal farklılıklar minimaldir. Bu bileşenlerin MS i çok benzer olup, piklerin tanımlanması çok güç hatta bazı zaman imkansızdır. Gaz kromatografi kütle seçici dedeksiyon (GC-MSD) ile bileşimi tespit etmek, analitik sonuçların güvenilirliğini arttırmak ve de mümkün kılmak için hem MS hem de bir tanımlama kriteri olarak RRI ni kullanmak gereklidir [44].

Ayrılan bileşenlerin alıkonma zamanları; kolon, sıcaklık, basınç gibi çoğu faktörlere bağlı olduğundan; bileşenlerin doğru değerlendirilmesi yapılamaz. Operasyon şartlarını (basınç, sıcaklık) elimine etmek için, alıkonma zamanı yerine bağıl alıkonma zamanı (RRT) kullanılır [44].

### 2.2.9. Uçucu Bileşiklerin Analizinde Retention İndeks Değerleri

Retention indeks değerinin ölçümünün en popüler yolu Kovats tarafından ileri sürülmüştür. Bu prosedürde, RI ler kullanılarak ve izotermal koşullar altında hesaplanır ve referans maddeler (genellikle hidrokarbonların homolog serileri), bir logaritmik interpolasyon yapılanmasıyla kullanılır [61].

RI ler için, karşılaştırılabilir polaritedeki sabit faz üzerinde ayrılan farklı polaritedeki sabit fazlar çoğu bileşiklerin RI değerleri % 1 standart sapma (SD) ile farklı laboratuarlarda hesaplanmıştır. Bunun anlamı, bileşenler 500 den 2000 e kadar dikkate alındığı zaman,  $\Delta RI$  5 den 20 ye kadar elde edilmesi gerektiğini ifade eder. Ancak, benzer bileşenlerin literatürdeki farklı değerlerin gözlenebileceğine de dikkat edilmesi gerekir [61].

#### RI Değerlerinin Hesaplanması

Retention indice lerin, n-alkanlar ( $C_8-C_{17}$ ) referans olarak kullanılarak hesaplanması (2.5.1) formülde ifade edilmiştir.

$$RI(\gamma) = 100 \times z + 100 \times \frac{RT(\gamma) - RT(z)}{RT(z+1) - RT(z)} \quad (2.5.1)$$

RI( $\chi$ ): Bilinmeyen bileşik  $\chi$  in alıkonma indeksi,

z: Bilinmeyen bileşik  $\chi$  den önce alıkonan n-alkanın karbon atom sayısı,

z+1: Bilinmeyen bileşik  $\chi$  den sonra alıkonan n-alkanın karbon atom sayısı,

RT( $\chi$ ): Bilinmeyen bileşik  $\chi$  in alıkonma zamanı,

RT(z): Bilinmeyen bileşik  $\chi$  den önce alıkonan n-alkanın alıkoyma zamanı,

RT(z+1): Bilinmeyen bileşik  $\chi$  den sonra alıkonan n-alkanın alıkoyma zamanı [61].

### 2.3. KROMATOĞRAFI

Kromatografi, ayrılacak maddelerin; bir hareketli fazda bir kolon sistemi boyunca taşınmasını ve sabit fazla etkileşmesini sağlayan fiziksel ayrımdır. Bu etkileşim, numune bileşenlerinin, (numuneyi çeşitli bileşenlerle ayrılmasını sonuçlandıran) iki faz arasında dağılmasını sağlar [62].

Sabit faz, bir katı madde ve hareketli faz, ya bir sıvı (sıvı-katı kromatografi) ya da gaz (gaz-katı kromatografi) olabilir. Alternatif olarak, sabit faz bir sıvı ve hareketli faz ya bir sıvı (sıvı-sıvı kromatografi) veya bir gaz (gaz-sıvı kromatografi) olabilir [62]. Ayrıca, sabit faz bir sıvı veya katı, hareketli faz süper kritik akışkan (süper kritik akışkan kromatografi) olabilir [63].

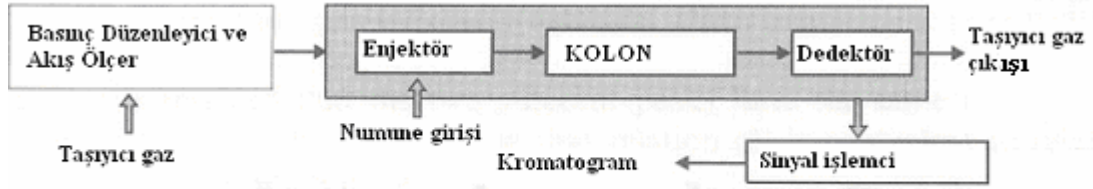
#### 2.3.1. GAZ KROMATOĞRAFI

Gaz kromatografi (GC), enstrümental ayırım metotlarından en yaygın olarak kullanılan bir analitik tekniktir. Uçucu organik bileşiklerin teşhisini ve hızlı bir şekilde ayrımını sağlar. GC, özellikle kompleks karışımların analizlenmesinde faydalıdır [64,65].

Geleneksel teknikler kullanılarak yapılan kimyasal analizler yavaş ve zahmetlidir, fakat GC kullanılarak birçok maddenin bir kaç dakika içinde analizini yapmak mümkündür [64].

Gelişmiş GC sistemleri ile, 100 farklı bileşik yaklaşık bir iki saat içinde kolayca ayırabilir ve saptayabilir. GC gelişmeden önce bitki uçucu bileşenlerinin analizi çok zaman alıcı bir süreçti, fakat kişniş yapraklarından uçucu bileşenlerin

analizi GC ile yapıldığında, yaklaşık 60 dakikada 30 majör aromatik bileşen ayrılmış ve saptanmıştır [64].



**Şekil 2.3.1:** Gaz kromatografinin sistematik diyagramı [66].

Gaz kromatografisi, sabit fazın niteliğine göre iki alt sınıfa ayrılır.

### 1- Gaz-Katı Kromatografisi (GSC):

Kolon (sabit faz) silika, alümina veya aktif kömür gibi katı materyalden oluşur. Ayırma işlemi, katı yüzeyinde adsorpsiyonu sağlar. GSC, hava bileşenleri, H<sub>2</sub>S, CO ve NO<sub>x</sub> ler gibi düşük molekül ağırlıklı gazların ayrılmasını ve tayinini sağlar. Lineer olmayan adsorpsiyon izotermelerinin neden olduğu aşırı kuyruklanmadan, yüzey koşullarının yeniden oluşturulmasındaki zorluklardan ve de mevcut alanı daraltan reaktif gazların aşırı alıkonmalarından dolayı uygulama alanı sınırlıdır. GSC ve düşük kaynama noktalı hidrokarbonların ayırımında kullanılmaktadır [65,66].

### 2- Gaz-Sıvı Kromatografisi (GLC):

Gaz-sıvı kromatografide sabit faz, katı destek üzerine uçucu olmayan sıvı, ince bir tabaka olarak tutturulmuştur. Katı tabaka genellikle, kromatografik işlemlerde hiçbir etkiye sahip değildir ve sıvı film tabakasının tutturulma kabiliyetinden dolayı seçilmiştir. En yaygın destek maddeleri, gözenekli inert maddeler, özellikle toprak diatomeler ve sıkıştırılmış ateş tuğlasıdır. Tanecik boyutu tamamen standartlaştırılmalıdır. Tipik çap aralıkları 60-80 mesh (yaklaşık 0,25- 0,18 mm), 80-100 mesh (0,18-0,15 mm) ve 100-120 mesh (0,15-0,13 mm) dir. Tanecik

küçüldükçe, kolon boyunca daha fazla gaz geçmeye zorlanır. Nadiren özel amaçlar için, granül teflon veya cam taneleri gibi diğer dolgu maddeleri seçilir [66].

Bazı sistemlerde destek maddesi, sıvı fazdan bir çözünen maddeyi kısmen adsorplayarak komplikasyonlar göstermektedir. Sonuçta, bileşik hareketli faza yavaşça geçer. Bu da pik kuyruklanmasına neden olur. Bu etki, genellikle katının dimetil-klorosilan ile muamele edilmesiyle azaltılabilir, aynı materyal bazen, hidrofobik yapmak için cama eklenir. Bu işlem "silanlama" olarak adlandırılır [66].

### **2.3.1.1. Kapiler Kolonlar**

Sabit sıvı faz için destek maddesi olarak davranan metal, cam veya organik polimerlerin uzun kapileri kullanılarak tanecikli destek maddesinin elimine edilmesiyle mümkündür. Tipik boyutlar, 50 m uzunlukta, 0,25 mm iç çapındadır. Avantajları, son derece küçük (<5 µg) numuneleri ve çok sayıda teorik tabakayı içerebilen, ölçüsü verilmiş bir fırının yüksek etkisini kontrol altında tutma yeteneğidir [66].

### **2.3.1.2. Sıvı Faz**

Özellikle spesifik ayırmalar için uygun olarak bildirilmiş yüzlerce sıvı vardır. Bunlar en çok polarite derecelerinden dolayı ve kullanılan sıcaklık aralıklarından dolayı farklılık gösterirler. Sıvıların sınırlı sayıdaki uygulamalarının çoğunluğu yeterli olacaktır. Aşağıdaki liste, Perkin-Elmer kurumunun çok yönlü seçimi sağlamak için bulduğu 13 materyali vermektedir [66].

**Tablo 2.3.1:** Sıvı Faz Olarak Kullanılan Maddeler ve Sıcaklık Aralıkları

Materyal	Sıcaklık, °C
1. Skualan (C <sub>30</sub> H <sub>62</sub> , dallanmış)	150
2. Apiezone-L gres	250-300
3. Didesyl fitalat	165-170
4. Di-(2-etilhexil) sebakat	150
5. Metil silikon yağı, düşük viskozite (DC-200, Dow Corning)	200
6. Fenil silikon yağı (DC-550, Dow Corning)	180-220
7. Metil silikon zamkı (SE-30)	300-350
8. Polietilen glikol (Carbowax 1540)	150
9. Polialkilen glikol (Ucon yağı LB-550-X)	180-200
10. Polialkilen glikol (Ucon yağı 50- HB-2000)	180-200
11. Polifenil eter (OS-138)	200-225
12. Bütandiol süksinat poliester "BDS"	200-205
13. Dietilen glikol süksinat poliester "DEGS"	205-210

Yukarıda ifade edilen sıcaklıklar, kullanılan limitlerin daha üstündedir; başka faktörlere bağlıdır, bundan dolayı büyük limitler göz önüne alınmamaktadır. Böylece, bazı dedektörler, substrat buharının kısmi basıncını diğerlerinden daha çok tolere eder. O halde, eğer kısa bir süre bekletilecekse bir sıvıyı, daha yüksek limitine veya biraz yukarısına ısıtmak mümkün olabilir. Daha düşük sıcaklık limiti (yukarıda listelenmemiştir), donma veya çok artan viskozite gibi bazı faktörlere bağlıdır [66].

Sıvı fazın polaritesi genellikle, dielektrik sabiti açısından belirtilmez. Pentan, bütan ve propan gibi apolar maddeler, skualan gibi bir apolar sıvıda (fakat, süksinatlardan biri gibi bir polar sıvıyı içererek) kolayca çözülebilir. Bunların pikleri, aynı boyutlardaki kolonda birbirlerine çok yakın düşmektedir. Kapiler kolonlar genellikle, kolon boyunca bir uçucu çözgen içindeki % 10 solüsyonunun küçük bir miktarı ile kaplanır [66].

GSC nin saf katısı ve GLC kaplanmış destek maddesi arasında ortada düşünülebilen başka dolgulu kolon mevcuttur. Bu "stren" ve "divinilbenzen" nin bir kopolimerinin gözenekli taneciklerini içeren bir dolgudur. Numunenin bileşenlerinin gaz faz ve gözenekli amorf tanecikler arasında hemen değiştiği görülür. Gözenekli amorf tanecikler, bir adsorbandan çok bir çözgen gibi davranır. Bu materyal son derece iyi ayırım gerçekleştirir. Maksimum makul sıcaklık, yaklaşık 250 °C dir [66].

Bu kolonlardan herhangi birisinin genellikle, kullanmadan önce şartlandırılmaları gerekir. Bu, en yüksek makul sıcaklıkta birkaç saat azot gazı ile yıkanarak başarılır [66].

### 2.3.1.3. Taşıyıcı Gaz

Mobil faz veya taşıyıcı gaz, yüksek basınçlı durumda elde edilen oldukça saf gazdır. Gazın seçimi aletin dedektörüne bağlıdır. Taşıyıcı gaz, kolonun özelliğine bağlı olarak 2 ve 50 cm<sup>3</sup>.dk<sup>-1</sup> arasında bir hızda sağlanır. Bu hızı sağlamak için 40 psi (3 bar) basınç gerekebilir. Kolon sıcaklığının bazı ayrımlar esnasında yükselmesi için programlandığı zaman bile, akış hızında ani değişimlerin olmamasını sağlamak için bir akış kontrolörü kullanılır. Genellikle kullanılan taşıyıcı gazlar, dolgu kolonlar için azot ve kapiler kolonlar için "hidrojen" ve "helyum"dur [67,68].

Bir inert gaz olan taşıyıcı gaz, bir gaz jeneratörü veya bir gaz silindiri tarafından sağlanır. Taşıyıcı gazlar çok yüksek saflıkta olmalıdır, çünkü oksijen veya su varlığı, sabit fazı bozabilir, kolonda sızmaya neden olabilir ve nihayetinde kolonu tahrip eder. Bu yüzden, gaz temizleme için, genellikle numune girişinden önce cihazlar yerleştirilir [69].

Taşıyıcı gazın seçimi, birkaç faktöre bağlıdır:

- Uygun dedektör işlemcisine (GC nin MS ile kombinasyonu, He gerekir.)
- Emniyetine (güvenlik) ( H<sub>2</sub> patlayıcıdır)
- Fiyatına (N<sub>2</sub> en ucuz gazdır)
- Ayırma yeteneğine
- hızına da bağlıdır.

H<sub>2</sub>, vs gibi bütün gazların düşük viskozitelerinden dolayı en hızlı hareketli faz ile, kolonun çalışmasını sağlar. Bu da yüksek verimlilikte kısa zamanda analiz sağlar [69].

Taşıyıcı gazın özelliklerini özetlersek;

• Kimyasal inertlik

• Yüksek saflık (su, oksijen)

• Dedektör uygunluğu

Ä Ekonomi/Güvenlik sorunları

Ä Verimlilik/Hız

Taşıyıcı gazın cinsine bağlı olarak hızı ve verimliliğiyle ilgili, tabaka yüksekliğinin minimum koşulu istenir [69].

Genellikle taşıyıcı gaz olarak helyum kullanılır. Bunun seçiminde başlıca iki neden vardır. Bunlardan birincisi, GC de en yaygın kullanılan dedektörlerin gazın termal iletkenliğine bağlı olarak çalışmasıdır. Bu termal iletkenlik özelliği hidrojen ve helyum için, diğer gazlara göre daha yüksektir. Taşıyıcı gaz olarak hidrojen kullanımının iki sakıncası vardır:

- Yanma ve patlama riski,
- indirgen veya doymamış bileşen örneklerine karşı reaktiflik göstermesidir.

Helyumun diğer avantajı ise, düşük yoğunluğundan dolayı daha büyük akış oranları kullanılabilirdiğinden, ayırım için gereken zamanı azaltmasıdır. Argon veya azot gibi diğer gazlar ise, spesiye dedektörlerde kullanışlıdır [66].

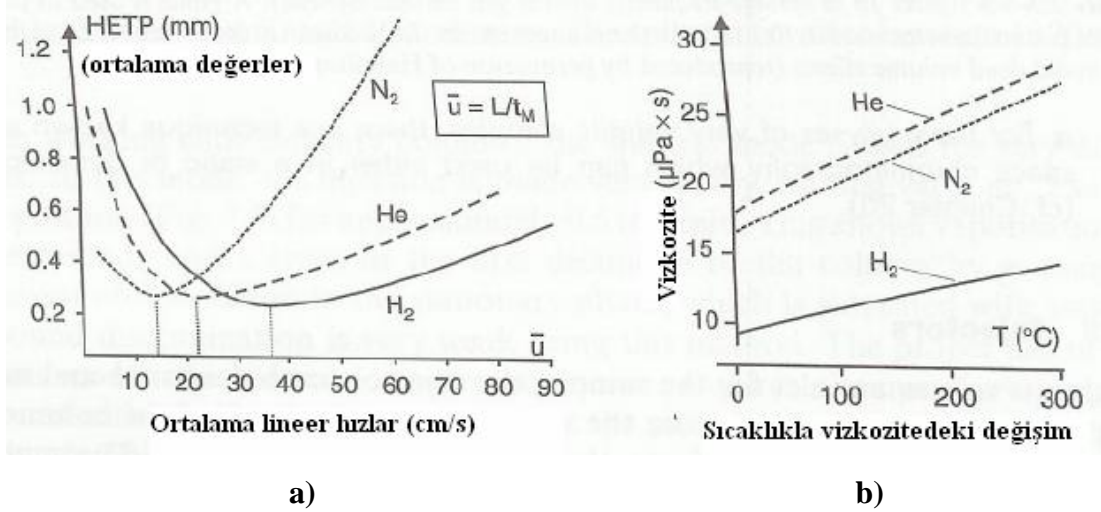
Gaz kromatografide taşıyıcı gazın niteliği, sabit ve hareketli faz arasındaki dağılım katsayısını, K, fazla değiştirmez.

$$K = \frac{C_{(s)}}{C_{(m)}}$$

$C_{(s)}$  : Analitin sabit fazdaki konsantrasyonu

$C_{(m)}$  : Analitin hareketli (mobil) fazdaki konsantrasyonu

Fakat, taşıyıcı gazın viskozitesi ve akış oranı, kolonda analitin ayırımında verimliliği ve dedeksiyonun hassaslığını etkiler. Kolonun başlangıcındaki basınç (yüzlerce kPa), ya mekanik olarak, ya da kolondaki akış oranını (gazın lineer hızını) optimum değerde olmasını sağlayan bir elektronik cihaz kullanımı sayesinde sabit tutulur. Analiz esnasında bir sıcaklık programı kullanıldığında, taşıyıcı gazın akış direnci artarak mobil fazın viskozitesi artar (şekil 2.3.2). Bu yüzden bu etkiyi gidermek için doğru basınç seçimi önemlidir.

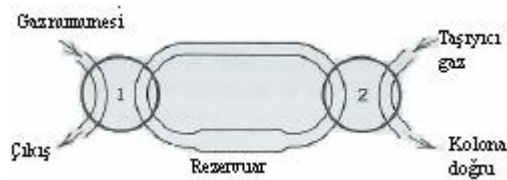


**Şekil 2.3.2:** Taşıyıcı gazın optimum lineer hız ve viskozite. a) Ortalama lineer hızlar, b) Sıcaklıkla viskozitedeki değişim [66].

#### 2.3.1.4. Numune Enjeksiyonu

GC nin önemli bir özelliği, genellikle sıvı olan 0,1 den 50  $\mu L$  ye kadar olan küçük miktardaki numuneleri kullanabilme kabiliyetidir. Ölçülü numuneleri yüklemeye üç metot vardır; valf ile, ampul ile ve şırınga ile [66].

*Valf metodu*, özellikle gaz buharları örnekleme için uygundur.



**Şekil 2.3.3:** Gaz örnekleme valfi

Şekilde 2.3.3 de gösterilen gaz örnekleme valfi, bir çift aynı iki-yollu vana içerir. Yine şekilde gösterildiği gibi taşıyıcı gaz, standby (bekleme) durumunda kolondan geçtiği görülmektedir. Numuneyi almak için No 1 vanası  $90^{\circ}$  döndürülür, böylece rezervuar gaz numunesiyle dolar. Sonra No 1, tekrar eski konumuna getirilir ve No 2,  $90^{\circ}$  döndürülür, gazın ölçülü miktarı kolon içine geçer. Bu aletin ustaca yapılmış bir çok modifikasyonu, çift ağızlı tek vana veya lineer sürgülü bir mekanizma ile benzer valf kullanmak için yapılmıştır [66].



Numunelerin ampul ile verilmesi muhtemelen en kesin, fakat kullanışlı olmayan bir metottur. Numune, gerekirse soğutulmuş olarak kırılabilir, cam ampule koyulup kapatılır ve tartılır. Sonra ampul, kolonun başındaki ısıtılan özel hazne içine gönderilir. Taşıyıcı gaz haznenin etrafında akarken, ampül mekanik olarak kırılır. Bu sıcaklık soğutulmuş numune anında hemen buharlaşır ve numune kolon içine sürüklenir [66].

Enjeksiyon tekniği, en yaygın olarak kullanılan metottur. Bu metotta kullanılan şırınga, tıbbi deri altı şırınga ile aynı prensipte çalışır. 0,1 µL ye kadar ulaşan bir çok kalibre edilmiş boyutu mevcuttur. Doğal kauçuk, neopren veya özellikle yüksek sıcaklıkta çalışan, içerisinden enjektör sokulabilen silikon kauçuğun değiştirilebilir bölmesiyle, enjeksiyon sağlanır. Şırınga düşük viskoziteli sıvıyla veya gazla kullanılabilir [66].

Numuneler genellikle uçucu organik çözügen içinde çözülür ve kolondan önce bir enjektör hücrelerine enjekte edilerek hızla buharlaştırılır (Kolon sıcaklığının 50 °C üstündedir.). Bazen termal olarak kararsız olan bileşiklerin bozulmasını minimize etmek için, direkt olarak kolonun başına enjekte edilirler. Enjeksiyon bir mikro şırınga (1-10 µL kapasiteli) dan, bir sızdırmaz silikon kauçuk bölme içine doğru yapılır. Bu işlem çoğunlukla otomatikleştirilmiştir. Daha etkili enstrüman kullanımı ile, daha iyi doğruluk elde edilebilir [67].

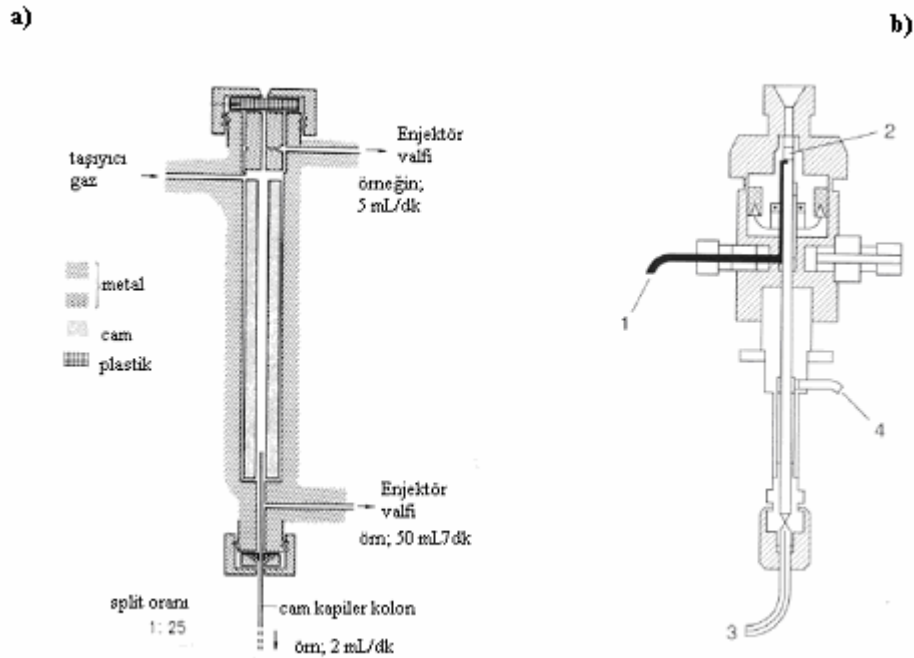
Numune buharlaştıktan sonra taşıyıcı gazla kolona taşınır. 1 µL sıvı numune, buharlaştıktan sonra birkaç yüz µL buhara dönüşür. Kolon kapiler olduğu takdirde, bu kadar çok büyük hacmin bütün kolona sığmayacağı açıktır. Örneğin, 0,2 mm I.D. ve 25 m uzunluktaki bir kapiler kolon toplamda 800 µL den daha az hacme sahiptir. GC kapiler kolonuna bütün buharlaşmış numuneyi göndermenin mümkün olmadığı açıktır. Bu nedenle, bu problemi çözmek için iki temel imkan önerilir [69].

i) Enjektördeki numuneyi buharlaştırma durumunda; numune ısıtılmış bölmeye bir şırınga ile enjekte edilir ve buharlaştırılır. Buharlaşan numunenin ya sadece bir kısmının kapilerden geçmesine izin verilir; (bu "split enjektörü" ile uygulanır) ya da çözügenin büyük kısmı (ve numunenin küçük bir kısmı da) enjektörde numune bileşenlerinden ayrılır ("Splitless mod" unda numune bileşenleri genellikle, kolonun başında ya "soğuk tuzak" ya da "solvent tuzak" ile tekrar yoğunlaştırılır.) [69].

ii) Toplam sıvı hacmi, bir şırınga yardımı ile soğuk enjektöre eklenir ve sadece çözgen ilk olarak dikkatlice buharlaştırılır ve genellikle ya kolonun başında ya da "alınma boşluk"unda tekrar yoğunlaştırılır. Sıcaklık koşullarının seçiminde dikkatli olmak gerektiğinden numune, ayırma sisteminin başında ayrılır, sonra numune buharlaşır ve ayırma kapilerine gönderilir [69].

### 2.3.1.4.1. Split ve Splitless Enjeksiyonu

Kapiler kolonlar, küçük akış hızıyla kullanıldığı zaman, en küçük enjeksiyon hacimleri bile kolonu doyurabilir. Enjektörler, iki moda çalışır; akış ayrılmalı veya ayrılmasız split/splitless olarak adlandırılır [63,69].



**Şekil 2.3.4:** a) Split-splitless enjeksiyonun sistematik gösterimi. b) Kolonda soğuk enjeksiyonun gösterimi. 1 Taşıyıcı gaz girişi, 2 conta, 3 kapiler kolon, 4 soğuk gaz.

"Split" modunda taşıyıcı gaz oldukça büyük bir akışla buharlaştırma bölmesine varır (şekil 2.3.4). Bir enjektör valfi, akan gazı (taşıyıcı gaz ve buharlaşan numune karışımını) kolonun başında iki kısma ayırır. Gaz karışımının büyük kısmı, dışarı atılır ve sadece küçük bir kısmının ayırma kapilerinden akışına izin verilir. Split oranı 1:20 ve 1:500 arasında değişir. Enjeksiyon bölgesinin dar olması ve

numunenin küçük bir bölünmüş kısmının kapilere girişi, kolondan taşmayı önlediğinden avantaja sahiptir [63,69].

Uygulamada kolaylıkları olmasına rağmen, bu enjeksiyonun bazı dezavantajları vardır. Bazı durumlarda özellikle uçuculuk aralığı çok farklı olduğu zaman, bazı bileşenlerin kütle ayrımı gözlemlenir. Bu yüzden, kantitatif analizde sistematik hatalar meydana gelebilir. Diğer dezavantajı; özellikle eser analizlerde, sadece bir kısım analitlerin kapilere transfer olması ve dedektöre ulaşmasıdır. Numunenin asıl kısmı split enjeksiyon yolu ile çıkarılır ve bu yüzden dedeksiyon için kayıptır [63,69].

Bunun gibi enjeksiyon problemlerinin üstesinden gelmek için "splitless " modu çalışılabilir [63,69].

Kapiler kolonla çalışırken çok seyreltik numunelerde "splitless" modu kullanılır. Bu enjeksiyon modunda, 2 nolu valfi [62] kapalı bırakarak, enjeksiyon yaklaşık 0,5-1 dk da çok yavaş bir şekilde yapılır. Bu, çözgen ile doyurulmuş sabit fazda dağılım mekanizması ile, bileşiklerin ve çözgenin kolonun ilk desimetresinde buharlaşmasını sağlar. Bu metot kullanılarak, bileşiklerin ayrımı çok zayıftır. Bazı deneyimlere dayanan bu enjeksiyon yönteminin, uygun kullanımı kolonda çözgenin, analitlerden önce gidebilmesi için, düşük sıcaklık ile başlayan bir sıcaklık programı gerektirir. Bu yöntem genellikle eser analizler için kullanılır. 2 nolu valfin açılması, daha az uçucu olan bileşiklerin enjektörden kolona geçmesine ve analizin yapılmasına imkan sağlar [69].

Splitless enjeksiyonundan hemen önce split kapatılır, sonra numune ısınmış enjektöre yavaşça enjekte edilir, numune ve çözgen buharlaşır. Bu yöntemde kolonun, oldukça düşük sıcaklıkta, solventin kaynama noktasından daha düşük sıcaklıkta olması önemlidir. Bu yüzden uçucu çözgen kolonun başında yoğunlaşır ve burada bir sabit faz türü oluşur. Enjektörde buharlaşan uçucu numune bileşenleri, sıvı formda tekrar çözülerek tekrar ayarlaması yapılır ("çözgen tuzağı"). Sıcak enjektörde buharlaşmış olan numune içindeki uçuculuğu az bileşenler, soğuk kolonun başında tekrar yoğunlaştırılır ve yine ayarlanır ("soğuk tuzak") [69].

Bu iki işlemden sonra split yaklaşık olarak 30-90 s açık tutulur ve çözgenin geri kalan kısmının split valfi ile püskürtülerek çıkartılması sağlanır. Kolonun başında, ilk olarak bir sıvı kaplama formunda olan çözgen, enjektörden dedektör

tarafına doğru kademeli olarak buharlaşır. Bu etki, numune bileşenlerinin tekrar ayarlanmasını sağlar. Sonuçta numune, bu enjeksiyon tekniği için zorunlu olan bir sıcaklık programının uygulanmasıyla buharlaştırılır. Bu işlem, gözlenen çözgen pikinin geniş kuyruklanmasını önler ve numune bileşenlerinin asıl kısmının kolona ve son olarak dedektöre transferini sağlar. Bu yüzden eser analizlerde seyreltik numunelerin analizlenmesinde elverişli bir tekniktir [69].

Kapilerin başında çözgenin tekrar yoğunlaşması sabit faza zarar verdiği için dezavantaj olabilir (çünkü, yoğunlaşmış sıvı tarafından kısmen çözülebilir) ve bu yüzden sadece kimyasal bağlı fazlarla olan kolonlar kullanılmalıdır. Diğer kısıtlama; yoğunlaşmış çözgen ile sabit fazın ıslanabilirliğinin gerekliliğidir, yoksa damlacıklar bir sıvı tabakadan daha çok oluşur. Bu problemler, enjektör ve ayırma kolonu arasına monte edilmiş, sabit fazsız geniş gözenekli bir kapilerin kullanılmasıyla giderilebilir [69].

#### Split ve splitless enjeksiyonun avantaj ve dezavantajlarının özeti

##### Split Enjeksiyon

Avantaj	Dezavantaj
<ul style="list-style-type: none"> <li>ÜEnjeksiyon bölgesinin darlığı</li> <li>ÜKüçük numune kesri, fazla yüklemeyi önler</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>ÜNumune bileşenlerinin kütle ayrımı (uçuculuğun farklı aralığı)</li> <li>ÜKantitatif analizde sistematik hata</li> <li>ÜEser analizlerde; dedektöre sadece analitlerin bir kısmının ulaşması</li> </ul>

##### Splitless Enjeksiyon

Avantaj	Dezavantaj
<ul style="list-style-type: none"> <li>ÜÇözgen pikinin geniş kuyruklanmasını önler</li> <li>ÜNumune bileşenlerinin esas kısmının dedektöre transferini sağlar</li> <li>ÜEser analizlerin: seyreltik numunelerin analizlenmesinde elverişli yöntemdir.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>ÜKapilerin başında çözgenin tekrar yoğunlaşması: sabit fazın zarar görmesi muhtemeldir.</li> <li>ÜSadece kimyasal bağlı kolonlar kullanılması</li> <li>ÜYoğunlaşmış çözgenlerde sabit fazın ıslanabilirliğinin gerekliliği</li> </ul>

[69]

#### 2.3.1.4.2. Kolonda Soğuk Enjeksiyon

Numune direkt olarak kolona enjekte edilir ve buharlaşması, enjeksiyondan sonra meydana gelir. Bu, çok özel bir mikro şırınga gerektirir. Enjektör (çelik veya

silikon) yaklaşık 0,15 mm lik bir çapa sahiptir ve kolonun veya ön-kolonun içine girecek şekilde ayarlanır. Normal çalışma sıcaklığına yükselmeden önce 4 °C tutulur. Bir otosampler yardımı olmadan idare etmenin çok zor olduğu bu yaklaşım, ısı bozunan bileşikler (biyokimyada uygulama) için kullanışlıdır ve farklı uçuculuktaki bileşiklere karşı ayırım yapamadığı bilinir [63].

### **Kolon Enjeksiyonunun Avantajları**

Ü Kütle ayırım etkilerini önler

Ü Eser analizler: Kolona (ve dedektöre) numunenin kantitatif eklenmesini sağlar

Ü Kararsız bileşenler termal olarak zorlanmaz. [69]

### **2.3.1.5. FIRIN**

Gaz kromatografisi, kolonu rahatlıkla taşıyacak yeterli hacmi olan bir fırına sahiptir. Ve bu fırın 40 ile 450 °C arasında, 0,1 °C içinde stabilize olan istenilen sıcaklığa ayarlanabilir. Fırın atmosferi, sürekli zorunlu havalandırma ile havalandırılır. Azot veya karbondioksitin içeri girebildiği kriyojenik bir valf kullanılarak fırın, düşük sıcaklıklara ayarlanabilir [63].

### **2.3.1.6. Termal Desorpsiyon Kartuşu**

Isıl yüzeysel salınım kartuşları, numune toplamaya ve enjeksiyonda kullanışlı bir yardımcıdır. Bunlar, alan çalışması esnasında numunelerin toplanması ve havanın büyük hacminden uçucu bileşikleri değiştirerek duyarlılığı geliştirmek için kullanılır. Kartuşlar, bileşiklerin geniş bir aralığını toplayacak olan dayanıklı bir adsorban içeren küçük bir tüpten oluşur. Hava, kartuş boyunca pompalanır ve kirletici maddeleri (hidrokarbon ve petrol yanma ürünleri gibi) bir araya getirir. Özellikle gaz kromatografiye uyarlanmış kartuş, kolonda ayrılmalarını tayin etmek için sürüklenen bu bileşikleri desorbe etmek için ısıtılır [67].

### 2.3.1.7. KOLONLAR

Gaz kromatografide, dolgulu kolonlar ve kapiler kolonlar kullanılır.

#### 2.3.1.7.1. DOLGULU KOLONLAR

Bu kolonlar, günümüzde daha az kullanılmaktadır. Paslanmaz çelikten veya camdan yapılır. Genellikle çapları 1/8 veya 1/4 (3,18 veya 6,35 mm) ve uzunluğu 1 den 3 m ye kadardır. Borunun iç yüzeyi numuneyle katalitik etkileri önlemede işlem görür. Bu kolonlar, akış hızı tipik olarak 10 dan 40 mL/dk olan bir taşıyıcı gaz kullanır. Dolgulu kolonlar, hala rutin GC çalışmalarının yaklaşık % 10 unda kullanılmasına rağmen, eser analizlere iyi adapte olmuştur [62,63].

Dolgulu kolonlar, sabit faza emdirilmiş veya bağlı (% 3 den % 25 e değişen) bir inert ve sabit gözenekli destek içerir. Katı destek maddesi, diatomelerden, iskeleti kimyasal olarak amorf silikayla karşılaştırılabilir olan silikat fosillerinden (kizelgur (diatome), silisli kaya gibi) elde edilir, yaklaşık 0,2 mm çapındadır. Tanecikli formdaki sabit faz, kolona sıkıca doldurulmuştur [62,63].

#### 2.3.1.7.2. KAPİLER KOLONLAR

Kapiler kolonlar genellikle, oksijence zengin atmosferde  $\text{SiH}_4$  (veya  $\text{SiCl}_4$ ) ün yanmasıyla elde edilen yüksek saflıktaki erimiş silikadan hazırlanır. İç çapı 0,1 den 0,35 mm ye, uzunluğu 15 den 100 m ye kadar değişir. Kapiler kolonlar genellikle dışı poliimid veya ince bir alüminyum film ile kaplanır. Poliimid, mekanik ve kimyasal olarak kolonu korur ( $T_{\text{max}} = 370 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Kolonlar, düşük ağırlıklı metalik destekle sarılır. Silikanın iç yüzeyi genellikle, sabit fazı bağlama tekniğine bağlı olarak silanlanır veya işlem görür [62,63].

### a) Açık Borusal Kolonlar

Bir açık borusal kolon metal, cam veya plastikten yapılabilir. Kullanılan en genel materyaller, paslanmaz çelik ve camdır. Dolgulu kolonda uygulanan kimyasal inertlik, stabilite vs gibi aynı kriterler açık borusal kolon materyallerine de uygulanır. Aslında, bu kriter bir açık borusal kolonun seçiminde daha önemli olmaktadır [62,63].

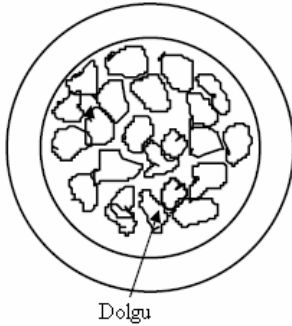
Duvar-kaplı açık borusal (WCOT) kolonlarda, sıvı faz kolonun iç yüzeyini kaplar. Sabit fazın film kalınlığı 0,05 den 5  $\mu\text{m}$  ye değişebilir. Yüzeyinde depolama kolay olabilir. Silikanın yüzeyi, sabit fazın ıslanabilirlik, desorpsiyon ve fazla zamanda stabiliteyi önlemek için depolanmasından önce muamele edilir. Bu muamele, alümina taneciklerinin iyi kaplamasının desorpsiyonunu veya 350 °C de HCl ile muamelesini içerebilir. Daha sonra, sabit faz ya depolanır veya kolonun iç yüzeyinde polimerizasyon ile hazırlanır. Kovalent bağı yoluyla Si-O-Si-C, organik bileşiklerin silika yüzeyine bağlanmasını sağlar. Kolonlar özellikle sabittir ve ilk performanslarını iyileştirmek için periyodik olarak yıkama işlemi yapılabilir. Bu kolonların verimliliği 150.000 teorik tabakaya ulaşabilir [62,63].

Destek-kaplı açık borusal (SCOT) veya gözenek tabakalı açık borusal (PLOT) kolonlarda, kapiler borunun yüzeyi bir katı destekle kaplanır ve katı destek, sıvı sabit faz ile kaplanmıştır [62].

Kapilerin iç duvarına kaplanan sıvı substratın sınırlanmış miktarı, kapiler kolonla ilişkilendirilen bir problemdir. Bu problemi çözmedeki ilk çözüm, sıvı fazın uygulanmasından önce yüzey bölgesini arttırmak için iç kapiler yüzeyine müdahale etmektir. Bruner ve Cartoni (1964), iç yüzey bölgesini arttırmak için alkaliyle aşındırıp ve kolon performansındaki sıvı miktarını arttıran etkiyi çalışmışlardır. Kolon yüzeyini asit ile aşındırma, hem cam hem de metal kapiler kolonda uygulanmaktadır. Zlatkis ve Walker (1963), kaplama yapmadan önce kapiler kolonların iç yüzeyini modifiye etmek için dikromat muamelesini kullanmışlardır [62].

Sıvı fazı gideren kısıtlı modifikasyonların uygulanabildiği kapiler kolonlar, destek-kaplı açık borsal kolonlar (SCOT) ve gözenek tabakalı açık borsal kolonlar (PLOT) dır. Bu teknikler, Golay (1960) tarafından orijinal olarak ifade edilmiştir ve Halasz ve Horvath (1963) tarafından uygulanmıştır. SCOT ve PLOT kolonlar hem dolgulu hem de duvar-kaplı kapiler kolonların en iyi özelliklerini sunduğu görülür [62].

DOLGULU KOLON



KAPİLER KOLON



Şekil 2.3.5: Dolgulu ve kapiler kolonun sistematik çizimi

### 2.3.1.7.3. 530 $\mu\text{m}$ veya GENİŞ ÇAPLI (GÖZENEKLİ) KOLON

Uzunluğu 5 den 50 m ye değişen iç çapı 0,53 mm olan bir silika borudan yapılmış bu kolonlar, kapiler kolonların özelliklerini devam ettirir. Bu kolonlar, bükülebilir silika borulama alanında en son gelişmelerde (1983) oldukça görülmüştür. Destek maddesine bağlı olarak, mega-gözenekli, makro-gözenekli veya ultra-gözenekli olarak da isimlendirilir. Bu kolonlarda kullanılan akış hızları, dolgulu kolonlara yakın olup, 15 mL/dk kadar yüksek olabilir. Bu yüzden, aynı enjektör ve dedektör kalırken, bir dolgulu kolonun bir 530  $\mu\text{m}$  kolon ile değiştirilmesi mümkündür. Fakat, bu kolonlarla ayırım gücü kapiler kolonlardan daha düşüktür (İç çapı daha küçük olan kolonlarda ayırım gücü daha yüksektir.). Dolgulu kolonlardan daha fazla geniş gözenekli kolonların avantajı, sızdırmanın düşük olması ve zamanla sabit fazın kaybıdır [63,67].

Ayrılan bileşikler uçucuysa, faz oranı küçük olan bir kolon seçilmelidir. Film kalınlığı 0,2  $\mu\text{m}$  olan 250  $\mu\text{m}$  lık bir kolon kapasite faktörü  $\beta$  oranını verirken, sabit fazın film kalınlığı 1  $\mu\text{m}$  olan bir 320  $\mu\text{m}$  kolonun  $\beta$  oranı 80 dir [63,67].



### 2.3.1.8. KOLONLARIN KOMBİNASYONU

Tek bir analizde, bir kolon tipinden daha fazlasını en çok istenen karakteristiklerini kullanmak genellikle bir avantajdır. İki veya daha fazla kolonu seri veya paralel düzenlemede kombine etmek, bunun yanı sıra dolgulu ve kapiler kolonları da gerekli analizleri uygulamak için benzer biçimde kombine etmek mümkündür. Çoklu kolonların ve numune değişiminin kullanımı, analiz hızının gerekli olduğu analiz yönteminde özel ayrıcalık sağlar [62].

#### 2.3.1.8.1. KOLON İŞLEYİŞİ

Analizler için gerekli olan, numune niteliğine ve hızına bağlı olarak hem kapiler hem dolgulu kolonlar için çeşitli işleyiş yöntemleri vardır. Bu yöntemleri:

- a) İzotermal ve izobarik
- b) Basınç programlı izotermal
- c) Sıcaklık programlı izobarik
- d) Sıcaklık ve basınç programı

Numune bileşenleri nitelik olarak benzer olduklarında, bileşenlerin kaynama noktası aralığı dar olduğunda, ve/veya analizin hızı önemli bir faktör olmadığında, kromatografik kolonun izotermal (sıcaklık sabit) ve izobarik (basınç sabit) işleyişleri kullanılır. Bu koşullar altında, numunedeki her bir bileşenin analizi için hemen hemen optimum olan kolon operasyon koşullarını seçmek mümkündür [62].

Geniş kaynama aralıklı maddeler için, önceden belirlenmiş bir sıcaklıkta kromatografik kolonu kullanmak ve analiz esnasında kolon girişinde taşıyıcı gaz basıncı artırarak, taşıyıcı gazın lineer hızını değiştirmek mümkündür. Böylece düşük kaynama noktalı numune bileşenleri için taşıyıcı gaz akış hızı, ilgili bileşikleri tamamen ayırmak için yavaştır. Oysaki taşıyıcı gaz akış hızı, uygun zamanda ve daha verimlilikle daha yüksek kaynama noktalı numune bileşenlerinin yer değiştirdiği analiz esnasında artmaktadır [62].

Sıcaklık programlaması, en çok geniş kaynama aralığı gösteren numune bileşenlerinin analizinde kullanılan metottur. Bu teknikte numune enjekte edilir ve kolon sıcaklığı, ya lineer veya lineer olmayan bir şekilde analiz esnasında artar. Artan sıcaklıklar, daha yüksek molekül ağırlıklı numune bileşenlerinin kolondan verimli ve uygun bir zamanda ayrımını sağlarken, daha düşük başlangıç operasyon sıcaklığı, düşük molekül ağırlıklı bileşenlerin yeterli ayrımını sağlar [62].

Sıcaklık programlamasında yeni bir değişiklik Coudert ve ark. (1971) tarafından bildirilmiştir. Bu teknik, analiz esnasında sıcaklık programlamalı kolonun kombinasyonunda kolon uzunluğu boyunca bir gradiyent sıcaklık programlamasını içerir [62].

Eş zamanlı basınç ve sıcaklık programlaması, analiz esnasında sabit kolon boyunca taşıyıcı gazın hızını korumak için sıcaklık programlaması yapıldığında taşıyıcı gaz için pönomatik kontrolör kullanmak için kabul edilmesine rağmen, analitik işlemlerde büyük uygulamaya ulaşamamıştır [62].

### **2.3.1.8.2. SABİT FAZLAR (sıvı türü)**

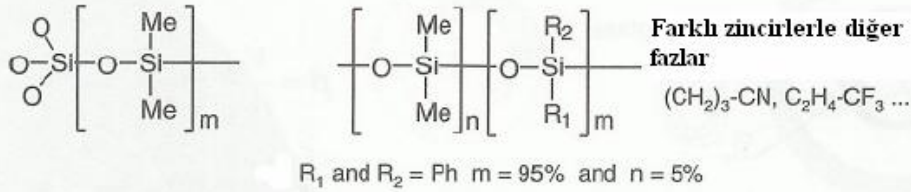
Literatürde çeşitli türlerde 100 ün üstünde sabit faz tanımlanmaktadır. Fakat, kapiler kolonların bağlı fazı için sabit faz seçimi, sınırlıdır. Çünkü kolonun yüzeyindeki filmin oluşturulması, doyurma işleminden farklı bir prensip içerir. Genellikle, polariteyi değiştirmek için iki tür bileşik kullanılır: *polisiloksanlar* ve *polietilen (slikonlar) glikoller*. Siklodekstrinler gibi çok özel fazlar enantiomerik ayırmalar için kullanılabilir. Sabit fazlar, dengenin altında çok yavaş meydana geldiği bir minimum sıcaklık ve polimerin olduğu bozunmanın üstünde maksimum sıcaklık arasında kullanılabilir. Maksimum sıcaklık, film kalınlığına ve polimerin niteliğine bağlıdır [63,70].

### 2.3.1.8.2.1. Polisiloksanlar

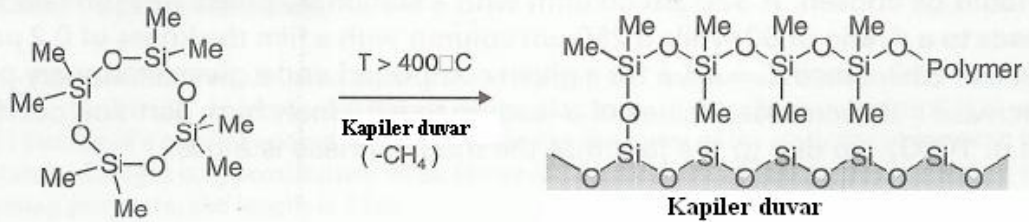
Polisiloksanlar (silikon yağları veya zamkları olarak bilinir), her silikon atomu iki hidrokarbon zinciri içeren tekrarlayan bir iskelete sahiptir (Şekil 2.1.1.). Bu fazlar, geniş sıcaklık aralığından dolayı en çok kapiler kolonlar için kullanılır (  $-50 < T < 325$  °C,  $R_1=R_2=CH_3$  ). Dünya çapında yaklaşık 20 tip polisiloksan fazı ticarileşmiştir [66].

Şekil 2.3.6 de  $R_1$  ve  $R_2$  basit alkil veya aril zinciri (metil veya fenil) veya birleşmiş fonksiyonel gruplar (siyonopropil, triflorpropil) dir. Farklı oranlarda birleşmiş  $R_1$  ve  $R_2$ , polariteyi ve kolonun karakteristiğini değiştirir. Bağlı polidimetilsiloksan fazını elde etmede kullanılan yöntemlerden birisi; kolon boyunca tetradimetilsiloksan çözeltisini ayırmak, sonra çözgeni buharlaştırdıktan ve sonlandırdıktan sonra sonra 400 °C ye ısıtmaktır (Şekil 2.3.6) [66].

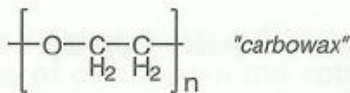
#### Bağlı polisiloksanlar (örnekler):



#### Bir bağlı fazın oluşumunun metodu



#### Polietilenglikoller



**Şekil 2.3.6:** Polisiloksanlar ve polietilen glikollerin yapısı: Bağlamada ve doyumada kullanılabilen bu fazların bütün bileşimleri, uzun olacaktır. Silika kolonun yüzeyi, polimerleşen veya çapraz bağlı olan fazı elde etmek için tetradimetilsiloksanla muamele edilebilir [66].

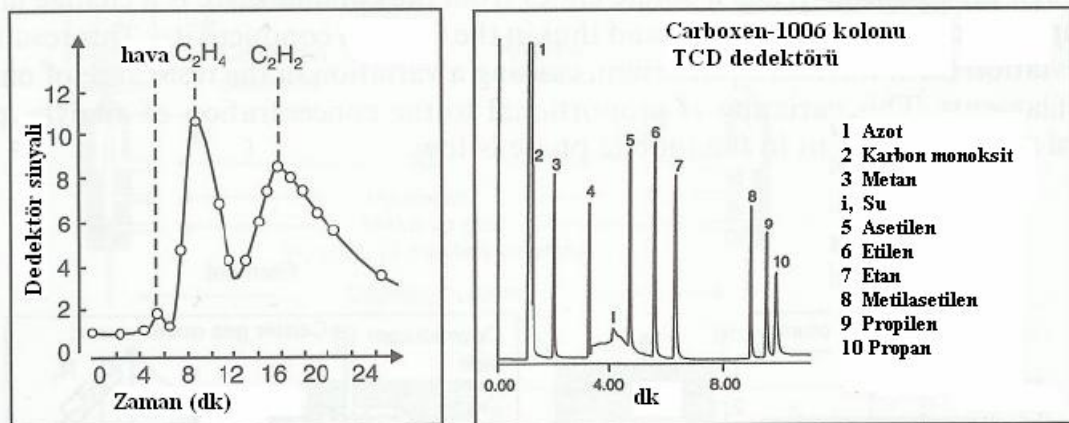
### 2.3.1.8.2.2. Polietilen Glikoller

Bu bileşiklerin ailesinin en çok bilinen örneği Carbowax<sup>®</sup> (şekil 2.3.6) dir. Bu polar polimerler (Carbowax 20M<sup>®</sup> için  $M = 1500-20\ 000$ ) çökme, doyurma veya bağlı faz olarak kullanılabilir (kolon çapına ve film kalınlığına bağlı olarak,  $60 < T < 260$  °C) [66].

### 2.3.1.8.2.3. SABİT FAZLAR (katı türü)

Bu fazlar adsorbe edici materyallerin bileşimidir: moleküler elekler, alümina, gözenekli cam ve jel (Chromosorb<sup>®</sup> 100, Porapak<sup>®</sup> ve PoraPLOT<sup>®</sup>), ve grafitlenmiş siyah karbon. Esas olarak gazları veya uçucu bileşikleri ayırmak için kullanılırlar. Çok ince formdaki bu materyallerin çökmesi ile yapılan kapiler kolonlar; PLOT (gözenekli tabakalı açık borusal) kolonlar olarak adlandırılır [66].

Termal olarak sabit ve oksijene duyarlı olan silika jel, gaz kromatografi kolonunda sabit faz olarak kullanılan ilk bileşiklerden birisiydi. Günümüzde, katı fazlar daha özenli hazırlanmış materyaller ile yapılmaktadır. Grafit-esaslı kolonların verimliliği çok yüksektir (şekil 2.3.7) [66].



**Şekil 2.3.7. Gaz analizi:** Soldaki elde edilen ilk kromatogramlardan birisidir; hava, etilen ve asetilen karışımının silika jelde ayrımını gösterir. Sağdaki, PLOT kolonda elde edilen bir gaz kromatogramıdır [66].

### 2.3.1.9. DEDEKTÖRLER

Gaz-kromatografi dedektörünün fonksiyonu, kromatografi kolonundan çıkan bileşikleri anlamak ve bulunan her bir bileşiğin miktarını ölçen bir sinyali sağlamaktır. İyi bir gaz-kromatografi dedektörünün özellikleri aşağıdadır:

- a) Sinyalinin kolondan çıkan bileşenlerin anlık bir profili olsun diye hızlı bir cevap sağlaması gerekir.
- b) Analizlenen bileşiklere duyarlı olması gerekir.
- c) Verinin kantitatif yorumunu kolaylaştırmak için dedektörün yanıtının lineer olması gerekir.
- d) Kararlı olmalıdır.
- e) Diğer sistem bileşenleri ve işletimleriyle uyumlu olmalıdır; çalışma sıcaklığı, yapılan analize uygun olmalıdır, taşıyıcı gaz ve analiz için seçilen gaz akış hızı ile uygun çalışmalıdır [62].

GC de kullanılan dedektörler analitin özelliğine ve analitin tayin koşullarına bağlı olarak değişmektedir. En kapsamlı cevap, bir bileşen ayrılırken, mobil fazda ısı iletkenlikteki değişmeye dayanır. Genellikle, bu taşıyıcı gaz ve elue edilen moleküller arasındaki kütle farklılığından kaynaklanır [67]. Bütün dedektörler, taşıyıcı gazdaki analitin konsantrasyonuna bağlı olan bir cevap verirler [63].

#### 2.3.1.9.1. Termal İletkenlik Dedektörü (TCD)

Bu evrensel dedektör Gaz-Kromatografinin başlangıcından beri kullanılmaktadır ve ayırma tekniği için gereklidir. Diğer dedektörlerle karşılaştırıldığında makul duyarlılıktadır. Kapiler kolonlarla kullanımında minyatürize edilebilir ( $10^6$  nın dinamik aralığı ile). Temel çalışma prensibi, gaz karışımlarının termal iletkenliğine dayanır. Termal iletkenlik ısı direncin rezistansını bir sıcaklık fonksiyonu olarak etkiler. Dedektör; küçük tellere benzeyen, kolonun üstünde bir sıcaklıkta tutulan metalik blok içine yerleştirilmiş, iki aynı termistörü (ısı direnci) birleştirir. Filamentlerden biri, enjektörden önce tekrar gönderilmiş gaz tarafından yıkanırken, diğeri kolon çıkışındaki taşıyıcı gaz tarafından yıkanır. Dirence bağlı olan ve sırasıyla filamanet boyunca akan akımın ve gazın termal iletkenliğinin bir fonksiyonu olan kararlı halde bir sıcaklık dengesi bulunur. Bir

çözünen madde kolondan ayrılırken mobil fazın bileşiminde ve böylece termal iletkenlikte bir değişiklik vardır. Bu, filamentlerden birisinin direncinde değişime neden olarak, termal dengeden bir sapma meydana getirir. Bu değişim, mobil fazdaki konsantrasyonu düşük olduğu takdirde, analitin konsantrasyonu ile orantılıdır [63,66].

Termal iletkenlik dedektörü, gaz karışımının termal iletkenliğini ölçerek, bir gaz karışımının konsantrasyonunu ölçer. Gazların ikili karışımlarının ve bu karışımın bileşiminin termal iletkenliği arasında lineer bir ilişki bulunur. Termal iletkenlikteki bu değişim, özellikle hidrojen ve helyum taşıyıcı gaz olarak kullanılırsa kullanışlıdır. Diğer gazlarla karşılaştırıldığında, bu iki gaz çok yüksek termal iletkenliğe sahiptir [67].

**Tablo 2.3.1.** Termal iletkenlik dedektöründe kullanılan gazlar

<b>Gaz</b>	<b>Termal İletkenlik</b>
Hidrojen	50
Helyum	40
Azot	8
Karbon dioksit	5
Etan	8
İzopentan	5
Benzen	4
Etanol	5
Karbon tetraklorür	2

Taşıyıcı gaz helyum, yakıcı gaz hidrojendir. Taşıyıcı gaz olarak helyum kullanımı, bir numune bileşeni taşıyıcı gaz ile karıştırıldığında, termal iletkenlikte büyük bir değişim yaratır. Helyum taşıyıcı gaz olarak kullanıldığında, sıcaklık dengesi düşük olma eğilimindedir çünkü, helyum yüksek termal iletkenliğe sahiptir. Helyumla karıştırılmış bir numune bileşeni kolondan elüe edildiğinde, karışım düşük termal iletkenliğe sahiptir. Karışım, filamentin saf helyumdan daha iyi soğutamaz. Bu filamentin ısınmasını sağlar. Filament sıcaklığındaki bu değişim, taşıyıcı gazdaki numune bileşenin konsantrasyonu ile direkt orantılıdır [68].

Termal iletkenlik dedektörleri, taşıyıcı gazdan daha farklı termal iletkenliğe sahip herhangi bir bileşene cevap vereceklerinden dolayı seçici değildir. Bu yüzden organik ve inorganik analizlerin geniş bir aralığında uygulamaya sahiptirler [62].

Termal iletkenlik dedektörü kullanılarak kesin kantitatif analiz için, her bir numune bileşenin kalibre edilmesi gereklidir. Dedektörün cevap zamanı normalde, taşıyıcı gazın düzenli akış hızında 1 s den daha azdır. Lineer dinamik alanı  $10^5$  tir ve  $10^{-8} - 10^{-9}$  g/s duyarlılığa sahiptir [62].

