

**TÜRKİYE'DE ÜRETİLEN FARKLI FINDIK ÇEŞİTLERİNİN
FINDIK ZARI VE FINDIK KÜSPESİNİN BİLEŞİMİ, FENOLİK
MADDE MİKTARI VE ANTİOKSİDAN AKTİVİTELERİNİN
BELİRLENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

DUYGU GÜRASLAN CERAN

**MERSİN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**GIDA MÜHENDİSLİĞİ
ANABİLİM DALI**

**MERSİN
TEMMUZ-2018**

**TÜRKİYE'DE ÜRETİLEN FARKLI FINDIK ÇEŞİTLERİNİN
FINDIK ZARI VE FINDIK KÜSPESİNİN BİLEŞİMİ, FENOLİK
MADDE MİKTARI VE ANTİOKSİDAN AKTİVİTELERİNİN
BELİRLENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

DUYGU GÜRASLAN CERAN

**MERSİN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

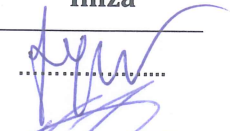
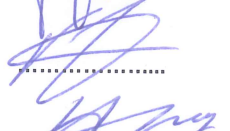
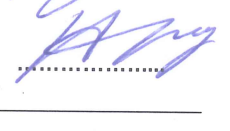
**GIDA MÜHENDİSLİĞİ
ANABİLİM DALI**

**Danışman
Dr. Öğr. Üyesi Salih AKSAY**

**MERSİN
TEMmuz-2018**

ONAY

Duygu Ceran (Güraslan) tarafından Dr. Öğr. Üyesi Salih AKSAY danışmanlığında hazırlanan "Türkiye'de Üretilen Farklı Fındık Çeşitlerinin Fındık Zarı ve Fındık Küspesinin Bileşimi, Fenolik Madde Dağılımı ve Antioksidan Aktivitelerinin Belirlenmesi" başlıklı çalışma aşağıda imzaları bulunan jüri üyeleri tarafından 13 Temmuz 2018 tarihinde yapılan Tez Savunma Sınavı sonucunda oy birliği ile Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Görevi	Ünvanı, Adı ve Soyadı	İmza
Başkan	Prof. Dr. Sedat SAYAR	
Üye	Doç. Dr. Fatih ÖZBEY	
Üye	Dr. Öğr. Üyesi Salih AKSAY (Danışman)	

Yukarıdaki Jüri kararı Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 20/09/2018 tarih ve 398/1326 sayılı kararıyla onaylanmıştır.



Bu tezde kullanılan özgün bilgiler, şekil, tablo ve fotoğraflardan kaynak göstermeden alıntı yapmak 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunu hükümlerine tabidir.

ETİK BEYAN

Mersin Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim Yönetmeliğinde belirtilen kurallara uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada,

- Tez içindeki bütün bilgi ve belgeleri akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- Görsel, işitsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçları bilimsel ahlâk kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- Başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda ilgili eserlere bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunduğumu,
- Atıfta bulunduğum eserlerin tümünü kaynak olarak kullandığımı,
- Kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapmadığımı,
- Bu tezin herhangi bir bölümünü Mersin Üniversitesi veya başka bir üniversitede başka bir tez çalışması olarak sunmadığımı,
- Tezin tüm telif haklarını Mersin Üniversitesi'ne devrettiğimi

beyan ederim.

ETHICAL DECLARATION

This thesis is prepared in accordance with the rules specified in Mersin University Graduate Education Regulation and I declare to comply with the following conditions:

- I have obtained all the information and the documents of the thesis in accordance with the academic rules.
- I presented all the visual, auditory and written informations and results in accordance with scientific ethics.
- I refer in accordance with the norms of scientific works about the case of exploitation of others' works.
- I used all of the referred works as the references.
- I did not do any tampering in the used data.
- I did not present any part of this thesis as an another thesis at Mersin University or another university.
- I transfer all copyrights of this thesis to the Mersin University.

13 Temmuz 2018 / 13 July 2018

Duygu GÜRASLAN CERAN

ÖZET

TÜRKİYE'DE ÜRETİLEN FARKLI FINDIK ÇEŞİTLERİNİN FINDIK ZARI VE FINDIK KÜSPESİNİN BİLEŞİMİ, FENOLİK MADDE MİKTARI VE ANTİOKSİDAN AKTİVİTELERİNİN BELİRLENMESİ

Zarsız fındık başta çikolata sanayinde olmak üzere tuzlu fındık ve çerezlik olarak tüketilmektedir ve beyazlatılmış iç fındık tanımına girer. Bu tür fındıkların proses aşamasında zardan olabildiğince çok ayrılması istenir bunun en önemli nedeni zarın ağızda acımsı bir tat bırakması ve kullanıldığı ürünün duyuşal özelliklerini değıştirebilmesidir. Fındığın kavrulması sonucu ortaya çıkan fındık zarı fındık meyvesinin yaklaşık olarak %1,8-%2,5'ını oluşturur. Fındık zarları hayvan yemi veya gübre olarak kullanıldığı gibi bazı tesislerde yağ fabrikalarına satılmaktadır. Türkiye'deki fındık çeşitlerinin kabuk zarlarının ve fındık yağı küspesinin fenolik madde miktarı ile fenolik madde profili ve antioksidan kapasitesi üzerine çalışmalara rastlanmış ama endüstride yer alan bölge bazlı (Akçakoca, Ordu, Giresun) farklı çeşitler ve yağ atık küspesinin değıerlendirilmesine yönelik çalışmalara rastlanmamıştır. Bu çalışmada Türkiye'de üretilen Giresun ve Levant (Akçakoca, Ordu) kalite iç fındık (ham ve kavrulmuş) ve fındık yağı atık ürünlerinden kabuk zarı ve küspesinin (ham ve kavrulmuş) fenolik madde miktarı ile farklı antioksidan (FRAP veDPPH) kapasiteleri ve tüm örneklerin genel bileşimleri analiz edilmiştir. Protein miktarı en yüksek Giresun'a ait kavrulmuş küspede (% 29,535 ± 0,78) diğerk bölgelerden farklı bulunmuştur. Zar en yüksek karbonhidrat yüzdesine sahiptir (58,706-67,798). Yağ beklenildiği gibi Giresun kavrulmuş fındıkta en yüksek ve 60,613 ± 3,55'dir. Zarın diğerk fındık yan ürünlerinden ham fındık, kavrulmuş fındık ve bunlardan elde edilen küspelere göre daha fazla toplam fenolik madde ve antioksidan özelliğı sahip olduğu belirlenmiştir. Toplam fenolik madde miktarının bölgeye göre değışkenlik göstermediğı, antioksidan aktivite miktarının ise bölgelere göre değışiklik göstermiş olduğu ve en fazla Akçakoca bölgesinde mevcut olduğu ve sadece Akçakoca bölgesi için anlamlı farklılıkla zardan sonra en yüksek antioksidan kapasitenin ham fındık ve ham_küspede olduğu görülmüştür.

Anahtar Kelimeler: Fındık, Fındık zarı, Fındık atıkları, Toplam fenolik madde, Antioksidan aktivite, Fenolik asitler

Danışman: Dr. Öğr. Üyesi Salih AKSAY, Mersin Üniversitesi, Gıda Mühendisliğı Anabilim Dalı, Mersin.

ABSTRACT

DETERMINATION OF CHEMICAL COMPOSITION, TOTAL PHENOLIC CONTENT AND ANTIOXIDANT ACTIVITY OF PROCESSING RESIDUES AND SKIN OF HAZELNUTS PRODUCED IN TURKEY

Dehulled hazelnut is used mainly in chocolate industry and consumed as appetizer with or without salt. In hazelnut processing, dehulling is an important step because hulls cause bitter taste and have negative sensorial effect. Hazelnut hulls are about 1.8-2.5 % of whole fruit and are removed by roasting. Hulls are used as animal feed. There are many studies on antioxidant capacities and phenolic profiles of hull and hazelnut oil waste produced from Turkish varieties, however; they were not any studying based on different regions (Akçakoca, Ordu, Giresun). In this study, kernels (raw and roasted), oilcake (raw and roasted) and skin of hazelnut from Giresun and Levant (Akçakoca, Ordu) regions were analysed to determine chemical composition, total phenolic contents and antioxidant activities in for FRAP and DPPH. Protein content has maximum for the roasted oilcake of Giresun ($29,535 \pm 0,78$). The skins have the highest carbohydrate content among the other samples between 58,706-67,798 values. Giresun roasted whole hazelnuts contain the maximum oil percentage ($60,613 \pm 3,55$) as expected. The results showed that skin of hazelnut had highest total phenolic content and antioxidant capacity between the samples. However, there were no total phenolic content variability according to regions, antioxidant capacity had variable in Akçakoca in comparison with Ordu and Giresun. After the skin, raw kernel and raw oilcake had high antioxidant capacity which are respectively 4.51% and 3.33% of the skin antioxidant capacity. Furthermore, porition of carbohydrate in the skin was noticeable, it may be probably due to the originate of it from dietary fiber.

Keywords: Hazelnut, Hazelnut skin, Waste of hazelnut, Total phenolic content, Antioxidant activity, Phenolic acids.

Advisor: Assistant. Prof. Salih AKSAY, Department of Food Engineering, University of Mersin, Mersin.

TEŞEKKÜR

Mersin Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim Yönetmeliğinde belirtilen kurallara uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmasında benden desteğini esirgemeyen danışmanım Dr. Öğr. Üyesi Salih AKSAY hocama ve yardımlarını esirgemeyen bölüm hocalarıma, numuneleri tedarik etmemde yardımcı olan firmama, tezi yazmamda beni motive eden ve destek olan canım eşim Oğuz CERAN'a ve uzaklardan bile olsa sabırla beni hergün motive eden canım annem Nesrin GÜRASLAN'a, canım babam Sabri GÜRASLAN'a ve tezimin basımıyla ilgilenip bana yardımcı olan canım kardeşim Metin GÜRASLAN'a çok teşekkür ederim.



İÇİNDEKİLER

	Sayfa
İÇ KAPAK	i
ONAY	ii
ETİK BEYAN	iii
ÖZET	iv
ABSTRACT	v
TEŞEKKÜR	vi
İÇİNDEKİLER	vii
TABLOLAR DİZİNİ	viii
ŞEKİLLER DİZİNİ	ix
1. GİRİŞ	1
2. KAYNAK ARAŞTIRMALARI	3
2.1. Serbest Radikaller	3
2.2. Antioksidanlar	4
2.2.1. Antioksidanların Sınıflandırılması	5
2.2.2. Antioksidan Tayin Yöntemleri	6
2.2.2.1. Folin-Ciocalteu reaktifi (FCR): Toplam Fenol Metodu	7
2.2.2.2. Ferrik iyonu indirgeme antioksidan gücü (FRAP)	7
2.2.2.3.DPPH Radikali Giderme Metodu	8
2.3. Fenolik Bileşenler	8
2.3.1. Fenolik Asitler	10
2.3.2. Flavonoidler	11
2.4. Fındık ve Türkiye'deki Önemi	16
2.4.1. Türkiye'deki Fındık Çeşitleri	16
2.4.2. Türkiye ve Dünya'da Fındık Üretimi ve Türkiye'nin Önemi	18
2.4.3. Dünya'da ve Türkiye'de Fındık Tüketimi	19
2.4.4. Fındığın Bileşimi	20
2.4.5. Literatür Araştırmaları	22
3. MATERYAL VE YÖNTEM	24
3.1. Yöntem	26
3.2.1. Nem Tayini	26
3.2.2. Protein Analizi	26
3.2.3. Yağ Tayini	26
3.2.4. Kül Tayini	26
3.2.5. Toplam Karbonhidrat Analizi	26
3.2.6. Toplam Polifenol ve Antioksidan Analizleri	26
3.2.7. İstatistiksel Değerlendirme	27
4.BULGULAR VE TARTIŞMA	28
4.1. Örneklerin Genel Bileşim Sonuçları	28
4.2. Örneklerin Toplam Fenolik ve Antioksidan Sonuçları	32
5. SONUÇ VE ÖNERİLER	38
KAYNAKLAR	40
ÖZGEÇMİŞ	45

TABLÖLAR DİZİNİ

	Sayfa
Tablo 2.1. Antioksidanların Sınıflandırılması	6
Tablo 2.2. Fenolik Bileşenlerin Sınıflandırılması	9
Tablo 2.3. Türkiye’de yetiştirilen farklı fındık çeşitlerine ait nem, yağ, kül, protein miktarları	20
Tablo 2.4. Fındık Meyvesinin Kimyasal Yapısı	21
Tablo 4.1. Çalışmada kullanılan örneklerin bölgelere göre ana bileşim unsurları	29
Tablo 4.2. Çalışmada kullanılan bölgelere ait fındıkların örnek tiplerine göre ana bileşim unsurları	31
Tablo 4.3. Fındık ve yan ürünlerinin Toplam Fenolik madde miktarı ve antioksidan kapasiteler	33
Tablo 4.4. Bölgelere göre Toplam Fenolik Madde miktarı ve Antioksidan Aktivite kapasiteleri	35

ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa
Şekil 2.1. Reaktif oksijen ve nitrojen türleri (ROT ve RAT)	3
Şekil 2.2. Hidrosisinnamik asit yapısı	10
Şekil 2.3. Hidroksibenzoik asit yapısı	10
Şekil 2.4. Fenolik asitlerin genel yapısı	11
Şekil 2.5. Flavan Halkası	12
Şekil 2.6. Flavonoidlerin genel yapısı	12
Şekil 2.7. Flavonoidlerin iskelet yapısı	13
Şekil 2.8. Antosiyanidinler ve antosiyanin pigmentlerinin yapısı	14
Şekil 2.9. Flavon ve flavonolların kimyasal yapıları	14
Şekil 2.10. Flavanon kimyasal yapısı	15
Şekil 2.11. Kateşinlerin kimyasal yapıları	15
Şekil 2.12. İzoflavonoidlerden Daidzein ve Genistein kimyasal yapısı	16
Şekil 2.13. Fındık meyvelerinin şekil (pomolojik) grupları ve bu gruplara giren kültür çeşitleri	17
Şekil 2.14. Yıllara göre Dünya Fındık Üretimi	19
Şekil 3.1. Çalışmada kullanılan üç bölgeye ait ham (natural) fındıklar	24
Şekil 3.2. Çalışmada kullanılan üç bölgeye ait kavrulmuş fındıklar	24
Şekil 3.3. Çalışmada kullanılan üç bölgeye ait ham (natural) fındık küspeleri	24
Şekil 3.4. Çalışmada kullanılan üç bölgeye ait kavrulmuş fındık küspeleri	25
Şekil 3.5. Çalışmada kullanılan üç bölgeye ait kavrulmuş fındık zarları	25
Şekil 3.6. Örneklerin elde edilme yöntemi	25
Şekil 3.7. Bölgelere göre toplam fenolik madde miktarı	34
Şekil 3.8. Bölgelere göre FRAP antioksidan aktivite miktarları	36
Şekil 3.9. Bölgelere göre DPPH antioksidan aktivite miktarları	36

1. GİRİŞ

Bireylerin yaşamını sürdürebilmesi için beslenme zorunlu bir ihtiyaçtır ancak en az beslenme kadar günlük beslenme alışkanlıklarının da insan yaşamında önemli bir değeri bulunmaktadır. İnsanoğlu varolduğu süre boyunca gerek fiziksel gerekse de zihinsel gelişimleri için beslenme durumu ile ilgili sürekli bir çaba içerisinde olmuştur fakat, küreselleşen Dünya’da değişen hızlı yaşam ve çalışma koşulları ile birlikte, çalışan bireylerin zamanlarının büyük bir kısmını çalışmaya ayırdığı, bunun sonucu olarakta bireylerin sadece doyumluğa erişmek için hızlı beslenme alışkanlıklarının gün geçtikçe arttığı görülmektedir. Bu tarz yetersiz beslenme alışkanlıkları sonucu kanser, ruhsal bozukluklar, zeka geriliği gibi önemli rahatsızlıklar özellikle son yıllarda artarak ortaya çıkmaktadır. Bu nedenle bireyler, yoğun yaşam koşullarında besinlerden günlük alacakları verimi artırma, yapısında hastalıklara karşı koruyan veya onaran maddeleri bulunduran gıdaları tüketme konusunda bilinçlenmiştir; bunların başını çeken en önemli bileşenlerden biri antioksidanlardır. Son zamanlarda sosyal medyada ve basında adını sıkça duyar olduğumuz bu bileşen kozmetik, ilaç, gıda gibi birçok sanayide kullanılmaktadır. Gıda sanayinde ürünlerin oksidasyona bağlı olarak raf ömrü kayıplarını azaltmaya, ürünün duyuşal özelliklerini korumaya, raf ömrünü uzatmaya veya fonksiyonel gıda olarak ürünün besinsel değerini artırmaya yönelik kullanılır. Oksidasyon reaksiyonu meydana gelmiş gıdalarda ilk olarak gıdanın duyuşal kalitesini azaltan belirtiler ortaya çıkmakta ve bu duruma bağlı olarak gıda tüketilebilirliğini zaman içerisinde tamamen kaybetmektedir. Nükleik asit, protein, lipidlerin oksidatif bozulmasında serbest radikallerin neden olduğunu gösteren çalışmalar vardır. Günümüzde gıdalardaki oksidasyonu önlemek amacıyla BHA (bütilhidroksianisol), BHT (bütilhidroksitoluen), TBHQ (tertiarybütilhidrokinon) gibi ticari antioksidanlar sıklıkla kullanılmaktadır. Bu bileşenlerin mutajen, karsinojen, teratojen etkilerinin bulunması olasılığı nedeniyle kullanımlarına her zaman kuşku ile bakılmıştır, bu nedenle gıdalarda doğal antioksidan kullanımı tercih edilmektedir. Bu noktada gıdalardaki antioksidan etkili bileşenlerin miktar ve aktivite yönünden değerlendirilmesi son derece önemlidir. Antioksidan aktivite hem in vitro hem de in vivo yöntemlerle tayin edilebilir ancak in vivo yöntemler maliyetli olduğundan çoğu ürün in vitro yöntemlerle değerlendirilir. In vitro yöntemlerle antioksidan tayin etme metodları ise reaksiyon mekanizmalarına göre farklılıklar gösterir. Antioksidan özelliği keşfedilen birçok farklı meyve türü vardır, Türkiye’de üretim kapasitesi fazla olan ve dünya ihtiyacının yaklaşık %75-80’ini karşılayan fındıkta bunlardandır. Literatürde antioksidan aktivite, toplam fenolik madde ile ilgili fındık üzerine yapılan birçok araştırma vardır ve söz konusu araştırmalarda kullanılan örnekler ya kavrulmuş fındık veya ham fındıktır. Fındık atık ürünlerinden zar ve küspe üzerine yapılan çalışmalar sınırlıdır. Fındık üretim hacminin ülkemizde fazla olması, fındık atık

rnlerinden, küspenin ve zarnnda hacimce fazla üretilmesine ve bunlarında üretimden atık olarak ayrılmasına neden olmuştur.

