

EGE ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

(YÜKSEK LİSANS TEZİ)

**FINDIK ZARI VE KEÇİBOYNUZU FENOLİK
BİLEŞİKLERİNİN VE DİYET LİFİNİN ULTRASONİK
VE KLASİK EKSTRAKSİYON ELDELERİNİN
KARŞILAŞTIRILMASI**

Vasfiye Hazal ÖZYURT

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Semih ÖTLEŞ

Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı

Bilim Dalı Kodu: 614.01.00

Sunuş Tarihi: 18.07.2013

Bornova-İZMİR

2013

Vasfiye Hazal ÖZYURT tarafından yüksek lisans tezi olarak sunulan “**Fındık Zarı ve Keçiboynuzu Fenolik Bileşiklerinin Ve Diyet Lifinin Ultrasonik Ve Klasik Ekstraksiyon Eldelerinin Karşılaştırılması**” başlıklı bu çalışma E.Ü. Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliği ile E. Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Eğitim ve Öğretim Yönergesi’nin ilgili hükümleri uyarınca tarafımızdan değerlendirilerek savunmaya değer bulunmuş ve **18/07/2013** tarihinde yapılan tez savunma sınavında aday oybirliği/oyçokluğu ile başarılı bulunmuştur.

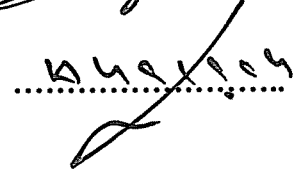
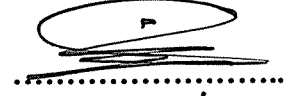
Jüri Üyeleri

Jüri Başkanı: Prof. Dr. Semih ÖTLEŞ

Raportör Üye: Yrd. Doç. Dr. Özgül ÖZDESTAN

Üye: Yrd. Doç. Dr. Eren AKÇİÇEK

İmza



ÖZET

FINDIK ZARI VE KEÇİBOYNUZU FENOLİK BİLEŞİKLERİNİN VE DİYET LİFİNİN ULTRASONİK VE KLASİK EKSTRAKSİYON ELDELERİNİN KARŞILAŞTIRILMASI

ÖZYURT, Vasfiye Hazal

Yüksek Lisans Tezi, Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı
Tez Yöneticisi: Prof. Dr. Semih Ötleş
Temmuz, 2013, 157 sayfa

Bu çalışmada Türkiye’de atık olan fındık zarı ve keçiboynuzu örneklerinin bileşimlerinin belirlenmesi, farklı ekstraksiyon koşullarında fenolik bileşik içeriklerinin incelenmesi, yine aynı örneklerde farklı ekstraksiyon koşullarında diyet lifi miktarlarının belirlenmesi amaçlanmıştır.

Fındık zarı, fındığın kavrulması sonucunda ortaya çıkan, hayvan yeminde kullanılan bir atıktır. Keçiboynuzu ise, ülkemizde kullanımını yaygın olmayan bir meyvedir. Tüketim alışkanlığı olmadığından ağaçlarda kalmakta veya hayvan yemi olarak kullanılmaktadır.

Alınan örneklerin ultrasonik ve klasik ekstraksiyon sonucunda elde edilen ekstraktlarında toplam fenolik madde içerikleri, antioksidan kapasiteleri ve fenolik bileşikleri incelenmiştir. Ayrıca son yıllarda atık değerlendirmede ön planda olan lif içeriğinin tayini için örneklerde farklı metotlarla diyet lifi içeriği incelenmiştir.

Uygulanan metotlar, yapılan çalışmalar incelenerek ve genel olarak antioksidan tayinlerinde çok kullanılanlar dikkate alınarak seçilmiştir. Toplam fenol içerikleri Folin-Ciocalteu tayin metodu, antioksidan aktiviteleri, tek elektron transfer (SET) prensibine dayanan, DPPH (2,2-difenil-1-pikrilhidrazil) ve β -karoten linoleat model sistemi yöntemleri ile belirlenmiştir. Örneklerin fenolik yapıları kantitatif ve kalitatif olarak Yüksek Basınç Sıvı Kromatografisi-Diyot Array Dedektörü (HPLC-DAD) ile analiz edilmiştir. Diyet lifi içeriği ise enzimatik-gravimetrik ve enzimatik kimyasal metotlar uygulanarak tanımlanmıştır. Ayrıca diyet lifi içeriğinin enzimatik-kimyasal olarak tanımlanabilmesi için Yüksek Basınç Sıvı Kromatografisi-Refraktif İndeks Dedektörü kullanılmıştır.

Anahtar sözcükler: Fındık zarı, keçiboynuzu, diyet lifi, fenolik bileşik.

ABSTRACT**COMPARISON OF ULTRASONIC AND CLASSIC EXTRACTIONS OF
DIETARY FIBER AND PHENOLIC COMPOUNDS OF HAZELNUT SKIN
AND CAROB**

ÖZYURT, Vasfiye Hazal

MSc in Food Engineering

Supervisor: Prof. Dr. Semih Otles

Temmuz, 2013, 157 pages

At this performance aimed that; composition of hazelnut skin and carob samples, which are waste in Turkey compounds were determined, their phenolic compound contents were investigated at different extraction conditions and at same samples' amount of dietary fiber was determined at different extraction conditions.

Hazelnut skin is waste that is used as a fodder which is become after roasted hazelnut. Carob is a fruit which is not used widely in our country. They are not harvested or they are used as fodder because its consumption is not a habit.

Total phenolic compound contents, total capacity of anti-oxidants and phenolic compounds of ultrasound and classically extracted samples were determined. Furthermore different methods were used to determine fiber content that is remained at the forefront of waste utilization.

The applied methods were selected according to studies on this subject and methods that widespread used. Total phenolic components were measured by Folin-Ciocalteu method, the antioxidant activity was measured by using DPPH (2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl) and β -carotene linoleate model system. The phenolic structure of samples were analysed as qualitatively and quantitatively by using High-Performance Liquid Chromatography with Diode-Array Detection (HPLC-DAD). Dietary fiber content of samples were measured by enzymatic-gravimetric and enzymatic chemical methods. Besides the dietary fiber content of samples are analysed as enzymatic-chemical methods by using High-Performance Liquid Chromatography with Refractive Index Detector (HPLC-RID).

Keywords: Hazelnut skin, carob, dietary fiber, phenolic compound.

TEŞEKKÜR

Çalışmamın her aşamasında yakın ilgi ve desteğini gördüğüm danışman hocam Sayın Prof. Dr. Semih ÖTLEŞ'e

İhtiyacım olduğunda yardımlarını esirgemeyen, sık sık bilgi ve tecrübelerine başvurduğum Yrd. Doç. Dr Özgül ÖZDESTAN'a,

Laboratuar çalışmalarım boyunca önemli katkılarda bulunan teknik personeller Reyhan İNCE, Nuri TÜRKMEN ve Bilal KESMECİ'ye,

E.Ü. Rektörlüğü Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğüne, desteklerinden dolayı TÜBİTAK- Bilim İnsanı Destekleme Daire Başkanlığına,

Çalışmalarım süresince yardım ve desteklerini gördüğüm dostlarıma ve her zaman yanımda olduğunu hissettiğim ve tüm hayatım boyunca büyük bir anlayış ve sabır içinde beni destekleyen biricik aileme teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET	iv
ABSTRACT	vii
TEŞEKKÜR	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ	xv
ÇİZELGELER DİZİNİ	xxi
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xxvii
1. GİRİŞ	1
2. LİTERATÜR ÖZETİ	4
2.1.Fındık Zarı	4
2.1.1. Dünyada fındık üretimi	4
2.1.2. Fındık çeşitleri	5
2.1.3. Fındığın fiziksel ve kimyasal özellikleri	6
2.1.4. Fındık kullanım alanları	14
2.1.5. Fındık ve sağlık üzerine etkisi	15

2.1.6. Fındık yan ürünleri	16
2.2. Keçiboynuzu	18
2.2.1. Dünyada Keçiboynuzu üretimi	19
2.2.2.Keçiboynuzu bitkisinin morfolojisi özellikleri	22
2.2.3. Keçiboynuzunun fiziksel ve kimyasal özellikleri	23
2.2.4. Keçiboynuzu tiplerinin belirlenmesi	28
2.2.5. Keçiboynuzunun kullanım alanları	29
2.2.6. Sağlık üzerine etki	32
2.2.7. Keçiboynuzu alerjisi	33
2.3. Serbest Radikaller ve Antioksidanlar	34
2.3.1. Fenolik Bileşikler	36
2.3.2.Antioksidan aktivite tayin yöntemleri	48
2.3.3.Gıdalarda fenolik bileşiklerle	r 53
2.4. Diyet Lifi	55
2.4.1. Tarihçesi	55
2.4.2. Tanımı	56
2.4.3. Diyet lifi analiz yöntemleri	61
2.4.4. Diyet liflerinin sağlık üzerindeki etkileri	63
2.5. Ultrason	66

2.5.1. Ultrason enerjisinden faydalanan cihazlar	68
2.5.2. Ultrasonun Kullanım Alanları	69
2.5.3. Ultrasonik Ekstraksiyonun Avantajları	71

3. MATERYAL VE METOT 72

3.1. Materyal	72
3.1.1. Fındık zarı ve keçiboynuzu örneklerinin temini ve muhafazası	72
3.1.2. Kullanılan kimyasallar	72
3.1.3. Kullanılan alet ve ekipmanlar	73
3.2. Metot	73
3.2.1. Nem tayini	73
3.2.2. Kül tayini	74
3.2.3. Protein tayini	75
3.2.4. Yağ tayini	76
3.2.5. Fenolik bileşik analizleri	77
3.2.6. Diyet Lifi analizleri	83
3.2.7. İstatistiksel Analiz	90

4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA91

4.1. Nem Tayini	91
4.2. Kül Tayini	92

4.3. Protein Tayini	93
4.4. Yağ tayini	94
4.5. Fenolik bileşik analizleri	95
4.5.1 Toplam Fenolik Madde Analizi	95
4.5.2 Antioksidan tayin metotları	105
4.5.3 Fenolik Bileşiklerin HPLC ile Analiz Sonuçları	111
4.6. Diyet lifi analizleri	117
4.6.1. Hücre duvarı polisakkaritleri	117
4.6.2.Toplam diyet lifi analizi (Enzimatik-gravimetrik metot)	118
4.6.3.Çözülebilir ve çözünemeyen diyet lifi analizi	123
4.6.4. HPLC ile diyet lifinin tanımlanması (Enzimatik-kimyasal metot)	125
5.SONUÇ	133
KAYNAKLAR DİZİNİ	135
ÖZGEÇMİŞ	157

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
2. 1. Fındık meyvesi ve yan ürünleri	8
2. 2. Fındık yeşil kabukları	8
2. 3. Keçiboynuzunun coğrafi dağılımı.....	21
2. 4. Keçiboynuzunun yaprağı, çiçeği, meyvesi.	24
2. 5. Keçiboynuzu alerjisi olan bir kişi.	33
2. 6. Bazı serbest radikal kaynakları.	35
2. 7. Flavanoidlerin genel yapısı.	38
2. 8. En önemli antosiyaninler	40
2. 9. Antoksiyanidinlerin kimyasal yapısı.....	41
2. 10. Bazı Flavonoller.....	42
2. 11. Bazı Flavonlar.	42
2. 12. Bazı Flavanoller.....	43
2. 13. Bazı Flavanonlar.	44
2. 14. Bazı İzoflavonlar.....	44
2. 15. Hidroksi sinnamik asitlerin kimyasal yapısı.	46
2. 16. Bazı hidroksi sinnamik asitlerin kimyasal yapısı.....	46

