MUSTAFA KEMAL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI

HATAY BÖLGESİNDE AKTARLARDA SATILAN BAZI BAHARATLARIN KALİTE ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

TUĞBA ÖZDEMİR

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Antakya/HATAY
ARALIK - 2011

MUSTAFA KEMAL ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

HATAY BÖLGESİNDE AKTARLARDA SATILAN BAZI BAHARATLARIN KALİTE ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

TUĞBA ÖZDEMİR

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KİMYA ANABİLİM DALI

Doç. Dr. Şana SUNGUR danışmanlığında hazırlanan bu tez 12 / 12 / 2011 tarihinde aşağıdaki jüri üyeleri tarafından oy birliği ile kabul edilmiştir.

Doç. Dr. Şana SUNGUR	Yrd. Doç. Dr. M. Kemal SANGÜN	Yrd.Doç. Dr. Nuray ERGÜN
Başkan	Üye	Üye

Bu tez Enstitümüz Kimya Anabilim Dalında hazırlanmıştır.

Kod No:

Prof. Dr. Hüseyin GÖZÜBENLİ
Enstitü Müdürü

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaktan yapılan bildirişlerin, çizelge şekil ve fotoğrafların kaynak gösterilmeden kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanundaki hükümlere tabidir.

İÇİNDEKİLER

ÖZET IV
ABSTRACT V
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ VI
ÇİZELGELER DİZİNİ VII
ŞEKİLLER DİZİNİ VIII
1.GİRİŞ 1
1.1. Baharatlar 1
1.2. Baharatların Bileşimi 3
1.2.1. Baharatların kimyasal bileşimi 4
1.3. Başlıca Baharatlar 7
1.4. Metallerin toksik etkileri 13
1.4.1. Alüminyum (Al) 14
1.4.2. Bakır (Cu) 14
1.4.3. Çinko (Zn) 15
1.4.4. Demir (Fe) 15
1.4.5. Kadmiyum (Cd) 15
1.4.6. Krom (Cr) 16
1.4.7. Kurşun (Pb) 16
1.4.8. Mangan (Mn) 17
1.4.9. Nikel (Ni) 17
1.5. Yağ Asitleri 18
1.5.1. Yağ asitlerinin genel yapısı 19
1.5.2. Yağ asitlerinin isimlendirilmesi 19
1.5.3. Yağ asitlerinin sınıflandırılması 20
1.6. Uçucu Yağlar 21
1.6.1. Uçucu yağların sınıflandırılması 21
1.7. Gaz Kromatografisi 24
1.8. İndüktif Eşleşmiş Plazma (ICP) 27
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR 30
3. MATERYAL VE YÖNTEM 34
3.1. Materyal 34
3.1.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler 34
3.1.2. Kullanılan Cihazlar 34

3.2. Yöntem 35
3.2.1. Kullanılan Çözeltilerin Hazırlanması 35
3.2.2. Örneklerin Alınması 35
3.2.3. Rutubet Tayini 35
3.2.4. Kül Tayini 35
3.2.5.Sabit yağ tayini 37
3.2.6.Sabit yağdaki yağ asidi bileşenlerinin belirlenmesi 38
3.2.7.Uçucu yağ tayini 38
3.2.8.Uçucu yağ bileşenlerinin belirlenmesi 39
3.2.9.Aflatoksin Analizi 40
3.2.10.Ağır metal analizi 40
4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA 41
4.1.Rutubet ve Kül Tayini İle İlgili Tartışmalar 41
4.2.Sabit Yağ Tayini ile İlgili Tartışmalar 43
4.3.Sabit Yağdaki Yağ Asidi Bileşenlerinin Belirlenmesi İle ilgili Tartışmalar 43
4.4.Uçucu Yağ Tayini İle İlgili Tartışmalar 45
4.5.Uçucu Yağ Bileşenlerinin Belirlenmesi ile İlgili Tartışmalar 46
4.6.Aflatoksin Analizi ile İlgili Tartışmalar 48
4.7.Ağır Metal Analizi ile İlgili Tartışmalar 49
5.SONUÇ VE ÖNERİLER 51
KAYNAKLAR 53
TEŞEKKÜR 56
ÖZGEÇMİŞ 57

ÖZET

HATAY BÖLGESİNDE AKTARLARDA SATILAN BAZI BAHARATLARIN KALİTE ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Türkiye'nin çok zengin baharat çeşitliliği bulunmakta ve bu baharatlar yaygın biçimde tüketilmektedir. Farklı bölgelerin sahip oldukları bitki orijini ve çevresel faktörler yetiştirilen baharatların kalitesini etkilemektedir. Baharatların temel bileşenleri su, lipitler, karbonhidratlar, azotlu maddeler, glikozitler, alkoloidler, tanenler, organik asitler, vitaminler ve enzimlerdir. Baharatların üretildiği ve satışa sunulduğu yer, saklama koşulları baharatın özelliklerine etki etmektedir.

Bu çalışmada, Hatay genelinden toplanan 45 baharat numunesinin ağır metal, afla toksin, nem, sabit yağ, uçucu yağ, kül miktarlarına bakılmıştır.

Ağır metal ve mineral içerikleri indüktif çiftleşmiş atomik optik emisyon spektroskopisi (ICP-AES) ile, sabit yağ ve uçucu yağ içerikleri GC-MS ile, afla toksin miktarı HPLC ile, nem miktarı etüvde, kül miktarı ise kül fırınında bakılmıştır.

2011,57 sayfa

Anahtar Kelime: Baharat, Ağır metal, uçucu yağ, aflatoksin, GC/MS, ICP-AES

ABSTRACT

DETERMINATION QUALITY PROPERTIES OF SOME HERBS FROM HATAY REGION

Herbs are comsumed very common in Turkey and the herb variety is very rich. The different regions have a different origin and different quality properties. Herbs consist of water, carbohydrite, alkoloids, lipids, nitrogene compounds, glycozide, tanens, organic acids, vitamins, and enzymies. Herbs quality properties effected by the produce place, selling stores conditions.

In this study, heavy metals, aflatxin, humidty, fat, essentail oil, ash of total 45 herbs samples were analysed.

Ağır metal ve mineral içerikleri İndüktif çiftleşmiş atomik optik emisyon spektroskopisi (ICP-AES) ile, sabit yağ ve uçucu yağ içerikleri GC-MS ile, aflatoksin miktarı HPLC ile ,nem miktarı etüvde, kül miktarı ise kül fırınında bakılmıştır.

2011,57 sayfa

Key Words: Herbs, Heavy metal, essential oil, aflatoxin, GC/MS, ICP-AES

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

FAO	Food and Agricultural Organization, Gıda ve Tarım Örgütü
WHO	World Health Organization, Dünya Sağlık Örgütü
GCMS	Gaz Kromatografisi Mass Dedektör
HPLC	Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi
ICP	İndüktif Çiftleşmiş Plazma Spektroskopisi
ºC	Santigrat Derece
µL	Mikrolitre
g	Gram
µg	Mikrogram
kg	Kilogram
m	Metre
mm	Milimetre
nm	Nanometre

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa

Çizelge 4.1. Baharat örneklerinin rutubet miktarları……41

Çizelge 4.2. Baharat örneklerinin toplam kül miktarları……...41

Çizelge 4.3. Baharat örneklerinin %10'luk HCl'de çözünmeyen kül miktarları……..42

Çizelge 4.4. Türk Gıda Kodeksi Baharat Tebliği'ne göre baharatların fiziksel ve kimyasal Özellikleri……..42

Çizelge 4.5. Baharat örneklerinin sabit yağ oranları…….43

Çizelge 4.6. Çörek otu örneklerinin yağ asidi bileşenleri ve yüzdeleri……43

Çizelge 4.7. Kekik örneklerinin yağ asidi bileşenleri ve yüzdeleri……..44

Çizelge 4.8. Kırmızı biber örneklerinin yağ asidi bileşenleri ve yüzdeleri……..44

Çizelge 4.9. Kimyon örneklerinin yağ asidi bileşenleri ve yüzdeleri……...44

Çizelge 4.10. Nane örneklerinin yağ asidi bileşenleri ve yüzdeleri……..45

Çizelge 4.11. Reyhan örneklerinin yağ asidi bileşenleri ve yüzdeleri……..45

Çizelge 4.12. Baharat örneklerinin uçucu yağ oranları…….46

Çizelge 4.13. Kekik örneklerinin uçucu yağ bileşenleri ve yüzdeleri……...46

Çizelge 4.14. Kırmızı biber örneklerinin uçucu yağ bileşenleri ve yüzdeleri……...47

Çizelge 4.15. Kimyon örneklerinin uçucu yağ bileşenleri ve yüzdeleri……...47

Çizelge 4.16. Nane örneklerinin uçucu yağ bileşenleri ve yüzdeleri……47

Çizelge 4.17. Reyhan örneklerinin uçucu yağ bileşenleri ve yüzdeleri……48

Çizelge 4.18. Baharat örneklerine ait aflatoksin miktarları……..49

Çizelge 4.19. Baharat örneklerinin ağır metal içerikleri……...50

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 1.1. İndüktif eşleşmiş plazma……..…27

Şekil 1.2. İndüktif eşleşmiş plazma kaynağı…….....28

Şekil 3.1. Soxhlet cihazı…….....37

Şekil 3.2. Clevenger cihazı……...39

1.GİRİŞ

1.1. Baharatlar

Baharat ve tuz insanoğlunun kullandığı en eski katkı maddeleridir. Bunlar ilk çağlarda özellikle et ve ürünlerinin bozulmasının önlenmesi ve hoş olmayan kokuların maskelenmesi amacıyla kullanılmışlardır. Son yüzyıldaki teknolojik gelişmeler ve çeşitli gıda muhafaza tekniklerinin uygulamaya konması baharatın koruma amaçlı kullanımını sınırlandırmıştır. Günümüzde ise, lezzet ve ürün çeşitliliğinin arttırılması ve sentetik koruyuculara olan şüpheli yaklaşımlar nedeniyle yeniden kullanımı artmıştır.

Baharatların gıdalarda kullanımı ile ilgili ilk yazılı kayıt Mısır'da yapılan kazılarda bulunmuştur. M. Ö. 2500 yıllarına ait bu kayıtlarda hardalın hem yemeğe çeşni veren bir madde, hem de koruyucu olarak kullanıldığı bildirilmektedir. Yine benzer bir şekilde Mısır'da M. Ö. 2500 yıllarında cesetlerin mumyalanmasında başta nane olmak üzere çeşitli baharatların kullanıldığı bilinmektedir. Mumyalamada söz konusu baharatlardan elde edilen ekstratlarla cesetler muamele edilmekte ve uygulanan diğer yöntemlerle beraber yüzyıllarca bozulmadan saklanabilmesi mümkün olmaktaydı (Başoğlu, 1982).

Baharatlar tarih boyunca önemini korumuştur. Bu yüzden nakledildikleri yola Baharat Yolu denmiştir. Yüzyıllar boyunca baharatın ticaretini ve bu özel yolu ele geçirebilmek amacıyla savaşlar yapılmış, hatta bu yol değiştirilmeye çalışılırken Amerika kıtası keşfedilmiştir (Başoğlu, 1982).

İnsan refahının artması beslenmede çeşitliliğe yol açarken gıda kaynaklı hastalıkların önlenmesi için de ciddi beklentilerin oluşmasına sebep olmuştur. Dolayısıyla insanoğlu hem en iyi şekilde beslenmek, hem de bu esnada sağlığını korumak istemektedir. Bu amaçla gıda üretiminde bazı sentetik katkılar uzun zamandır kullanılmaktadır. Fakat bunların güvenli olup olmadıkları tam olarak bilinmemektedir. Oysa gıda endüstrisinde kullanılabilen doğal antimikrobiyal etkili baharatlar, diğer uygun yöntemlerle elde edilebilecek ekstraktlar, gıda muhafazasında bir aroma-lezzet bileşeni olmanın yanı sıra antimikrobiyal etki de göstermektedirler (Akgül, 1993).

Bitkiler çok eski yıllardan beri tedavi amaçlı olarak kullanılmaktadır. Bitkilerden ekstreler hazırlanarak ilaç olarak kullanılması, Çin' de M.Ö. 2700 yıllarına kadar uzanmaktadır. Dünya

ülkelerinde olduğu gibi ülkemizde de deneme yanılma yöntemiyle bulunmuş halk arasında şifalı bitkiler olarak anılan birçok bitki hastalıkların tedavisinde kullanılmaktadır. Anadolu halkının yabani bitkileri ilaç olarak kullanışı da çok eski devirlere kadar gitmektedir. Hitit dönemi tıbbi tabletlerinde bulunan reçete formüllerinde kayıtlı bitki adları bunun bir kanıtı olarak gösterilmektedir. 1979 yılında Dünya Sağlık Örgütü (WHO) tarafından yapılan bir araştırmanın sonuçlarına göre farmakopilerde kayıtlı olan ve ticari olarak kullanılan bitkisel drog miktarı 1.900 olarak saptanmıştır. Bunlardan 500 kadarının ticari üretiminin yapıldığı kaydedilmektedir. Türk farmakopisine kayıtlı bitki sayısı ise 140 civarındadır. Halbuki halk arasında tıbbi amaçlı kullanılan bitki sayısı çok daha fazladır (Yiğit ve Benli, 2005).

İlk çağlardan beri, gıda ve gıda katkı maddesi olarak kullanılmakta olan baharatların ve bileşenlerinin var olduğu bilinen antimikrobiyal etkileri üzerinde bilimsel araştırma sonuçları 19. yüzyıldan itibaren rapor edilmeye başlanmıştır. Gıdaların muhafazasında baharatların kullanımı ile ilgili olarak ilk laboratuar çalışması ise 1911 yılında Hoffman ve Evans isimli araştırıcılar tarafından yapılmıştır. Günümüzde, her ne kadar gıdalara katılan baharatlar antimikrobiyal aktivite gösterecek konsantrasyonlarda katılmıyor ise de, mevcut kimyasal koruyucuların yerine doğal koruyucuların kullanımına karşı ilginin artması, baharatların antimikrobiyal etkileri konusundaki araştırmaların çoğalmasına neden olmuştur. Ayrıca fermente ürünlerin üretiminde kullanılan starter kültürlere karşı inhibitör etkilerinin olup olmadığının bilinmek istenmesi de bu araştırmaların önemini arttırmaktadır (Çon, 1998).

Türkiye, mevcut bitkisel çeşitliliği yönünden oldukça dikkate değer ve zengin bir floraya sahiptir. Bu zenginlik; üç fitocoğrafik bölgenin kesiştiği noktada bulunması, Güney Avrupa ile Güney Batı Asya arasında köprü olması, pek çok cins ve seksiyonun orjin ve farklılaşım merkezinin Anadolu oluşundan ileri gelmektedir. Ayrıca ekolojik ve fitocoğrafik farklılaşma sonucu olarak tür endemizminin yüksek olması da burada etkili farktördür (Yiğit ve Benli, 2005).

Baharat uçucu yağlarının antimikrobiyal özellikleri yapılarında bulunan fenolik (timol, kavrakrol, eugenol vb.) ve terpenoid bileşenlerden ileri gelmekte ve bu bileşenlerce zengin baharatlar tedavi amacıyla da kullanılmaktadır. Burada önemli olan, bu bileşenleri yapısında herhangi bir zarar oluşturmaksızın elde ederek, uygun doz ve kombinasyonlarda kullanabilmektedir. Gıda endüstrisinde gıda muhafaza süresini uzatabilmek amacıyla bu ekstraktların kullanımı gün geçtikçe artmaktadır. Doğal olmaları ve kalıntı sorununa yol

açmamaları nedeniyle baharatların, özellikle organik gıda üretiminde önemli bir antimikrobiyal olarak değer bulacağı tahmin edilmektedir.

Baharat; çeşitli bitkilerin tohum, çekirdek, meyve, çiçek, kabuk, kök, yaprak gibi kısımlarının doğrudan veya parçalanması, kurutulması, öğütülmesi ile elde edilen; gıdalara renk, tat, koku ve lezzet verici olarak katılan, tek başına gıda sayılmayan, çok az kullanıldığında dahi etkili olabilen doğal bitkisel maddeler veya bunların karışımıdır. Bunlar iştah açmak, yemeklerin tadını, rengini, kokusunu hoşa gidecek duruma getirmek ve sindirimi kolaylaştırmak için kullanılırlar. Önemli bir etkileri de antimikrobiyal özelliğe sahip olmalarıdır (Altuğ, 2001).

Faydalanılan kısımlarına göre baharatlar 10 ana gurupta incelenmektedir:

1- Yaprak: Adaçayı, biberiye, defne, kekik, nane vb.
2- Kök: Melekotu, yaban kerevizi, bayırturpu vb.
3- Ağaç kabuğu: Tarçın
4- Meyve: Anason, dereotu, karabiber, kimyon, rezene, sumak, yenibahar vb.
5- Rizom: Zencefil, zerdeçal vb.
6- Gövde: Melekotu
7- Tohum: Çörekotu, çemenotu, hardal, haşhaş, küçük hindistan cevizi, susam, mahlep vb.
8- Çiçek: Tomurcuk karanfil, tomurcuk kapari, safran (stigma) vb.
9- Soğan: Sarımsak, soğan vb.
10- Yumru: Salep (Akgül, 1993).

Baharatların genel bileşimi diğer bitkisel ürünlerde olduğu gibi başta iklim ve yetiştirme şartları olmak üzere birçok etkene bağlı olarak farklılık göstermektedir. Burada en önemli unsur, baharata özgü özellikleri veren uçucu bileşikler (uçucu yağlar) ile uçucu olmayan tat ve renk maddeleridir (alkoloidler, karotenoidler). Bunların dışında çok sayıda farklı kimyasal bileşikler de içermektedirler. Bunlar; su, karbonhidratlar, azotlu bileşikler, lipitler, glikozitler, organik asitler, vitaminler, enzimler, mineraller, antimikrobiyaller, kükürtlü bileşikler, reçineler, terpenler ve aromatik maddelerdir.

1.2. Baharatların Bileşimi

Baharatların fiziksel ve kimyasal analizi sonucu bazı özellikleriyle ilgili veriler elde edilmiş olup bu veriler başta iklim ve yer değiştirme şartlarına bağlı olarak farklılık göstermektedir.