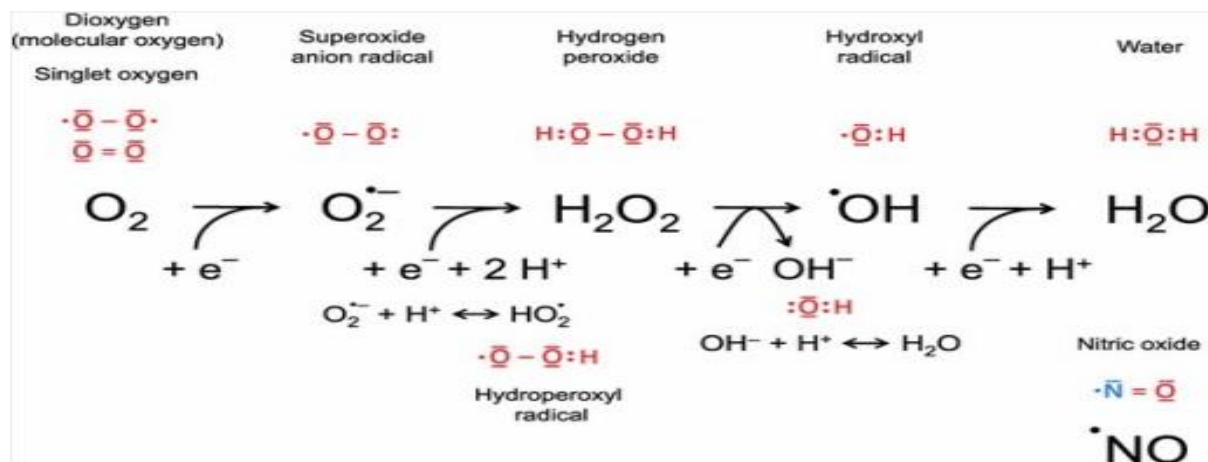
Bu çalışmanın temel amacı ham fındık ve kavrulmuş fındıkta toplam fenolik madde miktarı ve antioksidan aktiviteleri incelemenin yanısıra, fındık atık ürünlerinden ham fındık küspesi, kavrulmuş fındık küspesi ve fındık zarnda toplam fenolik madde miktarı ve antioksidan aktiviteyi incelemek ve farklılıklarını ortaya koymak ve tüm örneklerin genel bileşimini gözlemlemektir. Analizde levant (Akçakoca ve Ordu) ve Giresun kalite fındıkların orijinlerine ait olan farklı tip fındıkların ham fındık, ham kspe, kavrulmuş fındık, kavrulmuş kspe ve kavrulmuş zar örnekleri çalışılmış, farklı antioksidan kapasiteleri ölçülmüştür bu da çalışmanın zgnlgn ortaya koymaktadır.



2. KAYNAK ARAŞTIRMALARI

2.1. Serbest Radikaller

Serbest radikaller, atom veya moleküllerin son yörüngelerinde eşlenmemiş elektron bulunduran ve kararlı yapıya sahip olmak için başka bileşiklerin elektronlarını paylaşmak üzere kararlı moleküllerle reaksiyona giren kimyasal yapılardır [1]. Serbest radikallerin başlattığı bu reaksiyonlar birbirinin devamı niteliğindedir ve ancak bir antioksidan varlığında bu reaksiyon sonlanır [2]. Oksijen ve azot canlıların yaşamı için önemli olduğu gibi aynı zamanda en önemli serbest radikal kaynaklarıdır. Oksijen (Reaktif oksijen türü, ROT) ve azot (Reaktif azot türü, RAT) kaynaklı serbest radikaller (Şekil 2.1) canlıda fizyolojik düzeyde oluştuğunda yararlı etkiler gösterir ancak bu düzey patolojik düzeye yükseldiğinde zararlı etkiler ortaya çıkar ve diyabet, kalp-damar rahatsızlıkları, kanser, alzheimer, katarakt ve erken yaşlanma gibi hastalıklar ortaya çıkar [3]. Oksidasyon günlük hayatın her evresinde mevcuttur, örneğin kabuğu soyulan bir elmanın bir süre sonra kahverengileşmesi oksidasyon olayı sonucudur[2]. Biyolojik sistemlerdeki en önemli serbest radikaller, oksijen kaynaklı olanlarıdır. Oksijenin suya indirgendiği sırada tek elektron aktarması sonucu süperoksit radikali ($\cdot\text{O}_2$), iki elektron aktarması sonucu hidrojen peroksit radikali (H_2O_2), üç elektron aktarması sonucu ise hidroksil radikali ($\cdot\text{OH}$) oluşur [4]. Normal fizyolojik şartlarda oksijenin %2-5'i reaktif oksijen türlerine (ROT) dönüşmekte ve antioksidan sistem ile ortadan kaldırılmaktadır [5]. Canlı yapısında, oksijen kullanıldığı durumlarda eşlenmemiş elektron içeren atom ve moleküller yani serbest radikaller oluşur ve bu radikaller hücrede bulunan hayati öneme sahip bileşenlerden elektron çalarak beslenir ve sonuç olarak hücre ve hücre zarı yapısı bozulur [2].



Şekil 2.1. Reaktif oksijen ve nitrojen türleri (ROT ve RAT) [6].

Serbest radikaller organizmada metabolik faaliyetlerin yan ürünü olarak yada zararlı kimyasallar, radyasyon, ilaçlar gibi çevresel faktörlerin etkisiyle oluşabilir. Metabolik faaliyetlerin yan ürünü olarak süpeoksit anyonları (O_2^- , $O_2^{\cdot-}$), hidrojen peroksit (H_2O_2) ve hidroksil radikali ($OH^{\cdot}$) gibi mutasyona yol açan maddeler meydana gelir. Hücre içinde gerçekleşen aerobik solunum tepkimeler zincirinde, reaktif oksijen türlerinin %90'ından fazlası mitokondrinin iç membranında üretilir [7]. Birçok redoks işlemlerinde ortaya çıkan reaktif oksijen türleri karbonhidratlar, lipidler, proteinler ve DNA gibi moleküllerin oksidatif hasara uğramasına neden olur [3]. Bu durumun sonucu olarak birçok ciddi sağlık sorunları oluşabilmektedir. ROT radikalleri çoklu doymamış yağ asitlerini hızlı bir şekilde oksidasyona uğratar ve beyin yapısında bu yağ asitleri yüksek miktarda mevcut olduğundan beyinde kansızlık, Alzhemier ve Parkinson gibi hastalıkların ortaya çıkmasına neden olurlar. İnsan vücudunda yaşlanma gibi birçok etkiye sahip olmaktadır [8]. Serbest radikal kaynakları endojen ve ekzojen olarak iki ana gruba ayrılır. Mitokondrial yayılma, solunum, enzim ve otooksidasyon reaksiyonları endojen kaynaklar grubuna girerken; ilaçlar, UV ışınları, alkol, iyonize radyasyon, ksenobiyotikler, çevre kirliliği, sigara dumanı ekzojen kaynaklıdır [9].

ROT radikalleri birçok hastalığa neden olduğu gibi gıdaların bozulmasına, besinsel ve duyuşal özelliklerinde kayıplara, raf ömürlerinin kısalmasına neden olmaktadır [10]. Gıdaların serbest radikal içeriği canlılık sürecindeki metabolik faaliyetler sırasında oluşana ilave olarak hammaddenin uygun olmayan şekilde hasadı, yanlış veya aşırı işleme, ısı işleme, boyut küçültme, oksidasyon, mikrodalga, UV ışınları, radyasyon, klorlama, ozonlama ve uygunsuz koşullarda uzun süre depolanma gibi işlemler sırasında meydana gelen serbest radikallerden oluşur. Birçok gıdada düşük miktarda bulunan serbest radikaller, gıda işleme tekniklerine bağılı olarak artmaktadır. Sonuç olarak, işlenmiş gıdanın serbest radikal içeriği, hammaddeninkinden daha yüksek olmaktadır [11]. Gıdaya uygulanan teknolojik işlemler serbest radikal miktarını arttırmasına rağmen, bu gıdalarda serbest radikal miktarı düşük miktarlarda gözlemlenmiştir, bunun nedeni ise gıdalardaki serbest radikallerin antioksidanlarca indirgenmesidir [12].

2.2. Antioksidanlar

Antioksidanlar serbest radikallerin neden olduğu oksidasyonu yavaşlatabilen yada önleyen moleküllerdir. Vücudumuzda ve besinlerde bulunan proteinlerin, karbonhidratların, lipidlerin ve nükleik asitlerin oksidasyonu sonucu canlı organizmada zararlı olabilecek bileşenler oluşabilir ve bu olaylar bütününe oksidatif stres adı verilir [13]. Oksidatif stresin pek çok hastalıkların, patojenlerin ve bozuklukların meydana gelmesinde etkili olduğunu kanıtlayan çalışmalar vardır. Bu nedenle hastalıkların engellenmesi ve insan sağlığının korunmasında antioksidanların rolü, bilimadamlarının ilgisini çekmiştir [14]. Antioksidanlar, ortamdaki

oksidasyon sebebiyle bozunmaya uğrayacak bileşikleri, düşük konsantrasyonlarda bile oksidasyona karşı korur veya oksidasyonu tam olarak ortadan kaldırır [15]. Serbest oksijen radikallerini etkisiz hale getiren antioksidanlar, canlı hücrelerde var olan protein, karbonhidrat, lipit ve DNA gibi moleküllerin okside olmasını engelleyerek, bu maddelerin yenilenmesini sağlarlar [16]. Gökpınar ve ark. (2006) antioksidanlar başlıca dört farklı mekanizmayla oksidanları etkisiz hale getirirler;

1. Süpürme etkisi (Scavenging): Oksidanların farklı moleküle dönüştürülmesiyle inaktive edilir.
2. Söndürme etkisi (Quenching): Oksidanlara hidrojen molekülü aktarılmasıyla inaktive edilir.
3. Zincir reaksiyonlarını kırma etkisi (Chain Breaking): Oksidanların antioksidan moleküllere bağlanarak inaktive edilir.
4. Onarma etkisi (Repair): Hasar görmüş okside olmuş biyomolekülü onarırlar [2].

Antioksidanlar genel bir sınıflamayla doğal ve sentetik antioksidanlar olmak üzere iki sınıfa ayrılabilir. Bütillenmiş hidroksianisol (BHA), bütillenmiş hidroksitoluen (BHT), tersiyerbutil hidrokinon (TBHQ) ve propilgallat (PG) en çok bilinen ve kullanılan sentetik antioksidanlardır [17]. Bunlardan en yaygın olarak kullanılan BHA ve BHT yapay antioksidanlarının bazı karsinogenik ve yan etkileri olduğu bilinmektedir ve hatta sağlık problemlerine neden olabileceğinden kullanımı pek çok ülkede kısıtlanmıştır [18]. Flavonoidler, fenolik asitler ve tokoferoller gibi fenolik bileşikler, aminoasitler, alkaloidler ve askorbik asit, selenyum, karotenoidler doğal antioksidanlar olarak bilinirler [19]. Doğal antioksidanların en önemli kaynağı bitkiler olup özellikle diyetlerde bitkisel kaynaklı besinlerin kullanılması özendirilmekte ve giderek artmaktadır. Gıdalarda doğal olarak bulundukları gibi, gıda sanayisinde ürünlerin kalitesini korumak ve besinsel değerlerini muhafaza etmek, besinlerin acılaşmasını, çürümelerini geciktirmek amacıyla gıdalara sonradan eklenirler. Özellikle yağların tadını, kokusunu, rengini yani kalitesini ve raf ömrünü uzatmak için kullanılmaktadırlar çünkü yağlarda, havadaki oksijenin sebep olduğu otooksidasyonu yavaşlatırlar [20]. Sentetik antioksidanların insan sağlığını olumsuz yönde etkileyebileceği görüşü kamuoyunda doğal antioksidanlara olan ilgiyi arttırdığından çalışmalarda o yönde ilerlemiştir [21]. Potansiyel antioksidan kaynağı olan sebzeler, meyveler, yağlı tohumlar, tahıl ürünleri, ağaç kabukları, kökler, baharatlar ve bitkilerden organik antioksidanların izole edilmesiyle ilgili çalışmalar artmıştır [22].

2.2.1 Antioksidanların Sınıflandırılması

Kimyasal bileşimine göre fenolik yapıda olan, aromatik amino ve organik sülfür bileşiminde olmak üzere üç gruba, etki mekanizmalarına göre primer ve sekonder olmak üzere iki gruba ayrılırlar. Sınıflandırmayı yapay ve doğal antioksidanlar olarak yapacak olursak, doğal antioksidanlar enzimatik etki gösteren ve enzimatik etki göstermeyen olarak iki gruba ayrılırlar

(Tablo 2.1). Enzimatik etki göstermeyen gruba giren endojen antioksidanlar etkinliklerini meydana getirdiği yere göre hücre içi, membranal ve hücre dışı olmak üzere üç sınıf altında toplanırlar [23].

Tablo 2.1. Antioksidanların sınıflandırılması [16].

Antioksidanlar			
Yapay Antioksidanlar	Doğal Antioksidanlar		
BHT BHA Troloks SOD mimikleri ve çeşitli şelat oluşturu maddeler	Enzimatik olmayan		Enzimatik
	Endojen	Eksojen	SOD
	Glutasyon	E-vitamini	Katalaz
	Bilirubin Ferritin	Askorbik asit	Glutasyon transferaz
	Laktoferin Ürik asit	Flavonoidler	Sitokrom oksidaz
	Haptoglobulinler		
	Albumin		

Bitki metabolizmasında çok sayıda farklı niteliklere sahip çeşitli fenolik bileşenler bulunmaktadır [24]. Fenol grubu içerenler ve bunların dihidroksi türevi olanlar önemli antioksidan grubunu oluşturmaktadır [25]. Antioksidan etki, fenol halkasında -OH grubu sayısı arttıkça artmakta ve aynı bileşikte ise bu etki, meta-, orto-, ve para- sırasıyla yükselmektedir [26].

2.2.2. Antioksidan Tayin Yöntemleri

Antioksidan tayin yöntemleri reaksiyon mekanizmalarına göre hidrojen transferine dayanan reaksiyonlar (HAT) ve tek elektron transferine dayanan reaksiyonlar (ET) olmak üzere iki gruba ayrılabilirler [27].

Hat-temelli metodlar: Yarışmalı reaksiyon kinetiği izler ve kantitasyon kinetik eğrilerinden türetilir. Oksijen radikal absorbans kapasitesi (ORAC), Total radikal yakalama antioksidan kapasitesi (TRAP) gibi hat esaslı yöntemlerde bir radikal başlatıcı kullanılarak oluşan peroksil radikali ($ROO\bullet$) ortama eklenen antioksidandan bir hidrojen atomu alır böylece ($ROO\bullet$) ve hedef molekül arasındaki reaksiyon inhibe edilir veya geciktirilir [28]. Crocin (Krosin) ağartma metodu, hat-temelli metodlardandır.

ET temelli metodlar: Antioksidan maddenin oksidan maddeyi indirme kapasitesinin ölçümüne dayanır, ortamda antioksidan ve oksidan bileşenleri bulunur, oksidanın antioksidandan bir elektron almasıyla renginde değişim meydana gelir. Renk değişim aralığı antioksidan derişimiyle paralellik gösterir. ET esaslı analiz metodları;

- 1) Folin-Ciocalteu reaktifi (FCR) ile toplam fenolik madde analizi,
- 2) Troloks eşdeğeri antioksidan kapasite (TEAC) ölçümü,
- 3) Ferrik iyonu indirgeme antioksidan gücü (FRAP) ölçümü,

- 4) Cu (II) kompleksini oksidan olarak kullanılan “toplam antioksidan potansiyel” ölçüm yöntemi, DPPH kullanarak “toplam antioksidan potansiyel” ölçüm yöntemi,
- 5) CUPRAC (Bakır(II) İndirgeyici Antioksidan Kapasite) Yöntemi olarak sıralanabilir [28].

Basit, hızlı, doğru ve ucuz olması sebebiyle FRAP metodu [27] ve DPPH metodu [29] fenolik bileşiklerin ve gıdaların antioksidan kapasitesinin ölçmek ve karşılaştırmak için geniş ölçüde kullanılan yöntemlerdendir.

2.2.2.1. Folin-Ciocalteu reaktifi (FCR): Toplam Fenol Metodu

Farklı kullanıcılar tarafından sonradan geliştirilen metod ilk kez 1965'te Rossi ve Singleton tarafından ortaya konmuştur. Folin-Ciocalteu reaktifi (Folin Fenol Reaktifi veya Folin-Denis reaktifi) fosfomolibdat ve fosfotungstat karışımı bir reaktif olup fenolik ve polifenolik antioksidanların kolorimetrik tayininde kullanılır [30]. Doğal ürünlerde toplam fenolik madde miktarını ölçmek için kullanılmaktadır. Miktar cinsini referans olarak kullanılan fenol standart numune belirler. Referans standart olarak gallik asit kullanıldığında sonuç gallik asit eşdeğeri (mg/L) olarak ifade edilir, bazı kaynaklarda farklı standartlarda kullanılmıştır [27]. Ancak bu durum metodun standardizasyon eksikliğine neden olmaktadır. Örneğin, kateşin eşdeğeri, klorogenik asit eşdeğeri, kafeik asit eşdeğeri, protokateşuik eşdeğeri, vanilik asit eşdeğerini kullanarak hesaplama yapan çalışmalar vardır ve bu durum tayin edilen fenollerde farklı değerler elde edilmesine neden olmaktadır. Eğer kalibrasyon için kullanılan standart madde yüksek reaktiflikte ise (iki reaktif OH içeren kafeik asidi örnek verecek olursak absorban değeri tek reaktif OH grubu içeren bir fenolün absorbanından iki kat daha yüksek olur) ölçülen numune değerleri düşük olacaktır [30]. Metodun temel prensibi, oksidasyon redüksiyon reaksiyonlarına dayanır. Folin-Ciocalteu reaktifi ile fenolik maddelerin okside olması sonucu renk değişimi gözlemlenir ve bu renk değişiminin 745-765 nm'de okunur. Basit, duyarlı, kesinliği yüksek bir metod olmasına karşın, Folin-Ciocalteu reaktifi vitamin C, aromatik aminler, Cu(I) gibi fenolik olmayan pek çok bileşik tarafından da indirgenebileceği için, fenolik bileşiklere spesifik değildir. Folin-Ciocalteu gerçekte bir örneğin indirgeme kapasitesini ölçer ve fenolik bileşikler ile yalnız bazik koşullar altında reaksiyona girerler (Sodyum karbonat çözeltisi, pH:10) [27]. TEAC ve DPPH gibi elektron transferine dayanan metodlar ile mükemmel doğrusal korelasyon gösterir [31].

2.2.2.2. Ferrik iyonu indirgeme antioksidan gücü (FRAP)

Yöntem Benzein ve Strain tarafından geliştirilmiştir. Demir (III)'ün tripiridiltriiazin (TPTZ) ile reaksiyonu sonucu oluşan ferrik tripiridiltriiazin kompleksi (Fe+3-TPTZ) asidik

koşullarda (pH:3.6) antioksidanların etkisiyle ferröz kompleksine (Fe+2-TPTZ) indirgenmektedir. Ferröz kompleksinin rengi koyu mavi olup maksimum absorbands değeri olan 593 nm’de okuma yapılır. Antioksidanların indirgeme kapasitesi ile elektron verme arasında doğrusal bir bağ vardır ve antioksidan miktar tayini Demir (III)’ün indirgenme kapasitesi yoluyla hesaplanır, troloks eşiti cinsinden ifade edilir [32]. FRAP yöntemi ile fizyolojik olmayan pH’larda çalışılmaktadır ve bu nedenle yöntem fizyolojik antioksidan aktiviteleri için yeterli değildir [27].

2.2.2.3. DPPH Radikali Giderme Metodu

Metodu ilk olarak 1995 yılında Brand-Williams ve arkadaşları geliştirmiştir fakat 1998 yılında metod Sanchez tarafından değiştirilerek kullanılmaya başlanmıştır [31]. Hidrojen verme eğilimi gösteren bir molekül yani antioksidan ile DPPH içeren çözeltinin karıştırılması sonucu DPPH radikalının indirgenmesi esasına dayanır ve karışımın başlangıçtaki rengi mordur ancak DPPH radikali indirgendikçe rengi soluklaşır ve renginin solması antioksidan konsantrasyon ile paralellik gösterir. 515 nm’de maksimum absorbands gösterir. Antioksidan aktivite başlangıçtaki DPPH radikal derişiminin %50 azalması için harcanan antioksidan miktarı EC50 olarak mg/mL cinsinden ifade edilir [33]. DPPH’in özellikle alkol gibi yalnızca organik ortamda çözülebilir olması hidrofilik antioksidanların görevini kısıtlar [27].

