



**T.C.
YALOVA ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ**

**KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ BİLİM DALI**

**$\text{AsO}_4^{3-}/\text{AsO}_3^{3-}$ (ARSENAT/ARSENİT) REDOKS ÇİFTİ KULLANILARAK TOPLAM
ANTİOKSİDAN KAPASİTE TAYİNİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ZÜLAL BALOĞLU

**DANIŞMAN
PROF. DR. FEHİME JÜLİDE HIZAL YÜCESOY**

**YALOVA
AĞUSTOS 2024**



T.C.
YALOVA ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ BİLİM DALI

$\text{AsO}_4^{3-}/\text{AsO}_3^{3-}$ (ARSENAT/ARSENİT) REDOKS ÇİFTİ KULLANILARAK TOPLAM
ANTİOKSİDAN KAPASİTE TAYİNİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ZÜLAL BALOĞLU
218110006

DANIŞMAN: PROF. DR. FEHİME JÜLİDE HIZAL YÜCESOY

YALOVA
AĞUSTOS 2024

ETİK BEYAN

Yalova Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Tez Yazım Kuralları'na uygun olarak hazırladığım “ $\text{AsO}_4^{3-}/\text{AsO}_3^{3-}$ (ARSENAT/ARSENİT) REDOKS ÇİFTİ KULLANILARAK TOPLAM ANTİOKSİDAN KAPASİTE TAYİNİ” başlıklı bu tez çalışmada; tez içinde sunduğum verileri, bilgileri ve dokümanları akademik ve etik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi, tüm bilgi, belge, değerlendirme ve sonuçları bilimsel etik ve ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu, tez çalışmada yararlandığım eserlerin tümüne uygun atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi, kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı, bu tezde sunduğum çalışmanın özgün olduğunu bildirir, aksinin tespiti halinde doğabilecek her türlü hukuki sorumluluğu kabul ettiğimi taahhüt ve beyan ederim.

Zülal BALOĞLU





ÖNSÖZ

Yüksek lisans eğitimim boyunca benden yardımlarını esirgemeyen, akademik anlamda bana her zaman destek olan ve doğru yolu gösteren sayın danışman hocam Prof. Dr. Fehime Jülide HIZAL YÜCESOY'a teşekkür ederim. Her zaman yanımda oldukları ve benden desteklerini hiçbir zaman esirgemedikleri için aileme, canım arkadaşım Betül Şebnem ŞİMŞİROĞLU'na ve ABB Kimya sahibi sayın patronum H. Hakan YÜCESOY'a teşekkür ederim.

Bu tez çalışması desteklenmesine olanak sağlayan Yalova Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri (BAP) Koordinasyon Birimine (Proje No: 2023/YL/0016), ayrıca laboratuvar imkanlarının kullanılmasına izin verdiği için ABB Kimya Sanayi Ticaret Ltd. Şti.' ye teşekkür ederim.

Ağustos – 2024

Zülal BALOĞLU





İÇİNDEKİLER

ETİK BEYAN	i
ÖNSÖZ.....	iii
İÇİNDEKİLER	v
SİMGELER ve KISALTMALAR LİSTESİ.....	vii
TABLolar LİSTESİ	ix
ŞEKİLLER LİSTESİ	xi
ÖZET	xiii
ABSTRACT	xv
1. GİRİŞ.....	1
2. MALZEMELER VE YÖNTEMLER	5
2.1. Reaktifler.....	5
2.2. CaMoO ₄ Sentezi	5
2.3. AsNP Temelli Yöntem.....	5
2.4. CUPRAC Testi.....	6
2.5. FRAP Testi	6
2.6. Türk <i>Pistacia Lentiscus</i> ve <i>Aronia (Melanocarpa Suyu)</i> numunelerinin hazırlanması ...	6
2.7. İstatistiksel Değerlendirme.....	7
3. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	9
3.1. TEM Görüntülerinin Yorumlanması.....	9
3.2. Çalışılan Antioksidanlar İçin Önerilen AsNP Bazlı Tahlilin Performansı.....	10
3.3. AsNP Oluşumu ve Renk Gelişimi	10
3.4. Diğer Yöntemlerle Karşılaştırma	13
3.5. Çeşme- <i>Pistacia Lentiscus</i> ve Yalova- <i>Aronia Melanocarpa</i> 'nın TAC'ı	14
4. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	17
KAYNAKLAR.....	19
ÖZGEÇMİŞ	23



SİMGELER ve KISALTMALAR LİSTESİ

SİMGELER

E	: Enerji
ϵ	: Belirli bir dalga boyunda ışığı absorbe etmede bir bileşiğin etkinliği
g	: gram
kg	: kilogram
L	: Litre
mg	: miligram
mL	: mililitre
μ	: Mikro
μmol	: mikromol
mmol	: milimol
mM	: milimolar
N	: Normal
R^2	: Belirleme katsayısı
V	: Volt :

KISALTMALAR

AA	: Askorbik Asit
ABTS	: 2,2'-azino-bis(3-etilbenztiyazolin-6-sülfonat)
Ag	: Gümüş
AgNP-HOCl	: Gümüş Nanopartikül-Hipokloröz Asit
AO	: Antioksidan
As	: Arsenik
AsNP	: Arsenik Nanopartikül
AsO_2^-	: Arsenit
CaMoO_4	: Kalsiyum Molibdat
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	: Kalsiyum Nitrat Tetra Hidrat
CO_2	: Karbon Dioksit
$\text{COONH}_4\text{CH}_3$	: Amonyum Asetat
$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	: Bakır (II) Klorür Dihidrat
CUPRAC	: Kuprik İndirgeyici Antioksidan Kapasitesi
DPPH	: 2,2-difenil-1-pikrilhidrazil
FeCl_3	: Demir (III) Klorür
FC	: Folin Ciocalteu
FRAP	: Ferrik İndirgeyici Antioksidan Güç
GA	: Gallik Asit
GAE	: Gallik Asit Eşdeğer
GAEAC	: Gallik Asit Eşdeğer Antioksidan Kapasite
GC-MS	: Gaz Kromatografisi-Kütle Spektrometresi
H	: Hidrojen
HAsO_2	: Arsenikli Asit
HCl	: Hidroklorik Asit
HCOOH	: Formik Asit
H_2MoO_4	: Molibdik Asit
H_2O	: Hidrojen Dioksit (Su)
LOD	: Nitelik Sınırı

LOQ	: Nicelik Sınırı
Mo	: Molibden
MoO ₄ ²⁺	: Molibden Dioksit
MoO ₄ ²⁻	: Molibdat
NaAsO ₂	: Sodyum Arsenit
Nc	: Neokuproin
NH ₃	: Amonyak
NH ₄ Ac	: Amonyum Asetat
NH ₄ CH ₃ COO	: Amonyum Asetat
(NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ .4H ₂ O	: Amonyum Molibdat Tetra Hidrat
NP	: Nanopartikül
ORAC	: Oksijen Radikal Absorbans Kapasitesi
pH	: Potansiyel Hidrojen
PVP	: Polivinilpirolidon
TAC	: Toplam Antioksidan Kapasitesi
TE	: Troloks Eşdeğer
TEAC	: Troloks Eşdeğer Antioksidan Kapasite
TEM	: Transmisyon Elektron Mikroskobu
TPC	: Toplam Fenolik İçerik
TPTZ	: 2,4,6-tris(2-pyridyl)-s-triazine
TR	: Troloks
W	: Tungsten
Q	: Kuersetin

TABLÖLAR LİSTESİ

Tablo 3.1. Çalışılan antioksidanlar için önerilen AsNP bazlı yöntemlere yönelik regresyon denklemleri, belirleme katsayıları, LOD, LOQ değerleri ve ölçüm sayısı	12
Tablo 3.2. Çeşme-Pistacia Lentiscus ve Yalova-Aronia (Melanocarpa) örneklerinin TAC değerleri	14



ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1. Türk Pistacia Lentiscus'un ultrason dalgası destekli ekstraksiyonu.....	7
Şekil 3.1. AsNP bazlı tahlil reaktifinin TEM görüntüleri (X8000, antioksidan molekülsüz).....	9
Şekil 3.2. Antioksidan molekül varlığında AsNP bazlı tahlilin TEM görüntüleri a) X8000, 500 nm, b) X15K, 200 nm.....	9
Şekil 3.3. AsNP bazlı tahlilin mekanik anlayışı	11
Şekil 3.4. Teorik ve deneysel absorbanların karşılaştırılması a) Q-GA ikili çözümü, b) TR-AA ikili çözümü.....	13