1.2.1. Baharatların kimyasal bileşimi

Baharatların tek kullanım amacı beslenme değildir. Genellikle birkaç gram gibi çok az kullanıldıklarından temel besin öğelerinden sayılmazlar. Baharatların özelliğini veren başta aromayı sağlayan uçucu bileşikler ile uçucu olmayan tat ve renk maddeleridir. Tarım ürünlerinde ve gıdalarda olduğu gibi baharatlar da farklı kimyasal bileşikler içermektedirler.

1) Su

Taze olarak tüketilmedikçe baharatların su içeriği düşüktür. Kurutmadan sonra su içeriği % 5-12 arasında değişmektedir. Depolama sırasında mikrobiyolojik bozulmayı önlemek için su %14'den fazla olmamalıdır. Ufalanma problemi nedeni ile %5'den az su istenmemektedir.

2) Karbonhidratlar

Baharatlar içerisinde en çok glukoz, fruktoz, sakkaroz, maltoz ve rafinoz bulunmaktadır. Nişasta miktarı % 0 - 50 arasında baharat çeşidine göre değişmektedir. Genel olarak meyve-tohum baharatlar nişastaca zengindir.

3) Azotlu Maddeler

Proteinlerin baharat aromasına önemli katkısı yoktur. Kavrulmuş ürünler belirgin duyusal özellik kazanabilmektedir. Protein olmayan diğer azotlu bileşikler ise baharatın tadında, kokusunda ve renginde önemli etki göstermektedir.

4) Lipitler

Sabit yağlar, fosfolipitler, steroller, mumlar vb. lipitler özellikle meyve ve tohum baharatlarda bulunmaktadır. Ham halde aromaya fazla katkısı olmayan sabit yağlar, kavurma ve otoksidasyonla hoşa giden tat ve koku bileşikleri oluşturmaktadırlar.

5) Glikozitler

Baharatların tat, koku ve renk gibi özellikleri üzerine etkilidir.

6) Alkoloidler

Baharatların bünyesinde bulunan alkoloidlerin çoğu acı lezzetli ve renksiz, bazıları kuvvetli kokuludur.

7) Tanenler

Leguminosae, Anaca dioceae, Myrtaceae, Polygonaceae ve Rosaceae gibi familyalardan bazı baharatlar tanence zengindir. Azotsuz polifenolik yapıda bileşikler olan tanenler antimikrobiyal ve antioksidan etkilerine ek olarak baharatın buruk tadını da sağlarlar. Renk üzerine de etkileri bulunmaktadır.

8) Organik Asitler

Malik, sitrik, tartarik ve süksinik asit en çok görülen organik asitlerdir. Asitlerin karakteristik özelliği olan ekşilik baharatlar üzerine yansımamıştır. Organik asitlerin yanı sıra biberiye, adaçayı, dereotu gibi baharatlarda fenolik asitler ve diterpenik asitler bulunmaktadır.

9) Vitaminler

Birçok baharat vitaminler açısından beslenmede büyük öneme sahiptir. Özellikle taze tüketilen yaprak baharatlar C vitaminince çok zengindir.

10) Enzimler

Baharatlarda enzim etkisi ile aroma oluşumu Liliaceae ve Cruciferae'de çok önemlidir. Baharatlarda enzimlerin çok fazla olması istenmemekte ve başta ışınlamayla olmak üzere enzim etkisi inaktive edilmektedir.

11) Renk Bileşikleri

Baharatlarda değişik renkler veren klorofiller, antresenazitler, flavonazitler, karetonoidler ve tanenler gibi birçok bileşikler bulunmaktadır. Taze olarak kullanılan ya da dondurularak saklanan yaprak baharatlarda klorofil önemlidir.

12) Mineraller

Baharatlar ortalama %3-10 oranında kül içermektedirler.

13) Antimikrobiyaller

Liliaceae ve Cruciferae familyalarından birçok bitkide, antimikrobiyal etki gösteren çeşitli bileşikler bulunmaktadır. Baharatların çoğunda bulunan uçucu yağlar (özellikle biberiye, kekik, hardal, karanfil ve tarçın) önemli antimikrobiyal etkiye sahiptirler.

14) Kükürtlü Bileşikler

Alliumlar'da, bazı Cruciferae ve Umbelliferae bitkilerinde kükürtlü ön maddeler bulunmaktadır. Tatsız ve kokusuz olan bu ön maddelere belli enzimler etki ederek kükürtlü bileşikler meydana gelmekte ve bunlar da aroma sağlamaktadır.

15) Reçineler

Reçineler, birçok monomer ve polimer bileşikten oluşmuş karmaşık yapılı maddelerdir. Genellikle uçucu yağla, zamkla ya da her ikisi ile birlikte bulunmaktadır. Reçineler antimikrobiyal etkili, kokulu ve fikzatör maddelerdir.

16) Uçucu Yağlar

Baharatların tadını çoğunlukla uçucu olmayan bileşikler verdiği halde koku uçucu yağdan kaynaklanmaktadır. Baharatı baharat yapan en önemli bileşiklerdir. Baharatların hemen hemen tamamında uçucu yağ mevcuttur.

Uçucu yağlar, bitkilerden ve bitkisel droglardan çeşitli yöntemlerle elde edilen, oda sıcaklığında genellikle sıvı formda bulunan, kolayca kristallenebilme özelliğine sahip olan, ekstraksiyon veya destilasyonla elde edilebilen, çoğunlukla renksiz veya açık sarı renkli olan, bulunduğu bitkiye karakteristik özellik sağlayıp bitkiye ait koku, yakıcı lezzeti veren, çok sayıda kimyasal bileşenden oluşan ve su ile sürüklenme özelliğine sahip yağımsı karışımlardır. Uçucu yağ olarak adlandırılma nedenleri yağa benzemelerinden kaynaklanmaktadır. Yoksa sabit yağlarla herhangi bir ilgileri yoktur. Uçucu yağlar halk arasında uçan yağ, eterik yağ, kokulu yağ, esans yağı, esans veya ruh gibi farklı isimlerle anılmaktadır. En önemli özellikleri uçucu ve kokulu olmalarıdır. Bu yağlarda başlıca terpenik hidrokarbonlar ve bunların oksijenli türevleri bunlara ek olarak organik asitler, alkoller, fenoller ve ketonlar yer almaktadır (Akgül, 1993).

1.3. Başlıca Baharatlar

1.3.1. Fesleğen (Reyhan)

Hindistan ve İran kökenli, yıllık, otsu, 20-60 cm boylu, beyaz-mor çiçeklidir. Akdeniz ülkeleri ile ılıman ve sıcak birçok bölgede değişik varyetelerin kültürü yapılmaktadır. Tohumla üretilmektedir. Yaprak (çoğu zaman, tam açmamış çiçekli kısımlarla birlikte) 2-6 cm uzunlukta, oval, sarımsı veya morumsu yeşil, kenarları seyrek dişli, basit yapılıdır. Tatlımsı, anasonsu, aromatik, linalolsü, çiçeksi kokuda; baharlı, hafif yakıcı ve acımsı lezzettedir. Uçucu yağ, tanen, saponin içermektedir.

100 g baharatta; 251 kcal enerji, 6.4 g su, 14.4 g protein, 4 g yağ, 1 g karbonhidrat, 17.8 g lif, 14.3 g kül, 2113 mg Ca, 42 mg Fe, 422 mg Mg, 490 mg P, 3433 mg K, 34 mg Na, 6 mg Zn, 61.2 mg C vitamini, 0.1 mg tiamin, 0.3 mg riboflavin, 6.9 mg niasin, 9375 IU A vitamini bulunmaktadır.Toplam kül en çok %16, su en çok %10, uçucu yağ en az % 0.3 olmalıdır.

Akdeniz mutfaklarında daha yaygındır. Domates, domates ürünü, sebzeler, salata, pizza, et, omlet, pilav, çorba, su ürünü, sirke, pesto sosu, mantar, türlü, baharat karışımlarında kullanılmaktadır. Gıda sanayinde baharat veya uçucu yağı alkolsüz içecekler, fırın ürünleri, şekerlemeler, dondurmalar, sirkeler, et ve çeşni ürünlerinde, oleorezin ise fırın ve çeşni ürünlerinde kullanılmaktadır.

Türkiye için yerli bitki değildir; bazı yerlerde (Batı Anadolu, Güney Anadolu, Gaziantep, Erzurum gibi) kültüre alınmıştır. Baharat olarak özellikle buralarda tanınan fesleğen çorba, kebap, köfte, mantı, sos, reçel gibi yiyeceklere katılmaktadır.

Diğer tür, *Ocimum minimum L*. (küçük fesleğen) daha çok saksılarda ve süs bitkisi olarak yetiştirilmektedir. 10-20 cm boylu ve küçük (1-2 cm) yapraklıdır. Diğer özellikleri *basilicum* gibidir ve aynı şekilde kullanılabilmektedir.

Öte yandan, 50'ye yakın Ocimum türü ve çok sayıda varyete, çoğunlukla uçucu yağ üretiminde kullanılmaktadır. Bunlardan en önemlileri:

a. Egzotik (Reünyon tipi) : Madagaskar, Seyşeller ve Komor Adaları'nda tarımı yapılmaktadır. Uçucu yağın ana bileşeni (% 85) metil kavikoldür.
b. Bulgar : Muhtemelen *O. Canum Simms*, Batı Afrika ve Endonezya'da yetişmektedir. Ana bileşeni metil sinamattır.
c. Java: *O. Gratissimum L*. Endonezya ve Pasifik adalarında yetişmektedir. Başlıca bileşeni öjenoldür.
d. Linalol + öjenol tipi

1.3.2. Çörekotu

Doğu Akdeniz kökenli, yıllık, otsu, 20-40 cm boylu, tüylü, parçalı yapraklı, mavi çiçekli, kapsül meyve çok tohumludur. Ilıman ve sıcak iklimlerde; Balkanlar, Kuzey Afrika, Ortadoğu ve Hindistan'da yabani olarak veya kültürlerde yetişmektedir. Tohumla üretilmektedir. Uluslar arası ticarette baharat olarak nadir bulunmaktadır; istatistiki veriler ve kaynak ülkeler belli değildir.

1.5-2 mm uzunlukta, üç yüzlü, siyah renkli, sert ve pürüzsüz yüzeyli bir baharattır. Son derece tipik ve özel kokulu, keskin ve acımsı bir lezzete sahiptir. Sabit yağ (% 30-40), uçucu yağ (% 0.01-0.1), alkaloit (nigellin), saponin (melantin), protein (% 20-30) içermektedir.

Proteinde belirlenen 15 amino asitten başlıcaları (%): 19 arginin, 13 glutamik asit, 11 lösin, 8 fenilalenin, 7 lisin, 6 metiyonin, 6 tirosin, 5 prolin, 5 aspartik asittir.

TSE'ye göre suyun ve toplam külün % 6'yı, HCl'de çözünmeyen külün % 1'i ve yabancı maddelerin % 2'yi geçmemesi gerekmektedir.

Uçucu yağı, p-Simen (% 31.7), timokinon (% 24.5), α-pinen (% 9.3), β-pinen, sabinen, γ-terpinen, artemisia keton, longifolen, bornil asetat, karvon, p-simen-8-ol, timohidrokinon, yağ asitlerinin metil ve etil esterleri, monoterpenler, fenoller, alkoller, esterler, ketonlar içermektedir.

Kırmızımsı kahverengi sabit yağın başlıca yağ asitleri (%): 37-56 linoleik, 24-55 oleik, 12 palmitik, 3 stearik, 3 eikosadienoik, 0.7 linolenik, 0.2 miristik; iyot sayısı 110-12.5, sabunlaşma sayısı 189-196, kırılma indisi 25 ^{o}C'de 1.472, özgül ağırlık 25 ^{o}C'de 0.9205, serbest yağ asitleri % 0.55 oleik asittir.

Baharat olarak özellikle Ortadoğu ve Hindistan'da kullanılmaktadır. Diğer ülke ve kıtalara buralardan yayılmaya başlamıştır. Mutfakta ve gıda sanayinde unlu ürünleri süslemek ve onlara lezzet vermek için kullanılmaktadır. Ayrıca çeşitli etnik yemeklerde kullanıldığı bildirilmiştir. Gıda dışında eczacılık ve kozmetikte de kullanılmaktadır.

Türkiye'de yabani olarak bulunmaktadır. İç bölgelerde tarımı yapılmaktadır. Baharat olarak oldukça yaygındır. Fırın ürünleri (ekmek, çörek, bisküvi vb.) ve bazı peynir (tulum, çökelek gibi) çeşitlerinde kullanılmaktadır. Küçük çapta sabit yağ üretimi vardır, ancak gıda amaçlı kullanılmamaktadır.

Türkiye'de 12 civarında Nigella türü yetişmektedir. Bunlardan *N. arvensis L.* (yabani çörekotu) çok yaygındır ve bileşimi sativa'ya benzemektedir. Diğer bir tür, *N. damascena L.* (Şam çörekotu) yabani olarak yetişmektedir, bahçelerde süs bitkisidir, sativa gibi geniş tarımı yoktur. Bileşimi sativa'ya benzer, ancak uçucu yağ daha fazladır ve aroması farklıdır.

1.3.3. Kırmızı Biber

Güney Amerika, Orta Amerika ve Karayip kökenli, 1-3 yıllık, çalımsı, sık dallı, küçük yapraklı, 1m boylu, yeşilimsi sarı küçük çiçeklidir. Ilıman, sıcak ve tropik iklimlerde, bütün kıtalarda yetiştirilmektedir. Tohumla üretilmektedir. Tür, varyete ve iklime göre son derece farklı büyüklük, şekil, renk, aroma ve acılığa sahiptir. Acı kırmızıbiber, tatlının tersine, acılığı için kullanılan baharattır. Genel olarak, 0.5-15 cm uzunluk ve 0.2-7 cm genişlikte, düz veya kıvrık, silindirik veya yassı, yuvarlak, konik veya ucu sivri ya da küt uzun şekilde, yeşilimsi sarı, sarı, turuncu, kırmızı veya kahverengimsi kırmızı renkli, ancak her zaman parlak ve pürüzsüzdür.

Kaynak bitki veya ülkeye göre ticarette değişik isimlerle (Chillies, Cayenne, Hontaka, Tabasco vb.) anılırsa da, hem ticari hem bilimsel sınıflandırmalar son derece değişik ve karmaşıktır; bugün bile, kesin bir liste üzerinde anlaşma sağlanamamıştır.

Kırmızı biberde uçucu yağ yok gibidir. Ancak, % 60 etanolde % 20-30 ve asetonda % 10 ekstrakt vermektedir. Uçucu olmayan eter ekstraktının en az % 15 olması istenmektedir. Bu ürün, tohumların miktarına göre, % 4-16 sabit yağ içermektedir. Kırmızı biberin tipik aroması özellikle, çok sayıdaki özgün ester ile pirazin, tiazol ve alkol bileşiklerinden kaynaklanmaktadır. Renk, başta kapsantin ($C_{40}H_{58}O_3$) olmak üzere, karoten, kapsorubin, zeaksantin, kriptoksantin ve lutein gibi karotenoitlerden ileri gelmektedir. Acılığı veren kapsaisinoit bileşiklerden kapsaisin (% 46-77) en fazla bulunanıdır. Diğerleri dihidrokapsaisin (% 21 - 40) ve nordihidrokapsaisin (% 2 - 12); kalan dördü (homodihidrokapsaisin, homokapsaisin, nonilik asit vanililamit ve desilik asit vanililamit) % 5'den azdır. Saf kapsaisin, 65 ^{o}C'de eriyen beyaz kristalin bileşiktir. Daha yüksek sıcaklıkta uçucudur ve tahriş edici buharlıdır.

100 g baharatta; 318 kcal enerji, 8.1 g su, 12 g protein, 17.3 g yağ, 56.6 g karbonhidrat, 24.9 g lif, 6 g kül, 148 mg Ca, 8 mg Fe, 152 mg Mg, 293 mg P, 2014 mg K, 30 mg Na, 2 mg Zn, 76 mg C vitamini, 1 mg riboflavin, 9 mg niasin, 41610 IU A vitamini bulunmaktadır.

Toplam kül en çok % 8, asitte çözünmeyen kül en çok % 1.5, su en çok % 11, Scoville ısı birimi en az 2500 olmalıdır. Öğütülmüş veya pul ürünlerin en az % 95'i, sırasıyla ABD 40 ve 8 numaralı eleklerden geçmelidir.

Her yıl binlerce ton tüketilen, en yaygın ve en önemli baharatlardandır. Mutfakta daha çok Meksika, İtalyan, Macar ve Hint ürünlerine özgüdür. Tatlılar dışında, hemen her türlü yemekte kullanılmaktadır (sos, çorba, makarna, pizza, balık, sebze, turşu, yumurta, balık, et, tavuk vb.). Gıda sanayinde baharat veya oleorezin başta baharat karışımları, et ve çeşni ürünlerinde, ayrıca fırın ürünleri, çorbalar, soslar, turşular, alkolsüz içecekler, şekerlemeler ve çikletlerde kullanılmaktadır.

Tatlı kırmızıbiberde olduğu gibi, çok sayıda tür ve varyete özellikle Güney ve Güneydoğu'da yetiştirilmektedir. Taze meyvelerden biber salçası yapılmaktadır. Baharat, toz veya pul olarak satılmaktadır. Standardizasyon iyi değildir. Baharat, başta çiğ veya pişmiş et yemekleri veya hazır ürünlerinde, ayrıca diğer yemeklerde çok yaygın kullanılmakta ve ihraç edilmektedir.

1.3.4. Kimyon

Mısır kökenli, yıllık, otsu, 40-50 cm boylu, parçalı yapraklı, beyaz-pembe çiçeklidir. Akdeniz havzası, Ortadoğu ve Asya ülkelerinde yetiştirilmektedir. Tohumla üretilmektedir. Meyvesi 3-6 mm uzunlukta, iğ biçiminde, sarı-kahverengi şizokarptır. Tam olgunluktan hemen önce toplanıp kurutulmaktadır. Çok kuvvetli, yağsı ve tipik kokulu, baharatlı, sıcak ve keskin lezzetlidir. Uçucu yağ (% 2.5 - 6), sabit yağ (% 10 - 23), protein (% 15 - 25), tanen, flavonoid, reçine, zamk içermektedir. Sabit yağın ana yağ asitleri (%): 80-90 petroselinik, 10-12 palmitik, oleik, linoleik. Proteinde başta glutamik asit, aspartik asit ve glisin olmak üzere 18 amino asit belirlenmiştir.

