

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

SAKARYA'DAKİ BAZI BAHARAT ÇEŞİTLERİNİN ESER
ELEMENT ANALİZİ VE ANTİOKSİDAN ÖZELLİKLERİNİN
BELİRLENMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Selin GÜMRÜKÇÜ

Kimya Anabilim Dalı

KASIM 2024

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

SAKARYA'DAKİ BAZI BAHARAT ÇEŞİTLERİNİN ESER
ELEMENT ANALİZİ VE ANTİOKSİDAN ÖZELLİKLERİNİN
BELİRLENMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Selin GÜMRÜKÇÜ

Kimya Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Hüseyin ALTUNDAĞ

Ortak Danışman: Araş. Gör. Dr. Celal CANER

KASIM 2024

Selin GÜMRÜKÇÜ tarafından hazırlanan “Bazı Baharat Örneklerinin Eser Ağır Metal İçerikleri İle Antioksidan Etkilerinin Belirlenmesi ” adlı tez çalışması 14.11.2024 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği/oy çokluğu ile Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı Analitik Bilim Dalı’nda Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Tez Jürisi

Jüri Başkanı :	Prof. Dr. Esra ALTINTIĞ Sakarya Uygulamalı Bilimler Üniversitesi	
Danışman:	Prof. Dr. Hüseyin ALTUNDAĞ Sakarya Üniversitesi	
Jüri Üyesi	Dr. Öğr. Üyesi Sevgi BALCIOĞLU Sakarya Uygulamalı Bilimler Üniversitesi	
Jüri Üyesi	Dr. Öğr. Üyesi Ali KURU Sakarya Üniversitesi	
Jüri Üyesi	Araş. Gör. Dr. Celal CANER Sakarya Üniversitesi	



ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ

Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Lisansüstü Eğitim-Öğretim Yönetmeliğine ve Yükseköğretim Kurumları Bilimsel Araştırma ve Yayın Etiği Yönergesine uygun olarak hazırlamış olduğum “BAZI BAHARAT ÖRNEKLERİNİN ESER AĞIR METAL İÇERİKLERİ İLE ANTİOKSİDAN ETKİLERİNİN BELİRLENMESİ” başlıklı tezin bana ait, özgün bir çalışma olduğunu; çalışmamın tüm aşamalarında yukarıda belirtilen yönetmelik ve yönergeye uygun davrandığımı, tezin içerdiği yenilik ve sonuçları başka bir yerden almadığımı, tezde kullandığım eserleri usulüne göre kaynak olarak gösterdiğimi, bu tezi başka bir bilim kuruluna akademik amaç ve unvan almak amacıyla vermediğimi ve 20.04.2016 tarihli Resmi Gazete’de yayımlanan Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliğinin 9/2 ve 22/2 maddeleri gereğince Sakarya Üniversitesi’nin abonesi olduğu intihal yazılım programı kullanılarak Enstitü tarafından belirlenmiş ölçütlere uygun rapor alındığını, çalışmamla ilgili yaptığım bu beyana aykırı bir durumun ortaya çıkması halinde doğabilecek her türlü hukuki sorumluluğu kabul ettiğimi beyan ederim.

(14/11/2024)

Selin GÜMRÜKÇÜ



TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimi boyunca desteğini esirgemeyen, araştırma konusunun belirlenmesinde ve tez ile ilgili tüm çalışmalarında önder olan sayın hocam Prof. Dr. Hüseyin ALTUNDAĞ'a, laboratuvar çalışmalarım boyunca, destek ve yardımlarını esirgemeyen Araş. Gör. Dr. Celal CANER'e ve Dr. Öğr. Üyesi Sevgi BALCIOĞLU'na, her türlü imkânından yararlandığım Sakarya Üniversitesi Kimya Bölümü ve çalışanlarına, yardımına ihtiyaç duyduğum her konuda hep yanımda olan değerli kardeşime ve her zaman her koşulda yanımda olan ve desteğini esirgemeyen aile bireylerine kalpten teşekkürlerimi sunarım.

Selin GÜMRÜKÇÜ



İÇİNDEKİLER

Sayfa

ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ	v
TEŞEKKÜR	vii
İÇİNDEKİLER	ix
KISALTMALAR	xi
SİMGELER	xiii
TABLO LİSTESİ	xv
ŞEKİL LİSTESİ	xvii
ÖZET	xix
SUMMARY	xxiii
1. GİRİŞ	1
2. AĞIR METALLER VE ANALİT ELEMENTLERİN ÖNEMİ	9
2.1. Tez Çalışmasında Kullanılan Ağır Metaller	9
2.1.1. Bakır	9
2.1.1.1. Bakır elementinin fiziksel ve kimyasal özellikleri	10
2.1.2. Demir	10
2.1.2.1. Demir elementinin fiziksel ve kimyasal özellikleri	11
2.1.3. Mangan	11
2.1.3.1. Mangan elementinin fiziksel ve kimyasal özellikleri	12
2.1.4. Nikel	12
2.1.4.1. Nikel elementinin fiziksel ve kimyasal özellikleri	13
2.1.5. Çinko	13
2.1.5.1. Çinko elementinin fiziksel ve kimyasal özellikleri	14
3. TEZDE KULLANILAN BAHARATLAR	15
4. ESER ELEMENTLER	17
4.1. Antioksidanlar	17
4.2. Baharatlar ve Antioksidanlar	17
4.2.1. Baharatlarda antioksidan maddeler	18
5. MATERYAL VE METOD	19
5.1. DPPH Etkisi	19
5.2. ABTS Testi	19
5.3. İndirgeme Gücü	20
5.4. Total Fenolik Madde Tayini	20
5.5. ICP-OES Analiz	20
5.6. Numunelerin Analize Hazırlanması	21
5.7. Mikrodalga Yöntemi ile Çözünürleştirme	21
5.8. Standart Referans Madde Analizi	21
5.9. Analitik Performans Parametreleri	22
6. TARTIŞMA VE SONUÇ	23
6.1. Antioksidan Çalışma	23
6.2. Ağır Metal Analizi	25
KAYNAKLAR	29

ÖZGEÇMİŞ.....	37
---------------	----



KISALTMALAR

ABTS	: 2,2'-azino-bis(3-etilbenzotiazolin-6sülfonik asit)
DPPH	: 1,1-Difenil-2-pikrilhidrazil radikali
ETAAS	: Elektrotermal Atomik Absorpsiyon Spektrometresi
FAAS	: Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometresi
GA	: Gallik asit
ICP-MS	: İndüktif eşleşmiş plazma ve kütle spektrometresi
ICP-OES	: İndüktif eşleşmiş plazma optik emisyon spektrometresi
nm	: Nanometre
RSD	: Bağlı standart sapma



SİMGELER

Cu	: Bakır
Fe	: Demir
kg	: Kilogram
mg	: Miligram
Mn	: Mangan
Ni	: Nikel
nm	: Nanometre
Zn	: Çinko



TABLO LİSTESİ

Sayfa

Tablo 3.1. Baharatların Türkçe ve Latince isimleri.....	16
Tablo 5.1. Geri Kazanım Değerleri (mg/kg).	22
Tablo 5.2. Analitik performans parametreleri.	22
Tablo 6.1. Mikrodalga sindiriminden sonra baharat numunelerindeki eser element içerikleri (mg/kg) ($X_{ort} \pm s$).....	26





ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1. Periyodik cetvelde bakır elementinin yeri.	10
Şekil 2.2. Periyodik cetvelde demir elementinin yeri.	11
Şekil 2.3. Periyodik cetvelde mangan elementinin yeri.	12
Şekil 2.4. Periyodik cetvelde nikel elementinin yeri.	13
Şekil 2.5. Periyodik cetvelde çinko elementinin yeri.	14
Şekil 3.1. Baharatların fotoğrafları; a) Köri, b) Çemen Otu , c) Yenibahar,d) Ginseng, e) Abaza otu, f) Muskat, g) Mahalep, h) Kişniş, i) Kajun Baharatı, j) Propolis, k) Mercanköşk, l) Anason, m) Kakule, n) Haşhaş, o) Lavanta, p) Tarhun, q) Sinirotu, r) Hayıt Tohumu, s) Karabaş Otu, t) Çivanperçemi	15
Şekil 6.1. Baharatların antioksidan aktivite sonuçları. A1 ve A2) DPPH radikal süpürme aktivitesini farklı ölçeklerde temsil eder; B1 ve B2) ABTS radikal süpürme aktivitesini farklı ölçeklerde temsil eder; C) İndirgeme gücü sonuçlarını temsil eder ve D) Toplam fenolik konsantrasyonu temsil eder.	25



SAKARYA'DAKİ BAZI BAHARAT ÇEŞİTLERİNİN ESER ELEMENT ANALİZİ VE ANTİOKSİDAN ÖZELLİKLERİNİN BELİRLENMESİ

ÖZET

Baharatlar günümüzde hem yemeklere hem de ait oldukları yemek kültürüne göre kimlik belirlemektedir. Temelde aynı malzemeden yapılmış bir yemek baharat yardımı ile bulunan yöreye özgü lezzet alır. Günümüzde yemekler içerisine birden fazla baharat çeşidi kullanılmaktadır. Baharat çeşitleri tat, koku ve renk bakımından çeşitlilik sağlamaktadır. Bazı baharatlar içerisinde bulunan etkin maddelerden dolayı ilaç etkisi yapmakta ve yemek içerisindeki etkenlere karşı koruma sağlamaktadır.

Bu çalışmamızda Sakarya'da bulunan Kişniş (*Coriandrum sativum*), Muskat (*Myristica fragrans*), Köri (*Köri*), Abazaotu (*Satureja hortensis*), Mahlep (*Prunus mahaleb*), Ginseng (*Panax ginseng*), Propolis (*Propolis*), Haşhaş (*Papaver somniferum*), Kaju baharatı (*Kajun baharatı*), Çemen otu (*Trigonella foenumgraecum*), Anason (*Illicium verum*), Sinirotu (*Plantago*), Lavanta (*Lavandula angustifolia*), Hayıt tohumu (*Vitex agnus-castus*), Karabaş otu (*Lavandula stoechas*), Yenibahar (*Pimenta dioica*), Kakule (*Elettaria cardamomum*), Tarhun (*Artemisia dracunculus*), Mercanköşk (*Origanum majorana*) ve Çivanperçemi (*Achillea millefolium*) baharat örnekleri alınmıştır. Yapılan çalışmalar arasında çalışması çok yapılmamış olan baharatların seçilmesine özen gösterilmiştir. Sakarya çevresinden alınan baharatlar uygun koşullar sağlanarak etüvde kurutuldu. Etüvde kurutulan baharatlarımızın homojen bir halde olması için öğütülme işlemi yapılmıştır.

Çalışmamızda Sakarya'dan alınan 20 farklı baharat örneklerinin içeriğindeki Cu, Fe, Mn, Ni ve Zn eser element ve antioksidan içerikleri incelenmiştir. Doğada farklı formlarda bulunan birçok element mevcuttur ve bu elementlerin görevleri vücutta farklı işlevleri yerine getirmeleridir. Kimyasal, moleküler düzeyde hücre fonksiyonları ve biyolojik açıdan oldukça önemlidirler. Bazı elementler iz/eser element olarak adlandırılmaktadır. Miktarı az olduğu için böyle adlandırılan elementler hücresel yapıların stabilizasyonu için yani kararlı hale getirilebilmeleri için oldukça önemlidir. Eksikliklerinde ise hastalıklara neden olabilmektedir.

Aynı araştırma çalışması içinde baharatlardaki hem antioksidan kapasitelerin hem de esansiyel ağır metallerin (Cu, Fe, Mn, Ni, Zn) içeriklerinin değerlendirilmesi, bunların sağlık üzerindeki etkilerinin kapsamlı bir değerlendirmesi için çok önemlidir. Bu metaller çeşitli biyolojik işlevler için gerekli olmasına rağmen aşırı miktarlarda toksik hale gelebilir. Bu nedenle, antioksidan özelliklerinin yanı sıra konsantrasyonlarını anlamak, baharatların besinsel ve tedavi edici yararları hakkında bilgi sağlar. Bu ikili analiz, baharatların güvenli metal alımı seviyelerini aşmadan sağlığa olumlu katkıda bulunmasını sağlamaya yardımcı olur. Bu çalışmada 20 farklı baharatın antioksidan ve ağır metal içerikleri ölçülmüş ve karşılaştırmalı olarak sunulmuştur.

Baharat örneklerinin çözünürleştirilmesinde mikrodalga çözünürleştirme yöntemi kullanılmıştır. Kurutulan baharat örneklerinden yaklaşık 1,0 g tartım alınarak, üzerine 8 mL HNO₃-H₂O₂ (6:2, v/v) karışımı eklenmiş ve 10 dakika bekletilmiştir. Mikrodalga

sistemi için sindirim koşulları 250 W için 2 dk, 0 W için 2 dk, 250 W için 6 dk, 400 W için 5 dk, 550 W için 8 dk, havalandırma: 8 dk olarak uygulanmıştır. Soğutulduktan sonra elde edilen solüsyonlar 1 M HNO₃ ile 25 ml'ye tamamlanmıştır.

Geri kazanım değerleri standart referans madde kullanılarak analiz edilmiştir. Her bir metalin tespit sınırı, doğrusal aralığı, denklemi ve korelasyon katsayısı tespit edilmiş Zn en düşük tespit sınırına sahipken Fe en yüksek değere sahiptir. Ayrıca tüm metaller için yüksek korelasyon katsayıları sağlanmıştır.

Mikrodalga çözünürleştirme yönteminin tercih edilmesinin sebebi daha kolay, basit ve güvenilir bir yöntem olmasından kaynaklanmaktadır. Mikrodalga çözünürleştirme yöntemi sonrasında eser elementler ICP-OES ile tayin edilmiştir. Önerilen yöntemin doğruluğu, elma yaprağı sertifikalı referans malzeme kullanarak gerçekleştirilmiştir.

Baharat örneklerinde element konsantrasyonları ortalama (Cu), (Fe), (Mn), (Ni), (Zn) sırasıyla 1,35-28,45, 30,3-857,68, 2,28-539,7 0,4-4,73, 3,35-76,68 mg/kg olarak bulunmuştur.