2.3. Fenolik Bileşenler

Bitkilerin metabolizmasında daha çok zararlılara karşı doğal bir koruma mekanizması olarak çok farklı çeşitlerde fenolik madde sentezi olduğu bilinmektedir. Dolayısıyla bitkisel gıdaların çoğu farklı nicelik ve nitelikte fenolik madde profiline sahiptirler [26]. Fenolik maddeler, meyveler veya meyvelerden üretilen ürünlerde işleme veya depolama sırasında enzimatik veya enzimatik olmayan oksidasyon sonucu arzu edilmeyen renk değişimine neden olduğu gibi gıdanın acılık ve burukluk gibi duyusal özelliklerine de etki etmektedir [34]. Yüksek oranda meyve ve sebzelerde bulunur ve sağlık üzerine olumlu etkiye sahiptir. Flavonoidler olarak da bilinen Fenolik bileşikler kılcal damarlarda dolaşım ve geçirgenlik kontrolunda görev yapması nedeniyle bazı kaynaklarda P faktörü (Permeabilite Faktörü) veya P vitamini olarak da adlandırılmaktadır. Ancak FDA (Food and Drug Administration) insan metabolizmasında her koşulda ihtiyaç olmaması dolayısıyla ve tam olarak vitamin tanımına uymadığı için vitamin olarak sınıflandırmaz [26]. Fenolik bileşiklerin sınıflandırılması Tablo 2.2’de verilmiştir. Bu fenolik maddelerden gıdaların yapılarındaki fenolik asitler ve flavonoidler fenoliklerin önemli bir kısmını oluştururken, küçük moleküllü ve çoğunlukla uçucu olan bileşikler de fenolik madde kapsamında değerlendirilirler. [26]. Fenolik bileşikler; bitkilerde doğal olarak bulunan ve lipid, protein,

nükleik asitlere oksidatif hasarı önleyen ve hastalıklara karşı önemli rol oynayan antioksidan özelliğe sahip sekonder metabolitlerdir. Çoğunlukla suda çözünür ve aromatik zincir halkasına bağlı bir veya daha fazla sayıda hidroksil grubu içeren, basit fenolik bileşiklerden, yüksek oranda polimerize olmuş çok sayıda fenolik maddeleri içeren geniş bir gruptur. Fenolik bileşikler içinde en fazla antioksidan etkiyi gallik asit, floroglusilik asit, kafeik asit ve gentisik asit göstermektedir. Yapılarında ki farklılıklara rağmen fenolik bileşikler polifenoller olarakta adlandırılmaktadırlar [35]. Polifenoller, bitkilerde çeşitli meyve, sebze, kuruyemiş, tohum, çiçek, kök ve gövde kısımlarında doğal olarak sentezlenen maddelerdir [36]. Son yıllarda bitkilerde bulunan fenolik bileşiklerin antioksidan aktivitesini ortaya koyan çok sayıda çalışma yapılmıştır. Yapılan çalışmalar sonucunda elde edilen bulgular, bu bileşenlere olan ilgiyi daha da artırmıştır. Bravo, fenolik bileşenlerin, büyüme ve üremede patojenlere, olumsuz iç ve dış koşullara karşı koruyuculuk sağladığını belirtmiştir [37]. Fenolik bileşikler suda çözünen antioksidanların en önemli grubunu oluşturmaktadır. Son yıllarda pek çok araştırma çalışmaları polifenoller bakımından zengin besinlerin tüketimiyle onların antioksidan özellikleri sayesinde kardiovasküler hastalıklar, belli kanser tipleri ve diğer yaşlanmayla ilgili hastalıklardan korunmayı ilişkilendirmişlerdir. Fenolik bileşiklerin bazı enzimlere inhibitör etkileri de vardır. Fenolik bileşikler bitkisel gıdalarda bulunan o-difenoloksidaz ve β -galaktosidaz gibi bazı enzimlerin inhibisyonuna neden olmaktadır. İnhibisyon etkisi, substrat ve inhibitör etkili fenolik bileşiğe göre değişmektedir. Fenolik bileşiklerin enzim inhibisyonunda etkili olabilmeleri için substratta doymamış yan zincir bulunmasının gerekliliği de kanıtlanmıştır [26]. Sekiz binin üzerinde doğal olarak meydana gelen fenolik bileşik bilinmektedir [35]. Bu bileşikler en azından bir aromatik halka ile buna bağlı bir veya daha fazla -OH grubu ile ek diğer grupları içermektedir ve bunlar çok sayıda yapısal sınıfa ayrılabilir. Bu sınıfların başlıcaları şu şekilde gruplandırılabilir; C6 basit fenoller (resorsinol), C6-C1 fenolik asitler (hidroksibenzoik asit), C6-C2 asetofenon ve fenilasetik asit, C6-C3 hidroksisinnamik asit (kafeik asit), C6-C4 hidroksiantrakinonlar, C6-C2-C6 stilbenler (resveratrol), C6-C3-C6 flavonoidler (kuersetin), (C6-C3)₂ lignanlar (mateiresinol), (C6-C3-C6)₂ bioflavonoidler 10 (agatisflavon), (C6-C3)_n ligninler, (C6-C3-C6)_n ve taninler (prosiyanidin) [38].

Tablo 2.2. Fenolik Bileşiklerin Sınıflandırılması [39]

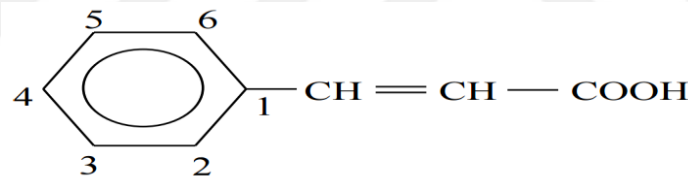
Fenolik Grup Adı	Yaygın Örnek
Fenolik Asitler	
Hidroksibenzoik Asitler	Gallik asit, siringik asit, total galatlar
Hidroksisinnamik Asitler	Kafeik asit, ferulik asit, p-kumarik asit
Stilbenler	Resveratrol
Flavonoidler	
Antosiyanin	Depihidin-3-glikozit, siyanidin-3-glikozit, petunidin-3-glikozit, malvidin-3-glikozit

Flavonoller	Kuersetin, kaemferol, kuersatagetin
Flavonoller (Flavan-3-oller)	Kateşin, epikateşin, epikateşin galat, epikateşin-3-gallat
İzoflavonoidler	Genistein, formononotein, diadzein
Flavonlar	Rutin, apigenin, luteolein
Flavononlar	Mirisetin, naringin, naringenin

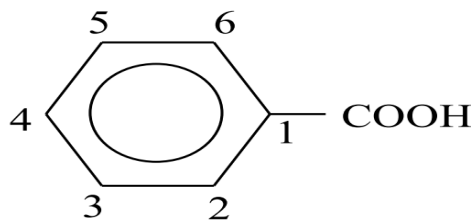
Fenolik bileşikler temel olarak fenolik asitler ve flavonoidler olarak ayrılır [26].

2.3.1 Fenolik Asitler

Fenolik asitler, bitkilerdeki en basit fenolik bileşenlerdir. Fenolik asitler yaygın olarak bitkilerin taç kısmında bulunur ve antioksidan karaktere sahiptir. Hidroksisinnamik asit (Şekil 2.2) ve hidroksibenzoik asit (Şekil 2.3) olmak üzere iki alt gruptan oluşur ve flavonoidlerin öncüsüdür [39]. Hidroksibenzoik asit ve hidroksisinnamik asit bileşiklerine OH ve OCH₃ grupları bağlanarak önemli türevleri olan fenolik asitler oluşabilmektedir. Fenolik asitler genel olarak serbest halde bulunmazlar. Karboksil grupları karbohidratlar, glikozidler, aminoasitler veya proteinlerle reaksiyona girebilirler ve alkollerle fenol esterler, amino bileşikleriyle de amidleri oluştururlar [26].



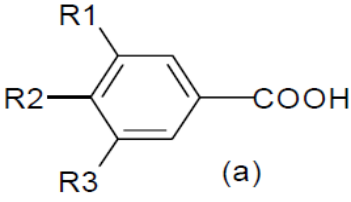
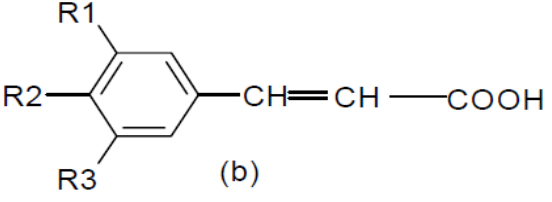
Şekil 2.2. Hidroksisinnamik asit yapısı [40]



Şekil 2.3. Hidroksibenzoik asit yapısı [40]

Hidroksisinnamik asitler C₆-C₃ fenilpropan yapısındadırlar ve farklı özellik göstermeleri fenilpropan halkasına bağlanan OH grubunun konumu ve yapısı ile ilgilidir. Kafeik asit, ferulik asit, *p*-kumarik asit ve *o*-kumarik asitler hidroksisinnamik asitlere örnektir [35]. Hidroksibenzoik asitler ise bitkisel gıdalarda genelde iz miktarda bulunurlar ve C₆-C₁ fenilmetan yapısındadırlar.

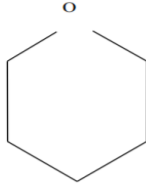
Salisilik asit, *m*-hidroksibenzoik asit, gallik asit, vanilik asitler hidroksibenzoik asitlere örnektir (Şekil 2.4). Fenolik asitler bitkilerin büyük bir kısmında organik asitler ve şekerlerle esterleşmiş halde bulunur [40].

 (a)  (b)							
Asit	R1	R2	R3	Asit	R1	R2	R3
<i>p</i> -Hidroksibenzoik	H	OH	H	<i>p</i> -Kumarik	H	OH	H
Pirokate şük	H	OH	OH	Kafeik	H	OH	OH
Vanilik	CH ₃ O	OH	H	Ferulik	CH ₃ O	OH	H
Siringik	CH ₃ O	OH	CH ₃ O	Sinapik	CH ₃ O	OH	CH ₃ O
Gallik	OH	OH	OH				

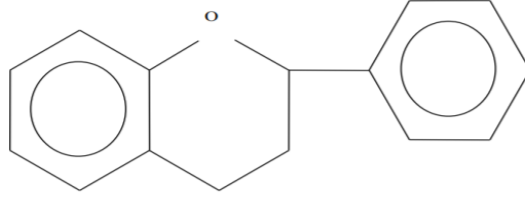
Şekil 2.4. Fenolik asitlerin genel yapısı a) Benzoik asit türevleri b) Sinamik asit türevleri [41].

2.3.2. Flavonoidler

Gıdalarda en yaygın bulunan polifenollerdir ve bitkisel pigmentler olarak bilinen flavonoidler fenolik bileşiklerin geniş bir grubunu oluşturur [39]. Yaklaşık 6500 flavonoid alt birimi saptanmıştır [40]. Bu grupta flavonoller, flavanoller, antosiyaninler, kumarinler, tanninler ve lignin gibi önemli maddeler yer alır. Renkli flavonoidler birçok meyve sebzenin renginin oluşumundan sorumludur. Fakat çeşitli renksiz flavonoidler de doğada bulunabilmektedir. Flavonoidler san renklidirler ve latince sarı anlamına gelen ‘flavus’ sözcüğünden türetilmişlerdir. Yapılarında 15 karbon atomu bulunur ve difenil propan, C6-C3-C6 iskelet yapısı gösterirler (Şekil 2.6). Hidroksil grupların sayısı, doymamışlık derecesi ve üçlü karbon kısmın oksidasyon seviyesi flavonoidlerin arasındaki farkı oluşturur. Flavonoidler flavan türevleridir (Şekil 2.5) ve yapısal olarak antosiyanidinler, flavonoller, flavonlar, flavanonlar, kateşinler(flavanoller), izoflavonoidler olmak üzere altı gruba ayrılırlar [40].

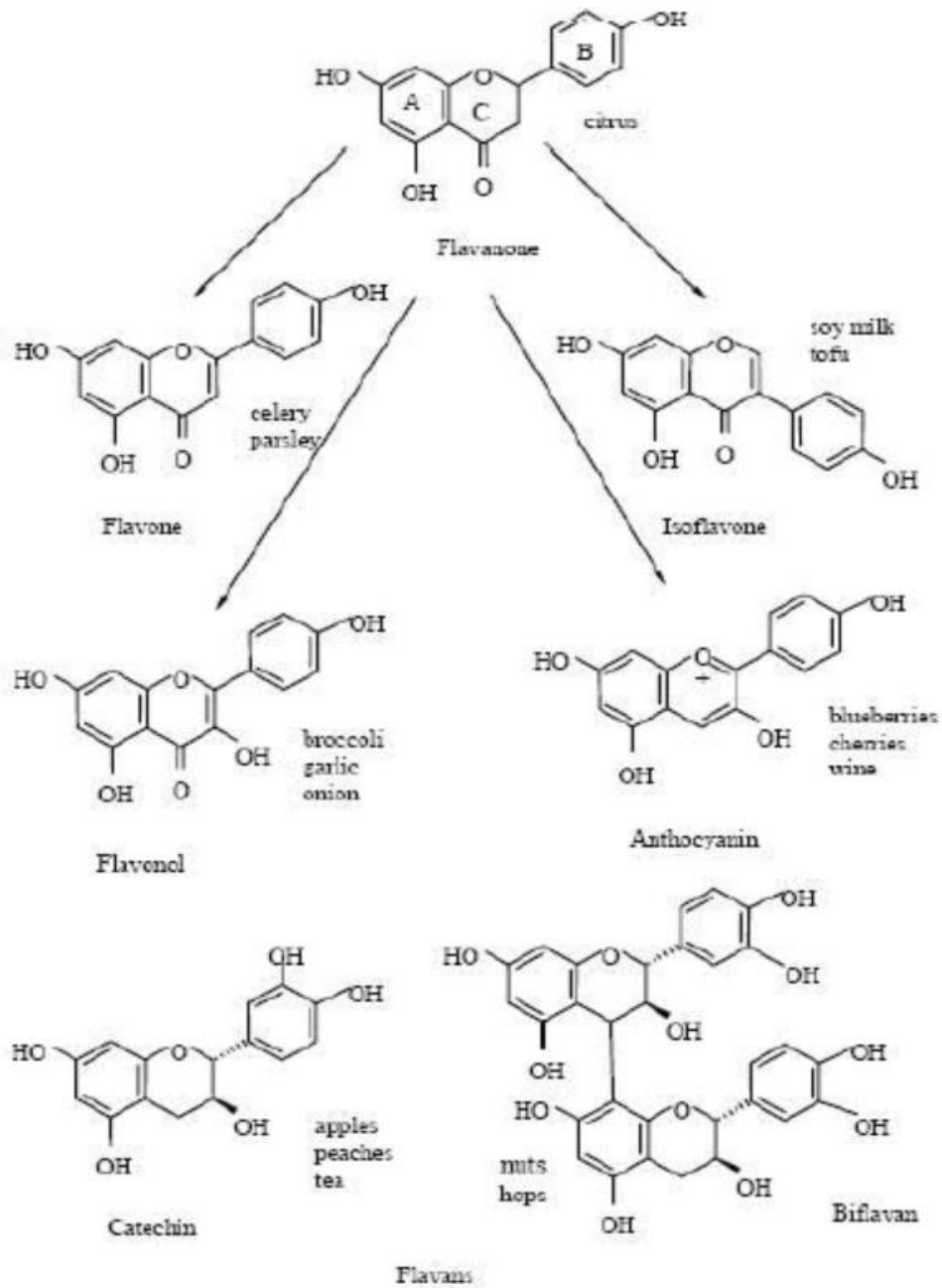


Şekil 2.5. Flavan halkası



Şekil 2.6. Flavonoidlerin genel yapısı

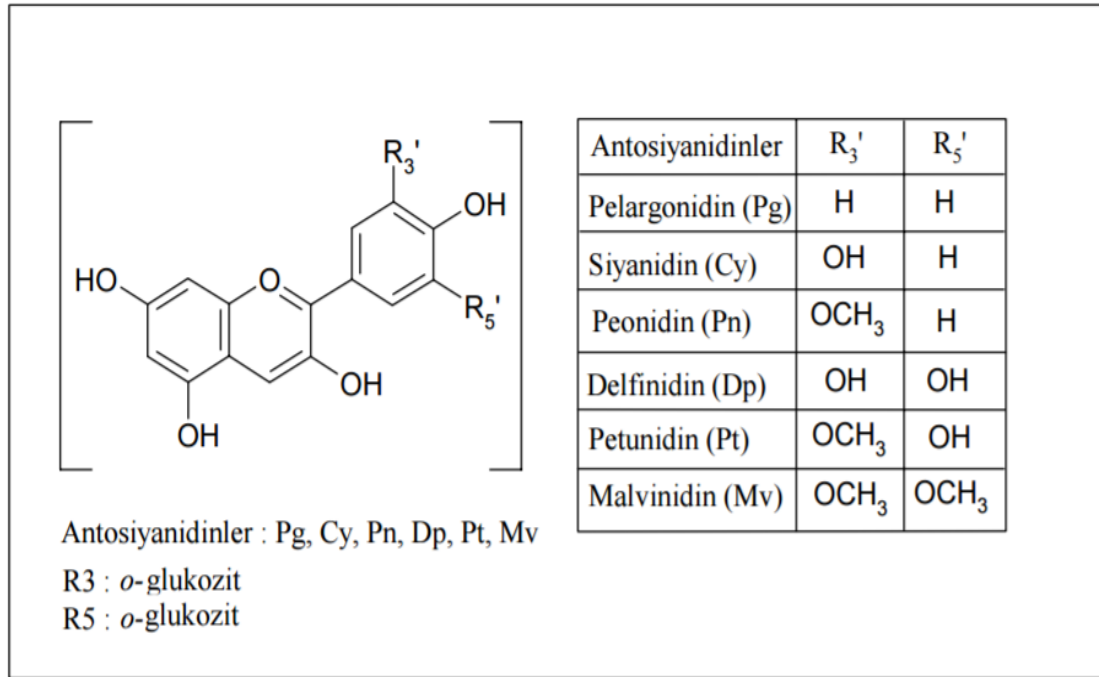
Flavonoidleri 1930'lu yıllarda vitamin P olarak kabul eden görüşlerde olmuştur. Bazı flavonoidler, antioksidan aktivitesi kuvvetli olan sebze ve meyvelerde yoğun olarak bulunmaktadır. En fazla antioksidan etkinin sırasıyla üzüm, greyfurt, domates, portakal ve elma sularında olduğu tespit edilmiştir [26]. Bazı meyve ve sebzelerde bulunan flavonoidlerin yapısı Şekil 2.7'de verilmiştir.



Şekil 2.7. Flavonoidlerin iskelet yapısı [42]

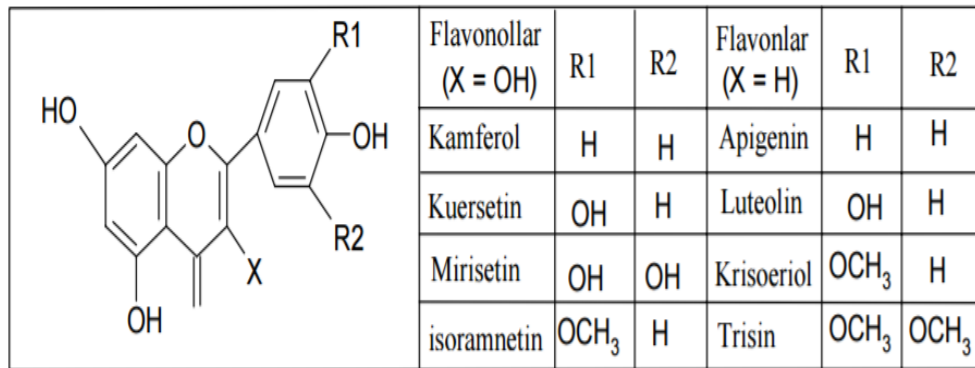
Antosiyanidinler (Şekil 2.8) meyveye kırmızıdan, mor tondaki renk çeşitlerini veren renk pigmentleridir. Suda çözünabilirler. Doğada serbest halde değil, şekerlerle glikozit bağ formunda bulunurlar ve bu formlarına antosiyanin denir [34]. Antosiyaninlerin adlandırılması, bağlanan şekere ve şekerin bağlanma pozisyonuna göre yapılır. Flavonoid alt grubunda yer alan, antosiyaninler, bitkilerin yaprakları, çiçekleri ve meyvelerine karakteristik berrak mavi, kırmızı, mor, menekşe rengini veren pigment maddeleridir. Aynı zamanda bir grup önemli antioksidan maddeleri içerirler. Antosiyaninlerin ve antosiyanin bileşiklerinin in-vitro antioksidan aktivitesini ortaya koyan bulgular mevcuttur. Yapılan çalışmaların bir kısmında, antosiyaninlerin

kardiovasküler hastalık ve kanser riskini azalttığı, ağrı kesici, antidiyabetik etki gösterdiği saptanmıştır [43].