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
2. 17. Hidroksi Benzoik asitlerin kimyasal yapısı	47
2. 18. Bazı Hidroksi benzoik asitlerin kimyasal yapısı.	47
2. 19. Tanenlerin kimyasal yapısı	48
2. 20. DPPH radikalinin bir antioksidanla reaksiyonu.	51
2. 21. Potasyum persülfat oksidasyonu ile ABST ²⁻ ‘den oksidan ABST ^{•-} ‘nin oluşması.	52
2. 22. Ultrasonik banyo.....	68
2. 23. Ultrasonik prob.	69
3. 1. HPLC standart karışım kromatogramı	82
4. 1. Ultrasonik ekstraksiyonla elde edilen fındık zarı ekstraktlarında toplam fenolik madde içeriği (mg GAE/g KM).....	96
4. 2. Ultrasonik ekstraksiyonla elde edilen fındık zarı ekstraktlarında toplam fenolik madde içeriği (mg CE/g KM).....	97
4. 3. Ultrasonik ekstraksiyonla elde edilen keçiyoynuzu ekstraktlarında toplam fenolik madde içeriği (mg GAE/g KM).....	97
4. 4. Ultrasonik ekstraksiyonla elde edilen keçiyoynuzu ekstraktlarında toplam fenolik madde içeriği (mg CE/g KM).....	98
4. 5. Fındık zarının ultrasonik ekstraksiyonun optimumu ile klasik ekstraksiyonunun karşılaştırılması (mg GAE/g KM).	103

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

Şekil

Sayfa

Şekil 4. 6. Fındık zarının ultrasonik ekstraksiyonun optimumu ile klasik ekstraksiyonunun karşılaştırılması (mg CE/g KM).	103
4. 7. Keçiboynuzunun ultrasonik ekstraksiyonun optimumu ile klasik ekstraksiyonunun karşılaştırılması (mg GAE/g KM).	104
4. 8. Keçiboynuzunun ultrasonik ekstraksiyonun optimumu ile klasik ekstraksiyonunun karşılaştırılması (mg CE/g KM).	105
4. 9. Fındık zarı örneklerinin DPPH ile toplam antioksidan aktivite tayinlerinin karşılaştırılması.	106
4. 10. Keçiboynuzu örneklerinin DPPH ile toplam antioksidan aktivite tayinlerinin karşılaştırılması.	107
4. 11. Fındık zarı örneklerinde β -karoten-linoleat ile toplam antioksidan aktivite tayini.....	109
4. 12. Keçiboynuzu örneklerinde β -karoten-linoleat ile toplam antioksidan aktivite tayini.....	110
4. 13. Fındık zarının klasik ekstraksiyonunun HPLC kromatogramı (1-kafeik,2-şirincik,3-ferulik)	111
4. 14. Fındık zarının ultrasonik ekstraksiyonunun HPLC kromatogramı (1-kafeik,2-şirincik,3-ferulik, 4-naringenin).....	112
4. 15. Fındık zarının klasik ekstraksiyonu sonucunda elde edilen fenolik bileşik içeriği (mg/g örnek).	112
4. 16. Fındık zarının ultrasonik ekstraksiyonu sonucunda elde edilen fenolik bileşik içeriği (mg/g örnek).....	113

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
4. 17. Fındık zarının klasik ve ultrasonik ekstraksiyonunun antioksidan bileşik miktarının karşılaştırılması (ppm).	113
4. 18. Keçiboynuzunun klasik ekstraksiyonunun HPLC kromotogramı	115
4. 19. Keçiboynuzunun ultrasonik ekstraksiyonunun HPLC kromotogramı.....	115
4. 20. Keçiboynuzunun klasik ekstraksiyonu sonucunda elde edilen fenolik bileşik içeriği (mg/g örnek).	116
4. 21. Keçiboynuzunun ultrasonik ekstraksiyonu sonucunda elde edilen fenolik bileşik içeriği (mg/g örnek).	116
4. 22. Keçiboynuzunun klasik ve ultrasonik ekstraksiyonunun antioksidan bileşik miktarının karşılaştırılması (ppm).	117
4. 23. Ultrasonik ekstraksiyonla elde edilen fındık zarı ekstraktlarında toplam diyet lifi içeriği.	120
4. 24. Ultrasonik ekstraksiyonla elde edilen keçiboynuzu ekstraktlarında toplam diyet lifi içeriği.	120
4. 25. Klasik ve ultrasonik ekstraksiyonla elde edilen fındık zarı ekstraktlarının toplam diyet lifi içeriğinin karşılaştırılması.....	121
4. 26. Klasik ve ultrasonik ekstraksiyonla elde edilen keçiboynuzu ekstraktlarının toplam diyet lifi içeriğinin karşılaştırılması.....	122
4. 27. Fındık zarının klasik ekstraksiyonunun nötral şeker bileşimi..	125
4. 28. Fındık zarının ultrasonik ekstraksiyonunun nötral şeker bileşimi.....	126

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)**Şekil****Sayfa**

4. 29. Keçiboynuzunun klasik ekstraksiyonunun nötral şeker bileşimi.127
4. 30. Keçiboynuzunun ultrasonik ekstraksiyonunun nötral şeker bileşimi.127

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Cizelge</u>	<u>Sayfa</u>
2. 1. Türkiye’deki fındık çeşitleri.....	6
2. 2 . Türk fındıklarının fiziksel özellikleri.....	7
2. 3. Fındıktaki vitamin içeriği.....	10
2. 4. Fındık meyvesinin kimyasal bileşimi.	10
2. 5. Fındık meyvesindeki yağ asidi bileşimi.....	11
2. 6. Fındıktaki aminoasit kompozisyonu.	12
2. 7. Fındıktaki mineral içeriği.....	12
2. 8. Fındıktaki şeker ve organik asit kompozisyonu.....	13
2. 9. Fındıktaki diyet lifi içeriği.	13
2. 10. Fındık zarının farklı koşullarda kavrulması sonucu kimyasal bileşimi.	17
2. 11. Fındık diğer yan ürünlerinin toplam fenolik bileşik içeriği.	18
2. 12. Yıllar itibariyle ülkelere göre keçiboynuzu üretimi (ton).	21
2. 13. Keçiboynuzundaki mineral içeriği.	26
2. 14. Keçiboynuzu Meyvesinin Bileşimi.....	27
2. 15. Keçiboynuzunun endüstriyel olarak kullanım alanları	32
2. 16. Flavonoidlerin sınıflandırılması.....	38

ÇİZELGELER DİZİNİ (devam)

<u>Çizelge</u>	<u>Sayfa</u>
2. 17. Fenolik asit türevleri.	45
2. 18. Bazı bitkisel gıdalar ve içeceklerdeki polifenolik içerikleri.	54
2. 19. Bazı meyvelerde bulunan fenolik asitler.	55
2. 20. Başlıca diyet lifi bileşikleri.	58
2. 21. Diyet liflerinin çeşitleri ve kaynakları.	59
2. 22. Diyet lifinin günlük alım miktarı ve kaynakları.	60
2. 23. Diyet lifi analizi metotları.	61
2. 24. Ultrasonun kullanım alanları.	69
2. 25. Ultrasonun gıdalarda kullanımı.	70
3. 1. HPLC dereceli elüsyon programı.	82
4. 1. Fındık zarı ve keçiboynuzu örnekleri için nem içerikleri.	91
4. 2. Fındık zarı ve keçiboynuzu örnekleri için kül içerikleri.	92
4. 3. Fındık zarı ve keçiboynuzu örnekleri için protein içerikleri.	93
4. 4. Fındık zarı ve keçiboynuzu örnekleri için yağ tayini.	94
4. 5. Örneklerin kimyasal bileşimi (g/100g yaş ürün).	95

ÇİZELGELER DİZİNİ (devam)

<u>Çizelge</u>	<u>Sayfa</u>
4. 6. Klasik ekstraksiyon sonucu elde edilen ekstraktlarda toplam fenolik madde içeriği.	95
4. 7. Ultrasonik ekstraksiyonla elde edilen ekstraktlarda toplam fenolik madde içeriği.	96
4. 8. Fındık zarının ultrasonik ekstraksiyonun optimumu ile klasik ekstraksiyonunun istatistiksel olarak karşılaştırılması	102
4. 9. Keçiboynuzunun ultrasonik ekstraksiyonun optimumu ile klasik ekstraksiyonunun istatistiksel olarak karşılaştırılması	104
4. 10. Fındık zarı örneklerinde DPPH ile toplam antioksidan aktivite tayini.	106
4. 11. Keçiboynuzu örneklerinde DPPH ile toplam antioksidan aktivite tayini. .	107
4. 12. Fındık zarı örneklerinde β -karoten-linoleat ile toplam antioksidan aktivite tayini.....	109
4. 13. Keçiboynuzu örneklerinde β -karoten-linoleat ile toplam antioksidan aktivite tayini.....	109
4. 14. Fındık zarının klasik ve ultrasonik ekstraksiyonunun antioksidan bileşik miktarı (mg/g örnek).	112
4. 15. Keçiboynuzunun klasik ve ultrasonik ekstraksiyonunun antioksidan bileşik miktarı (mg/g örnek).	115
4. 16. Örneklerin hücre duvarı polisakkaritleri (%).	118
4. 17. Fındık zarı ve keçiboynuzu örneklerindeki diyet lifi içeriği.	119

ÇİZELGELER DİZİNİ (devam)

<u>Cizelge</u>	<u>Sayfa</u>
4. 18. Ultrasonik ekstraksiyonla elde edilen ekstraktlarda toplam diyet lifi içeriği.	119
4. 19. Klasik ve ultrasonik ekstraksiyonla elde edilen fındık zarı ekstraktlarının toplam diyet lifi içeriğinin istatistiksel karşılaştırılması.....	121
4. 20. Klasik ve ultrasonik ekstraksiyonla elde edilen keçiboynuzu ekstraktlarının toplam diyet lifi içeriğinin istatistiksel karşılaştırılması.....	121
4. 21. Fındık zarı ve keçiboynuzu örneklerinde çözülebilir ve çözünemeyen diyet lifi içeriği.	123
4. 22. Fındık zarı ve keçiboynuzu örneklerindeki diyet lifi içeriğinin ultrasonik ve klasik ekstraksiyonlarının karşılaştırılması.....	124
4. 23. Fındık zarının klasik ve ultrasonik ekstraksiyonunun nötral şeker miktarı (g/100 g örnek).	126
4. 24. Keçiboynuzunun klasik ve ultrasonik ekstraksiyonunun nötral şeker miktarı (g/100 g örnek).	127
4. 25. Fındık zarının klasik ve ultrasonik ekstraksiyonunun üronik asit miktarı (mg/kg örnek).	128
4. 26. Keçiboynuzunun klasik ve ultrasonik ekstraksiyonunun üronik asit miktarı (mg/kg).	128
4. 27. Toplam nişasta olmayan polisakkarit içeriği (g/100g örnek)	129
4. 28. Fındık zarının klasik ve ultrasonik ekstraksiyonunun lignin içeriği (g/100 g örnek).....	130

ÇİZELGELER DİZİNİ (devamı)**Çizelge****Sayfa**

4. 29. Keçiboynuzunun klasik ve ultrasonik ekstraksiyonunun nötral şeker miktarı (g/100 g örnek).....	130
4. 30. Fındık zarı örneklerinin klasik ve ultrasonik ekstraksiyonunun enzimatik-kimyasal metoda göre diyet lifi miktarı (g/100 g örnek).	131
4. 31. Keçiboynuzu örneklerinin klasik ve ultrasonik ekstraksiyonunun enzimatik-kimyasal metoda göre diyet lifi miktarı (g/100 g örnek).	131
4. 32. İki farklı diyet lifi metodunun karşılaştırılması	131

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simgeler</u>	<u>Açıklamalar</u>
°C	Santigrat derece
ABTS	2,2 azinobis-(3-etilbenztiazoline-6-sulfonat)
Ca	Kalsiyum
CE	Kateşin Eşdeğeri
CO ₂	Karbon dioksit
Cu	Bakır
DPPH	2-difenil-1- pikrilhidrazil
Fe	Demir
g	gram
GAE	Gallik Asit Eşdeğerliği
H	Hidrojen
H ₂ O ₂	Hidrojen peroksit
H ₂ SO ₄	Sülfirik asit
HCl	Hidroklorik asit
HO.	Hidroksil radikali

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (devamı)

<u>Simgeler</u>	<u>Açıklamalar</u>
HO ₂ .	Perhidroksil radikali
HOCl	Hipokloröz asit
Hz	Hertz
kg	Kilogram
kHz	kilohertz
km	Kilometre
m	metre
M	Molar
m ²	metrekare
mg	Miligram
mm	milimetre
mM	milimolar
N	Azot
Na ₂ CO ₃	Sodyum karbonat
Na ₂ HPO ₄	Disodyum hidrojen fosfat
NaOH	Sodyum hidroksit

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (devamı)

Simgeler

Açıklamalar

O_2^-

Süperoksit anyonları

$O_2^{\cdot-}$

Süperoksit radikali

$O_2\uparrow\downarrow$

Tekli O_2

$OH^{\cdot}$

Hidroksil radikali

R.