100 g baharatta, 375 kcal enerji, 8.1 g su, 17.8 g protein, 18.3 g yağ, 44.2 g karbonhidrat, 10.5 g lif, 7.6 g kül, 931 mg Ca, 66 mg Fe, 366 mg Mg, 499 mg P, 1788 mg K, 168 mg Na, 5 mg Zn, 8 mg C vitamini, 1 mg tiamin, 5mg niasin, 1270 IU A vitamini bulunmaktadır.

Toplam kül en çok % 9.5, asitte çözünmez kül en çok %1.5, su en çok % 9, uçucu yağ en az % 2.2 olmalıdır. Öğütülmüş ürünün en az % 95'i, ABD 30 numaralı elekten geçmelidir.

Uçucu yağ, kurutulmuş meyveden, su buharı damıtmasıyla elde edilen, renksiz-açık sarı sıvıdır. Koku nüfuz edici, yağsı, tahrişkar, güçlü, ağır, baharlı ve kalıcıdır. Lezzet ağır, baharlı, sıcak ve küminaldehitsidir. Özgül ağırlık 25 ^{o}C'de 0.905-0.925, optik çevirme 20 ^{o}C'de +3^{o}/+8^{o}, kırılma indisi 20 ^{o}C'de 1.501-1.506, çözünürlük % 80 etanolde 8 hacimdir. Özgün aromayı aldehitler vermektedir.

Eski ve çok kullanılan baharatlardandır. Doğu tipi baharat karışımlarında önemlidir. Arap, Türk, İran, Hint ve Meksika mutfaklarının tipik baharatıdır: et, sebze, yumurta, peynir, sos, turşu, ekmek, salata sosu, pilav, baharat karışımları. Gıda sanayinde baharat ve türevleri çeşni, et ve fırın ürünleri, çorba, sos ve turşularda yer almaktadır.

Bitki, Türkiye'de geniş ölçüde Orta Anadolu'da yetiştirilmektedir. Dışsatım ürünüdür. Ticari ölçekte uçucu yağ üretimi yoktur. Kimyon, başta et ürünleri ve baharat karışımlarında yer almaktadır. Ayrıca, yöresel birçok yemekte kullanılmaktadır.

Yine *Umbelliferae'dan Laser trilobum (L.) Borkh*. (kefekimyonu, dağkimyonu) Batı Asya ve Avrupa'da yabani yetişmektedir. Türkiye florasında da yaygın olan bitkinin kurutulmuş meyveleri Konya, Eskişehir, Kastamonu, Zonguldak gibi illerde kullanılmaktadır. Başka ülkelerde baharat olmadığı sanılmaktadır. Meyve, yüksek uçucu yağ (% 3-8) verimine sahiptir. Uçucu yağın ana bileşenleri: limonen (% 60.7) ve perilaldehit (% 32.3)'dür. Meyvenin antimikrobiyal etkisi belirlenmiştir. Bitki henüz kültüre alınmamıştır.

Öte yandan, Orta ve Doğu Anadolu'da yaygın yetişen *Zygophyllum fabago L*. 'nun çiçekli dal uçları yaban kimyonu adıyla baharat olarak kullanılmaktadır.

1.3.5. Nane

Güney Avrupa kökenli, çok yıllık, otsu, 30-100 cm boylu, tüysüz, karşılıklı dik dallıdır. Sulak yerleri sever. Ilıman iklimlerde Amerika, Avrupa ve Asya'da yetiştirilmektedir.

Çok sayıda Mentha türü ve varyetesinin yaprakları, taze veya kurutulmuş olarak baharat şeklinde tüketilmekte ve uçucu yağ üretiminde kullanılmaktadır. Kullanılan bitkiler ülkeden ülkeye, bölgeden bölgeye değişmektedir. Mentha bitkileri arasındaki kolay ve sık melezlenme, bilimsel veya ticari isimlendirmeyi zorlaştırmaktadır. Bu yüzden ve ayrıca çevre

faktörleri, yetiştirme, hasat gibi birçok etken nedeniyle, baharat olarak kullanılan materyalin renk, görünüş, koku, lezzet, uçucu yağ verimi ve bileşimi, aynı tür veya varyete için bile oldukça farklılık gösterebilmektedir. Nane, vanilya ve turunçgillerden sonra, dünyanın en önemli ve yaygın aromasıdır.

Uçucu yağ, çiçek açma dönemindeki taze bitkiden % 0.5-2 verimle, su buharı damıtmasıyla renksiz - açık sarı sıvı şeklinde elde edilmektedir. Koku ve lezzeti yoğundur. Özgül ağırlık 25 ^{o}C'de 0.896-0.908, optik çevirme 20 ^{o}C'de -18^{o}/-32^{o}, kırılma indisi 20 ^{o}C'de 1.459-1.465, çözünürlük % 70 etanolde 3 hacimdir.

Birçok nane türü ve varyetesi, değişik bölgelerde yabani olarak yetişmektedir. Bahçelerde en çok kültürü yapılan türler longifolia ve rotundifolia olmakla birlikte, ülke çapında çok yaygın bir tarım bitkisi olabilmiş tür henüz yoktur. *M. spicata* ve *M. piperita'* nın özellikle Batı ve Güney bölgelerde kolaylıkla kültüre alınabileceği gösterilmişse de, hala küçük çapta bahçe tarımı devam etmektedir. Baharat olarak, doğal veya kültür bütün türlerden yörelere göre yararlanılmaktadır. Nane yaprağı ihracatı ve ithalatı yoktur. Ancak, her yıl tonlarca uçucu yağ ve mentol çeşitli amaçlarla kullanım için ithal edilmektedir. Yabani *M.pulegium*'dan elde edilen uçucu yağ ihracatı varsa da miktar fazla değildir.

Türkiye'de nane oldukça yaygın kullanılan bir baharattır. Özellikle bazı çorba çeşitleri, sebze yemekleri ve yoğurtlu ürünlerde, ayrıca sos, salata ve şerbetlerde kullanılmaktadır. Gıda sanayinde baharat, uçucu yağ veya mentol çiklet, şekerleme ve likör üretiminde yer almaktadır. Nane çayı tüketimi de oldukça önemlidir.

1.4. Metallerin Toksik Etkileri

Canlı vücudunda zararlı etki gösteren metallere toksik metaller denmektedir. Zehirlilik toksik metalin ve canlının türü ile alınan miktarına göre değişmektedir. Toksik metaller canlı vücuduna hava, su ve özellikle de alınan besinlerle girmektedir (Gündüz, 1994). Periyodik cetveldeki 105 elementin 80'nini oluşturan metallerin yaklaşık 30'unun insanlarda toksik etki meydana getirdiği bilinmektedir (Burgaz, 2000).

Bazı metaller, pestisitler, halojenli aromatik hidrokarbonlar, plastik monomerleri, aromatik hidrokarbonlar, aromatik aminler, hava kaynaklı kirleticiler, fiziksel etmenler insan ve hayvanlarda immün sistem disfonksiyonuna neden olmaktadırlar. Bu etkilere neden olan metallerin başlıcaları arsenik, berilyum, kurşun, civa, kadmiyum, krom, selenyum ve çinko'dur. Arsenik, bizmut, bakır, altın, mangan, nikel, vanadyum gibi metaller gastrit, vasküler konjesyon ve bağırsak mukoza hücrelerinde tahribata neden olmaktadırlar (Güler ve Çobanoğlu, 1994). Bazı metaller ise öldürücü nitelikte zehirlenmelere yol açabilmektedir.

1.4.1. Alüminyum (Al)

Bilimsel çalışmalar alüminyum ile bunama arasında ilişki olduğunu göstermiştir. Alzheimer hastalığında beyin hücrelerinde anormal derecede alüminyum toplandığı tespit edilmiş, beyin hastalıkları aktivitesiyle alüminyum arasında bağlantı kurulmuştur. Alüminyum doğrudan beyin hücreleri için toksik olup beyinde nörofibril düğümlerinde lezyonlar oluşturmaktadır. Ayrıca, hücrenin genetik yapısına etki edebilmekte ve hücrenin aktivitesini bozarak ölümüne neden olmaktadır (Aksoy, 2000).

1.4.2. Bakır (Cu)

Fazla alınan bakır vücut için zehirlidir ve vücuttaki bazı enzimlerin etkinliğini engellemektedir (Baysal, 1999; Soylak ve Doğan, 2000). Hayati öneme sahip enzimlerin etkinliklerinin bakır tarafından engellenmesi karaciğerin görevinin bozulmasına sebep olmaktadır. Bu durum karaciğer nekrozunu başlatmakta ve bu organda bakırın depolanmasına yol açmaktadır (Kaya ve Akar, 1998). Vücutta gereğinden fazla bakır birikmesi 'Wilson Hastalığı' olarak bilinmektedir. Bu hastalığın belirtileri arasında sinir sistemi bozuklukları, karaciğer sirozu, gözde renk halkası oluşması sayılabilir (Baysal, 1999). Bakıra kısa süreli maruz kalmada gastrointestinal ağrılar görülürken, uzun süreli maruziyetlerde karaciğer ve böbrekte tahribat oluştuğu bildirilmektedir (Liu ve ark., 1997, Bradshaw ve Powell, 2000).

1.4.3. Çinko (Zn)

Çinkonun fazla miktarda alımı sakıncalıdır. Günlük 50 mg alındığında HDL-kolesterolde düşüş gözlenmiştir (Baysal, 1999). İnsanlarda yüksek miktarda çinko alınması sonucu mide bulantısı, kusma, ishal, elektrolit kaybı, uyuşukluk, kas ve mide krampları oluşabilmektedir. Çinkoya uzun süreli maruz kalmada bakır eksikliği anemisi oluşmaktadır (Prasad ve Oberlas, 1976; Australian Drinking Water Guidelines, 2002).

1.4.4. Demir (Fe)

Vücutta çok az bulunan serbest demir, oldukça zehirlidir (Belce, 2002). Demirin kendisi mide, bağırsak kanalında hasar yapıp vücudun ihtiyacından fazla demir emilmesine sebep olarak zehirlenmelere yol açmaktadır (Kaya ve Akar, 1998). Ağız yoluyla yüksek miktarda alınan demir bileşikleriyle akut zehirlenmelerin erken dönemlerinde bulantı, kusma, karın ağrısı, dizanterik tipte ishal (siyah), ağızda metalik tat ve bazı nörolojik bozukluklar ortaya çıkmaktadır. Sıvı elektrolit düzensizliği ve demirin periferik vazodilatör etkisinden kaynaklanan bir arteriyel hipotansiyon görülmektedir. Kanın pıhtılaşma mekanizması üzerine de olumsuz etkisi vardır. Bu hemodinamik bozukluklara sıklıkla bir akut böbrek yetmezliği de eşlik edmektedir (Dökmeci, 2001).

Vücudun çeşitli dokularında fazla miktarda demir birikmesi, karaciğer sirozu, pankreas bozuklukları, doğum öncesi fetüsün sağlığında bozukluklar ve bazı hormonal bozuklukları ortaya çıkarmaktadır. Vücutta aşırı demir birikmesinin daha çok kalıtsal olduğu sanılmaktadır. Bunun yanında sürekli olarak aşırı miktarda demir alımının da hastalıkla ilgisi olduğu ileri sürülmektedir (Baysal, 1999). Yüksek düzeyde alınan demirin tümör oluşumuna neden olduğu da kaydedilmiştir (Aksoy, 1984).

1.4.5. Kadmiyum (Cd)

Kadmiyum uzun zamandan beri bilinen toksik bir elementtir. Kadmiyum önemli çevre kirleticileri arasında gösterilmektedir. Japonya'da kadmiyumun kirlettiği pirinç tarlaları yaygın olarak Itai-itai hastalığına neden olmuştur. Kadmiyumla zehirlenmede böbrek, kan, solunum yolları, mide ve bağırsak, kemik doku, dolaşım sistemi gibi vücutta hemen tüm

yapılar etkilenmektedir. Hipokromik anemi, gelişme geriliği, dalakta büyüme, sarılık, mide ülseri, böbrek ve karaciğerde yağ dejenerasyonu, kemik iliğinde hiperplazi, kalpte büyüme, kemiklerde yumuşama, testislerde hasar ve küçülme gibi belirtiler görülmektedir (Kaya ve Akar, 1998). Kadmiyumun damar aktivitesini bozarak hipertansiyon oluşturduğu düşünülmektedir. Düşük düzeylerde ve sürekli halde alınan kadmiyum, hipertansiyon, kalp genişlemesi ve prematüre ölümlere sebep olmaktadır (Şanlı, 2002).

Vücuda değişik yollarla giren kadmiyum hemen hemen tüm dokularda birikmektedir. En çok biriktiği organlar karaciğer, böbrek, dalak, pankreas ve testislerdir. Kadmiyumun deneysel olarak birçok organda tümör oluşturduğu kaydedilmiştir (Waalkes ve ark., 1992).

1.4.6. Krom (Cr)

Uluslararası Kanser Araştırmaları Örgütü Cr^{+6}'yı Grup 1 de (insanlara karsinojenik), metalik krom ve Cr^{+3}'ü Grup 3'de (insanlara karsinojenik olarak sınıflandırılamaz) olarak değerlendirmiştir.

Araştırmacılar 1-5g kromat sindiriminin gastrointestinal bozukluklar, iç organ krampları ve sancı gibi ciddi akut etkilere yol açtığını kaydetmişlerdir. Kardiyovasküler şokun ardından ölüm gelişebilmektedir. Bazı mesleki incelemelerde, krom bileşiklerine maruz kalan işçilerde kromozomal ayrılmalar gibi yüksek genotoksik etki vakaları tespit edilmiştir. Kromun muhtemel kronik etkileri; solunum yoluyla alındığında akciğerde tümörler oluşturması ile dalak, kemikler, böbrek ve karaciğerde birikmesidir (Bradshaw ve Powell, 2000).

1.4.7. Kurşun (Pb)

Kurşun çok yönlü etkileri olan bir metaldir ve canlılarda özellikle sinir, kan, kas, damar ve metabolizma zehiri olarak etki etmektedir. Bu sistemlerle ilgili pek çok enzim veya biyokimyasal tepkimeyi etkilemekte ve bunları engellemektedir (Kaya ve Akar 1998). Beyin ve böbrekte kurşunu bağlayan bir proteinin bulunması kurşunun bu organlardaki toksik etkisini arttırmaktadır (Aksoy, 2000).

Kurşun daha çok kronik zehirlenmeye yol açmakta ve çocuklar için oldukça tehlikelidir. Çocukların uzun süre az miktarda bile olsa kurşuna maruz kalmaları fiziksel ve psikolojik gelişim düzensizliği ile psikomotor bozukluklara neden olmaktadır. Kurşun genel olarak sinir, hematopoietik ve boşaltım sistemine zarar vermekte ve zeka gelişimini engellemektedir. Ayrıca genç yaşlarda konsantrasyon ve hafıza bozuklukları, öğrenme güçlükleri ve IQ düşüşü gözlenmektedir (Barton ve ark., 2002).

Kronik kurşun zehirlenmeleri gastrointestinai, nöromuskuler, MSS, hematolojik ve renal bozukluklarla kendini göstermektedir. Belirtiler ayrı ya da birlikte meydana gelebilmektedir. MSS semptomları genelde çocuklar arasında daha yaygın iken gastrointestinal sendrom yetişkinlerde görülmektedir (Klaassen, 2001).

1.4.8. Mangan (Mn)

Günlük gereksinmeden fazla miktarda alındığında veya uzun süreli maruz kalındığında yüksek düzeyde zehir etkisi göstererek şiddetli kramplar, tremorlar ve farklı derecelerde halüsinasyonlarla kendini gösteren zehirlenmelere neden olmaktadır (Şanlı, 2002). Mangan zehirlenmesinin başlıca belirtileri, MSS'de ve solunum sisteminde (kostik etki) görülmektedir. Davranış bozuklukları, mental gerileme ve ayrıca akut, bronşit, pnömoni, baş ağrısı, cilt lezyonları ve karaciğer büyümesi gibi belirtilere yol açabilmektedir (Dökmeci, 2001).

1.4.9. Nikel (Ni)

Nikel hemen her türden canlıda yüksek düzeylerde alınma durumunda veya uzun süreli maruziyetlerde zehir etkisi göstermektedir. Etkilenen hayvanlarda ve insanlarda dermatitler ve solunum sistemi bozukluklarıyla kendini gösteren zehirlenmelere neden olmaktadır (Şanlı, 2002).

Çeşitli nikel bileşiklerinin ve tuzlarının karsinojenik olduğu gösterilmiştir. Nikel karbonilin parenteral verilmesi ratlarda iki ile dört hafta içinde çeşitli tümörler oluşturmuştur. Nikel karbonilin çeşitli enzim aktivitelerini inhibe ettiği ve protein sentezini engellendiği

bildirilmiştir (Aksoy, 1984). Oral yolla verilen nikelin fare ve ratlarda LD50 değerinin 67-139 mg kg^{-1} arasında olduğu bildirilmiştir (WHO, 1996).

1.5. Yağ Asitleri

Yağ asitleri, genellikle çift sayıda karbon atomu içeren, düz zincirli ve değişik zincir uzunluğuna sahip mono bazik organik asitler şeklinde tanımlanmaktadır. Doğada bulunan ve yapıları bu güne değin açıklığa kavuşturulabilen yağ asitlerinin sayısı 200'den fazladır. Ancak bu doğal yağ asitleri yanında, bunların çeşitli kimyasal tepkimelere uğramaları sonucu yapıları ile fiziksel ve kimyasal özellikleri değişen farklı yağ asitleri de, yağların yapısında oluşabilmektedir. Ayrıca doğada bulunan bütün yağ asitlerinin sayı ve yapıları hakkında tam bir bilgi de mevcut değildir. Özellikle yeni keşfedilen kimi yağ hammaddelerine bağlı olarak, üzerinde yeni çalışılmaya başlanan yağlarda, yapısal farklılık gösteren yeni yağ asitlerine de rastlanmaktadır.