AsO₄³⁻/AsO₃³⁻ (ARSENAT/ARSENİT) REDOKS ÇİFTİ KULLANILARAK TOPLAM ANTİOKSİDAN KAPASİTE TAYİNİ

ÖZET

Bu çalışmada coğrafik işaretli Çeşme-*Pistacia Lentiscus* ve Yalova-*Aronia Melanocarpa* bitkilerinin toplam antioksidan kapasitelerinin belirlenmesi amacıyla iki reaktifli analiz yöntemi geliştirilmiştir. Antioksidan molekül, sodyum meta arsenit ve sodyum molibdat ikili karışımıyla muamele edildiğinde, antioksidan molekülün yapısına bağlı olarak aralarındaki olası redoks reaksiyonu sonucu sarı veya mavi bir renk ortaya çıkar. Deneyler flavonoid tipi (kuersetin ve epikateşin) ve benzoik asit tipi (gallik asit) antioksidanların arsenit reaktifi ile reaksiyona girerek sarı renkli arsenik nanopartikülleri (AsNP) oluşturduğunu göstermiştir. Vitaminler (trolox ve askorbik asit) ise molibdat iyonlarıyla olan reaksiyonları neticesinde mavi rengin oluşmasına sebep olmuştur. Böylece bir materyalin hangi tür antioksidanlara sahip olabileceğinin farklılaşması, antioksidanların aktif gruplarının reaktiflere olan farklı affiniteleri ile sağlanır. Yapılan deneyler sonucunda en yüksek molar absorptivite kuersetin için elde edilmiştir. Önerilen yöntem yakın zamanda coğrafi işaret tescili alan Çeşme-*Pistacia Lentiscus* ve Yalova-*Aronia Melanocarpa* örneklerine uygulanmıştır. Örneklerin toplam antioksidan kapasiteleri (TAC) ayrıca FRAP (Ferrik İndirgeyici Antioksidan Güç) ve CUPRAC (Kuprik İndirgeyici Antioksidan Kapasite) yöntemleriyle belirlenmiştir. Çeşme-*Pistacia Lentiscus* ekstraktı ve distilat örnekleri ile Yalova-*Aronia Melanocarpa* meyve suyunun TAC değerleri sırasıyla 10,78 g GAEAC/kg, 10,22 mg GAEAC/L ve 0,32 g GAEAC/kg olarak belirlendi.

Anahtar Kelimeler: Arsenik Nanopartikül, Molibdat, *Aronia Melanocarpa*, *Pistacia Lentiscus*



DETERMINATION OF TOTAL ANTIOXIDANT CAPACITY BY USING AsO_4^{3-} / AsO_3^{3-} (ARSENATE/ARSENITE) REDOX COUPLE

ABSTRACT

In this study, a two-reagent analysis method was developed to determine the total antioxidant capacities of *Çeşme-Pistacia Lentiscus* and *Yalova-Aronia Melanocarpa* plants, which have geographical indications. When the antioxidant molecule is treated with a binary mixture of sodium meta arsenite and sodium molybdate, a yellow or blue color appears as result of the possible redox reaction between them, depending on the structure of the antioxidant molecule. Experiments have shown that flavonoid type (quercetin and epicatechin) and benzoic acid type (gallic acid) antioxidants react with arsenite reagent to form yellow-colored arsenic nanoparticles (AsNP), while vitamins (trolox and ascorbic acid) react with molybdate ions, causing the development of blue color. Thus, differentiation of which types of antioxidants a material can have is achieved by the different affinities of the active groups of antioxidants to the reagents. As a result of the experiments, the highest molar absorptivity was obtained for quercetin. The proposed method was applied to *Çeşme-Pistacia Lentiscus* and *Yalova-Aronia Melanocarpa* samples, which recently received geographical indication registration. Total antioxidant capacities (TAC) of the samples were also determined by FRAP (Ferric reducing antioxidant power) and CUPRAC (Cupric Reducing Antioxidant Capacity) methods. TAC values of *Çeşme-Pistacia Lentiscus* extract and distillate samples and *Yalova-Aronia Melanocarpa* fruit juice were determined as 10.78 g GAEAC/kg, 10.22 mg GAEAC/L and 0.32 g GAEAC/kg, respectively.

Keywords: Arsenic Nanoparticle, Molibdate, *Aronia Melanocarpa*, *Pistacia Lentiscus*

1. GİRİŞ

Son yıllarda bağışıklık sisteminin zayıf olması birçok hastalığın ortaya çıkmasına neden olduğundan antioksidan içeriği yüksek gıdalara olan talep gün geçtikçe artmaktadır. Bu durum bağışıklık sistemini desteklemek için beslenmede antioksidan içerikli gıdaların tüketilmesine yönelmeyi artırmaktadır. Antioksidanlar gıdalardaki biyoaktif bileşiklerden biridir. Fenolikler, flavonlar ve vitaminler gibi biyoaktif bileşiklerin tüketilmesi, insan vücudunda metabolik reaksiyonlar sonucu oluşan serbest radikalleri nötralize ederek oksidatif hasarın azaltılmasına olanak sağlar. Fasulye, enginar, kakao, kırmızı meyveler, yeşil çay vb. pek çok gıda öncelikle biyoaktif bileşenlere sahip olan, dolayısıyla antioksidan özellik gösteren gıdalar olarak değerlendirilebilir. Söz konusu gıdaların toplam antioksidan kapasitesinin (TAC) belirlenmesi birçok bilim insanı tarafından çeşitli yöntemler kullanılarak gerçekleştirilmiştir (Puangbanlang ve diğerleri, 2019; Mu vd, 2021; Jiménez-Morales vd., 2022; Sarkar vd., 2022; Yang vd., 2022; Gündüz vd., 2023). Yakın zamanda yapılan bir çalışmada Puangbanlang ve arkadaşları bilinen analizleri kullanarak gıda numunelerinin toplam antioksidan kapasitesinin ve toplam fenolik içeriğinin hızlı ve eş zamanlı belirlenmesi için kâğıt bazlı sensör üretmiştir. Söz konusu çalışmada sonuçları valide etmek üzere ABTS (2,2'-azino-bis(3-etilbenzotiazolin-6-sülfonat) radikal katyon) testi, CUPRAC testi ve Folin Ciocalteu (FC) testi kullanılmıştır. Yazarlar makalelerinde, kâğıt sensörün, ilgili testin reaktifinin daha önce döküldüğü dört bölgeye ve üzerine numunenin damlatıldığı bir merkezi bölgeye sahip olduğunu ifade ederek numunenin merkezi bölgeye damlatıldıktan sonra, ilgili testlerin reaktifi ile ön işleme tabi tutulan diğer bölgelere göç ettiğini, böylece her bölgede renk değişimi geliştirilerek tüm tespitlerin eş zamanlı olarak gerçekleştiğini rapor etmişlerdir (Puangbanlang vd., 2019). Orijinal yöntemin uygulanmasıyla elde edilen TAC değerlerinin %95 güven aralığında olduğu belirtilmiştir. Bangladeş'teki farklı bahçelerden toplanan yeşil çay örneklerinin toplam antioksidan kapasiteleri, toplam fenolik içerikleri ve fitokimyasal bileşenleri Sarkar ve arkadaşları tarafından araştırılmıştır. DPPH (2,2-difenil-1-pikrilhidrazil) serbest radikal temizleme yönteminin uygulanması sonucunda elde edilen maksimum değer inhibisyon oranı %78,2 olup, FC yönteminin uygulanmasıyla en yüksek toplam fenolik maddenin 2,25 g GAE/100 g numune olduğu görülmüştür. Kafein, tanen, B1, B2 ve C vitaminleri yeşil çay örneklerinin temel fitokimyasal bileşenleri olarak belirlenmiştir (Sarkar vd., 2022). Başka bir çalışmada ise Alıç meyvesi örneklerinin antioksidan özellikleri Yang ve arkadaşları tarafından araştırılmıştır. Yazarlar toplam antioksidan kapasiteyi ve toplam fenolik içeriği belirlemek için DPPH, ABTS radikal süpürme aktivite analizini, FRAP ve FC analizleriyle gerçekleştirdikleri denemeler

neticesinde en yüksek TAC değerinin ABTS analizinin uygulanmasıyla elde edildiği gözlenmiştir (Yang vd., 2022). Benzer çalışma Gündüz ve arkadaşları tarafından Butterbur örnekleriyle yapılmıştır. Kök, gövde ve yapraktan toplanan örneklerde DPPH, ABTS, FRAP ve FC yöntemleri kullanılmıştır. Tüm analizlerde en yüksek TEAC (trolox eşdeğer antioksidan kapasite) değerlerinin kök örneklerinden elde edildiği görülmüştür (Gündüz vd., 2023).