Antioksidanlar kısaca vücutta meydana gelen serbest radikallerle mücadele içindeki moleküller olarak tanımlanabilir. Serbest radikallerin sayısındaki artışın başta şeker hastalığı, kalp hastalıkları ve kanser gibi yaşamı tehdit edici rahatsızlıklar ile ilişkili olduğu unutulmamalıdır. Ancak vücudun kendi ürettiği antioksidanlar normal metabolizma sonucu oluşan serbest oksijen radikallerinin savunulmasında oldukça etkili moleküllerdir. Antioksidan maddeler aynı zamanda özellikle meyve ve sebzeler olmak üzere birçok besin içerisinde de yer alır. Bu gıdaların içerisinde bulunan bazı E ve C vitamini gibi antioksidan vitaminler de bu şekilde görev yapabilmeleri nedeniyle bir adım öne çıkarlar. Antioksidan içerikli koruyucular aynı zamanda gıda endüstrisi için de oldukça önemlidir ve paketlenen gıdaların raf ömrünün uzatılmasında kullanılır.

Serbest radikaller vücutta metabolik aktivite sonucu sürekli olarak oluşan maddelerdir. Antioksidan moleküller olmadan serbest radikaller çok kısa sürede hücresel hasara neden olarak yaşamı tehdit edici bir süreç ortaya çıkarabilir. Ancak serbest radikallerin bazı vücut işlevleri için kritik rol oynadığı unutulmamalıdır. Örnek olarak bağışıklık sisteminin bazı hücreleri, enfeksiyona neden olan mikropların ortadan kaldırılması için serbest radikalleri kullanır. Vücutta serbest radikallerin sayısının antioksidan madde içeriğinden daha yüksek oranda bulunması halinde oksidatif stres adı verilen bir durum ortaya çıkar. Uzamış bir oksidatif stres süreci başta DNA olmak üzere çeşitli önemli moleküllerin hasarlanması ile sonuçlanır. Bu süreç bazı durumlarda ise hücre ölümü ile sonlanabilir. DNA hasarının yaşlanma sürecinde oldukça etkili bir durum olduğu düşünülür. Oksidatif stres sonucu meydana gelen DNA hasarı aynı zamanda kanser gibi bazı rahatsızlıklara yatkınlığı artırabileceği için dikkatli olunmalıdır. Çeşitli yaşam tarzı alışkanlıkları, stres ve diğer çevresel faktörler vücutta meydana gelen serbest radikal miktarının ve oksidatif stres düzeyinin artmasına neden olabilir.

Antioksidanların içeriklerinin belirlenmesinde ise birden fazla yöntem kullanılmaktadır. Bu çalışmamızda baharatların antioksidan içeriklerinin belirlenmesi için DPPH etkisi, ABTS testi, indirgenme gücü ve total fenolik madde yöntemi tercih edilmiştir. Her bir yöntem içerisinde kullanılan standart referans maddeler ayrı olarak kullanılmıştır. Bunun sebebi ise kullanılan yöntemlerin alkol/su bazlı yöntemler olmasından kaynaklanmaktadır.

Çalışmada baharatların etanol ekstraktlarının antioksidan içeriği ilk olarak DPPH, ABTS, indirgeme gücü ve toplam fenolik içerik testleri ile değerlendirilmiştir. Çalışma

kapsamında baharatların su ekstraktları da test edilmiştir ancak antioksidan kapasitesinin düşük olması nedeniyle etanol kullanılmıştır.

Antioksidan yöntemleri arasında DPPH Etkisi, ABTS Testi ve İndirgenme gücünde Propolis, sinirotu ve yenibahar yüksek antioksidan özelliği gösterirken, total fenolik madde yönteminde ise propolis yenibahar ve sinirotu yüksek antioksidan özelliği göstermiştir. Total fenolik madde içerisindeki yenibaharın sinirotundan yüksek çıkmasının sebebi daha yüksek fenolik içermesinden kaynaklanmaktadır. Bunun anlamı ise Yenibahar baharatının suda çözünen maddeleri sinirotu baharatına göre daha fazla olmasından ileri gelmektedir.

Bu sonuçlar dikkate alındığında baharatlar içerisindeki eser element ve antioksidan içeriklerine bakıldığında literatür değerleri ile karşılaştırılmış, antioksidan ve eser element arasında bir korelasyon bulunmamıştır.





TRACE ELEMENT ANALYSIS AND DETERMINATION OF ANTIOXIDANT PROPERTIES OF SOME SPICE VARIETIES IN SAKARYA

SUMMARY

Today, spices determine the identity of both the dishes and the food culture they belong to. A dish made from basically the same ingredients takes on the flavor of the region with the help of spices. Nowadays, more than one type of spice is used in dishes. Spice varieties provide diversity in terms of taste, smell and color. Some spices have a medicinal effect due to the active substances they contain and provide protection against the factors in the food.

In this study, we examined Coriander (*Coriandrum sativum*), Nutmeg (*Myristica fragrans*), Curry (Curry), Abazawort (*Satureja hortensis*), Mahlep (*Prunus mahaleb*), Ginseng (*Panax ginseng*), Propolis (Propolis), Poppy (*Papaver somniferum*) found in Sakarya, Cashew spice (Cajun spice), Fenugreek (*Trigonella foenumgraecum*), Anise (*Illicium verum*), Plantain (*Plantago*), Lavender (*Lavandula angustifolia*), Chaste seed (*Vitex agnus-castus*), Black pepper (*Lavandula stoechas*), Allspice (*Pimenta dioica*), Cardamom (*Elettaria cardamomum*), Tarragon (*Artemisia dracunculus*), Marjoram (*Origanum majorana*) and Yarrow (*Achillea millefolium*) spice samples were taken. Our spice samples dried in the oven were homogenized after providing appropriate conditions.

In our study, the Cu, Fe, Mn, Ni and Zn trace element and antioxidant contents of 20 different spice samples taken from Sakarya were examined. There are many elements found in different forms in nature, and the functions of these elements are to perform different functions in the body. They are very important in terms of cell functions and biology at the chemical, molecular level. Some elements are called trace elements. Elements named as such because of their low amounts are very important for the stabilization of cellular structures. Deficiencies can cause diseases.

Evaluating both antioxidant capacities and essential heavy metals (Cu, Fe, Mn, Ni, Zn) contents in spices within the same research study is crucial for a comprehensive evaluation of their effects on health. Although these metals are essential for a variety of biological functions, they can become toxic in excessive amounts. Therefore, understanding their antioxidant properties as well as their concentrations provides insight into the nutritional and therapeutic benefits of spices. This dual analysis helps ensure that spices contribute positively to health without exceeding safe metal intake levels. In this study, antioxidant and heavy metal contents of 20 different spices were measured and presented comparatively.

Microwave solubilization method was used to solubilize spice samples. Approximately 1.0 g of dried spice samples was weighed, 8 mL HNO₃-H₂O₂ (6:2, v/v) mixture was added and left for 10 minutes. Digestion conditions for the microwave system were 2 min for 250 W, 2 min for 0 W, 6 min for 250 W, 5 min for 400 W, 8 min for 550 W, and aeration: 8 min. After cooling, the obtained solutions were made up to 25 ml with 1 M HNO₃.

Recovery values were analyzed using standard reference material. The detection limit, linear range, equation and correlation coefficient of each metal were detected. Zn has the lowest detection limit, while Fe has the highest value. Additionally, high correlation coefficients were provided for all metals.

The reason why the microwave solubilization method is preferred is that it is an easier, simpler and more reliable method. After the microwave solubilization method, trace elements were determined by ICP-OES. The accuracy of the proposed method was achieved using apple leaf certified reference material.

Average element concentrations in spice samples (Cu), (Fe), (Mn), (Ni), (Zn) are 1.35-28.45, 30.3-857.68, 2.28-539.70, respectively. It was found to be 4-4.73, 3.35-76.68 mg/kg.

Antioxidants can be briefly defined as molecules that fight against free radicals occurring in the body. It should not be forgotten that the increase in the number of free radicals is associated with life-threatening diseases such as diabetes, heart diseases and cancer. However, antioxidants produced by the body itself are molecules that are very effective in defending free oxygen radicals formed as a result of normal metabolism. Antioxidants are also found in many foods, especially fruits and vegetables. Antioxidant vitamins such as some vitamins E and C found in these foods also stand out because they can function in this way. Preservatives containing antioxidants are also very important for the food industry and are used to extend the shelf life of packaged foods.

Free radicals are substances that are constantly formed as a result of metabolic activity in the body. Without antioxidant molecules, free radicals can cause cellular damage in a very short time, resulting in a life-threatening process. However, it should not be forgotten that free radicals play a critical role in some body functions. For example, some cells of the immune system use free radicals to eliminate microbes that cause infection. If the number of free radicals in the body is higher than the antioxidant substance content, a condition called oxidative stress occurs. A prolonged process of oxidative stress results in damage to various important molecules, especially DNA. In some cases, this process may end with cell death. DNA damage is thought to be a very effective condition in the aging process. Care should be taken because DNA damage resulting from oxidative stress may also increase the susceptibility to some diseases such as cancer. Various lifestyle habits, stress and other environmental factors may cause an increase in the amount of free radicals and the level of oxidative stress in the body.

More than one method is used to determine the content of antioxidants. In this study, DPPH effect, ABTS test, reducing power and total phenolic substance methods were preferred to determine the antioxidant contents of spices. Standard reference materials used in each method were used separately. The reason for this is that the methods used are alcohol/water based methods.

In the study, the antioxidant content of ethanol extracts of spices was first evaluated by DPPH, ABTS, reducing power and total phenolic content tests. Water extracts of spices were also tested within the scope of the study, but ethanol was used due to its low antioxidant capacity.

Among the antioxidant methods, propolis, plantain and allspice showed high antioxidant properties in the DPPH Effect, ABTS Test and Reducing Power, while in the total phenolic substance method, propolis, allspice and plantain showed high

antioxidant properties. The reason why allspice is higher than plantain in total phenolic content is due to its higher phenolic content. This means that allspice spice has more water-soluble substances than plantain spice.

Considering these results, when the trace element and antioxidant contents in the spices were compared with the literature values, no correlation was found between antioxidants and trace elements.





1. GİRİŞ

Organizmalar, nefes alma, metabolik işlevler ve besinlerin bozulması gibi doğuştan gelen faaliyetlerden hem de enfeksiyonlar, psikolojik stres gibi dış tehditlerden kaynaklanan radikaller nedeniyle evrensel olarak moleküler bozulma yaşarlar. Antioksidanların yetersiz olduğu senaryolarda bu radikaller, hücresel inflamasyonla sonuçlanabilecek ve diyabet, hipertansiyon, felç ve kanser gibi durumlara yol açabilecek bir dizi reaksiyonu hızlandırır. Antioksidanlar, nitrik oksit sentaz ve ksantin oksidaz gibi reaktif oksijen türlerinin (ROS) üretilmesinden sorumlu enzimlerden kaynaklanan radikalleri nötralize ederek etki gösterir. Bu antioksidanlar, hücrelerdeki radikal aktivitenin ortaya çıkardığı zararlı molekülleri yok eder. Glutasyon peroksidaz, süperoksit dismutaz ve katalaz gibi doğal antioksidanlar tarafından üretilen bu koruyucu maddeler, C vitamini, E vitamini, selenyum, karotenoidler ve likopen dahil olmak üzere gıda alımı ve takviyeleri yoluyla elde edilebilen antioksidanların diyet kaynakları tarafından desteklenir. Bu antioksidanların başlıca besin kaynakları, özellikle ROS'a karşı koyan sebzeleri, meyveleri, bitkileri, baharatları ve tahılları kapsar. Ek olarak, çeşitli bitkilerin sitokinlerin ve kemokinlerin oluşumunu baskılayarak ve sinyal proteinlerinin fosforilasyonunu engelleyerek, böylece iltihaplanma ile bağlantılı genlerin transkripsiyonunu arttırarak klinik ve laboratuvar çalışmaları yoluyla iltihabı hafiflettiği gösterilmiştir [1-3].

Baharatlar hem gıdaların korunması hem de tıbbi özellikleri nedeniyle binlerce yıldır dünya çapında kullanılmaktadır. Modern bilim, bu geleneksel kullanımları doğrulamak ve anlamak için çeşitli yöntemler geliştirmiştir. Özellikle baharatların biyoaktif bileşenleri serbest radikallere ve reaktif oksijen türlerine karşı koruyucu etkileri nedeniyle dikkat çekmektedir [4-5].

Son yıllardaki çalışmalar gıdalardaki yüzlerce maddenin, özellikle bitki bazlı olanların antioksidan potansiyelini değerlendirmeye odaklanmıştır. Gıdalarda kullanılan doğal antioksidanlar arasında askorbik asit, tokoferol, bitkisel yağlar, flavonoidler ve baharatlar bulunur. Bunlar, kardiyovasküler hastalıklar ve bazı kanser risklerinin azaltılmasında çok önemli bir rol oynamaktadır [6].

Özellikle biberiye gibi baharatlar, sentetik antioksidanlara kıyasla daha yüksek antioksidan etkiler göstermiştir. Doğal antioksidanlara yönelme, sağlıkla ilgili kaygılar nedeniyle sentetik antioksidanlara olan ilginin ve kullanımın azalmasına yol açmış, hatta bazı ülkeler ilgili sağlık riskleri nedeniyle bunların kullanımını yasaklamıştır⁷. Bu durum bütillenmiş hidroksitoluen (BHT) gibi sentetik antioksidanlar söz konusu olduğunda belirgin olmuş ve insan sağlığı üzerinde oluşan etkilerinden dolayı endişeler nedeniyle incelemeler artmış ve zorluklar ile karşı karşıya kalınmıştır [8].