Bugüne değin yapıları açıklığa kavuşturulmuş yağ asitleri en az iki ve en çok yirmi altı karbon atomu içermektedir ve daha uzun zincirli yağ asitleri genellikle mumların yapısında yer almaları nedeniyle, mum asitleri olarak adlandırılmaktadır. Ancak bu yağ asitleri zinciri oluşturan karbon atomları arasındaki bağ sayısı ile, birden fazla olan bağların yer ve adedine bağlı olarak değişik seviyelerde doymamışlık göstermektedirler. Ayrıca bu yağ asitleri, aynı zincir uzunluğundaki doymuş yağ asitlerine kıyasla fiziksel ve kimyasal özellikler yönünden büyük farklılıklar ortaya koymaktadırlar. Nitekim doymuş ve doymamış yağ asitleri, aynı sayıda karbon atomu içermeleri halinde bile, ergime ve kaynama noktaları ile optik özellikleri ve özellikle radikal yapısına (R-) bağlı olarak verebilecekleri değişik tepkimeler yönünden, çok büyük farklılıklar göstermektedirler. Bunun yanında sistematik bir sınıflandırma kapsamında incelendiğinde, doğadaki canlıların lipit dokularında, halka içeren yağ asitleri ile substitüe yağ asitlerine rastlandığı gibi, zincir yapısı dallanma gösteren izo yağ asitleri ile yapısında tek sayıda karbon atomu içeren yağ asitlerinin varlığı da saptanmıştır.

Genel olarak yağ asitlerinin fiziksel ve kimyasal özelliklerinin değişimi ile molekül ağırlıkları, dolayısı ile zincir uzunlukları arasında çok yakın bir ilişki söz konusudur. Bütün yağ asitleri zayıf asitler olup, sudaki çözünürlükleri zincir uzunluğu ile ters orantılı olarak

azalan tuzları oluştururlar. Yüksek moleküllü yağ asitlerinin alkali tuzları yüzey aktif maddelerdir ve sulu ortamda hidrolize olmaktadır.

Yağ asitlerinin toprak alkalileri ve ağır metallerle verdikleri tuzların sudaki çözünürlükleri ise, zincir uzunlukları ile ters orantılı olarak değişim göstermektedir.

Doğada bulunan yağ asitlerinin büyük çoğunluğu yapılarında çift sayıda karbon atomu içermektedir. Genellikle canlıların dokularında biriken yağın oluşumu bugün için tüm basamakları ile tam olarak açıklanamamaktadır. Ancak genel kanı, özellikle bitkisel alemdeki yağ sentezlenmesinde, su ve CO_2'den oluşan karbonhidratların kullanıldığı yönündedir. Özellikle yağlı tohumlarda olgunluk periyodunun ilerlemesi ile karbonhidrat miktarının azalıp, yağ miktarının yükselmesi de bu görüşü doğrulamaktadır. Bu oluşum şeklinde tüm kademeler bilinmemekle birlikte, karbonhidratların glikoz, aktive olmuş asetik asit ve yağ asitleri şeklinde bir tepkime zinciri izlediği sanılmaktadır.

1.5.1. Yağ Asitlerinin Genel Yapısı

Lipitlerin yapısında yer alan yağ asitlerinin hemen hepsi tek karboksil gurubu içerirler. Diğer bir deyişle, yağ asidi molekülü bir alkil (R-) ve bir karboksil (-COOH) gurubundan oluşmuştur. Buna bağlı olarak, bir yandan karboksil dışında kalan zincir üzerinde değişik tepkimeler oluşabilirken, karboksil gurubu da molekülün asidik karakterini belirlemektedir. Ancak asidin karboksil gurubunda yer alan oksijen atomları tepkimelerdeki işlevleri yönünden aynı değerlilikte olup, bu husus aşağıdaki eşitliklerde gösterildiği gibi elektron formülleme sistemi yardımıyla net olarak açıklığa kavuşturulmuştur. Bugün kabul edilen görüşe göre, karboksil gurubundaki oksijenlerin gösterdikleri bu özellik, anyonların mezomerik karakterinden ileri gelmektedir.

1.5.2. Yağ Asitlerinin İsimlendirilmesi

Sistematik isimlendirmede, yağ asidi ile aynı sayıda karbon atomundan oluşan hidrokarbonun karbon sayısının Latince ifadesinden türetilen sistematik ismi esas alınır ve bu ismin sonundaki -an eki kaldırılıp, yerine alkan yağ asitlerinde -anoik asit, alken yağ asitlerinde -enoik asit ve alkin yağ asitlerinde -inoik asit takısının eklenmesi ile isimlendirme

tamamlanmış olur. Buna göre örneğin 6 adet karbondan oluşan bir doymuş asidin adı, 6 karbonlu hidrokarbon olan heksandan hareketle heksanoik asit olurken, alken gurubundan olması halinde heksenoik asit ve alkin gurubundan olması halinde de heksinoik asit olmaktadır.

Ancak yapıdaki karbon atomu sayısı esas alınarak yapılan bu isimlendirmede zincirdeki karbon atomları karboksil gurubundan başlanarak numaralandırılır. Bu husus özellikle yağ asidinin yapıda doymamış bağ, yan dal, halka içermesi veya substitüe yapıda olması halinde büyük önem taşımaktadır. Çünkü sistematik isimlendirmede asidin molekül yapısının açıklanması da, ilke olarak benimsendiğinden, yukarıda değinilen özelliklerin karbon numarası ve kaç adet olduğu belirtilerek isimlendirilmesi gerekmektedir. Bu açıklamalar ışığında örneğin oleik asidin sistematik adı 9-oktatekenoik asit olarak ifade edilirken, linoleik asidin sistematik adı, 9,12-oktatekadienoik ve linolenik asidin sistematik adı ise, 9,12,15-oktatekatrienoik asit şeklinde söylenmektedir. Kimi zaman literatürlerde doymamış yağ asitleri yazılı olarak ifade edilirken, isimlendirmenin başında doymamışlığı özellikle vurgulamak üzere (A) harfi kullanılmaktadır ve yapıdaki çift bağların yeri 9,12,15 şeklinde ifade edilmektedir. Bu arada yapıda yan dal ya da substitüe asitlerde olduğu gibi oksijen ya da hidroksil bağlı olması halinde, bunların bağlı olduğu karbon numarası ve yan dal ya da diğer bağlı atom ve atom grupları, 3,9-dimetil, 12-oksi, 6-okso, 7,8-epoksi gibi, çift bağlardan önce vurgulanmaktadır.

1.5.3. Yağ Asitlerinin Sınıflandırılması

Doğada bulunan yağ asitlerinin farklı yapılarına karşın, belirli gruplar halinde incelendiğinde, kendi aralarında homolog seriler oluşturdukları görülmektedir. Ayrıca genel bir kural olarak, zincir yapısı dallanma göstermeyen, ya da düz zincirli yağ asitleri şeklinde adlandırılan yağ asitleri, yapılarında çift sayıda karbon atomu içerirlerken, zincir yapısı dallanma gösteren izo-yağ asitlerinin içerdiği karbon atomu sayısı, çift ya da tek sayıda olabilmektedir. Ancak yağ asitlerinin zincir yapısındaki farklılıklar, yalnızca düz ya da dallanmış yapıda olmaları ile sınırlı değildir. Bunun yanında substitüe, doymuş, doymamış veya halkalı yapıda olup olmamalarına göre de, bu farklılıklar ortaya çıkabilmektedir. Molekül yapılarında saptanan bu farklılıklar, yağ asitlerinin fiziksel, kimyasal ve fizyolojik özelliklerinde de değişikliklere neden olduğundan, sistematik bir yaklaşım içinde sınıflandırılarak incelenmelerini zorunlu

kılmıştır. Özellikle molekül yapılarına bağlı olarak oluşturdukları homolog seriler esasına göre incelendiklerinde, kimi örneklere doğada nadir olarak rastlanmaktadır.

1.6. Uçucu Yağlar

1.6.1. Uçucu Yağların Sınıflandırılması

Uçucu yağlar değişik özelliklerine göre gruplara ayrılabilmektedir. Bunlar kimyasal bileşimleri, aromatik özellikleri, farmokolojik ve terapik etkileri göz önünde bulundurularak gruplandırılmaktadır.

1.6.1.1.Kimyasal Bileşimlerine Göre

Kimyasal bileşimleri yönünden değişik drogların uçucu yağları çok farklılıklar göstermektedir. Uçucu yağlardaki başlıca maddeler 4 grup altında toplanabilir (Anonim).

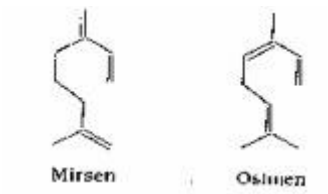
1. Terpenik maddeler
2. Aromatik maddeler
3. Düz zincirli hidrokarbonlar
4. Azot ve kükürt taşıyan bileşikler

Uçucu yağların büyük çoğunluğu terpenik maddelerden oluşmaktadır. Terpenler yapılarına göre şu şekilde gruplandırılabilir.

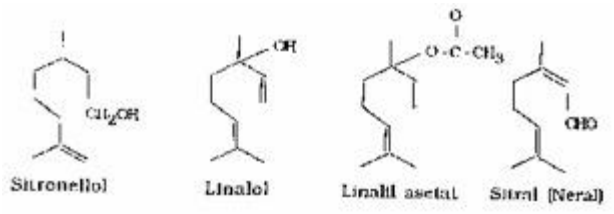
1.Monoterpenler (C10)

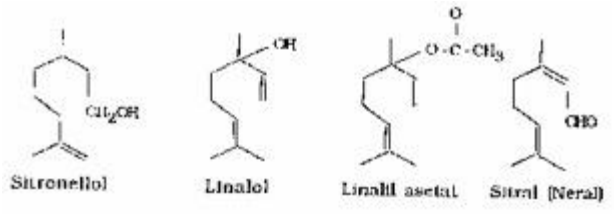
Bugün uçucu yağlarda 150'den fazla monoterpen bulunmuştur. Monoterpenler başlıca 3 grup altında toplanabilir.

Asiklik monoterpenler üç çift bağ içerirler:

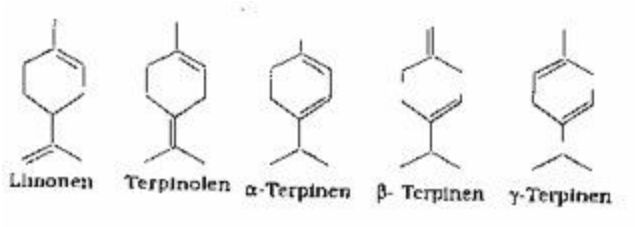


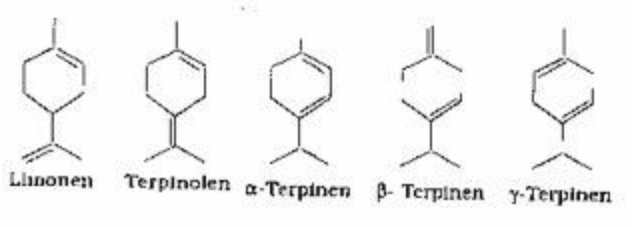
Asiklik monoterpenlerin alkon, ester veya aldehit grubu taşıyan oksijenli türevleri bulunmaktadır.

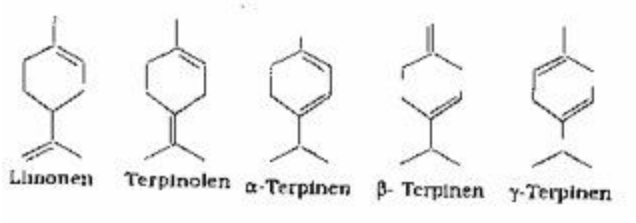




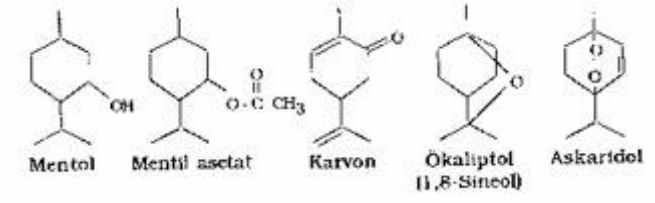
Monosiklik monoterpenlerde iki çift bağ bulunmaktadır:



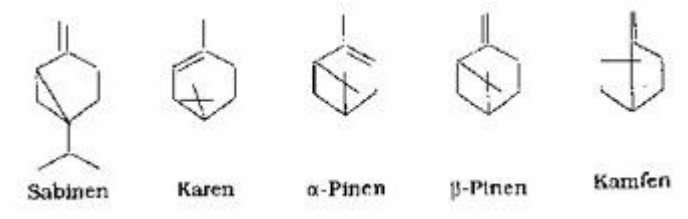


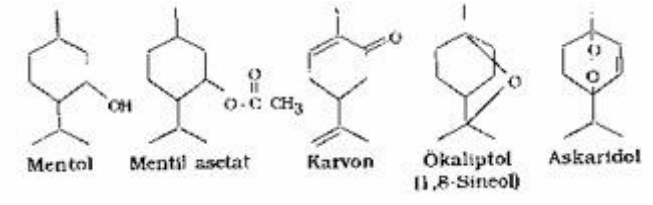


Monosiklik monoterpenlerin oksijenli türevleri alkol, ester, keton, epoksit ve peroksit grubu taşıyabilirler:



Bisiklik monoterpenler bir çift bağ içerirler.

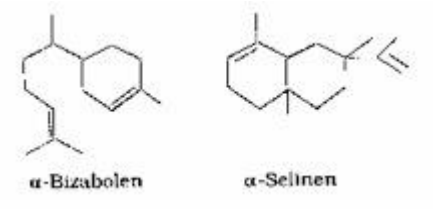


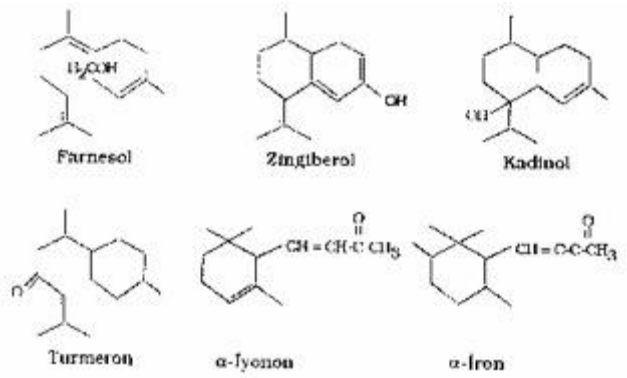


Bisiklik monoterpenlerin alkol, ester veya ketonlu türevleri bulunmaktadır.

2. Seskiterpenler (C15)

Bunlar da asiklik, monosiklik, bisiklik ve trisiklik seskiterpenler olarak altgruplara ayrılmaktadır. Bugün uçucu yağlarda 1000 kadar seskiterpen bağlantılı türevler bulunmaktadır. Seskiterpenlere örnek olarak bisabolol, kamazulen, farnesol verilebilir. Seskiterpenlerin oksijenli türevleri (alkon ve keton) yaygındır.





3. Diterpenler (C20) ve Triterpenler (C30)

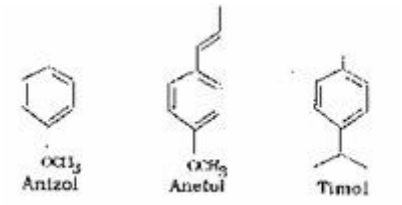
Terpenik ve aromatik maddelerin oksijensiz yada oksijenli türevlerden bir çoğu bir uçucu yağda karışım halinde bulunmaktadır. Oksijensiz olanlar çoğunlukla kolay uçucudurlar.

Uçucu yağlar düşük sıcaklıklarda bile sıvı halde kalabilirler. Oksijenli türevler ise daha az uçucudurlar ve uçucu yağ soğutulduğunda bir çoğu çökerek oksijensiz bileşiklerden az veya çok ayrılmaktadırlar. Bazı uçucu yağlarda çöken kısmına stearopten, bu koşullarda sıvı halde kalan kısmına da elaopten adı verilmektedir.

Uçucu yağlara fraksiyonlu destilasyon uygulandığı zaman da ilk ele geçen fraksiyonlar eleoptenden oluşan oksijensiz bileşiklerdir. Terpenlerin oksitlenmesi ile meydana gelen oksijenli türevler uçucu yağın kendine özgü kokusunu, tadını ve terapik özelliğini verirler. Uçucu yağlarda asıl önemli olan bileşikler oksitlenmiş türevlerdir. Bu nedenle droglar sınıflandırılırken uçucu yağlarda bulunan oksijenli bileşikler esas alınmaktadır.

1.6.1.2.Aromatik Özelliklerine Göre

Aromatik maddeler, terpenlerden sonra uçucu yağlarda bulunan en önemli bileşiklerdir. Benzen, propilbenzen veya p-simen yapısında olabilirler, asit, alkol, ester, aldehit, keton, fenol, fenol eter, lakton vb organik fonksiyonel gruplar taşıyabilirler. Uçucu yağların tat ve koku açısından çok önemli, belirgin bazı fizyolojik etkilere sahip, terpenler gibi doğrudan bitki metabolizmasıyla ilgili biyokimyasal reaksiyonlar sonucu oluşmuş bileşenleridir. Tat ve koku sanayisinde önemli birçok bileşiğin sentezinde de kullanılırlar.



1.7. Gaz Kromatografisi

Bir karışımda gaz halinde bulunan veya kolayca buharlaştırılabilen bileşenlerin birbirinden ayrılması amacıyla gaz kromatografisi yöntemi kullanılmaktadır. Bu yöntemde ayrılma, bileşenlerin farklı katı yüzeylerdeki farklı adsorpsiyon ilgilerine göre gerçekleşmektedir.

Numunede bulunan bileşenler bir cihazla spektrum haline getirilmekte ve bu spektrumda bulunan her pik ayrı bir bileşeni göstermektedir.

Gaz kromatografisi yönteminde kolonlar 2-10 mm iç çapında ve 1-5 m boyundadır. Fakat inert bir katı dolgu maddesi üzerine uçucu olmayan bir sıvı kaplanması yerine, bu sıvı filminin doğrudan ince bir cam veya silika kapiler borunun iç yüzeyine tutundurulması ile 0.2-0.5 mm iç çapında ve 10-50 m gibi çok uzun kapiler kolonların kullanılması da mümkün olabilmektedir. Bu nedenle kapiler kolonların verimliliği ve ayırıcılığı, dolgulu kolonlara oranla çok daha iyidir.

