

## **BİBERİYENİN (*Rosmarinus officinalis*) KARNOSİK ASİT VE KARNOSOL İÇERİĞİNİN HASAT ZAMANI VE LOKASYONA GÖRE DEĞİŞİMİ**

**Haluk Tokgöz, Orçun Çınar, Muharrem Gölükcü\*, Fatma Uysal Bayar**  
Batı Akdeniz Tarımsal Araştırma Enstitüsü, Antalya, Türkiye

Geliş / Received: 30.01.2022; Kabul / Accepted: 23.03.2022; Online baskı / Published online: 16.04.2022

Tokgöz, H., Çınar, O., Gölükcü, M., Uysal-Bayar, F. (2022). Biberiyenin (*Rosmarinus officinalis*) karnosik asit ve karnosol içeriğinin hasat zamanı ve lokasyona göre değişimi. GIDA (2022) 47 (3) 493-501 doi: 10.15237/gida.GD22010

Tokgöz, H., Çınar, O., Gölükcü, M., Uysal-Bayar, F. (2022). Carnosol and carnosic acid content of rosemary (*Rosmarinus officinalis*) with respect to location and harvesting time. GIDA (2022) 47 (3) 493-501 doi: 10.15237/gida.GD22010

### **ÖZ**

Biberiye antioksidan özellikte olan karnosik asit ve karnosol açısından önemli bir kaynaktır. Biberiyenin fenolik diterpen yapıdaki karnosik asit ve karnosol içeriği birçok parametreden etkilenebilmektedir. Çalışmanın amacı bitkisel materyalin alındığı lokasyon ve hasat zamanının bu bileşenlerin miktarı üzerine etkisini belirlemektir. Çalışma kapsamında kullanılan biberiye örnekleri üç farklı lokasyondan (Adana, Mersin, Antalya) birer aylık periyotlarla alınmıştır. Örneklerin karnosik asit ve karnosol içerikleri LC-MS/MS cihazı ile analiz edilmiştir. Karnosol ve karnosik asit içeriği üzerine istatistiksel olarak lokasyon ve hasat zamanının etkisi önemli olmuştur. Karnosol açısından Antalya-Döşemealtı'ndan Şubat ayında alınan örnek en zengin içeriğe (%0.78) sahip iken, karnosik asit açısından en zengin örnek (%0.74) yine aynı lokasyondan Eylül ayında alınan olmuştur. Çalışma bulguları biberiyenin karnosol ve karnosik asit içeriğinin lokasyonun yanında hasat zamanına göre de önemli farklılıklar gösterebileceğini ortaya koymuştur.

**Anahtar kelimeler:** *Rosmarinus officinalis*, karnosol, karnosik asit, hasat zamanı, lokasyon

## **CARNASOL AND CARNOSIC ACID CONTENT OF ROSEMARY (*Rosmarinus officinalis*) WITH RESPECT TO LOCATION AND HARVESTING TIME**

### **ABSTRACT**

Rosemary is a good source for carnosol and carnosic acid. There are many parameters could affect the amount of these phenolic diterpenes. It was aimed to determine the effects of location and harvesting time on carnosol and carnosic acid contents of rosemary. Samples used within the scope of the study were taken from three different locations (Adana, Mersin, Antalya) in one month intervals during two years. The carnosic acid and carnosol contents of the samples were analyzed by LC-MS/MS. Location and harvesting time have statistically important effect on carnosol and carnosic acid contents of the plant. The highest carnosol content (0.78%) was determined in the Antalya-Döşemealtı which was harvested at February. And, the highest carnosic acid content (0.74%) was

\*Yazışmalardan sorumlu yazar / Corresponding author;

✉ muharrem.golukcu@tarimorman.gov.tr

☎ (+90) 242 325 5325 / 114

Muharrem Gölükcü; ORCID no: 0000-0003-1646-5876

Haluk Tokgöz; ORCID no: 0000-0002-9956-0045

Orçun Çınar; ORCID no: 0000-0002-8356-384X

Fatma Uysal Bayar; ORCID no: 0000-0002-7130-5704

found in the same location in September. The study findings revealed that carnosol and carnosic acid content of rosemary may differ significantly according to harvest time as well as the location.

**Keywords:** *Rosmarinus officinalis*, carnosol, carnosic acid, harvesting time, location

## GİRİŞ

Kuşdili, püren, hasalban gibi yöresel isimlerle de bilinen biberiye (*Rosmarinus officinalis* L.) Labiatae (Lamiaceae) familyasından, çalı formunda herdem yeşil, çok yıllık aromatik bir bitkidir (Davis, 1982). Biberiye dünyanın birçok bölgesinde özellikle de Akdeniz ülkelerinde yetiştirilmektedir. Akdeniz ülkeleri bitki çeşitliliği anlamında oldukça zengindir (Vargas, 2020). Bitki İspanya, Yunanistan, İtalya, Fransa, Cezayir ve Fas'ta kültüre alınmıştır (Ayoob vd., 2018). Ülkemizde de özellikle Akdeniz Bölgesi'nde doğal olarak yetişmektedir. Üretimin önemli bir kısmı ise Tarsus-Mersin'de gerçekleşmektedir (Gülbaba vd., 2002).