Bu çalışmada köri, çemen otu, yenibahar, ginseng, abaza otu, hindistan cevizi, mahlep, kişniş, kajun baharatı, propolis, mercanköşk, anason, kakule, haşhaş, lavanta, tarhun, sinirotu, hayıt tohumunun antioksidan etkileri ve ağır metal içerikleri anlatılmaktadır. Şekil 3.1 ve Tablo 3.1'de sırasıyla bu çalışmada kullanılan baharatların görselleri ve Latince adları gösterilmektedir. Köri; kişniş, zencefil, zerdeçal, karabiber, kimyon ve kırmızı biber tozunun karışımını içeren bir baharat çeşididir. Bu kombinasyon, kan şekeri seviyelerinin dengelenmesine yardımcı olabilecek zerdeçaldaki kurkumin gibi çeşitli fitokimyasallar açısından zengindir. Karabiberdeki alkaloidler antitümör, antioksidan ve antienflamatuar özellikler gösterir. Düzenli köri tüketimi, özellikle savunmasız popülasyonlarda, kardiyovasküler hastalık, diyabet, hipertansiyon ve böbrek hastalığı gibi bulaşıcı olmayan hastalıkların riskini potansiyel olarak azaltabilir [9-13].

Çemen otu (*Trigonella foenumgraecum*), antienflamatuar ve antioksidan özelliklere sahip fitokimyasal maddeler içerir. Çemen otu içinde bulunan Diosgenin'in kanser karşıtı potansiyel faydaları vardır ve kan şekeri seviyelerinin yönetilmesine yardımcı olabilir. Çemen otunun düzenli tüketimi aynı zamanda kardiyovasküler riskleri azaltabilir ve diyabet ve artrit gibi kronik durumların yönetilmesine yardımcı olabilir [14-15].

Pandey ve meslektaşları, ıslatma, çimlendirme ve kavurma gibi farklı yöntemler kullanılarak işlenen Çemen otu tohumlarını analiz etti. Toplam fenolik içerik ve antioksidan aktivite, ham tohum ununa kıyasla işleme ile arttı. Spesifik olarak, ıslatılmış, çimlendirilmiş ve kavrulmuş tohum unlarının fenolik içeriği, ham tohum ununda 45,4 mg'a karşılık, numunenin gramı başına sırasıyla 54,4, 80,8 ve 48,5 mg gallik asit eşdeğerydi. Antioksidan aktiviteler, ham unda %18,1 iken, ıslatılmış, çimlendirilmiş ve kavrulmuş unlarda sırasıyla %60,7, %73,9 ve %32,0 olmuştur.

Ayrıca işleme, ham tohumlarla karşılaştırıldığında fitik asit içeriğini önemli ölçüde azalttı [14].

Karanfil, tarçın, hindistan cevizi ve biber gibi çeşitli baharatların lezzetini taklit eden tek bir baharat olan yenibahar (*Pimenta dioica*), antioksidan ve antienflamatuar özellikler sunan öjenol içerir. Bu bileşikler potansiyel olarak diyabet ve kardiyovasküler hastalıklar gibi kronik hastalık riskini azaltabilir. Yenibaharın yemek pişirmede düzenli kullanımı, genel sağlık yararlarına katkıda bulunurken yiyeceklerin lezzetini de artırabilir [16].

El Rayess ve meslektaşları, Lübnan mutfağında yaygın olarak kullanılan tarçın ve karanfil gibi 21 baharatın fenolik içeriğini ve antioksidan kapasitesini karışımlarıyla birlikte değerlendirdi. Ekstraksiyon solventi olarak su ve etanol kullanıldı. Karanfil en yüksek polifenol içeriğine ($173,7 \pm 2,98$ mg GAE/g DM) sahip olup ABTS ve DPPH testlerinde en yüksek antioksidan kapasitesini göstermiştir. Baharatların polifenol içerikleri ile antioksidan aktiviteleri arasında anlamlı pozitif bir korelasyon bulundu. Ek olarak tarçın, zerdeçal ve karanfil gibi baharatlar patojenlere karşı $2,4 \mu\text{g/mL}$ 'den daha düşük minimum inhibitör konsantrasyonlarla (MIC) güçlü antimikrobiyal aktivite gösterdi. Bu sonuçlar, Lübnan mutfağındaki baharatların zengin fenolik içeriğini ve sağlık açısından faydalarını vurgulamaktadır [17].

Ginseng (*Panax ginseng*), vücudun stresi yönetmesine yardımcı olan adaptojenik özellikleriyle ünlüdür. Bilişsel işlevi ve bağışıklık tepkisini iyileştirdiği gösterilen ginsenosidler içerir ve ayrıca potansiyel antienflamatuar ve antioksidan özelliklere sahiptir. Düzenli ginseng alımı enerji seviyelerini artırabilir ve kronik yorgunluk semptomlarının yönetilmesine ve üst solunum yolu enfeksiyonlarının önlenmesine yardımcı olabilir [18-19].

Ginseng'in (*Panax ginseng*) antioksidan özelliklerine odaklanan bir çalışmada, ginsenosidler ve diğer ikincil metabolitler de dahil olmak üzere ginseng ve türevlerinin çeşitli kronik hastalıklarda ROS'ların düzenlenmesinde etkili olduğu bulunmuştur. Bu düzenleme, ginsengin normal hücrelere zarar vermeden kanser hücrelerinde oksidatif stresi seçici olarak azaltma yeteneğinden kaynaklanmaktadır. Araştırma aynı zamanda ginseng'in ROS aracılı sinyal yollarını etkileme potansiyelini de vurgulamaktadır ve oksidatif stres ve ilgili kronik durumların yönetilmesinde umut verici rolünü ortaya koymaktadır [20].

Lamiaceae familyasının bir parçası olan, geleneksel olarak tıbbi bitki olarak kullanılan Abaza otu (*Satureja hortensis*), uyarıcı, gaz giderici ve afrodizyak görevi görmektedir [21].

Muskat (*Myristica fragrans*), ruh halini iyileştirebilen ve beyin sağlığını iyileştirebilen psikoaktif özelliklere sahip miristisin ve elemisin içerir. Aynı zamanda antienflamatuar ve antibakteriyel özelliklere de sahiptir, bu da onu ağrı kesici ve enfeksiyon kontrolünde faydalı kılar. Orta miktarlarda düzenli tüketim, sindirime yardımcı olabilir ve yaygın sindirim bozukluklarını hafifletebilir [22-23].

Mahalep (*Prunus mahaleb*) antioksidanlar ve vitaminler açısından zengindir. Geleneksel olarak tatlıların ve hamur işlerinin lezzetini arttırmak için kullanılmıştır ve hafif antienflamatuar özelliklere sahip olduğuna inanılmaktadır. Daha az çalışılmış olsa da mahlebin antioksidan içeriği nedeniyle kalp sağlığını desteklediği ve cilt canlılığını arttırdığı öne sürülmektedir [24].

Kişniş (*Coriandrum sativum*), iltihaplanmayı azaltmaya ve enfeksiyonla savaşmaya yardımcı olan yüksek antioksidan içeriği nedeniyle sağlık açısından çeşitli faydalar sunmaktadır. Ayrıca şişkinlik ve diğer sindirim rahatsızlıklarının giderilmesine yardımcı olan sindirime faydalarıyla da bilinmektedir. Ayrıca kişniş tohumları kolesterolü düşürerek kan şekeri seviyelerinin düzenlenmesine ve kalp sağlığının iyileştirilmesine yardımcı olmaktadır [25].

Sarımsak, kırmızı biber, karabiber, soğan ve kırmızı biberden oluşan Cajun baharat karışımı, yemeklerin lezzetini artırmanın yanı sıra sağlığa da fayda sağlıyor. Bu baharatların kombinasyonu antioksidanlar, antienflamatuar özellikler sağlar ve metabolizmayı hızlandırabilmektedir. Bu, kalp sağlığının iyileştirilmesine ve kilo kontrolüne yardımcı olabilmektedir [26-30].

Arılar tarafından toplanan reçineli bir madde olan propolis, flavonoidler ve fenolik bileşikler açısından zengindir ve ona güçlü antimikrobiyal, antifungal ve antiviral özellikler kazandırır. Bağışıklık sistemini güçlendirici etkileri nedeniyle yaygın olarak kullanılır ve yaraları iyileştirmede, yanıkları tedavi etmede ve cilt koşullarını iyileştirmede potansiyel gösterdiği gösterilmiştir. Propolis ayrıca kronik hastalıkların önlenmesine yardımcı olabilecek antiinflamatuar ve antioksidan etkiler de sergiler [31].

Yaygın olarak tatlı mercanköşk olarak bilinen mercanköşk (*Origanum majorana*), gastrointestinal rahatsızlıkların, öksürüklerin ve bronş hastalıklarının tedavisinde geleneksel kullanımıyla ünlüdür. Kurkumin gibi fitokimyasallar açısından zengin olan bu bitki, diyabet ve Alzheimer hastalığının tedavisinde potansiyel faydalar göstermiştir ve antikanser, antihiperkolesterolemik ve antihipertansif özellikler sergilemektedir. Ek olarak mercanköşk antimikrobiyal, antioksidan, böcek öldürücü ve antifungal etkiler sunarak şifalı bir bitki olarak değerini artırır [32-33].

Anason (*Illicium verum*), antimikrobiyal ve antioksidan özellikleriyle bilinir, bu da onu gıda kaynaklı patojenleri ve lipid oksidasyonunu önleyerek gıda ürünlerinin raf ömrünü uzatabilen gıdaların korunması için uygun bir seçenek haline getirir [34].

Kakule ((*Elettaria cardamomum*), şişkinliği ve hazımsızlığı gidermek de dahil olmak üzere sindirime yardımcı özellikleriyle ünlüdür. Ayrıca kan basıncını kontrol etmeye yardımcı olabilecek idrar söktürücü özelliklere de sahiptir. Aromatik baharat, ağız sağlığı sorunlarını tedavi etmek için güçlü bir antiseptik olan sineol içerir ve antioksidan özellikleri kardiyovasküler sağlığı iyileştirebilir [35].

Haşhaş tohumları (*Papaver somniferum*), sindirime yardımcı olan ve kan şekeri seviyelerinin stabilize edilmesine yardımcı olabilecek iyi bir çözünmeyen lif kaynağıdır. Kalp sağlığına faydalı bir omega-6 yağ asidi olan linoleik asit içerirler. Ayrıca haşhaş tohumlarının sakinleştirici etkileri vardır ve bazen uykusuzluk ve kaygı tedavisinde kullanılır [36]. Lavanta (*Lavandula angustifolia*), genellikle kaygı, mantar enfeksiyonları, alerji ve depresyon tedavisinde kullanılan sakinleştirici ve rahatlatıcı etkileriyle ünlüdür. Esansiyel yağları cilt tahrişlerini ve yanıklarını iyileştirmede ve cildin gençleşmesini desteklemede etkilidir. Lavanta (*Lavandula angustifolia*) ayrıca ağrıyı ve iltihabı hafifletebilen antienflamatuar ve antiseptik özelliklere de sahiptir [37]. Tarhun (*Artemisia dracunculus*), iştahı artırmada ve sindirim fonksiyonunu iyileştirmede faydalı bir baharattır. Enfeksiyonları önlemeye yardımcı olan doğal antifungal ve antibakteriyel özelliklere sahiptir. Bitki ayrıca serbest radikal hasarına karşı koruma sağlayan ve genel sağlığı iyileştiren antioksidanlar açısından da zengindir. Hafif sakinleştirici etkisi uyku bozukluklarını ve kaygıyı hafifletmeye yardımcı olabilir [38]. Sinirotu (*Plantago*), antioksidan ve antienflamatuar özelliklerine katkıda bulunan fenolik bileşikler, flavonoidler, alkaloidler ve terpenoidler dahil olmak üzere çeşitli biyoaktif bileşikler içerir. Dünya Sağlık Örgütü tarafından tanınan sinirotu (*Plantago*), müshil olarak kullanıldığı gibi, hiperkolesterolemiyi tedavi etmek

ve kan şekeri düzeylerini düşürmek için de kullanılmaktadır [39-40]. Bitkisel tıpta sıklıkla kullanılan Hayıt tohumunun (*Vitex agnus-castus*) özellikle kadınlarda hormonal dengesizlikleri düzenleyerek menopoz semptomlarını hafifletmesiyle bilinmektedir. Ayrıca ruh halini iyileştirebilen ve menstruasyona bağlı göğüs ağrısını azaltabilen dopaminerjik etkiler de sergiler. Ek olarak hayıt tohumu, sivilceyi azaltmaya ve cilt sağlığını iyileştirmeye yardımcı olabilecek antienflamatuar özelliklere sahiptir [41-42]. Karabaş otu (*Lavandula stoechas*), dikkate değer antibakteriyel ve antioksidan etkiler sergilemektedir. İlaça dirençli türler de dahil olmak üzere belirli nozokomiyal patojenlere karşı özellikle etkilidir ve önemli miktarda antioksidan aktivite sunarak tıbbi ve terapötik uygulamalara yönelik potansiyelini artırır [43]. Civanperçemi (*Achillea millefolium*), kanamayı durdurma ve yaraları iyileştirme yeteneği nedeniyle oldukça değerli bir baharat olarak bilinmektedir. Aynı zamanda antienflamatuar ve antispazmodik etkilere sahiptir, bu da onu sindirim sorunlarının ve adet kramplarının tedavisinde etkili kılmaktadır. Civanperçemi'nin acı bileşikleri iştahı uyarır ve sindirim ve safra kesesi fonksiyonlarını iyileştirir. Sakinleştirici etkileri aynı zamanda cilt bakımında da faydalıdır; ciltteki iltihapların ve tahrişlerin tedavisine yardımcı olmaktadır [44].