### 2.3.1.9.2 Alev İyonlaşma Dedektörü (FID)

Organik bileşiklerin analizinde evrensel olduğu düşünülen bu dedektör, gaz kromatografisi için ideal görünmektedir. Alev iyonlaşma dedektörü, yanan hidrojen alevinde iyon akımının ölçülmesini teşkil eder. Numuneyi içeren taşıyıcı gaz ve hidrojen ve havanın bir kaynağı özel dizayn edilmiş bir püskürtme içinde toplanır. Hidrojen gazı tutuşturucudur. Alev fiskiyesi ve hidrojen alevinin konisinin yukarısına yerleştirilmiş bir elektrot arasında bir elektriksel potansiyel baskılanır. Hidrojen alevine giren numune bileşenleri yanar ve hidrojen alevinin kuvvetli termal enerjisinin bir sonucu olarak iyonlaşır. Oluşan iyonlar, birleşme olasılıkları olmadan önce elektrotta toplanır. Alev bölgesi ve toplama elektrotu arasında akan akım, mevcut numunenin miktarını gösterir [62, 63].

Bu dedektör esasında numuneyi yok eder. Alev doğru akan yanmış organik bileşikler, iki elektrot arasında küçük bir akım yaratmaktan sorumlu yüklü tanecikler oluşturur (100-300 V ın diferansiyel voltajı). Zemin gerilimini oluşturan brülör, elektrotlardan birisi gibi davranır. Toplayıcı olarak adlandırılan ikinci dairesel elektrot, pozitif bir voltajı korur ve  $10^{-12}$  A üreten akımı toplar. Sinyal, ölçülebilir bir voltaj üreten elektrometre ile arttırılır [62, 63].

Organik bileşikler için sinyalin yoğunluğunun, karbonun kütle akışı ile orantılı olduğu görülür. Böylece, pikin altındaki alan mevcut bileşiğin miktarını yansıtacaktır (pikin başlangıcı ve sonu arasında integre edilen  $dm/dt$ , toplam kütle  $m$  yi verecektir.). Halojenler gibi heteroatomların varlığı, bu kuralı değiştirecektir [62, 63].

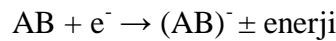
Alev iyonlaşma dedektörü, sadece yanan hidrojen alevinde iyonlaşan bileşiklere cevap verecektir. Bu, organik türlerin büyük kısmını içerir. Analizi yapılamayan bileşikler, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub> gibi sürekli oluşan gazlar, su ve inorganik bileşiklerin çoğudur. Bu dedektörün tam kantitatif analizi, ilgilenilen her bir bileşik için kalibre edilmelidir [62, 63].

Organik bileşikler için bu dedektörün duyarlılığı yüksektir ve karbon coulombs/gram olarak ifade edilir. Tayin sınırı, 2-3 pg/s dir ve dinamik oran 10<sup>8</sup> e ulaşabilir. Alev iyonlaşma dedektörünün duyarlılığı, 10<sup>-10</sup> – 10<sup>-12</sup> g/s dir. Cevap zamanı 1 s den azdır [62, 63].

### 2.3.1.9.3. Elektron-Yakalama Dedektörü (ECD)

Elektron-yakalama dedektörü, gaz kromatografide kullanılan bütün dedektörlerin muhtemel en duyarlı olanıdır. Fakat, cevabı belli tip bileşikler için spesifiktir.

Elektron-yakalama dedektörü, dedektör hücresi içerisinde hem bir trityum hem de nikel-63 radyasyon kaynağından düşük enerjili beta tanecikleri ile aydınlatılmış küçük-hacimde bir iyonlaşma odası içerir. Normalde dedektör hücresi, bir silindrisel iyonlaşma odasının sonunun karşısında iki paralel elektrot içerir. Taşıyıcı gaz, küçük miktarda karbondioksit veya metan içeren argondur. İkinci gazın amacı, ışınlama yönteminde şekillenen birincil ve ikincil elektronların çoğu enerjisini absorblamak ve yaklaşık olarak termal enerjinin dedektör bölmesinde serbest elektronların sayısını arttırmaktır. Dedektör hücresinde iki elektrona bir elektriksel potansiyel uygulandığı zaman, bütün serbest elektronlar toplanır ve bir elektrik akımı ölçülür. Serbest elektronlara ilgisi olan bir numune bileşeni dedektör hücresine girdiği zaman, iki reaksiyon mümkündür:



Bu reaksiyonların her ikisi, dedektör hücresindeki serbest elektronların azalmasına neden olur ve böylece hücrede ölçülen elektrik akımında artmayı sağlar. Elektrik akımındaki bu azalma ölçülür ve bu ölçüm, dedektör hücresinde bulunan numune miktarının belirticisidir.



Hidrojen, muhtemelen en iyi taşıyıcı gazdır fakat, azot da aynı derecede iyidir.

Elektron-yakalama dedektörü, sadece serbest elektronlara ilgisi olan bu bileşiklere yanıt verir. Pratikte, uygun bileşiklerin alanı, serbest elektronlara ilgisi olan numunenin kimyasal türevlerinin hazırlanması ile sağlanır.

ECD, yüksek elektron ilgisi olan bileşikler için seçici bir dedektör olarak uygundur ve lineer cevabı (azot ile dinamik alanı  $10^4$ ) sınırlıdır. ECD tayini çoğunlukla klor-içeren pestisitlerin analizinde kullanılmaktadır. Bu dedektörde radyoaktif bir kaynak bulunmasından dolayı, teorik düzenlemeler muhtemeldir.

ECD nün duyarlılığı,  $10^{-5}$  g/s kadar yüksek olabilir. Fakat, herhangi verilen bir bileşiğe yanıt, bileşiklerin elektronlara ilgi derecesine bağlıdır. Bu ilginin derecesi, farklı bileşikler arasında  $10^6$  kadar değişebilir. Bu sebepten dolayı dedektörün kalibrasyonu, herhangi bir kantitatif analiz için gereklidir. Bir elektron-yakalama dedektörünün cevap zamanı, 1 s den daha azdır.

Elektron-yakalama dedektörünün normal lineer dinamik alanı küçüktür, yaklaşık olarak  $10^2$  ile  $10^3$  arasındadır [62,63,66].

#### **2.3.1.9.4. Azot Fosfor Dedektörü (NPD)**

Bu termiyonik dedektör azot ve fosfor içeren bileşiklere çok duyarlıdır. FID dedektöründen farklı bir modda çalışır. NPD, alev ve toplayıcı arasında, bir bazik tuz (Rb veya Cs) katılmış bir parça seramik içerir. Bazik tuzun katalitik etkisinden dolayı, azot ve fosfor içeren bileşikler, diğer moleküllerden daha çok iyon üretirler. NPD lerinin birkaç tipi bulunmaktadır ve tipine bağlı olarak, bileşikler farklı yollara bağlı olarak iyonlaştırılır. Bu dedektörlerde kullanılan alev, FID de kullanılan daha soğuktur ve bu dedektörün çalışması için gerekli olan bir alkalik plazma üreterek, bir elektrik akımı, seramiği ısıtmak için kullanılır. Azot içeren analitler için bu dedektörün duyarlılığı, 0,1 pg/s dir.

### 2.3.1.9.5. Alev Fotometri Dedektörü (FPD)

Alev fotometri dedektörü, kükürt veya fosfor içeren bileşikler için spesifiktir. Kolondan elie edilen bileşikler, bu elementleri uyarmak ve bir fotonçoğaltıcı tarafından dedekte edilen foton emisyonunu uyarmak için yeterli sıcaklıkta olan alev içinde yakılır. Optik filtreler, bu maddeler için (fosfor için 526 nm, kükürt için 319 nm) karakteristik olan dalga boyunda kullanılır. Kükürt içeren bileşikler için, dedeksiyon limiti, 1 ng/s dir [63].

FID gibi bazı dedektörler, 30 mL/dk akış hızlı bir taşıyıcı gazla maksimum performans sağlamak için düzenlenmiştir. Bu akış hızı kapiler kolonlar kullanılıncaya taşıyıcı gazla aynı ya da farklı bir yapıda gaz kullanılarak kolonun çıkışında elde edilir [63].

### 2.3.1.9.6. Soy-Gaz Dedektörleri

Helyum, neon ve argonun dış elektronları, beta parçacıklarının bir manyetik akımına maruz kaldıkları zaman, yarım milisaniye ile uyarılmış yarı kararlı seviyeye kolayca geçer. Bir gaz bileşiğinin yarı kararlı bir soy gaz atomu ile çarpışması, bir türden diğer türe uyarılma enerjisinin transferi ile iyonlaşacaktır. Bu sadece; soy gazın uyarılma enerjisinin, bileşiğin iyonlaşma potansiyelinden daha büyük olduğu takdirde olacaktır [66].

He ve Ne tüm gazları (He ve Ne hariç) iyonlaştırmada yeterli enerjiye sahipken, Ar bu gazları, sadece 11.5 eV dan daha düşük iyonlaşma potansiyelleri ile iyonlaştırır. Sürekli gazlar yüksek voltaj gerektirirken, organik bileşiklerin çoğunluğu 11.5 eV dan daha düşük potansiyelde iyonlaşır. Argon, bu tip dedektörlerde helyumdan daha çok kullanılır çünkü, ticari helyumdaki Ne, Ar, H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O ve O<sub>2</sub> gibi muhtemel safsızlıklar aktif argon ile iyonlaştırılmaz fakat, (Ne hariç) aktif He ile iyonlaştırılabilirler. Neon, helyumdan oldukça pahalıdır ve bir taşıyıcı gaz olarak avantaj sağlamaz [66].

### 2.3.1.9.7. Atomik Emisyon Dedektörü

Alevi, ışık saçan herhangi bir elementi indüklemek için yeteri kadar yüksek bir sıcaklığa sahip bir mikro dalga plazma ile değiştirerek; fotometrik emisyonun (FPD) prensibini geliştirmek mümkündür. Bu, her çözünen maddenin atomlaştığı ve spesifik emisyon bandı verdiği atomik emisyonla eşdeğerdir [62].

### 2.3.1.9.8. Diğer Dedektörler

Gaz kromatografisi için düzenlenmiş diğer dedektörler, kondüktometrik, kulonmetre, helyum iyonlaştırma, fotoiyonlaşma, plazma, radyoaktivite ve kütle dedektörleri; ateşleme, polarografi, ultrasonik ve kapasitans cihazlar içerirler [62].

Gaz-kromatografisi dedektörlerine ek olarak diğer analitik enstrümanlar, gaz-kromatografisi cihazı için dedektör olarak kullanılmaktadır. Bunlar, kütle spektrometreleri, infrared ve ultraviyole spektrometrelerini içerir [62].

Bir kütle spektrometri dedektörü (MSD), ayrıştırılan bileşiklerin her birinin parçalanma spektrumunu üretmek için kolonun sonuna yerleştirilebilir. Bir kromatogram toplam iyon akımının (TIC) veya seçici iyon monitörü (SIM) nün kullanımı ile, kolondan elüe edilen bileşikleri belirterek elde edilir. Bu teknik, bazı durumlarda geleneksel dedektörlerin bazılarında daha az duyarlı olmasına rağmen, çevresel önem açısından bazı analizler için zorunlu olmaktadır. Benzer olarak bir *infrared dedektörü*, elüe edilen her bir bileşiğin IR spektrumunu sağlamak için kolonun sonuna takılabilir [68].

Bu dedektörler, eser analizler için genellikle kullanılan tekniklerdir. Yukarıda bahsedilen her iki yöntem kapiler kolonlar ile kullanılır [68].

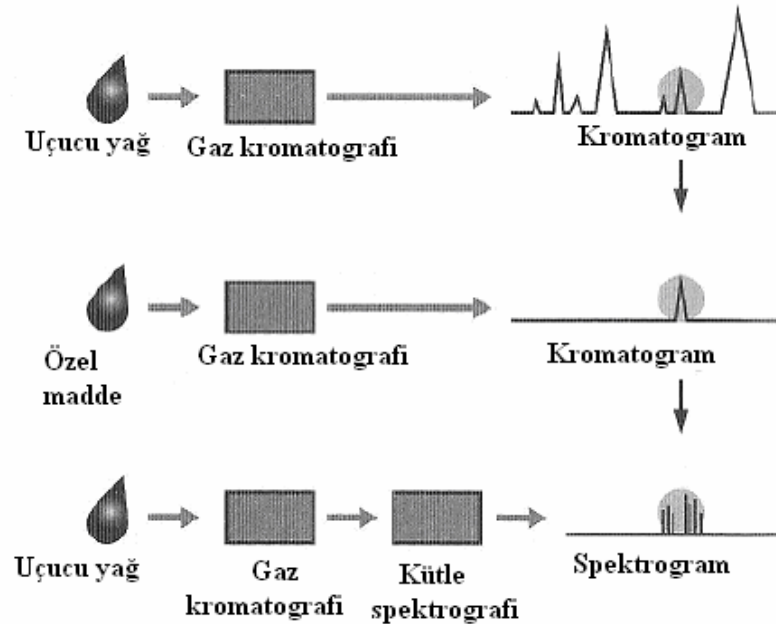
### 2.3.1.9.9. Kütle Spektrometresi

Gaz kromatografide kullanılabilen üstün dedektörlerden bir tanesi, *kütle spektrometresi*dir. Kütle spektrometresi, farklı bir kromatogram sağladığı için üstündür. Elüe edilmiş bileşiklerin kütle spektrumunu sağlar. Bir bileşiğin kütle spektrumu, kalitatif teşhisi için kullanılabilir. Kromatografik alıkonma zamanı ve bir

bileşimin kütle spektrumu bir birinden bağımsız olduğu için, bir analitin yanlış teşhisi ihtimali hemen hemen sıfırdır. Çünkü bu teşhise, şüphelenilen analitin hem alıkonma zamanını hem de kütle spektrumunu belirleyerek varılır. Bilinmeyen bileşimdeki numunenin spektrumu ve alıkonma zamanı, bilinen numunenin belirlenmiş verisiyle karşılaştırılabilir [68].

Basitleştirilmiş bir kütle spektrometresi, bir iyon kaynağından, bir kütle analizöründen, bir iyon toplayıcıdan, bir veri sisteminden ve bir vakum sisteminden oluşur. İyon kaynağı genellikle, numune moleküllerinin yüksek-enerjili elektronlar ile bombardımanına neden olur. Bu elektronlar, numune moleküllerinin ya iyonlaşmasına ya da parçalanmasına ve iyonlaşmasına neden olur. İyon kaynağı, iyonlaşmış numuneyi kütle analizörüne püskürtmede rol oynar [68].

Modern analitik teknolojisi ileri adım atmamıza ve GC-MS olarak adlandırılan GC ile MS i kombine etmemize imkan tanır (şekil 2.3.8). Analitik cihazların bu kombinasyonu ile, bileşenleri ayırmak ve moleküler kütle spektrumuna göre her bir bileşeni tam olarak teşhis etmek mümkündür. Modern elektronik veri uygulama yardımı ile, sonuçlanan kütle spektrogramları ile bilgisayardaki kütüphaneleri karşılaştırabiliriz ve böylece, tam teşhis yapabiliriz [43].



Şekil 2.3.1.8: GC-MS sistemi

## 2.4. ESER ELEMENTLER

Baharatlar ve şifalı bitkilerin, canlı hücrelerdeki enzimlerin ve metaloproteinlerin yapısal ve fonksiyonel bileşenleri olarak önemli rol oynayan eser elementleri içerdiği bilinmektedir [71].

Yeryüzünde doğal olarak, miktarı ve kimyasal formu genellikle çevresel, jeolojik, biyolojik veya marina sisteminde değişebilen 90 element vardır. Yeryüzü kabuğunun elementel bileşimi çoğunlukla, O, Si, Al, Fe, Ca, Na, K ve Mg dur, oysaki insan vücudu; H, O, C, N, Ca, P, K ve Cl elementlerinden oluşur. Çeşitli sistemler arasında genellikle miktarı değişen elemente, alüminyum bir örnektir. Yeryüzü kabuğunun asıl bileşenlerinden birisi olmasına rağmen, alüminyum, kayalarda genellikle % 0,45 den % 10 a kadar değişir. Fakat, bu elementin bileşimi genellikle bitkilerde  $200 \text{ mg.kg}^{-1}$  (kuru ağırlık), insan kemiğinde  $3,6 \text{ mg.kg}^{-1}$ , insan kan serumunda  $1-5 \mu\text{g.dm}^{-3}$  ve deniz suyunda  $2 \mu\text{g.dm}^{-3}$  den daha düşüktür. Benzer olarak, başlıca elementel bileşenlerin bağıl miktarı, deniz suyunda  $\text{Na}^+ > \text{Mg}^{+2} > \text{Ca}^{+2} > \text{K}^+$ , nehir suyunda  $\text{Ca}^{+2} > \text{Na}^+ > \text{Mg}^{+2} > \text{K}^+$  sırasını takip eder. Elementel yayılım bu yüzden çok komplekstir ve şiddetli ışımaya, pH, redoks özellikleri, çözünürlük gibi bazı fiziksel, kimyasal faktörlere bağlıdır [67].

Biyolojik sistemlerdeki elementler, temel olarak üç kategoriye gruplandırılabilirler: C, H, N, O içeren *majör* elementler; Ca, Cl, Mg, P, K, Na dan oluşan *minör* elementler; ve geriye kalanlar *eser (trace)* element olarak adlandırılır. Bu üç elementel grubun belirtilen bir organizmanın toplam kütesine ilişkin oranları sırasıyla, % 96, % 3,6 ve % 1 dir. Elementel düzeyi  $< 0,01 \mu\text{g.kg}^{-1}$  olan genellikle *ultra eser* elementler olarak adlandırılan yeni bir kelime kullanılmaktadır. Konsantrasyon aralığının ne olması gerektiği hakkında genel bir kabul olmamasına rağmen, eser element düzeyleri temel olarak;  $< 100 \text{ mg.kg}^{-1}$  ( $\mu\text{g.g}^{-1}$ ) –  $0,01 \text{ mg.kg}^{-1}$ , ve ultra eser düzeyleri ;  $< 0,01 \mu\text{g.g}^{-1}$  veya  $< 10\mu\text{g.kg}^{-1}$  ( $\text{ng.g}^{-1}$ ) dir [67].

Biyolojik sistemlerde, minör elementler elektrolit denge süreçlerini korurken, majör elementler, yapısal bileşenler olarak davranır. Eser elementlerin çoğu büyüme, gelişim ve canlı organizmaların sağlığı için önemlidir. Biyolojik bir bakış açısı ile eser elementler, üç gruba ayrılmaya uygundur: esansiyel (essential), esansiyel olmayan (non-essential) ve toksik [67].

Bitkiler için gerekli eser elementler, spesifik biyokimyasal rollerde diğer elementler tarafından kullanılmayan ve bazı metabolik döngülerinde bulunan organizmalar üzerinde direkt etkiye sahip olan elementlerdir. Genellikle, B, Co, Cu, Fe, Mn, Mo, Si ve Zn bitkiler için esansiyel oldukları bilinir [67,72]. Al, As, Br, F, I, Li, Ni, Rb, Se, Sr, Ti ve V bazı gruplar veya türler için esansiyel oldukları bilinir. Genelde, yukarıdaki eser elementler solunum, fotosentez ve besinlerin sindirimi gibi anahtar metabolik süreçlerde bulunurlar. Elektron transfer sistemlerinde (Cu, Fe, Mn, Zn) metaloenzimler; veya substratta valans değişikliklerini katalizleyici olarak rol oynarlar. Bu elementlerin eksikliği veya fazlalığı bitkilerde metabolik düzensizliklere neden olur [67,73,74].

İnsan ve hayvan sistemlerinde eser elementlerin sürekli olarak azalması sendrom eksikliğine, fazlalığı ise, spesifik olarak anormalliklere neden oluyorsa, esansiyel olarak tanımlanırlar. Bu gereksinimleri gerçekleştiren eser elementler, As, Co, Cr, Cu, F, Fe, I, Mn, Mo, Ni, Se, Si, Sn, V ve Zn dur. Esansiyel elementlere ek olarak, daima vücut dokularında ve sıvısında bulunan başka elementler de vardır. Bu elementler genellikle esansiyel olmayan elementler olarak adlandırılır (örneğin, Li, B, Ge, Rb ve Sr). Cd, Hg ve Pb gibi bazı elementler toksik olarak sınıflandırılır. Bu, onların düşük düzeylerinde bile zararlı etkisinden kaynaklanır. Fakat şu da bilinmelidir ki; güvenilir limit değerleri aşıldığı zaman bütün eser elementler toksiktir. Bu limitler genellikle bir elementten diğerine değişmektedir [67,73,74].

Havada, toprakta ve sudaki toksik ağır metaller, çevreyi giderek tehdit eden evrensel problemlerdir. Eser elementler olarak bazı ağır metaller (Cu, Se, Zn gibi) insan vücudundaki metabolizmayı sürdürmek için gereklidir. Ancak, daha yüksek konsantrasyonlarda, zehirlenmeye neden olabilir. Ağır metaller, biyobirikmeye eğilimleri oldukları için tehlikelidirler. Ağır metallerin toprakta birikmesi, toprak fonksiyonlarını sınırlama, bitkilerin toksitesine neden olma ve besin zincirini kontamine etme potansiyeline sahiptir. Ağır metaller, alerjik reaksiyonları (Be, Cr), nörotoksik (Pb), gastroenterit (mide iltihabı), böbrek ve karaciğer hasarı (Al), anemi, boğaz ve bağırsak tahrişi (Cu) ve kanseri (As, Cr-VI) içeren, sayısız ters sağlık etkileriyle ilişkilidir [75].

Esansiyel eser elementlerin psikolojik işlevleri; ya metaloenzim, metal-enzim kompleksleri olarak veya indirgenme-yükseltgenme ve transfer süreçlerinde

bulunarak, enzim sistemleri ile birleşmeleriyle ilişkilidir. Diğer bazı önemli rolleri; membran geçirgenliği, sinirlerin iletimi, kas kasılması ve sentezlere ve proteinlerin, nükleik asitlerin, lipidlerin, serbest yağ asitlerinin yapısal stabilizasyonuna karışmayı içerir [76].

Eser elementlerin canlı organizmalardaki genel işlevi, direkt olarak çevresel, jeolojik, biyolojik veya marina sistemindeki etkileşimlerle ilgilidir. Örneğin, topraktaki eser element bileşimi, besin zinciri yoluyla sırasıyla hayvan veya insan dokularını veya sıvılarını önemli ölçüde etkileyen bitki örtüsünün elementel bileşimiyle ilgili olabilir [76].

**Tablo 2.4.1:** Bitki ve bitkisel gıda maddelerindeki tipik doğal eser element konsantrasyonu

Eser Element	Konsantrasyon <sup>a</sup> ( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ) (kuru ağırlık)	
	Bitki	Bitki gıda maddeleri <sup>b</sup>
Li	0,5 (<0,01-143)	0,3 (0,006-10)
B	5 (1-30)	5 (0,8-10)
Al	200 (6-3500)	15 (3-140)
Ti	2 (0,15-80)	1 (0,1-5)
V	0,5 (0,1-2,5)	0,01 (0,001-0,7)
Cr	0,2 (0,02-0,2)	0,05 (0,01-14)
Mn	80 (20-240)	15 (1,3-90)
Fe	120 (30-920)	60 (6-130)
Co	0,08 (0,03-0,6)	0,07 (0,008-0,2)
Ni	1 (0,1-5)	0,8 (0,06-4)
Cu	5 (1-12)	4 (0,08-9)
Zn	30 (12-60)	25 (1,2-45)
As	0,15 (0,009-1,5)	0,08 (0,003-0,3)
Se	0,06 (0,002-0,88)	0,03 (0,003-0,15)
Br	35 (5-120)	5 (0,2-40)
Rb	55 (44-130)	15 (1-55)
Sr	220 (6-1500)	25 (0,06-150)
Mo	0,3 (0,03-8)	0,5 (0,04-2,5)
Cd	0,1 (0,02-0,5)	0,08 (0,008-0,3)
Sb	0,06 (0,001-10)	0,01 (0,001-0,25)
I	0,1 (0,03-12)	0,1 (0,005-12)
Cs	0,1 (0,03-12)	0,007 (0,001-0,05)
Hg	0,01 (0,001-0,04)	0,003 (0,002-0,04)
Pb	1 (0,3-10)	0,7 (0,05-4)

<sup>a</sup> Ortalama (aralık)

<sup>b</sup> Marul, lahanaya, fasulye, mısır, tahıllar.

Eser elementler ve minör elementler; bitkilerin normal gelişimi, bitki virüslerine karşı korunmaları, bağışıklık ve yaşam döngüsünü tamamlaması için gereklidir [76].

Bitkilerin eser element kontaminasyonu, hem besinlerin çevresel döngüsü hem de gıda maddelerinin kalitesi üzerinde majör etkiye sahiptir. Bitkiler eser

elementleri, özellikle ağır metalleri, topraktan, sulardan veya havadan biriktirebilir, ve bunlar insanlar ve hayvanlar için elementel kaynak olabilir. Elementlerin normal alımı, çözünmüş maddeyi topraktan kök yoluyla almaktır [67].

Bitkinin toprakla direkt bağlantılı olan kök ve yumru kök kısımları, muhakkak ki, biyoyararlanabilir elementlerce zengindir [77].

Genetik faktörler, toprak ve hava koşulları, mevsim, gübrelerin kullanımı ve bitkilerin hasat zamanındaki olgunluk durumu; bunların hepsi bir bitkideki mineral bileşim düzeyini etkilemektedir. Öte yandan, sanayileşme süreçleri, kadmiyum (Cd), krom (Cr) ve kurşun (Pb) gibi bazı elementlerin düzeylerini arttırarak çevresel problemlere neden olurlar [78-81].

#### **2.4.1. KALSİYUM**

Kalsiyum (Ca), iki değerlikli (divalent) bir alkali katyondur. Ortalama Ca konsantrasyonu % 3,6 olan, yer yüzündeki en bol beşinci elementtir. Ca, potasyumdan sonra bitkide bulunan en bol temel elementtir. Bitkilerdeki Ca, özellikle yapraklarda ve gövdede bulunur, tohumda daha az bulunur. Nem koşulları ve toprakta bulunan diğer katyonların konsantrasyonu, kalsiyumun bitkideki bileşimini etkileyebilir. Bitkinin bütün kısımları arasında, kalsiyumun en yüksek bileşimi yapraklarda bulunmaktadır. Bu, daha fazla su hareketinin ve daha fazla suyun yapraklara doğru taşınmasının sonucudur. Ca, bitki sisteminde nispeten hareketsizdir [82-83].

Kalsiyum, hayvan vücudunun hemen hemen tüm dokularında ve organlarında esas fonksiyona sahiptir. Kalsiyumun çoğu (% 99), kemiklerde ve dişlerde bulunur, geri kalan miktarı (% 1 Ca), vücut sıvılarına ve yumuşak dokulara dağılır [84].

Kalsiyum insan sağlığı bakımından gerekli bir elementtir. Kemiklerin gelişip kuvvetlenmesini sağlar, alınan gıdaların hücre zarlarından geçebilmesi için gereklidir [85]. Kalsiyum, sinir iletiminde, böbrek fonksiyonlarında ve solunumda yer alan rollere sahiptir [86].

Sindirim sisteminde enzimleri uyardığından ve diğer bütün minerallerin fonksiyonunu koordine ettiği için, insan vücudu kalsiyuma, diğer minerallerden daha çok gereksinim duyar (günlük alımı, 0,4-0,6 g Ca). Ca ve Mg, kemik ve dişlerde



major esansiyel minerallerdir. Ca, normal kas (kalp kasını içerir) kasılmasında ve gevşemesinde, kan pıhtılaşmasında, sinirlerin doğru çalışmasında, vücudun bağışıklık savunmasında, osteoporozun önlenmesinde, iskeletin gelişiminde, enzim aktivasyonunda, membranların geçirgenliğinde görev alır [84,87].

Kalsiyumun yeterli düzeyi, ensülini serbest bırakması için gereklidir. Kalsiyum, ensülini kullanarak kan glikoz düzeyini arttıran, glikoz tolerans faktöründe (GTF) önemli rol oynar [88].

#### 2.4.2. MAGNEZYUM

Magnezyum (Mg), sadece esansiyel değil aynı zamanda klorofili oluşturan bir elementtir [76]. Magnezyum, yapısal dokuların bir bileşenidir ve psikolojik fonksiyonlara, biyokimyasal süreçlere katılır. Ayrıca, ribozomun yapısını ve bütünlüğünü korumak için gereklidir. Hızlı büyümede, aktif mitozda, yüksek protein düzeylerinde, karbonhidrat metabolizmasında ve fiziksel genç hücrelerde oksidatif fosforilasyonda rol oynar. Magnezyumun fiziksel ve biyokimyasal fonksiyonları, fosfat-reaktif gruplarını içeren, bazı enzimler için bir kofaktör olarak davranan, transfosforilaz, dehidrogenaz, karboksilaz içeren, DNA ve RNA yı oluşturan enerji transfer reaksiyonlarını kapsar [82].

İnsan vücudundaki magnezyumun % 65 i kemik ve dişlerde dir. Kalanı, kan, doku ve diğer vücut sıvılarındadır. Beyinde ve kalpte diğer dokulardan daha yoğundur. Vücuttaki özellikleri kalsiyuma benzer. Kemiklerdeki magnezyum, ihtiyaç halinde kalsiyum gibi geri alınabilir. Uygun beslenmede Ca/Mg oranı 2/1 olmalıdır.

Fizyolojik bakımdan magnezyum, strese, migrene iyi gelir, astım ve alerjik nezleyi hafifletir, cildi düzgünleştirir, saçta canlılık verir, tırnakları kuvvetlendirir. Yapılan araştırmalara göre 300 kadar enzimi çalıştırır [85].

Magnezyum (II) iyonları, sindirim pigmentinin esas kısımlarına sahiptir. Mg(II) yi proto-porphyrin ne bağlama, magnezyum katalaz olarak adlandırılan bir enzim ile katalizlenir [89].

Araştırmalar, bu metalin kardiyovasküler hastalıkların ve kötü hipertansiyonun önlenmesinde rol oynayabildiğini göstermektedir. İnsanlarda varolan Mg eksikliği, kronik malabsorpsiyon sendromu, akut diare, kronik böbrek

yetmezliği, ve kronik alkolozim gibi hastalıkları meydana getirir. Mg eksikliğine neden olan semptomlar, duygusal değişkenlik ve sinirliliktir. Ancak, böbrek yetmezliği ve alkoloizm; kaba kas titremesi, halüsinasyon, depresyon ve kardiyovasküler riske neden olabilen rahatsızlıklar, bu elementin eksikliğinden kaynaklanabilir. Mg metabolizmasının karışıklığı, vasküler yumuşak kas ve kan basıncı üzerinde derin etkiye sahip olabilir. Mg eksikliği ayrıca, depresyona neden olur ve kötü tansiyona neden olan hipertansiyonun patogenezinde rol alır. Bu yüzden Mg, hipertansiyonu değerlendirmede özellikle önemli olduğu düşünülür. Bu element ve kan basıncı üzerindeki deneysel çalışmalar, marjinal kronik Mg eksikliği ya kan basıncını etkilemediğini veya başlangıçta arttırdığını ve sonuçta arttırdığını göstermektedir [90].

Aynı zamanda, Mg eksikliğinde kas seğirmeleri, öğrenme kapasitesinin düşmesi, dalgınlık, eklem sertliği, bebeklerde havale, böbrek taşı ve doku kireçlenmesi gözlenir [85].

### **2.4.3. POTASYUM**

Potasyum (K), bitki ve hayvanların yaşanı için temel bir besindir, bitkinin beslenmesinde bazı gerekli roller alır [82].

Bitkilerde bulunan potasyum miktarı; toprakta bulunan değişebilir potasyum miktarına; toprakta bulunan diğer katyonlar ve bunların miktarına; bitkilerin yaşına ve gelişme dönemlerine; bitki türü ve cinsine bağlı olarak değişmektedir. Bitkiler diğer besin maddelerine göre topraktan daha fazla potasyum alır [83].

Bitkiler, toprakta bulunan potasyumu kolayca absorplar. Bitkinin içerisinde K, yaşlı dokulardan genç dokulara kolayca hareket eder ve semptom eksiklileri ilk yaşlı yapraklarda görülür [82]. Yapraklı bitkilerdeki konsantrasyonu, diğer besinlerinkinden daha yüksektir ve de bazı enzimlerin aktivatörüdür. Potasyumun absorpsiyonu genellikle, toprağın türüne bağlıdır [81].

Potasyum, ozmotik basıncı koruyarak ve suyu hücrelerde tutarak, organizmalarda birikme eğilimidir [86].

Potasyum, bitki hücrelerinin multi fonksiyonel bir bileşenidir, canlı hücresindeki yüksek konsantrasyonu, potasyumu, hücrelerdeki asıl inorganik

ozmoliti yapar.  $K^+$  eksikliği, hücresel pH da bir artmaya neden olarak, inorganik anyonlar ve katyonlar arasında bir dengesizliğe neden olabilir [91].

Poliaminlerin birikimi,  $K^+$  eksikliği, düşük sıcaklık, düşük pH veya ozmotik stres, herbisitler, patojenler gibi abiotik ve biyotik stres koşulları altında görülmektedir.  $K^+$ , bitkilerdeki poliamin düzeylerini modüle ettiği görülmektedir [91].

#### 2.4.4. BAKIR

Bakır (Cu), bir esansiyel elementtir ve hem çok düşük hem de çok yüksek alımlarda muhtemel olarak ters etkiler bir arada bulunabilir. Özellikle, primer antioksidatif savunma sisteminin bir kısmını oluşturan, süper oksit dismutaz enziminin ko-faktörü olarak bilinmektedir [92].

Fe ve Cu, kanın yapısında ve kritik enzim sistemlerinin fonksiyonunda majör rol oynadıklarından yaşam için gereklidirler. Normal karbonhidrat ve lipit metabolizmasında da önemli rol oynamaktadır [93].

Bir aktif redoks metali olan bakır, tüm türler için gerekli bir besindir. Bakırın redoks döngü kabiliyeti, elektron transfer reaksiyonlarında önemli bir rol oynar. Bakırın eksikliği, kardiyovasküler hastalık ve diyabeti içeren bir çok hastalığın gelişmesine ve ilerlemesine neden olabilir.

Cu eksikliği çok fazla değildir. Ancak bu, çoğunlukla prematüre bebeklerde, özellikle bu onların düşük karaciğer depolamalarından kaynaklanan düşük ağırlıkla doğmaları ile tanımlanır. Öte yandan yüksek çinko dozları, Cu absorpsiyonunu azaltır ve bu, mineralde bir azalmaya yatkınlık kazandırır. Hypocupremia (kanda bakır miktarının ileri derecede azalışı) ya neden olan bakırın yeteri kadar tüketilmemesi, toplam parenteral beslenme ve Menkes hastalığında bulunmaktadır [92].

Bakırın eksikliği; zayıf enerji üretimine, anormal glikoz ve kolesterol metabolizmasına, yüksek oksidatif hasara, dokuda demir birikimine, kan dolaşımının ve immün hücrelerinin yapısının ve fonksiyonunun değişimine, anormal nöropeptit sentezine, nörodavranış ve immün sistem üzerinde baskın etkilere neden olabilir. Bakırın taşınmasında genetik mutasyonun neden olduğu rahatsızlığı olan insanlarda,

bakırın insan sağlığındaki rolü daha iyi anlaşılmaktadır. Cu eksikliği görülen çocuklarda, hipotermi, nöral dejenerasyon, saçta, ciltte anormallikler, kemik kırılmaları, vasküler anormallikler tanımlanabilir. Hamilelik sürecine bu besinin eksikliği, fetüsdä yapısal bozukluğa, çocukta anormal bağışıklığa ve nörolojik izlere neden olur [94].

Bakırın insan vücudunda fazla miktarda bulunuşu da, risk oluşturabilir. Akut Cu toksititesi, ciddi problemlere ve ölüme neden olabilir. Kronik Cu toksititesi, karaciğer hastalığına ve ciddi nörolojik bozukluklara neden olabilir [94].

Diğer taraftan, bazı hipotezler, Cu, serbest radikal derecesini arttırdığından, yüksek Cu alımının kanser (genel kolorektal kanser) riskini arttıracakını ileri sürmektedir [92].

Gıdalardaki Cu konsantrasyonu, hayvanların ve bitkilerin; kalıtsal (yaş, genetik, olgunluk, varyeteler vb.) ve çevresel ve tarımsal (büyüme hızı, gübre ve pestisit kullanımı, hayvan veya bitki günlük besini, su kaynağı, mevsim ve iklim şartları, coğrafik konum, toprağın özelliğı ve cinsi, vb.) şartlarına; aynı zamanda pişirme, işlem ve kontrol yöntemine, bağlıdır [92].

20 mg.kg<sup>-1</sup> bakırdan yüksek toprak konsantrasyonu, bitkiler için toksiktir [95].

#### **2.4.5. DEMİR**

Demir, yeryüzünü oluşturan, ağırlıkça, dördüncü en bol bulunan elementtir, ve genellikle oksit formunda bulunur [96].

Demir, insanlar için esansiyel bir elementtir. Hemoglobin, miyoglobin ve bir çok enzimin bileşenidir. Vücuttaki demirin % 30 kadarı, dalakta, karaciğerde, kemik iliğinde, ferritin ve hemosiderin gibi depo formunda bulunur, küçük bir kısmı transferin proteinin taşınmasında kana katılır [97].

Demir şüphesiz ki, çok önemli bir esansiyel elementtir ve besinlerdeki eksikliği anemi gibi hastalıklara neden olur. Bazı araştırmalar, Dünya Sağlık Örgütü (WHO) de, demir eksikliğiyle mücadele etmek için en iyi seçenek olarak, içerisinde demir bulunan gıdaları tavsiye etmektedir [77,98].

Demir eksikliği, insanlardaki en yaygın besin eksikliğidir. Besinsel demirin biyoyararlanımı ve alımı, absorpsiyon kolaylığının kimyasal formuna bağlı olduğu görülmektedir. Bitkisel besinlerdeki demir, % 1-6 absorpsiyon düzeyine sahiptir, oysaki; et, balık, kümes hayvanları, % 10-20 absorpsiyon değeri verir [99].

Demirin fazlalığı, oksidatif strese neden olabilir ve pankreasa zarar verebilir, bu yüzden insülin salgılanmasını etkiler. Demirin aşırı miktarının diyabetikler için zararlı olacağı bildirilmektedir [100]. Demir toksitesinin yan etkileri, kusma ve diare görülür, sonradan kardiyovasküler ve merkezi sinir sistemi, böbrek, karaciğer ve kan üzerine etki eder. Kalıtsal Hemokromatosis olarak bilinen bir genetik hastalık, demirin dokulara yavaş, uzun birikimi ile tanımlanır, ancak demirin aşırı alındığının kanıtı yoktur. Demirin aşırı yüklemesi de, özellikle hemoglobin sentezinde anormallikler olduğu zaman, insanlarda aneminin belirli türleri olarak bildirilmektedir [97].

Topraktaki demir genellikle, bitkide kolay bulunabilir değildir, çünkü bulunabilirliği, toprak pH sı, toprağın kalsiyum içermemesi, toprağın inorganik madde bileşimi ve toprak erozyonu gibi faktörler ile kontrol edilir. Toprağın, yağmurlu mevsimde fazla su içeriği de, problemi ciddileştirmektedir [96].

50 mg.kg<sup>-1</sup> demirden yüksek toprak konsantrasyonu, bitkiler için toksiktir [95].

#### **2.4.6. MANGAN**

Mangan (Mn), yeryüzünde en çok bulunan onuncu elementtir [82]. Mangan da, çeşitli biyokimyasal süreçler için gerekli olan bir esansiyel elementtir [87]. Asıl önemi; yapısı, fotosentezdeki redoks ve elektron transfer işlevidir. Mangan öncelikle, enzim aktivatörü olarak, dehisrogenaz, transferaz, hidroksilaz ve dekarboksilaza dahil olarak görev yapar [82]. Mangan, bütün hayvan türlerinde esansiyel olduğu görülmektedir. Eksikliğinde, üreme performansında zayıflık, geç gelişim, doğuştan sakatlık, kıkırdak ve kemik fonksiyonunda anormallik, glikoz toleransının bozulması görülür. Mangan içerdiği bilinen iki enzim vardır; pirüvat karboksilaz ve süperoksit dismutaz [97].

Krom, mangan, çinko, potasyum ve magnezyum gibi özellikle karbonhidrat metabolizmasına katılan esansiyel elementlerin eksikliği, diyabetiklerde görülür. İlginçtir ki, bu besinler, ince damarlarda azalır. Mangan, enerji metabolizmasında bulunur [100].

Bütün bulgular Mn alımının;  $Mg^{+2}$  ve  $Ca^{+2}$  gibi diğer divalent katyonik türlere benzer bir yolla, metabolik olarak kontrol edildiğini bildirmektedir. Ancak manganın pasif absorpsiyonu, özellikle çözültideki yüksek ve toksik konsantrasyonda oluşması olasıdır. Bir bitkideki Mn içeriği, sadece bitkinin kendisi değil, toprağın özellikleriyle büyük oranda kontrol edilen, manganın bulunması da bir özelliktir. Mn bileşimi farklı bitki türlerinde, gelişim zamanına bağlı olarak ve de organdan organa ve farklı ekosistemlerde değişir [101].

Manganın yüksek dozlarda solunumu oldukça toksiktir. İnsanlardaki toksitesinde, psikolojik ve nörolojik rahatsızlıklar, sinir taşıyıcı sistemin değişimini içeren Parkinson's hastalığına çok benzeyen manganizm süreci görülür. Manganizm ve Parkinson's hastalığı, sinir taşıyıcı sistemin değişimini içerir ve tersinmez süreçlerdir [97].

$300 \text{ mg.kg}^{-1}$  mangandan yüksek toprak konsantrasyonu, bitkiler için toksiktir [95].

#### 2.4.7. ÇİNKO

Çinko, ribonükleik polimeraz, alkol dehidrogenaz, karbonik anhidraz, ve alkalın fosfatazı içeren çeşitli enzimlerin bir bileşenidir. İnsanlardaki çinko eksikliğinin belirtileri, iştah kaybı, büyüme geriliği, cilt değişikliği ve immunolojik anormalliklerdir. Hayvanlar üzerindeki çalışmalar, hamilelik esnasındaki çinko eksikliğinin bebekte gelişimsel bozukluklara neden olabileceğini göstermektedir [97].

Çinkonun yüksek konsantrasyonları gelişimi engellemesine ve toksik semptomlara neden olmasına rağmen, bitkilerin normal gelişimi için gereklidir. Zn, aynı zamanda insanlar için gerekli bir mikro besindir, çünkü bir çok enzimi aktive eder. Özellikle, Zn oksidatif süreçlere karşı koruma gösteren süperoksit dismutas enziminin bir ko-faktörü olarak bilinmektedir. Çinkonun aşırısı, apoptosisin

inhibisyonuna neden olur, böylece genetik olarak mutasyona uğrayan hücrelerin hayatta kalmasını ve yüksek kanser riskini arttırdığı söylenir [102].

Çinko, bazı enzimatik süreçlerden sorumlu diğer bir elementtir ve genetik materyallerin, proteinlerin, bağışıklık reaksiyonlarının, yara iyileşmesinin, fetusun gelişmesinin ve sperm üretiminin çalışmasında, görev alır [87]. Zn, glikoz ve lipid metabolizmasında, hormon fonksiyonunda bulunan multifonksiyonel bir elementtir ve aynı zamanda saçın gelişiminde de gereklidir [93].

Çinko eksikliği, tekrarlayan enfeksiyonlara, immün sisteminin eksikliğine, gelişme zayıflığına neden olur [77]. Çinkonun yüksek düzeyleri glikosilasyonu arttırabilir [100]. Çinko, insülinin üretiminde, depolanmasında, ayarlanmasında önemli rol oynar. Çinko düzeyleri, diyabetli hastalarda düşük olma eğilimindedir. İnsülin, pankreatik beta hücrelerinde insülin-çinko kompleksi olarak depolanır ve çinko eksikliği, insülin direncinin ve hipergliseminin artmasına neden olabilir [88].

Çinko, biyosfer için muhtemelen çok tehlikeli olan eser metallere birisidir. Kirliliğin temel kaynakları, endüstriler ve tarımda sıvı gübrelerin, çürümüş organik maddeli gübrelerin, gübreler ve pestisitler gibi tarımsal kimyasalların kullanımınıdır [103]. 400 mg.kg<sup>-1</sup> çinkodan yüksek toprak konsantrasyonu, bitkiler için toksiktir [95].

#### 2.4.8. ALÜMİNYUM

Yeryüzünde en bol bulunan elementlerden birisi olan alüminyum (Al); oksijen, silisyum, flor ve topraktaki, kayalardaki, çamurlu topraktaki ve yakut, safir, turkuaz gibi değerli taşlardaki diğer elementler ile kombinasyonu halinde bulunur [104]. Alüminyum, doğada, havada, bitkilerde ve dolayısıyla bütün besin zincirinde yaygındır [105]. Küçük miktarı suda çözülmüş halde veya iyonik formda, genellikle hidroksil iyonlarıyla kompleks olarak bulunur. Alüminyum, sadece bir yükseltgenme basamağında bulunur (Al<sup>+3</sup>) [104].

Son çalışmalar, asit yağmurlarının topraktaki pH yı azalttığını ve alüminyumun yer altı suyunda hareketliliğini sağlayarak, biyoyararlılığını arttırdığını göstermektedir. Son çalışmalar, bu elementin bağlı biyoyararlılığının besin alımına bağlı olarak büyük oranda değiştiğini bildirmektedir. Bazı araştırmacılar; topraktaki

Al miktarının, bitki dokularındaki toplam Al konsantrasyonuna katkısı olan önemli bir faktör olduğunu; yüksek Al içeren topraklarda yetişen bitkilerden alınan numunelerin, düşük alüminyumlu topraklarda yetişen benzer bitkilerden daha yüksek Al konsantrasyonu içerdiğini belirtmektedir. Ayrıca, bitkilerdeki Al birikiminin asitli topraklarda yetiştiğinde problem olduğu iyi bilinmektedir; bu topraklarda yetişen bitki Al konsantrasyonunu inhibe edebilir [105].

Alüminyum bulunduğu formların çoğunda, canlı organizma için tehlikeli değildir. Ancak, düşük pH gibi bazı koşullar altında Al, insanlar da dahil bütün canlı organizmalar için potansiyel toksiktir. Toprak çözeltisindeki alüminyumun kimyası kompleksir ve pH, toprağın organik madde içeriği ve kalitesi gibi bazı faktörler Al spesiasyonunu etkilemektedir. Al, pH 5,5-6,0 aralığında minimum çözünürlük gösterir; toplam çözülmüş Alüminyumun konsantrasyonları, yüksek ve düşük pH değerlerinde artmaktadır [106].

Al, çeşitli organik bileşikler (örneğin; humik ve fulvik asit ve düşük kütleli organik bileşikler), inorganik ligantlar (florür, klorür, sülfat ve fosfat) ile kompleks oluşturabilir [106].

Çeşitli organik ve inorganik kompleksler arasındaki alüminyumun bağlı dağılımı, çevredeki değişkenliğini, biyoyararlılığını ve toksitesini etkilemektedir. Bitkilerdeki toksite kalitatif olarak şu sırayla artar:  $AlO_4Al_{12}(OH)_{24}(H_2O)_{12}^{+7}$  polimeri,  $Al^{+3}$ ,  $Al(OH)^{+2}$ ,  $Al(OH)_2^+$ ,  $Al(OH)_4^-$  ve  $AlSO_4^+$  ( $AlSO_4^+$  in toksitesi her zaman kabul edilmemektedir). Florürlere ve organik komplekslere bağlı alüminyum; fosfat veya silikat Al polimerleri;  $Al(OH)_3$ , toksik olmadıkları söylenir [106].

Bir çok çalışmada, alüminyumun gastrointestinal hasar ve fosfat eksikliğinden, ensefalopati diyalizi, Parkinson, böbrek oestrodystrophy ye kadar çeşitli hastalık problemlerine neden olduğu belirtilmektedir [107]. Alüminyumun, Alzheimer hastalığını arttırıcı bir faktör olduğu düşünülmektedir [106-108].

Alüminyumun aşırısının alınması, bazı önemli enzim aktivitelerini engelleyebilir ve zihin gelişiminde ve kemiğin mineralizasyonunda bozukluklara neden olabilir [109].

#### **2.4.9. NİKEL**



Nikel (Ni), bitki gelişiminde esansiyel bir elementtir (mikro besin) ve bitki içinde hareketlidir. Çiçekli kısımlarında değişiminin yüksek olması bunu, açıklamaktadır [76]. Nikelin küçük miktarları, kırmızı kan hücrelerinin üretiminde gereklidir [93].

Nikel az ya da çok tüm topraklarda bulunur. Ancak nikel miktarı killi ve mineral topraklarda fazla iken peat ve organik topraklarda azdır. Toprağın ince fraksiyonlarında göreceli olarak nikel miktarı daha fazladır. Çeşitli şekillerde kirlenmiş topraklarda Ni miktarı oldukça yüksek düzeylere ulaşmaktadır. Bitkiler tarafından alınan nikel besin zincirine dahil olmakta ve yüksek düzeylerde nikel canlılara zehir etkisi göstermektedir. Nikelin fazlalığında insanlarda akciğer kanseri, cilt hastalıkları (egzama), astım, merkezi sinir sistemi bozuklukları gibi olumsuz belirtiler görülür [83].

Nikel, bitki gelişmesi için mutlak gereklidir ve bitkiler nikeli kolaylıkla alır. Bitkilerde kolay taşınabilen bir element olması nedeniyle yaprak ve tohumlarda birikir. Nikel, üreaz enzimi ve hidrogenaz enzimlerinin (NiFe hidrogenaz, metil koenzim M redüktaz, karbon monoksit dehidrogenaz, asetil koenzim A sentaz, NiSOD) metal bileşeni olması nedeniyle bakteriler için de mutlak gereklidir [83].

Önceki bilgiler, nikelin düşük konsantrasyonlarının, çeşitli ekin ürünlerinin filizlenmesini ve gelişimini uyardığını belirtmektedir. Bu nedenle, bitkilerin yaşam döngülerini yeteri kadar Ni desteği olmadan tamamlayamadıkları bilinmektedir. Bir çok bitkideki vejetatif organlardaki Ni bileşimi,  $1-10 \mu\text{g.g}^{-1}$  (kuru ağırlık) aralığındadır ve bu aralık genellikle bitki türlerinin alınımı ve kökten-filize Ni taşınması arasındaki farklılıkları yansıtır [101].

Tarım, sanayi ve kentleşme faaliyetleri sonucunda toprakların Ni içeriği artmakta ve bu da sebzelerin Ni içeriğinin yükselmesine neden olmaktadır. Nikel fazlalığı genellikle serpantin topraklarda görülmekte ve bitkilerde kloroz oluşturarak kök ve gövde büyümesini engellemektedir. Nikel, çoğu bitkide bulunan üreaz enziminin bileşeni olmasının yanında bitkilerde büyüme, olgunlaşma, N metabolizması, Fe alımı, bitkilerin hastalık ve zararlılara direnci vb üzerine etkili olmak gibi çok sayıda önemli işlevi vardır [83].

#### 2.4.10. SELENYUM

Kimyasal olarak sülfüre benzeyen bir element olan selenyum (Se), insanlar, hayvanlar ve bazı mikroorganizmalar için gerekli olan bir mikro besindir [110] . Selenyum doğada oldukça çok bulunmaktadır, fakat kayalarda, bitkilerde, kömürde, ve diğer fosil yakıtlarda oldukça küçük konsantrasyonlarda bulunmaktadır. Selenyum, endüstriyel atıklardan, kimyasal havadan ve selenyum içeren topraklardan akıntı yoluyla doğal sulara karışır. Selenyum, canlı sisteminde gerekli bir besindir. İçme sularının ve doğal suların çoğunda selenyum konsantrasyonu,  $10 \mu\text{g.mL}^{-1}$  den daha düşüktür [111].

Selenyum, hem yararlı, hem zararlı etkilere sahiptir. Selenyumun düşük dozları, sağlığı korumak için gereklidir [112]. Normal olarak organizmada ağır metallerin işlevlerine karşı, savunucu koruma özellikleri ile bilinen bir esansiyel element olan selenyum, yüksek konsantrasyonlarda toksik olabilir [86]. Yüksek düzeylerine maruz kalmak, sağlık sorunlarına neden olabilir. Selenyumun yüksek konsantrasyonuna oral olarak kısa süreli maruz kalmak, bulantı, kusma, diareye neden olabilir. Selenyumun yüksek konsantrasyonuna kronik oral olarak maruz kalmak, selenosis adlı bir rahatsızlığa neden olur. Selenosisin major belirtileri; saç dökülmesi, tırnak kırılması ve nörolojik bozukluklardır [112].

Selenyumun az miktarı, hücrel metabolizmada yani anti-oksidan reaksiyonlarda temel bir rol oynar. Ancak, selenyum, psikolojik davranışta oldukça dar bir spektruma sahiptir, çünkü eksikliği ve de fazlalığı, bir organizmanın fonksiyonu üzerinde negatif etki gösterir [110,113].

Bütün bitkiler, selenyumu alabilmelerine ve metabolize etmelerine rağmen, dalanıp uzayabilen bitkilerde, gerektiği kadar tüketimi, hala tamamen onaylanmamıştır. Bitkilerin, selenyumu dokularında biriktirme kabiliyetleri farklıdır, bu yüzden aktif ve spesifik selenyum biriktirme kabiliyeti ve selenyumu biriktiremeyenler olarak ikiye ayrılırlar [110,113].

Selenyum, ağır metaller gibi, metabolizma için önemli olan minerallerin alımını ve birikimini ayarlayabilir. Hücrel membranın sürekliliğindeki ve aktivitesindeki değişiklikler üzerinde, selenyumun pozitif etkisi bulunmaktadır ve bu, bitkilerdeki selenyumu etkileyen ilk semptomlardan biri olabilir [110,113].

Selenyum, peroksit organizma radikallerinin eliminasyonunu kontrol eden glutasyon peroksidazın bir enzimatik kofaktörü olarak davranmaktadır. Çeşitli epidemiolojik çalışmalar, bazı kanser tipleri, şiddetli kardiyomiyopati kan ve su toplanması ve kan rahatsızlıkları gibi belirli hastalıkların majör oranı ile selenyumun eksikliğini bağdaştırmaktadır. Bu nedenle, Amerikan Ulusal Araştırma Konseyi (US National Research Council), bu element için önerilen besin miktarını, yetişkin erkekler için 70 µg/gün, yetişkin bayanlar için 55 µg/gün olarak kabul ettirmektedir [114].

Selenyumun bitkiler tarafından absorpsiyonu ve biyoyararlanımı, türleri, jeokimyası, toprak pH sı, çevresel sıcaklık ve tuzluluk gibi bazı faktörlere bağlıdır [114].

#### **2.4.11. KADMİYUM**

Bütün elementler olmasa da bitki dokusunda bulunan elementler bitki gelişimi açısından gereklidir. Moleküllerin ve iyonların bitki tarafından absorplanma mekanizması seçicidir; bitki hücreleri, bazılarını biriktirerek ve diğerlerini hariç tutarak kendilerinde bulunan maddeler arasında ayırım yaparlar. Fakat, ayırım işlemi kusursuz değildir, bu yüzden bitkiler, metalleri toksik miktarlarda alabilirler. Kadmiyumun endüstriyel olarak kullanımı, örneğin fungusidlerde, boya pigmentlerinde, emayelerde, kaplamalarda, tekstilde, plastiklerde, elektrik bataryalarında, vb., toprak kontaminasyonuna neden olur. Bu yüzden, kirlenmiş bölgelerde yetişen sebzelerin, yüksek kadmiyum konsantrasyonlarına sahip olmaları beklenir [78].

Kadmiyum (Cd), tehlikeli bir toprak ve çevre kirleticidir, düşük konsantrasyonda kuvvetli toksitesinden dolayı çok dikkat edilir. Kültür bitkilerinin yetiştiği ortam yüksek düzeyde Cd içerirse, kökleri yardımıyla kadmiyumu kolayca topraktan absorplarlar. Şimdilerde, kadmiyumca zengin fosfat gübreleri, atmosferik olaylar, kanalizasyon atıkları, endüstriyel ve maden atıkları, temel kaynaklardır. Kadmiyum, canlı besininde essansiyel bir element değildir, aksine, kadmiyumun fazla alımı, akciğer, karaciğer ve böbreklerde ciddi hastalıklara ve iskelet yapısında hasara neden olabilir. Kadmiyum, insan vücudunda çok uzun süre

kalır [112]. Dünya Sağlık Örgütüne (WHO) ve Birleşmiş Milletler Gıda ve Tarım Örgütüne (FAO) göre, kadmiyumun tahıl ve baklagillerde  $100 \mu\text{g.kg}^{-1}$ , tıbbi bitkilerde  $100\text{-}300 \mu\text{g.kg}^{-1}$  konsantrasyonu tolere edilebilir miktarlardır [95,115-117].

Bitkilerin ağır metalleri alımını azaltmak için, bir çok önlem uygun olabilir. Kadmiyum topraktan bitkiye transferini kesim zamanı etkileyebilir. Bir çok bitki türünde, geç kesilenlerdeki Cd içeriği, erken kesilenlerden daha yüksek olmuştur. Örneğin papatyanın çiçekli kısmındaki Cd içeriği, baharda ekilen ürünlerdeki, sonbaharda ekilenkinden daha yüksektir [118].

