T.C.
DİCLE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

SİYAH ÇAYLARIN FARKLI DEMLEME SÜRELERİNE GÖRE KİMYASAL BİLEŞİMİNİN ARAŞTIRILMASI

Ahmet EFE

DOKTORA TEZİ

KİMYA ANABİLİM DALI

DİYARBAKIR
MAYIS-2017

T.C

DİCLE ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRLÜĞÜ

DİYARBAKIR

Ahmet EFE tarafından yapılan " SİYAH ÇAYLARIN FARKLI DEMLEME SÜRELERİNE GÖRE KİMYASAL BİLEŞİMİNİN ARAŞTIRILMASI" konulu bu çalışma, jürimiz tarafından Kimya Anabilim Dalında DOKTORA tezi olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyesinin

Ünvanı	Adı Soyadı
Başkan:	Prof. Dr. Şerafettin ÇELİK
Üye :	Prof. Dr. Hayrullah YILMAZ
Üye :	Prof. Dr. Zübeyde BAYSAL
Üye :	Prof. Dr. Mehmet DOĞRU
Üye :	Prof. Dr. Şükrü BEYDEMİR

Tez Savunma Sınavı Tarihi: 23/05/2017

Yukarıdaki bilgilerin doğruluğunu onaylarım.

.../...../201..

Doç.Dr. Sevtap SÜMER EKER

ENSTİTÜ MÜDÜR V.

(MÜHÜR)

TEŞEKKÜR

Bu tez konusunun belirlenmesinde ve çalışmalarım sırasında yardımlarını esirgemeyen danışman hocam, Sayın Prof. Dr. Hayrullah YILMAZ'a, araştırma süresince yaptıkları değerli öneri ve katkılarından dolayı Tez İzleme Komitesi üyeleri hocalarım Prof. Dr. Zübeyde BAYSAL ve Prof. Dr. Mehmet DOĞRU, laboratuvar çalışmalarımda değerli yardımlarından dolayı Yrd. Doç. Dr. Mehmet BOĞA ve Yrd. Doç. Dr. M.Abdullah YILMAZ, İstatistik konularında yardımlarından dolayı Yrd. Doç. Dr.Remzi EKİNCİ, laboratuvar arkadaşlarıma ve desteklerinden dolayı aileme çok teşekkür ederim. Ayrıca bu çalışmayı destekleyen Dicle Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü (DUBAP) 'ne teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

TEŞEKKÜR……..…….....I

İÇİNDEKİLER……II

ÖZET…… ……...V

ABSTRACT ....….VI

ÇİZELGE LİSTESİ..... .VII

ŞEKİL LİSTESİ.....XI

KISALTMA VE SİMGELER..... …XII

1. GİRİŞ……..…..1

1.1. Çay Bitkisi ..... …….1

1.2. Çay ve Sağlık 2

1.3. Siyah Çay Üretim Prosesi 4

1.3.1. Ortodoks Yöntemine Göre Siyah Çayın İşlenmesi.....5

1.3.1.1. Soldurma 5

1.3.1.2. Kıvırma 7

1.3.1.3. Fermentasyon (Oksidasyon).....8

1.3.1.4. Kurutma ..... ……..11

1.3.1.5. Çayın Sınıflandırılması ve Derecelendirilmesi ..... ……12

1.3.1.6. Çayın Depolanması ve Paketlenmesi (Ambalajlanması) 14

1.3.2. Modern Yöntemlere Göre Siyah Çayın İşlenmesi.....15

1.3.2.1. Çaykur Yöntemi 15

1.3.2.2. C.T.C. Yöntemi 18

1.3.2.3. Rotorvan Yöntemi 19

1.4. Mineral Maddeler 19

1.4.1. Demir 20

1.4.2. Bakır 20

1.4.3. Potasyum.....21

1.4.4. Mangan 21
1.4.5. Kalsiyum 22
1.4.6. Magnezyum 22
1.4.7. Çinko 23
1.5. Antioksidanlar 23
1.6. Fenolik Bileşikler 26
1.6.1. Fenolik Asitler 29
1.6.1.1. Hidroksisinamik Asitler 30
1.6.1.2. Hidroksibenzoik Asitler 31
1.6.2. Flavonoidler 31
1.6.2.1. Antosiyanidinler 33
1.6.2.2. Flavonlar ve Flavonoller 34
1.6.2.3. Flavanonlar 34
1.6.2.4. Flavanoller (Kateşinler) 36
1.6.2.5. İzoflavonoidler 37
1.7. Alkaloidler 38
1.7.1. Genel Özellikler 38
1.7.2. Alkaloidlerin Sınıflandırılması 42
1.7.3. Bitkilerde Alkaloidlerin Sentezlendiği Temel Bileşiklere Göre Sınıflandırılması 43
1.7.3.1. Ornitin Türevi Alkaloidler (Basit Pirolidin Alkaloidleri,Tropan ve Pirolizidin Alkaloidleri) 44
1.7.3.2. Triptofan Türevi Alkaloidler (İndol ve β-karbolin Alkaloidleri) 45
1.7.3.3. Lizin Türevi Alkaloidleri (Piperidin ve Kinolizidin Alkaloidleri) 45
1.7.3.4. Fenilalanin , Tirozin ve Antranilik Asit Tipli Alkaloidler 46
1.7.3.5. Histidin Türevi Alkaloidler (Purin Alkaloidleri) 46
1.7.3.6. İzoprenin Yolu İle Sentezlenen Alkaloidler (İzoprenoid ve Psödo-alkaloidler). 48
2. KAYNAK ÖZETLERİ 49
3. MATERYAL VE METOD 61
3.1. Çalışmanın Yapıldığı Yer 61

3.2. Materyal 61
3.3. Kimyasal Maddeler, Çözücüler ve Çözeltiler 61
3.4. Cihazlar ve Diğer Gereçler 63
3.5. Metod 64
3.5.1. Mineral Maddeler 64
3.5.2. Antioksidan Aktiviteleri 64
3.5.2.1. DPPH Serbest Radikal Giderim Yöntemi 65
3.5.2.2. ABTS Katyon Radikali Giderim Aktivitesi 66
3.5.3. Toplam Fenolik ve Flavonoid İçeriklerinin Belirlenmesi 66
3.5.3.1. Toplam Fenolik İçeriklerinin Belirlenmesi 67
3.5.3.2. Toplam Flavonoid İçeriklerinin Belirlenmesi 68
3.5.4. Fenolik Asitler, Flavanoller (Kateşinler),Hesperedin ve Alkaloidler 69
3.5.5. Teaflavin (TF), Tearubigin (TR) 71
3.5.6. Deme Geçen Toplam Madde Miktarı 72
3.5.1. Verilerin Değerlendirilmesi 73
4. BULGULAR VE TARTIŞMA 75
4.1. Mineral Maddeler 75
4.2. Antioksidan Aktiviteleri 88
4.3. Fenolik Bileşenler 93
4.3.1. Toplam Fenolik ve Flavonoid İçeriklerinin Belirlenmesi 93
4.3.2. Fenolik Asitler 98
4.3.3. Flavanoller (Kateşinler) 106
4.3.4. Flavanon (Hesperedin) 113
4.3.5. TF ve TR 117
4.4. Alkaloidler 121
4.5. Deme Geçen Toplam Madde Miktarı 128
5. KAYNAKLAR 131
ÖZGEÇMİŞ 149

ÖZET

SİYAH ÇAYLARIN FARKLI DEMLEME SÜRELERİNE GÖRE KİMYASAL BİLEŞİMİNİN ARAŞTIRILMASI

DOKTORA TEZİ

Ahmet EFE

DİCLE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI

2017

Bu tez çalışmasında Diyarbakır ilinde marketlerde paketlenmiş olarak satılan ticari 5 Seylan ve 5 Türk siyah çayı olmak üzere toplam 10 siyah çay (*Camellia sinensis*) temin edilmiştir. Siyah çaylar hem kuru olarak hem de 5, 10, 15, 30, 45 ve 60 dakika demlenerek analiz edilmiştir.Siyah çaylarda; mineral madde miktarları (Fe, Cu, K, Mn, Ca, Mg ve Zn), antioksidan aktiviteleri (DPPH ve ABTS), toplam fenolik ve flavonoid madde miktarı, fenolik asitler (kuinik asit, gallik asit, salisilik asit, klorojenik asit, 4-OH-benzoik asit),kateşinler (kateşin, epikateşin gallat, epigalllo kateşin ve epigallokateşin gallat), hesperedin, teaflavin (TF), tearubigin (TR), alkaloidler (teofilin, kafein ve teobromin) ve deme geçen toplam madde miktarı analizleri yapılmıştır.

Kuru siyah çaylarda mineral madde miktarlarında Seylan siyah çay örneklerinde bakır, potasyum, magnezyum, çinko miktarları daha yüksek belirlenirken, Türk siyah çay örneklerinde demir, mangan ve kalsiyum miktarları daha yüksek belirlenmiştir. Kuru siyah çaylarda antioksidan aktiviteleri, toplam fenolik ve toplam flavonoid madde miktarları, fenolik asitler, kateşinler, hesperedin ve alkaloidler Seylan siyah çay örneklerinde daha yüksek belirlenmiştir.

Demlenmiş siyah çaylarda; Hem Seylan hem de Türk siyah çaylarda deme geçen demir ve bakırın en yüksek değeri 5 dakika demleme, çinko en yüksek değeri 15 dakika demleme, potasyum, mangan, kalsiyum ve magnezyum en yüksek değeri 60 dakika demleme sonunda belirlenmiştir**.** Hem Seylan hem de Türk siyah çaylarda demde antioksidan aktiviteleri (DPPH ve ABTS), toplam fenolik ve toplam flavonoid madde miktarları, TF, TR miktarları, deme geçen toplam madde miktarı en yüksek değeri 60 dakika demleme sonunda belirlenmiştir. Fenolik asitler, kateşinler, hesperedin ve alkaloidlerin deme geçen miktarlarının en yüksek değerleri çay çeşidine ve demleme sürelerine göre farlılık göstermektedir.

Seylan ve Türk siyah çaylarda tüm demleme süresince çay demindeki parlaklık, burukluk, renk ve nitelik yönünden iyi/iyiye yakın birer siyah çay olduklarını söyleyebiliriz.

Anahtar Kelimeler: Siyah çay (*Camellia sinensis*), mineral madde, fenolik maddeler, alkaloidler, kalite.

ABSTRACT

INVESTIGATION OF THE CHEMICAL COMPOSITION OF BLACK TEAS ACCORDING TO DIFFERENT BREWING TIMES

PhD THESIS

Ahmet EFE

DEPARTMENT OF CHEMISTRY
INSTITUTE OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES
UNIVERSITY OF DICLE

2017

In this study we have obtained packaged 5 Ceylon and 5 Turkish commercial black tea (*Camellia sinensis*) from supermarkets in the province of Diyarbakır. Black tea was analyzed both dry and brewing (for 5, 10, 15, 30, 45, 60 minutes). The amount of mineral matter (Fe, Cu, K, Mn, Ca, Mg and Zn), antioxidant activities (ABTS and DPPH), the total amount of phenolic and flavonoid substances, the amount of phenolic acids (quinic acid, gallic acid, salicylic acid, chlorogenic acid, 4-OH-benzoic acid), catechins (catechin, epicatechin gallate, epigallocatechin and epigallocatechin gallate),), hesperedin, theaflavin (TF), thearubigin (TR), alkaloids (theophylline, caffeine and theobromine) and total amount of the substance into brewed tea were analyzed.

In dry black teas; The amounts of copper, potassium, magnesium and zinc were determined higher in Ceylon black teas, while the amount of iron, manganese and calcium were determined higher in Turkish black teas. Antioxidant activities, total phenolic and total flavonoid contents, phenolic acids, catechins, hesperedin and alkaloids were determined higher in Ceylon black tea.

In brewing teas; Both in Ceylon and Turkish black teas, the highest value of iron and copper were determined by brewing for 5 minutes, the highest value of zinc for 15 minutes, while the highest value of potassium, manganese, calcium, magnesium were determined for 60 minutes of brewing. The antioxidant activities (DPPH and ABTS), total phenolic and total flavonoid substance contents, amount of TF and TR, total amount of the substance in black tea into brewed tea were determined for 60 minutes of brewing. The highest values of phenolic acids, catechins, hesperedin and alkaloids differ according to the kind of tea and time of brewing.

We can say that during the whole brewing time Ceylon and Turkish black tea is good/close to good in terms of brightness, sourness, colour and quality of tea

.

Key words: Black tea (*Camellia sinensis*), mineral substances, phenolic substances, alkaloids, quality.

ÇİZELGE LİSTESİ

Çizelge No		Sayfa
Çizelge 1.1.	İşlenmemiş çay yaprağının kimyasal bileşim	2
Çizelge 1.2.	Çayın sağlık tablosu	3
Çizelge 1.3.	Çaykur yöntemi ile üretilen siyah çayın derece adları	18
Çizelge 1.4.	Reaktif oksijen ve azot türleri	24
Çizelge 4.1.	Kuru siyah çay örneklerinde mineral madde (Fe, Cu, K, Mn, Ca, Mg, Zn) içeriği değerlerine ilişkin varyans analiz (kareler ortalaması) sonuçları	75
Çizelge 4.2.	Kuru siyah çay örneklerinin mineral madde (Fe, Cu, K, Mn, Ca, Mg, Zn) içerik ortalama değerleri (mg/kg) ve LSD testine göre oluşan gruplar	76
Çizelge 4.3.	Siyah çay örneklerinde farklı demleme sürelerinde deme geçen mineral madde (Fe, Cu, K, Mn, Ca, Mg, Zn) içeriği değerlerine ilişkin varyans analiz (kareler ortalaması) sonuçları	80
Çizelge 4.4	Siyah çay örneklerinde farklı demleme sürelerinde deme geçen demirin (Fe) içerik ortalama değerleri (µg/g) ve LSD testine göre oluşan gruplar	80
Çizelge 4.5.	Siyah çay örneklerinde farklı demleme sürelerinde deme geçen bakırın (Cu) içerik ortalama değerleri (µg/g) ve LSD testine göre oluşan gruplar	81
Çizelge 4.6.	Siyah çay örneklerinde farklı demleme sürelerinde deme geçen potasyumun (K) içerik ortalama değerleri (µg/g) ve LSD testine göre oluşan gruplar	82
Çizelge 4.7.	Siyah çay örneklerinde farklı demleme sürelerinde deme geçen manganın (Mn) içerik ortalama değerleri (µg/g) ve LSD testine göre oluşan gruplar	83
Çizelge 4.8.	Siyah çay örneklerinde farklı demleme sürelerinde deme geçen kalsiyumun (Ca) içerik ortalama değerleri (µg/g) ve LSD testine göre oluşan gruplar	84
Çizelge 4.9.	Siyah çay örneklerinde farklı demleme sürelerinde deme geçen magnezyumun (Mg) içerik ortalama değerleri (µg/g) ve LSD testine göre oluşan gruplar	85
Çizelge 4.10.	Siyah çay örneklerinde farklı demleme sürelerinde deme geçen çinkonun (Zn) içerik ortalama değerleri (µg/g) ve LSD testine göre oluşan gruplar	86
Çizelge 4.11.	Etanol ekstresinde siyah çay örneklerinde antioksidan aktivitesi değerlerine ilişkin varyans analiz (kareler ortalaması) sonuçları	88
Çizelge 4.12.	Etanol ekstresinde siyah çay örneklerinde antioksidan aktivitesinin aktivitesinin ortalama IC_{50} değerleri (µg/mL) ve LSD testine göre oluşan gruplar	89
Çizelge 4.13.	Siyah çay örneklerinde farklı demleme sürelerinde antioksidan aktivitesi değerlerine ilişkin varyans analiz (kareler ortalaması) sonuçları	90
Çizelge 4.14.	Siyah çay örneklerinde farklı demleme sürelerinde DPPH serbest radikal giderim aktivitesinin ortalama IC_{50} değerleri (µg/mL) ve LSD testine göre oluşan gruplar	91

Çizelge 4.15. Siyah çay örneklerinde farklı demleme sürelerinde ABTS katyon radikali giderim aktivitesinin ortalama IC_{50} değerleri (µg/mL) ve LSD testine göre oluşan gruplar 92

Çizelge 4.16. Metanol ekstresinde siyah çay örneklerinde toplam fenolik ve flavonoid madde değerlerine ilişkin varyans analiz (kareler ortalaması) sonuçları 93

Çizelge 4.17. Metanol ekstresinde siyah çay örneklerinde toplam fenolik (mgGAE/g) ve flavonoid madde (mg QE/g) içeriklerinin ortalama değerleri ve LSD testine göre oluşan gruplar 94

Çizelge 4.18. Siyah çay örneklerinde farklı demleme sürelerinde deme geçen toplam fenolik ve flavonoid madde içeriklerine ilişkin varyans analiz (kareler ortalaması) sonuçları 95

Çizelge 4.19. Siyah çay örneklerinde farklı demleme sürelerinde deme geçen toplam fenolik madde içeriğinin ortalama değerleri (mg GAE/L) ve LSD testine göre oluşan gruplar 96

Çizelge 4.20. Siyah çay örneklerinde farklı demleme sürelerinde deme geçen toplam flavonoid madde içeriğinin ortalama değerleri (mg QE/L) ve LSD testine göre oluşan gruplar 97

Çizelge 4.21. Metanol ekstresinde siyah çay örneklerinde fenolik asit değerlerine ilişkin varyans analiz (kareler ortalaması) sonuçları 98

Çizelge 4.22. Metanol ekstresinde siyah çay örneklerinde fenolik asitlerin içerik ortalama değerleri (mg/g) ve LSD testine göre oluşan gruplar 99

Çizelge 4.23. Siyah çay örneklerinde farklı demleme sürelerinde deme geçen fenolik asitlerin (Kuinik, Gallik, Salisilik, Klorojenik, 4-OH-Benzoik) içerik değerlerine ilişkin varyans analiz (kareler ortalaması) sonuçları 100

Çizelge 4.24. Siyah çay örneklerinde farklı demleme sürelerinde deme geçen kuinik asit içerik ortalama değerleri (mg/L) ve LSD testine göre oluşan gruplar 101

Çizelge 4.25. Siyah çay örneklerinde farklı demleme sürelerinde deme geçen gallik asit içerik ortalama değerleri (mg/L) ve LSD testine göre oluşan gruplar 102

Çizelge 4.26. Siyah çay örneklerinde farklı demleme sürelerinde deme geçen salisilik asit içerik ortalama değerleri (mg/L) ve LSD testine göre oluşan gruplar 103

Çizelge 4.27. Siyah çay örneklerinde farklı demleme sürelerinde deme geçen klorojenik asit içerik ortalama değerleri (mg/L) ve LSD testine göre oluşan gruplar 104

Çizelge 4.28. Siyah çay örneklerinde farklı demleme sürelerinde deme geçen 4-OH-Benzoik asit içerik ortalama değerleri(mg/L) ve LSD testine göre oluşan gruplar 105

Çizelge 4.29. Metanol ekstresinde siyah çay örneklerinde flavanollerin (kateşinlerin) değerlerine ilişkin varyans analiz (kareler ortalaması) sonuçları 106

Çizelge 4.30. Metanol ekstresinde siyah çay örneklerinde flavanollerin içerik ortalama değerleri (mg/g) ve LSD testine göre oluşan gruplar 107

Çizelge 4.31. Siyah çay örneklerinde farklı demleme sürelerinde deme geçen flavanollerin (kateşinlerin) içerik değerlerine ilişkin varyans (kareler ortalaması) analiz sonuçları 109

Çizelge 4.32. Siyah çay örneklerinde farklı demleme sürelerinde deme geçen kateşinin içerik ortalama değerleri (mg/L) ve LSD testine göre oluşan gruplar 109

Çizelge 4.33. Siyah çay örneklerinde farklı demleme sürelerinde deme geçen epikateşin gallatın içerik ortalama değerleri (mg/L) ve LSD testine göre oluşan gruplar 110

Çizelge 4.34. Siyah çay örneklerinde farklı demleme sürelerinde deme geçen epigallo kateşinin içerik ortalama değerleri (mg/L) ve LSD testine göre oluşan gruplar 111

Çizelge 4.35. Siyah çay örneklerinde farklı demleme sürelerinde deme geçen epigallo kateşin gallatın içerik ortalama değerleri (mg/L) ve LSD testine göre oluşan gruplar 112

Çizelge 4.36. Metanol ekstresinde siyah çay örneklerinde hesperedin değerlerine ilişkin varyans analiz (kareler ortalaması) sonuçları 114

Çizelge 4.37. Metanol ekstresinde siyah çay örneklerinde hesperedin içerik ortalama değerleri (mg/g) ve LSD testine göre oluşan gruplar 114

Çizelge 4.38. Siyah çay örneklerinde farklı demleme sürelerinde deme geçen hesperedinin içerik ortalama değerlerine ilişkin varyans analiz (kareler ortalaması) sonuçları 115

Çizelge 4.39. Siyah çay örneklerinde farklı demleme sürelerinde deme geçen hesperedinin içerik ortalama değerleri (mg/L) ve LSD testine göre oluşan gruplar 116

Çizelge 4.40. Siyah çay örneklerinde farklı demleme sürelerinde deme geçen TF (teaflavin), TR (tearubigin) ve TR/TF içerik değerlerine ilişkin varyans analiz (kareler ortalaması) sonuçları 117

Çizelge 4.41. Siyah çay örneklerinde farklı demleme sürelerinde deme geçen TF (teaflavin) içerik ortalama değerleri (%) ve LSD testine göre oluşan gruplar 118

Çizelge 4.42. Siyah çay örneklerinde farklı demleme sürelerinde deme geçen TR (tearubigin) içerik ortalama değerleri (%) ve LSD testine göre oluşan gruplar 119

Çizelge 4.43. Siyah çay örneklerinde farklı demleme sürelerinde deme geçen TR/TF içerik ortalama değerleri (%) ve LSD testine göre oluşan gruplar 120

Çizelge 4.44. Metanol ekstresinde siyah çay örneklerinde alkaloidlerin değerlerine ilişkin varyans analiz (kareler ortalaması) sonuçları 122

Çizelge 4.45. Metanol ekstresinde siyah çay örneklerinde alkaloidlerin içerik ortalama değerleri (mg/g) ve LSD testine göre oluşan gruplar 122

Çizelge 4.46. Siyah çay örneklerinde farklı demleme sürelerinde deme geçen alkaloidlerin içerik değerlerine ilişkin varyans analiz (kareler ortalaması) sonuçları 124

Çizelge 4.47. Siyah çay örneklerinde farklı demleme sürelerinde deme geçen teofilin içerik ortalama değerleri (mg/L) ve LSD testine göre oluşan gruplar 124

Çizelge 4.48. Siyah çay örneklerinde farklı demleme sürelerinde deme geçen kafein içerik ortalama değerleri (mg/L) ve LSD testine göre oluşan gruplar 125

Çizelge 4.49. Siyah çay örneklerinde farklı demleme sürelerinde deme geçen teobromin içerik ortalama değerleri (mg/L) ve LSD testine göre oluşan gruplar 126

Çizelge 4.50. Siyah çay örneklerinde farklı demleme sürelerinde deme geçen toplam madde miktarı değerlerine ilişkin varyans analiz (kareler ortalaması) sonuçlar 128

Çizelge 4.51. Siyah çay örneklerinde farklı demleme sürelerinde deme geçen toplam madde miktarı ortalama değerleri (%) ve LSD testine göre oluşan gruplar 129

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil No		Sayfa
Şekil 1.1.	Teaflavin ve tearubigin'in kimyasal yapıları	10
Şekil 1.2.	Bazı hidroksisinamik asitlerin kimyasal yapıları	30
Şekil.1.3.	Bazı fenolik asitlerin yapıları	31
Şekil.1.4.	Flavan halkası ve flavonoidlerin genel yapısı	32
Şekil 1.5.	Antosiyanidinlerin yapıları	33
Şekil 1.6.	Flavonol ve flavonların kimyasal yapıları	34
Şekil 1.7.	Flavanon çekirdeği	35
Şekil 1.8.	Flavanon türevleri. Şeker üniteleri	35
Şekil 1.9.	Kateşin ve izomer formları	36
Şekil 1.10.	İzoflavonoidlerin yapıları	37
Şekil 1.11.	Bitkilerde alkaloidlerin sentezlendiği temel bileşikler	44
Şekil 1.12.	Çayda bulunan alkaloidlerin kimyasal yapıları	48
Şekil 3.1.	Toplam fenolik bileşik miktarı tayini için gallik asit ile hazırlanan standart grafik	68
Şekil 3.2.	Toplam flavonoid madde miktarı tayini için kuersetin ile hazırlanan standart grafik	69
Şekil 4.1.	Bazı fenolik asit ve hesperedin standartlarına ait LC-MS/MS kromotogramı	98
Şekil 4.2.	Kateşin ve alkaloidlerin standartlarına ait LC-MS/MS kromotogramı	106

KISALTMA VE SİMGELER

ABTS : 2,2′-Azinobis (3-etilbenzotrazolin-6-sülfonat)

BHA : Bütillenmişhidroksi anisol

BHT : Bütillenmişhidroksi toluen

C : Kateşin

CF : Kafein

COMT : Katekol-O-Metiltransferaz

CTC : Parçalama, yırtma, bükme

Dk. : Dakika

DPPH : 1,1-Difenil-2-pikrilhidrazil

EC : Epikateşin

ECG : Epikateşin gallat

EGC : Epigalllo kateşin

EGCG : Epigallokateşin gallat

FCR : Folin Ciocalteu fenol reaktifi

GAE : Gallik asit eşdeğeri

HNO_2 : Nitröz asit

$HO_2^{\bullet}$: Hidroperoksi radikali

HBrO : Hipobromöz asit

H_2O_2 : Hidrojen peroksit

HClO : Hipokloröz asit

MeOH : Metanol

ND : Tespit edilemedi

NO^+ : Nitrozil katyonu

NO^- : Nitroksi anyonu

$NO^{\bullet}$: Azot monoksit radikali

$NO_2^{\bullet}$: Azot dioksit radikali

NO_2^+ : Nitronyum katyonu

$^1O_2$: Singlet oksijen

$O_2^{-\bullet}$: Süperoksit anyon radikali

$O_2^{\bullet}$: Süperoksit radikali

O_3 : Ozon

$OH^{\bullet}$	: Hidroksil radikali
$ONOO^{-}$	: Peroksinitrit anyonu
ÖD	: Önemli değil
QE	: Kuersetin eşdeğeri
PPO	: Polifenol oksidaz enzimi
ROONO	: Alkilperoksi nitrit
SD	: Serbestlik derecesi
TB	: Teobromin
TF	: Teaflavin
TOC	: α-Tokoferol
TP	: Teofilin
TR	: Tearubigin
VK	: Varyasyon katsayısı

1. GİRİŞ

1.1. Çay Bitkisi

Çay bitkisi *Theaceae* familyasının *Camellia* cinsine (*Camellia sinensis, (L) O. Kuntze*) ait her mevsim yeşil olan, çok yıllık bir bitkidir (Caffin et al. 2004). Dünya üzerinde çay bitkisinin yetiştirildiği ülkeler geniş enlem dereceleri arasında dağılım göstermektedir. Örneğin Kuzey Yarım Küre'de yaklaşık 42 enlem derecesinden Güney Yarım Küre'de 27 enlem derecesine değin çay bitkisi yetiştirilmektedir. Çay bitkisi, yağışı bol ve sıcak olan yerlerde yetişebilir. Ancak dünyada ekonomik olarak çay üretiminin yapıldığı yerler sınırlıdır. Çay bitkisinin yaygın şekilde yetiştirildiği ve çay üretiminin yapıldığı başlıca ülkeler, Hindistan, Çin, Sri Lanka, Bangladeş ve Japonya'dır. Bu arada çay bitkisi Endonezya, Malezya, Formoza, Birmanya, Niyazaland, Kenya, Tanganika, Uganda, Mozambik, Brezilya, Şili, Arjantin, Gürcistan, Azerbaycan, İran ve Türkiye'de ekonomik düzeyde yetiştirilmekte ve çay üretimi yapılmaktadır (Kaçar 2010). Ülkemizde çay Doğu Karadeniz Bölgesi'nde, Gürcistan sınırından başlayıp, batıda Fatsa'ya kadar uzanan alan içerisinde yapılmaktadır (Kacar 1992). Ülkemizde mevcut çaylıklar Rusya'dan getirilmiş olan Çin Assam çeşitlerinin melez tohumlarıyla kurulmuştur (Nas 1986).

İklim ve toprak çay bitkisinin yetişmesinde önemli faktörlerdendir. Çay bitkisi yetiştiriciliği için ideal hava sıcaklığının 18°C ile 30°C arasında olması gerekirken, ideal toprak sıcaklığı ise 20°C ile 25°C arasında olmalıdır. Ayrıca çay bitkisi hafif asitli topraklarda en iyi gelişmeyi göstermektedir (Fung ve Wong 2002, Mehra ve Baker 2007).

Çay bitkisinde tomurcuk ve iki veya üç genç yaprağa farklı işleme teknikleri uygulanarak duyusal özellikleri, biyokimyasal ve kimyasal içerikleri farklı kuru çaylar üretilmektedir. Dünyada çay; Fermente (okside) olmuş çaylar, fermente olmamış çaylar ve yarı fermente olmuş çaylar olmak üzere üç farklı şekilde üretilmektedir. Fermente olmuş çaylar Siyah çay olarak bildiğimiz çaylardır. Fermente olmamış çaylar ise yeşil çay olarak bilinen çaylardır. Yarı fermente olan çaylar ise dünyada yöresel olarak üretilen ve tüketimi de sınırlı olan çaylar olup bu gruba giren çayların başında Oolong adı verilen çay gelmektedir (Kaçar 2010).

Çay bitkisinin anavatanı kimi araştırmacılara göre Çin'in güneybatı bölgeleri iken, kimi araştırmacılara göre ise Hindistan'ın kuzeybatı bölgeleridir (Zihnioğlu 1960,Kinez 1967,Tekeli 1976 ve Eden 1965).

Ülkemizde çay bitkisi üretimi fazla olmasına rağmen çay fiyatının yüksek oluşu ve çayın istenilen kalitede olmamasından dolayı, çayın ihracatında sorunlarla karşılanılmaktadır. Kalite sorununu oradan kaldırmak için; çay bahçeleri ıslah edilmeli, hasatta kalite standartı getirilmeli, tarımsal teknik yöntemlerinin uygulanması ve üretim teknolojisi gibi konularda yeterli duruma getirilmeli (Demir 2002).

Çizelge 1.1. İşlenmemiş çay yaprağının kimyasal bileşimi (kuru ağırlıkta, %) (Zhen 2002)

Bileşik	**Miktar**
Polifenol	23-39
Kafein	3-4
Amino asit	2-4
Karbonhidrat	3-5
Organik asit	0.5-2
Saponin	0.04-0.07
Pigment	0.5-1.3
Vitamin	0.6-1.0
Mineral madde	3.5-7
Selüloz	6-8
Lignin	4-6
Polisakkarit	4-10
Lipid	2-4
Uçucu bileşik	0.01-0.02

1.2. Çay ve Sağlık

Son yıllarda yapılan araştırmaların sonucuna göre, her gün düzenli çay içmek sağlık üzerine olumlu etkiler meydana getirmektedir. Tabii bu çayın miktarı ve yemeklerden bir saat önce ve sonra içilmesi çok önemli rol oynar. Çay tamamen doğal, insan vücudu üzerinde onarıcı, yenileyici, rahatlatıcı etkilere sahip ve içimi lezzetli bir üründür. Hiçbir yapay renklendirici, koruyucu ve kokulandırıcı içermemektedir.

Çaydaki güçlü flavonoller sağlığın en önemli destekçilerindendir (Ötleş ve Akçiçek 2010).

Yapılan araştırmalar hem siyah hem de yeşil çayların tüketilmesinin kanser riskini özellikle akciğer, kolon, rektum, meme, prostat, mide, pankreas, mesane ve cilt kanserleri azatlığını doğrulayan sonuçlar vardır (Ötleş ve Akçiçek 2010).

Çaydaki bileşikler ve miktarları ile biyolojik etkileri Çizelge 1.2 de verilmiştir.

Çizelge 1.2. Çayın sağlık tablosu (Müftüoğlu 2006)

Çaydaki Bileşikler ve Miktarları	**Biyolojik Etkileri**
Polifenoller, Kateşinler ve Okside Olmuş Türevleri % 15~ 20 (Kuru Çay Yaprağında)	-Kolesterol ve kandaki LDL seviyesini düşürür -Kan basıncındaki artışları geciktirir -Kırmızı kan hücrelerinin pıhtılaşmasını geciktirir -Gıda alerjisini önler -Barsaklardaki sindirimi geliştirir ve kokuyu önler -Anti-karsinojeniktir.
Flavonollar %06~ 07	-Kan damarlarının bağışıklığını artırır -Kan basıncını düşürür -Kokuyu elimine eder
Kafein % 2~ 4	-Merkezi sinir sistemini uyarır -Ruhsal rahatlık verir -Kalbi güçlendirir -Astımı önler -Metabolik nispeti artırır
Bileşik Şekerler (Glikositler)	-Kan şekerinin yükselmesini önler
C Vitamini % 150~ 250 mg	-Kan kanserini önler -Anti-karsinojeniktir
E Vitamini % 25~ 70 mg	-Anti-karsinojeniktir -Kısırlığı önler
Karoten % 13~ 29 mg	-Anti-karsinojeniktir -Bağışıklığı artırır
Saponin Tahminen % 0.1	-Anti-karsinojeniktir -İltihaplanmayı önler
Florid 90~ 350 ppm	-Diş çürüklerini önler
Çinko 30~ 75 ppm	-Tadım hücrelerinin tat alma bozukluklarını önler
Selenyum 1,0~ 1,8 ppm	-Deri iltihaplanmasını önler -Bağışıklık seviyesini düzenler -Anti-karsinojeniktir - Kalp kaslarının bozulmalarını önler
Magnezyum Oksit 400~ 2000 ppm	-Etin sindirimine yardım eder

Siyah çayın çok fazla yararları olduğu gibi zararlı olduğu durumlar da vardır. Siyah çaydaki okside olmuş fenolik öğeler besinlerdeki hem olmayan demirin biyo yararlılığını önemli ölçüde azaltır. Bu etki özellikle diyetleri bitkisel besinlere bağımlı olan bireylerde demir yetersizliği anemisinin oluşmasında önemli rol oynar. Çay, yemekle birlikte içildiğinde yukarıda anlatılan olumsuz etkisi söz konusudur. Yemekten bir saat sonra içilen çayın demirin biyo yaralılığı üzerinde bir etkisi gözlenmemiştir. Bundan dolayı kansızlığa eğilimli, doğurganlık dönemindeki kadınların ve çocukların yemekle birlikte çay içmemeleri önerilmektedir. Çok arzu edilirse kişiler açık ve limonla birlikte içebilirler. Limon, askorbik asit içerdiği için fenollerin demir bağlayıcı etkilerini azaltmaktadır (Özeke 1988).

1.3. Siyah Çay Üretim Prosesi

Çay bitkisi yaprağına farklı işleme teknikleri uygulanarak özellikleri farklı çaylar üretilmektedir (Kacar 1992). Ticari çaylar üretim yöntemlerine göre 3 ana gruba ayrılmaktadır: 1-yeşil çay (fermente olmayan), 2-Oolong çayı (yarı fermente) 3-Siyah çay (fermente) (Fernández ve ark. 2003, Wheeler ve Wheeler 2004).

Yeşil çay (fermente olamamış çay) üretiminde, öncelikle buhar verme yöntemiyle 100°C ya da tavalama (panning) yöntemiyle 300-350°C sıcaklıkta yaş çay yaprağındaki oksidasyon enzimleri inaktif (etkisiz) hale getirilmektedir. Sıcaklık şoku ile etkisiz hale getirilen oksidasyon enzimleri yaş çay yapraklarında bulunan klorofili parçalayamadıkları için üretilen çay yeşil renkli olmaktadır. Yeşil çay üretiminin ilk aşaması olan sıcaklık şokundan sonra kıvırma ve kurutma gibi ana işlemler izlenerek yeşil çay üretimi sonuçlandırılmaktadır (Kaçar 2010).

Oolong çayın (yarı fermente olmuş çayın) üretimlerinde, İlk aşamada yaş çay yaprakları soldurulmaktadır. İzleyen kıvırma ve fermentasyon aşamalarında oksidasyon enzimlerinin etkinlikleri sonucu yaş çay yaprağında bulunan fenolik ve diğer maddelerin oksitlenmesiyle çay tipik kahverengi ya da kırmızı renk alır. Fermentasyon işlemi sonunda siyah çayda ve Oolong çayda fiziksel ve kimyasal özellikler ile duyusal tat ve aroma gerçekleşir. Çayın işlenmesinde meydana gelen kimyasal olaylar kilit role sahiptir. Yaş çay yaprağından üstün nitelikli kuru çayların üretilmesi temelde oksidasyon tepkimelerine dayanır. İşleme sürecinde meydana gelen değişimler üretilen çaya özgü tad, koku, renk, aroma vb. özelliklerin ortaya çıkmasına neden olur. Çayın

işlenmesinde asıl amaç, yaş çay yaprağında bulunan ve çayın niteliğine olumlu etki eden maddelerin yitirilmeden ve bozulmadan işleme sonucu kuru çaya geçmesini sağlamak ve olumsuz etki yapabilecek maddeleri zararsız şekle dönüştürmek ya da onları yok etmektir (Kaçar 2010).

Siyah çay, taze ve körpe çay yaprakları ile tomurcuğun soldurma, kıvırma fermentasyon ve kurutma işlemlerine tabi tutulması suretiyle üretilir. Sınıflandırılıp paketlendikten sonra çay tüketiciye sunulur (Kaçar 2010).

1.3.1. Ortodoks Yöntemine Göre Siyah Çayın İşlenmesi

Dünyada siyah çayın işlenmesinde % 54 uygulanma oranıyla en çok kullanılan yöntemdir (Kaçar 2010).

Bu yöntemde genç ve körpe yaş yapraklar soldurma, kıvırma, fermentasyon ve kurutma işlemlerinden geçirildikten sonra sınıflandırılır ve paketlendirilip tüketiciye sunulur (Tokuşoğlu 2001).

1.3.1.1. Soldurma

Soldurma, siyah çay üretiminde zorunlu ilk işlemdir. Basit bir uygulama gibi gözükmesine rağmen soldurma kuramsal olarak karmaşık ve önemli bir işlemdir. Soldurmanın amacı, kısmi kurutma ile çay yaprağındaki suyu buharlaştırıp, özsuyu konsantre haline getirip, çay yaprağının fiziksel olarak kıvırma işlemi için uygun hale dönüştürmektir. Soldurma ile özsuyu konsantre haline getirilen çay yaprağı, kırılmadan ve pul pul ayrılmadan düzgün şekilde kıvrılabilir. Bu yolla iyi bir fermentasyon için uygun bir ortam da hazırlanmış olur. Soldurulmuş çay yapraklarında önemli fiziksel ve biyokimyasal değişimler olur (Kaçar 2010).

Soldurma sonucu su kapsamı azalan çay yaprağında önemli biyokimyasal olaylar en yüksek düzeyde olur. Çay yaprağında solunum hasattan hemen sonra başlayıp soldurma anına kadar devam eder. Solunum sonucu polisakkaritler parçalanır, karbondioksit yapraktan dışarı verilir (Sanderson ve Perera 1965). Bunun sonucu olarak kuru maddede %3-4 oranında bir azalma görülür. Polisakkaritlerin parçalanması çay yaprağında nişasta ile çözünebilir zamk maddelerinin (gums) azalmalarına ve şeker miktarının artmasına neden olur (Kaçar 2010).

Yeni hasat edilmiş çay yaprağında % 70-83, soldurulmuş çay yaprağında ise % 62-64 oranında su bulunur. Bazı çay üretim bölgelerinde solmuş çay yaprağında yaklaşık % 58 ve bazı bölgelerde de % 66-67 oranında suyun bulunması istenir. Çay yapraklarının iyi soldurulmaması ya da yeterli düzeyde soldurulmaması fermentasyonda oksidasyonun tam olmamasına bu nedenle de demin (infüzyonun) metalik yeşilimsi bir renk almasına yol açar. Soldurulmuş çay yapraklarında hücre duvarlarının geçirgenliği artar. Hücre membranlarında geçirgenliğin artması polifenollerle enzimlerin ve oksijenin birbirlerine iyi bir şekilde karışmasını sağlar. Bu da siyah çay üretiminin temelini oluşturan fermentasyonun düzenli ve uygun bir şekilde oluşmasını sağlar (Kaçar 2010).

Soldurmada oluşan ve siyah çayın kalitesini etkileyen kimyasal ve biyokimyasal değişimler şu şekilde özetlenebilir (Nagalakshimi 2003).

a) Amino asitlerin, basit karbonhidratların ve kafeinin miktarları artar.

b) Polifenol oksidaz enziminin aktivitesi en yüksek düzeye ulaşır.

c) Pektinaz enzim aktivitesi sonlanır

d) Klorofil parçalanır

Polietilen torbalarda saklanmaları ya da soldurmaları anında çay yapraklarının protein kapsamlarının azaldığı ve çayın hoş koku kazanmasına neden olan serbest amino asit kapsamlarının artığı saptanmıştır (Roberts ve Sanderson 1966, Wickremasinghe 1978). Yapılan araştırmalarda soldurma sırasında proteinlerin parçalanmaları nedeniyle asparagin, glutamin, aspartik asit, glutamik asit, lösin (izolösin), fenilalanın, valin ve serin amino asitlerinin arttığı belirlenmiştir. Yine siyah çayın hoş koku kazanmasına neden olan keto asitlerin (Wickremasinghe 1964) ve mevalonik asidin (Wickremasinghe ve Sivapalan 1966) soldurma anında oluştuğu saptanmıştır. Mahanta ve Barrah (1982) siyah çayın deminde hoş bir kokunun oluşmasına soldurma aşamasında terponoidlerin miktarca artmasının neden olduğu bildirilmiştir.

Biswas ve ark. (1971 ve 1973) soldurmada çay sürgünlerinde polifenol oksidaz (PPO) enzim aktivitesinin artmasına neden olduğunu, böylece çay flavanollarının daha

fazla oksitlendiğini ve sonuçta üretilen siyah çay deminin çeşitli özellikleri üzerinde önemli etki yapan teaflavin'lerle tearubigin'lerin oluşmasını sağladığını saptamışlardır.

Farmakolojik yönden çayın niteliğini ve tadını olumlu şekilde etkileyen kafeinin oluşumu soldurma anında artar (Wood ve Chanada 1955, Stagge ve Millin 1975).

Çay yaprakları çok fazla soldurulursa demin rengi hafif ve yeşilimsi renkte olurken, soldurma işlemi tam olarak yapılmamışsa demin rengi kaba ve zayıf olur (Kaçar 2010).

Çay yapraklarının yüzeyinde bulunan suyun, soldurmanın başlangıcında ve kısa süre içerisinde buharlaştırılarak giderilmesi gerekir. Sıcak hava yalnızca yaprağın yüzeyindeki suyun uzaklaştırılması değil yaş yaprak üzerindeki bakteriyal faaliyetin durdurulmasını da sağlar. Bakteri faaliyetinin sürmesi halinde üretilen siyah çayda dem bulanık ve zayıf olur (Kaçar 2010).

1.3.1.2. Kıvırma

Siyah çay üretiminde ikinci önemli aşama kıvırmadır. Kıvırmanın temel amacı, bitki özsuyunu hücrelerden dışarı çıkartmak ve bunu kırılmadan kıvrılan çay yapraklarına bulaştırmaktır (Kaçar 2010). Kıvırma işlemi geleneksel olarak ortodoks yöntemi veya CTC (parçalama, yırtma ve bükme) yöntemi olmak üzere iki şekilde gerçekleştirilir (Peterson ve ark 2004). Sri Lanka'da ortodoks yöntemi yaygın olarak kullanılırken (Wijeratne 2004), CTC yöntemi çoğunlukla Hindistan (Dharmadi 2004) ve Kenya (Wachira and Ronno 2004)'da kullanılmaktadır. Ortodoks kıvırma yönteminde soldurulmuş çay yapraklarının kıvrılması, büyüklükleri ve düzenlemeleri birbirinden farklı ancak aynı ilkelere dayanan presli ve pressiz kıvırma makinelerinde gerçekleştirilir. Sürekli bir sistem olan CTC yönteminde ise soldurulmuş yapraklar, birbirinin tersi yönünde dönen iki yatay valsten oluşan CTC makinesinde işlenirler. Dakikadaki devir adetleri birbirinden farklı olan valslerin arasından yapraklar geçerken parçalanır, yırtılır ve bükülür. CTC makineleri, ortodoks kıvırma, rotorvan (parçalayıcı) ya da kendi aralarındaki kombinasyonlarla siyah çayın işlenmesinde kullanılmaktadır (Kaçar 1987).

Ülkemizde siyah çay üretiminde ise ortodoks, rotorvan, CTC olmak üzere farklı üretim teknikleri kullanılmaktadır. Bu teknolojilerin kombine edilmiş şekilde

uygulanması mevcuttur ve gittikçe daha da yaygın hale gelmektedir (Nas 1986). Çay-Kur yöntemi olarak adlandırılan, pressiz ortodoks + rotorvan + konik ortodoks kombinasyonundan oluşan yöntem uygulamada yaygınlık kazanmıştır (Tüfekci ve Güner 1997).

Kıvırma işleminde kullanılan sistemlerin farklı olması üretilen çayın kalitesinde de farklılıklara neden olmaktadır. CTC yönteminde üretilen siyah çaylarda polifenolik maddeler tamamen okside olmakta ve böylece yüksek seviyede aroma oluşur. Ortodoks yöntemiyle üretilen siyah çaylarda burukluk ve aroma üst düzeyde iken, Rotorvan yöntemiyle üretilen siyah çaylarda ise çayın renk, parlaklık ve keskinlik özellikleri üst düzeydedir. Kalite açısından daha iyi sonuç elde etmek için her iki sistemin kombinasyonu kullanılmaktadır (Nas 1986).

Kıvırmanın ilk aşamasında enzimlerle başlatılan oksidasyon sonucunda çay yaprağının rengi koyu yeşilden giderek bakırımsı kırmızıya ya da kahverengiye dönüşür ve çaya özgü hoş bir koku oluşur (Kaçar 2010).

Deniz seviyesindeki ve buna yakın yerlerdeki çaylıklardan toplanan çaylarda hücre özsuyu daha fazla ve yapraklar daha iri olduğu için, bu yapraklardan üretilen çay, siyah ve daha kıvrımlı olmaktadır. Deniz seviyesinden yüksek yerlerdeki çaylıklardan toplanan çaylarda hücre özsuyu göreceli olarak daha az ve yapraklar daha küçüktür. Dolayısıyla üretilen çayın siyahlığı ve yaprak kıvrımı da daha azdır. Genellikle küçük yapraklı çay çeşitlerinden kahverengimsi çay, büyük yapraklı çay çeşitlerinden siyahımsı çay, kartlaşmış çay yapraklarından pul pul çay, özlü yapraklardan kıvrımlı çay, kalem çay ve saplı yapraklardan da lifli çay üretilir (Kaçar 2010).

1.3.1.3. Fermentasyon (Oksidasyon)

Fermentasyon işlemi siyah çayın işlenmesinde en önemli işlem olarak kabul edilmektedir. En önemli kimyasal ve biyokimyasal özelliklerini siyah çay bu aşamada elde etmektedir (Nagalakshmi 2003). Fermentasyon, kıvırma işlemi bitikten sonra 5-7.5 cm kalınlıkta serilen çay yaprakları, 40 dakika ile 3 saat arasında değişen sürelerde önceden nemi ve sıcaklığı ayarlanmışodalarda bırakılarak gerçekleşir. Süre, sıcaklık, pH, nisbi nem ve oksijen fermentasyon sırasında istenilen ürün özelliklerinin oluşumundan sorumlu en önemli faktörlerdir (Muthumani ve Senthil-Kumar 2007). Fermentasyon süresi ve sıcaklık, oluşan TF (Teaflavin) ve TR(tearubigin) miktarları

üzerinde önemli etki yapar (Kharebava ve Nikololaishvili 1964, Bokuchava ve ark. 1966). Düşük sıcaklıklarda daha fazla TF oluşur. Fermentasyonun başlangıcında yüksek olan TF miktarı giderek azalır. Buna karşın fermentasyonun başında az olan TR miktarı ise giderek artar. Bununla ilgili olarak çay deminin özelliklerinde de değişiklik görülür. Örneğin fermentasyonun başlangıcında demin burukluğu ve parlaklığı yüksek iken TF miktarına paralel olarak fermentasyon süresinin uzaması durumunda demin burukluğu ve parlaklığı azalır. Fermentasyonun sonuna doğru artan TR miktarına paralel olarak çay deminin kuvveti artar. Fermentasyon süresi uzatıldığında çay deminde daha fazla renk ve daha az nitelik, süre kısaltıldığında daha az renk ve daha fazla nitelik oluşur. Bu olgu, çayda TF ve TR kapsamlarının uygun oranlarda bulunmasıyla yakından ilgilidir. Çayın TR kapsamının artması, TF'nin etkisini göstermesine engel olarak çay deminin zayıf ve niteliksiz olmasına yol açar (Kaçar 2010). Siyah bir çayda çay demindeki burukluk, renk, parlaklık ve nitelik yönünden iyi olması için TF/TR oranı 1/10 olmalıdır. TF/TR oranı 1/25 ya da daha fazla olduğu zaman çay deminde burukluk, kuvvet ve parlaklık önemli derecede azalmaktadır (Davies 1983).

Siyah çay üretiminde, kateşinlerden EGC ve EC oksidasyon sırasında TF'lere dönüşürken, C bu reaksiyonlarda yer almamaktadır (Obanda ve ark. 2001, Wright ve ark. 2002, Bonnelly ve ark. 2003). Gallokateşinler, özellikle EGC ve EGCG, yüksek oksidasyon potansiyeline sahip olmaları ve taze yaprakta yüksek konsantrasyonda bulunmaları nedeniyle PPO enzimi ile ilk önce oksidasyona uğramaktadır (Satoh 2005).

Çaylar arasında görülen EGCG düzeylerinin farklı olmaları, muhtemelen kateşin miktarlarının çayda bulunma düzeylerini belirleyen faktörlerin başında gelen çay yaprağının kalitesi ve çay üretim yöntemindeki farklılıklardan kaynaklanmaktadır (Khokhar and Magnusdottir 2002, Shishikura and Khokhar 2005).

Taze çay yapraklarının kateşin konsantrasyonu, bitkinin yavaş ve hızlı geliştiği dönemlere göre değişmektedir (Robertson 1983).

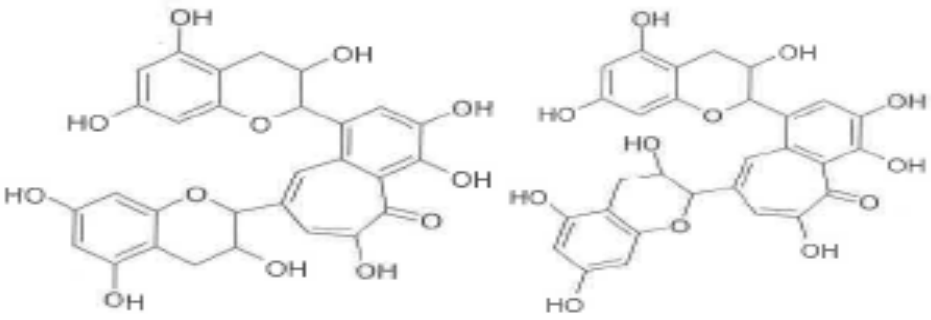
Genelde fermentasyon sıcaklığı 24°C ile 27 °C arasında değişir. Fermentasyonun düşük sıcaklıklarda (15°C-25°C) gerçekleştirilmesi durumunda üretilen çay daha kokulu olur (Kaçar 2010).

Siyah çayın kalitesinin belirlenmesinde fermentasyon önemli bir aşamadır. Bu işlemde çay yapraklarının rengi değişmektedir. Yeşil olan çay yapraklarının rengi bakır

kırmızısı veya siyah renge dönüşür. Kompleks biyokimyasal reaksiyonlar zinciri sonucunda birçok uçucu koku bileşikleri oluşur. Bu nedenle yaprakların yağımsı kokusu çiçeğimsi kokuya dönüşür (Bhattacharyya ve ark. 2007 a, b). Fermentasyon işlemi sırasında aroma bileşiklerinin tamamına yakını oluşur (Yamanishi ve ark. 1966).

Siyah çayın işlenmesinde fermentasyon anındaki en önemli değişim polifenolik bileşiklerde gerçekleşir. Birer polifenolik bileşikler olan flavanoller (kateşinler) polifenol oksidaz enzimiyle yükseltgenir. Renksiz olan flavanoller tepkimeler sonucu portakal sarıdan kırmızı kahverengine değin değişen renklerdeki karmaşık bileşiklere dönüşürler. Ayrıca çok sayıda uçucu bileşikler de oluşur. Bu işlemler sonucunda çayın demi renk, kuvvet ve nitelik kazanır ve siyah çaya özgü aroma oluşur. Yeşil olan çay yaprağının rengi bakırımsı kırmızıya dönüşür. Çay yaprağının aşırı buruk tadı ve otsu kokusu yiter ve amber kokulu hoş bir içecek elde edilir (Kaçar 2010).

Çayın fermentasyonunda ilk aşamada flavanoller, polifenol oksidaz enzimi yardımıyla oksijen alarak yükseltgenir. Epikateşinden, epikateşingallatan ve kateşinden oluşan kinonlar, epigallokateşinden, epigallokateşingallatan ve gallokateşinden oluşan kinonlarla tepkimeye girerek teaflavin adı verilen bileşikleri oluşturur (Kaçar 2010). Teaflavin çözelti halinde parlak portakal kırmızı bir renk gösterir. Çay deminin niteliği üzerinde olduğu kadar parlaklığı üzerinde de önemli etkiye sahiptir. Siyah çayın kuru maddesinde toplam TF konsantrasyonu % 0.3 ile % 1.8 arasında değişir (Roberts ve Smith 1961,1963). Siyah çayın işlenmesi anında çay flavanollerin yaklaşık % 15'i değişmeden kalırken, yaklaşık % 10'u teaflavine (TF) dönüşür. Flavanollerin geriye kalan yaklaşık % 75'i ise tearubigin (TR) adı verilen, yapısı karmaşık olan ve tam olarak izole edilemeyen kırmızı-kahverengi maddelere ayrılır (Kaçar 2010).



Teaflavin Tearubigin

Şekil 1.1. Teaflavin ve tearubigin'in kimyasal yapıları (Mammadov 2014)

1.3.1.4. Kurutma

Ortodoks yönteminde kurutma siyah çay üretiminde son işlemidir. Kurutmanın amacı, çay yaprağının nem kapsamını belli bir düzeye indirmek ve dolayısıyla fermentasyonu durdurmak, kazanılan özelliklerin ve oluşan maddelerin stabil kalmasını sağlayarak siyah çayı depolanabilir, paketlenebilir ve taşınabilir hale getirmektirr. Tüm bu nedenlerden dolayı kurutma, çay yaprağının işlenmesinde en kritik bir işlem olarak kabul edilir (Kaçar 2010). Kurutma işlemi genellikle akışkan yatak kurutucu ile yapılmaktadır (Caffin ve ark. 2004).