Ağır metaller yoğunluğu sudan daha yüksek olan metalik elementlerdir [45]. Esansiyel eser elementleri ve toksik kirleticileri kapsayan eser ağır metallerin sınıflandırılması, bunların fiziksel özelliklerine, canlı organizmalar üzerindeki toksisitesine ve kimyasal reaktivitesine dayanmaktadır [46]. Bakır, demir ve çinko gibi temel eser elementler fizyolojik işlevlerde ve metabolik düzenlemede önemli roller oynar, ancak aşırı alımları sağlık sorunlarına yol açabilmektedir [47]. Bu arada arsenik, kadmiyum, kurşun ve cıva düşük konsantrasyon seviyelerinde bile toksik etkiler göstermektedir [48]. Ağır metal kirliliği ağırlıklı olarak fosil yakıtların yanması ve endüstriyel atık su gibi insan faaliyetlerinden kaynaklanmakta olup, insan sağlığını ve çevreyi olumsuz yönde etkileyebilmektedir [49]. Ağır metallere maruz kalmanın canlı organizmalarda çeşitli olumsuz sağlık etkilerine yol açabileceği göz önüne alındığında, farklı örneklerde ağır metal konsantrasyonlarını belirlemek için etkili yöntemlerin araştırılması zorunludur [50]. Kadmiyum (Cd), krom (Cr), bakır (Cu), demir (Fe), kurşun (Pb), manganez (Mn) ve çinko (Zn) dahil eser miktarda ağır metaller baharatlarda yaygın olarak bulunur [51-52]. Kadmiyum ve kurşun, zerdeçal, kırmızı biber, zencefil ve kişniş gibi çeşitli baharatlarda bazen izin verilen sınırların üzerinde

bulunmuştur [53]. Karabiber, fesleğen, kekik, kırmızı biber, maydanoz ve biberiye gibi baharatlarda krom tespit edilmiş; düzeyler numuneler arasında farklılık göstermiştir [54]. Baharatlarda genellikle kabul edilebilir sınırlar dahilinde bakır, demir, manganez ve çinko da tespit edilmiştir [55]. Ağır metal seviyeleri baharat numuneleri ve coğrafi konumlar arasında farklılık gösterdiğinden, baharatlarda ağır metallerin yüksek varlığı sağlık riskleri konusunda endişelere yol açmakta ve tüketici güvenliğini sağlamak için daha fazla düzenlemeye duyulan ihtiyacın altını çizmektedir [56].

Ağır metaller, zararlı oksijen radikalleri üreterek bitkilerde oksidatif hasara neden olabilir. Ancak bitkiler bu toksik metallerle mücadele etmek ve metal seviyelerini gerekli aralıkta tutmak için karmaşık antioksidan sistemler geliştirmiştir [57]. Bitkilerdeki hem enzimatik hem de enzimatik olmayan antioksidanlar, serbest radikallerin temizleyicisi olarak işlev görür ve hücrelerde ağır metal birikmesinin olumsuz etkilerini hafifletmeye yardımcı olmaktadır [58]. Souza-Talarico ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada insanlarda yüksek kadmiyum ve kurşun konsantrasyonları, düşük antioksidan kapasite ve zayıf işleyen hafıza arasında bir korelasyon bulmuşlardır [59]. Flora ve arkadaşları hastalıkların önlenmesi ve ağır metal zehirlenmesinden klinik iyileşme için ağır metalleri şelatlamak üzere doğal ve sentetik antioksidanlardan yararlanmış, böylece hücresel antioksidan savunma mekanizmalarının potansiyelini arttırmıştır [60]. Killian ve arkadaşları çocuklarda ağır metallerle yüksek maruz kalma ile oksidatif stres arasında bir bağlantı gözlemlemişler ancak antioksidan alımının koruyucu bir etkisini bulamamışlardır [61].

Araştırma kapsamında, söz konusu baharatların bakır (Cu), demir (Fe), manganez (Mn), nikel (Ni) ve çinko (Zn) konsantrasyonları ve antioksidan aktiviteleri ölçüldü. Bu tür bilimsel araştırmalar, doğal ürünlerin kullanımını teşvik etmenin yanı sıra gıda güvenliği standartlarının geliştirilmesine de katkıda bulunarak tüketiciler için daha sağlıklı ve güvenli gıda seçeneklerinin önünü açmaktadır.



2. AĞIR METALLER VE ANALİT ELEMENTLERİN ÖNEMİ

Özkütlesi 5 g/mL’ ten büyük olan, fiziksel, kimyasal, biyolojik özellikleri birbirinden farklı olabilen, canlılar üzerinde toksik etkileri bulunabilen periyodik cetveldeki altmıştan fazla metali içeren grup ağır metaller olarak bilinir [82]. Ağır metallere örnek olarak verilebilecek metallere bazıları şunlardır; Cu (bakır), Fe (Demir), Mn (Mangan), Ni (Nikel) ve Zn (Çinko) kimyasal özellikleri bakımında birçok alanda yaygın olarak kullanılabilen ağır metaller olmakla birlikte günlük yaşantımızda da karşımıza sıklıkla çıkmaktadır. Ağır metaller genellikle demir-çelik endüstrisi, metal temizleme, metal ve elektro kaplama, matbaacılık, boya, otomobil parçaları üretimi, tekstil sanayisi, petrokimya gibi alanlarda kullanıldığından bu sanayilerden gelen atık sulara bulunma olasılığı yüksektir [83].

Doğada biyolojik olarak parçalanamayan ağır metaller çevrede birikerek insan ve diğer canlılar için risk oluşturmaktadır. Doğal yollarla birçok ağır metal su ve havaya karışmaktadır, ancak çevrede oluşan bu ağır metal kirliliğın kat kat fazlası insan kaynaklı olarak doğada metal kirliliğı yaratmaya devam etmektedir. Doğada bulunan bu ağır metaller ekosistem döngüsüne katıldıklarından dolayı canlı vücudunda birikim yapar ve toksik etki gösterirler [84-85].

2.1. Tez Çalışmasında Kullanılan Ağır Metaller

Tez çalışmasında bakır, demir, mangan, nikel ve çinko elementleri olup özellikleri aşağıda verilmiştir.

2.1.1. Bakır

Geçiş metalleri içerisinde yer alan bakırın atom numarası 29 olup 1B grubunda yer almaktadır. Enerji seviyesi başına 2,8,18,1 elektron düşen katı bir metaldir. 63,54 g/mol atom ağırlığında bulunmaktadır. Simgesi Cu olup şekil 2.1 de gösterilmiştir.

Grup →	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
Periyot ↓	1A	2A	3B	4B	5B	6B	7B	8B	8B	8B	1B	2B	3A	4A	5A	6A	7A	8A
1	1 H																	2 He
2	3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
3	11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
4	19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
5	37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
6	55 Cs	56 Ba		72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
7	87 Fr	88 Ra		104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Ds	111 Rg	112 Cn	113 Uut	114 Fl	115 Uup	116 Lv	117 Uus	118 Uuo

Lantanidler	57 La	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu
Aktinidler	89 Ac	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr

Alkali Metaller	Toprak Alkali Metaller	Halojenler	Soygazlar
Metaller	Yarı metaller	Geçiş metalleri	Ametaller

Şekil 2.1. Periyodik cetvelde bakır elementinin yeri.

2.1.1.1. Bakır elementinin fiziksel ve kimyasal özellikleri

Kübik kristal yapıya sahip olan bakır elementinin elektron dizilimi $[Ar] 4s^1 3d^{10}$ şeklindedir. $8,96 \text{ g/cm}^3$ yoğunluğuna sahiptir. Elektrik iletkenliği ve termal özelliği oldukça yüksektir.

2.1.2. Demir

8. grup 4. Periyot elementi olan demir Fe simgesi ile bilinmektedir. d bloğunda bulunup $[Ar] 3d^6 4s^2$ elektron dizilimine sahiptir. Atom numarası 26 olan demir elementinin yeri şekil 2.2’ de gösterilmiştir. Demir elementinin kabuk başına düşen elektron sayısı 2,8,14,2 şeklindedir.

Grup →	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
Periyot ↓	1A	2A	3B	4B	5B	6B	7B	8B	8B	8B	1B	2B	3A	4A	5A	6A	7A	8A
1	1 H																	2 He
2	3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
3	11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
4	19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
5	37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
6	55 Cs	56 Ba		72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
7	87 Fr	88 Ra		104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Ds	111 Rg	112 Cn	113 Uut	114 Fl	115 Uup	116 Lv	117 Uus	118 Uuo

Lantanidler	57 La	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu
Aktinidler	89 Ac	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr

Alkali Metaller	Toprak Alkali Metaller	Halojenler	Soygazlar
Metaller	Yarı metaller	Geçiş metalleri	Ametaller

Şekil 2.2. Periyodik cetvelde demir elementinin yeri.

2.1.2.1. Demir elementinin fiziksel ve kimyasal özellikleri

Dünyada'ki en yaygın element olarak bilinen demir metali demir cevherlerinden elde edilmektedir. Karbon ile beraber 1420-1270 K sıcaklığına kadar ısıtıldığında %96,5 demir ve %3,5 karbon içeren eriyik bir alaşım oluşturur. $7,86 \text{ g/cm}^3$ yoğunluğuna sahiptir.

2.1.3. Mangan

7B grubu 4. Periyotta bulunan mangan elementinin atom numarası 25 olup şekil 2.3'te gösterilmiştir. $54,93 \text{ g/mol}$ atom ağırlığına sahip olan elementin enerji seviyesi başına düşen elektron sayıları 2,8,13,2 şeklindedir. Mn şeklinde gösterilmektedir.

		Group																		
		I	II											III	IV	V	VI	VII	VIII	
Period	1	1 H																		2 He
	2	3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne	
	3	11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar	
	4	19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr	
	5	37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe	
	6	55 Cs	56 Ba	*	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn	
	7	87 Fr	88 Ra	**	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Ds	111 Rg	112 Cn	113 Nh	114 Fl	115 Mc	116 Lv	117 Ts	118 Og	
	8	119 Uun																		
* Lanthanides			57 La	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu			
** Actinides			89 Ac	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr			
Alkali metals		Alkaline earth metals			Lanthanides			Actinides			Transition metals									
Poor metals		Metalloids			Nonmetals			Halogens			Noble gases									
State at standard temperature and pressure		solid border: at least one isotope is older than the Earth (Primordial elements)																		
Atomic number in red: gas		dashed border: at least one isotope naturally arise from decay of other chemical elements and isotopes are older than the earth																		
Atomic number in blue: liquid		dotted border: only artificially made isotopes (synthetic elements)																		
Atomic number in black: solid		no border: undiscovered																		

Şekil 2.3. Periyodik cetvelde mangan elementinin yeri.

2.1.3.1. Mangan elementinin fiziksel ve kimyasal özellikleri

Grimsi renkli katı halde bulunan bu element çeliğin dayanımının gelişmesine sebep olan bir alaşım elementi özelliğine sahiptir. Doğada genellikle demir elementi ve daha birçok element ile beraber bağlı bir biçimde bulunmaktadır. 7,21 g/cm³ yoğunluğuna sahiptir.

2.1.4. Nikel

Geçiş metalleri içerisinde bulunan nikel elementi 28 atom numarasına sahip olup şekil 2.4'te Ni simgesi ile gösterilmektedir. 10. Grup 4. Periyotta yer almaktadır. 58,96 g/mol atom ağırlığına sahiptir. [Ar] 3d⁸4s² elektron dizilimine sahip olan nikel elementinin enerji seviyesi başına düşen elektron sayıları 2,8,16,2 şeklindedir.

Grup →	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
Periyot ↓	1A	2A	3B	4B	5B	6B	7B	8B	8B	8B	1B	2B	3A	4A	5A	6A	7A	8A
1	1 H																	2 He
2	3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
3	11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
4	19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
5	37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
6	55 Cs	56 Ba		72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
7	87 Fr	88 Ra		104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Ds	111 Rg	112 Cn	113 Uut	114 Fl	115 Uup	116 Lv	117 Uus	118 Uuo

Lantanidler	57 La	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu
Aktinidler	89 Ac	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr

Alkali Metaller	Toprak Alkali Metaller	Halojenler	Soygazlar
Metaller	Yarı metaller	Geçiş metalleri	Ametaller

Şekil 2.4. Periyodik cetvelde nikel elementinin yeri.

2.1.4.1. Nikel elementinin fiziksel ve kimyasal özellikleri

Gümüş – beyaz görünümüne sahip olan nikel elementi sert bir yapıya sahiptir. Havaya karşı oksitlenmeye direnç gösterdiği için kimyasal araç üretiminde, para üretiminde daha birçok alaşım üretim faaliyetlerinde kullanılmaktadır.

2.1.5. Çinko

12. Grup 4. Periyotta yer alan çinko elementinin atom numarası 30 olup şekil 2.5'te gösterilmiştir. 65,40 g/mol atom ağırlığına sahiptir. Elektron dizilimi $[Ar] 3d^{10} 4s^2$ şeklindedir. Zn simgesi ile gösterilmektedir. Enerji seviyesi başına düşen elektron sayıları 2,8,18,2 dir.

Grup →	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
Periyot ↓	1A	2A	3B	4B	5B	6B	7B	8B	8B	8B	1B	2B	3A	4A	5A	6A	7A	8A
1	1 H																	2 He
2	3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
3	11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
4	19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
5	37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
6	55 Cs	56 Ba		72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
7	87 Fr	88 Ra		104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Ds	111 Rg	112 Cn	113 Uut	114 Fl	115 Uup	116 Lv	117 Uus	118 Uuo

Lantanidler	57 La	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu
Aktinidler	89 Ac	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr

Alkali Metaller	Toprak Alkali Metaller	Halojenler	Soygazlar
Metaller	Yarı metaller	Geçiş metalleri	Ametaller

Şekil 2.5. Periyodik cetvelde çinko elementinin yeri.

2.1.5.1. Çinko elementinin fiziksel ve kimyasal özellikleri

Açık gri, mavimsi bir renge sahip olan çinko elementi kırılğan bir yapıya sahiptir. Kaynama sıcaklığı düşüklüğü ile dikkat çeken bir elementtir. $7,14 \text{ g/cm}^3$ yoğunluğuna sahiptir.

3. TEZDE KULLANILAN BAHARATLAR

Sakarya çevresinden alınan 20 çeşit baharatlar hakkında bilgilendirmeler giriş kısmında verilmiş olup baharatların fotoğrafları ve isimleri şekil 3.1’de gösterilmiştir. Aynı zamanda Tablo 3.1’de baharatların Türkçe ve Latince isimleri gösterilmiştir.



Şekil 3.1. Baharatların fotoğrafları; a) Köri, b) Çemen Otu , c) Yenibahar,d) Ginseng, e) Abaza otu, f) Muskat, g) Mahalep, h) Kışniş, i) Kajun Baharatı, j) Propolis, k) Mercanköşk, l) Anason, m) Kakule, n) Haşhaş, o) Lavanta, p) Tarhun, q) Sinirotu, r) Hayıt Tohumu, s) Karabaş Otu, t) Çivanperçemi

Tablo 3.1. Baharatların Türkçe ve Latince isimleri.