Şekil 2.8. Antosiyanidinler ve antosiyanin pigmentlerinin yapısı [34].

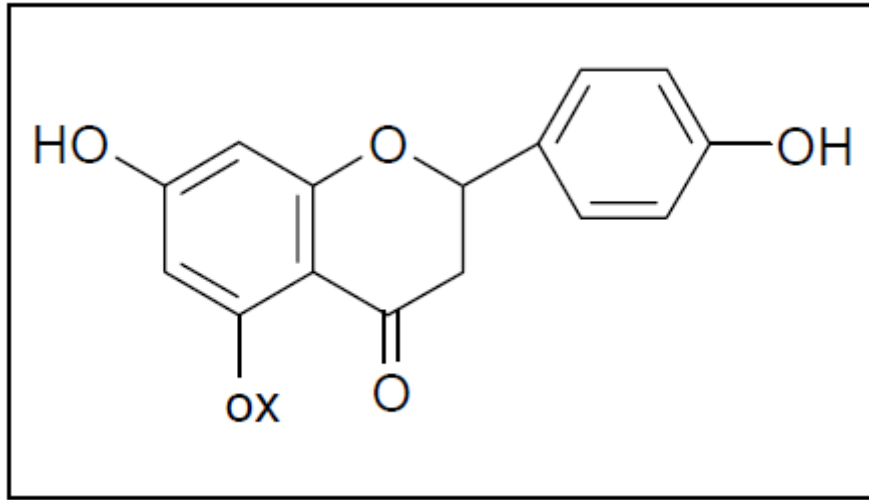
Flavon ve flavonollerde (Şekil 2.9) antosiyanidinler gibi şekerlerle glikozit bağ yaparlar. Flavonlarda üçüncü karbon atomuna hidrojen atomunun bağlanmasıyla flavonlar, hidroksil grubunun bağlanması ile ise flavonollar oluşur. Açık sarı renkli bileşiklerdir [40].



Şekil 2.9. Flavon ve flavonolların kimyasal yapıları [34].

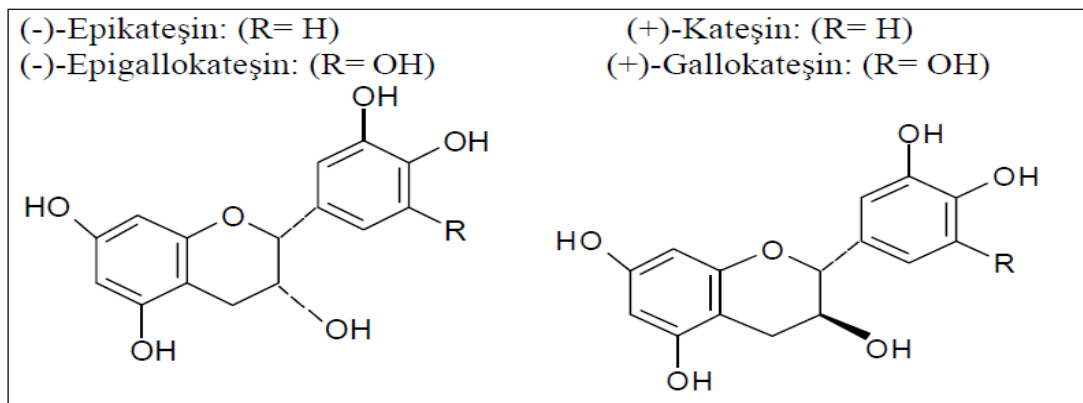
Flavanonlar (Şekil 2.10) doğada glikozid formda bulunurlar ve turuncğil meyvelerinde yaygın olarak mevcuttur. Naringin, hesperidin ve naringenin flavanon glikozidlerine örnektir. Turuncğil sularına acımsı tat veren naringindir. Floretin ve floridzin dihidrokalkon glikozit yapısındadır ve elma ile armutta önemli miktarda floridzin vardır. Nötral ve bitter lezzete sahip

flavanon glikozitlerinde bulunan bir halkanın açılmasıyla bileşik tatlı kalkonlara dönüşür, tatlı kalkonlara da H₂ eklenmesiyle stabilize tatlı dihidrokalkon oluşur ve bunların bir kısmı tatlandırıcı olarak gıda sanayinde kullanılmaktadır. Dihidrokalkonların tatlılık derecesi flavanona göre değişir [26].



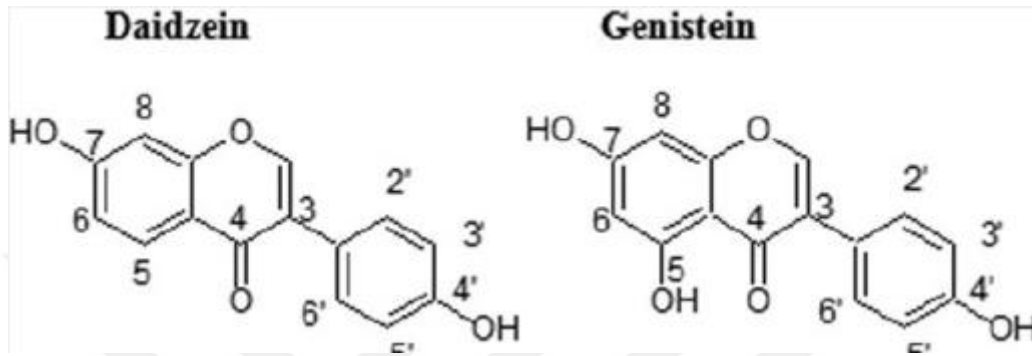
Şekil 2.10. Flavanon kimyasal yapısı

Gıdalarda en yaygın bulunan flavonoid grubu olan kateşinler(flavanoller) renksizdirler ve neredeyse birçok meyvede mevcuttur. Flavonoid biyosentezinde ara ürün olarak yer alır. Havadaki oksijenle hem kimyasal hemde enzimatik olarak reaksiyona girerler ve proantosiyandinleri oluştururlar. Proantosiyandinlerin buruk ve acı tadı molekül ağırlıklarına bağlıdır. Kısa zincir uzunluğundaki moleküller renksizdir ancak polimerizasyon derecesi arttıkça renkleri sarıdan kahverengiye dönüşmektedir. Proantosiyandinler asit ortamında ısıtılırsa antosiyandinlere dönüşür ve kırmızımsı bir renk alırlar [26]. Kateşinler (Şekil 2.11) üçüncü karbon atomunda bir OH grubu içerirler, kimyasal yapıları flavon-3-ol'dür [44].



Şekil 2.11. Kateşinlerin kimyasal yapıları [44]

İzoflavonoidler başta soya fasülyesi olmak üzere çeşitli baklagillerde bulunan bileşiklerdir ve fitoöstrojenler alt grubunda bulunurlar ve insan östroidol hormonuna benzerliklerinden dolayı östrojenik özelliklere sahiptirler. Liggins (2000) yaptığı çalışmada seksene yakın meyve ve kabuklu yemişlerin daidzein ve genistein bileşimini incelemişler ve fındık çeşitlerinin soyadan sonra daidzein ve genistein izoflavonoidleri (Şekil 2.12) bakımından zengin olduklarını belirtmiştir [45].



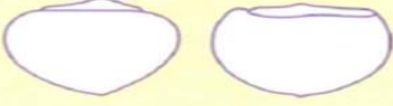
Şekil 2.12. İzoflavonoidlerden Daidzein ve Genistein kimyasal yapısı [46].

2.4. Fındık ve Türkiye'deki Önemi

2.4.1. Türkiye'deki Fındık Çeşitleri

Fındık, Fagales takımının Betulaceae familyasının Coryleae alt familyasının, *Corylus* cinsine girer. *Corylus Avellane* L. (Adi fındık), *Corylus Colurna* L. (Türk fındığı) ve *Corylus Maxima* Mill. (Lambert fındığı) meyvecilik bakımından önemli olan ve ekonomik olarak kültürü yapılan türlerdir. Çeşitli türlerin melezleri de günümüzde önem kazanmaktadır [47]. Yayılma alanı Anadolu ve Avrupa olan Adi fındık, Kafkas dağları, Trakya'dan Doğu Karadeniz'e kadar en geniş yayılma alanına sahip fındıktır. Türk Fındığı'nın anavatanı Karadeniz sahilleri, Makedonya ve Trakya olarak bilinmektedir. Lambert fındığının ise kültür ve yabani formları mevcuttur. Anadolu'nun kuzey doğusunda, Balkan yarımadasının kuzeyinde ve İtalya'da yabani formlarına rastlanılmaktadır. Meyvesi lezzetli olan Lambert fındığı kan fındığı adıyla da bilinmektedir [48]. Kültür fındıkları ve yabani fındıkların ayırt edici özelliklerini tanımlama ile ilgili araştırma yapan eski yazarlardan Theophrastus (M.Ö. 372-287) kitabında milattan 400 yıl önce Kuzey Anadolu'da fındığa rastladığını belirtmiştir [48]. Anadolu'da çok eski devirlerden günümüze kadar gelen fındığın zengin tarihi onu Dünya fındığının en önemli gen merkezi haline getirmiştir. Ülkemizin en değerli yabani türleri bulundurması kalite ve ekonomik anlamda fındık ticaretinin Anadolu'da başlamasına neden olmuştur [48]. Köksal (2006) Türk fındık çeşitlerinin ticaret ve standartlarda

meyvelerin iriliklerine ve şekillerine göre yuvarlak, sivri ve uzun fındık olarak üç farklı şekil (pomolojik) grubu altında toplandığını belirtmiştir [48] (Şekil 2.13).

FINDIK ŞEKİLLERİ VE GRUPLARI	ŞEKİL GRUPLARINA GÖRE KÜLTÜR ÇEŞİTLERİ
YUVARLAK 	Acı Cavcava Çakıldak Foşa Kalinkara Kan Karafındık Kargalak Mincane Palaz Tombul Uzunmusa
SİVRİ 	İncekara Kuş Sivri
UZUN 	Yuvarlak Badem Yassı Badem

Şekil 2.13. Fındık meyvelerinin şekil (pomolojik) grupları ve bu gruplara giren kültür çeşitleri [48]

Trabzon yöresinde Mincane, Foşa ve Tombul; Giresun’da Tombul ve Sivri; Ordu ve Samsun’da Tombul , Palaz, Çakıldak; Bolu, Zonguldak ve Adapazarı’nda ise Karafındık, Mincane, Çakıldak ve Foşa yetiştirilmektedir.

1. Yuvarlak Fındıklar (Tombul Fındıklar): Giresun kalitesi dışındaki yuvarlak fındıklara “Lavantin fındıklar”da denilmektedir. Orta irilikte, yüksek kaliteli çeşitlerdir. Randıman, yağ ve protein oranları yüksektir.Yuvarlak şekillerinden ötürü kırmaya uygundur fakat iç ile kabuk arasında çok az boşluk olması kırma sırasında meyve yüzeyinde vurgunların oluşmasına neden olmaktadır. Tombul fındık, dünyanın en üstün nitelikli çeşididir. Palaz, Foşa, Mincane gibi çeşitlerimizde dünyanın yüksek kaliteli çeşitlerindendir.
2. Sivri Fındıklar: Uzunlukları genişlik ve kalınlıklarından biraz daha fazla olan çeşitlerdir.Sivri çeşitlerde meyve ucu sivri, ince kara gibi çeşitlerde yuvarlak biçimlidir. Sivri uçları kırmaya elverişli olmadığından kabuklu olarak pazarlanırlar.
3. Uzun Fındıklar: Uzunlukları, kalınlık ve genişliklerinden oldukça fazla olan çeşitlerdir. Bunlara “Badem fındıklar”da denir. İri, gösterişli fakat düşük kaliteli fındıklardır. Düşük

kalitelidirler, kırmaya ve işlemeye elverişli değildir. Uluslararası pazarda önemleri yoktur.

Erkenci tipleri taze fındık olarak pazarlanır.

Kalitelerine göre Türk Fındıkları Giresun ve Levant kalite olmak üzere ikiye ayrılırlar. Giresun ilinin tamamında yetiştirilen tombul fındıklar ile az çok Giresun kalitesi özelliği taşıyan Trabzon ilinin Beşikdüzü, Vakfıkebir, Çarşıbaşı ve Akçaabat ilçelerinde yetiştirilen tombul fındıklardır. Dünyanın en üstün özellikli fındıklarıdır. Dünyadaki fındık çeşitleri içinde en yüksek oranda zar atan fındıktır [48]. Levant kalite fındık, Giresun kalite fındığın üretim bölgesi dışında kalan bölgelerde üretilen tüm fındıklara verilen ortak isimdir. Yetiştirildiği yere göre Levant Akçakoca, Levant Ordu, Levant Trabzon ve Levant Samsun olarak isimlendirilen bu fındıklar Giresun kalite fındıklardan daha az yağ oranı içermesine rağmen diğer ülkelerde yetiştirilen fındıklardan genellikle daha yüksek yağ oranına sahip olup, tat bakımından da üstün niteliktedirler [48]. Fındık yakın yıllara kadar sadece kabuklu ve natural (iç fındık) olarak yurt dışına ihraç edilirken bugün ihracatın önemli bir bölümü işlenmiş olarak yapılmaktadır. Fındık işleme sanayiinde kavrulmuş, beyazlatılmış, kıyılmış, dilinmiş, toz ve ezme fındık çeşitleri, fındık fureleri, krokanlar, nugatlar gibi yarı mamül ürünler üretilmektedir [49].

2.4.2. Türkiye ve Dünya’da Fındık Üretimi ve Türkiye’nin Önemi

Türkiye dünyanın en önemli fındık üretici ülkesi olup, son on yıllık ortalamaya göre 550.000 tonluk fındık üretimi ile dünya fındık üretiminin yaklaşık %70’i ülkemiz tarafından gerçekleştirilmektedir. 2016 yılı verilerine göre üretilen fındıkların %40’ı Doğu Karadeniz Bölgesi’nden, yaklaşık %27’si Batı Karadeniz Bölgesinden ve yaklaşık %33’ü Doğu Marmara bölgesinden sağlanmıştır [49]. Türkiye İstatistik Kurumu veilerine göre 33 ilimizde fındık üretimi yapılmakta olup, dikim alanlarını çoktan aza %32’sini Ordu, %17’sini Giresun, %13’ü Samsun, %10’u Sakarya, %9’u Trabzon, %9’u Düzce ve %10’unu diğer iller oluşturmaktadır [49].

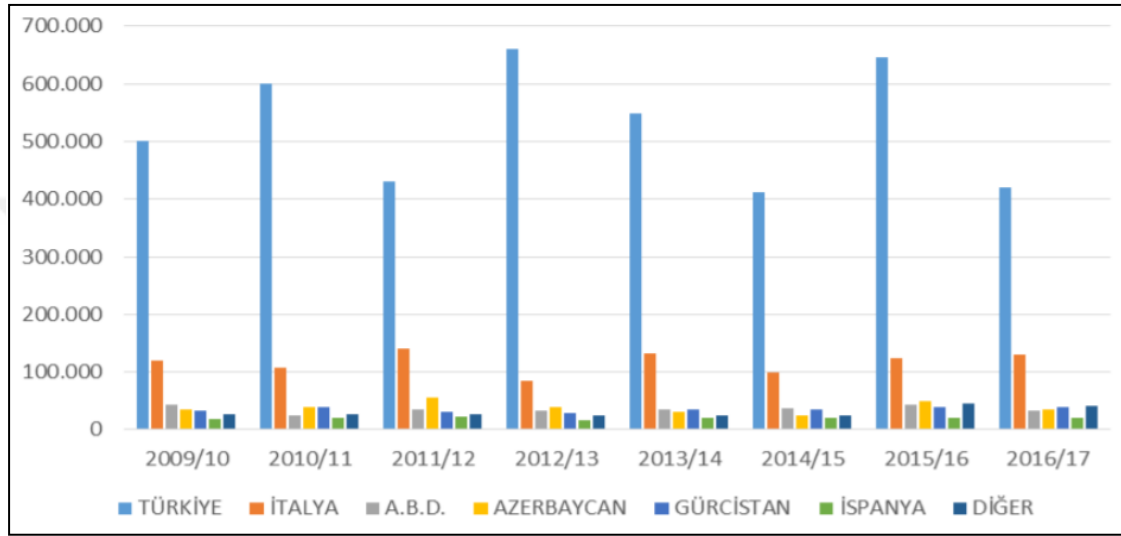
Fındık Tarımı yapılan bölgelere göre üç gruba ayrılmaktadır;

I. Standart Bölge: Ordu, Giresun, Rize, Trabzon ve Artvin bu bölgeyi oluşturan illerdir ve eski fındık üretim bölgesi olarak nitelenirler. Giresun, diğer illerden daha iyi kalitede fındık yetiştirir ancak satış fiyatlarında farklılık oluşturacak kadar önemli değildir.

II. Standart Bölge: Samsun, Sinop, Kastamonu, Zonguldak, Bolu, Düzce, Bartın, Sakarya ve Kocaeli bölgeyi oluşturan illerdir. Akçakoca bölgesi olarakta bilinir. Doğu Karadeniz Bölgesine göre Akçakoca bölgesinde fındık yetiştiriciliğine 50 yıl önce başlanmıştır ve bu bölgeyi çoğunlukla yeni fındık alanları oluşturur. I. Standart bölgedeki yaşlı fındıklara göre verimi 2-3 kat fazladır.

III. Standart Bölge: Başta İstanbul ve Bursa olmak üzere bazı illerimizi kapsar. Çerezlik Bölge olarakta bilinir. Dış ticaretimiz açısından değeri bulunmamaktadır. Yetiştirildiği il ve çevrelerinde çerezlik olarak kullanılırlar.

Dünyada en yaygın yetiştiriciliği yapılan sert kabuklu meyve bademden sonra fındıktır. Fındığın kültür çeşitleri; Türkiye, İtalya, İspanya, ABD, Gürcistan, Azerbaycan, Çin, İran, Şili, Avustralya ve Fransa'da yetiştirilmektedir. Dünya fındık üretimi 1960'lı yıllarda 250 bin ton civarı iken, son yıllarda bir milyon tona yaklaşmıştır ve diğer ülkeler bazında üretimin artırılmasına yönelik çalışmalar yapılmaktadır. Türkiye dünya fındık üretiminin ortalama %70'ini karşılar ve bunu sırasıyla İtalya, ABD, Kafkas ülkeleri (Azerbaycan+Gürcistan), İspanya izlemektedir (Şekil 2.14). Çin, Şili, Avustralya ve İran diğer ülkeler arasında yer almaktadır [49].



Şekil 2.14. Yıllara göre Dünya Fındık Üretimi (ton)

Ülke ihracatımızın büyük bir kısmının belli ülkeler olduğu ve belirli pazarlara bağımlı olduğu gözlemlenmektedir. Bu ülkeler, Avrupa Birliği üyesi olan ve Batı Avrupa'da yer alan dünyanın en büyük çikolata üreticileri ve pazarlarıdır. 2016 yılında fındık ihracatını başlıca yaptığımız ülkeler İtalya (%23) ve Almanya'dır (%22). Bu ülkeleri sırasıyla Fransa (%10), Kanada (%5), Polonya (%4) izler. İhracatımızın hemen hemen tamamına yakının işlenmiş veya iç fındık şeklinde (%63 iç fındık, %16 işlenmiş bütün halde fındıklar ve %21 ileri işlenmiş fındıklar) ihraç edildiği görülmektedir. 2015/16 sezonunda 250 bin ton fındık ihracatı ile ülkemize 2,280 milyar dolar döviz girdisi elde edilmiştir [49].