Kurutma sırasında bazı önemli fiziksel ve kimyasal değişmeler olur. Klorofilin feofitine ve feoforbite dönmesiyle kuru çay, siyah ve koyu kahverengi rengini alır. Kahverengi veya bakırımsı kırmızı rengini yitiren fermente olmuş çay yaprakları siyah çaya dönüşür. Polifenol oksidaz ve diğer tüm enzimler inaktif hale gelir. Polifenollerin proteinlerle birleşmesi sonucunda buruk tad azalır ve hoş bir tad oluşur (Kacar 1992).

Kurutmanın ilk evresinde sıcaklığı 40°C ile 50°C arasında değişen çay yaprağında enzimler aktivitelerini yitirirken teaflavinler (TF) ve tearubiginler (TR) miktarca uygun orantıya ulaşır (Kendra 2000).

Kurutma öncesi çeşitli nedenlerle çay yaprağına bulaşmış bulunan bakteri ve mantarlar yüksek sıcaklıkta yaşamlarını tümüyle yitirirler. Bu nedenle siyah çayda mikroorganizma faaliyeti görülmez. Kurutma sonunda siyah çayda enzimatik ve kimyasal tepkimeler durağanlık kazanır (Kaçar 2010).

Aroma oluşumunda da kurutma önemli bir göreve sahiptir. Bir yandan kaynama dereceleri düşük aroma bileşikleri buharlaşarak yiterken öte yandan β-ionon, tispiron ve dihidroaktinidiolid gibi siyah çayın çok önemli aroma bileşikleri oluşur (Ina ve ark.1968, Sanderson ve ark. 1971, Kawashima ve Yamanishi 1973). Kurutma sonucu aroma bileşiklerinin miktar ve oranlarında meydana gelen değişme üretilen siyah çayın aroması üzerine önemli bir etki yapar. Kurutma anında amino asitler ile şekerler arasındaki etkileşimin bir sonucu olarak siyah çayın temel bileşiklerinden piridinler, pirazinler ve quinolinler oluşur (Vitzthum ve ark. 1975, Reymond 1976). Kurutma sonunda, fermente olmuş çay yaprağının aromasına göre tamamiyle farklı bir aroma oluşur (Kaçar 2010).

1.3.1.5. Çayın Sınıflandırılması ve Derecelendirilmesi

Çayın sınıflandırılması temelde Çin'deki uygulamalara dayanır. Geniş anlamda çay 1. Fermente olmamış çay-yeşil çay 2. Fermente olmuş çay-siyah çay 3. Yarı fermente olmuş çay-Oolong çay 4. Tablet çay 5. Konsantre çay 6. Özçay (İnstant tea) 7. Sider çay 8. Pikled çay 9. Daldırma çay vb. şeklinde sınıflandırılabilir. Bu şekilde sınıflandırılan çaylar arasında en fazla üretilen ve tüketilen çay, siyah çaydır. Bunu yeşil çay izler. Son yıllarda daldırma çay üretimi ve tüketimi de hızla artmaktadır. Öz çayın tüketimi ise özellikle Amerika'da fazladır (Kaçar 2010).

Üretilen Siyah Çaylar 2 Sınıfta Toplanmaktadır (Biriz.biz 2016).

1-İmalat Kırığı: Bu sınıfta yer alan siyah çaylar kurutmalardan çıktıktan sonra tasnife gider ve kırma işlemine tabi tutulmayan çaylardır. (OF), (OP) ve (BOP) bu tür çaylardandır.

2-Kırık (Kırmadan Geçen): Bu sınıfta yer alan siyah çaylar 8 ve 10 numaralı paka elekleri ile minilton eleğinin üzerinde kalan çaylardır. Bu eleklerin üzerinde kalan çaylar daha sonra mekanik olarak kırılır ve tekrar eleklerden geçirilip elde edilirler.(F) ve (BP) bu nevi çaylardandır.

Toz çay (D) ise 30 numaralı eleğin altında kalan çaydır.

Boyutları farklı hareketli elekler kullanılarak, farklı boyutlardaki kuru çay parçacıkları elde edilerek çayın derecelendirilmesi yapılır. Günümüzde eleklerin delik boyutları için mesh, mm vb birimler kullanılarak çaylar derecelendirilir. Çayın niteliği üzerine de bilgi vermeye yarayan derece isimlerinin kökeni, Çin'deki çay fabrikaları ile bunların ayırma ve eleme sistemlerinde uygulanan sözcüklere dayanmaktadır (Kaçar 2010).

Çayın derecelendirilmesinde genelde kabul görmüş ve standart bir sistem bulunmamaktadır. Bu nedenle üretici ülkeler arasında çayın derecelendirilmesi yönünden bir birlik olamadığı gibi keyfililik de görülmektedir. Derece sözcüklerinin ne anlama geldiği üzerinde de ciddi bir bilgi ve belge bulunmamaktadır. Ancak Sri Lanka'da çayın derece sözcüklerinin ne anlama geldikleri Keegel (1958) tarafından açıklanmıştır. Anılan kaynağa dayanılarak bazı çay sözcükleri üzerinde aşağıda özet bilgi sunulmuştur (Kaçar 2010).

Pekoe (P): Yaprak çayın dereceleri içerisinde en irisi olup, çay gerçek anlamda kıvrımlıdır. İyi soldurulmuş özlü çay yaprağından işlenir. Dem renginin koyuluğu pek iyi olmamasına karşın çayın görünüşü güzeldir ve daha çok bu özelliğine dayanılarak alıcı bulunur.

Flowery Pekoe (FP): 1,676 mm (10 mesh)'lik elekten geçen, düzgün kıvrımlı olan, sap ve tabakalaşmış parçaları içermeyen çaydır. Demi hafif olmasına karşın öteki özellikleri yönünden BOP dereceli çaya göre daha üstündür.

Orange Pekoe (OP): Özel istemleri karşılamaya yönelik bir çaydır. Yapraklar sıkı ve iyi kıvrılmış olup ince tel gibidir. Tip içermeyen, bu çayın demi hafif, görünüşü çok iyidir.

Broken Orange Pekoe (BOP): Kırılmış çayın 1.676 (10 mesh)'lik elekten geçen ve 0.858 mm (18 mesh)'lik elekten geçmeyen bölümü bu çayı oluşturur. Çayın dem rengi ve görünüşü iyidir.

Broken Orange Pekoe Fannings (BOPF): Kırılmış çayın 1.204 mm, 1.003 mm ve 0.853 mm (14,16 ve 18 mesh)'lik eleklerden geçen bölümlerinden oluşur. Çay parçacıklarının boyutları oldukça küçüktür. Görünüşü iyi ve siyah renkli olan çayın demi kuvvetlidir.

Flowery Broken Orange Pekeo Fannings (FBOPF): Fazla miktarda tomurcuk ve körpe yapraklar ile yaprak tüylerini içeren bir BOPF çay çeşididir.

Broken Pekoe (BP): Kırılmış çayın 1.676 mm (10 mesh)'lik elekten geçen 0.853 mm (18 mesh)'lik elekten geçmeyen ve parçacıkları uzun olan bölümü bu çayı oluşturmuştur. Parça uçlarının genellikle kırık olması bu çayın kolaylıkla tanınmasını sağlar. Tomurcuk ve körpe yapraklar ile yaprak tüylerini içermez. Çay içerisinde fazla miktarda kesilmiş sap bulunur. Demi zayıftır.

Broken Pekoe Fannings (BPF): Parça büyüklükleri BOPF çayına eşdeğer olup görünüşü iyi olmayan bir çaydır. Kahverengimsi renkte ve fazlaca tabakalaşmıştır.

Dust (D): Toz çay anlamına gelen bu sözcük, Parçacıkları toz gibi çok küçük olan çayı temsil eder. Küçük parçacıkların aynı büyüklükte ve siyah renkte olması istenir. Lif ve benzeri yabancı maddeler içermemelidir. Toz çayın görünüşü mekanik

olarak yapılan savurma ile düzeltilebilir ve daha kahverengi fraksiyonlar Dust 2 ve Dust 3 şeklinde sınıflandırılır.

Çayların derecelendirilmesinde yaş çay yaprağının toplama standardı önemli bir etmendir. Kaba çay yaprağı, işlenen çay içerisinde odunlaşmış saplarla yaprak orta damarlarından oluşan kırmızı kırmızı liflerin miktarca artmasına yol açar. Çay bitkisinin çeşidi, yetiştirildiği yerin deniz seviyesinden yüksekliği vb. koşullar da renk ve öteki özellikler yönünden çayın derecelendirilmesine etki yapar. Deniz seviyesine yakın yerlerde bulunan çaylıklardaki büyük yapraklı ve özlü çay çeşitlerinden toplanan çay yapraklarından, deniz seviyesinden yükseklerde bulunan çaylıklardaki sert ve küçük yapraklı çay çeşitlerinden toplanan çay yapraklarına göre daha siyah ve daha kıvrımlı çaylar elde edilir (Kaçar 2010).

Çayın derecelendirilmesinde dikkate alınması gereken bir başka etmen de soldurmadır. Fazla solmuş çay yaprağı, kıvırma makinelerinde yeterince bükülemez ve kırılır. Az solmuş çay yapraklarından ise tabakalaşmış çay üretilir. Tomurcuk ve körpe yaprakların rengi de solma derecesinin etkisi altındadır (Kaçar 2010).

Kıvırma, çaydaki parça büyüklüklerini temel etkilemek suretiyle çayın derecelendirilmesi ve derece randımanı üzerine etki yapar. Kıvırmada yüksek basıncın uygulanması ve yaş kalburlamada elek deliklerinin küçük olması, parçalanmaya ve dolayısıyla küçük parçacıkların artmasına neden olur. Hafif kıvırmanın uygulanması daha fazla oranda büyük yapraklı çayın oluşmasına yol açar (Kaçar 2010).

1.3.1.6. Çayın Depolanması ve Paketlenmesi (Ambalajlanması)

Tüketicinin eline ulaşıncaya kadar çay, uzun ya da kısa süreli olarak depoda saklanmak durumundadır. Bu süre içerisinde, ortamdaki koşullara bağlı olarak, çayda bir takım kimyasal ve biyokimyasal değişimler oluşur. Çayın özelliklerini korumak için depolama koşulları uygun düzeyde tutulmalıdır. Depolama koşullarının uygun düzeyde tutulması hem üretici hemde tüketici için yarar sağlar (Kaçar 2010).

Siyah çay kurutma fırınından çıkarıldığı zaman siyah çayın demi olgunlaşmamış ya da ham bir tada sahiptir. Çay birkaç hafta depoda uygun şartlarda kaldığı zaman ham olan çay deminin tadı, yumuşak bir tad olur ve çayda hoş bir koku meydana gelir. Fakat bazı olumsuz koşular çay deminin kokusunun ve yumuşaklığının kaybolmasına sebep

olur. Işık, nem ve yüksek sıcaklık gibi koşular olumsuz koşullara örnek verilebilir (Kaçar 2010).

Hearne ve Lee (1955) depolama aşamasında fazla miktarda karbondioksidin çıktığını belirlemişlerdir buna çeşitli yapı maddelerinin parçalanmalarının neden olduğunu belirtmişlerdir. Araştırıcılar deponun nem düzeyinin ve sıcaklığın karbondioksit miktarının artmasına sebep olduğunu saptamışlardır. Roberts ve Smith (1963) karbondioksit oluşumu ile birlikte TF miktarının da azaldığını belirlemişlerdir. Çeşitli depolama koşulları üzerinde araştırmalar yapan Wickremasingh ve Perera (1972) depolama süresi uzadıkça çayda TF ve epikateşingallat'ın azaldığını buna karşın TR, amino asit ve toplam polifenol miktarlarında dalgalanmalar görüldüğünü saptamışlardır.

Çayların nem kapsamlarını yükselmesini engellemeye ilişkin önlemler uygun şekilde yapılacak bir paketleme ile tamamlanmalıdır. Paketlemenin gereği gibi yapılmamış olması, çayın nem kapsamının artmaması için gösterilen tüm çabaların, sarfedilen emek ve paranın boşa gitmesine yol açar. Bu nedenle koşullara uygun paketleme çeşitli yönlerden sayılamayacak kadar büyük önem taşır (Kaçar 2010).

Çay genellikle paketleme makinelerinde ve gerektiğinde de elle paketlenir. Metal parçacıklarının çay içerisine olası karışmasını önleyebilmek amacıyla paketleme makineleri mıknatıs düzeneğine sahip olmalıdır. Ayrıca paketleme süresince de çayın fazladan nem kapmaması için gerekli tüm önlemler noksansız şekilde alınmalıdır. Çay paketlerinin içine nem geçirmeyen ve kokusu çaya bulaşmayan ince bir örtü yerleştirilmelidir. Paketleme materyali yöre koşullarına uygun ve kuru olmalı, taşımaya dayanıklı bulunmalıdır (Kaçar 2010).

1.3.2. Modern Yöntemlere Göre Siyah Çayın İşlenmesi

1.3.2.1. Çaykur Yöntemi

Çaykur siyah çay işleme sistemi, genellikle beşli ya da altı kıvırma makinesi, bir Rotaryan iki adet ikili çay eleği, iki adet presli göbekli kıvırma makinesi ile bir ya da iki adet ikili yaş çay eleğinden oluşur (Kaçar 2010).

Çay fabrikasına gelen yaş çay yaprağı bekletilmeden taşıyıcı bantlarla soldurma katlarına aktarılır. Soldurma işlemi tamamen mekanik olarak gerçekleştirilir. Soldurma teknelerinin (Traftların) giriş kısmında bulunan yayıcılar aracılığıyla serme kalınlığı

istenilen miktarda otomatik olarak ayarlanır. Kontinü traftlar üzerinde yapılan soldurma sırasında otomatik karıştırıcılar ile çay yaprakları karıştırılarak soldurmanın düzgün şekilde gerçekleşmesi sağlanır. Soldurma traftlarına sıcaklığı 32°C'i geçmeyen hava üflenir. Soldurma traftlarına konulan termometrelerle sıcaklık belirlenmesi yapılır ve buharlaşma nedeniyle doymuş hale gelen hava, aspiratörlerle ve karşılıklı pencerelerin sık sık açılması suretiyle dışarı atılır. Soldurma odasında bağıl nem % 60-70 olarak ayarlanır ve soldurma 6 saat içerisinde tamamlanır (Kaçar 2010).

Soldurma traftlarına sıra ile konulan çay yaprakları yine aynı sıra içerisinde boşaltılır. Solmuş çay yaprakları yığın halinde bekletilmeden olabildiğince kısa süre içerisinde kıvırma makinelerine aktarılır ve kıvırma işlemi başlatılır (Kaçar 2010).

Birinci kıvırma (düz kıvırma) en az 40-45 dakika sürer. Düzenli şekilde beslenen kıvırma makinelerine normal olarak 300 kg soldurulmuş çay yaprağı verilir. İşlemin sonunda kıvırma makinesi 5-6 dakika içinde düzenli bir şekilde boşaltılarak kıvrılmış yapraklar taşıyıcı bantlarla Rotorvana gönderilir. Kıvırma dairesinde; kıvırma makineleri boşaltıldıktan sonra kıvırma tablaları kompresörle temizlenir ve vardiya sonlarında da tüm kıvırma makineleri ve kıvırma dairesi iyice temizlenir (Kaçar 2010).

Soldurulmuş ve kıvrılmış çay yaprakları Rotorvanda parçalanır ve ezilir. Bir Rotorvan makinesinin solmuş çay yaprağı kapasitesi saatte 1600-2400 kg'dır. Rotorvanın verimli kullanılabilmesi için sürekli ve düzenli beslenmesi gerekir. Bunun için kıvırmadan çıkan çay yaprakları, konveyor bantla rotorvana taşınır. Rotorvandan çıkan yapraklar taşıyıcı bantlarla yaş çay kalbur eleklerine gönderilir. Yaş çay kalbur eleklerinde elenen ve havalandırılan çay yaprakları presli kıvırma makineleriyle çalışan fabrikalarda 40 dakika ve göbekli kıvırma makineleriyle çalışan fabrikalarda 15 dakika süre ile ikinci bir kıvırma işlemine tabi tutulur (Kaçar 2010).

Kıvrılan çay yaprakları makinelerden 5-6 dakika süre içerisinde boşaltılarak taşıyıcı bantlarla rotorvan olan fabrikalarda rotorvandan geçirildikten sonra yaş çay eleklerinde havalandırılıp kontinü fermentasyon ünitesine aktarılır. Fermentasyon ünitesinde çay yaprakları, uygun sıcaklık ve nispi nemde tutularak istenen düzeyde oksidasyon gerçekleştirilir. Optimum oksidasyon koşulları 24-28°C sıcaklıkta ve %90-95 nispi nemde sağlanmış olur. Fermentasyonu tamamlanmış çay yaprakları kurutma fırınına gönderilmek üzere fermentasyon ünitesinden çıkarılır (Kaçar 2010).

Fermentasyonu tamamlanmış çay yaprakları zaman geçirilmeden taşıyıcı bantlarla kurutma fırınına aktarılır. Kurutma fırınına giriş sıcaklığının 95-100°C ve çıkış sıcaklığınında 50-55°C arasında olmasına özellikle dikkat edilir. Fırının besleme bandına verilen çay yaprağının döner kanatlı yayıcı ile banda eşit kalınlıkta yayılmasına arada boşluk kalmamasına ve yığılma olmamasına dikkat edilir. Kurutma işi Marshall tipi kurutma fırınlarında gerçekleşir (Kaçar 2010).

Fırından çıkan kuru çay taşıyıcı bantlarla ayrım ve derecelendirmenin yapıldığı tasnif bölümüne gönderilir. Burada bir seri lif tutucularından geçirilerek çaydaki çöp, lif ve benzeri materyaller ayrılır. Lif tutucularında oluşan statik elektrik sayesinde lif, çöp, toz ve benzeri materyaller çaydan ayrılır ve çay anılan maddelerden temizlenir (Kaçar 2010).

Lif, çöp, toz ve benzeri materyallerden temizlenen kuru çay, tasnifte kullanılan Pakka eleklerinden geçirilir. Elekten geçemeyen kısım kırıcıya gönderilir. Çay eleği delik genişlikleri üsten alta doğru küçülen ve üst üste yerleştirlmiş bulunan 5 elekten oluşmuştur. Üsten alta doğru eleklerin delik genişlikleri 2.057 mm (8 mesh), 1.676 mm (10 mesh), 1.405 mm (12 mesh), 0.776 mm (20 mesh), 0.500 mm (30 mesh)'dir. Böylece ilk aşamada çay eleğinden geçirilen siyah çay 1, 2, 3 ve 7 numara ile gösterilen 4 dereceye ayrılır. 1, 2 ve 3 numaralı çaylar darbe görmemiş ve kırıcıdan geçirilmemiş olduğu için üstün niteliklidir. 7 numaralı çay ise toz çaydır. Elek üzerinde kalan çaylar kırıcıdan geçirildikten sonra yeniden Pakka eleklerinden geçirilir. Alta geçen kısım çay eleğinden geçirildikten sonra 4, 5, 6 ve 7 numara ile derecelendirilir. Pakka eleğinden geçmeyen kısım ile çay eleğinin üstünde kalan kısım kırılıp lifleri alındıktan sonra derecelendirme işi yukarıda anlatıldığı şekilde sürdürülür. Pakka eleklerinden geçen ve derecelendirilen siyah çay, derecelerine göre ayrı ayrı kraft torbalara konur (Kaçar 2010).

Yukarıda anlatıldığı şekilde derecelendirilen ve torbalanan çaylar derecelerine ve üretim tarihlerine göre depolanır. Yurt dışı bağlantılar için derecelendirilmiş ve torbalanmış çaylar özel olarak hazırlanır ve sevk edilmeye hazır hale getirilir. Tek kullanımlık kraft torbalar içerisinde depoya konulan derecelendirilmiş çaylar paketleme fabrikalarına gönderilir. Paketleme fabrikalarında nem kontrolüne tabi tutulan dereceli çaylar bir kez daha lif tutuculardan geçirildikten sonra harmanlanarak paketlenir.

Değişik çayların harmanlanmasından farklı reçeteler uygulanır. Paketlenmiş siyah çaylar satışa sunulmak üzere yurt içinde gereksinim duyulan yerlere gönderilir (Kaçar 2010).

Çizelge 1.3.Çaykur yöntemi ile üretilen siyah çayın derece adları (Kaçar 2010)

Numarası	Derece adı	Terminolojisi
1	İmalat kırığı	Orange Fannings (OF)
2	İmalat kırığı	Broken Orange Pekoe-1(BOP1)
3	İmalat kırığı	Orange Pekoe(OP)
4	Kırmadan geçen	Fannings (F)
5	Kırmadan geçen	Broken Orange Pekoe-2 (BOP2)
6	Kırmadan geçen	Broken Pekoe (BP)
7	Toz çay	Dust (D)

1.3.2.2. C.T.C. Yöntemi

CTC‘’parçalama (Crushing), yırtma (Tearing) ve bükme (Curling) ‘’ sözcüklerinin karşılığı olan İngilizce sözcüklerinin baş harfleridir. Ortodoks yöntemi ile CTC yöntemi arasındaki temel fark soldurma işleminden sonra kesme, yırtma ve bükme işlemlerini gerçekleştirilen CTC makinesinin devreye sokulmasıdır. CTC makinesi temelde iki işleyici yatay valstan oluşmuştur. Birbirinin aksi yönde dönen iki valsin üzerinde yivseder açılmıştır. Dakikadaki devirleri birbirinden farklı olup valslerin arasından soldurulmuş çay yaprakları geçerken parçalanır (C) , yırtılır (T), ve bükülür (C) (Kaçar 2010).

CTC sürekli bir sistemdir ve bu yöntemle çay kesintisiz bir şekilde işlenebilmektedir. Bu sistemde fermentasyon süresi kısadır ve otomasyona geçilmesi nedeniyle işçilikten ve zamandan tasarruf sağlanmıştır. Çay yapraklarındaki hücrelerin iyi bir şekilde parçalanabilmesi hücre özsuyunun tamamen dışarı çıkarılabilmesi nedeniyle fermentasyon sonunda çay daha iyi içim özelliğine kavuşmaktadır. Çayın demi parlak, daha renkli ve kuvvetlidir. Çay parçacıkları daha küçüktür. CTC çaylarının TF kapsamları, Ortodoks çaylarına göre yaklaşık iki kat daha fazladır (Kaçar 2010).

CTC makineleri; Ortodoks kıvırma, Rotorvan ya da kendi aralarındaki kombinasyonlarıyla siyah çayın işlenmesinde kullanılmaktadır. Türkiye’de 1985 yılında

özel sektörler de çay üretimine girmişlerve siyah çayı Rotorvan+CTC kombinasyonuna göre işlemektedirler(Kaçar 2010).

1.3.2.3. Rotorvan Yöntemi

Rotorvan makinesi standarda uygun şekilde toplanmamış, kaba, kart ve iri çay yapraklarının çaya işlenmesinde kullanılmaktadır. Rotorvanın çayı işleyen kısmı, silindir şeklindeki bir gövde içersinde çalışan bir şafttır. Et kıyma makinesine benzeyen Rotorvan makinesinin üretimi kısa sürede artmış ve Hindistan dışında çeşitli çay üretici ülkeler tarafından kullanılmaya başlanmıştır. Silindir içinde ayrıca silindire sabitleştirilmiş, şaftla karşıt olacak şekilde parmaklar bulunmaktadır. Silindire verilen çay yaprakları, dönme hareketi sonucu karşıt parmaklarla sıkıştırılıp ezilir ve parçalanır. Rotorvan makinesinin çıkış kısmındaki kapak ayarlanarak çay yaprağının ezilip parçalanması arttırılır (Özdemir ve Gökalp 1992, Kaçar 1987).

Rotorvan makineleri, Ortodoks kıvırma, CTC kesme makinesi ile ya da kendi aralarında kombinasyonlarla siyah çayın işlenmesinde kullanılmaktadır (Kaçar 2010).

Çay yapraklarının 1-2 dakika içerisinde Rotorvandan geçmesi en büyük avantajdır. Yaprakların ezilip, sıkıştırılması sonucu hücrelerden dışarı çıkan özsu yitirilmez ve hemen yaprak parçacıklarına bulaşır. Rotorvan yöntemine göre işlenen çayların demleri renkli, parlak ve keskin olmalarına karşın burukluk ve arama yönünden Ortodoks yöntemine göre işlenen çaylardan çok daha zayıftır. Anılan özellikler, Ortodoks yöntemi ile Rotorvanın kombine edilmesi sonucu az da olsa geri kazanılabilmektedir. Rotorvan ile çayın işlenmesinde topaklaşmanın önlenmesi ve çay parçacıklarının yeterli düzeyde havalandırılması çayın niteliği üzerinde olumlu etki yapmaktadır (Kaçar 2010).

1.4. Mineral Maddeler

Mineral maddeler çay bitkisinin hem gelişmesinde hem de kimyasal, biyokimyasal ve fizyolojik işlevlerin yerine getirilmesinde önemli görev yaparlar. Çay bitkisindeki mineral maddelerin bir kısmı suda az çözünürken diğer bir kısmı ise çok az çözünür (Kaçar 2010).

Mineral maddelerin bitki yaşamında önemli rolleri vardır. Kuru maddede olmak üzere yaş çay yaprağında % 4-5, işlenmiş çayda % 5-6 kadar mineral madde vardır.

İşlenmiş çaydaki mineral madde miktarlarındaki farklılıklar toprak, çay bitkisinin yaşı ve diğer agronomik koşullardan ileri gelmektedir. Çay demindeki mineral madde miktarları demleme yöntemine bağlı olmak üzere değişiklik göstermektedir (Arslan ve Toğrul 1995).

Demlenmiş çay temel besin elementleri, kalsiyum, magnezyum, potasyum, flor gibi, bakımından önemli bir kaynaktır. Çay yaprakları aynı zamanda çinko, mangan, demir, bakır, magnezyum, alüminyum, stronsiyum, brom, sodyum, potasyum, fosfor, iyot ve flor gibi mineral maddeleri için de birer kaynaktır (Mossion ve ark. 2008, Seenivasan ve ark. 2008).

Çay yapraklarında metalik bileşenler ve mikro elementler çayın çeşidi, çay işleme teknolojisi ve büyüme ortamına (Toprak ve özellikleri, jeolojik yapı) göre farklılık göstermektedir (AL-Oud 2003, Szymczycha-Madeja ve ark. 2012).

1.4.1. Demir

Demirin vücuttaki en önemli fonksiyonu hemoglobin yapımıdır. Vücuttaki demirin yaklaşık üçte ikisini hemoglobin barındırmaktadır. Hemoglobin kırmızı kan hücrelerinde bulunur ve oksijeni taşır. Enerji üretimi ve protein metabolizmasına etkili birçok enzim için demir gereklidir. Demirin vücuttaki bir başka görevi de antioksidasyondur. DNA sentezi de demire bağımlı bir olaydır. Demir büyüme, üreme, yara iyileşmesi ve bağışıklık gibi pek çok olayda kilit fonksiyonlara sahiptir. Demir eksikliği sonucu anemi oluşur. Deri ve diğer dokularda renk solukluğu, saç dökülmesi, kaşıntı, saç ve tırnaklarda çatlamalar ortaya çıkar. Baş ağrısı, kilo kaybı, halsizlik, kalp çarpıntısı, nefes darlığı, iştahsızlık, kabızlık, hastalıklara karşı direncin düşmesi ve okul çağındaki çocuklarda öğrenme zorluğu sık olarak görülen yakınmalardır (Dalyan 2007).

Yaşlı yapraklardaki demir, genç yapraklara nazaran daha yüksek düzeyede bulunmaktadır (Kaçar 2010).

1.4.2. Bakır

Çay bitkisi yaprağında bulunan toplam bakır miktarının yaklaşık üçte biri polifenoloksidaz enzimi içerisindedir. Bu nedenle yeteri kadar bakır içermeyen çay yapraklarında arzu edilen ölçüde fermantasyon gerçekleşmemektedir. Ayrıca çay bitkisinde bakır oranının 0.5/100 g altına düşmemesi gerekmektedir (Kacar1987).

Çay bitkisinin bakır kapsamı çeşitli etmenlere bağlı olarak değişir bu etmenler arasında çay bitkisinin çeşidi, yaprağın bitkideki konumu başta gelir (Kaçar 1987). Çay bitkisi yapraklarının yaşı ile bakır kapsamı arasındaki ilişki belirgin değildir (Kacar 2010).

Bakır eksikliği bitkilerde hastalığa yol açtığı gibi fazlası da toksik etki göstermektedir. Bakır bitki bünyesinde enzim aktivasyonu, yağ ve karbonhidrat metabolizmasında yer aldığından önemli bir elementtir (Kaçar ve Katkat 2007).

Bakırın bağlı olduğu enzimlerden plastosiyanin, fotosentezin ışık tepkimelerinde elektron taşıma zincirinde görev yaparken, süperoksitdismutaz (SOD), aerobik organizmaları radikallerin zararlı etkilerinden korumak gibi önemli bir görevi yerine getirmektedir. Bakır içeren enzimlerden polifenoloksidazın aktivitesi azaldığında bitkilerde çiçeklenme ve olgunlaşma süreci olumsuz etkilenir. Ayrıca lignin, melatonik maddelerin ve alkaloidlerin oluşumunda yer alan bu enzimin azalması ile indol asetik asit (IAA) ve peroksidaz enzimlerinin aktivelerinde de gerileme olduğu belirlenmiştir (Anaç ve ark.2013).

1.4.3. Potasyum

Çay bitkisi yapraklarının potasyum içerikleri kalsiyum ve magnezyum gibi bazik katyonların miktarından yaklaşık beş kat daha fazladır. O nedenle çay bitkisinin beslenmesinde potasyum, yadsınamaz düzeyde bir öneme sahiptir. Değişik hasat dönemlerinde erken hasat edilen çay sürgünlerinin potasyum içerikleri daha yüksektir (Kaçar 2010).

Potasyum, canlılar için esansiyel olan bir inorganik elementtir. Hücre gelişmesinde görev alır ve hücre enzim aktivitesini saglar. Kan hücrelerinde hemoglobin ile birlikte oksijenve karbondioksit tasınmasında rol oynar. ADP'nin ATP'ye dönüsümünü regüle eder. Asit baz dengesini temin eder. Kalp kaslarının ritmik çalınmalarını düzenler. Vücutaki miktarı sodyumun iki katıdır (Sevgican 1977, Kırchgessner 1985).

1.4.4. Mangan

Diğer kültür bitkileriyle karşılaştırıldığında çay bitkisi yapraklarının mangan kapsamı çok daha yüksektir. Bitkinin mangan kapsamı üzerine topraktaki yarayışlı

mangan miktarı, iklim, bitki çeşidi, yaprağın bitkideki konumu, örnek alma zamanı gibi çeşitli etmenler etki yapar. Yaşlı yapraklardaki mangan, genç yapraklara nazaran daha yüksek düzeyde bulunmaktadır (Kaçar 2010).

Kas, kıkırdak ve deri oluşumunda, düzenlenmesinde, lipit metabolizmasının düzenlenmesi, proteoglikonların oluşumunda, glikoprotein sentezi ve aterosklerozun (atardamarları etkileyen hastalık) önlenmesinde rol oynadığı için mangan önemli bir elementir (Tapiero ve ark. 2003,Yaşar ve Melek 2003, İnan ve Gül 2001). Beyin üzerinde olumlu etkileri olduğu gibi olumsuz etkileri de vardır. Beyin-sıvısı ve omurilik-sıvısı için koruyucu etkiye sahip olmasına rağmen, prooxidant (oksidasyonu hızlandırıcı) gibi toksik bir etkinliğe de sahiptir. Mangan aşırı alındığında ilk olarak sinir sistemini etkiler. Bunun sonucu olarak epileptik duyarlılık, Parkinson veya Wilson hastalığına benzer nörolojik bulgular görülmüştür (Takeda 2003, Barceloux 1999).

1.4.5. Kalsiyum

Kalsiyum normal büyüme ve vücudumuzdaki kemiklerin gelişiminde, diş, alyuvar ve kas gibi doku ve organların oluşumunda kullanılır. Kalsiyum hücre içindeki yağ oluşumunu ve yağ parçalanmasını düzenler. Vücuttaki demirin kullanımı ve alınan gıdaların hücre zarından geçebilmesi için kalsiyuma ihtiyaç duyulmaktadır (Karadeniz 2004, Yaşar Melek 2003, Cashman 2006).

Çay bitkisinin kalsiyum kapsamı azot ve potasyum kapsamına göre önemli düzeyde daha düşüktür. Çay bitkisinde kalsiyum mobil olmadığı için yaşlı yapraklarda kalsiyum konsantrasyonu genç yapraklara oranla daha yüksektir (Kaçar 2010).

1.4.6. Magnezyum

Hücre içinde potasyumdan sonra magnezyum en çok bulunan ikinci katyondur. Hücre içi aktiviteleri ve bir seri metabolik olayları (peptit hormon reseptör sinyal uyumu, hücre glukoz metabolizması vb.) izler (Dominguez ve ark. 2006). Kemik metabolizması için çok önemlidir, kemik büyümesinde rol oynar, metabolizmanın sürekliliğini korur, kan damarlarının esnekliğini sürdürür, kalp rahatsızlıklarını ve ödemi önler (New ve ark. 2000,Wang ve ark. 2005). Enzimatik reaksiyonların katalizinden sorumludur. Enzimleri direk bağlayabilir ve yapılarını da değiştirebilir (İnan ve Gül 2001). Sinir sistemi ve kasların gevşemesini sağlar. Bu özelliği nedeniyle “

Anti- Stres Minerali" olarak bilinmektedir. Bağışıklık sistemini güçlendirmektedir. Diş sağlığı ve sindirim sisteminin rahatlığı için gereklidir (Karadeniz 2004).

Çay bitkisinin magnezyum kapsamı; azot, potasyum ve kalsiyum 'dan daha düşüktür. Çay bitkisinin değişik yapraklarındaki magnezyum miktarları ilginç bir değişim göstermekte ve yaşlı yapraklardaki magnezyum, genç yapraklara nazaran daha yüksek düzeyde bulunmaktadır (Kaçar 2010).

1.4.7. Çinko

Çay bitkisinin çinko kapsamı toprağın yarayışlı çinko içeriğine, iklime, bitki çeşidine, analiz edilen yaprağın yaşı gibi çeşitli etmenlere bağlı olarak değişir. Değişik çay bitkisi çeşitlerinde çinko kapsamları önemli ölçüde farklılık gösterir (Kacar 2010).

Çay bitkisinde genç organların çinko miktarları yaşlı organlara göre daha yüksektir. Çay bitkisinde bazı enzimlerin işlevleri için çinko gerekli bir elementtir. Çinko bitkinin su absorbsiyonu üzerinde etkili olup, noksanlığında çay yaprakları hasat tablasında beklerken biçimsizleşmektedir (Kacar 1987).

Çinko insanlar, hayvanlar ve bitkiler için yaşamsal bir elementtir. Gelişme, yumurta olgunlaşması, deri bütünlüğü ve fonksiyonu, yara iyileşmesi, bağışıklık gücü ile karbonhidrat, yağ, protein, nükleik asit sentezi gibi önemli metabolik süreçler için gereklidir (Türkoğlu 2008). Çinko yetersiz miktarda alındığı zaman insan vücudunda bir takım olumsuz olaylar meydana gelir. Tat ve koku duyularında azalma, yara iyileşmesinde gecikme, iştah kaybı, bağışıklık sisteminde zayıflama, deri sorunları gençlerde büyüme sorunları, doğan bebeklerde doğum esnasında ve sonrasında sağlıksorunları örnek olarak verebiliriz. Çinko alımının gerektiğinden fazla alınması durumunda vücuda bir takım rahatsızlıklar meydana gelir. İştah ve bağışıklık sistem aktivitesinin azalması, karın ağrısı, yaraların geç iyileşmesi, ishal, derideki aşırı hassasiyetler, kolesterolün yükselmesi ve sindirimde sıkıntı gibi (Çalışkan 2005).

1.5. Antioksidanlar

Vücudumuzda ve besinlerde bulunan lipitler, proteinler, karbonhidratlar ve nükleik asitler oksidasyona uğrayabilir ve bunun neticesinde oluşabilecek oksidasyon ürünleri canlı organizma için zararlı olabilirler (Papas 1996). Bu durum yaygın olarak

"Oksidatif Stres" şeklinde ifade edilir. Oksidatif stresin baş sorumluları reaktif oksijen ve azot türleridir (Çizelge1.4) (Aruoma ve Cuppet 1997).

Çizelge 1.4. Reaktif oksijen ve azot türleri

Reaktif Oksijen Türleri		**Reaktif Azot Türleri**	
Radikaller	**Radikal Olmayanlar**	**Radikaller**	**Radikal Olmayanlar**
Süperoksit ($O_2^{\bullet -}$)	Hidrojen Peroksit (H_2O_2)	Azot Oksit ($NO^{\bullet}$)	Nitröz Asit (HNO_2)
Hidroksi ($HO^{\bullet}$)	Hipokloröz Asit (HClO)	Azot dioksit $NO_2^{\bullet}$)	Nitrozil Katyonu (NO^+)
Peroksi ($RO_2^{\bullet}$)	Hipobromöz Asit HBrO)		Nitroksi Anyonu (NO^-)
Alkoksi ($RO^{\bullet}$)	Ozon (O_3)		Diazot tetraoksit (N_2O_4)
Hidroperoksi ($HO_2^{\bullet}$)	Singlet Oksijen ($^1\Delta g$ $^1O_2$)		Diazot trioksit (N_2O_3)
			Peroksinitrit anyonu ($ONOO^-$)
			Peroksinitröz Asit (ONOOH)
			Nitronyum Katyonu (NO_2^+)
			Alkilperoksi nitrit (ROONO)

İnsan vücudunda çeşitli şekillerde reaktif oksijen ve azot türleri meydana gelmektedirler: Hücrenin normal solunumu sırasında yan ürün olarak reaktif oksijen ve azot türleri oluşur.

- Süperoksit ve hidrojen peroksit miktarı, bazı biyomoleküllerin (adrenalin, dopamin, tetrahidrofolat, sitokrom P450 ve elektron transport zincirlerinin bazı bileşikleri) oksijen tarafından doğrudan oksidasyonuyla artabilir (Fridovich 1986, Halliwell 1994).
- Vücudumuz, doğal ve insan kaynaklı radyasyona maruz kalabilir. Yüksek enerjili elektromagnetik ışın, suyu parçalayabilir ve hidroksi radikali oluşturur (Von-Sonntag 1987).

Reaktif oksijen ve azot türleri dışarıdan da organizmaya alınabilirler. Sigara dumanının ana bileşiği $NO_2^{\bullet}$'dir. $NO_2^{\bullet}$'in sigara olefinleri ile reaksiyona girmesiyle

karbon merkezli radikallerin oluştuğu düşünülmektedir. Ayrıca sigara içimi nötrofilleri aktive ederek dolaylı olarak serbest radikal üretimini artırmaktadır (Papas 1996).

Yabancı organizmalara karşı koruyucu görev yapan fagositler (nötrofiller, monositler, makrofajlar, eosinofiller) yabancı organizmayı öldürmek için süperoksit ve hidrojen peroksit üretirler. Bu önemli savunma sisteminin bozukluğu, doku hasarıyla sonuçlanan aşırı fagosit aktivitesinin eşlik ettiği romatoit artirit ve iltihaplı bağırsak hastalığı gibi bazı hastalıklara sebep olur (Moncada ve ark. 1991, Babior ve Woodman 1990, Anggard 1994).

Oksidasyon, radikalik zincir reaksiyonları üzerinden yürür. Radikaller eşleşmemiş elektronlarını eşleştirme eğiliminde oldukları için özellikle gevşek bağlı elektronları koparırlar. Bu özellikleri, radikallerin kimyasal olarak aktif olmalarını sağlar ve bunların organizmadaki varlığı biyomoleküllerin modifikasyonuna sebep olur.

Reaktif oksijen ve azot türleri DNA bazlarını hasara uğratarak mutasyona sebep olur. $O_2^{\bullet -}$ (Anggard 1994, Aruoma ve ark. 1989) , $OH^{\bullet}$ (Takeuchi ve ark. 1994, Floyd ve ark. 1986), ve $ONOO^-$ (Floyd ve ark. 1988, Yermilov ve ark. 1995) DNA hasarının sebebi olarak bilinir. DNA hasarı kanserden sorumlu olan baş faktördür (Guyton ve Kensler 1993). Hücrede DNA tamir mekanizmaları mevcut olmasına rağmen bu mekanizmalar bazen yetersiz kalabilirler.

Antioksidanlar, oksidasyonu başlangıç ve/veya gelişme basamağında önleyen veya geciktiren maddelerdir. Canlı organizmalarda antioksidan aktiviteye sahip bileşiklerin bulunması yaşam için önemli bir ihtiyaçtır. Antimutajenik, antikarsinojenik, yaşlanmayı geciktirici gibi birçok etki canlılardaki antioksidan özellikteki maddelerden kaynaklanır (Cook ve Samman 1996). Antioksidan maddelerin eksikliğinde reaktif oksijen ve azot türleri kanser, diabet, kireçlenme, parkinson, AIDS, beyin ve kalp hastalıkları gibi birçok hastalığın ortaya çıkmasına sebep olurlar (Packer ve Cadenoas 2002).

Doğal kaynaklı antioksidanlar, bitkilerde bulunan fenolik bileşikler (tokoferoller, flavonoitler, fenolik asitler), azotlu bileşikler (alkaloitler, klorofil türevleri, proteinler, aminler), organik asitler ve karotenoitlerdir (Larson 1988, Hudson 1990). Sistein, metiyonin, histidin, triptofan ve lizin (Taylor ve Richardson 1980) gibi

aminoasitler ile sülfürlerce zengin olan tiyoredoksin (Buchanan ve ark. 1994) proteini de antioksidan özellik gösterirler.

Gıdaların bozunmasını önlemek ve raf ömrünü uzatmak için sentetik antioksidanlar kullanılmaktadırlar. Günümüzde bu amaçla BHA (bütillenmiş hidroksi-anisol), BHT (bütillenmiş hidroksitoluen), PG (propil gallat) ve TBHQ (t-bütilhidrokinon) kullanılmaktadırlar. Ancak yapılan çalışmalar sentetik oksidanların ve onların oluşturdukları yan ürünler çeşitli hastalıklara yol açabileceklerini göstermiştir (Yamazaki ve ark. 2007, Tepe ve ark. 2007).

1.6. Fenolik Bileşikler

Fenolik bileşenler, yapısında aromatik halkanın karbon atomları ile birleşmiş olan bir veya birkaç adet hidroksil grubu bulunduran doğal bileşenlerdir. Aromatik halkaya bir hidroksil grubu bağlıysa bu madde fenol, iki veya daha fazla hidroksil grubu bağlıysa bu madde polifenoldur. Metabolizmada çok önemli fonksiyonlar üstlenen fenolik bileşenlerin bitki hücresinde toplanması bitki hayatında önemli bir olaydır (Mammadow 2014).

Fenolik bileşikler, sekonder metabolit olarak bütün bitki metabolizmalarında çok sayıda farklı nitelik ve miktarlarda bulunmaktadır. Bitkilerdeki bu fenolik bileşikler, bitkileri bazı zararlılara karşı korumada rolleri olduğu sanılmaktadır (Saldamlı 2007).

Bitkilerde en yaygın bulunan ikincil metabolizma ürünleri fenolik bileşikler olup, şimdiye kadar binlerce fenolik bileşiğin yapısı tanımlanmıştır (Kafkas ve ark. 2006). Bunlara sürekli olarak yeni tanımlanan fenolik bileşikler eklenmektedir (Cemeroğlu2004). Fenolik bileşikler bitkilerin tohum, gövde, dal, yaprak ve çiçeklerinde bulunabilirler (Bilaloğlu ve Harmandar 1999, Coşkun 2006, Aydın ve Üstün 2007).

Fenolik maddeler gıdaların duyusal kaliteleri ve besin değerleri ile ilişkilidir. Gıdalarda düşük konsantrasyonlarda olduklarında gıdaları oksitatif bozulmalardan korurken, yüksek konsantrasyonlarda olduklarında ise çökerek ürünün rengini bozmaktadırlar. Ortamın pH'ı 4 'ün üzerinde olduğu zaman fenolik maddeler, ağır metal tuzları ile reaksiyona girerek metalik tada ve mavi-griden mavi-siyaha kadar değişen tonlarda renk değişimine sebep olmaktadır (Mammadow 2014).

Bitkilerde, fotosentezle oluşan karbonun yaklaşık % 2'si fenolik bileşiklere dönüşmektedir. Bu dönüşümün aromatik aminoasit metabolizması sırasında gerçekleştiği varsayılmakta ve bu nedenle fenolik maddeler ikincil bitki metaboliti sayılmaktadır (Mammadow 2014).

Fenolik bileşenler epidermal hücrelerde lokalize olarak, ultraviyole ışınları absorbe eder, hücre zarını UV radyasyonunudan korur. Flavonoidlerin yapısında bulunan fenolik bileşenler kısa menzili (280-320 nm) güneş ışınlarını emer, yaprakların epiderma hücreleri bu bileşikler sayesinde görünür ışığın % 70-80'ni ve UV ışınlarının ise %95'ini hücreye almaz. UV ışınların büyük oranı hücrelerin yüzey kısımlarında emilmektedir ve böylece bu ışınların önemsiz bir miktarı hücreye dahil olur. Bundan dolayıdır ki, bazı bitki türlerinde fenolik bileşenler kütikula sisteminde yerleşmişlerdir. Fenolik bileşiklerin biyosentezi gen ekspresyonu yolu ile ultraviyole ışınların ve gerekli enzimlerin katılımı ile yönlendirilmektedir (Mammadow 2014).

Fenolik bileşikler, flavonoidler ve fenolik asitler olmak üzere iki gruba ayrılırlar. Flavanoidler, meyve, sebze ve bitkisel çayların doğal yapılarında bulunan polifenolik antioksidanlardır. Fenolik bileşiklerin bir kısmı meyve ve sebzelerin lezzetinin oluşmasında, özellikle ağızda acılık ve burukluk gibi iki önemli tat unsurunun oluşmasında etkilidirler. Bir kısmı ise meyve ve sebzelerin sarı, sarı-esmer, kırmızı-mavi tonlardaki renklerinin oluşmasını sağlamaktadırlar. Meyve ve sebzelerin işlenmelerinde enzimatik esmerleşme gibi değişik sorunlara da neden olmaktadırlar. Bu özellikler meyve ve sebzeler ile bunlardan elde edilen ürünler için son derece önemlidir (Cemeroğlu 2004, Zor 2007, Güngör2007, Anonim 2006).

Meyveler, sağlık üzerine olumlu etkilerinden dolayı fonksiyonel gıda olarak değerlendirilmektedir. Çünkü meyveler fenolik bileşikler içerirler ve fenolik bileşiklerin de antioksidatif ve antimikrobiyal etkileri vardır (Pehluvan ve Güleryüz 2004). Fenolik bileşiklere, beslenme fizyolojisi açısından olumlu etkileri nedeniyle "biyoflavonoid" adı da verilmektedir. Bazı kaynaklarda P faktörü (permeabilite faktörü) veya P vitamini olarak da adlandırılmaktadırlar (Saldamlı 2007, Cemeroğlu 2004). Ayrıca gıda bileşeni olarak fenolik bileşikler; enzim inhibisyonuna neden olmaları ve değişik gıdalarda kalite kontrol kriteri olmaları gibi nedenlerle de önem taşımaktadırlar (Saldamlı 2007, Anonim 2006).

Fenolik bileşikler infeksiyon hastalıklara karşı bitkilerin dayanıklılığını yükseltmektedir. Örneğin; soğan çeşitlerini, renkli döküntüler ile ilişkili hastalıklardan pirokateşol bileşikleri korumaktadır. Yapraklarda toplanmış olan flavonoidler böcekleri uzaklaştırmakla uzun zaman bitkileri hasarlardan korumuş olurlar. Bitki dokularının mekanik olaylardan zarar görmesi sonucu düzenli bir şekilde fenolik bileşiklerin sentezi ve oksidatif kondensasyonu başlar. Oksidatif kondensasyon sonucu koruyucu reçineler oluşur ki, bunlar da polifenol bileşiklerini (örneğin; lignin gibi) oluştururlar. Fenolik bileşikler bitkileri mikroorganizmalardan koruyabilecek sinyal maddelerini oluşturmaktadır. Basit fenoller, hücre çeperini tahrip ederler, membran toksinleri olduklarından dâhilen kullanılmaları tehlikelidir. Fenolik bileşikler, bitkilerin olağan gelişimleri sırasında olduğu gibi; enfekte olması, yaralanması veya UV ışığa maruz kalması gibi durumlarda da sentezlenmektedir (Mammadow 2014).

Fenolik bileşikler antioksidan etkiye sahip maddelerdir. Fenol halkasında –OH grubu sayısı artıkça antioksidan etki artmakta ve aynı bileşikte ise bu etki, meta-, orto-, ve para- sırası ile yükselmektedir. Gallik asit, floroglusinik asit, kafeik asit ve gentisik asit, fenolik bileşikler içinde en fazla antioksidan etkiyi göstermektedirler (Karadeniz 1994).

Siyah çay da bulunan tüm fenolik maddeler; hidrojen bağı oluşturma yeteneğine sahiptirler, bu siyah çay ekstraktında krema oluşumuna neden olur. Siyah çayda krema oluşumu; renk ve lezzete etki edebileceğinden çayın kalitesiyle doğrudan ilişkilidir. Siyah çaydaki fenolik madde profilinin, çayın piyasadaki değeri ve duyusal özellikleri ile yakından ilgili olduğu görülmüştür. Bu nedenle çayın fenolik madde analizi çayın kalitesinin belirlenmesi açısından oldukça önemli bir husustur (Liang ve ark. 2002, Owuor ve Obanda 2001).

Fenolik maddeler; çayın önemli kalite kriterleri veya indikatörleri olarak düşünülmüşlerdir. Siyah çayda bulunan teaflavinler çayın piyasadaki değerini, sezona ve klona bağlı değişiklikleri belirlemek için önemli bir parametredir. Siyah çayda teaflavinlere ek olarak, yeşil çaydaki kateşinler ve gallatları da kalite faktörü olarak düşünülmektedir ve çayın fiyatını belirleme de göz önünde bulundurulmaktadırlar (Wright ve ark. 2002, Yao ve ark. 2006).

Polifenoller çayın karakeristik özelliklerini kazanmasına neden olmaktadırlar. Siyah çay imalatında oksidasyon ürünü olarak oluşan teaflavin ve tearubiginler; çayın sertlik, keskinlik, parlaklık, burukluk ve dolgunluk gibi içim özelliklerini oluşturan parametreleri direk olarak etkilemektedir (Tüfekçi ve Güner 1997, Özdemir ve Gökalp 1992). Teaflavin; siyah çayın rengini belirleme de önemli bir rol oynar. Gallik asit, kateşinler ve gallatları ve kuinik asit türevleri gibi bazı fenolik maddeler, teaflavin gibi çayın rengine etki etmezler. Bunun nedeni; sadece bu tür fenolik maddelerin ultraviyole (UV) ışığı absorblayabilmesidir. Fakat diğer fenolik maddeler çay ekstraktının farklı özelliklerine etki edebilmektedirler. Örneğin çayda bulunan klorojenik asit (kuinik asitlerden biri), çayın burukluğunda rol oynayabilir (Caffin ve ark. 2004).

Fenolik bileşenler hiç de masum değildirler. Bu bileşiklerin zamansız, düzensiz ve fazla miktarlarda alınması olumsuzluklara neden olur. Fenolik maddelerin sindirim enzimlerinin hemen hepsini, fungus, bakteri ve virüslerin büyük çoğunluğunu inhibe ettiği bilinmektedir. Bu tip maddeler demir ve B12 vitaminin absorpsiyonunu azaltmaktadır. Aynı zamanda fenolik bileşenlerin fazla miktarının pankreatik sindirimi yavaşlattığı ve metionin eksikliğine neden olduğu tespit edilmiştir. Okside olmuş fenoliklerin aminoasit ve proteinlerle reaksiyona girerek proteolitik enzimlerin aktivitelerini, yani protein sindirimini yavaşlattığı belirlenmiştir (Mammadow 2014).

Bitkisel materyallerde bulunan fenolik bileşikler, fenolik asitler ve flavonoidler olarak iki gruba ayrılırlar (Cemeroğlu 2004).

1.6.1. Fenolik Asitler

Fenolik asitler, hidroksisinamik asitler ve hidroksibenzoik asitler olmak üzere iki grupta incelenirler.

Fenolik asitler genel olarak serbest halde bulunmazlar. Karboksil grupları karbonhidratlar, glikozitler, aminoasitler veya proteinlerle reaksiyona girebilirler ve alkollerle fenol esterler, amino bileşikleri ile de amidleri oluştururlar. Fenolik asitlerin büyük bir kısmı bitkilerde organik asitler veya şekerler ile esterleşmiş halde bulunurlar. Fenolik asitler ve fenolik asit esterleri fiziksel, kimyasal ve beslenme fizyolojisi açısından büyük farklılıklar gösterirler. Serbest fenolik asitler, örneğin hidroksisinamik asitler insan vücudunda ince ve kalın bağırsaklara absorbe edildikleri halde, esterleşmiş hidroksi sinamik asitler, insan ince bağırsaklarında esteraz enzimi içermediklerinden

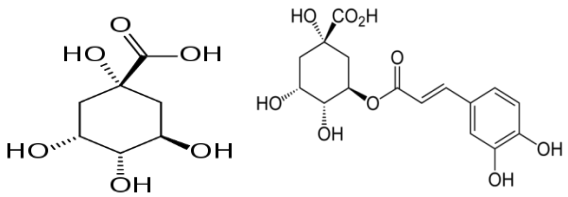
burada absorbe edilemezler. Ancak kalın bağırsaklarda bulunan mikroorganizmaların içerdiği esteraz tarafından hidrolize edilerek fenolik asitler oluşur. Ancak bunun büyük bir kısmının yine bakteriler tarafından metabolize edildiği düşünülmektedir (Watzl ve Rechkemmer 2001).

Fenolik asitlerin, fenol halkasına bağlı hidroksil grupları da çok aktif olup, şekerlerle birleşip glikozitleri oluştururlar (Maier ve ark. 1990).

1.6.1.1. Hidroksisinamik Asitler

Fenolik asitlerden hidroksisinamik asitler C6-C3 fenilpropan, hidroksibenzoik asitler ise C6-C1 fenilmetan yapısındadır.