Pistacia Lentiscus'un antiinflamatuvar ve antioksidan özelliklere sahip olduğu bilinmektedir. Dünyanın Ege ve Akdeniz bölgelerinde yetişen spesifik bir bitkidir. *Pistacia Lentiscus* bitkileri (sakız ağaçları) en çok Türkiye'de Çeşme, İzmir ve Yunanistan'ın Sakız Adası'nda yetiştirilmektedir. Bampouli ve arkadaşları, Yunanistan'ın Sakız Adası'ndan toplanan *Pistacia Lentiscus* var. chia bitkisinin yaprakları ve meyvelerinin kimyasal bileşimini, toplam fenolik içeriğini, antioksidan kapasitesini ve radikal temizleme aktivitesini araştırmıştır (Bampouli vd., 2014; Bampouli vd., 2015). Dört farklı ekstraksiyon yöntemi uygulamışlar ve ekstraksiyon yöntemi ve kurutma işleminin ekstraktların antioksidan aktivitesi üzerinde önemli etkiye sahip olduğu sonucuna varmışlardır. Remila ve arkadaşları, kuzeydoğu Cezayir'den toplanan yaprak ve meyve ekstraktının toplam fenolik içeriğinin ve antioksidan kapasitesinin belirlenmesini incelemiştir. Çalışmada TAC değerleri ORAC yöntemiyle belirlendiği gibi, toplam fenolik içerik (TPC) de FC yöntemi uygulanarak belirlenmiştir. Sonuç olarak yaprak ve meyveler için TPC sırasıyla 429 ve 205 mg CatE/gE; ve TAC değerleri sırasıyla 5865 ve 3664 mg TE/g E olarak belirlenmiştir (Remila vd. 2015). Öte yandan son zamanlarda *Aronia*'nın anti-inflamatuvar, anti-bakteriyel, anti-kanser, antidepresan ve antiyorgunluk etkileri bazı yazarlar tarafından araştırılmaktadır (Oszmianski ve Wojdylo, 2005; Tolić vd., 2015; Błaszczak vd., 2017; Sidor vd., 2019; Doma vd., 2023). *Aronia Melanocarpa*, temel bitkisel besinlere, vitaminlere, antioksidanlara ve biyoaktif maddelere sahip değerli bir meyve olarak bilinmektedir (Lukša vd., 2018). Türkiye'de güçlü antioksidan meyve olarak bilinen *Aronia (Melanocarpa)* bitkisi ilk olarak Yalova'da yetiştirilmiş olup, halihazırda yoğun olarak üretimi yapılmaktadır. Eryaman ve arkadaşları *Aronia (Melanocarpa)* çayı ve meyve suyunun TAC değerlerini FRAP, CUPRAC ve Hipokloröz Asit Modifiye Ag Nanopartikül Tabanlı (AgNP-HOCl) analizleri uygulayarak belirlemişlerdir. *Aronia* çayının TAC değerleri (Trolox eşdeğer antioksidan kapasiteleri-TEAC olarak) AgNP-HOCl, FRAP ve CUPRAC analizlerinden sırasıyla 138,0, 156,8 ve 280,8 mmol/kg olarak belirlendi. *Aronia* suyunun TEAC değerleri AgNP-HOCl, FRAP ve CUPRAC için sırasıyla 12,1, 23,9 ve 43,2 mmol/kg olarak bulunmuştur (Eryaman vd., 2024).

Son zamanlarda yapılan çalışmalar değerlendirildiğinde molibdenin altı değerlikli durumdan beş değerlikli duruma indirgenmesine dayanan FC yönteminin, toplam fenolik içeriğin belirlenmesinde yaygın olarak kullanılan bir yöntem olduğu anlaşılmaktadır (Nerantzaki vd., 2011; Hu vd., 2016; González-Ceballos vd., 2020; Abduh vd., 2023). FC reaktifi fosfomolibdik ve fosfotungstik heteropoliasitlerin bir karışımıdır. Bu reaktifin indirgeyici ajanların çoğuna büyük afiniteye sahip olduğu Karadirek ve arkadaşları tarafından rapor edilmiştir (2016). Affinite, yalnızca $W(VI)/W(V)$ ve $Mo(VI)/Mo(V)$ redoks çiftlerinin indirgeme potansiyellerinden kaynaklanmaz aynı zamanda güçlü bazik ortam (pH 10) fenolik grupların oksitlenmesini destekler (Karadirek vd., 2016). Jakubíková ve arkadaşları, FC yönteminin, Resmi Analitik Kimyagerler Birliği'nin besin takviyelerindeki toplam çözünür fenolik içeriği belirlemek için kullandığı resmi analiz yöntemi olduğuna dikkat çekmiştir (Jakubíková vd., 2022). $Mo(VI)/Mo(V)$ redoks çiftini kullanan diğer yöntem, $Mo(VI)$ 'nin antioksidan yoluyla $Mo(V)$ 'ye indirgenmesine dayanmaktadır. Üretilen $Mo(V)$, güçlü asidik ortamda fosfat anyonlarıyla reaksiyona girerek 695 nm'de maksimum absorbansa sahip yeşil renkli kompleks oluşturur (Prieto vd., 1999). Orijinal iyi bilinen yöntem, anorganik fosfatın belirlenmesi için Fiske ve Subbarrow tarafından sunulmuştur (Fiske ve Subbarrow, 1925). Prieto ve arkadaşları, antioksidan olarak bir indirgeyici ajan ekleyerek yöntemi değiştirmiş, böylelikle antioksidan eşdeğeri $Mo(VI)$ 'nin $Mo(V)$ formuna indirgenmesi sağlanmış ve mavi renk spektrofotometrik olarak ölçülmüştür. TAC değerlerinin geleneksel yöntemler kullanılarak belirlenmesine yönelik birçok çalışma bulunmaktadır. Alternatif yöntemler de çeşitli yazarlar tarafından ortaya atılmıştır (Özyurt vd., 2007; Özyürek vd., 2012; Bener ve Apak, 2017; Akyüz vd., 2020; Kanmaz vd., 2020).

Bu çalışmada antioksidan kapasitenin belirlenmesi için molibdat ve arsenit ikili reaktif karışımından oluşan yeni bir analiz ortaya konmuştur. Çalışma, antioksidanlarla redoks reaksiyonu vermek için iki redoks reaktifinin kullanılması açısından diğerlerinden farklılık göstermektedir. $Mo(VI)$ türü asidik ortamda oksoanyon formunda (MoO_4^{2-}) kullanılmıştır. Diğer reaktif AsO_2^- (metaarsenit) ise deneylerde kullanılan $As(III)$ türüdür. Sodyum arsenitin Siddha ve Ayurveda tıbbında yıllardır tıbbi uygulamalarda kullanıldığı bilinmektedir. Subastri ve arkadaşları, $AsNP$ 'lerin kanser tedavisinde kullanılabileceğini ve bu amaçla yaygın olarak kullanılan arsenik trioksitin olumsuz etkisini azaltabileceğini rapor etmiştir (Subastri vd., 2018). Yukarıda da belirtildiği üzere önerilen bu analizde antioksidan (AO) molekülleri ile reaksiyona girebilecek iki farklı redoks çifti bulunmaktadır. MoO_4^{2-} , AO molekülleri ile reaksiyona girdiğinde Prieto ve arkadaşlarının bildirdiği gibi mavi renkli $Mo(V)$ formuna

indirgenecektir. Reaksiyon ortamında AsO_2^- iyonlarının varlığı, AO moleküllerinin elektron donör türlerinin indirgeme potansiyeline bağlı olarak koşulları değiştirebilmektedir. AO molekülleri AsO_2^- ile reaksiyona girmeyi tercih ederse As(III), sarı emisyon vererek AsNP' ye dönüşecektir. Yapılan denemeler, 415 nm'de ölçülen sarı rengin absorbansının antioksidan konsantrasyonu ile doğrusal olarak ilişkili olduğunu gösterdi. Geliştirilen yöntem, antioksidan özelliğe sahip farklı aktif gruplar için oldukça spesifikdir. Yöntem, *Pistacia Lentiscus* (İzmir, Çeşme'de yetişen ve coğrafi işaretli) ekstraktı, destilatı ve *Aronia Melanocarpa* (Yalova coğrafi işaret tescil belgesi ile korunan) meyve suyuna uygulanmıştır. Sonuçlar CUPRAC ve FRAP yöntemleri uygulanarak elde edilen sonuçlarla karşılaştırılmıştır.