Türkçe isimleri	Latince isimleri
Köri	<i>Köri</i>
Çemenotu	<i>Trigonella foenumgraecum</i>
Yenibahar	<i>Pimenta dioica</i>
Ginseng	<i>Panax ginseng</i>
Abaza otu	<i>Satureja hortensis</i>
Muskat	<i>Myristica fragrans</i>
Mahalep	<i>Prunus mahaleb</i>
Kişniş	<i>Coriandrum sativum</i>
Kajun baharatı	<i>Kajun Baharatı</i>
Propolis	<i>Propolis</i>
Mercanköşk	<i>Origanum majorana</i>
Anason	<i>Illicium verum</i>
Kakule	<i>Elettaria cardamomum</i>
Haşhaş	<i>Papaver somniferum</i>
Lavanta	<i>Lavandula angustifolia</i>
Tarhun	<i>Artemisia dracunculus</i>
Sinirotu	<i>Plantago</i>
Hayıt Tohumu	<i>Vitex agnus-castus</i>
Karabaş otu	<i>Lavandula stoechas</i>
Civan perçemi	<i>Achillea millefolium</i>

4. ESER ELEMENTLER

Doğada farklı formlarda bulunan birçok element mevcuttur ve bu elementlerin görevleri vücutta farklı işlevleri yerine getirmeleridir. Kimyasal, moleküler düzeyde hücre fonksiyonları ve biyolojik açıdan oldukça önemlidirler. Bazı elementler iz/eser element olarak adlandırılmaktadır. Miktarı az olduğu için böyle adlandırılan elementler hücresel yapıların stabilizasyonu için yani kararlı hale getirilebilmeleri için oldukça önemlidir. Eksikliklerinde ise hastalıklara neden olabilmektedir. Düşük konsantrasyonlarda bulunan bu eser elementler metallerin tayininde oldukça büyük öneme sahiptir. Bu tayinler ICP-OES, ICP-MS, FAAS, ve ETAAS gibi birden fazla aletli yöntemlerle yapılabilmektedir. Bu cihazların duyarlılığı ve seçiciliği yüksek olduğu için eser elementlerin tayini bu yöntemler ile yapmak zordur. Tayinden önce eser elementlerin matrislerinden ayrılmış olmaları ve zenginleştirme işleminin yapılması gerekmektedir [86-87].

4.1. Antioksidanlar

Canlı hücrelerde bulunan lipid, protein, DNA ve karbonhidrat gibi okside olabilecek maddelerin oksidasyonunun önlenmesine veya geciktirilmesine yardımcı olan maddeler antioksidanlar olarak bilinmektedirler [5].

4.2. Baharatlar ve Antioksidanlar

Son yıllarda yapılan araştırmalara göre çoğunluğu bitkisel kaynaklı olmak üzere yüzlerce madde gıdalarda antioksidan olarak kullanılabilirlik açısından test edilmektedir. Bitkiler (yağlı tohumlar, tahıllar, sebzeler, meyveler, baharatlar), hayvansal ürünler (peptidler, aminoasitler ve karotenoidler), enzimler (glutatyon peroksidaz, süperoksit dismutaz ve katalaz) ve bazı mikroorganizmalar kaynak bakımından önemli doğal antioksidan maddeler arasında yer almaktadır.

Doğal antioksidan gıdalarda; askorbik asit, tokoferol, bitkisel yağ bileşeni, flavonoid ve baharatlar olarak kullanılmaktadır [2].

4.2.1. Baharatlarda antioksidan maddeler

Baharatlar antioksidan etkileri bakımından fenolik bileşiklerden ileri gelmektedir. Baharatlarda en fazla bulunan antioksidanlar ise flavonoidler ve fenolkarbonik asittir. Difenil propanlar, flavonid bileşiklerin asıl yapısını oluşturmaktadır. Başlıca flavonoidler, flavon, flavonol, flavonon ve kateşin antosiyanidindir [2].



5. MATERİYAL VE METOD

5.1. DPPH Etkisi

DPPH testi alkol bazlı bir antioksidan tayin yöntemidir. Antioksidan içeriğe sahip örnekler DPPH radikalini süpürerek etki göstermektedirler. Test için öncelikle hazırlanan ekstraktlar farklı konsantrasyonlarda alkol/su bazlı olarak hazırlanmıştır.. Daha sonra DPPH çözeltisi 0,025 mg/ml olacak şekilde metanolde hazırlanmıştır ve karanlıkta muhafaza edilmiştir. 517 nm’de spektrofotometrede DPPH absorbansı 0,700-0,900 arasında olacak şekilde ayarlanmıştır. 1 ml’lik spektrofotometre kuvvetlerine 975 µL DPPH çözeltisinden eklenmiştir. Üzerine 25 µL ekstraktlardan eklenmiş ve 15. ve 30. dakikalarda 217 nm’de absorbansları ölçülmüştür. Kör olarak örnek yerine metanol eklenmiştir. Standart olarak askorbik asit kullanılmıştır ve çizilen kalibrasyon eğrisinden askorbik asit eşdeğeri antioksidan kapasite belirlenmiştir [62]. Hesaplama aşağıdaki formüle göre yapılmıştır;

$$\% \text{ Radikal Süpürme Gücü} = \frac{(AK - A_{\text{Örn}})}{AK} \times 100 \quad (6.1)$$

AK; Körün 15. veya 30. dakikadaki absorbansı

A_{Örn}; Örneğin 15. veya 30. dakikadaki absorbansı

5.2. ABTS Testi

ABTS testi alkol bazlı bir antioksidan kapasite tayin yöntemidir [63]. Test için öncelikle ABTS solüsyonu hazırlanmış olup bunun için 0,0693 g potasyum peroksisülfat (K₂O₈S₂) 100 ml saf suda çözündürülmüştür. Daha sonra 0,0388 g ABTS üzerine 10 ml potasyum peroksisülfat çözeltisinden eklenmiş ve bir gece karanlıkta inkübe edilmiştir. Daha sonra çözelti 739 nm’deki absorbans 0,700-0,800 arasında olacak şekilde ayarlanması için etanol ile seyreltilmiştir. Hazırlanan solüsyondan 1950 µL 1 ml’lik disposable spektrofotometre kuvvetlerine eklenmiştir. 6 dk sonunda 739 nm’de absorbans alınarak radikal süpürme gücü belirlenmiştir. Standart olarak trolox kullanılmıştır. Radikal süpürme gücü aşağıdaki formüle göre hesaplanmıştır;

$$\% \text{ Radikal Süpürme Gücü} = \frac{(AK - A_{\text{Örn}})}{AK} \times 100 \quad (6.2)$$

AK; Körün 15. veya 30. dakikadaki absorbansı

A_{Örn}; Örneğin 15. veya 30. dakikadaki absorbansı

5.3. İndirgeme Gücü

İndirgeme gücü tayini için öncelikle ekstraktlardan 50 µL alınarak tüplere aktarılmış ve üzerlerine 450 µL saf su eklenmiştir. Tüplere 1,25 ml 0,2 M'lık fosfat tamponu (pH 6,6) ve 1,25 ml %1'lik potasyum ferrisiyanür ilave edilerek karışım su banyosunda 50 °C'de 20 dk inkübe edilmiştir. Su banyosundan alınan tüplerin üzerine 1,25 ml %10'luk trikloroasetik asit eklenerek karıştırılmış ve 3000 rpm'de 10 dk santrifüj edilmiştir. Santrifüj sonucu ayrılan sıvı kısımdan 1,25 ml alınarak üzerine 1,25 ml destile su ve 0,25 ml %0,1'lik FeCl₃.6H₂O çözeltisi ilave edilerek renklenmiş çözeltinin 700 nm'deki absorbansı köre karşı okunmuştur. Standart olarak askorbik asit kullanılmıştır [62].

5.4. Total Fenolik Madde Tayini

Örneklerin total fenolik madde içeriği Folin Ciocalteu yöntemi kullanarak belirlenmiştir. Bu analiz için standart gallik asit çözeltisinin 0,01-1 mg/mL aralığındaki 9 farklı konsantrasyonu ile bir kalibrasyon eğrisi elde edilmiştir. Sonuçlar elde edilen eğrinin regresyon eşitliğinden yararlanılarak hesaplanmış ve mg gallik asit (GA) eşdeğeri olarak ifade edilmiştir. Bu yöntemde 10 mg/mL örneğin 40 µL'si 125 µL deiyonize su içerisine eklenmiş ve üzerine 125 µL Folin-Ciocalteu reaktifi bırakılmıştır. 5 dakika sonra bu karışıma 1 ml (% 2'lik) sodyum karbonat çözeltisi ilave edilerek iyice karıştırılmıştır. Elde edilen karışım 30 dakika karanlıkta bekletildikten sonra oluşan rengin absorbansı spektrofotometrede 755 nm'de okunmuştur.

5.5. ICP-OES Analiz

ICP-OES sulu çözeltilerde çözünmüş haldeki elementlerin analizlerinde kullanılan bir yöntemdir. Tayin edilen eser elementler için Arcos FHE-16 Model ICP-OES (Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometer, Spectro Analytical Instruments, Kleve, Germany) cihazı kullanıldı. Cihaz yüksekliği 12 mm, dalga boyu

ise nm cinsinden olup çalışılan eser elementlerin dalga boyları sırasıyla Cu: 324,754 nm, Fe: 238,204 nm, Mn: 257,611nm, Ni: 231,604 nm, Zn: 213,856 nm olarak ölçülmüştür. Tekrar sayısı 3 olmak üzere tekrar başına okuma süresi 50 sn olarak ayarlanmıştır. RF gücü 1450 w olarak belirlendi.

5.6. Numunelerin Analize Hazırlanması

Bu çalışmada kullanılan 20 çeşit baharat numuneleri Türkiye'nin Sakarya ilinde bulunan farklı aktarlardan temin edilmiştir. Baharat numunelerini analize hazırlamak için ilk olarak etüvde 70°C'de kurutulmuş sonrasında öğütme işlemi yapılarak homojenleştirilmiştir. Öğütülen baharat numuneleri analiz gününe kadar polietilen kaplarda saklanmıştır. Kullanılan kimyasallar suprapure kalitesindeydi (Merck, Darmstadt, Almanya). (%65) HNO₃, (%37) HCl ve (%30) H₂O₂ (E. Merck, Darmstadt, Almanya).

5.7. Mikrodalga Yöntemi ile Çözünürleştirme

Çözündürme işlemi Start D Microwave Digestion System (Milestone, Japonya) marka mikrodalgada yapılmıştır. Kurutulan baharat örneklerinden yaklaşık 1,0 g tartım alınarak, üzerine 8 mL HNO₃-H₂O₂ (6:2, v/v) karışımı eklenmiş ve 10 dakika bekletilmiştir. Mikrodalga sistemi için sindirim koşulları 250 W için 2 dk, 0 W için 2 dk, 250 W için 6 dk, 400 W için 5 dk, 550 W için 8 dk, havalandırma: 8 dk olarak uygulanmıştır. Soğutulduktan sonra elde edilen solüsyonlar 1 M HNO₃ ile 25 ml'ye tamamlanmıştır.

5.8. Standart Referans Madde Analizi

Geri kazanım değerleri standart referans (NIST-SRM 1515-Apple) madde kullanılarak analiz edilmiştir. Kullanılan baharatlar indüktif eşleşmiş plazma-optik emisyon spektrometresi (ICP-OES) ölçümleri için hazırlanmıştır. Baharatların sertifikalı değerlere karşı elde edilen tespit sınırı, doğrusal aralığı, denklemi ve korelasyon eğrileri Tablo 5.1'de gösterilmiştir. 0,25-8 mg/kg ölçüm aralığında oluşturulan kalibrasyon eğrileri oldukça düşük değer göstermiştir. Zn en düşük tespit sınırına sahipken Fe en yüksek değere sahiptir. Ayrıca tüm metaller için yüksek korelasyon katsayıları sağlanmıştır.

Tablo 5.1. Geri kazanım değerleri (mg/kg).

Element	Sertifikalı değer	Bulunan değer	Geri kazanım %
Cu	5,69±0,13	5,6±0,25	98,41
Fe	82,7±2,6	84,3±2,2	101,93
Mn	54,1±1,1	52,1±1,6	98,15
Ni	0,936±0,094	0,907±0,119	96,9
Zn	12,45±0,43	12,78±0,44	102,65

5.9. Analitik Performans Parametreleri

Her bir metalin tespit sınırı, doğrusal aralığı, denklemi ve korelasyon katsayısı Tablo 5.2’ de verilmiştir. 0,25-8 mg/kg ölçüm aralığında oluşturulan kalibrasyon çizgileri çok düşük tespit limitlerine sahiptir. Zn en düşük tespit sınırına sahipken Fe en yüksek değere sahiptir. Ayrıca tüm metaller için yüksek korelasyon katsayıları sağlanmıştır.

Tablo 5.2. Analitik performans parametreleri.

	Tespit sınırı (µg/kg)	Doğrusal aralık (mg/kg)	Denklem	R ²
Cu	11,81	0,25-8	y=157445x+24509	0,9998
Fe	13,25	0,25-8	y=232788x+31836	0,9973
Mn	0,55	0,25-8	y=1000006x+40676	0,9998
Ni	7,28	0,25-8	y=65667x+5759,1	0,9998
Zn	3,56	0,25-8	y=43799x+4391,7	0,9997

6. TARTIŞMA VE SONUÇ

Aynı araştırma çalışması içinde baharatlardaki hem antioksidan kapasitelerin hem de esansiyel ağır metallerin (Cu, Fe, Mn, Ni, Zn) içeriklerinin değerlendirilmesi, bunların sağlık üzerindeki etkilerinin kapsamlı bir değerlendirmesi için çok önemlidir. Bu metaller çeşitli biyolojik işlevler için gerekli olmasına rağmen aşırı miktarlarda toksik hale gelebilir. Bu nedenle, antioksidan özelliklerinin yanı sıra konsantrasyonlarını anlamak, baharatların besinsel ve tedavi edici yararları hakkında bilgi sağlar. Bu ikili analiz, baharatların güvenli metal alımı seviyelerini aşmadan sağlığa olumlu katkıda bulunmasını sağlamaya yardımcı olur. Bu çalışmada 20 farklı baharatın antioksidan ve ağır metal içerikleri ölçülmüş ve karşılaştırmalı olarak sunulmuştur.