#### 2.4.12. KURŞUN

Bitkiler için mutlak gerekli olmayan kurşunun (Pb), bitki ve hayvanlara zehir etkisi yaptığı bilinmektedir. Kurşun, bitkiler tarafından alınmakta ve bu yolla besin zincirine girebilmektedir [83]. Kurşun, ksenobiyotik (insan psikolojisi üzerinde ne gerekli ne de yararlıdır, fakat insan veya diğer canlı organizmaların psikolojisinde zararlı etkiye sahiptir) olarak bilinir [93]. Kurşun, insanlarda kan enzimlerinin değişmesi, anemi, hiperaktivite ve nörolojik bozukluklara yol açmaktadır. Kanda düşük oranda bulunan kurşun, çocuklarda duyma eşiğinin yükselmesi, zeka geriliği ve davranış bozukluğu gibi belirtilere yol açarken yüksek oranda kurşun hafıza kaybı ve ölümlere neden olabilmektedir [83].

Besinlerin kontaminasyonu, kurşun bataryaları, kurşun-kaplama teller, kimya endüstrisi, lehimcilik gibi kurşunun endüstriyel uygulamalarından da kaynaklanabilir. Tetraetil ve tetrametil kurşun gibi kurşun bileşikleri ve motor yakıtlarındaki "vuruntu önleyici" ajan olarak kullanılan kurşunlu yakıtlardan dolayı, işlek yollara yakın yerlerde yetişen sebzelerin yüksek seviyede kurşun içerebileceği ileri sürülmektedir [78,119].

Mn ve Pb birikimi trafik ve belirli çevresel koşulların, endüstriyel bölgelerin ve atmosferik koşulların miktarıyla, direkt olarak ilgilidir. Kurşun ve mangan oksitleri, motorlu araçlarda tüketilen kirleticiler, insan ve hayvan sağlığı üzerinde, kanserojen, psikolojik ve nörolojik zararlara neden olduğu bilinmektedir [119].

Kurşunun iskelet dokusunda birikimi, böbrek tüplerinde hasara neden olur ve bu da böbrekte hasarı arttırabilir [116].

## 2.5. ÇÖZÜNÜRLEŞTİRME METOTLARI

Mineral maddeler, genellikle bitki örneklerinde bulunan organik maddenin yakılmasından sonra belirlenir [83]. Eser element analitik tekniklerinin çoğunluğu, numunenin çözelti içinde olmasını gerektirir. Bütün numuneler için genel çözünme prosedürü yoktur. Böyle prosedürlerin en çok istenen özellikleri:

- 1) numuneyi tamamen çözebilme kabiliyeti (çözünmeyen kalıntıların olmaması);
- 2) oldukça hızlı ve daima güvenli olması;
- 3) uçuculukla numune kaynaklarının kaybına ve çözünürleştirme kabının duvarlarında absorpsiyona olanak tanımaması;
- 4) çözünürleştirme işleminde kullanılan reaktiflerden kaynaklanan numune kontaminasyonunun eliminasyonudur [67,120].

Bu prosedürleri kullanılırken, uçucu elementlerin (As, Cd, Hg gibi) kaybını önlemek için önlemler alınır. Prosedür işlemi aracılığıyla metot körleri de muamele edilmelidir ve körler; işlemin, analitik sonuçlardan sapmamasını sağlamak için analizlenir [121].

Numuneleri çözünürleştirme metotları, kuru yakma, yaş yakma ve mikro dalga ile çözünürleştirmeyi içerir [72,122].

### 2.5.1. KURU YAKMA

Kuru yakma ile çözünürleştirme metodu, genelde ısıya dayanıklı materyallere ve jeolojik materyaller, silikatlar, oksitler ve alaşımlar gibi çözünmesi zor numuneler için kullanılan elementlerin tayininde uygulanan geleneksel bir yöntemdir [121,122].

Kuru yakma metotları, yaş çözünürleştirmeden önce 8 saat kadar bir kül fırında yakma işleminden oluşur veya bir yakma yardımcısı olarak  $Mg(NO_3)_2$  kullanılarak uzun süren yorucu bir çözünürleştirme işleminden oluşur [122].

Kuru yakma olabildiğince yavaş ve düşük sıcaklıkta yapılmalıdır. Yakma kabı soğuk durumdaki fırına yerleştirildikten sonra fırın sıcaklığı yavaş yavaş yükselttilerek en erken 1-1,5 saat içerisinde 500 °C ye getirilmelidir. Yakma süresi ise bu sıcaklıkta en az 4 saat ya da tercihen 1 gece veya 6-8 saat olacak şekilde

ayarlanmalıdır. Yakma, yüksek sıcaklıkta yapılırsa bazı elementlerde kayıplar söz konusu olabilir. Fırının sıcaklığı kısa sürede yükseltirse ortamda yeteri kadar oksijenin de bulunması durumunda örnekler alev alarak fırın içerisinde yanmaya başlar ki bu durumda bölgesel sıcaklık yükselmesine de yol açarak önemli oranda kayıplara neden olur. Bu nedenle fırının sıcaklığı yavaş yavaş yükseltilmeli ve örneklerin alev alarak yanma olasılığı geçene değin fırının ağzı kapalı tutulmalıdır [83].

Bu metot hemen hemen evrensel olması ve yaklaşık her katıya uygulanabilir olduğundan avantajlıdır. Dezavantajları ise:

- a) işlem sürecinde uçucu metaller kaybolabilir,
- b) seyrelme, tayinde bir azalmaya neden olabilir,
- c) dış reaktiflerin kullanımı körü arttırabilir,
- d) zaman harcayıcı ve yorucu olabilir [123].

### 2.5.2. YAŞ YAKMA

Yaş yakma yöntemi genellikle, topraklar sedimentler, biyolojik dokular ve kan için tercih edilen yöntemdir [67].

Yaş yakma metotlarında, numuneler ilk olarak, bir asit karışımında veya  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HClO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{HF}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  gibi yükseltgen çözeltilerde çözünürleştirilir. Elde edilen çözeltiler, sonra kuruluğa yakın ısıtılır ve kalıntı, uygun çözen (genellikle  $\text{HNO}_3$ ) ile tekrar çözülür [122].

Klorürün bilinen girişiminden dolayı GF-AAS de hidroklorik asitin ( $\text{HCl}$ ) kullanımından kaçınılmalıdır. Sülfürik asit, nem çekici madde olarak kullanılmaktadır ve bazı spesifik numunelerin çözünürleşme hızını arttıracak olan 300 °C dolaylarında yüksek kaynama noktasına sahiptir. Perklorik asit, güçlü bir oksidasyon maddesi olmasına rağmen, son derece tehlikelidir. Hidroflorik asit ( $\text{HF}$ ), silikatları çözmek için çok kullanışlıdır [123].

Yaş yakma yönteminde ortam sıcaklığı, kullanılan asitlerin kaynama sıcaklığından daha yüksek olmadığı için çözünemez durumda kompleks silikatlar oluşmaz. Yaş yakma yönteminde silisyum dehidrat olduğu için mikro elementleri

adsorbe etmez. Bu nedenle çeşitli elementlerin belirlenmesinde yaş yakma yöntemi çok uygun bir yakma yöntemidir [83].

Yaş yakma metodunda her zaman açık kap kullanıldığından, elementlerin muhtemel uçuculuk problemine maruz kalmaktadır. Nitrik asitle teflon bombalarda basınçlı çözünürleştirme (0,1-0,2 g veya 0,5-1,0 cm<sup>3</sup>), bu problemi azaltır ve küçük asit hacmi ve basınç uygulanması ile çözünürleştirme verimini artırır [67].

Bu yakma metotları, numunedeki organik maddeleri etkin olarak ayrıştırır ve son çözünmeyen reaktifleri minimize eder. Böylece muhtemel matriks ve spektral girişimler elenir ve azaltılır. Fakat, yakma metotları genellikle yavaş ve yorucudur, sürekli dikkat gerektirir ve muhtemel kontaminasyonlara ve bazı uçucu elementlerin kaybına neden olurlar [122]. Numunelerin çözünürleştirilmesinde, yaş ve kuru yakma çok kullanılan iki metottur. Fakat bu yöntemlerin; uzun numune-uygulama süreci, yüksek maliyet ve oldukça tehlikeli olması gibi dezavantajları vardır. Son yıllarda mikrodalga fırınları, gıda maddelerinin bazı türlerinin asit ile çözünürleştirilmesinde, klasik çözünürleştirme yöntemlerine etkili bir alternatif olarak kullanılmaktadır [124].

### 2.5.3. MİKRO DALGA İLE ÇÖZÜNÜRLEŞTİRME

Direkt yaş çözünürleştirme işlemi genellikle, derişik HNO<sub>3</sub> veya HNO<sub>3</sub> ve H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in bir karışımında yüksek sıcaklık ve basınçta kapalı kaplarda veya termal olarak ısıtılmış teflon bombalarda veya mikro dalga enerji ile muamele edilir. HNO<sub>3</sub>; HClO<sub>4</sub>, HCl, ve H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gibi asitlerle karşılaştırıldığında, analizlerde en az zemin spektral girişimine neden olur ve analizler için en çok tercih edilen numune koruyucu ve çözücü reaktif olmaktadır. Su ve ayrışma ürünleri olan reaktif oksijenle, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, analizlerde kullanılan, tercih edilen ekstra oksitleyici reaktif olmaktadır. Bu çözünürleştirme yöntemi, basittir, hızlıdır ve daha az muhtemel kontaminasyon ve uçucu elementlerin daha az kaybını sağlar. Fakat, numunelerdeki silisli materyallerin bu yöntem kullanılarak çözünürleştirilmesi, tam olarak gerçekleştirilemez. Numunelerdeki organik materyaller, kuru ve yaş yakma metotlarındaki gibi tamamen ayrıştırılamayabilir. Bitkilerin ve tahıllı materyallerin sadece derişik HNO<sub>3</sub> veya

HNO<sub>3</sub> ve H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in karışımında kapalı-kap mikro dalga çözünürleştirilmesi, eser element analizi için uygundur [122,125].

Mikro dalga çözünürleştirme yöntemi, numuneleri çözmek için 2450 MHz elektromanyetik ışının kullanımını gerektirir. Mikrodalgalar, polar moleküller ile etkileşirler ve moleküler dipol momentin düzenini, mikrodalga alanı ile azaltmaktadır. Bu alan, moleküllerin dönmesine neden olarak kararlı bir şekilde değişir ve intermoleküler titreşimler, ısı üretir. Bu nedenle, mikrodalga çözünürleştirme hızı, çözücü asitler ile mikrodalganın verimine bağlıdır [123].

Mikro dalga çözünürleştirme yöntemi, kullanılan nitrik asitin kaynama noktasının yukarısında bir sıcaklıkta gerçekleştirilir. Mikro dalga çözünürleştirme yöntemi, genellikle 1 saat içinde gerçekleştirilir. Mikrodalga sistemi, çözünürleştirme ortamının sıcaklığını, basıncını, kullanıcının mikrodalga şiddetindeki değişimleri ayarlayacağı monitörün olduğu bir bilgisayar ile kontrol edilmektedir. Analitik numunenin kütlesi, çözünürleştirme esnasında aşırı basıncı engellemek için dikkatlice seçilmelidir [126].

Mikrodalga teknolojisi, güvenli olduğundan dolayı tavsiye edilmektedir [123]. Mikro dalga fırınları, daha az kontamine olurlar, uçucu analitlerin buharlaşma kayıplarını minimize ederler, az miktarda asit kullanırlar, kullanıcının araya girmesiyle kontrol imkanı sağlar ve geleneksel metotlara göre oldukça kısa çözünürleştirme zamanı kullanırlar. Çözünürleştirme verimi büyük oranda, ısıtma metodu, çalışma prosedürü, numune matrisini çözünürleştirmede kullanılan asitlerin hacmine ve niteliğine bağlıdır [124,126].

Numune hazırlama, analizde kritik ve komplike bir aşamadır. Dahası, bazı analitler işlem esnasında kaybolabilir ve başka kirleticiler eklenebilir. Günümüzde,

Eser elementlerin bu metotlarla tayini;

- a) uygulanan sıcaklığa,
- b) analit içindeki formun numunede bulunmasına,
- c) yakma/çözünürleştirme aşamasında kimyasal etkilere,
- d) elde edilebilen tayin sınırını açıkça etkileyen, herhangi bir çözünürleştirme ile kaçınılmaz olarak ilgili olan seyreltmeye

bağlı olan bazı sınırlamalar göstermektedir [98].



Kontaminasyon ve /veya buharlaşma ile kayıplar, sistematik hataların en sık görülen kaynakları arasındadır ve analitik sonuçların doğruluğunu direkt olarak etkiler. Bu problemleri minimize etmek için bir alternatif, katı numunenin direkt olarak analizlenmesidir. Yüksek dedeksiyon gücü, yüksek analiz hızı, minimum kontaminasyon ve analit(ler)in kayıp riski, toksik ve/veya korozyif kimyasalların bulunmaması gibi birkaç avantajı bulunmaktadır. Bu tekniğin tek dezavantajı, katı numunenin heterojenlik özelliğinden kaynaklanan, rastgele hatalardır [98].

## 2.6. ATOMİK ABSORPSİYON SPEKTROSKOPİSİ

Temel haldeki bir serbest elektron; uygun dalga boyundaki elektromanyetik ışın ile uyarılırsa, ışını absorplar ve uyarılmış hale geçer. Işının dalga boyu ve absorplanan ışının miktarı, varolan elementin tayininde kalitatif ve kantitatif parametre sağlar. Saçılan ışının olduğu yerde Lambert-Beer Yasasına benzer lineer bir ilişki bulunur [67].

### 2.6.1. Absorpsiyon yasası

UV, görünür (VIS) veya IR gibi ışınlar madde boyunca geçerler ve etkileşirler, bu davranışı kontrol eden yasalar vardır. Başlangıç şiddeti  $I_0$  olan monokromatik ışık,  $l$  kalınlığında bir hücreden geçerek, konsantrasyonu  $c$  olan bir numuneyle etkileşir (şekil 2.6.1). Absorplanan ışığın miktarı, tüm numune boyunca  $c$  ve  $l$  ye bağlıdır, böylece integralini aldığımız zaman, *Lambert-Beer Absorpsiyon Yasası* elde edilir:

$$A = \log (I_0 / I_t) = \epsilon cl$$

A = absorbans;

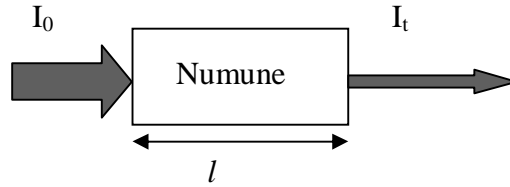
$I_t$  = geçen şiddet;

$\epsilon$  = bu dalga boyundaki numunenin moleküler absorptivitesi;

$c$  = konsantrasyon (mol/L);

$l$  = numune boyunca geçiş yolu uzunluğudur (cm) [67].

Bu eşitlik, deneysel ölçülen  $I_0$ ,  $I_t$  değerleri ve absorplayıcı çözünen maddenin molar konsantrasyonu arasındaki temel ilişkiyi tanımlar. Eşitlik, absorpsiyon spektroskopisi ile kantitatif analizin matematiksel gösterimidir [68].



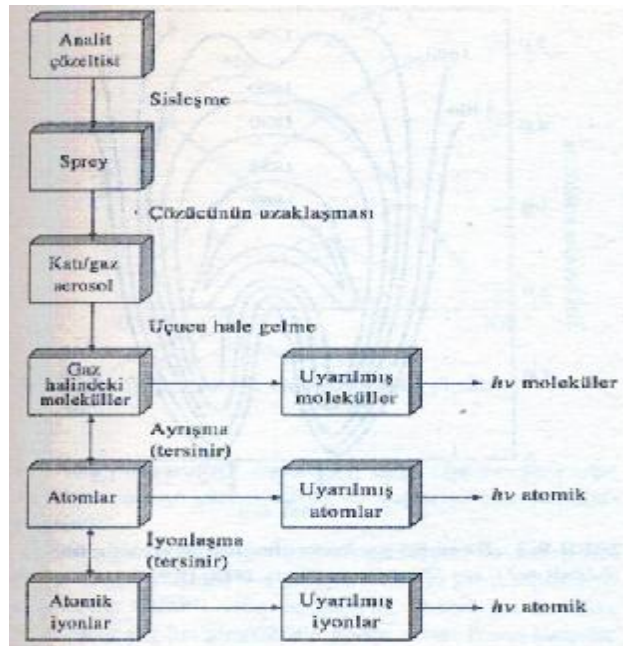
Şekil 2.6.1: Işığın absorplanması: Lambert-Beer Yasası

Bu prensiplerle çalışan teknik, atomik absorpsiyon spektroskopisi (AAS) olarak bilinir (şekil 2.6.2, şekil 2.6.3) [67].

## 2.6.2. Çalışma İlkesi



Şekil 2.6.2.: Atomik Absorpsiyon Spektroskopisinin Çalışma İlkesi



Şekil 2.6.3: Atomlaştırma sırasında oluşan süreçler

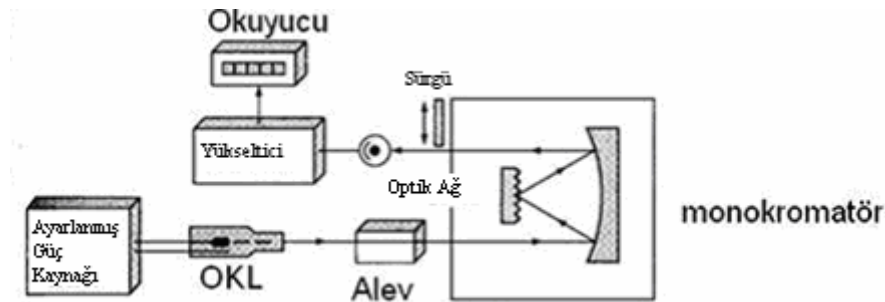
Atomik absorpsiyon spektroskopisi (AAS), gaz atomik metallerin tayininde kullanılan atomik spektroskopinin bir şeklidir [67]. Gerekli atomik buhar, bir numune çözeltisinin en çok *alev* veya *elektriksel ısıtma* durumlarında üretilir. Ayrıca bir uçucu hidrür durumunun küçük miktarının üretildiği, civanın tek olduğu durumda bir *soğuk buhar* tekniği kullanılır [67].

AAS, çözeltilerde bulunan metallerin konsantrasyonlarını analizlemek için kullanılabilen bir cihazdır. 68 metal geniş bir konsantrasyon (ppm, ppb; iyi kesinlik düzeyiyle) aralığında tayin edilebilir. Cihaz, basit ve çalışması kolaydır [93].

AAS genellikle, kompleks matriksdeki metallerin kantitatif analizi için kullanılır. Tayin limiti çok fazla değişmektedir; analit ve matriksin yapısına ve de enstrümana bağlıdır. Enstrüman bir ışın kaynağı, bir hücre, bir monokromatör ve bir dedektörden oluştuğundan dolayı yöntem, diğer absorpsiyon spektroskopi yöntemleriyle benzerdir. Farklılıklar; ilk olarak, AAS deki numune hücresi, genellikle bir alevdir. İkinci olarak, AAS deki kaynak genellikle sürekli kaynak yerine çizgi kaynağıdır. Bu farklılıkların dışında, ölçümler, diğer tipik absorpsiyon spektroskopi yöntemleridir [68].

#### 2.6.4. Tek-Işın Yollu AAS

AAS cihazının en küçük komplike türü, tek-ışın yollu olandır. Tipik tek-ışın yollu enstrümanın optik geçiş yolu, şekilde verilmiştir [68].



**Şekil 2.6.4:** Tek-ışın yollu atomik absorpsiyon spektrofotometre

Tek-ışın yollu AAS cihazları (şekil 2.6.4), elektronik cihaz absorpsiyon sıfır '0' okuması için bir kör okutularak, kalibre edilir. Ayrıca, standart çözeltiler

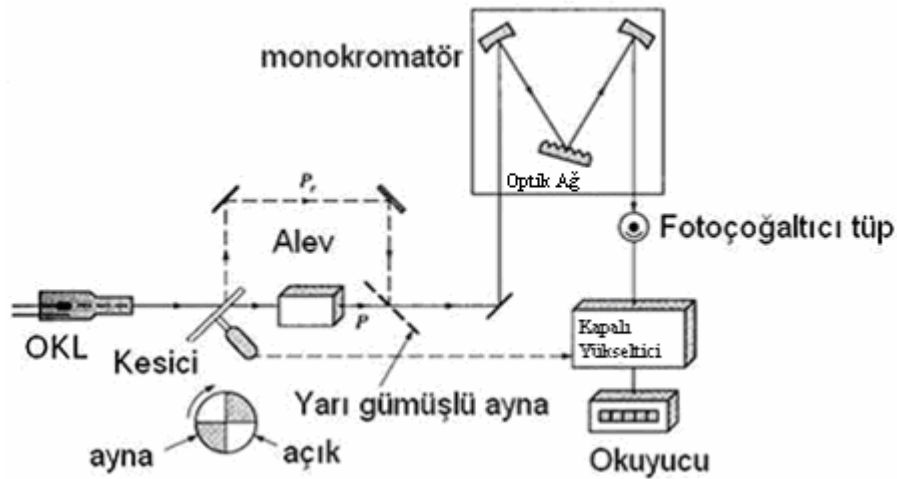
okutularak da kalibre edilirler. Standart eğrisi çizmek için; absorbans verileri, konsantrasyona karşı çizilir. Cihazın uygun kalibrasyonu ile, numunelerin absorbansları tayin edilerek ve konsantrasyonları kalibrasyon eğrisi kullanılarak bulunur ve numuneler analizlenir.

Tek-ışın yollu cihazlar, sık sık kalibrasyona ihtiyaç olduğundan dolayı zaman alıcıdır ve genellikle uygun değildir. Tek-ışın yollu cihazların avantajı, düşük maliyetli olmasıdır [68].

### 2.6.5. Çift-ışın Yollu AAS

Belirsiz kaynak yoğunluğu ve belirsiz elektronik cihazların neden olduğu değişkenlerden dolayı, çift-ışın yollu AAS cihazları tanımlanmıştır. Çift-ışın yollu AAS cihazları, çok daha dengelidir.

Çift-ışın yollu cihaz (şekil 2.6.5), analit konsantrasyonu ölçümü için kullanılmadan önce kalibre edilmelidir. Kalibrasyon metodu, tek-ışın yollu cihazlarda kullanıldığı gibidir. Numuneler, tek-ışın yollu cihazlarda kullanıldığı gibi aynı prosedürle analizlenir. Çift-ışın yollu cihazlar çoğunlukla, daha duyarlıdır ve kullanım için daha uygundur [68].

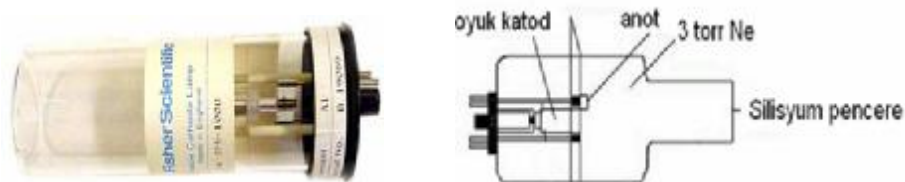


Şekil 2.6.5: Çift-ışın yollu atomik absorpsiyon spektrofotometre

## 2.6.6. AAS de Işık Kaynakları

### 2.6.6.1. Oyuk Katot Lambası (HCL)

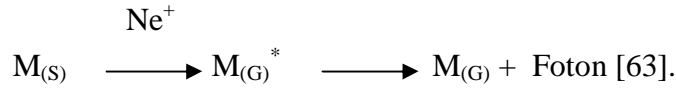
Hemen hemen tüm atomik absorpsiyon enstrümanları bir oyuk katot lambasını ışın enerjisi kaynağı olarak kullanırlar. Oyuk katot lamba, iyi bir atomik emisyon çizgi kaynağıdır. Korunmalı tip bir oyuk-katot lambanın ana bileşenleri, bir anot, bir katot ve bir cam ve/veya bir quartz çıkış penceresidir. Bütün hepsi, 4 veya 10 torr basınçta bir inert gazla (argon ve neon) doldurulmuş bir Pyrex silindir içine kapatılmıştır (şekil 2.6.6). Neon gazı, yayılan element hatlarının daha büyük bir şiddetini sağlar; argon sadece, bir neon emisyon çizgisi, katot elementinin bir rezonans çizgisine yakın olduğunda kullanılır. Bir anot teli, silindirik katotun yanına yerleştirilir. Katot, spektrumu üretilebilen veya bazı durumlarda bir alaşım veya dikkatle seçilmiş spektral girişim yapmayan metallerin karışımı olan elementin oyuk silindiridir. Ağız kısmını hemen arkasında katotun etrafındaki koruyucu mika kılıf (yalıtkan), katotun dışının etrafındaki yapay deşarjları engeller. Lambalar, 30 mA in altında akımlarda çalışır [127].



**Şekil 2.6.6:** Oyuk-Katot Lambası

Oyuk-katot lambaları, ışığı aşağıdaki yöntem ile yayar. Dolu gaz, anot ve katot arasına elektriksel bir potansiyel uygulandığı zaman iyonlaşır. Pozitif yüklü iyonlar, negatif yüklü iyonlarla çarpışır ve *sıçratma* olarak bilinen bir yöntemle tek metal atomlarını koparır. Bu gaz metal atomları, dolgun-gaz iyonlarıyla çarpışma vasıtasıyla uyarılırlar ve her element spesifik dalga boyundaki ışığı absorplayarak uyarılmış hale ve oradan tekrar temel elektronik hale, absorbands yaptığı dalga boyundaki ışını yayarak geri döner [127].

Metalik haldeki (katot) M elementi için  $M_{(s)}$  (çözeltide) ve atomik halde  $M_{(g)}$  (gaz) kullanılarak:



AAS nin duyarlılığı, her bir elementin analizi için farklı bir lamba gereksinimidir. Lambalar, 65 tek element için mevcuttur (metaller arasında sadece, Cs, Lu, Os, Th, U ve radyoaktif elementler, ayrıca soy gazlar, halojenler, C, N, O ve S lambaları mevcut değildir). 20 multielement lambası bulunur (Tablo 2.6.1). Fakat, oyuk-katot lambasının dar emisyon bandları, her bir element için yapay özellik sağlar. Ancak spektral örtüşmeler olabilir (Tablo 2.6.2). Atomik-absorpsiyon ve atomik-emisyon profilleri her zaman, genellikle beklenen kadar dar değildir [127].

**Tablo 2.6.1:** Multielement Oyuk-Katot Lambaları

Elementler	Elementler
Ag, Au	Cu, Fe, Ni
Ca, Mg	Ag, Cr, Cu, Ni
Ca, Mg*	Al, Cu, Fe, Ti*
Ca, Zn	Cu, Fe, Mn, Zn
K, Na	Ag, Cr, Cu, Fe, Ni
Pt, Ru	Co, Cr, Cu, Mn, Ni
Sn, Te	Co, Cu, Fe, Mn, Mo
Al, † Ca, Mg	Ag, Al, † Cr, Cu, Fe, Mg
Al, † Ca, Mg*	Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni
Ca, Mg, Zn	Al, † Ca, Cu, Fe, Mg, Si, † Zn

\*Bu lamba Kuartz cama sahiptir. 245 nm nin altında ikincil dalga boyu kullanıldığında bir kuartz-cam versiyonunu seçin.

†Bu element bir nitröz oksit-asetilen alevi gerektirir.

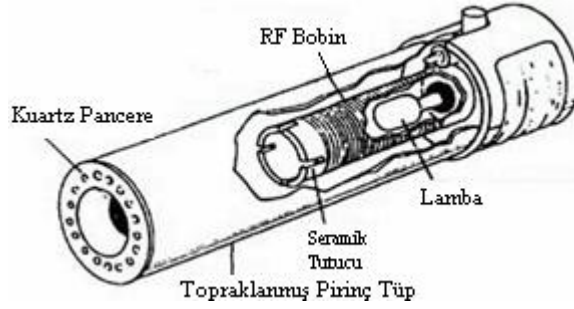
**Tablo 2.6.2:** Alevli Atomik Absorpsiyonda Spektral Çakışma

Kaynak	Emisyon		Absorpsiyon		Duyarlık, $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$
	Dalga boyu, nm	Analit	Dalga boyu, nm	Ayrırma, nm	
Alüminyum	308,215	Vanadyum	308,211	0,004	800
Antimon	217,023	Kurşun	216,999	0,024	250
Antimon	217,919	Bakır	217,894	0,025	100
Antimon	231,147*	Nikel	231,095	0,052	35
Antimon	323,252	Lityum	323,261	0,009	200
Arsenik (EDL)	228,812	Kadmiyum	228,802	0,010	45
Bakır	324,754	Evropiyum	324,753	0,001	75
Galyum	403,298*	Mangan	403,307	0,009	15
Germanyum	422,657	Kalsiyum	422,673	0,016	6
İyot (EDL)	206,163	Bizmut	206,170	0,007	10
Demir	271,903*	Platin	271,904	0,001	40
Demir	279,470	Mangan	279,482	0,012	0,04†
Demir	285,213	Magnezyum	285,213	< 0,001	10,0†
Demir	287,417*	Galyum	287,424	0,007	250
Demir	324,728	Bakır	324,754	0,026	0,8
Demir	327,445	Bakır	327,396	0,049	1,1†
Demir	338,241	Gümüş	338,289	0,048	150
Demir	352,424	Nikel	352,454	0,030	0,1†
Demir	396,114	Alüminyum	396,153	0,039	50
Demir	460,765	Stronsiyum	460,733	0,032	20
Kurşun	241,173	Kobalt	241,162	0,011	15
Kurşun	247,638	Paladyum	247,643	0,005	3,5
Mangan	403,307*	Galyum	403,298	0,009	25
Civa	253,652*	Kobalt	253,649	0,003	100
Civa	285,242	Magnezyum	285,213	0,029	200
Civa	359,348	Krom	359,349	0,001	250
Neon (EDL)	359,352	Krom	359,349	0,003	15
Silisyum	250,690*	Vanadyum	250,690	< 0,001	65
Zinko	213,856*	Demir	213,859	0,003	200

Burda duyarlık, belirlenmiş dalgaboyunda 0,0044 ün bir absorbansını üretmek için gerekli konsantrasyon ( $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ ) olarak tanımlanmıştır; istisnalar, † figürleri için dedeksiyon limitleridir. Bütün kaynaklar, EDL (Elektrotsuz boşalım lambaları) hariç Oyuk-Katot lambalardır. \* işaretli kaynak çizgileri, rezonans çizgileridir.

### 2.6.6.2. Elektrotsuz Boşalım Lambaları (EDL)

Elektrotsuz boşalım lambaları (EDL), inert-gaz atmosferi içeren bir kuartz ampül içine kapatılmış bir element tuzu veya bir elementten oluşur. Ampül, RF bobinine sarılmış seramik bir silindirin içinde bulunur. Bir RF alanına yeterli güç uygulandığı zaman, inert gaz iyonlaşır ve çift enerji, elementi buharlaştırır ve ampül içindeki atomları uyarır (şekil 2.6.7). EDL ları genellikle, oyuk-katot lambalarla değiştirilebilirdir [127].



**Şekil 2.6.7:** Elektrotsuz Boşalım Lambası

Elektrotsuz boşalım lambaları, karakteristik olarak çok daha parlaktırlar ve bazı durumlarda, oyuk-katot lambasıyla karşılaştırıldığında daha iyi duyarlılık sağlar, ve belirli uçucu elementler için tercih edilirler. Daha iyi doğruluk ve daha düşük dedeksiyon limiti sunarlar, zayıf oyuk-katot emisyon dan dolayı gürültülü olan analizlerde tercih edilirler. As, Bi, Cd, Cs, Ge, Hg, K, P, Pb, Rb, Sb, Se, Sn, Te, Ti, Tl ve Zn elementleri için lambalar mevcuttur [127].

### 2.6.7. Brülör ve Alev

Optik yoldaki diğer bileşenler, brülör ve alevdir. AAS ölçümlerinde alev, brülör ve nebulizatör, alev emisyon spektroskopide (FES) olduğu gibi aynı amaçla çalışırlar. Alevin metal katyonları üzerindeki rolü, metal atomları üretmektir. Bu atomlar iki şekildedir: termal olarak uyarılmış atomlar ve temel enerji seviyesindeki atomlar. FES ölçümleri, termal olarak uyarılmış atomların emisyonuna dayanır, ancak AAS, temel enerji seviyesindekileri daha çok kullanır. Termal olarak uyarılmış atomlar, aslında AAS de istenmez. AAS, FES den daha çok duyarlıdır, çünkü alevde, temel enerji düzeyinden termal olarak uyarılmış atomların ışınması, yüksektir. Örneğin; 2500 °C de temel düzeyde, yaklaşık olarak 1 den 5000 e termal olarak uyarılmış sodyum atomu vardır.

### 2.6.8. Monokromatör

Yüksek kalitede bir monokromatör, alevde oluşan girişim yapacak ışını geri çevirir. Bu ışın, termal olarak yükseltgenmiş alev emisyonunu, bileşiklerin termal emisyonunu, radikaller ve matriksin bir kısmı olan diğer elementleri de içerir. Bu



emisyonların çoğu analiz dalgaboyunda oluşmaz; bu yüzden, monokromatör istenmeyen termal emisyon şiddetinin çoğunu geri çevirebilir [68]. Monokromatör, maksimum duyarlık sağlamak için en yoğun spektral çizgiyi seçtiğinden dolayı rastgele ışıkların büyük bir kısmını elimine etmeyi sağlar [63].

AAS ölçümlerinde kalibrasyon aralıkları, numune atomlaştırma metodlarını belirler [67].

## 2.6.9. Numune Atomlaştırma Metodları

### 2.6.9.1. Alev Atomlaştırma (F-AAS)

Alev atomlaştırma yöntemi komplekstir. Serbest atomların üretimini sağlayacak olan atomlar ve moleküllerin alev gazı boyunca yukarıya doğru yükselen hareketini karşılayan herşey, birkaç milisaniyede gerçekleşmelidir. Atomizasyon basamağı analiti, AAS de aerosol içerisinde serbest analite dönüştürmelidir [127].

AAS de aşağıdaki olaylar gerçekleşir.

1. *Aerosolün çözünmesi*: Su veya diğer çözümler, susuz tuz halinde minik partiküller bırakarak buharlaşır.
2. *Kalan partiküllerin buharlaşması*: Alevin yüksek sıcaklığında, susuz tuz, buharlaşır (gaz moleküllerine dönüştürülür).
3. *Gaz moleküllerinin ayrışması (disosiasyonu)*: Gaz moleküllerinin tamamı veya bir kısmı, nötral atomlar vermek üzere ayrışır.

Alevli atomik emisyonda, iki olay daha gerçekleşir.

4. *Atomların (veya moleküllerin) uyarılması*: Nötral metal atomları, alevin termal enerjisiyle uyarılır (ve bazen iyonlaşır). (AAS de uyarılma termal çarpışma ile ve de ışık kaynağından ışığın absorpsiyonu ile gerçekleşir.)
5. *Emisyon*: Atomun uyarılmış elektronik düzeyinden, dalga boyu karakteristik olan elementin ve şiddet miktarı orantılı olan bulunan analit elementinin ışık emisyonu ile temel elektronik düzeye geri dönmesi gerçekleşir [127].

Maalesef, bazı metal atomları, diğer radikallerle veya alev gazında bulunan

atomlarla veya test elementi ile alevin içine doğru uygulanan atomlarla birleşir. Örneğin, nötral metal atomları, MOH, MH ve MO moleküler türlerini oluşturmak üzere, OH radikalleri ile veya alev gazında bulunan atomik oksijen ile birleşir. Bu reaksiyonlar, metal absorpsiyon ve emisyon çizgisinin dalga boyunda, hem atomik absorpsiyon sinyalini hem de atomik-emisyon sinyalini zayıflatır. MOH, MH ve MO molekülleri, uyarılabilirler ve eğer öyleyse karakteristik moleküler band spektrumunu yayar ve zemin sinyalini etkiler. Bazı molekülerin bant spektrumları güçlüdür ve alev emisyonunda örneğin CaOH den dolayı 554 nm de olan bant ve CaO moleküllerinden dolayı 606 nm ve 622 nm de olan bant olarak kullanılmaktadır. Moleküler bantlardan kaynaklanan girişimleri engellemek için ve metal atomların iyonlaşmasını minimize etmek için bir iyonlaşma tamponunun eklenmesi ve de daha sıcak alevlerin (asetilen-nitröz oksit) kullanımı tavsiye edilir [127].

Bir brülör, bir yanıcı gaz karışımı ile beslenir ve gazın muhtemel tutuşmasına engel olmak için iyi bir şekilde düzenlenmiştir [63]. Kimyasal bir alevin spektroskopik olarak kullanıldığı yerde, özellikler, ihtiyacı karşılamak için dikkatlice optimize edilmelidir. Bu ilk olarak kullanılan yakıcı gaz/destek gaz karışımını seçerek ve karışımın oranını ayarlayarak yapılır. Aşağıdaki tabloda alev gaz karışımları ve özellikleri verilmiştir [67,127].

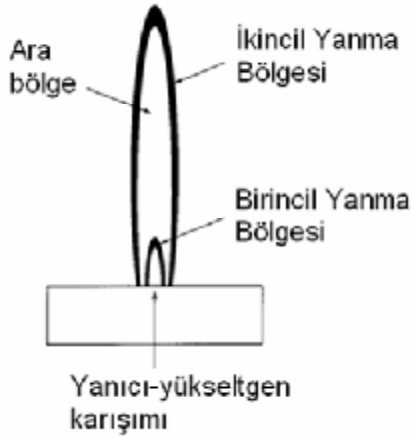
**Tablo 2.6.3:** Bazı yaygın alevlerin özellikleri

Alev	Akış Hızı (L.dk <sup>-1</sup> )		Sıcaklık* (°C)	Yanma Hızı† (cm.s <sup>-1</sup> )
	Oksidan	Yanıcı faz		
Hava-Asetilen	8	1,2-2,2	2400	160-266 (160)
Nitröz oksit-Asetilen	10	3,5-4,5	2800	260
Hava- Hidrojen	8	6	2045	324-440
Nitröz oksit-Hidrojen	10	10	2690	390
Nitröz oksit-Propan	10	4	2630	250
Hava-Propan	8	0,3-0,45	1925	43

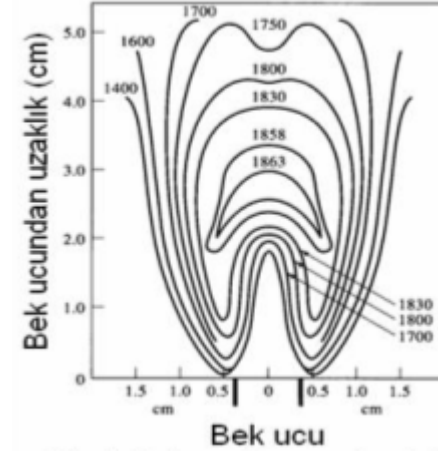
\*Stokiyometrik †Parantez içindeki değerler, muhtemelen laboratuvar brülörlerinde en çok uygulanabilir olanlardır.

Optik yolla ilgili olan akış hızı ve brülör yüksekliği önemli faktörlerdir. Gaz bileşimi ve akış hızı, alevdeki termal akım ile bağlantılı olarak, ışık yolunda atomların kalma süresini tayin eder. Açıkçası, kalma süresi ne kadar uzun olursa meydana gelen absorpsiyon sürecinin olasılığı daha büyüktür ve ölçümlerin

duyarlılığı daha iyidir. Genellikle, hava-asetilen karışımları kullanılır ve yüksek sıcaklıklar gerektiğinde nitröz oksit-asetilen kullanılır. Kullanılan brülör genellikle yarık modelindedir ve 10 cm uzunluğundadır [67,127].



Şekil 2.6.8: Alevin Yapısı



Şekil 2.6.9: Bir Doğal Gaz- Hava Alevinin Sıcaklık Profili (°C)

Alev, tamamen kontrol edilmesi gereken dinamik denge içinde kompleks bir ortamdır (Yukarıdaki şekillerde alevin yapısı ve sıcaklık profili gösterilmiştir). Alev, maksimum bir sıcaklıkta verilen kimyasal reaksiyonuyla ve spektrumuyla karakterize edilir. Alevde bulunan serbest radikaller, UV yanında bir emisyon ve absorpsiyon spektrumuna sahiptir ve bu bazen, bazı elementlerin ölçümleri ile girişim yapabilir. Bu nedenle, alev yüksekliğinin gözlemi bazı elementler için ayarlanmalıdır [63].

Alevli AAS, özellikle duyarlılığından, hızlılığından ve oldukça düşük işlemsel maliyetinden dolayı avantajlıdır. Fakat, gıdalar gibi bazı matrikslerde bulunan aşırı düşük konsantrasyonlardaki ağır metaller için yeteri kadar duyarlı değildir [124].

Pratikte, Alevli AAS, iyi duyarlılıkta verilen elementlerin geniş aralığında, genellikle  $1 \text{ mg.dm}^{-3}$  (1 ppm) altındaki seviyelerde kullanımı kolay ve basittir [67].

### 2.6.9.2. Elektrotermal Atomlaştırma (ET-AAS)

Elektrotermal atomlaştırma genellikle, açık filamentlerin çalışmasına karşın, bir grafit fırın ile gerçekleştirilir. Elektrotermal (alevsiz) atomlaştırıcılar, Alevli AAS yi tamamlayan birkaç cazip özellik sunar [127].

1. Analitin sadece küçük miktarları (  $10^{-8}$  den  $10^{-11}$  g a ) gereklidir,
2. Katılar, genellikle herhangi bir ön hazırlıksız direkt olarak analiz edilebilir,
3. Sıvı numunelerin küçük miktarları ( 5 den 100  $\mu$ L ye) gereklidir,
4. Serbest analit atomlarının üretimi bir alevle olandan daha etkili olduğundan duyarlılık artırılır,

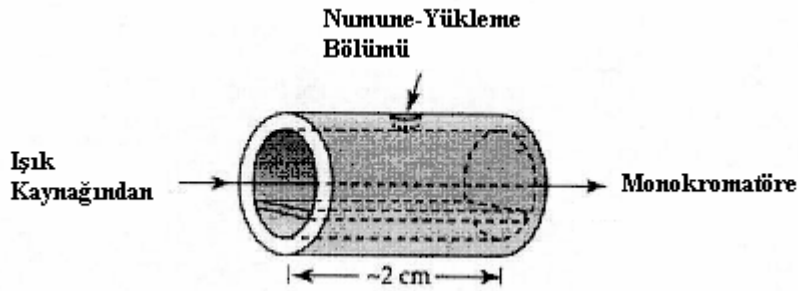
Negatif yönden; matriks etkisi genellikle daha şiddetlidir, kesinlik; genellikle % 5 den % 10 a, AAS ve FES ile karşılaştırıldığında iyi değildir [127].

Numunenin, elektrotermal atomlaştırıcıya monte edilmiş bir platform üzerine eklenmesinden sonra, üç basamak alan bir ısıtma sıralaması başlatılır: kurutma, yakma ve atomlaştırma [127].

1. Kurutma aşamasında, herhangi bir çözügen veya son derece uçucu matriks bileşenlerini buharlaştırmak için  $110\text{ }^{\circ}\text{C}$  de 20-30 s ısıtılır.
2. Yakma basamağı, yüksek-kaynama-noktalı matriks bileşenlerini buharlaştırmak için ve kömürleşecek matriks materyallerini piroliz etmek için, bir orta sıcaklıkta ( $200\text{-}500\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) gerçekleştirilir. Eğer yakma sıcaklığı çok yüksek olursa veya çok uzun sürdürülürse analit kaybı oluşabilir. Seçilmiş elementler için tavsiye edilen yakma sıcaklıkları tablo 2.6.4 de verilmiştir.
3. Atomlaştırma basamağında, seçilmiş olan atomlaştırma sıcaklığına veya maksimum fırın sıcaklığına, fırın sıcaklığını mümkün olduğu kadar hızlı arttırmak için maksimum güç uygulanır. Analit kalıntısı, AAS kaynağından ışığı absorplayacak serbest atomlara buharlaştırılır ve ayrıştırılır [127].

**Tablo 2.6.4:** Grafit Fırın ile Yakma Sıcaklıkları

Element	Tavsiye Edilen Yakma Sıcaklığı, °C	Pd modifayır ile Yakma Sıcaklığı, °C
Antimon	800	1400
Arsenik	800*	1500
Bizmut	500	1100
Kadmium	300	550
Krom	1300	1300
Kobalt	900	1200
Bakır	900	1100
Altın	700	1100
Demir	800	1300
Kurşun	400	1000
Mangan	800	1200
Civa	120	450
Nikel	900	1200
Selenyum	700*	1100
Gümüş	500	950
Tellür	500	1300
Kalay	800	1300
Talyum	400	1500
Zinko	400	900

**Şekil 2.6.10: Bir Grafit Fırın Çeşidinin Gösterimi**

Tüp 2-3 cm uzunluğundadır ve iki elektriksel bağlantı arasında yerleştirilmiştir. Silindir, elektriksel akımın geçmesi ile ısıtılır.

Bir elektrotermal atomlaştırıcıyı üç bileşen oluşturur: çalışma kısmı, güç ünitesi ve inert-gaz sağlayıcı kontrolleri. Isıtılmış bir grafit atomlaştırıcı, 28 mm uzunluğunda ve 8 mm çapında ve içi pirolitik grafit ile kaplı bir oyuk grafit silindirden oluşmuştur (şekil 2.6.10). Silindirin herbir kısmındaki elektrotlar, bir güç kaynağına bağlıdır. İnerit gaz, genellikle argon, her iki kısımdan girer ve silindirin merkezinde numune gaz yolu arasından çıkar. Gaz akışı, yakma basamağı esnasında buharlaşmış matriks bileşenlerini taşır ve ısıtma döngüsü esnasında grafit silindirin oksidasyonunu engeller [124].

Sıvı numuneler, silindirin başında bulunan küçük açıklığa bir mikroşırınga ile uygulanır ve silindir içine yerleştirilmiş platforma veya bir grafit plakaya yerleşir.

Pirolitik grafit yüzeyin aşınmamasına dikkat edilmesi gerekir. Katı numuneler, tungstenden yapılmış bir mikro küvet üzerindeki silindirin sonuna uygulanabilir. Numune, atomlaşmadan önce sabit bir sıcaklığa ulaşan buharı sağlayan silindirin duvarlarından ışıma ile ısıtılır [124].

GF-AAS, absorpsiyon spektroskopisinde elektrotermal atomlaştırmada çok önemli bir metottur. Gıda numunelerinde metallerin tayininde etkili bir alternatiftir. Bu metotlarda araştırmacılar, matriks tuzlarının buharlaşmasını hızlandırmak ve klorür gibi muhtemel girişimleri gidermek; kadmiyum, kurşun ve çinko gibi uçucu analitleri kararlı hale getirmek; ve arttırılmış yakma sıcaklığının kullanımını sağlamak için; bir matriks modifier kullanılır [124].

GF-AAS, yüksek seçiciliği ve duyarlılığından dolayı ve küçük numune hazırlama ile direkt analiz kabiliyetinden dolayı, eser elementlerin tayininde uygun bir analitik tekniktir [128].

### **Matriks Modifier**

Paladyum (II) nitrat, bazı elementlerin sıcaklıklarını tabloda mümkün olandan birkaç yüz derece daha yüksek sıcaklığa dengeleyen kullanışlı bir kimyasal modifierdir. Paladyum, analit elementini termal olarak daha dengeli türlere dönüştürerek modifiye eder. Bu analitin uçuculuğunu azaltır ve matriks bileşenlerinin en önemli kısmını, analit elementinin kaybı olmadan daha etkili bir şekilde uzaklaştıran yakma basamağı için daha yüksek bir sıcaklık sağlar. Böylece Paladyum, numune bileşimine bağlı sinyali azaltır ve analit sinyallerinin absorpsiyonunda daha büyük kararlılık sağlar. En büyük sıcaklık değişiklikleri şu elementler için elde edilir: As, Bi, Ga, Ge, P, Pb, Sb, Se, Te ve Tl [127].

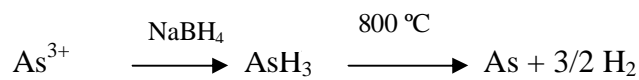
Paladyum konsantrasyonu, metotların gelişmesinde dikkatli araştırma gerektiren önemli bir parametredir. Nitrat olarak eklenmesi gerekir. Matriks etkisi az numuneler için, paladyumun düşük seviyeleri ( $50-200 \text{ mg.L}^{-1}$ ), zemin ve kimyasal girişimlere neden olan numune bileşenlerinden uzak analit atomlaşmasını sağlamak için yeterli olabilir. Daha kompleks numuneler için, paladyumun daha yüksek konsantrasyonu ( $200-1000 \text{ mg.L}^{-1}$ ) gerekli olabilir. Analit sinyalleri; geç, geniş ve düzensiz piklere neden olursa, daha yüksek bir atomlaşma sıcaklığı gerekli olabilir.

Hidrojen gazı (% 95 argon içinde % 5 hidrojen), metalik paladyumun üretimini sağlayan kurutma basamağından yakma basamağına yükselme esnasında devreye girer. Argon, yakma ve atomlaştırma basamağında kullanılır. Magnezyum nitrat ( $1000 \text{ mg.L}^{-1}$ ) çeşitli elementlerin tayininde, paladyum (II) nitrat ve hidrojen gazı ile kombine edilmektedir [127].

### 2.6.9.3. Hidrür Atomlaştırma (Kimyasal Buharlaştırma)

As, Ge, Sb, Se, Sn ve Te gibi uçucu hidrür formunda olan bazı elementler, daha yüksek bir yükseltgeme durumundayken bir alev içinde indirgemek zordur. Bu atomlar için, numune analizlenmeden önce bir ayırma kabı içinde bir indirgeyici ajanla (sodyum borhidrür veya asidik ortamda kalay klorür) tepkimeye sokulur. İndirgeyici ajan, 1,00 M – 4,00 M HCl çözeltisi içine eklenir. Hidrür gazı inert gaz buharı içerisinde atomlaştırıcıya enjekte edilir ve atomlaştırıcıya yayılır. Serbest metal atom gazlarını oluşturmak için ya bir hidrojen-hava alevi ve konvansiyonel (atomik olmayan) AAS cihazı ya da bir kuvarz fırın tipi-düşük-sıcaklık tüpü kullanılır [63,127]. 1000 K de kolayca ısınan hidrürler, bir elementin atomlarını açığa çıkarırlar. Bir elektrotsuz lamba, tercihen bir ışık kaynağı olarak kullanılır [127].

Eski çalışmalarda  $\text{SnCl}_2\text{-HCl-KI-Zn}$  ve  $\text{TiCl}_3\text{-HCl-Mg}$  gibi bir metal-asit indirgeyici sistemi kullanılmaktaydı. Fakat, en uygun ve güncel olarak kullanılan metot  $\text{NaBH}_4\text{-asit}$  sistemidir [129].



Atomik absorpsiyon spektroskopisi ile tayinde, hidrür oluşturma sisteminin basit bir dizaynı, dört adımda oluşabilir: hidrür oluşturma, (eğer gerekirse) hidrürü toplama, hidrürü atomlaştırıcıya transfer etmek, hidrürleri atomlaştırma. Sinyali arttırmak için, hidrürü hızlıca oluşturmak veya toplamak ve mümkün olduğunca hızlı bir şekilde atomlaştırıcıya transfer etmek gerekir. Bu hidrürün taşıyıcı gaz ile seyrelmesini azaltır. Böyle bir prosedür dedeksiyon limiti 10 dan 100 kata kadar

arttırır. Bu türlerin yüksek toksisitesinden dolayı, düşük konsantrasyonda tayini çok önem taşır [129].

#### 2.6.9.4. Soğuk-Buhar Atomlaştırma

Sadece civa (Hg) tayininde kullanılan bu teknik prensip olarak HG-AAS ye çok benzer. En belirgin farkı, civanın oda sıcaklığında da yeterli buhar basıncına sahip olması nedeniyle herhangi bir atomlaştırma ünitesine gerek duyulmamasıdır.

Bu metot genellikle, numunedeki bütün civa formlarını, Hg (II) yi, önceden elementel civaya indirgemenin gerektiğini kabul eder. Analitik yöntemde numunenin ön hazırlık işleminde, metalin uygun bir formda olması istenir. Çeşitli güçlü asitlerin kombinasyonları (HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub>), oksidanlar (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, KMnO<sub>4</sub>, K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, KBr ve KBrO<sub>3</sub>) kullanılmaktadır [130].

Civada, hidrürü yerine Hg<sup>0</sup> oluşur. Aleve koyulmaya gerek olmayan özel bir hücre kullanılır. Civa bileşikleri, kimyasal indirgeme bir alternatif olmasına rağmen, sadece civa buharı oluşturmak için ısıtılmaya gerek duyulur. Bu metot 'soğuk buhar' metodu olarak adlandırılır ve özel cihazlar gerektirir (SnCl<sub>2</sub> ile indirgeme) [127].

#### 2.6.10. Atomik Absorpsiyon Spektroskopide Girişimler

Girişim; analizde yanlışlığa neden olan faktörlerin tamamı olarak tanımlanır. Atomik absorpsiyon yöntemlerinde *Spektral Girişimler*, *Fiziksel girişimler* ve *Kimyasal Girişimler* ile karşılaşılabılır [131].

Analit atomları termal olarak oldukça dengede olan oksitler, fosfatlar veya sülfatlar gibi bileşik formundaysalar, serbest atomların üretimindeki *Kimyasal Girişimler* oluşur. Serbest atomların oluşumunda girişimlerin minimize edilmesi gerekir. Aynı zamanda bileşiklerin maksimum bozunmasını sağlamak için; serbest atomların termal uyarılmaları minimum sağlanırken sıcaklık, optimize edilmelidir. Buharlaşıma engellendiğinde *Fiziksel girişimler* artar, çünkü, matriksteki demir gibi diğer elementlerin büyük miktarı ile, bir katı eriyik içine veya büyük partiküller içine sıkıştırılırlar. *Spektral Girişimler*, analitik dalga boyunda uyarılmış atomların temel enerji düzeyine dönerken yaptığı ışımının emisyonu sonucu olarak meydana gelir [67].



### 2.6.10.1. Spektral Girişimler

Çizgi örtüşmesinden kaynaklanan spektral girişimler az görülür [67]. Kullanılan cihaza bağlı olarak her bir çizgi belirli bir genişliğe sahiptir. Bir grafit fırın kullanıldığı zaman, grafit fırından girişim yapan emisyonları gözlemek mümkündür. Moleküllerden veya zeminden gelen absorpsiyonları birbirinin üzerine çakıştırmak da mümkündür [63].

Atomik absorpsiyonda düzensizlik nadiren oluşur, fakat teknik, iki çizginin (seçilen elementin çizgisi ve başka bir elementin ikincil çizgisi) çakıştırılmasında hala zayıftır. Bu yüzden başka bir dalga boyunda yapılan ikinci bir ölçüm tavsiye edilir. Atomik emisyonunda bu problem daha şiddetlidir çünkü, spektrum daha komplekstir [63].

AAS deki spektral girişimler, nadiren olmasına rağmen, cihaz ile ilgili değişikliğinin yapılmasıyla düzeltilebilir. Spektral girişimler, bir dalgaboyunun ışınması ilgilenilen elementin dalga boyundan farklı olduğu zaman oluşur. Bilinmeyen atomik türler tarafından üretilen spektrumun direkt çakışmasına bir örnek, sodyum ve magnezyum birlikte bulunduğu zaman oluşur. Yüksek konsantrasyonda sodyum bulunan bir numunedeki magnezyumun seyreltik miktarını analizlerken, 285,28 nm deki sodyum çizgisi, 285,21 nm deki magnezyum çizgisi ile çakışır. Bu yüzden alevde sodyum atomları, magnezyum HCL den ışınları absorplar, bu da magnezyum konsantrasyonunun yanlış olarak yüksek ölçülmesine neden olur. Çoğu monokromatör, iki yakın aralıktaki çizgiyi ayırmak için yeterli kararlılığa sahip olmadıklarından, magnezyum ölçümü için bir alternatif dalga boyu seçilmelidir. Başka bir benzer spektral girişim, çok-elementli HCL kullanıldığı zaman oluşur. Bu arada, HCL deki diğer elementlerin çizgileri, yakın oluşur veya ilgilenilen analitik elementin çizgisiyle çakışır. Demir, krom ve mangan içeren çok-elementli HCL da 232,0 nm nikel çizgisi kullanıldığında bu durum görülür. Bu problemi düzeltmek için, ya sadece nikel dalga boyunun transmisyonunu sağlamak için slit daraltılabilir, ya da tek-element HCL kullanılabilir. Diğer spektral girişimler, emisyon girişimlerini ve atomik olmayan absorpsiyonu içerir [132].

Çok daha sıkıntılı problemler, absorpsiyon ve saçılmanın kaynağı numune matrisi ise, ortaya çıkar. Matris ürünlerinin sebep olduğu spektral girişimleri düzeltmek için:

1. Çift-çizgi düzeltme yöntemi
2. Sürekli-ışın kaynağı ile düzeltme yöntemi
3. Zeeman etkisine dayanan zemin düzeltme yöntemi
4. Kaynak self-ters çevirmeye dayanan zemin düzeltme yöntemi

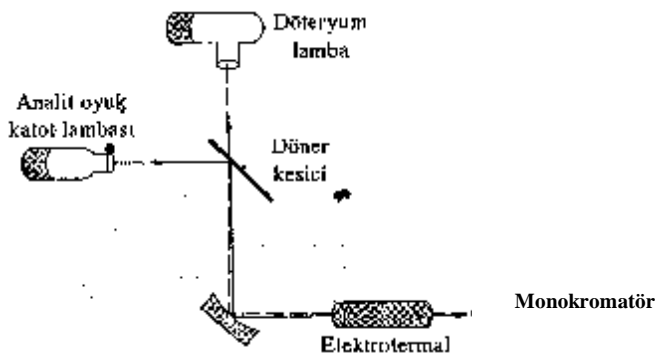
geliştirilmiştir [131].