2. MALZEMELER VE YÖNTEMLER

2.1. Reaktifler

$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Kalsiyum nitrat tetrahidrat), $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Amonyum Molibdat tetrahidrat), Üre, L-Askorbik asit, troloks, kuersetin ve epikateşin Sigma-Aldrich'ten satın alınmıştır; analitik saflıkta bakır(II) klorür ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), HCl (Hidroklorik asit) (fuming, 37%), amonyum asetat (NH_4Ac), demir(III) klorür (FeCl_3), 2,4,6-tris(2-pyridyl)-s-triazine (TPTZ), amonyak (NH_3 , 25%), nitrik asit (65%), etanol and 0,1 N NaAsO_2 (Sodyum arsenit) çözeltisi Merck Millipore'dan satın alınmıştır; Polivinilpirolidon (PVP), neokuproin (Nc) ve gallik asit Fluka'dan temin edildi. *Aronia (Melanocarpa)* meyvesi ve çayı, Türkiye Cumhuriyeti Tarım ve Orman Bakanlığı Atatürk Bahçe Bitkileri Merkezi Araştırma Enstitüsü Yalova'dan temin edilmiştir. *Pistacia Lentiscus* var.chia örnekleri HET Yapı Mimarlık A.Ş., İzmir'den temin edilmiştir. İncelenen sakız örneklerinin yağ içeriği firma tarafından GC-MS analizine göre beyan edilmektedir. Örneklerin yağında öncelikli olarak mirsen (%45,3), germacren D (%15,7) ve transkaryofillen (%13,6), α -pinen (%1,5) ve limonen (%1,2) olduğu bildirilmektedir. Oluşan nanopartiküllerin morfolojisini ve tanecik şeklini belirlemek için Transmisyon Elektron Mikroskobu (TEM) (JEM-2100 Plus) kullanıldı.

2.2. CaMoO_4 Sentezi

CaMoO_4 , Minakshi ve arkadaşlarının önerdiği yöntemle göre sentezlendi. $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ve üre distile su (MES mp MINIpure) içerisinde çözüldükten sonra amonyak çözeltisi kullanılarak çözeltinin pH'ı 7'ye ayarlandı. Beyaz ince parçacıklar içeren süspansiyon, buharlaşması için 150°C 'de 2 saat kurutuldu (BINDER ED115). Daha sonra 500°C 'de kül fırınında 4 saat fırımlandı (PROTEK PMF-1103). Stok çözelti olarak %0,2 CaMoO_4 çözeltisi kullanıldı.

2.3. AsNP Temelli Yöntem

1 mL %2 CaMoO_4 çözeltisine 2 mL 0,2 M NaAsO_2 çözeltisi eklendikten sonra karışıma x mL numune ilave edildi. Karışıma son olarak (1-x) mL distile su ilave edildi. Numunelerin absorpsiyonları sarı renkli çözelti için 417 nm'de, mavi renkli çözelti için 750 nm'de ölçüldü. Referans çözeltisi, numune çözeltisi yerine x mL distile su kullanılarak hazırlandı. Yöntemin kümülatiflik özelliği, farklı bileşen oranına sahip kuersetin-galik asit ve trolox-askorbik asit ikili karışımlarına yöntem uygulanarak test edildi.

2.4. CUPRAC Testi

Saf distile su içerisinde 10 mM $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ve 1 M $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$ çözeltileri hazırlandı. Mutlak etanol içerisinde günlük olarak 7.5 mM konsantrasyondaki neokuproin (Nc) çözeltisi hazırlandı. 1 mL Cu (II), 1 mL Nc ve 1 mL $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ çözeltileri karıştırıldıktan sonra bu karışıma 1 mL örnek çözelti ilave edildi ve son hacim saf distile su ile 4,1 mL' ye tamamlandı. Daha sonra dengenin sağlanması için çözelti 30 dakika bekletildi. Ortaya çıkan bakır(I)-neokuproin kompleksinin absorbans ölçümü 450 nm'de gerçekleştirildi.

2.5. FRAP Testi

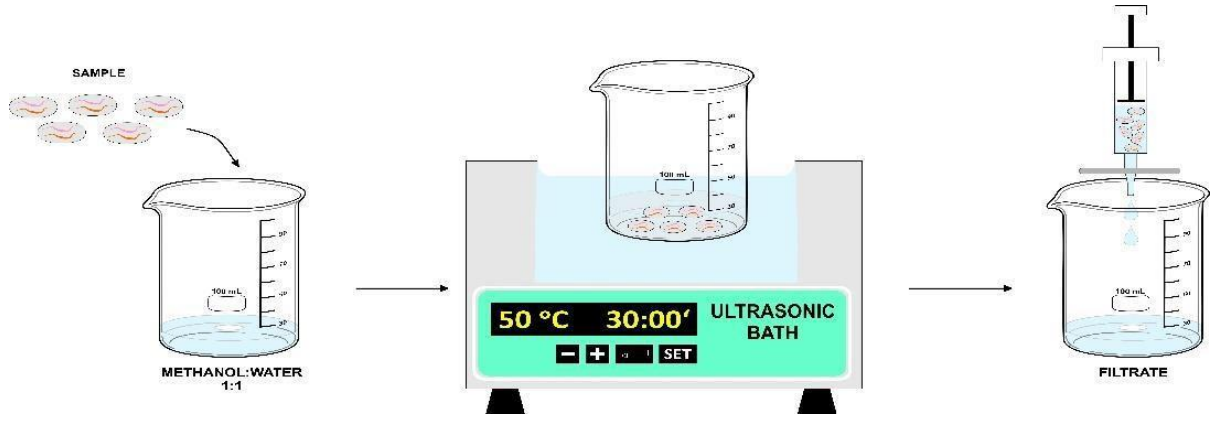
0,002 M FeCl_3 çözeltisi, 1 mL 1M HCl çözeltisi eşliğinde distile su içerisinde hazırlandı. 0,01 M çözelti hazırlamak için belirli miktarda TPTZ %96 etanol içerisinde çözüldü. FRAP reaktifi, 10 mL pH 3,6 tampon çözeltisi (Öncelikle 3,1 g (Mettler Toledo XS105) $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ve 1,6 mL glisiel asetik asitin 100 mL distile su içerisinde çözülmesiyle hazırlandı), 1 mL TPTZ ve 1 mL FeCl_3 çözeltisinin karıştırılmasıyla hazırlandı. FRAP tahlili aşağıda gösterilen prosedüre göre uygulandı:

3 mL FRAP reaktifi + X mL antioksidan solüsyonu + (0,1-X) mL etanol + 0,3 mL distile su.

Tüm bileşenler bir tüpte karıştırıldıktan sonra dengenin sağlanması için çözelti 6 dakika bekletildi. Daha sonra çözeltinin absorbansı spektrofotometrik olarak 595 nm'de ölçüldü.

2.6. Türk *Pistacia Lentiscus* ve *Aronia* (*Melanocarpa Suyu*) numunelerinin hazırlanması

0,1 g öğütülmüş ve kurutulmuş sakız numunesi, 1/1 metanol/saf distile su içeren 20 mL çözücü karışımına döküldü. Heterojen karışım ultrasonik banyoda 50°C'de 30 dakika inkübe edildi. Oda sıcaklığına soğumaya bırakıldıktan sonra süspansiyon süzüldü, ardından süzüntü şırınga filtresinden geçirildi (Şekil 2.1). NP bazlı yöntem olarak FRAP ve CUPRAC analizleri, son filtratın bir kısmına uygulandı. Yöntemler ayrıca tedarikçi tarafından sağlanan ve sakız ağacı dallarının damıtılmasıyla elde edilen bir çözeltiye (damıtma ürünü) de uygulandı. Öte yandan 30 g dondurulmuş *Aronia* meyvesi öğütülüp süzüldü. Süzüntü saf distile su ile seyreltilti. Testler bu çözeltiden toplanan numunelere aynı şekilde uygulandı.



Şekil 2.1. Turkish-*Pistacia Lentiscus*'un ultrason dalgası destekli ekstraksiyonu.

2.7. İstatistiksel Değerlendirme

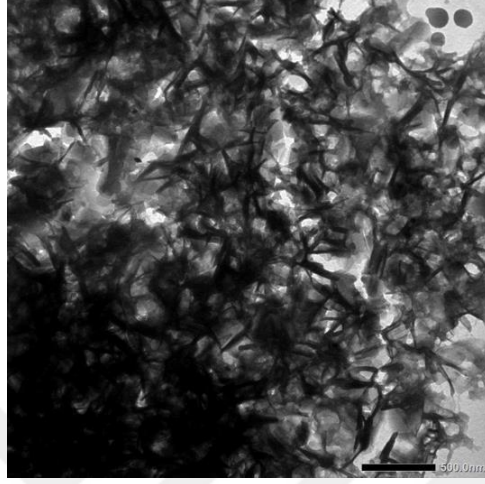
Tüm sonuçlar (ortalama $\pm$ standart sapma) olarak ifade edildi. Tüm ANOVA analizleri Microsoft Office Excel 2010 ile yapıldı.



3. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

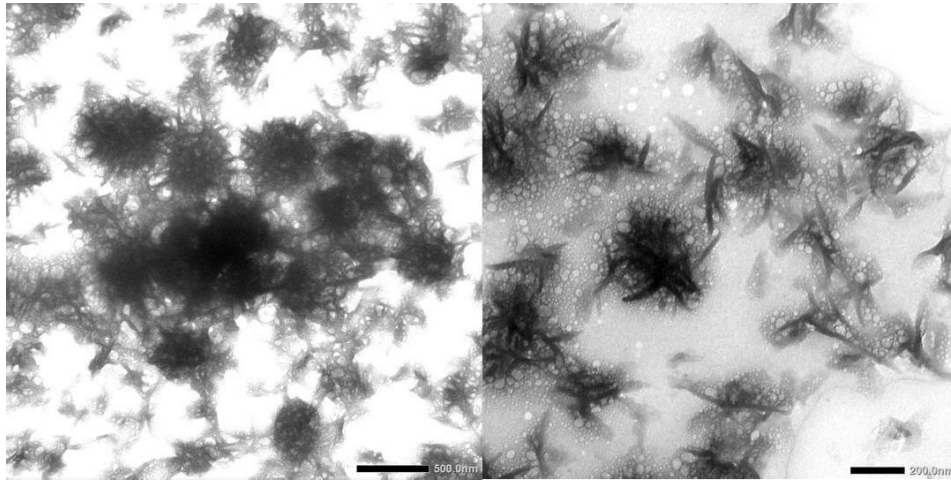
3.1. TEM Görüntülerinin Yorumlanması

Şekil 3.1, AsNP bazlı analiz reaktifinin 500 nm boyut aralığında TEM görüntülerini göstermektedir.



Şekil 3.1. AsNP bazlı analiz reaktifinin TEM görüntüleri (X8000, antioksidan molekülü olmaksızın)

Reaktife antioksidan eklenmeden önce CaMoO_4 , NaAsO_2 , etanol ve distile su herhangi bir reaksiyon meydana gelmeden çözelti içerisinde bir arada bulunmaktadır. Bu nedenle TEM görüntülerinde düzensiz, çoğunlukla polidispers yapılar görülmektedir (Şekil 3.1). Uzun ince dal yapısının ardındaki küresel benzeri ince ve keskin şekiller CaMoO_4 'e aittir (Parchur vd., 2014). İnce dal şekilleri sodyum meta arseniti göstermelidir.



Şekil 3.2. Antioksidan molekül varlığında AsNP bazlı analiz reaktifinin TEM görüntüleri a) X8000, 500 nm, b) X15K, 200 nm

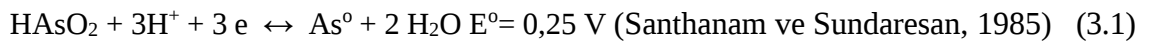
Reaktif içerisinde kuersetin molekülleri eklendiğinde arsenit ve antioksidan moleküllerin etkileşimi sonucunda uzun dallı yapı ortadan kaybolmuştur. Çözeltideki moleküller küresel benzeri AsNP merkezi etrafında toplanmıştır (Şekil 3.2. a,b). Kaña ve arkadaşları AsNP'lerin şeklinin ahududu benzeri olduğunu rapor etmiş ve EDX haritalaması ile AsNP'nin elementel As' den oluştuğunu da belirlemişlerdir (Kaña vd., 2022). AsNP'lerin negatif yüklü olduğu göz önüne alındığında (Chakraborty vd., 2014; Subastri vd., 2018), reaksiyona girmemiş AsO_2^- iyonlarının bulunduğu AsNP'leri H^+ iyonlarının çevrelediği öngörülebilir.

3.2. Çalışılan Antioksidanlar İçin Önerilen AsNP Bazlı Analizin Performansı

Her bir antioksidan için kalibrasyon grafiklerinden elde edilen regresyon denklemleri, molar absorpsiyon katsayıları, LOD (dedeksiyon limiti) ve LOQ (kuantifikasyon limiti) değerleri Tablo 3.1'de gösterilmektedir. Seçilen antioksidanlar için AsNP bazlı testin uygulanmasından elde edilen kalibrasyon sonuçları %95 güven aralığı içerisinde bulunmaktadır. Tablonun incelenmesi, molar absorpsiyon katsayılarının (ϵ , bir bileşiğin belirli bir dalga boyunda ışığı absorbe etme etkinliğini gösteren) antioksidanların kimyasal yapısına bağlı olarak önemli ölçüde değiştiğini göstermektedir. Tablodan görüldüğü gibi kuersetin, AsNP bazlı analize en yüksek molar absorpsiyon katsayısı ile güçlü yanıt vermektedir. En düşük ϵ değeri epikateşin kalibrasyonundan elde edilmiştir. Kuersetin ve epikateşinin kimyasal yapıları karşılaştırıldığında, 2-fenil-1,4-benzopiron omurgasının AsNP analizinin reaktifi ile reaksiyona girme afinitesinin izoflavan yapısına göre daha yüksek olduğu söylenebilir.

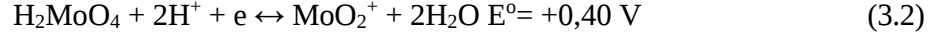
3.3. AsNP Oluşumu ve Renk Gelişimi

Antioksidan moleküller fenol, resorsinol, katekol ve hidrokinon gibi polifenolik yapılara sahiptir. Elektron veren gruplarla reaksiyona girdiklerinde iki elektron ve iki proton mekanizmasıyla benzokinon türevlerine oksitlenirler (Enache vd., 2011). AsNP tabanlı yöntem elektron transferine dayanmaktadır. Testin reaktifi iki oksitleyici madde içerir: AsO_2^- ve MoO_4^{2-} . AsO_2^- kuvvetli asidik çözeltide aşağıdaki reaksiyonla sarı renkli As^0 ya indirgenir:

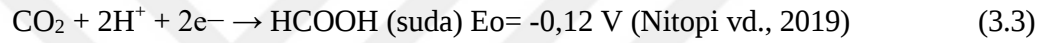


Diğer taraftan hidrokinon, katekol, resorsinol ve fenol türlerinin ilgili benzokinon türevlerine oksidasyon potansiyelleri Enache ve çalışma grubu tarafından sırasıyla 0,08, 0,20, 0,6 ve 0,65 V olarak rapor edilmiştir. Bu nedenle AsNP bazlı yöntem, hidrokinon ve katekol yapısına sahip antioksidan moleküllerle kolaylıkla reaksiyona girer. Nernst ve Gibb Serbest Enerji Denklemleri kullanılarak elde edilecek sonuçlar değerlendirildiğinde söz konusu reaksiyonların

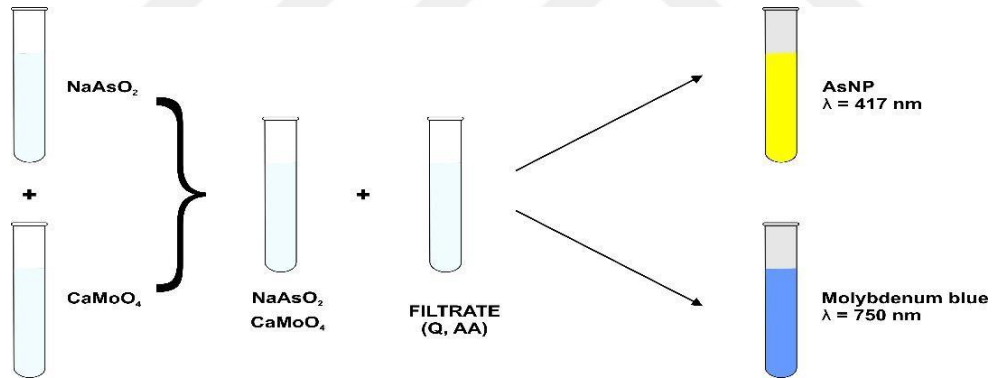
termodinamik açıdan tercih edilebilir olduğu görülecektir. Quercetin, gallik asit ve epikateşin ile yapılan deneyler sırasında sarı renkli AsNP'ler oluşmuştur. Ancak troloks ve askorbik asit mavi renk oluşumuna neden olmuştur. Bu renk değişimi molibden mavisinin oluşmasından kaynaklanmaktadır. Benzer şekilde Elnenaey ve Soliman, askorbik 11side, molibdat ekleyerek molibden mavisini oluşumuyla spektrofotometrik olarak belirlediler (Elnenaey ve Soliman.; 1979). Reaktifin ikinci oksitleyici bileşeninin (MoO_4^{2-}) asidik ortamda olası indirgenme reaksiyonu ve potansiyeli aşağıda verilmiştir;



Öte yandan gallik asit ve troloks da oksitlenebilen karboksilik gruplara sahiptir. Ancak aşağıdaki temsili reaksiyon incelendiğinde, karboksil grubunun oksidasyon potansiyelinin, hidrokinon dışındaki diğer gruplarınkinden daha düşük olduğu görülür. Dolayısıyla karboksilik gruplar yapıda OH grubu varken arsenit reaktifi ile oksitlenmeyi tercih etmeyeceklerdir.