6.1. Antioksidan Çalışma

Çalışmada baharatların etanol ekstraktlarının antioksidan içeriği ilk olarak DPPH, ABTS, indirgeme gücü ve toplam fenolik içerik testleri ile değerlendirilmiştir. Çalışma kapsamında baharatların su ekstraktları da test edilmiştir ancak antioksidan kapasitesinin düşük olması nedeniyle etanol kullanılmıştır.

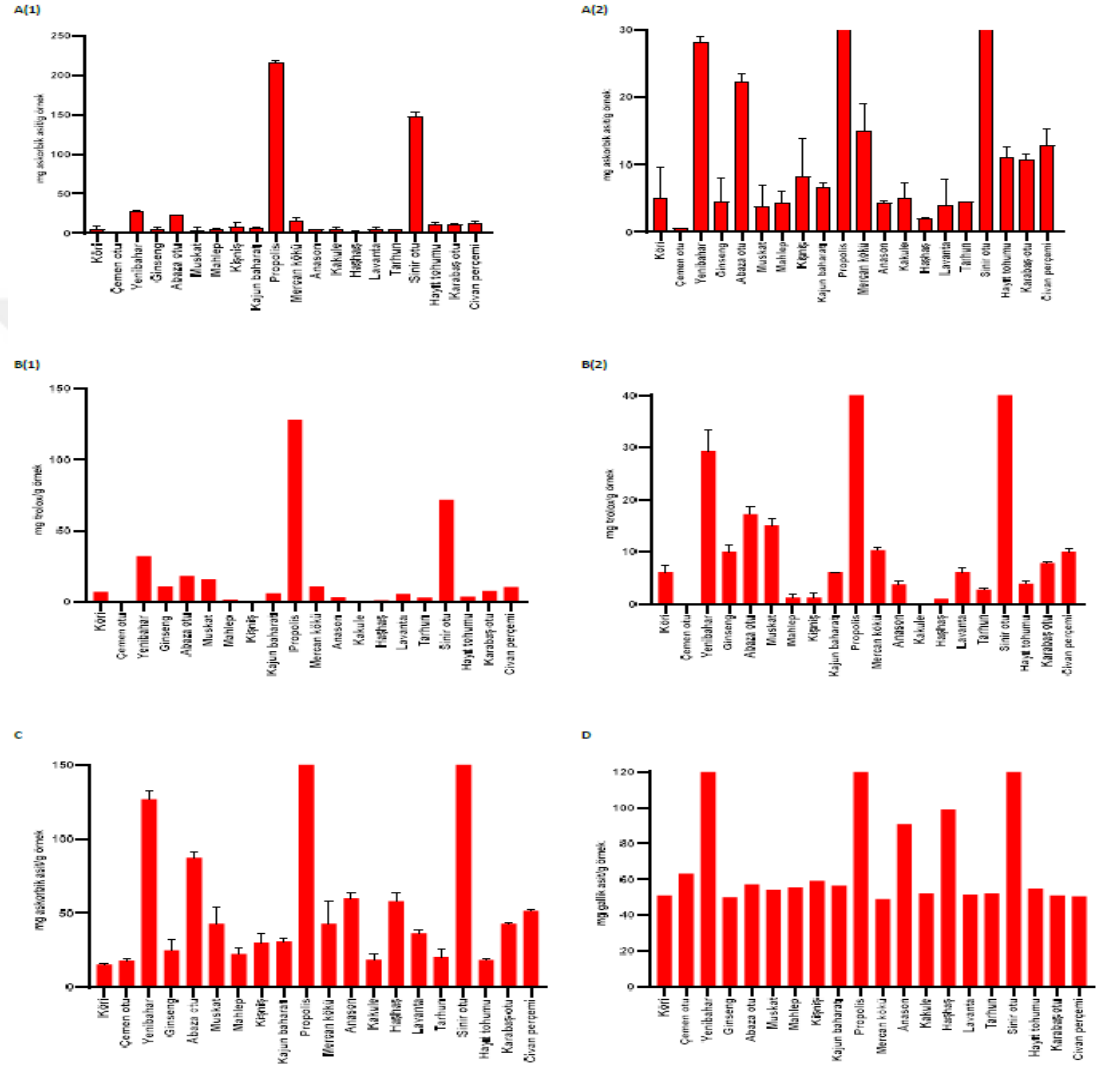
Antioksidan test sonuçları Şekil 6.1.'de gösterilmektedir; en yüksek antioksidan kapasite değerleri sırasıyla DPPH, ABTS ve indirgeme gücü testleri için propolis, sinirotu ve yenibahar örneklerinde gözlemlenmiştir. Toplam fenolik içerik testinde yenibaharın fenolik içeriği sinirotundan daha yüksektir. Propolis için yapılan tüm testlerde tutarlı olarak yüksek antioksidan seviyeleri muhtemelen daha yüksek fenol, flavon ve flavonol içeriğinden kaynaklanmaktadır ($p<0.05$) [31]. Propolisin güçlü antioksidan özellikleri çeşitli çalışmalarda bildirilmiş olup, bu da onun etkili bir şekilde antioksidan olma yeteneğini vurgulamaktadır. Serbest radikalleri temizler ve metal şelatörü olarak aktivitesini artırır. Bu bileşikler ROS'ları nötralize ederek oksidatif hasarı önlemektedir [64,65]. Pazin ve arkadaşları 100 mg/ml propolisin %80 radikal temizleme gücüne sahip olduğunu ve bunun da örneklerimizin yüksek antioksidan içeriğini doğruladığını bildirmiştir [66].

Sinirotu muhtemelen iridoid glikozitler, flavonoidler ve kafeik asit türevleri gibi çeşitli biyoaktif bileşenleri nedeniyle daha yüksek antioksidan aktiviteyi sergilemektedir. Bu bileşikler ROS'a karşı koruma sağlayarak hücreleri oksidatif strese karşı korur. Ayrıca sinirotu türlerinin yüksek polifenolik içeriğinin diğer baharatlarla karşılaştırıldığında antioksidan kapasitesini önemli ölçüde arttırdığı bilinmektedir ($p<0.05$) [67]. Yenibahar, öjenol, gallik asit ve kersetin gibi antioksidan bileşikler açısından zengindir. Bu bileşikler lipid peroksidasyonunu inhibe ederek DNA hasarını önleyerek çeşitli kronik hastalıkların riskini azaltır. Yenibaharın yüksek fenolik içeriği güçlü bir antioksidan işlevi görmesine katkıda bulunmuştur ($p<0.05$) [16,68].

DPPH, ABTS ve indirgeme gücü testlerinde Abaza otu antioksidan aktivite açısından diğer baharatlar ve propolisle karşılaştırıldığında dördüncü sırada yer almaktadır. Abaza otu ile hindistan cevizi, mahlep, kajun baharatı, propolis, kakule, haşhaş, lavanta, tarhun, sinirotu ürünleri arasındaki fark istatistiksel olarak anlamlıdır ($p<0.05$). Muhtemelen fenoller, karvakrol ve timolün yanı sıra *p-simen*, *β -karyofilen*, linalool ve diğer terpenoidlerin içeriğinden kaynaklanmaktadır [21]. Bununla birlikte, bu bileşiklere rağmen Abaza bitkisinin toplam fenolik içeriği anason ve diğer terpenoidlerle karşılaştırıldığında daha düşüktür. Bu tutarsızlık, Abaza bitkisindeki genel antioksidan kapasitesine katkıda bulunan ancak toplam fenolik içerik analizlerinde tespit edilemeyen fenolik olmayan antioksidanların varlığından kaynaklanıyor olabilmektedir. Çemen otunun daha düşük antioksidan kapasitesi, diğer daha güçlü baharatlarla karşılaştırıldığında belirli flavonoidler ve fenolik asitler gibi tipik olarak yüksek antioksidan aktiviteden sorumlu bileşiklerde daha az konsantre olan spesifik kimyasal bileşiminden kaynaklanabilir. Antioksidan kapasitesi de düşük olan haşhaş, yenibahar, mercanköşk, sinirotu, propolis ve abaza otu dışındaki diğer örneklerle göre istatistiksel olarak farklılık göstermemektedir ($p>0,05$). Özellikle, DPPH ve ABTS radikal temizleme ve indirgeme gücü testleri ilişkili sonuçlar vermiştir. Ancak haşhaşın toplam fenolik içeriği propolis, sinirotu ve yenibahar dışındaki diğer baharatlardan daha yüksektir. Literatürde haşhaş tohumlarının 229 mg/100 g fenolik madde içerdiği bildirilmektedir. Bu nispeten düşük fenolik içerik seviyesi, buna karşılık olarak gözlemlenen düşük antioksidan aktiviteyi açıklayabilmektedir [69].

Sonuç olarak bu çalışma, aynı deneysel çerçeve içerisinde çeşitli baharat ve propolis çeşitlerinde antioksidan düzeylerinin ilk kapsamlı karşılaştırmalarından birini temsil

etmektedir. Bazı baharatların ve propolisin yüksek antioksidan aktiviteleri, fenolik ve flavonoid bileşenlerin zengin içeriğine bağlanabilir. Bu bileşikler hücre içi savunma mekanizmalarını güçlendirmekle beraber, aynı zamanda kronik hastalıklara karşı da koruma sağlamaktadır. Bu nedenle, bu baharatların beslenmemize düzenli olarak dahil edilmesi sağlığın sürdürülmesi ve hastalıkların önlenmesi açısından çok önemlidir.



Şekil 6.1. Baharatların antioksidan aktivite sonuçları. A) DPPH radikal süpürme aktivitesini farklı ölçeklerde temsil eder; B) ABTS radikal süpürme aktivitesini farklı ölçeklerde temsil eder; C) İndirgeme gücü sonuçlarını temsil eder ve D) Toplam fenolik konsantrasyonu temsil eder.

6.2. Ağır Metal Analizi

Mikrodalga çözme yöntemi, kuru ve ıslak sindirim yöntemlerine kıyasla hızı ve etkinliği nedeniyle seçilmiştir. Mikrodalga yöntemi kullanılarak elementlerin geri kazanım değerleri nicelikselidir. Sonuç olarak çalışma, bu yöntemin ICP-OES

kullanılarak çeşitli baharat örneklerinde Cu, Fe, Mn, Ni ve Zn seviyelerini belirlemenin basit, hızlı ve etkili bir yolu olduğunu gösterdi. 20 farklı baharat çeşidi için metal konsantrasyonu sonuçları Tablo 6.1’de verilmektedir. Ayrıca, yöntemin doğrulanması için Geri Kazanım Değerlerinden elde edilen sonuçlar, sertifikalı değerlerle iyi uyum göstermektedir.

Tablo 6.1. Mikrodalga sindiriminden sonra baharat numunelerindeki eser element içerikleri (mg/kg) (Xort±s)

Spice	Cu	Fe	Mn	Ni	Zn
Köri	7,08±0,13	266,33±2,89	38,35±0,48	1,15±0,02	15,63±0,6
Çemen Otu	14,95±0,28	229,28±3,65	22,48±0,43	1,78±0,05	32,8±1,2
Yenibahar	6,08±0,13	35,85±0,7	7±0,15	1,2±0,03	8,38±0,3
Ginseng	1,35±0,03	30,63±0,18	2,28±0,03	0,4±0,01	3,35±0,03
Abaza Otu	28,45±0,88	569,48±7,7	73,55±0,98	3,23±0,03	19,85±0,73
Muskat	12,25±0,3	30,3±0,55	48,48±1,68	0,88±0,01	15,58±0,43
Mahlep	6,78±0,1	69±0,75	13±0,18	0,58±0,03	16,18±0,53
Kişişi	13,48±0,33	42,23±1,18	18,18±0,28	1,73±0,05	41,93±1,65
Kajun Baharatı	10,93±0,2	276,8±3,53	30,15±0,43	3,13±0,08	19,43±0,43
Propolis	9,93±0,08	380±4,75	15,35±0,18	4,73±0,03	19,73±0,18
Mercanköşk	16,83±0,25	857,68±805	47,63±0,65	1,88±0,03	43,55±0,28
Anason	14,98±0,2	196,95±2,4	37,05±0,48	4,23±0,03	62,35±0,9
Kakule	10,6±0,18	41,73±0,45	539,7±3,13	1,05±0	52,25±1,93
Haşhaş	26,08±0,35	108,73±1,23	84,3±0,9	1,73±0,03	76,68±1,65
Lavanta	7,23±0,1	328,1±7,4	26,5±0,63	4,55±0,08	18,33±0,7
Tarhun	18,4±0,28	301,95±4,33	127,45±2,03	2,33±0,03	50,25±1,35
Sinirotu	11,65±0,35	218,98±3,5	120,65±2,05	2,53±0,05	31,93±2,05
Hayıt Tohumu	8,2±0,25	119,1±1,23	15,55±0,4	1,53±0,03	28,98±1,68
Karabaş Otu	7,08±0,03	276,05±5,5	166,93±3,28	3,35±0,05	22,28±0,28
Çıvanperçemi	12,05±0,18	118,83±0,95	33,03±0,33	4,13±0,03	31,9±1,03

Baharat örnekleri element konsantrasyonları açısından analiz edildi ve şu aralıklar elde edildi: Cu için 1,35-28,45 mg/kg, Fe için 30,3-857,68 mg/kg, Mn için 2,28-539,7 mg/kg, Ni için 0,4-4,73 mg/kg, ve Zn için 3,35-76,68 mg/kg. Özellikle demir, hindistan cevizi ve kakule hariç tüm örneklerde en yüksek konsantrasyonu sergilerken, nikel tüm örneklerde sürekli olarak en düşük konsantrasyonu göstermiştir.