2.4.3. Dünya'da ve Türkiye'de Fındık Tüketimi

Dünyada fındık tüketiminin neredeyse tamamı %91'lik kısmı Avrupa ülkeleri tarafından gerçekleştirilmektedir ve %80'i çikolata ve şekerleme sanayinde hammadde olarak kullanılmaktadır. Önemli üretici ülkelerin ellerinde kalan stok miktarları da dahil olmak üzere

yapılan hesaplamalarda dünyada toplam fındık tüketiminin 750-850 bin ton civarında olduğu tahmin edilmektedir [49]. %80'i çikolata sanayinde (kıyılmış, dilinmiş, öğütülmüş olarak) bisküvi, şekerleme, tatlı, pasta ve dondurma yapımında kullanılırken, iç piyasada ve ihracatta değerlendirilemeyen fındıklar ise yağlık olarak kullanılmaktadır. Bununla birlikte, yağ çıkarılması ile ortaya çıkan küspe, yüksek oranda protein içermesi nedeniyle (%38-45) hayvan yemi olarak yem sanayinde değerlendirilmektedir. Ayrıca, fındık kabuğu çeşitli sanayi kollarında (sunta, yer muşambaları, plastik, boya, parlatma yağı vs.) hammadde olarak kullanılırken, fındık yaprağı ise tabii gübre olarak fındık bahçelerine veya diğer tarım alanlarına geri dönmektedir [47]. Dünya'nın en büyük fındık üreticisi olan ülkemiz, fındık tüketiminde oldukça düşük seviyededir. Ülkemizde yıllık ortalama tüketilen fındık miktarı 80 bin ton civarındadır. Yani günümüzde üretilen fındığın %11-12'lik kısmı iç pazarda tüketilmektedir. Kişi başına yıllık tüketim miktarı 500-600 gramdır. Az tüketimin nedenini halkın alım gücünün yetersiz olması, fındık kullanım alanlarının sınırlı olması, antep fıstığı, badem ceviz gibi ikame ürünlerin çok olması gibi birçok faktör oluşturmaktadır.

2.4.4. Fındığın Bileşimi

Fındık içerdiği besin öğeleri ile sağlıklı beslenme açısından büyük önem taşır. 100 gram fındık 634 kalorilik enerji verir. İç fındık %10-22 arasında karbonhidrat, %10-24 arasında değişen protein içermektedir. Fındıktaki toplam yağ miktarı ise 50-73 g/100 g arasında değişmektedir. Yağ asitleri olarak en fazla oleik asit bulunmakta bunu sırasıyla linoleik, palmitik, stearik ve linolenik asit izlemektedir. Oleik asit kandaki kolesterol düzeyini azaltıcı, linoleik asit ise damar içi daralmasını engelleyici etkiye sahiptir. Fındık yağının bir diğer özelliği de, kolesterolü absorbe ederek bağırsaktaki emilimini azaltmasıdır. Fındıktaki kuru madde miktarının %2,8-7,9'u toplam şeker, %1-3,6 nişasta oluşturmaktadır. Fındıkta organik asit olarak en fazla malik asit bulunur. Selulozik bileşikler ve pektinler ise fındıkta %1-3 oranında yer alır [48]. Fındıklarda bulunan minerallerden P, Ca, Cu içerikleri dikkate değer aralıklarda değildir. Türk fındık çeşitlerinin bileşimlerinin Köksal ve arkadaşları (2006) tarafından kapsamlı bir şekilde araştırılmıştır [Tablo 2.3].

Tablo 2.3. Türkiye'de yetiştirilen farklı fındık çeşitlerine ait nem, yağ, kül, protein miktarları [48].

Çeşit	Nem(%)	Kül(%)	Yağ(%)	Protein(%)
Acı	4.09	2.22	63.41	16.63

Cavcava	5.25	2.72	56.07	20.83
Çakıldak	4.86	2.60	60.67	19.44
Foşa	4.46	2.25	59.50	15.75
İncekara	4.27	2.41	60.75	16.28
Kalınkara	4.14	1.87	68.52	11.73
Kan	3.41	2.13	63.05	16.98
Karafındık	3.49	1.90	67.75	15.58
Kargalak	4.39	2.37	59.57	15.23
Kuş	4.41	2.30	61.25	16.80
Mincane	4.71	2.43	57.95	19.96
Palaz	4.76	2.61	57.65	18.03
Sivri	4.78	2.30	63.89	18.73
Tombul	4.63	2.43	64.60	17.51
Uzunmusa	4.17	2.34	61.75	16.98
Yassı Badem	3.56	2.42	63.48	17.86
Yuvarlak Badem	4.61	2.46	58.35	20.84

İç fındığın bileşiminde ortalama olarak % 4'ü su, % 65,4'ü yağ, % 15,6 protein, % 2,6 selüloz, % 0,98 azotsuz ekstrakt maddeler ve % 1,55 kül vardır. Yağ ve proteinler bakımından önemli bir besin maddesidir. Fındığın protein miktarının, yumurta ve tahıllardan yüksek olduğu et ve kuru baklagillerin içerdiği miktara da hemen eşit olduğu belirtilmektedir. Fındık iyi bir vitamin ve mineral kaynağıdır. 100 gram iç fındıkta 0,69 mg B vitamini, 31,4 mg E vitamini ve ayrıca az miktarda A ve C vitaminleri bulunurken, 5,8 mg Demir, 160,0 mg Kalsiyum, 2,2 mg Çinko, 655,3 mg Potasyum, 2,1 mg Sodyum, 161,2 mg Magnezyum, 1,3 mg Bakır ve 5,1 mg Manganez bulunur. Zengin bir besin maddesi olan fındığın 100 gramı 725 kalori sağlamaktadır. Fındık bu özellikleri nedeniyle beden ve zihin yorgunluğunu giderici, enerji verici, kalp ve damar sağlığını koruyucu özellikle sahip bir üründür. Fındık meyvesinin bileşiminde ; %60-70 yağ, %20 karbonhidrat, %15 protein, %5 su bulunmaktadır. Fındığın 100 gram fındığın ortalama kimyasal içeriği Tablo 2.4'de verilmiştir. Mineral maddelerce (Fe, Mg, Cu, Mn, K, P, Zn ve Ca) zengin olan fındık, kemik gelişimi ve sağlığı açısından da oldukça önemli bir besindir [50].

Tablo 2.4. Fındık meyvesinin kimyasal yapısı (100 g.) [50]

Bileşenler	Ortalama Değerleri
Su (g)	4.60
Protein (g)	14.10
Yağ (g)	63.50
Karbonhidrat (g)	6.00

Toplam azot (g)	2.66
Thiamin (B1 vit.) (mg)	0.43
Riboflavin (B2 vit.) (mg)	0.16
Vitamin B6 (mg)	0.59
Vitamin E (mg)	24.98
Enerji (kcal)	650.00

Yüksek yağ içeriği nedeniyle fındık, yağ üretiminde de kullanılmaya başlanmıştır. Yüksek yağ içeriği yanında fındık; mineral ve vitaminler açısından da önemli bir kaynaktır. Fındığın çeşidine bağlı olmakla beraber yağ asidi kompozisyonu açısından fındık yağı; %5 palmitik asit, %2 stearik asit, %1 palmitoleik asit, %78 oleik asit, %14 linoleik asit içermektedir. Zeytinyağına benzer olarak fındık yağı da tek doymamış yağ asitlerinden oleik asidi yüksek oranda içermektedir. Yağ asidi olarak en fazla oleik ve linoleik asit bulunmaktadır. Oleik asit kandaki kolesterol düzeyini azaltıcı, linoleik asit ise damar içi daralmasını engelleyici etkiye sahiptir.

2.4.5. Literatür Araştırmaları

Gıdalarda bulunan ve sağlık açısından doğal antioksidan özellik gösteren fenolik bileşiklere olan ilgi giderek artmaktadır. Fındık zarı da fenolik maddelerce oldukça zengin bir iç fındık atık ürünü olup daha çok hayvan yemi ve gübre olarak kullanılmaktadır. Fındık zarı üzerine sınırlı sayıda çalışma bulunmaktadır.

Alaşalvar ve ark., (2009) yaptıkları bir çalışmada fındık zarında aseton ve metanol ekstraksiyonu sonucunda sırasıyla kateşin cinsinden 686 mg/g ve 701 mg/g toplam fenolik madde bulmuşlardır. Aynı çalışmada kondanse tanenler ise aseton ve metanol ekstraktlarında 2.83 mg ve 2.73 mg olarak bulmuşlardır. Toplam antioksidan aktivite ise aseton ekstraktında Trolox eşdeğeri olarak 6,33 mmol/g olarak bulunurken, metanol ekstraktında 6.36 mmol/g olarak bulunmuştur. Çalışma sonunda fındık zarının metanol ekstraktının iyi bir doğal antioksidan kaynağı olarak kullanılabileceği belirtilmiştir [51].

Özdemir ve ark., (2004) kavrulmuş fındık yan ürünü olan fındık zarının yüksek fenolik madde içeriği (233 mg GAE/g) yanında iyi bir de tokoferol (2.77 µg/g) kaynağı olarak kullanılabileceğini vurgulamışlardır. Aynı çalışmada fındık zarının farklı boyutlarda öğütülmesinin toplam fenolik madde niceliğine ve antioksidan kapasiteye etkisiz olduğu da belirlenmiştir [52].

Locatelli ve ark., (2010) farklı çözümlerin (metanol, asitlendirilmiş metanol, etanol, asitlendirilmiş etanol, and aseton/su) ve sıcaklığın fındık zarından fenolik madde ekstraksiyon ve antioksidan kapasiteye etkisini incelemişlerdir. Ekstraksiyon çözeltisine asit eklemenin ve kabuk zarının kavrulmasının antiradikal aktiviteyi, şelat oluşumunu ve lipid peroksidasyonunu olumsuz yönde etkilediğini belirlemişlerdir [53].

Contini ve ark., (2012) fareler üzerinde yaptıkları çalışmada fındık zarı fenolikleriyle zenginleştirilmiş kahve ekstraktının sade kahve ekstraktına göre daha kuvvetli bir antiradikal aktivite gösterdiğini gözlemişlerdir [54].

Gökmen ve ark., (2015) 14 farklı çeşit fındık ve zarlarının biyoaktif bileşenlerini incelemişler ve bir gram zarda toplam fenolik madde miktarının 51.9 ile 203.1 mg GAE/gr arasında değiştiğini belirtmişlerdir [55].

Pelvan ve ark., (2017) natural fındıklardan ham fenolikleri ekstrakte ederek düşük ve yüksek molekül ağırlıklı fraksiyonlara ayırmış ve yüksek molekül ağırlığına sahip fraksiyonların toplam fenolikler, antioksidan ve yoğunlaştırılmış taninler bakımından zengin olduğunu bu nedenle gıda endüstrisinde polifenol kaynağı olarak kullanabileceğini söylemişlerdir [56].

Bu tez çalışmasında fındık ve yan ürünleri olan fındık zarı ve fındık yağı atık ürünü küspelerden elde edilecek fenolik madde ekstraktlarının kimyasal bileşimleri ve antioksidan kapasiteleri belirlenecektir.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

Bu çalışmada Akçakoca, Ordu ve Giresun bölgelerine ait ham fındık, kavrulmuş fındık, ham fındık küspesi, kavrulmuş fındık küspesi ve zarları kullanılmıştır. Akçakoca'ya ait ham fındık Kocaeli-İzmit; Ordu ve Giresun'a ait ham fındıklar ise Trabzon-Arsin'de faaliyet gösteren fındık işleme fabrikalarından temin edilmiştir (Şekil 3.1). Ham küspe, laboratuvar ortamında yüksek basınçla ham fındıktan fındık yağı çıkarılarak elde edilmiştir (Şekil 3.3). Fındıklar aynı endüstriyel kavurma sıcaklığına tabi tutularak kavrulmuş fındık (Şekil 3.2) ve kavrulmuş zar (Şekil 3.5) örnekleri hazırlanmıştır. Kavrulmuş küspe ise kavurma işleminden sonra yüksek basınçlı ortamda yağı alınarak elde edilmiştir (Şekil 3.4).



Şekil 3.1. Çalışmada kullanılan üç bölgeye ait ham (natural) fındıklar.



Şekil 3.2. Çalışmada kullanılan üç bölgeye ait kavrulmuş fındıklar.



Şekil 3.3. Çalışmada kullanılan üç bölgeye ait ham (natural) fındık küspeleri.

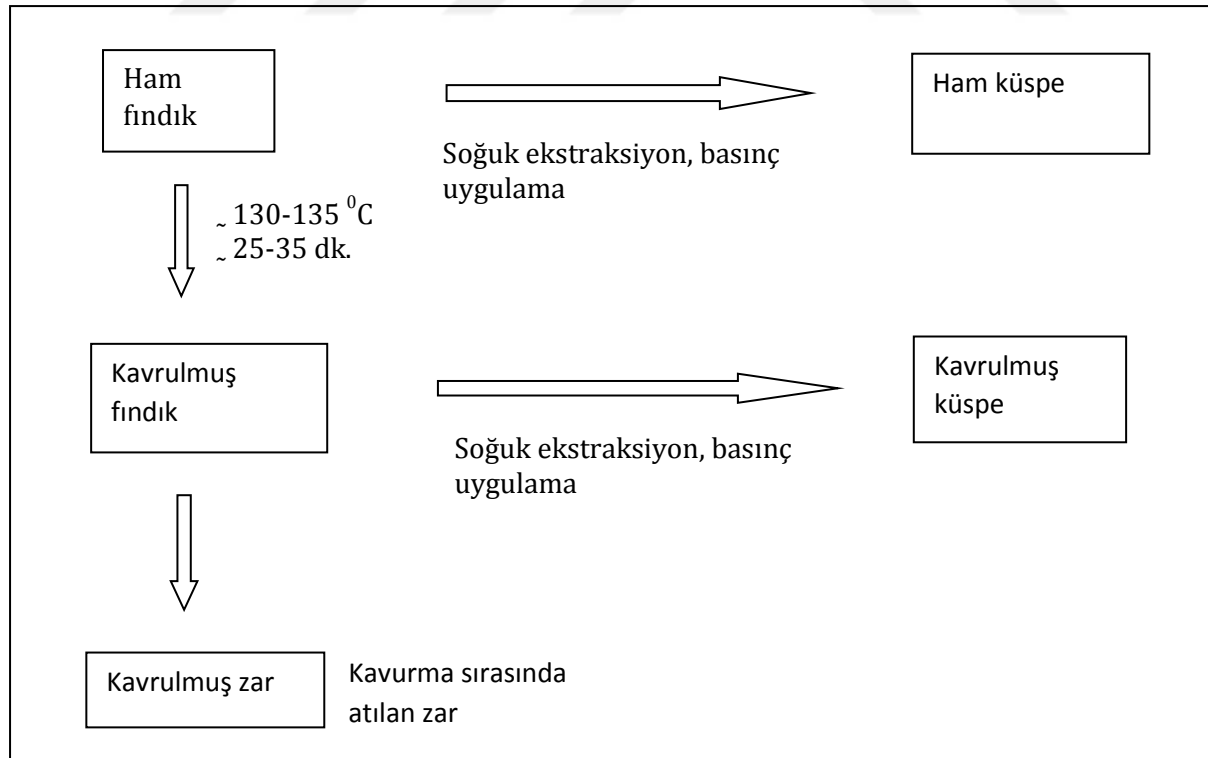


Şekil 3.4. Çalışmada kullanılan üç bölgeye ait kavrulmuş fındık küspeleri.



Şekil 3.5. Çalışmada kullanılan üç bölgeye ait kavrulmuş fındık zarları.

Aşağıda örneklerin hazırlanış şekli şematik olarak belirtilmiştir (Şekil 3.6).



Şekil 3.6 Örneklerin elde edilme yöntemi

3.1 Yöntem

3.2.1. Nem Tayini

Toz haline getirilen numunelerin nem içerikleri otomatik nem ölçüm cihazıyla (Mettler Toledo, 105 °C) tayin edilmiştir ve sonuçlar kuru madde üzerinden yüzde olarak belirlenmiştir

3.2.2. Protein Analizi

Tüm numunelerin protein miktarı AOAC 984.13 (AOAC, 1990) mikroKjeldal metoduna göre tayin edildi toplam nitrojen miktarları bulunup protein miktarları yüzde olarak hesap edildi.

3.2.3. Yağ Tayini

Numulerdeki toplam yağ miktarı Soxhelet yöntemine göre belirlendi. Örnekler n-hekzan ile ekstraksiyona tabi tutuldu ve çözücü uzaklaştırıldıktan sonra desikatörde soğutuldu, tartım farkları kullanılarak yağ miktarı yüzde olarak hesaplandı [57].

3.2.4. Kül Tayini

Kül miktarları örneklerin 525 °C'de beyaz kül elde edilinceye kadar kül fırınında yakılmasıyla oluşan kütle farkından hesaplandı [58].

3.2.5. Toplam Karbonhidrat Analizi

Toplam karbonhidrat miktarı diğer bileşenlerin çıkarılmasıyla yüzde olarak fark yöntemiyle hesaplandı.

3.2.6. Toplam Polifenol ve Antioksidan Analizleri

Örnekler saf metanol ile ekstrakte edildikten sonra (1.25 gr/ 25 mL) gerekli seyreltmeler yapılarak toplam fenolik madde ve antioksidan aktivitesi analizleri yapılmıştır. Analizler için Peterson vd. tarafından önerilen yöntemler kullanılmıştır. Toplam fenolik madde analizi örnekten ekstrakte edilen polifenollerin Folin Ciocalteau Bileşiği ile verdikleri tepkimeye dayanmaktadır ve analiz sonuçları gallik asit eşdeğeri cinsinden belirlenmiştir. Toplam antioksidan içerikleri ise FRAP ve DPPH yöntemleriyle analiz edilmiştir. FRAP yöntemi; örneklerden ekstrakte edilmiş antioksidanların, oksidan olarak kullanılan ferrik-tripiridiltriazin

(Sigma Aldrich, 238813) kompleksine eklenmesiyle, renkli formdaki ferro (Fe^{2+}) formuna indirgenmesine dayanmaktadır. DPPH yöntemi ise; örneklerden ekstrakte edilmiş antioksidanların 2,2-difenil-1-pikrilhidrazil (DPPH) (Sigma Aldrich, D9132) serbest radikalini indirgemeleri prensibine dayanmaktadır. Her iki yöntemde de sonuçlar TROLOX eşdeğeri cinsinden belirlenmiştir [27, 29].

3.2.7. İstatiksel Değerlendirme

İncelenen bir değişken açısından ikiden fazla grubun birbirleriyle karşılaştırılmalarını ve ortalamalar arasında fark olup olmadığını inceleyebilmek için sonuçlar Spss , One-Way ANOVA, Duncan Test ile saptanmıştır ve farklılık %95 güven aralığında değerlendirilmiştir. Uygulanan işlemler ve analizlerin tamamı tekrarlı olarak gerçekleştirilmiş ve paralel sayısı en az iki olmak üzere yapılan analizin hassasiyetine göre değişiklik göstermiştir. İstatistiksel analizler de yapılan tekrar ve paralel sayılarına göre değerlendirilmiştir.

4. BULGULAR ve TARTIŞMA

4.1. Örneklerin Genel Bileşim Analiz Sonuçları

Fındık örneklerinin bölgelere göre ana bileşim unsurlarının analiz sonuçları Tablo 4.1’de verilmiştir. Protein miktarı ham fındık (14,829-17,776), ham küspe (21,178 - 25,339), kavrulmuş fındık (17,879 - 18,804) ve zarda (8,412 - 9,123) bölgelere göre istatistiki açıdan farklılık göstermezken, yalnızca kavrulmuş küspedeki protein miktarı Giresun bölgesinde ($29,535 \pm 0,78$) diğer bölgelerden farklı bulunmuştur (Tablo 4.1). Tatar ve ark. (2015); Tombul fındığın protein konsantreleri: fonksiyonel özelliklerini inceledikleri çalışmada yağı alınmış Giresun fındık ununun protein yüzdesini yaklaşık %35 olarak bulmuşlardır [59].