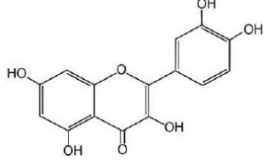
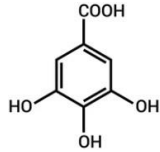
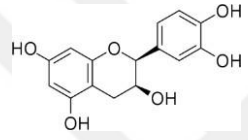
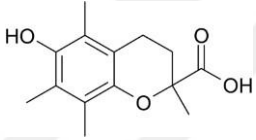
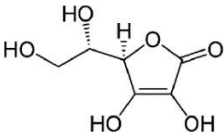


Temsili antioksidanlar, kuersetin ve askorbik asit için AsNP bazlı analizin reaksiyon mekanizması Şekil 3.3'te gösterilmiştir.

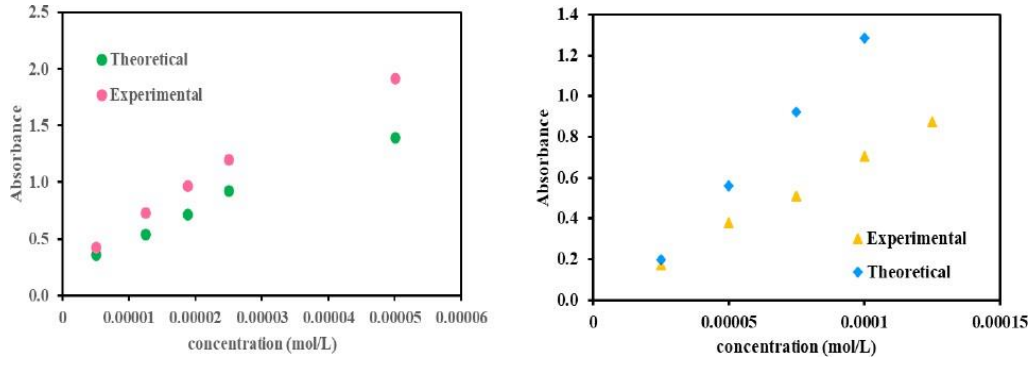


Şekil 3.3. AsNP bazlı tahlilin mekanik anlayışı.

Tablo 3.1. Çalışılan antioksidanlar için önerilen AsNP bazlı yöntemlere yönelik regresyon denklemleri, molar absorpsiyon katsayıları, LOD, LOQ değerleri ve ölçüm sayısı.

Analit	Kimyasal yapı	Regresyon Denklemi	R ²	N	LOD (mol/L)	LOQ (mol/L)
Kuersetin		$A=25363 C + 0,043$	0,987	60	$8,23 \times 10^{-6}$	$2,74 \times 10^{-5}$
Gallik Asit		$A=3094 C + 0,180$	0,997	75	$4,36 \times 10^{-5}$	$1,45 \times 10^{-4}$
Epikateşin		$A=1433 C + 0,107$	0,934	60	$7,09 \times 10^{-5}$	$2,36 \times 10^{-4}$
Trolox		$A=6024 C - 0,090$	0,999	75	$7,30 \times 10^{-5}$	$2,40 \times 10^{-4}$
Askorbik Asit		$A=2825 C - 0,074$	0,992	60	$1,51 \times 10^{-4}$	$5,04 \times 10^{-4}$

Önerilen yöntemin ikili antioksidan çözeltilerin kümülatif absorbansını ölçme kapasitesi, teorik toplam absorbansın deneysel olarak ölçülen absorbansla karşılaştırılması yoluyla incelenmiştir. Teorik absorbans, her bir antioksidan için regresyon denklemlerinden elde edilen absorbans değerinin toplanmasıyla hesaplandı. Şekil 3.4. a,b, farklı konsantrasyonlar için kuersetin (Q)-gallik asit (GA) ve trolox (TR)-askorbik asit (AA) ikili çözeltilerinin deneysel ve teorik absorbanslarını göstermektedir.



Şekil 3.4. Teorik ve deneysel absorbanların karşılaştırılması a) Q-GA ikili çözeltisi, b) TR-AA ikili çözeltisi

Şekillerden görüldüğü gibi düşük konsantrasyonlarda sonuçlar birbirine oldukça yakınken konsantrasyonların artmasıyla veriler arasındaki farklar artmıştır. Sonuçlar ayrıca t-testi ile analiz edilmiştir. Sonuçta Q-GA ve TR-AA ikili çözeltileri için t değerleri sırasıyla 6,32 ve 5,48 olarak hesaplanmıştır. 0,05 α ve 14 serbestlik derecesi için kritik değerin 1,76 olduğu dikkate alındığında önerilen yöntemin kümülatif ölçüme imkan vermediği sonucuna varılmaktadır.

3.4. Diğer Yöntemlerle Karşılaştırma

AsNP bazlı analiz, FRAP ve CUPRAC yöntemleri gibi elektron transferine dayalı bir yöntemdir. İkili reaktifin reaktif türleri elektron transferine neden olduğundan, geliştirilen yöntem elektron transferine dayalı yöntemler arasında değerlendirilmiştir. CUPRAC ($E^\circ\text{Cu(II)Nc/Cu(I)Nc} = 0,60 \text{ V}$), oksitleyici grup antioksidanlara karşı seçiciliği nedeniyle tüm polifenoller, vitaminler ve flavanoidlerle reaksiyona girer (Özyürek vd., 2011). FRAP yönteminde ölçülen absorbans TPTZ' li Fe^{2+} kompleksine aittir. Bu kompleks oluşumu Fe^{3+} 'nın indirgenmesini destekler, dolayısıyla indirgeme potansiyelinin artmasına neden olur ($\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ redoks çiftinin temel indirgeme potansiyeli 0,771 V' dir). Bu, FRAP reaktifinin ayrıca çok çeşitli oksitlenebilir gruplarla reaksiyona girebileceği anlamına gelir (Gupta, 2015). Önceki bölümde açıklandığı gibi AsNP bazlı yöntem, indirgeme potansiyelleri sırasıyla 0,25 V ve 0,40 V olan ikili redoks çifti AsO_2^- ve MoO_4^{2-} 'yi içerir. İndirgeme potansiyelleri dikkate alındığında AsO_2^- için sadece hidrokinon ve katekol benzeri yapıyı oksitleyebildiği, molibdat ise fenolik ve poliolik türlerle reaksiyona girebildiği söylenebilir (Elnenaey ve Soliman, 1979; Spence ve Kiang, 1963).

3.5. Çeşme-*Pistacia Lentiscus* ve Yalova-Aronia (*Melanocarpa*)'nın Toplam Antioksidan Kapasitesinin Belirlenmesi

Çeşme-*Pistacia Lentiscus* ve Yalova-Aronia (*Melanocarpa*) örneklerinin gallik asit eşdeğer antioksidan kapasitesi (GAEAC) Tablo 3.2'de verilmiştir. Aynı numune için farklı TAC değerleri, her analizin farklı seçiciliğinden ve numunelerin matriksine ve/veya analiz koşullarına bağlı olarak tüm oksitlenebilir türlerin kısmi oksidasyonundan kaynaklanabilir. Tablo 3.2'den görüldüğü üzere en yüksek sonuçlar AsNP bazlı yöntem uygulamasından elde edilmiştir. Her ne kadar CUPRAC' tan elde edilen sonuçların önerilen yöntemden daha yüksek olması beklense de, reaktifin redoks çiftinin matris veya diğer matris bileşenlerindeki aktif antioksidan grupları ile olası etkileşimleri bu tür beklenmedik sonuçlar verebilir. Hüyük asit örneklerinin TAC tayininde de benzer durum elde edilmiştir (Karadirek vd., 2016).