Kullanılan cihazlarda, kolondan önce örnek maddesinin buharlaştırılması için ısıtılan bir bölme veya katı örneklerin gaz halindeki ürünlere dönüştürülmesi için bir piroliz bölmesi vardır. Kolon, sıcaklığı ayarlanabilen veya programlanabilen bir fırına yerleştirilir. Sıvı örnekler, bir enjektör yardımıyla cihazın giriş kısmına verilir. Kolon çıkışına yerleştirilen uygun bir dedektörle izlenen sinyal, gerektiğinde uygun bir dedektörle integre edilir. Yöntemde en yaygın olarak kullanılan dedektör türü, ısısal gaz iletkenliği ilkesinden yararlanılarak geliştirilen ısısal iletkenlik dedektörüdür. Seçici olmayan, yani her tür örneğe uygulanabilen bu dedektörler, özellikle kapiler kolonların kullanılmaya başlamasından sonra yerlerini daha duyarlı dedektörlere bırakmışlardır. Bu tür dedektörlerden birisi olan elektron yakalama dedektöründe kolondan çıkan gazlar beta ışımasına maruz bırakılır. Beta tanecikleri ile yani yüksek enerjili elektronlarla çarpışan moleküller iyonlaşırlar ve bir elektron akımı oluştururlar. Isısal iletkenlik dedektörüne oranla 100 kat daha duyarlı olan elektron yakalama dedektörleri, doymuş hidrokarbonlara karşı duyarlı değildirler. Alev iyonlaşma dedektörü adıyla bilinen bir başka tür dedektörde ise kolondan çıkan gazlar, hidrojen- oksijen gazları ile karıştırılır ve yakılır. Oluşan pozitif yüklü iyonlar daha negatif bir elektroda doğru çekilerek elektrik akımı oluştururlar. Alev iyonlaşma dedektörü de seçimli bir dedektör olup N_2, O_2, CO_2 gibi alevde iyonlaşmayan moleküllere karşı duyarlı değildir. Bu dedektörle hemen hemen aynı ilkeye dayanarak çalışan ve özellikle kükürt ve fosfor atomları içeren moleküllere karşı duyarlı olan alev fotometresi dedektöründe, kükürtün 394 nm'de, fosforun ise 526 nm'de yaydığı ışıma ölçülmektedir.

Tetraalkilli kurşun ve kalay bileşikleri gibi çoğu organometalik bileşikler uçucudurlar ve GC'de kolayca ayrılırlar. Diğer organometalik türler, örneğin di- ve trialkilkursun, di- ve

trialkilkalay gibi iyonik organometallerin GC kolonundan ayrılabilmesi için bunları türevlendirme yöntemi ile uçucu türlerine dönüştürmek gerekmektedir.

En çok kullanılan türevlendirme teknikleri, hidrür oluşturma ve alkilasyondur. Hidrür oluşturma tekniği, yalnızca As, Sb, Bi, Sn, Pb, Se, Te ve Ge gibi hidrür oluşturan elementlere uygulanmaktadır. Alkilleme genellikle, di ve trialkilkursun, mono-, di- ve trialkilkalay gibi iyonik organometalik türlere uygulanmaktadır. Bütün bu türevlendirme teknikleri, orjinal metal-karbon bağlarının bütünlüğünü değiştirmeksizin, yalnızca bileşiklerin uçuculuğunu değiştirmektedir. Son zamanlarda GC için uçucu metalik hidrürlerin elde edilmesinde, yeni kolon üzeri türevlendirme tekniği rapor edilmiştir. Bu yöntem, $NaBH_4$ değiştiren fraksiyon içeren GC dolgulu kolonlarında veya gaz kromatografinin enjeksiyon bölmesinin içine yerleştirilmiş, $NaBH_4$ içeren mini bir reaktör içinde, organik ve inorganik metallerin hidrür türevlerinin oluşumunu kapsamaktadır.

Hareketli faz olarak helyum, azot veya argon gibi inert bir gaz kullanılmaktadır ve bu gaza taşıyıcı gaz adı verilmektedir. Kolon içinde kullanılan sabit faz; silika, alümina veya karbon gibi bir katı ise yöntem, gaz-katı kromatografisi adını almaktadır. Eğer sabit faz kiezelguhr gibi inert katı bir dolgu maddesi üzerine tutturulmuş uçucu olmayan bir sıvı film ise yöntem gaz-sıvı kromatografisi adını almaktadır. Bu şekilde kullanılan kolonlara dolgulu kolonlar denilmektedir. Gaz kromatografisi yönteminde ayrıca 0.2-0.5 mm iç çapında, 10-50 m boyunda kapiler kolonlar da kullanılabilmektedir. Bu tür kolonlarda verimlilik, dolgulu kolonlara göre daha iyidir.

Gaz kromatografisinde, ilk olarak örneğin buharlaştırılması için ısıtılan bir bölme vardır. Hemen ardından sıcaklığı programlanabilen bir fırın içine yerleştirilmiş olan kolon gelmektedir. Sıvı örnekler bir şırıngayla bir septumdan giriş kısmına enjekte edilmektedir. Kolon çıkışına yerleştirilen bir dedektörden sinyal izlenmekte ve bir integratör ile kaydedilmektedir.

Gaz kromatografisi yönteminde incelenebilen maddeler için belli sıcaklıktaki alıkonma sürelerinin birbirinden farklı olmasından yararlanarak nitel analiz yapılabilmektedir. Ancak, birçok bileşen için tek bir kolonla birbirine yakın alıkonulma süreleri elde edilebileceğinden, sonuçların güvenilir olması için birkaç değişik kolon kullanmakta yarar vardır. Bir maddenin alıkonulma süresi, belli bir kolon için, belli sıcaklıkta ve belli taşıyıcı gaz akış hızında sabit

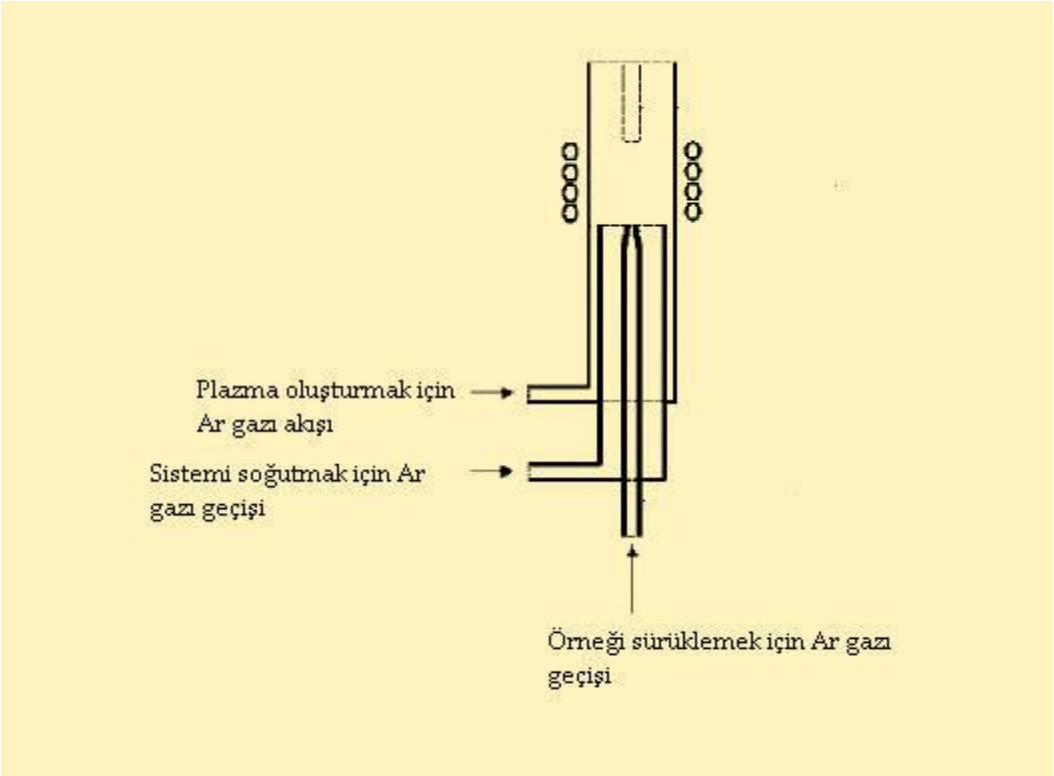
bir değerdir. Bu sebeple de, bir iç standart maddesinin analiz örneğine eklenmesi ve sonuçların bu maddeye bağlı olarak belirtilmesi daha çok tercih edilen bir yoldur.

Gaz kromatografisi yönteminde nicel analiz ise kromatogramdaki piklerin altlarında kalan alanların hesaplanması ile veya pik yüksekliğinin ölçülmesi ile yapılmaktadır. Örneğin, enjekte ettiğimiz bir karışımda başlangıçta eşit miktarlarda A ve B bileşenlerinin olduğunu varsaydığımız bir durumda, kromatogramda bu bileşenlere ait piklerin altında kalan alanlar da birbirine eşit olacaktır.

Bir bileşen kolondan ne kadar erken çıkarsa, o bileşene ait pik de o kadar keskin elde edilirken, kolondan geç çıkan bileşenlere ait pikler ise geniş ve yayvan olarak elde edilmektedir. Bu ise istenmeyen bir durumdur. Bu durumu önlemek için sıcaklık programlaması yöntemi uygulanmaktadır. Başlangıçta kolon sıcaklığı düşük tutulup zamanla doğrusal bir biçimde arttırılmaktadır.

1.8. İndüktif Eşleşmiş Plazma (ICP)

İndüktif eşleşmiş plazma kaynağı iç içe geçmiş üç kuvars borudan (torch) yapılmıştır. Bunların arasından dakikada 10-17 ml argon gazı geçmektedir. En geniş borunun çapı 2.5 cm'dir. Bu borunun üst kısmında suyla soğutulan radyo indüksiyon bobini bulunmaktadır. Radyo indüksiyon jenaratörünün gücü 27 veya 41 Mhz'de 0.5-2 kw'dır. Akan argonun iyonlaşması bir Tesla bobininden kıvılcım ile başlatılmaktadır. Oluşan iyon ve elektronlar indüksiyon bobini tarafından oluşturulan manyetik alan salınımları ile etkileşmektedir. Bu etkileşim sonucunda iyonlar ve elektronlar aynı yöne doğru akmaya başlamaktadır. Ortamın bu akmaya karşı gösterdiği direnç ile ortamın sıcaklığı 10000 K'e kadar yükselmektedir.

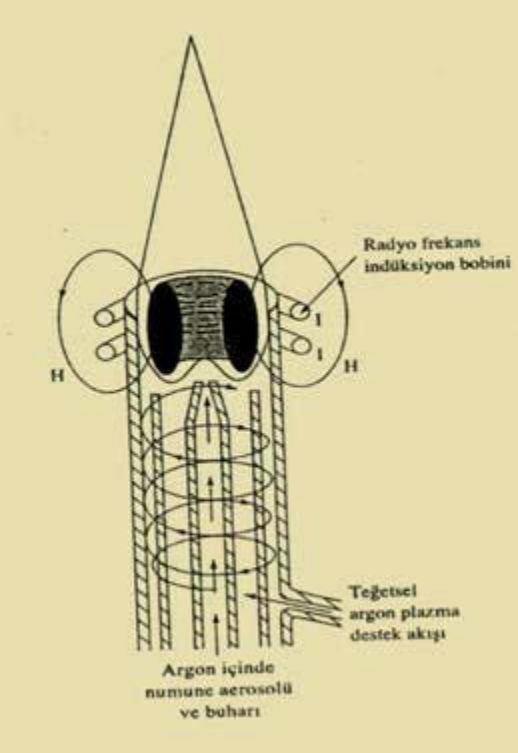


Şekil 1.1. İndüktif Eşleşmiş Plazma

En içteki kuvarz borudan geçen argon gazı akışıyla plazma içerisinde numune taşınmaktadır. Numune cihaza 3 şekilde ilave edilebilmektedir.

- Aerosol halinde: Ultrasonik bir sisleştirici vasıtasıyla oluşan çok küçük damlacıklar argon gazı yardımıyla plazmaya taşınmaktadır.
- Buhar halinde: Plazmaya sıvı ve katı numuneleri vermek için elektrotermal buharlaştırıcılar kullanılmaktadır.
- İnce toz halinde: Nebulizer yerine lazer kullanılmaktadır.

Numune atomları taşıyıcı argon gazı sayesinde 4000-8000 K sıcaklığındaki bölgeye ulaşmaktadır. Burada 2 ms kalırlar. Bu sıcaklıkta atomlaşma oluşmaktadır. Sıcaklığın bu kadar yüksek olması sonucunda diğer yöntemlerde karşılaşılan kimyasal girişim sorunu ile daha az karşılaşılırken iyonlaşma girişimi yok denecek kadar az olmaktadır. Plazma sıcaklığı her bölgede aynıdır ve bu nedenle self absorpsiyon ve self dönüşüm etkileriyle karşılaşılmamaktadır.



Şekil 1.2. İndüktif Eşleşmiş Plazma Kaynağı

Emisyon spektroskopisinde cihazlar üç temel tiptedir:

- Ardışık : Uyarma süresi uzundur, daha çok numune ve daha çok zaman gerektirmektedir.
- Simultane çok kanallı : Çok sayıda elementin emisyon çizgi şiddetlerini aynı anda ölçmekte, iyi analitik kesinlik sağlamaktadır.
- Fourier dönüşümlü : 170 nm-1000 nm dalgaboyu aralığında, yüksek ayırıcılık, büyük dinamik aralık, yüksek doğruluklu dalga boyu ölçümü yapmaktadır. Ayırma gücü ile ilgili sorunlar vardır.

Kullanılan Dedektörler:

- Fotoçoğaltıcı Tüpler (PMT)
- Yük Transfer Cihazlar (CTD):
    - Yük Enjeksiyon Cihazlar (CID)
    - Yük Eşleşmiş Cihazlar (CCD) (Gündüz,1999)

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Jansen (1981), fesleğen (*Ocimum basilicum L.*) bitkisinin gelişiminde ekolojik faktörlerin önemli etkisinin olduğunu, farklı lokasyon ve iklimlerde yetiştirilen aynı genotipe sahip bitkilerin morfolojik ve kimyasal yapılarında büyük farklılıkların olduğunu belirtmiştir. Araştırıcı Hollanda (Wageningen)'da ışık yoğunluğu az olan bir serada yetiştirilen fesleğen bitkisinin, Etiyopya'da sıcak iklim koşullarında yetiştirildiğinde morfolojik yapısının iyileştiğini, farklı lokasyonlarda farklı büyüklükte yaprak ve çiçeğe sahip olduğunu gözlemlemiştir.

Menghini ve ark. (1984) İtalya'da yürüttükleri çalışmada; aynı toprak özelliklerine sahip dağ ve ova koşullarında yetiştirilen fesleğenlerin verim ve kalite özelliklerini belirlemişlerdir. 60x30 cm dikim sıklığında yetiştirilen fesleğenlerde, ova koşullarında üretilenlerin, yüksek alanlarda yetiştirilenlere göre daha fazla taze herba uçucu yağ oranı ve uçucu yağ verimi değerlerine ulaştığını belirlemişlerdir.

Ngassoum ve ark. (2004), Kameron, Afrika ve Asya'da yaygın olarak kullanılan bir baharat olan *Ocimum canum* Sims (*Lamiaceae)* bitkisinin 2 farklı varyetesinin uçucu yağlarını incelemişlerdir. Her iki cinsin yapraklarından ve çiçeklerinden elde edilen uçucu yağların analizlerini, GC, GC/MS ve olfaktometre aracılığıyla gerçekleştirmişlerdir. *O. canum'un* birinci tipinin yapraklarından elde edilen uçucu yağda etkin olarak çiçeksi ve meyvemsi bir aroma hissedilirken (lavanta, gül ve narenciyeye benzer), ikinci cinsin yaprak ve çiçeklerinden elde edilen uçucu yağda yoğun olarak meyvemsi bir aroma (okaliptus ve narenciye) ve bunun yanında daha az olmakla birlikte odunumsu ve baharatımsı aromalar hissedilmiştir. *O. canum'un* birinci tipinin yapraklarından elde edilen uçucu yağın bileşiminin özellikle linalol (% 44.9) ve geraniol (% 38.2) olmak üzere yüksek oranda monoterpen alkollerden (% 91.9) oluştuğu tespit edilmiştir. *O. canum'un* ikinci tipinin çiçek ve yapraklarından elde edilen uçucu yağda ise, daha az oranda oksijenlenmiş monoterpenler (% 25.0 ve % 30.9 civarında) ve daha yüksek miktarda monoterpen hidrokarbonlar (yaklaşık % 24.1 - 61.3), seskiterpen türevleri (% 13.2 - 44.0 civarında) bulunduğu bildirilmiştir. Ana bileşenler, limonen (% 41.5 ve % 5.7), 1,8-sineol (% 10.1 ve % 18.5), δ-kadinen (% 4.0 ve % 18.0), α-pinen (% 4.7 ve %10.2) ve α-terpinoldür (% 6.9 ve % 6.4).

Baydar (2005), bugün dünyada yaklaşık 20000 bitkinin tıbbi amaçlar için kullanıma elverişli olduğunu ve özellikle 500'e yakınının ekonomik amaçlı olarak ticaretinin yapıldığını bildirmiştir. Tıbbi ve aromatik bitkilerin sahip oldukları sekonder metabolitlerin (alkaloitler, uçucu yağlar, glikozitler ve boyar maddeler) onların etkili droglarının (bitkinin ilaç olarak kullanıldığı organı) temel etken maddelerini oluşturduklarını bulmuştur. Tıbbi ve aromatik bitkilerin insanlığın ilk çağlarından günümüze kadar yiyecekleri lezzetlendirmede ve korunmasında baharat olarak, bitkisel çay, parfüm yapımında, kozmetik ürünlerinde (cilt bakımı, temizliği, sağlığı ve güzelliği), insan sağlığının korunması ve iyileştirilmesi ile ilgili değişik ilaçların yapımında ve doğal boya üretiminde yaygın olarak kullanıldığını vurgulamıştır.