Hidroksisinamik asitler bitkisel gıdalarda yaygın olarak bulunurlar ve fenilpropan halkasına bağlanan hidroksil grubunun konumu ve sayısına göre farklı özellik gösterir. Bunlar arasında ferulik asit, kafeik asit, o-kumarik asit ve p-kumarik asit önem taşımaktadır. Hidroksisinamik asitler ancak çok az miktarlarda serbest halde bulunurlar, çoğunlukla asit türevleri halindedir. Hidroksisinamik asitin esterleri, gıdalarda çok yaygındır. Örneğin, elmanın çok önemli bir fenolik bileşiği olan klorojenik asit, o-kuinik asitin kafeik asit esteridir. Meyvelerde ayrıca, p-kumarik asitin kuinik asitle olan esteri de yaygındır. Hidroksinamik asit glikozitleri ve amidleri de birçok bitkide bulunmaktadır. Hidroksisinamik asitler birçok reaksiyona iştirak ederek klorojenik asit gibi türevleri, flavonoidlerin, lignin ve hidroksibenzoik asitlerin sentezinde rol alırlar. Hidroksisinamik asitler bazı gıdalardaki uçucu maddelerin oluşumunda da rol alırlar (Belitz ve Grosch1995). Bazı önemli hidroksisinamik asitlerin açık formülleri aşağıda verilmiştir (Şekil 1.2.).

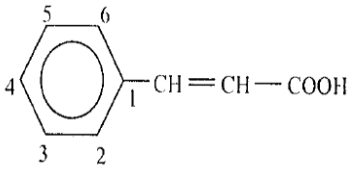
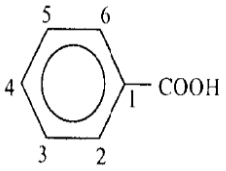


Quinik asit Klorojenik asit

Şekil 1.2. Bazı hidroksisinamik asitlerin kimyasal yapıları

1.6.1.2. Hidroksibenzoik Asitler

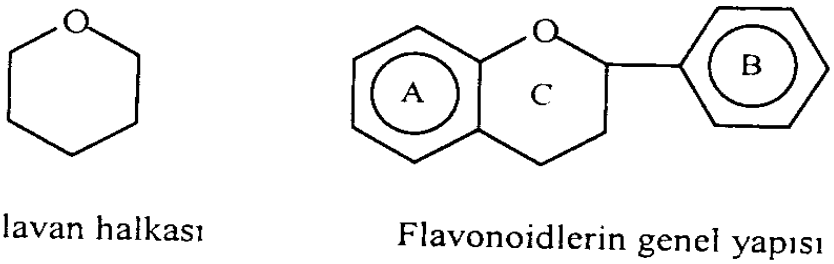
Hidroksibenzoik asitler bitkisel gıdaların yapısında genellikle iz miktarlarda (10 ppm kadar) bulunur veya hiç bulunmayabilirler. Bunlar arasında salisilik asit, m-hidroksibenzoik asit, p-hidroksibenzoik asit, gallik asit ve vanilik asit gibi asitler sayılabilir (Maier ve ark. 1990, Karadeniz, 1994).

Bağlanan grup ve konumu	 Hidroksisinamik asit	 Hidroksibenzoik asit
2-OH	*o*-Kumarik asit	Salisilik asit
3-OH		*m*-Hidroksibenzoik asit
4-OH	*p*-Kumarik asit	*p*-Hidroksibenzoik asit
2,3-di-OH		Pirokateşuik asit
2,4-di-OH		Rezorsilik asit
2,5-di-OH		Gentisik asit
3,4-di-OH	Kafeik asit	Prokateşuik asit
3,5-di-OH		Rezorsilik asit
3,4,5-tri-OH		Gallik asit
3-OCH_3, 4-OH	Ferulik asit	Vanillik asit
3-OH, 4-OCH_3	İzoferulik asit	İzovanillik asit
3,5-di-OCH_3, 4-OH	Sinapik asit	Siringik asit

Şekil.1.3. Bazı fenolik asitlerin yapıları (Herrmann 1987;Maier ve ark. 1990)

1.6.2. Flavonoidler

Flavonoidler C6-C3-C6 difenilpropan yapısındadır ve fenil grupları arasındaki üçlü karbon köprüsü, oksijenle halka oluşturmaktadır (flavan halkası). Değişik flavonoidler arasındaki farklar; bağlanan hidroksil gruplarının sayısından, doymamışlık derecesinden ve üçlü karbon segmentinin oksidasyon düzeyinden kaynaklanmaktadır (Spanos ve Wrolstad 1992).



Flavan halkası Flavonoidlerin genel yapısı

Şekil.1.4. Flavan halkası ve flavonoidlerin genel yapısı (Maier ve ark., 1990, Watzl ve Rechkemmer 2001).

Flavonoidler, fenolik bileşikler içinde en önemli grubu oluşturan flavan (2-fenol-benzo-dihidro-piran) türevleridir. Yapısal olarak altı gruba ayrılırlar (Watzl ve Rechkemmer 2001):

1-Antosiyanidinler (kırmızı ve mavi renkli pigmentler)

2-Flavonoller (açık sarı renkli pigmentler)

3-Flavonlar (açık sarı renkli pigmentler)

4-Flavanonlar (bitter lezetli bileşikler)

5-Flavanoller (buruk lezetli bileşikler)

6-İzoflavonoidler (fitoöstrojen bileşikler)

Flavonoidler gıdalarda en yaygın bulunan polifenollerdir. Temel olarak üç halkadan oluşur. Bunlardan iki adedi aromatik (A ve B), bir adedi ise O-heterosiklik (C) halkadır. Flavonoidler C halkasındaki yapısal değişimlere bağlı olarak yukarıda belirtildiği altı farklı grupta incelenir. Yapısal olarak büyük farklılıklardan dolayı yaklaşık 6500 farklı flavonoid bilinmektedir.

Flavonoidlerin büyük bir kısmı doğada serbest halde (aglikon) bulunmayıp, genellikle flavanonlar haricindekiler flavonoid glikozitleri halinde bulunurlar. Bugüne kadar yapılan çalışmalar 80 bin kadar şekerin flavonoid glikozitlerin yapılarında bulunduğunu göstermiştir. Örneğin yalnızca kuersetinin 179 adet glikoziti bulunmaktadır (Watzl ve Rechkemmer 2001).

Bitkisel gıdaların bileşiminde flavonoid miktarı çeşide bağlı olduğu gibi iklim koşulları ile de ilşkilidir. Bitkilerde flavonoid sentezi ışıkla ilgili olduğundan, yaz aylarında özellikle Ağustos ayında hasat edilen meyve ve sebzelerde flavonoid miktarı

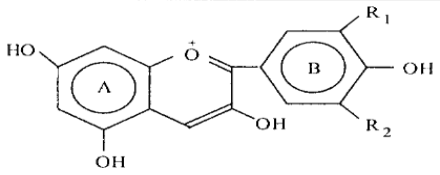
daha fazladır. Flavonoidler genellikle bitkilerin dış yüzeylerinde, örneğin kabuk kısımlarında daha yoğun miktarlarda bulunurlar (Watzl ve Rechkemmer 2001).

İnsan vücudunda flavonol ve flavon aglikonları ince bağırsakta basit difüzyonla absorbe edilirler ve karaciğerde glukuron, sülfat veya metil gruplarıyla reaksiyona girerler ve safra ile salgılanırlar. Flavonoidler karaciğerde metabolize edildikleri gibi, kalın barsaklarda bulunan ve glikozidaz veya sülfataz sentezleyen mikroorganizmalar tarafından da parçalanırlar. Parçalanma ürünleri olan aglikonlar, örneğin ferulik asit kalın bağırsaklarda absorplanır (Saldamlı 2005).

1.6.2.1. Antosiyanidinler

Antosiyanidinler, doğal olarak genellikle antosiyanin adı verilen glikozit formunda bulunmaktadır. Meyve ve sebzelerin kırmızıdan mora kadar değişen tipik renkleri bu glikozitlerden kaynaklanmaktadır. Antosiyanidinlerin yapısında flavan halkası flavilyum katyonu durumundadır (Saldamlı 2005).

Antosiyanidlerin aglikon kısmını oluşturan fenolik bileşiklerin yapısında – OH grubu sayısı artıkça mavilik, OCH_3 grubu sayısı artıkça kırmızılık artmaktadır. Başlıca antosiyanidinler, pelargonidin, siyanidin, delfinidin, peonidin ve malvidindir. Bunlar arasında en yaygın bulunanı siyanidin olup, en çok tüketilen meyvelerin yaklaşık % 90'ında saptanmıştır (Saldamlı 2005).



Antosiyanidin		R_1	R_2
Pelargonidin	Mavi	H	H
Siyanidin	↑	OH	H
Delfinidin		OH	OH
Peonidin		OCH_3	H
Petunidin	↓	OCH_3	OH
Malvidin	Kırmızı	OCH_3	OCH_3

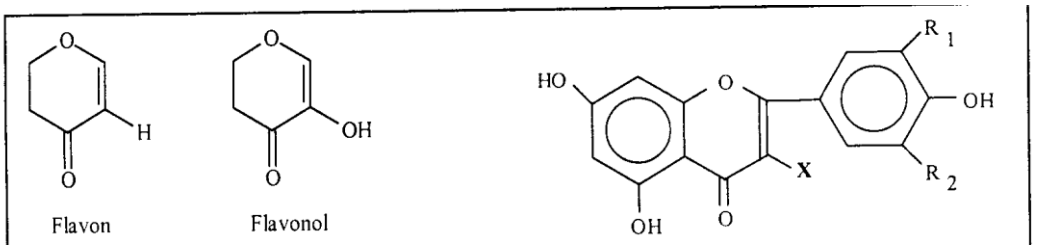
Şekil 1.5. Antosiyanidinlerin yapıları (Maier ve ark., 1990)

Antosiyanidinler bitkiler genellikle glikozit yapıda, başka bir ifade ile antosiyanin olarak bulunurlar. Yüzlerce farklı antosiyaninlerin bulunması antosiyanidinlere (aglikon) çok sayıda ve çeşitte şekerlerin kafeik asit gibi fenolik asitlerin ve asetik asit gibi alifatik asitlerin bağlanabilmesinden kaynaklanır (Watzl ve ark. 2002).

Diğer flavonoidler gibi antosiyanidinlerin de antioksidan özellikleri vardır. Reaktif oksijen ve azot molekülleri ile kolaylıkla reaksiyona girerek DNA ve proteinlerin zarar görmesini ve lipidlerin oksidasyonunu önler. Ayrıca kanda trombosit agregasyonunu de engeller (Watzl ve ark. 2002).

1.6.2.2. Flavonlar ve Flavonoller

Temel flavonoid molekülünüde orta halkanın 3. karbon atomuna flavonlarda (H),flavonollarda (OH) grubu bağlanmıstır. Antosiyanidinler gibi bunlarda şekerlerle glikozit halinde bağlanmış olarak bulunurlar (Nizamlıoglu ve Nas 2010).

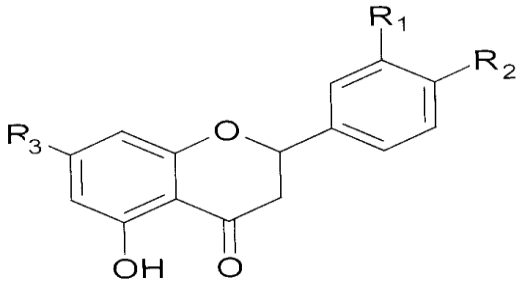


Flavonoller	X=OH	R_1	R_2
Kemferol		H	H
Kuersetin		OH	H
Mirisetin		OH	OH
İzoramnetin		OCH_3	H
Flavonlar	**X=H**		
Apigenin		H	H
Luteolin		OH	H
Trisin		OCH_3	OCH_3
Krizoeriyol		OCH_3	H

Şekil 1.6. Flavonol ve flavonların kimyasal yapıları (Maier ve ark., 1990)

1.6.2.3. Flavanonlar

Flavanonlarda flavan halkası C4 pozisyonundan okside olmuş durumdadır. Flavanonlar doğada genellikle glikozit formda bulunurlar.



Şekil 1.7. Flavanon çekirdeği (Mammadov 2014)

Flavanon	R_1	R_2	R_3
Didimin	-H	-OMe	-ORut[a]
Eriositrin	-OH	-OH	-ORut
Eriodiktiol	-OH	-OH	-OH
Hesperetin	-OH	-OMe	-OH
Hesperidin	-OH	-OMe	-ORut
Naringenin	-H	-OH	-OH
Naringin	-H	-OH	-ONeo[b]
Narirutin	-H	-OH	- ORut
Neoeriositrin	-OH	-OH	- ONeo
Prunin	-H	-OH	-OGli[c]

[a]Rutinosit, [b]Neohesperidoz, [c]Glikoz

Şekil 1.8. Flavanon türevleri. Şeker üniteleri (Mammadov 2014)

Flavanon glikozitleri turunçgil meyvelerinde çok yaygın olarak bulunurlar. Örneğin; naringin, hesperidin, naringenin gibi. Naringin turunçgil sularına acımsı bir lezzet verir, ancak *Phomosis citri, Cochliobolus nixabeanus* veya *Rhizoctonia solanii* gibi mikroorganizmalardan elde edilen β-ramnozidaz ve β-glukozidaz enzimleri kullanılarak bu acılık giderilebilmektedir.

Naringin ⟶ Naringenin+Ramnoz+Glukoz

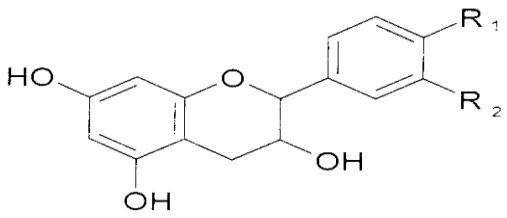
Bu bileşiklerin bazıları nötral tatda oldukları halde, naringenin greyfurtların acımsı (bitter) tadına neden olur. Dihidrokalkon yapısındaki bileşiklerden gıda bileşeni olarak önem taşıyanları, floretin ve floridzin'dir. Özellikle elma ve armutlarda önemli miktarlarda bir dihidrokalkon glikozidi olan floridzin bulunur (Maier ve ark. 1990, Karadeniz 1994).

Flavanonlardan elde olunan dihidrokalkonların bir kısmı gıda endüstrisinde tatlandırıcı olarak kullanılmaktadır. Farklı flavanonlardan elde olunan dihidrokalkonlar farklı tatlılıktadır. Örneğin naringinden elde olunan dihidrokalkon sakarin kadar tatlı olduğu halde, neohesperidin dihidrokalkonu sakkarinden 20 defa tatlıdır (Belitz ve Grosch1995).

1.6.2.4. Flavanoller (Kateşinler)

Kateşinler (3-hidroksiflavanlar), renksiz bileşiklerdir. Hemen her meyvede bulunan kateşinler, flavonoid biyosentezinde ara ürün olarak yer alırlar. Gıdalarda en yaygın olarak bulunan flavonoid grubunu oluştururlar.

Kateşinler, C3 atomununda bir –OH grubu içerdiğinden sistematik olarak flavan-3-ol olarak adlandırılırlar. Kateşinlerin yapılarında iki asimetrik karbon atomu bulunduğundan dört izomerleri bulunmaktadır. C2 ve C3 atomlarına bağlı hidrojen (+)-kateşin ve (+)- gallokaşin moleküllerinde trans, (-)-epikateşin ve (-)-epigallokateşin moleküllerinde ise cis konfigürasyonundadır (Maier ve ark. 1990, Karadeniz 1994).



Flavan çekirdeği

Kateşinler	Kısa adı	R_1	R_2
(+)-Kateşin	C	-OH	-H
(-)-Epikateşin	EC	-OH	-H
(-)-Epikateşin gallat	ECG	-Gallol	-H
(-)-Epigallokateşin	EGC	-OH	-OH
(-)-Epigallokateşin dallat	EGCE	-Gallol	-OH

Şekil 1.9. Kateşin ve izomer formları (Mammadov 2014)

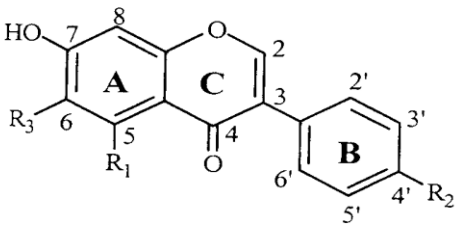
Kateşinler, hem kimyasal hem de enzimatik olarak havadaki oksijen ile kolaylıkla reaksiyona girerler. Reaksiyon sonunda kondanse olarak proantosiyanidinleri oluştururlar. Proantosiyanidinler, kateşinlerin flavan-3-ol yapısının kimyasal veya enzimatik olarak dimer, oligomer ve polimerlere kondensasyonu ile oluşan bileşiklerdir. Proantosiyanidinlerin molekül ağırlıkları 7000 Dalton'a (yaklaşık 20 flavan-3 ol ünitesi) kadar ulaşılabilmektedir. Bu bileşiklerin buruk veya acı tadı molekül ağırlıklarına

bağlıdır. Kısa zincir uzunluğundaki moleküller renksiz olduğu halde polimerizasyon dereceleri yükseldikçe renkleri sarıdan kahverengine dönüşmektedir. Ancak asit ortamda ısıtıldıklarında antosiyanidinlere dönüşerek tipik, kırmızı-mor bir renk alır (Saldamlı 2005).

Çayın fermentasyonunda ilk aşamada flavanoller, polifenol oksidaz enzimi yardımıyla oksijen alarak yükseltgenir. Epikateşinden, epikateşingallatan ve kateşinden oluşan kinonlar, epigallokateşinden, epigallokateşingallatan ve gallokateşinden oluşan kinonlarla tepkimeye girerek teaflavin (TF) adı verilen bileşikleri oluşturur (Kaçar 2010). Teaflavin çözelti halinde parlak portakal kırmızı bir renk gösterir. Çay deminin niteliği üzerinde olduğu kadar parlaklığı üzerinde de önemli etkiye sahiptir. Siyah çayın kuru maddesinde toplam TF konsantrasyonu % 0.3 ile % 1.8 arasında değişir (Roberts ve Smith 1961,1963). Siyah çayın işlenmesi anında çay flavanollerin yaklaşık % 15'i değişmeden kalırken, yaklaşık % 10'u teaflavine (TF) dönüşür. Flavanollerin geriye kalan yaklaşık % 75'i ise tearubigin (TR) adı verilen, yapısı karmaşık olan ve tam olarak izole edilemeyen kırmızı-kahverengi maddelere ayrılır (Kaçar 2010).

1.6.2.5. İzoflavonoidler

İzoflavonoidler bazı meyve ve sebzelerde, başta soya fasulyesi olmak üzere çeşitli baklagillerde bulunan bileşiklerdir ve fitoöstrojenler alt grubunda yer alırlar. Fitoöstrojenler bitkisel kaynaklı doğal bileşikler olup, insan östradiol hormonuna benzerliklerinden dolayı östrojenik özelliklere sahiptirler (Saldamlı 2005).



Aglikon	R_1	R_2	R_3
Daidzein	-H	-OH	-H
Genistein	-OH	-OH	-H
Formonontein	-H	$-OCH_3$	-H
Biochanin A	-OH	$-OCH_3$	-H
Glycitein	-H	-OH	$-OCH_3$

Şekil 1.10. İzoflavonoidlerin yapıları (Kulling ve Watzl 2003)

İzoflavonoidler bitkilerde diğer flavonoidlerden fenil halkası ve kromoforun 3-fenilkromon türevi olarak bağlantı pozisyonunun değişik olmasıyla farklılık gösterirler (Saldamlı 2005).

1.7. Alkaloidler

1.7.1. Genel Özellikler

Alkaloidlerin adı arap ve yunan sözlerinden (Arap. Alkal-alkali, Yun. Eidos-gibi) alınmıştır.''Alkaloid'' terimi ilk olarak eczacı V.Meysner tarafından 1819 yılında kullanılmıştır. İlk olarak Bilim adamları E.Vinterştein ve G.Trier 1910 yılında alkaloidlerin, azot içeren bileşenler olduğunu açıklamışlardır. A.P. Orekov'a göre alkaloidler, azot içeren bileşenlerin özel bir grubudur. Kompleks yapılı olmaları, bitki kökenli (bazen de hayvan kökenli) maddeler olmaları ve güçlü farmakolojik özellikler göstermeleri alkaloidlerin önemli özelliklerindendir. Bu bilgilerin ışığında gerçek alkaloidler aşağıda belirtilen dört önemli özelliğe sahip olmalıdır:

a. Azot atomu heterosiklik sistemde yerleşmiş olmalı,

b. Bileşen kompleks moleküler yapıda olmalı,

c. Önemli farmokolojik aktiviteye sahip olmalı,

d. Bitkisel kökenli olmalı.

Bileşenlerin yapılarının aydınlatılmasına yönelik yöntemler geliştikçe ve daha çok bileşiğin kimyasal yapısı öğrenildikçe, bazı maddelerin alkaloid gibi görünse de yukarıda belirtilen özelliklerin bir kısmını taşımadıkları tespit edilmiştir. Örneğin, kolşisin ve meskalin heterosiklik yapıda değillerdir. Günümüzde 1200 kadar alkaloid bilinmektedir. Alkaloidlerin büyük çoğunluğu bitkisel kaynaklı olmasına rağmen, bazı türevleri ise bitkisel kaynaklı değildir. Bazı alkaloidler kullanım dozuna bağlı olarak zehir veya ilaç etkisi gösterebilirler (Mammadov 2014).

Oksijen içeren alkaloidlerin büyük bir kısmı sert kristalik yapıda olup, kokusuz, acı tada sahip, renksiz maddelerdir. Alkaloidlerin okijen içermeyen türevleri ise uçucu sıvılar olup, hoş olmayan kokuya sahiptirler (konin gibi). Alkaloidler, asimmetrik karbon atomuna sahip oldukları için optik aktivite gösterirler. Çoğunlukla azot lateral zincirde ya da heterosiklik bir halkada bulunur. Alkaloidler, zayıf bazik özelliğe sahip bileşiklerdir. Baz halde iken suda çözünmezler. Alkaloidler, apolar organik çözücülerde (benzol vb.) daha iyi çözünürler. Bazı alkaloidler ise suda da çözünebilirler. Örneğin; kafein, efedrin ve ergometrin (Mammadov 2014).

Alkaloidler bitkilerin yapısında genelde, bazı organik asitlerle (malik, tartarik, sitrik, limonik, oksalik vb. asitler) tuzlar şeklinde bulunmaktadır. Bazı durumlarda ise tuzların oluşumunda spesifik asitler (örneğin; haşhaş bitkisindeki narkotik asit, kınakına ağacındaki kinik asit) devreye girmiştir. Alkaloid tuzları; beyaz, kristalik, suda iyi çözünebilen, organik çözücülerde az çözünen veya çözünemeyen maddelerdir. Yalnız bundan farklı olarak organik çözücülerde çözünebilen tuzlar da vardır. Örneğin; papaverin hidroklorür, kloroform ve alkolde çözünebilir. Bitkilerde alkaloid tuzları hücre öz suyunda olup, vakuolda toplanmıştır. Alkaloidlerin tannat ve iyodür tuzları suda çözünmediğinden, alkaloid içeren bitkilerle zehirlenmelerde tanenli bileşikler ve iyodürler, sindirim kanalından alkaloid emilimini engellemek için kimyasal antidot olarak kullanılırlar. Alkaloidlerin etki mekanizmaları çok farklıdır. Çoğu; merkez sinir sistemi (opium alkaloidler) ve otonom sinir sistemi (antikolinerjik solanase alkaloid ve alfa adrenolitik ergot alkaloidleri) aracılığıyla etki gösterir (Mammadov 2014).

Bitkiler âleminin hemen bütün bölümlerinde alkaloidlere rastlanılmaktadır. Gelincikgiller (*Papaveraceae*), Sedefotugiller (*Rutaceae*), Baklagiller (*Fabaceae-Leguminosae*), Zakkumgiller (*Apocynaceae*), Patlıcangiller (*Solanacea*) ve Kökboyasigiller (*Rubiaceae*) familyaları alkaloidçe zengindir. Alkaloid içeren bitkiler sıcak bölgelerde daha çoktur. Herhangi bir familyanın tüm türlerinin alkaloid içermesi sık rastlanan bir olay değildir. Aynı familyadan olan cins ve türlerde aynı gruba dahil alkaloidler olabilir. Alkaloidler, bitkilerin taksonomik teşhisinde ve özellikle de familyaların geçirmiş oldukları evrimsel aşamaların belirlenmesinde büyük rol oynamaktadırlar. Alkaloidler bitkinin bir dokusunda sentezlenirken, başka bir dokusunda ise birikir. Örneğin nikotin, tütünün köklerinde sentezlenmiş olmasına rağmen yapraklarda lokalize olur (Mammadov 2014).

Narkotik maddeler hem çok az bitkide, hemde bu bitki türlerinde az miktarda bulunmaktadır. % 1-3 oranında alkaloid içeren bir bitki, yüksek alkaloid içerdiği anlamına gelmektedir. Çok nadir hallerde alkaloid miktarı, kınakına ağaçlarının ve karamuk çalılarının gövde kısımlarında olduğu gibi, % 10-15 oranında olabilir. Narkotik maddeler kötü amaçlar için kullanılsa da, ilaç ham maddesi olarak tıpta her zaman ihtiyaç duyulmaktadır ve bundan dolayı bu maddeler kültüre alınarak alkaloid miktarının yükseltilmesi için çalışmalar yapılmaktadır (Mammadov 2014).

Alkaloidlerin biyolojik fonksiyonları şimdiye kadar yeterince aydınlatılamamıştır. Bazı bilim adamları, alkaloidlerin metabolizmanın gereksiz ürünleri olduğunu ve bu maddelerin salgılanması bitkiye zarar verebilen maddeler olduğunu belirtmişlerdir. Alkaloidler, azot kaynağı olarak azot metabolizmasına katılır ve genelde bitkinin azotla beslenmesinden sonra salgılanır. Azot taşıyıcısı oldukları için bu maddeler aynı zamanda aminoasit rezervi görevi de yapmış olur. Şöyle ki, aminoasit miktarı azaldığında bu maddeler hemen devreye girer. Alkaloidlerin köklerde sentezi amonyak nötralizasyonu olayına dayanmaktadır (Mammadov 2014).

Alkaloidlerin önemli bir fonksiyonu, bitkinin toksik koruma sistemini oluşturmalarıdır. Alkaloid miktarı yüksek olan acı bakla türlerinde fusarium ve külleme hastalıklarına karşı çok dirençli iken, alkaloid içermeyen türlerde bu direnç zayıftır. Ayrıca ot yiyen hayvanlara karşı alkaloidler bitkileri korumaktadır. Son zamanlarda alkaloidler, bitki hücrelerinde biyokimyasal olayları stimule ve regüle eden maddeler olarak da kabul edilmektedir. Alkaloidler organik asitlerle bağlantı kurarak tuzlar oluşturur ve bu tuzlar sayesinde de hücrenin pH'nı ve iyon dengesini ayarlamış olurlar. Alkaloidler, bitkinin farklı vejetasyon dönemlerinde değişik fonksiyonlar yerine getirirler. Bu anlamda bitkiler için onların üretmiş oldukları alkaloidin miktarı ve molekül yapısı çok önemlidir (Mammadov 2014).

Bin yıl boyu alkaloidlerin varlığı bilinmemesine rağmen ilaçların yapısında kullanılmıştır. İlk alkaloid olan morfinin bulunması tıpta yeni bir dönemin başlamasına neden olmuştur. Bilim adamı V. Sokolov alkaloidlerin keşfinin önemini ''Demirin bulunması yeryüzünde medeniyetin gelişmesi için ne kadar önemli olmuşsa, alkaloidlerin bulunması da tıp bilimi için bir o kadar önemli olmuştur.'' Sözüyle özetlemiştir. Alkaloidlerin tedavi amaçla kullanılmasının pek çok avantajları vardır:

1.Bu tip ilaçlar, diğer ilaçlara nazaran daha az yan etkiye sahiptir.

2.Alkaloidlerin hastalığa etkisi çok daha hızlıdır.

3.Alkaloidler, hastalık üzerinde çok yönlü bir etki sağlar (Mammadov 2014)

Antropin, morfin, kodein, kofein, kinin, papaverin, rezerpin, efedrin, platifilin, raunatin vb. alkaloid içeren bitkisel ilaçlardır. Dibazol, noşpa, novokain, lidokain, promedol vb. ise bunların sentetik analoğlarıdır. Bu ilaçları içerisinde ağrıkesiciler (morfin, kodein), antitümür özelliği taşıyanlar (vinblastin, vinkristin), damar

genişleticiler (antropin), damar daraltıcılar (fizostigmin, pilokarpin), merkez sinir sistemini normal hale getirenler (strikinin, brutsin) ve sedatif preparatlar (skopolamin) bulunmaktadır. Bazı alkaloidler kalp-damar sisteminin çalışmasını stimule eder ve kan basıncını (efedrin, epinefrin) yükseltir, bazıları ise kan basıncını (rezerpin, protroveratrin) düşürür. Alkaloidler, zehirlenmelere karşı da kullanılmaktadır. Örneğin; morfin ve fosfoorganik insektislere karşı antropin kullanılmaktadır. Parazit organizmalar ile mücadele de alkaloidler geniş kullanılmaktadır. Kinin, malariya parazitine karşı mücadelede etkin şekilde kullanılır. Alkaloid içeren bitkiler kahve, çay, kakao, kola gibi rahatlatıcı içeceklerin üretilmesinde geniş kullanılmaktadır. Değişik sigara çeşitlerinin ana maddesi olan nikotin, alkaloidli bir bitki olan tütün kaynaklıdır. Tarımda nikotin, anabizin vb. gibi bazı alkaloidler, kültür bitkilerinin zarar vericilerine karşı mücadele için kullanılır (Mammadov 2014).

Alkaloidler, bu pozitif özelliklerinin yanı sıra bazı negatif özellikler de taşımaktadır. Birçok alkaloid güçlü zehirdir ve öldürücü etkiye sahiptir. Bazı alkaloidler bağımlılık yaratabilen narkotik maddelerdir. Bu amaçla ilk olarak morfin, daha sonra ise kodein gibi başka alkaloidler kullanılmıştır (Mammadov 2014).

Alkaloidlerin biyolojik etki mekanizmaları onların kimyasal yapıları ile bağlantılıdır. Alkaloidlerin yapısındaki küçük bir değişim özelliklerinde büyük değişimlere neden olmaktadır. Örneğin; tütün (*Nicotiana tabacum*) alkaloidi nikotin, zehirli türevlere sahiptir. Nikotin sülfat tarımda insektisit olarak, nikotinik asit bitkilerin boy gelişimini hızlandıran bir madde olarak, nikotinik asidin amid bileşiği ise vitamin B3 olarak kullanılmaktadır. Bu maddenin yetersizliği durumunda ‘’pellegra ‘’ hastalığı ortaya çıkar (Mammadov 2014).

Yağmurlu tropikal iklim koşullarında yetişen bitkiler daha çok alkaloid üretebilmektedir. Sıcak hava, bitkilerde daha çok alkaloid toplanmasına neden olur. Dondurucu soğuklarda ise alkaloid artış göstermemektedir (Mammadov 2014).

Alkaloidler kompleks yapıda, azot içeren, asıl olarak bitkilerden ortaya çıkarılan organik maddelerdir. Alkaloidlerin biosentezi, amino asitler üzerinden gerçekleşir. Bitkideki biyolojik fonksiyonları günümüze kadar henüz açıklanmamıştır. Alkaloid ismi özelliğini vurgulamaktadır. Çünkü bu madde, organik bazların asit bağlama gücüne sahiptir. Kimyasal yapılarından dolayı alkaloidlerde ortak bir grup oluşturmaz. Bunlar

karekteristik fizyolojik etki gösterirler. Alkaloidler kimyasal yapılarına göre sınıflandırılabilir. Önemli alkaloid tipleri purin tip ve piridin tiptir. Kahve ve çayın fizyolojik etkisi, asıl olarak bunların kafein ve teobromin gibi uyarıcı madde miktarına dayanmaktadır. Bu alkoloidlerin dolaşım sistemi üzerine uyarıcı, tembih edici ve damarları genişletici etki yapar. Kahve çayın içilmesinden sonra beyinin kan ile en iyi şekilde beslenmesini sağlar ve bununla bedensel ve zihinsel kabiliyetinin artmasına yol açar (Demirci 2008).

1.7.2. Alkaloidlerin Sınıflandırılması

Alkaloidlerin isimleri; elde edilmiş olduğu bitki cinsinin adına (*lobelin-Lobelia inflata, antropin-Antropa belladonna*), türün adına (*kokain-Erythroxylon coca, platifillin-Senecio platyphyllus*), sahip olduğu fizyolojik etkilere (morfin-Eski Yunan Tanrılarından birisinin oğlu Morfeya'nın adından) veya özel isimlere (petlerin-kimyacı Pera Jozefa Peltera) izafeten verilebilir (Mammadov 2014).

Alkaloidler farklı çeşitlerde olduklarından dolayı onların sınıflandırılmasını zorlaştırmaktadır. Farklı bitki gruplarında bulunan alkaloidler değişik gruplar oluştururlar. Değişik bitkilerde aynı grup alkaloidler olabilir. Bu durumda alkaloidin ana yapısı aynı olacaktır. Alkaloid terimi kullanıldığı zaman hep heterosiklik halkada azot elementinin varlığı anlaşılmaktadır. Fakat az da olsa azotu halka dışında taşıyan alkaloidik aminler de vardır. Bunlar Non-heterosiklik alkaloidler (protoalkaloidler veya biyogenaminler) diye isimlendirilmiştir. Örneğin: jurubin, efedrin, eritromin vb. (Mammadov 2014).

Amino asitler alkaloidlerin biyosentezinde temel maddeleri oluşturmaktadırlar. Buna dayanarak tüm alkaloidler, bilim adamı R.Hegnauer tarafından heterosiklik alkaloidler, non-heterosiklik alkaloidler ve psödo-alkaloidler olmak üzere toplam üç grupta toplanmıştır (Mammadov 2014).

1.Heterosiklik Alkaloidler: Bu gruptaki alkaloidler, azot içeren heterosiklik bileşikler olup, protein sentezine katılan aminoasitlerin dekarboksilasyonu sonucu ortaya çıkan biyogen aminlerden oluşmaktadır (Koniin, Ekimidin, Atropin vb.).

2.Non-heterosiklik Alkaloidler: Bu grupta yer alan alkaloidlerde, azot elementi heterosiklik halkada değil, yan zincirde yerleşmiştir. Genelde bunlara, bitkisel aminler gözü ile bakılır (Meskalin, Efedrin, Kolşisin vb.).

3.Psödo-Alkaloidler: Alkaloidlerin bu grubunda, aminoasitlerden sentezlenmeyen terpenik alkaloidler ile steroidal alkaloidler yer alır (Solanidin, Conessin, Akonitin vb.).

1.7.3. Bitkilerde Alkaloidlerin Sentezlendiği Temel Bileşiklere Göre Sınıflandırılması

Bitkilerde alkaloidler; yapıları bilinen, az sayıdaki temel bazı bileşenlerden (7 aminoasit) sentezlenmektedir. Biyokimyasal sınıflandırmada alkaloidler, sentezlendikleri aminoasite dayanarak farklı alt gruplara ayrılmaktadır. Bu alt gruplar aşağıda belirtilmiştir (Mammadov 2014):

1.Ornitin türevi alkaloidler (basit pirolidin alkaloidleri, tropan ve pirolizidin alkaloidleri).

2. Triptofan türevi alkaloidler (indol ve β-karbolin alkaloidleri).

3.Lizin türevi alkaloidleri (piperidin ve kinolizidin alkaloidleri).

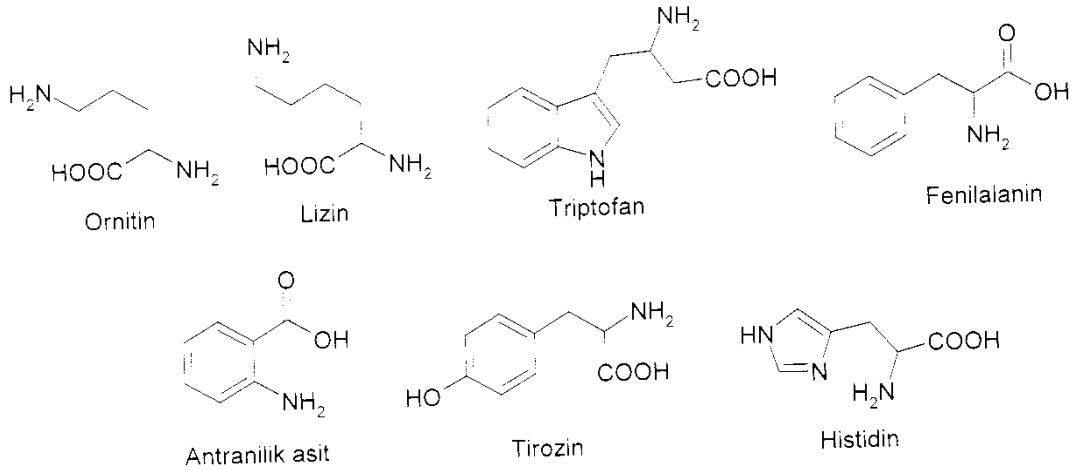
4.Fenilalanin türevi alakaloidler (kompleks izokinolin alkaloidleri).

5.Antranilik asit türevi alkaloidler (protoalkaloidler, kinolin ve kinolizidin alkaloidleri).

6.Tirozin türevi alkaloidler (kompleks izokinolin alkaloidleri).

7.Histidin türevi alkaloidler (purin alkaloidleri).

8.İzoprenin yolu ile sentezlenen alkaloidler (izoprenoid ve psödo-alkaloidler).



Şekil 1.11. Bitkilerde alkaloidlerin sentezlendiği temel bileşikler (Mammadov 2014)

1.7.3.1. Ornitin Türevi Alkaloidler (Basit Pirolidin Alkaloidleri,Tropan ve Pirolizidin Alkaloidleri)

Girgin, basit alkaloid türevlerindendir. Alkaloidlerin büyük çoğunluğu papatyagiller (*Asteraceae*) familyasından olan birkaç türde bulunmaktadır. Papatyagiller (*Asteraceae*) familyasından olan kanaryaotu (*Senecio platyphyllus*) türünden platifilin alkaloidi üretilmektedir. Tıpta bu alkaloid damar genişletici olarak kullanılabildiği gibi astım ve mide hastalıklarının tedavisinde de bu alkaloidden yararlanılmaktadır (Mammadov 2014).

Pirolizidin alkaloid grubunda yer alan norlolin, lolin ve lolinin; öksürükotu (*Tussilago farfara*) ve hodan (*Borago officinalis*) bitki türlerinden elde edilmektedir.

Tropan alkaloidleri içerisinde antropin ve kokain tıbbi önemi çok büyüktür. Kokain ilk olarak koka (*Erythroxylum coca*) bitkisinden, Alman kimyacı Veler'in laboratuarında Niman tarafından 1860 yılında elde edilmiştir. Koka bitkisi Güney Amerika ve Asya'da (Hindistan, Seylan, Yava) kültür bitkisi olarak yetiştirilmektedir. Antropin, Patlıcangiller (*Solanaceae*) familyasından olan güzel avratotu (*Antropa belladonna*) bitkisinde daha fazla bulunmaktadır. Antropin, antikolinerjik ve spazmolitik etkilere shiptir. Tıpta çok değişik kullanım alanları vardır. Örneğin, göz dibinin muayenesinde, göz bebeğinin genişletilmesi için, ayrıca anesteziden önce solunum yollarında salgıların azaltılması için antropin kullanılabileceği gibi, muskarin (Inocybe ve Clitocybe türü mantar zehirlenmelerinde) veya organofosfat pestisitlerin

toksitelerinin tedavisinde de antidot olarak antropinden yararlanılabilir (Mammadov 2014).

Nikotinik ürünlerinin büyük bir kısmı tütün yapraklarının suni yolla kurutulması sonucu elde edilebilir. Tütün yapraklarında % 0.7-2.9 oranında nikotin bulunmaktadır. Nikotin zehirli bir madde olup, sinir sistemini ve beyini paralize etmektedir. Kalp-damar sistemini etkiler ve kan basıncını artırır. Nikotin düşük dozlarda solunumu stimule eder, yüksek dozlarda ise kalp atışlarını hızlandırır. Tütün, tarımda zararlı haşaratlara karşı mücadelede kullanılmaktadır (Mammadov 2014).

1.7.3.2. Triptofan Türevi Alkaloidler (İndol ve β-karbolin Alkaloidleri)

Triptofan aminoasidi, indol grubu alkaloidlerin temel maddesidir. İndol grubuna 900 üzerinde alkaloid dahildir. 40'tan fazla familyanın üyelerinde alkaloid bulunmaktadır. Zakkumgiller (*Apocynaceae*) familyasında 73, Kökboyasıgiller (*Rubiaceae*) familyasında 72, Loganiaceae familyasında 40, Baklagiller (*Fabaceae-Leguminosae*) familyasında ise 60'ın üzerinde türde alkaloid bulunmaktadır (Mammadov 2014).

Sekurinin, strikinin, brutsin, norharman, harman, harmin, harmalin, harmol, harmalol, vinblastin, vinkamin, rezerpin, iohimbin, emetin ergolin alkaloidleri bu gruptandırlar (Mammadov 2014).

1.7.3.3. Lizin Türevi Alkaloidleri (Piperidin ve Kinolizidin Alkaloidleri)

Lizin grubu alkaloidlerin temel yapısını piperidin halkası oluşturmaktadır. Piperidin yapısı, kökboyasıgiller (*Rubiaceae*) familyasından olan türlerde bulunmaktadır. Lizin grubu alkaloidler yapısında kinolizidin çekirdeği bulundurmaktadır. Baklagiller (*Fabaceae-Leguminosae*) familyasından olan acı bakla (*Lupinus*), sofora (*Sophora*), sarı meyan (*Thermopsis*), *Ammodendron, Ammothamnus, Cytisus* cinslerine ait türlerin ve Kazayağıgiller (*Chenopodiaceae*), Hanımtuzluğugiller (*Berberidaceae*), Gelincikgiller (*Papaveraceae*), Nilüfergiller (*Nymphaeaceae*) familyaları yapısındaki alkaloidler (spartein, lupinin, sitizin, martin, oksimatrin) bu tip maddelerdir. Sitizin ve paksikarpin, kinolizidin alkaloidleri grubuna dahildir. Piperidin alkaloidleri; astım ilaçlarının yanı sıra balgam söktürücü, kramp çözücü, terletic, nefes düzenleyici, sinir yatıştırıcı ve kusturucu ilaçların yapısında da kullanılır. Loberin,

anabazin gibi sigarayı bırakmayı kolaylaştırıcı ilaç olarak tablet halinde sunulan ‘’Lobesil’’in yapısında yer alır (Mammadov 2014).

1.7.3.4. Fenilalanin , Tirozin ve Antranilik Asit Tipli Alkaloidler

Fenilalanin, tirozin ve antranilik asitten kinolin ve izokinolin alkaloidleri sentezlemektedir. Biyosentez olayında tirozin, hordein (dimetiltiramin)’in, fenilalanin ise efedrin’in kaynağıdır. Kinolinin en büyük kaynağı Kınakına (*Cinchona officinalis*) bitkisinin kabuğudur. Kınakına ağacı kabuğundan elde edilen kinin tıpta, kalp çarpıntılarını normalleştirmek amacı ile kullanılan ilaçların yapısında bulunmaktadır. Sıtma parazitlerine karşı mücadelede kinin bileşenleri kullanılır. İzokinolin alkaloid grubundan olan papaverin, ilk olarak afyondan izole edilmiştir. Afyonun yapısında papaverin miktarı % 0.4-1.5 oranındadır. Şu anda papaverin sentetik olarak üretilmektedir. Kalp-damar sisteminin ve karın bölgesindeki kasların spazmı durumunda, spazmolitik ve damar genişletici ilaçların yapısında kullanılır. Efedrin, fenilalanin alkaloid grubundan olup, Denizüzümügiller (*Ephedraceae*) familyasından Denizüzümü (*Ephedra*) cinsinin türlerinden elde edilir. Efedrin, alerjik hastalıkların tedavisinde ve bronşların genişletilmesinde kullanılır. Meskalin, pellotin, galantamin, likorin tübokürarin, kürar alkaloidleri bu gruptandırlar (Mammadov 2014).

Sternbergia türlerinden izole edilen Amaryllidaceae alkaloidleri arasında ilgi çekici olanlardan biri likorin’dir. Likorin bazı RNA ve DNA virüslerine karşı antiviral etki gösterir. Farklı analiz yöntemleri kullanılmak suretiyle, likorin’in DNA ve/veya RNA ile etkileşimleri ve antitümör aktivitesi üzerinde yapılmış çalışmalar da mevcuttur. Yine likorin üzerinde yapılan diğer çalışmalarda, antienflamatuar etkisinin indometasin’den ve analjezik etkisinin de aspirinden daha yüksek olduğu kanıtlanmıştır.

Tirozin grubu alkaloidlerden biri olan tübokürarin, ok zehiri olarak bilşinen ‘’kürar’’ karışımının yapısında bulunmaktadır. Kürar, Amazon bölgesi yerlilerinin eskiden beri ok zehiri olarak kullandıkları ve çizgili kasları felç eden bitkisel kaynaklı bir karışımdır (Mammadov 2014).

1.7.3.5. Histidin Türevi Alkaloidler (Purin Alkaloidleri)

Histidin alkaloidlerin yapısında iki azotlu, beş üyeli heterosiklik imidazol halkası bulunur. Pilokarpin, yapısında imidazol türevleri bulunduran alkaloidlerdendir.

Bu alkaloid; Sedefotugiller (*Rutaceae*) familyasına dahil, *Pilocarpus* cinsinden olan bitkilerin yapraklarında bulunur. *Pilocarpus* cinsinin türleri (*P.pennatifolius, P. Microphyllus* vb.), farklı alkaloidler (izopilokarbin, pilokarbin, pilozin vb.) içermektedir. Pilokarpin oftalmoloji çalışmalarında, özellikle de göz tansiyonunun düşürülmesinde kullanılır. Pilokarpin; atropinin antagonistidir, yani atropin gözbebeğini genişletirken, pilokarpin ise gözbebeğini daraltır. Bu alkaloid ayıca bazı zehirlenmelerden sonra ter ve tükrük bezlerini güçlendirmek için de kullanılır (Mammadov 2014).

Kafein, teobromin ve teofilin alkaloidleri purin grubu alkaloidlere dahildir. Bu alkaloidler, değişik dozlarda merkezi sinir sistemi üzerinde etkilidir. Bu alkaloidlerde kafein güçlü etkiye sahipken, teobromin zayıf etkiye sahiptir. Çok bilinen bitkiler olan çay (*Camellia sinensis*), kahve (*Coffe arabica*), kakao (*Theobromia cacao*) ve kolada (Cola) bu alkaloidler bulunur. Teobromin; çay, kakao ve kolada, Teofilin; çay ve kahvede, kafein ise çay, kakao, kahve, kola ve guaranada (*Paulliniacupana*) bulunmaktadır (Mammadov 2014).

Çayın yapısında teobromin, teofilin ve kafein gibi alkaloidler vardır. Çayda kafein (tein) miktarı (% 1-4), kahveye oranla daha fazladır. Çay bitkisinin tüm organlarında kafein değılımı eşit düzeyde değildir. Örneğin, birinci yaprak basmasında % 4-5, ikinci ve üçüncü yaprak basmalarında ise % 3'ler civarında kafein bulunur. Diğer yapraklarda ise bu oran % 0.5-1.5 olarak belirlenmiştir. Böylece ilk yapraklardan yapılmış olan çay, daha kaliteli, diğer çaylar ise düşük kaliteli olarak nitelendirilmektedir (Mammadov 2014).

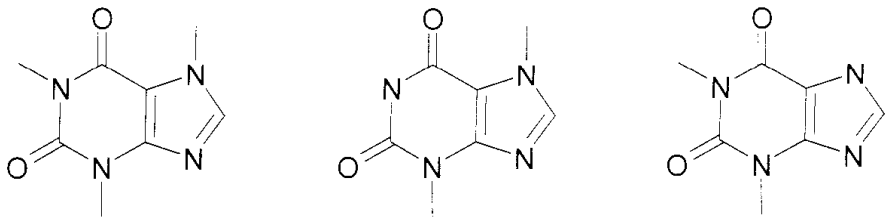
Kafein, çayda en fazla bulunan metilksantin bileşiğidir ve çay polifenolleri ile özellikle de teaflavinlerle kompleks oluşturarak çayın tad özelliklerini olumlu yönde etkilemektedir (Obanda ve Owuor1997).

Çayların değişik düzeylerdeki kafein içeriğinin, çayların hasat dönemi, bölgesel farklılıklar, işlenme yöntemi ve yaprak cinsi ve yapısındaki farklılıklar gibi faktörlerden kaynaklanabileceği belirtilmektedir. (Khokhar ve Magnusdottir 2002, Zuo ve ark. 2002). Alkaloidlerin fermentasyon işleminden çok az etkilendiği ya da hiç etkilenmediği belirtilmektedir (Schulz ve ark. 1999).

Çay alkaloid maddeler içerdiğinden dolayı aranan bir içecektir. Çayda varlığı bilinen kafein, teobromin ve teofilin alakaloidleri pürin türevleridir. Kafein, saf olarak ($C_8H_{10}N_4O_2$) çay yapraklarında bulunmaktadır. Kafein, tadı acı kristal halde bulunan bir maddedir. Çayda genç yapraktan yaşlı yaprağa doğru gittikçe kafein miktarı giderek azalır. Soldurma aşamasında kafein miktarı artar. Çayın insanlarda yorgunluk giderici, canlılık verici etkisi, içerdiği kafein ile yakından ilgilidir (Ötleş ve Akçiçek 2010).

Ogutuga ve Northcote'ya (1970 a ve b) göre çay bitkisinde kafein nükleik asitlerin parçalanmaları sonucu oluşmakta ve bu parçalanma, yaş çay yaprağının soldurması aşamasında da sürdüğü için siyah çayın kafein kapsamı artmaktadır.

Kafein ve kafeinden oluşan metabolik maddeler vücutta birikmeyip ifrazat yoluyla metil ürik asit şeklinde atılır (Kaçar 1987).



Şekil 1.12. Çayda bulunan alkaloidlerin kimyasal yapıları (Mammadov 2014)

1.7.3.6. İzoprenin Yolu İle Sentezlenen Alkaloidler (İzoprenoid ve Psödo-alkaloidler).

Biyosentezi izoprenin yolu ile gerçekleşen, terpenik yapıda olan alkaloidler, bu grubu oluşturmaktadırlar. Bu tip alkaloidlerin (psödo-alkaloidler) yapısında heterosiklik halka olmadığı için azot açık zincirde yerleşmiştir. Söz konusu alkaloidlerin içerisinde sterofizin tıpta, özellikle de doğum olaylarında, daha çok kullanılır. Akonitin, alkaloid kaynağı olarak kurtboğan (*Aconitum*) cinsinden olan Düğünçiçeğigiller (*Ranunculaceae*) familyasına ait türlerde bulunmaktadır. Akonitin ve onun türevleri; kullanıldığında merkezi sinir sistemini (özellikle de solunum sistemini ve periferik sinir sistemini) etkiler, zehirin miktarına bağlı olarak belli bir süreden sonra canlı felç olur. 4 mg kadarı yetişkin bir insanı öldürmeye yeter. Kapsaisin, kolşisin, kolkamin alkaloidleri de bu gruptandırlar (Mammadov 2014).

2. KAYNAK ÖZETLERİ

Siyah çay dünyada sudan sonra en çok tüketilen sıvı olduğu için gerek ülkemizde gerekse yurt dışında bilim adamları siyah çayın içeriği üzerine çok sayıda çalışmalar yapmışlardır. Aşağıda yerli ve ithal siyah çayüzerinde yapılan çalışmalardan bazılarına değinilmiştir.

Shuen ve Mei (1944) siyah Çin çaylarında kafein miktarını 2.9-4.0 olarak belirtmişlerdir.

Smith ve Rees (1963) siyah Sri Lanka çaylarında kafein miktarını % 2.8 olarak belirtmişlerdir.

Kaptan (1968) siyah Türk çaylarında kafein miktarını % 2.7-5.0 olarak belirtmişlerdir.

Ullah (1972) Hindistan'da CTC yöntemiyle işlenen çaylarda TF miktarının % 0.70-1.42, TR miktarının % 8.62-15.68 arasında değiştiğini, Ortodoks yöntemiyle işlenen çaylarda TF miktarının 0.48-0.95, TR miktarının da % 7.52-8.54 arasında değiştiğini belirlemişlerdir.

Stagge ve Millin (1975) değişik ülkelere ait çayların mangan içeriklerinin 155-1533 µg/g, potasyum içeriklerinin % 0.9-3.4 aralığında değiştiğini saptamıştır.

Werkhoven (1978) siyah Hindistan çaylarında kafein miktarını % 2.1-5.1 olarak belirtmişlerdir.

Weerasinghe ve ark. (1982) siyah Sri Lanka çaylarında kafein miktarını 2.0-4.2 olarak belirtmişlerdir.

Yılmaz (1982) Türk çaylarında kafein miktarının % 3.1-3.8, TF miktarının % 0.42-0.94 ve TR miktarının ise % 13.2-15.7 arasında değiştiğini belirlemişler.

Gürses ve Artık (1982) paketli Türk çaylarında deme geçen demir miktarı oranını % 4.0-9.0, bakır miktarı oranını % 10.0-34.2 arasında değiştiğini saptamışlardır.

Gürses ve Artık (1983) Türk çaylarında deme geçen kalsiyum miktarının % 0.7 ile % 9.4 arasında ve potasyum miktarının % 14.1 ile % 31.0 arasında değiştiğini belirlemişlerdir.

Ullah ve ark. (1984) CTC çaylarında TF kapsamını ortalama 1.47±0.02 g/100 g ve Ortodoks çaylarında ise 0.77±0.03 g/100 g olarak belirlemişlerdir.

Gürses (1984) paketli Türk çaylarında magnezyum miktarının % 0.06-0.18, çinko miktarının 26-82 µg/g arasında değiştiğini belirlemiştir. Türk çaylarında deme geçen mangan miktarının % 23-65 arasında, magnezyum miktarının % 14.7-44.1 arasında, çinko miktarının % 6-39 arasında değiştiğini saptamıştır.

Öksüz (1987) siyah Türk çaylarında kafein miktarını % 3.4-4.1 olarak belirtmişlerdir.

Steinhaus ve Engelhardt (1989) çeşitli siyah çayların su ekstraktlarında toplam TF miktarını 4.32-14.48 mg/g olarak belirlenmiştir.

Muhtadi ve ark. (1990) siyah çay içeceğinde kafein miktarının 1.30-3.30g/100g arasında olduğunu kaydetmişler.