Bakır, hücrel solunum, demir taşınması ve nörotransmitter sentezi gibi temel fizyolojik süreçleri içerdiğinden insan yaşamı için çok önemlidir. Ancak aşırı bakır seviyeleri toksik olabilir ve canlı organizmalara zarar verebilir. İnsanlarda bakır

toksisitesinin birincil kaynağı, bakırla kontamine olmuş gıda ürünlerinin tüketimidir [70]. Önceki çalışmalar gıda ve içme suyu örneklerinde bakırın maksimum toksisite düzeyini belirtmemişken, Petukhov ve arkadaşları yüksek bakır dozlarına maruz kalan tavukların hayatta kalma oranında, vücut ağırlığında ve yumurta üretiminde önemli bir düşüş gözlemlemiştir [71]. Çalışmada bulunan en yüksek bakır konsantrasyonu abaza otu için 28,45 mg/kg, en düşük bakır konsantrasyonu ise abaza otu için 1,35 mg/kg olmuştur. Abaza bitkisinin günlük beslenmeye eklenmesi bireylerde bakır eksikliğinin giderilmesine yardımcı olabilir. Huremovic ve arkadaşları Bosna Hersek'in Saraybosna kentindeki pazarlardan satın alınan çeşitli baharat örneklerinde bakır konsantrasyonunun 2,36 ila 19,47 mg/kg arasında değiştiğini keşfettiler ve bu da çalışmamızın bulgularıyla tutarlılık göstermiştir [54].

Demir, tüm hayvan türleri için hayati bir mikro besindir; kan üretimi, oksijen taşınması, enerji metabolizması ve bağışıklık fonksiyonları gibi çeşitli biyokimyasal süreçlerde kritik rol oynar. Memelilerde oksijenin taşınmasından ve depolanmasından sorumlu olan hemoglobin ve miyoglobin gibi hayati proteinlerin yapısı için gereklidir [72]. Vücuttaki optimal demir konsantrasyonu organizma tipi, yaş ve cinsiyet gibi faktörlere bağlı olarak değişir. Ancak aşırı demir alımı organlara zarar verebilir ve diğer minerallerin metabolizmasını etkileyebilir [73]. Bu çalışmada en yüksek demir konsantrasyonunun 857,68 mg/kg ile mercanköşkte olduğu, en düşük demir konsantrasyonunun ise 30,3 mg/kg ile küçük hindistan cevizinde olduğu bulunmuştur. Demir eksikliği nedeniyle anemiden muzdarip bireylerin günlük diyetine mercanköşk eklenmesi, bu durumun tedavisine potansiyel olarak yardımcı olabilir. Seddigi ve arkadaşları Suudi Arabistan'daki marketlerden alınan çeşitli baharat örneklerinde demir konsantrasyonunun 48,8-231 mg/kg arasında değiştiğini tespit etmiştir⁵⁵. Bu bulguları çalışmamızla karşılaştırdığımızda Türk baharatlarındaki demir içeriğinin daha yüksek olduğu gözlemlenmiştir.

Manganez canlı organizmalar için gerekli bir besin maddesidir ve birçok enzimin biyokimyasal reaksiyonlarında ve demir metabolizmasında önemli bir rol oynar. Bununla birlikte, aşırı manganeez seviyeleri vücuttaki sinaps aktivitesini bozabilir ve potansiyel olarak manganizm gibi kronik hastalıklara yol açabilir [74]. Hem Çevre Koruma Ajansı hem de Gıda ve İlaç İdaresi, içme suyundaki manganeez konsantrasyonunun 0,05 mg/gün'ü aşmaması gerektiğini önermektedir[75]. Araştırmada en yüksek manganeez konsantrasyonunun 539,7 mg/kg ile kakulede

olduğu, en düşük manganez konsantrasyonunun ise 2,28 mg/kg ile yenibaharda olduğu görülmüştür. Kakule tüketiminin vücutta aşırı manganez birikmesi potansiyeli nedeniyle, tüketirken dikkatli olunmalıdır. Matloob, Irak'ta yaygın olarak kullanılan 32 farklı doğal baharat türünün 6,42 ile 285,8 mg/kg arasında değişen demir konsantrasyonlarını içerdiğini keşfetti[76]. Bu değerleri çalışmamızla karşılaştırdığımızda Türk baharatlarındaki manganez düzeylerinin genel olarak kakule için benzer olduğu görülmüştür.

Üre hidrolizinde yer alan metaloenzimlerin bir bileşeni olan nikelin yüksek seviyeleri, canlı organizmalara zarar verebilir [77]. Bunun toksik etkileri, kan indekslerinde, immünolojik aktivasyonda ve dokuda meydana gelen değişikliklerde belirgindir ve potansiyel olarak canlı organizmaların homeostazisini bozabilir [78]. Çalışma, en yüksek nikel konsantrasyonu 4,73 mg/kg ile propoliste, en düşük nikel konsantrasyonu ise 0,4 mg/kg ile ginsengdedir. Çalışmadaki tüm baharatların nikel konsantrasyonları ihmal edilebilir düzeyde olduğundan, kullanıcılar için belirgin bir toksisite riski bulunmamaktadır. Saraybosna ve Irak'ta yapılan araştırmalarda karabiber, fesleğen, kekik, kekik, kırmızı biber, maydanoz ve biberiye gibi baharatlardaki nikel konsantrasyonunun 5 mg/kg'ın altında olduğu ortaya çıktı. Bu bulgular çalışmamızın sonuçlarıyla örtüşmektedir [54,76].

Çinko, hayvanlar ve insanlar için esansiyel bir eser elementtir, 3000'den fazla proteinin yapısında bulunur ve enzim faaliyetlerinde hayati bir rol oynar [79]. Gıdalardaki spesifik maksimum çinko düzeyi çalışmalarda belirtilmemişken, Petukhov ve arkadaşları yüksek dozda çinkonun vücut ağırlığını azaltabildiğini, yumurta üretimini azaltabildiğini ve patolojik organ değişikliklerine neden olabileceğini göstermiştir [80]. Çalışmada kaydedilen en yüksek çinko konsantrasyonu haşhaşta 76,68 mg/kg, en düşük ise ginsengde 3,35 mg/kg olmuştur. Haşhaşın çinko eksikliği çeken kişilerin günlük diyetine dahil edilmesi, eksikliğin giderilmesine yardımcı olabilir. Mir ve arkadaşları Suudi Arabistan'da farklı baharat örneklerindeki çinko içeriği 3,6 ila 18,3 mg/kg arasında değişkenlik göstermiştir. Bu bulguları araştırmamızla karşılaştırdığımızda Türkiye baharatlarındaki çinko içeriğinin önemli ölçüde daha zengin olduğu görülmektedir [81].

KAYNAKLAR

- [1] Saxena P, Selvaraj K, Khare SK, Chaudhary N. Superoxide dismutase as multipotent therapeutic antioxidant enzyme: Role in human diseases. *Biotechnol Lett.* 2022;44(1). doi:10.1007/s10529-021-03200-3
- [2] Apak, R., Özyürek, M., Güçlü, K., Çapanoğlu, E., 2016, Antioxidant activity/capacity measurement. 1. Classification, physicochemical principles, mechanisms, and electron transfer (ET)-based assays, *Journal of agricultural and food chemistry*, 64(5), 997-1027.
- [3] Kurutas EB. The importance of antioxidants which play the role in cellular response against oxidative/nitrosative stress: Current state. *Nutr J.* 2016;15(1). doi:10.1186/s12937-016-0186-5
- [4] Griess B, Tom E, Domann F, Teoh-Fitzgerald M. Extracellular superoxide dismutase and its role in cancer. *Free Radic Biol Med.* 2017;112. doi:10.1016/j.freeradbiomed.2017.08.013
- [5] Durmuş, N. (2020). Yeni karbonsu sensör elektrotların hazırlanması ve karakterizasyonları: Antioksidanların elektrokimyasal analizleri (Doctoral dissertation, Necmettin Erbakan University (Turkey)).
- [6] Sulieman AME, Abdallah EM, Alanazi NA, et al. Spices as Sustainable Food Preservatives: A Comprehensive Review of Their Antimicrobial Potential. *Pharmaceuticals.* 2023;16(10). doi:10.3390/ph16101451
- [7] Ojutalayo Adeeyo A, Mellda Ndou T, Adewumi Alabi M, et al. Structure: Activity and Emerging Applications of Spices and Herbs. In: *Herbs and Spices - New Processing Technologies.* ; 2021. doi:10.5772/intechopen.99661
- [8] Otunola GA. Culinary Spices in Food and Medicine: An Overview of *Syzygium aromaticum* (L.) Merr. and L. M. Perry [Myrtaceae]. *Front Pharmacol.* 2022;12. doi:10.3389/fphar.2021.793200
- [9] Lindberg Madsen H, Bertelsen G. Spices as antioxidants. *Trends Food Sci Technol.* 1995;6(8). doi:10.1016/S0924-2244(00)89112-8
- [10] Gottardi D, Bukvicki D, Prasad S, Tyagi AK. Beneficial effects of spices in food preservation and safety. *Front Microbiol.* 2016;7(SEP). doi:10.3389/fmicb.2016.01394
- [11] Zagórska J, Czernicka-Boś L, Kukula-Koch W, Iłowiecka K, Koch W. Impact of Thermal Processing on the Selected Biological Activities of Ginger Rhizome—A Review. *Molecules.* 2023;28(1). doi:10.3390/molecules28010412
- [12] Malysa-Pasko M, Lukasiewicz M, Jakubowski P. Microwave-Assisted Extraction of Bioactive Compounds From Seeds of Milk Thistle, Black Cumin And Coriander. In: ; 2015. doi:10.3390/ecsoc-19-b005

- [13] Pianpumepong P, Anal AK, Doungchawee G, Noomhorm A. Study on enhanced absorption of phenolic compounds of Lactobacillus-fermented turmeric (*Curcuma longa* Linn.) beverages in rats. *Int J Food Sci Technol*. 2012;47(11). doi:10.1111/j.1365-2621.2012.03113.x
- [14] Firdos A, Tariq AR, Imran M, Niamat I, Kanwal F, Mitu L. Antioxidant potential of black pepper extract for the stabilization of sunflower oil. *Bulgarian Chemical Communications*. 2017;49(1).
- [15] Giuffrida D, Dugo P, Torre G, et al. Evaluation of carotenoid and capsaicinoid contents in powder of red chili peppers during one year of storage. *Food Research International*. 2014;65(PB). doi:10.1016/j.foodres.2014.06.019
- [16] Pandey H, Awasthi P. Effect of processing techniques on nutritional composition and antioxidant activity of fenugreek (*Trigonella foenum-graecum*) seed flour. *J Food Sci Technol*. 2015;52(2). doi:10.1007/s13197-013-1057-0
- [17] Paramesha M, Priyanka N, Crassina K, Shetty NP. Evaluation of diosgenin content from eleven different Indian varieties of fenugreek and fenugreek leaf powder fortified bread. *J Food Sci Technol*. 2021;58(12). doi:10.1007/s13197-021-04967-z
- [18] Morsy NFS, Hammad KSM. Volatile Constituents, Radical Scavenging and Cytotoxic Activities of Mexican allspice (*Pimenta dioica* L. Merrill) Berries Essential Oil. *Journal of Essential Oil-Bearing Plants*. 2018;21(4). doi:10.1080/0972060X.2018.1524793
- [19] Rayess Y El, Nehme L, Ghanem C, et al. Phenolic content, antioxidant and antimicrobial activities evaluation and relationship of commercial spices in the lebanese market. *BMC Chem*. 2023;17(1). doi:10.1186/s13065-023-01074-2
- [20] Lee MH, Lee YC, Kim SS, Hong H Do, Kim KT. Quality and antioxidant activity of ginseng seed processed by fermentation strains. *J Ginseng Res*. 2015;39(2). doi:10.1016/j.jgr.2014.10.007
- [21] Saba E, Lee YY, Kim M, Kim SH, Hong SB, Rhee MH. A comparative study on immune-stimulatory and antioxidant activities of various types of ginseng extracts in murine and rodent models. *J Ginseng Res*. 2018;42(4). doi:10.1016/j.jgr.2018.07.004
- [22] Morshed MN, Ahn JC, Mathiyalagan R, et al. Antioxidant Activity of Panax ginseng to Regulate ROS in Various Chronic Diseases. *Applied Sciences (Switzerland)*. 2023;13(5). doi:10.3390/app13052893
- [23] Moghadam ARL. Antioxidant activity and essential oil evaluation of *Satureja hortensis* L. (Lamiaceae) from Iran. *Journal of Essential Oil-Bearing Plants*. 2015;18(2). doi:10.1080/0972060X.2014.1002014
- [24] Nikolic V, Nikolic L, Dinic A, et al. Chemical Composition, Antioxidant and Antimicrobial Activity of Nutmeg (*Myristica fragrans* Houtt.) Seed Essential Oil. *Journal of Essential Oil-Bearing Plants*. 2021;24(2). doi:10.1080/0972060X.2021.1907230

- [25] Usui K, Kubota E, Kobayashi H, et al. Detection of major psychoactive compounds (safrole, myristicin, and elemicin) of nutmeg in human serum via GC–MS/MS using MonoSpin® extraction: Application in a nutmeg poisoning case. *J Pharm Biomed Anal.* 2023;234. doi:10.1016/j.jpba.2023.115565
- [26] Yildiz E, Gungor G, Yilmaz H, Gocmen D. Changes in bioaccessibility, phenolic content and antioxidant capacity of novel crackers with turmeric (*Curcuma longa* L.) and mahaleb (*Prunus mahaleb* L.) powders. *Quality Assurance and Safety of Crops and Foods.* 2019;11(2). doi:10.3920/QAS2018.1334
- [27] Wangensteen H, Samuelsen AB, Malterud KE. Antioxidant activity in extracts from coriander. *Food Chem.* 2004;88(2). doi:10.1016/j.foodchem.2004.01.047
- [28] Farhat Z, Scheving T, Aga DS, et al. Antioxidant and Antiproliferative Activities of Several Garlic Forms. *Nutrients.* 2023;15(19). doi:10.3390/nu15194099
- [29] Zhang Y, Henning SM, Lee RP, et al. Turmeric and black pepper spices decrease lipid peroxidation in meat patties during cooking. *Int J Food Sci Nutr.* 2015;66(3). doi:10.3109/09637486.2014.1000837
- [30] Otunola GA, Afolayan AJ. Evaluation of the polyphenolic contents and some antioxidant properties of aqueous extracts of Garlic, Ginger, Cayenne Pepper and their mixture. *Journal of Applied Botany and Food Quality.* 2013;86(1). doi:10.5073/JABFQ.2013.086.010
- [31] Shim YW, Chin KB. Antioxidant activity of the oven-dried Paprika powders with various colors and phytochemical properties and antioxidant activity of pork patty containing various paprika powder. *Korean J Food Sci Anim Resour.* 2013;33(5). doi:10.5851/kosfa.2013.33.5.626
- [32] Yuasa M, Kawabeta K, Morikawa M, Iwami M, Tominaga M. Antioxidant and taste properties of fresh onion (*Allium cepa* L.) leaves. *Journal of Food Measurement and Characterization.* 2021;15(2). doi:10.1007/s11694-020-00704-w
- [33] Touzani S, Al-Waili N, El Menyiy N, et al. Chemical analysis and antioxidant content of various propolis samples collected from different regions and their impact on antimicrobial activities. *Asian Pac J Trop Med.* 2018;11(7). doi:10.4103/1995-7645.237188
- [34] Sarfaraz D, Rahimmalek M, Sabzalian MR, Gharibi S, Matkowski A, Szumny A. Essential Oil Composition and Antioxidant Activity of Oregano and Marjoram as Affected by Different Light-Emitting Diodes. *Molecules.* 2023;28(9). doi:10.3390/molecules28093714
- [35] Złotek U. Effect Of Jasmonic Acid and yeast extract elicitation on low-molecular antioxidants and antioxidant activity of Marjoram (*Origanum Majorana* L.). *Acta Sci Pol Technol Aliment.* 2017;16(4). doi:10.17306/J.AFS.0505
- [36] Yu CY, Zhang JF, Wang T. Star anise essential oil : chemical compounds, antifungal and antioxidant activities: a review. *Journal of Essential Oil Research.* 2021;33(1). doi:10.1080/10412905.2020.1813213