Alkil radikali

$RCOO^{\cdot}$

Organik peroksit radikali

$RO^{\cdot}$

Alkoksil radikali

$ROO^{\cdot}$

Peroksil radikali

Troloks

6-hidroksi-2,5,7,8-tetra-metilkroman-2-karboksilik asit

Zn

Çinko

μl

mikrolitre

Kısaltmalar

Açıklamalar

AACC

Amerikan tahıl kimyacıları derneği

ADL

Asit deterjan lif

ADP

Adenozin difosfat

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (devamı)

<u>Kısaltmalar</u>	<u>Açıklamalar</u>
AO	Antioksidan
AOAC	Resmi Analitik Kimyagerler Birliği (AOAC)
BHA	Bütillenmiş hidroksianizol
BHT	Bütillenmiş hidroksitoluen
CTAB	Setil trimetil amonyum bromat
CUPRAC	Oksidan olarak bakır (II) kullanan toplam antioksidan potansiyel yöntemi (CUPRAC)
DNA	Deoksiribonükleik asit
EDTA	Etilendiamin tetra asetik asit
ET	Elektron transfer
FC	Folin-Ciocalteu
FCR	Toplam fenolik yöntemi
FRAP	Demir iyonu indirgeyici antioksidan güç
HAT	Hidrojen atom transferi
HDL	Yüksek yoğunluklu lipoprotein
HPLC	Yüksek Basınç Sıvı Kromatografisi

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (devamı)

<u>Kısaltmalar</u>	<u>Açıklamalar</u>
HPLC-MS	Yüksek Basınç Sıvı Kromatografisi-Kütle Spektrometresi
KKTC	Kuzey Kıbrıs Türk Cumhuriyeti
KM	Kurumadde
LDL	Düşük yoğunluklu lipoprotein
MUFA	Tekli doymamış yağ asitleri
NDL	Nötral deterjan lif
ORAC	Oksijen radikal absorbands kapasitesi
PPH	Polifenolik antioksidanlar
ppm	Part per million (milyonda kısım)
ROS	Reaktif oksijen türleri
SDS	Sodyum dodesil sülfat
SEM	Taramalı elektron mikroskobu
TEAC	Troloks eşdeğer antioksidan kapasitesi
TRAP	Toplam radikal yakalayıcı antioksidan parametre
UV	Ultraviyole
vb.	ve benzeri

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (devamı)

Kısaltmalar

Açıklamalar

vd.

ve diğerleri

1. GİRİŞ

Dünyada her yıl ortalama 200 milyon ton organik atık üretilmektedir. Bu atıkların çoğu doğrudan tabiata bırakılmakta veya hiçbir işlem yapılmaksızın yakıt, hayvan yemi ya da gübre olarak kullanılmaktadır. Son yıllarda bu atıkların değerlendirilmesi yönündeki çalışmalar giderek artmakta; enerji ve hammadde korunması açısından yeni uygulamalara gereksinim duyulmaktadır. Üretici firmaların; bitkisel kaynaklı atık maddelerin potansiyel yararlarının farkına varmaları ve tüketicilerin diyet lifi içeriği yüksek, fonksiyonel gıdalara yönelmesi bitkisel kaynaklı atık materyallerin değerlendirilmesini gündeme getirmiştir. Bitkisel ürünlerden elde edilen ekstraktlar; yağlar, fitokimyasallar, biyoaktif bileşikler, aromatik maddeler ve renk maddeleri içerirler. Bitki ekstraktlarından gıda, eczacılık ve kozmetik endüstrisinde yararlanılmaktadır.

Günümüzde sağlık üzerine olumlu etkilerinden dolayı bitkisel ürünlerin tüketimi son derece artmıştır. Bitkilerin yüksek oranda içerdikleri antioksidan maddeler hastalıkları önleme ve tedavi etmedeki öneminin açıkça ortaya konulması sonucu olarak bu ürünlerin tüketimi her geçen gün artmaktadır (Ivanova et al., 2005). On yıldır, bitki polifenoller bitki morfolojisine yaptıkları katkıdan dolayı bilim adamlarının dikkatini çekmektedir. Bitkilerin polifenoller, aynı türler içerisinde farklılık gösterebilir. Polifenoller; boyaların, kağıtların ve kozmetiklerin üretimi, gıda endüstrisinde katkı maddesi olarak (doğal boyalar ve koruyucular gibi) kullanım gibi birkaç endüstriyel uygulamaya sahiptir. Ek olarak bazı fenolik bileşiklerin, özellikle flavanoidler, bazı uygulamaları vardır, antibiyotik, diyareye karşı ilaç, antiülser ve iltihaplanmaya karşı ilaçlar gibi kullanımları vardır (Bravo, 1998).

Bitkilerin besin değerini artıran antioksidan maddeler; yaşlanma ve yaşlanmanın dejeneratif hastalıklarında anahtar rolü olan serbest radikallerin inaktivasyonunu sağlayan savunma mekanizmalarıdır. Antioksidanlar düşük konsantrasyonlarda olsa dahi, bulundukları ortamdaki oksidasyonla bozunmaya uğrayacak substratları oksidasyona karşı koruyan bileşiklerdir (Atoui et al., 2005).

Doğal antioksidan kaynaklarını genel olarak bitki fenolikleri oluşturmaktadır (Atoui et al., 2005). Fenoliklerin antioksidan aktiviteleri, moleküllerinde yer alan hidroksil gruplarıyla ilişkilidir.

Fenolik bileşikler bitkilerin özellikle dış kısımlarında ve bitkilerin kabuklarında bol miktarda bulunur.

Fındık zarı, fındık meyvesinin hasat sonrası kabuğu kırıldıktan sonra tüketim öncesi kavrulma sonucu ayrılan kısmıdır. Türkiye, Dünya’ da üretilen fındığın yaklaşık %74’ünü üreterek Dünya’nın en büyük fındık üreticisi durumundadır.

Sert kabuklu meyveler grubundan fındık, Anadolu’nun en önemli ağaçlarından biridir. Fındık bitkisinin kabuğu, fındık yeşil yaprakları ve ağaç yaprakları bulunmaktadır. Ancak bu yan ürünlerin ticari anlamda kullanımı çok sınırlıdır. Meyvesinin besin değerinin ve ekonomik değerinin yüksek olması nedeniyle meyve türleri arasında özel bir yeri vardır. Türkiye’de sert kabuklu meyveler içinde üretim bakımından ilk sırayı almaktadır. İnsan beslenmesinde önemli yeri bulunan fındık, zorunlu yağ asitleri ve tokoferoller açısından çok zengindir. Linoleik asit, oleik, linolenik, palmitik ve stearik asit LDL kolesterolün düşmesi ve HDL kolesterolün yükselmesini sağlayarak kalp-damar hastalıklarında koruyucu özellik göstermektedir. Buna ek olarak fındık meyvesi sahip olduğu bitkisel proteinler, lifler, tanen ve polifenoller gibi maddelerden dolayı beslenmemizde çok önemli bir meyvedir (Alasalvar et al., 2003).

Keçiboynuzu ise *Leguminosae* familyasının *Cesalpiniaceae* alt familyasından çok yıllık bir bitki olup Akdeniz ikliminin hakim olduğu bölgelerde yetişmektedir (Kumazawa et al., 2002). Türkiye ise yaklaşık 14.000 ton üretim ile dünyada altıncı sırada yer almaktadır (Turhan ve Kayhan, 2012)

Keçiboynuzunun meyve olarak tüketiminin yaygın olmaması nedeniyle yetişen keçiboynuzunun büyük bir bölümü ağaçlarda kalmakta ve hayvan yemi olarak kullanılmaktadır (Owen et al., 2003). Keçiboynuzunun ağacı, meyvesi ve tohumları ekonomik, sosyal ve çevresel nedenlerden dolayı beslenmede önemli bir yeri vardır (Hajaji et al., 2011). Tarihsel olarak yüksek şeker içeriği nedeniyle kahverengi meyve, özellikle eski zamanlarda çocuklar için şeker veya savaş gibi acil durumlarda gıda olarak tüketilmekteydi (Bernardo-Gil et al., 2011; Owen et al., 2003; Silanikove et al., 2006). Beslenme ve yem gibi çok farklı amaçlar için kullanılabilir. Gıda endüstrisi için büyük önem taşımaktadır ve gam, şeker ve alkol gibi çoğu ürünün kaynağı olarak kullanılabilir (Hajaji et al., 2011).

Keçiboynuzunun şeker kamışı ve şeker pancarından daha fazla şeker içerdiği bildirilmektedir (Petit and Pinilla 1995). Ayrıca kafein içerdiğinden ve fiyatı düşük olduğundan çok az yerde kakao eşdeğeri olarak kullanılır (Owen et al., 2003). Keçiboynuzu ağacı, toprak erozyonunun önlenmesi ve orman ağaçlandırılması, sürekli yeşil olması nedeniyle de peyzaj bitkisi olarak çevre düzenlemesinde kullanılmaktadır (Pekmezci vd., 2008).

2. LİTERATÜR ÖZETİ

2.1.Fındık Zarı

Fındığın kavrulması sonucu yan ürün olarak ortaya çıkan fındık zarı, fındık meyvesinin yaklaşık % 2.5'ini oluşturur (Alasalvar et al., 2009).

Fındık, günlük alımı tavsiye edilen gıdalardandır. Akdeniz diyeti gibi sağlıklı diyetlerin bir parçasıdır. Akdeniz halkında koroner kalp hastalığı ve kanserden ölüm oranlarının düşük olduğu görülmüştür (Kornsteiner et al., 2006).

Dünya çapında popüler olan çerezler arasına giren fındık (*Corylus avellana* L.) *Betulaceae* ailesine aittir (Alasalvar et al., 2009a; Alasalvar et al., 2009b; Del Rio et al., 2011; Demir et al., 2003; Shahidi et al., 2007). Bu çerezler badem, Brezilya çerezi, kaju, macadamia fındığı, pekan cevizi, çam fıstığı, Antep fıstığı, cevizdir (Del Rio et al., 2011).

Fındık, dünya çapında bademden sonra bir milyon tonluk ürün ile ikinci sırada olan meyvedir (Schmitzer et al., 2011). Fındık üretimi bundan 2500 yıl öncesine dayanmakta ve gerek yabani gerekse kültür çeşitlerinin doğal kaynağının Anadolu olduğu kabul edilmektedir (Ayfer et al. 1997).