Aromatik özelliğinin yanında biberiye sahip olduğu fonksiyonel bileşenler nedeniyle oldukça geniş kullanım alanına sahip olup, gıda, kozmetik, ilaç endüstrisi gibi birçok alanda kullanılmaktadır. Bitkinin fonksiyonel özelliği özellikle uçucu yağ ve fenolik yapıdaki antioksidan bileşenlerden ileri gelmektedir. Biberiye, uçucu yağ içeriğinden dolayı, geleneksel tıp, modern tıp ve aromaterapide de kullanım alanı bulmuştur (Sasikumar, 2004). Bitkinin uçucu yağ içeriği 1,8-sineol,  $\alpha$ -pinen,  $\beta$ -pinen, kamfor, borneol gibi bileşenlerce zengin (Borges vd., 2019) olup bu alanda birçok çalışma yapılmıştır. Türkiye'de de bu alanda bazı çalışmalar bulunmaktadır (Gülbaba vd., 2002; Özcan ve Chalchat, 2008; Başkaya vd., 2016; Kırpık ve Özgüven, 2018; Katar vd., 2019; Kocak vd., 2021). Tıbbi bitkilerden biberiye uçucu yağ içeriğinin yanında karnosol, karnosik asit, rosmarinik asit gibi antioksidan özellik gösteren fenolik bileşenlerce de zengin doğal bir kaynaktır (Hidalgo vd., 1998; Genena vd., 2008; Mulinacci vd., 2011, Gird vd., 2017; Silva vd., 2018; Aziz vd., 2021). Gıda ve kozmetik ürünlerinde oksidasyonun engellenmesi amacıyla antioksidanlar kullanılmaktadır (Caracho vd., 2015; Gonzales-Minero vd., 2020). Bu anlamda da son yıllarda doğal gıda katkı maddelerine olan ilgi artış göstermiştir (Caracho vd., 2015; Aziz vd., 2021). Biberiyenin karnosol ve karnosik asit içeriği üzerine birçok araştırma yapılmıştır (Okamura

vd., 1994; Türker, 2010; Jasmin, 2017, Lesellier vd., 2021). Karnosik asit yüksek antioksidan kapasitesi sayesinde gıda ve içecek, kişisel bakım, besin ve sağlık gibi birçok endüstriyel uygulamada kullanılmaktadır. Yağ, çığ ve pişirilmiş etler sentetik antioksidanlara göre daha yüksek verim veren karnosik asit sayesinde oksidasyondan korunabilmektedir. Karnosik asit biyosentezi ve birikimi yaprağın gelişimi boyunca gerçekleşmektedir. Biberiye bitkilerinde yer alan diterpen yapıdaki bu bileşenlerin seviyeleri mevsimsel değişikliklerle beraber değişim gösterebilmekte, çevresel stres koşullarına bağlı olarak karnosik asit konsantrasyonlarında düşüşler meydana gelebilmektedir. Özellikle doğal koşullarda yetişen biberiye yapraklarının karnosik asit konsantrasyonları yazın yüksek sıcaklıklarda ve düşük yağış olduğu durumlarda azalış göstermektedir (Loussouarn vd., 2017; Anwar ve Qadir, 2021). Karnosik asidin yanısıra karnosol gibi biberiye yapraklarında daha az miktarda bulunan fenolik diterpenler de mevcuttur. Karnosol karnosik asidin ana oksidasyon ürünü olup günümüzde biberiye de içeren birçok bitki türünden doğal olarak ekstrakte edilebilmekte ve bu bileşen de antioksidan özellik göstermektedir (Chun vd., 2014; Loussouarn vd., 2017). Bu bileşenlerin ayrıca sağlık üzerinde de antikanser, antianjiyojenik, antienflamatuar, karaciğer koruyucu, nörodejeneratif hastalıklardan koruyucu gibi olumlu etkileri olduğu bildirilmektedir (del Pilar Sánchez-Camargo ve Herrero, 2017; Anwar ve Qadir, 2021).

Ülkemizde biberiye üzerine, özellikle de uçucu yağ bileşimi olmak üzere bazı çalışmalar bulunmakla beraber biberiyenin doğal yayılışının yaygın olduğu Akdeniz Bölgesi'nde lokasyon ve hasat zamanlarına göre karnosol ve karnosik asit içeriği üzerine yapılmış detaylı bir çalışmaya rastlanılamamıştır. Çalışma kapsamında ülkemizde biberiyenin doğal yayılış alanı olan Akdeniz Bölgesi'nde lokasyonlara ve bitkinin hasat zamanına göre antioksidan özellikte olan diterpenlerin (karnosol, karnosik asit) içeriklerindeki değişimin belirlenmesi amaçlanmıştır.

**MATERYAL ve YÖNTEM****Materyal**

Araştırma kapsamında kullanılan biberiye bitki örnekleri, bitkinin doğal yayılış alanları olan Adana-Karaisalı (37° 07' 52" K; 35° 08' 75" D), Mersin-Tarsus (36° 58' 05" K; 34° 48' 30" D) ve Antalya-Döşemealtı (36° 58' 53" K; 30° 40' 35" D) olmak üzere üç farklı bölgeden 2 yıl süreyle birer aylık periyotlarla alınmıştır. Bitki örneklerinde birinci hasat 26 Eylül 2017 tarihinde gerçekleştirilmiştir. Araştırmada kullanılan bitkisel materyaller vejetasyon gelişim süresini tamamlanmış olanlardan herba kısmı kesilerek yapılmıştır. Hasat edilen örnekler analizleri gerçekleştirmek üzere Batı Akdeniz Tarımsal Araştırma Enstitüsü Tıbbi ve Aromatik Bitkiler Merkezi Laboratuvarı'na getirilmiştir. Analiz işlemlerine geçmeden önce örnekler hava sirkülasyonlu (7.272 m<sup>3</sup>/saat) kurutma fırınında (Venticell-404 Standard, MMM group, Almanya), nem içeriği ortalama %10 oluncaya kadar kurutma işlemine tabi tutulmuştur.