### 1. Çift-çizgi düzeltme yöntemi

Çift-çizgi düzeltme yönteminde referans olarak, kaynaktan gelen bir çizgi kullanılır. Bu çizgi, analit çizgisine mümkün olduğu kadar yakın olmalı, fakat *analit tarafından absorplanmamalıdır*. Bu koşul sağlanırsa, kalibrasyon süresince gözlenen referans çizginin gücündeki herhangi bir azalmanın numune matris ürünleri tarafından saçılma veya absorpsiyondan ileri geldiği düşünülür. Işın gücündeki bu azalma, analit çizgisinin absorpsiyonunu düzeltmede kullanılır [131].

Referans çizgisi, lambanın katodundaki bir safsızlıktan, lambadaki argon veya neon gazından gelebilir veya tayin edilmekte olan elementin rezonans çizgisi dışındaki bir emisyon çizgisi olabilir [131].

### 2. Sürekli-ışın kaynağı ile düzeltme yöntemi



Şekil 2.6.11: Sürekli kaynak zemin düzeltme sistemi

Alevden zemin ışımasının ölçülmesi ile kaynağın ışık dalgalanmalarından kaynaklanan zemini elimine edici çift ışın yollu cihazların yanı sıra, ikinci bir ışın kaynağı, matriksin absorpsiyonunu tayin etmede kullanılabilir. Monokromatör kullanılarak seçilen dalga boyunda, oyuk katot lambadan ve bir sürekli kaynağı oluşturan döteryum lambadan gelen ışık ile alev taranır. Döteryum lamba seçildiği zaman, zemin absorpsiyonu ölçülür, çünkü lambanın bant genişliği, bir absorpsiyon çizgisinden yüzlerce defa daha geniştir. Oyuk-katot lamba seçildiği zaman, toplam absorbans ölçülür (zemin absorpsiyonu ve elementden gelen absorpsiyon) [63].

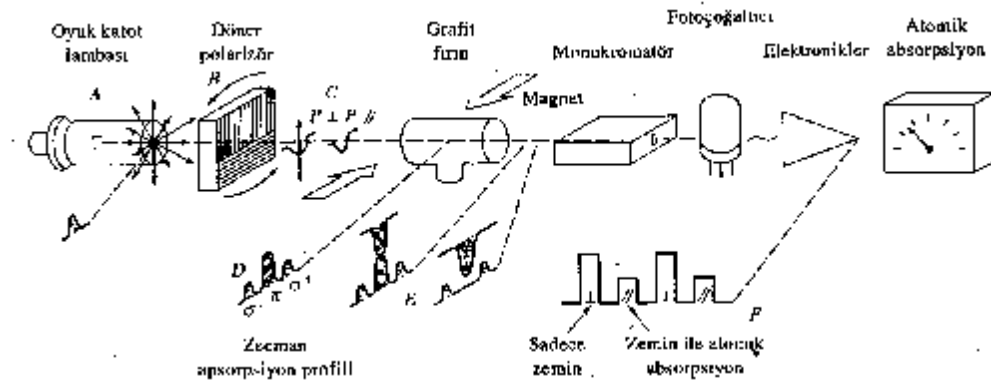
Bir sürekli kaynağın (hidrojen veya döteryum lamba) bir çizgi kaynağı ile kombinasyonu, atomik olmayan absorpsiyon için düzeltme sağlar. Atomik olmayan absorpsiyon, atomlaşma ile üretilen atomların dar absorpsiyon çizgisiyle karşılaştırılmasında esastır. HCL ile üretilen dalga boyunda absorpsiyon, alevde dağıtılmış hem atomik, hem de atomik olmayan türlere bağlıdır. Monokromatörün bant geçiricisi boyunca, sürekli ışın kaynağının absorpsiyonu, öncelikle atomik olmayan türlere dayandırılabilir. HCL den kaynaklanan absorpsiyon ve sürekli kaynaktan kaynaklanan absorpsiyon arasındaki farklılık, alevdeki atomik olmayan türlerden kaynaklanan absorpsiyonu belirtir. Dedektöre ulaşan sinyalin değişmesi ile, çizgi kaynağı ve sürekli kaynak arasında bir zemin-düzeltilmiş absorbans elde edilir. Hidrojen ve döteryum kaynaklarının daha az şiddetli olduğu, daha uzun dalga boylarındaki zemin düzeltme için bir tungsten veya kuartz halojen lamba kullanılabilir. Zemin düzeltmede sürekli kaynak kullanıldığı zaman alevin aynı uzamsal hacmi boyunca ışınlama geçsin diye, çizgi kaynağı ve sürekli kaynağın sıralanmasında dikkat edilmesi gerekir (kaynaklar eşksenli sıralanmalıdır). Bu sıralama, alevde aynı türlerin ölçümünü sağlar, bu alev kimyasının, alevin çeşitli sıcaklık bölgeleri arasında farklılık yaratır [132].

Bu yöntem, hem alevde hem de grafit fırında uygulanabilir [133]. Eğer analit, 285 nm ve 420 nm arasında absorpsiyon yaparsa, bir döteryum ark zemin düzeltme için kullanılabilir. Analit görünür bölgede absorpsiyon yaparsa, kuartz-halojenür lamba kullanılabilir [68].

### 3. Zeeman etkisine dayanan zemin düzeltme yöntemi

Zeeman zemin düzeltmesi, atomlaşma sırasında atomik-olmayan absorpsiyon için bir zemin-düzeltilme sinyali sağlayan diğer bir metottur. Genellikle Zeeman yarılmasının iki konfigürasyonu kullanılır, analit-değiştirme Zeeman düzeltme ve kaynak-değiştirme Zeeman düzeltme. Zeeman düzeltme, analit ve kaynağın atomik çizgileri, uygulanan bir manyetik alan etkisiyle polarizlenmenin farklılandığı spektral çizgilerine ayrılması temeline dayanır. Örneğin, analit-değiştirme Zeeman yarılmasında, bir atomik çizgi  $\sigma$  (dikey olarak polarizlenen) ve  $\pi$  (paralel polarizlenen) bileşenlere ayrılır.  $\pi$  bileşeni, orjinal atomik çizgi olarak aynı dalga boyunda kalır, fakat  $\sigma$  bileşeninin dalga boyu orijinal dalga boyundan uzağa taşınır. Kaynak ışımından  $\pi$  dalga boyunda ölçülen absorpsiyon, hem atomik hem de zemin absorpsiyonuna dayandırılabilir, oysaki  $\sigma$  dalga boyunda ölçülen absorpsiyon sadece zemin absorpsiyonuna dayandırılır. Polarizörün atomlaştırıcıdan ya önce ya da sonra yerleştirilmesi ile,  $\sigma$  ve  $\pi$  bileşenleri ayrı ayrı ölçülebilir ve düzeltilmiş-zemin absorpsiyonunu vermek üzere çıkarılabilir [132].

Analit-değiştirme Zeeman düzeltmenin, elektrotermal AAS de uygulanması alevli AAS de uygulanmasından daha kolaydır, çünkü elektrotermal atomlaştırıcıdaki atomlaşma bölgesi daha küçüktür ve daha az güçlü magnet gerektirir. Kaynak-değiştirme Zeeman düzeltmede, genellikle bir EDL kullanılır çünkü, HCL manyetik olarak kararlı bir lamba değildir. Bu durumda, atomik çizgi kaynağı, kendi  $\pi$  ve  $\sigma$  bileşenlerine ayrılır ve ayrı ayrı ölçülür. Zeeman zemin düzeltmesi caziptir çünkü, temelde bir tek-ışın cihazı içeren bir çift-ışın yollu tekniktir [132].



**Şekil 2.6.12:** Zeeman etkisine dayanan zemin düzeltme yapan bir elektrotermal atomik absorpsiyon cihazının şeması [131].

Bir manyetik alan etkisi altında, normal Zeeman etkisi ile absorpsiyon çizgisi üç bileşene ayrılır. Bir bileşenin dalga boyu, ışık kaynağından gelen rezonans emisyon çizgisi ile çakışır ve diğer bileşenler sırasıyla daha kısa ve daha uzun dalga boylarıyla yer değiştirir. Lambadan gelen ışık demeti, ışık merkez bileşene paralel olsun diye bir polarizörden geçirildiğinde, lambadan gelen emisyon çizgisi alevde bulunan herhangi bir analit atomu tarafından absorbe edilir, halbuki, iki uçtaki bileşen etkilenmez. Polarizör, dikey pozisyona döndürülürse, numunenin atomik buharı tarafından hiç absorbe olmaz. Fakat, ışık saçılması ve geniş bant moleküler absorpsiyonu, her iki polarizör konfigürasyonunda ölçülür. Bu yüzden, numune ışını olarak paralel emisyon çizgisi ve referans ışın olarak dikey emisyon çizgisi kullanılarak, iki absorpsiyonun elektronik kesintisi, analitin doğru absorpsiyonunu oluşturur [127].

Zeeman etkisi, ışık kaynağında (direkt Zeeman atomik absorpsiyon ZAA) veya atomik buharda (ters Zeeman atomik absorpsiyon ZAA) oluşturulabilir. İndirekt ZAA da ışık kaynağı etrafına yerleştirilen magnet, atomlaştırıcıda hiçbir sınırlama uygulamaz ve farklı bir atomlaştırıcı tekniği ile uyumludur fakat, genellikle zemin çizgisi kaymasında ve dinamik aralıkta ters ZAA la ilgilidir. Zemin çizgisi kayması, eğer magnet ters ZAA da atomlaştırıcı etrafına yerleştirilmişse daha büyük olabilir. Doğruluk; manyetik alan gücü ve kaynak polarizasyonu tarafından etkilenmeyen zemin absorpsiyonuna bağlıdır [127].

Referans ışın spektral girişimi minimize eder. Spektral girişimler, çizgiler 0,02 nm veya daha uzak olduğu zaman giderilebilir [127].

#### **4. Kaynak self-ters çevirmeye dayanan zemin düzeltme yöntemi**

*Smith- Hieftje zemin düzeltme yöntemi* olarak adlandırılan sistem oyuk-katot lambasının self-ters çevirme özelliğini kullanır [68,132]. Düşük (5-20 mA) ve yüksek (100-500 mA) akımlar arasında oyuk-katot lambaya titreşim uygulayarak, bir zemin-düzeltilme spektrumu elde edilebilir. Düşük akımlarda, alevde türler tarafından tekrar absorpsiyon, atomik ve atomik olmayan absorpsiyon için önemlidir [132]. Bir oyuk-katot lambanın, dirençteki azalmadan dolayı yoğunluğu arttığı zaman, emisyon çizgisinin profili değişir. Katotun merkez kısmı çok sıcak olduğundan, çizgi birkaç

sebepden dolayı genişler [63]. Yüksek akımlarda, lamba emisyon spektrumu, Doppler etkisinden dolayı genişler, ve cihazın bant geçişi aracılığıyla, sürekli bir kaynağı taklit eder. Bu yüzden, yüksek akım modundaki absorbanlar, atomik-olmayan absorbanlara bağlıdır, ve iki sinyal, düzeltilmiş bir absorban sinyalini vermek için çıkarılabilir. Atomik absorpsiyon, yüksek akım sinyalinin küçük ama önemli miktarını oluşturur [132].

Katot tarafından yayılan buharlaşan atomlar, çok ince bir çizgi formunda lambanın daha soğuk bir kısmında tekrar absorpsiyon yapar. Alevdeki numune ile normal koşullar altında (örneğin, 10 mA), zemin absorpsiyonunun ve element tarafından yapılan absorpsiyonunun geniş çaplı bir ölçümü elde edilir. Fakat, gerilimli lamba koşulları altında (örneğin 500 mA), sadece zemin absorpsiyonu ölçülür [63].

Kaynak self-ters çevirmeye dayanan dizayn, bir sürekli kaynağın yaptığı gibi özel bir lamba düzenlemesi gerektirmemesine rağmen, HCL, kullanılan yüksek akımda kararlı olması gerekir. Sürekli-zemin düzeltme metodunun tersine, oyuk-katot lambanın yüksek akımı, dedektörden geçen tüm dalga boylarının üstünde sabit bir değer meydana getirmez. Bu yüzden, atomik absorpsiyon, yüksek akım sinyalinin küçük ama önemli miktarını oluşturur [132].

Self-çevirmeye dayanan lambadan gelen emisyonların çoğu, monokromatörü geçer, fakat çoğu analit tarafından absorplanabilir değildir. Böylece, self-çevirmeye dayanan durumda, dedektör tarafından tayin edilen (P) ve önceden tayin edilen (Po) değerleri, lamba self-çevirmeli değilken ölçülen absorbanstan çıkarılabilir. Elde edilen değer, düzeltilmiş analit absorbanıdır [68].

### **2.6.10.2. Fiziksel Girişimler**

Numuneler ve çözeltinin fiziksel özelliklerindeki (vizkozite veya yoğunluk gibi) standartlar arasında bir farklılık olduğu zaman, yanıtta bir farklılığa neden olan büyük oranlarda veya ani düşüş büyüklüklerinde farklılıklar oluşur. Fiziksel girişimler, ya çok yüksek ya da büyük olacak bir tayine neden olabilir. Düzeltme teknikleri:

a) Ya numunenin fiziksel özelliklerine uygun standartlarla çalışılarak ya da girişim yapan maddeleri uzaklaştırarak için numuneyi standartlarla uyumlu hale getirmek,

b) Metot veya standart ekleme yöntemi,

c) İç standardizasyon metodudur.

Fiziksel girişimler daima kalibrasyon eğrisinin eğimini etkiler [133].

### 2.6.10.3. Kimyasal Girişimler

Kimyasal girişimler, genellikle metal atomları temel düzeyinden uzaklaştırmaktan sorumludur. Kimyasal girişimler, atomlaşma esnasında buharlaşma sürecinde oluşur. Radikal türler buharlaşmaya uğrayarak metal hidroksitler, metal hidrürler veya metal oksit türleri oluşturmak üzere metal bileşikleriyle reaksiyona girebilirler. Alevli AAS de bu türler, daha düşük alev sıcaklıklarında ayrılamazlar. Bu olay etkili bir şekilde duyarlıkta bir azalmaya neden olarak, alevde oluşan serbest atomların sayısını azaltır. Kimyasal girişimlerin etkisi azaltmak için bir metot, alev-gaz sitokiyometresini ayarlamaktır. Bir diğer yaklaşım, buharlaştırmak ve ısıya dayanıklı herhangi metal oksitleri ayırmak için, nitröz oksit-asetilen alevi gibi daha sıcak bir alev kullanmaktır. Genellikle uygulanan üçüncü bir teknik, metal oksit oluşum dengesiyle yarışan bir ajan kullanmaktır. Genellikle bahsedilen bir örnek; kalsiyum analizinde, fosfat iyonları halinde yüksek konsantrasyonlarda bulunduğu zaman, lantan eklenmesidir. Bu örnekte, lantan alevde fosfat iyonlarıyla kompleks oluşturmak için kalsiyum ile yarışır. Kalsiyum için daha yüksek bir duyarlık sağlayarak alevde daha fazla serbest atom sayısı sağlayan lantan fosfat kompleksi, kalsiyum fosfat kompleksinden daha karardır ve baskındır. Diğer bir ajan etilendiaminasetikasit (EDTA) tir. EDTA, alevde buharlaşabilen bir çok metalle kararlı kompleksler oluşturur. Dahası, EDTA etrafındaki karbon atomları metali etkili bir şekilde etrafını sararak, ayırma basamağında indirgeyici bir ortam oluşturur [132].

## İyonlaşma Girişimleri

Alev sıcaklığında oluşan tüm metal atomları iyonizasyona uğrar. Asetilen-hava alevi gibi daha soğuk alevler kullanılarak ve alev-gaz sitokiyometresini ayarlayarak bu kesinlikle minimize edilebilir. Diğer bir metot, alevle iyonlaşma dengesini kimyasal olarak değiştirmektir. Bir denge ifadesi olarak yazılan bir metalin iyonlaşması:



Bu yüzden, alevde elektron sağlayan elementler, bu dengeyi sola doğru değiştirecektir. Böyle türler, bir "ışın tamponu" veya bir "iyonizasyon tamponu" olarak adlandırılır. Sezyum gibi ışın tamponları kolayca iyonlaşır [132].

Yukarıdaki reaksiyonun denge sabiti şöyledir:

$$K = \frac{[M^+][e^-]}{[M]}$$

Alevde diğer elektron kaynakları yoksa, bu eşitlik;

$$K = \frac{\alpha^2}{1 - \alpha} \times p$$

şeklinde yazılır.

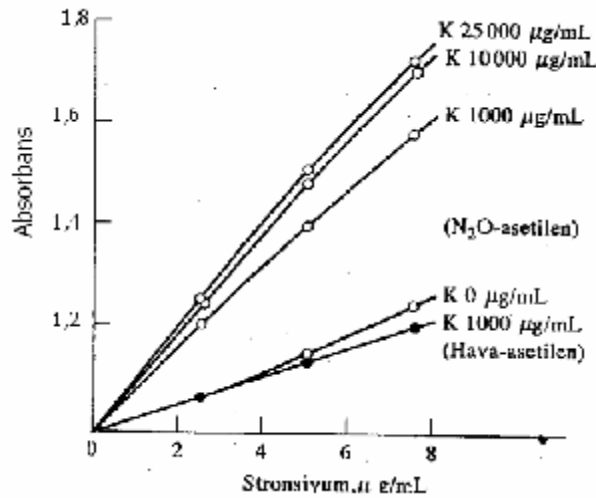
$\alpha$  : M nin iyonlaşma kesri

$p$  : iyonlaşmadan önce gaz halindeki çözücünde, metalin kısmi basıncıdır [131].

Bazı durumlarda bir alev, analit elementini iyonlaştırmak için yeteri kadar sıcak olabilir. Bu meydana geldiği zaman, bazı atomlar iyonlaşmış durumda bulunacaktır ve ışığı absorplamayacaktır. Böylece azalmış bir cevap verecektir. Tipik olarak iyonlaşma girişimleri, asetilen-hava alevinde periyodik tablonun birinci kolonunda (Li, Na, K, vb.) , ve nitroz oksit-asetilen alevinde periyodik tablonun ilk iki kolonunda (Mg, Ca, Ba, vb.) meydana gelir. Genellikle, numuneler standartlardan daha az iyonlaşma bastırma etkisi gösterecektir. Bu, kimyasal olarak kompleks



numunelerde olabileceği beklenen serbest elektronlar ve diğer iyonlara bağlıdır. İyonlaşma bastırma etkisi, düşük konsantrasyonlarda yüksek konsantrasyonlardan daha daha büyük bir miktarda oluşur. Sonuç olarak, iyonlaşma girişimleri, standartlar, numuneler ve düşük konsantrasyonlardaki lineer olmayan kalibrasyon eğrileri arasındaki yanıtta bir farklılık oluşturacaktır. Düzeltme teknikleri iyonlaşma tamponları kullanımı ile sınırlıdır. Bu genellikle, bütün numunelere ve standartlara % 0,1 Sezyum veya % 0,2 Potasyum eklemeye dayanır [133].



Şekil 2.6.13: Stronsiyum kalibrasyon eğrisine potasyum derişiminin etkisi.

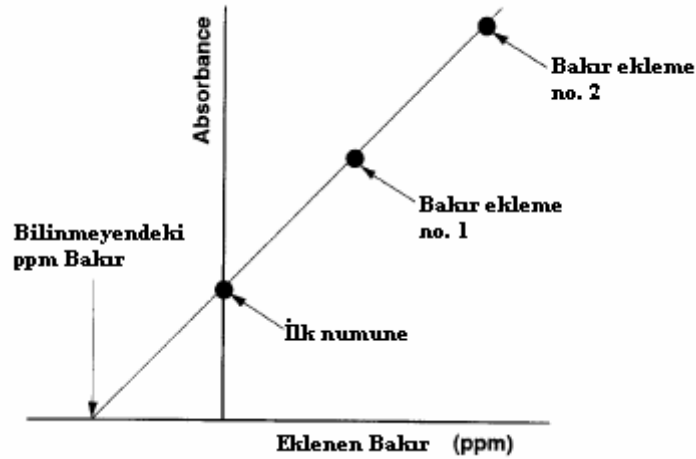
İyonlaşma dengesindeki kayma etkileri, alevde bağıl olarak yüksek derişimde elektron oluşturan *iyonlaşma bastırıcısı* eklenerek sık sık giderilebilir. Bu işlem sonucu, analitin iyonlaşma kesri azalır. Bastırma etkisi, stronsiyumun kalibrasyon eğrisinde görülebilir (şekil 2.6.13) [131].

### Matriks Girişimleri

Bir matriks girişimi, analizlenecek numunenin önemli fiziksel özelliklerini içerir. Pratikte, önce bir kör çözelti atomlaştırılır. İlgilenilen analiti içeren çözeltiler, sonradan atomlaştırılır ve atomik absorbansları ölçülür. Lambert-Beer yasası, standart çözeltinin konsantrasyonundan, bilinmeyen analit konsantrasyonunu bulmak için kullanılır. Alevli AAS de matriks girişimleri, viskozite, yüzey gerilimi, ve yoğunluk gibi fiziksel özelliklerden etkilendiğinden dolayı, atomlaşma durumunda

nebülizasyonun yeterliğini etkileyecektir. Lambert-Beer yasası kullanılarak kantitatif sonuçlar elde etmek için, bu özellikler hem standart, hem de bilinmeyen çözeltilerde karşılaştırılmalıdır.

Bir matriks girişimini engellemenin en genel yolu, standart ekleme metodunu kullanmaktır (şekil 2.6.14).



**Şekil 2.6.14:** Bilinmeyen numunede Bakır konsantrasyonu analizinde standart ekleme metoduna bir örnek.

Bu metot, artan oranlarda standart çözeltilisini bilinmeyene ekleyerek bir kalibrasyon eğrisi oluşturur. Artan eklemeler, uygun matriks sağlayarak, bilinmeyenin önemli olan fiziksel özelliklerini değiştirmemesi için çok küçük hacimdedir. Elde edilen işaretleme, x-eksenini kestiği yere ekstrapole edilmesiyle elde edilir. x-eksenini kesen mutlak hacim, bilinmeyen numunedeki analit konsantrasyonunu verir. Standart ekleme metodunu kullanırken, kalibrasyon eğrisinin lineer olmasını sağlamak için gerekli özen gösterilmelidir [132].

## 2.7. ÇALIŞILAN BİTKİLER

Baharatlar ve bitkiler, farklı biyoaktif bileşiklerin zengin kaynaklarıdır ve sağlığa yararlı etkileri olduğu bilinir. Çeşitli baharatlar ve bitkiler halk ilacı olarak kullanılmaktadır. Halk ilacı olarak kullanılan bitkiler, soğuk algınlığından kansere kadar bir çok hastalığın tedavisinde kullanılmaktadır [71].

*Achillea clavennaeve* ilgili türleri, bazı *Micromeria* türleri (nane, kayakekiği), *Lippia javanica* bitkisi, *Coridothymus*, *Satureja*, *Origanum*, *Thymus* gibi Oregano

türleri, *Cornus mas* L. (kiren meyvesi), *Cupressus sempervirens* L. (japon çamı meyvesi), *Rhododendron ponticum* L. ssp. *ponticum* (ağu yaprağı), *Juglans regia* L. (ceviz yaprağı), *Morus alba* L. (dut meyvesi), *Pinus sylvestris* L. (çam meyvesi ve filizleri), *Cydonia oblonga* Miller (ayva yaprağı), *Mespilus germanica* L. (töngel=muşmula yaprağı), *Rubus canescens* DC. (kösedikeni= börtlendikeni kökü), *Rubus sanctus* Schreber (kösedikeni= börtlendikeni kökü), *Tilia rubra* DC. ssp. *caucasica* (Rupr.) V. Engler (ıhlamur çiçeği), *Inula macrophylla* Kar. et Kir (andız kökü), *Papaver somniferum* L. (haşhaş meyvesi), *Rosa canina* L. (kuşburnu meyvesi), *Peganum harmala* L., *Mentha spicata* L. subsp. *tomentosa* (Brig.) Harley (nane), *Matricaria chamomilla* L. var. *recutita* (L.) (papatya), *Salvia tomentosa* Miller (adaçayı çiçeği), *Tilia argentea* Desf. (ıhlamur çiçeği), *Ajuga chamaepitys* L. (yercami, basirotu, soguklama otu, veya yer selvisi), *Rhododendron ponticum* L. (çiçekleri), *Anchusa italica* Retz. (çiçekleri), *Sambucus nigra* L. (çiçekleri, yaprakları, meyvesi), *Inula helenium* L. (kökü), *Malva sylvestris* L., *Salvia russellii* Benth (şaplamaotu), *Teucrium polium* L. (kokar yavşan, peryavşanotu), *Linum usitatissimum* L. (zeyrek tohumu), *Hordeum vulgare* L. (arpa tohumu), *Urtica dioica* L. (ısırgan), *Arbutus menziesii*, *Nepeta caesarea*, *Matricaria aurea* (çiçekleri), *Borago officinalis* L. *Symphytum ottomanum* Friv. (kökü), *Sambucus nigra* L. (meyveleri), *Saponaria officinalis* L. (kökü), *Chamomilla recutita* (L.) Rauschert, *Echinacea angustifolia* DC. (kökü), *Solidago virgaurea* L., *Tussilago farfara* L., *Nasturtium officinale* R. Br., *Sinapis alba* L. (tohumları), *Castanea sativa* Miller (yaprakları), *Zea mays* L. (çiçekleri), *Hypericum perforatum* L., *Acinos suaveolens*, *Marrubium vulgare* L., *Melissa officinalis* L., *Mentha × piperita* L., *Micromeria juliana* (L.) Benth ex Reichenb., *Ocimum basilicum* L., *Salvia fruticosa* Miller, *Sideritis* spp., *Teucrium chamaedrys* L., *Teucrium polium* L., *Cinnamomum verum* Presl, *Astragalus membranaceus* Moench, *Glycyrrhiza glabra* L., *Trifolium pratense* L., *Allium cepa* L. (soğan), *Aloe vera* (L.) Burm. fil., *Linum usitatissimum* L. (tohumları), *Althaea officinalis* L. (kökü, çiçekleri), *Malva sylvestris* L., *Eucalyptus globulus* Labill. (yaprakları), *Orchis* spp., *Piper nigrum* L. (meyveleri), *Plantago major* L., *Paliurus spina-christi* Miller (meyvesi), *Agrimonia eupatoria* L. *Cydonia oblonga* Miller (yaprakları), *Rosa* spp. (meyvesi), *Euphrasia salisburgensis* Funck, *Verbascum* spp., *Angelica sylvestris* L., *Coriandrum sativum* L., *Foeniculum vulgare*

Miller, *Pimpinella anisum* L. (meyveleri), *Valeriana officinalis* L. subsp. *officinalis* (kökü), *Aloysia triphylla* (L' Her.) Britton (yaprakları), *Valeriana officinalis* (yaprakları), *Curcuma longa* L. (kökü), *Zingiber officinale* Roscoe (kökü) gibi bitkiler halk ilacı olarak soğuk algınlığında kullanılmaktadır [134-148].

### 2.7.1. BALDIRIKARA



Şekil 2.7.1: *Asplenium adiantum-nigrum* L.

*Asplenium adiantum-nigrum* L. (Aspleniaceae) türünün kurutulmuş toprak üstü kısımlarıdır. Bitki Güney Avrupa ve Türkiyede eski duvarlar ve kayalar üzerinde yetişir. 10-40 cm uzunlukta parçalı bir yaprak görünüşündedir. Yaprak ve lopların sapı parlak siyahımsı renklidir.

Diğer isimleri: Bağrıkkara, Karabaldır [4].

Baldırıkara, iştah açıcı olarak gastritte kullanılır [149].

Solunumla ilgili balgam söktürücü olarak, gastrointestinal sistemde kabızlık durumunda [laksatif (müshil), pürgatif (müshil)], böbrek sisteminde diüretik olarak, karaciğer sisteminde sarılıkta, cilt yaralarında kullanılmaktadır [150].

## 2.7.2. HATMI ÇİÇEĞİ



Şekil 2.7.2: *Althaea officinalis* L. bitkisi

*Althaea officinalis* L. (Malvaceae) türünün kurutulmuş çiçekleridir. Bu tür 2 m kadar yükselebilen, yumuşak tüylü, çok yıllık otsu bir bitkidir. Yapraklar tam veya üç lobludur. Çiçekler pembemsi beyaz renkli ve küçüktür. Anadoluda oldukça yaygındır. Sulak yerler, dere kenarları ve tarla kenarlarında bulunur.

Ebegümece familyasında, gülhatmi sınıfına aittir. *A. officinalis*, bahçecilikte, ilaçla tedavide ve gıdada kullanılmak için yetiştirilir. Sınıfının adı olan 'Althaea', Yunancada terapi (tedavi) anlamına gelen 'althaino'dan türemiştir. Türün adı olan 'officinalis', 'ilaç olarak kullanmak' anlamına gelir.

Bileşim: Müsilaj, uçucu yağ ve sabit yağ taşımaktadır [4,151].

Laksatif (müshil) olarak, gastrointestinal ve solunum sisteminin enflamasyonunda; yanık ve böcek sokmalarını haricen tedavide kullanılır.

Bu bitki, eski popüler bir halk ilacını oluşturur. Çok fazla müsilaj içeriğinden dolayı, yatıştırıcı ve müsekkim (ağrıyı hafifleten ilaç) olarak, dahilen ve haricen kullanılır. Öksürük, bronşit vb. durumlarında; üriner organlar ve sistitin ağrılı şikayetlerinde yararlıdır [152-154].

### 2.7.3. SIĞIR KUYRUĞU

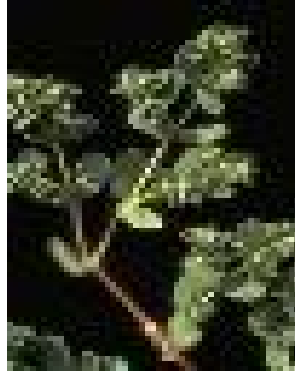


**Şekil 2.7.3:** *Verbascum phlomoides* L.

*Verbascum phlomoides* L. (Scrophulariaceae) türünün, stamenleri ile birlikte toplanıp gölgede kurutulmuş korollasıdır. Bu drog bilhassa *Verbascum phlomoides*, *V. densiflorum* Bertol. (Syn: *V. thapsiforme* Schrader) ve *V. thapsus* L. türleri ile bunların grubunda bulunan diğer türlerden elde edilir. Bu türler 50-200 cm yükseklikte, parlak sarı çiçekli, büyük ve tüylü yapraklı ve iki yıllık bitkilerdir. Dağlar ve yol kenarlarında bol olarak bulunur. Bileşim: Müsilaj, uçucu yağ ve flavon glikozitleri taşır [4].

*Verbascum* un çiçekleri ve yaprakları, solunum sistemi rahatsızlıklarında [öksürük, soğuk algınlığı, üşüme, grip, tüberküloz, bronşit, zatürre, astım, tonsilit (bademcik yangısı), soluk borusu iltihabı] inflamatuvar olarak kullanılır. Diğer kısımları, diare, sancı, gastrointestinal kanama, migren, gut, uyku bozuklukları, böbrek rahatsızlıkları, kronik inflamasyon (yangı, iltihap), yara, bere, yanık, hemeroid, soğuk ısırması, erizipel tedavisinde kullanılır. Sığır kuyruğu, harpagoside, harpagide, aucubin (bir glikozitmiş), hesperidin, verbascoside, saponin ve uçucu yağ içerir [155].

#### 2.7.4. SÜTLEĞENOTU



Şekil 2.7.4: *E. chamaesyce* L.

Bazı *Euphorbia* (Euphorbiaceae) türleri (*E. aleppica* L., *E. chamaesyce* L., *E. peplis* L. ve diğerleri) nin taze yapraklı dallarındandır. *Euphorbia* türleri bir veya çok yıllık, beyaz sütlü bitkilerdir. Türkiyede 80 kadar *Euphorbia* türünün bulunduğu bilinmektedir.

Süt içinde rezin, kauçuk, nişasta ve enzimler bulunur. Tohumları bir sabit yağ taşımaktadır.

*Euphorbia* türlerinin sütü tahriş edici ve kuvvetli bir müshil etkiye sahiptir. Tohumlarında bulunan yağ da müshil özelliğindedir. Bu nedenle eskiden bu bitkiler sütü veya yağı müshil olarak kullanılırdı. Çok tahriş edici olduğundan halen dahilen kullanılışı bırakılmıştır. Haricen sütü siğillere karşı kullanılmaktadır.

Diğer isimleri: Neblulotu, Sütliceotu, Şebrem [4].

*Euphorbia* sınıfı (genus), Euphorbiaceae familyasında yaklaşık 2000 bilinen türünü ve yıllanmış ağaçlarını içererek çok geniş yer tutmaktadır. Hepsisi lateks (kauçuğun hammaddesi) içerir ve tek çiçek yapısına sahiptirler.

Euphorbiaceae familyasının bitkileri, cildi tahriş edici ve tümör geçirici diterpenoidleri (tigliane, ingenane, daphnane iskeletleri) içermektedir. Bazı türleri halk ilacı olarak cilt hastalıkları, bel soğukluğu, migren, bağırsak parazitleri, siğil gibi hastalıkları iyileştirmek için ve pürгатif (müshil) olarak kullanılmaktadır. Ayrıca, son zamanlarda antibakteriyel, antikanser, PGE<sub>2</sub>-inhibitörü, prolyl endopeptidase inhibitörü, anti-HIV, ve aneljezik aktivitesi olan birkaç diterpenoid, farklı *Euphorbia* türlerinden izole edilmektedir [156].

### 2.7.5. HÜNNAP



**Şekil 2.7.5:** *Zizyphus jujuba* bitkisi.

*Zizyphus jujuba* Miller (Rhamnaceae) türünün olgun meyvalarıdır. Bu tür 2-8 m yükseklikte, dikenli bir ağaçtır. Meyvası 1,5-3 cm uzunlukta, olgunlukta koyu kırmızı veya siyahımtırak renkli ve tatlı lezzetlidir. Yenilen meyvası için bilhassa Batı ve Güney Anadolu'da yetiştirilmektedir.

Meyvalar; şekerler, müsilaj, vitamin C ve pektin taşır [4].

Hünnap, çoğunlukla Asya ve Amerikanın tropikal ve astropikal bölgelerinde yayılım gösteren Rhamnaceae familyasından bir ağaçtır. Genellikle, bir çok hastalığın tedavisinde halk ilacı olarak kullanılmaktadır. Çin hünnapı (*Zizyphus jujuba* Miller), yaklaşık 4000 yıllık bir geçmişle Çin'in yerli bitkisidir. Çin hünnap meyvesi, özellikli ve yararlı bir meyvedir ve yüksek besleyici değerdedir. Analeptik (uyarıcı), palyatif (yatıştırıcı), antibekhik (öksürük rahatlatıcı) amaçlarla geleneksel Çin ilaçları olarak yaygın olarak kullanılmaktadır ve yıllarca gıda, gıda katkı maddesi, ve tatlandırıcı olarak da kullanılmaktadır. Hünnap, yüksek fruktoz içeriğinden dolayı diyabetikler için faydalı olabilir. Toplam fenolik bileşikler, çinko ve potasyumca zengin olduğundan dolayı, kalp hastalığı, kanser, kireçlenme, yaşlanma süreci riskini azaltmaya katkıda bulunabilir. Yüksek vitamin ve sükroz (sakaroz) içeriğinden dolayı faydalı taze bir meyve olarak tüketilmektedir [157].



### 2.7.6. ÜZERLİK



**Şekil 2.7.6:** *Peganum harmala* L.

*Peganum harmala* L. (Zygophyllaceae) türü, 30-90 cm kadar yükselebilen, tüysüz, parçalı yapraklı, beyaz çiçekli, kalabalık çok yıllık ve çalı görünüşünde bir bitkidir. Avrupa ve Afrikanın kuru Akdeniz bölgelerinde uzanmasıyla, İran da yaygın olarak yayılım göstermektedir. Orta Anadolu'da geniş alanlar kaplar [4,158].

**Dış görünüş:** Meyva bir nohut büyüklüğünde ve çok tohumlu. Tohumlar 3-3,5 mm uzunlukta, hafifçe kanatlı, piramit biçiminde, üzeri pürtüklü ve kırmızımtırak esmer renkli, kokusuz ve hafif acı lezzetlidir [4].

**Bileşim:** Sabit yağ ve % 4-7 oranında alkaloid (harmin, harmalin, harmol ve diğerleri) taşımaktadır.

Tohum ve kök kurt düşürücü, uyuşturucu, terletici ve yatıştırıcı etkilere sahiptir. Dahilen infüzyon (% 2-5) halinde alınır.

**Diğer isimler:** yabancı sedefotu [4].

*Peganum harmala* (Zygophyllaceae) nın kökleri ve tohumları, harmine, harmaline, harmol ve harmalol gibi alkaloidleri içermektedir. Tohumun ekstreleri, antispazmodik, antihistaminik etkilere sahiptir [158]. *Peganum harmala* bitkisi antibakteriyel aktivite göstermektedir [159].

### 2.7.7. YILANYASTIĞI



Şekil 2.7.7: *Arum dioscoridis* Sm.

*Arum* türleri, genellikle 30-50 cm yükseklikte, çok yıllık, yumrulu ve otsu bitkilerdir. Yapraklar ok biçiminde, uzun saplı ve koyu yeşil renklidir. Çiçekler özel bir çiçek durumu meydana getirirler. Bu durumda dişi çiçekler altta, erkek çiçekler ise üstte bulunur. Çiçek durumu külah biçiminde bir yaprak ile sarılıdır. Meyvalar sonbaharda olgunlaşır. Bezelye tanesi büyüklüğünde ve kırmızı-turuncu renklidir. Bir çoğu bir arada, mısır koçanını andırır bir durumda toplanmışlardır [4].

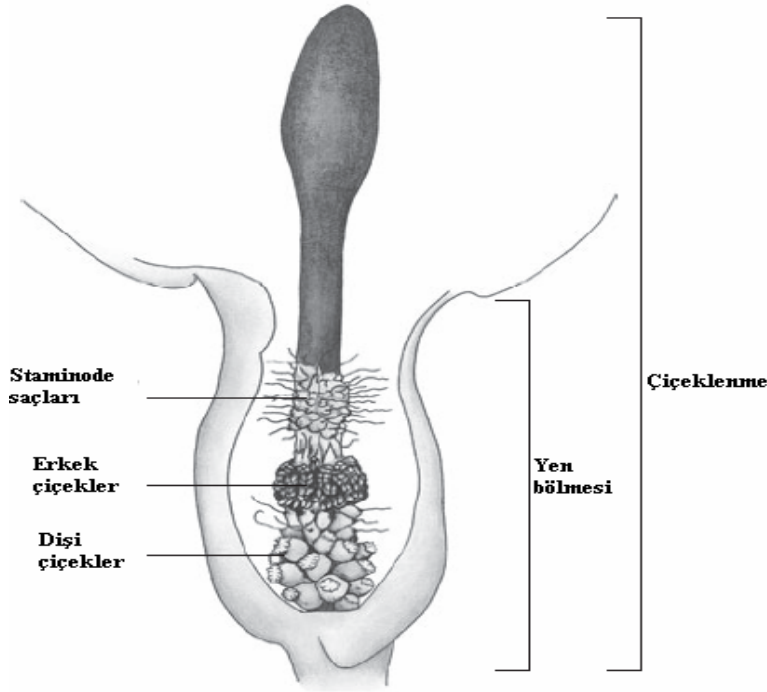
Bileşim: Taze yapraklar ve yumru zank, müsilaj, nişasta, saponin ve alkaloit (konisin) taşımaktadır. Kurutulmuş yaprak ve yumrulardaki saponin ve alkaloit oranı eser miktardadır [4].

Taze yapraklar ve yumru, hayvanlar ve insanlar için zararlıdır. Hayvanlar bu bitkinin yapraklarını yemezler. Kurutulmuş ve suda kaynatılmış yumruların zehirliliği bulunmamaktadır. Bu nedenle bazı yörelerde bu bitkinin yumruları gıda olarak kullanılmaktadır. Kurutulmuş yumrular dahilen balgam söktürücü ve müshil, taze yapraklar ve taze yumrular dahilen balgam söktürücü ve müshil, taze yapraklar

ve taze yumrular haricen çıban açıcı, yara iyi edici (hemeroite karşı) ve kanı cilde toplayıcı olarak kullanılır [4].

*Arum dioscoridis* Sm. Güneydoğu Anadolu bölgesinde (Adana, Gaziantep, Urfa) "Gavurpancarı, Sarmalık veya Yılanpancarı" ismiyle tanınmakta ve yaprakları sebze olarak kullanılmaktadır [4].

*Arum* sınıfının bitki türleri, genellikle çürümüş maddeler üzerinde yaşayan özelliktedir, çiçekleri genellikle mor renkte açar, kokusu organik madde veya çürümüş atık gibidir [160].



**Şekil 2.7.8:** Bir *Arum* kültürünün çiçeklenmesinin boylamsal gösterimi [160].

### 2.7.8. MÜRVER ÇİÇEĞİ



Şekil 2.7.9: *Sambucus nigra* L.

*Sambucus nigra* L. (Caprifoliaceae) türünün gölgede kurutulmuş çiçekleridir. Bu tür 10 m kadar yükseklikte, beyaz çiçekli bir ağaçlık olup memleketimizde bahçelerde yetiştirilir [4].

Kara veya yaygın mürver (*Sambucus nigra*), Avrupa, Asya, Kuzey Afrika ve USA'nın çoğu bölgesinde güneş ışığına maruz kalan yerlerde yetişen çok geniş bir türdür. Kültür mürver bitkisi, süs bitkisi amaçlı yetiştirilir, fakat mürver çiçeği ekstreleri, içecek ve tatlandırıcı olarak ve mürver meyvesi geniş kapsamda olarak ilaç ve ek besin kaynağı olarak kullanılmaktadır [161].

Krem renkli çiçek ve çiçek parçalarından ibarettir. Çiçekler küçük ve 5 parçalıdır. Kuvvetli kokulu, önce tatlımsı, sonra acı lezzetlidir [4].

Bileşimi: Uçucu yağ (% 0,3), müsilaj, rezin, tanen ve sambunigrin isimli bir glikozit taşır. Rize ve Zonguldak bölgelerinden toplanan materyal rutozit ve antosiyanlar yönünden incelenmiştir [4].

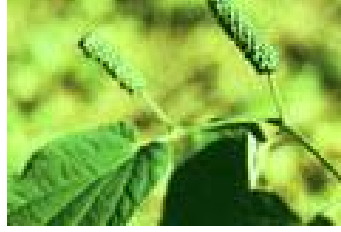
İdrar söktürücü, terletici ve müshil etkileri vardır. Yaprak ve gövde kabukları da aynı amaçla kullanılmaktadır [4].

Diğer isimler: Kara mürver [4].

Bitkinin farklı kısımları, farklı amaçlar için, infüzyon formunda kullanılır. Çiçekleri, ateş, romatizma, skrofüloz (adenit) tedavisinde; yaprakları ve kabukları solunum hastalıklarında; meyvaları laksatif (müshil) olarak kullanılır [162].

Meyvelerinin infüzyonu, iyi bir lakatif olarak değerlendirilir; çiçeklerinin çayının (1L sıcak suya 1-2 kaşık dolusu) sıcak alımı, bütün ateşli ve enflamatuvar hastalıklarda, romatizmal hastalıklarda ve soğuk algınlığında iyi bir ilaçtır [162].

### 2.7.9. DARIFÜLFÜL



Şekil 2.7.10: *Piperis longum* L.

*Piperis longum* L. türünün kurutulmuş meyvasıdır. Bu tür tırmanıcı bir bitkidir. Doğu Hint adalarında yabani olarak yetişmekte olup bilhassa Sumatra adasında yetiştirilmektedir. Meyvalar 4-6 cm uzunluk ve 6-7 mm çapta, koni biçiminde, açık esmer renkli, yakıcı ve keskin lezzetlidir. Tam halde kokusuz olmalarına karşılık, ezildikleri zaman özel bir koku meydana çıkar [4].

Çin geleneksel ilaçlarında iyi bilinen iki *Piperaceae* bitkisi vardır; *P. nigrum* L. *P. longum* L. *P. nigrum*, farklı hasat zamanına göre kara biber, yeşil biber ve beyaz biber olarak sınıflanır. *P. nigrum* un hasat sonrası meyvesi olan beyaz biber, halk ilacı olarak bir çok hastalığın tedavisinde kullanılmaktadır. Güney Asyada yetişen *P. longum* (uzun biber), yıllardır kroner kalp hastalıklarında ve diğer rahatsızlıklarda halk ilacı olarak kullanılmaktadır [163].

Rezin, uçucu yağ ve piperin isimli bir acı madde taşımaktadır. Midevi, iştah açıcı ve baharat olarak kullanılmaktadır.

Diğer isimler: Uzunbiber [4].

### 2.7.10. ÖKSÜRÜKOTU



Şekil 2.7.11: *Tussilago farfara* L.

Öksürük otu, *Tussilago farfara* L. (Compositae) türünün kurutulmuş yapraklarıdır. Bu tür sarı çiçekli çok yıllık ve otsu bir bitkidir. Kuzey Çin, Avrupa, Afrika, Sibiryaya ve Kuzey Amerikada yetişmektedir. Kuzey Anadolu'da rutubetli sırtlar ve yol kenarlarında görülür. Çiçek durumları yapraklardan önce meydana gelir [4,164].

8-15 cm çapında, yürek biçiminde ve uzun saplı yapraklardır. Üst yüz koyu yeşil, alt yüz ise sık ve beyaz renkli tüylerle örtülüdür. Hemen hemen kokusuz ve hafif acı lezzetlidir.

Müsilaj ve acı maddeler (glikozit yapısında) taşımaktadır.

Öksürük kesici ve göğüs yumuşatıcı etkilere sahiptir. Çiçekleri de aynı amaçla kullanılmaktadır.

Diğer isimler: Farfaraotu, Kavalak (Bolu), Sulandıkotu (Tekirdağ) [4].

*Tussilago farfara* L., boğaz ağrısını yatıştırıcı müsilaj (zamk) içeriğinden dolayı yıllardır, müsekkim (yatıştırıcı) antitüsif (öksürük ilacı) ajan olarak kullanılmaktadır. Ancak, *T. farfara* içeren bir yiyecek beslenen ratlar, karaciğerlerinde timör geliştirme riski göstermişlerdir. *T. farfara* dan izole edilen bir diterpen olan tussilagone, etkili bir solunum ve kardiyovasküler uyarıcı olduğunu göstermektedir [164].

### 2.7.11. KAKULE



**Şekil 2.7.12:** *Elettaria cardamomum*.

*Elettaria cardamomum* Maton (Zingiberaceae) türünün olgunlaşmadan önce toplanıp güneşte kurutulmuş meyvalarıdır. Bu tür 3-5 m yükseklikte, büyük yapraklı, çok yıllık bir bitkidir. Güney Hindistanın bataklık ormanlarında yabani olarak yetişir veya Malabar bölgesinde yetiştirilir. Bu nedenle de bu droga "Malabar kakulesi" ismi de verilmektedir [4].

Bileşiminde, rezin, sabit yağ ve uçucu yağ (% 2-8) taşımaktadır [4].

Kakule, çok pahalı baharatlardan birisidir ve 'kraliçenin baharatı' olarak adlandırılmaktadır. Uçucu yağlarında majör bileşenleri, 1,8-cineole (% 20-60) ve  $\alpha$ -terpinyl acetate (% 20-55) olarak tespit edilmiştir [165].

*Elettaria cardamomum*, dispepside (hazımsızlık), mide gazı rahatsızlığında ve kalbi kuvvetlendirici ilaç olarak kullanılmaktadır [166].

### 2.7.12. KEKİK

*Lamiaceae* familyasının üyeleri olan *Origanum* L., *Satureja* L., *Thymus* L. gibi aromatik bitkiler, organoleptik özelliklerinden dolayı yiyeceklere eklenir. Türkiye'de ise özellikle bu bitkiler çay ve baharat olarak tüketilmektedir. *Lamiaceae* familyasının bu türlerine halk arasında 'kekik' ismi verilmektedir. Bu türler, astım, kas kasılması, kas ağrısı, ishal, sindirim güçlüğü, bulaşıcı hastalıklar, mide bulantısı ve romatizma gibi çeşitli hastalıkların tedavisinde halk ilacı olarak kullanılmaktadır [166].

*Lamiaceae* familyası 3200–6500 tür içermektedir. Türkiye'de 556 tür ve 741 taxon ile tanımlanmaktadır. Bu familyanın endemizm oranı % 44,2 dir. Familya

üyeleri genellikle, Türkiye’de Akdeniz bölgesinin dağlık kısımlarında bulunur ve bunların başlıcalarının uçucu yağ bileşimi Başer tarafından çalışılmıştır. Türkiye Florasında 23 *Origanum* türü (15 i endemik), 14 *Satureja* türü (5 i endemik), 39 *Thymus* türü (24 ü endemik) bulundurmaktadır [166,167].

*Thymus* sınıfı; çok yıllık, dayanıklı, aromatik daima yeşil kalan (yaprağını dökmeyen), genellikle kuzey ılıman bölgede bulunan, yaklaşık 400 bitki türünü içermektedir. Güney Avrupa ve Asyada yerlidir ve bazı biyolojik ve farmakolojik özelliklerinden dolayı tıbbi bitkiler olarak bilinirler. *Thymus* sınıfındaki bitkiler, genellikle bitki çayları, tatlandırıcı (çeşni, baharat), aromatik ve tıbbi bitki olarak kullanılan, dünyada en popüler bitkiler arasındadır. Bu baharatlar; gaz giderici, diüretik, üriner antiseptik ve kurt düşürücü olarak da kullanılmaktadır. Antimikrobiyal ve antioksidan özellik göstermektedirler. *Thymus* türlerinin uçucu yağları ve ekstraları, farmasötik, kozmetik ve parfüm endüstrisinde ve gıda ürünlerini koruyucu ve tatlandırıcı olarak yaygın kullanılmaktadır [168,169].

#### **2.7.12.1. *Thymus Fallax* Fisch. & Mey.**

*T. fallax*, antioksidan ve antimikrobiyal bitki olarak gıda endüstrisinde ve de farmasötik olarak kullanılabilir. Antihelmintik, diüretik, antiseptik olarak, solunum ve gastrit hastalıklarının tedavisinde şifalı bitki olarak kullanılmaktadır [170].

#### **2.7.12.2. *Thymus eigii* Zohary & P. H. Davis**

*Thymus eigii* (Lamiaceae), *Thymus* sınıfına aittir. Bu bitkinin şifalı kısımları, çay ve baharat olarak kullanılmaktadır. Bu bitki, 12-20 cm e kadar büyüyen bodur çalı bitkisidir ve güney Anadolunun dar bir kısmında yayılım göstermektedir [171].



### 3. MATERYAL VE METOD

#### 3.1. Materyal

##### 3.1.1. Bitki Örnekleri

**Tablo 3.1.1.1.** Analiz için kullanılan bitki örnekleri

Bitki Numarası	Bitkinin		
	Yaygın Adı	Latince Adı	Familyası
1	Baldırıkara	<i>Asplenium adiantum-nigrum</i> L.	Aspleniaceae
2	Hatmi Çiçeği	<i>Althaea officinalis</i> L.	Malvaceae
3	Sığır Kuyruğu	<i>Verbascum phlomoides</i> L.	Scrophulariaceae
4	Sütleğenotu	<i>Euphorbia chamaesyce</i> L.	Euphorbiaceae
5	Hünnap	<i>Zizyphus jujuba</i> Miller	Rhamnaceae
6	Üzerlik	<i>Peganum harmala</i> L.	Zygophyllaceae
7	Yıllanyastığı	<i>Arum dioscoridis</i> Sm.	Araceae
8	Mürver Çiçeği	<i>Sambucus nigra</i> L.	Caprifoliaceae
9	Darıföfül	<i>Piperis longum</i> L.	Piperaceae
10	Öksürükotu	<i>Tussilago farfara</i> L.	Compositae
11	Kakule	<i>Elettaria cardamomum</i> Maton	Zingiberaceae
12	Kekik	<i>Thymus fallax</i>	Lamiaceae
13	Kekik	<i>Thymus eigi</i>	Lamiaceae
14	Kekik	<i>Thymus eigi</i>	Lamiaceae

*Thymus fallax* Fisch. & Mey. Kars: Sarıkamış- Karakurt arası, *Pinus sylvestris* açıklığı, 5. km, 1900 m, T. Arabacı 2572, 15.07.2007 tarihinde toplandı.

*Thymus eigi* ( Zohary & P. H. Davis ) Jalas C6 Hatay: Serin yol, Tahta köprü, *Pinus brutia* ormanı açıklıkları, 300 m, B. Yıldız 16212, 13.07.2006 tarihinde toplandı.

*Thymus eigi* ( Zohary & P. H. Davis ) Jalas C6 Hatay: Belen- Güzel yayla köyü arası, orman açıklığı, B. Yıldız 16213, 15.07.2005 tarihinde toplandı.

Bitki örnekleri İnönü Üniversitesi (INU) ve Balıkesir Üniversitesi Herbaryumunda saklanmaktadır.

Diğer drog materyalleri ise aktardan temin edilmiştir.

### 3.1.2. Deneysel Çalışmada Kullanılan Aletler

Uçucu yağlar, GC ve GC/MS ile analizlendi. GC analizleri Agilent Technologies 6890N Network System kullanılarak yapıldı. HP-Innowax kolon (60×0.25 mm i.d., 0.25 µm film kalınlığı).

GC/MS analizi, Agilent Technologies 5973 inert Mass Selective Detector ve G3180B Two-Way Splitter With Make up Gas sistemi kullanılarak yapıldı.

Bitki örnekleri, Clevenger cihazı kullanılarak su-buharı distilasyonuna tabi tutuldu.

Perkin Elmer AAnalyst 800 serisi Atomik Absorpsiyon cihazı kullanılarak, örneklerdeki eser element ve mineraller, Alevli-AAS/ GF-AAS ile analizlendi.

Analizlerde:

- Co-Cr-Cu-Fe-Mn-Ni çoklu Oyuk-Katot Lambası (C-HCL) (Perkin Elmer Lumina™ Lamp Operate 30 Max 35),
- Al-Ca-Mg çoklu Oyuk-Katot Lambası (C-HCL) (Perkin Elmer Lumina™ Lamp Operate 20 Max 25),
- K-Na 2'li kombine Oyuk-Katot Lambası (C-HCL) (Perkin Elmer Lumina™ Lamp Operate 12 Max 12),
- Zn Oyuk-Katot Lambası (C-HCL) (Perkin Elmer Lumina™ Lamp Operate 15 Max 20),

kullanılarak Cu, Mn, Zn, Fe, Al, K, Mg, Ca elementleri Alevli-AAS yardımı ile analizlendi.

Pb, Ni, Cd, Se elementlerin analizi, GF-AAS de pirolitik kaplı grafit tüpler (pyrolytic-coated graphite tubes, Perkin Elmer part no. B3 000641) yardımı ile yapıldı.

Örneklere Milestone Start D (MAO79) mikrodalga cihazı ile çözünürleştirme yöntemi uygulandı.

### 3.1.3. Deneysel Çalışmada Kullanılan Diğer Yardımcı Aletler

- Deiyonize suyun elde edilmesinde Milli-Q Millipore 18.2 MΩ.cm
- Kül Fırın (Nüve MF 120)

- Ceketli Isıtıcı (Isıpad)
- Mikromembran Filtre ( 0.45  $\mu\text{m}$ ) (Membrane Filters Mixed Cellulose Ester Micro Filtration Systems, DO45VO47A)
  - Mavi Bant Süzgeç Kağıdı ( Macherey-Nagel, Deutschland. Schweiz. Frankreich. USA LOT: 050929)

### 3.1.4. Deneysel Çalışmada Kullanılan Kimyasal Maddeler

- $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (Merck, A463149 330)
- Toluene (Carlo Erba, Plus for HPLC, 108-88-3)
- Hexane (Merck, Plus for HPLC, K382721-91-751)
- $\text{CH}_3\text{OH}$  (Carlo Erba, Plus for HPLC, 412383)

Alkan Standartları;

- n-Pentane (Dr Ehrenstorfer, Reference Materials for Residue Analysis, CA15977500)
- n-Hexane (Dr Ehrenstorfer, Reference Materials for Residue Analysis, C14195500)
- n-Heptane (Dr Ehrenstorfer, Reference Materials for Residue Analysis, C14126000)
- n-Octane (Dr Ehrenstorfer, Reference Materials for Residue Analysis, C15711000)
- n-Nonane (Dr Ehrenstorfer, Reference Materials for Residue Analysis, C15623000)
- n-Decane (Aldrich, 124-18-5)
- Alkanes-Mix10 ( $\text{C}_{11}\text{-C}_{27}$ ) (Dr Ehrenstorfer, Reference Materials for Residue

Analysis, YA03001000TO)

- $\text{HNO}_3$  (Carlo Erba, 7697-37-2)
- $\text{H}_2\text{O}_2$  (Merck, K35522500 604)
- $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$  (Inorganic Ventures IIV Labs, MM-MG-10)
- $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  (Inorganic Ventures IIV Labs, MM-P-40)
- Pd (Inorganic Ventures IIV Labs, MM-PD-10)

- Standart Referans Madde (NIST-SRM 1515 Apple Leaves)

AAS analizlerinde Kalibrasyon grafikleri için kullanılan standart maddeler;

- Cu (Custom-Grade Standart, Inorganic Ventures, Y-CUO2071)
- Mn (Custom-Grade Standart, Inorganic Ventures, Y-MNO2041)
- Zn (Custom-Grade Standart, Inorganic Ventures, Y-ZNO2022)
- Fe (Custom-Grade Standart, Inorganic Ventures, Y-FEO3044)
- Al (Custom-Grade Standart, Inorganic Ventures, X-ALO4017)
- K (Custom-Grade Standart, Inorganic Ventures, Y-KO2128)
- Mg (Custom-Grade Standart, Inorganic Ventures, X- MGO3019)
- Ca (Custom-Grade Standart, Inorganic Ventures, X-CAO3033)
- Pb (Custom-Grade Standart, Inorganic Ventures, Y-PBO2121)
- Ni (Custom-Grade Standart, Inorganic Ventures, Y-NIO2035)
- Cd (Custom-Grade Standart, Inorganic Ventures, Y-QCDO1109)
- Se (Custom-Grade Standart, Inorganic Ventures, X-SEO1106)

## 3.2. METOD

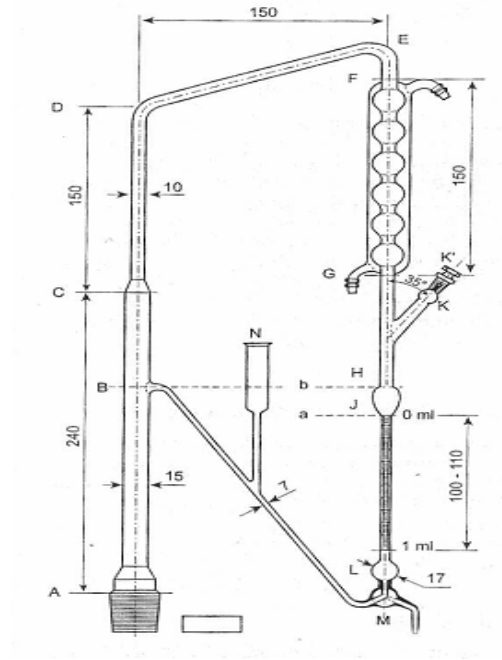
### 3.2.1. Uçucu Yağın Hazırlanması

2000 mL lik balon içerisine kurutulmuş olan bitki örneklerinden 100 g konuldu. Üzerine 1000 mL saf su eklenerek, Clevenger cihazı balona takıldı ve örnekler, 3 saat süre ile su-buharı distilasyonuna tabi tutularak uçucu yağ elde edildi. Elde edilen uçucu yağ, susuz sodyum sülfat ile kurutulup, +4 °C de amber (koyu renkli) vialde analizleri yapılmaya kadar saklandı.