2.1.1. Dünyada fındık üretimi

Genellikle Türkiye'nin Karadeniz sahillerinde, Güney Avrupa'da (İtalya, İspanya, Portekiz, Fransa ve Yunanistan) ve Amerika'nın bazı yerlerinde (Oregon ve Washington) yetiştirilir. Bunların yanı sıra Yeni Zelanda, Çin, Azerbaycan, Şili, İran, Gürcistan'da da az miktarda fındık üretimi vardır (Alasalvar et al., 2009a; Del Rio et al., 2011; Özkutlu et al., 2011; Seyhan et al., 2007; Tokuşoğlu, 2011). Günümüzde Dünya'da 700 000 tonu ticari amaçla kullanılmak üzere toplam 4 milyon ton fındık üretilmektedir (Contini et al., 2008; Demir et al., 2003; Oliveira et al., 2008) . Türkiye yıllık 550 000 ton fındık üretimiyle (Açkurt et al., 1999; Demir et al., 2003; Nicolotti et al., 2013; Özdemir et al., 2001a; Özdemir et al., 2001c; Özdemir and Akıncı, 2004; Özdemir and Devres, 1999; Uysal et al., 2009) dünyada üretilen fındığın yaklaşık %74'ünü üreterek Dünya'nın en büyük fındık üreticisidir (Alasalvar et al., 2003; Alasalvar et al., 2009b; Amaral et al., 2006a; Demir et al., 2003; Kaleoğlu et al., 2004; Köksal et al., 2006; Özdemir et al., 2001b; Özkutlu et al., 2011; Seyhan et al., 2007; Shahidi et al., 2007; Tokuşoğlu, 2011;). Bunu; İtalya (%16-110 000 ton/yıl), Amerika (% 4-25 000

ton/yıl) ve İspanya (%3-18 000 ton/yıl) izlemektedir (Alasalvar et al., 2003; Alasalvar et al., 2006; Alasalvar et al., 2009a; Amaral et al., 2006a; Anil, 2007; Cristofori et al., 2008; Del Rio et al., 2011; Demir et al., 2003; Di Matteo et al., 2012; Köksal et al., 2006; Nicolotti et al., 2013; Oliveira et al., 2008; Özdemir et al., 2001b; Özdemir and Akıncı, 2004; Özdemir and Devres, 1999; Özkutlu et al., 2011; Seyhan et al., 2007; Uysal et al., 2009; Xu and Hana, 2011).

Ülkemiz dünya fındık üretiminde ilk sırayı alması yanında, %85’lik payı ile de en büyük ihracatçı ülke konumundadır ve bu nedenle de fındık Türkiye ekonomisi için hayati bir önem taşımaktadır (Alasalvar et al., 2003; Köksal et al., 2006; Özdemir and Devres, 1999).

Fındık bütün olarak (ham, zarlı, kavrulmuş, zarsız) veya fırıncılık ve çikolata ürünlerinde katkı maddesi olarak tüketilir (Del Rio et al., 2011; Nicolotti et al., 2013; Özdemir and Devres, 1999; Shahidi et al., 2007; Uysal et al., 2009). İhraç edilen fındığın, %64.2’ ni kabuksuz, %1.1’ni kabuklu, %2.5’nu fındık unu, %7.2’ni fındık füresi (püre) ve ezmesi, %0.8’ni fındık yağı ve %24.2’ni diğer işlenmiş ürünler (kavrulmuş, beyazlatılmış, dilinmiş vs.) oluşturmaktadır (Fındık tanıtım grubu, 2013).

2.1.2. Fındık çeşitleri

Türk fındıkları Giresun (tombul) ve lavent adlandırmaları ile kalitelerine göre sınıflandırılır. Giresun ilinin her yerinde ve komşu illerinde yetişen tombul fındık çeşitleri Türkiye üretiminin toplam %25- 30’unu oluşturur. Giresun 1. Kalite olarak sınıflandırılır. Türkiye’nin diğer alanlarında yetişen fındık çeşitleri lavent 2. Kalite olarak adlandırılabilir.

Giresun, yüksek yağ içeriği, tipik tadı ve aroması, kavurma sırasında kolayca ve hızlı bir şekilde çıkarılabilir kahverengi zarından dolayı yüzyıllardır ünlüdür (Alasalvar et al., 2003; Alasalvar et al., 2009a). 2. Kalite fındıklarda yaygın olanlar ise Çakıldak, Foşa, Karafındık, Mincane, Palaz ve Sivri’dir (Alasalvar et al., 2009a).

Dünya’da 400 çeşit yabani fındık çeşidi tanımlanmıştır ancak bunların sadece 20 tanesinin ticari değeri bulunmaktadır (Cristofori et al., 2008). Türkiye’de ise bugün isimlendirilmiş 25 çeşit fındık mevcut iken ekonomik ve teknolojik açıdan en önemli çeşitler Tombul, Palaz ve Foşa’dır (Ayfer et al. 1997). Türkiye’

de yetişen bazı fındık çeşitleri; Allahverdi, Karafındık, İncekara, Çakıldak, Palaz, Sivri, Kalinkara, Acı, Mincane, Kan, Kargalak, Cavcava, Tombul, Yassı badem, Yuvarlak Badem, Kuş, Uzunmussa, Foşa' dır (Fındık araştırma istasyonu, 2013; Özdemir and Akıncı, 2004). Türkiye' de yetişen fındık çeşitleri Çizelge 2.1' de verilmiştir (Özdemir and Devres, 1999).

Çizelge 2. 1. Türkiye'deki fındık çeşitleri (Özdemir and Devres, 1999).

Çeşitler	Eşanlamlıları	Çeşitler	Eşanlamlıları
Tombul	Mehmet Arif, Giresun	Uzunmuşa	Karayağlı
Palaz	Yağlısı, Yağlı	Kan	-
Mincane	Fındık	Kargalak	-
Fosa	Sarıfındık, Sarıyağlı,	Sivri	Giresun Sivrisi
Cakıldak	Sırafındık	İncekara	
Kalinkara	Yomra	Yuvarlak Badem	Değirmendere
Karafındık	Delisava, Gökfındık	Yassı Badem	Değirmendere

Amaral et al. (2006b)'a göre Amerika, İtalya, İspanya, Fransa, Almanya ve İngiltere'deki fındık çeşitlerinden bazıları Butler, Campanica, Cosford, Couplat, Daviana, Ennis, Fertille de Coutard, Grossal, Gunslebert, Lansing, Longa d'Espanha, Merveille de Bollwiller, Morell, Negreta, Pauetet, Round du Piemont, Santa Maria de Jesus, Segorbe, Tonda de Giffoni olarak adlandırılabilir. Tonda Romana, Mortarella, Tonda gentile delle langhe İtalya'daki bazı fındık çeşitleridir. İspanyadaki fındık çeşitlerini örnek olarak Casina, Ribet örnek verilirken, Amerika' daki çeşitlere Barcelona, Montebello, Halls giant, Willamette örnek verilebilir (Tokuşoğlu, 2011).

2.1.3. Fındığın fiziksel ve kimyasal özellikleri

2.1.3.1. Fındığın fiziksel özellikleri

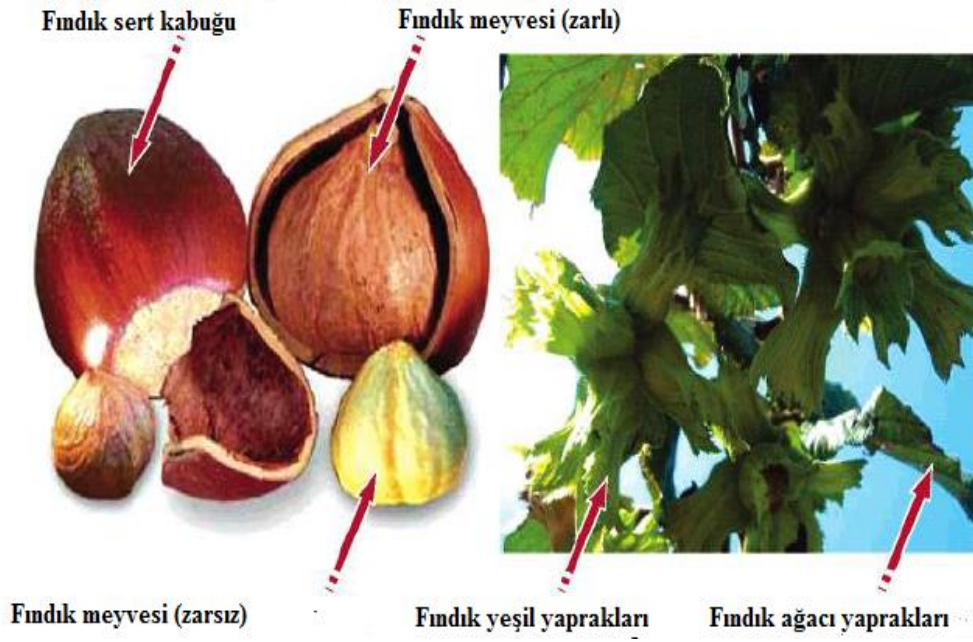
Türk fındıkları yuvarlak fındıklar (uzunluk/genişlik 1.00 ± 0.19), sivri fındıklar (uzunluk/genişlik 1.3 ± 0.1) ve uzun fındıklar (uzunluk/genişlik 1.4) olmak üzere sınıflandırılmaktadır (Çizelge 2.2). Tombul, Palaz, Çakıldak ve Foşa gibi yuvarlak fındıklar orta büyüklüktedir ve lezzet ve kalitede en üst

seviyededirler. Sivri ve İncekara gibi sivri fındıklar ortadan biraz daha büyüklerdir. Doku, lezzet ve diğer kaliteleri ortadır. Badem gibi uzun fındıklar ise sadece şekillerinden dolayı değil aynı zamanda onların odunsu, kuru dokularından dolayı uluslararası ticarete istenmemektedir. Bunlar sadece yerel marketlerde taze tüketim için uygundur (Özdemir and Devres, 1999).

Çizelge 2. 2 . Türk fındıklarının fiziksel özellikleri (Özdemir and Devres, 1999).

Çeşit	Uzunluk/Genişlik	Ağırlık (g)	Kavrulmayla ayrılan zar (%)
Tombul	1.11	1.46	97.70
Palaz	0.98	1.62	94.50
Mincane	1.15	1.55	96.60
Fosa	1.06	1.86	89.00
Cakildak	1.17	1.60	87.80
Kalinkara	1.18	1.72	62.30
Cavcava	1.02	1.06	92.70
Uzunmusa	1.15	1.42	94.70
Sivri	1.36	1.70	72.30
Karafindik	1.18	1.42	83.50
Kargalak	0.86	2.82	-
Kan	1.16	1.59	88.50
İncekara	1.29	1.40	76.50
Yassi Badem	1.63	0.94	64.50
Yuvarlak Badem	1.68	1.76	61.50

Fındık meyvesi sert ve pürüzsüz kabuğa sahiptir (Anil, 2007; Contini et al., 2008). Hasat sonrası kavrulma sonucunda uzaklaşan fındık zarı meyvenin etrafında bulunmaktadır (Tokuşoğlu, 2011). Şekil 2.1’de tüketime hazır fındık meyvesi, fındık ağaç yaprakları arasında hasat sonrası fındık sert kabuğundan uzaklaştırılan fındık yeşil kabukları (Şekil 2.2), meyveyi de içeren fındık sert kabukları gösterilmiştir. Ayrıca fındık sert kabuğu kırıldıktan sonra fındık meyvesi ham (zarlı) veya kavrulmuş (zarsız) olarak tüketilebilmektedir (Contini et al., 2008; Shahidi et al., 2007; Tokuşoğlu, 2011).



Şekil 2. 1. Fındık meyvesi ve yan ürünleri (Shahidi et al., 2007).