- [37] Mohammed AA, Jawad KH, Çevik S, Sulaiman GM, Albukhaty S, Sasikumar P. Investigating the Antimicrobial, Antioxidant, and Anticancer Effects of Elettaria cardamomum Seed Extract Conjugated to Green Synthesized Silver Nanoparticles by Laser Ablation. *Plasmonics*. 2024;19(3). doi:10.1007/s11468-023-02067-6
- [38] Abudak M, Kara HH. Fatty acid composition and some bioactive properties of edible oil extracted from different varieties of poppy (*Papaver somniferum* L.) seeds. *Rivista Italiana delle Sostanze Grasse*. 2017;94(1).
- [39] Hui L, He L, Huan L, Xiaolan L, Aiguo Z. Chemical composition of lavender essential oil and its antioxidant activity and inhibition against rhinitis- related bacteria. *Afr J Microbiol Res*. 2010;4(4).
- [40] Haghghian HK, Shiran M, Akha O, et al. Effects of tarragon powder on glucose metabolic changes, lipid profile and antioxidant enzyme levels in type 2 patients with diabetes: A randomized, double-blind, placebo-controlled, clinical trial. *Jundishapur J Nat Pharm Prod*. 2021;16(1). doi:10.5812/JJNPP.102469
- [41] Haddadian K, Haddadian K, Zahmatkash M. A review of plantago plant. *Indian Journal of Traditional Knowledge*. 2014;13(4).
- [42] Mahmood T, Saeed S, Naveed I, Munir F, Raja GK. Assessment of antioxidative activities of extracts from selected *Plantago* species. *J Med Plant Res*. 2011;5(20).
- [43] Rani A, Sharma A. The genus *Vitex*: A review. *Pharmacogn Rev*. 2013;7(14). doi:10.4103/0973-7847.120522
- [44] İlhan M, Gūrağaç Dereli FT, Akkol EK. Novel Drug Targets with Traditional Herbal Medicines for Overcoming Endometriosis. *Curr Drug Deliv*. 2018;16(5). doi:10.2174/1567201816666181227112421
- [45] Ghanimi R, Ouhammou A, Atki Y El, Cherkaoui M. Antioxidant and Antibacterial Activities of Essential Oils from Three Moroccan Species (*Lavandula mairei* Humbert, *Lavandula dentata* L. and, *Lavandula stoechas* L.). *J Pharm Res Int*. Published online 2021. doi:10.9734/jpri/2021/v33i45b32779
- [46] Alomair MK, Alabduladheem LS, Almajed MA, et al. *Achillea millefolium* Essential Oil Mitigates Peptic Ulcer in Rats through Nrf2/HO-1 Pathway. *Molecules*. 2022;27(22). doi:10.3390/molecules27227908
- [47] Sheng ZC, Xu S, Shang XJ. Heavy metal exposure and reproductive toxicity: Advances in studies. *Zhonghua Nan Ke Xue*. 2023;29(2):181-185.
- [48] Aithani D, Kushawaha J. *Heavy Metals Contamination in Environment*.; 2023. doi:10.1002/9781119853589.ch2
- [49] Thygesen OM. *Trace Metals: Sources, Applications and Environmental Implications*.; 2022.
- [50] Srivastava P, Kowshik M. *Mechanisms of Bacterial Heavy Metal Resistance and Homeostasis: An Overview*.; 2018. doi:10.1201/b22013
- [51] Saad AAA, El-Sikaily A, Kassem H. *Essential, Non-Essential Metals and Human Health*.; 2016.

- [52] Chen W, Zhai Q. *Applications of Lactic Acid Bacteria in Heavy Metal Pollution Environment.*; 2018. doi:10.1007/978-981-13-1559-6_8
- [53] Adugna T, Selale G, Regassa G. Assessment of Heavy Metal Contents in Some Common Spices Available in the Local Market of North Shewa Zone, Oromia Regional State, Ethiopia. *Biol Trace Elem Res.* 2024;202(7):3349-3361. doi:10.1007/s12011-023-03921-8
- [54] Tura AM, Debisa MD, Tulu ED, Tilinti BZ. Evaluation of Proximate, Phytochemical, and Heavy Metal Content in Black Cumin and Fenugreek Cultivated in Gamo Zone, Ethiopia. *Int J Food Sci.* 2023;2023. doi:10.1155/2023/3404674
- [55] Islam MS, Chowdhury AI, Shill LC, Reza S, Alam MR. Heavy metals induced health risk assessment through consumption of selected commercially available spices in Noakhali district of Bangladesh. *Heliyon.* 2023;9(11). doi:10.1016/j.heliyon.2023.e21746
- [56] Huremović J, Badema B, Muhić-Šarac T, Selović A, Memić M. Heavy metal contents in spices from markets in Sarajevo, Bosnia and Herzegovina | Sadržaj teških metala u začinskom bilju s tržišta u Sarajevu, Bosna i Hercegovina. *Kemija u industriji/Journal of Chemists and Chemical Engineers.* 2014;63(3-4):77-81.
- [57] Seddigi ZS, Kandhro GA, Shah F, Danish E, Soylak M. Assessment of metal contents in spices and herbs from Saudi Arabia. *Toxicol Ind Health.* 2016;32(2):260-269. doi:10.1177/0748233713500822
- [58] Harangozo L, Šnirc M, Árvay J, et al. The heavy metal content in selected kind of spices. *Journal of Microbiology, Biotechnology and Food Sciences.* 2018;8(2):760-764. doi:10.15414/jmbfs.2018.8.2.760-764
- [59] Pandey N. *Antioxidant Defense System in Plants Exposed to Metal Toxicity.*; 2018. doi:10.1007/978-981-13-2242-6_4
- [60] Arif N, Yadav V, Singh S, et al. *Assessment of Antioxidant Potential of Plants in Response to Heavy Metals.*; 2016. doi:10.1007/978-981-10-2860-1_5
- [61] Souza-Talarico JN, Marcourakis T, Barbosa F, et al. Association between heavy metal exposure and poor working memory and possible mediation effect of antioxidant defenses during aging. *Science of the Total Environment.* 2017;575:750-757. doi:10.1016/j.scitotenv.2016.09.121
- [62] Flora SJS, Shrivastava R, Mittal M. Chemistry and pharmacological properties of some natural and synthetic antioxidants for heavy metal toxicity. *Curr Med Chem.* 2013;20(36):4540-4574. doi:10.2174/09298673113209990146
- [63] Killian B, Yuan TH, Tsai CH, Chiu THT, Chen YH, Chan CC. Emission-related heavy metal associated with oxidative stress in children: Effect of antioxidant intake. *Int J Environ Res Public Health.* 2020;17(11). doi:10.3390/ijerph17113920
- [64] Keser S, Celik S, Turkoglu S. Total phenolic contents and free-radical scavenging activities of grape (*Vitis vinifera* L.) and grape products. *Int J Food Sci Nutr.* 2013;64(2). doi:10.3109/09637486.2012.728199

- [65] Yemis O, Bakkalbasi E, Artik N. Antioxidative activities of grape (*Vitis vinifera*) seed extracts obtained from different varieties grown in Turkey. *Int J Food Sci Technol*. 2008;43(1):154-159. doi:10.1111/J.1365-2621.2006.01415.X
- [66] Geckil H, Ates B, Durmaz G, Erdogan S, Yilmaz I. Antioxidant, Free Radical Scavenging and Metal Chelating Characteristics of Propolis. *Am J Biochem Biotechnol*. 2005;1(1). doi:10.3844/ajbbsp.2005.27.31
- [67] Ahn MR, Kunimasa K, Ohta T, et al. Suppression of tumor-induced angiogenesis by Brazilian propolis: Major component artepillin C inhibits in vitro tube formation and endothelial cell proliferation. *Cancer Lett*. 2007;252(2). doi:10.1016/j.canlet.2006.12.039
- [68] Pazin WM, Mônico L da M, Egea Soares AE, Miguel FG, Berretta AA, Ito AS. Antioxidant activities of three stingless bee propolis and green propolis types. *J Apic Res*. 2017;56(1). doi:10.1080/00218839.2016.1263496
- [69] Samuelsen AB. The traditional uses, chemical constituents and biological activities of *Plantago major* L. A review. *J Ethnopharmacol*. 2000;71(1-2). doi:10.1016/S0378-8741(00)00212-9
- [70] Zhang L, L. Lokeshwar B. Medicinal Properties of the Jamaican Pepper Plant *Pimenta dioica* and Allspice. *Curr Drug Targets*. 2012;13(14). doi:10.2174/138945012804545641
- [71] Bozan B, Temelli F. Chemical composition and oxidative stability of flax, safflower and poppy seed and seed oils. *Bioresour Technol*. 2008;99(14). doi:10.1016/j.biortech.2007.12.009
- [72] Kumar V, Pandita S, Singh Sidhu GP, et al. Copper bioavailability, uptake, toxicity and tolerance in plants: A comprehensive review. *Chemosphere*. 2021;262. doi:10.1016/j.chemosphere.2020.127810
- [73] Petukhov VL, Afonina IA, Kleptsyna ES, et al. Effect of copper on biological and productive parameters of laying hens. *Res J Pharm Biol Chem Sci*. 2016;7(5):1093-1100.
- [74] Wysocka D, Snarska A, Sobiech P. Iron in cattle health. *J Elem*. 2020;25(3):1175-1185. doi:10.5601/jelem.2020.25.2.1960
- [75] Ahmadi M, Pet I, Stef L, et al. Blood serum minerals - In vivo mineral interactions following iron overload. *Revista de Chimie*. 2019;70(11):4073-4076. doi:10.37358/rc.70.19.11.7704
- [76] Jabłońska-Czapla M. Manganese and its speciation in environmental samples using hyphenated techniques: A review. *J Elem*. 2015;20(4):1061-1075. doi:10.5601/jelem.2014.19.4.787
- [77] Gulino A. Reply to the “Comment on ‘a photoelectron spectroscopy study of lava stones’” by M. Zappia and A. Nicoletti,: *Anal. Methods*, 2016, 8, DOI: 10.1039/c3ay41326h. *Analytical Methods*. 2016;8(18):3849. doi:10.1039/c4ay01109k
- [78] Matloob MH. Using stripping voltammetry to determine heavy metals in cooking spices used in Iraq. *Pol J Environ Stud*. 2016;25(5):2057-2070. doi:10.15244/pjoes/62401

- [79] Squadrone S, Crescio I, Brizio P, et al. Nickel Occurrence in a Livestock Food Chain (Northwestern Italy). *Water Air Soil Pollut.* 2020;231(6). doi:10.1007/s11270-020-04623-w
- [80] Suljević D, Foćak M, Sulejmanović J, Šehović E, Alijagić A. Low-dose and repeated exposure to nickel leads to bioaccumulation and cellular and metabolic alterations in quails. *Environmental Pollution.* 2023;322. doi:10.1016/j.envpol.2023.121174
- [81] Kaur K, Gupta R, Saraf SA, Saraf SK. Zinc: The metal of life. *Compr Rev Food Sci Food Saf.* 2014;13(4):358-376. doi:10.1111/1541-4337.12067
- [82] Petukhov VL, Afonina IA, Kleshev MA, et al. Influence of elevated Zn on the hematology, serum biochemistry and productive indicators in laying hens. *Indian Journal of Ecology.* 2019;46(4):901-906.
- [83] Mir MA, Ashraf MW, Andrews K. Assessment of heavy metals and fungi contamination of spices available in Saudi Arabian food cuisines. *Food Chemistry Advances.* 2024;4. doi:10.1016/j.focha.2024.100694
- [84] Gadd, G.M., (2009). “ Heavy Metal Pollutants: Environmental and Biotechnological Aspects”, *Encyclopedia of Microbiology* 3rd, Elsevier Inc., 321-334
- [85] Özercan, S.,(2010) *Saccharomyces cerevisiae* mikroorganizması ile ağır metal biyosorpsiyonu. Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara
- [86] Siegel, F. R., (2002). *Environmental Geochemistry of Potential Toxic Metals*, Springer Verlag Berlin Heidelberg,
- [87] Filiz, E., (2007). Doğal Kaynaklardan Elde Edilen Adsorbanlarla Sulardan Ağır Metal Giderimi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul



ÖZGEÇMİŞ

Ad-Soyad : Selin Gümrükçü

ÖĞRENİM DURUMU:

- **Lisans** : 2021, Zonguldak Bülent Ecevit Üniversitesi, Eğitim Fakültesi, Fen Bilimleri Eğitimi Bölümü Kimya Eğitimi Anabilim Dalı
- **Yükseklisans** : 2021, Sakarya Üniversitesi, Kimya Anabilim Dalı

MESLEKİ DENEYİM VE ÖDÜLLER:

- 2021 yılından itibaren kimyager olarak çalışmaktadır.