**Karnosol ve karnosik asit miktarı analizi**

Kurutulmuş olan materyal öncelikle öğütücüde (Retsch GM200, Almanya) 10000 rpm'de 20 saniye boyunca öğütülmüştür. Daha sonra öğütülmüş materyalden 250 mg hassas terazide tartularak falkon tüplere aktarılmıştır. Üzerine 10 mL %99.9 saflıkta etil alkol (Merck) eklenmiştir. Vortekste (Daihan, WiseMix VM-10, Güney Kore) iyice karıştırıldıktan sonra falkon tüpler ultrasonik su banyosuna (Bandelin Sonorex, Almanya) konulmuş, 15 dak boyunca ekstraksiyon

işlemi gerçekleştirilmiştir. Daha sonra örnekler soğutmalı ultrasantrifüj cihazında (Sigma, 2-16KL, Almanya) 5000 rpm'de 4°C'de 5 dak boyunca santrifüj işlemine tabi tutulmuştur. Elde edilen berrak sıvı kısım 0.45 µm'lik membran filtrelerden geçirilerek 1.5 mL'lik amber viallere aktarılmış ve analiz için sıvı kromatografisi-kütle spektrometresi (LC-MS-MS) cihazına (Agilent, 1290 Infinity (LC)-6430 Tripquadrapol (MS)) enjekte edilmiştir (Zabot vd., 2014).

Antioksidan bileşenler, Fischer vd. (2011) tarafından geliştirilen yöntem kullanılarak LC-MS/MS cihazında Zorbax RRHD Eclipse Plus C18 kolonu (3 µm 2.1x100 mm) kullanılarak analiz edilmiştir. Bunun için öncelikle karnosol ve karnosik asidin ana stok çözeltileri hazırlanmıştır. Standart maddeler metanol içerisinde çözüldükten sonra 100 ppm'lik ana stok çözeltileri hazırlanmıştır. Daha sonra ana stok çözeltilerden seyreltilerek kalibrasyon çözeltileri (1, 2, 5, 10 ve 20 ppm) hazırlanmıştır. LC-MS-MS cihazında kantitatif tayin için öncelikle MS parametreleri (polarite, ana iyon, fragmentör voltajı, parçalanma iyonları, çarpışma enerjisi) belirlenmiştir (Çizelge 1). Daha sonra belirlenen bu parametreler ve kalibrasyon çözeltileri kullanılarak kalibrasyon eğrisi çizilmiştir. Hazırlanan örnek ekstraktlardan uygun oranlarda seyreltme işlemi yapılmış ve kalibrasyon eğrisinden yararlanılarak örneklerin içerisinde yer alan karnosol ve karnosik asit miktarları tespit edilmiştir. Analiz sırasında kullanılan MS parametreleri ve cihaz şartları aşağıda verilmiştir.

Çizelge 1. Standartların optimizasyon parametreleri

Table 1. MS optimization parameters of the standards

Standartlar Standards	Polarite Polarity	Ana iyon (m/z) Precursor ion (m/z)	Fragmentör voltajı (V) Fragmentor voltage (V)	Parçalanma iyonları (m/z) Product ions (m/z)	Çarpışma enerjisi (V) Collision energy (V)
Karnosol Carnosol	+	330.8	110	266.8 284.9	18 10
Karnosik asit Carnosic acid	-	330.9	90	286.9 243.9	18 20

**LC-MS/MS koşulları:**

Hareketli fazlar: A; Metanol:Su (5:95(v/v), %0.01 formik asit ve 5 µM amonyum format içeren), B;

Metanol (%0,01 formik asit ve 5 µM amonyum format içeren);

Akış hızı: 0.30 mL/dak

Kolon sıcaklığı: 35°C

**Hareketli faz akışı: Gradient akışı**

0-3.00 dak %5 hareketli faz B,  
3.01- 8.00 dak %30 hareketli faz B,  
8.01-12.00 dak %95 hareketli faz B,  
12.01-15.00 dak %5 hareketli faz B,  
Enjeksiyon hacmi: 3 µL

Analiz süresi: 15 dak

Dedektör: MS-MS (analiz pozitif ve negatif iyon modunda yürütülmüştür)

İyonizasyon, elektron spray iyonizasyon kaynağı kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

**İstatistiksel Analizler**

Çalışma tesadüf parselleri deneme desenine göre iki tekerrürlü olarak gerçekleştirilmiştir (Düzgüneş vd., 1987). Çalışma kapsamında analizler de iki paralelli olarak yapılmış ve elde edilen sonuçlar SAS paket programı kullanılarak

istatistiksel analize tabi tutulmuştur. Analiz çalışmaları kurutulmuş bitkisel materyal (yaprak) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bulgular Duncan Testi ile  $P<0.05$  önem seviyesinde karşılaştırılmıştır. Elde edilen bulgular ortalama±standart sapma (SS) şeklinde verilmiştir.