Şekil 2. 2. Fındık yeşil kabukları (Alasalvar et al., 2006)

Özetlenecek olursa fındık zarı, fındık sert kabuğu, fındık yeşil yaprakları ve fındık ağacı yaprakları sırasıyla kavurma, kırma, kabuk soyma ve hasat işlemlerinin yan ürünleridir (Del Rio et al., 2011). Bunlar içinde yakacak olarak

kullanılan fındık sert kabuğu hariç diğerleri neredeyse hiçbir ticari değere sahip değildir (Monagas et al., 2009; Shahidi et al., 2007). Ancak fındık yeşil yaprakları ve ağaç yaprakları fındık ağacı ve sebzeler için organik gübre olarak kullanılmaktadır (Shahidi et al., 2007). Fındıkların zarları ise geleneksel olarak hayvan yemi şeklinde kullanılır (Monagas et al., 2009). Bu nedenle fındık yan ürünlerinin kullanımı fındık endüstrisi açısından oldukça dikkat çekmektedir.

2.1.3.2. Fındığın kimyasal özellikleri

Ekonomik değerinin yanında, fındık eşsiz ve tipik lezzetiyle, insan beslenmesi ve sağlığı açısından önemli rol oynayan bileşenleri içermesiyle sevilen bir gıda ürünüdür (Alasalvar et al., 2003).

Fındık yağının içerdiği yüksek miktardaki oleik asitin yağa dayanıklılık kazandırması yanında kolesterolün yükselmesini önlediği ve böylece kalp-damar hastalıklarına karşı koruyucu etki yaptığının belirlenmesi fındık tüketimini artırmaktadır (Alasalvar et. al., 2003; Kayahan 2003; Seyhan et al., 2007). Yağ asitlerinin (oleik asit) yanı sıra proteinlerin, karbonhidratların, diyet liflerinin, vitaminlerin (özellikle E vitamini), minerallerin, fitosterollerin (özellikle β -sitosteroller) ve antioksidan fenoliklerin özel kompozisyonundan dolayı insan beslenmesi ve sağlığı için büyük bir rol oynadığı yapılan çeşitli çalışmalarla kanıtlanmıştır (Alasalvar et al., 2003; Amaral et al., 2006a; Jakopic et al., 2011; Kornsteiner et al., 2006; Monagas et al., 2009; Oliveira et al., 2008; Özdemir et al., 2001a; Schmitzer et al., 2011; Tokuşoğlu, 2011; Uysal et al., 2009; Yurtaş et al., 2000).

Fındık, kuruyemiş ağaçları arasında E vitamininin (α - tokoferol) en iyi kaynağıdır ve böylece doğal antioksidanların iyi bir kaynağıdır. Fındığın ayrıca esansiyel mineral (demir, potasyum, kalsiyum, magnezyum, çinko, bakır, selenyum, fosfor), aminoasit ve B kompleks vitaminlerinin (Çizelge 2.3) iyi bir kaynağı olduğu bildirilmiştir (Açkurt et al., 1999; Jakopic et al., 2011; Köksal et al., 2006). Besinsel değerinin yanında, amino asitler, şekerler ve organik asitler gibi etkin tat bileşenlerinin varlığı, ürünün karakteristik duyarlılığını geliştirebilir. Böylece, fındığın daha iyi tat ve lezzeti ile kuru yemişlerin tüketimini arttırabilir (Alasalvar et al., 2003; Özdemir et al., 2001b).

Çizelge 2. 3. Fındıktaki vitamin içeriği (Alasalvar et al., 2003).

Vitaminler	mg/100g	Vitaminler	mg/100g
E vitamini	24.0±0.54	Pantotenik asit	1.12±0.07
Tiamin(B1)	0.42±0.03	Biotin	0.08±0.01
Riboflavin (B2)	0.10±0.01	Toplam folat	0.12±0.01
Pridoksin (B6)	0.63±0.04	Askorbik asit (C Vitamini)	5.54±0.23
Kobalamin (B12)	-	Karoten	-
Niasin	1.94±0.15		

Fındık, içerdiği yüksek orandaki yağ, protein ve karbonhidrat nedeniyle iyi bir enerji kaynağıdır (600-650 kcal/100g) (Köksal et al., 2006; Özkutlu et al., 2011; Şimşek ve Aslantaş 1999). Fındığın kimyasal bileşimi Çizelge 2.4’ te verilmiştir.

Çizelge 2. 4. Fındık meyvesinin kimyasal bileşimi (Alasalvar et al., 2003).

Kimyasal bileşim	(g/100g)
Protein	15.35±0.42
Yağ	61.25±0.99
Su	3.90±0.20
Kül	2.24±0.03
Karbonhidrat	17.30±0.48
Enerji	631 kcal/100g 2640kJ/100g

Fındık meyvesinin yağ içeriği %50-73 arasında belirlenmiştir (Çizelge 2.4) (Köksal et al., 2006). Fındıktaki polar lipidlerin %1.4’nü glukolipitler, %1’den daha az kısmını fosfolipitler, polar olmayan kısmını ise triaçil gliseridler (%98.4) oluşturmaktadır. Polar olmayan lipidler içerisinde tekli doymamış yağ asitlerinin, polar lipidler içerisinde ise çoklu doymamış yağ asitleri ile doymuş yağ asitlerinin baskın olduğu belirlenmiştir (Çizelge 2.5) (Özdemir and Devres, 1999; Şimşek, 2004; Tokuşoğlu, 2011).

Toplam yağ asitlerinin %73.88'ni oleik asit oluştururken sterollerin en büyük kısmını, sitosterol (1416-1693 ng/g), kampesterol (78-114 ng/g) ve delta 5-avenasterolün (110-170 ng/g) oluşturduğu, aynı çeşitlere ait tokoferol miktarının ise 225.8-552.0 mg/kg (Çizelge 2.5) arasında değiştiği saptanmıştır (Özdemir and Devres, 1999; Şimşek, 2004).

Çizelge 2. 5. Fındık meyvesindeki yağ asidi bileşimi (Fındık tanıtım grubu, 2013).

Yağ asitleri Bileşimi	%	Yağ asitleri bileşimi	%
Miristik (C 14:0)	0.03	Linolenik asit (C 18:3)	0.10
Pentadekonoik asit (C 15:0)	0.02	Araşidik asit (C 20:0)	0.14
Palmitik asit (C 16:0)	4.86	Gadoleik asit (C 20:1)	0.16
Margaric asit (C 17:0)	0.04	Behenik asit (C 22:0)	0.03
Heptadesenoik asit (C 17: 1)	0.07	Erusik asit (C 22:1)	0.03
Stearik asit (C 18:0)	2.74	Lignoserik (C 24:0)	0.01
Oleik asit (C 18:1)	82.72	Nervonik (C 24:1)	0.02
Linoleik (C 18:2)	8.89	Palmitoleik (C 16:1)	0.16

Fındıkta protein miktarının %10-24 arasında değiştiği bilinmektedir ve 100 g fındık tüketimi sonucunda günlük protein alımının %22'sinin karşılandığı açıklanmıştır (Köksal et al., 2006). Fındıkta hem zorunlu hem de zorunlu olmayan aminoasitler bulunmaktadır. Glutamik asit fındıkta en fazla bulunan aminoasittir ve bunu arjinin ve aspartik asit takip etmektedir. Toplam aminoasitlerin %44.9'unu zorunlu olmayan aminoasitler, %30.9'unu ise zorunlu aminoasitler oluşturmaktadır (Çizelge 2.6) (Alasalvar et al., 2003).

Çizelge 2. 6. Fındıktaki aminoasit kompozisyonu (Alasalvar et al., 2003).

Amino asitler	g/100g	Amino asitler	g/100g
Alanin	0.70±0.02	Metiyonin	0.23±0.01
Arjinin	2.16±0.06	Fenilalanin	0.66±0.02
Aspartik asit	1.52±0.04	Prolin	0.56±0.02
Sistein	0.46±0.01	Serin	0.65±0.02
Glutamik asit	3.13±0.08	Treonin	0.53±0.01
Glisin	0.71±0.02	Triptofan	0.04±0.00
Histidin	0.45±0.01	Tirozin	0.53±0.01
Hidroksiprolin	0.06±0.00	Valin	0.71±0.02
İsolösin	0.58±0.02		
Lösin	1.07±0.03	Toplam zorunlu aminoasitler	4.68±0.13
Lisin	0.41±0.01	Toplam aminoasitler	15.16±0.41

Türk fındıklarına ait 16 çeşidin bor içeriği ICP-OES ve Azomethine-H metotları kullanılarak ortaya konulmuş, tüm fındık çeşitlerinin bor açısından iyi bir doğal kaynak olduğu (13.8-22.2 mg/kg) belirtilmiştir (Şimşek, 2004). Ayrıca fındıktaki mineral madde içeriği %2-3.5 arasında değişmektedir (Özkutlu et al., 2011) ve fındığın Co (12 µg/100g), Ni (122 µg/100g), Cr (12 µg/100g), F (17 µg/100g), I (1.5 µg/100g) ve Se (4.5 µg/100g) gibi iz elementleri de içerdiği bildirilmektedir (Çizelge 2.7) (Şimşek, 2004).

Çizelge 2. 7. Fındıktaki mineral içeriği (Alasalvar et al., 2003).

Mineraller	mg/100g	Mineraller	mg/100g
Alüminyum	5.02±0.04	Mangan	3.29±0.06
Kadmiyum	0.01±0.00	Nikel	1.25±0.03
Kalsiyum	193.4±0.60	Fosfor	355.7±4.16
Krom	0.01±0.00	Potasyum	761.0±2.65
Kobalt	0.22±0.01	Selenyum	0.06±0.00
Bakır	1.60±0.02	Gümüş	0.01±0.00
Demir	4.97±0.07	Sodyum	3.13±0.45
Kurşun	0.03±0.01	Vanadyum	0.08±0.00
Magnezyum	176.5±0.50	Çinko	1.94±0.10

Fındık meyvesi %10-22 oranında karbonhidrat içerir (Köksal et al., 2006). Toplam şekerin %90'ı sakaroz, %6'sı stakiyoz, %3'ü rafinoz, %1'i ise glukoz, früktoz ve myo-inisitol'dür (Çizelge 2.8). Sakkaroz iç fındığa lezzet sağlar ve bazı çeşitlerde tatmayla hissedilebilecek kadar yüksek miktarda bulunmaktadır. Stakiyoz ve rafinoz tatlılığı çok az olduğu için iç fındık tadına etkisi yoktur. Ayrıca nişasta kurumaddede %1-3.6 oranında bulunur. Organik asitlerden en fazla miktarda malat (0,5-2mg/g, KM'de) ve iz miktarda galaktronik, süksinik, levulinik, sitrik, asetik ve bütirik asit bulunmaktadır (Çizelge 2.8) (Şimşek, 2004). Fındık az miktarda da olsa organik asitleri de içerir. Organik asitler içinde fındık meyvesinde en bol bulunan malik asittir (Köksal et al., 2006).

Çizelge 2. 8. Fındıktaki şeker ve organik asit kompozisyonu (Alasalvar et al., 2003).

Şekerler	(g/100g)	Organik asit	g/100g
Fruktoz	0.14±0.05	Okzalik	0.080±0.002
Glukoz	0.11±0.03	Maleik	0.001±0.000
Sükroz	2.67±0.43	Sitrik	0.412±0.005
Myo-inositol	0.04±0.01	Malik	1.050±0.036
Raffinoz	0.14±0.10	Laktik	0.032±0.001
Stakiyoz	0.48±0.08	Asetik	0.049±0.001
Toplam	3.58±0.56	Toplam	1.624±0.032

Alasalvar et al. (2003) yaptıkları çalışmada fındıktaki toplam diyet lifi içeriğini % 12.88 olarak bulmuşlardır. Savage and McNeil (1998) farklı fındık çeşitlerinde diyet lifi içeriğini incelemişler ve 9.8- 13.2 g/100g (kuru ağırlık) olarak bulmuşlardır.