Kaçar ve ark. (1991) çaykur, özel sektör ve yabancı kökenli kuru siyah çaylarda potasyum, kalsiyum, magnezyum, demir, mangan, çinko, bakır ile ilgili bir araştırma yapmışlar. Çaykur siyah çay örneklerinde potasyum, kalsiyum, magnezyum, demir, mangan, çinko, bakır örneklerinde sırasıyla % 1.29-1.90 , % 0.15-0.25, %0.15-0.21, 94-550 µg/g, 1053-1619 µg/g, 32.5-64.9 µg/g, 33.2-82.9 µg/g, özel sektör siyah çay örneklerin de sırasıyla % 1.45-1.92, % 0.10-0.21 , % 0.16-0.20, 120-430 µg/g, 1029-1713 µg/g, 33.8-82.5 µg/g, 12.7-96.5 µg/g, yabancı kökenli siyah çay örneklerinde % 1.70-2.18, % 0.04-0.32, % 0.16-0.25, 86-1500 µg/g, 251-1037µg/g, 36.5-127.1 µg/g, 10.7-276.9 µg/g aralığında değiştiğini rapor etmişler.

Kaçar ve ark. (1991) Çaykur, özel sektör ve yabancı kökenli çaylardan çeşitli maddelerin deme geçme oranlarını araştırmışlardır. Denemede 10 g çay 100°C'daki 250 mL arı su ile (25:1 oranında) karıştırılmış ve 10 dk. sonra deme geçen madde miktarları belirlemiştir. Deme geçen demir oranı Çaykur çaylarında % 0.5-15.9, özel sektör çaylarında % 0.5-12.9, yabancı kökenli çaylarda % 0.8-18.5 arasında değişmektedir. Deme geçen bakır oranı Çaykur çaylarında % 8.4-19.7, özel sektör çaylarında % 8.8-37.8, yabancı kökenli çaylarda % 1.4-29.9 arasında değişmektedir. Deme geçen potasyum oranı Çaykur çaylarında % 51.2-91.2, özel sektör çaylarında % 61.7-79.0, yabancı kökenli çaylarda % 59.8-89.5 arasında değişmektedir. Deme geçen mangan oranı Çaykur çaylarında % 14.9-25.6, özel sektör çaylarında % 14.9-26.8, yabancı

kökenli çaylarda % 20.1-44.1 arasında değişmektedir. Deme geçen kalsiyum oranı Çaykur çaylarında % 2.7-11.6, özel sektör çaylarında % 4.8-21.1, yabancı kökenli çaylarda % 3.5-23.4 arasında değişmektedir. Deme geçen magnezyum oranı Çaykur çaylarında % 15.5-27.2, özel sektör çaylarında % 13.1-26.1, yabancı kökenli çaylarda % 23.1-33.4 arasında değişmektedir. Deme geçen çinko oranı Çaykur çaylarında % 7.7-45.7, özel sektör çaylarında % 7.4-19.5, yabancı kökenli çaylarda % 15.2-48.9 arasında değişmektedir.

Ding ve ark. (1992) siyah çayın karakteristik özelliklerinden biri olan burukluk üzerine kateşinlerin ve teaflavinlerin etkisini araştırdıkları çalışmalarında kafein konsantrasyonunu 1.99-3.52 mg/100mg olarak tespit etmişlerdir.

Arslan ve Toğrul (1995) 10 adet ticari Türk siyah çayı çay üzerinde yaptıkları araştırmada sırasıyla magnezyum, mangan, çinko, potasyum, kalsiyum, demir ve bakır içeriklerini 1251-1671 µg/g, 350-802 µg/g, 26-52 µg/g, 10110-13044 µg/g, 1070-1874 µg/g, 82-440 µg/g, 54-100 µg/g aralığında değiştiğini belirlemişler. Bu Çayları 10, 15, 20 dk. demleyerek de içeriklerini belirlemişler. 10 dk. demleme sonucunda sırasıyla magnezyum, mangan, çinko, potasyum, kalsiyum, demir ve bakır içeriklerini 278-641 µg/g, 140-281 µg/g, 3.2-9.0 µg/g, 2414-3160 µg/g, 14.1-20.2 µg/g, 4.1-7.2 µg/g, 8.2-12.1 µg/g; 15 dk. demleme sonucunda sırasıyla magnezyum, mangan, çinko, potasyum, kalsiyum, demir ve bakır içeriklerini 290-667 µg/g, 146-296 µg/g, 3.6-9.6 µg/g, 2426-3240 µg/g, 14.6-20.6 µg/g, 4.6-7.4 µg/g, 8.5-12.6 µg/g; 20 dk. demleme sonucunda sırasıyla magnezyum, mangan, çinko, potasyum, kalsiyum, demir ve bakır içeriklerini 296-675 µg/g, 148-301 µg/g, 3.7-9.8 µg/g, 2431-3245 µg/g, 14.8-20.9 µg/g, 4.6-7.4 µg/g, 8.6-12.8 µg/g aralığında değiştiğini belirlemişler. Aynı çalışmada Türk siyah çaylarında kuru madde de % olarak TF, TR ve su ekstraktı miktarlarını sırasıyla 0.47-0.83, 9.22-13.84, 28.02-37.78 olarak belirlemişlerdir.

Manzocco ve ark. (1998) İtalya'ya ait bir piyasa siyah çayında toplam fenolik madde miktarını 801.16 mg GAE/L (10 g/L) olarak belirlenmiştir.

Broner ve ark (1998) Amerika'da yerel marketlerde aldıkları siyah poşet çay üzerine bir çalışma yapmışlar. Çalışmada poşet çayı 237 mL sıcak su ile 3 dakika demlemişler ve EGC, EC, EGCG, ECG üzerine çalışma yapmışlar. Çalışma sonucunda sırasıyla 6 mg/dL, 4 mg/dL, 12 mg/dL ve 11 mg/dL değerlerini bulmuşlar.

Özdemir ve ark. (1999) üretim sezonunda üç sürgün dönemi boyunca Ortodoks ve çaykur yöntemleriyle üretilen 7 sınıf çayın potasyum, kalsiyum, mangan, magnezyum, demir, bakır ve çinko içeriklerini araştırmışlar. Analizlerde 42 örnek kullanmışlar. Örneklerin kalsiyum, bakır ve çinko içeriği üzerinde sürgün dönemi, yöntem ve sınıfın, potasyum ve demir içeriği üzerine sürgün dönemi ve sınıfın, mangan içeriği üzerine yöntem ve magnezyum içeriği üzerine ise sadece sürgün döneminin istastiki olarak önemli ($P<0,01$) etkisi olduğunu belirtmişler.

Wang ve ark. (2000) Keemun ve Sri Lanka siyah çaylarında deme geçen kateşin miktarlarını belirlemişlerdir. Araştırıcılar siyah çaylardan 3'er gram çay örneklerini 150 mL kaynar su içeren demlikte 5 dakika demlemeye bırakmışlardır. Daha sonra geçen kateşin miktarları belirlenmiştir. Keemun siyah çay örneklerinde mg/100 mL demde GC 0.40, EGC 0.90, EGCG 0.95, ECG 1.19 belirlenirken, C, EC ve GCG miktarları tespit edilememiştir. Sri Lanka siyah çay örneklerinde mg/100 mL demde GC 1.57, EGC 1.84, C 0.50, EGCG 1.16 EC 1.45, ECG 2.92 belirlenirken, GCG miktarı tespit edilememiştir.

Lee ve Ong (2000) Seylan siyah çayların su ekstraktlarında toplam TF miktarını 10.70 mg/g olarak belirlenmiştir.

Matsuura ve ark. (2001) analiz etikleri değişik siyah çaylarda ortalama çinko miktarını 36.6±0.7 µg/g olarak belirlemişler.

Astill ve ark. (2001) analiz ettikleri 55 siyah çayda % kuru maddede; toplam polifenoller 7.3 ile 21.9 arasında değiştiğini ve ortalama miktarın 14.4, flavanollar (kateşinler) 0.7 ile 8.8 arasında değiştiğini ve ortalama miktarın 2.1, kafein 2.21 ile 3.97 arasında değiştiğini ve ortalama miktarın 3.23 olarak belirlemişlerdir.

Astill ve ark. (2001) 3.125'er gram olan siyah çay poşetlerini 200 mL kaynar arı su içerisinde 0.5, 1, 2 ve 5 dk. sürelerinde bırakılmış ve deme geçen kateşin ve kafein miktarları belirlenmiştir. Demleme süresi artarken deme geçen hem kateşin hem de kafein miktarlarında artma olmuştur. Deme geçen kateşinlerin miktarı mg/L olarak 0.5. dakikada 22.1 olarak belirlenirken, 5. dakikada 90.5 olarak belirlenmiştir. Deme geçen kafein miktarı mg/L olarak 0,5. dakikada 108.0 olarak belirlenirken, 5. dakikada 285.9 olarak belirlenmiştir.

Obanda ve ark. (2001) çay yapraklarına 20 ve 30°C fermentasyon sıcaklıklarında 60-150 dk. süre ile uygulanan fermentasyon sonucunda, siyah çayda EGC'i hiç bir durumda belirleyememiş, C'i ise ancak 20°C'de 60-90 dk. sonrasında az miktarda saptamışlardır.

Fernandez ve ark (2002) İspanya'da farklı ülkelere ait siyah çay üzerinde 3 ve 5 dk. demleme sürelerine göre kalsiyum, bakır, demir, potasyum, magnezyum, mangan ve çinko içerikleri üzerinde araştırma yapmışlar. 3 dk. demleme sonucunda sırasıyla kalsiyum, bakır, demir, potasyum, magnezyum, mangan ve çinko 6-16 mg/L, 0.03-0.16 mg/L, 0.03-0.23 mg/L, 205-280 mg/L, 8-17 mg/L, 1-6 mg/L, 0.19-0.50 mg/L aralığında değişirken; 5 dk. demleme sonucunda sırasıyla kalsiyum, bakır, demir, potasyum, magnezyum, mangan ve çinko 6-18 mg/L 0,04-0,15 mg/L,0.03-0.16 mg/L, 179-364 mg/L, 9-22 mg/L, 1-6 mg/L, 0.12-0.29 mg/L aralığında değiştiğini belirlemişler.

Khokhar ve Magnusdottir (2002) İngiltere piyasasından 4 farklı markaya ait siyah çayda toplam fenolik madde miktarını 80.5-134.9 mg GAE/g, kafein miktarını ise 25-28 mg/g olarak belirlenmiştir.

Zuo ve ark. (2002) Fujian tipi siyah çay örneklerinde kafein içeriğini 21.6 mg/g olarak belirlemişlerdir.

Bramati ve ark. (2003) farklı çay örneklerinin antioksidan aktiviteleri üzerine yaptıkları bir araştırmada siyah çayların antioksidan aktivitesi 1.7 mg/g trolox eşdeğeri olarak belirlemişlerdir.

Bramati ve ark. (2003)'nin çay örnekleri ile gerçekleştirdikleri analizler neticesinde; yeşil çayların toplam fenolik maddesini 112.3 mg/g gallik asit eşdeğeri (GAE) , siyah çayların fenolik maddesini 105 (mg/g GAE), fermente rooibos 35.2 (mg/g GAE) ve fermente olmayan rooibos çayının toplam fenolik maddesini 68.4 mg/g gallik asit eşdeğeri olarak bulmuşlardır.

Lee ve ark. (2003) tarafından yapılan bir araştırmada; yeşil çayda bulunan toplam fenolik madde miktarı 165 mg GAE, siyah çayda bulunan toplam fenolik madde içeriği ise 124 mg/g GAE olarak tespit edilmiştir.

Bonnely ve ark (2003) çay örneklerinde bulunan ECG miktarlarının 0.16-2.54 mg/g değerler arasında olduğu belirlenmiştir.

Kanaze ve ark. (2003) Yunanistan'da hesperidin miktarını 10 portakal örneklerinde 7.9-72.3 µg/mL, 6 mandalina örneğinde 6.7-21.2 µg/mL, 3 limon örneğinde 1.6-17.8 µg/mL, 2 greyfurt örneklerinde 1.9-13.7 µg/mL aralığında belirlemişlerdir.

Liang ve ark. (2003) Çin'den aldıkları 17 siyah çay örnekleri için 3 gram çay örneğini 150 mL sıcak suda 5 dakika demlemişler. Kafein, GC, EGC, C, EC, EGCG, GCG, ECG, CG ve TF analizleri yapmışlar. Analiz sonucunda kafein 36.0-58.7 mg/g ort.45.3 mg/g, GC 5.81-29.6 mg/g ort. 12.3 mg/g, EGC 0.33-4.94 mg/g ort. 1.96 mg/g, C 0.90-8.54 mg/g ort. 4.77 mg/g, EC 0.36-8.18 mg/g ort. 3.32 mg/g, EGCG 0.72-11.90 mg/g ort.2.51 mg/g, GCG 0.07-1.78 mg/g ort. 0.41 mg/g, ECG 0.61-13.55 mg/g ort. 3.59 mg/g, CG 0.72-5.13 mg/g ort. 2.49 mg/g, TF 1.17-25.1 mg/g ort. 8.54 mg/g olarak belirlemişler.

Narin ve ark. (2004) Türk çayları üzerinde yaptıkları bir araştırmada çinko miktarını 140.9±9.1 µg/g olarak belirlemişler.

Poyrazoğlu ve Gürses (2004) Türk çaylarında kafein, TF, TR miktarlarını araştırmışlar. Araştırma sonucunda kuru maddede % olarak kafein 1.59-1.89, TF 0.256-0.373, TR 3.40-4.38 aralığında belirlemişlerdir.

Peterson ve ark. (2004) çeşitli siyah çayların su ekstraktlarında toplam TF miktarını 3.57-11.57 mg/g olarak belirlenmiştir.

Atoui ve ark. (2005)'nin yaptığı bir araştırmada; çeşitli çay tiplerinde antioksidan aktivitesinin 0.13-0.57 mg/g trolox eşdeğeri aralığında değiştiğini tespit etmişlerdir. Çalışmalarında kullandıkları siyah çayın antioksidan aktivitesini 0.54 mg/g trolox eşdeğeri, Çin yeşil çayının antioksidan aktivitesini ise 0.57 mg/g trolox eşdeğeri olarak belirlemişlerdir.

Stewart ve ark. (2005) Siyah çayın antioksidan aktivitesinin % 28.8'inden kateşinlerin, % 27.0'sinden ise TF bileşiklerinin sorumlu olduğu belirtilmektedir.

Luximon-Ramma ve ark. (2005) taze çay yapraklarının toplam fenolik madde içeriği 184 mg/g GAE, siyah çayda toplam fenolik madde içeriği 62.9-107 mg/g GAE olarak belirlenmiştir.

Kuo ve ark. (2005) tarafından yapılan bir çalışmada siyah çayın EGCG düzeyi 0.17 mg/g olarak belirtilmiştir.

Sharma ve ark. (2005)'nın % 70 metanol ekstraksiyonu ile ortodoks ve CTC siyah çaylarında sırasıyla ECG miktarlarının 1.0 ve 1.5 mg/g, kafein miktarlarının 17.9 ve 17.5 mg/ g ve teobromin miktarlaının ise 1.06-2.5 mg/g olarak belirlenmiştir.

Türkmen ve ark. (2006)'ne ait bir çalışmada siyah çaydaki toplam fenolik madde miktarı 33.3-131.9 mg/g GAE olarak belirlenmiştir.

Özdemir (2006) farklı sınıf Türk siyah çaylarında toplam fenolik madde miktarını 37.90-83.55 mg GAE/g, kafein içeriğini ise % 1.505-2.490 düzeyinde belirlemişlerdir.

Avcı (2006) Siyah Türk çaylarda folin-ciocalteau kullanılarak yapılan analizler sonucunda, toplam fenolik madde değerlerinin 56-119 mg/g gallik asit eşdeğeri arasında değiştiği belirlemiştir.

Ilgaz ve ark. (2006) çaykur tarafından üretilen 2 siyah çay örneğinde % olarak polifenol 5, 8.40, kafein 2.05, 2.15, TF 0.38, 0.39, TR 12.65, 12.71 olarak belirlemişlerdir.

Yao ve ark. (2006) Avustralya'da marketlerden aldıkları siyah çaylarda TF, TR % olarak sırasıyla 0.32-1.10, 3.91-10.7, olarak belirlemişlerdir.

Türkmen (2007) farklı hasat döneminde (Mayıs, Temmuz ve Eylül) topladığı siyah çay örneklerinde 2 farklı kıvırma yöntemine göre işlenmiş 7 sınıf çayın fenolik madde ve alkaloid bileşikleri üzerine çalışma yapmış. İncelenen örneklerde alkaloid olarak kafein (17.51-26.26 mg/g), ve teobromin (0.14-0.21 mg/g) ve fenolik bileşik olarak iki kateşin: EGCG (0.25-3.16 mg/g) ve ECG (0.16-2.54 mg/g) , toplam teaflavin (9.89-19.95 mg/g), toplam fenolik madde (47.05-83.40 mg/ GAE /g ka) olarak belirlemiştir.

Chan ve ark. (2007) Malezya'da 2 farklı yükseklikte yetişen yapraklardan üretilen siyah çaylarda toplam fenolik madde miktarını 60.61 ve 74.09 mg GAE/g olarak belirlenmiştir.

Bravo ve ark. (2007) İspanya'ya ait ait bir piyasa siyah çayında toplam fenolik madde miktarını 93.62 mg/100ml (1.5 g çay/150ml dem) olarak belirlenmiştir.

Sağlam ve Türkyılmaz (2007) farklı markalarda Türk ve yabancı siyah çaylar gallik asit, kafein, EGC, C, EGCG, EC, ECG, TF üzerinde bir araştırma yapmışlar. Araştırma sonucunda sırasıyla (%) olarak gallik asit, kafein, EGC, C, EGCG, EC, ECG, TF; 0.105-0.340, 2.065-3.640, 0.040-0.247, ND-0.019, 0.096-0.775, 0.320-0.667, 0.019-0.603,0.117-0.208 olarak belirlenmiştir.

Khanchi ve ark. (2007) tarafından yapılan bir çalışmada üç farklı İran siyah çayında teobromin miktarlarını 0.36-0.45 mg/g olarak belirlenmiştir.

Seenivasan ve ark. (2008) Hindistanda 2007 yılında siyah çay üzerine yaptıkları bir araştırmada ortalama bakır içeriğini 24.07 mg/kg olarak belirlemişler.

Yemane ve ark.(2008) Etyopya'da denizden 1900 m yükseklikte 19 siyah çay örneğini farklı 5 çay bahçesinde toplamışlar. Yaptıkları araştırmada potasyum 17.7-24.8 mg/g, kalsiyum 0.62-1.82 mg/g, magnezyum 2.65-3.45 mg/g, demir 26.03-100.43 mg/kg, mangan 501-1281 mg/kg, bakır 0.73-19.15 mg/kg, çinko 57.9-330.5 mg/kg aralığında değiştiğini belirlemişler.

Shen ve Chen (2008) siyah çaydan deme geçen ortalama demir değerinin % 30.9, ortalama bakır değerinin % 21.8, magnezyum değerinin % 50.6, çinko değerinin % 9.6 olduğunu belirtmişlerdir.

Özdemir ve ark. (2008) çay fabrikalarından üç sürgün döneminde temin edilen 7 sınıf siyah çayın fenolik madde kompozisyonunu belirlemişler. Üretilen çayların nem, su ekstraktı, kafein, toplam fenolik, toplam TF ve TR miktarları sırasıyla, %4.32-6.24, %25.84-33.64, %1.51-2.49, %3.79-8.36, 1.54-8.78 µmol/g ve %7.76-13.34 arasında değişim göstermiştir. Siyah çay örneklerinin toplam kateşin miktarı ise %1.93-3.51 arasında değişmiştir. Kateşin (C), epikateşin (EC), epikateşin gallat (ECG), epigallo kateşin (EGC), epigallokateşin gallat (EGCG), gallokateşin gallat (GCG) ve kateşin gallat (CG) siyah çay örneklerinde tespit edilebilen kateşinler olup, ortalama miktarları sırasıyla %0.11-1.30, %0.23-0.41, %0.37-1.65, %0.54-0.88, %0.64-1.20, %0.03-0.05 ve %0.02-0.03 değerleri arasında değişmiştir. Çay örneklerinde saptanan diğer fenolik bileşiklerden gallik asit ve kuersetin miktarları ise sırasıyla %0.04-0.08 ve %0.02-0.04 değerleri arasında bulunmuştur.

Horzic ve ark. (2009) Hindistan siyah çayında 60°C, 80°C ve 100°C de 2 g siyah çayı 200 mL saf suda 3 dakika ve karıştırarak demleme yaparak, antioksan aktiviteleri

(DPPH,ABTS), methylxanthines [teobromin (TB), teofilin (TP) ve kafein (CF)] ,flavan-3-ol ve bazı fenolik asitleri araştırmışlar. 60°C, 80°C ve 100°C demlemeler için; antioksan aktiviteleri sırasıyla ABTS için; 7.95 mmol/l Trolox, 8.79 mmol/l Trolox, 9.38 mmol/l Trolox, DPPH (% inhibisyon olarak) için sırasıyla; 86.86, 88.32, 89.42, teobromin (TB); 3.44 mg/l, 45.0 mg/l, 45.93 mg/l, teofilin (TP); 5.65 mg/l, 6.07 mg/l, 9.27 mg/l, kafein (CF); 116.97 mg/l, 183.97 mg/l, 293.97 mg/l, toplam flavan-3-ol; 386.68 mg/l, 582.15 mg/l, 672.38 mg/l, gallik asit; 22.20 mg/l, 30.14 mg/l, 37.66 mg/l, klorojenik asit; 2.91 mg/l, 3.22 mg/l, 1.56 mg/l olarak belirlenmiştir.

Gebretsadik ve ve Chandravanshi (2010) Etopyada siyah çay ve demlenmiş çayın potasyum, kalsiyum, magnezyum, mangan, demir, çinko ve bakır içerikleri üzerinde araştırma yapmışlar. Bu araştırmada sırasıyla siyah çayda potasyum, kalsiyum, magnezyum, mangan, demir, çinko ve bakır 11503-13780 mg/kg, 3821-4419 mg/kg, 3219-3538 mg/kg, 1242-1421 mg/kg, 319-467 mg/kg, 20.2-21.6 mg/kg, 9.1-11.5 mg/kg aralığında değişirken; demlenmiş çayda sırasıyla potasyum, kalsiyum, magnezyum, mangan, demir, çinko ve bakır 110-124 mg/L, 10.0-10.7 mg/L, 14.5-16.3 mg/L, 8.5-13.4 mg/L, 0.98-1.56 mg/L, 0.098-0.100 mg/L, 0.038-0.063 mg/L aralığında değiştiğini belirlemişler.

Türkmen ve ark. (2010) çaykur tarafından üretilen değişik derecelerdeki siyah çayların toplam teaflavin, kafein, teobromin ve antioksidan aktiviteleri belirlemişler. Toplam teaflavinler % kuru madde ağırlıkta en yüksek 2.00 ile 7. derece siyah çay örneğinde belirlenirken, en düşük değer 1.42 ile 6. derece siyah çay örneklerinde belirlenmiştir. Toplam kafein % kuru madde ağırlıkta en yüksek 2.63 ile 7. derece siyah çay örneğinde belirlenirken, en düşük 2.30 ile 6. derece siyah çay örneklerinde belirlenmiştir. Toplam teobromin % kuru madde ağırlıkta en yüksek 0.2 ile 1. ve 7. derecelerdeki siyah çay örneğinde belirlenirken, en düşük 0.18 ile 4.5. ve 6. derecelerdeki siyah çay örneklerinde belirlenmiştir. Antioksidan aktivitesi g/askorbik asit/100 g çayda en yüksek 8.84 ile 1. derece siyah çay örneğinde belirlenirken, en düşük 8.23 ile 5. derece siyah çay örneklerinde belirlenmiştir.

Görür ve ark. (2011) markete aldıkları 29 siyah çay üzerinde yaptıkları araştırmada sırasıyla demir, mangan, çinko ve bakır içeriklerini 121.03-368 µg/g, 292.65-1850.75 µg/g, 13.41-48.27 µg/g, 23.59-120.46 µg/g aralığında değiştiğini

belirlemişler. Bu çayları 5 dakika demleyerek yaptıkları araştırmada sırasıyla demir, mangan, çinko ve bakırın deme geçme içeriklerini 0.23-3.15 µg/g, 79.24-386.57 µg/g, 2.83-17.97 µg/g, 3.10-8.17 µg/g aralığında değiştiğini belirlemişler.

Demir (2011) siyah ve yeşil çayların DPPH radikali temizleme aktiviteler üzerine yaptığı bir çalışmada, siyah çaylarda 14±1.9 (IC_{50} µM eşdeğer kateşin olarak), yeşil çaylarda 10±1.3 (IC_{50} µM eşdeğer kateşin olarak) belirlenmiştir.

Wu ve ark. (2012) Çinde siyah çay örneklerinde gallik asit, alkaloidler, kateşinler üzerine araştırma yapmışlar. gallik asit 1.30-1.30 mg/g, teobromin 0.72-0.99 mg/g, kafein 20.58-24.22 mg/g, GC 7.50-8.93 mg/g, EGC 12.96-13.07 mg/g, C 2.68-2.77 mg/g, EC 7.94-9.16 mg/g, EGCG 109.51-132.54 mg/g, GCG 49.54-60.92 mg/g, ECG 35.70-46.28 mg/g, CG 10.60-10.87 mg/g aralığında belirlenmiştir.

Dambiec ve ark. (2013) Polonya'da yerel marketlerde aldıkları 12 farklı markalarda siyah poşet çay potasyum, kalsiyum, magnezyum, mangan, demir ve çinko üzerinde araştırma yapmışlar. Bu araştırma sonucunda siyah poşet çayda sırasıyla potasyum, kalsiyum, magnezyum, mangan, demir ve çinko 14500-19800 mg/kg, 1700-2820 mg/kg, 2380-2990 mg/kg, 408.0-1090 mg/kg, 120-765 mg/kg,17.9-27.0 mg/kg aralığında değiştiğini belirlemişler.

Ramalho ve ark. (2013) 2 gr siyah çay örneğini 200 mL 100 °C saf suda farklı zamanlarda (2.5, 5, 7.5, 10, 15, 20, 25 ve 30 dk.) demlemişler. Analiz için 1 siyah çay Britanya ve 2 siyah çay Hindistan'dan marketlerden alınarak, toplam fenolik madde, kafein, gallik asit, klorojenik asit ve kateşin miktarlarını araştırmışlar. 2.5-30 dakika demlemede; toplam fenolik madde sırasıyla; 95.6-169.1 mg gallik asit/g, 170.2-205.6 mg gallik asit/g, 97.8-253.1 mg gallik asit/g, 178.5-274 mg gallik asit/g, 163.2-284.5 mg gallik asit/g, 129- 239.4 mg gallik asit/g, 159.7-182.3 mg gallik asit/g, 182.3-311 mg gallik asit/g, kafein sırasıyla; 23.12-34.77 mg/g, 25.45-34.77, 25.11-34.25 mg/g, 24.7-39.83 mg/g, 25.48-37.83 mg/g, 25.86-38.35 mg/g, 25.85-37.70 mg/g, 25.82-38.02 mg/g, gallik asit sırasıyla; 0.27-0.33 mg/g, 0.27-0.35 mg/g, 0.27-0.35 mg/g, 0.27-0.35 mg/g, 0.28-0.36 mg/g,0.28-0.40 mg/g, 0.26-0.42 mg/g, 0.25-0.48 mg/g, klorojenik asit sırasıyla; 1.17-1.39 mg/g, 0.85-1.17 mg/g, 1.03-1.2 mg/g, 1.01-1.66 mg/g, 1.01-2.81 mg/g, 1.03-2.34 mg/g, 1.13-1.74 mg/g, 1.26-1.43 mg/g, kateşin sırasıyla; ND-19.40

mg/g, 1.23-21.3 mg/g, 4.00-25.6 mg/g, 7.04-15.20 mg/g, 2.09-10.12 mg/g, 2.03-11.15 mg/g, ND-3.60 mg/g, ND olarak belirlenmiştir.

İpekçi ve Koca (2013) kafein içerikleri HPLC cihazı ile belirlemişler. Toplam 24 (12'si Türk, 12'si Seylan siyah çayları) analiz etmişlerdir. Kafein içeriği Türk çaylarında % 1.75-2.67, Seylan çaylarında % 2.55-3.89 arasında belirlemişlerdir.

Carloni ve ark. (2013) Ortodoks ve CTC yöntemine göre fermante edilen siyah çay örneğinden toplam fenolik madde, kateşinler ve antioksidan (ABTS) aktivitelerini araştırmışlar. Bunun için 0.5 g siyah çayı 90°C 20 mL suda 7 dakika süreyle demlemişler. Toplam fenolik madde, gallik asit, C, EGC, EGCG, ECG, kafein, antioksiant aktivitesi, Ortodoks yöntemine göre sırasıyla 14.9 mM GAE, 0.081 mg/mL, 0.0209 mg/mL, 0.848 mg/mL, 0.848 mg/mL, 0.230 mg/mL, 0.617 mg/mL, 34 mM TE belirlenirken, CTC yöntemine göre sırasıyla 10.7 mM GAE, 0.045 mg/mL, 0.163 mg/mL, 0.029 mg/mL, 0.011 mg/mL, 0.038 mg/mL, 0.361 mg/mL, 25.5 mM TE olarak belirlenmiştir.

Polechonska ve ark. (2015) Polonya'da ticari 10 siyah yaprakçay ve 10 siyah poşet çayda araştırma yapmışlar. Poşet çaylarda yaptıkları araştırmada sırasıyla mangan, çinko ve demir içeriklerini 313-1396 mg/kg, 20.7-30.5 mg/kg135-464 mg/kg aralığında değiştiğini belirlemişler. Siyah yaprak çaylarda yaptıkları araştırmada mangan, çinko ve demir içeriklerini 277-860 mg/kg, 21.2-37.3 mg/kg, 100-383 mg/kg aralığında değiştiğini belirlemişler.

Jeszka-skowron ve ark. (2015) 2 g siyah çayı 100 mL sıcak suda 15 dakika süre ile demleme yapmışlar. Demleme sonucunda quersetin 0.082-0.208 µg/mL, gallik asid 22.00-50.13 µg/mL, klorojenik asit 8.36-15.13 µg/mL, salisilik asit 0.683-0.806 µg/mL, kuinik asit 81.25-283.75 µg/mL olarak belirlenmiş, ayrıca aynı çalışmada antioksidan aktiveleri; ABTS+ ve DPPH radikal süpürme aktiviteleri %30-% 40 arasında değiştiği belirlenmiştir.

Milani ve ark. (2016) güneydoğu Brezilya'da marketlerden aldıkları 9 siyah çay üzerinde yaptıkları araştırmada sırasıyla bakır, demir, mangan ve çinko içeriklerini 11-13 mg/kg, 72-136 mg/kg, 108-1960 mg/kg, 17-25 mg/kg aralığında değiştiğini belirlemişler. Bu çayları 3 dk. demleyerek yaptıkları araştırmada sırasıyla bakır, demir,

mangan ve çinko içeriklerini 17-28 µg/L, 6.1-10µg/L, 173-3111µg/L, 0-50µg/L aralığında değiştiğini belirlemişler.

Kelebek (2016) 3, 6 ve 10. dakikalarda 80°C ve 100°C suda 3 g siyah çay 300 mL suda demlemeye bırakılmıştır. Antioksidant (DPPH, ABST), bazı alkaloid ve bazı fenolik bileşikleri analiz etmişler. Sıcaklık ve demleme süresi artıkça; antioksidan, teobromin, kafein, gallik asit, toplam flavan-3-ols, teaflavin değerleri de artmaktadır.

.

3. MATERYAL VE METOD

3.1. Çalışmanın Yapıldığı Yer

Alkaloidler ve flavanoller (kateşinler), hesperedin ve fenolik asitlerin analizleri Dicle Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi, antioksidan aktiviteleri Dicle Üniversitesi Eczacılık Fakültesi, diğer analizler Gıda Tarım ve Hayvancılık Bakanlığı Diyarbakır GAP Uluslararası Tarımsal Araştırma ve Eğitim Merkezi Müdürlüğü Kalite ve Teknoloji laboratuvarlarında yürütülmüştür.

3.2. Materyal

Çalışmada kullanılmak üzere Diyarbakır ilinde marketlerde paketlenmiş olarak satılan ticari 5 Seylan ve 5 Türk olmak üzere toplam 10 siyah çay temin edildi. Seylan siyah çaylar; 1, 2, 3, 4, 5 olarak, Türk siyah çaylar; 6, 7, 8, 9 ve 10 olarak numarandırılmıştır.

3.3. Kimyasal Maddeler, Çözücüler ve Çözeltiler

Kimyasal Maddeler ve Çözücüler

Etil asetat, n-bütanol, kuersetin, gallik asit, nitrik asit, hidrojen peroksit, formik asit,asetonitril, folin-Ciocalteu reaktifi, hesperedin, kateşinler standartları (kateşin, epikateşin gallat, epigallokateşin, epigallokateşin gallat), fenolik asitler standartları (quinik asit, gallik asit,salisilik asit, klorogenik asit, 4-OH benzoik asit), mineral madde standarları (demir, bakır, potasyum, mangan, kalsiyum,magnezyum, çinko), alkaloid standartları (teofilin, kafein, teobromin).

Çözeltilerin Hazırlanması

Teaflavin (TF), Tearubigin (TR) Tayininde Kullanılan Çözeltiler

%95 etanol: 95 mL etanol + 5 mL saf su

Doymuş oksalik asit: 16 g oksalik asit 500 mL saf suya katılır iyice çalkalanır. Çözünmeyen oksalik asit dibe çöktükten sonra üstteki berrak çözelti kullanılır.

% 2.5 $NaHCO_3$: 25 g $NaHCO_3$ 1000 mL saf suda çözündürülerek hazırlanır.

Antioksidan Aktiviteleri Tayininde Kullanılan Çözeltiler

% 70 etanol : 70 mL etanol + 30 mL saf su

DPPH Serbest Radikali Giderim Aktivitesi Yönteminde Kullanılan Çözelti

0.1 mM DPPH: 4 mg DPPH tartıldıktan sonra100 mL etil alkolde çözüldü.

ABTS Katyon Radikali Giderim Aktivitesi Yönteminde Kullanılan Çözelti

7 mM ABTS: 19.2 mg ABTS tartıldıktan sonra 5 mL suda çözüldü. Daha sonra üzerine 3.3 mg potasyum peroksi disülfat ($K_2S_2O_8$) eklenip karıştırıldı. Çözelti 12-16 saat karanlıkta ve oda sıcaklığında beklendi. Çözeltinin absorbsiyonu ~0.70 olacak şekilde seyreltildikten sonra kullanıldı.

Toplam Fenolik Madde Tayininde Kullanılan Çözeltiler

% 70 metanol: 70 mL metanol + 30 mL saf su

% 2'lik Sodyum karbonat: 2 g Na_2CO_3 100 mL'lik balon jojeye konulduktan sonra bir miktar deiyonize su ile çözüldü. Çözünme işlemi gerçekleştirildikten sonra deiyonize su ile hacmine tamamlandı.

Folin-Ciocalteu Fenol Reaktifi: Satın alındığı şekilde kullanıldı.

Toplam Flavonoid Madde Tayininde Kullanılan Çözeltiler

% 70 metanol: 70 mL metanol + 30 mL saf su

% 10'luk Alüminyum nitrat: 1.76 g $Al(NO_3)_3.9H_2O$ 10 mL'lik balon jojeye konulduktan sonra bir miktar deiyonize su ile çözüldü. Çözünme işlemi gerçekleştirildikten sonra deiyonize su ile hacmine tamamlandı.

1 M Potasyum asetat: 0.9615 g CH_3COOK10 mL'lik balon jojeye konulduktan sonra bir miktar deiyonize su ile çözüldü. Çözünme işlemi gerçekleştirildikten sonra deiyonize su ile hacmine tamamlandı.

Alkaloidler ve Flavanoller (Kateşinler), Hesperedin ve Fenolik AsitlerTayininde Kullanılan Çözeltiler

% 70 metanol: 70 mL metanol + 30 mL saf su

3.4. Cihazlar ve Diğer Gereçler

UV Spektrofotometresi
Etüv
ICP-OES cihazı
LC-MS/MS cihazı
Ellisa
Mikrodalga fırın
Ultra saf su cihazı
Su banyosu
Santrifüj
Santrifüj tüpü
Otomatik pipetler (20-200 µL, 100-1000 µL, 500-5000 µL)
Hassas terazi
Vortex
Ayırma hunileri (50, 100, 250 mL)
Balon jojeler (10, 25, 50, 100 mL
1cm'lik cam küvetler
Mezurler (50, 100, 250, 500 mL)
Erlenler (250 , 500 mL)
Watman süzgeç kağıtları
0.2 µm microfiber filtre

3.5. Metod

3.5.1. Mineral Maddeler

Mineral madde miktarları, kuru siyah çayda ve farklı zamanlarda su ile demlenen siyah çay örneklerinde belirlenmiştir.

Kuru Çay İçin Ekstraksiyon

Siyah kuru çay analizleri için; 0.25 g siyah çay alınıp üzerine 8 mL nitrik asit ve 2 mL hidrojen peroksit eklendikten sonra çözünürleştirmek için mikrodalga fırına konuldu. Çözünürleştirme işleminden sonra süzüntü filtre kâğıdından süzülüp 25 mL lik balon jojelere aktarıldı. Daha sonra ultra saf su ile çizgisine tamamlandı. ICP-OES cihazı ile mineral madde içerikleri tayin edildi.

Su Ekstreleri

Demleme siyah çay analizleri için; 2 gr siyah çay alındı üzerine 200 mL kaynamış distile su eklendi ve farklı sürelerde (5, 10, 15, 30, 45 ve 60 dk.) demlendi. Daha sonra süzme düzeneğinden geçirilip çözeltinin sıcaklığı oda sıcaklığına geldikten sonra çözünürleştirme işlemleri yapıldı. 0.5 g süzüntü alınıp üzerine 8 mL nitrik asit ve 2 mL hidrojen peroksit eklendikten sonra çözünürleştirmek için mikrodalga fırına konuldu. Çözünürleştirme işleminden sonra süzüntü filtre kâğıdından süzülüp 25 mL lik balon jojelere aktarıldı. Daha sonra ultra saf su ile çizgisine tamamlandı. ICP-OES cihazı ile mineral madde içerikleri tayin edildi.

3.5.2. Antioksidan Aktiviteleri

Antioksidan aktiviteleri, kuru siyah çayda etanol ile ekstrakte edilerek ve farklı zamanlarda su ile demlenen siyah çay örneklerinde belirlenmiştir.

Ekstraksiyon

Su Ekstreleri

Demleme siyah çay analizleri için; 2 gr siyah çay alındı üzerine 200 mL kaynamış distile su eklendi ve farklı sürelerde (5, 10, 15, 30, 45 ve 60 dk.) demlendi. Daha sonra süzme düzeneğinden geçirilip çözeltinin sıcaklığı oda sıcaklığına geldikten

sonra su ekstrelerinin 1000 ppm olacak şekilde distile suda çözülerek stok çözeltileri hazırlandı.

Etanol Ekstreleri

Siyah kuru çay analizleri için; Santrifüj tüpünün içerisine 0.2 g siyah çay konuldu ve üzerine 70ºC deki su banyosunda bekletilen % 70 lik etanol çözeltisinden 5 mL ilave edildi. Tüpün ağzı kapatıldı ve 15 saniye süre ile vorteksten geçirildi. Tüp 70ºC deki su banyosuna konularak 5 dk. bekletildi. Süre sonunda tüp tekrar 15-20 saniye süre boyunca vorteks karıştırıcıdan geçirildi ve tekrar 70ºC deki su banyosuna konularak 5 dk. daha beklendi. Süre sonunda tüp su banyosundan alınarak oda sıcaklığına kadar soğutuldu ve 3500 devir/ dakikalık santrifüjde 10 dakika santrifüjlendi. Santrifüjden alınan tüp içerisindeki berrak kısım dikkatli bir şekilde 10 mL lik başka bir tüpe aktarıldı. Berrak kısmı alınan tüp içerisinde kalan tortu kısmın üzerine tekrar 70ºC deki su banyosunda bekleyen etanol çözeltisinden 5 mL ilave edilip yukarıdaki işlemler tekrar edildi. Son durumda elde edilen berrak çözeltinin bulunduğu tüp 10 mL'lik çizgisine kadar etanol çözeltisi ile tamamlandı ve 1000 ppm olacak şekilde etanolde çözülerek stok çözeltileri hazırlandı.

3.5.2.1. DPPH Serbest Radikal Giderim Yöntemi

Ekstrelerin serbest radikal giderim aktiviteleri 1,1-difenil-2-pikrilhidrazil (DPPH) serbest radikali kullanılarak belirlendi (Blois 1958). Stok çözeltilerden 2, 5, 10 ve 20 µL alındı ve etanol ile hacimleri 40 µL'ye tamamlandı. Daha sonra üzerlerine 0.1 mM DPPH çözeltisinden 160 µL ilave edildi. Hazırlanan çözeltilerin oda sıcaklığında karanlıkta 30 dakika inkübasyondan sonra 517 nm'de absorbansları ölçüldü. Elde edilen bu absorbans değerlerinden % inhibisyon değerleri hesaplandı. Örneklerin absorbans değerleri kontrole karşı değerlendirildi. Serbest radikal giderim aktivitesi (% inhibisyon) aşağıdaki eşitlik kullanılarak hesaplandı.

$$\% \text{ İnhibisyon} = (A_{kontrol} - A_{örnek}) / A_{kontrol} \times 100$$

% inhibisyon hesaplandıktan sonra IC_{50} değerleri hesaplandı.

A: Absorbans

Standart olarak BHT, BHA ve α-Toc kullanıldı.

3.5.2.2. ABTS Katyon Radikali Giderim Aktivitesi

Ekstrelerin ABTS katyon radikal giderim aktiviteleri 2,2'-azino-bis (3-etilbenzotiazolin-6-sülfonik asit) kullanılarak belirlendi (Re ve ark. 1999). Stok çözeltilerden 2, 5, 10 ve 20 µL alındı ve etanol ile hacimleri 40 µL'ye tamamlandı. Daha sonra üzerlerine 7 mM ABTS katyon radikali çözeltisinden 160 µL ilave edildi. Reaksiyon karanlıkta 6 dakika bekletildikten sonra 734 nm'de absorbansları ölçüldü. Örneklerin absorbans değerleri kontrole karşı değerlendirildi. ABTS katyon radikal giderim aktivitesi (% inhibisyon) aşağıdaki eşitlik kullanılarak hesaplandı.

$$\% \text{ İnhibisyon} = (A_{kontrol} - A_{örnek}) / A_{kontrol} \times 100$$

% inhibisyon hesaplandıktan sonra IC_{50} değerleri hesaplandı.

A: Absorbans

Standart olarak BHT, BHA ve α-Toc kullanıldı.

3.5.3. Toplam Fenolik ve Flavonoid İçeriklerinin Belirlenmesi

Toplam fenolik ve flavonoid içerikleri, kuru siyah çayda metanol ile ekstrakte edilerek ve farklı zamanlarda su ile demlenen siyah çay örneklerinde belirlenmiştir.

Ekstraksiyon

Su Ekstreleri

Demleme siyah çay analizleri için; 2 gr siyah çay alındı üzerine 200 mL kaynamış distile su eklendi ve farklı sürelerde (5, 10, 15, 30, 45 ve 60 dk.) demlendi. Daha sonra süzme düzeneğinden geçirilip çözeltinin sıcaklığı oda sıcaklığına geldikten sonra toplam fenolik ve toplam flavonoid içerikleri belirlendi.

Metanol Ekstreleri

Siyah kuru çay analizleri için; Örneklerin hazırlanması ISO 14502-2'e göre yapılmıştır. Santrifüj tüpünün içerisine 0.2 g siyah çay konuldu ve üzerine 70ºC deki su banyosunda bekletilen % 70 lik metanol çözeltisinden 5 mL ilave edildi. Tüpün ağzı kapatıldı ve 15 saniye süre ile vorteksten geçirildi. Tüp 70ºC deki su banyosuna konularak 5 dk. bekletildi. Süre sonunda tüp tekrar 15-20 saniye süre boyunca vorteks karıştırıcıdan geçirildi ve tekrar 70ºC deki su banyosuna konularak 5 dk. daha beklendi.

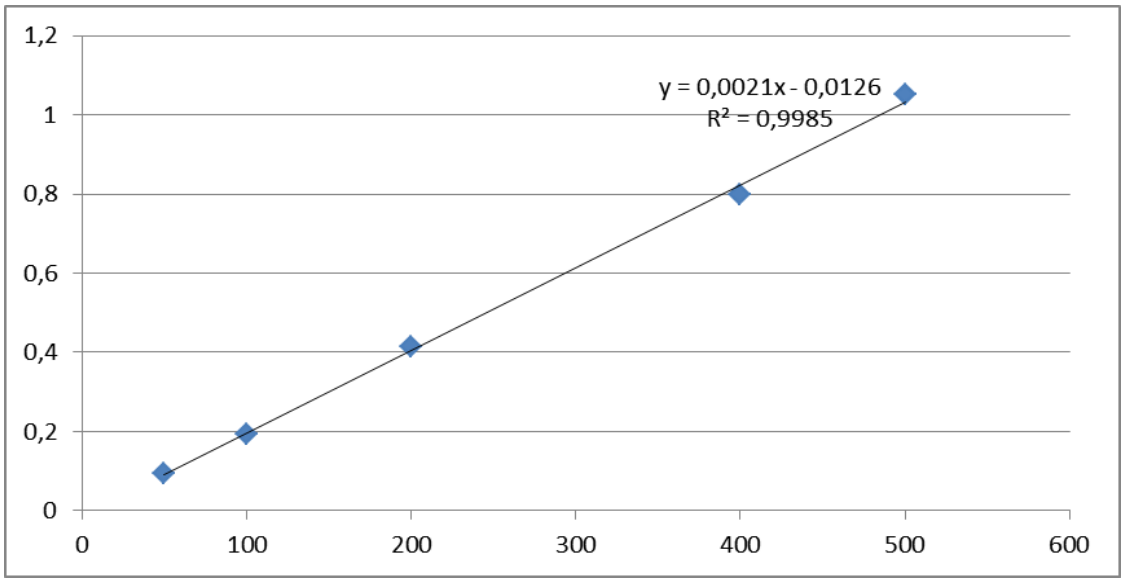
Süre sonunda tüp su banyosundan alınarak oda sıcaklığına kadar soğutuldu ve 3500 devir/ dakikalık santrifüjde 10 dakika santrifüjlendi. Santrifüjden alınan tüp içerisindeki berrak kısım dikkatli bir şekilde 10 mL'lik başka bir tüpe aktarıldı. Berrak kısmı alınan tüp içerisinde kalan tortu kısmın üzerine tekrar 70ºC deki su banyosunda bekleyen metanol çözeltisinden 5 mL ilave edilip yukarıdaki işlemler tekrar edildi. Son durumda elde edilen berrak çözeltinin bulunduğu tüp 10 mL'lik çizgisine kadar metanol çözeltisi ile tamamlandı.

3.5.3.1. Toplam Fenolik İçeriklerinin Belirlenmesi

Toplam fenolik madde Singleton ve arkadaşları (1999) tarafından modifiye edilen yönteme göre yapıldı. Toplam fenolik madde miktarı Folin-Ciocalteu yöntemiyle belirlendi. Standart fenolik bileşik olarak gallik asit kullanıldı. Bunun için önce bir kalibrasyon grafiği çizildi. Bu amaçla 25 mg gallik asit 25 mL destile suda çözüldü ve 1 mg/ mL konsantrasyonunda stok çözelti hazırlandı. Bu stok çözeltiden 50, 100, 200, 400 ve 500 µg gallik asit içeren çözelti 25 mL' lik balon jojelere aktarıldı ve hacim destile suyla 23 mL'ye tamamlandı. Balon jojelere sırasıyla 0.5 mL FCR ve 3 dakika sonra da 1.5 mL % 2' lik Na_2CO_3 çözeltisinden ilave edildi. Karışım 2 saat boyunca oda sıcaklığında karıştırıldıktan sonra örneklerin absorbansı 760 nm 'de distile sudan oluşan köre karşı kaydedildi. Kontrol için gallik asit ve örnek hariç diğer reaktifleri içeren çözelti kullanıldı. Örnekler içinde 0.5 mL alınıp aynı işlemler aynı anda yapıldı. Numunelerin absorbans değerlerine karşılık gelen gallik asit ekivalent miktarı standart grafiklerinden bulundu. Bulgular µg gallik asit olarak verildi.

Ekstrelerin toplam fenolik içerikleri standart grafikten (Şekil 3.1) elde edilen aşağıdaki eşitlik kullanılarak belirlendi:

$$\text{Absorbans} = 0.0021X - 0.0126 \qquad (R^2: 0.9985)$$



Şekil 3.1. Toplam fenolik bileşik miktarı tayini için gallik asit ile hazırlanan standart grafik

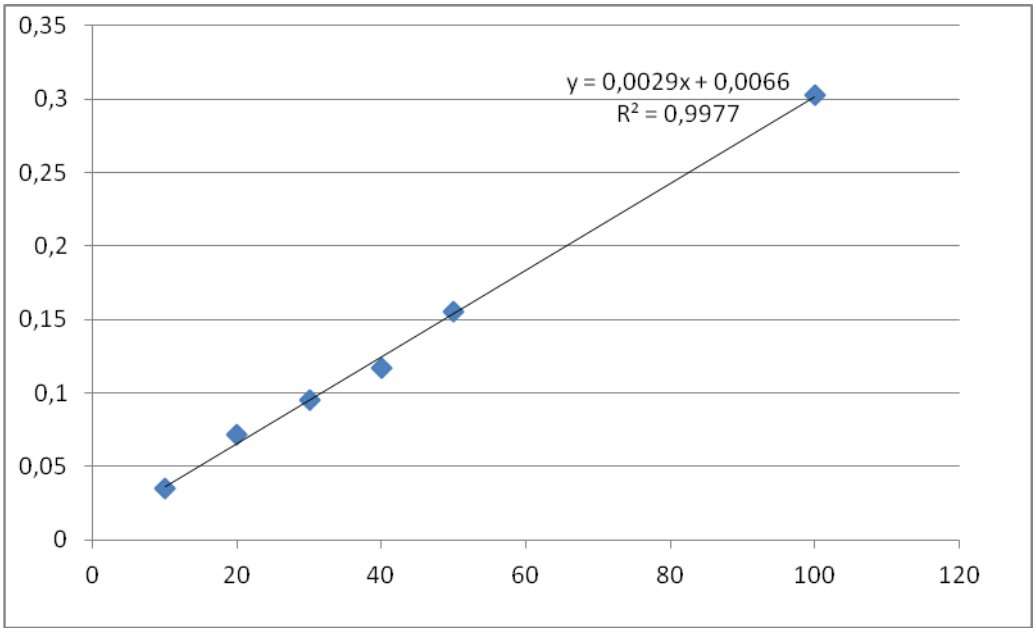
3.5.3.2. Toplam Flavonoid İçeriklerinin Belirlenmesi

Toplam flavonoid miktarı Park ve ark. (1997) metoduna göre yapıldı. Standart flavonoid olarak kuersetin kullanıldı. Bunun için önce kalibrasyon grafiği çizildi. Bu amaçla 25 mg kuersetin 25 mL destile suda çözülerek 1 mg/mL konsantrasyonda stok çözelti hazırlandı. Bu stok çözeltiden 10, 20, 30, 40, 50 ve 100 µg kuersetin içeren çözelti 25 mLlik balon jojelere aktarıldı. Daha sonra bunun üzerine sırasıyla 25 mL saf su, 0.1 mL suda hazırlanmış 1 M CH_3COOK ve 0.1 mL (%10) $Al(NO_3)_3.9H_2O$ çözeltileri ilave edilerek oda sıcaklığında 1 saat boyunca bekletilip 415 nm de absorbansları saf sudan oluşan köre karşı kaydedildi. Aynı işlemler örnekler içinde yapıldı. Toplam flavonoid konsantrasyonu standart grafikten elde edilen doğru denkleminden yararlanarak µg kuersetin olarak hesaplandı.

Ekstrelerin toplam flavonoid içerikleri standart grafikten (Şekil 3.2) elde edilen aşağıdaki eşitlik kullanılarak belirlendi:

$$\text{Absorbans} = 0.0029X + 0.0066 \qquad (R^2: 0.9977)$$

Her bir örnekten üç paralel çalışma yapıldı.



Şekil 3.2. Toplam flavonoid madde miktarı tayini için kuersetin ile hazırlanan standart grafik

3.5.4. Fenolik Asitler, Flavanoller (Kateşinler),Hesperedin ve Alkaloidler

Fenolik asitler, flavanoller (kateşinler), hesperedin ve alkaloidlerin miktarları kuru siyah çayda metanol ile ekstrakte edilerek ve farklı zamanlarda su ile demlenen siyah çay örneklerinde belirlenmiştir.

Ekstraksiyon

Su Ekstreleri

Demleme siyah çay analizleri için; 2 gr siyah çay alındı üzerine 200 mL kaynamış distile su eklendi ve farklı sürelerde (5, 10, 15, 30, 45 ve 60 dk.) demlendi. Daha sonra süzme düzeneğinden geçirilip çözeltinin sıcaklığı oda sıcaklığına geldikten sonra distile su ile seyreltildi ve 0.2 µm microfiber filtreden geçirildikten sonra LC-MS/MS cihazında okutuldu.

Metanol Ekstreleri

Siyah kuru çay analizleri için; Örneklerin hazırlanması ISO 14502-2 'e göre yapılmıştır. Santrifüj tüpünün içerisine 0.2 g siyah çay konuldu ve üzerine 70ºC deki su banyosunda bekletilen % 70 lik metanol çözeltisinden 5 mL ilave edildi. Tüpün ağzı kapatıldı ve 15 saniye süre ile vorteksten geçirildi. Tüp 70ºC deki su banyosuna konularak 5 dk. bekletildi. Süre sonunda tüp tekrar 15-20 saniye süre boyunca vorteks karıştırıcıdan geçirildi ve tekrar 70ºC deki su banyosuna konularak 5 dk. daha beklendi. Süre sonunda tüp su banyosundan alınarak oda sıcaklığına kadar soğutuldu ve 3500 devir/dakikalık santrifüjde 10 dakika tutuldu. Santrifüjden alınan tüp içerisindeki berrak kısım dikkatli bir şekilde 10 mL'lik başka bir tüpe aktarıldı. Berrak kısmı alınan tüp içerisinde kalan tortu kısmın üzerine tekrar 70ºC deki su banyosunda bekleyen metanol çözeltisinden 5 mL ilave edilip yukarıdaki işlemler tekrar edildi. Son durumda elde edilen berrak çözeltinin bulunduğu tüp 10 mL'lik çizgisine kadar metanol çözeltisi ile tamamlandı. Metanol çözeltisi seyreltildi ve 0.2 µm microfiber filtreden geçirildikten sonra LC-MS/MS cihazında okutuldu.

Kullanılan Cihaz ve Şartları

LC-MS/MS

HPLC

Marka model: a Nexera model Shimadzu

Pompa: LC-30AD binary

Degasser: DGU-20A3R

Autosampler: SIL-30AC

Kolon:

ACE 3 C18, 150× 4.6mm (Alkaloidler ve Flavanoller (Kateşinler))

C18 reversed-phase Inertsil ODS-4(150 mm × 4.6 mm, 3 µm) analytical column (Hesperedin ve Fenolik Asitler)

Akış hızı:0.5 mL/dak.