**BULGULAR VE TARTIŞMA**

Biberiye karnosol ve karnosik asit gibi antioksidan maddelerce önemli bir kaynaktır. Ülkemizde doğal yayılış gösteren üretimin yaygın olduğu üç farklı lokasyondan aylık olarak iki yıl boyunca temin edilen örneklerin karnosol içeriklerine ait Duncan Çoklu Karşılaştırma Testi sonuçları Çizelge 2’de verilmiştir.

Çizelge 2. Biberiye örneklerinin hasat zamanı ve lokasyonlara göre karnosol içerikleri (%)

Table 2. Carnosol content of rosemary with respect to location and harvesting time (%)

Hasat zamanı Harvesting time	Adana	Mersin	Antalya	Ortalama/ Mean*
Eylül/September	0.53±0.05	0.61±0.06	0.72±0.18	0.62±0.15 <sup>A</sup>
Ekim/October	0.45±0.04	0.48±0.04	0.69±0.11	0.54±0.15 <sup>B</sup>
Kasım/November	0.41±0.04	0.37±0.04	0.57±0.03	0.45±0.09 <sup>C</sup>
Aralık/December	0.38±0.05	0.40±0.03	0.72±0.01	0.50±0.18 <sup>BC</sup>
Ocak/January	0.38±0.02	0.33±0.02	0.74±0.06	0.48±0.19 <sup>BC</sup>
Şubat/February	0.37±0.05	0.31±0.06	0.78±0.07	0.48±0.22 <sup>BC</sup>
Mart/March	0.29±0.04	0.30±0.07	0.57±0.05	0.39±0.14 <sup>D</sup>
Nisan/April	0.30±0.03	0.27±0.04	0.54±0.04	0.37±0.13 <sup>D</sup>
Mayıs/May	0.29±0.08	0.20±0.04	0.51±0.05	0.33±0.15 <sup>D</sup>
Haziran/June	0.40±0.04	0.44±0.02	0.65±0.11	0.50±0.13 <sup>BC</sup>
Temmuz/July	0.47±0.07	0.46 ±0.05	0.63±0.06	0.52±0.10 <sup>B</sup>
Ağustos/August	0.50±0.06	0.46±0.05	0.54±0.04	0.50±0.06 <sup>BC</sup>
Ortalama/Mean**	0.40±0.09 <sup>B</sup>	0.39±0.11 <sup>B</sup>	0.64±0.13 <sup>A</sup>	

\* Hasat zamanına göre ortalamalar arasındaki fark istatistiksel olarak önemlidir ( $P<0.05$ )/ Different letters show significant differences between mean values with respect to harvesting time ( $P<0.05$ ).

\*\* Lokasyona göre ortalamalar arasındaki fark istatistiksel olarak önemlidir ( $P<0.05$ )/ Different letters show significant differences between mean values with respect to location ( $P<0.05$ ).

Karnosol ve karnosik asidin yüksek antioksidan aktivite özelliğe sahip olması ve kullanım alanının yaygınlığı bu bileşenlere olan ilgiyi arttırmıştır. Bu anlamda biberiye için karnosol ve karnosik asit içeriği oldukça önemli kalite kriterleri arası öne çıkmaktadır. Örneklerin karnosol içerikleri lokasyon ve hasat zamanına göre önemli farklılıklar göstermiştir ( $P<0.05$ ). Lokasyonlara göre bir değerlendirme yapıldığında, çalışma kapsamında analizi yapılan örnekler içerisinde

karnosol miktarı açısından Antalya-Döşemealtı lokasyonu öne çıkmıştır. Diğer iki lokasyon bu lokasyona göre karnosol içeriği açısından daha düşük olup birbirleri ile benzerlik göstermektedir. Hasat zamanına göre ortalama karnosol içeriği üzerinden bir değerlendirme yapıldığında en yüksek karnosol Eylül ayında temin edilen örnekte tespit edilmiştir. En düşük karnosol içeriğine ise Mayıs ayında alınan örnek sahip olmuştur. LokasyonXhasat zamanına göre değerlendirme

yapıldığında da bu bileşen bakımından Antalya-Döşemealtı lokasyonundan Şubat ayında alınanın örneğin en zengin olduğu görülmüştür. Bu lokasyondan iki yıl süre ile alınan örneklerin karnosol içeriği %0.51-0.78, Adana-Karaisalı %0.29-0.53, Mersin-Tarsus bölgesi örnekleri ise hasat zamanına göre %0.20-0.61 gibi daha geniş bir Aralıkta dağılım göstermiştir.