### Uçucu Yağın Clevenger veya Hidro-distilasyon Aparatı ile Elde Edilmesi

Uçucu yağlar, su veya buhar distilasyonu vasıtasıyla doğal materyallerden ekstrakte edilir. Uçucu yağ distilasyonunda en çok kullanılan cihaz, "Clevenger aparatı" dır. Temel prensibi şekil 3.2.1.1 de gösterilmektedir. Bitki materyali su ile ısıtılır ve kaynatılır. Uçucu yağı içeren buhar, yoğunlaşmanın olduğu bir soğutucu boyunca geçer ve sıvı distilat dereceli bir tüpte toplanır. Uçucu yağ sıvının üzerinde ince bir tabaka olarak oluşur [43].

Bazı durumlarda, yağ sudan daha ağırdır ve altta toplanır. Bazı özel işlemler aracılığıyla yağ, sudan ayrılır [43].



**Şekil 3.2.1.1:** Bitkilerdeki uçucu yağların tayini için kullanılan Clevenger cihazı

Bitkilerdeki uçucu yağ tayininin yapıldığı Clevenger cihazının kısımları aşağıda açıklanmaktadır:

- Ü İç çapı 29 mm, şilifli, yuvarlak altlı, kısa boyunlu uygun bir balon,
- Ü balona tam uyan, farklı kısımları tek bir parça halinde birleştirilmiş bir soğutucu sistemi (şekil 3.2.1.1); bu sistem düşük genleşme katsayısına sahip camdan yapılmıştır [172].
- Kapak *K'* havalandırma deliklidir. *K* borusunun ucunda, havalandırma deliğine karşılık gelen, yaklaşık 1 mm çapında bir ağız bulunur. *K* tüpünün geniş ucu şiliflidir ve iç çapı 10 mm dir;
- armut şekilli boğum (*J*) 3 mL kapasitesindedir;
- *JL* tüpü 0,01 mL taksimatlıdır;
- küremsi şekilli boğum (*L*) 2 mL kapasitelidir;
- musluk (*M*) üç yönlüdür;
- B bağlantısı en üst derecelendirmeden 20 mm daha yukarıdadır.
- Ü Hassas kontrol imkanı sağlayan bir ısıtma düzeneği
- Ü Yalıtım materyali ile kaplı halka taşıyan spor [172].

*Yöntem:* Kullanılacak cihaz iyice temizlenmelidir. İncelenecek droga bağlı olarak yöntem uygulanır. Balona belirtilen ölçüde distilasyon sıvısı konur. Su, doldurma hunisi *N* yardımıyla *B* seviyesine kadar doldurulur. Balon içeriği kaynayınca kadar ısıtılır ve başka bir kayıt yoksa distilasyon hızı dakikada 2-3 mL olacak şekilde ayarlanır [172].

Distilasyon hızının ayarlanması için distilasyon sırasında üç yönlü musluk açılarak suyun alt çizgisi, cihazın (a) seviyesine getirilir (şekil 3.2.1.1). Musluk kapatılır, çözeltinin üstteki (b) seviyesine çıkması için gereken süre hesaplanır. Musluk açılır ve distilasyon devam eder. Distilasyon hızı ısı değiştirilerek sağlanır [172].

Avrupa Farmakopesine göre bir Clevenger-tip aparat ile hidrodistilasyon, örneğin (100 g örnek/1,0 L su) 3 saat (daha fazla uçucu yağ elde etmeye kadar) ekstrakte edilmesine dayanır [173].

### 3.2.2. GC/MS Analizi

Uçucu yağlar, hegzanda çözülerek; alkan standartları ise toluen ile çözeltiliye alındıktan sonra, 0,45 µm filtrelerden geçirilip analizleri GC (Agilent Technologies 6890N Network System) ve GC/MS ile yapıldı.

#### 3.2.2.1. Analiz Koşulları

Enjektör Sıcaklığı	: 250 °C
Basınç	: 30,7 psi
Split oranı	: 50:1
Split Akışı	: 84,9 mL/min
Taşıyıcı gaz	: He
Gaz Akışı	: 1,7 mL/min
Kolon	: HP-Innowax (60×0.25 mm×0.25 µm)
Kolonun Maksimum sıcaklığı	: 260 °C
Başlama Sıcaklığı	: 105 °C
Toplam Süre	: 80 dk

**Tablo 3.2.1:** Fırın Şartları

<b>Basamak</b>	<b>°C/min</b> (Dakikada Artan Sıcaklık)	<b>Son Sıcaklık</b>	<b>Bekletilme Süresi</b>	<b>İşlem Süresi</b>
<b>Başlangıç</b>		60	10,00	10,00
<b>Adım 1</b>	4,00	220	10,00	60,00
<b>Adım 2</b>	1,00	240	00,00	80,00
<b>Son Adım</b>		60	0,00	80,00

**DEDEKTÖR (FID)**

Sıcaklık : 250 °C

H<sub>2</sub> akış hızı : 30 mL/min

Hava akış hızı : 350 mL/min

GC/MS analizi, Agilent Technologies 5973 inert Mass Selective Detector ve G3180B Two-Way Splitter With Make up Gas sistemi kullanılarak yapıldı. GC de kullanılan benzer kolon ve operasyon şartları uygulandı. Taşıyıcı gaz olarak He kullanıldı. MS 70 eV da alındı. Kütle oranı m/e 10–425 arasında izlendi.

**3.2.2.2. Bileşiklerin Belirlenmesi**

Uçucu bileşenler, kütle ve FID spektrumları karşılaştırılarak belirlendi. Kütüphane taraması NIST05 Kütüphanesi, ADAMS Kütüphanesi ve Wiley7n GC/MS Kütüphanesi kullanılarak gerçekleştirildi. Kütüphane taraması sonucunda belirlenen uçucu bileşenlerin retention index değerleri formülde (3.2.2.2.1) [60] yerine konularak belirlendi. Uçucu yağın ayrılan bileşenlerinin bağıl yüzde oranları, FID kromatogramlarından hesaplandı. Alkanlar (C<sub>5</sub>-C<sub>27</sub>) RI (Retention Index) hesaplanmasında referans olarak kullanıldı.

$$RI(\gamma) = 100 \times z + 100 \times \frac{RT(\gamma) - RT(z)}{RT(z+1) - RT(z)} \quad (3.2.2.2.1)$$

### 3.2.3. Çözünürleştirme İşlemleri ve Eser Element-Mineral Tayini

Bitki örneklerinin eser element ve mineral içeriğinin tayini amacı ile üç farklı çözünürleştirme (kuru yakma, yaş yakma ve mikrodalga ile parçalama) işlemi uygulanıp tüm örnekler sulu çözelti haline getirildikten sonra , Alevli-AAS/GF-AAS ile analizleri yapıldı.

#### 3.2.3.1. Kuru Yakma Metodu ile Çözünürleştirme

Sabit tartıma getirilen porselen krozeler (krozeler kullanılmadan önce bir gece nitrik asit çözeltisinde bekletilip ve deiyonize sudan geçirilerek kurutulduktan sonra sabit tartıma getirildi.) içerisine standart referans maddelerinden (NIST-SRM 1515 Apple Leaves)  $0,5000 \pm 1,0 \times 10^{-3}$  g tartıldı. Fırın sıcaklığı, oda sıcaklığından  $450 \text{ }^\circ\text{C}$  ye yavaşça arttırılıp ve bu sıcaklıkta 4 saat bekletilerek kül edilmesi sağlandı. Elde edilen kroze içerisindeki gri-beyaz küller oda sıcaklığına gelinceye kadar desikatörde bekletildi. Daha sonra küller, 7 mL % 65 lik  $\text{HNO}_3$  ve 2 mL % 30 luk  $\text{H}_2\text{O}_2$  eklenerek düşük sıcaklıkta karıştırıcılı ısıtıcı üzerinde çözümleri sağlandı. Berrak çözelti elde edilene kadar asit karışımı eklenmiştir. Berrak çözeltiler deiyonize su ile 25 mL ye tamamlanıp ve  $0,45 \text{ } \mu\text{m}$  filtrelerden geçirilerek, Perkin Elmer AAnalyst 800 serisi Atomik Absorpsiyon cihazı kullanılarak; Alevli-AAS ile Cu, Mn, Zn, Fe, Al, K, Mg, Ca elementlerinin, GF-AAS ile Pb, Ni, Cd, Se elementlerinin analizi gerçekleştirildi.

#### 3.2.3.2. Yaş Yakma Metodu ile Çözünürleştirme

Standart referans maddelerinden (NIST-SRM 1515 Apple Leaves)  $0,5000 \pm 1,0 \times 10^{-3}$  g tartılmış ve 7 mL % 65 lik  $\text{HNO}_3$  ve 2 mL % 30 luk  $\text{H}_2\text{O}_2$  eklenerek düşük sıcaklıkta karıştırıcılı ısıtıcı üzerinde çözümleri sağlandı. Berrak çözelti elde edilene kadar asit karışımı eklendi. Berrak çözeltiler deiyonize su ile 25 mL ye tamamlanıp ve  $0,45 \text{ } \mu\text{m}$  filtrelerden geçirilerek, Perkin Elmer AAnalyst 800 serisi Atomik Absorpsiyon cihazı kullanılarak; Alevli-AAS ile Cu, Mn, Zn, Fe, Al, K, Mg, Ca elementlerinin, GF-AAS ile Pb, Ni, Cd, Se elementlerinin analizi gerçekleştirildi.



### 3.2.3.3. Mikro Dalga ile Çözünürleştirme

Standart referans maddelerinden (NIST-SRM 1515 Apple Leaves) teflon bombalara  $0,5000 \pm 1,0 \times 10^{-3}$  g tartılıp, 7 mL % 65 lik HNO<sub>3</sub> ve 2 mL % 30 luk H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> eklenerek mikro dalga çözünürleştirme sisteminde çözünürleştirildi.

#### Mikro Dalga Çözünürleştirme Koşulları

Step	t	E (W)	T <sub>1</sub> (°C)	P (bar)
1	00:04:00	1000	85	35,0
2	00:09:00	1000	145	35,0
3	00:04:00	1000	200	35,0
4	00:14:00	1000	200	35,0

Vantilasyon, 10 dk

Elde edilen berrak çözeltilerin hacmi deiyonize su ile 25 mL ye tamamlanıp, 0,45 µm filtrelerden geçirilerek, Perkin Elmer AAnalyst 800 serisi Atomik Absorpsiyon cihazı kullanılarak; Alevli-AAS ile Cu, Mn, Zn, Fe, Al, K, Mg, Ca elementlerinin, GF-AAS ile Pb, Ni, Cd, Se elementlerinin analizi gerçekleştirildi.

Kullanılan teflon bombalara, her analiz sonrası yıkama prosedürü uygulandı.

#### *Yıkama Prosedürü*

1. Her teflon kaba 5 mL % 65 lik HNO<sub>3</sub> eklenip;
2. kaplar kapatılıp, normal çözünürleştirme için rotora yerleştirilip;
3. (6 kap için): 10 dk 500 Watt, 120 °C mikro dalga programı başlatılıp;
4. soğutulularak, kaplar açılıp;
5. kaplar deiyonize sudan geçirilip, kurutulularak kullanıldı.

Bu çalışmada kullanılan metodun güvenilirliğini tespit etmek, bütün çözünürleştirme metotlarının kesinliği ve doğruluğu karşılaştırmak için, standart referans madde (NIST-SRM 1515 Apple Leaves) kullanıldı. Daha sonra örnekler Perkin Elmer AAnalyst 800 serisi ile analizlendi.

**Tablo 3.2.2:** Element analizlerinin Alevli-AAS deki enstrümantal koşulları

FAAS								
Element	Asetilen (L/min)	Hava (L/min)	Dalga boyu (nm)	Slit aralığı (nm)	Lamba akımı (nm)	Kalibrasyon aralığı (mg/L)	Işık kaynağı	Duyarlık kontrol (mg/L)
Fe	2,0	17,0	248,3	0,2	30	1,0-20,0	HCL	5
Cu	2,0	17,0	324,8	0,7	30	0,1-5,0	HCL	5
Mn	2,0	17,0	279,5	0,2	30	0,05-2,0	HCL	2
Zn	2,0	17,0	213,9	0,7	15	0,1-1,0	HCL	1
Al	7,8	16,0	309,3	0,7	20	0,1-5,0	HCL	100
Mg	2,0	17,0	285,2	0,7	20	0,1-2,0	HCL	0,5
Ca	2,2	17,0	422,7	0,7	20	0,5-5,0	HCL	5
K	2,0	17,0	766,5	0,7	-	0,25-2,0	-	2

**Tablo 3.2.3:** Element analizlerinin GF-AAS deki enstrümantal koşulları

GFAAS				
Enstrümantal şartlar	Se	Pb	Cd	Ni
Dalga boyu (nm)	196,0	283,3	228,8	232,0
Slit aralığı (nm)	2,0	0,7	0,7	0,2
Lamba akımı (mA)	290	440	4	30
Lamba kaynağı	EDL	EDL	HCL	HCL
Argon akışı (mL/dk)	250	250	250	250
Numune hacmi	20 µL	20 µL	20 µL	20 µL
Modifier hacmi	3 µL Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	5 µL Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	2 µL Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> + 1 µL Pd	2 µL Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
Fırın Programı				
Sıcaklık °C (ramp zamanı (s), tutma zamanı (s))				
Kurutma 1	110 (1,30)	110 (1,30)	110 (1,30)	110 (1,30)
Kurutma 2	130 (15,30)	130 (15,30)	130 (15,30)	130 (15,30)
Piroliz (yakma)	1300(10,20)	850 (10,20)	500 (10,20)	1100 (10,20)
Atomlaştırma	1650 (0,5)	1600 (0,5)	1500 (0,5)	2300 (0,5)
Temizleme	2500 (1,5)	2450 (1,5)	2450 (1,3)	2500 (1,6)
Kalibrasyon aralığı (µg/L)	1,0-20,0	5,0-100	0,5-5,0	10,0-50,0
Duyarlık kontrol (µg/L)	100	50	2	50

**Tablo 3.2.4:** NIST-SRM 1515 Apple Leaves deki elementel konsantrasyonların sertifika ve gözlenen değerleri, ortalama  $\pm$  S.D, N=3

Element	Sertifika Değerleri	Gözlenen Değerler					
		Kuru Yakma	% Geri Kazanım	Yaş Yakma	% Geri Kazanım	Mikro dalga	% Geri Kazanım
Cu ( $\mu\text{g/g}$ )	5.64	5.18 $\pm$ 0.09	92	5.22 $\pm$ 0.09	93	5.34 $\pm$ 0.08	95
Mn ( $\mu\text{g/g}$ )	54	46.89 $\pm$ 2.00	87	46.62 $\pm$ 2.60	86	49.22 $\pm$ 1.2	91
Zn ( $\mu\text{g/g}$ )	12.5	9.52 $\pm$ 1.66	76	10.28 $\pm$ 1.02	82	10.32 $\pm$ 0.42	83
Fe ( $\mu\text{g/g}$ )	83	67.74 $\pm$ 14.40	82	69.48 $\pm$ 3.70	84	81.02 $\pm$ 1.0	98
Pb ( $\mu\text{g/g}$ )	0.47	0.40 $\pm$ 0.01	85	0.41 $\pm$ 0.01	87	0.44 $\pm$ 0.03	94
Ni ( $\mu\text{g/g}$ )	0.91	0.774 $\pm$ 0.020	85	0.837 $\pm$ 0.010	92	0.887 $\pm$ 0.03	98
Cd ( $\mu\text{g/g}$ )	0.013	0.0103 $\pm$ 0.0005	79	0.0110 $\pm$ 0.0007	85	0.012 $\pm$ 0.001	92
Al ( $\mu\text{g/g}$ )	286	251.43 $\pm$ 3.71	88	264.96 $\pm$ 12.11	93	283.22 $\pm$ 1.2	99
Se ( $\mu\text{g/g}$ )	0.05	0.038 $\pm$ 0.010	75	0.047 $\pm$ 0.010	93	0.0497 $\pm$ 0.002	99
K (%)	1.61	1.26 $\pm$ 0.07	78	1.34 $\pm$ 0.07	83	1.39 $\pm$ 0.06	86
Mg (%)	0.271	0.255 $\pm$ 0.020	94	0.262 $\pm$ 0.010	97	0.266 $\pm$ 0.007	98
Ca (%)	1.526	1.38 $\pm$ 0.20	90	1.4 $\pm$ 0.2	92	1.45 $\pm$ 0.1	95

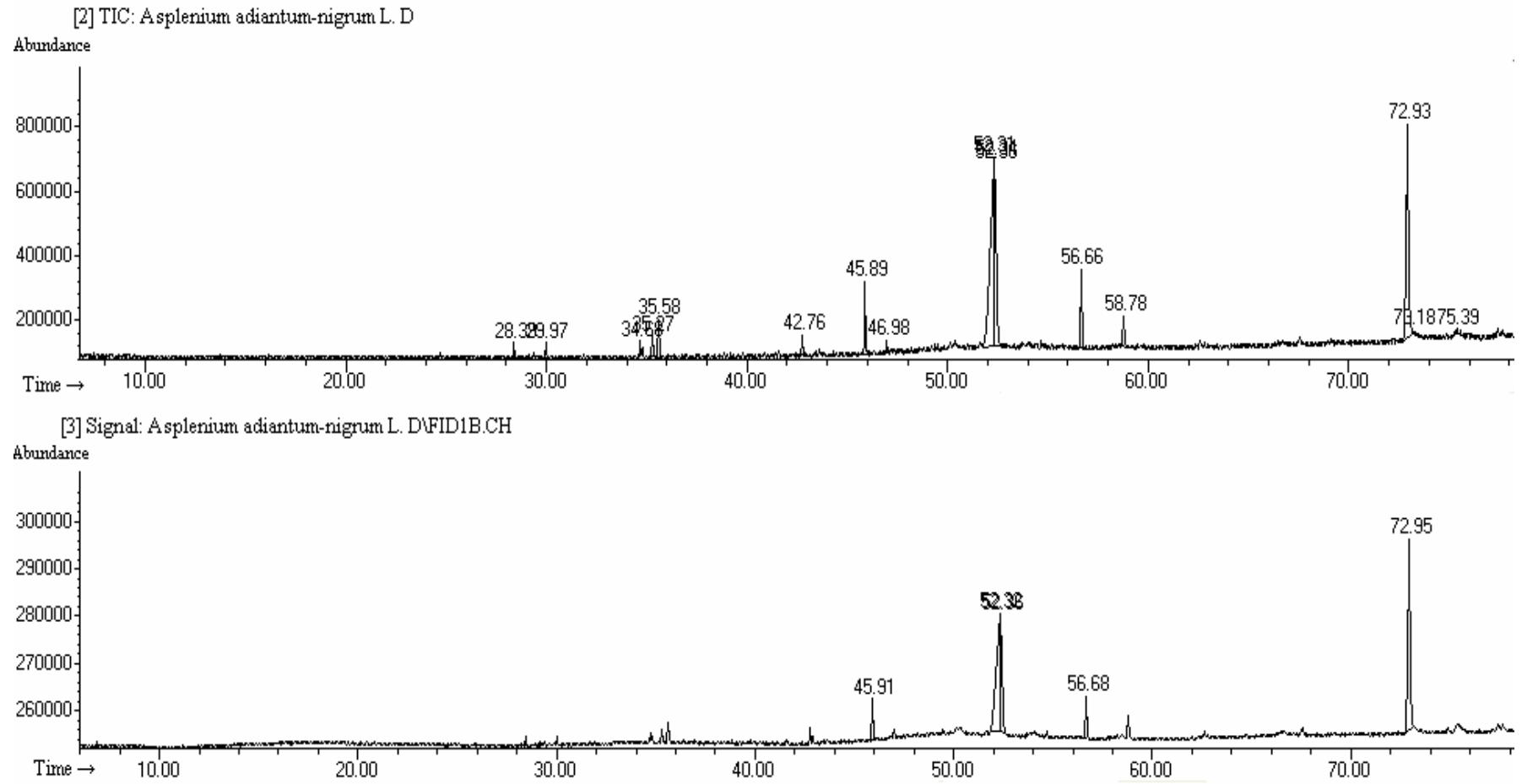
Üç farklı çözünürleştirme metodu kullanılarak, standart referans maddenin (NIST-SRM 1515 Apple Leaves) metal içeriğinin geri kazanım sonuçları Tablo 3.2.4 de görülmektedir. Analit iyonlarının analizinde, sertifika değerleri ile bizim değerlerimiz arasında iyi bir uyum gözlemlendi. Kuru-yakma metodu diğer metotlarla karşılaştırıldığı zaman, sonuçlar arasındaki farklılıkların önemli olduğu görüldü. Eser elementlerin geri kazanım değerleri, en yüksek mikro dalga çözünürleştirme metodu ile gözlemlendi. Bu nedenle, bütün numunelerimizin çözünürleştirilmesinde mikro dalga çözünürleştirme metodu kullanıldı.

## 4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

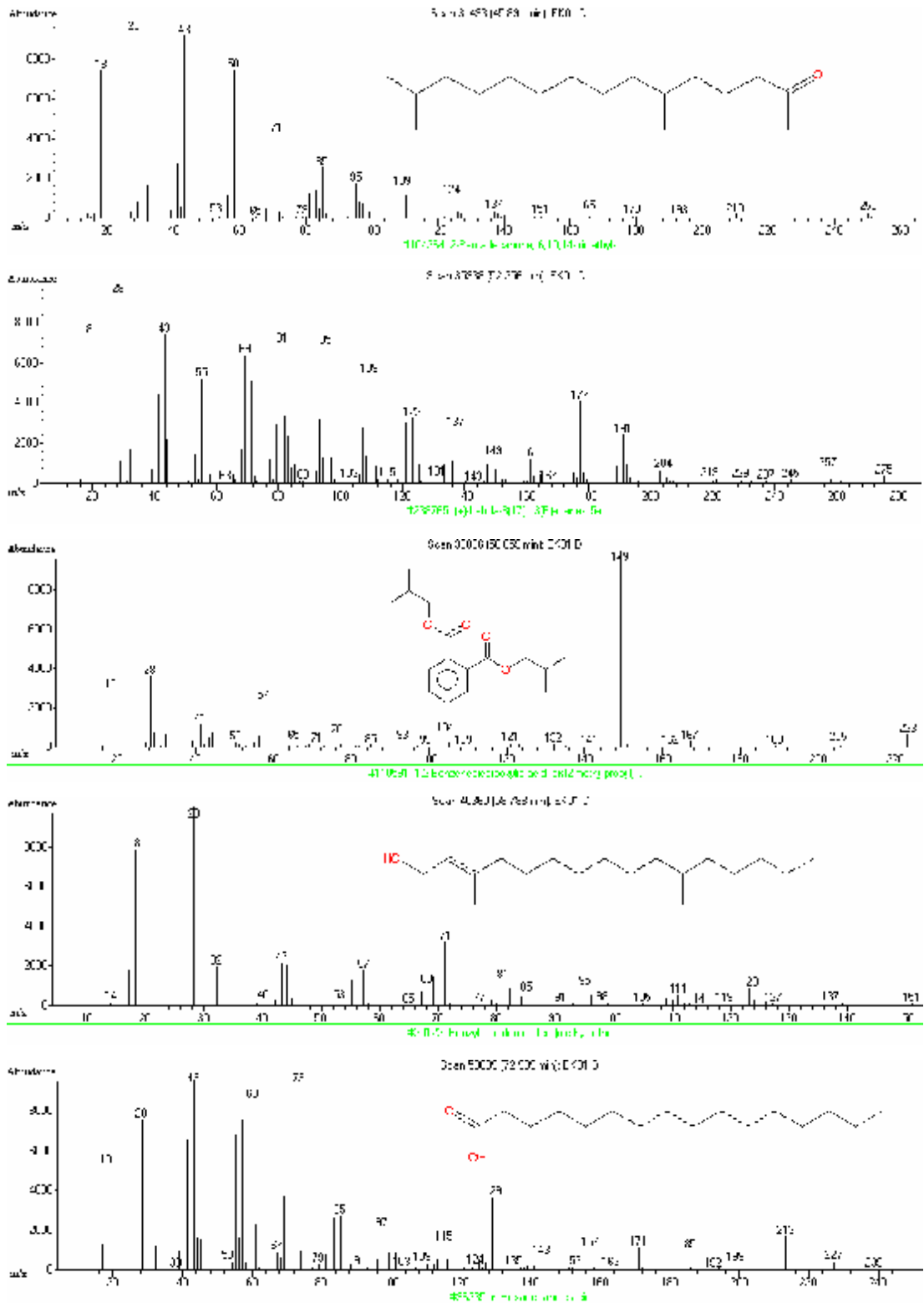
### 4.1. GC-MS SONUÇLARI

**Tablo 4.1.1:** *Asplenium adiantum-nigrum* L. Bitkisinin Uçucu Yağ Bileşimi

RT	Bileşik	RRI	% Bileşimi
29.964	Linalool	1605	0.58
34.675	Heptadecane	1732	0.73
34.787	$\alpha$ -Terpinyl acetate	1735	0.44
35.270	8-Heptadecene	1748	1.31
35.586	Z-3-Heptadecene	1757	2.25
38.851	Geraniol	1845	0.22
45.891	Hexahydrofarnesyl acetone	2036	2.83
46.989	Nonanoic acid	2065	1.02
48.161	Carvacrol	2097	0.44
52.356	(+)-Labda-8(17),13(E)-diene-15-ol	2210	52.34
56.659	Diisobutyl phthalate	2327	4.87
58.788	Phytol	2384	3.05
62.605	Tetradecanoic acid	2488	0.51
72.939	n-Hexadecanoic acid	2767	26.53
		<b>Toplam</b>	<b>97.12</b>



Şekil 4.1.1: *Asplenium adiantum-nigrum* L. Bitkisinin, GC/MS ve GC/FID Spektrumu.

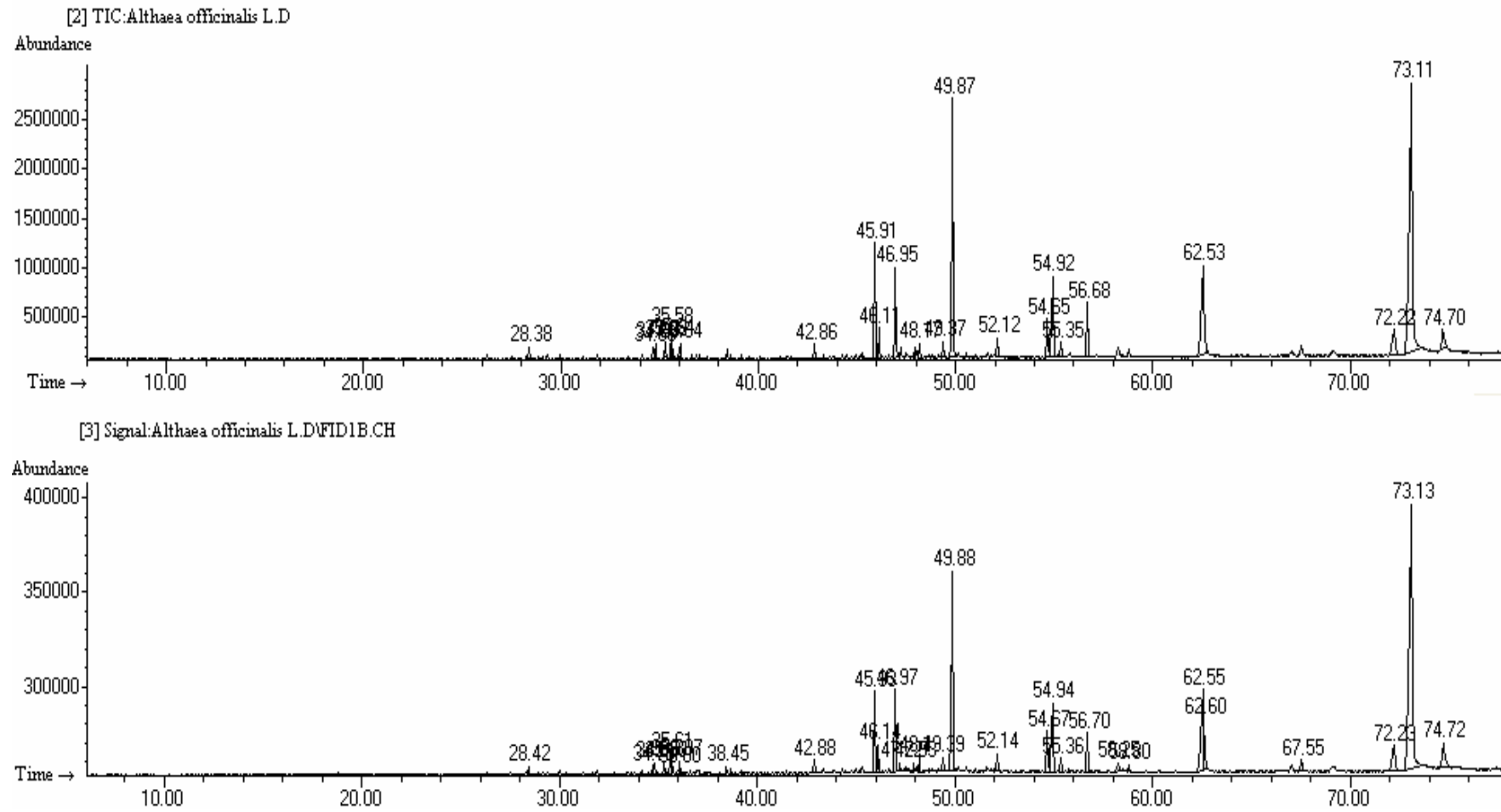


**Şekil 4.1.2:** *Asplenium adiantum-nigrum* L. bitkisinin temel bileşenlerinin kütüphane taraması

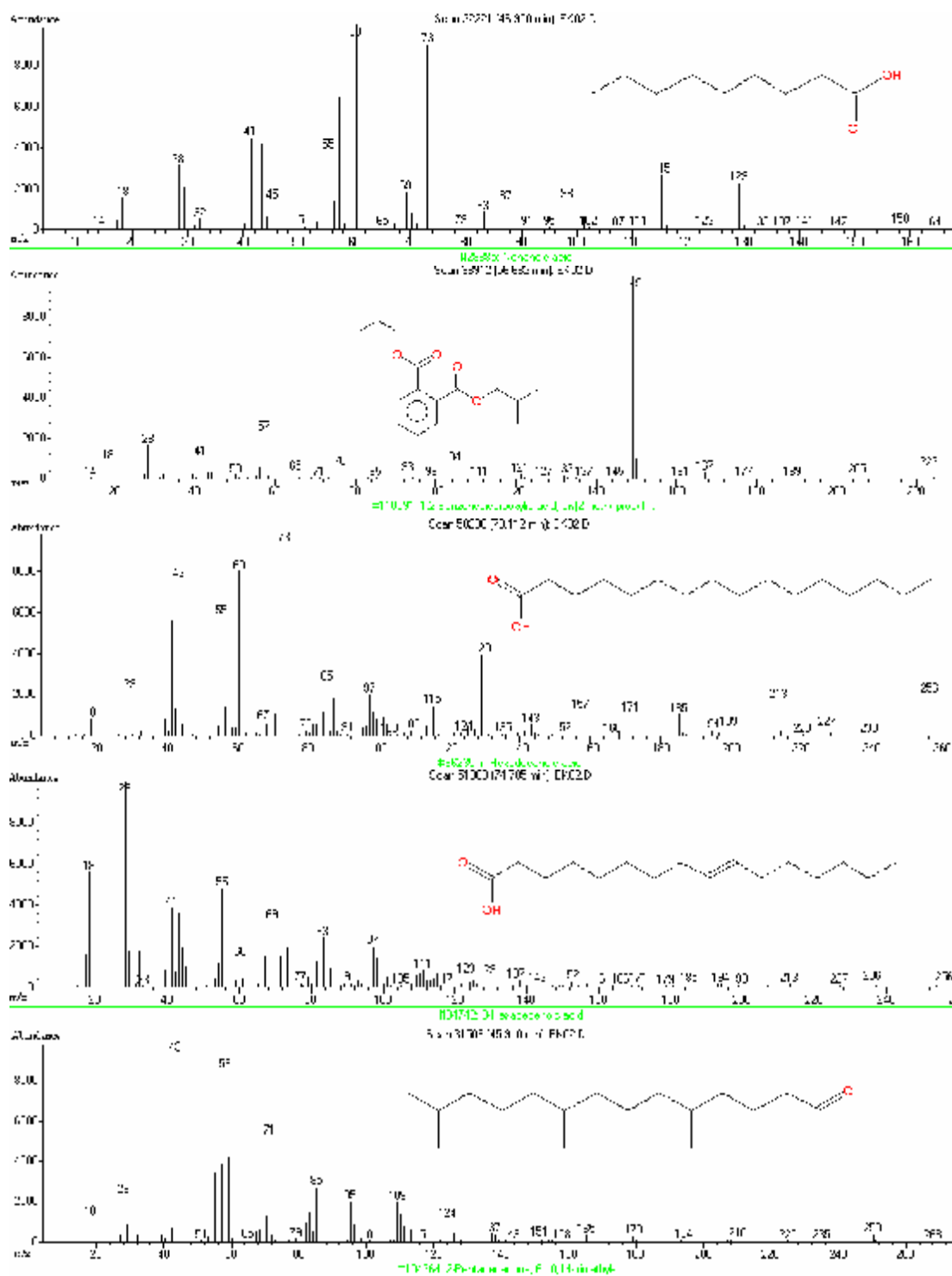
**Tablo 4.1.2:** *Althaea officinalis* L. Bitkisinin Uçucu Yağ Bileşimi

RT	Bileşik	RRI	% Bileşimi
29.359	E-2-Nonenal	1588	0.19
29.967	Linalol	1605	0.19
33.625	Acetophenone	1704	0.08
33.740	$\beta$ -Acoradiene	1707	0.08
34.115	Methyl Chavicol (=Estragole)	1717	0.19
34.795	$\alpha$ -Terpnyl acetate	1736	0.98
35.275	8-Heptadecane	1748	1.13
35.584	Z-3-Heptadecane	1757	2.37
35.964	Piperitenone	1767	0.34
36.041	Carvone	1769	0.68
36.604	$\delta$ -Cadinene	1784	0.19
36.726	$\gamma$ -Cadinene	1788	0.08
36.892	7-epi- $\alpha$ -Selinene	1792	0.23
37.020	ar-Curcumene	1796	0.30
37.439	Cuminal	1808	0.23
38.429	E- $\beta$ -Damascenone	1834	0.41
38.634	E-Anethole	1839	0.26
39.167	E-Geranyl acetone (=Geranyl acetone)	1854	0.19
39.544	Guaiacol (=2-Methoxyphenol)	1864	0.11
42.858	Caryophyllene oxide	1954	0.71
43.338	Methyleugenol	1967	0.23
43.801	(E)-Nerolidol	1979	0.11
44.970	Viridiflorol	2011	0.23
45.910	Hexahydrofarnesyl acetone	2036	5.15
46.115	Spathulenol	2042	1.39
46.950	Nonanoic acid	2064	4.73
47.201	Eugenol	2071	0.68
47.472	Thymol	2078	0.34
47.904	4-Vinylguaiaicol	2090	0.56
48.000	Methylhexadecanoate(=Methyl palmitate)	2093	0.38
48.170	Carvacrol	2097	0.71
48.816	Ethylhexadecanoate(=Ethyl palmitate)	2115	0.26
49.185	Ar-Turmerone	2125	0.30
49.379	Decanoic acid	2130	1.16
54.669	Dodecanoic acid	2273	2.74
55.347	Dihydrophytol	2291	1.39
56.682	Diisobutyl phthalate	2327	3.91
58.771	Phytol	2384	0.83
67.541	Pentadecanoic acid	2621	1.24
73.112	Hexadecanoic acid	2772	53.31
74.705	9-Hexadecanoic acid	2815	5.75
<b>Toplam</b>			<b>94.90</b>





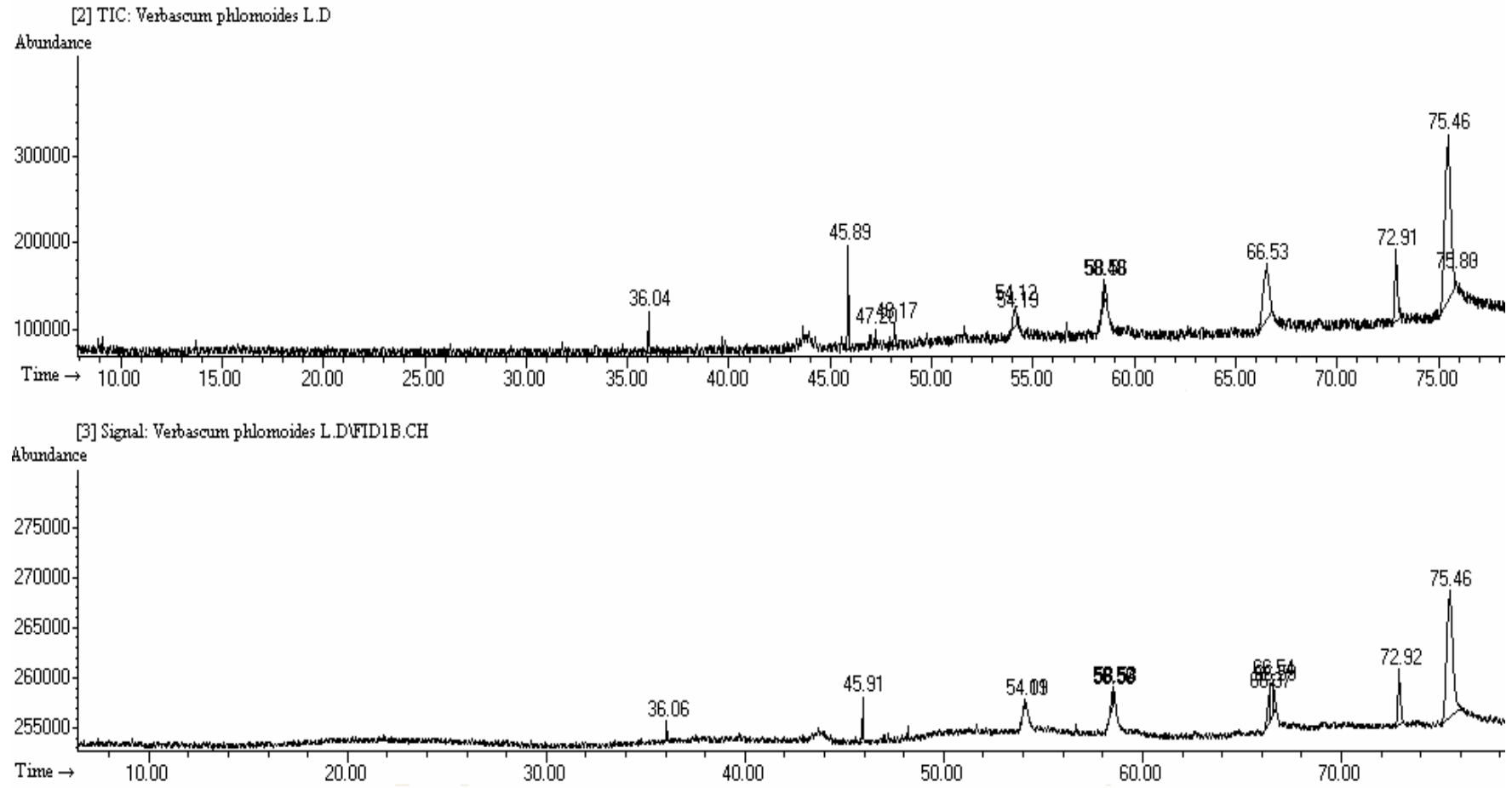
**Şekil 4.1.3:** *Althaea officinalis* L. Bitkisinin, GC/MS ve GC/FID Spektrumu.



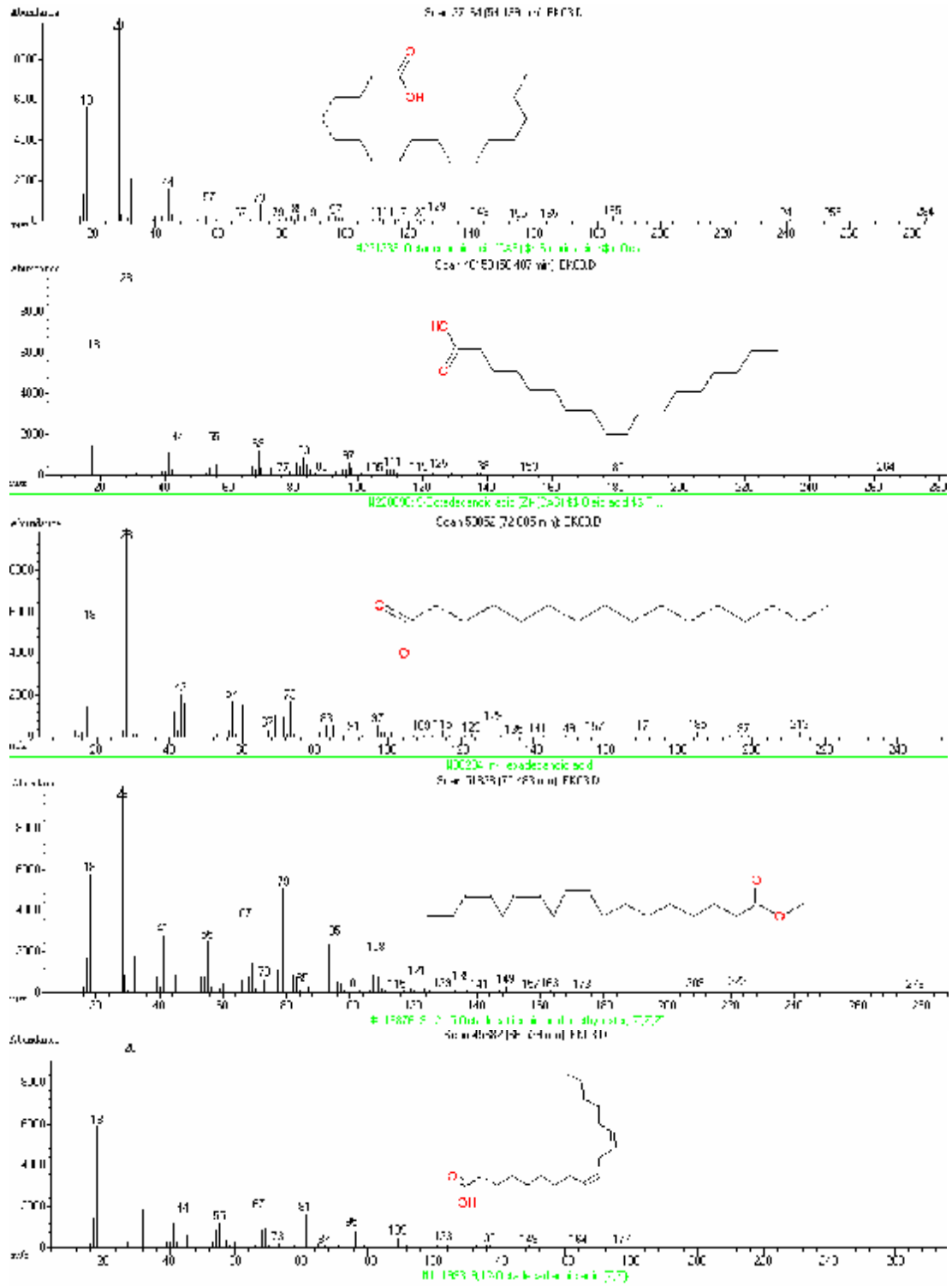
**Şekil 4.1.4:** *Althaea officinalis* L. bitkisinin temel bileşenlerinin kütüphane taraması.

**Tablo 4.1.3:** *Verbascum phlomoides* L. Bitkisinin Uçucu Yağ Bileşimi

RT	Bileşik	RRI	% Bileşimi
33.420	Phenyl acetaldehyde	1698	0.25
36.038	Carvone	1769	0.98
43.817	E-Nerolidol	1979	2.21
45.888	Hexahydrofarnesylacetone	2035	2.58
47.209	Eugenol	2071	0.37
48.170	Carvacrol	2097	0.49
54.139	Octadecanoic acid	2259	6.27
56.664	Diisobutyl phthalate	2327	0.98
58.487	Z-9-Octadecenoic acid	2376	11.93
66.529	Linoleic acid	2594	16.60
72.885	n-Hexadecanoic acid	2766	7.38
75.483	Methyl linolenate (=9,12,15-Octadecatrienoic acid)	2836	48.58
<b>Toplam</b>			<b>98.62</b>



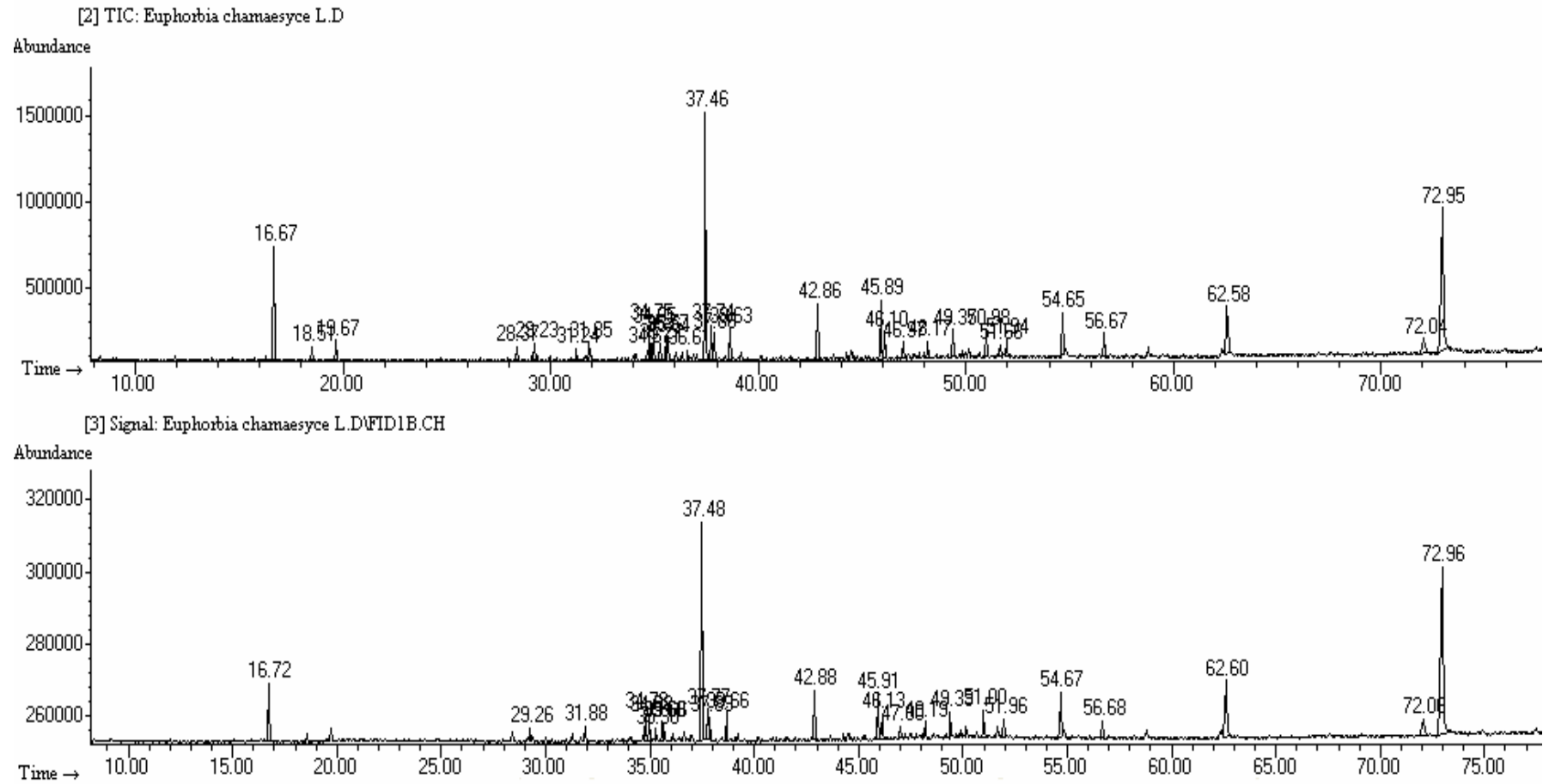
Şekil 4.1.5: *Verbascum phlomoides* L. Bitkisinin, GC/MS ve GC/FID Spektrumu.



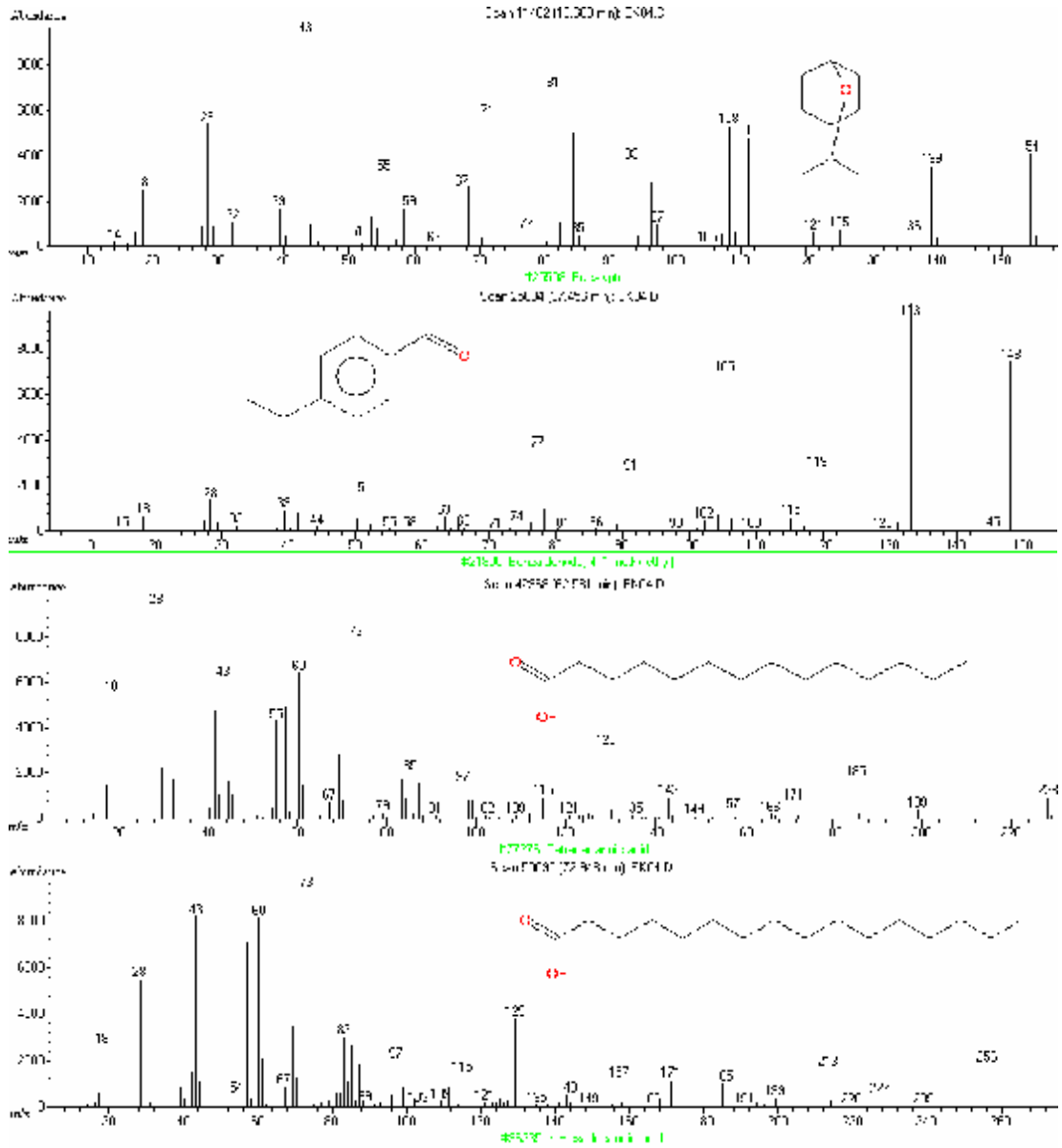
**Şekil 4.1.6:** *Verbascum phlomoides* L. bitkisinin temel bileşenlerinin kütüphane taraması

**Tablo 4.1.4:** *Euphorbia chamaesyce* L. Bitkisinin Uçucu Yağ Bileşimi

RT	Bileşik	RRI	% Bileşimi
8.304	$\alpha$ -Pinene	1019	0.22
11.943	$\beta$ -Pinene	1117	0.17
16.305	Limonene	1235	0.17
16.669	1,8-Cineole	1245	6.28
18.513	$\gamma$ -Terpinene	1295	0.67
19.671	<i>p</i> -Cymene	1326	1.00
29.234	Camphor	1585	0.89
29.967	Linalool	1605	0.28
31.243	Bornyl acetate	1639	0.56
31.849	$\beta$ -Caryophyllene	1656	0.94
31.903	Terpinen-4-ol	1657	0.44
34.012	$\delta$ -Terpineol	1714	0.28
34.107	$\alpha$ -Humulene	1717	0.28
34.748	$\alpha$ -Terpineol	1734	2.00
34.947	Borneol	1740	1.56
35.272	8-Heptadecene	1748	2.61
35.637	$\beta$ -Bisabolene	1758	1.33
36.040	Carvone	1769	0.39
36.608	Delta-Cadinene	1784	0.44
36.888	7-epi- $\alpha$ -Selinene	1792	0.33
36.959	trans- $\alpha$ -Bisabolene	1794	0.17
37.021	Ar-Curcumene	1796	0.28
37.456	Cuminaldehyde	1808	12.28
37.744	$\alpha$ -Terpinen-7-al	1815	1.78
37.864	$\gamma$ -Terpinen-7-al	1818	1.33
38.413	E- $\beta$ -Damascenone	1833	0.22
38.634	E-Anethole	1839	1.61
38.784	cis-Calamenene	1843	0.17
39.075	<i>p</i> -Cymene-8-ol	1851	0.22
39.173	E-Geranyl acetone	1854	0.39
41.065	$\alpha$ -Calacorene	1905	0.22
42.863	Caryophyllene oxide	1954	2.95
44.461	Octanoic acid	1997	0.56
44.898	Hexahydrofarnesyl acetone	2009	3.06
46.111	Spathulenol	2041	1.89
46.975	Nonanoic acid	2065	1.28
47.466	Thymol	2078	0.22
48.166	Carvacrol	2097	0.95
49.391	n-Decanoic acid	2130	1.72
54.662	Dodecanoic acid	2272	3.56
56.672	Diisobutyl phthalate	2327	1.78
58.787	Phytol	2384	0.72
62.581	Tetradecanoic acid	2568	6.23
72.027	Tritetracontane	2743	3.22
72.948	Hexadecanoic acid	2767	23.35
<b>Toplam</b>			<b>98.84</b>



Şekil 4.1.7: *Euphorbia chamaesyce* L. Bitkisinin, GC/MS ve GC/FID Spektrumu.