Enjeksiyon hacmi: 4 µL

MS(Kütle Spektroskopisi)

Marka model: Shimadzu LCMS 8040 model triple quadrupole mass spectrometer

İnterface temperature; 350°C

DL temperature; 250°C

heat block temperature;400°C

nebulizing gas flow (nitrogen); 3 L/min

drying gas flow(nitrogen); 15 L/min

Mobil Faz:

A: Ultra saf su (% 0.2 Formic acid)

B: % 100 Acetonitril

Gradient program B fazına göre t (dk.), B%: (0, 40), (20, 90), (23.99, 90), (24,40), (29, 40).

3.5.5. Teaflavin (TF), Tearubigin (TR)

Çayın demlenmesi dışındaki işlemler Yao ve ark. (2006) yaptıkları metoda göre yapılmıştır.

Ekstraksiyon

3 g siyah çay alındı üzerine 125 mL kaynamış su eklendi ve farklı sürelerde (5, 10, 15, 30, 45 ve 60 dk.) demlendi.

Daha sonra süzme düzeneğinden geçirilip çözeltinin sıcaklığı oda sıcaklığına gelince aşağıda belirtilen şekilde işlemler yapıldı.

Ea: 30 mL süzülmüş siyah çay çözeltisi, 30 mL etil asetat ile ayırma hunisinde 5 dakika karıştırıldı. Etil asetat fazından 2 mL alınıp % 95 etanol ile 25 mL balon jojeye çizgisine kadar tamamlandı. Spektrofotometrede absorbansı Ea olarak okundu.

Eb:15 mL süzülmüş siyah çay çözeltisi,15 mL n-bütanol ile ayırma hunisinde 3 dakika karıştırıldı. Sulu fazdan 2 mL alınıp doymuş okzalik asit, 6 mL destile su ile karıştırıldı. Daha sonra % 95 etanol ile 25 mL balon jojeye çizgisine kadar tamamlandı. Spektrofotometrede absorbansı Eb olarak okundu.

Ec: Ea'daki etil asetat fazından 15 mL, 15 mL % 2.5 (w/v) $NaHCO_3$ ile 30 saniye karıştırıldı. Etil asetat fazından 4 mL alınıp % 95 etanol ile 25 mL balon jojeye çizgisine kadar tamamlandı. Spektrofotometrede absorbansı Ec olarak okundu.

Ed: Ea' daki sulu fazdan 2 mL alınıp doymuş okzalik asit, 6 mL distile su ile karıştırıldı. Daha sonra % 95 etanol ile 25 mL balon jojeye çizgisine kadar tamamlandı. Spektrofotometrede absorbansı Ed olarak okundu.

Hesaplama

Okumalar 380 nm dalga boyunda spektrofotometrede yapıldı. Kör olarak % 95' lik etanol kullandı.

TF (%)=(2.25*Ec)/(1-M)

TR (%)=[7.06*(2Ea+2Ed-2Eb-Ec)]/(1-M)

M: Nem miktarı

3.5.6. Deme Geçen Toplam Madde Miktarı

Ekstraksiyon

Demleme siyah çay analizleri için; 2 gr siyah çay alındı üzerine 200 mL kaynamış distile su eklendi ve farklı sürelerde (5, 10, 15, 30, 45 ve 60 dk.) demlendi. Etüvde Sabit tartıma gelen süzgeç kâğıdından süzüldü. Dem ile süzgeç kâğıdı sabit tartıma gelene kadar etüvde bekletildi. Kuru madde üzerinden hesaplamalar yapıldı.

Hesaplama

A: Sabit tartıma gelmiş süzgeç kâğıdı

B: Demleme için alınan çay miktarı

C: Süzgeç kâğıdı ile birlikte demin sabit tartıma gelmiş miktarı

M: Nem miktarı

Deme geçen toplam madde miktarı

%=[((A+B)-C)/B)*100)/M]

3.5.1. Verilerin Değerlendirilmesi

Çalışmada, her bir özellik için elde edilen değerler, JMP 5.1. istatistik paket programı kullanılarak istatistiksel yönden analiz edilmiş; sonuçlar, F testi ile incelenmiş; ortalamalar, EGF testi uyarınca gruplandırılmıştır.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Araştırma kapsamında ticari 5 Seylan siyah çay ve 5 Türk siyah çay olmak üzere toplam 10 ticari siyah çay çalışılmıştır. Seylan siyah çaylar; 1, 2, 3, 4, 5 olarak, Türk siyah çaylar; 6, 7, 8, 9 ve 10 olarak numarandırılmıştır. Bu araştırma kapsamında hem kuru siyah çaylarda hem de 5, 10, 15, 30, 45 ve 60 dk. demlenen siyah çaylarda; mineral maddeler, antioksidan aktiviteleri, toplam fenolik madde miktarı, toplam flavonoid madde miktarı, fenolik asitler, kateşinler, hesperidin, alkaloidler, TR, TF ve deme geçen toplam madde miktarı analizleri yapılmıştır.

Çalışmada elde edilen bulgular ve bu bulgulara ilişkin tartışmaların izlenebilirliğini kolaylaştırmak amacıyla, incelenen her bir özellik, ayrı başlıklar altında verilmiştir.

4.1. Mineral Maddeler

Kuru siyah çay örneklerinde mineral madde (Fe, Cu, K, Mn, Ca, Mg, Zn) içeriği değerlerine ilişkin varyans analiz (kareler ortalaması) sonuçları, Çizelge 4.1'de verilmiştir.

Çizelge 4.1. Kuru siyah çay örneklerinde mineral madde (Fe, Cu, K, Mn, Ca, Mg, Zn) içeriği değerlerine ilişkin varyans analiz (kareler ortalaması) sonuçları

Varyasyon Kaynakları	SD	Fe		Cu		K		Mn		Ca		Mg		Zn	
Çeşit	9	2407.610	**	97.509	**	2341735	**	347340	**	187134	**	75122	**	91.536	**
Tekrar	2	281.120	ÖD	8.911	ÖD	10999	ÖD	1390	OD	1676	ÖD	4289	ÖD	2.628	ÖD
Hata	18	149.200		7.290		16374		146		1130		4640		3.268	
G.Toplam	29														
VK (%)		9.95		12.95		1.16		2.12		0.96		3.85		7.81	

Ö.D. p> 0.05. *p< 0.05. **p< 0.01

Çizelge 4.1'den, materyali oluşturan çayların incelenen tüm mineral madde (Fe, Cu, K, Mn, Ca, Mg, Zn) içerikleri yönünde oluşan farklılık, % 1 düzeyinde istatistiki olarak önemli olduğu görülmektedir. Bu durum, materyali oluşturan çayların mineral madde içerikleri özelliği yönünden gösterdiği değişimin önemli olduğunu ve irdelenmesi gerektiğini ortaya koymaktadır.

Kuru siyah çay örneklerinin mineral madde (Fe, Cu, K, Mn, Ca, Mg, Zn) içerik ortalama değerleri (mg/kg) ve LSD testine göre oluşan gruplar, Çizelge 4.2'de verilmiştir.

Çizelge 4.2. Kuru siyah çay örneklerinin mineral madde (Fe, Cu, K, Mn, Ca, Mg, Zn) içerik ortalama değerleri (mg/kg) ve LSD testine göre oluşan gruplar

Çay Örnekleri	Fe	Cu	K	Mn	Ca	Mg	Zn
1	123.59^{bc}	23.71^{abc}	11945.40^{b}	181.02^{h}	3050.29^{g}	1743.27^{cd}	22.35^{c}
2	105.65^{cd}	27.84^{a}	12314.20^{a}	236.54^{g}	3330.52^{f}	1896.30^{a}	30.15^{ab}
3	89.32^{d}	22.85^{bc}	11440.60^{d}	243.31^{g}	3305.83^{f}	1848.33^{abc}	21.61^{cd}
4	91.49^{d}	26.67^{ab}	11668.00^{c}	263.09^{f}	3565.26^{d}	1917.01^{a}	29.26^{b}
5	85.78^{d}	27.86^{a}	11503.70^{cd}	323.68^{e}	3423.19^{e}	1870.11^{ab}	32.88^{a}
6	137.79^{b}	13.06^{e}	9585.80^{g}	922.78^{b}	3592.4^{cd}	1575.60^{e}	18.61^{de}
7	159.92^{a}	16.35^{de}	10267.90^{f}	794.97^{d}	3925.00^{a}	1917.54^{a}	20.65^{cde}
8	138.25^{b}	13.99^{e}	10137.10^{f}	882.66^{c}	3643.17^{c}	1659.22^{de}	20.03^{cde}
9	161.51^{a}	16.48^{de}	10784.10^{e}	962.99^{a}	3759.36^{b}	1770.13^{bcd}	18.27^{e}
10	133.613^{b}	19.66^{cd}	10566.80^{e}	871.16^{c}	3424.58^{e}	1454.84^{f}	17.66^{e}
Ortalama	122.69	20.84	11021.36	568.22	3501.96	1765.23	23.14
$LSD_{0.05}$	20.953	4.632	219.5	20.75	57.66	116.84	3.101

Çizelge 4.2'den, çay örneklerinin, demir içerikleri ortalama değerlerinin, 85.78 mg/kg (5 nolu çay) ile 161.51 mg/kg (9 nolu çay) arasında değişim gösterdiği; ortalama demir içeriklerinin 122.69 mg/kg olduğu görülmektedir. 7 ve 9 nolu çay örnekleri en yüksek demir içeriklerinin elde edildiği grubu oluştururken, 2, 3, 4 ve 5 nolu çay örnekleri en düşük demir içeriklerinin elde edildiği grubu oluşturmuşlardır. Kaçar ve ark. (1991) çaykur siyah çay örneklerinde demir değerini 94-550 µg/g, özel sektör siyah çay örneklerinde demir değerini 120-430 µg/g, yabancı kökenli siyah çay örneklerinde demir değerini 86-1500 µg/g, Milani ve ark. (2016) Brezilya'daki siyah çay örneklerinde demir değerini 72-136 mg/kg, Arslan ve Toğrul (1995) Türk siyah çaylarında demir değerini 82-440 µg/g, Yemane ve ark. (2008) Etopyada siyah çay örneklerinde demir değerini 26.03-100,43 mg/kg, Dambiec ve ark. (2013) Polonya'da siyah çay örneklerinde demir değerini 120-765 mg/kg, Gebretsadik ve Chandravanshi (2010) Etopyada siyah çay örneklerinde demir değerini 319-467 mg/kg, Polechonska ve ark. (2015) Polonya'da poşet siyah çay örneklerinde demir değerini 135-464 mg/kg, siyah çay yapraklarında ise demir değerini 100-383 mg/kg aralığında belirlemişlerdir. Analiz sonucunda belirlediğimiz demir değeri literatürde belirtilen değerler aralığındadır.

Bakır içerikleri ortalama değerlerinin, 13.06 mg/kg (6 nolu çay) ile 27.86 mg/kg (5 nolu çay) arasında değişim gösterdiği; ortalama bakır içeriklerinin 20.84 mg/kg olduğu görülmektedir. 2, 4 ve 5 nolu çay örnekleri en yüksek bakır içeriklerinin elde

edildiği grubu oluştururken, 6, 7, 8 ve 9 nolu çay örnekleri en düşük bakır içeriklerinin elde edildiği grubu oluşturmuşlardır. Kaçar ve ark. (1991) Çaykur siyah çay örneklerinde bakır değeri 33.2-82.9 µg/g, özel sektör siyah çay örneklerinde bakır değerini 12.7-96.5 µg/g, yabancı kökenli siyah çay örneklerinde bakır değerini 10.7-276.9 µg/g, Milani ve ark. (2016) Brezilya'daki siyah çay örneklerinde bakır değerini 11-13 mg/kg, Arslan ve ark. (1995) Türk siyah bakır değerini 54-100 µg/g, Yemane ve ark. (2008) Etopya'da siyah çay örneklerinde bakır değerini 0.73-19.15 mg/g, Gebretsadik ve Chandravanshi (2010) Etopya'da siyah çay örneklerinde bakır değerini 9.1-11.5 mg/kg aralığında belirlemişlerdir. Analiz sonucunda belirlediğimiz bakır değeri literatürde belirtilen değerler arasındadır.

Potasyum içerikleri ortalama değerlerinin, 9585.80 mg/kg (6 nolu çay) ile 12314.20 mg/kg (2 nolu çay) arasında değişim gösterdiği; ortalama potasyum içeriklerinin 11021.36 mg/kg olduğu görülmektedir. 2 nolu çay örneği en yüksek potasyum içeriklerinin elde edildiği grubu oluştururken, 6 nolu çay örneği en düşük potasyum içeriklerinin elde edildiği grubu oluşturmuşlardır. Kaçar ve ark. (1991) çaykur siyah çay örneklerinde potasyum değeri % 1.29-1.90, özel sektör siyah çay örneklerinde potasyum değerini % 1.45-1.92, yabancı kökenli siyah çay örneklerinde potasyum değerini % 1.70-2.18, Gürses ve Artık (1983) yılında Türk çaylarında potasyum değerini % 1.04-1.43, Stagge ve Millin(1975) değişik ülkelere ait siyah çay örneklerinde potasyum değerini % 0.9-3.4, Arslan ve Toğrul (1995) Türk siyah çaylarında potasyum değerini 10110-13044 µg/g, Yemane ve ark. (2008) Etopya'da siyah çay örneklerinde potasyum değerini 17.7-24.8 mg/g, Dambiec ve ark (2013) Polonya'da siyah çay örneklerinde potasyum değerini 14500-19800 mg/kg, Gebretsadik ve Chandravanshi (2010) Etopya'da siyah çay örneklerinde potasyum değerini 11503-13780 aralığında belirlemişlerdir. Analiz sonucunda belirlediğimiz potasyum değeri literatürde belirtilen değerlere yakındır.

Mangan içerikleri ortalama değerlerinin, 181.02 mg/kg (1 nolu çay) ile 962.99 mg/kg (9 nolu çay) arasında değişim gösterdiği; ortalama mangan içeriklerinin 568.22 mg/kg olduğu görülmektedir. 9 nolu çay örneği en yüksek mangan içeriklerinin elde edildiği grubu oluştururken, 1 nolu çay örneği en düşük mangan içeriklerinin elde edildiği grubu oluşturmuşlardır. Kaçar ve ark. (1991) Çaykur siyah çay örneklerinde mangan değeri 1053-1619 µg/g, özel sektör siyah çay örneklerinde mangan değerini

1029-1713 µg/g, yabancı kökenli siyah çay örneklerinde mangan değerini 251-1037 µg/g, Milani ve ark. (2016) Brezilya'daki siyah çay örneklerinde mangan değerini 108-1960 mg/kg, Görür ve ark. (2011) mangan değerini 292.65-1850.75 µg/g, Arslan ve Toğrul (1995) Türk siyah çaylarında mangan değerini 350-802 µg/g, Polechonska ve ark. (2015) Polonya'da poşet çaylarında mangan değerini 313-1396 mg/kg arasında, siyah çay yapraklarında 277-860 mg/kg, Yemane ve ark. (2008) Etopya''da siyah çay örneklerinde mangan değerini 501-1281 mg/kg, Gebretsadik ve Chandravanshi (2010) Etopya'da siyah çay örneklerinde mangan değerini 1242-1421 mg/kg aralığında belirlemişlerdir. Dambiec ve ark. (2013) Polonya'da siyah poşet çaylarda mangan değerini 408.0-1090 mg/kg aralığında belirlemişlerdir. Analiz sonucunda belirlediğimiz mangan değeri literatürde belirtilen değerler arasındadır.

Kalsiyum içerikleri ortalama değerlerinin, 3050.29 mg/kg (1 nolu çay) ile 3925.00 mg/kg (7 nolu çay) arasında değişim gösterdiği; ortalama kalsiyum içeriklerinin 3501.96 mg/kg olduğu görülmektedir. 7 nolu çay örneği en yüksek kalsiyum çeriklerinin elde edildiği grubu oluştururken, 1 nolu çay örneği en düşük kalsiyum içeriklerinin elde edildiği grubu oluşturmuşlardır. Kaçar ve ark. (1991) Çaykur siyah çay örneklerinde kalsiyum değeri % 0.15-0.25, özel sektör siyah çay örneklerinde kalsiyum değerini % 0.10-0.21 µg/g, yabancı kökenli siyah çay örneklerinde kalsiyum değerini % 0.04-0.32, Arslan ve Toğrul (1995) Türk siyah kalsiyum değerini 1070-1874 µg/g, Yemane ve ark. (2008) Etopya'da siyah çay örneklerinde kalsiyum değerini 0.62-1.82 mg/g, Gebretsadik ve Chandravanshi (2010) Etopya'da siyah çay örneklerinde kalsiyum değerini 3821-4419 mg/kg aralığında belirlemişlerdir. Dambiec ve ark.(2013) Polonya'da siyah poşet çaylarda kalsiyum değerini 1700-2820 mg/kg aralığında belirlemişlerdir. Analiz sonucunda belirlediğimiz kalsiyum değeri literatürde belirtilen değerler arasındadır.

Magnezyum içerikleri ortalama değerlerinin, 1454.84 mg/kg (10 nolu çay) ile 1917.54 mg/kg (7 nolu çay) arasında değişim gösterdiği; ortalama magnezyum içeriklerinin 1765.23 mg/kg olduğu görülmektedir. 7 nolu çay örneği en yüksek magnezyum içeriklerinin elde edildiği grubu oluştururken, 2, 3, 4, 5 ve 7 nolu çay örnekleri en düşük magnezyum içeriklerinin elde edildiği grubu oluşturmuşlardır. Kaçar ve ark. (1991) Çaykur siyah çay örneklerinde magnezyum değeri % 0.15-0.21, özel sektör siyah çay örneklerinde magnezyum değerini % 0.16-0.20, yabancı kökenli siyah

çay örneklerinde magnezyum değerini % 0.16-0.25, Arslan ve ark. (1995) Türk siyah magnezyum değerini 1251-1671 µg/g, Yemane ve ark. (2008) Etopya'da siyah çay örneklerinde magnezyum değerini 2.65-3.45 mg/g, Gebretsadik ve Chandravanshi (2010) Etopya'da siyah çay örneklerinde magnezyum değerini 3219-3538 mg/kg aralığında belirlemişlerdir. Dambiec ve ark. (2013) Polonya'da siyah poşet çaylarda magnezyum değerini 2380-2990 mg/kg aralığında belirlemişlerdir. Analiz sonucunda belirlediğimiz magnezyum değeri literatürde belirtilen değerler arasındadır.

Çinko içerikleri ortalama değerlerinin, 17.66 mg/kg (10 nolu çay) ile 32.88 mg/kg (5 nolu çay) arasında değişim gösterdiği; ortalama çinko içeriklerinin 23.14 mg/kg olduğu görülmektedir. 2 ve 5 nolu çay örnekleri en yüksek çinko içeriklerinin elde edildiği grubu oluştururken, 6, 7, 8, 9 ve 10 nolu çay örnekleri en düşük çinko içeriklerinin elde edildiği grubu oluşturmuşlardır. Kaçar ve ark. (1991) Çaykur siyah çay örneklerinde çinko değeri 32.5-64.9 µg/g, özel sektör siyah çay örneklerinde çinko değerini 33.8-82.5 µg/g, yabancı kökenli siyah çay örneklerinde çinko değerini 36.5-127.1 µg/g, Milani ve ark. (2016) Brezilya'daki siyah çay örneklerinde çinko değerini 17-25 mg/kg, Görür ve ark. (2011) çinko değerini 13.41-48.27 µg/g, Arslan Toğrul (1995) Türk siyah çinko değerini 26-52 µg/g, Polechonska ve ark. (2015) Polonya'da poşet çaylarında çinko değerini 20.7-30.5 mg/kg arasında, siyah çay yapraklarında 277-860 mg/kg, Yemane ve ark. (2008) Etopya'da siyah çay örneklerinde çinko değerini 57.9-330.5 mg/kg, Gürses (1984) paketli Türk çaylarında çinko değerini 26-82 µg/g, Gebretsadik ve Chandravanshi (2010) Etopya'da siyah çay örneklerinde çinko değerini 20.2-21.6 mg/kg aralığında belirlemişlerdir. Dambiec ve ark. (2013) Polonya'da siyah poşet çaylarda çinko değerini 17.9-27.0 mg/kg aralığında belirlemişlerdir. Analiz sonucunda belirlediğimiz çinko değeri literatürde belirtilen değerler arasındadır.

Seylan siyah çay örneklerinde Cu, K, Mg, Zn miktarları daha yüksek belirlenirken, Türk siyah çay örneklerinde Fe, Mn ve Ca miktarları daha yüksek belirlenmiştir.

Siyah çay örneklerinde farklı demleme sürelerinde deme geçen mineral madde (Fe, Cu, K, Mn, Ca, Mg, Zn) içeriği değerlerine ilişkin varyans analiz (kareler ortalaması) sonuçları, Çizelge 4.3'de verilmiştir.

Çizelge 4.3. Siyah çay örneklerinde farklı demleme sürelerinde deme geçen mineral madde (Fe, Cu, K, Mn, Ca, Mg, Zn) içeriği değerlerine ilişkin varyans analiz (kareler ortalaması) sonuçları

Varyasyon Kaynakları	SD	Fe		Cu		K		Mn		Ca		Mg		Zn	
Çeşit	9	0.45	*	3.699	**	765013	**	14644	*	7540	**	45850	**	2.691	**
Süre	5	1.12	*	29.52	**	101856	**	16540	*	34730	**	30064	**	24.44	**
Çeşit * Süre	45	0.11	*	1.725	**	16619	**	188.191	*	976.02	**	385	**	0.401	**
Hata	120	0.02		0.008		4983		26.59		92.520		128.16		0.005	
G.Toplam	179														
VK (%)		4.58		6.24		1.45		5.29		5.2		3.04		1.53	

Ö.D. p> 0.05. *p< 0.05. **p< 0.01

Çizelge 4.3'den, materyali oluşturan demleme çayların incelenen tüm mineral madde (Fe, Cu, K, Mn, Ca, Mg, Zn) içerikleri yönünde oluşan farklılık, % 1 düzeyinde istatistiki olarak önemli olduğu görülmektedir. Bu durum, materyali oluşturan demleme çayların mineral madde içerikleri özelliği yönünden gösterdiği değişimin önemli olduğunu ve irdelenmesi gerektiğini ortaya koymaktadır.

Siyah çay örneklerinde farklı demleme sürelerinde deme geçen demirin (Fe) içerik ortalama değerleri (µg/g) ve LSD testine göre oluşan gruplar, Çizelge 4.4'de verilmiştir.

Çizelge 4.4. Siyah çay örneklerinde farklı demleme sürelerinde deme geçen demirin (Fe) içerik ortalama değerleri (µg/g) ve LSD testine göre oluşan gruplar

	Demleme Süreleri (dk.)						
Çay Örnekleri	5	10	15	30	45	60	Ortalama
1	3.94	3.63	3.28	3.46	3.38	3.43	3.52^{ab}
2	3.77	3.19	3.05	3.16	3.35	3.39	3.32^{c}
3	3.63	3.45	2.92	3.26	3.29	3.31	3.31^{c}
4	3.46	3.28	2.88	3.09	3.22	3.36	3.22^{cd}
5	3.69	3.03	2.62	2.88	3.33	3.35	3.15^{d}
6	3.99	3.25	3.06	3.88	3.72	3.71	3.60^{a}
7	3.54	3.44	3.14	3.63	3.51	3.31	3.43^{b}
8	3.73	3.53	3.47	3.49	3.26	3.06	3.42^{b}
9	3.91	3.61	3.49	3.75	3.39	3.14	3.55^{a}
10	3.92	3.38	3.81	3.72	3.55	3.21	3.60^{a}
Ortalama	3.76^{a}	$3.38b^{c}$	3.17^{d}	3.43^{b}	3.40^{bc}	3.33^{c}	3.41
	$LSD_{0.05}$ Çeşit: 0.103		$LSD_{0.05}$ Süre: 0.079		$LSD_{0.05}$ Çeşit*Süre: 0.252		

Çizelge 4.4'den, çay örneklerin, 5, 10, 15, 30, 45 ve 60 dk. demlemeleri ile demir içerikleri ortalama değerlerinin, 2.62 µg/g (5 nolu çay 15 dk.) ile 3.99 µg/g (6 nolu çay 5 dk.) arasında değişim gösterdiği; ortalama demir içeriklerinin 3.41 µg/g olduğu görülmektedir. 1, 6, 9 ve 10 nolu çay örnekleri en yüksek demir içeriklerinin

elde edildiği grubu oluştururken, 4 ve 5 nolu çay örnekleri en düşük demir içeriklerinin elde edildiği grubu oluşturmuşlardır. 5, 10, 15, 30, 45 ve 60 dk demlemeleri süreleri arasında demir içerikleri ortalama değerlerinin, 3.17 µg/g (15 dk.) ile 3.76 µg/g (5 dk.) arasında değişim gösterdiği; ortalama demir içeriklerinin 3.41 µg/g olduğu görülmektedir. 5 dk. demleme süreleri en yüksek demir içeriklerinin elde edildiği grubu oluştururken, 15 dk. demleme süreleri en düşük demir içeriklerinin elde edildiği grubu oluşturmuşlardır. Demir miktarı demleme süresi boyunca dalgalanmalar göstermiştir. Bu durumun sebebi, demirin fenolik bileşenlerle kompleksler oluşturması ile açıklanabilir.

Siyah çay örneklerinde farklı demleme sürelerinde deme geçen bakırın (Cu) içerik ortalama değerleri (µg/g) ve LSD testine göre oluşan gruplar, Çizelge 4.5'de verilmiştir.

Çizelge 4.5. Siyah çay örneklerinde farklı demleme sürelerinde deme geçen bakırın içerik ortalama değerleri (µg/g) ve LSD testine göre oluşan gruplar

	Demleme Süreleri (dk.)						
Çay Örnekleri	5	10	15	30	45	60	Ortalama
1	4.77	2.48	1.12	0.43	0.45	0.42	1.61^{c}
2	5.07	3.34	2.17	0.97	1.12	0.93	2.27^{a}
3	4.19	2.04	0.31	0.26	0.28	0.21	1.22^{f}
4	5.14	3.19	2.26	0.92	0.97	0.88	2.23^{a}
5	4.59	2.13	0.25	0.25	0.26	0.22	$1.28d^{e}$
6	1.19	0.86	0.81	0.78	0.78	0.71	0.86^{g}
7	1.83	1.26	1.16	1.15	1.15	0.89	1.24^{ef}
8	1.85	1.29	1.19	1.15	1.19	1.04	1.29^{de}
9	2.04	1.37	1.23	1.12	1.13	1.01	1.32^{d}
10	2.43	1.71	1.57	1.49	1.51	1.35	1.68^{b}
Ortalama	3.31^{a}	1.97^{b}	1.21^{c}	0.85^{d}	0.88^{d}	0.77^{e}	1.50
	$LSD_{0.05}$ Çeşit: 0.062		$LSD_{0.05}$ Süre: 0.048		$LSD_{0.05}$ Çeşit*Süre: 0.151		

Çizelge 4.5'den, çay örneklerin, 5, 10, 15, 30, 45 ve 60 dk. demlemeleri ile bakır içerikleri ortalama değerlerinin, 0.21 µg/g (3 nolu çay 60 dk.) ile 5.14 µg/g (4 nolu çay 5dk.) arasında değişim gösterdiği; ortalama bakır içeriklerinin 1.50 µg/g olduğu görülmektedir. 2 ve 4 nolu çay örnekleri en yüksek bakır içeriklerinin elde edildiği grubu oluştururken, 6 nolu çay örneği en düşük bakır içeriklerinin elde edildiği grubu oluşturmuşlardır. 5, 10, 15, 30, 45 ve 60 dk. demlemeleri süreleri arasında bakır içerikleri ortalama değerlerinin, 0.77 µg/g (60 dk.) ile 3.31 µg/g (5 dk.) arasında değişim gösterdiği; ortalama bakır içeriklerinin 1.50 µg/g olduğu görülmektedir. 5 dk

demleme süreleri en yüksek bakır içeriklerinin elde edildiği grubu oluştururken, 60 dk demleme süreleri en düşük bakır içeriklerinin elde edildiği grubu oluşturmuşlardır. Bakır miktarı demleme süresi boyunca dalgalanmalar göstermiştir. Bu durumun sebebi, bakırın fenolik bileşenlerle kompleksler oluşturması ile açıklanabilir.

Siyah çay örneklerinde farklı demleme sürelerinde deme geçen potasyumun (K) içerik ortalama değerleri (µg/g) ve LSD testine göre oluşan gruplar, Çizelge 4.6'de verilmiştir.

Çizelge 4.6. Siyah çay örneklerinde farklı demleme sürelerinde deme geçen potasyumun (K) içerik ortalama değerleri (µg/g) ve LSD testine göre oluşan gruplar

Çay Örnekleri	Demleme Süreleri (dk.) 5	10	15	30	45	60	Ortalama
1	4362.40	4644.01	4656.83	4873.220	4930.05	5080.01	4757.75^{e}
2	5695.60	5696.43	5766.01	5823.630	5866.08	5974.81	5803.76^{a}
3	5127.20	5232.40	5372.07	5445.670	5656.83	5817.62	5441.96^{d}
4	5392.80	5441.61	5523.21	5579.610	5622.43	5779.64	5556.55^{b}
5	5258.40	5358.44	5471.24	5523.670	5592.04	5795.63	5499.90^{c}
6	3978.01	4044.05	4163.64	4192.030	4256.12	4536.09	4194.99^{i}
7	4202.01	4220.41	4308.41	4386.830	4692.11	4862.04	4445.30^{f}
8	3979.62	4074.06	4102.04	4194.430	4198.42	4315.60	4144.02^{j}
9	4023.21	4269.62	4333.61	4354.810	4554.43	4597.07	4355.45^{g}
10	4047.20	4254.43	4299.67	4344.440	4371.62	4501.21	4303.09^{h}
Ortalama	4606.64^{f}	4723.54^{e}	4799.67^{d}	4871.83^{c}	4974.01^{b}	5125.97^{a}	4850.28
	$LSD_{0.05}$ Çeşit: 46.589		$LSD_{0.05}$ Süre: 36.088		$LSD_{0.05}$ Çeşit*Süre: 114.121		

Çizelge 4.6'den, çay örneklerin, 5, 10, 15, 30, 45 ve 60 dk demlemeleri ile potasyum içerikleri ortalama değerlerinin, 3978.01 µg/g (6 nolu çay 5 dk.) ile 5974.81 µg/g (2 nolu çay 60 dk.) arasında değişim gösterdiği; ortalama potasyum içeriklerinin 4850.28 µg/g olduğu görülmektedir. 2 nolu çay örneği en yüksek potasyum içeriklerinin elde edildiği grubu oluştururken, 8 nolu çay örneği en düşük potasyum içeriklerinin elde edildiği grubu oluşturmuşlardır. 5, 10, 15, 30, 45 ve 60 dk demlemeleri süreleri arasında potasyum içerikleri ortalama değerlerinin, 4606.64 µg/g (5 dk.) ile 5125.97 µg/g (60 dk.) arasında değişim gösterdiği; ortalama potasyum içeriklerinin 4850.28 µg/g olduğu görülmektedir. 60 dk demleme süreleri en yüksek potasyum içeriklerinin elde edildiği grubu oluştururken, 5 dk demleme süreleri en düşük potasyum içeriklerinin elde edildiği grubu oluşturmuşlardır. Demleme süresi artıkça siyah çay örneklerindeki potasyum içerikleri de artmıştır.

Siyah çay örneklerinde farklı demleme sürelerinde deme geçen manganın (Mn) içerik ortalama değerleri (µg/g) ve LSD testine göre oluşan gruplar, Çizelge 4.7'de verilmiştir.

Çizelge 4.7. Siyah çay örneklerinde farklı demleme sürelerinde deme geçen manganın (Mn) içerik ortalama değerleri (µg/g) ve LSD testine göre oluşan gruplar

Çay Örnekleri	Demleme Süreleri (dk.) 5	10	15	30	45	60	Ortalama
1	41.65	44.16	46.08	51.96	65.06	74.12	53.84^{h}
2	54.22	57.11	61.68	68.24	88.63	96.85	71.12^{f}
3	46.36	51.01	51.28	60.49	74.48	88.95	62.10^{g}
4	61.29	63.19	71.34	81.42	102.77	111.67	81.95^{e}
5	74.65	80.71	89.92	96.93	125.39	133.42	100.17^{d}
6	102.93	114.96	118.91	128.73	158.39	168.99	132.15^{a}
7	84.07	93.65	92.89	98.48	132.94	147.25	108.21^{c}
8	81.72	91.36	108.49	115.54	148.02	157.14	117.05^{b}
9	90.36	108.11	110.73	117.87	173.48	185.79	131.06^{a}
10	98.22	96.69	105.53	110.89	138.59	154.17	117.35^{b}
Ortalama	73.55^{f}	80.10^{e}	85.69^{d}	93.06^{c}	120.78^{b}	131.84^{a}	97.50
	$LSD_{0.05}$ Çeşit: 3.403		$LSD_{0.05}$ Süre: 2.636		$LSD_{0.05}$ Çeşit*Süre: 8.336		

Çizelge 4.7'den, çay örneklerin, 5, 10, 15, 30, 45 ve 60 dk demlemeleri ile mangan içerikleri ortalama değerlerinin, 41.65 µg/g (1 nolu çay 5 dk.) ile 185.79 µg/g (9 nolu çay 60 dk.) arasında değişim gösterdiği; ortalama mangan içeriklerinin 97.50 µg/g olduğu görülmektedir. 9 nolu çay örneği en yüksek mangan içeriklerinin elde edildiği grubu oluştururken, 1 nolu çay örneği en düşük mangan içeriklerinin elde edildiği grubu oluşturmuşlardır. 5, 10, 15, 30, 45 ve 60 dk demlemeleri süreleri arasında mangan içerikleri ortalama değerlerinin, 73.55 µg/g (5 dk.) ile 131.84 µg/g (60 dk.) arasında değişim gösterdiği; ortalama potasyum içeriklerinin 97.50 µg/g olduğu görülmektedir. 60 dk demleme süreleri en yüksek mangan içeriklerinin elde edildiği grubu oluştururken, 5 dk demleme süreleri en düşük mangan içeriklerinin elde edildiği grubu oluşturmuşlardır. Demleme süresi artıkça siyah çay örneklerindeki mangan içerikleri de artmıştır.

Siyah çay örneklerinde farklı demleme sürelerinde deme geçen kalsiyumun (Ca) içerik ortalama değerleri (µg/g) ve LSD testine göre oluşan gruplar, Çizelge 4.8'de verilmiştir.

Çizelge 4.8. Siyah çay örneklerinde farklı demleme sürelerinde deme geçen kalsiyumun (Ca) içerik ortalama değerleri (µg/g) ve LSD testine göre oluşan gruplar

Çay Örnekleri	Demleme Süreleri (dk.)						
	5	10	15	30	45	60	Ortalama
1	182.22	183.75	189.45	199.21	211.25	238.69	200.76^{ab}
2	149.41	195.31	209.96	205.52	227.59	249.89	206.28^{a}
3	157.85	167.26	173.32	193.05	215.52	267.24	195.71b^{c}
4	148.32	175.77	191.59	207.75	215.72	225.51	194.11^{c}
5	116.37	119.47	142.12	192.15	231.43	249.48	175.17^{e}
6	78.71	100.05	128.29	177.37	177.64	237.96	150.00^{f}
7	156.21	187.39	173.56	187.25	192.86	214.73	185.33^{d}
8	156.95	163.58	168.61	169.89	177.48	219.73	176.04^{e}
9	100.41	124.38	130.27	161.92	168.66	232.98	153.10^{f}
10	178.62	196.68	200.93	201.84	208.71	251.55	206.39^{a}
Ortalama	142.51^{f}	161.36^{e}	170.81^{d}	189.60^{c}	202.69^{b}	238.78^{a}	184.29
	$LSD_{0.05}$ Çeşit: 6.348		$LSD_{0.05}$ Süre: 4.917		$LSD_{0.05}$ Çeşit*Süre: 15.549		

Çizelge 4.8'den, çay örneklerin, 5, 10, 15, 30, 45 ve 60 dk demlemeleri ile kalsiyum içerikleri ortalama değerlerinin, 78.71 µg/g (6 nolu çay 5 dk.) ile 267.24 µg/g (3 nolu çay 60 dk.) arasında değişim gösterdiği; ortalama kalsiyum içeriklerinin 184.29 µg/g olduğu görülmektedir. 1, 2 ve 10 nolu çay örnekleri en yüksek kalsiyum içeriklerinin elde edildiği grubu oluştururken, 9 nolu çay örneği en düşük kalsiyum içeriklerinin elde edildiği grubu oluşturmuşlardır. 5, 10, 15, 30, 45 ve 60 dk demlemeleri süreleri arasında kalsiyum içerikleri ortalama değerlerinin, 142.51 µg/g (5 dk.) ile 238.78 µg/g (60 dk.) arasında değişim gösterdiği; ortalama kalsiyum içeriklerinin 184,29 µg/g olduğu görülmektedir. 60 dk demleme süreleri en yüksek kalsiyum içeriklerinin elde edildiği grubu oluştururken, 5 dk demleme süreleri en düşük kalsiyum içeriklerinin elde edildiği grubu oluşturmuşlardır. Demleme süresi artıkça siyah çay örneklerindeki kalsiyum içerikleri de artmıştır.

Siyah çay örneklerinde farklı demleme sürelerinde deme geçen magnezyumun (Mg) içerik ortalama değerleri (µg/g) ve LSD testine göre oluşan gruplar, Çizelge 4.9'de verilmiştir.

Çizelge 4.9. Siyah çay örneklerinde farklı demleme sürelerinde deme geçen magnezyumun (Mg) içerik ortalama değerleri (µg/g) ve LSD testine göre oluşan gruplar

Çay Örnekleri	Demleme Süreleri (dk.) 5	10	15	30	45	60	Ortalama
1	323.31	326.37	344.92	356.01	387.83	425.24	360.61^{e}
2	337.35	363.86	371.19	379.78	413.78	428.90	382.48^{d}
3	374.22	377.08	390.37	415.06	445.63	464.71	411.18^{c}
4	416.96	420.14	441.71	447.69	465.04	494.12	447.61^{a}
5	398.87	402.05	423.45	433.35	467.81	501.32	437.81^{b}
6	267.99	280.17	287.98	296.03	303.82	315.51	291.91^{g}
7	327.43	368.30	377.02	385.14	405.81	416.01	379.95^{d}
8	284.67	311.85	320.11	327.63	347.71	357.95	324.99^{f}
9	301.49	341.16	351.09	359.98	382.03	393.68	354.90e
10	249.59	321.35	329.35	337.45	353.96	363.74	325.91^{f}
Ortalama	328.19^{f}	351.23^{e}	363.72^{d}	373.81^{d}	397.34^{b}	416.12^{a}	371.73
	$LSD_{0.05}$ Çeşit: 7.471		$LSD_{0.05}$ Süre: 5.787		$LSD_{0.05}$ Çeşit*Süre: 18.301		

Çizelge 4.9'den, çay örneklerin, 5, 10, 15, 30, 45 ve 60 dk demlemeleri ile magnezyum içerikleri ortalama değerlerinin, 249.59 µg/g (10 nolu çay 5 dk.) ile 501.32 µg/g (5 nolu çay 60 dk.) arasında değişim gösterdiği; ortalama magnezyum içeriklerinin 371.73 µg/g olduğu görülmektedir. 1 nolu çay örneği en yüksek magnezyum içeriklerinin elde edildiği grubu oluştururken, 6 nolu çay örneği en düşük magnezyum içeriklerinin elde edildiği grubu oluşturmuşlardır. 5, 10, 15, 30, 45 ve 60 dk demlemeleri süreleri arasında magnezyum içerikleri ortalama değerlerinin, 328.19 µg/g (5 dk.) ile 416.12 µg/g (60 dk.) arasında değişim gösterdiği; ortalama magnezyum içeriklerinin 371.73 µg/g olduğu görülmektedir. 60 dk demleme süreleri en yüksek magnezyum içeriklerinin elde edildiği grubu oluştururken, 5 dk demleme süreleri en düşük magnezyum içeriklerinin elde edildiği grubu oluşturmuşlardır. Demleme süresi artıkça siyah çay örneklerindeki kalsiyum içerikleri de artmıştır.

Siyah çay örneklerinde farklı demleme sürelerinde deme geçen çinkonun (Zn) içerik ortalama değerleri (µg/g) ve LSD testine göre oluşan gruplar, Çizelge 4.10'da verilmiştir.

Çizelge 4.10. Siyah çay örneklerinde farklı demleme sürelerinde deme geçen çinkonun (Zn) içerik ortalama değerleri (µg/g) ve LSD testine göre oluşan gruplar

Çay Örnekleri	Demleme Süreleri (dk.)						
	5	10	15	30	45	60	Ortalama
1	3.23	4.17	4.71	4.36	3.99	3.94	4.07^{f}
2	3.51	5.23	5.61	5.02	4.77	4.27	4.74^{d}
3	3.19	4.58	4.81	4.73	4.72	4.12	4.36^{e}
4	3.54	4.83	5.71	5.04	4.82	4.48	4.74^{d}
5	3.49	5.36	5.59	5.08	4.83	4.39	4.79^{c}
6	3.54	5.47	6.91	5.49	4.79	4.22	5.07^{b}
7	3.61	6.27	6.93	5.56	4.73	4.28	5.23^{a}
8	3.74	6.35	6.97	5.64	4.72	4.19	5.27^{a}
9	3.51	5.94	6.34	5.51	4.76	4.23	5.05^{b}
10	3.57	6.06	6.62	5.42	4.72	4.11	5.08^{b}
Ortalama	3.49^{f}	5.43^{b}	6.02^{a}	5.19^{c}	4.69^{d}	4.22^{e}	4.84
	$LSD_{0.05}$ Çeşit: 0.048		$LSD_{0.05}$ Süre: 0.038		$LSD_{0.05}$ Çeşit*Süre: 0.119		

Çizelge 4.10'dan, çay örneklerin, 5, 10, 15, 30, 45 ve 60 dk demlemeleri ile çinko içerikleri ortalama değerlerinin, 3.19 µg/g (3 nolu çay 5 dk.) ile 6.97 µg/g (8 nolu çay 15 dk.) arasında değişim gösterdiği; ortalama çinko içeriklerinin 4.84 µg/g olduğu görülmektedir. 7 ve 8 nolu çay örnekleri en yüksek çinko içeriklerinin elde edildiği grubu oluştururken, 1 nolu çay örneği en düşük çinko içeriklerinin elde edildiği grubu oluşturmuşlardır. 5, 10, 15, 30, 45 ve 60 dk demlemeleri süreleri arasında çinko içerikleri ortalama değerlerinin, 3.49 µg/g (5 dk.) ile 6.02 µg/g (15 dk.) arasında değişim gösterdiği; ortalama çinko içeriklerinin 4.84 µg/g olduğu görülmektedir. 15 dk demleme süreleri en yüksek çinko içeriklerinin elde edildiği grubu oluştururken, 5 dk demleme süreleri en düşük çinko içeriklerinin elde edildiği grubu oluşturmuşlardır.

Kaçar ve ark.(1991) Çaykur, özel sektör ve yabancı kökenli çaylardan çeşitli maddelerin deme geçme oranlarını araştırmışlardır. Denemede 10 g çay 100 °C'daki 250 mL arı su ile (25:1 oranında) karıştırılmış ve 10 dakika sonra deme geçen madde miktarları belirlemiştir. Deme geçen demir oranı Çaykur çaylarında % 0.5-15.9, özel sektör çaylarında % 0.5-12.9, yabancı kökenli çaylarda % 0.8-18.5 arasında değişmektedir. Deme geçen bakır oranı Çaykur çaylarında % 8.4-19.7, özel sektör çaylarında % 8.8-37.8, yabancı kökenli çaylarda % 1.4-29.9 arasında değişmektedir. Deme geçen potasyum oranı Çaykur çaylarında % 51.2-91.2, özel sektör çaylarında % 61.7-79.0, yabancı kökenli çaylarda %59.8-89.5 arasında değişmektedir. Deme geçen mangan oranı Çaykur çaylarında % 14.9-25.6, özel sektör çaylarında % 14.9-26.8,

yabancı kökenli çaylarda % 20.1-44.1 arasında değişmektedir. Deme geçen kalsiyum oranı Çaykur çaylarında % 2.7-11.6, özel sektör çaylarında % 4.8-21.1, yabancı kökenli çaylarda % 3.5-23.4 arasında değişmektedir. Deme geçen magnezyum oranı Çaykur çaylarında % 15.5-27.2, özel sektör çaylarında % 13.1-26.1, yabancı kökenli çaylarda % 23.1-33.4 arasında değişmektedir. Deme geçen çinko oranı Çaykur çaylarında % 7.7-45.7, özel sektör çaylarında % 7.4-19.5, yabancı kökenli çaylarda % 15.2-48.9 arasında değişmektedir.

Gürses ve Artık (1982) paketli Türk çaylarında deme geçen demir miktarı oranını % 4.0-9.0, bakır miktarı oranını % 10.0-34.2 arasında değiştiğini saptamışlardır. Gürses ve Artık (1983) Türk çaylarında deme geçen potasyum miktarının % 14.1 ile % 31.0 arasında, kalsiyum miktarının % 0.7 ile % 9.4 arasında değiştiğini belirlemişlerdir. Gürses (1984) Türk çaylarında deme geçen mangan miktarının % 23-65 arasında, magnezyum miktarının % 14.7-44.1 arasında, Zn miktarının % 6-39 arasında değiştiğini saptamıştır.

Arslan ve Toğrul (1995) siyah Türk çaylarını 10,15 ve 20 dakika demlemiştir demleme sonucunda demir değerleri sırasıyla 4.1-7.2 µg/g, 4.6-7.4 µg/g ve 4.6-7.4 µg/g, Gebretsadik ve Chandravanshi (2010) Etopya'da siyah çayları demlemişler demleme sonucunda demir değerini 0.98-1.56 mg/L, Fernandez ve ark. (2002) İspanya'da farklı ülkelere ait siyah çay üzerinde 3 ve 5 dakika demleme süreleri sonucunda sırasıyla demir değerini 0.03-0.23 mg/L ve 0.03-0.16 mg/L olarak belirlemişlerdir.

Arslan ve Toğrul (1995) siyah Türk çaylarını 10, 15 ve 20 dakika demlemiştir demleme sonucunda potasyum değerleri sırasıyla 2414-3160 µg/g, 2426-3240 µg/g ve 2431-3245 µg/g, Gebretsadik ve Chandravanshi (2010) Etopya'da siyah çayları demlemişler demleme sonucunda potasyum değerini 110-124 mg/L, Fernandez ve ark. (2002) İspanya'da farklı ülkelere ait siyah çay üzerinde 3 ve 5 dakika demleme süreleri sonucunda sırasıyla potasyum değerini 205-280 mg/L ve 179-364 mg/L olarak belirlemişlerdir.

Shen ve Chen (2008) siyah çaydan deme geçen ortalama demir değerinin % 30.9, ortalama bakır değerinin % 21.8, magnezyum değerinin % 50.6, çinko değerinin % 9.6 olduğunu belirtmişlerdir.

Demleme sonucu belirlediğimiz mineral madde değerleri literatörde belirtilen değerlerle paralellik göstermektedir.

Yaptığımız araştırma sonuçlarına göre Seylan ve Türk siyah çaylardaki mineral madde miktarları farklı bulunmuştur. Çayın yetiştiği toprak yapısı, iklim şartları, kullanılan yaprağın yaşı, çayın çeşidi, çayın hasat sezonu, çayın işleme teknolojisi, çayın depolanması gibi faktörler çayın yapısındaki mineral madde miktarlarının farklı olmasına neden olmaktadır. Ayrıca demleme şekli de deme geçen mineral madde miktarını etkilemektedir.

4.2. Antioksidan Aktiviteleri

Etanol ekstresinde siyah çay örneklerinde antioksidan aktivitesi değerlerine ilişkin varyans analiz sonuçları, Çizelge 4.11'de verilmiştir.

Çizelge 4.11. Etanol ekstresinde siyah çay örneklerinde antioksidan aktivitesi değerlerine ilişkin varyans analiz (kareler ortalaması) sonuçları

Varyasyon Kaynakları	SD	DPPH		ABTS	
Çeşit	9	999.828	**	22.878	**
Tekrar	2	0.568	ÖD	0.101	ÖD
Hata	18	0.436		0.275	
G.Toplam	29				
VK (%)		1.45		5.28	

Ö.D. p> 0.05. *p< 0.05. **p< 0.01

Çizelge 4.11'den, materyali oluşturan çayların incelenen antioksidan aktiviteleri (DPPH ve ABTS) içerikleri yönünde oluşan farklılık, % 1 düzeyinde istatistiki olarak önemli olduğu görülmektedir. Bu durum, materyali oluşturan çayların antioksidan özelliği yönünden gösterdiği değişimin önemli olduğunu ve irdelenmesi gerektiğini ortaya koymaktadır.

Etanol ekstresinde siyah çay örneklerinde antioksidan aktivitesinin ortalama IC_{50} değerleri (µg/mL) ve LSD testine göre oluşan gruplar, Çizelge 4.12'de verilmiştir.

Çizelge 4.12. Etanol ekstresinde siyah çay örneklerinde antioksidan aktivitesinin ortalama IC_{50} değerleri (µg/mL) ve LSD testine göre oluşan gruplar

Örnekler	DPPH	ABTS
1	30.65^{g}	9.21^{d}
2	31.81^{f}	8.41^{d}
3	23.91^{j}	7.05^{e}
4	28.23^{h}	6.38^{e}
5	26.41^{i}	6.96^{e}
6	62.51^{c}	14.78^{a}
7	65.35^{a}	11.03^{c}
8	63.69^{b}	11.53^{bc}
9	59.71^{e}	12.36^{b}
10	61.21^{d}	11.63^{bc}
Ortalama	45.35	9.93
$LSD_{0.05}$	1.133	0.9
BHA	9.617	1.243
BHT	53.054	3.384
α-TOC	10.127	6.533

Çizelge 4.12'den, çay örneklerinin, DPPH serbest radikal giderim aktivitesi IC_{50} ortalama değerlerinin, 23.91 µg/mL (3 nolu çay) ile 65.35 µg/mL (7 nolu çay) arasında değişim gösterdiği; ortalama DPPH serbest radikal giderim aktivitesi IC_{50} değeri 45.34 µg/mL olduğu görülmektedir. 3 nolu çay örneği en yüksek DPPH serbest radikal giderim aktivitesi gösteren grubu oluştururken, 7 nolu çay çeşiti en düşük DPPH serbest radikal giderim aktivitesi gösteren grubu oluşturmuştur. Tüm çay örneklerindeki DPPH serbest radikal giderim aktivitesi standart olarak kullanılan BHA ve α-TOC'dan düşük belirlenmiştir. 1, 2, 3, 4 ve 5 nolu çay örneklerindeki DPPH serbest radikal giderim aktivitesi, standart olarak kullanılan BHT 'den yüksek belirlenmiştir.

Çizelge 4.12'de görüldüğü gibi çay örneklerinin, ABTS katyon radikali giderim aktivitesi IC_{50} ortalama değerlerinin, 6.38 µg/mL (4 nolu çay) ile 14.78 µg/mL (6 nolu çay) arasında değişim gösterdiği; ortalama ABTS katyon radikali giderim aktivitesi IC_{50} değeri 9.93 µg/mL olduğu görülmektedir. 3, 4 ve 5 nolu çay örnekleri en yüksek ABTS katyon radikali giderim aktivitesi gösteren grubu oluştururken, 6 nolu çay çeşiti en düşük ABTS katyon radikali giderim aktivitesi gösteren grubu oluşturmuşlardır. Tüm çay örneklerindeki ABTS katyon radikali giderim aktivitesi standart olarak kullanılan BHA ve BHT'den düşük belirlenmiştir. Sadece 4 nolu çay örneğindeki ABTS katyon

radikali giderim aktivitesi standart olarak kullanılan α-TOC'dan daha yüksek olarak belirlenmiştir.

Siyah çay örneklerinde farklı demleme sürelerinde antioksidan aktivitesi değerlerine ilişkin varyans analiz (kareler ortalaması) sonuçları, Çizelge 4.13' te verilmiştir.

Çizelge 4.13. Siyah çay örneklerinde farklı demleme sürelerinde antioksidan aktivitesi değerlerine ilişkin varyans analiz (kareler ortalaması) sonuçları

Varyasyon Kaynakları	SD	DPPH		ABTS	
Çeşit	9	4174.003	**	1266.030	**
Süre	5	1268.459	**	157.004	**
Çeşit * Süre	45	19.475	**	1.748	**
Hata	120	0.844		0.332	
G.Toplam	179				
VK (%)		1.51		2.77	

Ö.D. p> 0.05. *p< 0.05. **p< 0.01

Çizelge 4.13'den, materyali oluşturan demleme çayların incelenen antioksidan aktivitesi yönünde oluşan farklılık, % 1 düzeyinde istatistiki olarak önemli olduğu görülmektedir. Bu durum, materyali oluşturan demeleme çayların antioksidan aktivitesi özelliği yönünden gösterdiği değişimin önemli olduğunu ve irdelenmesi gerektiğini ortaya koymaktadır.

Siyah çay örneklerinde farklı demleme sürelerinde DPPH serbest radikal giderim aktivitesinin ortalama IC_{50} değerleri (µg/mL) ve LSD testine göre oluşan gruplar , Çizelge 4.14'de verilmiştir.