Çizelge 2. 9. Fındıktaki diyet lifi içeriği (Alasalvar et al., 2003).

Diyet lifi	g/100g
Çözülemeyen	10.67±0.15
Çözülebilir	2.21±0.10
Toplam	12.88±0.24

Oliveira et al. (2007), yaptıkları çalışmada fındık yaprakları ve yaprak tomurcuklarının kuarsetin glikozitleri (kuarsetin-3-O galaktosit, kuarsetin-3-O-glikozit ve kuarsetin 3-O- ramnosit), kuarsetin, myrisetin türevleri ve kemferol 3-

0- ramnosit içerdiği saptanmıştır. Fındığın gallik, kafeik, p-kumarik, ferulik, sinapik, kafeol tartarik ve kaferol kuinik asitleri gibi birçok fenolik asit içerdiği Oliveira et al. (2007) tarafından rapor edilmiştir. Yapılan çalışmalara göre, çerezlerin zarları meyveye göre fenolik bileşiklerce daha zenginlerdir ve güçlü antioksidan etkilere sahiptir (Monagas et al., 2009; Schmitzer et al., 2011). Çerezlerdeki toplam polifenol içeriği 34-2052mg/100g, antioksidan kapasitesi ise 204-5095µmol/Trolox olarak hesaplanmıştır (Monagas et al., 2009).

Fındık meyvesinin besin bileşimi; çeşit, coğrafi özellikler, hasat zamanı, iklim, toprak bileşimi, sulama, kullanılan gübre, kültüre göre değişim göstermektedir (Alasalvar et al., 2009a; Amaral et al., 2005; Dunder and Altundag, 2004; Özdemir et al., 2001a).

2.1.4. Fındık kullanım alanları

Fındık kapasitesi 2 ana kategoriye ayrılır: fındık içi ve kabuklu fındık.

Kabuklu fındık pazara sağlam kabuklarıyla pazarlanır.

Fındık içinin pazara açılması için ise dış temizlik, kabuk ayırma, kavurma gibi bir takım ön işlemlere ihtiyacı vardır. Kavrulma; fındıkta dehidrasyon, fındık yüzeyinde değişimler ve renk değişimleri gibi değişimlere neden olmaktadır (Schmitzer et al., 2011). Ayrıca fındığın rengi, kokusu, tadı, dokusu ve görünümünde de kavrulmayla önemli değişimler gözlenmektedir (Amaral et al., 2006a; Demir et al., 2003; Özdemir et al., 2001c; Saklar et al., 2001). Kavrulmuş ürün ham ürüne göre daha hassas, gevrek ve daha lezzetlidir. Kavrulma ile altın sarısı renk ya da çok koyu kızartılmış çeşitli renkler sağlanmaktadır (Demir et al., 2003). Kavrulma sonucunda fındık etrafındaki ince zar uzaklaşmakta, enzimler inaktif olmakta ve gıda kontaminantları ve istenmeyen mikroorganizmalar yok edilmektedir (Özdemir et al., 2001b; Özdemir et al., 2001c). Uygulanan kavurma sıcaklığı toksinleri ve alerjenleri yok edecek en düşük sıcaklığa sahip olmalıdır. Çok önemli toksik metabolitlerin üreticilerinden aflatoksin fındık için bir sorun oluşturabilmektedir. Bu böbrek ve karaciğer rahatsızlıklarına yol açmakta, kansere neden olmakta ve bu nedenlerden dolayı da insanlara büyük endişe vermektedir. Ayrıca, tam rafine olmayan fındık yağları, fındığa alerjisi olan bireyler için potansiyel bir tehdit olabilir (Demir et al., 2003).

Fındık ağır kavrulursa fındığın içindeki şeker azalabilir ve bu yüzden, uzun süreli yüksek sıcaklığa maruz kaldığında fındığın kalitesi azalır. Kavrurma

koşulları genellikle işlemci tarafından 100-160 °C arasında 10-60 dakika rezidans bölgesinde uygulanır (Demir et al., 2003; Saklar et al., 2001). Fındık iki şekilde kavrulur: kuru ve yağlı. Kuru kavurma, fındıkların konveksiyon veya ışıma mikrodalga ısı ile ısıtılmasını içerir. Yağlı metotta ise ham çerez kaynar yağa daldırılır ve sonra aşırı yağı çıkarmak için süzme uygulanır (Demir et al., 2003).

Fındık, kırıldıktan sonra tuzlanıp kavrulularak çerez, iç fındık ise ya doğal şekliyle ya da beyazlatılmış, kavrulmuş, dilinmiş, kıyılmış, un, püre veya ezme haline getirilmiş fındık ürünleri olarak piyasaya sunulmaktadır.

Fındığın %80'i çikolata, %15'i bisküvi ve pasta sanayinde ve %5'i diğer gıda sektörlerinde kullanılmaktadır (Köksal et al., 2006; Oliveira et al., 2008; Özdemir and Akıncı, 2004; Özdemir and Devres, 1999; Özkutlu et al., 2011). Fındık ve ürünleri ayrıca, sütlü, sebzeli tatlılarda, aşurelerde, dondurmalarda, şekerlemelerde, nuga, krokan, draje, helva ve pralin üretiminde (Fındık Araştırma İstasyonu, 2013; Oliveira et al., 2008; Özdemir and Devres, 1999; Özkutlu et al., 2011), tavuk, balık, sebze, erişte, makarna gibi ürünlerde sos olarak, kokteyl ve kanepelerde, ayrıca ekmek üzerine sürülerek kahvaltılarda, peynir ezmelerinde, şurup üretiminde, buğday ve çavdar unu katılarak ekmek üretiminde, aroma sağlayıcı olarak yoğurtlarda kullanılmaktadır.

Kırık, ezik, vurgunlu iç fındıklar yemeklik fındık yağı olarak; çürük, limonlaşmış fındıklar, kozmetik ve sabun sanayiinde, gliserin ve stearin üretiminde; bozuk fındıklardan elde edilen yağlar boya endüstrisinde ve hassas aletlerin yağlanması; yağı ayrıldıktan sonra arta kalan küspe, pasta üretiminde, kümes ve süt hayvanları besisinde; iç fındığın etrafını saran ve kavrulmayla uzaklaştırılan kabuk ise hayvan yemlerinde kullanılmaktadır (Özdemir and Devres, 1999).

2.1.5. Fındık ve sağlık üzerine etkisi

Çerezler arasında fındık, insan beslenmesi ve hayatında yapısında bulunan yağ asitleri profilleri, proteinleri, karbonhidratları, vitaminleri, mineralleri, diyet lifleri, fitosteroller, skualenleri, antioksidanları, fenolik bileşikler ve diğer bileşenler nedeniyle önemli rol oynamaktadır. Besleyici özelliklerinin yanı sıra fındık gıda ürünleri içerisinde benzersiz ve farklı bir lezzet sağlar. Çeşitli araştırma grupları tarafından insan diyetinin içindeki fındığın faydaları bildirilmiştir. Bu ağırlıklı olarak (%60-65) yağ bileşenleri ile ilgilidir, bunların

çoğu tekli doymamış yağ asitleri (MUFA), tokoferoller, fitosteroller, polifenoller, skualen, minör bileşenler ve fitokimyasallardır (Seyhan et al., 2007). Ayrıca kanser riskini ve oksidatif stresi azaltan insan sağlığına faydalı etkiler sergileyen tokoferol ve diğer polifenollerin iyi bir kaynağıdır (Schmitzer et al., 2011).

Bitkilerden elde edilen ürünler antioksidan ve antiradikal aktiviteye, antikarsinogenik ve antimutajenik etkiye ve antiproliferative potansiyele sahip olan fitokimyasallar ve fenolik bileşikler (fenolik asitler, flavonoidler, taninler, lignanlar vb.) önemli oranda içerirler. Bu fenolikler serbest radikallerin zararlı etkilerine karşı koruma sağlarlar ve kanser, koroner kalp hastalıkları, kardiyovasküler hastalıklar, inme, ateroskleroz, osteoporoz, inflamasyon ve oksidatif stresten kaynaklanan diğer nörodejeneratif hastalıkların riskini azalttığı bilinmektedir (Alasalvar et al., 2006; Alasalvar et al., 2009; Contini et al., 2008; Kırbaşlar et al., 2012; Kornsteiner et al., 2006; Seyhan et al., 2007).

Besleyici değerinin yüksek olması aynı zamanda diyet lifi içeriğinin zengin olmasına da dayandırmaktadır. Diyet lifi obezite, diyabet ve hiperlipidemi gibi bazı hastalıklar için iyileştirici etkiye sahiptir. Hipertansiyon, kolesterol, koroner kalp hastalıkları, kolon ve prostat kanseri ve bağırsak hastalıklarına karşı koruyucu etki göstermektedir (Alasalvar et al., 2003).

2.1.6. Fındık yan ürünleri

2.1.6.1. Fındık zarı

Kavrulmanın yan ürünü olan fındık zarı, fındık meyvesinin yaklaşık % 2.5' ini oluşturur (Alasalvar et al., 2009b). Kavrulmuş fındık zarının kimyasal bileşimi Locatelli et al. (2010) tarafından belirtilmiştir. Fındık zarlarında 2 farklı koşulda kavurma işlemi gerçekleştirilmiştir: (1) 10 dakika için 180 °C, (2) 20 dakika için 180 °C. Bu farklı kavurma koşullarındaki fındık zarlarının kimyasal bileşimi çizelge 2.10' da belirtilmiştir.

Çizelge 2. 10. Fındık zarının farklı koşullarda kavrulması sonucu kimyasal bileşimi (Locatelli et al., 2010) (1) 10 dakika için 180 °C; 2) 20 dakika için 180 °C.

	(1)	(2)
Nem	11.89±0.27	7.71±0.21
Yağ (kuru ağırlık)	39.48±0.32	37.41±0.76
Protein (N*6.25) (Kuru ağırlık)	9.02±0.03	10.42±0.20
Kül (kuru ağırlık)	1.91±0.09	2.52±0.03

Son zamanlarda yapılan çalışmalarda fındık ve yan ürünlerinin fenolik bileşiklerce zengin olduğu tanımlanmıştır (Alasalvar et al., 2006). Yan ürünler içinde de fındık zarının doğal fenolik bileşiklerce zengin olduğu ve düşük maliyetli olduğunu açıklanmıştır (Monagas et al., 2009; Shahidi et al., 2007; Tokuşoğlu, 2011). Garrido et al. (2008) yaptıkları çalışmada kavrulma sonucu polimerize polifenollerin bozulma reaksiyonlarından, glikozilat flavonoidlerin hidrolizinden ve aglikonların bozulmasından dolayı fenolik bileşik içeriğinin arttığını bulmuşlardır. Fındık (*Corylus avellana L.*) zengin fenol ve bilhassa proantosiyanidinler içeriğiyle ilgi çeker (Contini et al., 2008; Shahidi et al., 2007). Kavrulmuş fındık zarında monomerik ((+) kateşin), dimerik ve polimerik flavanoller (proantosiyanidinler) bulunmuştur (Monagas et al., 2009). Mirisetin, kaempferol ve kuersetin gibi minör flavonoidler ve fenolik asitler (gallik asit) bulunmuştur (Shahidi et al., 2007). 5 fenolik asit hem serbest hemde esterifiye formda Alasalvar et al. (2006) tarafından bulunmuştur. Bir tanesi benzoik asitin hidroksilat türevi (gallik asit) diğer dördü ise sinamik asit (p-kumarik, ferulik, sinapik, kafeik asit) türevleridir. Fındık zarında en fazla bulunan fenolik bileşik gallik asittir ve miktarı 39.1 µg/g' dır (Contini et al. 2008). Alasalvar et al. (2009) fındık zarındaki düşük molekül ağırlıklı fenolikleri ve tanin fraksiyonlarını tanımlamışlardır. Monagas et al. (2009) fındık zarındaki flavan-3-ol içeriğini HPLC-MS kullanarak araştırmışlardır ve bu çalışma sonucunda toplam 31 tane flavan-3-ol tanımlanmıştır. Yapılan bir başka çalışma ise, fındık zarının farklı kavurma şartlarında (10 dakika için 180 °C, 20 dakika için 180 °C), farklı çözügenler kullanılarak, toplam fenol ekstraksiyonu ve antioksidan aktivitesi belirlenmiştir ve sırasıyla toplam fenolik bileşikler 380-637 mg CE/g ve 551-706.45mg CE/ g olarak bulunmuştur (Locatelli et al., 2010). Contini et al. (2009) farelerde fındık zarı fenolik ekstraktlarının biyolojik aktivitelerinin olduğunu kanıtlamışlardır.