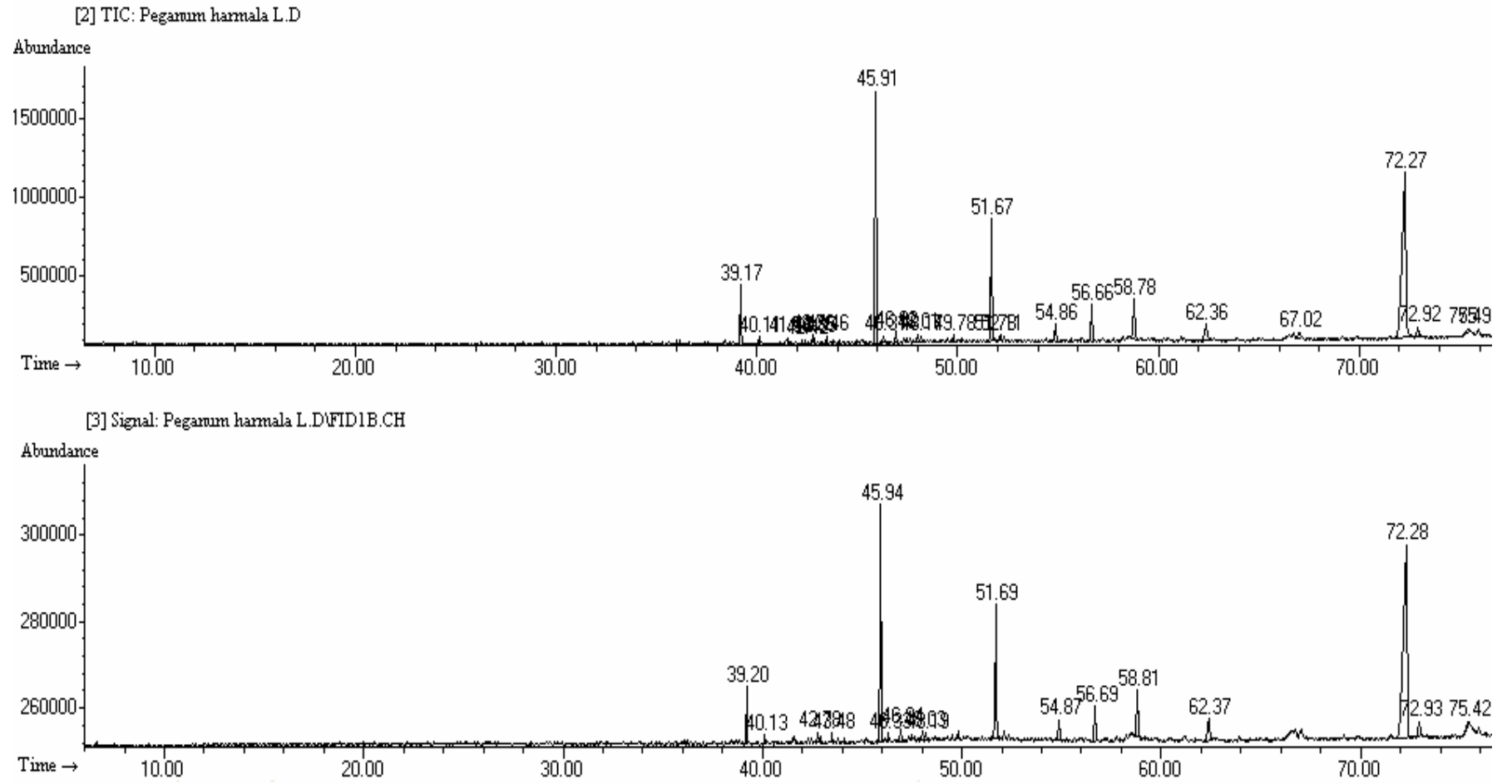


**Şekil 4.1.8:** *Euphorbia chamaesyce* L. bitkisinin temel bileşenlerinin kütüphane taraması

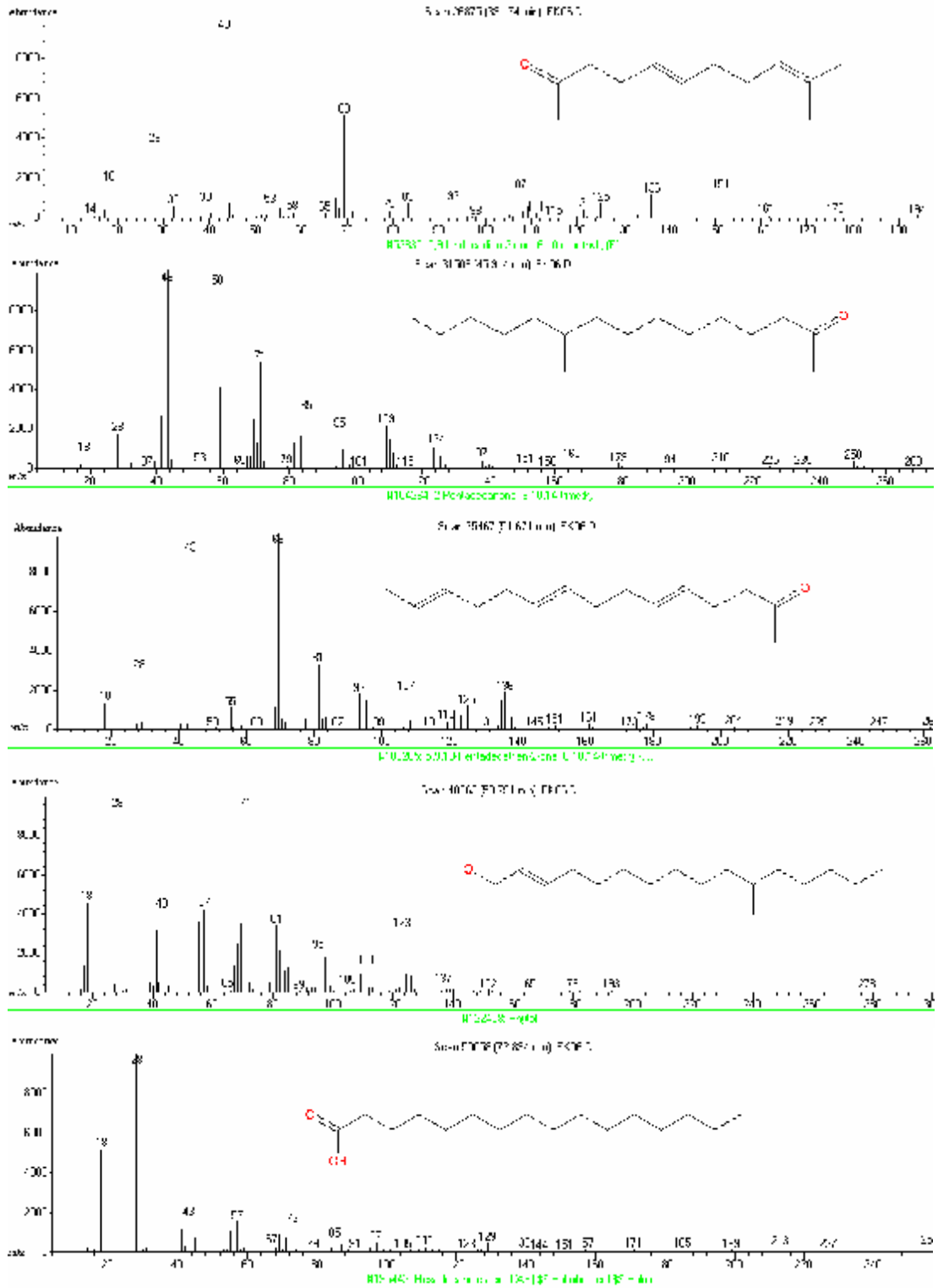


**Tablo 4.1.5:** *Peganum harmala* L. Bitkisinin Uçucu Yağ Bileşimi

RT	Bileşik	RRI	% Bileşimi
36.041	Carvone	1769	0.30
38.429	E- $\beta$ -Damascenone	1834	0.24
38.633	E-Anethole	1839	0.18
39.174	E-Geranyl acetone	1854	3.47
41.543	E- $\beta$ -Ionone	1918	0.43
45.914	Hexahydrofarnesyl acetone	2036	16.86
46.221	Z-3-Hexenylbenzoate	2045	0.18
46.295	Pseudoionone	2047	0.61
47.462	Thymol	2078	0.61
48.174	Carvacrol	2097	0.49
50.190	2-Methyl- $\beta$ -ionone	2152	0.61
51.671	Farnesyl acetone	2192	8.82
56.670	Diisobutyl phthalate	2327	3.65
58.791	Phytol	2385	5.60
62.362	Tetratetracontane	2481	3.16
72.894	Hexadecanoic acid	2766	46.61
<b>Toplam</b>			<b>91.21</b>



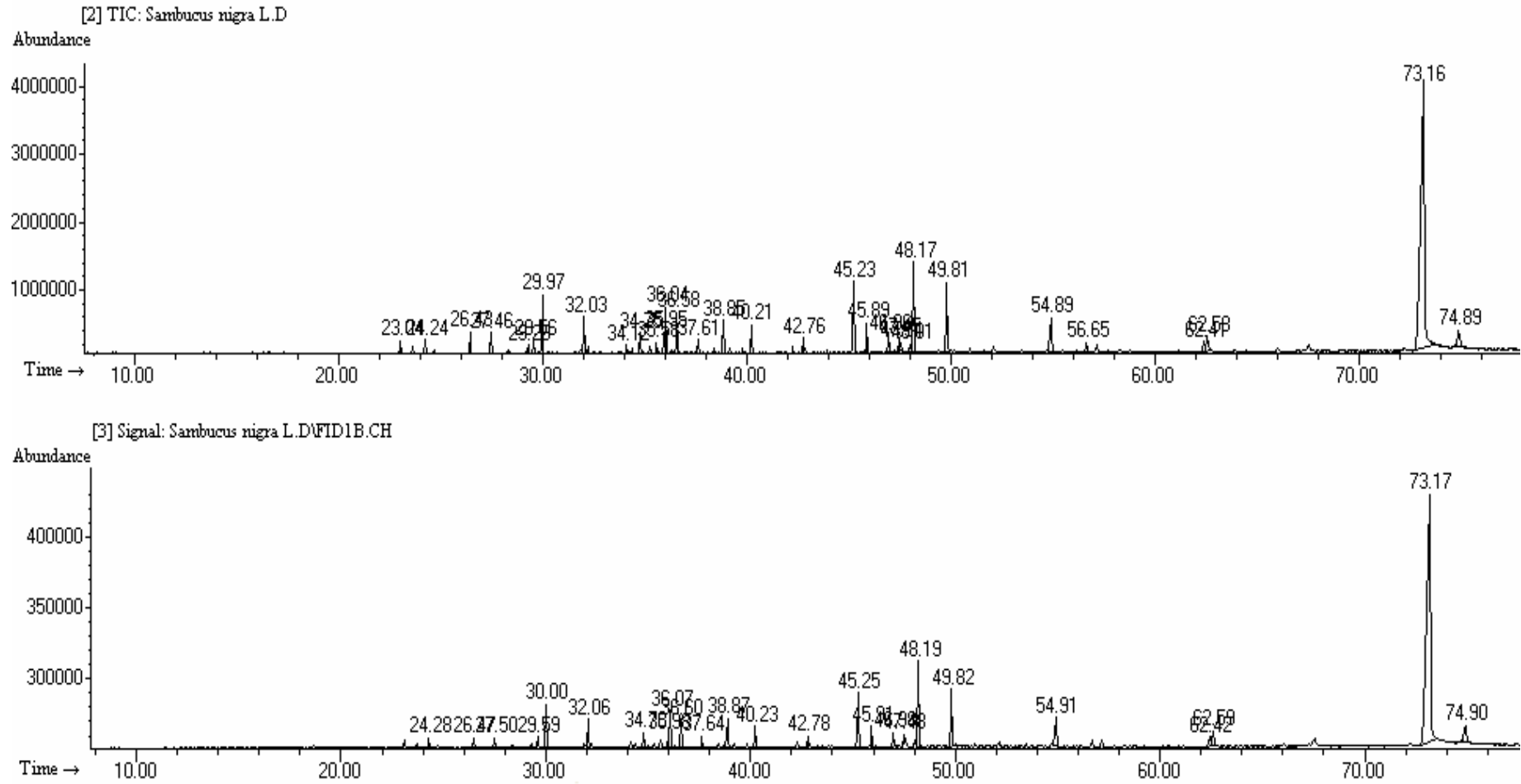
Şekil 4.1.9: *Peganum harmala* L. Bitkisinin, GC/MS ve GC/FID Spektrumu.



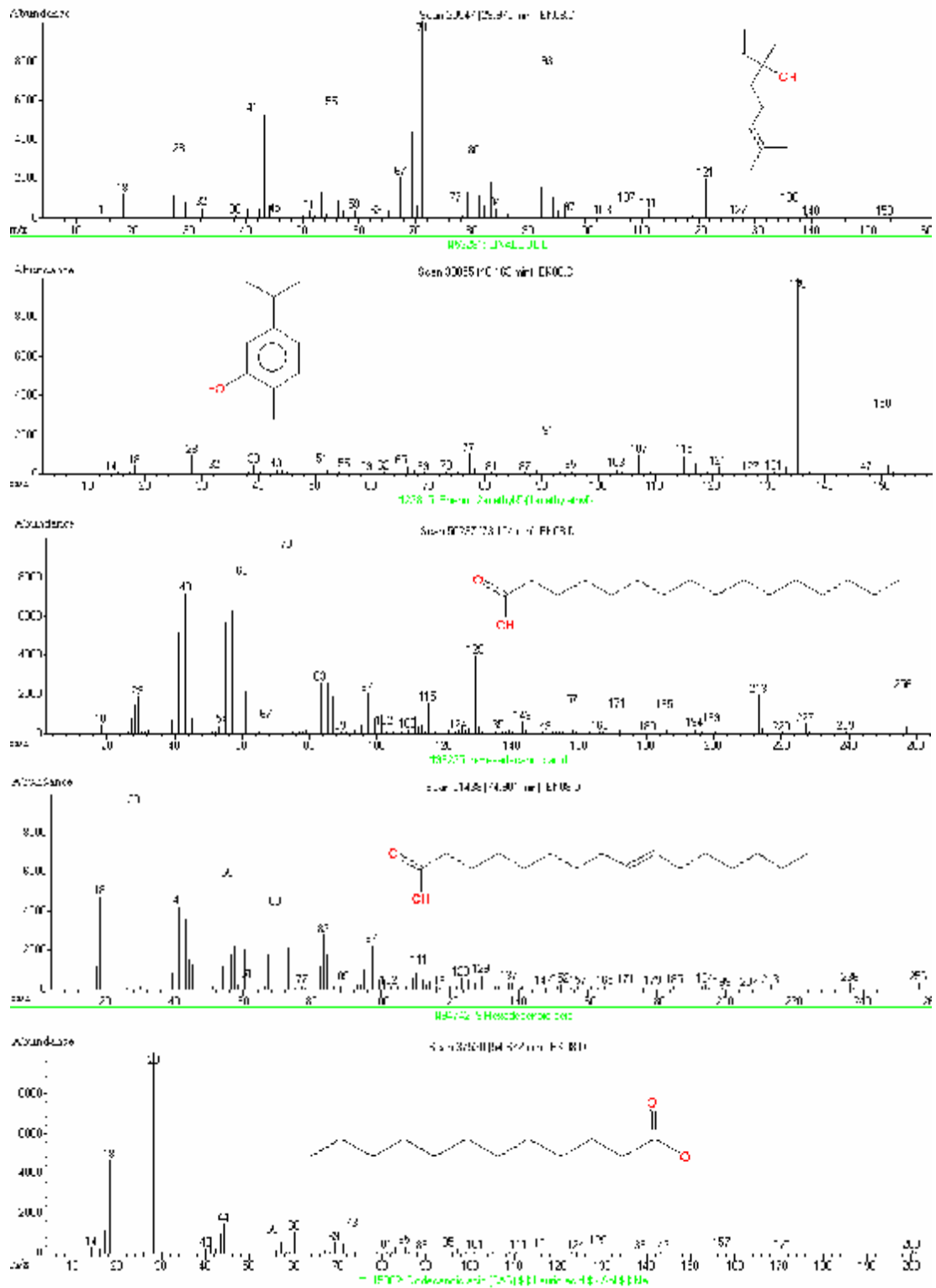
Şekil 4.1.10: *Peganium harmala* L. bitkisinin temel bileşenlerinin kütüphane taraması

**Tablo 4.1.6:** *Sambucus nigra* L. Bitkisinin Uçucu Yağ Bileşimi

RT	Bileşik	RRI	% Bileşimi
22.940	Hexanol	1415	0.08
23.043	trans-Rose oxide	1418	0.53
23.647	cis-Rose oxide	1434	0.27
24.243	Z-3-Hexenol	1450	0.51
24.673	Nonanal	1462	0.17
26.425	trans-Linalol oxide (furanoid)	1509	0.86
27.461	cis-Linalol oxide (furanoid)	1537	0.94
29.221	Camphor	1585	0.51
29.560	Benzaldehyde	1594	0.53
29.970	Linalool	1605	2.20
31.865	$\beta$ -Caryophyllene	1656	0.17
31.909	Terpinen-4-ol	1658	0.15
32.025	Hotrienol	1606	1.37
32.218	cis-Dihydrocarvone	1666	0.28
32.832	trans-Dihydrocarvone	1682	0.08
34.112	Z-Anethole	1717	0.30
34.361	4-Methylstyrene	1724	0.20
34.755	$\alpha$ -Terpineol	1734	1.04
34.949	Borneol	1740	0.10
35.235	8-Heptadecene	1747	0.61
35.586	Neo-Dihydrocarveol	1757	0.63
35.849	Geranial	1764	0.05
35.945	Epoxyllinalol	1767	0.81
36.042	Carvone	1769	1.85
36.386	Naphthalene	1778	0.08
36.576	E-2-Decenol	1784	1.52
37.331	Methyl salicylate	1804	0.05
37.609	Nerol	1812	0.51
38.419	E- $\beta$ -Damascenone	1834	0.15
38.634	E-Anethole	1839	0.05
38.902	Geraniol	1847	1.74
39.172	Geranyl acetone	1854	0.18
42.857	Caryophyllene oxide	1954	0.18
43.798	(E)-Nerolidol	1979	0.08
43.946	p-Anisaldehyde	1983	0.10
45.892	Hexahydrofarnesyl acetone	2036	1.24
46.957	Nonanoic acid	2065	1.21
47.204	Eugenol	2071	0.18
47.452	Thymol	2078	0.56
47.907	4-Vinylguaiacol	2090	0.08
48.019	Methyl hexadecanoate	2093	0.35
48.163	Carvacrol	2097	3.49
48.810	Ethyl hexadecanoate	2115	0.08
49.382	Decanoic acid	2130	0.10
54.672	Dodecanoic acid	2273	2.96
56.650	Diisobutyl phthalate	2327	0.61
57.138	Methyl Linolenate	2340	0.56
62.597	Tetradecanoic acid	1488	1.77
67.540	Pentadecanoic acid	2621	1.44
73.154	Hexadecanoic acid	2773	53.41
74.901	9- Hexadecanoic acid	2820	4.66
	<b>Toplam</b>		<b>91.58</b>



Şekil 4.1.11: *Sambucus nigra* L. Bitkisinin, GC/MS ve GC/FID Spektrumu.



Şekil 4.1.12: *Sambucus nigra* L. bitkisinin temel bileşenlerinin kütüphane taraması

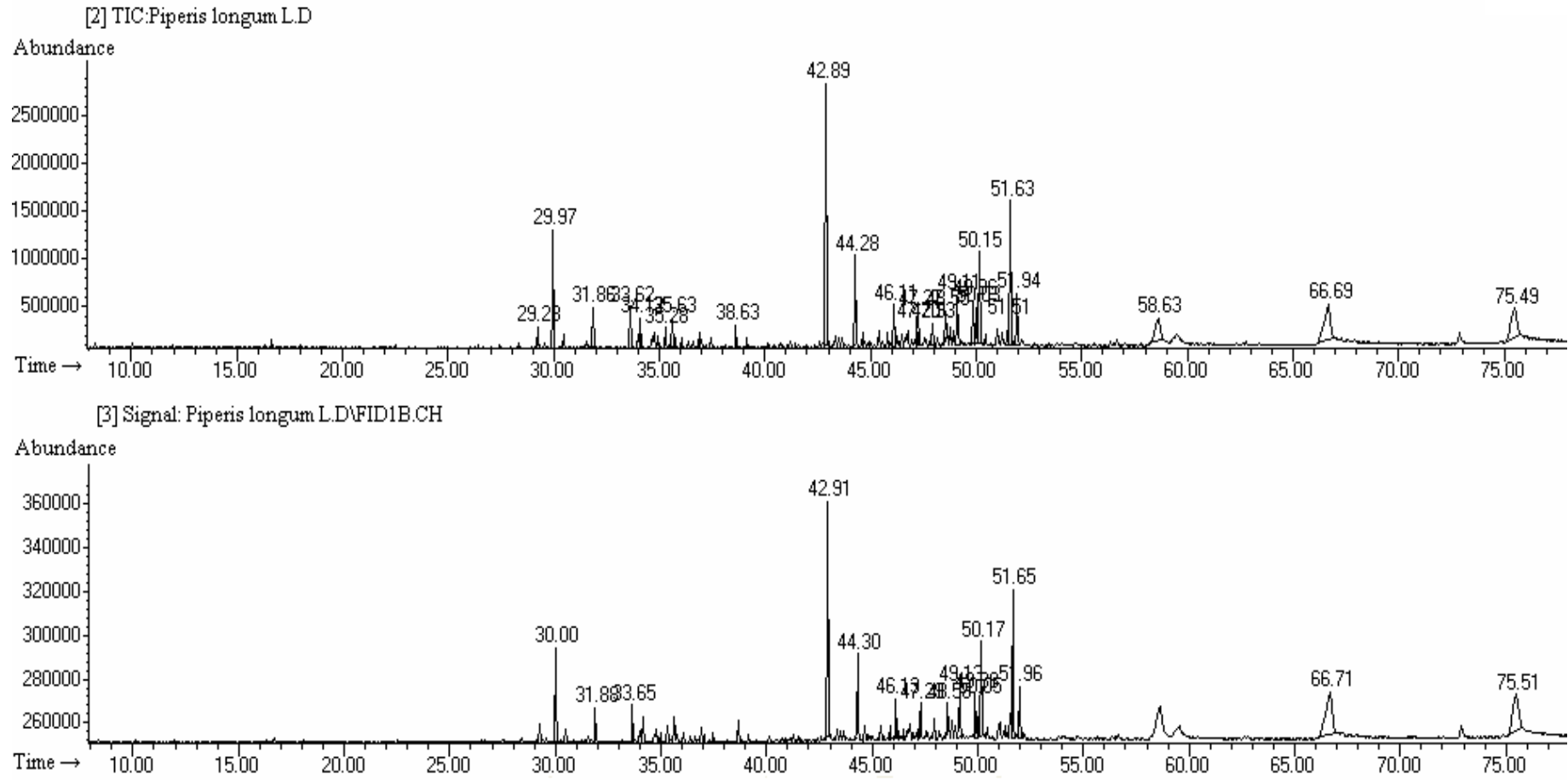
**Tablo 4.1.7:** *Piperis longum* L. Bitkisinin Uçucu Yağ Bileşimi

RT	Bileşik	RRI	% Bileşimi
8.309	$\alpha$ -Pinene	1019	0.16
10.052	Camphene	1066	0.22
11.947	$\beta$ -Pinene	1118	0.11
16.305	Limonene	1235	0.11
16.666	1,8-Cineole	1245	0.33
18.027	Z- $\beta$ -Ocimene	1282	0.08
19.673	p-Cymene	1326	0.03
22.498	6-Methyl-5-hepten-2-one	1403	0.11
26.433	trans-Linanol oxide (furanoid)	1509	0.08
27.462	cis-Linanol oxide (furanoid)	1537	0.11
29.227	Camphor	1585	0.73
29.564	Benzaldehyde	1594	0.14
29.976	Linalool	1605	3.55
31.245	Bornyl acetate	1640	0.05
31.541	$\beta$ -Elemene	1648	0.22
31.650	6-Methyl-3,5-heptadien-2-one	1650	0.08
31.855	$\beta$ -Caryophyllene	1656	1.54
33.625	Acetophenone	1704	1.33
33.737	E- $\beta$ -Farnesene	1707	0.05
33.962	Isoborneol	1713	0.43
34.115	$\alpha$ -Humulene	1717	1.03
34.745	$\alpha$ -Terpineol	1734	0.81
34.781	$\alpha$ -Terpinyl acetate	1735	0.81
34.950	Borneol	1740	0.35
35.280	Germacrene D	1749	0.81
35.631	$\beta$ -Bisabolene	1758	1.84
35.738	$\alpha$ -Selinene	1761	0.33
36.032	Carvone	1769	0.41
36.377	Naphthlane	1778	0.30
36.605	Delta-Cadinene	1784	0.22
36.883	7-epi- $\alpha$ -Selinene	1792	0.57
36.963	trans- $\alpha$ -Bisabolene	1794	0.08
37.014	Ar-Curcumene	1796	0.30
37.247	p-Methyl-Acetophenone	1802	0.11
37.445	Cumin aldehyde	1807	0.27
38.137	1-Phenyl-1-butanol	1826	0.11
38.636	E-Anethole	1839	0.76
39.139	Methyl benzenepropionate	1853	0.33
41.065	$\alpha$ -Calacorene	1905	0.14
42.889	Caryophyllene oxide	1955	10.10
43.334	Methyl eugenol	1966	0.57
43.500	Salvial-4(14)-en-1-one	1971	0.49
44.276	Humulene epoxide II	1992	3.36
44.737	Cubenol	2004	0.27
45.385	trans-Sesquisabinene hydrate	2022	0.73
45.558	Cuminol	2027	0.16
46.109	Spathulenol	2042	1.65
46.262	nor-Copoanone	2046	0.35

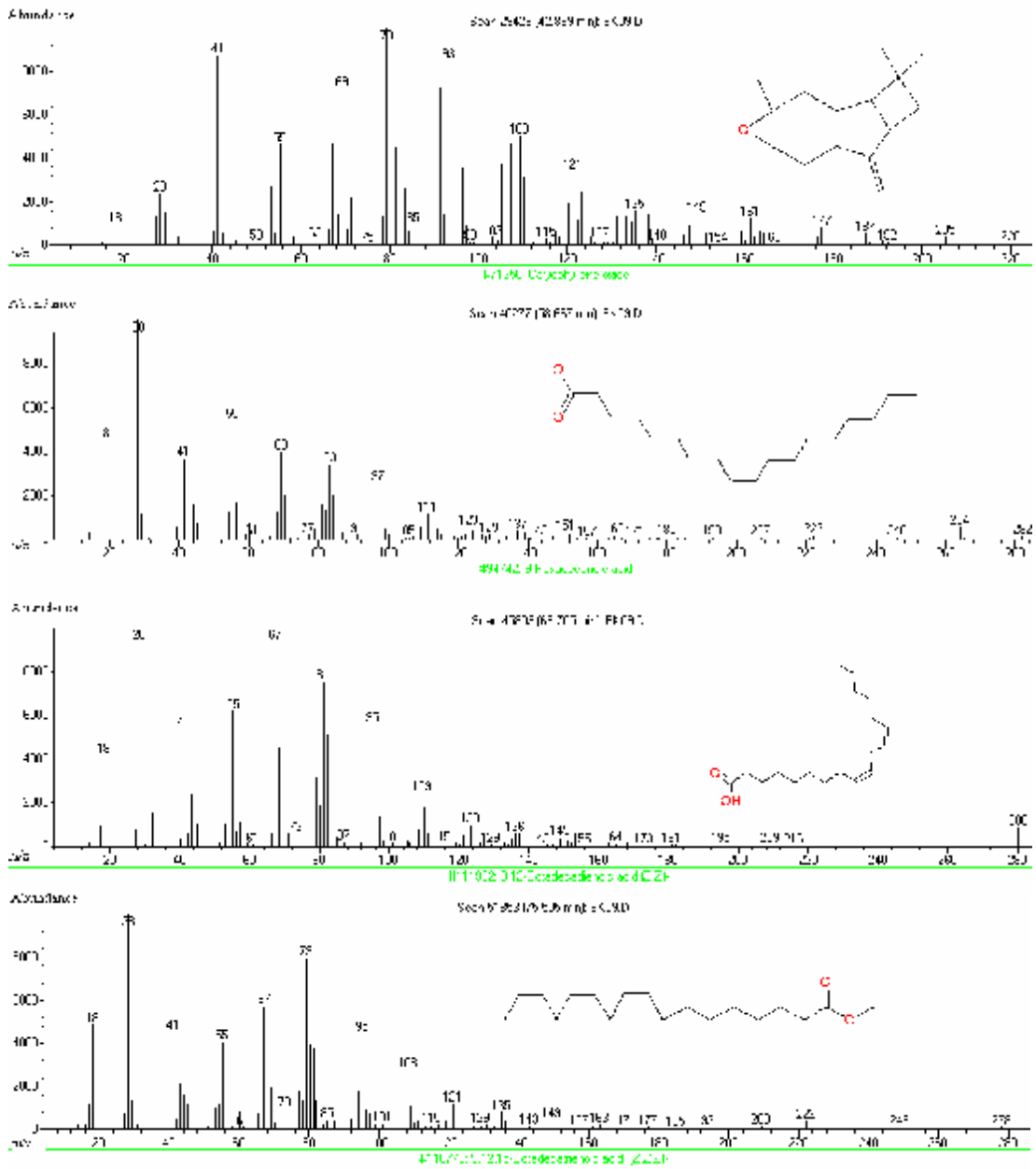
**Tablo 4.1.7:** *Piperis longum* L. Bitkisinin Uçucu Yağ Bileşimi ,Devamı

RT	Bileşik	RRI	% Bileşimi
46.487	Tau-Cadinol	2052	0.84
47.203	Eugenol	2071	0.87
47.462	Thymol	2078	0.24
47.553	Tau-Muurolol	2081	0.38
47.808	$\delta$ -Cadinol	2088	0.24
47.940	Ar-Turmerol	2091	1.00
48.169	Carvacrol	2097	0.57
48.540	trans- $\alpha$ -Bergamotol	2107	1.30
48.618	$\alpha$ -Cadinol	2109	0.54
48.759	Intermedeol	2113	0.65
48.913	Heliotropin (=Piperonal)	2117	0.51
49.857	Citronellol	2143	1.87
50.139	10,10-Dimethyl-2,6-dimethylenebicyclo[7.2.0]undecan-5 $\beta$ -ol	2151	3.55
51.955	Caryophyllenol-II	2200	2.22
56.666	Diisobutyl phthalate	2327	0.38
58.667	Z-9-Octadecenoic acid	2380	6.85
59.527	E-9-Octadecenoic acid	2405	2.36
66.705	Z,Z-Linoleic acid	2599	11.84
72.911	Hexadecanoic acid	2766	1.03
75.505	Methyl linolenate	2837	12.65
<b>Toplam</b>			<b>88.35</b>





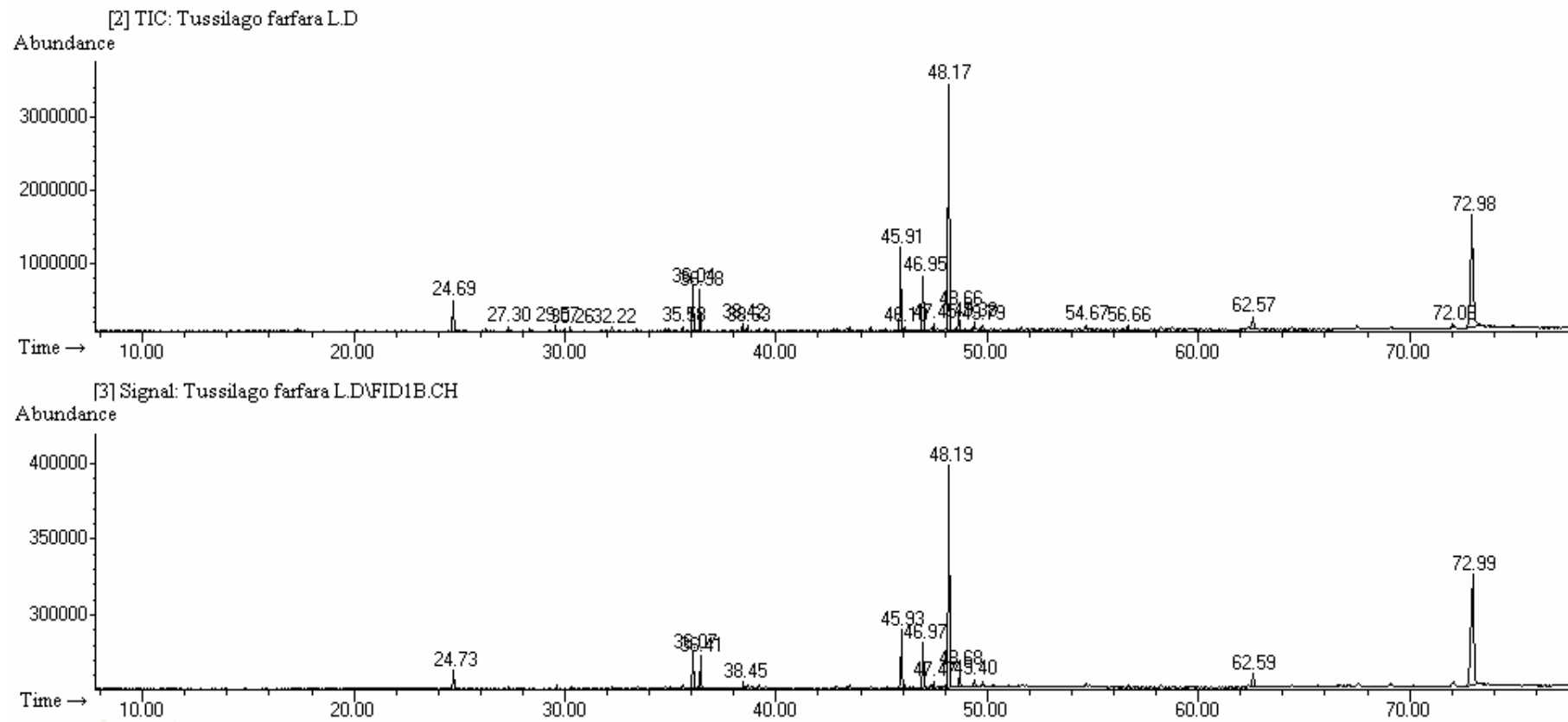
**Şekil 4.1.13:** *Piperis longum* L. Bitkisinin, GC/MS ve GC/FID Spektrumu.



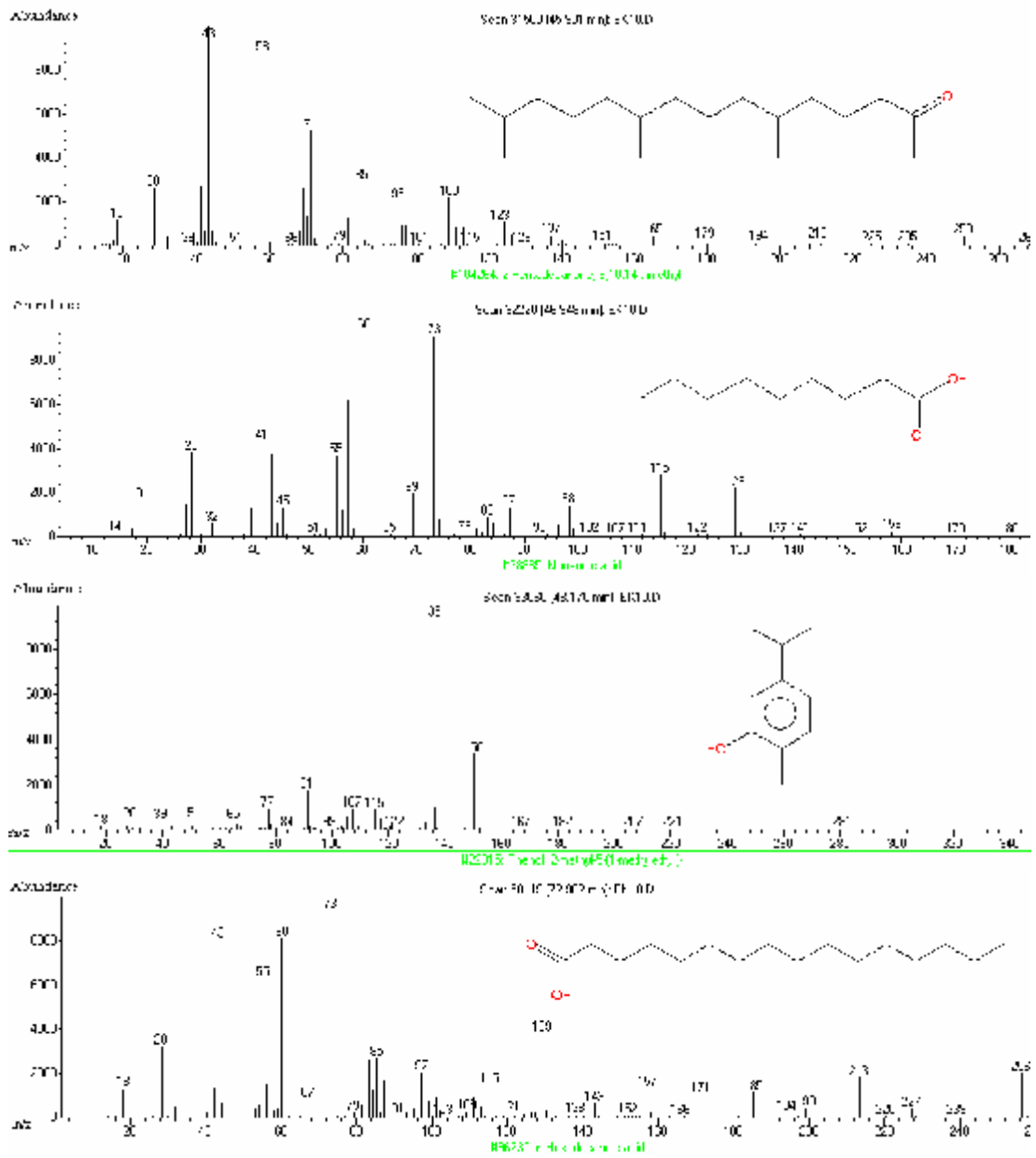
**Şekil 4.1.14:** *Piperis longum* L. bitkisinin temel bileşenlerinin kütüphane taraması

**Tablo 4.1.8:** *Tussilago farfara* L. Bitkisinin Uçucu Yağ Bileşimi

RT	Bileşik	RRI	% Bileşimi
17.351	E-2-Hexenal	1264	0.18
24.697	Nonanal	1462	3.64
26.611	1-Octen-3-ol	1514	0.18
27.301	Decanal	1532	0.54
29.564	Benzaldehyde	1594	0.45
29.968	Linalool	1605	0.22
30.264	Octanol	1613	0.36
31.909	Terpinen-4-ol	1658	0.13
32.010	Carvacrol methyl ether	1660	0.18
32.223	cis-Dihydrocarvone	1666	0.31
34.751	$\alpha$ -Terpineol	1734	0.22
34.951	Borneol	1740	0.22
35.578	<i>p</i> -Menth-8-en-2-ol	1757	0.36
36.041	Carvone	1769	3.87
36.390	Naphthlane	1779	3.60
38.418	E- $\beta$ -Damascenone	1834	0.81
38.630	E-Anethole	1839	0.45
39.172	Geranyl acetone	1854	0.36
39.488	1-Methyl naphthalene	1862	0.22
43.340	Methyl eugenol	1967	0.27
45.901	Hexahydrofanesyl acetone	2036	7.65
46.110	Spathulenol	2042	0.40
46.948	Nonanoic acid	2064	6.16
47.470	Thymol	2078	0.54
48.170	Carvacrol	2097	20.42
49.376	Decanoic acid	2130	0.76
49.674	Dibenzofuran (=Diphenylene oxide)	2138	0.22
51.665	Farnesyl acetone	2192	0.45
54.675	Dodecanoic acid	2273	0.67
56.658	Diisobutyl phthalate	2327	0.54
62.577	Tetradecanoic acid	2487	3.19
64.428	Anthracene	2537	0.45
72.050	Tritetracontane	2743	1.21
72.982	Hexadecanoic acid	2768	31.08
<b>Toplam</b>			<b>89.91</b>



**Şekil 4.1.15:** *Tussilago farfara* L. Bitkisinin, GC/MS ve GC/FID Spektrumu.



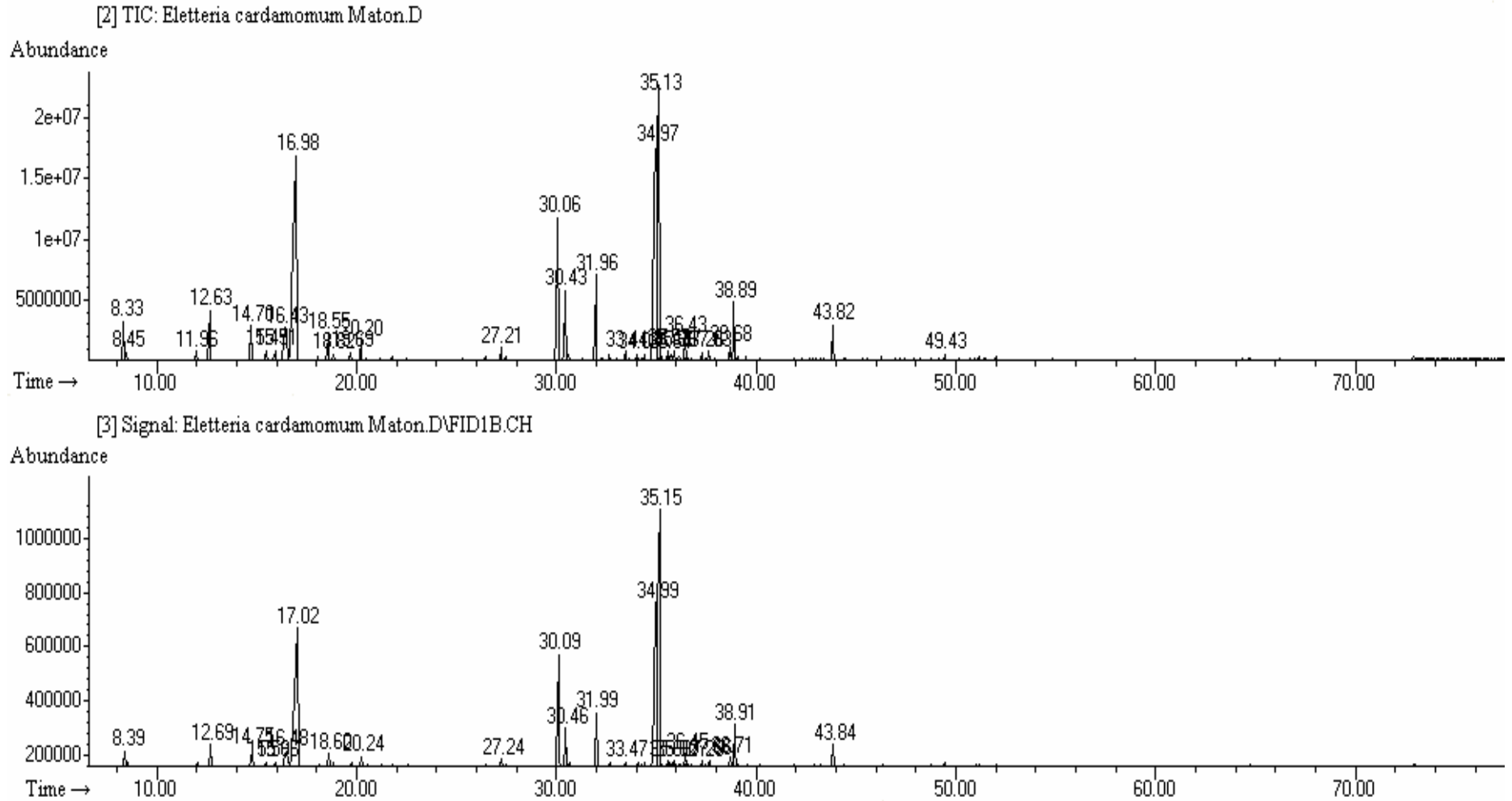
Şekil 4.1.16: *Tussilago farfara* L. bitkisinin temel bileşenlerinin kütüphane taraması

**Tablo 4.1.9:** *Elettaria cardamomum* Maton. Bitkisinin Uçucu Yağ Bileşimi

RT	Bileşik	RRI	% Bileşimi
8.305	$\alpha$ -Pinene	1019	1.36
8.436	$\alpha$ -Thujene	1023	0.25
10.065	Camphene	1067	0.02
11.960	$\beta$ -Pinene	1118	0.34
12.606	Sabinene	1135	2.05
13.921	$\delta$ -3-Carene	1171	0.01
14.647	Myrecene	1190	1.40
14.929	$\alpha$ -Phellandrene	1198	0.44
15.445	$\alpha$ -Terpinene	1212	0.44
15.906	Dehydro-1,8-cineole	1225	2.44
16.318	Limonene	1236	1.11
16.655	1,8-Cineole	1245	25.64
18.040	Z- $\beta$ -Ocimene	1282	0.08
18.530	$\gamma$ -Terpinene	1296	0.82
19.679	p-Cymene	1327	0.21
20.182	Terpinolene	1340	0.57
20.475	Octanal	1348	0.06
22.504	6-Methyl-5-Hepten-2-one	1403	0.04
24.780	1,3,8-p-Menthatriene	1464	0.01
26.438	trans-Linalool oxide(furanoid)	1510	0.18
27.116	trans-1,2-Limonene epoxide	1528	0.01
27.208	trans-Sabinene Hydrate	1530	0.33
27.474	cis-Linalool oxide(furanoid)	1537	0.09
29.897	cis-4-Decenal	1603	0.04
29.974	Linalool	1605	6.36
30.309	Octanol	1614	0.04
30.406	Linalyl acetate	1617	2.03
30.587	trans-p-Menth-2-en-1-ol	1622	0.15
30.998	Pinocarvone	1633	0.01
31.301	Bornyl acetate	1641	0.02
31.914	Terpinen-4-ol	1657	2.79
32.035	Hotrienol	1661	0.06
32.236	cis-Dihydrocarvone	1666	0.04
32.642	cis-p-2-Menthen-1-ol	1677	0.19
33.618	trans-Pinocarveol	1704	0.02
33.973	cis-p-Menth-2,8-dienol	1713	0.07
34.397	Neral	1725	0.14
34.514	1,8-Menthadien-4-ol	1728	0.01
34.991	$\alpha$ -Terpinyl Acetate	1738	40.74
35.312	Verbenone	1750	0.13
35.571	Neryl acetate	1756	0.44
35.648	trans-p-Menth-2-en-1,8-diol	1759	0.17
35.766	$\beta$ -Selinene	1762	0.14
35.891	Geranial	1765	0.28
36.105	Carvone	1771	0.17
36.182	cis-Piperitol	1773	0.06
36.426	Geranylacetate	1780	0.85
36.752	Gamma-Cadinene	1788	0.04
37.276	p-Mentha-1,5-dien-8-ol	1803	0.20

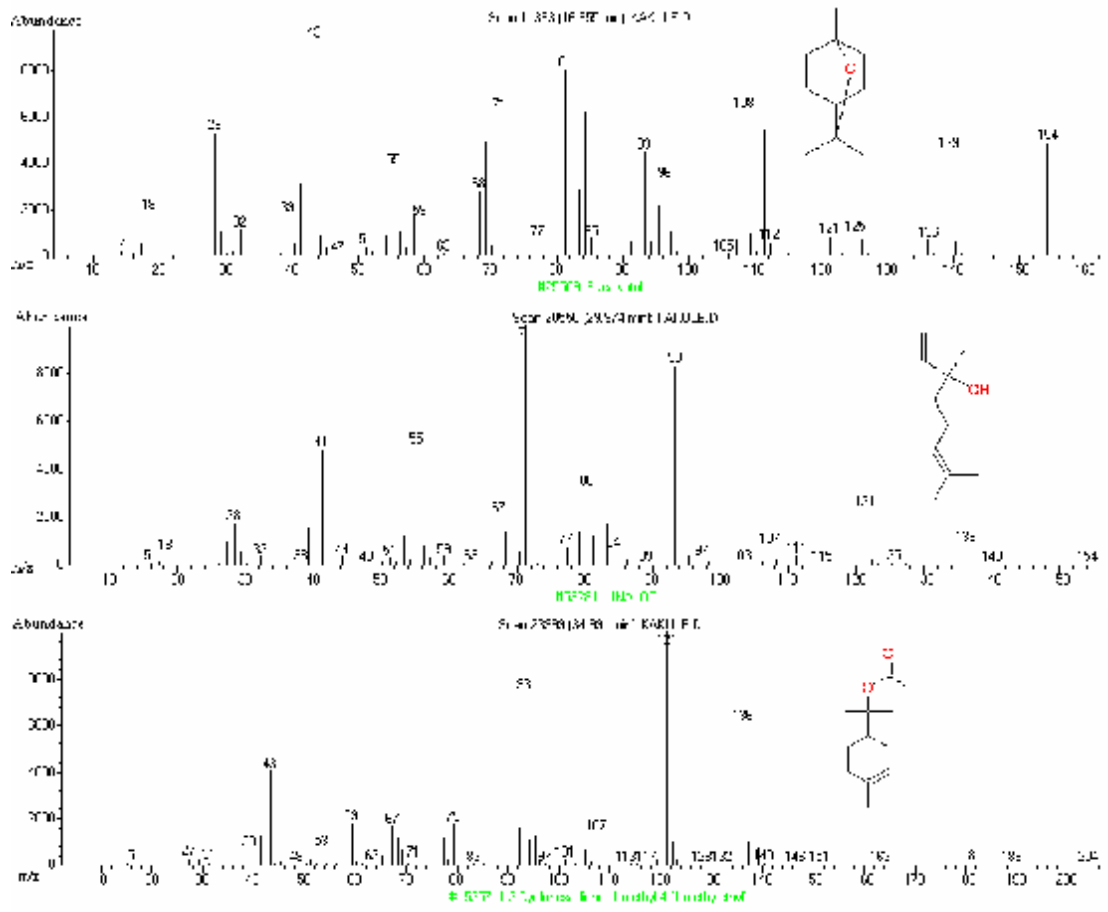
**Tablo 4.1.9:** *Elettaria cardamomum* Maton. Bitkisinin Uçucu Yağ Bileşimi, Devamı

RT	Bileşik	RRI	% Bileşimi
37.463	Cuminal	1808	0.04
37.619	Nerol	1812	0.22
37.670	trans- <i>p</i> -Mentha-1(7),8-Dien-2-ol	1813	0.06
37.923	cis-8-Methylbicyclo[4.3.0]non-3-ene	1820	0.02
38.678	trans-Carveol	1841	0.40
38.858	Geraniol	1845	1.62
39.087	<i>p</i> -Cymen-8-ol	1852	0.11
39.517	cis-Carveol	1863	0.08
42.864	Caryophyllene oxide	1954	0.07
43.175	Perilla alcohol	1962	0.04
43.347	Methyl eugenol	1967	0.02
43.821	E-Nerolidol	1980	0.93
45.577	Cuminol	2027	0.02
47.213	Eugenol	2071	0.04
47.479	Thymol	2079	0.04
48.182	Carvacrol	2098	0.04
49.432	Carvone acetate	2131	0.17
50.963	Geranic acid	2173	0.07
51.155	2E,6E-Farnesol	2178	0.13
72.947	Hexadecanoic acid	2768	0.25
<b>Toplam</b>			<b>97.46</b>



Şekil 4.1.17: *Elettaria cardamomum* Maton. Bitkisinin, GC/MS ve GC/FID Spektrumu.