Çizelge 4.14. Siyah çay örneklerinde farklı demleme sürelerinde DPPH serbest radikal giderim aktivitesinin ortalama IC_{50} değerleri (µg/mL) ve LSD testine göre oluşan gruplar

	Demleme Süreleri (dk.)						
Çay Örnekleri	5	10	15	30	45	60	Ortalama
1	66.32	56.29	54.83	47.58	43.62	40.96	51.60^{e}
2	55.06	42.54	41.21	41.15	40.84	39.39	43.37^{h}
3	61.18	54.71	52.85	44.33	44.25	43.96	50.21^{f}
4	54.52	48.38	47.94	45.42	36.74	36.63	44.94g
5	50.92	43.85	43.56	40.88	39.91	38.59	42.95^{h}
6	84.01	78.86	76.65	75.22	73.19	71.81	76.62^{a}
7	86.82	73.76	73.06	72.89	72.81	70.76	75.02^{c}
8	90.99	79.13	78.11	70.63	68.51	63.61	75.16^{c}
9	82.23	75.87	73.29	67.25	67.15	66.74	72.09^{d}
10	89.23	77.99	74.41	73.87	70.41	69.87	75.96^{b}
Ortalama	72.13^{a}	63.14^{b}	61.59^{c}	57.92^{d}	55.74^{e}	54.23^{f}	60.79
	LSD0.05 Çeşit: 0.606		LSD0.05 Süre: 0.469		LSD0.05 Çeşit*Süre:1.485		
BHA	1.243						
BHT	3.384						
α-TOC	6.533						

Çizelge 4.14'den, çay örneklerin, 5, 10, 15, 30, 45 ve 60 dk demlemeleri ile DPPH serbest radikal giderim aktivitesinin IC_{50} ortalama değerlerinin, 39.39 µg/g (2 nolu çay 60 dk.) ile 90.99 µg/mL (8 nolu çay 5 dk.) arasında değişim gösterdiği; ortalama DPPH serbest radikal giderim aktivitesi IC_{50} değerinin 60.79 µg/mL olduğu görülmektedir. 6 nolu çay örneği en yüksek DPPH serbest radikal giderim aktivitesi IC_{50} değerinin elde edildiği grubu oluştururken, 2 ve 5 nolu çay örnekleri en düşük DPPH serbest radikal giderim aktivitesi IC_{50} değerinin elde edildiği grubu oluşturmuşlardır. 5, 10, 15, 30, 45 ve 60 dk. demlemeleri süreleri arasında DPPH serbest radikal giderim aktivitesi IC_{50} ortalama değerlerinin, 54.23 µg/mL (60 dk.) ile 72.13 µg/mL (5 dk.) arasında değişim gösterdiği; ortalama DPPH serbest radikal giderim aktivitesi IC_{50} değerinin 60.79 µg/g olduğu görülmektedir. DPPH serbest radikal giderim aktivitesi demleme süresi artıkça artmaktadır. 60 dk. demleme süresi boyunca tüm çay örneklerindeki DPPH serbest radikal giderim aktivitesi standart olarak kullanılan BHA, BHT ve α-TOC'dan düşük belirlenmiştir.

Siyah çay örneklerinde farklı demleme sürelerinde ABTS katyon radikali giderim aktivitesinin ortalama IC50 değerleri (µg/mL) ve LSD testine göre oluşan gruplar, Çizelge 4.15'de verilmiştir.

Çizelge 4.15. Siyah çay örneklerinde farklı demleme sürelerinde ABTS katyon radikali giderim aktivitesinin ortalama IC_{50} değerleri (µg/mL) ve LSD testine göre oluşan gruplar

Çay Örnekleri	Demleme Süreleri (dk.) 5	10	15	30	45	60	Ortalama
1	20.82	17.96	17.68	15.56	15.24	14.48	16.96[e]
2	17.87	15.44	15.21	14.26	13.81	11.43	14.67[f]
3	17.15	15.41	14.07	12.25	11.99	9.06	13.32[g]
4	15.22	11.81	10.46	8.42	8.17	8.01	10.35[h]
5	13.91	12.23	11.95	8.32	8.21	7.67	10.38[h]
6	33.62	31.23	31.14	29.15	30.06	28.93	30.69[a]
7	31.29	30.83	28.32	28.24	27.99	27.37	29.01[b]
8	32.26	28.84	28.51	27.18	27.11	26.15	28.34[c]
9	32.45	31.41	29.07	27.23	26.09	24.55	28.47[c]
10	28.49	27.99	26.88	24.56	24.52	23.06	25.92[d]
Ortalama	24.31[a]	22.32[b]	21.33[c]	19.52[d]	19.32[d]	18.07[e]	20.81
	$LSD_{0.05}$ Çeşit: 0.380		$LSD_{0.05}$ Süre: 0.294		$LSD_{0.05}$ Çeşit*Süre: 0.931		
BHA	9.617						
BHT	53.054						
α-TOC	10.127						

Çizelge 4.15'ten, çay örneklerin, 5, 10, 15, 30, 45 ve 60 dk demlemeleri ile ABTS katyon radikali giderim aktivitesinin IC_{50} ortalama değerlerinin, 10.35 µg/g (4 nolu çay 60 dk.) ile 33.62 µg/mL (6 nolu çay 5 dk.) arasında değişim gösterdiği; ortalama ABTS katyon radikali giderim aktivitesi IC_{50} değerinin 20.81 µg/mL olduğu görülmektedir. 6 nolu çay örneği en yüksek ABTS katyon radikali giderim aktivitesi IC_{50} değerinin elde edildiği grubu oluştururken, 4 ve 5 nolu çay örnekleri en düşük ABTS katyon radikali giderim aktivitesi IC_{50} değerinin elde edildiği grubu oluşturmuşlardır. 5, 10, 15, 30, 45 ve 60 dk. demlemeleri süreleri arasında ABTS katyon radikali giderim aktivitesi IC_{50} ortalama değerlerinin, 18.07 µg/mL (60 dk.) ile 24.31 µg/mL (5 dk.) arasında değişim gösterdiği; ortalama ABTS katyon radikali giderim aktivitesi IC_{50} değerinin 20.81 µg/g olduğu görülmektedir. ABTS katyon radikali giderim aktivitesi demleme süresi artıkça artmaktadır. 60 dk. demleme süresi boyunca tüm çay örneklerindeki ABTS katyon radikali giderim aktivitesi standart olarak kullanılan BHA ve α-TOC'dan düşük belirlenirken, BHT'den ise yüksek belirlenmiştir. Kelebek (2016) farklı dakikalarda siyah çayı demlemişler, demleme süresi artıkça ABTS katyon radikal giderim aktivitesi değeri artığını belirmişlerdir.

4.3. Fenolik Bileşenler

4.3.1. Toplam Fenolik ve Flavonoid İçeriklerinin Belirlenmesi

Metanol ekstresinde siyah çay örneklerinde toplam fenolik ve flavonoid madde değerlerine ilişkin varyans analiz (kareler ortalaması) sonuçları, Çizelge 4.16'da verilmiştir.

Çizelge 4.16. Metanol ekstresinde siyah çay örneklerinde toplam fenolik ve flavonoid madde değerlerine ilişkin varyans analiz (kareler ortalaması) sonuçları

Varyasyon Kaynakları	SD	Toplam Fenolik		Toplam Flavonoid	
Çeşit	9	1821.020	**	18.520	**
Tekrar	2	92.310	ÖD	1.035	ÖD
Hata	18	73.090		0.763	
G.Toplam	29				
VK (%)		5.80		7.52	

Ö.D. p> 0.05. *p< 0.05. **p< 0.01

Çizelge 4.16'den, materyali oluşturan çayların incelenen toplam fenolik ve flavonoid içerikleri yönünde oluşan farklılık, % 1 düzeyinde istatistiki olarak önemli olduğu görülmektedir. Bu durum, materyali oluşturan çayların toplam fenolik ve flavonoid özelliği yönünden gösterdiği değişimin önemli olduğunu ve irdelenmesi gerektiğini ortaya koymaktadır.

Metanol ekstresinde siyah çay örneklerinde toplam fenolik (mgGAE/g) ve flavonoid madde (mg QE/g) içeriklerinin ortalama değerleri ve LSD testine göre oluşan gruplar, Çizelge 4.17'de verilmiştir.

Çizelge 4.17. Metanol ekstresinde siyah çay örneklerinde toplam fenolik (mg GAE/g) ve flavonoid madde (mg QE/g) içeriklerinin ortalama değerleri ve LSD testine göre oluşan gruplar

Örnekler	Toplam Fenolik	Toplam Flavonoid
1	150.35^{d}	10.85^{d}
2	170.12^{bc}	12.81^{c}
3	175.92^{ab}	13.42^{bc}
4	160.57^{cd}	14.81^{ab}
5	185.63^{a}	15.83^{a}
6	125.47^{ef}	10.13^{d}
7	115.43^{f}	9.93^{d}
8	135.28^{e}	9.82^{d}
9	122.54^{ef}	10.55^{d}
10	132.51^{e}	8.02^{e}
Ortalama	147.51	11.62
$LSD_{0.05}$	14.665	1.495

Çizelge 4.17'den, çay örneklerinin, toplam fenolik madde içeriklerinin ortalama değerlerinin, 115.43 mg GAE/g çay (7 nolu çay) ile 185.63 mg GAE/g çay (5 nolu çay) arasında değişim gösterdiği; ortalama toplam fenolik madde içeriklerinin 147.51 mg GAE/g çay olduğu görülmektedir. 5 nolu çay örneği en yüksek toplam fenolik madde içeriği gösteren grubu oluştururken, 6, 7 ve 9 nolu çay örnekleri en düşük toplam fenolik madde içeriği gösteren grubu oluşturmuştur. Bulduğumuz bu değerler, literatörde belirtilen değerlerden genellikle daha yüksek belirlenmiştir. Siyah Türk çaylarında toplam fenolik madde miktarları Türkmen (2007) 47.05-83.40 mg GAE /g, Özdemir (2006) 37.90-83.55 mg GAE/g, Türkmen ve ark. (2006) 33.3-131.9 mg GAE/g, Avcı (2006) 56-119 mg GAE /g olarak belirlemişlerdir. Yabancı orijinli siyah çay örneklerinde toplam fenolik madde miktarları ise Khokhar ve Magnusdottir (2002) 134.9 mg GAE/g, Chan ve ark (2007) 60.61 ve 74.09 mg GAE/g, Bramati ve ark. (2003) 105 mg GAE/g, Lee ve ark. (2003) 124 mg GAE/g olarak belirlemişlerdir.

Çizelge 4.17'den, çay örneklerinin, toplam flavonoid madde içeriklerinin ortalama değerlerinin, 8.02 mg QE/g (10 nolu çay) ile 15.83 mg QE/g (5 nolu çay) arasında değişim gösterdiği; ortalama toplam flavonoid madde içeriklerinin 11.62 mg QE/g çay olduğu görülmektedir. 4 ve 5 nolu çay örnekleri en yüksek toplam flavonoid madde içeriği gösteren grubu oluştururken, 10 nolu çay örneği en düşük toplam flavonoid madde içeriği gösteren grubu oluşturmuştur. Metanol ekstrelerinde siyah çaylarda belirlenen toplam flavonoid miktarı, Şerbetçi (2007) meyan (*Glycyrrhiza*

glabra L.) bitkisinin kök kısmından elde edilen su ve etanol ekstrelerinde sırasıyla 5.1 µg QE /mg ve 4.2 µg QE /mg belirledikleri değerden yüksek belirlenirken, Seylan siyah çay örneklerinde belirlenen toplam flavonoid miktarı, Boğa (2012) *Cirsium leucopsis* ve *Cirsium sipyleum* bitkilerinde metanol ekstresilerinde sırasıyla 14.04 ± 0.65 µg QE/g, 11.82 ± 0.65 µg QE/g belirledikleri değere paralel belirlenirken, Türk siyah çay örneklerinde toplam flavonoid miktarı ise Boğa (2012) belirledikleri değerden daha düşük olarak belirlenmiştir.

Seylan siyah çay örneklerinde metanol ekstrelerinde deme geçen toplam fenolik ve toplam flavonoid madde miktarları Türk siyah çay örneklerinden daha yüksek belirlenmiştir.

Siyah çay örneklerinde farklı demleme sürelerinde deme geçen toplam fenolik ve flavonoid madde içeriklerine ilişkin varyans analiz(kareler ortalaması) sonuçları, çizelge 4.18' te verilmiştir.

Çizelge 4.18. Siyah çay örneklerinde farklı demleme sürelerinde deme geçen toplam fenolik ve flavonoid madde içeriklerine ilişkin varyans analiz(kareler ortalaması) sonuçları

Varyasyon Kaynakları	SD	Toplam Fenolik		Toplam Flavonoid	
Çeşit	9	301490	**	17669.130	**
Süre	5	105669	**	8868.734	**
Çeşit * Süre	45	2868.460	**	70.793	**
Hata	120	174.800		33.950	
G.Toplam	179				
VK (%)		4.01		5.33	

Ö.D. p> 0.05. *p< 0.05. **p< 0.01

Çizelge 4.18'den, materyali oluşturan demleme çayların incelenen toplam fenolik ve flavonoid madde içeriklerinin yönünde oluşan farklılık, % 1 düzeyinde istatistiki olarak önemli olduğu görülmektedir. Bu durum, materyali oluşturan demeleme çayların antioksidan aktivitesi özelliği yönünden gösterdiği değişimin önemli olduğunu ve irdelenmesi gerektiğini ortaya koymaktadır.

Siyah çay örneklerinde farklı demleme sürelerinde deme geçen toplam fenolik madde içeriğinin ortalama değerleri (mg GAE/L) ve LSD testine göre oluşan gruplar, Çizelge 4.19'da verilmiştir.

Çizelge 4.19. Siyah çay örneklerinde farklı demleme sürelerinde deme geçen toplam fenolik madde içeriğinin ortalama değerleri (mg GAE/L) ve LSD testine göre oluşan gruplar

Çay Örnekleri	Demleme Süreleri (dk.)						
	5	10	15	30	45	60	Ortalama
1	200.53	290.41	310.52	410.62	460.81	470.24	357.19^{e}
2	310.24	370.04	410.57	440.41	460.71	480.13	412.02^{d}
3	330.63	410.92	420.92	440.73	540.11	570.32	452.27^{c}
4	350.47	420.62	490.64	490.72	560.23	580.24	482.15^{b}
5	420.41	440.51	530.78	580.51	580.74	580.81	522.29^{a}
6	150.91	160.63	200.51	220.13	220.52	230.45	197.19^{i}
7	170.16	170.87	190.67	200.33	220.71	230.17	197.15^{i}
8	190.63	190.67	240.32	270.44	280.35	280.44	242.14^{f}
9	160.87	180.53	190.25	240.32	240.32	260.37	212.11^{h}
10	150.26	180.22	230.17	240.53	260.91	280.17	223.71^{g}
Ortalama	243.51^{f}	281.54^{e}	321.54^{d}	353.47^{c}	382.54^{b}	396.33^{a}	329.82
	$LSD_{0.05}$ Çeşit: 8.726		$LSD_{0.05}$ Süre: 6.759		$LSD_{0.05}$ Çeşit*Süre: 21.374		

Çizelge 4.19'dan, çay örneklerin, 5, 10, 15, 30, 45 ve 60 dk demlemeleri ile toplam fenolik madde içeriğinin ortalama değerlerinin, 150.26 mg GAE/L (10 nolu çay 5 dk.) ile 580.81 mg GAE/L (5 nolu çay 60 dk.) arasında değişim gösterdiği; ortalama toplam fenolik madde içeriğinin değerinin 329.82 mg GAE/L olduğu görülmektedir. 5 nolu çay örneği en yüksek toplam fenolik madde içeriği değerinin elde edildiği grubu oluştururken, 6 ve 7 nolu çay örnekleri en düşük toplam fenolik madde içeriği değerinin elde edildiği grubu oluşturmuşlardır. 5, 10, 15, 30, 45 ve 60 dk demlemeleri süreleri arasında toplam fenolik madde içerikleri ortalama değerlerinin, 243.51 mg GAE/L (5 dk.) ile 396.33 mg GAE/L (60 dk.) arasında değişim gösterdiği; ortalama toplam fenolik madde içeriklerinin 329.82 mg GAE/L olduğu görülmektedir. 60 dk. demleme süreleri en yüksek toplam fenolik madde içeriklerinin elde edildiği grubu oluştururken, 5 dk. demleme süreleri en düşük toplam fenolik madde içeriklerinin elde edildiği grubu oluşturmuşlardır. Deme geçen toplam fenolik madde miktarı, demleme süresi artıkça artıyor. Seylan siyah çaylardaki toplam fenolik madde miktarı daha yüksek olarak belirlenmiştir. Belirlediğimiz değerler Bravo ve ark. (2007) 93.62 mg/100ml, Manzocco ve ark. (1998) 801.16 mg GAE/L, Almajano ve ark.(2008) 1844±15.7 mg GAE/L belirtikleri değerlerden daha düşük belirlenmiştir. Türk siyah çaylarda tespit edilen değerler Ramalho ve ark. (2013) tarafından belirtilen değerler ile paralellik gösterirken, Seylan siyah çaylarda tespit edilen değerler Ramalho ve ark. (2013) tarafından belirtilen değerlerlerden daha yüksek belirlenmiştir. Ramalho ve ark. (2013) siyah

çayları 2.5, 5, 7.5, 10, 15, 20, 25,30 dakikalarda demlemişler. Fenolik madde sırasıyla; mg gallik asit/g olarak 95.6-169.1, 170.2-205.6, 97.8-253.1, 178.5-274, 163.2-284.5, 129- 239.4, 159.7-182.3, 182.3-311 olarak belirlemişlerdir.

Siyah çay örneklerinde farklı demleme sürelerinde deme geçen toplam flavonoid madde içeriğinin ortalama değerleri (mg QE/L) ve LSD testine göre oluşan gruplar, Çizelge 4.20'de verilmiştir.

Çizelge 4.20. Siyah çay örneklerinde farklı demleme sürelerinde deme geçen toplam flavonoid madde içeriğinin ortalama değerleri (mg QE/L) ve LSD testine göre oluşan gruplar

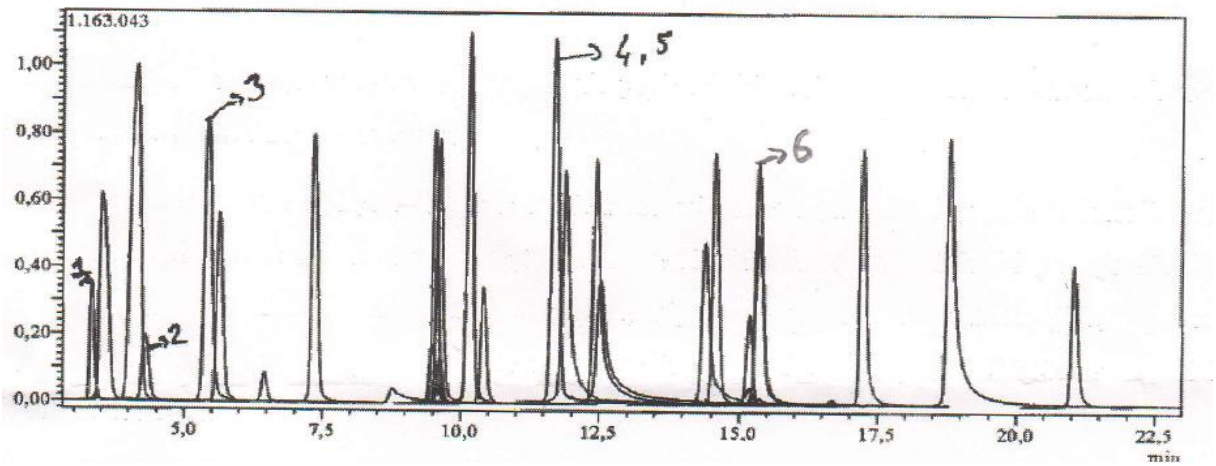
	Demleme Süreleri (dk.)						
Çay Örnekleri	5	10	15	30	45	60	Ortalama
1	68.01	75.01	83.67	88.66	103.65	105.38	87.40^{e}
2	117.33	120.33	122.60	135.45	157.64	162.33	135.95^{c}
3	97.67	120.08	131.55	138.33	156.08	166.51	135.04^{c}
4	122.67	138.66	145.08	158.66	166.11	169.33	150.09^{b}
5	136.66	147.05	151.48	155.01	175.33	179.66	157.53^{a}
6	58.34	64.02	74.03	92.33	102.66	104.67	82.68^{fg}
7	60.04	64.52	80.07	85.06	98.01	102.33	81.67^{g}
8	65.67	69.66	84.04	84.66	103.04	106.65	85.62^{ef}
9	63.07	74.03	82.07	86.01	90.18	99.33	82.45^{fg}
10	79.33	81.01	84.11	98.66	107.33	112.66	93.85^{d}
Ortalama	86.88^{f}	95.44^{e}	103.87^{d}	112.28^{c}	126.00^{b}	130.89^{a}	109.23
	$LSD_{0.05}$ Çeşit: 3.845		$LSD_{0.05}$ Süre: 2.978		$LSD_{0.05}$ Çeşit*Süre: 9.419		

Çizelge 4.20'den, çay örneklerin, 5, 10, 15, 30, 45 ve 60 dk demlemeleri ile toplam flavonoid madde içeriğinin ortalama değerlerinin, 58.34 mg QE/L (6 nolu çay 5 dk.) ile 179.66 mg QE/L (5 nolu çay 60 dk.) arasında değişim gösterdiği; ortalama toplam flavonoid madde içeriğinin değerinin 109.23 mg QE/L olduğu görülmektedir. 5 nolu çay örneği en yüksek toplam flavonoid madde içeriği değerinin elde edildiği grubu oluştururken, 6, 7, 8 ve 9 nolu çay örnekleri en düşük toplam flavonoid madde içeriği değerinin elde edildiği grubu oluşturmuşlardır. 5, 10, 15, 30, 45 ve 60 dk demlemeleri süreleri arasında toplam flavonoid madde içerikleri ortalama değerlerinin, 86.88 mg QE/L (5 dk.) ile 130.89 mg QE/L (60 dk.) arasında değişim gösterdiği; ortalama toplam flavonoid madde içeriklerinin 109.23 mg QE/L olduğu görülmektedir. 60 dk. demleme süreleri en yüksek toplam flavonoid madde içeriklerinin elde edildiği grubu oluştururken, 5 dk. demleme süreleri en düşük toplam flavonoid madde içeriklerinin elde edildiği grubu oluşturmuşlardır. Deme geçen toplam flavonoid madde miktarı,

demleme süresi artıkça artıyor. Seylan siyah çaylardaki toplam flavonoid madde miktarı daha yüksek olarak belirlenmiştir.

Gerek siyah kuru çaylarda gerekse demlenmiş siyah çaylardaki toplam fenolik ve flavonoid madde miktarları farklılık göstermektedir. Bu farklılığın sebebi çay çeşidinin farklı olması, iklim koşulları, toprak yapısı, siyah çayın işleme teknolojisi, çayın depolanma şartları, çayın demleme şekline kadar çeşitli faktörler etkili olabilmektedirler.

4.3.2. Fenolik Asitler



Şekil 4.1. Bazı fenolik asit ve hesperedin standartlarına ait LC-MS/MS kromotogramıPikler: 1, Kuinik asit; 2, Gallik asit; 3, Klorojenik asit; 4, 4-OH Benzoik asit; 5, Salisilik asit; 6,Hesperedin.

Metanol ekstresinde siyah çay örneklerinde fenolik asit değerlerine ilişkin varyans analiz (kareler ortalaması) sonuçları, Çizelge 4.21'de verilmiştir.

Çizelge 4.21. Metanol ekstresinde siyah çay örneklerinde fenolik asit değerlerine ilişkin varyans analiz (kareler ortalaması) sonuçları

Varyasyon Kaynakları	SD	Kuinik asit		Gallik asit		Salisilik asit		Klorojenik asit		4-OH-Benzoik asit	
Çeşit	9	28.640	**	0.378	**	0.001	**	0.036	**	0.001	**
Tekrar	2	0.001	ÖD	0.001	ÖD	0.000	ÖD	0.001	ÖD	0.001	ÖD
Hata	18	0.001		0.001		0.001		0.001		0.001	
G.Toplam	29										
VK (%)		0.26		0.90		6.91		1.79		4.00	

Ö.D. p> 0.05. *p< 0.05. **p< 0.01

Çizelge 4.21'den, materyali oluşturan çayların incelenen fenolik asit içerikleri yönünde oluşan farklılık, % 1 düzeyinde istatistiki olarak önemli olduğu görülmektedir.

Bu durum, materyali oluşturan çayların fenolik asit özelliği yönünden gösterdiği değişimin önemli olduğunu ve irdelenmesi gerektiğini ortaya koymaktadır.

Metanol ekstresinde siyah çay örneklerinde fenolik asitlerin içerik ortalama değerleri (mg/g) ve LSD testine göre oluşan gruplar, Çizelge 4.22'de verilmiştir.

Çizelge 4.22. Metanol ekstresinde siyah çay örneklerinde fenolik asitlerin içerik ortalama değerleri (mg/g) ve LSD testine göre oluşan gruplar

Çay Örnekleri	Kuinik asit	Gallik asit	Salisilik asit	Klorojenik asit	4-OH-Benzoik asit
1	10.43^{b}	0.90^{b}	0.06^{a}	0.27^{a}	0.06^{a}
2	9.85^{c}	0.63^{d}	0.05^{b}	0.13^{d}	0.06^{a}
3	9.40^{e}	0.77^{c}	0.04^{c}	0.25^{b}	0.04^{b}
4	12.43^{a}	0.92^{a}	0.06^{a}	0.06^{e}	0.06^{a}
5	9.64^{d}	0.44^{e}	0.06^{a}	0.23^{c}	0.06^{a}
6	5.25^{g}	0.17^{f}	0.03^{d}	0.01^{g}	0.04^{b}
7	4.87^{h}	0.17^{f}	0.03^{d}	0.02^{f}	0.04^{b}
8	5.46^{f}	0.05^{i}	0.03^{d}	0.01^{g}	0.03^{c}
9	3.22^{i}	0.09^{g}	0.02^{e}	0.01^{g}	0.02^{d}
10	5.28^{g}	0.08^{h}	0.03^{d}	0.02^{f}	0.03^{c}
Ortalama	7.58	0.42	0.04	0.10	0.04
$LSD_{0.05}$	0.034	0.006	0.005	0.003	0.003

Çizelge 4.22'den, çay örneklerinin, kuinik asit içeriklerinin ortalama değerlerinin, 3.22 mg/g (9 nolu çay) ile 12.43 mg/g (4 nolu çay) arasında değişim gösterdiği; ortalama kuinik asit içeriğinin 7.58 mg/g olduğu görülmektedir. 4 nolu çay örneği en yüksek kuinik asit içeriği gösteren grubu oluştururken, 9 nolu çay örneği en düşük kuinik asit içeriği gösteren grubu oluşturmuştur.

Çay örneklerinin, gallik asit içeriklerinin ortalama değerlerinin, 0.05 µg/g (8 nolu çay) ile 0.92 mg/g (4 nolu çay) arasında değişim gösterdiği; ortalama gallik asit içeriğinin 0.42 mg/g olduğu görülmektedir. 4 nolu çay örneği en yüksek gallik asit içeriği gösteren grubu oluştururken, 8 nolu çay örneği en düşük gallik asit asit içeriği gösteren grubu oluşturmuştur.

Çay örneklerinin, salisilik asit içeriklerinin ortalama değerlerinin, 0.02 mg/g (9 nolu çay) ile 0.06 mg/g (1, 4 ve 5 nolu çay) arasında değişim gösterdiği; ortalama salisilik asit içeriğinin 0.04 mg/g olduğu görülmektedir. 1, 4 ve 5 nolu çay örnekleri en yüksek salisilik asit içeriği gösteren grubu oluştururken, 9 nolu çay örneği en düşük salisilik asit içeriği gösteren grubu oluşturmuştur.

Çay örneklerinin, klorojenik asit içeriklerinin ortalama değerlerinin, 0.01 mg/g (6, 8 ve 10 nolu çay) ile 0.27 mg/g (1, nolu çay) arasında değişim gösterdiği; ortalama klorojenik asit içeriğinin 0.10 mg/g olduğu görülmektedir. 1 nolu çay örneği en yüksek klorojenik asit içeriği gösteren grubu oluştururken, 6, 8 ve 9 nolu çay örnekleri en düşük klorojenik asit içeriği gösteren grubu oluşturmuştur.

Çay örneklerinin, 4-OH-Benzoik asit içeriklerinin ortalama değerlerinin, 0.02 mg/g (9 nolu çay) ile 0.06 mg/g (1,2, 4 ve 5 nolu çay) arasında değişim gösterdiği; ortalama 4-OH-Benzoik asit içeriğinin 0.04 mg/g olduğu görülmektedir. 1, 2, 4 ve 5 nolu çay örnekleri en yüksek 4-OH-Benzoik asit içeriği gösteren grubu oluştururken, 9 nolu çay örneği en düşük 4-OH-Benzoik asit içeriği gösteren grubu oluşturmuştur.

Analiz sonucunda siyah çay sonuçlarında bulduğumuz gallik asit değeri, Wu ve ark. (2012) belirledikleri değerden 1.30 mg/g daha düşük belirlenmiştir. Bulduğumuz 4-OH değeri Tuncel ve Yılmaz (2010) Kaz dağları'ndan topladıkları Civanperçemi (*Achillea nobilis subsp. sipylea*) ve Kaz Dağı göknarı kozalağı (*Abies nordmanniana spp. equi-trojani*) için belirledikleri değerlerden sırasıyla 4.43 ve 2.11 mg/100 g düşük belirlenmiştir.

Seylan siyah çaylardaki fenolik asitlerin miktarı daha yüksek belirlenmiştir.

Siyah çay örneklerinde farklı demleme sürelerinde deme geçen fenolik asitlerin (Kuinik, Gallik, Salisilik, Klorojenik, 4-OH-Benzoik) içerik değerlerine ilişkin varyans analiz (kareler ortalaması) sonuçları, Çizelge 4.23' te verilmiştir.

Çizelge 4.23. Siyah çay örneklerinde farklı demleme sürelerinde deme geçen fenolik asitlerin (Kuinik, Gallik, Salisilik, Klorojenik, 4-OH-Benzoik) içerik değerlerine ilişkin varyans analiz (kareler ortalaması) sonuçları

Varyasyon Kaynakları	SD	Kuinik asit		Gallik asit		Salisilik asit		Klorojenik asit		4-OH-Benzoik asit	
Çeşit	9	1395.763	**	19.337	**	0.028	**	8.697	**	0.019	**
Süre	5	8557.535	**	12.426	**	0.094	**	0.287	**	0.167	**
Çeşit * Süre	45	170.899	**	4.291	**	0.007	**	0.211	**	0.008	**
Hata	120	0.001		0.001		0.001		0.001		0.001	
G.Toplam	179										
VK (%)		0.04		0.62		2.32		0.52		1.95	

Ö.D. p> 0.05. *p< 0.05. **p< 0.01

Çizelge 4.23'den, materyali oluşturan demleme çayların incelenen fenolik asit içeriklerinin yönünde oluşan farklılık, % 1 düzeyinde istatistiki olarak önemli olduğu

görülmektedir. Bu durum, materyali oluşturan demeleme çayların fenolik asit özelliği yönünden gösterdiği değişimin önemli olduğunu ve irdelenmesi gerektiğini ortaya koymaktadır.

Siyah çay örneklerinde farklı demleme sürelerinde deme geçen kuinik asit içerik ortalama değerleri (mg/L) ve LSD testine göre oluşan gruplar, Çizelge 4.24'de verilmiştir.

Çizelge 4.24. Siyah çay örneklerinde farklı demleme sürelerinde deme geçen kuinik asit içerik ortalama değerleri (mg/L) ve LSD testine göre oluşan gruplar

	Demleme Süreleri (dk.)						
Çay Örnekleri	5	10	15	30	45	60	Ortalama
1	35.43	8.08	9.07	13.16	44.57	52.27	27.10^{e}
2	58.44	10.03	10.06	11.03	67.71	55.61	35.48^{a}
3	49.78	11.02	11.05	14.11	54.65	49.78	31.73^{d}
4	53.71	10.08	11.05	12.01	61.19	54.94	33.83^{b}
5	53.71	10.04	10.04	13.50	51.34	51.92	31.76^{c}
6	28.42	6.03	6.21	9.23	23.60	21.21	15.78^{g}
7	22.51	4.06	5.15	6.22	22.01	26.26	14.37^{j}
8	25.22	5.04	6.12	8.13	20.51	29.20	15.70^{h}
9	29.93	7.03	7.21	10.20	28.24	27.76	18.40^{f}
10	20.15	3.16	3.22	5.29	32.44	26.30	15.09^{i}
Ortalama	37.73^{c}	7.46^{f}	7.92^{e}	10.29^{d}	40.63^{a}	39.52^{b}	23.92
	$LSD_{0.05}$ Çeşit: 0.006		$LSD_{0.05}$ Süre: 0.004		$LSD_{0.05}$ Çeşit*Süre: 0.015		

Çizelge 4.24'ten, çay örneklerin, 5, 10, 15, 30, 45 ve 60 dk demlemeleri ile kuinik asit içeriğinin ortalama değerlerinin, 3.22 mg/L (10 nolu çay 15 dk.) ile 67.71 mg/L (2 nolu çay 45 dk.) arasında değişim gösterdiği; ortalama kuinik asit içeriğinin değerinin 23.92 mg/L olduğu görülmektedir. 2 nolu çay örneği en yüksek kuinik asit içeriği değerinin elde edildiği grubu oluştururken, 7 ve 15 nolu çay örnekleri en düşük kuinik asit içeriği değerinin elde edildiği grubu oluşturmuşlardır. 5, 10, 15, 30, 45 ve 60 dk demlemeleri süreleri arasında kuinik asit içerikleri ortalama değerlerinin, 7.46 mg/L (10 dk.) ile 40.63 mg/L (45 dk.) arasında değişim gösterdiği; ortalama kuinik asit içeriklerinin 23.92 mg/L olduğu görülmektedir. 45 dk. demleme süreleri en yüksek kuinik asit içeriklerinin elde edildiği grubu oluştururken, 10 dk. demleme süreleri en düşük kuinik asit içeriklerinin elde edildiği grubu oluşturmuşlardır.

Siyah çay örneklerinde farklı demleme sürelerinde deme geçen gallik asit içerik ortalama değerleri (mg/L) ve LSD testine göre oluşan gruplar, Çizelge 4.25'de verilmiştir.

Çizelge 4.25. Siyah çay örneklerinde farklı demleme sürelerinde deme geçen gallik asit içerik ortalama değerleri (mg/L) ve LSD testine göre oluşan gruplar

	Demleme Süreleri (dk.)						
Çay Örnekleri	5	10	15	30	45	60	Ortalama
1	3.65	0.26	0.44	5.17	5.32	6.00	3.47^{a}
2	2.44	0.79	0.42	4.85	0.25	0.07	1.47^{c}
3	3.03	0.79	0.71	4.38	0.11	0.90	1.65^{b}
4	3.04	0.65	0.19	0.05	0.03	1.98	0.99^{e}
5	3.33	0.88	1.21	0.05	0.99	1.30	1.29^{d}
6	3.31	0.11	0.79	0.45	0.45	0.34	0.91^{f}
7	0.30	0.44	0.05	0.03	0.03	0.01	0.14^{i}
8	0.55	0.27	0.20	0.01	0.02	0.04	0.18^{h}
9	0.45	0.30	0.15	0.03	0.09	0.15	0.20^{g}
10	0.46	0.06	0.04	0.01	0.01	0.10	0.11^{j}
Ortalama	2.06^{a}	0.46^{e}	0.42^{f}	1.50^{b}	0.73^{d}	1.09^{c}	1.04
	$LSD_{0.05}$ Çeşit :0.004		$LSD_{0.05}$ Süre: 0.003		$LSD_{0.05}$ Çeşit*Süre: 0.01		

Çizelge 4.25'ten, çay örneklerin, 5, 10, 15, 30, 45 ve 60 dk demlemeleri ile gallik asit içeriğinin ortalama değerlerinin, 0.01 mg/L (10 nolu çay 30, 45 ve 60 dk.) ile 6.00 mg/L (1nolu çay 60 dk.) arasında değişim gösterdiği; ortalama gallik asit içeriğinin değerinin 1.04 mg/L olduğu görülmektedir. 1 nolu çay örneği en yüksek gallik asit içeriği değerinin elde edildiği grubu oluştururken, 10 nolu çay örneği en düşük gallik asit içeriği değerinin elde edildiği grubu oluşturmuşlardır. 5, 10, 15, 30, 45 ve 60 dk demlemeleri süreleri arasında gallik asit içerikleri ortalama değerlerinin, 0.46 mg/L (10 dk.) ile 2.06 mg/L (10 dk.) arasında değişim gösterdiği; ortalama gallik asit içeriklerinin 1.04 mg/L olduğu görülmektedir. 5 dk. demleme süreleri en yüksek gallik asit içeriklerinin elde edildiği grubu oluştururken, 15 dk. demleme süreleri en düşük gallik asit içeriklerinin elde edildiği grubu oluşturmuşlardır.

Siyah çay örneklerinde farklı demleme sürelerinde deme geçen salisilik asit içerik ortalama değerleri (mg/L) ve LSD testine göre oluşan gruplar, Çizelge 4.26'de verilmiştir.

Çizelge 4.26. Siyah çay örneklerinde farklı demleme sürelerinde deme geçen salisilik asit içerik ortalama değerleri (mg/L) ve LSD testine göre oluşan gruplar

Çay Örnekleri	Demleme Süreleri (dk.)						
	5	10	15	30	45	60	Ortalama
1	0.11	0.01	0.02	0.16	0.16	0.16	0.10^{e}
2	0.21	0.02	0.02	0.15	0.17	0.18	0.12^{d}
3	0.14	0.15	0.20	0.16	0.15	0.14	0.16^{b}
4	0.23	0.03	0.04	0.11	0.16	0.21	0.13^{c}
5	0.28	0.02	0.03	0.20	0.24	0.25	0.17^{a}
6	0.14	0.03	0.01	0.01	0.02	0.12	0.05^{i}
7	0.16	0.04	0.04	0.02	0.05	0.14	0.08^{g}
8	0.10	0.05	0.01	0.01	0.05	0.14	0.06^{h}
9	0.14	0.02	0.01	0.01	0.15	0.15	0.08^{f}
10	0.10	0.04	0.02	0.01	0.15	0.16	0.08^{f}
Ortalama	0.16^{b}	0.04^{e}	0.04^{e}	0.08^{d}	0.13^{c}	0.16^{a}	0.10
	$LSD_{0.05}$ Çeşit:0.001		$LSD_{0.05}$ Süre:0.001		$LSD_{0.05}$ Çeşit*Süre:0.004		

Çizelge 4.26'dan, çay örneklerin, 5, 10, 15, 30, 45 ve 60 dk demlemeleri ile salisilik asit içeriğinin ortalama değerlerinin, 0.01 mg/L (8 ve 9 nolu çay 15 ve 30 dk.) ile 0.28 mg/L (5 nolu çay 5 dk.) arasında değişim gösterdiği; ortalama salisilik asit içeriğinin değerinin 0.10 mg/L olduğu görülmektedir. 5 nolu çay örneği en yüksek salisilik asit içeriği değerinin elde edildiği grubu oluştururken, 6 nolu çay örneği en düşük salisilik asit içeriği değerinin elde edildiği grubu oluşturmuşlardır. 5, 10, 15, 30, 45 ve 60 dk demlemeleri süreleri arasında salisilik asit içerikleri ortalama değerlerinin, 0.04 mg/L (10 ve 15 dk.) ile 0.16 mg/L (60 dk.) arasında değişim gösterdiği; ortalama salisilik asit içeriklerinin 0.10 mg/L olduğu görülmektedir. 60 dk. demleme süreleri en yüksek salisilik asit içeriklerinin elde edildiği grubu oluştururken, 10 dk. demleme süreleri en düşük salisilik asit içeriklerinin elde edildiği grubu oluşturmuşlardır.

Siyah çay örneklerinde farklı demleme sürelerinde deme geçen klorojenik asit içerik ortalama değerleri (mg/L) ve LSD testine göre oluşan gruplar, Çizelge 4.27'de verilmiştir.

Çizelge 4.27. Siyah çay örneklerinde farklı demleme sürelerinde deme geçen klorojenik asit içerik ortalama değerleri (mg/L) ve LSD testine göre oluşan gruplar

Çay Örnekleri	Demleme Süreleri (dk.) 5	10	15	30	45	60	Ortalama
1	1.14	1.05	1.07	1.29	2.12	2.09	1.46^{b}
2	0.92	0.85	0.88	1.24	0.55	0.42	0.81^{e}
3	1.40	1.28	1.66	1.70	0.99	0.47	1.25^{d}
4	1.44	1.18	1.40	1.90	1.23	1.22	1.40^{c}
5	1.64	1.46	1.68	1.99	1.22	1.14	1.52^{a}
6	0.01	0.01	0.03	0.02	0.01	0.01	0.01^{i}
7	0.01	0.01	0.03	0.03	0.01	0.01	0.02^{h}
8	0.01	0.03	0.05	0.03	0.02	0.01	0.02^{f}
9	0.02	0.02	0.02	0.01	0.08	0.01	0.02^{f}
10	0.02	0.03	0.03	0.02	0.02	0.01	0.02^{g}
Ortalama	0.66^{c}	0.59^{e}	0.68^{b}	0.82^{a}	0.63^{d}	0.54^{f}	0.65
	$LSD_{0.05}$ Çeşit: 0.002		$LSD_{0.05}$ Süre:0.002		$LSD_{0.05}$ Çeşit*Süre: 0.005		

Çizelge 4.27'den, çay örneklerin, 5, 10, 15, 30, 45 ve 60 dk demlemeleri ile klorojenik asit içeriğinin ortalama değerlerinin, 0.01 mg/L (6 ve 7 nolu çaylar 5, 15, 45 ve 60 dk. ile 9 ve 10 nolu çaylar 60 dk.) ile 1.99 mg/L (5 nolu çay 30 dk.) arasında değişim gösterdiği; ortalama klorojenik asit içeriğinin değerinin 0.65 mg/L olduğu görülmektedir. 5 nolu çay örneği en yüksek klorojenik asit içeriği değerinin elde edildiği grubu oluştururken, 6 nolu çay örneği en düşük klorojenik asit içeriği değerinin elde edildiği grubu oluşturmuşlardır. 5, 10, 15, 30, 45 ve 60 dk demlemeleri süreleri arasında klorojenik asit içerikleri ortalama değerlerinin, 0.54 mg/L (60 dk.) ile 0.82 mg/L (30 dk.) arasında değişim gösterdiği; ortalama klorojenik asit içeriklerinin 0.65 mg/L olduğu görülmektedir. 30 dk. demleme süreleri en yüksek klorojenik asit içeriklerinin elde edildiği grubu oluştururken, 60 dk. demleme süreleri en düşük klorojenik asit içeriklerinin elde edildiği grubu oluşturmuşlardır.

Siyah çay örneklerinde farklı demleme sürelerinde deme geçen 4-OH-Benzoik asit içerik ortalama değerleri (mg/L) ve LSD testine göre oluşan gruplar, Çizelge 4.28'de verilmiştir.

Çizelge 4.28. Siyah çay örneklerinde farklı demleme sürelerinde deme geçen 4-OH-Benzoik asit içerik ortalama değerleri(mg/L) ve LSD testine göre oluşan gruplar

Çay Örnekleri	Demleme Süreleri (dk.) 5	10	15	30	45	60	Ortalama
1	0.13	0.02	0.02	0.14	0.13	0.10	0.09^{e}
2	0.22	0.02	0.02	0.26	0.20	0.19	0.15^{b}
3	0.15	0.02	0.01	0.01	0.12	0.17	0.08^{g}
4	0.25	0.02	0.01	0.01	0.19	0.24	0.12^{c}
5	0.29	0.02	0.01	0.01	0.30	0.32	0.16^{a}
6	0.13	0.01	0.02	0.02	0.05	0.12	0.06^{i}
7	0.16	0.14	0.01	0.02	0.11	0.16	0.10^{d}
8	0.13	0.01	0.03	0.04	0.12	0.13	0.08^{h}
9	0.14	0.02	0.02	0.02	0.17	0.17	0.09^{f}
10	0.07	0.01	0.02	0.03	0.18	0.18	0.08^{g}
Ortalama	0.17^{b}	0.03^{e}	0.02^{f}	0.06^{d}	0.16^{c}	0.18^{a}	0.10
	$LSD_{0.05}$ Çeşit: 0.001		$LSD_{0.05}$ Süre: 0.001		$LSD_{0.05}$ Çeşit*Süre: 0.003		

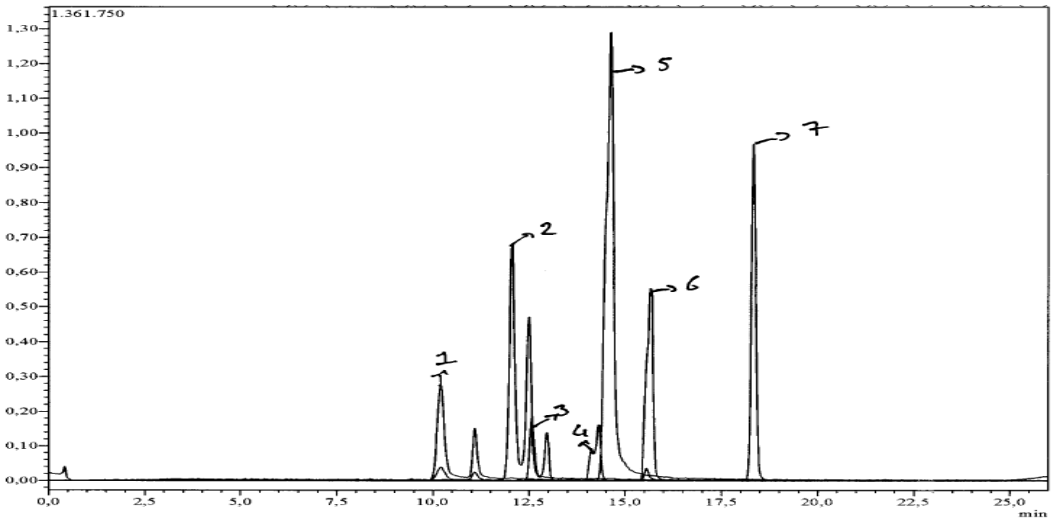
Çizelge 4.28'den, çay örneklerin, 5, 10, 15, 30, 45 ve 60 dk demlemeleri ile 4-OH-Benzoik asit içeriğinin ortalama değerlerinin, 0.01 mg/L (3, 4 ve 5 nolu çaylar 15 ve 30 dk.) ile 0.30 mg/L (5 nolu çay 45 dk.) arasında değişim gösterdiği; ortalama 4-OH-Benzoik asit içeriğinin değerinin 0.10 mg/L olduğu görülmektedir. 5 nolu çay örneği en yüksek 4-OH-Benzoik asit içeriği değerinin elde edildiği grubu oluştururken, 6 nolu çay örneği en düşük 4-OH-Benzoik asit içeriği değerinin elde edildiği grubu oluşturmuşlardır. 5, 10, 15, 30, 45 ve 60 dk demlemeleri süreleri arasında 4-OH-Benzoik asit içerikleri ortalama değerlerinin, 0.02 mg/L (30 dk.) ile 0.18 mg/L (60 dk.) arasında değişim gösterdiği; ortalama 4-OH-Benzoik asit içeriklerinin 0.10 mg/L olduğu görülmektedir. 60 dk. demleme süreleri en yüksek 4-OH-Benzoik asit içeriklerinin elde edildiği grubu oluştururken, 15 dk. demleme süreleri en düşük 4-OH-Benzoik asit içeriklerinin elde edildiği grubu oluşturmuşlardır.

Seylan siyah çaylardaki fenolik asitlerin miktarı daha yüksek belirlenmiştir. Fenolik asitlerin miktarı demleme süresi boyunca dalgalanmalar göstermiştir. Bu dalgalanmanın sebebi fenolik asitlerin ya başka bileşiklere dönüşmüş veya fenolik asitlerin metallik bileşenlerle şelatlar oluşturduğu düşünülmektedir.

Gerek metanol ekstrelerindeki siyah çaylarda, gerekse demlenmiş siyah çaylardaki fenolik asit miktarları farklılık göstermektedir. Bu farklılığın sebebi çay çeşidinin farklı olması, iklim koşulları, toprak yapısı, siyah çayın işleme teknolojisi,

çayın depolanma şartları, çayın demleme şekline kadar çeşitli faktörler etkili olabilmektedirler.

4.3.3. Flavanoller (Kateşinler)



Şekil 4.2. Kateşin ve alkaloidlerin standartlarına ait LC-MS/MS kromotogramı
Pikler: 1,TB; 2,TP; 3,EGC; 4,C; 5,Kafein ; 6,EGCG); 7,ECG

Metanol ekstresinde siyah çay örneklerinde flavanollerin (kateşinlerin) değerlerine ilişkin varyans analiz sonuçları, Çizelge 4.29'da verilmiştir.

Çizelge 4.29. Metanol ekstresinde siyah çay örneklerinde flavanollerin (kateşinlerin) değerlerine ilişkin varyans analiz (kareler ortalaması) sonuçları

Varyasyon Kaynakları	SD	Kateşin		Epikateşin gallat		Epigallo kateşin		Epigallo kateşin gallat	
Çeşit	9	3.247	**	100.039	**	1.317	**	67.501	**
Tekrar	2	0.001	ÖD	0.001	ÖD	0.001	ÖD	0.001	ÖD
Hata	18	0.001		0.001		0.001		0.001	
G.Toplam	29								
VK (%)		1.69		0.12		0.32		0.18	

Ö.D. p> 0.05. *p< 0.05. **p< 0.01

Çizelge 4.29'dan, materyali oluşturan çayların incelenen flavanollerin (kateşinlerin) içerikleri yönünde oluşan farklılık, % 1 düzeyinde istatistiki olarak önemli olduğu görülmektedir. Bu durum, materyali oluşturan çayların fenolik asit özelliği yönünden gösterdiği değişimin önemli olduğunu ve irdelenmesi gerektiğini ortaya koymaktadır.

Metanol ekstresinde siyah çay örneklerinde flavanollerin içerik ortalama değerleri (µg/g) ve LSD testine göre oluşan gruplar, Çizelge 4.30'da verilmiştir.

Çizelge 4.30. Metanol ekstresinde siyah çay örneklerinde flavanollerin içerik ortalama değerleri (mg/g) ve LSD testine göre oluşan gruplar

Örnekler	Kateşin	Epikateşin gallat	Epigallo kateşin	Epigallo kateşin gallat
1	2.57^{a}	13.15^{b}	2.04^{a}	12.38^{a}
2	1.00^{d}	7.73^{e}	0.55^{d}	4.49^{d}
3	1.57^{c}	9.79^{d}	0.81^{c}	7.13^{c}
4	2.29^{b}	13.59^{a}	1.11^{b}	10.13^{b}
5	2.30^{b}	11.28^{c}	0.19^{e}	0.73^{e}
6	0.11^{f}	0.61^{h}	0.07^{f}	0.13^{f}
7	0.10^{fg}	0.42^{i}	0.06^{g}	0.12^{f}
8	0.24^{e}	0.73^{g}	0.04^{h}	0.10^{g}
9	0.07^{g}	0.29^{j}	0.04^{h}	0.10^{g}
10	0.24^{e}	0.92^{f}	0.04^{h}	0.04^{h}
Ortalama	1.05	5.85	0.49	3.54
$LSD_{0.05}$	0.03	0.012	0.003	0.011

Çizelge 4.30'dan, çay örneklerinin, kateşin içeriklerinin ortalama değerlerinin, 0.07 mg/g (9 nolu çay) ile 2.57 gg/g (1 nolu çay) arasında değişim gösterdiği; ortalama kateşin içeriğinin 1.05 mg/g olduğu görülmektedir. 1 nolu çay örneği en yüksek kateşin içeriği gösteren grubu oluştururken, 7 ve 9 nolu çay örnekleri en düşük kateşin içeriği gösteren grubu oluşturmuştur.

Çay örneklerinin, epikateşin gallat içeriklerinin ortalama değerlerinin, 0.29 mg/g (9 nolu çay) ile 13.59 mg/g (4 nolu çay) arasında değişim gösterdiği; ortalama epikateşin gallat içeriğinin 5.58 mg/g olduğu görülmektedir. 4 nolu çay örneği en yüksek epikateşin gallat içeriği gösteren grubu oluştururken, 7 ve 9 nolu çay örnekleri en düşük epikateşin gallat içeriği gösteren grubu oluşturmuştur.

Çay örneklerinin, epigallo kateşin içeriklerinin ortalama değerlerinin, 0.04 mg/g (8, 9 ve 10 nolu çaylar) ile 2.04 mg/g (1 nolu çay) arasında değişim gösterdiği; ortalama epigallo kateşin içeriğinin 0.49 mg/g olduğu görülmektedir. 1 nolu çay örneği en yüksek epigallo kateşin içeriği gösteren grubu oluştururken, 8, 9 ve 10 nolu çay örnekleri en düşük epikateşin gallat içeriği gösteren grubu oluşturmuştur.

Çay örneklerinin, epigallo kateşin gallat içeriklerinin ortalama değerlerinin, 0.04 mg/g (10 nolu çay) ile 12.38 mg/g (1 nolu çay) arasında değişim gösterdiği; ortalama epigallo kateşin gallat içeriğinin 3.54 mg/g olduğu görülmektedir. 1 nolu çay örneği en

yüksek epigallo kateşin gallat içeriği gösteren grubu oluştururken, 10 nolu çay örneği en düşük epigallo kateşin gallat içeriği gösteren grubu oluşturmuştur.

Seylan siyah çaylardaki flavanollerin (kateşinlerin) miktarı daha yüksek belirlenmiştir.

Analiz sonucunda Seylan siyah çay örneklerinde belirlediğimiz C değeri Liang ve ark. (2003) Çin'den aldıkları siyah çay örnekleri C 0.90-8.54 mg/g ort. 4.77 mg/g değerinden daha düşük, Wu ve ark.(2012) belirledikleri C değerine 2.68-2.77 mg/g paralel olarak belirlenmiştir. ECG değeri Liang ve ark. (2003) 0.61-13.55 mg/g ort. 3.59 mg/g, Bonnely et al. (2003) 0.16-2.54 mg/g ve Sharma et al. (2005)'nın % 70 metanol ekstraksiyonu ile ortodoks ve CTC siyah çaylarında sırasıyla 1.0 ve 1.5 mg/g değerleine paralel, Wu ve ark. (2012) belirledikleri değerinden 35.70-46.28 mg/g daha düşük olarak belirlenmiştir. EGC değeri Wu ve ark. (2012) belirledikleri 12.96-13.07 mg/g değerden ve Liang ve ark. (2003) belirledikleri EGC 0.33-4.94 mg/g ort. 1.96 mg/g değerden daha düşük belirlenmiştir. EGCG değeri Liang ve ark. (2003) 0.72-11.90 mg/g ort. 2.51 mg/g değere paralel, Kuo ve ark. (2005) belirledikleri 0.17 mg/g değerinden daha düşük, Wu ve ark.(2012) belirledikleri 109.51-132.54 mg/g değerinden düşük olarak belirlenmiştir.

Türk siyah çay örneklerinde belirlediğimiz C değeri Sağlam ve Türkyılmaz (2007) % ND-0.019 belirledikleri değere paralel olarak belirlenirken, Özdemir ve ark.(2008) % 0.11-1.30 belirledikleri değerden daha düşük olarak belirlendi. ECG değeri Sağlam ve Türkyılmaz (2007) % 0.019-0.603, Türkmen (2007) 0.16-2.54 mg/g belirledikleri değere paralel olarak belirlenirken, Özdemir ve ark. (2008) % 0.37-1.65 belirledikleri değerden daha düşük olarak belirlendi. EGC değeri Sağlam ve Türkyılmaz (2007) % 0.040-0.247, Özdemir ve ark. (2008) % 0.37-1.65 belirledikleri değerden daha düşük olarak belirlendi. EGCG değeri Türkmen (2007) % 0.25-3.16 mg/g, Özdemir ve ark. (2008) % 0.64-1.20, Sağlam ve Türkyılmaz (2007) % 0.096-0.775 belirledikleri değerden daha düşük olarak belirlendi.