Toroğlu ve ark. (2005), aktarlarda ticari olarak satılan ve halk arasında özellikle çay, baharat ve tıbbi amaçlı tüketilen *Teucrium polium* L., *Thymbra spicata* L. var. *spicata*, *Ocimum basilicum* L., *Foeniculum vulgare* Miller'in uçucu yağlarının antibakteriyal ve antifungal aktiviteleri in-vitro olarak disk difüzyon metodu'na göre *Micrococcus luteus* LA 2971, *Bacillus megaterium* NRS, *Bacillus brevis* FMC 3, *Enterococcus faecalis* ATCC 15753, *Pseudomonas pyocyaneus* DC 127, *Mycobacterium smegmatis* CCM 2067, *Escherichia coli* DM, *Aeromonas hydrophila* ATCC 7966, *Yersinia enterocolitica* AÜ 19, *Staphylococcus aureus* Cowan 1, *Streptococcus faecalis* DC 74, bakterileri, *Saccharomyces cerevisiae* WET 136 ve *Kluvyeromyces fragilis* DC 98 mayaları üzerinde test edilmiştir. Ayrıca bu bitki uçucu yağlarının Gentamicin (10µg), Cephalothin (30µg), Ceftriaxone (10µg) antibiyotikleriyle beraber kullanıldığında bu antibiyotiklerin etkinliğinde meydana gelen değişimler in-vitro olarak araştırılmıştır. Çalışma sonucunda bu bitki uçucu yağlarının adı geçen test mikroorganizmaları üzerine farklı değerde antibakteriyal veya antifungal aktiviteleri olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca denenen bu uçucu yağlarının üç farklı antibiyotik ile birlikte kullanıldığında in-vitro etkinin farklılık gösterdiği belirlenmiştir.

Yaşar (2005), Çukurova Üniversitesi kampüsünde üç farklı alanda doğal olarak yetişen çok yıllık dört tıbbi bitkinin (*Ceratonia siliqua* L., *Eucalyptus camaldulensis* Dehnh, *Nerium oleander* L., *Olea europaea* L.) yapraklarındaki yağ içerikleri ile topraklarındaki organik karbon, toplam azot, C/N oranları, pH, kireç içerikleri, toprak renkleri, bünye tipi ve tarla kapasitesindeki nem değerlerini belirlemiştir. Bitkilerden sırasıyla (%) 3.22, 3.33, 3.44, 2.33 düzeylerinde sabit yağ elde etmiş, uçucu yağ ise sadece *Eucalyptus camaldulensis'*de (% 0.98) olarak saptamıştır. Sonuç olarak Çukurova Üniversitesi Kampüsünde gelişen 4 ağaç

türünde sabit yağ oranlarının hemen hemen aynı olduğunu, uçucu yağın sadece *Eucalyptus camaldulensis*'de bulunduğunu ortaya koymuştur. Bu türün üniversite kampüsünde uygun yetiştirme ortamı ve tekniği ile öncelikle tıpta ve sanayide kullanılmak üzere değerlendirilmesi gerektiğini ileri sürmüştür.

Uzun (2007), Labiatae familyasından olan, ülkemizin değişik bölgelerinde kültürü yapılan 4 fesleğen (*Ocimum basilicum* L.) populasyonu ile Karadeniz bölgesinin doğal florasından 9 kekik (*Origanum vulgare* L.) populasyonu toplayarak, bunların önemli fenolojik, morfolojik ve kalite özelliklerini belirlemiştir. Tüm kalite kriterleri dikkate alındığında Orta ve Doğu Karadeniz Bölgesi doğal florasından toplanan *O.vulgare* L. ekotiplerinin, literatürlerin göstermiş olduğu verim ve kalite kriterlerinin altında değerlere sahip olduğunu vurgulamıştır. Bu yüzden, bu ekotiplerin kültüre alınmasının veya doğal floradan toplanarak değerlendirilmesinin, verim ve etken madde bakımından ekonomik olmayacağını ileri sürmüştür. Diğer taraftan fesleğen (*O.basilicum* L.) ekotiplerinin gerek verim ve gerekse uçucu yağ oranı bakımından Karadeniz bölgesi için ümit verici olduklarını belirtmiştir.

Cerit (2008), hidrodistilasyon yöntemi kullanılarak elde edilen mercankösk (*Origanum onites*), kimyon (*Cuminum cyminum*), defne (*Laurus nobilis*) ve biberiye (*Rosemarinus officinalis*) uçucu yağlarının *Escherichia coli* ATCC 11230, *Staphylococcus aureus* ATCC 25923, *Listeria monocytogenes* ATCC 65031, *Klebsiella pneumoniae* ATCC 27853, *Lactobacillus lactis* NRRL 1821 ve *Lactobacillus cremoris* NRRL 634 üzerindeki antimikrobiyal etkilerinin belirlenmesini amaçlamıştır. Antimikrobiyal etki, uçucu yağlar ayçiçek yağı içerisinde hacmen % 25, % 50 ve % 100'lük konsantrasyonlarda hazırlandıktan sonra, disk difüzyon yöntemi kullanılarak tespit edilmiştir. Uçucu yağlara karşı en hassas bakterinin *Listeria monocytogenes* ATCC 65031, en dirençli bakterinin ise *Klebsiella pneumoniae* ATCC 27853 olduğu belirlenmiştir. Uçucu yağ konsantrasyonu düştükçe antimikrobiyal etkinin azaldığı da gözlemlenmiştir. En etkili uçucu yağın mercanköşke ait olduğu ve yüksek antimikrobiyal etki gösterdiği belirlenmiştir. Kimyonun mercanköşkten sonra en etkili uçucu yağ olduğu, bunu sırasıyla defne ve biberiye uçucu yağlarının izlediği ileri sürülmüştür.

Cho ve ark. (2008), Kore'de, satışa sunulan kırmızı pul biber, kara biber, köri, tarçın ve zencefilden oluşan 88 baharat numunesi üzerinde toplam aflatoksin (aflatoksin B_1, B_2, G_1 ve G_2) analizi gerçekleştirmişlerdir. Aflatoksinlerin varlığı, floresan dedektörlü HPLC cihazı

yardımıyla belirlenmiştir. Dokuz kırmızı pul biber, iki köri ve bir zencefil numunesi olmak üzere toplam 12 adet üründe aflatoksin varlığı tespit edilmiştir (0.08 - 4.45 μg kg^{-1} B_1 ve 0.08 - 4.66 μg kg^{-1} AFs). Bu örnekler üzerinde gerçekleştirilen LC-MS/MS analizi ile de aflatoksinlerin varlığı doğrulanmıştır.

O'Riordan ve Wilkinson (2008), İrlanda'da marketlerde satılan karabiber, kırmızı biber, köri, Arnavut biberi, tarçın, kişniş, zerdeçal ve kimyondan oluşan 130 çeşit numunenin aflatoksin içeriklerini HPLC kullanılarak belirlemişlerdir. İncelenen 130 örneğin 20'sinde aflatoksin B1 oldukça yüksek miktarlarda bulunmuştur (8.15 - 12.80 μg kg^{-1}). En yüksek aflatoksin konsantrasyonu 27.5 μg kg^{-1} olarak kırmızı biberde, 18.5 μg kg^{-1} olarak da Arnavut biberinde saptanmıştır. Kırmızı biber, Arnavut biberi ve zerdeçal örneklerinin aflatoksin içerikleri Avrupa Birliği mevzuatı limitlerinin üzerinde bulunmuştur. Kimyon ve tarçında aflatoksin içeriğine rastlanmamıştır.

Prakash ve ark. (2011), ocimum gratissimum bitkisinin uçucu yağını karakterize etmişler ve yağın hem antioksidan, hem mantara karşı antimikrobiyal, hem de aflatoksin oluşumunu engelleyen özelliklere sahip olduğunu ortaya koymuşlardır. GC-MS aracılığıyla uçucu yağın kimyasal bileşimini belirlemişlerdir. Uçucu yağdaki ana bileşenlerin metil sinnamat (% 48.29) ve γ-terpinen (% 26.33) olduğunu saptamışlardır. DPPH serbest radikal süpürme metodu yardımıyla uçucu yağın antioksidan aktivitesini belirlemişlerdir. İnceledikleri yağın gıdalarda aflatoksin oluşumuna karşı kullanılabileceğini ileri sürmüşlerdir.

Zhao ve ark. (2011), koyun etinden yapılmış kuru sosislerin mikrobiyolojik, fizikokimyasal karakteristiklerini ve serbest yağ asidi bileşimlerini belirlemişlerdir. Üç sosis karışımı (başlangıç kültürü [SC], SC + karabiber [SC + BP] ve SC + BP + kimyon [SC + BP + C] bir kontrol grubuyla karşılaştırılmıştır. Genel olarak, SC + BP karışımındaki laktik asit bakteri popülasyonunda kayda değer bir artış gözlenmiş (9 log CFU/g), bu değer kontrol grubunun fermentasyonundan olgunlaşmaya geçerken sahip olduğu değerden daha yüksek bulunmuştur (8 log CFU/g). SC, SC + BP ve SC + BP + C karışımlarının pH değerleri sırasıyla 4.81, 4.55 ve 4.53 olarak ölçülmüştür. Bu değerler fermentasyonun sonunda ölçülen kontrol grubuna ait değerden oldukça düşük bulunmuştur. Bütün sosislerdeki su aktivitesi, 7. günün sonunda önemli bir miktarda azalma göstermiştir. Olgunlaştırma ve depolama süresince, toplam serbest yağ asitleri miktarında ise kayda değer bir artış gözlenmiştir.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Materyal

3.1.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Deneysel çalışmalar sırasında aşağıdaki kimyasal maddeler kullanılmıştır. Kimyasal maddeler kullanılmadan önce herhangi bir saflaştırma işleminden geçirilmemiştir. Kimyasal maddelerin adı, formülü, alındıkları firma ve katalog numaraları aşağıda verilmiştir.

Kimyasal madde adı ve formülü	**Firma adı ve katalog numarası**
Metanol (CH_3OH)	Merck 106009
Sodyum hidroksit (NaOH)	Merck 106462
Nitrik Asit (HNO_3)	Merck 100441
Hidrojen peroksit (H_2O_2)	Merck 108600
Hekzan (C_6H_{14})	Merck 104367
n- Heptan (C_7H_{16})	Merck 104379

3.1.2. Kullanılan Cihazlar

Çalışma süresince kullanılan cihazlar ve özellikleri aşağıda verilmiştir.

Cihazın adı	**Özellikleri (Marka/Model)**
ICP-AES	Varian Liberty-2
Mikrodalga	Marsexpress
HPLC	SHIMADZU Class VP
Kül Fırını	Protherm Furnace, TURKEY
Hassas Terazi	Precisa XB220A
Ultra Saf Su Cihazı	Human Power Scholar- UV
GC-MS	H. Packart 6890

3.2. Yöntem

3.2.1. Kullanılan Çözeltilerin Hazırlanması

a) NaOH : 0.5 M NaOH'in sudaki çözeltisi hazırlandı.

b) Tampon Çözelti : 12.46 g $Na_2HPO_4.2H_2O$ ve 1.56 g $NaH_2PO_4.2\ H_2O$ 1L'ye seyreltilerek tampon çözelti hazırlandı.

3.2.2. Örneklerin Alınması

Bu araştırmada 6 farklı aktardan 6 çeşit baharat (kekik, kimyon, çörekotu, reyhan, nane, kırmızı biber) alınmıştır. Numune kapları ortam nemini almayacak şekilde ağzı sıkıca kapatılarak, analiz süresine kadar karanlık dolaplarda muhafaza edilmiştir.

3.2.3. Rutubet Tayini

Örnekler 50'şer gram tartılarak petri kaplarına konmuştur. Etüvün sıcaklığı 105 ºC'ye ayarlanmıştır. Numuneler etüvde 5 saat bekletildikten sonra çıkarılıp tekrar tartım alınmıştır.

% Rutubet = [(Son tartım - İlk tartım) / Örneğin ağırlığı] x 100

3.2.4. Kül Tayini

Analiz için porselen krozeler su ile iyice çalkalanıp saf sudan geçirilerek kurutulduktan sonra sabit tartıma getirilmiştir. Krozelerin darası kaydedilmiştir (M_1). Daha sonra baharat numunelerinden 3'er g krozelere aktarılmıştır. Krozeler bir gece 110 ºC'de etüvde bekletilmiştir. Böylece örneklerin yavaş yavaş kuruması sağlanmıştır. Daha sonra 520 ºC'deki kül fırınına koyularak 5-6 saat bekletilmişlerdir. Bu sürenin sonunda eğer karbonlaşmış kısım varsa, süre biraz daha uzatılmıştır. Daha sonra krozeler desikatöre alınarak, oda sıcaklığına gelene kadar bekletilmiş ve tartımları alınmıştır (M_2).

$\%Kül=[(M_2-M_1) / m] \times 100$

M_1= Sabit tartıma getirilen krozenin ağırlığı

M_2= Yakmadan sonraki kroze + kül ağırlığı

m = Alınan örnek ağırlığı

3.2.5. Sabit Yağ Tayini

Örnekler homojen hale getirildikten sonra 5'er g tartılıp, hekzan yardımıyla alınarak kartuşlara yerleştirilmiştir. Hazırlanan kartuşlar soxhlet aparatının ekstraksiyon tüplerine yerleştirilmiştir. Sabit tartıma getirilmiş ekstraksiyon balonları (M_1) extraksiyon tüplerinin altına yerleştirilmiştir. Soxhlet aparatının ekstraksiyon tüpüne birkaç kere sifon yaptırılmıştır. Yaklaşık 3 saat ekstrakte edilmişlerdir. Ekstraksiyon sonunda içinde çözücü bulunan balonlar alınarak evaporatöre bağlanmıştır. Çözücüler uzaklaştırılmıştır. Daha sonra balonlar 105 ºC'ye ayarlı etüvde 1'er saat tutulmuştur. Desikatörde oda sıcaklığına getirilerek soğutulmuş ve tartımları alınmıştır (M_2).

%Yağ = [(M_2- M_1) / m] x 100

M_1 =Sabit tartıma getirilmiş balonun ağırlığı , g

M_2 = Sabit tartıma getirilmiş balonun ağırlığı + Kalıntı ağırlığı

m = Alınan örneğin ağırlığı, g



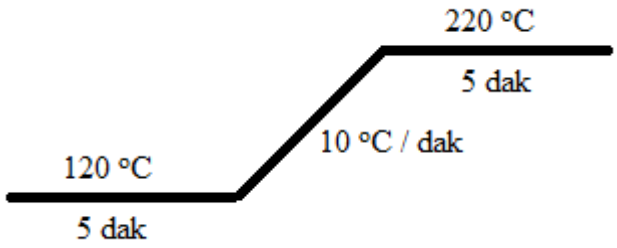
Şekil 3.1. Soxhlet cihazı

3.2.6. Sabit Yağdaki Yağ Asidi Bileşenlerinin Belirlenmesi

Elde edilen sabit yağlardan 0.5'er gram alınarak üzerlerine 0.5 N'lik NaOH çözeltisinden 1'er ml eklenmiştir. 7'şer ml de n-heptan ilave edildikten sonra 3 dakika süreyle 300 rpm'de santrifüjlenmişlerdir. Daha sonra sıvı kısımlar alınarak GC-MS'de analizleri yapılmıştır.

GC-MS Çalışma Koşulları:

- Kolon : HP- İnnowax (30 m x 0.25 mm x 0.25 µm)
- Enjeksiyon bloğu sıcaklığı : 250 ^{o}C
- Akış hızı : 1ml dak^{-1}
- Basınç : 0.8 psi
- Sıcaklık programı



3.2.7. Uçucu Yağ Tayini

Öğütülmüş numunelerden 50'şer gram tartılarak 2 litrelik balonlara konmuştur. Üzerlerine yaklaşık 1'er L damıtık su ve kaynama taşı ilave edilmiştir. Uygun bağlantı ile clevenger sistemi kurulmuştur (Şekil 3.2). Uçucu yağ tutucusunun taksimatlı bölümüne 1 ml ksilen eklenmiştir. Mantolu ısıtıcıyla balon ısıtılarak damıtma işlemi gerçekleştirilmiştir. Ürünlerdeki uçucu yağlar, ksilen fazında toplanmıştır. Yaklaşık 4-5 saatlik bir damıtma işleminden sonra, birer saatlik aralarla yapılan okumalarda, yağ miktarının değişmediği veya sabit bir okuma değerine ulaşıldığı anda okumaya son verilmiştir.

Taksimatlı bölmede okunan yağ miktarından ksilen miktarı çıkarılarak 50 g baharat için kuru maddede uçucu yağ miktarı ml olarak hesaplanmıştır. Sonuçlar 100 gram baharattaki uçucu yağ miktarı olarak verilmiştir (TS 2290).



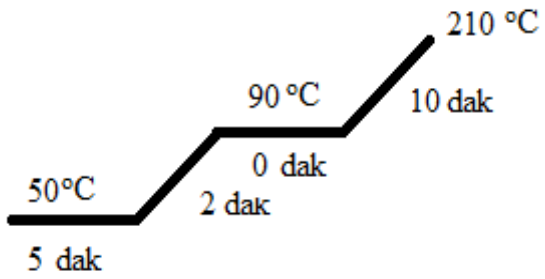
Şekil 3.2. Clevenger cihazları

3.2.8. Uçucu Yağ Bileşenlerinin Belirlenmesi

Bölüm 3.2.7'de anlatıldığı şekilde elde edilen uçucu yağlar 1:5 oranında n-hekzan ile seyreltildikten sonra GC-MS cihazına enjekte edilmiştir.

GC-MS Çalışma Koşulları:

- Kolon : HP- 5-MS (30 m x 0.25 mm x 0.25 µm)
- Enjeksiyon bloğu sıcaklığı : 250 ^{o}C
- Akış hızı : 1ml dak^{-1}
- Basınç : 0.8 psi
- Sıcaklık programı



3.2.9. Aflatoksin Analizi

50 g örnek, 5 g NaCl, 300 ml metanol:su (80:20) karışımı 20 dakika süreyle karıştırılmıştır. Karışım kaba filtre kağıdından süzülüp bu süzüntüden 6 ml alınmış ve üzerine 54 ml fosfat tamponu eklenmiştir. Kolon oda sıcaklığına geldikten sonra 10 ml fosfat tamponu geçirilerek kolonun iyileştirilmesi sağlanmıştır. Aflatoksinleri elue etmek için 0.75 ml metanol ve 0.75 ml de saf su geçirilerek eluatlar viallerin içine toplanmıştır. Elde edilen bu eluatlarda SCHIMADZU marka HPLC (yüksek performanslı sıvı kromatoğrafisi) cihazıyla B1, B2, G1 ve G2 analizleri gerçekleştirilmiştir.