2.1.6.2. Diğer ürünler

Son zamanlarda fındık yan ürünlerinin antioksidan içeriğini araştırmak üzere de çalışmalar yapılmaktadır. Shahidi et al. (2007) yaptıkları çalışmada fındık ağacı yapraklarının, fındık yeşil yapraklarının ve fındık kabuğunun antioksidan özelliklerini ve toplam fenolik bileşik içeriğini araştırmışlardır (Çizelge 2.11). Yapılan çalışmalarda fındık meyvesi ve fındık yan ürünlerinde (zar, yeşil yaprakla kaplı, sert kabuklu, ağaç yaprağı) birkaç fenolik asit tanımlanmıştır (Contini et al., 2008; Shahidi et al., 2007).

Çizelge 2. 11. Fındık diğer yan ürünlerinin toplam fenolik bileşik içeriği (Shahidi et al., 2007).

Yan ürün	Toplam fenolik bileşik (mg Kateşin/g örnek)
Fındık sert kabuğu	214.1±0.3
Fındık ağacının yaprakları	134.7±1.0
Fındık yeşil yaprakları	127.3±0.7

2.2. Keçiboynuzu

Keçiboynuzu baklagil genlerine ait ve Akdeniz bölgesinde yaygın olarak yetişen her daim yeşil olan *Ceratonia siliqua*'nın fasulye benzeri meyvesidir (Abia and Fry, 2001; Akkaya ve Yıldız, 2012; Atasoy, 2009; Avallone et al., 1997; Ayaz et al., 2007; Balaban, 2004; El-Shatnawi and Ereifej, 2001; Corsi et al., 2002; Gohar et al., 2009; Karkacier ve Artık, 1995; Klenow et al., 2008; Kumazawa et al., 2002; Makris and Kefalas, 2004; Manso et al., 2010; Osorio et al., 2012; Ozhan et al., 2010; Papagiannopoulos et al., 2004; Pekmezci vd., 2008; Roukas et al., 1994; Roukas et al., 1996; Roukas et al., 1998; Roukas and Biliaderis et al., 1995; Santos et al., 2005; Sidina et al., 2009; Şahin et al., 2009; Turhan et al., 2006; Yousif and Alghzawi, 2000; Zunft et al., 2001). Keçiboynuzunun yaklaşık 4000 yıllık bir geçmişi vardır (Santos et al., 2005). Bu bitki *Leguminosae* familyasının (*Fabaceae*) *Casessalpinae* alt familyasındandır (Aissani et al., 2012; Hajaji et al., 2010; Karkacier ve Artık, 1995; Pekmezci vd., 2008). Batı Asya ve Kuzey Avrupa' da yaygın olarak bulunmaktadır (El-Shatnawi and Ereifej., 2001).

2.2.1. Dünyada Keçiboynuzu üretimi

Keçiboynuzu Akdeniz bölgesinde olan İspanya, Portekiz, İtalya, Morocco, Yunanistan (Hajaji et al., 2011, Şahin et al., 2009) Cezayir (Şahin et al., 2009) ve Kıbrıs' ta (Hajaji et al., 2011) üretilmektedir ancak Kaliforniya, Meksika, güney Avustralya (Şahin et al., 2009), Hindistan ve Rodezya' da da (Shawakfeh and Ereifej, 2005) keçiboynuzuna rastlanılmaktadır. Araplar keçiboynuzunu Kuzey Afrika kıtası boyunca ve Kuzey İspanya ve Portekize kadar yaymışlardır (Kumazawa et al., 2002; Hajaji et al., 2010).

Dünyada keçiboynuzu üretimi yaklaşık olarak 300 000- 400 000 tondur (Ayaz et al., 2007; Hajaji et al., 2010; Hajaji et al., 2011; Makris and Kefalas, 2004; Manso et al., 2010; Roukas et al., 1994; Roukas et al., 1996; Roukas and Biliaderis et al., 1995; Santos et al., 2005). Dünyada keçiboynuzu yetiştiriciliği yapılan üretim alanı toplam 200 000 hektar civarında olmakla beraber (Ayaz et al., 2007; Manso et al., 2010), Avrupa'daki Akdeniz kıyı şeridinde bulunan ülkelerin toplam üretim alanı 148 000 hektar dolayındadır (Şekil 2.3) (Turhan ve Karhan, 2012).

Dünyada 1 numaralı keçiboynuzu üreticisi ve ihracatçısı İspanya'dır. Dünyadaki keçiboynuzunu %42 si İspanya' da yetiştirmektedir. İspanya 100 000 hektarlık üretim alanına sahiptir (Atasoy, 2009; Santos et al., 2005).

İspanya'yı %16' lık oranla İtalya takip etmektedir (Atasoy, 2009; Santos et al., 2005). İtalya' da başlıca Sicilya adalarında keçiboynuzu üretimi yaygındır (Taşlıgil, 2011).

Keçiboynuzu ağaçlarının Güney Portekiz' in ekonomisinde de önemli bir rolü vardır. Portekiz Dünyada keçiboynuzu üretiminde 3. sırayı almakta (Manso et al., 2010) ve %10' luk bir paya sahiptir (Atasoy, 2009; Santos et al., 2005). Portekiz' in yaklaşık 100 000 hektarlık üretim alanı bulunmaktadır (Santos et al., 2005). Bu alanlarda yılda 50 000 ton civarında keçiboynuzu üretilmektedir (Correia and Martins-Loucao, 2005; Manso et al., 2010). Portekiz' deki keçiboynuzu türü Galhosa' dır (Custodio et al., 2004).

Portekiz' i %8' lik oranla Fas takip etmektedir. Fas 4. sıradaki üreticidir (Atasoy, 2009; Sadina et al., 2009; Santos et al., 2005). Fas' daki üretim çok çeşitli yabani çeşitlere dayanır. Son 15 yılda üretimin yaklaşık olarak 26 000 ton arttığı düşünülmektedir. Populasyonun en yoğun olduğu bölgeler kuzeyde Tafechma ve

güneyde Ait Ishaq' dır. Ancak Fas, Marrakech ve Agadir yaygın olarak bilinen bölgelerdir. Fas da keçiboynuzu için ayrılan alan yaklaşık olarak 30 000 hektardır (Hajaji et al., 2010). Fas' daki keçiboynuzu Atlas bölgesinin kuzeyine, Rif Dağlarına ve Anti-Atlas' ın güneybatısına dağılmıştır (Sadina et al.,2009). Ürdün ormanlarında yaygın olan keçiboynuzu ise çok önemli ekonomik öneme sahiptir. Ürdün' deki iki ana keçiboynuzu çeşidinden biri macrocarpadır ve tatlı olduğundan insanlar tarafından yenilebilir ve tüketilebilir. Diğer bir çeşidi ise siliqua' dır. Bu çeşit ise hayvan yemi olarak yaygındır (Shawakfeh and Ereifej., 2005)

Yunanistan ise %6.5'lik oranla 5. sıradadır (Atasoy, 2009; Santos et al., 2005) ve yıllık üretim yaklaşık 21 000 tondur (Roukas et al., 1994; Roukas et al., 1996; Roukas et al., 1998; Roukas and Biliaderis et al., 1995). Yunanistan' da keçiboynuzu üretimi yapan başlıca yerler, Ege adası, Sandorini, Milos ve Nissiros'dur (Roukas et al., 1996).

Kıbrıs'taki keçiboynuzu üretimi dünyadaki üretimin %5.5' ini oluşturur (Atasoy, 2009; Santos et al., 2005).

Türkiye ise %4.8' lik oranla Kıbrıs' ı takip etmektedir (Atasoy, 2009; Santos et al., 2005) ve 13.000 hektar üretim alanı bulunmaktadır (Turhan ve Karhan, 2012). Türkiye' nin Batı ve Güney bölgelerinde keçiboynuzu yetiştiriciliği yaygındır (Ayaz et al., 2007; Balaban, 2004). Bu meyve türü ülkemizde, İzmir Urla' dan başlayarak, Hatay' ın Samandağ ilçesine kadar olan 1750 km' lik kıyı şeridinde yayılım göstermektedir. Bu kıyı şeridinde ise keçiboynuzuna en yoğun olarak kıyıda 1-2 km' lik mesafede rastlanmakla birlikte, deniz seviyesinden 600-700 m yüksekliğe kadar iç bölgelerde de bu meyve türüne rastlanabilmektedir (Pekmezci vd., 2008).

Çizelge 2.12' de keçiboynuzunun yıllara göre üretimi ülkelere göre verilmektedir (FAO, 2013).



Şekil 2. 3. Keçiboynuzunun coğrafi dağılımı (FAO, 2013).

Çizelge 2. 12. Yıllar itibariyle ülkelere göre keçiboynuzu üretimi (ton) (FAO, 2013).

Ülke	1961	1970	1980	1990	2000	2005	2007	2008
Cezayir	23950	19400	2156	3684	3952	3003	4138	3216
Fas	15000	28000	25000	29600	23000	25000	25000	25000
Hırvatistan	-	-	-	-	500	500	1200	500
İspanya	375400	299600	197000	142800	93868	64100	72000	59400
İsrail	1400	3100	800	200	200	200	200	200
İtalya	105200	76400	63400	29240	38079	31665	32784	31224
Kıbrıs	42672	48768	12700	9400	7300	6942	3839	6519
Lübnan	-	-	-	-	4600	2500	2800	2800
Malta	1700	1441	379	2	-	-	-	-
Meksika	-	-	43	47	43	5	28	28
Portekiz	40660	47643	20000	20000	20000	20000	23000	20000
Tunus	-	-	300	900	1000	1000	1000	1000
Türkiye	11600	16000	17000	15000	14000	12000	12161	14413
Ukrayna	-	-	-	-	100	100	100	100
Yunanistan	39295	21540	23550	16131	20192	14815	15000	15000
TOPLAM	656877	561892	362328	267054	222229	181830	193250	179400

2.2.2. Keçiboynuzu bitkisinin morfolojisi özellikleri

Keçiboynuzu ağacı

Keçiboynuzu (*Ceratonia siliqua L.*) fenoller ve polifenollerce zengin olan her daim yeşil olan bir bitkidir (Hajaji et al., 2010; Hajaji et al., 2011). Kuraklığa ve tuzluluğa direnç gösterebilme ve zayıf topraklara kolay uyum sağlayabilme yeteneği gibi farklı morfolojik özelliklerinden dolayı Akdeniz orijinli olarak tanıtılmaktadır. Keçiboynuzu ağacı için çok az bakım gerekmektedir (Bernardo-Gil et al., 2011; Correia and Martins-Louqo et al., 2005; Custodio et al., 2004; Hajaji et al., 2010; Roukas et al., 1998; Santos et al., 2005) ve çeşitli bitki hastalıklarına karşı tolerans gösterebilmektedir (Roukas et al., 1998). Çok düşük sıcaklıklara duyarlı olan keçiboynuzu bitkisi, iklim koşullarına ve çeşide göre değişmekle birlikte yıl boyunca ortalama 24 °C sıcaklığa, %74 nisbi neme ve m² başına 100 mm yağışa gereksinim duymaktadır. Güçlü kök yapısından dolayı çok az suya gereksinim duymakta ve kuraklık sırasında dahi meyve verebilmektedir. Keçiboynuzu bitkisi, minerallerce fakir, tuzca zengin, taşlı ve kumlu topraklarda iyi gelişme göstermektedir (Grados and Cruz, 1996).