Siyah çay örneklerinde farklı demleme sürelerinde deme geçen flavanollerin (kateşinlerin) içerik değerlerine ilişkin varyans (kareler ortalaması) analiz sonuçları, çizelge 4.31' te verilmiştir.

Çizelge 4.31. Siyah çay örneklerinde farklı demleme sürelerinde deme geçen flavanollerin (kateşinlerin) içerik değerlerine ilişkin varyans (kareler ortalaması) analiz sonuçları

Varyasyon Kaynakları	SD	Kateşin		Epikateşin gallat		Epigallo kateşin		Epigallo kateşin gallat	
Çeşit	9	224.328	**	3713.547	**	31.322	**	13.219	**
Süre	5	7.052	**	178.808	**	2.948	**	7.535	**
Çeşit * Süre	45	1.139	**	39.124	**	2.498	**	2.994	**
Hata	120	0.001		0.001		0.001		0.001	
G.Toplam	179								
VK (%)		0.11		0.04		0.63		0.59	

Ö.D. p> 0.05. *p< 0.05. **p< 0.01

Çizelge 4.31'den, materyali oluşturan demleme çayların incelenen flavanollerin (kateşinlerin) içeriklerinin yönünde oluşan farklılık, % 1 düzeyinde istatistiki olarak önemli olduğu görülmektedir. Bu durum, materyali oluşturan demeleme çayların flavanollerin (kateşinlerin) özelliği yönünden gösterdiği değişimin önemli olduğunu ve irdelenmesi gerektiğini ortaya koymaktadır.

Siyah çay örneklerinde farklı demleme sürelerinde deme geçen kateşinin içerik ortalama değerleri (mg/L) ve LSD testine göre oluşan gruplar, Çizelge 4.32'de verilmiştir.

Çizelge 4.32. Siyah çay örneklerinde farklı demleme sürelerinde deme geçen kateşinin içerik ortalama değerleri (mg/L) ve LSD testine göre oluşan gruplar

	Demleme Süreleri (dk.)						
Çay Örnekleri	5	10	15	30	45	60	Ortalama
1	5.37	3.51	4.14	7.26	5.56	6.98	5.47^{d}
2	4.34	3.46	4.05	5.54	4.00	4.38	4.29^{e}
3	5.83	5.73	5.99	7.45	5.90	5.96	6.14^{c}
4	7.38	5.98	6.82	7.81	7.17	7.57	7.12^{b}
5	7.92	8.93	9.88	11.92	10.68	10.66	10.00^{a}
6	0.17	0.28	0.28	0.39	0.31	0.47	0.32^{j}
7	0.30	0.22	0.36	0.44	0.32	0.35	0.33^{i}
8	0.46	0.75	1.01	1.29	0.55	1.14	0.87^{f}
9	0.17	0.24	0.35	0.38	0.39	0.75	0.38^{h}
10	0.45	0.66	0.73	0.81	0.36	0.47	0.58^{g}
Ortalama	3.24^{e}	2.97^{f}	3.36^{d}	4.33^{a}	3.52^{c}	3.87^{b}	3.55
	$LSD_{0.05}$ Çeşit: 0.003		$LSD_{0.05}$ Süre: 0.002		$LSD_{0.05}$ Çeşit*Süre: 0.007		

Çizelge 4.32'den, çay örneklerin, 5, 10, 15, 30, 45 ve 60 dk demlemeleri ile kateşin içeriğinin ortalama değerlerinin, 0.17 mg/L (6 ve 9 nolu çaylar 5 dk.) ile 11.92

mg/L (5 nolu çay 30 dk.) arasında değişim gösterdiği; ortalama kateşin içeriğinin değerinin 3.55 mg/L olduğu görülmektedir. 5 nolu çay örneği en yüksek kateşin içeriği değerinin elde edildiği grubu oluştururken, 6 nolu çay örneği en düşük kateşin içeriği değerinin elde edildiği grubu oluşturmuşlardır. 5, 10, 15, 30, 45 ve 60 dk demlemeleri süreleri arasında kateşin içerikleri ortalama değerlerinin 2.97 mg/L (10 dk.) ile 4.33 mg/L (30 dk.) arasında değişim gösterdiği; ortalama kateşin içeriklerinin 3.55 mg/L olduğu görülmektedir. 30 dk. demleme süreleri en yüksek kateşin içeriklerinin elde edildiği grubu oluştururken, 10 dk. demleme süreleri en düşük kateşin içeriklerinin elde edildiği grubu oluşturmuşlardır.

Siyah çay örneklerinde farklı demleme sürelerinde deme geçen epikateşin gallatın içerik ortalama değerleri (mg/L) ve LSD testine göre oluşan gruplar, Çizelge 4.33'de verilmiştir.

Çizelge 4.33. Siyah çay örneklerinde farklı demleme sürelerinde deme geçen epikateşin gallatın içerik ortalama değerleri (mg/L) ve LSD testine göre oluşan gruplar

	Demleme Süreleri (dk.)						
Çay Örnekleri	5	10	15	30	45	60	Ortalama
1	25.13	11.45	20.47	32.40	30.12	32.15	25.29^{d}
2	19.33	17.22	19.79	26.44	20.71	31.03	22.42^{e}
3	26.74	24.10	23.76	35.84	25.71	26.50	27.11^{c}
4	28.55	27.56	23.57	33.95	32.20	35.71	30.26^{b}
5	30.61	23.77	40.68	34.53	39.82	37.29	34.45^{a}
6	0.36	0.82	0.97	1.16	1.05	1.21	0.93^{i}
7	0.30	0.60	0.96	1.01	1.09	1.32	0.88^{j}
8	1.27	1.72	2.69	2.54	3.07	3.12	2.40^{f}
9	0.43	0.60	0.65	1.05	2.23	1.28	1.04^{h}
10	0.78	1.32	1.42	1.55	1.20	1.29	1.26^{g}
Ortalama	13.35^{e}	10.92^{f}	13.50^{d}	17.05^{b}	15.72^{c}	17.09^{a}	14.60
	$LSD_{0.05}$ Çeşit: 0.004		$LSD_{0.05}$ Süre: 0.003		$LSD_{0.05}$ Çeşit*Süre: 0.001		

Çizelge 4.33'den, çay örneklerin, 5, 10, 15, 30, 45 ve 60 dk demlemeleri ile epikateşin gallat içeriğinin ortalama değerlerinin, 0.30 mg/L (7 nolu çay 5 dk.) ile 40.68 mg/L (5 nolu çay 15 dk.) arasında değişim gösterdiği; ortalama epikateşin gallat içeriğinin değerinin 14.30 mg/L olduğu görülmektedir. 5 nolu çay örneği en yüksek epikateşin gallat içeriği değerinin elde edildiği grubu oluştururken, 7 nolu çay örneği en düşük epikateşin gallat içeriği değerinin elde edildiği grubu oluşturmuşlardır. 5, 10, 15, 30, 45 ve 60 dk demlemeleri süreleri arasında epikateşin gallat içerikleri ortalama

değerlerinin 10.92 mg/L (10 dk.) ile 17.09 mg/L (60 dk.) arasında değişim gösterdiği; ortalama epikateşin gallat içeriklerinin 14.60 mg/L olduğu görülmektedir. 60 dk. demleme süreleri en yüksek epikateşin gallat içeriklerinin elde edildiği grubu oluştururken, 10 dk. demleme süreleri en düşük epikateşin gallat içeriklerinin elde edildiği grubu oluşturmuşlardır.

Siyah çay örneklerinde farklı demleme sürelerinde deme geçen epigallo kateşinin içerik ortalama değerleri (mg/L) ve LSD testine göre oluşan gruplar, Çizelge 4.34'de verilmiştir.

Çizelge 4.34. Siyah çay örneklerinde farklı demleme sürelerinde deme geçen epigallo kateşinin içerik ortalama değerleri (mg/L) ve LSD testine göre oluşan gruplar

	Demleme Süreleri (dk.)						
Çay Örnekleri	5	10	15	30	45	60	Ortalama
1	3.62	2.42	4.04	3.57	5.43	6.59	4.28^{a}
2	0.14	0.24	0.11	0.75	0.20	0.24	0.28^{d}
3	0.35	0.12	0.13	0.56	0.19	0.13	0.25^{e}
4	0.31	0.15	2.42	0.38	0.12	0.80	0.70^{c}
5	0.10	2.16	6.15	0.29	1.61	0.18	1.75^{b}
6	0.23	0.22	0.14	0.14	0.19	0.15	0.18^{f}
7	0.31	0.08	0.34	0.08	0.07	0.15	0.17^{g}
8	0.18	0.07	0.28	0.13	0.11	0.10	0.14^{h}
9	0.29	0.18	0.13	0.17	0.11	0.18	0.18^{f}
10	0.06	0.08	0.12	0.07	0.21	0.11	0.11^{i}
Ortalama	0.56^{f}	0.57^{e}	1.38^{a}	0.61^{d}	0.82^{c}	0.86^{b}	0.80
	$LSD_{0.05}$ Çeşit: 0.003		$LSD_{0.05}$ Süre: 0.003		$LSD_{0.05}$ Çeşit*Süre: 0.008		

Çizelge 4.34'den, çay örneklerin, 5, 10, 15, 30, 45 ve 60 dk demlemeleri ile epigallo kateşin içeriğinin ortalama değerlerinin, 0.07 mg/L (7 nolu çay 5 dk. ve 10 nolu çay 30 dk.) ile 6.59 mg/L (1 nolu çay 60 dk.) arasında değişim gösterdiği; ortalama epigallo kateşin içeriğinin değerinin 0.80 mg/L olduğu görülmektedir. 1 nolu çay örneği en yüksek epigallo kateşin içeriği değerinin elde edildiği grubu oluştururken, 10 nolu çay örneği en düşük epigallo kateşin içeriği değerinin elde edildiği grubu oluşturmuşlardır. 5, 10, 15, 30, 45 ve 60 dk demlemeleri süreleri arasında epigallo kateşin içerikleri ortalama değerlerinin 0.56 mg/L (5 dk.) ile 1.38 mg/L (15 dk.) arasında değişim gösterdiği; ortalama epigallo kateşin içeriklerinin 0.80 mg/L olduğu görülmektedir. 15 dk. demleme süreleri en yüksek epigallo kateşin içeriklerinin elde

edildiği grubu oluştururken, 5 dk. demleme süreleri en düşük epigallo kateşin içeriklerinin elde edildiği grubu oluşturmuşlardır.

Siyah çay örneklerinde farklı demleme sürelerinde deme geçen epigallo kateşin gallatın içerik ortalama değerleri (mg/L) ve LSD testine göre oluşan gruplar, Çizelge 4.35'de verilmiştir.

Çizelge 4.35. Siyah çay örneklerinde farklı demleme sürelerinde deme geçen epigallo kateşin gallatın içerik ortalama değerleri (mg/L) ve LSD testine göre oluşan gruplar

	Demleme Süreleri (dk.)						
Çay Örnekleri	5	10	15	30	45	60	Ortalama
1	2.41	0.16	1.69	2.07	2.81	3.46	2.10^{b}
2	0.18	0.07	0.84	6.26	1.39	0.80	1.59^{d}
3	0.18	1.03	2.31	1.11	0.65	0.97	1.04^{e}
4	0.93	1.42	0.87	3.62	1.78	5.35	2.33^{a}
5	0.69	1.43	3.22	1.66	1.32	1.78	1.68^{c}
6	0.01	0.05	0.07	0.24	0.27	0.21	0.14^{j}
7	0.01	0.05	0.44	0.37	0.45	1.11	0.41^{f}
8	0.02	0.03	0.92	0.35	0.63	0.37	0.39^{g}
9	0.01	0.04	0.04	0.42	0.28	0.27	0.17^{i}
10	0.01	0.09	0.02	0.25	0.31	0.43	0.18h
Ortalama	0.44^{e}	0.44^{e}	1.04^{c}	1.64^{a}	0.99^{d}	1.47^{b}	1.00
	$LSD_{0.05}$ Çeşit: 0.004		$LSD_{0.05}$ Süre: 0.003		$LSD_{0.05}$ Çeşit*Süre: 0.009		

Çizelge 4.35'den, çay örneklerin, 5, 10, 15, 30, 45 ve 60 dk demlemeleri ile epigallo kateşin gallat içeriğinin ortalama değerlerinin, 0.01 mg/L (6, 7, 9 ve 10 nolu çaylar 5 dk) ile 6.26 mg/L (2 nolu çay 30 dk.) arasında değişim gösterdiği; ortalama epigallo kateşin gallat içeriğinin değerinin 1.00 mg/L olduğu görülmektedir. 4 nolu çay örneği en yüksek epigallo kateşin gallat içeriği değerinin elde edildiği grubu oluştururken, 6 nolu çay örneği en düşük epigallo kateşin gallat içeriği değerinin elde edildiği grubu oluşturmuşlardır. 5, 10, 15, 30, 45 ve 60 dk demlemeleri süreleri arasında epigallo kateşin gallat içerikleri ortalama değerlerinin 0.44 mg/L (5 ve 10 dk.) ile 1.64 mg/L (30 dk.) arasında değişim gösterdiği; ortalama epigallo kateşin gallat içeriklerinin 1.00 mg/L olduğu görülmektedir. 30 dk. demleme süreleri en yüksek epigallo kateşin gallat içeriklerinin elde edildiği grubu oluştururken, 5 ve 10 dk. demleme süreleri en düşük epigallo kateşin gallat içeriklerinin elde edildiği grubu oluşturmuşlardır.

Demleme sonucu bulduğumuz C, ECG, EGC ve EGCG değerleri Carloni ve ark. (2013) nın belirtiği değerden düşük belirlenmiştir. Carloni ve ark. (2013) Ortodoks ve CTC yöntemine göre fermante edilen 0.5 g siyah çayı 90°C 20 mL suda 7 dakika süreyle demlemişler. C, EGC, EGCG, ECG, kafein, antioksiant aktivitesi, Ortodoks yöntemine göre sırasıyla, 0.0209 mg/mL, 0.848 mg/mL, 0.848 mg/mL, 0.230 mg/mL, belirlenirken, CTC yöntemine göre sırasıyla 0.163 mg/mL, 0.029 mg/mL, 0.011 mg/mL, 0.038 mg/mL olarak belirlenmiştir. Demleme sonucu bulduğumuz C,ECG, EGC ve EGCG değerleri Wang ve ark. (2000) belirledikleri sonuçları karşılaştırdığımızda; belirlediğimiz C değeri Keemun siyah çaylarından daha yüksek belirlenirken Seylan siyah çaylarından daha düşük olarak belirlenmiştir, ECG değeri sadece Seylan siyah çaylarda paralellik göstermekte iken, EGC ve EGCG belirlediğimiz değerler daha düşük belirlenmiştir. Wang ve ark. (2000) Keemun ve Sri Lanka siyah çaylarında deme geçen kateşin miktarlarını belirlemişlerdir. Araştırıcılar siyah çaylardan 3'er gram çay örneklerini 150 mL kaynar su içeren demlikte 5 dakika demlemeye bırakmışlardır. Daha sonra geçen kateşin miktarları belirlenmiştir. Keemun siyah çay örneklerinde mg/100 mL demde EGC 0.90, EGCG 0.95, ECG 1.19 belirlenirken, C, miktarları tespit edilememiştir. Sri Lanka siyah çay örneklerinde mg/100 mL demde EGC 1.84, C 0.50, EGCG 1.16, ECG 2.92 belirlenmiştir.

Gerek metanol ekstrelerindeki siyah çaylarda gerekse demlenmiş siyah çaylardaki flavanollerin (kateşinlerin) miktarları farklılık göstermektedir. Bu farklılığın sebebi çay yaprak kalitesin farklı olması, iklim koşulları, toprak yapısı, hasat sezonu, siyah çayın işleme teknolojisi, çayın depolanma şartları, çayın demleme şekline kadar çeşitli faktörler etkili olabilmektedirler.

4.3.4. Flavanon (Hesperedin)

Metanol ekstresinde siyah çay örneklerinde hesperedin değerlerine ilişkin varyans analiz (kareler ortalaması) sonuçları, Çizelge 4.36'de verilmiştir.

Çizelge 4.36. Metanol ekstresinde siyah çay örneklerinde hesperedin değerlerine ilişkin varyans analiz (kareler ortalaması) sonuçları

Varyasyon Kaynakları	SD	Hesperedin	
Çeşit	9	0.048	**
Tekrar	2	0.001	ÖD
Hata	18	0.001	
G.Toplam	29		
VK (%)	1.25		

Ö.D. p> 0.05. *p< 0.05. **p< 0.01

Çizelge 4.36'den, materyali oluşt uran çayların incelenen hesperedin içerikleri yönünde oluşan farklılık, % 1 düzeyinde istatistiki olarak önemli olduğu görülmektedir. Bu durum, materyali oluşturan çayların hesperedin özelliği yönünden gösterdiği değişimin önemli olduğunu ve irdelenmesi gerektiğini ortaya koymaktadır.

Metanol ekstresinde siyah çay örneklerinde hesperedin içerik ortalama değerleri (µg/g) ve LSD testine göre oluşan gruplar, Çizelge 4.37'de verilmiştir.

Çizelge 4.37. Metanol ekstresinde siyah çay örneklerinde hesperedin içerik ortalama değerleri (mg/g) ve LSD testine göre oluşan gruplar

Örnekler	Hesperedin
1	0.30^{d}
2	0.32^{c}
3	0.25^{e}
4	0.42^{b}
5	0.44^{a}
6	0.19^{f}
7	0.11^{i}
8	0.13^{h}
9	0.08^{j}
10	0.18^{g}
Ortalama	0.24
$LSD_{0.05}$	0.005

Çizelge 4.37'den, çay örneklerinin, hesperedin içeriklerinin ortalama değerlerinin, 0.08 mg/g (9 nolu çay) ile 0.44 mg/g (5 nolu çay) arasında değişim gösterdiği; ortalama hesperedin içeriğinin 0.24 mg/g olduğu görülmektedir. 5 nolu çay örneği en yüksek hesperedin içeriği gösteren grubu oluştururken, 9 nolu çay örneği en düşük hesperedin içeriği gösteren grubu oluşturmuştur. Hem Seylan hem de Türk siyah çaylarda belirlediğimiz hesperidin miktarı, Başyiğit ve Baydar (2016) tıbbi adaçayı

(*Salvia officinalis L.)* metanol ekstrelerinde belirledikleri hesperidin miktarından (9.80-53.26 mg/g) düşük bulunmuştur.

Siyah çay örneklerinde farklı demleme sürelerinde deme geçen hesperedinin içerik değerlerine ilişkin varyans analiz (kareler ortalaması) sonuçları, Çizelge 4.38' de verilmiştir.

Çizelge 4.38. Siyah çay örneklerinde farklı demleme sürelerinde deme geçen hesperedinin içerik değerlerine ilişkin varyans analiz (kareler ortalaması) sonuçları

Varyasyon Kaynakları	SD	Hesperedin	
Çeşit	9	6.943	**
Süre	5	0.303	**
Çeşit * Süre	45	0.109	**
Hata	120	0.001	
G.Toplam	179		
VK (%)		1.53	

Ö.D. p> 0.05. *p< 0.05. **p< 0.01

Çizelge 4.38'den, materyali oluşturan demleme çayların incelenen hesperedin içeriklerinin yönünde oluşan farklılık, % 1 düzeyinde istatistiki olarak önemli olduğu görülmektedir. Bu durum, materyali oluşturan demeleme çayların hesperedin özelliği yönünden gösterdiği değişimin önemli olduğunu ve irdelenmesi gerektiğini ortaya koymaktadır.

Siyah çay örneklerinde farklı demleme sürelerinde deme geçen hesperedinin içerik ortalama değerleri (mg/L) ve LSD testine göre oluşan gruplar, Çizelge 4.39'da verilmiştir.

Çizelge 4.39. Siyah çay örneklerinde farklı demleme sürelerinde deme geçen hesperedinin içerik ortalama değerleri (mg/L) ve LSD testine göre oluşan gruplar

Çay Örnekleri	Demleme Süreleri (dk.) 5	10	15	30	45	60	Ortalama
1	0.73	0.80	0.83	0.88	1.13	1.35	0.95^{e}
2	1.12	1.33	1.48	2.26	1.63	1.34	1.53^{c}
3	1.16	1.20	1.29	1.73	1.72	1.17	1.38^{d}
4	1.47	1.57	1.59	1.69	1.51	1.51	1.56^{b}
5	2.29	2.30	2.40	2.44	2.13	2.10	2.28^{a}
6	0.60	0.68	0.79	0.45	0.45	0.34	0.55^{g}
7	0.36	0.46	0.53	0.44	0.39	0.38	0.43^{j}
8	0.49	0.53	0.77	0.55	0.48	0.11	0.49^{i}
9	0.42	0.47	0.60	0.48	0.60	0.48	0.51^{h}
10	0.72	0.80	0.90	0.78	0.62	0.41	0.71^{f}
Ortalama	0.94^{e}	1.01^{d}	1.12^{b}	1.17^{a}	1.06^{c}	0.92^{f}	1.04
	$LSD_{0.05}$ Çeşit: 0.01		$LSD_{0.05}$ Süre: 0.008		$LSD_{0.05}$ Çeşit*Süre: 0.026		

Çizelge 4.39'dan, çay örneklerin, 5, 10, 15, 30, 45 ve 60 dk demlemeleri ile hesperedin içeriğinin ortalama değerlerinin, 0.11 mg/L (8 nolu çay 60 dk.) ile 2.44 mg/L (5 nolu çay 30 dk.) arasında değişim gösterdiği; ortalama hesperedin içeriğinin değerinin 1.04 mg/L olduğu görülmektedir. 5 nolu çay örneği en yüksek hesperedin içeriği değerinin elde edildiği grubu oluştururken, 8 nolu çay örneği en düşük hesperedin içeriği değerinin elde edildiği grubu oluşturmuşlardır. 5, 10, 15, 30, 45 ve 60 dk demlemeleri süreleri arasında hesperedin içerikleri ortalama değerlerinin, 0.92 mg/L (60 dk.) ile 1.17 mg/L (30 dk.) arasında değişim gösterdiği; ortalama hesperedin içeriklerinin 1.04 mg/L olduğu görülmektedir.30 dk. demleme süreleri en yüksek hesperedin içeriklerinin elde edildiği grubu oluştururken, 60 dk. demleme süreleri en düşük hesperedin içeriklerinin elde edildiği grubu oluşturmuşlardır. Seylan siyah çay örneklerinde belirlenen hesperedin miktarı Kanaze ve ark. (2003) belirledikleri limon (1.6-17.8 µg/mL) ve greyfurt(1.9-13.7 µg/mL) miktarlarına paralellik arz ederken, portakal(7.9-72.3 µg/mL) ve mandalina (6.7-21.2 µg/mL) örneklerinde belirlenen değerlerden daha düşük olarak belirlenmiştir. Türk siyah çay örneklerinde belirlenen hesperedin miktarı, Kanaze ve ark. (2003) limon, greyfurt, portakal ve mandalina örneklerindeki belirledikleri değerlerden daha düşük tespit edilmiştir.

Gerek metanol ekstrelerindeki siyah çaylarda gerekse demlenmiş siyah çaylardaki hesperedin miktarları farklılık göstermektedir. Bu farklılığın sebebi çay yaprak kalitesin farklı olması, iklim koşulları, toprak yapısı, hasat sezonu, siyah çayın

işleme teknolojisi, çayın depolanma şartları, çayın demleme şekline kadar çeşitli faktörler etkili olabilmektedirler.

4.3.5. TF ve TR

Siyah çay örneklerinde farklı demleme sürelerinde deme geçen TF (teaflavin), TR (tearubigin) ve TR/TF içerik değerlerine ilişkin varyans analiz (kareler ortalaması) sonuçları, Çizelge 4.40' de verilmiştir.

Çizelge 4.40. Siyah çay örneklerinde farklı demleme sürelerinde deme geçen TF (teaflavin), TR (tearubigin) ve TR/TF içerik değerlerine ilişkin varyans analiz (kareler ortalaması) sonuçları

Varyasyon Kaynakları	SD	TF (teaflavin)		TR (tearubigin)		TR/TF	
Çeşit	9	0.276	**	24.277	**	34.365	**
Süre	5	0.152	**	56.313	**	65.020	**
Çeşit * Süre	45	0.005	**	0.681	**	2.752	**
Hata	120	0.001		0.001		0.134	
G.Toplam	179						
VK (%)		2.39		0.34		2.79	

Ö.D. p> 0.05. *p< 0.05. **p< 0.01

Çizelge 4.40'dan, materyali oluşturan demleme çayların incelenen TF, TR ve TR/TF içeriklerinin yönünde oluşan farklılık, % 1 düzeyinde istatistiki olarak önemli olduğu görülmektedir. Bu durum, materyali oluşturan demeleme çayların TF, TR ve TR/TF özelliği yönünden gösterdiği değişimin önemli olduğunu ve irdelenmesi gerektiğini ortaya koymaktadır.

Siyah çay örneklerinde farklı demleme sürelerinde deme geçen TF (teaflavin) içerik ortalama değerleri (%) ve LSD testine göre oluşan gruplar, Çizelge 4.41'da verilmiştir.

Çizelge 4.41. Siyah çay örneklerinde farklı demleme sürelerinde deme geçen TF (teaflavin) içerik ortalama değerleri (%) ve LSD testine göre oluşan gruplar

	Demleme süreleri (dk.)						
Çay Örnekleri	5	10	15	30	45	60	Ortalama
1	0.32	0.43	0.49	0.58	0.59	0.61	0.50^{c}
2	0.33	0.44	0.48	0.58	0.59	0.62	0.51^{c}
3	0.35	0.48	0.58	0.60	0.61	0.61	0.54^{b}
4	0.37	0.50	0.59	0.63	0.64	0.64	0.56^{a}
5	0.35	0.52	0.57	0.57	0.58	0.59	0.53^{b}
6	0.23	0.28	0.28	0.29	0.32	0.33	0.29^{e}
7	0.21	0.27	0.28	0.28	0.29	0.30	0.27^{f}
8	0.19	0.30	0.31	0.32	0.35	0.36	0.31^{d}
9	0.23	0.31	0.31	0.32	0.34	0.30	0.30^{d}
10	0.24	0.30	0.30	0.31	0.34	0.35	0.31^{d}
Ortalama	0.28^{f}	0.38^{e}	0.42^{d}	0.45^{c}	0.46^{b}	0.47^{a}	0.41
	$LSD_{0.05}$ Çeşit: 0.006		$LSD_{0.05}$ Süre: 0.005		$LSD_{0.05}$ Çeşit*Süre: 0.015		

Çizelge 4.41'dan, çay örneklerin, 5, 10, 15, 30, 45 ve 60 dk demlemeleri ile TF içeriğinin ortalama değerlerinin, % 0.19 (8 nolu çay 5 dk.) ile % 0.64 (4 nolu çay 60 dk.) arasında değişim gösterdiği; ortalama TF içeriğinin değerinin % 0.41 olduğu görülmektedir. 4 nolu çay örneği en yüksek TF içeriği değerinin elde edildiği grubu oluştururken, 7 nolu çay örneği en düşük TF içeriği değerinin elde edildiği grubu oluşturmuşlardır. 5, 10, 15, 30, 45 ve 60 dk demlemeleri süreleri arasında TF içerikleri ortalama değerlerinin, % 0.28 (5 dk.) ile % 0.47 (60 dk.) arasında değişim gösterdiği; ortalama TF içeriklerinin % 0.41 olduğu görülmektedir. 60 dk. demleme süreleri en yüksek TF içeriklerinin elde edildiği grubu oluştururken, 5 dk. demleme süreleri en düşük TF içeriklerinin elde edildiği grubu oluşturmuşlardır.

Siyah çay örneklerinde farklı demleme sürelerinde deme geçen TR (tearubigin) içerik ortalama değerleri (%) ve LSD testine göre oluşan gruplar, Çizelge 4.42'da verilmiştir.

Çizelge 4.42. Siyah çay örneklerinde farklı demleme sürelerinde deme geçen TR (tearubigin) içerik ortalama değerleri (%) ve LSD testine göre oluşan gruplar

Çay Örnekleri	Demleme süreleri (dk.) 5	10	15	30	45	60	Ortalama
1	3.45	4.77	6.45	7.22	7.49	7.80	6.20^{d}
2	3.58	5.43	5.44	7.26	7.58	8.45	6.29^{c}
3	3.18	4.57	5.76	7.24	7.32	7.82	5.98^{e}
4	3.96	5.64	6.98	7.29	7.40	8.65	6.65^{b}
5	3.58	6.57	7.17	7.75	7.90	8.11	6.85^{a}
6	2.75	4.03	4.45	4.70	4.77	5.73	4.40^{g}
7	2.50	3.34	3.78	4.24	4.43	4.93	3.87^{j}
8	2.11	3.62	3.86	4.92	4.93	5.69	4.19^{i}
9	2.88	3.34	3.78	4.62	5.22	5.66	4.25^{h}
10	2.91	3.64	4.78	5.17	5.40	5.69	4.60^{f}
Ortalama	3.09^{f}	4.50^{e}	5.24^{d}	6.04^{c}	6.24^{b}	6.85^{a}	5.33
	$LSD_{0.05}$ Çeşit: 0.006		$LSD_{0.05}$ Süre: 0.009		$LSD_{0.05}$ Çeşit*Süre: 0.029		

Çizelge 4.42'den, çay örneklerin, 5, 10, 15, 30, 45 ve 60 dk demlemeleri ile TR içeriğinin ortalama değerlerinin, % 2.11 (8 nolu çay 5 dk.) ile % 8.65 (4 nolu çay 60 dk.) arasında değişim gösterdiği; ortalama TR içeriğinin değerinin % 5.33 olduğu görülmektedir. 5 nolu çay örneği en yüksek TR içeriği değerinin elde edildiği grubu oluştururken, 7 nolu çay örneği en düşük TR içeriği değerinin elde edildiği grubu oluşturmuşlardır. 5, 10, 15, 30, 45 ve 60 dk demlemeleri süreleri arasında TF içerikleri ortalama değerlerinin, 3.09 (5 dk.) ile % 6.85 (60 dk.) arasında değişim gösterdiği; ortalama TR içeriklerinin % 5.33 olduğu görülmektedir. 60 dk. demleme süreleri en yüksek TR içeriklerinin elde edildiği grubu oluştururken, 5 dk. demleme süreleri en düşük TR içeriklerinin elde edildiği grubu oluşturmuşlardır.

Siyah çay örneklerinde farklı demleme sürelerinde deme geçen TR/TF içerik ortalama değerleri (%) ve LSD testine göre oluşan gruplar, Çizelge 4.43'de verilmiştir.

Çizelge 4.43. Siyah çay örneklerinde farklı demleme sürelerinde deme geçen TR/TF içerik ortalama değerleri (%) ve LSD testine göre oluşan gruplar

Çay Örnekleri	Demleme süreleri (dk.)						
	5	10	15	30	45	60	Ortalama
1	10.73	11.19	13.26	12.49	12.74	12.90	12.22^{f}
2	10.94	12.25	11.35	12.60	12.79	13.58	12.25^{f}
3	9.16	9.54	9.92	12.08	12.10	12.76	10.93^{h}
4	10.77	11.37	11.76	11.50	11.64	13.49	11.75^{g}
5	10.10	12.57	12.68	13.50	13.56	13.68	12.68^{e}
6	11.84	14.50	15.83	16.32	15.13	17.32	15.16^{a}
7	11.74	12.32	13.74	15.02	15.37	16.31	14.08^{c}
8	10.88	12.15	12.44	15.42	13.98	15.69	13.42^{d}
9	12.43	10.77	12.20	14.42	15.18	18.75	13.96^{c}
10	12.16	12.15	15.88	16.52	15.83	16.20	14.79^{b}
Ortalama	11.07^{e}	11.88^{d}	12.91^{c}	13.99^{b}	13.83^{b}	15.07^{a}	13.12
	$LSD_{0.05}$ Çeşit: 0.241		$LSD_{0.05}$ Süre: 0.012		$LSD_{0.05}$ Çeşit*Süre: 0.040		

Çizelge 4.43'den, çay örneklerin, 5, 10, 15, 30, 45 ve 60 dk demlemeleri ile TR/TF içeriğinin ortalama değerlerinin, % 9.16 (3 nolu çay 5 dk.) ile % 18.75 (9 nolu çay 60 dk.) arasında değişim gösterdiği; ortalama TR/TF içeriğinin değerinin % 13.12 olduğu görülmektedir. 6 nolu çay örneği en yüksek TR/TF içeriği değerinin elde edildiği grubu oluştururken, 3 nolu çay örneği en düşük TR/TF içeriği değerinin elde edildiği grubu oluşturmuşlardır. 5, 10, 15, 30, 45 ve 60 dk demlemeleri süreleri arasında TR/TF içerikleri ortalama değerlerinin, 11.07 (5 dk.) ile % 15.07 (60 dk.) arasında değişim gösterdiği; ortalama TR/TF içeriklerinin % 13.12 olduğu görülmektedir. 60 dk. demleme süreleri en yüksek TR/TF içeriklerinin elde edildiği grubu oluştururken, 5 dk. demleme süreleri en düşük TR/TF içeriklerinin elde edildiği grubu oluşturmuşlardır.

Seylan siyah çaylarda TF ve TR değerleri daha önceden yabancı orijinli siyah çayları üzerinde yapılan araştırmalara göre; Roberts ve Smith (1961,1963) TF % 0.3-1.8, Yao ve ark. (2006) Avustralya'da TF % 32-1.10 ve TR %3.91-10.7, Ullah (1972) Hindistan'da Ortodoks yöntemiyle TF % 0.48-0.95, TR % 7.52-8.54, Peterson ve ark. (2004) Seylan siyah çaylarında TF 465 mg/100g, Çin siyah çaylarında TF 429 mg/100 g sonuçlarıyla paralellik gösterirken, Peterson ve ark. (2004) Assam siyah çaylarında TF 1157 mg/100 g ve TR 14.653 mg/100 g, Kenya siyah çaylarında TF 11081 mg/100 g ve TR 13.145 mg/100 g, Seylan siyah çaylarında TR 12.465 mg/100 g, Çin siyah çaylarında TR 11.862 mg/100 g, Lee ve Ong (2000), Seylan çayında TF % 10.70, Peterson ve ark. (2004) çeşitli siyah çaylarda TF % 3.57-11.57, Steinhaus ve

Engelhardt (1989) TF % 4.32-14.48, Ullah ve ark. (1984) CTC yöntemiyle işlenen çaylarda TF 1.47±0.02 g/100 g, Ortodoks yöntemiyle işlenen çaylarda TF 0.77±0.03 g/100 g, Liang ve ark. (2003) Çin siyah çaylarında TF 1.17-25.1 mg/g, Ullah (1972) Hindistan'da CTC yöntemiyle işlenen çaylarda TF % 0.70-1.42, TR % 8.62-15.68, belirledikleri değerlerden daha düşük değerler belirlenmiştir.

Türk siyah çaylarda TF ve TR değerleri daha önceden Türk siyah çayları üzerinde yapılan araştırmalara göre; Sağlam ve Türkyılmaz (2007) TF %0.117-0.208 ve Poyrazoğlu ve Gürses (2004) TF % 0.256-0.373, TR % 3.40-4.38, Poyrazoğlu ve Gürses (2004) TF % 0.256-0.373, TR % 3.40-4.38 sonuçlarıyla paralellik gösterirken,Türkmen (2007) TF 9.89-19.95 mg/g, Arslan ve Toğrul (1995) TF % 0.47-0.83, TR % 9.22-13.84, Yılmaz(1982) TF % 0.42-0.94 ve TR % 13.2-15.7 belirledikleri değerlerden daha düşük değerler belirlenmiştir.

Yapılan tüm demleme sürelerinde Seylan siyah çaylarda TF ve TR miktarları daha yüksek belirlenmiştir.

Davies (1983) tarafından rapor edildiğine göre çay demindeki parlaklık, burukluk, renk ve nitelik yönünden iyi bir siyah çayda TF/TR oranı 1/10 dur. Bu oran 1/25 ya da daha fazla olduğu çay deminde parlaklık, burukluk ve kuvvet önemli derecede azalmaktadır.

Elde etiğimiz sonuçlara göre tüm demleme sürelerinde (5, 10, 15, 30, 45 ve 60 dk.) hem Seylan hem de Türk siyah çayların çay demindeki parlaklık, burukluk, renk ve nitelik yönünden iyi/ iyiye yakın birer siyah olduklarını söyleyebiliriz.

Çay örneklerinde belirlediğimiz TF,TR miktarları farklılıklar göstermektedir.Bu maddeler çayın işlenmesi sırasında polifenol oksidaz enzimi yardımıyla flavanollerin (kateşinlerin) oksijen alarak yükseltgenmesi sonucu meydana gelirler.Çaylardaki Flavanollerin (kateşinlerin) seviyesi ve PPO enzimlerinin aktiviteleri TF, TR maddelerinin miktarlarını etkilemektedir.

4.4. Alkaloidler

Metanol ekstresinde siyah çay örneklerinde alkaloidlerin değerlerine ilişkin varyans analiz (kareler ortalaması) sonuçları, Çizelge 4.44'de verilmiştir.

Çizelge 4.44. Metanol ekstresinde siyah çay örneklerinde alkaloidlerin değerlerine ilişkin varyans analiz (kareler ortalaması) sonuçları

Varyasyon Kaynakları	SD	Teofilin		Kafein		Teobromin	
Çeşit	9	0.001	**	144.976	**	9.123	**
Tekrar	2	0.001	ÖD	0.001	ÖD	0.001	ÖD
Hata	18	0.001		0.001		0.001	
G.Toplam	29						
VK (%)		5.68		0.07		0.27	

Ö.D. p> 0.05. *p< 0.05. **p< 0.01

Çizelge 4.44'den, materyali oluşturan çayların incelenen alkaloid içerikleri yönünde oluşan farklılık, % 1 düzeyinde istatistiki olarak önemli olduğu görülmektedir. Bu durum, materyali oluşturan çayların alkaloid özelliği yönünden gösterdiği değişimin önemli olduğunu ve irdelenmesi gerektiğini ortaya koymaktadır.

Metanol ekstresinde siyah çay örneklerinde alkaloidlerin içerik ortalama değerleri (µg/g) ve LSD testine göre oluşan gruplar, Çizelge 4.45'de verilmiştir.

Çizelge 4.45. Metanol ekstresinde siyah çay örneklerinde alkaloidlerin içerik ortalama değerleri (mg/g) ve LSD testine göre oluşan gruplar

Örnekler	Teofiin	Kafein	Teobromin
1	0.06^{a}	28.77^{e}	3.80^{c}
2	0.06^{a}	29.14^{d}	3.71^{d}
3	0.05^{b}	33.20^{b}	3.90^{b}
4	0.03^{c}	37.08^{a}	3.94^{a}
5	0.06^{a}	32.07^{c}	3.21^{e}
6	0.03^{c}	23.49^{f}	0.39^{i}
7	0.02^{d}	19.61^{h}	0.17^{j}
8	0.01^{e}	18.50^{i}	0.62^{f}
9	0.03^{c}	17.67^{j}	0.57^{g}
10	0.05^{b}	20.24^{g}	0.41^{h}
Ortalama	0.04	25.98	2.07
$LSD_{0.05}$	0.004	0.031	0.009

Çizelge 4.45'den, çay örneklerinin, teofilin içeriklerinin ortalama değerlerinin, 0.01 mg/g (8 nolu çay) ile 0.06 mg/g (1, 2 ve 5 nolu çaylar) arasında değişim gösterdiği; ortalama teofilin içeriğinin 0.04 mg/g olduğu görülmektedir. 1, 2 ve 5 nolu çay örnekleri en yüksek teofilin içeriği gösteren grubu oluştururken, 8 nolu çay örneği en düşük teofilin içeriği gösteren grubu oluşturmuştur.

Çizelge 4.45'den, çay örneklerinin, kafein içeriklerinin ortalama değerlerinin, 17.61 mg/g (9 nolu çay) ile 37.08 mg/g (nolu çay) arasında değişim gösterdiği; ortalama kafein içeriğinin 25.98 mg/g olduğu görülmektedir. 4 nolu çay örneği en yüksek kafein içeriği gösteren grubu oluştururken, 9 nolu çay örneği en düşük kafein içeriği gösteren grubu oluşturmuştur.

Çizelge 4.45'den, çay örneklerinin, teobromin içeriklerinin ortalama değerlerinin, 0.07 mg/g (7 nolu çay) ile 3.94 mg/g (4 nolu çay) arasında değişim gösterdiği; ortalama teobromin içeriğinin 2.07 mg/g olduğu görülmektedir. 4 nolu çay örneği en yüksek teobromin içeriği gösteren grubu oluştururken, 7 nolu çay örneği en düşük teobromin içeriği gösteren grubu oluşturmuştur.

Türkmen (2007) Türk çayı örneklerinde kafein 17.51-26.26 mg/g ve teobromin 0.14-0.21 mg/g, Khokhar ve Magnusdottir (2002) siyah çay örneklerinde kafein içeriğini 25-28 mg/g, Sharma ve ark. (2005) ortodoks ve CTC tipi siyah çayda sırasıyla 17.9 mg/g ve 17.5 mg/g, Zuo ve ark. (2002) Fujian tipi siyah çay örneklerinde 21.6 mg/g, Özdemir (2006) 7 Türk siyah çaylarında kuru ağırlık üzerinden % 1.505-2.490, Ding ve ark. (1992) siyah çayda kafein içeriğini 19.9-35.2 mg/g, Sharma ve ark. (2005) siyah çaylarda teobromin 1.06-2.5 mg/g, Khanchi et al. (2007) İran siyah çayında teobromin 0.36-0.45 mg/g çay yaprağı belirlenmiştir. Türkmen ve ark. (2010) çaykur tarafından üretilen değişik derecelerdeki siyah çayların kafein ve teobromin miktarlarını belirlemişler. Toplam kafein % kuru madde ağırlıkta en yüksek 2.63 ile 7. derece siyah çay örneğinde belirlenirken, en düşük 2.30 ile 6. derece siyah çay örneklerinde belirlenmiştir. Toplam teobromin % kuru madde ağırlıkta en yüksek 0.2 ile 1. ve 7. derecelerdeki siyah çay örneğinde belirlenirken, en düşük 0.18 ile 4.5. ve 6. derecelerdeki siyah çay örneklerinde belirlenmiştir. Wu ve ark.(2012) Çin'de siyah çay örneklerinde teobromin 0.72-0.99 mg/g, kafein 20.58-24.22 mg/g, Muhtadi ve ark. (1990), siyah çay içeceğinde kafein miktarının 1.30-3.30g/100g arasında olduğunu tespit etmişler. İpekçi ve Koca (2013) Türk çaylarında kafein içeriğini %1.75-2.67 (kuru maddede), Seylan çaylarında kafein içeriğini %2.55-3.89 (kuru maddede) arasında belirlemişlerdir. Analiz sonucunda belirlediğimiz alkaloidlerin değerleri literatürde belirtilen değerler arasındadır.

Siyah çay örneklerinde farklı demleme sürelerinde deme geçen alkaloidlerin içerik değerlerine ilişkin varyans analiz (kareler ortalaması) sonuçları, Çizelge 4.46' te verilmiştir.

Çizelge 4.46. Siyah çay örneklerinde farklı demleme sürelerinde deme geçen alkaloidlerin içerik değerlerine ilişkin varyans analiz (kareler ortalaması) sonuçları

Varyasyon Kaynakları	SD	Teofilin		Kafein		Teobromin	
Çeşit	9	0.568	**	17441.480	**	1453.780	**
Süre	5	1.778	**	5245.456	**	63.831	**
Çeşit * Süre	45	0.860	**	281.821	**	9.436	**
Hata	120	0.001		42.800		0.001	
G.Toplam	179						
VK (%)		1.92		5.06		0.21	

Ö.D. p> 0.05. *p< 0.05. **p< 0.01

Çizelge 4.46'den, materyali oluşturan demleme çayların incelenen alkaloid içeriklerinin yönünde oluşan farklılık, % 1 düzeyinde istatistiki olarak önemli olduğu görülmektedir. Bu durum, materyali oluşturan demeleme çayların alkaloid özelliği yönünden gösterdiği değişimin önemli olduğunu ve irdelenmesi gerektiğini ortaya koymaktadır.

Siyah çay örneklerinde farklı demleme sürelerinde deme geçen teofilin içerik ortalama değerleri (mg/L) ve LSD testine göre oluşan gruplar, Çizelge 4.47'de verilmiştir.

Çizelge 4.47. Siyah çay örneklerinde farklı demleme sürelerinde deme geçen teofilin içerik ortalama değerleri (mg/L) ve LSD testine göre oluşan gruplar

	Demleme Süreleri (dk.)						
Çay Örnekleri	5	10	15	30	45	60	Ortalama
1	1.24	0.91	0.87	2.76	1.04	1.02	1.31^{e}
2	0.96	2.23	0.66	2.08	0.64	0.52	1.18^{g}
3	1.36	1.15	1.45	1.32	0.68	0.17	1.02^{i}
4	0.85	2.61	1.29	0.70	2.55	1.38	1.56^{a}
5	1.19	0.66	0.62	1.46	1.55	0.97	1.08^{h}
6	1.67	1.05	1.81	1.52	1.37	0.74	1.36^{d}
7	1.78	1.13	1.32	1.37	1.03	0.67	1.22^{f}
8	1.52	1.49	1.47	1.09	1.05	0.60	1.20^{f}
9	1.17	1.53	1.32	2.04	1.99	1.08	1.52^{b}
10	0.94	2.46	1.39	0.68	1.45	1.37	1.38^{c}
Ortalama	1.27^{d}	1.52^{a}	1.22^{e}	1.50^{b}	1.33^{c}	0.85^{f}	1.28
	$LSD_{0.05}$ Çeşit: 0.016		$LSD_{0.05}$ Süre: 0.012		$LSD_{0.05}$ Çeşit*Süre: 0.040		

Çizelge 4.47'den, çay örneklerin, 5, 10, 15, 30, 45 ve 60 dk demlemeleri ile teofilin içeriğinin ortalama değerlerinin, 0.17 mg/L (3 nolu çay 60 dk.) ile 2.61 mg/L (4 nolu çay 10 dk.) arasında değişim gösterdiği; ortalama teofilin içeriğinin değerinin 1.28 mg/L olduğu görülmektedir. 4 nolu çay örneği en yüksek teofilin içeriği değerinin elde edildiği grubu oluştururken, 3 nolu çay örneği en düşük teofilin içeriği değerinin elde edildiği grubu oluşturmuşlardır. 5, 10, 15, 30, 45 ve 60 dk demlemeleri süreleri arasında teofilin içerikleri ortalama değerlerinin, 0.85 mg/L (60 dk.) ile 1.52 mg/L (10 dk.) arasında değişim gösterdiği; ortalama teofilin içeriklerinin 1.28 mg/L olduğu görülmektedir. 10 dk. demleme süreleri en yüksek teofilin içeriklerinin elde edildiği grubu oluştururken, 60 dk. demleme süreleri en düşük teofilin içeriklerinin elde edildiği grubu oluşturmuşlardır.

Siyah çay örneklerinde farklı demleme sürelerinde deme geçen kafein içerik ortalama değerleri (mg/L) ve LSD testine göre oluşan gruplar, Çizelge 4.48'de verilmiştir.

Çizelge 4.48. Siyah çay örneklerinde farklı demleme sürelerinde deme geçen kafein içerik ortalama değerleri (mg/L) ve LSD testine göre oluşan gruplar

	Demleme Süreleri (dk.)						
Çay Örnekleri	5	10	15	30	45	60	Ortalama
1	106.62	112.66	113.66	149.40	145.39	164.22	131.99^{d}
2	151.74	152.83	164.91	196.55	167.85	187.01	170.15^{a}
3	140.88	155.66	156.65	189.26	167.94	181.56	165.32^{b}
4	127.96	151.00	141.67	159.56	161.99	196.76	156.49^{c}
5	137.18	150.83	164.54	168.44	156.43	192.83	161.71^{b}
6	93.47	94.29	95.97	106.72	95.36	101.32	97.85^{f}
7	81.46	99.11	99.85	113.47	111.38	93.48	99.79^{f}
8	92.27	97.00	101.63	113.13	110.95	119.23	105.70^{e}
9	86.80	87.44	89.91	101.81	111.20	108.31	97.58^{f}
10	95.95	102.12	105.33	120.16	101.50	112.00	106.18^{e}
Ortalama	111.43^{e}	120.29^{d}	123.41^{d}	141.85^{b}	133.00^{c}	145.67^{a}	129.28
	$LSD_{0.05}$ Çeşit:4.317		$LSD_{0.05}$ Süre:3.344		$LSD_{0.05}$ Çeşit*Süre:10.576		

Çizelge 4.48'den, çay örneklerin, 5, 10, 15, 30, 45 ve 60 dk demlemeleri ile kafein içeriğinin ortalama değerlerinin, 81.46 mg/L (7 nolu çay 5 dk.) ile 196.55 mg/L (2 nolu çay 30 dk.) arasında değişim gösterdiği; ortalama kafein içeriğinin değerinin 129.28 mg/L olduğu görülmektedir. 2 nolu çay örneği en yüksek kafein içeriği değerinin elde edildiği grubu oluştururken, 6 ve nolu çay örnekleri en düşük kafein

içeriği değerinin elde edildiği grubu oluşturmuşlardır. 5, 10, 15, 30, 45 ve 60 dk demlemeleri süreleri arasında kafein içerikleri ortalama değerlerinin, 111.43 mg/L (5dk.) ile 145.67 mg/L (60 dk.) arasında değişim gösterdiği; ortalama kafein içeriklerinin 129.28 mg/L olduğu görülmektedir. 60 dk. demleme süreleri en yüksek kafein içeriklerinin elde edildiği grubu oluştururken, 5 dk. demleme süreleri en düşük kafein içeriklerinin elde edildiği grubu oluşturmuşlardır.

Siyah çay örneklerinde farklı demleme sürelerinde deme geçen teobromin içerik ortalama değerleri (mg/L) ve LSD testine göre oluşan gruplar, Çizelge 4.49'de verilmiştir.

Çizelge 4.49. Siyah çay örneklerinde farklı demleme sürelerinde deme geçen teobromin içerik ortalama değerleri (mg/L) ve LSD testine göre oluşan gruplar

	Demleme Süreleri (dk.)						
Çay Örnekleri	5	10	15	30	45	60	Ortalama
1	12.34	13.26	13.28	17.24	13.94	21.42	15.25^{e}
2	16.78	17.75	20.12	22.31	19.70	22.05	19.78^{b}
3	15.42	20.87	21.37	27.37	20.39	24.20	21.60^{a}
4	13.82	19.76	16.22	19.77	19.93	23.27	18.79^{c}
5	15.34	15.37	17.87	19.27	19.41	20.54	17.97^{d}
6	1.93	2.03	2.50	2.52	1.73	1.94	2.11^{g}
7	1.51	1.19	1.11	1.24	1.67	2.77	1.58^{j}
8	1.37	1.44	1.82	1.75	1.87	2.38	1.77^{h}
9	1.62	1.37	2.00	1.77	1.60	1.82	1.70^{i}
10	2.12	2.42	2.53	2.77	1.65	2.33	2.30^{f}
Ortalama	8.22^{f}	9.55^{e}	9.88^{d}	11.60^{b}	10.19^{c}	12.27^{a}	10.29
	$LSD_{0.05}$ Çeşit:0.014		$LSD_{0.05}$ Süre:0.011		$LSD_{0.05}$ Çeşit*Süre:0.035		

Çizelge 4.49'den, çay örneklerin, 5, 10, 15, 30, 45 ve 60 dk demlemeleri ile teobromin içeriğinin ortalama değerlerinin, 1.11 mg/L (7 nolu çay 15 dk.) ile 27.37 mg/L (3 nolu çay 30 dk.) arasında değişim gösterdiği; ortalama teobromin içeriğinin değerinin 10.29 mg/L olduğu görülmektedir. 3 nolu çay örneği en yüksek teobromin içeriği değerinin elde edildiği grubu oluştururken, 7 ve nolu çay örnekleri en düşük teobromin içeriği değerinin elde edildiği grubu oluşturmuşlardır. 5, 10, 15, 30, 45 ve 60 dk demlemeleri süreleri arasında teobromin içerikleri ortalama değerlerinin, 8.22 mg/L (5 dk.) ile 12.27 mg/L (60 dk.) arasında değişim gösterdiği; ortalama teobromin içeriklerinin 10.29 mg/L olduğu görülmektedir. 60 dk. demleme süreleri en yüksek

teobromin içeriklerinin elde edildiği grubu oluştururken, 5 dk. demleme süreleri en düşük teobromin içeriklerinin elde edildiği grubu oluşturmuşlardır.

Seylan siyah çaylardaki kafein ve teobromin miktarı daha yüksek belirlenirken, Türk siyah çaylarda teofilin miktarı daha yüksek belirlenmiştir. Alkaloidlerin miktarı demleme süresi boyunca dalgalanmalar göstermiştir. Bu dalgalanmanın sebebi alkaloidlerin ya başka bileşiklere dönüşmüş veya alkaloidlerin başka bileşenlerle kompleksler oluşturduğu düşünülmektedir.

Demlenen hem Seylan hem de Türk siyah çay örneklerindeki kafein miktarı, Liang ve ark. (2003), Carloni ve ark.(2013) , Ramalho ve ark.(2013) ve Astill ve ark. (2001) belirledikleri değerden düşük belirlenirken, Horzic ve ark. (2009) belirledikleri değere paralel belirlenmiştir. Hem Seylan hem de Türk siyah çaylarda teofilin Horzic ve ark. (2009) belirledikleri değere göre düşük, Seylan siyah çay örneklerinde teobromin Horzic ve ark. (2009) belirledikleri değere paralel, Türk siyah çay örneklerinde teobromin Horzic ve ark. (2009) belirledikleri değere göre daha düşük belirlenmiştir.

Liang ve ark. (2003) Çin'den aldıkları 17 siyah çay örnekleri için 3 gram çay örneğini 150 mL sıcak suda 5 dakika demlemişler. Analiz sonucunda kafein 36.0-58.7 mg/g ve ort.45.3 mg/g olarak belirlemişler.

Carloni ve ark. (2013) Ortodoks ve CTC yöntemine göre fermante edilen siyah çay örneğinden kafein miktarını araştırmışlar. Bunun için 0.5 g siyah çayı 90°C 20 mL suda 7 dakika süreyle demlemişler. Analiz sonucunda kafein Ortodoks yöntemine göre 0.617 mg/mL, CTC yöntemine göre 0.361 mg/mL olarak belirlemişler.

Ramalho ve ark.(2013) 2 gr siyah çay örneğini 200 mL 100 °C saf suda farklı zamanlarda (2.5, 5, 7.5, 10, 15, 20, 25,30 dk.) demlemişler. Analiz için 1 siyah çay Britanya ve 2 siyah çay Hindistan'dan marketlerden alınarak kafein miktarını sırasıyla; 23.12-34.77 mg/g, 25.45-34.77, 25.11-34.25 mg/g, 24.7-39.83 mg/g, 25.48-37.83 mg/g, 25.86-38.35 mg/g, 25.85-37.70 mg/g, 25.82-38.02 mg/g olarak belirlemişler.