HPLC Çalışma Koşulları:

- Akış hızı: 1ml dak^{-1}
- Enjeksiyon miktarı : 100 µl
- Kolon ısısı : 40 ^{o}C
- Dalga boyu : Ex: 360 nm, Em: 430 nm
- Hareketli faz: Metanol (% 80) + Su (% 20) + 120 mg KBr + 350 µl 4 M HNO_3/1 L

3.2.10. Ağır Metal Analizi

En iyi çözme yöntemi olarak mikrodalgada yakma, en iyi çözücü karışımı olarak ise HNO_3-H_2O_2 9:1 olarak bulunmuştur. Mikro dalga tüpleri içerisinde yaklaşık 0.5 g baharat tartılarak, üzerine 9:1 oranında % 65'lik HNO_3 ve % 30'luk H_2O_2 ilave edilmiştir. Örnekler 180 ºC'de 20 dakika süreyle yakılmıştır. Şahit deneme için ise sadece 9:1 HNO_3 ve H_2O_2 eklenmiştir. 20 dakika sonunda tüpler çıkarılarak soğumaya bırakılmıştır. Soğuyan tüpler 25 ml'ye kadar ultra saf su ile seyreltilmiştir. Daha sonra tüm çözeltiler mavi bant süzgeç kâğıdından süzülerek saklama kaplarına konulmuştur. Saklama kaplarına konulan çözeltiler ICP-AES' de okuma işlemine hazır hale getirilmiştir.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

Yapılan tüm deneysel çalışmalar, bu teze kaynak oluşturan önceki çalışmalar ve elde edilen bulgular tartışılmıştır. Araştırma bulguları ve tartışma materyal ve metot kısmındaki alt başlıklara uygun olarak verilmiştir.

4.1. Rutubet ve Kül Tayini ile İlgili Tartışmalar

Altı farklı aktardan alınan 6 çeşit baharata (kekik, kimyon, çörekotu, reyhan, nane, kırmızı biber) ait rutubet, kül ve % 10'luk HCl'de çözünmeyen kül miktarlarına ilişkin minimum, maksimum ve ortalama değerler sırasıyla Çizelge 4.1, 4.2 ve 4.3'de verilmiştir.

Çizelge 4.1. Baharat örneklerinin rutubet miktarları (N=3)

Baharat	Minimum Rutubet (%)	Maksimum Rutubet (%)	Ortalama Rutubet (%)
Çörek otu	4.20 ± 0.26	6.36 ± 0.36	5.60 ± 0.32
Kekik	2.86 ± 0.10	5.70 ± 0.32	4.51 ± 0.28
Kırmızı biber	8.70 ± 0.40	9.47 ± 0.45	9.13 ± 0.43
Kimyon	3.57 ± 0.20	9.05 ± 0.38	5.97 ± 0.33
Nane	6.97 ± 0.36	12.08 ± 0.60	9.42 ± 0.45
Reyhan	3.30 ± 0.18	10.10 ± 0.56	6.10 ± 0.35

Baharat örneklerinin ortalama rutubet yüzdelerinin 4.51 ± 0.28 ile 9.42 ± 0.45 arasında değiştiği belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar, Çizelge 4.4'de verilen Türk Gıda Kodeksi Baharat Tebliğine göre değerlendirildiğinde, tüm baharat örnekleri için ortalama rutubet yüzdelerinin kodekste verilen değerlerden daha düşük olduğu saptanmıştır. İncelenen çörek otu örneklerinin % 33'ünün, nane ve reyhan örneklerinin ise % 17'sinin kodekste verilen değerlerden daha fazla rutubet içeriğine sahip olduğu görülmüştür.

Çizelge 4.2. Baharat örneklerinin toplam kül miktarları (N=3)

Baharat	Minimum Toplam Kül (% m/m)	Maksimum Toplam Kül (% m/m)	Ortalama Toplam Kül (% m/m)
Çörek otu	4.50 ± 0.27	6.00 ± 0.34	5.40 ± 0.32
Kekik	8.40 ± 0.38	11.00 ± 0.58	9.98 ± 0.56
Kırmızı biber	4.30 ± 0.25	6.50 ± 0.36	5.67 ± 0.33
Kimyon	7.80 ± 0.36	9.00 ± 0.38	8.37 ± 0.37
Nane	4.00 ± 0.24	5.10 ± 0.30	4.58 ± 0.29
Reyhan	7.00 ± 0.36	9.50 ± 0.40	8.37 ± 0.37

Baharat örneklerinin ortalama toplam kül yüzdelerinin 4.58 ± 0.29 ile 9.98 ± 0.56 arasında değiştiği belirlenmiştir. Ortalama toplam kül yüzdeleri için elde edilen değerler, Türk Gıda Kodeksi Baharat Tebliğinde yer alan değerlerden daha küçük bulunmuştur. Ayrıca, incelenen baharat örneklerinin hiçbirinin kodekste verilen maksimum toplam kül yüzdesi değerini aşmadığı saptanmıştır.

Çizelge 4.3. Baharat örneklerinin % 10'luk HCl'de çözünmeyen kül miktarları (N=3)

Baharat	**% 10'luk HCl'de Çözünmeyen Minimum Kül (% m/m)**	**% 10'luk HCl'de Çözünmeyen Maksimum Kül (% m/m)**	**% 10'luk HCl'de Çözünmeyen Ortalama Kül (% m/m)**
Çörek otu	0.72 ± 0.01	0.92 ± 0.01	0.80 ± 0.01
Kekik	0.70 ± 0.01	0.82 ± 0.01	0.76 ± 0.01
Kırmızı biber	1.50 ± 0.05	2.48 ± 0.10	2.32 ± 0.10
Kimyon	1.52 ± 0.05	3.82 ± 0.21	3.66 ± 0.20
Nane	-	-	-
Reyhan	0.69 ± 0.01	0.84 ± 0.01	0.79 ± 0.01

Baharat örneklerinin % 10'luk HCl'de çözünmeyen ortalama kül yüzdelerinin 0.76 ± 0.01 ile 3.66 ± 0.20 arasında değiştiği belirlenmiştir. Elde edilen değerler, Türk Gıda Kodeksi Baharat Tebliğinde yer alan değerlerle karşılaştırıldığında, çörek otu, kekik ve reyhan örneklerinin % 10'luk HCl'de çözünmeyen ortalama kül yüzdelerinin kodekste verilen değerlerden daha düşük olduğu, kırmızı biber ve kimyon için ise, daha yüksek olduğu görülmektedir.

Çizelge 4.4. Türk Gıda Kodeksi Baharat Tebliği'ne göre baharatların fiziksel ve kimyasal özellikleri

Baharat	**Rutubet En çok (%)**	**Toplam Kül En çok (% m/m)**	**%10'luk HCl'de Çözünmeyen Kül En çok (% m/m)**	**Uçucu Yağ En az (ml/100 g)**
Çörek otu	6	6	1	-
Kekik	12	14	5	1.0
Kırmızı biber	11	9	1.5	1.3
Kimyon	10	9	1.5	1.7
Nane	10	10	-	0.7
Reyhan	10	15	1	0.3

4.2. Sabit Yağ Tayini ile İlgili Tartışmalar

İncelenen baharat örneklerinin sabit yağ oranları Çizelge 4.5'de verilmiştir. Baharat örneklerinin ortalama sabit yağ yüzdeleri 3.01 ± 0.20 ile 17.43 ± 0.65 arasında değişmektedir. En fazla sabit yağ içeriği nane ve kırmızı biber örneklerinde bulunmuştur. Çörek otu, kekik, kimyon ve reyhan örneklerinin sabit yağ içeriklerinin birbirine yakın olduğu görülmüştür. Türk Gıda Kodeksi Baharat Tebliğinde sabit yağ içeriği ile ilgili herhangi bir bilgi bulunmamaktadır. Bu nedenle sabit yağ içerikleri ile ilgili değerlendirme yapılamamıştır.

Çizelge 4.5. Baharat örneklerinin sabit yağ oranları (N=3)

Baharat	**Minimum Sabit Yağ (%)**	**Maksimum Sabit Yağ (%)**	**Ortalama Sabit Yağ (%)**
Çörek otu	1.74 ± 0.06	4.58 ± 0.29	3.01 ± 0.20
Kekik	3.12 ± 0.21	3.90 ± 0.24	3.51 ± 0.22
Kırmızı biber	15.45 ± 0.62	18.60 ± 0.66	16.83 ± 0.64
Kimyon	1.70 ± 0.06	5.00 ± 0.30	3.38 ± 0.21
Nane	15.46 ± 0.62	20.00 ± 0.68	17.43 ± 0.65
Reyhan	2.85 ± 0.12	5.24 ± 0.31	3.84 ± 0.24

4.3. Sabit Yağdaki Yağ Asidi Bileşenlerinin Belirlenmesi ile İlgili Tartışmalar

Çörek otu, kekik, kırmızı biber, kimyon, nane ve reyhan örneklerine ait sabit yağlardaki yağ asidi bileşenleri ve yüzdeleri sırasıyla Çizelge 4.6 – 4.11'de verilmiştir.

Çizelge 4.6. Çörek otu örneklerinin yağ asidi bileşenleri ve yüzdeleri

Yağ Asidi Bileşeni	**%**
Palmitik asit	10.49
Oleik asit	27.09
Linoleik asit	59.85
11-14, Eikosadienoik asit	2.57

Çizelge 4.7. Kekik örneklerinin yağ asidi bileşenleri ve yüzdeleri

Yağ Asidi Bileşeni	**%**
Palmitik asit	7.20
Oleik asit	9.72
Linoleik asit	23.50
Linolenik asit	58.30
Trans,11-oktadeconoik asit	1.28

Çizelge 4.8. Kırmızı biber örneklerinin yağ asidi bileşenleri ve yüzdeleri

Yağ Asidi Bileşeni	**%**
Laurik asit	0.78
Miristik asit	1.88
Palmitik asit	11.92
Palmitoleik asit	0.40
Stearik asit	2.75
Oleik asit	8.48
Linoleik asit	69.67
Linolenik asit	4.12

Çizelge 4.9. Kimyon örneklerinin yağ asidi bileşenleri ve yüzdeleri

Yağ Asidi Bileşeni	**%**
Petroselinik asit	70.46
Oleik asit	12.08
Linoleik asit	9.82
Palmitik asit	7.64

Çizelge 4.10. Nane örneklerinin yağ asidi bileşenleri ve yüzdeleri

Yağ Asidi Bileşeni	**%**
Kaproik asit	1.34
Laurik asit	1.64
Miristik asit	5.73
Palmitik asit	26.59
Palmitoleik asit	7.00
Stearik asit	5.37
Oleik asit	12.55
Linoleik asit	3.62
Linolenik asit	30.80
Araşidik asit	2.67
Behenik asit	2.69

Çizelge 4.11.Reyhan örneklerinin yağ asidi bileşenleri ve yüzdeleri

Yağ Asidi Bileşeni	**%**
Palmitik asit	36.60
Oleik asit	47.85
Stearik asit	15.55

4.4. Uçucu Yağ Tayini ile İlgili Tartışmalar

İncelenen baharat örneklerinin uçucu yağ oranları Çizelge 4.12'de verilmiştir. Baharat örneklerinin ortalama uçucu yağ içerikleri 0.63 ± 0.01 ile 3.41 ± 0.22 ml/100g arasında değişmektedir. En fazla uçucu yağ içeriği kekik örneklerinde bulunmuştur. Çörek otu örneklerinde ise uçucu yağ elde edilememiştir. Elde edilen sonuçlar, Çizelge 4.4'de verilen Türk Gıda Kodeksi Baharat Tebliğine göre değerlendirildiğinde, kırmızı biber ve nane örnekleri için ortalama uçucu yağ içeriklerinin kodekste verilen değerlerden daha düşük olduğu, kekik, kimyon ve reyhan örnekleri için ise, daha yüksek olduğu saptanmıştır. İncelenen kekik, kimyon ve reyhan örneklerinin tamamının, kodekste verilen değerlerden daha fazla uçucu yağ içeriğine sahip olduğu görülmüştür.

Çizelge 4.12. Baharat örneklerinin uçucu yağ oranları

Baharat	Minimum Uçucu Yağ (ml / 100g)	Maksimum Uçucu Yağ (ml / 100g)	Ortalama Uçucu Yağ (ml / 100g)
Çörek otu	-	-	-
Kekik	1.27 ± 0.04	5.05 ± 0.28	3.41 ± 0.22
Kırmızı biber	1.05 ± 0.03	1.30 ± 0.04	1.23 ± 0.04
Kimyon	2.05 ± 0.08	3.09 ± 0.20	2.50 ± 0.10
Nane	0.46 ± 0.01	0.70 ± 0.01	0.63 ± 0.01
Reyhan	1.80 ± 0.07	3.16 ± 0.21	2.53 ± 0.10

4.5. Uçucu Yağ Bileşenlerinin Belirlenmesi ile İlgili Tartışmalar

Kekik, kırmızı biber, kimyon, nane ve reyhan örneklerine ait uçucu yağ bileşenleri ve yüzdeleri sırasıyla Çizelge 4.13 – 4.17'de verilmiştir.

Çizelge 4.13. Kekik örneklerinin uçucu yağ bileşenleri ve yüzdeleri

Yağ Bileşeni	%	Yağ Bileşeni	%
Tricyclene	0,09	α - copaene	0,36
Thujone	0,28	Carvacryl acetate	0,33
α - pinen	9,00	β - caryophyllene	2,56
Camphene	2,53	Trans caryophyllene	0,10
β - pinen	1,17	Aromadendrene	0,18
Myrcene	1,60	Isocaryophyllene	0,05
α - phellandrene	0,45	α - humulene	0,46
Δ -3 carene	0,21	β - selinene	0,09
α - terpinene	0,93	α - amorphene	0,10
1,8-cineole	28,68	α - cubebene	0,03
Trans β - ocimene	0,14	Ar-curcumene	0,06
γ - terpinen	1,91	Ledene	0,13
Tarans sabinene hydrate	0,12	α - muurolene	0,08
Terpinolene	0,20	Beta bisabolene	0,65
Linalool	1,44	Δ - cadinene	0,48
L-camphor	1,55	Cadina1,4-diene	0,03
Terpinene-4-ol	0,71	Cis α - bisabolene	0,05
Borneol	1,43	Caryophyllene oxide	0,36
α - terpineol	0,76	α - ylangene	0,05
İsoborneol	0,63	α - cadinol	0,70
Bornyl acetate	0,12	Alloaromadendrene	0,15
Fenchyl acetate	0,53	Globulol	0,14
Thymol	0,51	Junipene	0,04
Carvacrol	37,83		

Çizelge 4.14. Kırmızı biber örneklerinin uçucu yağ bileşenleri ve yüzdeleri

Yağ Bileşeni	%	Yağ Bileşeni	%
α - terpineol	0.06	α - muurolene	2.64
α - pinen	0.38	β - chamigrene	57.10
Limonene	0.06	Germacrene	10.06
σ-cadinene	4.29	Cis- β-ionone	7.70
p-cymene	0.06	Cadina-1,4-diene	1.10
α - himachalene	5.94	α - humulene	0.70
Cis β - ocimene	0.06	Cis-β - farnesene	3.03
Cis-α - ionone	2.20	α - cadinol	2.86
γ - cadinene	0.50	β - cubebene	0.05
Linalool	1.21		

Çizelge 4.15. Kimyon örneklerinin uçucu yağ bileşenleri ve yüzdeleri

Yağ Bileşeni	%
Kümin aldehit	36.00
β -pinen	19.30
p-simen	18.40
ϒ-terpinen	15.30
p-menta-1,3-dien-7-al	11.00

Çizelge 4.16. Nane örneklerinin uçucu yağ bileşenleri ve yüzdeleri

Yağ Bileşeni	%	Yağ Bileşeni	%
α-pinene	0.81	Menthone	22.15
β-pinene	1.02	Cis-izoplegone	64.89
Limonene	0.54	Neomenthol	4.51
Piperitone	0.89	Piperitenone	3.27
β-caryophyllene	0.17	Trans- β -farnesene	0.11
β-bourbonene	0.46	Germacrene	0.67
Spathulenol	0.33	Δ-cadinene	0.18

Çizelge 4.17. Reyhan örneklerinin uçucu yağ bileşenleri ve yüzdeleri

Yağ Bileşeni	%	Yağ Bileşeni	%
α-pinene	0.49	L-menthone	0.31
β-pinene	1.27	Terpinen-4-ol	0.56
Myrcene	0.65	Chavicol	36.72
Limonene	0.42	Eugenol	1.64
1,8-Cineole	7.90	α-copaene	0.52
Trans-β-ocimene	0.58	Germacrene	3.17
Linalool	35.02	β-elemene	0.92
L-camphore	0.47	β-caryophyllene	0.49
Trans- α-bergamotene	3.75	β-bisabolene	0.19
α-copaene	0.13	Trans- β-farnesene	0.49
α -humulene	0.65	Δ-guaiene	1.37
α-amorphene	1.78	Cis-calamenene	0.38
Spathulenol	0.13		

4.6. Aflatoksin Analizi ile İlgili Tartışmalar

Baharat örneklerinin içerdiği aflatoksin miktarları Çizelge 4.18'de verilmiştir. 2001 yılında FAO/WHO Kodeks Komisyonunca gerçekleştirilen toplantıda tüm gıdalar için aflatoksin limiti 20 μg kg^{-1} olarak belirlenmiştir. Türk Gıda Kodeksine göre baharatlarda bulunabilecek maksimum B1 miktarı 5 μg kg^{-1} olarak, $B_1 + B_2 + G_1 + G_2$ toplamı ise 10 μg kg^{-1} olarak belirtilmiştir. Çizelge 4.18 incelendiğinde, elde edilen sonuçların bu değerlerden oldukça düşük olduğu görülmektedir.