Yağ miktarı beklendiği gibi diğer bölgelere kıyasla en çok Giresun’a ait işlem görmemiş ham_fındıkta ($56,774 \pm 2,046$) ve kavrulmuş fındıkta ($60,613 \pm 3,55$) bulunmuştur. Gökmen ve ark., (2015) sadece Giresun bölgesinden topladıkları fındık çeşitlerini yağ içerikleri bakımından incelemişler ve en çok % 68.9 (Acı) en az % 58.1(Yuvarlak Badem) arası değiştiğini belirtmişlerdir [60]. Bu çalışmada kullanılan Giresun ham fındık yağ oranı da bu aralığa yakın çıkmıştır, her iki çalışmada farklı hasat yıllarına ait örnekler incelediği için farklılıkların olması beklenmektedir. Ham küspedeki yağ miktarı Ordu ($47,905 \pm 0,43$) ve Giresun ($46,471 \pm 0,45$) için istatistiksel olarak farklılık göstermezken, Akçakoca bölgesinden daha yüksek görülmüştür ($42,058 \pm 1,74$). Her üç bölgenin ham fındıklarından yağ alma işlemi eşit koşullarda soğuk ekstraksiyon yöntemi ile sağlanmış olmasına rağmen, Akçakoca’ya ait ham küspedeki yağın daha az olması bu bölge fındıklarından yağın daha çok ekstrakte edilebildiğini göstermiştir. Ordu bölgesine ait fındık zarlarının yağ içeriği diğer bölgelere göre fazladır ve $27,041 \pm 0,14$ ’tür (Tablo 4.1). Bölge bazında fındık zarlarının bileşim unsurlarını inceleyen herhangi bir çalışmaya rastlanmamıştır bu nedenle Ordu bölgesine ait fındıkların zar yağ oranını veren çalışmalar yoktur ancak Özdemir ve ark. (2014); fındık zar tozunun kahverengi renklendirici özelliğini araştırdıkları bir çalışmada Giresun bölgesinden fındıklar kullanmışlar ve ham zardaki yağ oranını $14,5 \pm 0,4$ olarak belirtmişlerdir [61]. Bu çalışmada ise Giresun bölgesine ait fındık zarlarının yağ oranı diğer bölgelerden en az ve $17,690 \pm 0,38$ ’dır.

Nem yüzdesi her üç bölge için küspelerde fındıktan daha yüksek bulunmuştur. Bu durumun bütün fındıktan yağın uzaklaştırılması ile ilişkilendirilebileceği düşünülmektedir. Zar için ise durum farklı görülmekte ve Ordu bölgesine ait fındık zarlarının nem oranları ($3,960 \pm 0,20$) diğer bölgelerden (3,350- 3,773) yüksek bulunmuştur (Tablo 4.1).

Mineral ve tuz içeriğinin bir göstergesi olan kül oranı Akçakoca ve Ordu bölgesine ait ham fındıklarda sırasıyla $2,403 \pm 0,120$ ve $2,468 \pm 0,038$ iken, kavurma işleminden sonra Ordu bölgesine ait fındıkların kül oranında azalma olmuştur. Akçakoca ise kavurma işleminden sonra

da en yüksek kül yüzdesine sahiptir ($2,419 \pm 0,14$). Zardaki mineral madde bakımından Akçakoca ve Giresun bölgeleri arasında istatistiki açıdan fark yoktur ve Ordu'dan fazladır. Bölgeleri kıyaslama bazında kül miktarlarının karşılaştırılmasına yönelik çalışmalar olmamasına rağmen, fındık çeşitlerinin kül oranını inceleyen çalışmalar vardır. Amaral ve Casaral (2006); Portekiz'de yetişen farklı fındık tiplerini inceledikleri bir çalışmada kül oranını ham fındıkta % 2,4-3,4 olarak tespit etmişlerdir [62]. Gül ve Sarıcaoğlu (2017); çalışmasında kullandığı Ordu ham küspe fındıklarının soğuk presten sonraki kül oranının % 4,97 olduğunu belirtmiştir [63]. Köksal ve Şimşek (2016); Giresun bölgesine ait ham fındık çeşitlerinde ise kül oranının aralığını 2,72-1,87 olarak tespit etmişlerdir [48].

En yüksek karbonhidrat miktarının diğer bölgelere kıyasla Ordu bölgesine ait kavrulmuş_fındık ($\%27,093 \pm 2,12$) ve kavrulmuş_küspede ($\%25,346 \pm 0,26$) olduğu gözlenmiş, zardaki karbonhidrat miktarı Ordu bölgesinde en yüksek iken, Akçakoca ve Giresun bölgesinde istatistiki açıdan fark önemsiz görülmüştür (Tablo 4.1). Gül ve ark. (2017); fındıkta yüksek basınç homojenizasyonunun mikroyapı üzerine etkilerini inceledikleri araştırmada Ordu bölgesinden kavrulmuş fındık kullanmışlar ve uygulamadan sonra küspede % 25,20 karbonhidrat bulmuşlardır [63].

Tablo 4.1. Çalışmada kullanılan fındık örneklerin bölgelere göre bileşimindeki değişim

Bileşen	Bölgeler	Ham Fındık	Ham Küspe	Kavrulmuş Fındık	Kavrulmuş Küspe	Zar
Protein (%)	Akçakoca	$17,776 \pm 1,190^a$	$25,339 \pm 1,00^a$	$17,879 \pm 1,38^a$	$25,359 \pm 1,22^b$	$9,109 \pm 1,35^a$
		$17,251 \pm 2,107^a$	$21,178 \pm 1,10^a$	$18,459 \pm 0,38^a$	$23,352 \pm 1,37^b$	$8,412 \pm 0,42^a$
	Ordu	$14,829 \pm 0,244^a$	$23,372 \pm 2,43^a$	$18,804 \pm 0,11^a$	$29,535 \pm 0,78^a$	$9,123 \pm 2,75^a$
	Giresun	$54,030 \pm 0,26^{ab}$	$42,058 \pm 1,74^b$	$58,618 \pm 1,33^{ab}$	$45,340 \pm 0,12^a$	$20,645 \pm 0,44^b$
Yağ (%)	Akçakoca	$51,343 \pm 0,35^b$	$47,905 \pm 0,43^a$	$51,193 \pm 2,38^b$	$44,874 \pm 1,19^a$	$27,041 \pm 0,14^a$
		$56,774 \pm 2,04^a$	$46,471 \pm 0,45^a$	$60,613 \pm 3,55^a$	$47,902 \pm 1,37^a$	$17,690 \pm 0,38^c$
	Ordu	$3,680 \pm 0,036^b$	$6,053 \pm 0,13^a$	$1,090 \pm 0,07^b$	$3,670 \pm 0,17^a$	$3,773 \pm 0,35^{ab}$
		$4,006 \pm 0,18^a$	$5,783 \pm 0,14^b$	$1,220 \pm 0,06^a$	$2,886 \pm 0,04^b$	$3,960 \pm 0,20^a$
	Giresun	$3,746 \pm 0,07^b$	$6,170 \pm 0,10^a$	$0,870 \pm 0,02^c$	$3,616 \pm 0,08^a$	$3,350 \pm 0,14^b$
Nem (%)	Akçakoca	$2,403 \pm 0,120^a$	$3,520 \pm 0,03^a$	$2,419 \pm 0,14^a$	$3,775 \pm 0,01^b$	$2,117 \pm 0,11^a$
		$2,468 \pm 0,038^a$	$3,338 \pm 0,22^a$	$2,053 \pm 0,05^b$	$3,520 \pm 0,03^c$	$1,778 \pm 0,06^b$
	Ordu					
Kül (%)	Akçakoca					
	Ordu					

	Giresun	2,132 ± 0,018 ^b	3,366 ± 0,01 ^a	2,165 ± 0,03 ^b	3,900 ± 0,03 ^a	2,030 ± 0,01 ^a
Karbonhidrat (%)	Akçakoca	22,143 ± 0,74 ^a	22,948 ± 2,80 ^a	19,995 ± 0,14 ^{ab}	21,893 ± 1,14 ^b	64,511 ± 0,42 ^a
	Ordu	24,823 ± 1,84 ^a	21,672 ± 1,45 ^a	27,093 ± 2,12 ^a	25,346 ± 0,26 ^a	58,706 ± 0,41 ^b
	Giresun	22,528 ± 2,168 ^a	20,609 ± 1,86 ^a	17,563 ± 3,40 ^b	15,058 ± 0,47 ^c	67,798 ± 2,56 ^a

Aynı sütundaki harfler, aynı sütundaki değerler arasında $p < 0,05$ düzeyinde istatistiksel olarak farklılık olduğunu ifade etmektedir. Aynı harfi içeren puanlamalar istatistiksel olarak farklı değildir.

Fındık örneklerinin farklı kısımlarının bileşim unsurlarına göre karşılaştırması Tablo 4.2’de verilmiştir. Karbonhidrat yüzdesi diğer örnek tiplerine kıyasla (ham fındık, ham küspe, kavrulmuş fındık, kavrulmuş küspe) zar örneklerinde (58,706 - 67,798) en yüksektir ve en çok Giresun zarında (67,798 ± 2,562) mevcuttur. Bilindiği üzere besinsel karbonhidratlar şekerler ve kompleks karbonhidratlar olmak üzere ikiye ayrılmaktadır. Şekerler monosakkarit ve disakkarit olmak üzere ikiye ayrılırken; kompleks karbonhidratlar ise nişasta ve besinsel lifleri içerir. Özdemir ve ark. (2014); çalışmalarında fındık zarının besinsel lif bakımından zengin olduğunu (% 67,7) ortaya koymuşlardır [61]. Dolayısı ile bu çalışmadaki zar örneklerinin karbonhidrat yüzdesinin çoğunluğunu besinsel liflerden kaynaklı olduğu söylenebilir (Tablo 4.2). Kavrulmuş küspelerdeki protein içeriği her üç bölge dahil olmak üzere diğer örnek tiplerine göre en yüksek protein değerine (23,352-29,535) sahiptir. Bu noktada fındıkların protein miktarlarının kavurma ile paralellik gösterdiği düşünülmektedir. Şimşek (2004); değişik kavurma proseslerinin biyokimyasal özelliklere etkisini incelediği bir çalışmada her çeşidin protein miktarının kavurma işleminden sonra kontrol örneğine göre belirgin arttığını gözlemlemiştir ve bunun nedenini ise rutubet ve kısmen sızıntı yolu ile kaybolan yağ miktarına bağlı olan kısmi artışa bağlamıştır [57]. Bu çalışmada da kavrulmuş küspede protein miktarının artışı yağın ekstraksiyon ile uzaklaştırılmasına bağlanabilir. Özdemir ve ark. (2001); amino asit bileşiminin kavurma prosesleri ile azaldığını, ancak Akçakoca ve Giresun çeşitlerinde bazı amino asitlerin kavurmayla birlikte artış gösterdiğini de belirtmişlerdir [63].

Akçakoca’nın kavrulmuş fındığı diğer örnek tipleri içerisinde en yüksek yağ yüzdesine (58,618 ± 1,330) sahipken, Ordu; ham fındık (51,343 ± 0,358), kavrulmuş fındık (51,193 ± 2,377) ile Giresun; ham fındık (56,774 ± 2,046), kavrulmuş fındık (60,613 ± 3,548) yağ içeriği diğer örnek tiplerinden fazla bulunmuştur (Tablo 4.2). Saklar ve ark. (2003); sıcaklık ve yağ salınımını ilişkilendirerek kavurma esnasında oluşan sıcak havanın mikro yapıdaki fındık hücre zarının yapısını bozarak hücre içindeki yağ moleküllerinin serbest kalmasına bağlamıştır [65]. Şimşek (2004); ham fındık örneklerinde yağ miktarının kavurma prosesleri ile arttığını ve bu artışın kavurma sıcaklık ve süreleri ile ilişkili olduğunu belirtmiştir [57]. Bu sonuçlar çalışmamızla paralellik göstermektedir.

Her bölgede beklenildiği gibi ham küspedeki nem miktarı (5,783- 6,170) fındık örneklerinin diğer kısımlarına göre daha yüksek nem değerine(0,870 -4,006) sahip olduğu gözlenmiştir.

Akçakoca ve Giresun'un kavrulmuş küspe fındık örnekleri diğer örnek tiplerine kıyasla en fazla kül içeriğine (sırasıyla 3,775-3,900) sahip iken, Ordu bölgesi için ham küspe ($3,338 \pm 0,219$) ve kavrulmuş küspe ($3,520 \pm 0,033$) arasında kül yüzdesi bakımından istatistiki farklılık yoktur ve diğer örnek tiplerine kıyasla en yüksektir. Kavrulmuş fındıkta kül tayini ile ilgili araştırmalar sınırlı olmasına rağmen kül miktarının artan kavurma sıcaklığıyla paralellik gösterdiğide ortaya konulmuştur [57] ve çeşit özelliklerinin (tane ağırlığı, boyut, şekil) artan kül değeri ile ilişkilendirilebileceğini belirtmiştir. Bu çalışmada da farklı bölgelere ait (dolayısı ile farklı çeşitleri barındıran) fındıklar kullanıldığından, farklılıklar örneklerin fiziksel özellikleriyle bağdaştırabilir.

Tablo 4.2. Çalışmada kullanılan bölgelere ait fındık örneklerinin farklı kısımlarının bileşimi

Bileşen	Örnek Tipleri	Akçakoca	Ordu	Giresun
Protein (%)	Ham Fındık	17,776 $\pm 1,190^b$	17,251 $\pm$ 2,107 ^c	14,829 $\pm$ 0,243 ^c
	Ham Küspe	25,339 $\pm$ 0,995 ^a	21,178 $\pm$ 1,103 ^{ab}	23,372 $\pm$ 2,430 ^b
	Kavrulmuş Fındık	17,879 $\pm$ 1,376 ^b	18,459 $\pm$ 0,380 ^{bc}	18,804 $\pm$ 0,107 ^c
	Kavrulmuş Küspe	25,359 $\pm$ 1,219 ^a	23,352 $\pm$ 1,366 ^a	29,535 $\pm$ 0,780 ^a
	Zar	9,109 $\pm$ 1,346 ^c	8,412 $\pm$ 0,420 ^d	9,123 $\pm$ 2,752 ^d
Yağ (%)	Ham Fındık	54,030 $\pm$ 0,260 ^b	51,343 $\pm$ 0,358 ^a	56,774 $\pm$ 2,046 ^a
	Ham Küspe	42,058 $\pm$ 1,738 ^d	47,905 $\pm$ 0,434 ^b	46,471 $\pm$ 0,448 ^b
	Kavrulmuş Fındık	58,618 $\pm$ 1,330 ^a	51,193 $\pm$ 2,377 ^a	60,613 $\pm$ 3,548 ^a
	Kavrulmuş Küspe	45,340 $\pm$ 0,124 ^c	44,874 $\pm$ 1,187 ^b	47,902 $\pm$ 1,368 ^b
	Zar	20,645 $\pm$ 0,441 ^e	27,041 $\pm$ 0,142 ^c	17,690 $\pm$ 0,376 ^c
Nem (%)	Ham Fındık	3,680 $\pm$ 0,036 ^b	4,006 $\pm$ 0,181 ^b	3,746 $\pm$ 0,070 ^b
	Ham Küspe	6,053 $\pm$ 0,130 ^a	5,783 $\pm$ 0,136 ^a	6,170 $\pm$ 0,101 ^a
	Kavrulmuş Fındık	1,090 $\pm$ 0,072 ^c	1,220 $\pm$ 0,624 ^d	0,870 $\pm$ 0,020 ^d
	Kavrulmuş Küspe	3,670 $\pm$ 0,166 ^c	2,886 $\pm$ 0,040 ^c	3,616 $\pm$ 0,083 ^b
	Zar	3,773 $\pm$ 0,349 ^c	3,960 $\pm$ 0,204 ^b	3,350 $\pm$ 0,141 ^c

Kül (%)	Ham Fındık	2,403 ± 0,120 ^c	2,468 ± 0,037 ^b	2,132 ± 0,017 ^c
	Ham Köspe	3,520 ± 0,025 ^b	3,338 ± 0,219 ^a	3,366 ± 0,013 ^b
	Kavrulmuş Fındık	2,419 ± 0,140 ^c	2,053 ± 0,46 ^c	2,165 ± 0,027 ^c
	Kavrulmuş Köspe	3,775 ± 0,110 ^a	3,520 ± 0,033 ^a	3,900 ± 0,028 ^a
	Zar	2,117 ± 0,106 ^d	1,778 ± 0,057 ^d	2,030 ± 0,007 ^d
Karbonhidrat (%)	Ham Fındık	22,143 ± 0,748 ^b	24,823 ± 1,844 ^{bc}	22,528 ± 2,167 ^b
	Ham Köspe	22,948 ± 2,803 ^b	21,672 ± 1,445 ^c	20,609 ± 1,859 ^{bc}
	Kavrulmuş Fındık	19,995 ± 0,142 ^b	27,093 ± 2,124 ^b	17,563 ± 3,403 ^{bc}
	Kavrulmuş Köspe	21,893 ± 1,139 ^b	25,346 ± 0,261 ^{bc}	15,058 ± 0,466 ^c
	Zar	64,511 ± 0,417 ^a	58,706 ± 0,410 ^a	67,798 ± 2,562 ^a

Aynı sütundaki harfler, aynı sütundaki değerler arasında $p < 0,05$ düzeyinde istatistiksel olarak farklılık olduğunu ifade etmektedir. Aynı harfi içeren puanlamalar istatistiksel olarak farklı değildir.

4.2. Örneklerin Toplam Fenolik ve Antioksidan Analiz Sonuçları

Çalışmada kullanılan tüm örneklerin toplam fenolik madde miktarı gallik asit (mg GAE/g örnek) cinsinden ifade edilmiş Tablo 4.3 ve (Şekil 3.7)'de verilmiştir.

Akçakoca bölgesinin zar örneklerinde toplam fenolik madde miktarı ($187,7 \pm 39,19$) ham fındık, ham köspe, kavrulmuş fındık, kavrulmuş köspe örneklerinden yüksektir ($2,222 - 8,417$). Ham fındık, ham köspe, kavrulmuş fındık, kavrulmuş köspe örnekleri arasında ise istatistiki açıdan bir fark görülmemiştir (Tablo 4.3).

Ordu bölgesi fındık zarı örneklerinde toplam fenolik madde miktarı ($189,143 \pm 4,0$) ham fındık, ham köspe, kavrulmuş fındık, kavrulmuş köspe örneklerinden ($1,021 - 1,902$) yüksektir. Ham fındık, ham köspe, kavrulmuş fındık, kavrulmuş köspe örnekleri arasında ise istatistiksel olarak bir farklılık bulunmamıştır (Tablo 4.3).

Giresun bölgesinin fındık zarı örneklerinin toplam fenolik madde miktarı ($174,428 \pm 14,7$) ham fındık, ham köspe, kavrulmuş fındık, kavrulmuş köspe örneklerinden ($0,898 - 2,368$) yüksektir; ham fındık, ham köspe, kavrulmuş fındık, kavrulmuş köspe örnekleri arasında ise istatistiksel farklılık bulunmamıştır (Tablo 4.3).

Her bir örnek tipini bölgelere göre yorumlayacak olursak; çok açık bir şekilde her bir bölge için tüm örnek tipleri içerisinde zardaki toplam fenolik madde miktarı ($174,428 - 189,143$) $p < 0,05$ düzeyinde diğer örneklerden (ham fındık, ham köspe, kavrulmuş fındık, kavrulmuş

küspe) önemli ve anlamlı farklı bulunmuştur (Tablo 4.3), bunun nedeninin sert kabuklu yemişlerde fenolik bileşenlerin çoğunlukla zarda konstantre bir şekilde bulunmasından kaynaklandığı düşünülmektedir[66].