Jasim (2017) yaptığı çalışmada biberiye yaprağında bulunan karnosol içeriklerini tespit etmiştir. Karnosol seviyesi %0.08 olarak tespit edilmiştir. Türker (2010)'da yaptığı çalışmada Türkiye'den topladığı 37 farklı biberiye örneğinde karnosol miktarlarını tespit etmiştir. Yapılan analizler sonucunda karnosol miktarları %0.08-0.28 arasında tespit edilmiştir. İspanya'da yetiştirilen biberiye üzerine yapılan çalışmada; hasat zamanının bitki etken madde içeriği üzerine etkisi incelenmiştir. Yapılan çalışmada, bitkide karnosol ve karnosik asit içeriğinin en yüksek konsantrasyonlarına Ekim-Şubat aylarında ulaştığı, buna karşın Mayıs-Ağustos aylarında ise düşük seviyelerde kaldığı belirtilmiştir. Karnosol içeriğinin %0.05 (Ağustos) ve %0.13 (Ekim) arasında değiştiği tespit edilmiştir. Bizim yaptığımız çalışmada karnosol içerikleri %0.20-0.78 arasında değişim göstermektedir. Bu

çalışmada elde edilen değerler genel olarak literatürdeki değerlerin üzerinde yer almaktadır. Lokasyon bazında değerlendirme yapıldığında en yüksek karnosol değerleri %0.78 ile Antalya lokasyonunda Şubat ayında elde edilmiştir. Hasat zamanına göre değerlendirme yapıldığında en yüksek değerler Adana lokasyonunda Eylül ayında (%0.53), Mersin lokasyonunda Eylül ayında (%0.61) ve Antalya lokasyonunda Şubat ayında (%0.78) elde edilmiştir. Literatürde yapraktaki su miktarı, sıcaklık ve güneş ışığına maruz kalma süresi gibi iklimsel faktörlerin bu değişimin ana nedeni olduğu ifade edilmiştir (Munne-Bosch vd., 2000). Benzer şekilde çalışmamızda da bitkinin karnosol miktarında mevsimsel etkilere bağlı olarak hasat zamanına göre farklılıklar gözlemlenmiştir. Aylar bazında elde edilen ortalama değerler incelendiğinde en düşük (Mayıs ayı) ve en yüksek (Eylül ayı) karnosol değerlerinin literatürde yapılan çalışmalar ile benzerlik taşıdığı görülmektedir.

Çalışma kapsamında üç farklı lokasyondan aylık olarak iki yıl boyunca temin edilen örneklerin karnosik asit içeriklerine ait Duncan Çoklu Karşılaştırma Testi sonuçları Çizelge 3'te verilmiştir.

Çizelge 3. Biberiye örneklerinin hasat zamanı ve lokasyonlara göre karnosik asit içerikleri (%)

Table 3. Carnosic acid content of rosemary with respect to location and harvesting time (%)

Hasat zamanı Harvesting time	Adana	Mersin	Antalya	Ortalama/ Mean*
Eylül/September	0.47±0.09	0.48±0.11	0.74±0.07	0.56±0.16 <sup>AB</sup>
Ekim/October	0.40±0.06	0.44±0.02	0.73±0.03	0.52±0.16 <sup>ABC</sup>
Kasım/November	0.45±0.10	0.46±0.04	0.52±0.07	0.48±0.07 <sup>CDE</sup>
Aralık/December	0.43±0.03	0.51±0.04	0.62±0.03	0.52±0.09 <sup>ABC</sup>
Ocak/January	0.41±0.01	0.46±0.04	0.65±0.06	0.51±0.11 <sup>BCD</sup>
Şubat/February	0.32±0.04	0.47±0.15	0.64±0.04	0.47±0.16 <sup>CDE</sup>
Mart/March	0.26±0.03	0.38±0.10	0.54±0.04	0.39±0.14 <sup>F</sup>
Nisan/April	0.32±0.04	0.36±0.08	0.59±0.03	0.42±0.13 <sup>EF</sup>
Mayıs/May	0.37±0.07	0.29±0.04	0.71±0.08	0.45±0.20 <sup>DE</sup>
Haziran/June	0.49±0.05	0.48±0.09	0.67±0.07	0.54±0.11 <sup>AB</sup>
Temmuz/July	0.48±0.06	0.49±0.07	0.69±0.05	0.55±0.11 <sup>AB</sup>
Ağustos/August	0.51±0.11	0.52±0.05	0.71±0.04	0.58±0.12 <sup>A</sup>
Ortalama/Mean**	0.41±0.09 <sup>C</sup>	0.44±0.10 <sup>B</sup>	0.65±0.08 <sup>A</sup>	

\* Hasat zamanına göre ortalamalar arasındaki fark istatistiksel olarak önemlidir ( $P<0.05$ )/ Different letters show significant differences between mean values with respect to harvesting time ( $P<0.05$ ).

\*\* Lokasyona göre ortalamalar arasındaki fark istatistiksel olarak önemlidir ( $P<0.05$ )/ Different letters show significant differences between mean values with respect to location ( $P<0.05$ ).