Astill ve ark. (2001) 3.125 er gram olan siyah çay poşetlerini 200 mL kaynar arı su içerisinde 0.5, 1, 2 ve 5 dakika sürelerinde bırakılmış ve deme geçen kafein miktarları belirlenmiştir. Demleme süresi artarken deme geçen kafein miktarlarında

artma olmuştur. Deme geçen kafein miktarı mg/L olarak 0.5. dakikada 108.0 olarak belirlenirken, 5. dakikada 285.9 olarak belirlenmiştir.

Horzic ve ark. (2009) Hindistan siyah çayında 60°C, 80°C ve 100°C de 2 g siyah çayı 200 mL saf suda 3 dakika ve karıştırarak demleme yaparak teobromin, teofilin ve kafein miktarlarını araştırmışlar. 60°C, 80°C ve 100°C demlemeler için; teobromin; 36.44 mg/l, 45.0 mg/l, 45.93 mg/l, Teofilin; 5.65 mg/l, 6.07 mg/l, 9.27 mg/l, kafein ; 116.97 mg/l, 183.97 mg/l, 293.97 mg/l olarak belirlemişler.

Siyah çay örneklerinde belirlediğimiz alkaloidlerin miktarları farklılıklar göstermektedir. Çay yapraklarının cinsi, çayların hasat dönemi, çay yapraklarının yetiştiği iklim ve toprak yapısı gibi faktörler siyah çayda bulunan alkaloid miktarlarını etkilemektedir.

4.5. Deme Geçen Toplam Madde Miktarı

Siyah çay örneklerinde farklı demleme sürelerinde deme geçen toplam madde miktarı değerlerine ilişkin varyans analiz sonuçları çizelge 4.50' de verilmiştir.

Çizelge 4.50. Siyah çay örneklerinde farklı demleme sürelerinde deme geçen toplam madde miktarı değerlerine ilişkin varyans analiz (kareler ortalaması) sonuçları

Varyasyon Kaynakları	SD	Deme geçen toplam madde miktarı	
Çeşit	9	623.293	**
Süre	5	199.577	**
Çeşit * Süre	45	6.587	ÖD
Hata	120	4.454	
G.Toplam	179		
VK (%)		5.44	

Ö.D. p> 0.05. *p< 0.05. **p< 0.01

Çizelge 4.50'den, materyali oluşturan demleme çayların incelenen deme geçen toplam madde içeriklerinin yönünde oluşan farklılık, % 1 düzeyinde istatistiki olarak önemli olduğu görülmektedir. Bu durum, materyali oluşturan demeleme çayların deme geçen toplam madde miktarı özelliği yönünden gösterdiği değişimin önemli olduğunu ve irdelenmesi gerektiğini ortaya koymaktadır.

Siyah çay örneklerinde farklı demleme sürelerinde deme geçen toplam madde miktarı ortalama değerleri (%) ve LSD testine göre oluşan gruplar, Çizelge 4.51'de verilmiştir.

Çizelge 4.51. Siyah çay örneklerinde farklı demleme sürelerinde deme geçen toplam madde miktarı ortalama değerleri (%) ve LSD testine göre oluşan gruplar

	Demleme Süreleri (dk.)						
Çay Örnekleri	5	10	15	30	45	60	Ortalama
1	38.92	39.39	43.66	44.37	48.28	49.02	43.94^{ab}
2	39.78	42.12	43.34	45.65	46.26	46.93	44.01^{ab}
3	38.75	42.50	44.82	46.86	47.20	47.93	44.68^{a}
4	38.84	41.16	43.42	45.41	45.42	44.93	43.20^{b}
5	39.95	43.65	45.01	46.83	47.27	47.73	45.07^{a}
6	30.19	30.66	32.06	33.10	33.80	33.97	32.30^{e}
7	21.71	31.26	31.93	33.88	34.42	34.58	31.30^{e}
8	32.25	33.13	34.05	34.87	35.58	36.13	34.33^{d}
9	30.63	30.58	31.35	32.90	33.75	34.38	32.27^{e}
10	35.56	36.16	36.69	37.09	37.74	38.19	36.91^{c}
Ortalama	34.66^{e}	37.06^{d}	38.63^{c}	40.10^{b}	40.97^{ab}	41.38^{a}	38.80
	$LSD_{0.05}$ Çeşit:1.392		$LSD_{0.05}$ Süre:1.078		$LSD_{0.05}$ Çeşit*Süre:3.411		

Çizelge 4.51'den, çay örneklerin, 5, 10, 15, 30, 45 ve 60 dk demlemeleri ile deme geçen toplam madde miktarı ortalama değerlerinin, % 30.19 (6 nolu çay 5 dk.) ile % 49.02 (1 nolu çay 60 dk.) arasında değişim gösterdiği; ortalama deme geçen toplam madde miktarı değerinin % 38.80 olduğu görülmektedir. 3 v3 5 nolu çay örnekleri en yüksek deme geçen toplam madde miktarı değerinin elde edildiği grubu oluştururken, 6, 7 ve 9 nolu çay örnekleri en düşük deme geçen toplam madde miktarı değerinin elde edildiği grubu oluşturmuşlardır. 5, 10, 15, 30, 45 ve 60 dk demlemeleri süreleri arasında deme geçen toplam madde miktarı içerikleri ortalama değerlerinin, % 34.66 (5 dk.) ile % 41.38 (60 dk.) arasında değişim gösterdiği; ortalama deme geçen toplam madde miktarı % 38.80 olduğu görülmektedir. 60 dk. demleme süreleri en yüksek deme geçen toplam madde miktarının elde edildiği grubu oluştururken, 5 dk. demleme süreleri en düşük deme geçen toplam madde miktarının elde edildiği grubu oluşturmuşlardır.

Demleme süresi artıkça deme geçen madde miktarı artmaktadır. Seylan orijinli siyah çaylarda deme geçen toplam madde miktarı daha yüksek belirlenmiştir.

Sonuç Olarak;

Bu araştırmada farklı ticari markalarda 5 Seylan siyah çay ve 5 Türk siyah çay olmak üzere toplam 10 ticari siyah çay çalışılmıştır. Bu çalışma kapsamında hem kuru siyah çaylarda hem de 5, 10, 15, 30, 45 ve 60 dk. demlenen siyah çaylarda; mineral maddeler, antioksidan aktiviteleri, toplam fenolik madde miktarı, toplam flavonoid

madde miktarı, fenolik asitler, kateşinler, hesperidin, alkaloidler, TR, TF, deme geçen toplam madde miktarı analizleri yapılmıştır.Araştırmada elde edilen bulgular aşağıda maddeler halinde özetlenmiştir.

1. Kuru siyah çay örneklerinde; Seylan siyah çay örneklerinde bakır, potasyum, magnezyum ve çinko miktarları daha yüksek belirlenirken, Türk siyah çay örneklerinde ise demir, mangan ve kalsiyum miktarları daha yüksek belirlenmiştir. Demlenen siyah çay örneklerinde deme geçen mineral madde içerikleri bakımından; Seylan siyah çay örneklerinde bakır, potasyum, magnezyum ve kalsiyum miktarları daha yüksek belirlenirken, Türk siyah çay örneklerinde ise demir, mangan ve çinko miktarları daha yüksek belirlenmiştir. Demlenen siyah çay örneklerinde, demir ve bakır içeriklerinin en yüksek olduğu demleme süresi 5 dk, çinko içeriğinin en yüksek olduğu demleme süresi 15 dk, potasyum, mangan, kalsiyum ve magnezyum içeriklerinin en yüksek olduğu demleme süresi 60 dk olarak belirlenmiştir.

2. Antioksidan aktiviteleri, toplam fenolik madde miktarı, toplam flavonoid madde miktarı, fenolik asitler, flavanoller (kateşinler), hesperedin, TF,TR ve deme geçen toplam madde miktarları Seylan siyah çay örneklerinde daha yüksek belirlenmiştir. Alkaloidler bakımından kuru siyah çay örneklerinde, Seylan siyah çay örnekleri daha yüksek belirlenirlenmiştir. Demlenen siyah çaylarda ise kafein ve teobromin Seylan siyah çay örneklerinde daha yüksek belirlenirken, teofilin demleme süresi ve çay çeşidine göre farklılık göstermektedir.

3. Demleme süresi artıkça antioksidan aktiviteleri, toplam fenolik madde miktarı, toplam flavonoid madde miktarı TF, TR değerleri ve deme geçen toplam madde miktarları artmaktadır ve 60 dk. demleme sonucunda en yüksek değere ulaşmaktadırlar. Fenolik asitler, flavanoller (kateşinler), hesperedin ve alkaloidlerin deme geçtiği en yüksek miktarları, siyah çay çeşidine ve zamana göre farlılıklar göstermiştir.

4. Davies (1983) çay demindeki parlaklık, burukluk, renk ve nitelik yönünden iyi bir siyah çayda TF/TR oranı 1/10 olduğunu bildirmiştir. Elde etiğimiz sonuçlara göre tüm demleme sürelerinde (5, 10, 15, 30, 45 ve 60 dk.) hem Seylan hem de Türk siyah çayların çay demindeki parlaklık, burukluk, renk ve nitelik yönünden iyi/ iyiye yakın birer siyah olduklarını söyleyebiliriz.

5. KAYNAKLAR

Almajano, M.P., Carbo,R., Jimenez, J.A.L., Gordon, M.H. 2008.Antioxidantand antibicrobial activities of tea infusions.***Food Chemistry*** ,108 : 55-63.

AL-Oud 2003. Heavy metal contents in tea and herbleaves. ***Pakistan Journal of Biological Science***, 6 (3) : 208–212.

Anaç ,D., Kılıç, C.C., Esetlili, B.Ç. 2013. Toprak Bilgisi ve Bitki Besleme.Anadolu Üniversitesi,Türkiye.

Anggärd, E. 1994. Nitric oxide: Mediator, murderer and medicine. ***The Lancet***, 343: 1199-1206.

Anonim, 2006. Bitkilerde Doğal Renk Maddeleri ve Fenolik Bileşikler. Mesleki Eğitim ve Öğretim Sisteminin Güçlendirilmesi Projesi, Ankara.

Arslan, N., Toğrul,H. 1995.Türk çaylarında kalite parametreleri ve mineral maddelerin farklı demleme koşullarında deme geçen miktarları. ***Gıda Dergisi***, 20 (3): 179 -185.

Aruoma, O.I., Cuppett, S.L. 1997. Antioxidant methodology *in vivo* and *in vitro* concept. ıllinois: Champaign, AOCS Press, pp. 241.

Aruoma, O.I., Halliwell, B. ve Dizdaroğlu, M. 1989. Iron ion-depended modification of bases in DNA by the superoxide radical-generating system hypoxanthine/xanthine oxidase. ***The Journal of Biological Chemistry***, 264:13024-13028.

Astill, C., Birch, M., Dacombe, C., Humphery,nP.G. , Martin, P.T. 2001. Factors affecting the polyphenol content of black and gren tea infusions. ***J. Food Chemistry*** 49:5340-5347.

Atoui, A.K., Mansouri, A., Boskou, G., Kefalas, P., 2005. Tea and herbal infusions: Their antioxidant activity and phenolic profile. ***Food Chemistry***, 89, 27–36.

Avcı, N. 2006. Mikrodalga teknolojisi ile üretilen yeşil ve siyah çaylarda toplam antioksidan aktivitesi ve fenolik madde miktarının incelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü,İstanbul,101.

Aydın, S.A, Üstün, F., 2007. Tanenler 1 kimyasal yapıları, farmakolojik etkileri, analiz yöntemleri. İstanbul Üniv. ***Vet. Fak. Derg***., 33 (1): 21-23.

Babior, B.M., Woodman, R.C. 1990. Chronic granulomatous disease. ***Seminars in Hematology,*** 27: 247-259.

Barceloux, D. G.1999. Manganese. ***Clinical Toxicology***, 37: 293-307.

Başyiğit, M.,Baydar, H. 2016. Tıbbi adaçayı (*Salvia officinalis L.*)'nda farklı hasat zamanlarının uçucu yağ ve fenolik bileşikler ile antioksidan aktivite üzerine etkisi. ***Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi***, DOI:10.19113/ sdufbed.55736.

Belitz, H-D.,Grosch,W., 1995. ***Food Chemistry***. Springer Verlag,Heidelberg, 992 s.

Beşer,E.1998. Üniversite öğrencilerinde çay içme alışkanlığı ile hemoglobin düzeyi ilişkisi. ***Beslenme ve Diyet Dergisi*** /J.Nutr. and Diet, 17:67-73.

Bhattacharyya, N., Seth, S., Tudu, B., Tamuly, P., Jana, A., Ghosh, D., Bandyopadhyay, R., Bhuyan, M., Sabhapandit, S. 2007a. Detection of optimum fermentation time for black tea manufacturing using electronic nose. Sensors and Actuators B: ***Chemical***, 122: 627-634.

Bhattacharyya, N., Seth, S., Tudu, B., Tamuly, P., Jana, A., Ghosh, D., Bandyopadhyay, R., Bhuyan, M., Sabhapandit, S. 2007b. Monitoring of black tea fermentation process using electronic nose. ***Journal of Food Engineering***, 8: 1146-1156.

Bilaloğlu, G. V., Harmandar, M. 1999. Flavonoidler. Aktif Yayınevi, 334-354, İstanbul.

Biriz.biz2016. Siyah çay üretim aşamaları.[Erişim: http://biriz.biz/cay/siyahcay.htm]. Erişim tarihi:24.11.2016.

Biswas, A.K., Biswas, K.A., Sarkar,A.R. 1971. Biological and chemical factors affecting the valuation of North East Indian teas. II. Statisical evaluation of the biochemical constituents and their effects on brisknes, quality and cash valuations of black teas. ***J.Sci. Food Agric*** 22:196-204.

Biswas, A.K., Biswas, K.A, Sarkar, A.R. 1973. Biological and chemical factors affecting the valuation of North East Indian teas. III. Statisical evaluation of the biochemical constituents and their effects on color, brighness and strength of black teas. ***J.Sci. Food Agric*** 24:1457-1477.

Blois, M.S. (1958). Antioxidant determinations by the use of a stable free radical. ***Nature***, 181, 1199-1200.

Boğa, M. 2012. *Cırsıum leucopsis* ve *Cırsıum sıplyleum* bitkilerinde sekonder metabolitlerin saflaştırılması, antioksidan ve antikolinesteraz aktivitelerinin belirlenmesi.Doktora Tezi, İstanbul Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü, İstanbul,278.

Bokuchava, M.A.,Popov, M.A.,Shlipkova, L.Y.1966. Study of theflavins and thearubigins upon tea manufacturing. Biokhim. Progr. Technol. Chain. Proizv. 42.

Bonnely, S., Davis, A.L., Lewis, J.R., Astill, C. 2003. A model oxidation system to study oxidised phenolic compounds present in black tea. ***Food Chemistry***, 83: 485-492.

Bramati, L., Aquilano, F., Pietta, P., 2003. Unfermented rooibos tea: Quantitative characterization of flavonoids by HPLC-UV and determination of the total antioxidant activity. ***Journal of Agricultural and Food Chemistry***, 51, 7472-7474.

Bravo, L., Goya, L., Lecumberri, E. 2007. LC/MS characterization of phenolic constituents of mate (Ilex paraguariensis, St. Hil.) and its antioxidant activity compared to commonly consumed beverages. ***Food Research International***, 40:393-405.

Bronner, W.E., Beecher, G.R. 1998. Method for determine the content of catechins in tea infusions by high-performance liquid chromatography. ***Journal of Chromatography*** A, 805 : 137-142.

Buchanan, B.B., Schurmann, P., Decottignies, P.T., Lozano, R.M. 1994. Perspectives in biochemistry and biophysics: thioredoxin: a multifunctional regulatory protein with a bright future in tecnology and medicine. ***Archives of Biochemistry and Biophysics***, 314: 257-260.

Caffin, N., D'Arcy, B., Yao, L., Rintoul, G. 2004. Developing an index of quality for Australian tea. RIRDC Publication No. 04/033, Project No. UQ-88A, Publication of Rural Industries Researchand Development Corporation, 192 pp., Australia.

Carloni, P., Tiano, L., Paddela,L., Baccheti, T., Customo, C.,Kay, A.,Damiana,E. 2013. Antioxidant activity of white, green and black tea obtained from the same cultivar. ***Food Research International***, 53 :900-908.

Cashman, K. D. 2006. Milk minerals (IncludingTraceElements) and bone health review. ***International Dairy Journal***, 16: 1389-1398.

Cemeroğlu, B. 2004. Meyve ve Sebze İşleme Teknolojisi 1. Cilt. Gıda Teknolojisi Derneği Yayınları No: 35, 77-88, Ankara.

Chan, E.W.C., Lim, Y.Y. and Chew, Y.L. 2007. Antioxidant activity of *Camellia sinensis* leaves and tea from a lowland plantation in Malaysia. ***Food Chemistry***, 102: 1214-1222.

Cook, N.C., Saman, S. 1996. Flavonoids-chemistry, metabolism, cardioprotective effects and dietary sources. ***The Journal of Nutritional Biochemistry***, 7: 66-76.

Coşkun, F. 2006. Gıdalarda bulunan doğal koruyucular. ***Gıda Teknolojileri Elektronik Dergisi***, (2): 27-33.

Çalışkan, E. 2005. Asi nehri"nde su, sediment ve karabalık (*Clariasgariepinu burchell*, 1822)"ta ağır metal birikiminin araştırılması. Yüksek Lisans Tezi, Mustafa Kemal Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Hatay.

Çam, B., Efe, Ahmet, Şatana, E., Düzgün, M. 2015. Ultraviole(UV)-C ışın teknolojisinin meyan kökü(*Glycrrhiza galabra L.*) şerbetinin mikrobiyal ve fizikokimyasal kalite özellikleri ile depolama stabilitesi üzerine etkileri.Gıda Tarım ve Hayvancılık Bakanlığı Tagem/HSGYAD/14/A05/P01/50, Diyarbakır.

Dalyan, N. 2007. ICP-AES cihazı ile bebek mamalarının eser element analizi, Yüksek Lisans Tezi, Mustafa Kemal Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Ana Bilim Dalı, HATAY.

Dambiec, M., Polechońska, L., Klink, A. 2013. Levels of essential and non-essential elements in black teas commercialized in Poland and their transfer to tea infusion. ***Journal of Food Compositionand Analysis*** Volume 31(1): 62–66.

Davies, A.G. 1983. Theaflavins objective indicators of quality. Quarterly News Letter. Tea Research Foundation of Central Africa,70:15-16.

Demir, A 2011. Siyah ve yeşil çay ile atıklarının antioksidan özelliklerinin karşılaştırılması. Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Rize Üniversitesi.

Demir, A. 2002. Çay. Tarımsal Ekonomi Araştırma Enstitüsü -Bakış, 1:1-4.

Demirci, M. 2008 . Gıda Kimyası, 156-157 , Türkiye.

Dharmadi, A. 2004. Contributions of research and it's impact on tea production in Indonesia. International Conference on O-CHA(tea) Culture and Science, 55-58.

Ding, Z., Kuhr, S., Engelhardt, U.H. 1992. Influence of catechins and theaflavins on the astringent taste of black tea brews. ***Zeitschrift für LebensmittelUntersuchung und-Forschung***, 195: 108-111.

Dominguez, L. J.,Barbagallo, M., Lauretani, F., Bandinelli, S., Bos, A., Corsi,A. M., Simonsick, E. M., Ferrucci, L. 2006. Magnessium and muscle performance in older persons. ***The American Journal of Clinical Nutrition***, 84:419-426.

Eden,T. 1965.Tea.Tropical Agricultural Seriesp.1-205 2nd Ed.Longmans, Green and Co.Ltd. Western Printing Services Ltd. Bristol. Great Britian.

Fernández, P.L., López, A., Pablos, F., González, A.G., Martín, M.J. 2003. The use of catechins and purine alkaloids as descriptors for the differentiation of tea beverages. ***Microchimica Acta***, 142: 79-84.

Fernandez, P.L., Pablos, F., Martı´n, M. J., Gonzalez, A.G. 2002. Multi-element analysis of tea beverages by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. ***Food Chemistry***, 76 : 483–489.

Floyd, R.A., West, M.S., Eneff, K.L., Hogsett, W.E. ve Tingey, D.T. 1988. Hydroxyl free radical mediated formation of 8-hydroxyguanine in isolated DNA. ***Archives of Biochemistry and Biophysics***, 262: 266-272.

Floyd, R.A., Watson, J.J., Haris, J., West, M., Wong, P.K. 1986. Formation of 8-hydroxydeoxyguanosine, hyroxyl free radical adduct of DNA in granulocytes exposed to tumor promoter, tetradecanoylphorbolacetate. ***Biochemical and Biophysical Research Communications***, 137: 841-846.

Fridovich, I. 1986. Superoxide dimutases. ***Advances in Enzymology and Related Areas of Molecular Biology***, 58: 61-97.

Fung, K.F., Wong, M.H. 2002. Effects of soil pH on the uptake of Al, F and other elements by tea plants. ***Journal of the Science of Food and Agriculture***, 82:146-152.

Gebretsadik, D., Chandravanshi, B. 2010. Levels of metals in commercially available Ethiopian black teas and their infusions. ***Bulletin of the Chemical Society of Ethiopia***, 24 (3) : 339–349.

Görür, F.K., Keser, R., Akçay, N., Dizman, S., Okumuşoğlu, N.T. 2011. Radionuclides and heavy metals concentrations in Turkish market tea. ***Food Control***, 22:2065-2070.

Guyton, K.Z., Kensler, T.W. 1993. Oxidative mechanism in carcinogenesis. ***British Medical Bulletin***, 49:523-544.

Güngör, N.,2007. Dut pekmezinin bazı kimyasal ve fiziksel özellikleri ile antioksidan aktivitesi üzerine depolamanın etkisi. Yüksek Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.

Gürses, Ö.L., N.Artık . 1982. Çaylarımızda ve demlerinde demir, bakır, kurşun, civa miktarları ve deme geçme oranları üzerinde araştırmalar. ***Gıda*** 7(5):215-222.

Gürses, Ö.L., N.Artık. 1983. Türk çayında ve deminde sodyum, potasyum, kalsiyum miktarları ve deme geçme oranları üzerine araştırma. ***Gıda*** , 8(2):55-80.

Gürses, Ö.L. 1984 . İşlenmiş Türk çay örneklerinin çinko, manganez, magnezyum kapsamları ve deme geçiş miktar ve oranları üzerinde araştırmalar. ***Doğa Bilim Dergisi*** Seri:D2,8(2):133-138.

Halliwell, B. 1994. Free radicals and antioxidants: A personal view. ***Nutrition Reviews***, 52: 253-265.

Herrman, K. 1987. Chemische Zusammenstzung von Obst und Fruchtsaeften einschliesslich wichtiger Genmüsesaefte sowie deren ernaehrungs-physiologische Bedeutung, Handbuch der Lebensmittel Technologie, Ed: Ulrich Schobinger, Ulmer Verlag, 637 s.

Hearne, J.F., Lee,H.N. 1955. The evalution of carbon dioxide from tea. Chem. Ind (London), pp. 1633.

Hudson, B.J.F. 1990. Food antioxidants. London and New York: ***Elsevier Applied Science*** , 1-316.

Horzic, D., Kome, S.D., Belscak, A., Ganic, K.K., Ivekovic, D., Karlovic, D. 2009. The composition of polyphenol and methylxanthines in teas and herbal infusions. ***Food Chemistry*** 115 : 441-448.

Ilgaz, A.Ş., Kalcıoğlu, Z., İslamoğlu, E. 2006.Türk beyaz çayı üretim yönteminin optimizasyonu ve Türk beyaz çayınınkalite parametrelerinin belirlenmesi. Çay İşletmeleri Genel Müdürlüğü Atatürk Çay ve Bahçe Kültürleri Araştırma Enstitüsü, (Rapor), Rize s.1-38.

Ina, K., Saakto, Y., Fukami, H. 1968. Isolation and structure olucidation of the aspirone, a compotent of tea essential oil. ***Tetrahedron Lett***. P. 2777-2780.

İnan, Y., Gül, M. 2001. Biyokimya. Nobel Yayın Dağıtım, Ankara.

İpekçi, B., Koca, İ. Türk ve Seylan siyah çaylarının kafein içeriğinin karşılaştırılması. II. Rize Kalkınma Sempozyumu, 3-4 Mayıs 2013, Rize.S,168-174.

Jeszka-skowron,M., Krawczyk,M., Zgola-Grzeskowiak, A. 2015. Determination of antioxidant activity, rutin, quercetin, phenolic acids and trace elements in tea infusions:Influence of citric acid addition on extraction of metals.

Kacar, B. 1987. Çayın Biyokimyası ve İşleme Teknolojisi. Çay İşletmeleri Genel Müdürlüğü, Çay-Kur Yayını No:6, 329 s., Ankara.

Kacar, B. 1992. Yapraktan bardağa. T.C. Ziraat Bankası Kültür Yayınları No: 23, 441 s., Ankara.

Kaçar, B. 2010. Çay Bitkisi, Biyokimyası, Gübrelenmesi, İşleme Teknolojisi. Nobel Yayın Dağıtım, s. 1-355,Ankara.

Kaçar, B., Taban, S., Kütük, A.C. 1991 . Türk ve yabancı çayların bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri yönünden karşılaştırılması. Doğa , ***Türk Tarım ve Ormancılık Dergisi.*** 15(2):328-351.

Kaçar, B., Katkat, V. 2007. Bitki Besleme. Nobel Yayınları, Türkiye.

Kafkas, E., Bozdoğan, A., Burgut, A., Türemiş, N., Paydaş Kargı, S., Cabaroğlu, T. 2006. Bazı üzümsü meyvelerde toplam fenol ve antosiyanin içerikleri. II. Ulusal Üzümsü Meyveler Sempozyumu, Tokat, 309-312.

Kanaze, F.I., Gabrieli, C., Kokkalou, E., Georgarakis, M., Niopas, I. 2003. Simultaneous reversed-phase high-performance liquid chromatographic method for the determination of diosmin, hesperidin and naringin in different citrus fruit juices and pharmaceutical formulations. ***Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis***, 33 243-249.

Kaptan, B. 1968.Rize çaylarının terkip ve keyfiyeti ile bunlar üzerinde işlemenin tesirine ait araştırma.s.1-177. TC Tarım Bakanlığı, Ziraat İşleri Genel Müdürlüğü Yayımları C-9, Akın Matbaası, Ankara.

Karadeniz, T. 2004. Meyvelerde Beslenme ve Tedavi Şekilleri. Eser Sahibinin Kendi Yayını, İstanbul.

Karadeniz, F. 1994. Elma suyunda fenolik madde dağılımı ve konsantreye işlenmesi sırasında değişimi. Doktora Tezi, A.Ü. Ziraat Fakültesi (basılmamış).

Kavashima, K, Yamanishi,T. 1973. Thermal degradation of Beta-Carotene. ***Nippon Nogeikagaku Kaishi***. 47:79-81.

Keegel, E.L. 1958. Tea manufacture in Ceylon. Monographs on tea production in Ceylon. No.4.

Kelebek, H. 2016. LC-DAD -ESI-MS/MS characterization of phenolic contituents in Turkish black tea: Effect of infusion time and temperature. ***Food Chemistry*** 204 : 227-238.

Kendra, K.V. 2000. Tea Factory Manual 2000. United Planters'Association of Southern India, Coonoor, The Nilgris.

Khanchi, A.R., Mahani, M.K., Hajihosseini, M., Maragheh, M.G., Chaloosi, M., Bani, F. 2007. Simultaneous spectrophotometric determination of caffeine and theobromine in Iranian tea by artificial neural Networks and its comparison with PLS. ***Food Chemistry***, 103:1062-1068.

Kharebava,G.J., Nikolaishvili, D.N. 1964. Quantative changes of theaflavins and thearubigins in the tea fermentation process. Bull. Ussr Res. Int. of Tea Ind.2 (17):29-34.

Khokhar, S., Magnusdottir, S.G.M. 2002. Total phenol, catechin, and caffeine contents of teas commonly consumed in the United Kingdom. ***Journal of Agricultural and Food Chemistry***, 50:565-570.

Kırchgessner, M.1985. Hayvan Besleme (Ögretim ve Uygulama Önerileri). TÜBİTAK

Veterinerlik ve Hayvancılık Araştırma Grubu.515.

Kinez, M.1967. Çay Ziraatı,s.1-120. Tarım Bakanlığı Ziraat İşleri Genel Müdürlüğü Yayımları D-110-Dizerkonca Matbaası, İstanbul.

Kulling, S,E., Watzl, B. 2003. Phytoöstrogene, Ernaehrungs-Umschau 50/6:234-239.

Kuo, K., Weng, M., Chiang, C., Tsaj, Y., Lin-Shiau, S., Lin, J. 2005. Comparative studies on the hypolipidemic and growth suppressive effects of oolong, black, pu-erh, and green tea leaves in rats. ***Journal of Agricultural and Food Chemistry***, 53: 480-489.

Larson, R.A. 1988. The antioxidants of higher plants. ***Phytochemistry***, 27:969-978.

Lee, B.L., Ong, C.N. 2000. Comparative analysis of tea catechins and theaflavins by high-performance liquid chromatography and capillary electrophoresis. ***Journal of Chromatography*** A, 881: 439-447.

Lee, K.W., Kim, Y.J., Lee, H.J. Lee, C.Y., 2003. Cocoa has more phenolic phytochemicals and a higher antioxidant capacity than teas and red wine. ***Journal of Agricultural and Food Chemistry***, 51, 7292-7295.

Liang, Y., Lu, J., Zhang, L., 2002. Comparative study of cream in infusions of black tea and green tea [*Camellia sinensis* (*L*.) O. Kuntze]. ***International Journal of Food Science and Technology***, 37: 627–634.

Liang, Y., Lu, J., Zhang, L., Wu, S., Wu, Y. 2003. Estimation of black tea quality by analysis of chemical composition and colour difference of tea infusions. ***Food Chemistry***, 80: 283-290.

Luximon-Ramma, A., Bahorun, T., Crozier, A., Zbarsky, V., Datla, K.P., Dexter, D.T. , Aruoma, O.I. 2005. Characterization of the antioxidant functions of flavonoids and proanthocyanidins in Mauritian black teas. ***Food Research International***, 38: 357-367.

Mahanta, P.K., Barrah, H.K. 1982. Taheaflavin pigment formation and polyphenol oxidase activity as criteria of fermentation in orthodox and CTC tear. J***.Agric.Food Chem***.,40:860-863.

Maier, G., Mayer, P., Dietrich, H., Wucherpfenning, K., 1990.***Flüssiges Obst***, 57(4): 230-239.

Mammadov, R. 2014. Tohumlu Bitkilerde Sekonder Metabolitler.Nobel Akademik Yayıncılık Danışmanlık Tic.LTD.ŞTİ., yayın no: 841, Ankara.

Manzocco, L., Anese, M. and Nicoli, M.C. 1998. Antioxidant properties of tea extracts as affected by processing. ***Lebennsmittel-Wissenschaft und-Technologie***, 31: 694-698.

Matsuura, H., Hokura, A., Katsuki, F., Itoh,A. 2001. Multielement determination and specification of major-to-traceelements in black tea leaves by ICP-AES and ICP-MS with aid of size exclusion chromatography. ***Anal.Sci***., 17: 391-398.

Mehra, A., Baker, C.L. 2007. Leaching and bioavailability of aluminium, copper and manganase from tea (*Camellia sinensis*). ***Food Chemistry***, 100: 1456-1463.

Milani, R.F., Morgano, M.A., Cadore, S. 2016. Trace elements in Camellia sinensis marketed in southeasternBrazil: Extraction from tea leaves to beverages and dietary exposure- LWT. ***Food Science and Technology***, 68:491-498.

Moncada, S, Palmer, R. ve Higgs, E. 1991. Nitric oxide physiology, pathophysiology and pharmacology. ***Pharmacological Reviews***, 43: 109-142.

Mossion, A., Potin-Gautier, M., Delerue, S., Le Hecho, I., Behra, P., 2008. Effect of water composition on aluminium, calcium and organic carbon extraction in tea infusions, ***Food Chemistry***, 106: 1467–1475.

Muhtadi, F.J., El-Hawary, S.S., Hifnawy, M.S., 1990. Comparative HPLC and GLC determination of caffeine in different food products. ***Journal of Liquid Chromatography***, 13(5), 1013-1028.

Muthumani, T., Senthil-Kumar, R.S. 2007. Influence of fermentation time on the development of compounds responsible for quality in black tea. ***Food Chemistry***, 101:98-102.

Müftüoğlu, O. 2006. Çay Bir Mucizedir, Altın Kitaplar Yayınevi, İstanbul.

Nagalakshmi, S. 2003. Tea and appraisal of processin methods and products. Central Food Technological Research Institute. Mysore, India. Marcel Dekker, Inc. pp 741-769.

Narin, I., Çolak, H., Türkoğlu,O., Soylak, M., Doğan, M., 2004. Heavy metals in black tea samples produced in Turkey. ***Bull. Environ. Contam. Toxicol***, 72:844-849.

Nas, S. 1986. Siyah çay üretiminde hammadde, teknoloji, kalite ilişkisi. ***Çaykur Dergisi***, 6:18-19.

New, S. A.,Robins, S. P., Campbell, M. K., Martin, J. C., Garton, M. J., Bolton-Smith, C., Grubb, D. A., Lee, S. J., Reid, D. M. 2000. Dietary influences on bone mass and bone metabolism: Further evidence of a positive link between fruit and vegetable consumption and one health. ***The American Journal of Clinical Nutrition***, 71: 142-151.

Nizamlıoglu, M.N., Nas, S. 2010. Meyve ve sebzelerde bulunan fenolik bilesikler; Yapıları ve önemleri. ***Gıda Teknolojileri Elektronik Dergisi***, 5: 20-35.

Obanda, M., Owuor, P.O. 1997. Flavanol composition and caffeine content of green leaf as quality potential indicators of Kenyan black teas. ***Journal of the Science of Food and Agriculture***, 74: 209-215.

Obanda, M., Owuor, P.O., Mang'oka, R. 2001. Changes in the chemical and sensory quality parameters of black tea due to variations of fermentation time and temperature. ***Food Chemistry***, 75: 395-404.

Ogutuga, D.B.A., Northcote D.H. 1970 a. Caffein formation in tea callus tissue. ***J.exp. Bot.***, 21:258-273.

Ogutuga, D.B.A., Northcote D.H. 1970 b. Biosynthesis of caffein in tea callus tissue. ***Biochem.J.***, 117:715-720.

Owuor, P.O., Obanda, M., 2001. Comparative responses in plain black tea quality parameters of different clones to fermentation temperature and duration. ***Food Chemistry***. 72: 319-327.

Öksüz, M. 1987. Ülkemizde klon çayların verimi ve mamul çay kalite özelliklerinin tespiti.Çaykur Yayımları No.8, DSİ Matbaası.s.1-184,Türkiye.

Ötleş, S., Akçiçek, E. 2010, Beslenme ve Sağlık. Palme Yayıncılık, s.69, Türkiye.

Özdemir, F., Gökalp, H.Y. 1992. Siyah çay imalatında kıvırma teknolojsi ve dikkat edilecek hususlar. ***Gıda.*** 17(1).73-79.

Özdemir, F., Şahin, H., Akdoğan, A., Dinçer, C., Topuz, A. 2008. Türk siyah çayının fenolik madde kompozisyonu üzerine rakım, sürgün dönemi ve çay sınıfının etkisi. Türkiye 10. Gıda Kongresi, Erzurum.

Özdemir, F. 2006. Yeşil çay ve işlenmiş farklı sınıf çayların sürgün dönemi ve rakıma bağlı olarak polifenolik madde değişimi. TÜBİTAK-TOGTAG, Proje Sonuç Raporu, No: 3286, (Basılmamış).

Özdemir, F., Topuz, A., Erbaş, M. 1999. Ortodoks ve Çaykur yöntemleri ile üretilen farklı sınıf siyah çayların mineral içerikleri. ***Tr.J. of Agriculture and Forestry*** 23:809-815.

Özeke, T.1988. Çayın demir emilimi üzerine etkisi. ***Uludağ Üniv. Tıp Fak. Dergisi*** Yıl: 15, Sayı:3, 502 syf.

Packer, L., Cadenoas E. 2002. Oxidative Stress and Disease. Handbook of Antioxidants. 2nd Edn., Marcel Dekker, pp. 5-8. New York, Basel, USA.

Park, Y.K., Koo, M.H., Ikegalki, M., Contado, J.L. 1997. Comparision of the flavonoid aglycone contents of Apis mellifera propolis from various regions of Brazil. ***Arquivos de Biologiae Technologia***, 40, 97-106.

Papas, A.M. 1996. Determinants of antioxidant status in humans. Lipids, 31: 77–82.

Pehluvan, M., Güleryüz, M., 2004. Ahududu ve bögürtlenlerin insan sağlığı açısından önemi. ***Bahçe***, 33 (1-2): 51 – 57.

Peterson, J., Dwyer, J., Jacques,P., Rand, W., Prior, R., Chui, K. 2004. Tea variety and brewing techniques influence flavonoid content of black tea. ***Journal of Food Composition and Analysis***, 17:397-405.

Poyrazoğlu, E.S., Gürses, Ö.L. 2004. Çay deminin bileşimine etkili bazı faktörler üzerinde araştırma. ***Gıda Mühendisliği Dergisi***, 17:38-45.

Polechonska, L., Dambiec, M., Klink, A., Rudecki, A.2015. Concentrations and solubility of selected trace metals in leaf and bagged black teas commercialized in Poland. ***Journal of Foodand Drug Analysis***, 23: 486-492.

Ramalho, S.A., Nigam, N., Oliveİra, G.B., Oliveİra, P.A.,Silva, T.O.M., Santos, A.G.P., Narain, N. 2013. Effect of infusion time on phenolic compounds and caffeine content in black tea.***Food Research İnternational*** 51 : 155-161.

Re, R., Pellegrini, N., Proteggente, A., Pannala, A., Yang, M. ve Rice-Evans, C. (1999). Antioxidant activity applying an improved ABTS radical cation decolorization assay. ***Free Radical Biology & Medicine***, 26, 1231-1237.

Reymond, D. 1976. Flavour chemistry of tea ,cocoa and coffe. Amer. Chem.Soc. Meet, New York.

Robertson, A. 1983. Effects of catechin concentration on the formation of black tea polyphenols during *in vitro* oxidation. ***Phytochemistry***, 22: 897-903.

Roberts, E.A.H., Smith, R.F. 1961. Spectrophometric measurements of theflavins and thearugibins in black tea liquors in assesment of quality in teas. ***Analyst***. 86:94-98.

Roberts, E.A.H. and Smith,R.F. 1963. The phenolic substances of manufactured tea. The speetophotometric evaluation of tea liquors. ***J.Sci.Food. Agric***.,14:689-693.

Roberts, G.R., Sanderson, G.W. 1966. Changes undergone by free amino acids during the manufacture of black tea. ***J.Sci. Food Agric***. 17:182-188.

Sağlam, N., Türkyılmaz, K. 2007. Ticari olarak piyasada satılan Türk ve yabancı kökenli çayların bazı fenolik madde ve kafein içeriklerinin belirlenmesi. Atatürk Çay ve Bahçe Kültürleri Araştırma Enstitüsü Müdürlüğü, Rize.

Saldamlı, İ., 2005. Gıda Kimyası. Hacettepe Üniversitesi Yayınları,463-496 , Ankara.

Saldamlı, İ., 2007. Gıda Kimyası. Hacettepe Üniversitesi Yayınları, 463-492, Ankara.

Sanderson, G.W., Perera, B.P.M. 1965. Carbohydrates in tea plants I. The carbohydrates of tea shoot tips. Tea Quarterly 36(1):6-13.

Sanderson, G.W., Co, H., Gonzalos, J.G. 1971. Biochemistry of tea fermentation: The role of carotenes in black tea aroma formation. ***J.Food Sci***. 36:231-236.

Satoh, E. 2005. Ethyl acetate extract from black tea prevents neuromuscular blockade by botulinum neurotoxin type A *in vitro*. ***International Journal of Food Sciences and Nutrition***, 56:543-550.

Schulz, H., Wegent, U.H., Drews, H.H. and Lapczynski, S. 1999. Application of Near-Infrared Reflectance Spectroscopy to the simultaneous prediction of alkaloids and phenolic substances in green tea leaves. ***Journal of Agricultural and Food Chemistry***, 47:5064-5067.

Seenivasan, S., Manikandan, N., Muraleedharan, N.N., Selvasundaram, R., 2008. Heavy metal content of black teas from SouthIndia. ***Food Control*** ,19 :746–749.

Sevgican, F. 1977. İnorganik Elementler ve Metabolizması. Ege Üniv. Ziraat Fak.Yayınları,s. 127,İzmir.

Singleton, V.L., Orthofer, R., Lamuela-Raventos, R.M. 1999. Analysis of total phenols and other oxidation substrates and antioxidants by means of Folin-Ciocalteu reagent. Oxidants and Antioxidants, 299:152-178.

Sharma, V., Gulati, A., Ravindranath, S.D., Kumar, V. 2005. A simple and convenient method for analysis of tea biochemicals by reverse phase HPLC. ***Journal of Food Composition and Analysis***, 18: 583-594.

Shen, F.M., Chen, H.W. 2008. Element composition of tea leaves and tea infusions and its impact on health. ***Bull Environ Contam Toxicol*** 80:300-304.

Shishikura, Y., Khokhar, S. 2005. Factors affecting the levels of catechins and caffeine in tea beverage: Estimated daily intakes and antioxidant activity. ***Journal of the Science of Food and Agriculture***, 85: 2125-2133.

Shuen, T., Mei, T. 1944. Caffein and ascorbic acid contents of different varieties of tea from Kunming, China.Proc.Chinese Physiol. Soc. Chegty Br., 2:69.

Smith, R.F., Rees, D.I. 1963. The spectrophotometric determination of caggeine in tea products with special reference to coffee and chicory mixtures. ***Analyst***, 188:316-321.

Spanos, G.A., Wrolstad, R.E. 1992. ***J.Agric. and Food Chem***. 38:1565-1571.

Stagge, G.V., Millin, D.I. 1975. The nutritional status and the rapeutic value of tea. ***j.Sci. Food Agric***. 26(10):1439-1451.

Steinhaus, B., Engelhardt, U.H. 1989. Theaflavins in black tea. ***Zeitschrift für Lebensmittel-Untersuchung und-Forschung***, 188: 509-511.

Stewart, A.J., Mullen, W., Crozier, A. 2005. On-line high-performance liquid chromatography analysis of the antioxidant activity of phenolic compounds in green and black tea. ***Molecular Nutrition and Food Research***, 49: 52-60.

Szymczycha, M., Welna, M., Pohl, P. 2012. Elemental analysis of teas and their infusions by spectrometric methods. ***Trends in Analytical Chemistry***, 35, 165–181.

Şerbetçi, H.2007. Meyan (*Glycyrrhiza glabra L.*) bitkisinin antioksidan kapasitesinin belirlenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Erzurum Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü,108.

Takeda, A. 2003. Manganese action in brain function. ***Brain Research Reviews***, 41:79-87.

Takeuchi, T, Nakajima, M. ve Morimoto, K. 1994. Establishment of a human system that generates O2•– and induces 8-hydroxydeoxyguanosine, typical of oxidative DNA damage, by a tumor promoter. ***Cancer Research***, 54:5837-5840.

Tapiero, H., Townsend, D. M., Tew, K. D. 2003. Trace elements in human physiology and pathology copper. ***Biomedicine&Pharmacotherapy***, 57:386-398.

Taylor, M.J., Richardson, T. 1980. Antioxidant activity of cysteine and protein sulfhydryls in a linoleate emulsion oxidized by hemoglobin. ***Journal of Food Science***, 45:1223-1227.

Tekeli, S.T. 1976. Çay Yetiştirme İşletme Pazarlama. Dönüm Yayınları ,1-244.Ankara.

Tepe, B., Eminağaoğlu, O., Akpulat, H.A. ve Aydın, E. 2007. Antioxidant potentials and rosmarinic acid levels of the methanolic extracts of *Salvia verticillata (L.)* subsp. verticillata and *S. verticillata (L.)* subsp. amasiaca (Freyn & Bornm.) Bornm. ***Food Chemistry***, 100:985-989.

Tokuşoğlu, Ö. 2001. Siyah çayların başlıca fenolik bileşenleri (flavanoller, flavonoller, tanninler) ve aroma özellikleri üzerine araştırmalar. Doktora Tezi. Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı. Ege Üniversitesi. İzmir.

Tuncel, B.N., Yılmaz, N. 2010. Kaz Dağları'ndan toplanan bazı bitkilerin fenolik asit kompozisyonlarının yüksek performanslı sıvı kromatografisi ile belirlenmesi. ***Akademik Gıda*** 8 (3) 18-23.

Tüfekci, M., Güner, S. 1997. The determination of optimum fermentation time in Turkish black tea manufacture. ***Food Chemistry***, 60:53-56.

Türkmen, N., Sari, F., Velioglu, Y.S. 2006. The effect of cooking methods on total phenolics and antioxidant activity of selected green vegetables. ***Food Chemistry***. 93. 713–718.

Türkmen, N., Sarı, F., Velioğlu, L.S. 2010. Factors affecting polyphenol content and composition of fresh and processed tea leaves. ***Akademik Gıda***, 7(6):2940.

Türkmen, N. 2007. Farklı sınıf çaylarda kıvırma proseslerinin ve değişik hasat dönemlerinin çayın fenolik madde ve alkaloid bileşimine etkisi. Doktora Tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.

Türkoğlu, M. 2008. Van gölünden alınan su, sediment ve inci kefali (Chalcalburnustarichi, Pallas 1811) örneklerinde bazı ağır metal düzeylerinin araştırılması. Yüksek Lisans Tezi, Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Su Ürünleri Anabilim Dalı, 59.

Ullah, M.R. 1972. A simplified spectrophotometric method for measuring theaflavins and theurubigins in black tea liquors.***Current Sci***., 41 (11):422-423.

Ullah, M.R., Gogoi, N., Baruah, D. 1984. The effect of withering on fermentation of tea leaf and development of liquor characters of black teas. ***J.Sci.Food Agric***.35:1142-1147.

Vitzthum, O., Werkhoff, G.P., Hubert, P. 1975. New volatile constituents of black tea. ***J.Agric.Food Chem***. 23:999-1003.

Von-Sonntag, C. 1987. The Chemical Basis of Radiation Biology, London: Taylor & Francis, pp. 15-49.

Wachira, F.N., Ronno, W. 2004. Current research on tea in Kenya. International Conference on O-CHA (tea) ***Culture and Science***, 59-65, November 4-6, Shizuoka, Japan.

Wang, C., Chang, W., Jeng, L., Liu, P., Liu, L. 2005. Concentrations of calcium, copper, ıron, magnesium and zinc in young female hair with diffrent bady mass indexes in Taiwan. ***Journal of HealthScience***, 51: 70-74.

Wang, J., Provan, G.J., You, X. 2000. Isocratic elution system for the determination of catechins, caffeine and gallic acid in gren tea using HPLC. ***Food Chem***., 68:115-121.

Watzl, B., Rechkemmer, G. 2001. Flavonoide. ***Ernaehrungs-Umschau*** , 48/12:498-502.

Watzl, B., Bribiva, K., Rechkemmer, G. 2002. Anthocyane. ***Ernaehrungs-Umschau*** 49/4:148-150.

Weerasinghe, D.K., Fernando, D.K., Chandradasa, P.B. 1982. A convenient rapid estimation of caffeine in tea. ***Tea Ouaterly***, 51(4): 175-179.

Werkhoven, J. 1978. Tea processing. ***FAO Agricultural Services Bulletin***, 3rd printing 26,p.1-196, Rome.

Wheeler, D.S., Wheeler, W.J. 2004. The medicinal chemistry of tea. ***Drug Development Research***, 61:45-65.

Wickremasinghe, R.L., Perera, K.P. 1972. Chemical changes during the storage of theanine in the tea plant. ***Tea Quarterly*** 43:175-177.

Wickremasinghe, R.L., Sivapalan, W.C. 1966. The role of Leucine in tea flavour. Proc. Ceylon Assoc. Adv.Sci. 1:47-50.

Wickremasinghe, R.L. 1964. Report of the biochemist (manufacture). Tea Res.Ins. Ceylon Annual Rept. 106-107.

Wickremasinghe, R.L. 1978. Tea biochemistry in practice.Cave and Co. Ltd. Sri Lanka.

Wijeratne, M.A. 2004. Tea industry in Sri Lanka. International Conference on OCHA (tea) Culture and Science, Shizuoka, Japan,51-54.

Wood, D.J., Chanda, N.B. 1955. Tocklai Exp. Station Annual Rep. 1954. Rept. Biochem. Branch. Pp 45-64.

Wright, L.P., Mphangwe, N.I.K., Nyirenda, H.E., Apostolides, Z. 2002. Analysis of the theaflavin composition in black tea (*Camellia sinensis*) for predicting the quality of tea produced in Central and Southern Africa. ***Journal of the Science of Food and Agriculture***, 82: 517-525.

Wu, C., Xu, H., Heritier, J., Andlauer, W. 2012. Determination of catechins and flavonol glycosides in chinese tea varieties.***Food Chemistry*** 132 : 144-149.

Yamanishi, T., Kobayashi, A. Sato, H., Nakamura, H., Osawa K., Uchida, A., Mori, S., Saijo, R. 1966. Flavour of black tea.Part IV. Changes in flavour constituents during the manufacture of black tea. ***Agric. Biol. Chem***., 30:784-792.

Yamazaki, E., Inagaki, M., Kurita, O., Inoue, T. 2007. Antioxidant activity of Japanese pepper (*Zanthoxylum piperitum*) fruit. ***Food Chemistry***, 100:171-177.

Yao, L.H., Jiang, Y.M., Caffin, N., Arcy, B.D., Datta, N., Liu, X., Singanusong, R., Xu,Y. 2006. Phenolic compounds in tea from Australian supermarkets. ***Food Chemistry*** 96:614-620.

Yaşar, H., Melek, S. 2003. Besinler ve Beslenme. Nobel Yayın Dağıtım, İstanbul.

Yemane, M. , Chandravanshi, B.S., Wondimu,T. 2008. Levels of essential and non-essential metals in leaves of the tea plant (*Camelliasinensis L.*) and soil of Wushfarms, ***Food Chemistry***, 1236–1243.

Yermilov, V., Rubio, J., Ohshima, H. 1995. Formation of 8-nitroguanine in DNA treated with peroxynitrite in vitro and its rapid removal from DNA by depurination. ***FEBS Letters***, 376: 207-210.

Yılmaz, H. 1982. Doğu Karadeniz çayının kimyasal bileşimi. Doktora tezi, AÜ Fen Fakültesi Ankara, 1-134.

Zhen, Y. 2002. Tea: bioactivity and therapeutic potential. Taylor and Francis. 257 pp., 11 New Fetter Lane, London.

Zihnioğlu, A. 1960 . Çay ve İklimi. Tekel Genel Müdürlüğü, 1-150, İstanbul.

Zor, M. 2007. Depolamanın ayva reçelinin bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri ile antioksidan aktivitesi üzerine etkisi. Yüksek Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.

Zuo, Y., Chen, H., Deng, Y. 2002. Simultaneous determination of catechins, caffeine and gallic acids in green, oolong, black and pu-erh teas using HPLC with a photodiode array detector. ***Talanta***, 57:307-316.

ÖZGEÇMİŞ

Adı	AHMET	**Soyadı**	EFE
Doğ.Yeri	DİYARBAKIR	**Doğ.Tar.**	09.12.1976
Uyruğu	T.C	**TC. Kim No**	13265038862
Email	ahmet.efe@tarim.gov.tr	**Tel**	05055341824

Eğitim Düzeyi

	Mezun Olduğu Kurumun Adı	**Mez. Yılı**
Yük.Lis.	Dicle Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Analitik Kimya Anabilim Dalı	2008
Lisans	Gazi Üniversitesi Müh. Mim Fak. Kimya Müh. Bölümü	2001

İş Deneyimi

	Görevi	**Kurum**	**Süre (Yıl - Yıl)**
1.	Mühendis	GAP Uluslararası Tarımsal Araştırma ve Eğitim Merkezi Müdürlüğü	Ocak 2014-
2.	Mühendis	Diyarbakır Gıda Kontrol Laboratuvar Müdürlüğü	Ağustos 2013-Ocak 2014
3.	Uzman	Tarım ve Kırsal Kalkınmayı Destekleme Kurumu Diyarbakır İl Koordinatörlüğü	Nisan 2009- Ağustos 2013
4.	Mühendis	Diyarbakır İl Kontrol Laboratuvar Müdür lüğü	Kasım 2004- Nisan 2009

Yabancı Dilleri	**Okuduğunu Anlama***	**Konuşma***	**Yazma***	**YDS Puanı**	**KPDS Puanı**
İngilizce	İyi	İyi	İyi	70	74

T.C.
DİCLE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
DOKTORA TEZ ÇALIŞMASI İNTİHAL RAPORU FORMU

ÖĞRENCİ BİLGİLERİ	
ADI VE SOYADI	Ahmet EFE
ÖĞRENCİ NO	09803607
EĞİTİM – ÖĞRETİM YILI	2016-2017
YARIYIL	☐ Güz X Bahar
ANABİLİM DALI	KİMYA
PROGRAM	DOKTORA
TEZ KONUSU	Siyah Çayların Farklı Demleme Sürelerine Göre Kimyasal Bileşiminin Araştırılması
İNTİHAL RAPORU BİLGİLERİ	
RAPOR TÜRÜ	Tez Savunma Sınavı Sonrası
SAYFA SAYISI	131
BENZERLİK ORANI	%16
RAPORLAMA TARİHİ	29/06/2017

Yukarıda başlığı/konusu gösterilen tez çalışmamın kapak sayfası, giriş, ana bölümler, sonuç ve tartışma kısımlarından oluşan toplam 131 sayfalık kısmına ilişkin, 29/06/ 2017 tarihinde şahsım/tez danışmanım tarafından ***Turnitin*** adlı intihal tespit programından aşağıda belirtilen filtrelemeler uygulanarak alınmış olan intihal raporuna göre, tezimin benzerlik oranı % 16 'tür.

Uygulanan filtrelemeler:

x Kabul/Onay sayfaları hariç,
x Kaynakça hariç
x Alıntılar dâhil
☐ Diğer

Dicle Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Lisansüstü Programlarda Tez Çalışması İntihal Raporu Uygulama Esaslarını inceledim ve bu Uygulama Esaslarında belirtilen azami benzerlik oranlarına göre tez çalışmamın herhangi bir intihal içermediğini; aksinin tespit edilmesi durumunda doğabilecek her türlü hukuki sorumluluğu kabul ettiğimi ve vermiş olduğum bilgilerin doğru olduğunu beyan ederim.

Gereğini saygılarımla arz ederim.

(İmza)
Ahmet EFE
(Öğrencinin Adı Soyadı)

(İmza)	(İmza)
07/07/2017	03/07/2017
Prof. Dr. Hayrullah YILMAZ	Prof. Dr. Ömer YAVUZ
Tez Danışmanı	**Anabilim Dalı Başkanı**