Tablo 3.2. Çeşme-*Pistacia Lentiscus* ve Yalova-Aronia (*Melanocarpa*) örneklerinin TAC değerleri

Örnek	Analiz	GAEAC
Türk <i>Pistacia Lentiscus</i> Ekstraktı	AsNP-bazlı	10,767±0,73
	FRAP	1,355±0,02 g/kg
	CUPRAC	0,571±0,03
Türk <i>Pistacia Lentiscus</i> Distilatı	AsNP-bazlı	10,221±1,86
	FRAP	1,422±0,02 mg/L
	CUPRAC	0,286±0,06
Yalova, Aronia (<i>Melanocarpa</i>) Meyve Suyu	AsNP-bazlı	3,4±0,2
	FRAP	0,631±0,04 (g/kg)
	CUPRAC	0,673±0,01

Gardeli ve arkadaşları, Şubat, Mayıs ve Ağustos aylarında Zakynthos-Yunanistan'dan toplanan *Pistacia Lentiscus*'un antioksidan aktivitesini araştırmak için DPPH (2,2-difenil-1-pikrilhidrazil radikal temizleme) ve FRAP analizlerini kullanmıştır. Bitki ekstraktının radikal temizleme aktivitesinin 5,09-11,0 mg/L arasında; antioksidan kapasitesinin ise 84,6-131,4 mmol Fe²⁺/L arasında olduğunu tespit etmişlerdir (Gardeli vd., 2008). Garofulić ve arkadaşları, ORAC (Oksijen Radikal Absorbans Kapasitesi) yöntemini kullanarak *Pistacia Lentiscus*'un yaprak ve meyve ekstraktlarının TAC' ni belirlemişler ve Trolox eşdeğer antioksidan kapasitelerini sırasıyla 538,41 ± 12,32 µmol TE/g ve 386,82 ± 9,43 µmol TE/g olarak

bulmuşlardır (Garofulić vd., 2020). Cezayir-*Pistacia Lentiscus*'un yaprak ve meyvelerinin antioksidan kapasitesi Djebari ve arkadaşları tarafından DPPH, FRAP ve FC yöntemleri kullanılarak araştırılmıştır. Çalışma neticesinde, yaprakların radikal temizleme aktivitesinin ve indirgeme gücünün meyvelere göre daha düşük olduğu, toplam fenolik içeriğin ise daha yüksek olduğu rapor edilmiştir. Yazarlar, FRAP analizi sonuçlarından hesaplanan yaprak ve meyvelerin antioksidan kapasitesinin 19,9 ve 55,5 µg/mL olarak bulunduğunu beyan etmişlerdir (Djebari vd., 2021). Son zamanlarda Mazari ve arkadaşları, DPPH ve fosfomolibden yöntemini kullanarak *Pistacia Lentiscus*'un yaprak ve meyve küspesi ekstraktlarının radikal temizleme aktivitesini ve antioksidan kapasitesini araştırmıştır (Prieto vd.). Cezayir'in kuzeydoğu bölgesinden alınan örneklerin maksimum 47,2 µg/mL ile güçlü radikal temizleyici özelliği gösterdiğini ve maksimum 159,4 mg EAA/g ile yüksek antioksidan kapasiteye sahip olduğunu bildirmişlerdir (Mazari vd., 2022). *Aronia Melanocarpa*'nın antioksidan özellikleri, en iyi kurutma yöntemini belirlemek için Horszwald ve arkadaşları (2013) tarafından araştırılmıştır. Bu amaçla ABTS (2,2'-azino-bis(3-etilbenzotiyazolin-6-sülfonik asit)), DPPH ve FRAP yöntemlerinin uygulaması neticesinde TAC değerlerini sırasıyla 251,3, 26,5 ve 248,6 µmol Trolox/100 mg olarak tayin etmişlerdir (Horszwald vd., 2013). Teleszko ve Wojdyło, ABTS ve FRAP yöntemlerini uygulayarak *Aronia Melanocarpa*'nın meyve ve yapraklarının TAC değerlerini tespit etmiştir. Yapraklar için ABTS ve FRAP'tan sırasıyla 52,3 ve 36,6 mM TE/100 g, FRAP'tan ise sırasıyla 50,0 ve 40,5 mM TE/100 g buldular. *Aronia Melanocarpa* suyu ve çayının TAC değerleri de Tolić ve arkadaşları tarafından FRAP tahlili kullanılarak belirlendi. Çeşitli çay örneklerinin trolox eşdeğer antioksidan kapasitesinin 110 ile 170 mmol/100 g arasında değiştiğini, meyve sularının TEAC değerlerinin ise 10 ile 40 mmol/L arasında değiştiğini bildirmişlerdir (Tolić vd., 2015). Literatürdeki örneklerin kaynağı ve sonuç birimleri oldukça farklı olduğundan, elde edilen sonuçların literatür bilgileriyle tam olarak karşılaştırılması mümkün olmamaktadır.



4. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada, toplam antioksidan kapasitenin belirlenmesi, ikili reaktif karışımı ile yeni geliştirilmiş AsNP bazlı analiz ile gerçekleştirilmiştir. AsNP oluşumu TEM görüntüleriyle karakterize edilmiştir. İkili reaktif karışımı, farklı renk gelişimi oluşturarak antioksidan molekül tipinin (vitamin veya flavonoid) kabaca ayırt edilmesini sağlamıştır. Kuersetin, gallik asit ve epikateşin, sodyum meta arsenit ve sodyum molibdat ikili karışımı ile muamele edildiklerinde sarı renk verirken, troloks ve askorbik asit ile muamele edildiğinde mavi renk oluşmuştur. Bu arada en yüksek molar absorptivite sırasıyla $8,23 \times 10^{-6}$ ve $2,74 \times 10^{-5}$ mol/L ile daha düşük LOD ve LOQ değerleri ile kuersetin için elde edilmiştir. Önerilen yöntem, yakın zamanda coğrafik işaret tescili alan Çeşme-*Pistacia Lentiscus* ve Yalova-Aronia *Melanocarpa* örneklerine uygulanmıştır. Çeşme-*Pistacia Lentiscus* ekstresi ve distilatı örnekleri ile Yalova-Aronia *Melanocarpa* suyunun TAC değerleri sırasıyla 10,77 g GAEAC/kg örnek, 10,22 mg GAEAC/L ve 3,4 g GAEAC/kg örnek olarak bulunmuştur. Sonuçlar CUPRAC ve FRAP testleri uygulanarak elde edilen sonuçlarla karşılaştırılmıştır. Önerilen yöntem, minimum bileşen kullanımı açısından kolay uygulanabilir olması ve bekleme süresine ihtiyaç duyulmaması açısından tercih edilebilir bir yöntemdir. Diğer gıda matrislerinin analizlerinde de kullanılması mümkündür.



KAYNAKLAR

- Chakraborty, S., Bhar, K., Saha, S., Chakrabarti, R., Pal, A., Siddhanta, A. (2014). Yeni Arsenik Nanopartikülleri, Leishmania donovani'nin Hücre Dışı ve Hücre İçi Proliferasyonunu Engellemede As (III)'den Daha Etkili ve Daha Az Toksikdir. *J Parasitol Arş.* 187640.
- Djebari, S., Wrona, M., Boudria, Salafranca, A.J., Nerin, C., Bedjaoui, K., Madani, K. (2021). Yeni Aktif Paketleme Uygulaması İçin *Pistacia Lentiscus* L. Ekstraktlarının Farklı Kısımlarından Elde Edilen Biyoaktif Uçucu Bileşiklerin ve Bunların Antioksidan ve Antibakteriyel Aktivitelerinin İncelenmesi. *Gıda Kontrolü*, 120, 107514.
- Doma, A.O., Cristina, R.T., Dumitrescu, E., Degi, R., Moruzi, D.F., Brezovan, D., Petroman, I., Muselin, F. (2023). Sisplatin Uygulamasının Neden Olduğu Sıçanlarda Oksidatif Streste Aronia Melanocarpa Ekstraktının Antioksidan Etkisi. *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology*, 79, 127205.
- Elez Garofulić, I., Kruk, V., Martić, A., Martić, I., Zorić, Z., Pedisić, S., Dragović, S., Dragović-Uzelac, V. (2020). Optimize Mikrodalga Destekli Ekstraksiyonla Elde Edilen *Pistacia lentiscus* L. Yaprakları ve Meyve Ekstraktının Polifenolik Profilinin ve Antioksidan Aktivitesinin Değerlendirilmesi. *Foods*, 27, 1556.
- Elnenacy, E.S., Soliman, R. (1979). Askorbik Asidin Tahmini İçin Hassas Bir Kolorimetrik Yöntem. *Talanta*, 26, 1164-1166.
- Enache, T.A., Oliveira-Brett, A.M. (2011). Fenol Ve Para-Süstitüe Fenollerin Elektrokimyasal Oksidasyon Yolları. *Elektroanalitik Kimya Dergisi*, 655, 9-16.
- Eryaman, Z., Hızal, J., Yılmazoğlu, M., Daban, U., Mert, H., Kanmaz, N. (2024). Boswellia Serrata ve Aronia'nın Toplam Antioksidan Kapasitesinin Belirlenmesinde Hipokloröz Asitle Modifiye Edilmiş Ag Nanoparçacık Bazlı Tahlilin Performansı. *Talanta*, 267, 125218.
- Gardeli, C., Vassiliki, P., Athanasios, M., Kibouris, T., Komaitis, M. (2008). *Pistacia Lentiscus* L. ve *Myrtus communis* L.'nin Uçucu Yağ Bileşimi: Metanolik Ekstraktların Antioksidan Kapasitesinin Değerlendirilmesi. *Gıda Kimyası*, 107, 1120–1130.
- Gupta, D. (2015). Antioksidan kapasitenin belirlenmesine yönelik yöntemler: Bir inceleme. *Uluslararası Farmasötik Bilimler ve Araştırma Dergisi*, 6, 546-566.
- Horszwald, A., Julien, H., Andlauer, W. (2013). Farklı kurutma işlemleriyle elde edilen *Aronia* tozlarının karakterizasyonu. *Food Chemistry*, Cilt 141, Sayı 3, 2013, 2858-2863, doi:10.1016/j.foodchem.2013.05.103.
- Kaňa, A., Loula, M., Mestek, O. (2021). Arsenik Nanopartiküllerinin Kontrollü Hazırlanması. *J Nanopart Res*, 23, 239
- Karadirek, Ş., Kanmaz, N., Balta, Z., Demirçivi, P., Üzer, A., Hızal, J., Apak, R. (2016). CUPRAC, Folin-Ciocalteu, Asil Metal Nanopartikül ve Katı-Sıvı Ekstraksiyon Bazlı Yöntemler Kullanılarak Hüyük Asitlerin Toplam Antioksidan Kapasitesinin Belirlenmesi. *Talanta*, 153,120-129.