Gıda ve kozmetik sektöründe antioksidan olarak kullanılmaya potansiyeli olan diterpen yapıdaki karnosik asitin biberiyedeki miktarı da bu bitki için önemli kalite kriterlerinden birisidir. Örneklerin karnosik asit içerikleri lokasyon ve hasat zamanına göre önemli farklılıklar göstermiştir. Lokasyonlara göre bir değerlendirme yapıldığında Antalya-Döşemealtı lokasyonunun bu anlamda öne çıktığı görülecektir. Bu lokasyona ait örneklerin karnosik asit içerikleri örneklemenin yapıldığı diğer iki lokasyondan yaklaşık %50 daha fazladır. Mersin-Tarsus ile Adana-Karaisalı lokasyonu arasındaki farklılık istatistiksel olarak önemli olsa da rakamsal olarak daha düşük düzeydedir. Üç lokasyonun ortalama verileri üzerinden değerlendirme yapıldığında hasat zamanlarına göre önemli farklılıklar olduğu görülmüştür. Ortalama verilere göre en yüksek karnosik asit içeriğine Ağustos ve Eylül aylarında hasat edilen örnekler sahip olmuştur. Bu anlamda da en düşük karnosik asit içeriği Mart ayında temin edilen örnekte tespit edilmiştir. LokasyonXhasat zamanı üzerinden bir değerlendirme yapıldığında da Adana-Karaisalı ve Mersin-Tarsus lokasyonlarında en yüksek karnosik asit içeriği Ağustos ayında hasat edilen örnekte tespit edilirken, Antalya-Döşemealtı lokasyonundan Eylül ayında araziden alınan materyalde saptanmıştır. Her bir lokasyon için hasat zamanına göre kısmi farklılıklar olmakla birlikte, Adana-Karaisalı ve Mersin-Tarsus lokasyonlarından temin edilen örneklerde benzer yönde değişim olmuştur. Antalya-Döşemealtı lokasyonundan ise hasat zamanına göre daha farklı yönde değişim meydana gelmiştir (Çizelge 3).

Luis ve Johnson (2005)'de yaptıkları çalışmada biberiyede karnosik asidin mevsimsel değişimlerini incelemişlerdir. Karnosik asit miktarı ortalama olarak %1.22 olarak tespit edilmiştir. Yapılan çalışmada karnosik asit seviyelerinin yaz aylarında %50 kadar düştüğü, Aralık ayında ise maksimum seviyeye çıktığı görülmüştür. Jasim (2017) yaptığı çalışmada biberiye yaprağında bulunan karnosik asit seviyelerini tespit etmiştir. Karnosik asit seviyeleri %1.38 olarak tespit edilmiştir. Türker (2010)'da yaptığı çalışmada Türkiye'den topladığı 37 farklı biberiye örneğinde karnosik asit miktarlarını tespit

etmiştir. Yapılan analizler sonucunda karnosik asit miktarları %1.98-5.18 arasında tespit edilmiştir. Troncoso vd. (2005) tarafından yapılan çalışmada da biberiyenin karnosik asit içeriğinin kurumadde üzerinden %2-8 aralığında değişim gösterdiği saptanmıştır. Hadi Soltanabad vd. (2018) yaptıkları çalışmada İran'dan topladıkları biberiye örneklerindeki karnosik asit miktarlarının yıl boyunca değişimlerini incelemişlerdir. Karnosik asit içerikleri %5.78 ile %8.51 arasında değişim göstermiştir. En yüksek ve en düşük karnosik asit miktarları sırasıyla Ocak ve Nisan aylarında elde edilmiştir. Bizim yaptığımız çalışmada karnosik asit miktarları %0.26 ile %0.74 arasında değişim göstermiştir. Lokasyona göre ortalama değerler incelendiğinde Antalya lokasyonunun ortalama değeri (%0.65) diğer lokasyonlara göre daha yüksek bulunmuştur. Lokasyon ve hasat zamanı değerleri beraber incelendiğinde en yüksek karnosik asit miktarı Antalya lokasyonunda Eylül ayında elde edilmiştir. Biberiyenin vejetatif gelişimi boyunca gerçekleşen değişimler ve yetiştirilme koşullarına bağlı olarak karnosik asit miktarında farklılıklar oluşabileceği bildirilmektedir (Luis ve Johnson, 2005). Yaptığımız çalışmada da buna benzer olarak hasat zamanı ve lokasyona göre farklılıklar olduğu görülmüştür.

## SONUÇ

Araştırma sonucunda elde edilen analiz bulguları değerlendirildiğinde, ülkemizde doğal olarak yetişen biberiyenin karnosol ve karnosik asit içeriği üzerine bitkinin temin edildiği lokasyon ve hasat zamanının önemli etkisi olduğu görülmüştür. Araştırma bulguları biberiyenin uçucu yağ yanında antioksidan maddelerce de zengin olduğunu göstermektedir. Kültürel üretim çalışmalarında araştırma bulgularının katkı sağlayabileceği ortadadır. Biberiyenin endüstriyel alanda bu antioksidan maddeler açısından değerlendirileceği durumlarda da bu verilerden yararlanılabileceği düşünülmektedir. Ayrıca biberiyeden uçucu yağ ve antioksidan üretiminin entegre bir şekilde yapılıp yapılamayacağını değerlendirilmesinin de sektörel gelişim için yararlı olacağı düşünülmektedir.

**ÇIKAR ÇATIŞMASI BEYANI**

Yazarların makale ile ilgili başka kişiler veya kurumlar ile çıkar çatışması bulunmamaktadır.

**YAZARLARIN KATKILARI**

Haluk Tokgöz konunun belirlenmesi, çalışmanın kurgulanması ve yürütülmesi, sonuçların değerlendirilmesi ve yazımı; Orçun Çınar ve Muharrem Gölükcü analizlerin yapılması, sonuçların değerlendirilmesi ve makale yazımı; Fatma Uysal Bayar bitkisel materyallerin temini kısımlarında katkı sağlamışlardır. Makalenin son şekli tüm yazarlar tarafından okunmuş ve onaylanmıştır.