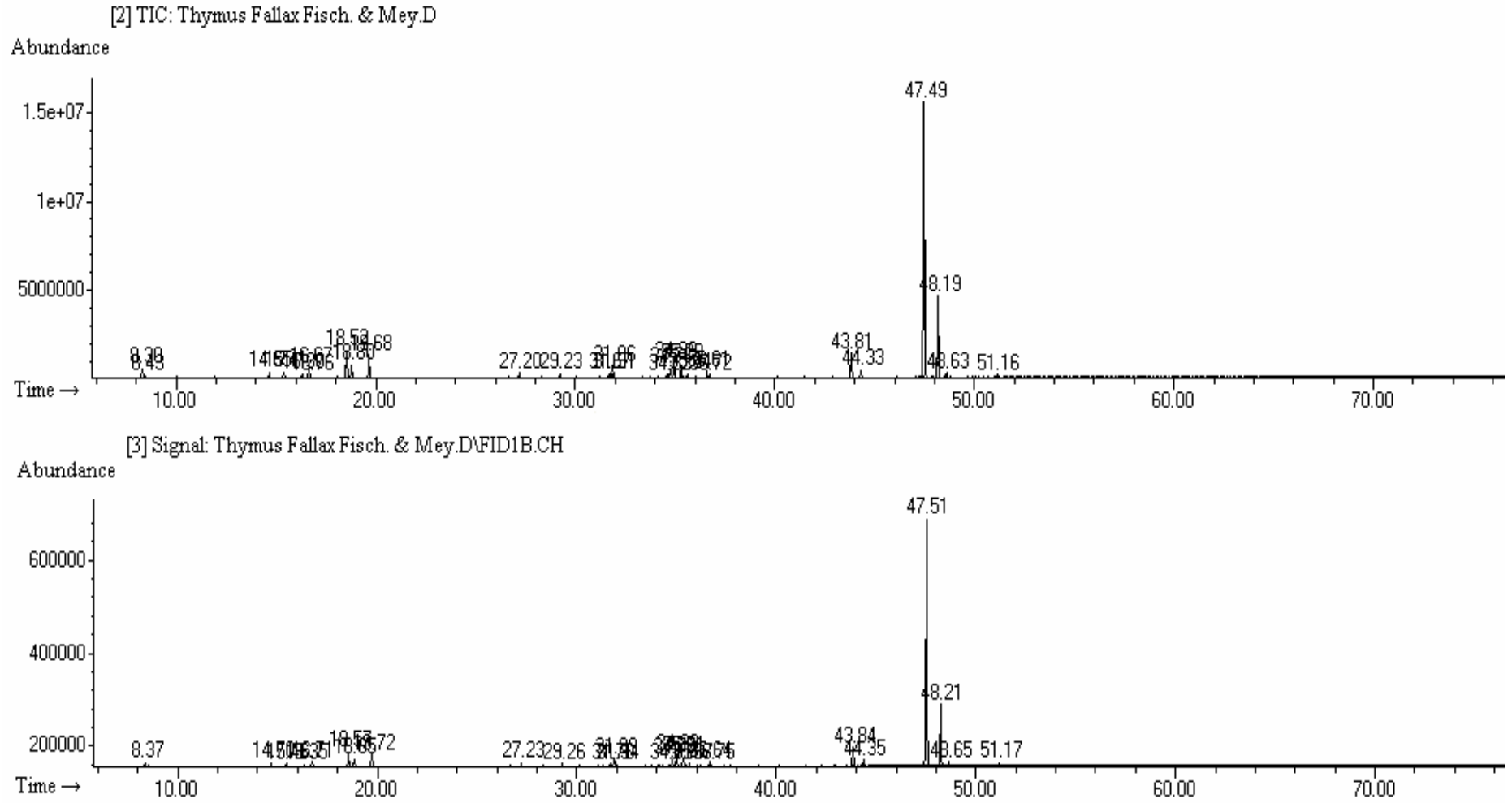




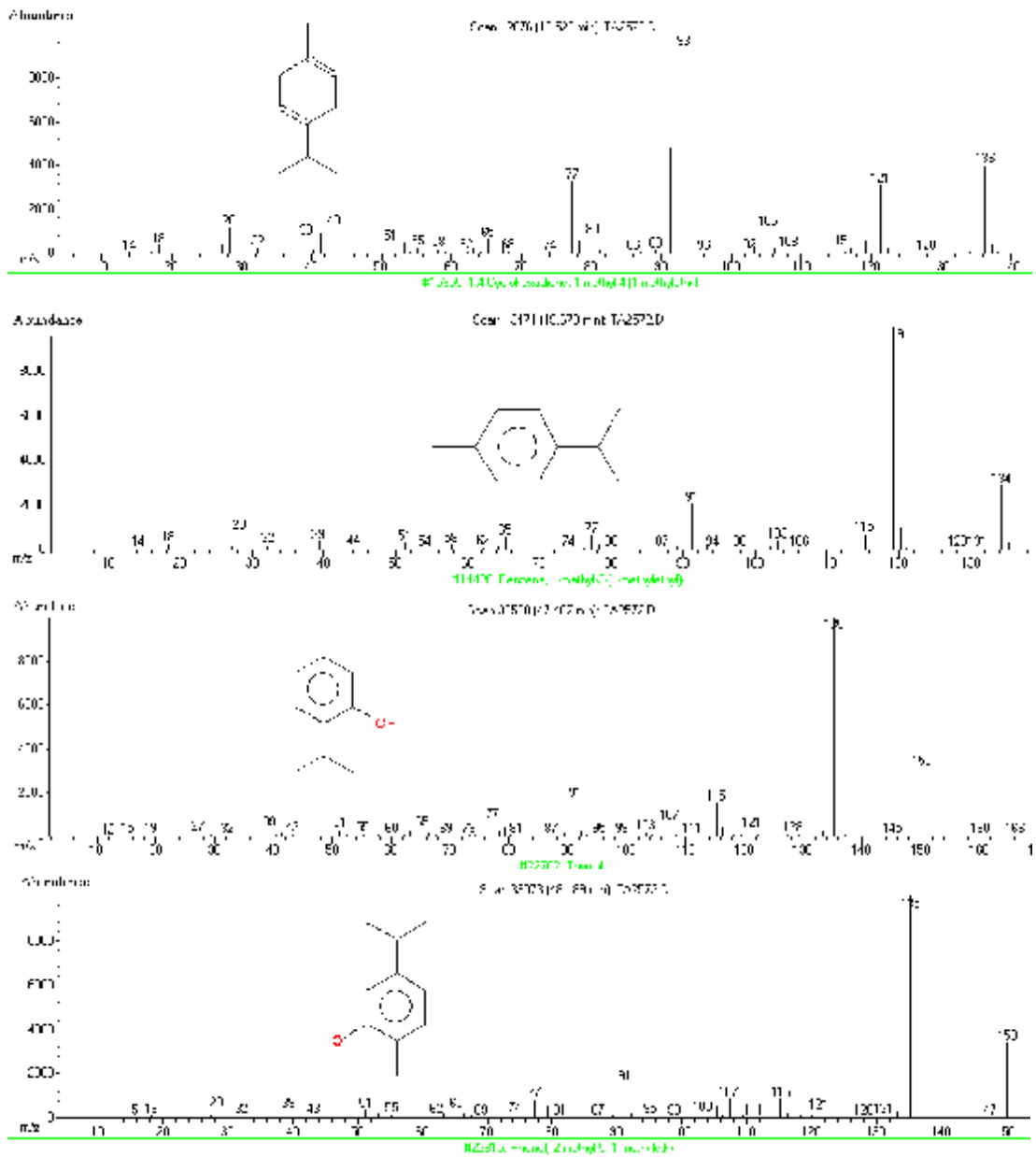
**Şekil 4.1.18:** *Elettaria cardamomum* Maton. bitkisinin temel bileşenlerinin kütüphane taraması

**Tablo 4.1.10:** *Thymus fallax* Fisch. & Mey. Bitkisinin Uçucu Yağ Bileşimi

RT	Bileşik	RRI	% Bileşimi
8.306	$\alpha$ -Pinene	1019	4.00
8.436	$\alpha$ -Thujene	1022	0.30
10.067	Camphene	1067	0.30
11.944	$\beta$ -Pinene	1117	0.20
12.596	Sabinene	1135	0.10
14.644	Myrecene	1190	1.15
15.409	$\alpha$ -Terpinene	1211	1.05
16.305	Limonene	1235	0.50
16.666	1,8-Cineole	1245	1.70
16.760	$\beta$ -Phellandrene	1248	0.25
18.028	Z- $\beta$ -Ocimene	1282	0.10
18.522	$\gamma$ -Terpinene	1295	4.52
18.802	E- $\beta$ -Ocimene	1303	2.00
19.679	p-Cymene	1327	3.72
20.168	Terpinolene	1340	0.10
26.643	1-Octen-3-ol	1515	0.20
27.203	trans-Sabinene hydrate	1530	0.50
28.299	$\alpha$ -Copaene	1560	0.15
29.231	Camphor	1585	0.50
29.971	Linalool	1605	0.05
30.064	cis-Sabinene hydrate	1608	0.25
31.244	Bornyl acetate	1639	0.20
31.669	Thymol methyl ether	1651	0.60
31.855	$\beta$ -Caryophyllene	1655	2.50
32.012	Carvacrol methyl ether	1660	0.05
32.230	trans-Dihydrocarvone	1666	0.05
33.369	Allo-Aromadendrene	1697	0.30
33.744	E- $\beta$ -Farnesene	1707	0.25
34.112	$\alpha$ -Humulene	1718	0.20
34.620	$\gamma$ -Muuroolene	1731	0.38
34.760	$\alpha$ -Terpineol	1735	1.25
34.959	Borneol	1740	2.50
35.288	Germacrene D	1749	2.00
35.437	$\alpha$ -Muuroolene	1753	0.25
35.647	$\beta$ -Bisabolene	1758	0.50
36.000	Bicyclogermacrene	1768	0.30
36.610	Delta-Cadinene	1785	1.00
36.722	Gamma-Cadinene	1787	0.30
37.357	Cadina-1,4-diene	1805	0.10
42.873	Caryophyllene oxide	1954	0.20
43.815	(E)-Nerolidol	1979	3.70
44.330	Germacrene D-4-ol	1994	1.20
47.487	Thymol	2079	46.00
48.190	Carvacrol	2098	12.15
48.631	$\alpha$ -Cadinol	2110	0.80
51.155	2E,6E-Farnesol	2178	0.50
<b>Toplam</b>			<b>98.92</b>



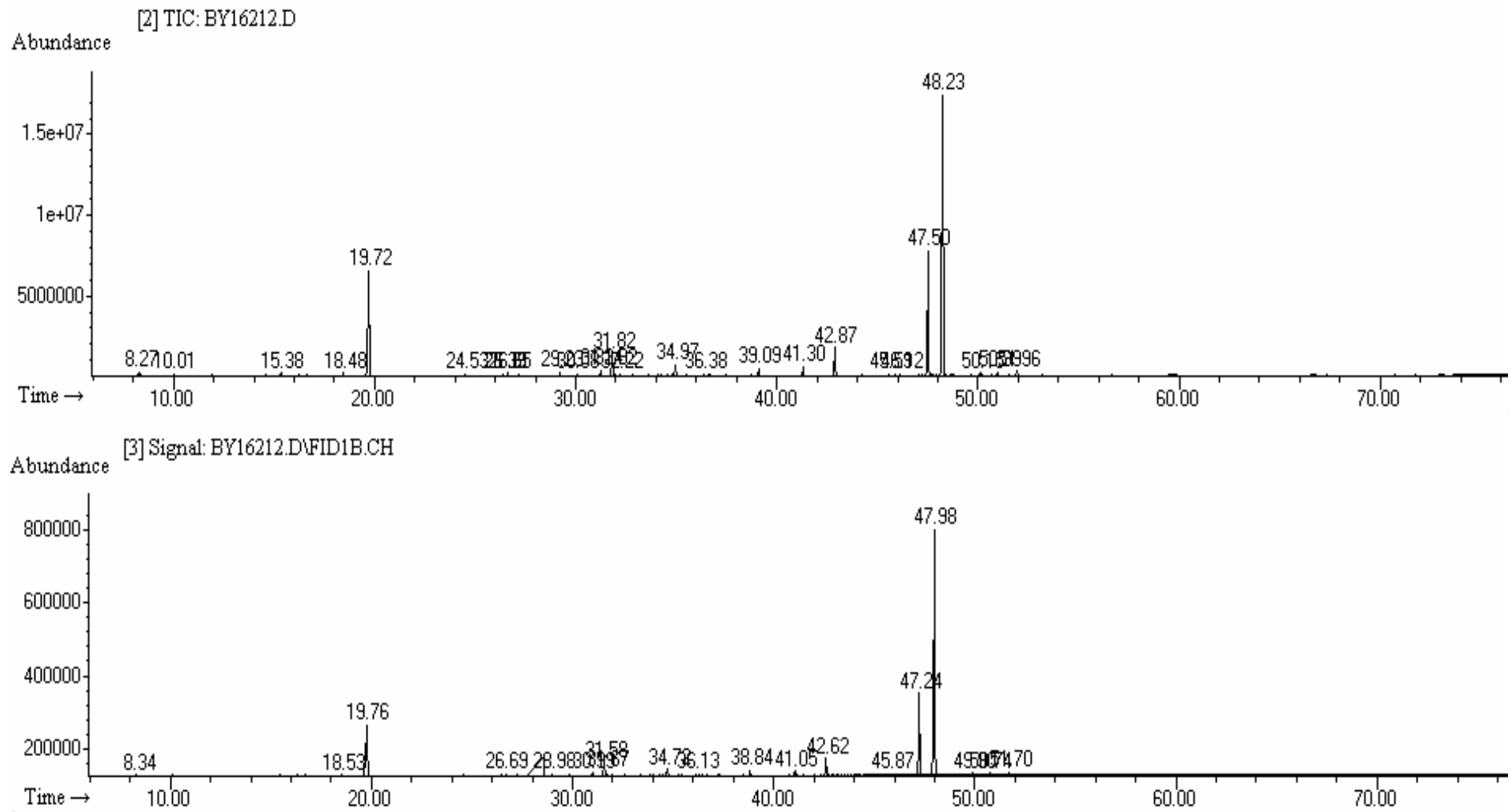
Şekil 4.1.19: *Thymus fallax* Fisch. & Mey. Bitkisinin, GC/MS ve GC/FID Spektrumu.



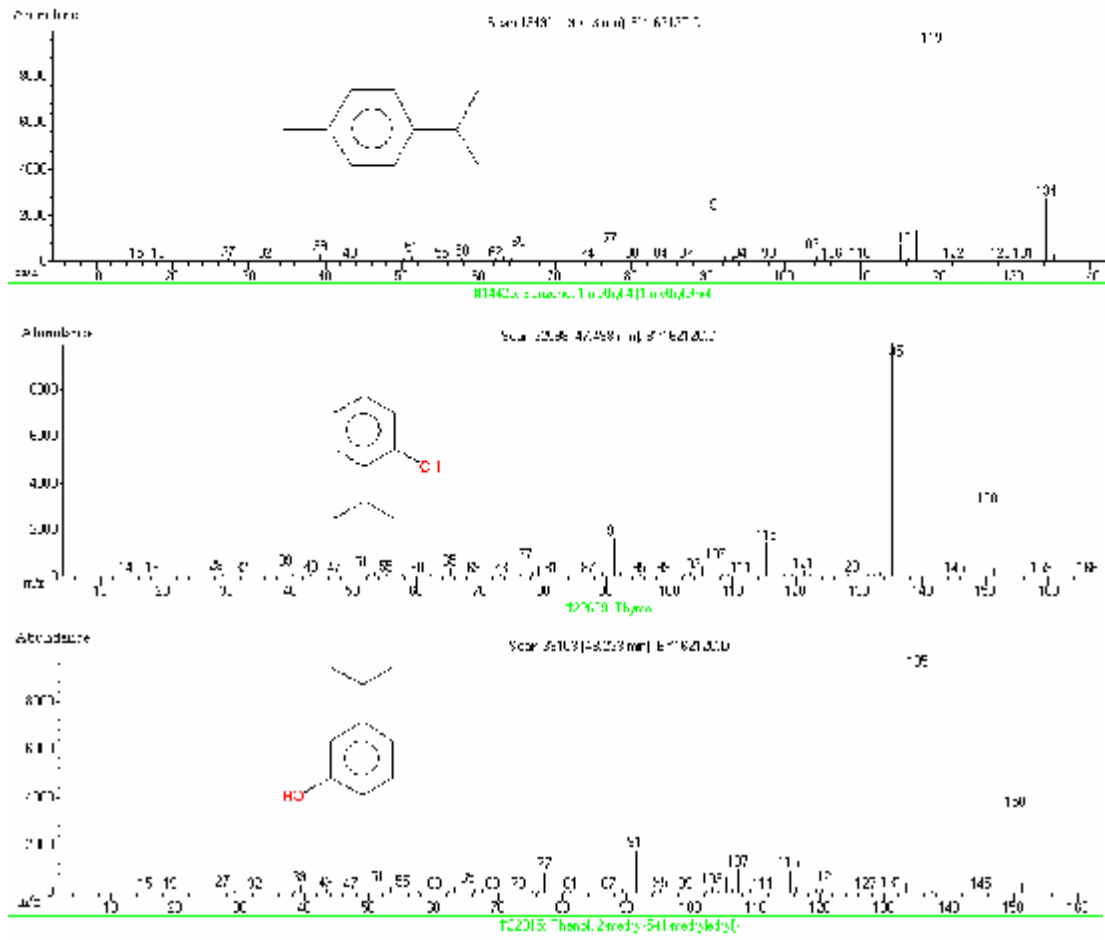
**Şekil 4.1.20:** *Thymus fallax* Fisch. & Mey. bitkisinin temel bileşenlerinin kütüphane taraması

**Tablo 4.1.11:** *Thymus eigii* ( Zohary & P. H. Davis ) Jalas. B.Yıldız 16212 Bitkisinin Uçucu Yağ Bileşimi

RT	Bileşik	RRI	% Bileşimi
8.272	$\alpha$ -Pinene	1018	0.54
8.404	$\alpha$ -Thujene	1022	0.22
10.016	Camphene	1065	0.33
14.625	Myrecene	1190	0.19
15.375	$\alpha$ -Terpinene	1210	0.40
16.271	Limonene	1235	0.20
16.637	1,8-Cineole	1244	0.22
16.725	$\beta$ -Phellandrene	1247	0.10
18.516	$\gamma$ -Terpinene	1294	0.40
18.897	(E)- $\beta$ -Ocimene	1306	0.10
19.713	<i>p</i> -Cymene	1328	20.55
20.146	$\delta$ -Carene = (+)-2-Carene	1339	0.04
24.526	3-Octanol	1458	0.27
26.388	$\alpha$ - <i>p</i> -Dimethylstyrene	1508	0.22
26.652	1-Octen-3-ol	1515	0.31
27.215	trans-Sabinene hydrate	1531	0.19
28.217	$\alpha$ -Copaene	1558	0.06
29.228	Camphor	1585	0.54
29.992	$\beta$ -Linalool	1606	0.06
30.079	$\beta$ -Terpineol = <i>p</i> -Menth-8-en-1-ol	1608	0.20
31.234	L-Bornyl acetate	1639	0.73
31.823	$\beta$ -Caryophyllene	1655	3.24
31.916	Terpinen-4-ol	1658	0.75
32.000	Thymol methyl ether	1660	0.12
32.222	trans-Dihydrocarvone	1666	0.24
32.835	E-2-Decenol	1683	0.20
33.625	cis-Verbenol	1704	0.14
34.082	$\alpha$ -Humulene	1716	0.14
34.584	$\gamma$ -Muurolene	1730	0.19
34.768	$\alpha$ -Terpineol	1735	0.14
34.968	Borneol	1740	0.06
36.384	Naphtalane	1779	0.33
36.573	$\delta$ -Cadinene= $\delta$ -cadinene	1784	0.12
36.687	gamma-Cadinene	1787	0.12
37.453	Cuminal	1808	0.20
38.749	L-Calamanene	1843	0.14
39.094	<i>p</i> -Cymen-8-ol	1852	0.83
42.868	Caryophyllene oxide	1954	3.99
45.587	<i>p</i> -Cymen-7-ol	2027	0.22
46.122	Spathulenol	2042	0.26
47.498	Thymol	2079	16.06
48.233	Carvacrol	2099	43.63
48.617	$\alpha$ -Cadinol	2109	0.16
			<b>97.25</b>



Şekil 4.1.21: *Thymus eigii* ( Zohary & P. H. Davis ) Jelas. B. Yıldız 16212 Bitkisinin, GC/MS ve GC/FID Spektrumu.

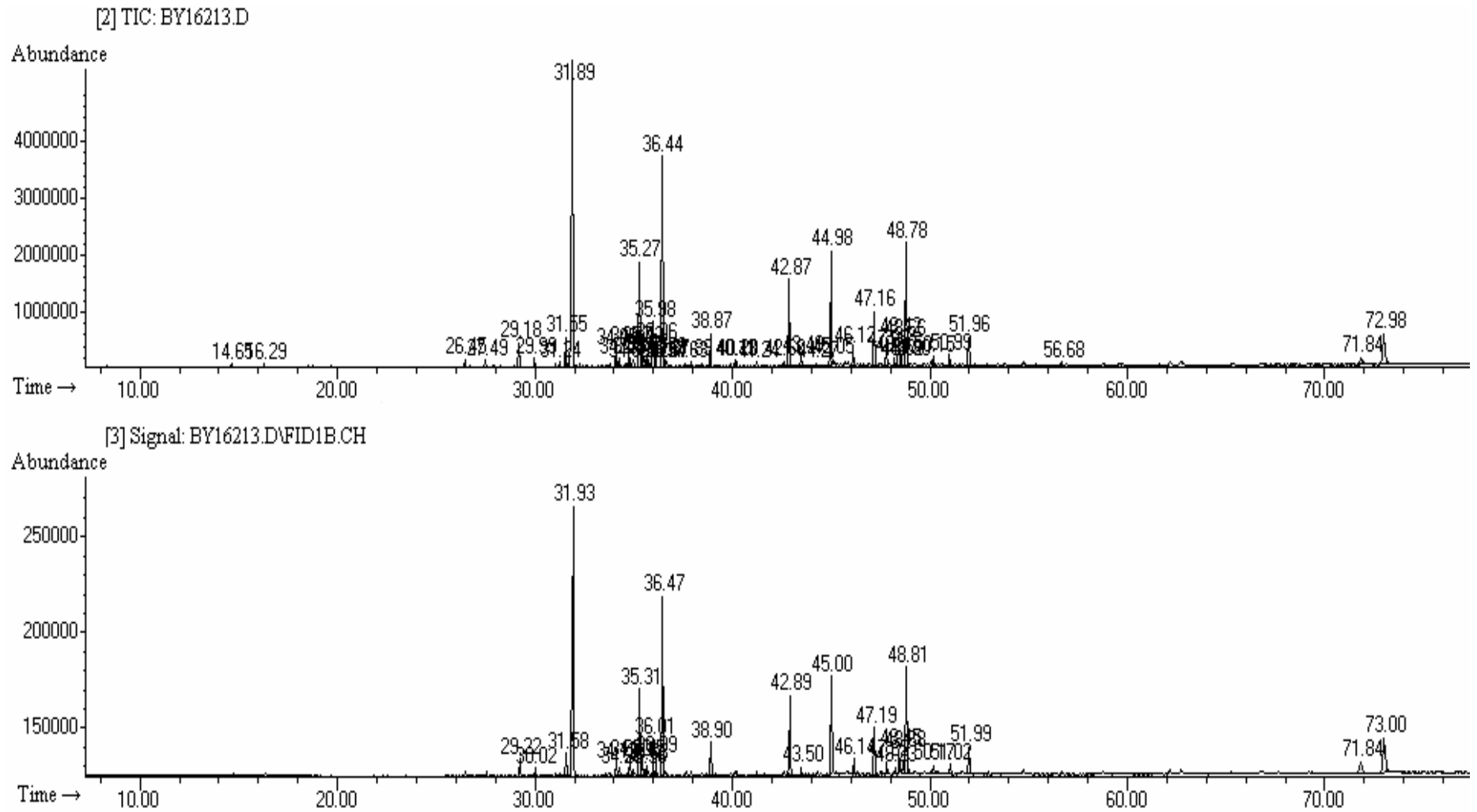


**Şekil 4.1.22:** *Thymus eigi* ( Zohary & P. H. Davis ) J alas. B. Yıldız 16212 bitkisinin temel bileşenlerinin kütüphane taraması

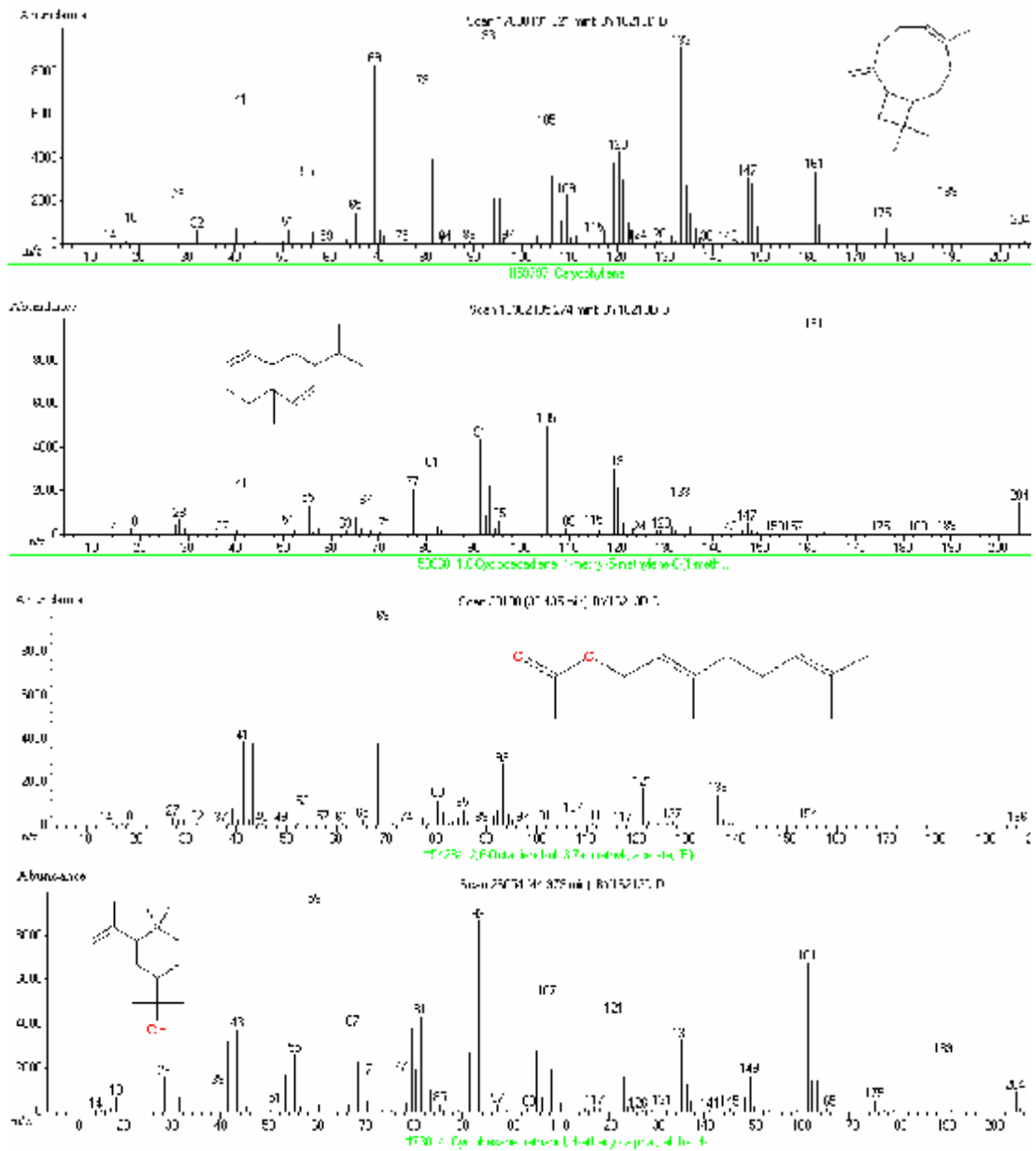
**Tablo 4.1.12:** *Thymus eigi* ( Zohary & P. H. Davis ) J alas. B. Yıldız 16213 Bitkisinin Uçucu Yağ Bileşimi

RT	Bileşik	RRI	% Bileşimi
8.272	$\alpha$ -Pinene	1018	0.38
8.404	$\alpha$ -Thujene	1022	0.16
16.276	Limonene	1235	0.15
18.479	$\gamma$ -Terpinene	1294	0.29
18.804	E- $\beta$ -Ocimene	1306	0.10
19.713	<i>p</i> -Cymene	1328	14.62
26.454	cis-Linaloloxide	1510	0.52
28.217	$\alpha$ -Copaone	1558	0.04
29.181	$\beta$ -Bourbonene	1584	1.98
29.992	$\beta$ -Linalool	1606	0.04
31.039	$\beta$ -Copaene	1634	0.24
31.234	L-Bornyl acetate	1639	0.52
31.542	$\beta$ -Elemene	1648	1.96
31.821	$\beta$ -Caryophyllene	1655	2.32
33.333	Allo-Aromadendrene	1696	0.15
33.625	cis-Verbenol	1704	0.10
33.724	$\beta$ -Farenese	1707	0.12
34.086	$\alpha$ -Humulene	1716	0.10
34.584	$\gamma$ -Muurolene	1730	0.13
34.768	$\alpha$ -Terpineol	1735	0.10
35.274	Germacrene D	1749	8.16
35.535	Valencene	1755	0.71
35.703	$\alpha$ -Selinene	1760	0.58
36.435	Geranyl acetate	1780	15.66
36.579	$\delta$ -Cadinene= $\delta$ -cadinene	1784	0.09
37.632	Nerol	1812	0.25
38.431	$\beta$ -Damascenone	1834	0.15
38.871	Geraniol	1846	2.10
40.128	Geranyl butyrate	1880	0.42
42.868	Caryophyllene oxide	1954	2.86
44.979	Elemol	2011	8.13
45.206	Viridiflorol	2017	0.55
45.738	Unknown	2032	0.58
46.118	Spathulenol	2042	0.13
47.165	Gamma-Eudesmol	2070	3.99
47.489	Thymol	2079	11.48
48.202	Carvacrol	2099	0.55
48.426	$\alpha$ - Eudesmol	2104	2.23
48.660	$\beta$ -Eudesmol	2111	2.49
48.787	Intermedeol	2114	9.00
48.900	2,6,11,15-Tetramethyl-hexadeca-2,6,8,10,14-pentaene	2117	0.41
49.165	<Neo>Intermedeol	2124	0.22
50.152	10,10-Dimethyl-2,6-dimethylene bicyclo[7.2.0]undecan-5-betanol	2151	0.82
51.974	Caryophyllenol II	2200	2.66
56.667	Diisobutyl phthalate	2327	0.35
62.174	Tetratetracontane	2476	0.56
73.006	n-Hexadecanoic acid	2769	0.39
			<b>99.54</b>





Şekil 4.1.23: *Thymus eigii* ( Zohary & P. H. Davis ) Jelas. B. Yıldız 16213 Bitkisinin, GC/MS ve GC/FID Spektrumu.

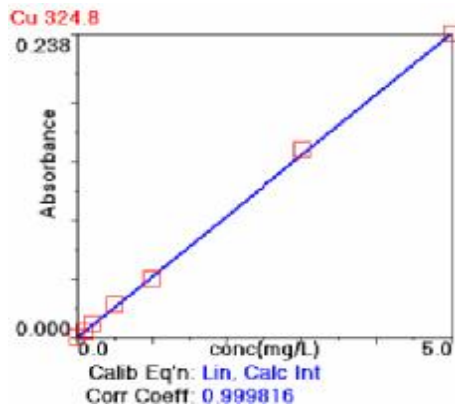


**Şekil 4.1.24:** *Thymus eigi* ( Zohary & P. H. Davis ) Jalas. B. Yıldız 16213 bitkisinin temel bileşenlerinin kütüphane taraması

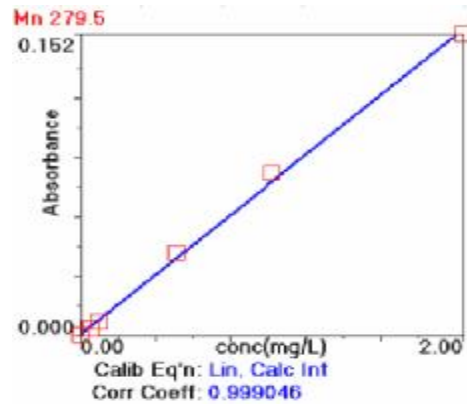
## 4.2. ESER ELEMENT ANALİZ SONUÇLARI

Soğuk algınlığında kullanılan bazı bitkilerdeki eser element düzeylerinin AAS ile analizinden önce, kuru yakma, yaş yakma ve mikro dalga ile çözünürleştirme yöntemlerinin performansı karşılaştırılmıştır. Bu amaçla analizlenen standart referans maddelerinin (NIST-SRM 1515 Apple Leaves) analiz sonuçları tablo 3.2.3.3.3 de verilmiştir. Elde edilen sonuçlar doğrultusunda, daha az zaman aldığından, daha düşük kontaminasyondan, çözünürleştirme esnasındaki madde kaybının olmamasından ve daha yüksek geri kazanımdan dolayı, bitki örneklerinin çözünürleştirilmesinde mikro dalga ile çözünürleştirme yöntemi seçilmiş ve uygulanmıştır.

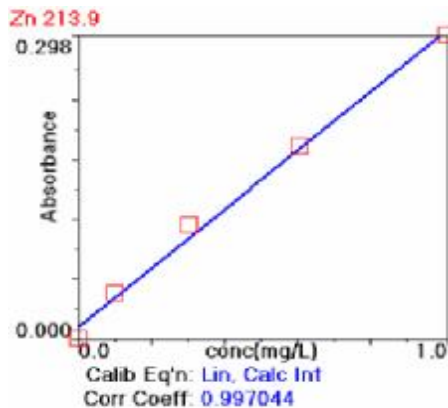
Bütün bitki örneklerindeki Cu, Mn, Zn, Fe, Al, K, Mg, Ca elementleri, Alevli-AAS yardımı ile, Pb, Ni, Cd, Se elementleri ise GF-AAS ile analizlenmiştir. Bu analizler esnasında elde edilen kalibrasyon grafikleri ise aşağıda gösterilmiştir.



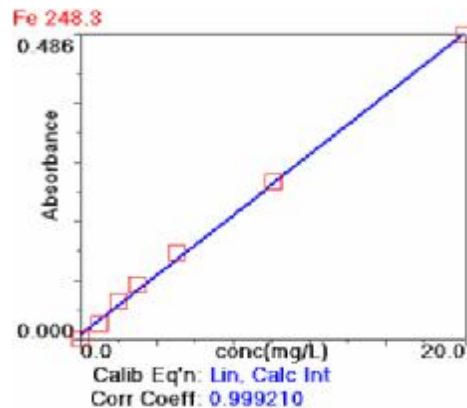
$$y = 0.0478x + 0.0003$$



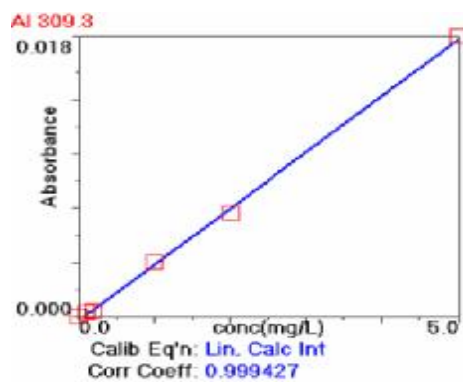
$$y = 0.0769x + 0.0008$$



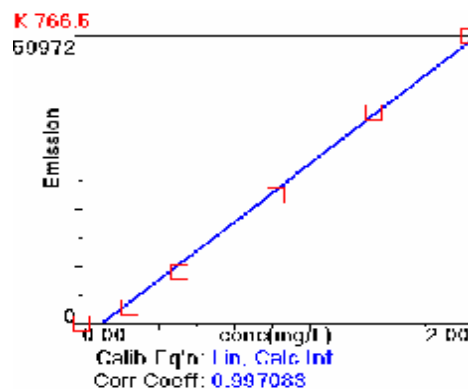
$$y = 0.2912x + 0.0119$$



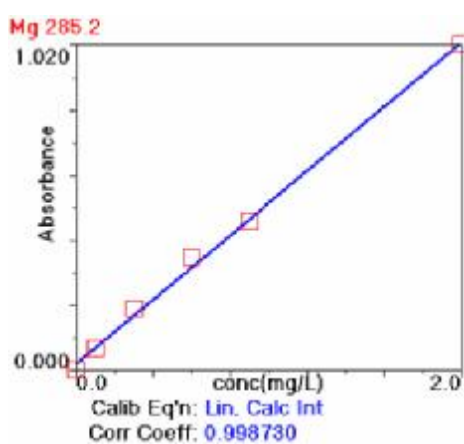
$$y = 0.0241x + 0.0082$$



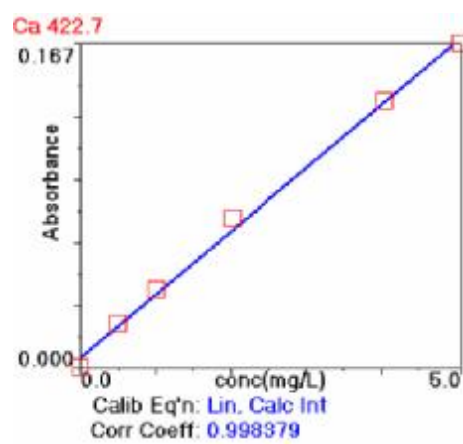
$$y = 0.0036x - 0.0002$$



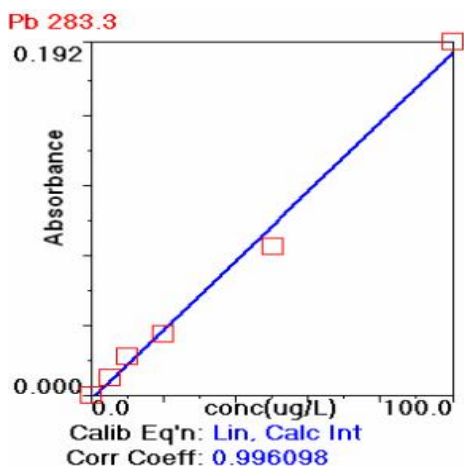
$$y = 31007x - 3009.5$$



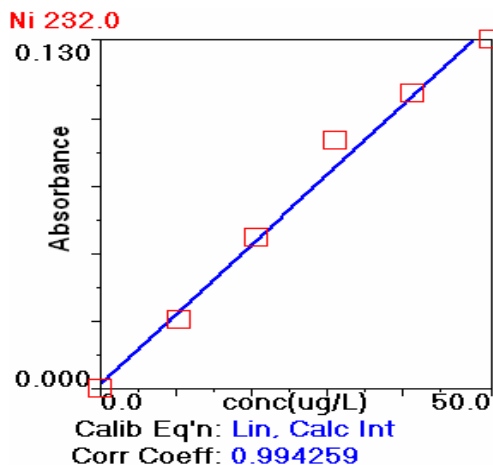
$$y = 0.502x + 0.0224$$



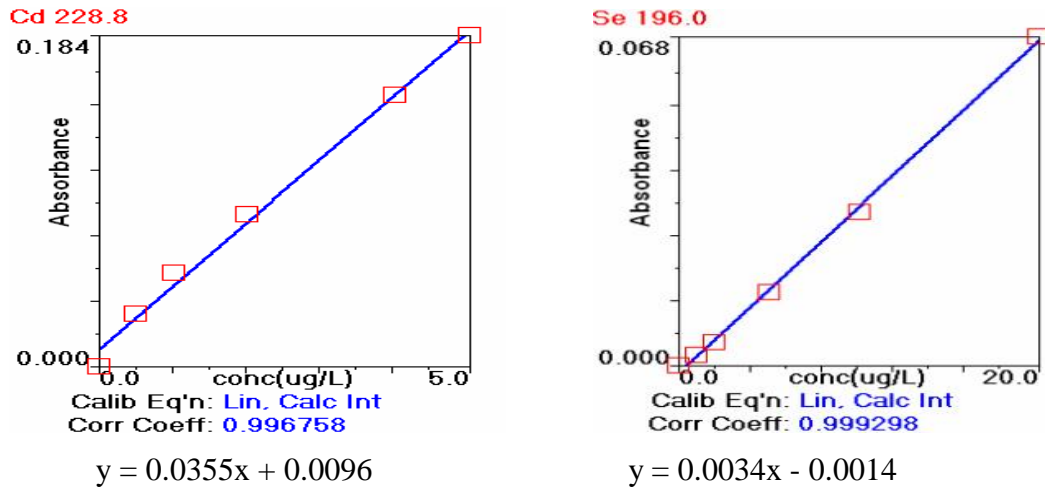
$$y = 0.033x + 0.0054$$



$$y = 0.0019x - 0.0019$$



$$y = 0.0027x + 0.0018$$



**Şekil 4.2.1:** Kalibrasyon grafikleri

Kör çözünürleştirilmesi de, yine aynı mikro dalga ile çözünürleştirme metodu kullanılarak gerçekleştirildi. Kullanılan enstrümantal koşullar kör numuneleri için de aynı şekilde uygulandı. Körlerin analiz sonuçlarından yararlanılarak % RSD, dedeksiyon limit değeri, kantitatif limit değerleri her bir element için hesaplandı. Dedeksiyon limit değerleri; on kör numunesinin standart sapmasının üç katı alınarak, kantitatif limit değerleri ise; on kör numunesinin standart sapmasının on katı alınarak belirlendi. Bu değerler tablo 4.2.1 de verilmiştir.

**Tablo 4.2.1:** Kör numunelerinden elde edilen RSD, LOD ve LOQ değerleri.

Element	RSD (%) (n=10)	LOD (mg.kg <sup>-1</sup> ) (n=10)	LOQ (mg.kg <sup>-1</sup> ) (n=10)
Cu	0.75	0.24	0.80
Mn	1.10	0.23	0.78
Zn	0.63	0.16	0.53
Fe	0.61	0.33	1.12
Al	0.77	1.90	6.35
K	0.60	0.81	2.70
Mg	0.67	0.07	0.24
Ca	0.84	0.79	2.64
Pb	0.48	0.01	0.02
Ni	1.17	0.05	0.16
Cd	0.84	0.001	0.005
Se	0.72	0.01	0.04

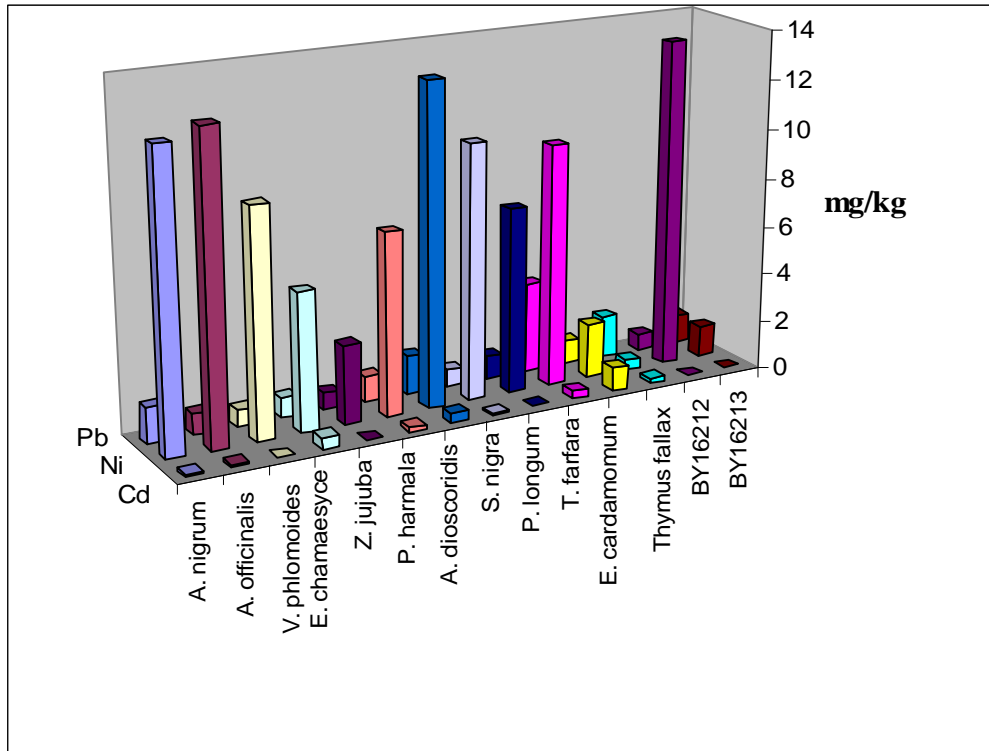
Uygulanan metodun ve AAS ölçümlerinin kesinliği ve doğruluğu standart referans madde ile test edilerek, bitki örnekleri Perkin Elmer AAnalyst 800 serisi ile analizlenmiş ve sonuçlar tablo 4.2.1 de gösterilmiştir.

**Tablo 4.2.2:** GF-AAS ile analizlenen bitki örneklerindeki eser element içerikleri  
Pb, Cd, Ni mg/kg. ortalama  $\pm$  SS, N=3

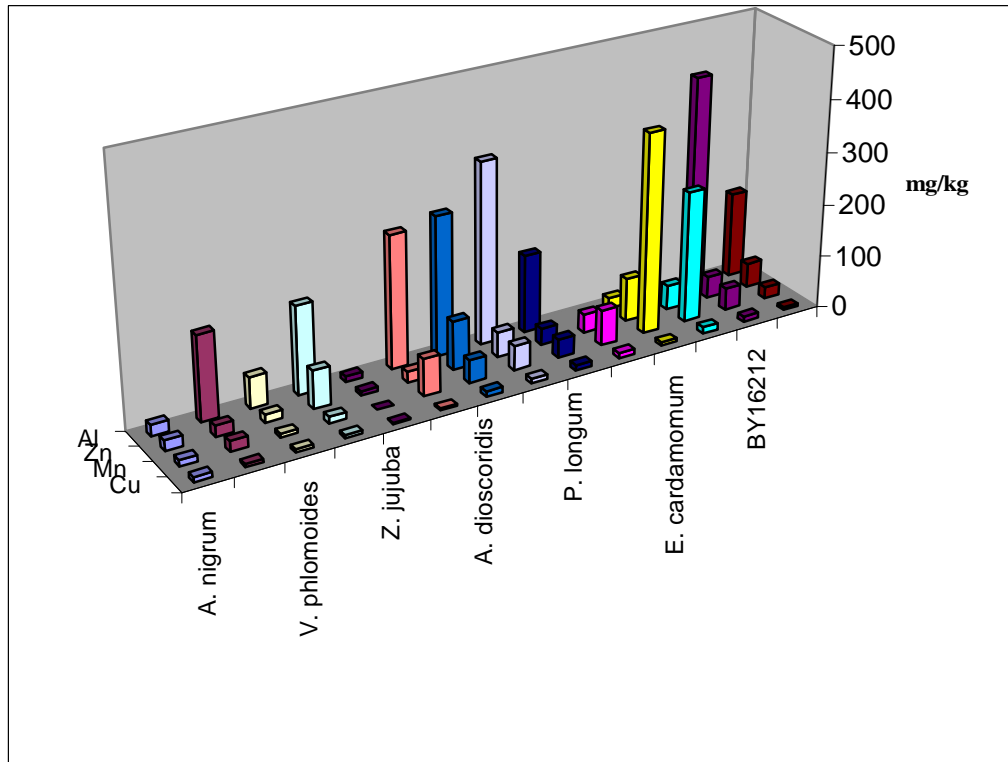
<b>Örnek</b>	<b>Pb</b>	<b>Ni</b>	<b>Cd</b>
<i>A. nigrum</i>	1.46 $\pm$ 0.16	11.95 $\pm$ 1.25	0.118 $\pm$ 0.013
<i>A. officinalis</i>	0.85 $\pm$ 0.26	12.42 $\pm$ 1.02	0.131 $\pm$ 0.014
<i>V. phlomooides</i>	0.67 $\pm$ 0.13	9.24 $\pm$ 1.69	0.049 $\pm$ 0.006
<i>E. chamaesyce</i>	0.82 $\pm$ 0.22	5.62 $\pm$ 0.42	0.472 $\pm$ 0.050
<i>Z. jujuba</i>	0.70 $\pm$ 0.10	3.20 $\pm$ 0.81	0.025 $\pm$ 0.010
<i>P. harmala</i>	1.04 $\pm$ 0.17	7.43 $\pm$ 1.20	0.174 $\pm$ 0.014
<i>A. dioscoridis</i>	1.58 $\pm$ 0.20	13.08 $\pm$ 0.71	0.400 $\pm$ 0.058
<i>S. nigra</i>	0.70 $\pm$ 0.07	10.44 $\pm$ 1.05	0.064 $\pm$ 0.008
<i>P. longum</i>	0.96 $\pm$ 0.13	7.59 $\pm$ 0.70	0.035 $\pm$ 0.009
<i>T. farfara</i>	3.72 $\pm$ 0.55	9.91 $\pm$ 0.90	0.314 $\pm$ 0.038
<i>E. cardamomum</i>	0.98 $\pm$ 0.13	2.22 $\pm$ 0.25	0.983 $\pm$ 0.170
TA2572 ( <i>Thymus fallax</i> )	1.74 $\pm$ 0.17	0.41 $\pm$ 0.29	0.200 $\pm$ 0.023
BY16212 ( <i>Thymus eigii</i> )	0.65 $\pm$ 0.12	13.43 $\pm$ 1.23	0.013 $\pm$ 0.004
BY16213 ( <i>Thymus eigii</i> )	1.20 $\pm$ 0.15	1.24 $\pm$ 0.20	0.040 $\pm$ 0.004

**Tablo 4.2.3:** Alevli-AAS ile analizlenen bitki örneklerindeki eser element içerikleri  
Cu, Mn, Zn, Al mg/kg ; Fe, K, Mg, Ca mg/g. ortalama  $\pm$  SS, N=3

Örnek	Cu	Mn	Zn	Al	Fe	K	Mg	Ca
<i>A. nigrum</i>	9.40 $\pm$ 0.18	12.0 $\pm$ 0.8	20.04 $\pm$ 2.47	21.4 $\pm$ 6.1	0.07 $\pm$ 0.003	18.67 $\pm$ 2.73	3.3 $\pm$ 1.1	8.92 $\pm$ 4.14
<i>A. officinalis</i>	5.58 $\pm$ 1.20	19.8 $\pm$ 6.4	21.31 $\pm$ 3.06	161.1 $\pm$ 36.5	0.27 $\pm$ 0.134	18.49 $\pm$ 1.70	5.2 $\pm$ 0.4	18.02 $\pm$ 3.04
<i>V. phlomoides</i>	5.92 $\pm$ 0.42	7.13 $\pm$ 1.2	15.33 $\pm$ 2.58	58.9 $\pm$ 2.4	0.08 $\pm$ 0.008	7.09 $\pm$ 1.00	2.7 $\pm$ 0.3	11.15 $\pm$ 1.96
<i>E. chamaesyce</i>	5.13 $\pm$ 0.70	12.4 $\pm$ 2.1	72.21 $\pm$ 28.85	167.0 $\pm$ 50.7	0.17 $\pm$ 0.046	19.32 $\pm$ 1.70	3.6 $\pm$ 0.3	27.36 $\pm$ 2.80
<i>Z. jujuba</i>	2.17 $\pm$ 0.12	<0.01	8.39 $\pm$ 1.04	10.7 $\pm$ 0.4	0.01 $\pm$ 0.001	8.48 $\pm$ 0.76	0.5 $\pm$ 0.3	2.01 $\pm$ 0.91
<i>P. harmala</i>	3.38 $\pm$ 0.12	70.7 $\pm$ 3.7	20.75 $\pm$ 1.41	252.8 $\pm$ 119.5	0.36 $\pm$ 0.085	30.05 $\pm$ 14.56	9.2 $\pm$ 0.9	16.23 $\pm$ 2.05
<i>A. dioscoridis</i>	10.22 $\pm$ 0.93	43.7 $\pm$ 4.8	92.32 $\pm$ 6.75	266.0 $\pm$ 141.2	0.59 $\pm$ 0.183	37.67 $\pm$ 11.66	4.4 $\pm$ 0.1	7.38 $\pm$ 1.15
<i>S. nigra</i>	8.95 $\pm$ 0.09	46.9 $\pm$ 4.0	47.76 $\pm$ 8.58	346.7 $\pm$ 18.8	0.49 $\pm$ 0.106	7.58 $\pm$ 1.79	6.3 $\pm$ 0.9	6.21 $\pm$ 1.08
<i>P. longum</i>	10.67 $\pm$ 0.78	35.2 $\pm$ 9.4	31.57 $\pm$ 4.30	148.7 $\pm$ 15.7	0.19 $\pm$ 0.043	2.72 $\pm$ 1.00	3.3 $\pm$ 0.2	9.48 $\pm$ 1.66
<i>T. farfara</i>	9.57 $\pm$ 0.29	67.2 $\pm$ 4.7	35.56 $\pm$ 2.35	1671 $\pm$ 66.5	2.47 $\pm$ 0.128	11.51 $\pm$ 1.43	3.2 $\pm$ 0.8	13.58 $\pm$ 2.60
<i>E. cardamomum</i>	6.98 $\pm$ 0.53	381.5 $\pm$ 207.9	82.58 $\pm$ 10.24	20.5 $\pm$ 0.8	0.058 $\pm$ 0.007	37.14 $\pm$ 1.46	7.0 $\pm$ 1.0	5.66 $\pm$ 1.27
TA2572 ( <i>Thymus fallax</i> )	12.38 $\pm$ 1.06	250.0 $\pm$ 9.6	45.90 $\pm$ 3.94	3547.2 $\pm$ 540.3	1.70 $\pm$ 0.149	12.96 $\pm$ 1.56	5.8 $\pm$ 0.7	13.74 $\pm$ 4.41
BY16212 ( <i>Thymus eigii</i> )	10.28 $\pm$ 1.63	41.5 $\pm$ 9.7	41.98 $\pm$ 3.05	408.0 $\pm$ 73.8	0.67 $\pm$ 0.103	12.85 $\pm$ 1.03	5.6 $\pm$ 2.1	8.38 $\pm$ 0.90
BY16213 ( <i>Thymus eigii</i> )	5.42 $\pm$ 0.20	21.5 $\pm$ 1.2	45.95 $\pm$ 2.33	163.3 $\pm$ 23.0	1.73 $\pm$ 0.058	12.24 $\pm$ 2.34	5.2 $\pm$ 0.9	9.74 $\pm$ 1.28

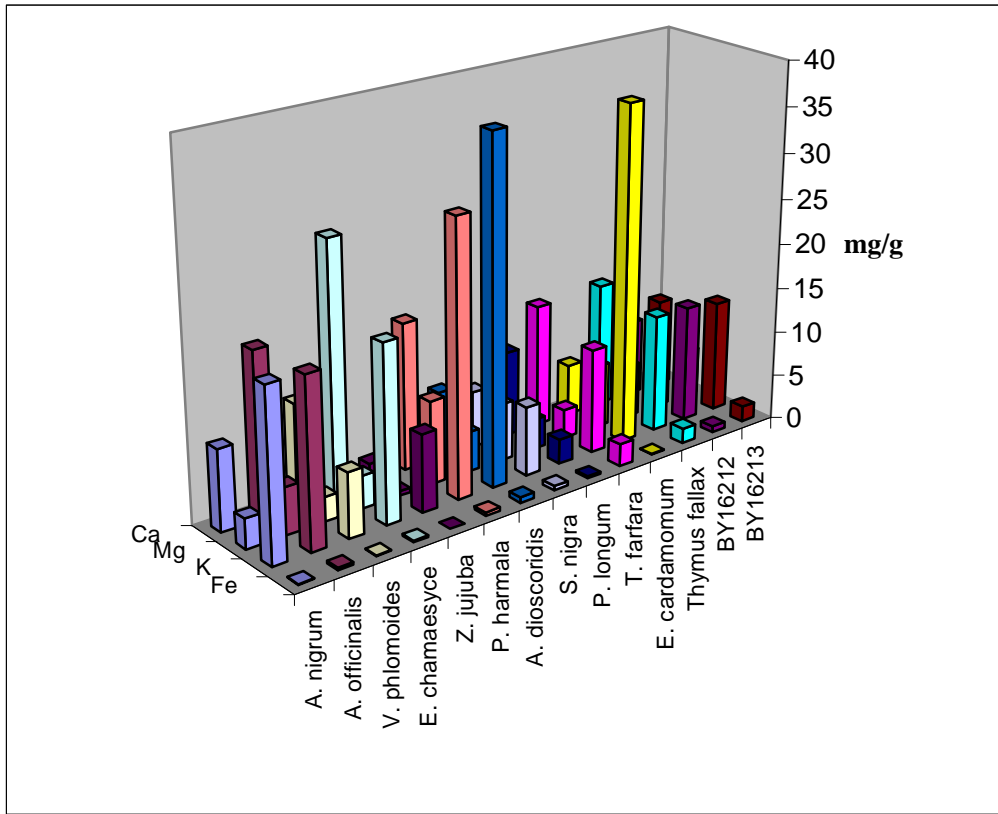


**Şekil 4.2.2:** Pb, Ni ve Cd elementlerin bitki örneklerindeki miktarlarının grafiksel gösterimi.



**Şekil 4.2.3:** Al, Zn, Mn ve Cu elementlerin bitki örneklerindeki miktarlarının grafiksel gösterimi.





**Şekil 4.2.4:** Ca, Mg, K ve Fe elementlerin bitki örneklerindeki miktarlarının grafiksel gösterimi.

### 4.3. TARTIŞMA

*Asplenium adiantum-nigrum* L. (baldırıkara) bitkisinden elde edilen uçucu yağın GC/MS analizi sonucunda, % 97.12 sini oluşturan, 14 tane kimyasal bileşenin varlığı saptanmıştır. Bu bileşenler, tablo 4.1.1 de görülmektedir. *Asplenium adiantum-nigrum* bitkisinin GC/MS ve GC/FID ayrımları şekil 4.1.1. de gösterilmiştir ve bu ayrımların temel bileşenlerinin ise, (+)-labda-8(17),13(E)-diene-15-ol (% 52.34), n-hexadecanoic acid (% 26.53) olduğu gözlenmiştir. Bu temel bileşenlerin MS spektrumları şekil 4.1.2. de verilmiştir. *Asplenium adiantum-nigrum* bitkisi, temel bileşenlerinin literatür taramasına göre, asidulant (asitlik düzenleyici) özellik gösterebileceği söylenebilir. Yapılan biyolojik çalışmalar, n-hexadecanoic acid in antithrombus (pıhtılaşmayı önleyici) olduğunu ve kardiovasküler hastalıkları önlediğini göstermektedir [174].

*Althaea officinalis* L. (hatmi) bitkisinden elde edilen uçucu yağın GC/MS analizi sonucunda, % 94.90 nını oluşturan, 41 tane kimyasal bileşenin varlığı saptanmıştır. Bu bileşenler, tablo 4.1.2 de görülmektedir. *Althaea officinalis* bitkisinin GC/MS ve GC/FID ayrımları şekil 4.1.3. de gösterilmiştir ve bu ayrımların temel bileşenlerinin ise, Hexahydrofarnesyl acetone (% 5.15), Nonanoic acid (% 4.73), n-Hexadecanoic acid (% 53.31), 9-Hexadecanoic acid (% 5.75) olduğu gözlenmiştir. Bu temel bileşenlerin MS spektrumları şekil 4.1.4. de verilmiştir. *Althaea officinalis* bitkisi, temel bileşenlerinin literatür taramasına göre, anti-thrombus, özellik gösterebileceği söylenebilir [174].

*Verbascum phlomoides* L. (sığırcı kuyruğu) bitkisinden elde edilen uçucu yağın GC/MS analizi sonucunda, % 98.62 sini oluşturan, 12 tane kimyasal bileşenin varlığı saptanmıştır. Bu bileşenler, tablo 4.1.3 de görülmektedir. *Verbascum phlomoides* bitkisinin GC/MS ve GC/FID ayrımları şekil 4.1.5. de gösterilmiştir ve bu ayrımların temel bileşenlerinin ise, octadecanoic acid (% 6.27), Z-9-octadecenoic acid (% 16.60), hexadecanoic acid (% 7.38), methyl linolenate (% 48.58) olduğu gözlenmiştir. Bu temel bileşenlerin MS spektrumları şekil 4.1.6. da verilmiştir.

*Euphorbia chamaesyce* L. (sütleğenotu) bitkisinden elde edilen uçucu yağın GC/MS analizi sonucunda, % 98.84 ünü oluşturan, 45 tane kimyasal bileşenin varlığı saptanmıştır. Bu bileşenler, tablo 4.1.4 de görülmektedir. *Euphorbia chamaesyce* bitkisinin GC/MS ve GC/FID ayrımları şekil 4.1.7. de gösterilmiştir ve bu ayrımların temel bileşenlerinin ise, 1,8-cineole (% 6.28), cuminaldehyde (% 12.28), tetradecanoic acid (% 6.23), hexadecanoic acid (% 23.35) olduğu gözlenmiştir. Bu temel bileşenlerin MS spektrumları şekil 4.1.8. da verilmiştir. 1,8-cineole, bronşit, sinüzit, romatizma tedavisinde faydalıdır ve antiinflamatuvar, antinociceptive (analjezik) etkiye sahiptir [175].

*Peganum harmala* L. (üzerlik) bitkisinden elde edilen uçucu yağın GC/MS analizi sonucunda, % 91.21 ini oluşturan, 16 tane kimyasal bileşenin varlığı saptanmıştır. Bu bileşenler, tablo 4.1.5 de görülmektedir. *Peganum harmala* bitkisinin GC/MS ve GC/FID ayrımları şekil 4.1.9. de gösterilmiştir ve bu ayrımların

temel bileşenlerinin ise, hexahydrofarnesyl acetone (% 16.86), phytol (% 5.60), hexadecanoic acid (% 46.61) olduğu gözlenmiştir. Bu temel bileşenlerin MS spektrumları şekil 4.1.10. da verilmiştir.

*Sambucus nigra* L. (mürver çiçeği) bitkisinden elde edilen uçucu yağın GC/MS analizi sonucunda, % 91.58 ini oluşturan, 51 tane kimyasal bileşenin varlığı saptanmıştır. Bu bileşenler, tablo 4.1.6 da görülmektedir. *Sambucus nigra* bitkisinin GC/MS ve GC/FID ayrımları şekil 4.1.11. de gösterilmiştir ve bu ayrımların temel bileşenlerinin ise, linalool (% 2.20), carvacrol (% 3.49), hexadecanoic acid (% 53.41), 9-hexadecanoic acid (% 4.66) olduğu gözlenmiştir. Bu temel bileşenlerin MS spektrumları şekil 4.1.12. da verilmiştir. Linalool, antiinflamatuvar ve analjezik etkiye sahiptir [176]. Carvacrol, antiinflamatuvar, antitrombotik ve analjezik gibi bazı biyolojik aktiviteler gösterir [177]. Carvacrol, antibakteriyel, antifungal ve insektisidal etkilere sahip bir monoterpenik fenoldür ve kozmetik maddesi olarak güvenle kullanılmaktadır [178].

*Piperis longum* L. (darıföfü) bitkisinden elde edilen uçucu yağın GC/MS analizi sonucunda, % 88.35 ini oluşturan, 68 tane kimyasal bileşenin varlığı saptanmıştır. Bu bileşenler, tablo 4.1.7 de görülmektedir. *Piperis longum* bitkisinin GC/MS ve GC/FID ayrımları şekil 4.1.13. de gösterilmiştir ve bu ayrımların temel bileşenlerinin ise, linalool (% 3.55), caryophyllene oxide (% 10.10), Z,Z-linoleic acid (% 11.84), methyl linolenate (% 12.65) olduğu gözlenmiştir. Bu temel bileşenlerin MS spektrumları şekil 4.1.14. de verilmiştir. Caryophyllene oxide, çok iyi antiinflamatuvar aktivite gösterir [179].