- Lukša, J., Vepškaitė-Monstavič, I., Yurchenko, V., Serva, S., Servienė, E. (2018). Deniz topalak, siyah kuş üzümü, kırmızı ve beyaz kuş üzümü mikrobiyotasının yüksek içerik analizi – Bir pilot çalışma, *Food Research International*, 111, 597-606.
- Mazari, A., Abdoun, L., Dif, N., Fedjer, Z., Blama, A., Mahdeb, A. (2022). *Pistacia lentiscus* L. Yaprakları ve Meyveleri Yağlı Kek Ekstraktlarının Fitokimyasal Bileşimi ve Antioksidan Aktivitesi. *Türk Tarım-Gıda Bilimi ve Teknolojisi Dergisi*, 10, 669–677.
- Nitopi, S., Bertheussen, E., Scott, S.B., Liu, X., Engstfeld, A.K., Horch, S., Seger, B., Stephens, I.E.L., Chan, K., Hahn, C., Nørskov, J.K., Jaramillo, T.F., Chorkendorff, I. (2010). Sulu Elektrolitte Bakır Üzerinde Elektrokimyasal CO₂ Azaltılmasının İlerlemesi ve Perspektifleri, *Chem. Rev.* 119, 7610–7672.
- Oszmianski, J., Wojdyło, A. (2005). *Aronia Melanocarpa* Fenolikleri ve Bunların Antioksidan Aktiviteleri. *Eur Food Res Technol*, 221, 809–813.
- Özyürek, M., Güçlü, K., Tütem, E., Sözgen Başkan, K., Erçağ, E., Çelik, S.E., Baki, S., Yıldız, L., Karaman, Ş., Apak, R. (2011). CUPRAC Metodolojisinin Kapsamlı Bir İncelemesi. *Analitik Yöntemler*, 3, 2439-2453.
- Parchur, A.K., Ansari, A.A., Singh, B.P., Hasan, T.N., Syed, N.A., Rai, S.B., Ningthoujam, R.S. (2014). CaMoO₄: Eu'nun Core@Shell Oluşumu ile Geliştirilmiş Lüminesansı ve Fe₃O₄ ile Hibrit Oluşumundan Sonra Hipertermi Çalışması: İnsan Karaciğer Kanseri Hücreleri Ve Mezenkimal Kök Hücreler Üzerinde Sitotoksikite Değerlendirmesi. *Integr. Biol.*, 6, 53–64.
- Santhanam, K.S.V. ve Sundaresan, N.S. (1985). Azot, Fosfor, Arsenik, Antimon ve Bizmut, III. Arsenik. İçinde: A.J. Bard, R. Parsons ve J. Jordan (Eds.), Sulu Çözeltide Standart Potansiyeller (s. 166). *CRC Press*, New York.
- Sidor, A., Drożdżyńska, A., Gramza-Michałowska, A. (2019). Sağlığı Geliştiren Potansiyel Faktörler Olarak Siyah Kuş Üzümü (*Aronia melanocarpa*) ve Ürünleri - Genel bir bakış. *Gıda Bilimi ve Teknolojisindeki Eğilimler*, 89, 45-60.
- Spence, J.T., Kiang, SC (1963). Şekerlerin Molibdat ile Kompleksleri. *Organik Kimya Dergisi*, 28, 244–245.
- Subastri, A., Arun, V., Sharma, P., Preedia, E., Suyavaran, A., Nithyananthan, S., Alshammari, G.M., Aristatile, B., Dharuman, V., Thirunavukkarasu, C. (2018). Arsenik Nanopartiküllerinin Sentezi ve Karakterizasyonu Ve Bunun Dna İle Etkileşimi ve Meme Kanseri Hücreleri Üzerindeki Sitotoksik Potansiyeli. *Chemico-Biological Interactions*, 295, 73-83.
- Teleszko, M., Wojdyło, A. (2015). Seçilmiş Yenilebilir Meyveler ve Yaprakları Arasındaki Fenolik Bileşiklerin ve Antioksidan Potansiyelin Karşılaştırılması. *Fonksiyonel Gıdalar Dergisi*, 14, 736-746.
- Tokuşoğlu, Ö. (2019). Antioksidan Fonksiyonel İçecek Olarak *Aronia* Berry Çayı: HPLC-DAD ve LC-ESI/TOFF-Kütle Spektrometrisi ile Biyoaktif Fenolikler. *J Gıda Sağlığı ve Teknoloji Yenilikleri*, 2, 187-192.

- Tolić, M.T., Landeka, I.J., Krbavčić, I.P., Marković, K., Vahčić, N. (2015). Chokeberry (*Aronia Melanocarpa*) Ürünlerinin Fenolik İçeriği, Antioksidan Kapasitesi ve Kalitesi. *Gıda Teknolojisi ve Biyoteknoloji*, 53, 171–179.
- Wang, L., Wang, R., Dong, J., Wang, Y., Huang, X., Chen, C. (2023). Karachoberry (*Aronia melanocarpa*) Diyetinde Kimyasal Bileşenlerin Ekstraksiyonu, Saflaştırılması Ve Belirlenmesi, Biyolojik Aktiviteleri Ve Uygulamaları Üzerine Araştırmalar. *Çin Analitik Kimya Dergisi*, 51, 100301





ÖZGEÇMİŞ

İlk öğrenimini Ankara’da, orta öğrenimini Bursa ve ardından İstanbul’da tamamladı. 2016 yılında girdiği Yalova Üniversitesi Kimya ve Süreç Mühendisliği Bölümünden ilk yıl İngilizce hazırlık sınıfı okuyarak 2021 yılında mezun oldu. 2023 Şubat ayından beri ABB Kimya San. Tic. Ltd. Şti.de Kimya Mühendisi olarak çalışmaktadır.

TEZDEN TÜRETİLEN YAYIN VE ESERLER

Eryaman, Z., Şimşiroğlu Ş., Erçağ E., Hızal, J. (2024). Çeşme-Pistacia lentiscus ve Yalova-Aronia Melanocarpa Bitkilerinin Toplam Antioksidan Kapasitesinin Kalsiyum Molibdat Varlığında Arsenik Nanopartikül Oluşumuna Dayalı Yöntemle Belirlenmesi, 8. Uluslararası Çukurova Tarım ve Veteriner Kongresi, 21-23 Haziran 2024/Adana, Türkiye, Sözlü Sunum.

DİĞER YAYIN VE ESERLER

Eryaman, Z., Hızal, J., Yılmazoğlu, M., Daban, U., Mert, H., Kanmaz, N. (2024). Boswellia Serrata ve Aronia'nın toplam antioksidan kapasitesinin belirlenmesinde hipokloröz asitle modifiye edilmiş Ag nanoparçacık bazlı tahlilin performansı. *Talanta*, 267, 125218.

Ceylan M., Yılmazoğlu M., Eryaman, Z., Hızal, J. (2024). Poli eter eter keton (sPEEK) bazlı sorbentlerde siprofloksasin tutulumunun çözünürlüğü ve asidik özellikleri dikkate alınarak incelenmesi. *Process Safety and Environmental Protection*, 186 (2024) 625–638.

Piskin E., Cetinkaya A., Eryaman Z., Karadurmus L., Unal M. A., Sezgintürk M. K., Hızal J., Ozkan S. A. (2024). L-laktat tespiti için ultra hassas ve seçici moleküler baskılı polimer bazlı elektrokimyasal sensörün geliştirilmesi. *Microchemical Journal*, 204 (2024) 111163.