**TEŞEKKÜR**

Bu makale TÜBİTAK tarafından 1003 kapsamında desteklenen 215Z647 nolu projenin bir kısmını oluşturmaktadır. Araştırmayı destekleyen TÜBİTAK'a teşekkür ederiz.

**KAYNAKLAR**

Anwar, F., Qadir, R. (2021). Carnosic acid and carnosol. In: *A Century of Valuable Plant Bioactives*, Mushtaq, M., Anwar, F. (eds.), Academic Press, UK, pp. 261-274.

Ayoob, I., Rahman, M.U., Rehman, S.U. (2018). Essential oil composition of *Rosmarinus officinalis* L. from Kashmir (India). *EC Microbiology*, 14 (2), 29-32.

Aziz, E., Batoool, R., Akhtar, W., Shahzad, T., Malik, A., Shah, M.A., Iqbal, S., Rauf, A., Zengin, G., Bouyahya, A., Rebezov, M., Dutta, N., Khan, M.U., Khayrullin, M., Babaeva, M., Goncharov, A., Shariati, M.A., Thiruvengadam, M. (2021). Rosemary species: a review of phytochemicals, bioactivities and industrial applications. *South African Journal of Botany*, 2021, 1-16. doi:10.1016/j.sajb.2021.09.026.

Başkaya, Ş., Ayanoglu, F., Bahadırli, N. (2016). Biberiye (*Rosmarinus officinalis* L.) bitkisinin uçucu yağ oranı, uçucu yağ bileşenleri ve antioksidan içeriğinde morfojenetik ve ontogenetik varyabilite. *Mustafa Kemal Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi*, 21(1), 12-20.

Borges, R.S., Ortiz, B.L.S., Pereira, A.C.M., Keita, H., Carvalho, J.S.T. (2019). *Rosmarinus officinalis*

essential oil: A review of its phytochemistry, anti-inflammatory activity, and mechanisms of action involved. *Journal of Ethnopharmacology*, 229, 29-45. doi:10.1016/j.jep.2018.09.038.

Caracho M., Morales, P., Ferreira, I.J.F.R. (2015). Natural food additives: Quo vadis? *Trends in Food Science & Technology*, 45, 284-295. doi:10.1016/j.tifs.2015.06.007.

Chun, K.S., Kundu, J., Chae, I.G., Kundu, J.K. (2014). Carnosol: A phenolic diterpene with cancer chemopreventive potential. *Journal of Cancer Prevention*, 19 (2), 103-110.

Davis, P.H. (1982). *Flora of Turkey and The East Aegean Islands*, Volume 7. Edinburgh: Edinburgh University Press. UK, 948p.

del Pilar Sánchez-Camargo, A., Herrero, M. (2017). Rosemary (*Rosmarinus officinalis*) as a functional ingredient: recent scientific evidence. *Current Opinion in Food Science*, 14, 13-19. doi:10.1016/j.cofs.2016.12.003.

Düzgüneş, O., Kesici, T., Kavuncu, O., Gürbüz, F. (1987). *Araştırma ve deneme metotları*. Ankara Üniversitesi, Ziraat Fakültesi Yayınları, Ankara, Türkiye, 381s.

Genena, A.K., Hense, H., Smania Junior, A., Souza, S.M.D. (2008). Rosemary (*Rosmarinus officinalis*)-A study of the composition, antioxidant and antimicrobial activities of extracts obtained with supercritical carbon dioxide. *Food Science and Technology (Campinas)*, 28 (2), 463-469. doi:10.1590/S0101-20612008000200030.

Gird, C.E., Nencu, I., Popescu, M.L., Costea, T., Dutu, L.E., Balaci, T.D., Olaru, O.T. (2017). Chemical, antioxidant and toxicity evaluation of rosemary leaves and its dry extract. *Farmacia*, 65 (6), 979-983.

Gonzales-Minero, F.J., Bravo-Diaz, L., Ayala-Goez, A. (2020). *Rosmarinus officinalis* L. (Rosemary): An ancient plant with uses in personal healthcare and cosmetics. *Cosmetics*, 7(4), 1-17. doi:10.3390/cosmetics7040077.

Gülbaba, A., G., Özkurt, N., Kürkçüoğlu, M., Başer, K., H., C. (2002). Mersin ve Adana yöresindeki doğal biberiye (*Rosmarinus officinalis* L.) populasyonlarının tespiti ve uçucu yağ verim ve