*Tussilago farfara* L. (öksürükotu) bitkisinden elde edilen uçucu yağın GC/MS analizi sonucunda, % 89.91 ini oluşturan, 34 tane kimyasal bileşenin varlığı saptanmıştır. Bu bileşenler, tablo 4.1.8 de görülmektedir. *Tussilago farfara* bitkisinin GC/MS ve GC/FID ayrımları şekil 4.1.15. de gösterilmiştir ve bu ayrımların temel bileşenlerinin ise, hexahydrofarnesyl acetone (% 7.65), nonanoic acid (% 6.16), carvacrol (% 20.42), hexadecanoic acid (% 31.08) olduğu gözlenmiştir. Bu temel bileşenlerin MS spektrumları şekil 4.1.16. da verilmiştir.

*Elettaria cardamomum* Maton. (kakule) bitkisi, 3 saat süre ile su-buharı distilasyonuna tabi tutulmuş ve % 0,99 verimle uçucu yağı elde edilmiştir. Elde edilen uçucu yağın GC/MS analizi sonucunda, % 97.46 sını oluşturan, 69 tane kimyasal bileşenin varlığı saptanmıştır. Bu bileşenler, tablo 4.1.9 da görülmektedir. *Elettaria cardamomum* bitkisinin GC/MS ve GC/FID ayrımları şekil 4.1.17. de gösterilmiştir ve bu ayrımların temel bileşenlerinin ise, 1,8-cineole (% 25.64), linalool (% 6.36),  $\alpha$ -terpinyl acetate (% 40.74) olduğu gözlenmiştir. Bu temel bileşenlerin MS spektrumları şekil 4.1.18. de verilmiştir.

*Thymus Fallax* Fisch. & Mey. (kekik) bitkisi 3 saat süre ile su-buharı distilasyonuna tabi tutulmuş ve % 0,30 verimle uçucu yağı elde edilmiştir. Elde edilen uçucu yağın GC/MS analizi sonucunda, % 98.92 ini oluşturan, 46 tane kimyasal bileşenin varlığı saptanmıştır. Bu bileşenler, tablo 4.1.10 da görülmektedir. *Thymus Fallax* bitkisinin GC/MS ve GC/FID ayrımları şekil 4.1.19. da gösterilmiştir ve bu ayrımların temel bileşenlerinin ise,  $\gamma$ -Terpinene (% 4.52), Thymol (% 46.00), Carvacrol (% 12.15) olduğu gözlenmiştir. Bu temel bileşenlerin MS spektrumları şekil 4.1.20. de verilmiştir.  $\gamma$ -Terpinene, LDL oksidasyonunu erteleme kapasitesini içeren bir antioksidatif kapasite gösterir [180]. Carvacrol ve thymol, bakteriyel hastalıklarda antiseptik olarak kullanılabilir [181].  $\gamma$ -Terpinene, carvacrol ve thymol, DNA hasarından lenfositleri indükleyebilir. Bu olay, antiinflamatuvar etkisiyle açıklanır [182].

*Thymus eigii* (Zohary & P. H. Davis) Jasas. B.Yıldız 16212 (kekik) bitkisi 3 saat süre ile su-buharı distilasyonuna tabi tutulmuş ve % 0,72 verimle uçucu yağı elde edilmiştir. Elde edilen uçucu yağın GC/MS analizi sonucunda, % 97.25 unu oluşturan, 43 tane kimyasal bileşenin varlığı saptanmıştır. Bu bileşenler, yukarıdaki tablo 4.1.11 de görülmektedir. *T.eigii* bitkisinin GC/MS ve GC/FID ayrımları şekil 4.1.21. de gösterilmiştir ve bu ayrımların temel bileşenlerinin ise, *p*-Cymene (% 20.55),  $\beta$ -Caryophyllene (% 3.24), Caryophyllene oxide (% 3.99) Thymol (% 16.06), Carvacrol (% 43.63) olduğu gözlenmiştir. Bu temel bileşenlerin MS spektrumları şekil 4.1.22. de gösterilmiştir. Carvacrol, bir doğal koruyucu ajandır, thymol etkili bir antimikrobiyal kimyasaldır. Carvacrol genellikle yiyecek koruyucu olarak kullanılırken, thymol, bazı farklı kişisel bakım ürünü olarak kullanılmaktadır [183].

*Thymus eigii* ( Zohary & P. H. Davis ) Jalas. B.Yıldız 16213 (kekik) bitkisi 3 saat süre ile su-buharı distilasyonuna tabi tutulmuş ve % 0,03 verimle uçucu yağ elde edilmiştir. Elde edilen uçucu yağın GC/MS analizi sonucunda, % 99.54 ünü oluşturan, 47 tane kimyasal bileşenin varlığı saptanmıştır. Bu bileşenler, tablo 4.1.12 de görülmektedir. *T.eigii* bitkisinin GC/MS ve GC/FID ayrımları şekil 4.1.23. de gösterilmiştir ve bu ayrımların temel bileşenlerinin ise,  $\beta$ -Caryophyllene (% 2.32), Germacrene D (% 8.16), Geranyl acetate (% 15.66) Caryophyllene oxide (% 2.86), Elemol (% 8.13), Intermedeol (% 9.00) olduğu gözlenmiştir. Bu temel bileşenlerin MS spektrumları şekil 4.1.24. de verilmiştir.

Uçucu bileşenler, alıkonma zamanlarının bağıl alıkonma indekslerine (RRI) dönüştürülmesiyle tanımlanmıştır.

Analizlenen elementler için dedeksiyon limit değerleri, Alevli-AAS de Cu için  $0.24 \text{ mg.kg}^{-1}$ ; Mn için  $0.23 \text{ mg.kg}^{-1}$ ; Zn için,  $0.16 \text{ mg.kg}^{-1}$ ; Fe için  $0.33 \text{ mg.kg}^{-1}$ ; Al için,  $1.90 \text{ mg.kg}^{-1}$ ; K için, 0.81; Mg için,  $0.07 \text{ mg.kg}^{-1}$ ; Ca için  $\text{mg.kg}^{-1}$  olarak belirlendi. Diğer elementler Alevli-AAS nin dedeksiyon limitinin altındaydı. Böylece, Pb, Ni, Cd ve Se grafit fırın AAS kullanılarak belirlendi. Bu elementlerin dedeksiyon limit değerleri ise, Pb için  $0.01 \text{ mg.kg}^{-1}$ ; Ni için  $0.05 \text{ mg.kg}^{-1}$ ; Cd için  $0.001 \text{ mg.kg}^{-1}$ ; Se için,  $0.01 \text{ mg.kg}^{-1}$  olarak bulundu.

### ***Elementler***

#### ***Bakır***

Bakır, hem yaşam için çok gerekli hem de bazı biyolojik sistemler için yoksik olarak bilinir ve çevresel kontaminasyon veya ekinler ile mineralizasyon aracılığıyla, topraktan gıda materyallerine geçebilir [184]. Bakır için en yüksek değer *T. fallax* bitkisinde  $12.38 \text{ mg/kg}$ , en düşük değer ise *Z. jujuba* bitkisinde  $2.17 \text{ mg/kg}$  olarak bulunmuştur. Bakır günlük alım değeri Nordic Besin Tavsiyeleri (Nordic Concil of Ministers 2004) tarafından kadınlar için 0.7 mg, erkekler için ise 0.9 mg olarak tavsiye edilmektedir [185].

### ***Mangan***

İlaç Enstitüsü, gıda, su ve ek besinlerden alınan manganın, günlük alım değeri olan 11 mg'ın aşılması gerektiğini tavsiye etmektedir [184]. Mangan için en yüksek değer *E. cardamomum* bitkisinde 381.5 mg/kg, en düşük değer ise *V. phlomoides* bitkisinde 7.13 mg/kg olarak bulunmuştur.

### ***Çinko***

Çinko günlük alım değeri Nordic Besin Tavsiyeleri (Nordic Council of Ministers 2004) tarafından kadınlar için 7 mg, erkekler için ise 9 mg olarak tavsiye edilmektedir [185]. Çinko için en yüksek değer *A. dioscoridis* bitkisinde 92.32 mg/kg, en düşük değer ise *Z. jujuba* bitkisinde 8.39 mg/kg'dır.

### ***Demir***

Demir günlük alım değeri Nordic Besin Tavsiyeleri (Nordic Council of Ministers 2004) tarafından kadınlar için 9-15 mg, erkekler için ise 9 mg olarak tavsiye edilmektedir [185]. Demir için en yüksek değer *T. farfara* bitkisinde 2.47 mg/g, en düşük değer ise, *E. cardamomum* bitkisinde 0.058 mg/g olarak bulunmuştur.

### ***Alüminyum***

WHO, alüminyumun güvenilir olarak alım değerini 5-10 mg.gün<sup>-1</sup> olarak tavsiye etmektedir. WHO uzman komitesi, Al düzeyinin haftalık alım değerini vücut ağırlığında 7 mg.kg<sup>-1</sup> olarak belirlemiştir [186]. Alüminyum için en yüksek değer *T. fallax* bitkisinde 3547.2 mg/kg, en düşük değer ise, *Z. jujuba* bitkisinde 10.7 mg/kg olarak bulunmuştur.

### ***Potasyum***

Potasyum için Amerika İlaç Enstitüsü 2004 tarafından tavsiye edilen günlük alım değeri (RDA), 4700 mg/gün dür [187]. Potasyum için en yüksek değer, *A. dioscoridis* bitkisinde 37.67 mg/g, en düşük değer *P. longum* bitkisinde 2.72 mg/g olarak bulunmuştur.

### ***Magnezyum***

Magnezyum için Amerika İlaç Enstitüsü 2001 tarafından tavsiye edilen günlük alım değeri (RDA), erkekler için 420 mg/gün, kadınlar için 320 mg/gün olarak belirlenmiştir [187]. Magnezyum için en yüksek değer *P. harmala* bitkisinde 9.20 mg/kg, en düşük değer, *Z. jujuba* bitkisinde 0.50 mg/kg olarak bulunmuştur.

### ***Kalsiyum***

Kalsiyum için Amerika İlaç Enstitüsü 2001 tarafından tavsiye edilen günlük alım değeri (RDA), 1000 mg/gün olarak belirlenmiştir [187]. Kalsiyum için en yüksek değer, *E. chamaesyce* bitkisinde 27.36 mg/g, en düşük değer, *Z. jujuba* bitkisinde 2.01 mg/g olarak bulunmuştur.

### ***Kurşun***

WHO (1993) kurşunun güvenilir olarak alım değerini, 0.21 mg/gün olarak tavsiye etmektedir [184]. Kurşun için en yüksek değer, *T. farfara* bitkisinde 3.72 mg/kg, en düşük değer, BY16212 (*T. eigii*) bitkisinde, 0.65 mg/kg olarak bulunmuştur.

### ***Nikel***

WHO (1996) nikelin güvenilir olarak alım değerini, 0.30 mg/gün olarak tavsiye etmektedir [184]. Nikel için en yüksek değer, BY16212 (*T. eigii*) bitkisinde

13.43 mg/kg, en düşük değer ise, *T. fallax* bitkisinde 0.41 mg/kg olarak bulunmuştur.

### ***Kadmiyum***

WHO (1993) kadmiyumun güvenilir olarak alım değerini, 0.06 mg/gün olarak tavsiye etmektedir [184]. Kadmiyum için en yüksek değer, *E. cardamomum* bitkisinde 0.983 mg/kg, en düşük değer ise, BY16212 (*T. eigi*) bitkisinde 0.013 mg/kg olarak bulunmuştur.

### ***Selenyum***

Selenyum günlük alım değeri Nordic Besin Tavsiyeleri (Nordic Council of Ministers 2004) tarafından kadınlar için 0.040 mg, erkekler için ise 0.050 mg olarak tavsiye edilmektedir [185]. Deneysel çalışmalarımız esnasında bitki örneklerindeki selenyumun analizlenmesi aşamasında, Se düzeyleri dedeksiyon limitinin altında kalmıştır. Ancak, selenyumun analizlenmesi ileriki çalışmalarda zenginleştirme işlemleri yapılarak analizlenecektir.

Besinlerin mineral bileşimi bir kaç faktörden etkilenmektedir. İklim koşulları, ışık ve sıcaklık, bitkilerin büyüme hızını etkilemektedir ve bu yüzden mineral iyonlarının yararlanma (kullanım) oranlarını da etkilemektedir. Alan koşulları altında, yağmur, kar, çığ, sis, bunların bütün hepsi, bitkiden minerallerin kaybolmasına neden olmaktadır. Bitki yetişmesine ortam oluşturan kimyasal bileşim de önemlidir [78].



## 5. KAYNAKLAR

1. Yücel, E.; Tülükoğlu, A. (2000). Gediz (Kütahya) Çevresinde Halk İlacı Olarak Kullanılan Bitkiler. *Ekoloji Çevre Dergisi*, 9, 12-14.
2. Şar, S. (2005). Anadolu'da halk hekimliği uygulamaları. *Türkiye Klinikleri J Med Ethics*, 13, 131-136.
3. Ivanov, I. I., Lancev, I. I., Neşev, G. K. (2005). *Şifalı Bitkilerle Tedavi Atlası* (B. Makaklı, Çev.). İstanbul: Pamuk Yayıncılık.
4. Baytop, T. (1999). *Türkiye'de Bitkilerle Tedavi* (2. bs.). İstanbul: Nobel Tıp Kitapevleri.
5. Gürsoy, O.V., Gürsoy, U.K. (2004). Anadolu'da diş ve diş eti ile ilgili hastalıkların tedavisinde halk arasında yaygın olarak kullanılan bitkiler, kullanım şekilleri ve bitkisel özellikleri. *Diş Hekimliği Fakültesi Dergisi*, 7(1), 64-67.
6. Şarişen, Ö., Çalışkan, D. (2005). Fitoterapi: Bitkilerle tedaviye dikkat. *Sted*, 14(8), 182-187.
7. Yumrutaş, Ö. (2007). ***Salvia verticillata* (subsp. *amasiaca* ve subsp. *verticillata*) ve *S. euphratica* var. *euphratica* ve var. *leiocalycina*)'dan Elde Edilen Özütlerin ve Uçucu Yağların Antioksidan Aktivitelerinin Karşılaştırmalı Olarak Değerlendirilmesi**. Yüksek lisans tezi, Cumhuriyet Üniversitesi, Sivas.
8. Covan, M. M. (1999). Plant Products as Antimicrobial Agents, *Clinical Microbiology Reviews*, 12(4), 584-582.
9. Saad, B., Azaizeh, H., Abu-Hijleh, G., Said, O. (2006). Safety of Traditional Arab Herbal Medicine. *Advance Access Publication*, 3(4), 433-439.
10. Cox, P. A., Balick, J. M. (1996). *Plants, People and Culture* (1. bs.). New York: Scientific American Library.
11. Tasdemir, D., Dönmez, A.A., Çalis, I., Rüedi, P. (2004). Evaluation of Biological Activity of Turkish Plants. Rapid Screening for the Antimicrobial, Antioxidant, and Acetylcholinesterase Inhibitory Potential by TLC Bioautographic Methods. *Pharmaceutical Biology*, 42, 374-383.

12. Ulukanli, Z., Ulukanli, S., Ozbay, H., Ilcim, A., Tuzcu, M. (2005). Antimicrobial Activities of Some Plants from the Eastern Anatolia Region of Turkey. *Pharmaceutical Biology*, 43(4), 334-339.
13. Toroğlu, S., Çenet, M. (2006). Tedavi Amaçlı Kullanılan Bazı Bitkilerin Kullanım Alanları ve Antimikrobiyal Aktivitelerinin Belirlenmesi için Kullanılan Metodlar. *KSÜ. Fen ve Mühendislik Dergisi*, 9(2), 12-19.
14. Kartal, M. (2007). Intellectual property protection in the Natural Product Drug Discovery, Traditional Herbal Medicine and Herbal Medicinal Products. *Phytoteraphy Research*, 21, 113-119.
15. Bussmann, R.W., Sharon, D. (2006). Traditional medicinal plant use in Northern Peru: tracking two thousand years of healing culture. *Journal of ethnobiology and Ethnomedicine*, 2(47), 1-18.
16. Adomi, P.O. (2006). Antibacterial activity of Aqueous and ethanol extracts of the stem bark of *Alstonia boonei* and *Morinda lucida*. *Scientific Research and Essay*, 1(2). 50-53.
17. Ersin, F., Aksoy, Ş. (2004). Şanlıurfa'da Bir Halk Hekimi 'Attar İsa'. *T Klin J Med Ethics, Law and History*, 12, 87-91.
18. Miraldi, E., Feri, S., Mostaghimi, V. (2001). Botanical drugs and preparations in the traditional medicine of West Azerbaijan (İran). *Journal of Ethnopharmacology*, 75, 77-87.
19. Jung, Julia, Hermanns-Clausen, M., Weinmann, W. (2006). Anorectic Sibutramine Detected in a Chinese Herbal Drug for Weight loss. *Forensic Science International*, 161, 221-222.
20. Batra, Y., K., Rajeev, S. (2007). Effect of Common Herbal Medicines on Patients Undergoing Anaesthesia. *Indian Journal of Anaesthesia*, 51, 184-192.
21. Tuzlacı, E., Aymaz, P., E. (2001). Turkish Folk Medicinal Plants, Part IV; Gönen (Balıkesir). *Fitoterapia*, 72, 323-343.
22. Edeoga, H. O., Okwu, D. E., Mbaebie B. O. (2005). Phytochemical Constituents of Some Nigerian Medicinal Plants. *African Journal of Biotechnology*, 4(7), 685-688.

23. Ünsal, T. (2007). **Kalecik Karası, Gamay Ve Cabernet Sauvignon Şaraplarında Bazı Fenolik Bileşenlerin Karşılaştırılması**. Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, Ankara.
24. Jones, D. L. (1998). Organic acids in the rhizosphere – a critical review. *Plant and Soil*, 205, 25-44.
25. Bailly M. (2002). Production of organic acids by bipolar electro dialysis: realizations and perspectives. *Desalination*, 144,157-162.
26. Tanker, M., Tanker, N. (2003). Farmakognozi (3. bs.) Cilt 1. Ankara Üniversitesi Basımevi: Ankara.
27. Chavan, U. D., Shahidi, F., Naczki, M. (2001). Extraction of condensed tannins from beach pea (*Lathyrus maritimus* L.) as affected by different solvents. *Food chemistry*, 75, 509-512.
28. Prasad, R.N., Viswanathan, S., Devi, J.R., Nayak, V., Swetha, V.C., Archana, B.R., Parathasarathy, N., Rajkumar, J. (2008). Preliminary phytochemical screening and antimicrobial activity of *Samanea Saman*. *Journal of Medicinal Plants Research*, 2(10), 268-270.
29. Naczki, M., Amorowicz, R., Sullivan, A., Shahidi, F. (1998). Current research developments on polyphenolic of rapeseed/ canola: a review. *Food Chemistry*, 62(4), 489-502.
30. Yazaki, K., Sugiyama, A., Morita, M., Shitan, N. (2008). Secondary transport as an efficient membrane transport mechanism for plant secondary metabolites. *Phytochem Rev*, 7, 513-524.
31. Tanker, M., Tanker, N. (2003). Farmakognozi (3. bs.) Cilt 2. Ankara Üniversitesi Basımevi: Ankara.
32. Yaşar, S. (2005). **Çukurova üniversitesi kampusunda doğal olarak Yetişen bazı çok yıllık tıbbi bitkilerin toprak Özellikleri ile sabit ve uçucu yağ içeriklerinin Belirlenmesi**. Yüksek lisans tezi, Adana.
33. Sweetman, S.C. (2007). *Martindale The Complete Drug Reference*. USA: Pharmaceutical Pres.
34. Lahlou, M. (2004). Methods to study the phytochemistry and bioactivity of essential oils. *Phytoteraphy Research*, 18, 435-448.

35. Hérent, M. F., Bie, V. D., Tilquin, B. (2007). Determination of new retention indices for quick identification of essential oil compounds. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 43, 886-892.
36. Çelik, E., Çelik, G. Y. (2007). Bitki uçucu yağlarının antimikrobiyal özellikleri. *Orlab On-Line Mikrobiyoloji Dergisi*, 5(2), 1-6.
37. Rohloff, J. (2003). **Cultivation of Herbs and Medicinal Plants in Norway-Essential Oil Production and Quality Control**. Doktora tezi, Norwegian University of Science and Technology, Trondheim, Norway.
38. Bakkali, F., Averbeck, S., Averbeck, D., Idaomar, M. (2008). Biological effects of essential oils – A review. *Food and Chemical Toxicology*, 46, 446–475.
39. Matasyoh, J. C., Maiyo, Z. C., Ngure, R. M., Chekorir, R. (2009). Chemical Composition and Antimicrobial Activity of the Essential Oil of *Cariandrum sativum*. *Food Chemistry*, 113- 526-529. Price, S. (1987). *Practical Aromatherapy: How to Use Essential Oils to Restore Vitality* (2. bs.). Hommersmith, London: An Imprint of HarperCollins Publishers.
40. Tarján, G., Bitter, I., Strasser, B., Szatmáry, M. (2002). Data for the Gas-Liquid Chromatographic Analysis of Essential Oils. Determination of the Composition of the Essential Oil of Marjoram. *Chromatographia*, 56, 155-163.
41. Rohloff, J. (2003). **Cultivation of Herbs and Medicinal Plants in Norway-Essential Oil Production and Quality Control**. Doktora tezi, Norwegian University of Science and Technology, Trondheim, Norway.
42. Bakkali, F., Averbeck, S., Averbeck, D., Idaomar, M. (2008). Biological effects of essential oils – A review. *Food and Chemical Toxicology*, 46, 446–475.
43. Matasyoh, J. C., Maiyo, Z. C., Ngure, R. M., Chekorir, R. (2009). Chemical Composition and Antimicrobial Activity of the Essential Oil of *Cariandrum sativum*. *Food Chemistry*, 113- 526-529.
44. Baydar, H., Sağdıç, O., Özkan, G., Karadoğan, T. (2004). Antibacterial activity and composition of essential oils from *Origanum*, *Thymbra* and

- Satureja species with commercial importance in Turkey. *Food Control*, 15, 169-172.
45. Bulut, D.(2007). **The Analysis Of Essential Oil Contents Of Plants Marketed In Turkey.** Yüksek lisans tezi, Ege Üniversitesi, İzmir.
  46. Oprean, R., Tamas, M., Sandulescu, R., Roman, L. (1998). Essential Oils Analysis. I. Evaluation of Essential Oils Composition Using Both GC and MS Fingerprints. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 18, 651-657.
  47. Politeo, O., Jukic, M., Milos, M. (2007). Chemical Composition and Antioxidant Capacity of Free Volatile Aglycones From Basil (*Ocimum basilicum* L.) Compared With Its Essential Oil. *Food Chemistry*, 101, 379-385.
  48. Goren, A. C., Bilsel, G., Bilsel, M., Demir, H., Kocabaş, E. E. (2003). Analysis of Essential Oil of *Coridothymus Capitatus* (L.) and Its Antibacterial and Antifungal Activity. *Verlag der Zeitschrift für Naturforschung*, 58c, 687-690.
  49. Kırimer, N., Tabanca, N., Tümen, G., Duman, H., Başer, K. H. C. (1999). Composition of the Essential Oils of Four Endemic Sideritis Species from Turkey. *Flavour and Fragrance Journal*, 14, 421-425.
  50. Viljoen, A. M., Subramoney, S., Vuuren, S. F. V., Başer, K. H. C., Demirci, B. (2004). The Composition, Geographical Variation and Antimicrobial Activity of *Lippia javanica* (Verbenaceae) Leaf Essential Oils. *Journal of Ethnopharmacology*, 96, 271-277.
  51. Sefidkon, F., Abbasi, K., Jamzad, Z., Ahmadi, S. (2007). The Effect of Distillation Methods and Stage of Plant Growth on the Essential Oil Content and Composition of *Satureja Rechingeri* Jamzad. *Food Chemistry*, 100, 1054-1058.
  52. Ferhat, M. A., Meklati, B.Y., Chemat, F. (2007). Comparison of Different Isolation Methods of Essential Oil from *Citrus* Fruits: Cold Pressing, Hydrodistillation and Microwave 'dry' Distillation. *Flavour and Fragrance Journal*, 22, 494- 504.

53. Masango, P. (2005). Cleaner Production of Essential Oils by Steam Distillation. *Cleaner Production*, 13, 883-839.
54. Dawidowicz, A. L., Rado, E., Wianowska, D., Mardarowicz, M., Gawdzik, J. (2008). Application of PLE for the Determination of Essential Oil Components from *Thymus vulgaris* L. *Talanta*, 76, 878-884.
55. Dorman, H.J.D., Deans, S.G. (200). Antimicrobial agents from plants: antibacterial activity of plant volatile oils. *Journal of Applied Microbiology*, 88, 308–316.
56. Wang, L., Weller, C. L. (2006). Recent advances in extraction of nutraceuticals from plants. *Trends in Food Science and Technology*, 17, 300–312.
57. Parry, E.J. (1992). *The Chemistry Of Essential Oils And Artificial Perfumes* (4. bs.). Broadway, Ludgate, London: Scott, Greenwood And Son.
58. Lockwood, G.B. (2001). Techniques for gas chromatography of volatile terpenoids from a range of matrices. *Journal of Chromatography A*, 936, 23-31.
59. Romanenko, E.P., Tkachev, A.V. (2006). Identification by GC-MS of Cymene Isomers and 3,7,7-Trimethylcyclohepta-1,3,5-Triene in Essential Oils. *Chemistry of Natural Compounds*, 42(6), 699-701.
60. Merfort, I. (2002). Review of The Analytical Techniques for Sesquiterpenes and Sesquiterpene Lactones. *Journal of Chromatography A*, 967, 115–130.
61. Heravi, M. J., Zekavat, B., Seresti, H. (2006). Characterization of essential oil components of Iranian *geranium oil* using gas chromatography-mass spectrometry combined with chemometric resolution techniques. *Journal of Chromatography A*, 1114, 154-163.
62. Liang, Y. Z., Xie, P., Chan, K. (2004). Quality Control of Herbal Medicines. *Journal of Chromatography B*, 812, 53-70.
63. Bianchi, F., Careri, M., Mangia, A., Musci, M. (2007). Retention indices in the analysis of food aroma volatile compounds in temperature-programmed gas chromatography: Database creation and evaluation of precision and robustness. *J. Sep. Sci.*, 30, 563-572.

64. Richardson, J.H., Peterson, R.V. (1974). *Systematic materials analysis*. London: Academic Press, Inc. Ltd.
65. Rouessac, F., Rouessac, A. (2000). *Chemical Analysis Modern Instrumentation Methods and Techniques*. England: John Wiley & Sons, Ltd.
66. Holley, K., Pennington, M., Phillips, P. (1995). Gas Chromatography in Food Analysis: an introduction. *Nutrition & Science*, pp, 10-12.
67. Küçükbay, F. Z., Y.L. ders notları.
68. Ewing, G.W. (1975). *Instrumental Methods of Chemical Analysis*. New York: McGRAW-HILL BOOK COMPANY.
69. Fifield, F.W., Haines, P.J. (200). *Environmental Analytical Chemistry*. USA: Blackwell Science Ltd.
70. Bender, G.T. (1987). *Principles of Chemical Instrumentation*. Philadelphia: W. B. Saunders Company.
71. Kandler, E. (2004). Gas Chromatography. Institute for Analytical Chemistry, University of Vienna.
72. Marriott, P., Marriott, R.X., Cornwell, C. (2001). Gas chromatographic technologies for the analysis of essential oils. *Journal of Chromatography A*, 936, 1–22.
73. Ansari, T.M., Ikram, N., Najam-ul-Haq, M., Fayyaz, I., Fayyaz, Q., Ghafoor I., Khalid, N. (2004). Essential Trace Metal (Zinc, Manganese, Copper and Iron) Levels in Plants of Medicinal Importance. *Journal of Biological Sciences*, 4, 95-99.
74. Saracoglu, S., Saygi, K.O., Uluozlu, O.D., Tuzen, M., Soylak, M. (2007). Determination of trace element contents of baby food from Turkey. *Food Chemistry*, 105, 280-285.
75. Gençcelep, H., Uzun, Y., Tunçtürk, Y., Demirel, K. (2009) . Determination of mineral contents of wild-grown edible mushrooms. *Food Chemistry*, 113, 1033–1036.
76. Lozak, A., Soltyk, K., Ostapczuk, P., Fijalek, Z. (2002). Determination of selected trace elements in herbs and their infusions. *The Science of the Total Environment*, 289, 33-40.

77. Javied, S., Mehmood, T., Chaudhry, M.M., Tufail, M., Irfan, N. (2009). Heavy metal pollution from phosphate rock used for the production of fertilizer in Pakistan. *Microchemical Journal*, 91, 94-99.
78. Ražić, S., Onjia, A., Potkonjak, B. (2003). Trace elements analysis of *Echinacea purpurea*-herbal medicinal. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 33, 845- 850.
79. Singh, V., Garg, A.N. (1997). Availability of Essential Trace Elements in Ayurvedic Indian Medicinal Herbs using Instrumental Neutron Activation Analysis. *Appl. Radiat. Isot*, 48, 97-101.
80. Sanchez-Castillo, C.P., Dewey, P.J.S., Aguirre, A., Lara, J.J., Vaca, R., Barra, P.L., Ortiz, M., Escamilla, I., James, W.P.T. (1998). The Mineral Content of Mexican Fruits and Vegetables. *Journal Of Food Composition And Analysis*, 11, 340–356.
81. Ekholm, P., Reinivuo, H., Mattila, P., Pakkala, H., Koponen, J., Happonen, A., Hellström, J., Ovaskainen, M.L. (2007). Changes in the mineral and trace element contents of cereals, fruits and vegetables in Finland. *Journal of Food Composition and Analysis*, 20, 487–495.
82. Al-Shwafi, N.A., Rushdi, A. I. (2008). Heavy metal concentrations in marine green, brown, and red seaweeds from coastal waters of Yemen, the Gulf of Aden. *Environ Geol*, 55, 653–660.
83. Reddy, P.R.K., Reddy, S.J. (1997). Elemental concentrations in medicinally important leafy materials. *Chemosphere*, 34, 2193-2212.
84. Datnoff, L.E., Emler, W.H., Huber, D.M. (2007). *Mineral Nutrition and Plant Disease*. USA: The American Phytopathological Society.
85. Kacar, B., İnal, A. (2008). *Bitki Analizleri*. Ankara, Türkiye: Nobel Yayın Dağıtım.
86. Abdelrahman, M.M. (2008). The effect of high calcium intake by pregnant Awassi ewes at late gestation on minerals status and performance of ewes and newborn lambs. *Livestock Science*, 117, 15-23.
87. Tezcan, R., Tezcan, H. (2007). *Metaller Kimyası*. Ankara, Türkiye: Nobel Yayın Dağıtım.



88. Manso, M., Carvalho, M.L., Nunes, M.L. (2007). Characterization of essential and toxic elements in cephalopod tissues by EDXRF and AAS. *X-RAY Spectrometry*, 36, 413-418.
89. Kumar, A., Nair, A.G.C., Reddy, A.V.R., Garg, A.N. (2005). Analysis of essential elements in *Pragya-peya*—a herbal drink and its constituents by neutron activation. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 37, 631-638.
90. Raju, G.J.R., Sarita, P., Murty, G.A.V.R., Kumar, M.R., Reddy, B.S., Charles, M.J., Lakshminarayana, S., Reddy, T.S., Reddy, S.B., Vijayan, V. (2006). Estimation of trace elements in some anti-diabetic medicinal plants using PIXE technique. *Applied Radiation and Isotopes*, 64, 893-900.
91. Kaiser, J., Galiova, M., Novotny, K., Cervenka, R., Reale, L., Novoty, J., Liska, M., Samek, O., Kanicky, V., Hrdlicka, A., Stejskal, K., Adam, V., Kizek, R. (2009). Mapping of lead, magnezium and copper accumulation in plant tissues by laser induced breakdown spectroscopy and laser-ablation inductively coupled plasma mass spectrometry. *Spectrochimica Acta Part B*, 64, 67-73.
92. Rahman, S., Waheed, S. (2009). Validation of INAA and AAS analysis protocols for whole blood: A study on cardiovascular and malignant hypertensive patients. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 279(3), 915-921.
93. Miklós, E., Sarjala, T. (2002). Correlation between the levels of potassium and polyamines in the leaves of grapevine. *Acta Biologica Szegediensis*, 46(3-4), 203-204.
94. Reynold, C.V., Alarcon, M.N., Serana, H.L.G., Martinez, M.C.L. (2008). Copper in foods, beverages and waters from South East Spain: influencing factors and daily dietary intake by the Andalusian population. *Food Additives and Contaminants*, 25(8), 937-945.
95. Omode, P.E., Ademukola, S.A. (2008). Determination of Trace Metals Southern Nigerian Honey by Use of Atomic Absorption Spectroscopy. *Spectroscopy Letters*, 41,328-331.

96. Adams, J.Y.U., Keen, C.L. (2005). Copper, oxidative stress, and human health. *Molecular Aspects of Medicine*, 26, 268–298.
97. Sekeroglu, N., Ozkutlu, F., Kara, S.M., Ozguven, M. (2008) Determination of cadmium and selected micronutrients in commonly used and traded medicinal plants in Turkey. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 88, 86-90.
98. Sarkar, R., Basavaraj, B., Kar, S. (2008). Iron and Calcium Availability to Groundnut Plants as Affected by Calcium Carbonate and Water Levels in Calcareous Soil. *Journal of Crop Improvement*, 21(2), 209-220.
99. Goldhaber, S.B. (2003). Trace element risk assessment: essentiality vs. toxicity. *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, 38, 232-242.
100. Santos, L.M.G., Araujo, R.G.O., Welz, B., Jacob, S.C., Vale, M.G.R., Ross, H.B. (2009). Simultaneous determination of Cd and Fe in grain products using direct solid sampling and high-resolution continuum source electrothermal atomic absorption spectrometry. *Talanta*, 78, 577-583.
101. Harrington, C.F., Elahi, S., Merson, S.A., Ponnampalavanar, P.(2001) A Method for the Quantitative Analysis of Iron Speciation in Meat by Using a Combination of Spectrophotometric Methods and High-Performance Liquid Chromatography Coupled to Sector Field Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry *Anal. Chem.*, 73 (18), 4422-4427.
102. Fatima, N., Maqsood, Z.T., Khan, B. (2005). Study of Some Micronutrients in Selected Medicinal Plants. *Scientia Iranica*, 12, 269-273.
103. Benzo, Z., Zoltan, T., Murillo, M., Quintal, M., Salas, J., Marcano, E., Gomez, C. (2006). Determination of Trace Manganese and Ni in Neem oil by ETA-AAS with Emulsion Sample Introduction. *JAOCS*, 83, 401-405.
104. Steponeniene, L., Tautkus, S., Kazlauskas, R. (2003). Determination of zinc in plants and grains by atomic absorption spectrometry. *Chemija*, 14(2), 99-102.
105. Rajmohan, N., Elango, L. (2005). Distribution of iron, manganese, zinc and atrazine in groundwater in parts of palar and cheyyar river basins, South India. *Environmental Monitoring and Assessment*, 107, 115-131.
106. Masten, S. (2000). **Aluminum Compounds**. Doktora tezi, National Institute of Environmental Health Sciences, North Carolina.

107. López, F.F., Cabrera, C., Lorenzo, M.L., López, M.C. (2000). Aluminium levels in spices and aromatic herbs. *The Science of the Total Environment*, 257, 191-197.
108. Street, R., Drábek, O., Száková, J., Mládková, L. (2007). Total content and speciation of aluminium in tea leaves and tea infusions. *Food Chemistry*, 104, 1662-1669.
109. Vanloot, P., Boudenne, J.L., Vassalo, L., Sergent, M., Coulomb, B. (2007). Experimental design approach for the solid-phase extraction of residual aluminium coagulants in treated waters. *Talanta*, 73, 237–245.
110. Ni, Y., Huang, C., Kokot, S. (2007). Simultaneous determination of iron and aluminium by differential kinetic spectrophotometric method and chemometrics. *Analytica Chimica Acta*, 599, 209–218.
111. Kazi, T.G., Jalbani, N., b, Baig, J.A., Afridi, H.I., Kandhro, G.A., Arain, M.B., Jamali, M.K., Shah, A.Q. (2009). Determination of toxic elements in infant formulae by using electrothermal atomic absorption spectrometer. *Food and Chemical Toxicology*, xxx, xxx–xxx.
112. Ventura, M.G., Stibilj, V., Freitas, M.C., Pacheco, A.M.G. (2009). Determination of ultratrace levels of selenium in fruit and vegetable samples grown and consumed in Portugal. *Food Chemistry*, 115, 200–206.
113. Suvadhan, K., Kumar, K.S., Rekha, D., Kiran, K., Jaya raj, B., Naidu, G.K.M., Chiranjeevi, P. (2007). Selenium determination in various vegetable samples by spectrophotometry. *Food Chemistry*, 103, 1044-1048.
114. Küçükbay, F.Z., Karaca, İ. (2008). Levels of some trace elements and minerals in fruit juice concentrates (pekmez) from various fruits grown in Turkey. *Advances in Food Sciences*, 30(2), 89-93.
115. Nowak, B.H. (2008). Effect of selenium on selected macronutrients in maize plants. *J. Elementol*, 13(4), 513-519.
116. Alarcón, J.P.D., Alarcón, M.N., Serrana, H.L.G., Martínez, M.C.L. (1996). Determination of selenium in cereals, legumes and dry fruits from southeastern Spain for calculation of daily dietary intake. *The Science of the Total Environment*, 184, 183-189.

117. Ansari, R., Kazi, T.G., Jamali, M.K., Arain, B.M., Wagan, M.D., Jalbani, N., Afridi, H.I., Shah, A.Q. (2009). Variation in accumulation of heavy metals in different varieties of sunflower seed oil with the aid of multivariate technique. *Food Chemistry*, 115, 318-323.
118. Adei, E., Adaboh, K.F. (2008). Toxic (Pb, Cd, Hg) and essential (Fe, Cu, Zn, Mn) metal content of liver tissue of some domestic and bush animal in Ghana. *Food Additives and Contaminants*, 1(2), 100-105.
119. **E. Kuyumcu., İ. Karaca., F.Z. Küçükbay.** (Ağustos 2007). **Üretimden tüketime kadarki işlemlerde şeker pancarı örneklerinde ve yetiştigi toprak numunelerinde eser element ve mineral tayini** [ANL076P]. 21. Ulusal Kimya Kongresi, , Malatya.
120. Chizzola, R., Michitsch, H., Franz, C. (2003). Monitoring of metallic micronutrients and heavy metals in herbs, spices and medicinal plants from Austria. *Eur Food Res Technol*, 216, 407-411.
121. Özkan, M.H., Gürkan, R., Özkan, A., Akçay, M. (2005). Determination of manganese and lead in roadside soil samples by FAAS with ultrasound assisted leashing. *Journal of Analytical Chemistry*, 60(5), 469-474.
122. Zheljaskov, V.D., McNeil, P. (2008). Comparison of five digestion procedures for recovery of nutrients and trace elements in plant tissue. *Journal of Plant Nutrition*, 31, 1937-1946.
123. Capar, S.G., Mindak, W.R., Cheng, J. (2007). Analysis of food for toxic elements. *Anal Bioanal Chem*, 389, 159-169.
124. Shaole, W., Feng, X., Wittmeier, A. (1997). Microwave Digestion of Plant and Grain Reference Materials in Nitric Acid or a Mixture of Nitric Acid and Hydrogen Peroxide for the Determination of Multi-elements by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 12, 797-806.
125. Sneddon, J., Hardaway, C., Bobbadi, K.K., Reddy, A.K. (2006). Sample preparation of solid samples for metal determination by atomik spektroskopy-an overview and selected recent applications. *Applied Spectroscopy Reviews*, 41, 1-14.

126. Bakkali, K., Martos, N.R., Souhail, B., Ballesteros, E. (2009). Characterization of trace metals in vegetables by graphite furnace atomic absorption spectrometry after closed vessel microwave digestion. *Food Chemistry*, 116, 590-594.
127. Oleszczuk, N., Castro, J.T., Silva, M.M., Korn, M.G.A., Welz, B., Vale, M.G.R. (2007). Method development for the determination of manganese, cobalt and copper in green coffee comparing direct solid sampling electrothermal atomic absorption spectrometry and inductively coupled plasma optical emission spectrometry. *Talanta*, 73, 862-869.
128. Dolan, S.P., Capar, S.G. (2002). Multi-element analysis of food by microwave digestion and inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry. *Journal of Food Composition and Analysis*, 15, 593-615.
129. Patnaik, P. (2004). *Dean's analytical chemistry handbook*. New York: McGraw-Hill.
130. Caldas, N.M., Raposo Jr., J.L., Neto, J.A.G., Barbosa Jr., F. (2009). Effect of modifiers for As, Cu and Pb determinations in sugar-cane spirits by GF AAS. *Food Chemistry*, 113, 1266-1271.
131. Yersel, M. (2005). **Separation of trace antimony and arsenic prior to hydride generation atomic absorption spectrometric determination.** Yüksek lisans tezi, İzmir Institute of Technology, İzmir.
132. Ertas, O.S., Tezel, H. (2004). A validated cold vapour-AAS method for determining mercury in human red blood cells. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 36, 893-897.
133. Nieman, S.H. (1971). *Enstrumental Analiz İlkeleri* (E. Kılıç, F. Köseoğlu, H. Yılmaz, Çev.) . Ankara: Bilim Yayıncılık.
134. Lagalante, A.F. (1999). Atomic Absorption Spectroscopy: A Tutorial Review\*. *Applied Spectroscopy Reviews*, 34(3), 173-189.
135. Braun, P. Gold Analysis in Alkaline Cyanide Solutions [Elektronik Sürüm]. Nevada: **A society of mineral analysis publication.**
136. Skočibušić, M., Bezić, N., Dunkić, V., Radonić, A. (2004). Antibacterial activity of *Achillea clavennae* essential oil against respiratory tract pathogens. *Fitoterapia*, 75, 733-736.

137. Tabanca, N., Kırimer, N., Demirci, B., Demirci, F., Baser, K.H.C. (2001). Composition and Antimicrobial Activity of the Essential Oils of *Micromeria cristata* subsp. *phrygia* and the Enantiomeric Distribution of Borneol. *J. Agric. Food Chem*, 49, 4300-4303.
138. Viljoen, A.M., Subramoney, S., Vuuren, S.F., Baser, K.H.C., Demirci, B. (2005). The composition, geographical variation and antimicrobial activity of *Lippia javanica* (Verbenaceae) leaf essential oils. *Journal of Ethnopharmacology*, 96, 271–277.
139. Goren, A.C., Bilsel, G., Bilsel, M., Huseyin Demir, Kocabas, E.E. (2003). Analysis of Essential Oil of *Coridothymus capitatus* (L.) and Its Antibacterial and Antifungal Activity. *Z. Naturforsch.*, 58, 687-690.
140. Yeşilada, E., Sezik, E., Honda, G., Takaishi, Y., Takeda, Y., Tanaka, T. (1999). Traditional medicine in Turkey IX: Folk medicine in north-west Anatolia. *Journal of Ethnopharmacology*, 64, 195–210.
141. Sezik, E., Yesilada, E., Shadidoyatov, H., Kulivey, Z., Nigmatullaev, A.M., Aripov, H.N., Takaishi, Y., Takeda, Y., Honda, G. (2004). Folk medicine in Uzbekistan I. Toshkent, Djizzax, and Samarqand provinces. *Journal of Ethnopharmacology*, 92, 197–207.
142. Tuzlacı, E., Aymaz, P.E. (2001). Turkish folk medicinal plants, Part IV: Gönen (Balıkesir). *Fitoterapia*, 72, 323-343.
143. Ulukanli, Z., Ulukanli, S., Ozbay, H., Ilcim, A., Tuzcu, M. (2005). Antimicrobial Activities of Some Plants from the Eastern Anatolia Region of Turkey. *Pharmaceutical Biology*, 43(4), 334–339.
144. Tasdemir, D., Dönmez, A.A., Çalı, I., Rüedi, P. (2004). Evaluation of Biological Activity of Turkish Plants. Rapid Screening for the Antimicrobial, Antioxidant, and Acetylcholinesterase Inhibitory Potential by TLC Bioautographic Methods. *Pharmaceutical Biology*, 42, 374–383.
145. Miraldi, E., Ferri, S., Mostaghimi, V. (2001). Botanical drugs and preparations in the traditional medicine of West Azerbaijan (Iran). *Journal of Ethnopharmacology*, 75, 77–87.

146. Sezik, E., Yeşilada, E., Honda, G., Takaishi, Y., Takeda, Y., Tanaka, T. (2001). Traditional medicine in Turkey X. Folk medicine in Central Anatolia. *Journal of Ethnopharmacology*, 75, 95–115.
147. Leśniewicz, A., Jaworska, K., Zyrnicki, W. (2006). Macro- and micro-nutrients and their bioavailability in polish herbal medicaments. *Food Chemistry*, 99, 670–679.
148. Lans, C., Turner, N., Khan, T., Brauer, G., Boepple, W. (2007). Ethnoveterinary medicines used for ruminants in British Columbia, Canada. *Journal of Ethnobiology and Ethnomedicine*, 3:11, 1-22.
149. Aburjai, T., Hudaib, M., Tayyem, R., Yousef, M., Qishawi, M. (2007). Ethnopharmacological survey of medicinal herbs in Jordan, the Ajloun Heights region. *Journal of Ethnopharmacology*, 110, 294–304.
150. Hanlidou, E., Karousou, R., Kleftoyanni, V., Kokkini, S. (2004). The herbal market of Thessaloniki (N Greece) and its relation to the ethnobotanical tradition. *Journal of Ethnopharmacology*, 91, 281–299.
151. Al-Qura'n, S. (2009). Ethnopharmacological survey of wild medicinal plants in Showbak, Jordan. *Journal of Ethnopharmacology*, 123, 45-50.
152. Baltrushes, N. (2005). **Medical Ethnobotany, Phytochemistry, and Bioactivity of the Ferns of Moorea, French Polynesia.** Doktora tezi, California.
153. Kobayashi, A., Hachiya, A., Ohuchi, A., Kitahara, T., Takema, Y. (2002). Inhibitory Mechanism of an Extract of *Althaea officinalis* L. on Endothelin-1-Induced Melanocyte Activation. *Biol. Pharm. Bull.*, 25(2), 229—234.
154. Miraldi, E., Ferri, S., Mostaghimi, V. (2001). Botanical drugs and preparations in the traditional medicine of West Azerbaijan (Iran). *Journal of Ethnopharmacology*, 75, 77–87.
155. Ivancheva, S., Stantcheva, B. (2000). Ethnobotanical inventory of medicinal plants in Bulgaria. *Journal of Ethnopharmacology*, 69, 165–172.
156. Jaric, S., Popovic, Z., Macukanovic-Jocic, M., Djurdjevic, L., Mijatovic, M., Karadzic, B., Mitrovic, M., Pavlovic, P. (2007). An ethnobotanical study on the usage of wild medicinal herbs from Kopaonik Mountain (Central Serbia). *Journal of Ethnopharmacology*, 111, 160–175.

157. Rodriguez-Fragoso, L., Reyes-Esparza, J., Burchiel, S.W., Herrera-Ruiz, D., Torres, D. (2008). Risks and benefits of commonly used herbal medicines in Mexico. *Toxicology and Applied Pharmacology*, 227, 125-135.
158. Jassbi, A.R. (2006). Chemistry and biological activity of secondary metabolites in Euphorbia from Iran. *Phytochemistry*, 67, 1977-1984.
159. Li, J.W., Fan, L.P., Ding, S.D., Ding, X.L. (2007). Nutritional composition of five cultivars of chinese jujube. *Food Chemistry*, 103, 454-460.
160. Asghari, G., Lockwood, G.B. (2002). Stereospecific Biotransformation of ( $\pm$ ) Phenylethyl Propionate by Cell Cultures of *Peganum harmala* L. *Iranian Biomedical Journal*, 6(1),43-46.
161. Sokmen, A., Jones, B.M., Erturk, M.(1999). The in vitro antibacterial activity of Turkish medicinal plants. *Journal of Ethnopharmacology*, 67, 79-86.
162. Diaz, A., Kite, G. C.(2006). Why be a rewarding trap? The evolution of floral rewards in *Arum* (Araceae), a genus characterized by saprophilous pollination systems. *Biological Journal of the Linnean Society*, 88, 257-268.
163. Veberic, R., Jakopic, J., Stampar, F., Schmitzer, V. (2009). European elderberry (*Sambucus nigra* L.) rich in sugars, organic acids, anthocyanins and selected polyphenols. *Food Chemistry*, 114, 511-515.
164. Miraldi, E., Ferri, S., Mostaghimi, V. (2001). Botanical drugs and preparations in the traditional medicine of West Azerbaijan (Iran). *Journal of Ethnopharmacology*, 75, 77-87.
165. Liu, L., Song, G., Hu, Y. (2007). GC-MS Analysis of the Essential Oils of *Piper nigrum* L. and *Piper longum* L. *Chromatographia*, 66, 785-790.
166. Frishman, W.H., MD, Beravol, P., MS, Carosella, C.MD. (2009). Alternative and Complementary Medicine for Preventing and Treating Cardiovascular Disease. *Dis Mon*, 5, 121-192.
167. Menon, A.N., Chacko, S., Narayanan, C. S. (1999). Free and glycosidically bound volatiles of cardamom (*Elettaria cardamomum* Maton var. *miniscula* Burkill). *Flavour and fragrance journal*, 14, 65-68.
168. **Kuyumcu, E., Küçükbay, F.Z., Arabacı, T. (Ekim 2008). Halk İlacı Olarak Kullanılan Bazı *Origanum*, *Satureja* ve *Thymus* Türlerinde Mineral ve Eser Element Tayini [AKP 36]. Ulusal Kimya Kongresi, Mağusa- K.K.T.C.**



169. Dagdemir, E., Cakmakci, S., Gundogdu, E. (2009). Effect of *Thymus haussknechtii* and *Origanum acutidens* essential oils on the stability of cow milk butter. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, 111, 0000–0000.
170. Zaidi, S.F.H., Yamada, K., Kadowaki, M., Usmanhani, K., Sugiyama, T. (2009). Bactericidal activity of medicinal plants, employed for the treatment of gastrointestinal ailments, against *Helicobacter pylori*. *Journal of Ethnopharmacology*, 121, 286–291.
171. Ghomi, J.S., Ebrahimabadi, A.H., Bidgoli, Z.D., Batooli, H. (2009). GC/MS analysis and in vitro antioxidant activity of essential oil and methanol extracts of *Thymus caramanicus* Jalas and its main constituent carvacrol. *Food Chemistry*, 115, 1524–1528.
172. Unal, E.L., Mavi, A., Kara, A.A., Cakir, A., Şengül, Yildirim, M.A. (2008). Antimicrobial and Antioxidant Activities of Some Plants Used as Remedies in Turkish Traditional Medicine. *Pharmaceutical Biology*, 46(3), 207–224.
173. Tepe, B., Daferera, D., Sökmen, M., Polissiou, M., Sökmen, A. (2004). In Vitro Antimicrobial and Antioxidant Activities of the Essential Oils and Various Extracts of *Thymus eigi* M. Zohary et P.H. Davis. *J. Agric. Food Chem.*, 52, 1132-1137.
174. Türk Farmakopesi-I (Avrupa Farmakopesi Adaptasyonu). (2004). Ankara: T.C. Sağlık Bakanlığı İlaç ve Eczacılık Genel Müdürlüğü.
175. Ferhat, M.A., Meklati, B.Y., Smadja, J., Chemat, F. (2006). An improved microwave Clevenger apparatus for distillation of essential oils from orange peel. *Journal of Chromatography A*, 1112, 121–126.
176. Li, L., Wu, J.Z., Han, T., Lu-ping Qin, L.P. (2008). Chemical Composition Of The Essential Oil And Ether Extract From *Rhytidium rugosum*. *Chemistry of Natural Compounds*, 44( 6),797-799.
177. Santos, F.A., Rao, V.S.N. (2000). Antiinflammatory and Antinociceptive Effects of 1,8-Cineole a Terpenoid Oxide Present in many Plant Essential Oils. *Phytother. Res.* 14, 240–244.
178. Peana, A.T., D'Aquila, P.S., Panin, F., Serra, G., Pippia1, P., Moretti, M.D.L. (2002). Anti-inflammatory activity of linalool and linalyl acetate constituents of essential oils. *Phytomedicine*, 9, 721–726,

179. Landa, P., Kokoska<sup>1</sup>, L., Pribylova, M., Vanek, T., Marsik, P. (2009). *In vitro* Anti-inflammatory Activity of Carvacrol: Inhibitory Effect on COX-2 Catalyzed Prostaglandin E2 Biosynthesis. *Arch Pharm Res*, 32(1), 75-78.
180. Lee, J., Jung, E., Yu, H., Kim, Y., Ha, J., Kim, Y.S., Park, D. (2008). Mechanisms of carvacrol-induced expression of type I collagen gene. *Journal of Dermatological Science*, 52, 160-169.
181. Tung, Y.T., Chua, M.T., Wang, S.Y., Chang, S.T. (2008). Anti-inflammation activities of essential oil and its constituents from indigenous cinnamon (*Cinnamomum osmophloeum*) twigs. *Bioresource Technology*, 99, 3908–3913.
182. Milde, J., Elstner, E.F., Graßmann, J. (2004). Synergistic inhibition of low-density lipoprotein oxidation by rutin,  $\gamma$ -terpinene, and ascorbic acid. *Phytomedicine*, 11, 105–113.
183. Kotan, R., Dadasoglu, F., Kordali, S., Cakır, A., Dikbas, N., Cakmakçı, R. (2007). Antibacterial activity of essential oils extracted from some medicinal plants, carvacrol and thymol on *Xanthomonas axonopodis* pv. *vesicatoria* (Doidge) Dye causes bacterial spot disease on pepper and tomato. *Journal of Agricultural Technology*, 3(2), 299-306.
184. Juhás, Š., Bujňáková, D., Reháč, P., Čikoš, Š., Czikková, S., Veselá, J., Il'ková, G., Koppel, J. (2008). Anti-Inflammatory Effects of Thyme Essential Oil in Mice. *Acta Vet. Brno*, 77, 327–334.
185. Varel, V.H. (2002). Carvacrol and Thymol Reduce Swine Waste Odor and Pathogens: Stability of Oils. *Current Microbiology*, 44, 38–43.
186. Uluozlu, O.D., Tuzen, M., Mendil, D., Soylak, M. (2009). Assessment of trace element contents of chicken products from Turkey. *Journal of Hazardous Materials*, 163, 982–987.
187. Jorhem, L., Astrand, C., Sundström, B., Baxter, M., Stokes, P., Lewis, J., Grawe, K.P. (2008). Elements in rice on the Swedish market: Part 2. Chromium, copper, iron, manganese, platinum, rubidium, selenium and zinc. *Food Additives and Contaminants*, 25(7), 841-850.

188. Tripathi, R.M., Mahapatra, S., Raghunath, R., Kumar, A.V., Sadasivan, S. (2002). Daily intake of aluminium by adult population of Mumbai, India. *The Science of the Total Environment*, 299, 73-77.
189. Barroso, M.F., Silva, A., Ramos, S., Oliva-Teles, M.T., Delerue-Matos, C., Sales, M.G.F., Oliveira, M.B.P.P. (2009). Flavoured versus natural waters: Macromineral (Ca, Mg, K, Na) and micromineral (Fe, Cu, Zn) contents. *Food Chemistry*, 116, 580–589.

**SUNULMUŞ BİLDİRİLER**

1. **Kuyumcu, E., Karaca, İ., Küçükbay, F.Z., (Ağustos 2007). Üretimden tüketime kadarki işlemlerde şeker pancarı örneklerinde ve yetiştiği toprak numunelerinde eser element ve mineral tayini [ANL076P]. 21. Ulusal Kimya Kongresi, Malatya.**
2. **Kuyumcu, E., Küçükbay, F.Z., Arabacı, T. (Haziran 2008). *Achillea Formosa L.* Bitkisinin Uçucu Yağ İçeriğinin GC/MS ile Tayini [P-46]. IV. Ulusal Analitik Kimya Kongresi, ELAZIĞ.**
3. **Kuyumcu, E., Küçükbay, F.Z., Arabacı, T. (Ekim 2008). Halk İlacı Olarak Kullanılan Bazı *Origanum, Satureja* ve *Thymus* Türlerinde Mineral ve Eser Element Tayini [AKP 36]. Ulusal Kimya Kongresi, Mağusa- K.K.T.C.**
4. **Kuyumcu, E., Küçükbay, F.Z., Arabacı, T. (Ekim 2008). *Achillea Boissieri L.* Bitkisinin Uçucu Yağ İçeriğinin GC/MS ile Tayini [AKP 43]. Ulusal Kimya Kongresi, Mağusa- K.K.T.C.**
5. **Küçükbay, F.Z., Kuyumcu, E., Arabacı, T. (15-17 June). Composition of The Essential Oil of *Thymus eriocalyx* (Ronniger) Jelas from Turkey [P-4]. 8<sup>th</sup> International Symposium on the Chemistry of Natural Compounds, 8<sup>th</sup> SCNC Eskişehir, TURKEY.**

## ÖZGEÇMİŞ

1982 Kahramanmaraş doğumluyum. İlk, orta ve lise eğitimimi Mersin de tamamladıktan sonra İnönü Üniversitesi Kimya Öğretmenliğinden 2005 yılında üçüncülükle mezun oldum. Aynı yıl İnönü Üniversitesi Eczacılık Fakültesinde başladığım iş yaşamıma, 2006 yılında aynı fakültenin Analitik Kimya Anabilim Dalında yüksek lisans eğitimime başlayarak devam ettim. 2007 yılından beri de aynı ana bilim dalında Araştırma Görevlisi olarak çalışmaya devam etmekteyim.