Çizelge 4.18. Baharat Örneklerine ait Aflatoksin Miktarları

Aflatoksin	**Kekik ($\mu g\ kg^{-1}$)**	**Kimyon ($\mu g\ kg^{-1}$)**	**Kırmızı biber ($\mu g\ kg^{-1}$)**	**Nane ($\mu g\ kg^{-1}$)**	**Reyhan ($\mu g\ kg^{-1}$)**	**Çörekotu ($\mu g\ kg^{-1}$)**
B_1	-	-	0.85 ± 0.01	0.05 ± 10^{-3}	-	-
B_2	-	0.03 ± 10^{-3}	1.86 ± 0.05	0.10 ± 10^{-3}	0.07 ± 10^{-3}	-
G_1	0.39 ± 0.01	3.02 ± 0.15	0.07 ± 10^{-3}	0.83 ± 0.01	-	0.09 ± 10^{-3}
G_2	0.08 ± 10^{-3}	0.06 ± 10^{-3}	-	0.51 ± 0.01	0.08 ± 10^{-3}	-

4.7. Ağır Metal Analizi ile İlgili Tartışmalar

Baharat örneklerinin ağır metal içerikleri Çizelge 4.19'da gösterilmiştir. Türk Gıda Kodeksi Mevzuatına göre baharatlarda bulunabilecek maksimum ağır metal miktarları şu şekildedir: As < 3 mg kg^{-1}; Pb < 10 mg kg^{-1}; Cd < 1mg kg^{-1} ve Hg < 1 mg kg^{-1}. İncelenen örneklerin hiçbirisinde kadmiyum ve arseniğe rastlanmamıştır. Baharat örneklerindeki kurşun miktarları kabul edilebilir değerlerin çok çok altında bulunmuştur. Türk Gıda Kodeksi Mevzuatında, saptanan diğer ağır metaller ile ilgili herhangi bir değer bulunmamaktadır. Sadece nane örneklerinde kobalta rastlanmıştır. Nane örneklerinin alüminyum (9.22 ± 0.23 mg kg^{-1}) ve demir (7.76 ± 0.42 mg kg^{-1}) içeriği, kırmızı biber örneklerinin ise alüminyum içeriği (4.17 ± 0.10 mg kg^{-1}) yüksek bulunmuştur. Hatay Bölgesinde tüketilen baharatların krom, bakır, nikel, demir, kurşun ve çinko içeriklerinin oldukça düşük olduğu saptanmıştır.

Çizelge 4.19. Baharat Örneklerinin Ağır Metal İçerikleri

Numune	**Al***	**Cd***	**As***	**Co***	**Cr***	**Cu***	**Fe***	**Mn***	**Ni***	**Pb***	**Zn***
Kekik	1.85 ±0.05	-	-	-	0.05 ± 10^{-3}	0.17 ±0.01	1.88 ±0.05	0.39 ±0.01	0.13 ±0.01	0.06 ± 10^{-3}	0.35 ±0.01
Kimyon	2.73 ±0.08	-	-	-	0.02 ± 10^{-3}	0.14 ±0.01	1.74 ±0.04	0.26 ±0.01	0.09 ± 10^{-3}	0.03 ± 10^{-3}	0.27 ±0.01
K.Biber	4.17 ±0.10	-	-	-	$10^{-3} \pm 10^{-4}$	0.11 ±0.01	1.38 ±0.03	0.13 ±0.01	0.22 ±0.01	0.04 ± 10^{-3}	0.15 ±0.01
Nane	9.22 ±0.23	-	-	$6.10^{-3} \pm 10^{-4}$	0.06 ± 10^{-3}	0.18 ±0.01	7.76 ±0.42	0.73 ±0.01	0.21 ±0.01	0.04 ± 10^{-3}	0.19 ±0.01
Reyhan	2.53 ±0.06	-	-	-	0.03 ± 10^{-3}	0.21 ±0.01	2.60 ±0.06	0.32 ±0.01	0.19 ±0.01	0.06 ± 10^{-3}	0.16 ±0.01
Çörekotu	0.53 ±0.01	-	-	-	0.04 ± 10^{-3}	0.21 ±0.01	0.73 ±0.01	0.24 ±0.01	0.08 ± 10^{-3}	0.04 ± 10^{-3}	0.38 ±0.01

* mg kg^{-1}

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Son yıllarda, doğal ürünlerle tedavinin yeniden güncelleşmesi, bitkilere bu arada bitkiler arasında oldukça etkili bir grup oluşturan baharatlara ilgiyi arttırmıştır. Baharatlar ilk çağlardan beri tedavi amacıyla kullanılmaktadır. Baharatların tedavi edici etkileri genellikle içerdikleri uçucu yağlardan kaynaklanmaktadır. Son yıllarda uçucu yağlarla tedaviye (aromaterapi) yönelik araştırmalar yapılmakta, hatta merkezler dahi kurulmaktadır. Baharatların gıdalarda antimikrobiyal olarak kullanımı da, yapay gıda katkılarına sağlık açısından tepki doğması, bitkisel orijinli doğal maddelere tüketicinin daha sıcak bakması gibi nedenlerden dolayı yeniden gündeme gelmiştir.

Ancak, farklı bölgelerden temin edilen ve standart olmayan hammaddelerin işlenmesi sonucu istenen kalite özelliklerine sahip ürüne her zaman ulaşılması mümkün olamamaktadır. Aflatoksinler bitki gelişme döneminde oluşabildiği gibi, hasatta, açıkta kurutma sırasında ve depolama döneminde de oluşabilmektedir. Aflatoksin oluşumlarına, nem, sıcaklık, üründeki mekaniki zedelenmeler, kuruma hızı, CO_2 ve O_2 miktarı, ürünün doğal yapısı, mineraller, kimyasal uygulamalar, böcekler gibi birçok faktör etki etmektedir.

Fiziksel, kimyasal, mikrobiyolojik açıdan her baharatta uluslar arası kabul görmüş spesifikasyonların ve analiz yöntemlerinin belirlenmesi, bazı düzenlemelere karşın, hala eksik ve karmaşık bir konu olarak gündemdedir. Özellikle, kalite derecelendirmede kesin bir görüş birliği yoktur. Diğer yandan, ulusal ve uluslar arası gıda mevzuatlarında baharatlara ilişkin düzenlemelere ihtiyaç bulunmaktadır.

Bu çalışmada Hatay'da satış yapan 6 farklı aktardan temin edilen çörekotu, kekik, kimyon, kırmızı biber, nane ve reyhan örneklerinin kalite özellikleri incelenmiştir.

Tüm baharat örnekleri için ortalama rutubet yüzdelerinin (4.51 ± 0.28 - 9.42 ± 0.45) Türk Gıda Kodeksi Baharat Tebliğinde verilen değerlerden daha düşük olduğu saptanmıştır. İncelenen çörek otu örneklerinin % 33'ünün, nane ve reyhan örneklerinin ise % 17'sinin kodekste verilen değerlerden daha fazla rutubet içeriğine sahip olduğu görülmüştür.

Ortalama toplam kül yüzdeleri için elde edilen değerler (4.58 ± 0.29 - 9.98 ± 0.56) Türk Gıda Kodeksi Baharat Tebliğinde yer alan değerlerden daha küçük bulunmuştur. Ayrıca, incelenen baharat örneklerinin hiçbirinin kodekste verilen maksimum toplam kül yüzdesi değerini aşmadığı saptanmıştır.

Baharat örneklerinin % 10'luk HCl'de çözünmeyen ortalama kül yüzdeleri (0.76 ± 0.01 - 3.66 ± 0.20) Türk Gıda Kodeksi Baharat Tebliğinde yer alan değerlerle karşılaştırıldığında, çörek otu, kekik ve reyhan örneklerinin % 10'luk HCl'de çözünmeyen

ortalama kül yüzdelerinin kodekste verilen değerlerden daha düşük olduğu, kırmızı biber ve kimyon için ise, daha yüksek olduğu görülmüştür.

İncelenen baharat örneklerinin sabit yağ yüzdeleri 3.01 ± 0.20 ile 17.43 ± 0.65 arasında değişmektedir. En fazla sabit yağ içeriği nane ve kırmızı biber örneklerinde bulunmuştur. Çörek otu, kekik, kimyon ve reyhan örneklerinin sabit yağ içeriklerinin birbirine yakın olduğu görülmüştür.

En fazla uçucu yağ içeriği kekik örneklerinde bulunmuştur. Çörek otu örneklerinde ise uçucu yağ elde edilememiştir. Baharat örneklerinin ortalama uçucu yağ içerikleri (0.63 ± 0.01 - 3.41 ± 0.22 ml/100g) Türk Gıda Kodeksi Baharat Tebliğine göre değerlendirildiğinde, kırmızı biber ve nane örnekleri için ortalama uçucu yağ içeriklerinin kodekste verilen değerlerden daha düşük olduğu, kekik, kimyon ve reyhan örnekleri için ise, daha yüksek olduğu saptanmıştır. İncelenen kekik, kimyon ve reyhan örneklerinin tamamının, kodekste verilen değerlerden daha fazla uçucu yağ içeriğine sahip olduğu görülmüştür.

Baharat örneklerinin içerdiği aflatoksin miktarlarının Türk Gıda Kodeksi tarafından belirlenen (baharatlarda bulunabilecek maksimum B1 miktarı 5 μg kg^{-1}, $B_1 + B_2 + G_1 + G_2$ toplamı ise 10 μg kg^{-1}) değerlerden oldukça düşük olduğu saptanmıştır.

İncelenen örneklerin hiçbirisinde kadmiyum ve arseniğe rastlanmamıştır. Baharat örneklerindeki kurşun miktarları kabul edilebilir değerlerin çok çok altında bulunmuştur. Sadece nane örneklerinde kobalta rastlanmıştır. Nane örneklerinin alüminyum (9.22 ± 0.23 mg kg^{-1}) ve demir (7.76 ± 0.42 mg kg^{-1}) içeriği, kırmızı biber örneklerinin ise alüminyum içeriği (4.17 ± 0.10 mg kg^{-1}) yüksek bulunmuştur. Hatay Bölgesinde tüketilen baharatların krom, bakır, nikel, demir, kurşun ve çinko içeriklerinin oldukça düşük olduğu saptanmıştır.

Sonuç olarak, Hatay Bölgesinde tüketilen çörekotu, kekik, kimyon, kırmızı biber, nane ve reyhan örneklerinin gerek fiziksel ve kimyasal özelliklerinin, gerekse içerdikleri ağır metal ve aflatoksin miktarlarının Türk Gıda Kodeksi Mevzuatında belirtilen sınırların altında olduğu ve dolayısıyla sağlık açısından bir sakınca oluşturmadıkları belirlenmiştir. Bu çalışma, her ne kadar Hatay Bölgesinde yetiştirilen bazı baharatlar hakkında bilgi sağlasa da, daha fazla sayıda örneğin incelenmesi ve Akdeniz Bölgesinde farklı illerde yapılacak çalışmalarla birleştirilmesi gerekmektedir. Ancak, o zaman Akdeniz Bölgesine ait baharatların kalite özellikleri tam olarak belirlenebilecektir.

KAYNAKLAR

Akgül, A., 1993. **Baharat bilimi ve teknolojisi.** Gıda Teknolojisi Derneği, Ankara.

Aksoy, M., 1984. **Beslenme Biyokimyası**. Hatipoğlu Yayınevi, 554-561, Ankara.

Altuğ, T., 2001. **Gıda katkı maddeleri.** Ege Üniversitesi Basımevi, İzmir.

Anonim,. Baharatların sınıflandırılması. **http://www.belgeler.com/blg/15w/baharatlarin-siniflandirilmasi.**

Australian Drinking Water Guidelines, 2002. National health and medical research council, **Natural Resource Management Ministerial Council**, 35-67, Canberra.

Başoğlu, F., 1982. Gıdalarda kullanılan bazı baharatların mikroorganizmalar üzerine etkileri ve kontaminasyondaki rolleri. **Gıda,** 7(1): 19-24.

Barton, H., Zachwieja, Z., Folta, M., 2002. Predicted intake of trace elements and minerals Via household drinking water by 6-year-old children from Krakow (Poland). **Food Additives and Contaminants**, 19(10): 906-915.

Baydar, H., 2005. Tıbbi, Aromatik ve Keyf Bitkileri Bilimi ve Teknolojisi. **Süleyman Demirel Üniversitesi**, Yayın No:55.

Baysal, A., **Beslenme**. Hatipoğlu Yayınevi, 131-147, Ankara.

Belce, A., 2002. **İnsan biyokimyası**. Palme Yayıncılık, 529-537, Ankara.

Bradshaw, MH., Powell, GM., 2000. Understanding your water test report, **Kansas State Universty**, 7.

Burgaz, S., 2000. Ağır metal zehirlenmeleri ve kullanılan antidotlar, **Farmakoloji ders kitabı**,Gazi Kitapevi, Ankara.

Cerit, L. S., 2008. Bazı baharat uçucu yağlarının antimikrobiyal özellikleri. **Pamukkale Üniversitesi Yüksek Lisans Tezi.**

Cho, S. H., Lee, C. H., Jang, M. R., Son, Y. W., Lee, S. M., Choi, I. S., Kim, S.H., Kim, D.B., 2008. Aflatoxins contamination in spices and processed spice products commercialized in Korea. **Food Chemistry,** 107: 1283-1288.

Çon, A.H., Ayar, A. ve Gökalp, H.Y., (1998). Bazı Baharat Uçucu Yağlarının Çeşitli Bakterilere Karşı Antimikrobiyal Etkisi. ***Gıda***, 23(3): 171-175.

Dökmeci, İ., 2001. Toksikoloji. **Palme Yayıncılık**, 333-370, İstanbul.

Güler, Ç., Çobanoğlu, Z., 1994. Çevresel etkenlere bağlı olarak ortaya çıkan hastalıklar. **Sağlık Bakanlığı Sağlık Projesi Genel Müdürlüğü**, 22-31, Ankara.

Gündüz, T., 1999. **İnstrumental Analiz.** Gazi Kitapevi, Ankara.

Kaya, S., Akar, F., 1998. **Veteriner hekimliğinde toksikoloji**, Medisan Yayıncılık, 119-143, Ankara.

Klaassen, C.D., 2001. Heavy metals and heavy-metal antagonist. Goodman Gilman's The Pharmacological Basis Of Therapeutics, **Tenth Edition**, 67: 1851-1866, New York.

Liu, DHF., Liptak, BG., Bouis, PA., Enviromental Engineer's Handbook. Lewis Publishers, 214-222, New York.

Ngassoum, M. B., Ousmaila, H., Ngamo, L.T., Maponmetsem, P.M., Jirovetz, L., Buchbauer, G., 2004. Aroma compounds of essential oils of two varieties of the spice plant ocimum canum sims from Northern Cameroon. **Journal of Food Composition and Analysis,** 17: 197-204.

O' Riordan, M. J., Wilkinson, M. G., 2008. A survey of the incidence and level of aflatoxin contamination in a range of imported spice preparations on the Irish retail market. **Food Chemistry,** 107: 1429-1435.

Prasad, A.S., Oberleas, D., 1976. Trace elements in human health and disease, Vol:1 Zinc and Copper, **Academich Press**, 470, New York.

Prakash, B., Shukla, R., Singh, P., Mishra, P. K., Dubey, N. K., Kharwar, R. N., 2011. Efficacy of chemically characterized Ocimum gratissimum L. essential oil as an antioxidant and a safe plant based antimicrobial against fungal and aflatoxin B1 contamination of spices. **Food Research International,** 44: 385-390.

Soylak, M., Doğan, M., Su Kimyası. Erciyes Üniversitesi Yayınları Yayın No:120, 79- 83, Kayseri.

Şanlı, Y., 2002. Veteriner klinik toksikolojisi. **Mesipres Yayıncılık**, 744-751, Ankara.

Toroğlu, S., Dığrak, M., Kocabaş, Y. Z., 2005. Çay ve baharat olarak tüketilen *Teucrium polium* L., *Thymbra spicata* L. var. *spicata, Ocimum basilicum* L. ve *Foeniculum vulgare* miller'in uçucu yağlarının in - vitro antimikrobiyal aktivitesi ve bazı antibiyotiklerle etkileşimleri. **KSÜ Fen ve Mühendislik Dergisi,** 8(2), 36-42.

Yaşar, S., 2005. Çukurova Üniversitesi kampusunda doğal olarak yetişen bazı çok yıllık tıbbi bitkilerin toprak özellikleri ile sabit ve uçucu yağ içeriklerinin belirlenmesi. **Çukurova Üniversitesi Yüksek Lisans Tezi.**

Yiğit, N., Benli, M., 2005. Ülkemizde yaygın kullanımı olan kekik (thymus vulgaris) bitkisinin antimikrobiyal aktivitesi. **Orlab On-Line Mikrobiyoloji Dergisi,** 3(8): 1-8.

Zhao, L., Jin, Y., Ma, C., Song, H., Li, H., Wang, Z., Xiao, S., 2011. Physico-chemical characteristics and free fatty acid composition of dry fermented mutton sausages as affected by the use of various combinations of starter cultures and spices. **Meat**

Science, 88: 761-766.

Waalkes, M.P., Coogan, T.P., Barter, R.A., 1992. Toxicological principles of metal Carcinogenesis with special emphasis on cadmium. Crit. Rev. Toxicol., 22: 175-201.

WHO- World Healt Organization, 1996. Health criteria and other information. Guidelines For Drinking- Water Quality, 136-271, Geneva.

TEŞEKKÜR

Tez konumun belirlenmesinde ve çalışmamın her aşamasında bilgi, deneyimi ve yardım severliği ile bana yol gösteren, güvenini ve manevi yönden desteğini esirgemeyen Danışman Hocam Doç. Dr. Şana Sungur'a ve bir süre danışmanlığımı yapan Yrd. Doç. Dr. M. Kemal Sangün'e teşekkürü bir borç bilirim.

Deneylerimin yapılması sırasında MKÜFAM imkanlarından faydalanmamı sağladığı için Doç. Dr. Veli Uygur'a ve Yrd. Doç. Dr. Mustafa Didin'e, yine deney çalışmaları, tez yazımı ve düzenlenmesi aşamasında desteklerini esirgemeyen çok değerli meslektaşlarım, Yüksek Kimyagerler Seher Mısırlıoğlu, Abdo Özkan, Selvin Ustabaş, Hasan Arslaner'e, teşekkür ederim.

ÖZGEÇMİŞ

25 Haziran 1977 yılında Hatay'ın Antakya ilçesinde doğdum. İlk, orta ve lise öğrenimimi Antakya'da tamamladım. 1994 yılında girmiş olduğum Çukurova Üniversitesi, Fen – Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nü 1999 yılında bitirdim. 2007 yılında Mustafa Kemal Üniversitesi Fen Bilimleri Araştırma ve Uygulama Merkezinde çalışmaya başladım. 2008 yılında Mustafa Kemal Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı Analitik Kimya Bölümü Yüksek Lisans Programına yerleştim