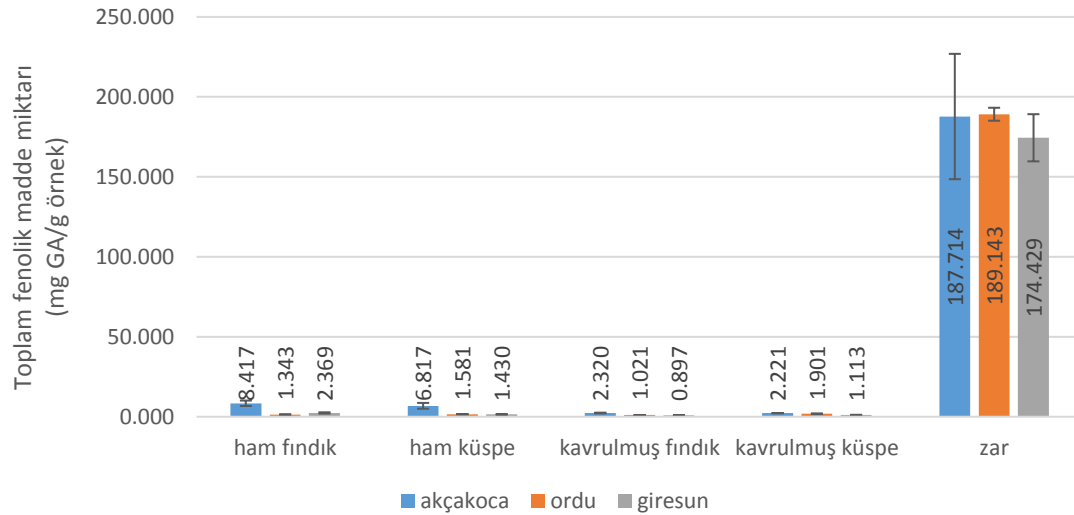
Tablo 4.3. Fındık ve yan ürünlerinin Toplam Fenolik madde miktarı ve antioksidan kapasiteleri

Biyoaktif Bileşenler	Örnek Tipleri	Akçakoca	Ordu	Giresun
Toplam	Ham Fındık	8,417 ± 1,69 ^b	1,343 ± 0,01 ^b	2,368 ± 0,40 ^b
Fenolik	Ham Küspe	6,817 ± 1,82 ^b	1,581 ± 0,01 ^b	1,430 ± 0,12 ^b
	Kavrulmuş Fındık	2,320 ± 0,23 ^b	1,021 ± 0,03 ^b	0,898 ± 0,04 ^b
	Kavrulmuş Küspe	2,222 ± 0,11 ^b	1,902 ± 0,12 ^b	1,113 ± 0,11 ^b
	Zar	187,7 ± 39,19 ^a	189,143 ± 4,0 ^a	174,428 ± 14,7 ^a
FRAP	Ham Fındık	82,160 ± 9,28 ^b	18,330 ± 2,16 ^b	23,890 ± 3,18 ^b
	Ham Küspe	59,800 ± 0,40 ^b	16,970 ± 0,18 ^b	17,590 ± 2,28 ^b
	Kavrulmuş Fındık	30,520 ± 2,52 ^b	10,800 ± 1,02 ^b	10,420 ± 0,25 ^b
	Kavrulmuş Küspe	27,880 ± 0,08 ^b	17,970 ± 1,48 ^b	11,720 ± 0,25 ^b
	Zar	2681,0 ± 733,9 ^a	2584,0 ± 121,6 ^a	2314,0 ± 234,7 ^a
DPPH	Ham Fındık	0,130 ± 0,02 ^b	0,019 ± 0,01 ^b	0,029 ± 0,01 ^b
	Ham Küspe	0,097 ± 0,03 ^{bc}	0,018 ± 0,01 ^b	0,020 ± 0,02 ^b
	Kavrulmuş Fındık	0,028 ± 0,01 ^c	0,012 ± 0,02 ^b	0,013 ± 0,01 ^b
	Kavrulmuş Küspe	0,025 ± 0,02 ^c	0,018 ± 0,01 ^b	0,016 ± 0,01 ^b
	Zar	2,889 ± 0,07 ^a	2,710 ± 0,03 ^a	2,301 ± 0,28 ^a

Aynı sütundaki değerler arasında $p < 0,05$ düzeyinde istatistiksel olarak farklılık olduğunu ifade etmektedir. Aynı harfi içeren puanlamalar istatistiksel olarak farklı değildir.

Pelvan ark. (2018); Tombul fındık çeşidine ait natural, kavrulmuş ve kavrulmuş zar örnek tiplerinin fenolik profili ve antioksidan aktivitesini incelediği çalışmada kavrulmuş fındık zarlarının fenolik madde miktarının (gallik asit cinsinden) yaklaşık olarak ham fındıktan 489 ve kavrulmuş fındıktan 710 kez fazla olduğunu belirtmiştir [67]. Ayrıca natural fındığın toplam fenol miktarı kavrulmuş fındığın 1,45 katıdır. Aynı çalışmada kavrulmuş zarların anlamlı ölçüde en yüksek toplam fenolik bileşenlere sahip olduğu ve onu sırasıyla natural fındık ile kavrulmuş fındık örneklerinin izlediği, natural ve kavrulmuş fındıkların toplam fenolik bileşenleri açısından anlamlı farklı olmadığı vurgulanmıştır. Bu çalışmada da tüm bölgelerde kavrulmuş zar > ham fındık > kavrulmuş fındık sıralamasında Alaşalvar'ın çalışmasıyla benzer sonuçlar bulunduğu halde sayısal değer bakımından farklılıklar vardır. Bunun nedeni ise iki çalışmada kullanılan farklı ekstraksiyon yöntemleri, kullanılan solventler, hasat dönemi, mevsim, depolama koşulları ve farklı bölge fındıkları olabileceği düşünülmektedir. Kuru bakla üzerine yapılan bir çalışmada

fenolik bileşiklerin farklı ısı uygulamalarıyla kaybının olup olmadığı araştırılmış ve toplam fenoliklerin basınçlı pişirme ile %66,5, kavurma ile %27 oranına kayba uğradığı, fenolik bileşiklerden tanenlerdeki kaybın ise çok önemli olduğu belirtilmiştir [57].



Şekil 3.7. Bölgelere göre toplam fenolik madde miktarı

Çalışmada kullanılan tüm örneklerin DPPH ve FRAP olmak üzere iki farklı yöntemle ölçülen antioksidan kapasiteleri Tablo 4.4’de verilmiştir. Antioksidan kapasiteler trolox eşdeğeri ($\mu\text{mol TE/g örnek}$) cinsinden ifade edilmiş olup, bölgelere göre FRAP ve DPPH antioksidan aktivite miktarları sırasıyla Şekil 3.8 ve Şekil 3.9’da aşağıda gösterilmiştir.

Bölgelere göre zardaki toplam fenolik madde kıyaslandığında ise bölgeler arasında istatistiksel açıdan bir farklılık görülmemiştir (Zar Ordu > Zar Akçakoca > Zar Giresun ; $187,71 \pm 39,19 > 189,14 \pm 4,04 > 174,42 \pm 14,74$) (Tablo 4.4). Gökmen (2015) Türk çeşidi fındık zarlarının toplam fenolik madde aralığının 51,9-203,1 mg GAE/g olduğunu raporlamıştır [60]. Bu çalışmada zardaki toplam fenolik madde oranları bu sınırlar içerisinde.

Ham_fındıktaki toplam fenolik madde miktarı Akçakoca bölgesinde en yüksek ve $p < 0,05$ düzeyinde Ordu ve Giresundan anlamlı farklı ve sırasıyla yaklaşık olarak 6 ve 4 katıdır. Ham_küspedeki toplam fenolik madde miktarı Akçakoca bölgesinde en yüksek $p < 0,05$ düzeyinde Ordu ve Giresundan anlamlı farklı ve yaklaşık olarak sırasıyla 4 ve 5 katıdır.

Kavrulmuş_fındıktaki toplam fenolik madde miktarı Akçakoca bölgesinde en yüksek ve $p < 0,05$ düzeyinde Ordu ve Giresundan anlamlı farklı ve sırasıyla yaklaşık olarak 2 ve 3 katıdır. Kavrulmuş_küspede mevcut toplam fenolik madde miktarı ise Akçakoca ve Ordu için benzer , Giresun’dan farklı ve yüksektir ($p < 0,05$). Farklı bölgelere ait fındık yada fındık yan ürünlerine ait çalışmalara rastlanmamıştır. Fakat farklı fındık çeşitleri ve zarlarının biyoaktif bileşenlerini inceleyen çalışmalar vardır. Gökmen ve Taş (2015) 14 çeşit fındık zarını incelemişler ve toplam

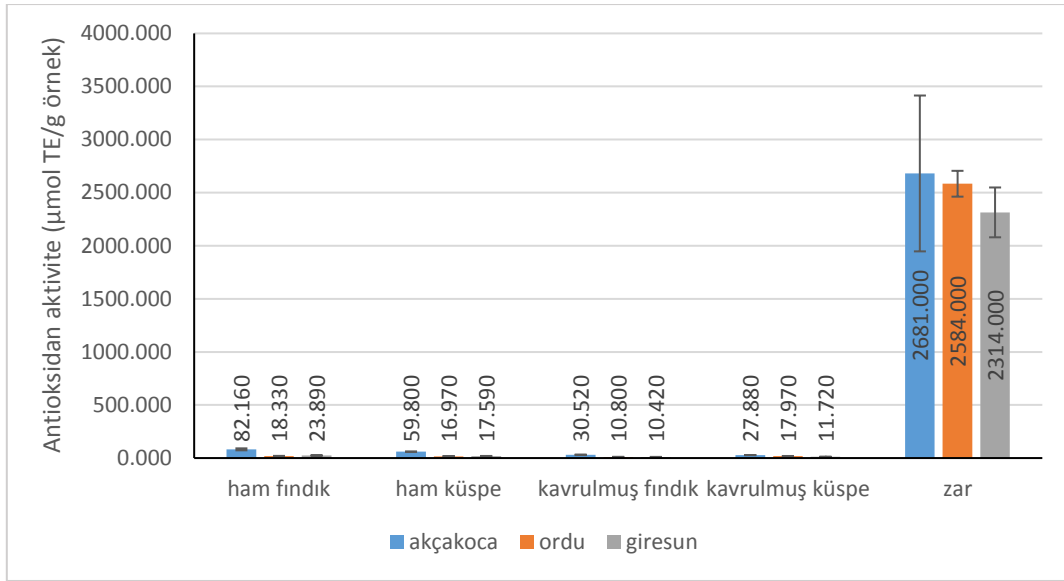
fenol miktarının en az Foşa ve en çok Çakıldak çeşidinde bulunduğunu GAE/g cinsinden ifade etmişlerdir [60]. Bölge bazında fındıkları, farklı çeşit fındık kombinasyonları oluşturduğundan bölgelere göre zarda toplam fenolik madde miktarının istatistiksel olarak farklı bulunmaması beklenebilir. Şimşek (2004) Foşa, Palaz ve Tombul natural fındıkların toplam fenolik bakımından istatistiksel olarak farklı olmadığını vurgulamıştır [57].

Tablo 4.4. Bölgelere göre Toplam Fenolik Madde miktarı ve Antioksidan Aktivite kapasiteleri

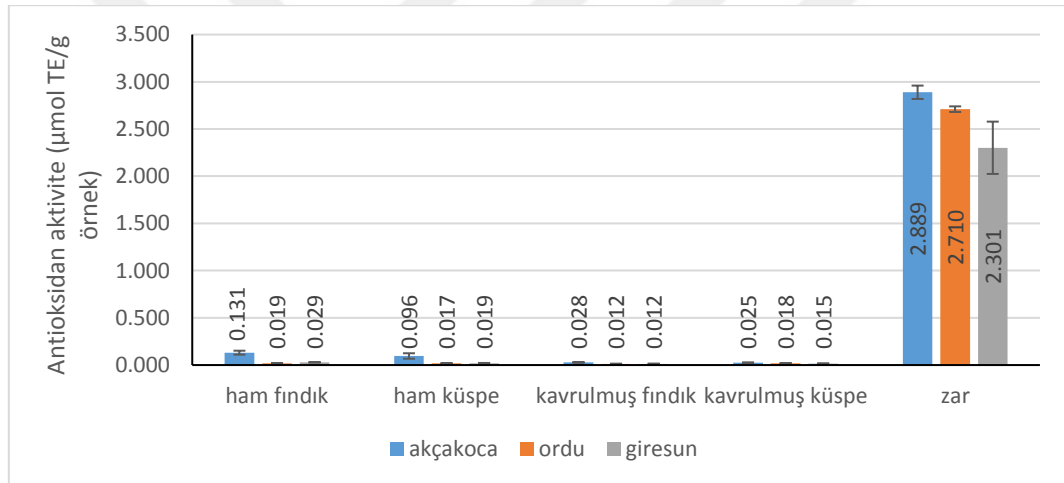
Örnek Tipleri	Bölgeler	Toplam Fenolik Madde (mg GAE/g örnek)	Antioksidan Aktivite, FRAP ($\mu\text{mol TE/g}$ örnek)	Antioksidan Aktivite, DPPH ($\mu\text{mol TE/g}$ örnek)
Ham Fındık	Akçakoca	8,417 $\pm$ 1,688 ^a	82,16 $\pm$ 9,27 ^a	0,1305 $\pm$ 0,0205 ^a
	Ordu	1,343 $\pm$ 0,008 ^b	18,33 $\pm$ 2,16 ^b	0,0190 $\pm$ 0,0001 ^b
	Giresun	2,368 $\pm$ 0,399 ^b	23,89 $\pm$ 3,18 ^b	0,0290 $\pm$ 0,0028 ^b
Ham Köspe	Akçakoca	6,817 $\pm$ 1,818 ^a	59,80 $\pm$ 0,39 ^a	0,0965 $\pm$ 0,0289 ^a
	Ordu	1,581 $\pm$ 0,002 ^b	16,97 $\pm$ 0,18 ^b	0,0175 $\pm$ 0,0007 ^b
	Giresun	1,430 $\pm$ 0,123 ^b	17,59 $\pm$ 2,27 ^b	0,0195 $\pm$ 0,0035 ^b
Kavrulmuş Fındık	Akçakoca	2,320 $\pm$ 0,230 ^a	30,52 $\pm$ 2,51 ^a	0,0280 $\pm$ 0,0014 ^a
	Ordu	1,021 $\pm$ 0,030 ^b	10,80 $\pm$ 1,01 ^b	0,0120 $\pm$ 0,0028 ^b
	Giresun	0,897 $\pm$ 0,040 ^b	10,42 $\pm$ 0,25 ^b	0,0125 $\pm$ 0,0035 ^b
Kavrulmuş Köspe	Akçakoca	2,221 $\pm$ 0,111 ^a	27,88 $\pm$ 0,08 ^a	0,0250 $\pm$ 0,0001 ^a
	Ordu	1,901 $\pm$ 0,123 ^a	17,97 $\pm$ 1,48 ^b	0,0175 $\pm$ 0,0007 ^b
	Giresun	1,113 $\pm$ 0,107 ^b	11,72 $\pm$ 0,65 ^c	0,0155 $\pm$ 0,0007 ^c
Zar	Akçakoca	187,714 $\pm$ 39,19 ^a	2681,0 $\pm$ 733,9 ^a	2,889 $\pm$ 0,07 ^a
	Ordu	189,143 $\pm$ 4,04 ^a	2584,0 $\pm$ 121,6 ^a	2,7100 $\pm$ 0,02 ^{ab}
	Giresun	174,428 $\pm$ 14,74 ^a	2314,0 $\pm$ 234,7 ^a	2,3005 $\pm$ 0,27 ^b

Aynı sütundaki harfler, aynı sütundaki değerler arasında $p < 0,05$ düzeyinde istatistiksel olarak farklılık olduğunu ifade etmektedir. Aynı harfi içeren puanlamalar istatistiksel olarak farklı değildir.

Aşağıdaki Şekil 3.8 ve Şekil 3.9'da görüldüğü üzere DPPH ve FRAP sonuçlarına göre zar örnekleri, her üç bölge kendi içinde değerlendirildiğinde diğer örnek tiplerine oranla $p < 0.05$ düzeyinde anlamlı farklılıkla en fazla antioksidan aktivite gösteren örnek olmuştur (Tablo 4.3). (DPPH ve FRAP antioksidan aktivite değerleri)



Şekil 3.8. Bölgelere göre FRAP antioksidan aktivite miktarları



Şekil 3.9. Bölgelere göre DPPH antioksidan aktivite miktarları

FRAP yönteminde Akçakoca, Ordu ve Giresun'a ait ham fındık, ham küspe, kavrulmuş fındık, kavrulmuş küspe antioksidan aktivite değerleri (Akçakoca'da 27,880 ile 82,160 ; Ordu'da 10,800 ile 18.330 aralığı; Giresun'da 10,420 ile 23,890) arasında istatistiksel fark görülmemiştir (Tablo 4.3).

DPPH yöntemine göre incelendiğimizde ise; Akçakoca bölgesinde zardan sonra en yüksek antioksidan aktivite ham fındık ve ham küspe örneklerinde bulunmuştur. Ham fındık ve ham küspedeki antioksidan kapasite ise zardaki antioksidan kapasitenin sırasıyla %4,51 ile %3,33'ü kadardır . Kavrulmuş fındık ve kavrulmuş küspe örneklerinin sırasıyla 0,028 ve 0,025 antioksidan kapasiteleri arasında ise istatistiksel olarak fark görülmemiştir (Tablo 4.3). Gıdalarda burukluk ve enzimatik renk değişiminin nedeni olarak bilinen ve antioksidan özellikleri ile önemli gıda bileşeni olan fenolik bileşenlerin natural (beyazlatılmamış, ham) fındık örneklerinde kavrulmuş fındık örneklerine göre daha yüksek miktarda bulunduğu saptanmıştır [57]. Bu sonuçlar fenolik

bileşiklerin, testa (kabuk) ve meyvenin yüzeyine yakın kısımlarında daha yoğun yer aldığını göstermektedir. Nitekim sert kabuklu meyveler üzerine yapılan bir araştırmada testa kısmından ekstrakte edilen fenolik asitlerin miktarı, kabuğu uzaklaştırılmış bazı meyvelerden elde edilen ekstraktlara göre daha yüksek bulunmuştur [68]. Schmitzer ve arkadaşları (2011) yaptığı çalışmada ham fındıklardan zarları uzaklaştırmanın ve kavurma işlemlerinin toplam fenolik bileşenler ile antioksidan aktiviteyi negatif etkilediğini ortaya koymuşlardır [69]. Yine benzer bir çalışma Pelvan ve ark. (2012) tarafından yapılmış ve kavurma işleminden sonra toplam fenolik maddede ve antioksidan aktivite de azalma olduğu yalnızca Mincane çeşit fındıkta bu durumun tersi gözlemlendiği ve bu durumunda Mincane fındığının kavrulduktan sonra çok zar atamamasından kaynaklandığı belirtilmiştir [70]. Kavrulma ile birlikte bağlı fenolik bileşenlerin açığa çıkması ve melanoid gibi maillard reaksiyon ürünlerinin oluşumundan dolayı toplam fenolik maddenin ve antioksidan aktivitenin arttığını ortaya koyan çalışmalarda vardır [44]. Akçakoca bölgesindeki ham fındık ve kavrulmuş fındık antioksidan aktivitelerinin farklı olmalarının nedeni kavurma sıcaklığı yada zar atma kapasitesi ile ilişkilendirilebilir [69].

DPPH yöntemine göre Ordu ve Giresun bölgelerine ait ham fındık, ham küspe, kavrulmuş fındık, kavrulmuş küspe örneklerinde ise FRAP yöntemine benzer şekilde anlamlı farklılık görülmemiştir (Tablo 4.3).

FRAP ve DPPH yöntemine göre; ham fındık, ham küspe, kavrulmuş fındık antioksidan kapasitesi Akçakoca'da $p < 0.05$ düzeyinde Ordu ve Giresundan yüksektir. (Tablo 4.4). Kavrulmuş küspe de ise antioksidan kapasite sıralaması Akçakoca > Ordu > Giresun olarak verilebilir ($p < 0.05$) (Tablo 4.4). Ordu ve Giresun kavrulmuş fındıkları arasında istatistiksel olarak farklılık gözlenmezken, kavrulmuş küspede Ordu'nun antioksidan kapasitesi Giresun'dan yüksektir. Bu durum küspedeki yağ oranının az olmasından kaynaklı, fenoliklerin örneklerden daha iyi ekstrakte edilmesi ile ilişkilendirilebilir.

FRAP yöntemine göre zar antioksidan kapasitesi bölgelere göre (Akçakoca, Ordu, Giresun) farklılık göstermezken; DPPH yöntemine göre ise zar örneklerinin antioksidan kapasiteleri Akçakoca > Ordu > Giresun olarak sıralanabilir ($p < 0.05$) (Tablo 4.4).