- bileşenlerin belirlenmesi. Orman Bakanlığı Yayın No: 193. Tarsus, Türkiye, ISSN: 1300-7912.
- Hadi Soltanabad, M., Bagherieh-Najjar, M.B., Mianabadi, M. (2018). Seasonal variations in carnosic acid content of rosemary correlates with anthocyanins and soluble sugars. *Journal for The Measurement of Physical Behaviour*, 2, 163-171. doi:10.22092/JMPB.2018.118144.
- Hidalgo, P.J., Uebera, J.L., Tena, M.T., Valcarcel, M. (1998). Determination of the carnosic acid content in wild and cultivated *Rosmarinus officinalis*. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 46, 2624-2627. doi:10.1021/jf970974j.
- Jasim, A.J. (2017). Reversed phase high performance liquid chromatography method for quantification of antioxidants in fresh rosemary leaves. *Research Journal of Pharmaceutical, Biological and Chemical Sciences*, 8 (4), 1015-1020.
- Katar, N., Katar, D., Temel, R., Karakurt, S., Bolatkıran, İ., Yıldız, E., Soltanbeigi, A. (2019). The effect of different harvest dates on the yield and quality properties of rosemary (*Rosmarinus officinalis* L.) plant. *Biological Diversity and Conservation*, 12 (3), 7-13. doi:10.5505/biodicon.2019.29292
- Kırpık, M., Özgüven, M. (2018). Farklı kökenli *Rosmarinus officinalis* L. (Biberiye) bitkilerinin verim ve uçucu yağları üzerinde araştırmalar. *Adyutayam*, 6 (2), 46-54.
- Kocak, M.Z., Karadag, M., Celikcan, F. (2021). Essential oil composition of *Salvia officinalis* and *Rosmarinus officinalis*. *Journal of Agriculture*, 4(1), 39-47. doi:10.46876/ja.938170.
- Lesellier, E., Lefebvre, T., Destandau, E. (2021). Recent developments for the analysis and the extraction of bioactive compounds from *Rosmarinus officinalis* and medicinal plants of the *Lamiaceae* family. *Trends in Analytical Chemistry*, 135, 1-14. doi:10.1016/j.trac.2020.116158.
- Loussouarn, M., Krieger-Liszkay, A., Svilar, L., Bily, A., Birti, S., Havaux, M. (2017). Carnosic acid and carnosol, two major antioxidants of rosemary, act through different mechanisms. *Plant Physiology*, 175, 1382-1394. doi:10.1104/pp.17.01183.
- Luis, J.C., Johnson, C.B. (2005). Seasonal variations of rosmarinic and carnosic acids in rosemary extracts. Analysis of their in vitro antiradical activity. *Spanish Journal of Agricultural Research*, 3 (1), 106-112. doi:10.5424/sjar/2005031-130.
- Mulinacci, N., Innocenti, M., Bellumori, M., Giaccherini, C., Martini, V., Michelozzi, M. (2011). Storage method, drying processes and extraction procedures strongly affect the phenolic fraction of rosemary leaves: An HPLC/DAD/MS study. *Talanta*, 85, 167-176. doi:10.1016/j.talanta.2011.03.050.
- Munne-Bosch, S., Alegre, L., Schwarz, K. (2000). The formation of phenolic diterpenes in *Rosmarinus officinalis* L. under Mediterranean climate. *European Food Research and Technology*, 210, 263-267. doi:10.1007/s002179900108.
- Okamura, N., Fujimoto, Y., Kuwabara, S., Yagi, A. (1994). High-performance liquid chromatographic determination of carnosic acid and carnosol in *Rosmarinus officinalis* and *Salvia officinalis*. *Journal of Chromatography A*, 679 (2), 381-386. doi:10.1016/0021-9673(94)80582-2.
- Özcan, M.M., Chalchat, J.C. (2008). Chemical composition and antifungal activity of rosemary (*Rosmarinus officinalis* L.) oil from Turkey. *International Journal of Food Sciences and Nutrition*, 59 (7-8), 691-698. doi:10.1080/09637480701777944.
- Sasikumar, B., 2004. Rosemary. In: *Handbook of Herbs and Spices*, Peter, K.V. (ed.), Woodhead Publishing Limited, Cambridge, UK, pp. 243-255
- Silva, E.K., Zabet, G.L., Náthia-Neves, G., Nogueira, G.C., Meireles, A.M.A. (2018). Process engineering applying supercritical technology for obtaining functional and therapeutic products. In: *Advances in Biotechnology for Food Industry*, Holban, A.M., Grumezescu, A.M. (eds.), Academic Press, UK, pp. 327-358.
- Troncoso, N., Sierra, H., Carvajal, L. Delpiano, P. Gunther, G. (2005). Fast high performance liquid chromatography and ultraviolet-visible quantification of principal phenolic antioxidants in fresh rosemary. *Journal of Chromatography A*, 1100, 20-25. doi:10.1016/j.chroma.2005.09.008.



Türker, A.H. (2010). Carnosic acid and carnosol contents of some rosemary (*Rosmarinus officinalis* L.) ecotypes of Eastern Mediterranean Region of Turkey”, International PSE Symposium on Terpenes - Application, Activity & Analysis, 26-29 September 2010, İstanbul, Turkey.

Vargas, P. (2020). The mediterranean floristic region: High diversity of plants and vegetation types. In: *Encyclopedia of the World's Biomes*, Goldstein, M.I., DellaSala, D.A. (eds.), Elsevier Inc., Netherland, pp. 602-616

Yeddes, W., Chalghoum, A., Aidi-Wannes, W., Ksouri, R. Tounsi, M.S. (2019). Effect of

bioclimatic area and season on phenolics and antioxidant activities of rosemary (*Rosmarinus officinalis* L.) leaves. *Journal of Essential Oil Research*, 31 (5), 1-12. doi:10.1080/10412905.2019.1577305

Zabot, G.L., Moraes, M.N., Rostagno, M.A., Meireles, A.A. (2014). Fast analysis of phenolic terpenes by high performance liquid chromatography using a fused core column. *Analytical Methods*, 6, 7457-7468. doi:10.1039/C4AY01124D.