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada üç farklı bölgeye (Akçakoca, Giresun ve Ordu) ait ham fındık, kavrulmuş fındık, ham küspe, kavrulmuş küspe ve zar örneklerinin fenolik bileşenleri ekstrakte edilerek toplam fenolik madde tayini yapılmış ve fenolik maddelerin antioksidan kapasiteleri tespit edilerek sonuçlar ürün ve bölge bazında birbirleri ile kıyaslanmıştır. Farklı antioksidan aktivite yöntemleri ve sonuçların farklı antioksidan eşdeğerleri ile ifade edilmesi, farklı ekstraksiyon yöntemleri fındık antioksidanlarının karşılaştırılmasını zorlaştırmasına rağmen, literatürlerdeki bulgular doğrultusunda en yüksek antioksidan aktivite ve toplam fenolik madde miktarı diğer ürünlere kıyasla fındık zarında olduğu sonucu gözlenmiştir. Zarlardaki toplam fenolik madde miktarı bölgelere göre farklılık göstermezken; ham fındık, ham küspe, kavrulmuş fındık, kavrulmuş küspelerdeki toplam fenolik madde bölgelere göre farklılık göstermiş ve en yüksek (Akçakoca ham fındık $8,417 \pm 1,688$) en düşük (Giresun kavrulmuş fındık $0,897 \pm 0,040$) olarak bulunmuştur.

Antioksidan aktiviteler FRAP ve DPPH yöntemi ile tespit edilmiş olup sayısal veriler birbiri ile paralellik gösterirken istatistiksel sonuçlar farklılık göstermiştir. FRAP antioksidan kapasite ürünler arasında (ham fındık, ham küspe, kavrulmuş fındık, kavrulmuş küspe) anlamlı farklılık göstermemiştir. DPPH yönteminde ise sadece Akçakoca ürünlerinde zardan sonra en yüksek antioksidan aktivite sırasıyla ham fındık ve ham küspede olmuştur. Ham fındık, ham küspe, kavrulmuş fındık, kavrulmuş küspe ve zar antioksidan kapasiteleri diğer bölgelere kıyasla Akçakoca bölgesinde en yüksek bulunmuştur. DPPH yöntemine göre zardaki antioksidan aktivite büyükten küçüğe sırasıyla Akçakoca, Ordu, Giresun'dur.

Çalışma sonucunda elde edilen sonuçlar incelendiğinde zarın diğer fındık yan ürünlerinden daha fazla toplam fenolik madde ve antioksidan özelliğe sahip olduğu, toplam fenolik madde miktarının bölgeye göre değişkenlik göstermediği, antioksidan aktivite miktarının ise bölgelere göre değişiklik göstermiş olduğu ve en fazla Akçakoca bölgesinde mevcut olduğu, sadece Akçakoca bölgesi için anlamlı farklılıkla zardan sonra en yüksek antioksidan kapasitenin ham fındık ve ham küspede olduğu gözlemlenmiştir.

Elde edilen bulgular fındık zarının, lipit oksidasyonunu önleyen, reaktiflerin olumsuz özelliğini azaltan ve gıda biliminde önemli rol oynayan antioksidanlarca zenginliğinin ortaya konmasında yardımcı bir çalışma olmuştur. Zardan sonra ise antioksidanca en zengin fındık ürününün Akçakoca bölgesi ham fındığı ve ham küspesi olduğu ancak bu ürünlerdeki antioksidan aktivitenin zar antioksidan kapasitesinin sadece % 3-4'ü kadar olduğu tespit edilmiştir. Bu çalışma endüstride kullanılan fındık ve açığa çıkan yan ürünlerini bölge bazında incelemesi yönüyle özgün bir çalışma olmuştur. Çalışmada biyoaktif bileşenlerin içeriklerinin dışında zardaki karbonhidrat miktarıda dikkat çekmiş olup, bunun besinsel liflerden kaynaklandığı

düşünülmektedir. Sonuç olarak, elde edilen veriler temel alındığında zarın fenolik bileşenlerce ve antioksidanlarca çok zengin olduğu ve gıda sanayinde ürünlerin oksidasyona bağlı olarak raf ömrü kayıplarını azaltmaya, ürünün duyusal özelliklerini korumaya, raf ömrünü uzatmaya veya fonksiyonel gıda olarak ürünün besinsel değerini artırmaya yönelik kullanımıyla ilgili çalışmalara ağırlık verilmesi gerektiği gözlemlenmiştir.



KAYNAKLAR

- [1] Fang, Y.Z.; Yang S., Wu G., Free radicals, antioxidants, and nutrition. *Nutrition* 2002, 18, (10), 872– 879.
- [2] Gökpınar, S.; Koray, T.; Akçiçek, E.; Göksan, T.; Durmaz, Y. *Algal Antioksidanlar*, E.Ü. Su Ürünleri Dergisi, 2006 pp. 85.
- [3] Kumar, S., Free radicals and antioxidants: Human and food system. *Advances in Applied Science Research* 2011, 2, (1), 129-135.
- [4] Winston, G.W., Oxidant and antioxidants, in aquatic animals. *Comparative Biochemistry and Physiology* 1991, 100, (2), 173-176.
- [5] Apel, K.; Hirt, H., Reactive oxygen species: Metabolism, oxidative stress, and signal transduction. *Annual Review of Plant Biology* 2004, (55), 373-399.
- [6] Hörandl, E.; Hadacek, F, The oxidative damage initiation hypothesis for meiosis. *Plant Reproduction* 2013, 26, (4), 351-367
- [7] Wei, Y.H.; Lee H.C., The Role of Mitochondria in human aging process. *Biomed Science* 1997, 4, (6), 319-326.
- [8] Getoff, N., Anti-aging and aging factors in life: The role of free radicals. *Radiation Physics and Chemistry* 2007, 76, (10), 1577-1586.
- [9] Morelli, R.; Russo, V.S.; Bruno, N.; Scalzo, R.L., Fenton-dependent damage to carbohydrates: Free radical scavenging activity of some simple sugars. *Journal of the Agriculture Food Chemistry* 2003, 51, (25), 7418-7425.
- [10] Choe E.; Min, D.B., Chemistry and reactions of reactive oxygen species in foods. *Food Science and Nutrition* 2005, 46, (1), 1–22.
- [11] Bhat, R.; Sridher, K.R., Influence of ionizing radiation and conventional food processing treatments on the status of free radicals in lotus seeds: An ESR study. *Journal of Food Composition and Analysis* 2011, 24, (5), 563-567.
- [12] Szocs, F., Walnut free radicals studied by ESR. *Journal of Food Science* 2006, 67, (3), 953–955
- [13] Zhao, G. R.; Xiang, Z. J.; Ye, T. X.; Yuang, Y. J.; Guo, Z. X., Antioxidant activities of salvia miltiorrhiza and panax notoginseng. *Food Chemistry* 2006, 99, (4), 767-774.
- [14] Halliwell, B., Dietary polyphenols: Good, bad or indifferent for your health?. *Cardiovascular Research* 2007, 73, (2), 341-347.
- [15] Becker, E.M., Nissen, L.R., Skibsted, L.H. Antioxidant Evalution Protocols: Food Quality or Health Effects Review. *European Food Research Technology* 2004, 219, (6), 561-571.
- [16] Shahidi, F., Wanasundara, R.K.J.P.D. Phenolic Antioxidants. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition* 1992, 32, (1), 67-103.

- [17] Shebis, Y.; Iluz, D.; Kinel T.Y.; Dubinsky, Z.; Yehoshua, Y., Natural antioxidants: Function and Sources. Food and Nutrition Sciences, 2013, 04, (06), 643-649.
- [18] Branen, A.L., Toxicology and biochemistry of butylated hydroxy anisole and butylated hydroxy toluene. Journal of the American Oil Chemistry Society 1975, 52, (2) 59-63.
- [19] Hundson, B., Food Antioxidants; Elsevier Science: USA 1990, p 173-188.
- [20] Keskin, H.; Erkmen, G. Besin Kimyası; Güray Matbaacılık: İstanbul, 1987, p 25.
- [21] Shahidi, F., Antioxidants in food and food antioxidants. The Journal Nahrung 2000, 44, (53), 158-163.
- [22] Rababah, T.M.; Hettiarachy, N.S.; Horax, R., Total phenolics and antioxidant activities of feurgreek, green tea, black tea, grape seed, ginger, rosemary, gotu kola, and ginkgo extracts, vitamin E, and terbutylhrdroquinone. Journal of the Agriculture Food Chemistry 2004, 52, (16), 5183-5186.
- [23] Akyüz, E., Polygonum bistorta ssp. carneum Bitki Ekstraktlarının Kromatografik Yöntemlerle Kimyasal Bileşiminin Belirlenmesi ve Antioksidan ve Antibakteriyal Aktiviteleri, Yüksek Lisans Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon, 2007.
- [24] Nizamlıoğlu, M.N.; Nas, S. Meyve ve Sebzelerde Bulunan Fenolik Bileşikler; Yapıları ve Önemleri; Gıda Teknolojileri Elektronik Dergisi, Konya, 2010 pp. 20.
- [25] Rice, E.C.A.; Miller, N.J.; Paganga, G., Antioxidant Properties of Phenolic Compounds. Trends in Plant Science 1997, 2, (4), 152-159.
- [26] Acar, J.; Gökmen, V., Fenolik Bileşikler ve Doğal renk maddeleri, (Ed) Saldamlı İ., Gıda kimyası ; Hacettepe Üniversitesi Hastaneleri Basımevi: Ankara ,2014; pp 557
- [27] Ronald, L.P., Xianlı, W., Karen, S. Standardized Methods for the Determination of Antioxidant Capacity and Phenolics in Foods and Dietary Supplements. Journal of Agricultural and Food Chemistry 2005, 53, (10) 4290-4302.
- [28] Ou, B.; Hampsch, W.M.; Prior, R.L., Development and validation of an improved oxygen radical absorbance capacity assay using fluorescein as the fluorescent probe. Journal of Agricultural and Food Chemistry 2001, 49, (10), 4619-492,
- [29] Pérez, J.J.; Saura C.F., Effect of solvent and certain food constituents on different antioxidant capacity assays. Food Research International 2006, 39, (7), 791-800.
- [30] Vinson, J.; Zubik, L.; Bose, P.; Sammon, N.; Proch, J., Dried fruits: excellent in vitro and in vivo antioxidants. Journal of the American College of Nutrition 2005, 24, (1), 44-50.
- [31] Okan, T.O.; Varlıbaş H.; Öz M.; Deniz İ., Antioksidan Analiz Yöntemleri ve Doğu Karadeniz Bölgesinde Antioksidan Kaynağı Olarak Kullanılabilecek Odun Dışı Bazı Bitkisel Ürünler Kastamonu Üni., Orman Fakültesi Dergisi, Kastamonu, 2013, pp. 48.
- [32] Benzie, I.F.F.; Strain, J.J., The Ferric reducing ability of plasma (FRAP) as a measure of “antioxidant power”: the FRAP assay. Analytical Biochemistry 1996, 239, (1), 70-76.

- [33] Frankel, E.N.; Meyer, A.S., The problems of using onedimensional methods to evaluate multifunctional food and biological antioxidants. *Jornal Science Food Agricultural* 2000, 80, (13), 1925- 1941.
- [34] . Cemeroğlu, Meyve ve Sebze İşleme Teknolojisi 1. Cilt; Başkent Klişe Matbaacılık: Ankara, 2004, p 77.
- [35] Balasundram, N.; Sundram, K.; Saman, S., Phenolic compounds in plants agri-industrial by-products: Antioxidant activity, occurence, and potential uses. *Food Chemistry* 2006, 99, (1), 191-203.
- [36] Wollgast, J.; Anklam, E., Review on Polyphenols in Theobroma cacao: Changes in composition during the manufacture of chocolate and methodology for identification and quantification. *Food Research International* 2000, 33, (6), 423-347.
- [37] Bravo, L., Polyphenols: Chemistry, dietary sources, metabolism and nutritional significance. *Nutrition Reviews* 1998, 56, (11), 317-333.
- [38] Robards, K.; Antalovich, M., Analytical chemistry of fruit bioflavonoids a review. *The Analyst* 1997, 122, (2), 11-34.
- [39] Meral R.; Doğan İ.S.; Kanberoğlu G.S., Fonksiyonel gıda bileşeni olarak antioksidanlar; Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü dergisi, Iğdır, 2012, pp. 45.
- [40] Saldamlı, İ., Gıda Kimyası. Hacettepe Üniversitesi Yayınları: Ankara, 2007, p 463.
- [41] Shahidi, F.; Naczki, M., Food Phenolics. TechnomicPublishing Company Book: Lanchester 1995, p 199.
- [42] Peterson J.; Dwyer J., Flavonoids: dietary occurrence and biochemical activity. *Nutrition Research* 1998, 18 , (12), 1995–2018.
- [43] Du, Q.; Zheng, J.; Xu, Y., Composition of anthocyanins in mulberry and their antioxidant activity. *Journal of Food Composition and Analysis* 2008, 21, (5), 390-395.
- [44] Chandrasekara N.; Shahidi F., Effect of roasting on phenolic content and antioxidant activities of whole cashew nuts, kernels, and testa. *Journal Agriculture Food Chemistry* 2011, 59, (9), 5006-5014.
- [45] Liggins, J.; Bluck, L. J. C.; Runswick, S.; Atkinson, C.; Coward, W. A.; Bingham, S. A., Daidzein and genistein content of fruits and nuts. *Journal of Nutritional Biochemistry* 2000, 11, (6), 326-331.
- [46] Kalaiselvan, V.; Kalaivani, M.; Vijayakumar, A.; Sureshkumar, K.; Venkateskumar, K., Current knowledge and future direction of research on soy isoflavones as a therapeutic agents. *Pharmacognosy Reviews*, 4, (8), 111–117.
- [47] Yavuz, G.G. (2013), Tarımsal Ekonomi ve Politika Geliştirme Enstitüsü Durum ve Tahmin Fındık, <http://docplayer.biz.tr/2955075-Tarimsal-ekonomi-ve-politika-gelistirme-enstitusu-tepge.html> (21.03.2018)

- [48] Köksal A.İ.; Artik N.; Şimşek A.; Güneş N., Nutrient composition of hazelnut (*Corylus avellana* L.) varieties cultivated in Turkey, Food Chemistry 2006, 99, (3), 509-515.
- [49] Gümrük ve Ticaret Bakanlığı 2017 Yılı Fındık Raporu, <http://koop.gtb.gov.tr/data/5ad06bb9ddee7dd8b423eb23/2017%20F%C4%B1nd%C4%B1k%20Raporu.pdf> (24.03.2018)
- [50] Fındık Araştırma Enstitüsü , Gıda olarak Fındığın değeri , <https://arastirma.tarim.gov.tr/findik/Sayfalar/Detay.aspx?SayfaId=29> (17.04.2018)
- [51] Alasalvar, C.; Karamac, M.; Kosinska, A.; Rybarczyk, A.; Shahidi, F.; Amarowicz, R., Antioxidant activity of hazelnut skin phenolics. Journal Agriculture Food Chemistry 2009, 57, (11), 4645–4650.
- [52] Özdemir, F.; Akinci, I., Physical and nutritional properties of four major commercial Turkish hazelnut varieties. Journal of Food Engineering 2004, 63, (3), 341-347.
- [53] Locatelli M.; Travaglia F.; Coisson J.D.; Martelli A.; Stevigny C.; Arlorio M., Total antioxidant activity of hazelnut skin (Nocciola Piemonte PGI): Impact of different roasting conditions. Food chemistry 2010, 119 , (4), 1647-1655.
- [54] . Contini M.; Baccelloni S.; Frangipane M.T.; Merendino N.; Massantini R., Increasing espresso coffee brew antioxidant capacity using phenolic extract recovered from hazelnut skin waste. Journal of functional foods 2012, 4, (1), 137-146.
- [55] N.G. Taş; V. Gökmen, Bioactive compounds in different hazelnut varieties and their skins. Journal of Food Composition and Analysis 2015, 43, 203-208.
- [56] Pelvan P.E.; Janiak M.A.; Amarowicz R.; Alasalvar C., Protein precipitating capacity and antioxidant activity of Turkish Tombul hazelnut phenolic extract and its fractions. Food chemistry 2017, 218, 584-590.
- [57] Şimşek A., Değişik kavurma proseslerinin bazı fındık çeşitlerinde oluşturduğu biyokimyasal değişiklikler , Doktora Tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 2004.
- [58] Anonim. 1962. Determination of ash. IFJU Analyses No: 9, 2p.
- [59] Tatar F.; Tunç M.T.; Kahyaoglu T., Turkish Tombul hazelnut (*Corylus avellana* L.) protein concentrates: functional and rheological properties. Journal of Food science and Technology 2015, 52, (2), 1024-1031.
- [60] Taş N.G, Gökmen V., “Profiling triacylglycerols, fatty acids and tocopherols in hazelnut varieties grown in Turkey”, Journal of Food Composition and Analysis, 2015, 44, 115-121 .
- [61] Özdemir K.S.; Yılmaz C.; Durmaz G.; Gökmen V., Hazelnut skin powder: A new brown colored functional ingredient. Food Research International 2014, 65, 291-297.
- [62] Amaral, J.S.; Casal, S.; Citova, I.; Santos A.; Seabra R.M.; Beatriz P.P.O., Characterization of several hazelnut (*Corylus avellana* L.) cultivars based in chemical, fatty acid and sterol composition. European Food Research and Technology 2006, 222, (3), 274–280.

- [63] Gül O.; Sarıcaoğlu F.T.; Atalar İ.; Yazıcı F.; Mortaş M., Effect of high pressure homogenization (HPH) on microstructure and rheological properties of hazelnut milk. *Innovative Food Science Emerging Technologies* 2017, 41, 411-420.
- [64] Özdemir, M.; Açkurt, F.; Yıldız, M.; Biringen, G.; Gürcan, T.; Löker, M., Effect of roasting on some nutrients of hazelnuts (*Corylus Avellena* L.). *Food Chemistry* 2001, 73, (2), 185-190.
- [65] Saklar, S.; Ugan, S.; Katnas, S., Microstructural changes in hazelnuts during roasting. *Food Research International* 2003, 36, (1), 19-23.
- [66] Chang, S.K.; Alasalvar, C.; Bolling, B.W.; Shahidi, F., Nuts and their co-products: the impact of processing (roasting) on phenolics, bioavailability, and health benefits—a comprehensive review. *Journal of Functional Foods* 2016, 26, 88-122.
- [67] Pelvan, E.; Olgun, Ö.E.; Karadağ, A.; Alaşalvar, C., Phenolic profiles and antioxidant activity of Turkish Tombul hazelnut samples (natural, roasted and roasted hazelnut skin). *Food Chemistry* 2018, 244, 102-108.
- [68] Senter, S.D.; Horvat, R.J.; Forbus, W.R., Comparative GLC-MS analysis of phenolic acids of selected tree nuts. *Journal of Food Science* 1983, 48, 798-799.
- [69] Schmitzer, V.; Slatanar, A.; Veberic, R.; Stampar, F.; Solar, A., Roasting affects phenolic composition and antioxidative activity of hazelnuts (*Corylus avellana* L.). *Journal of Food Science* 2011, 76,(1), 14-19.
- [70] Pelvan, E.; Alasalvar, C.; Uzman, S., Effects of roasting on the antioxidant status and phenolic profiles of commercial turkish hazelnut varieties (*Corylus avellana* L.). *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 2012, 60, (5), 1218-1223

ÖZGEÇMİŞ

Adı ve Soyadı :Duygu Güraslan CERAN

Doğum Tarihi :21.03.1987

E-mail : duyguguraslan@gmail.com

Öğrenim Durumu :

Derece	Bölüm/Program	Üniversite	Yıl
Lisans	Gıda Mühendisliği	Erciyes Üni.	2008-2011
Yüksek Lisans	Gıda Mühendisliği	Mersin Üni.	2013-2018

Görevler :

Görev Ünvanı	Görev Yeri	Yıl
Proj.Develop. Engineer	Ferrero Fındık-Hazel Lab. İzmit	2013-...