Keçiboynuzu diploid ($2x=2n=24$) bir ağaçtır (Makrem et al., 2006). Yaprakları 3-7 cm uzunluğundadır. Keçiboynuzu sonbaharda yapraklarını dökmez ancak 2 yılda bir sadece Temmuz ayında yapraklarını döker ve sadece ilkbaharda yapraklar kısmen yenilenir (Hajaji et al., 2010). Keçiboynuzu bitkisi hava koşullarına ve çeşide bağlı olarak Eylül-Aralık aylarında çiçek açmaktadır. Ait olduğu familyanın diğer üyeleri gibi çok renkli ve albenili çiçeklere sahip değildir ve çiçekleri çok küçüktür (Hajaji et al., 2010). Çiçekler, kırmızımsı renkli çok ufak tomurcuklardan oluşan salkım şeklinde olup doğrudan ağacın dallarından veya gövdesinden fişkırmakta olup çok eşeylidirler. Her iki eşeye sahip olan çiçeklerin, dişi veya erkek eşey özelliğini kaybetmiş diğer çiçeklerin eksikliğini tamamlama özelliğine sahip olmalarına rağmen, kültüre alınmış tüm çeşitler iki eşeylidir. Nadiren keçiboynuzu bitkileri, aynı saptta veya tamamen erselik olan çiçeklerde hem erkek hem de dişi eşeyi bir arada bulundurabilmektedirler. Genel olarak keçiboynuzu bitkisi rüzgar ile döllenmektedir. Keçiboynuzu meyveleri Mayıs ayı içerisinde büyümeye başlar ve Haziran- Temmuz aylarında olgunlaşır. Çiçeklerin tam olarak olgun bir meyveye dönüşmesi yılın yaklaşık 11 ayını almaktadır. Meyve rengi başlangıçta yeşil iken olgunlaştıkça koyu kahverengine dönmektedir. Olgunlaşan meyvelerin hasadı Eylül ayında başlar ve mevsim

koşullarına göre Ekim-Kasım aylarına kadar devam edebilir (İlahi and Vardar, 1976).

Ağaç yaklaşık 6- 12 m uzunluğuna ulaşabilir (Akkaya ve Yıldız, 2012; Ayaz et al., 2007; Klenow et al., 2008; Kumazawa et al., 2002) ve gövde çapı 85 cm' ye ulaşabilmektedir. İyi bir kök sistemine sahip olan keçiboynuzu bitkisinin kökleri toprağın 18- 27 metre derinine kadar inebilmektedir. Keçiboynuzu ağaçları 100 yaşına kadar canlı kalabilmekte ve meyve verebilmektedir. Ticari olgunluğa erişmiş keçiboynuzu ağacının yıllık ortalama 90-115 kg meyve verdiği bilinmektedir (Grados and Cruz, 1996).

2.2.3. Keçiboynuzunun fiziksel ve kimyasal özellikleri

2.2.3.1. Keçiboynuzu meyvesi

2.2.3.1.1. Fiziksel Özellikleri

Keçiboynuzu meyvesi ve çekirdeği olmak üzere iki kısımdan oluşur (Şekil 2.4) (Akkaya ve Yıldız, 2012; Ayaz et al., 2007; Bernardo-Gil et al., 2011; Hajaji et al., 2010; Karkacier ve Artık, 1995; Klenow et al., 2008; Kumazawa et al., 2002; Makris and Kefalas, 2004; Roukas et al., 1994; Roukas et al., 1996; Roukas et al., 1998; ; Roukas and Biliaderis et al., 1995; Sánchez-Muniz et al., 2007; Turhan et al., 2006) Keçiboynuzu meyvesi kahverengidir ve boyu 25 cm ye kadar uzanabilir (Akkaya ve Yıldız, 2012; Ayaz et al., 2007; Klenow et al., 2008; Kumazawa et al., 2002; Şahin et al., 2009) ve yaklaşık olarak 1.5-2 cm kalınlığındadır. Tombul değil, hafif eğimli ve uzundur (Ayaz et al., 2007). Olgunlaşmamış meyve yeşildir, nemlidir ve çok serttir (Ayaz et al., 2007; Turhan et al., 2006) ama olgunlaştıkça meyve tatlanır. Meyve %1.3 isobütirik asit içerdiğinden kendine has kokuya sahiptir (Ayaz et al., 2007).



Şekil 2. 4. Keçiboynuzunun yaprağı, çiçeği, meyvesi (Batlle ve Tous, 1997).

2.2.3.1.2. Keçiboynuzu meyvesinin kimyasal özellikleri

Akdeniz kıyı şeridinin doğu ve güney bölgelerindeki yarı kurak alanlarında geniş yetiştirme alanına sahip olan keçiboynuzunun %90' ı meyve eti ve %10' u çekirdektir (Akkaya ve Yıldız, 2012; Ayaz et al., 2007; Bernardo-Gil et al., 2011; Hajaji et al., 2010; Karkacier ve Artık, 1995; Klenow et al., 2008; Kumazawa et al., 2002; Makris and Kefalas, 2004; Manso et al., 2010; Sánchez-Muniz et al., 2007; Şahin et al., 2009; Turhan et al., 2006).

Keçiboynuzunun kimyasal kompozisyonu; çeşidine, yetiştiği bölgeye, iklime, hasat zamanına ve depolamaya bağlı olarak değişiklik göstermektedir (Bernardo-Gil et al., 2011; Hajaji et al., 2010; Manso et al., 2010; Owen et al., 2003) .

Keçiboynuzu meyvesi sakaroz (%34-42), glukoz (%7-10) ve fruktozdan (%10-12) oluşan toplam şekerde en yüksek değere sahiptir (Hajaji et al., 2010; Manso et al., 2010; Turhan et al., 2006). Toplam şeker (glukoz, fruktoz, sakkaroz, and maltoz) %40-60 (Ayaz et al., 2007; Bastida et al., 2009; Bernardo-Gil et al., 2011; Gohar et al., 2009; Karkacier ve Artık, 1995; Makris and Kefalas, 2004; Manso et al., 2010; Papagiannopoulos et al., 2004; Silanikove et al., 2006; Roukas et al., 1998; ; Roukas and Biliaderis et al., 1995; Ruiz-Roso et al., 2010; Santos et al., 2005; Şahin et al., 2009; Turhan et al., 2006; Yousif and Alghzawi, 2000), indirgen şeker %12,5-18.5 arasındadır ve dolayısıyla iyi bir enerji kaynağıdır (Karkacier ve Artık, 1995). Ayrıca yaklaşık selüloz ve hemiselülozun %18' i meyvede bulunur (Hajaji et al., 2010; Roukas et al., 1996) ve meyvenin yaklaşık

% 4.6-6.2' si ham liften oluşur (Turhan ve Kayhan, 2012). Keçiboynuzu meyvesi çekirdeğinden çok daha yüksek miktarda karbonhidrat içermektedir (El Ferchichi Ouarda et al., 2008).

Karbonhidrat haricinde yüksek miktarda diyet lifi ve polifenollerde içermektedir (Akkaya ve Yıldız, 2012; Bastida et al., 2009; Klenow et al., 2008; Owen et al., 2003; Ozhan et al., 2010; Papagiannopoulos et al., 2004; Ruiz-Roso et al., 2010; Sánchez-Muniz et al., 2007; Silanikove et al., 2006; Şahin et al., 2009; Zunft et al., 2003). Keçiboynuzu özellikle flavan 3- ol gruplarından ve onların galoil esterleri, (+) kateşin, (-) epikateşin galat, (-) epigallokateşin galat ve quersetin glikositlerden oluşan kondense taninler (proanthosiyanidin) (% 16-20) olmak üzere çok fazla polifenol içermektedir (Abia and Fry, 2001; Akkaya ve Yıldız, 2012; Ayaz et al., 2007; Botega et al., 2009; Gohar et al., 2009; Kumazawa et al., 2002; Makris and Kefalas, 2004; Manso et al., 2010; Papagiannopoulos et al., 2004; Santos et al., 2005; Şahin et al., 2009). Bir fenolik analiz sonucunda gallik asidin farklı formları (serbest gallik asit, gallotanninler ve metil galat), quersetin ve mirisetin türevlerinin yüksek miktarı ortaya çıkmıştır (Akkaya ve Yıldız, 2012; Gohar et al., 2009; Klenow et al., 2008). Keçiboynuzunda en fazla bulunan fenolik bileşik gallik asittir (3.27 mg/g) (Gülay et al., 2012). Düşük olan taninlerin değerleri de bazı çalışmalarda tanımlanmıştır. (Manso et al., 2010; Yousif and Alghzawi, 2000). Ancak keçiboynuzundaki polifenoller tam olarak tanımlanamamıştır. Keçiboynuzundaki polifenollerin ana tipleri kateşinler ve proanthosiyanidinler olarak bulunmuştur (Kumazawa et al., 2002). Meyveler yaklaşık %50 şeker içermelerine rağmen, %16-20 seviyelerindeki protein asimilasyonunu önleyen yüksek tanen içeriklerinden dolayı meyvenin tüketimi sınırlıdır. Bu yüksek tanen içeriği aynı zamanda aşırı hazımsızlığa neden olmaktadır (Silanikove et al., 2006).

Keçiboynuzu meyvesi çözünemeyen diyet lifince zengindir (Klenow et al., 2008; Sánchez-Muniz et al., 2007; Zunft et al., 2001; Zunft et al., 2003). Çözünemeyen diyet lifi fraksiyonu hemiselüloz, selüloz ve ligninden oluşur (Klenow et al., 2008).

Keçiboynuzu düşük protein (%34) ve düşük yağ (%0.4-0.8) içeriğine sahiptir (Gohar et al., 2009; Kumazawa et al., 2002; Manso et al., 2010; Roukas et al., 1996; Roukas et al., 1998; Roukas and Biliaderis et al., 1995; Santos et al., Silanikove et al., 2006; 2005; Şahin et al., 2009; Turhan ve Kayhan, 2012) Ayrıca keçiboynuzu meyvesinin aminoasit dağılımında en fazla glutamik asit (12.14-

12.38 g/100g), alanin (11.15-11.39 g/100g) ve aspartik asit (10.76-10.96 g/100g) bulunmaktadır (Turhan ve Kayhan, 2012). Toplam kuru madde % 85-90 (Ayaz et al., 2007; Karkacier ve Artık, 1995), toplam mineral madde miktarı % 2-3 (Karkacier ve Artık, 1995; Roukas et al., 1996; Roukas et al., 1998) arasında olup mineral maddelerin dağılımında en önemli payı 3501-6059 mg/kg arasında değişen miktarı ile potasyum almaktadır (Karkacier ve Artık, 1995). Keçiboynuzu meyvesinin Nikatinik asit, C ve D vitaminleri ile yüksek miktarlarda kalsiyum, fosfor, potasyum ve magnezyum minerallerini içerdiği bildirilmiştir (Grados and Cruz, 1996) (Çizelge 2.13).

Çizelge 2. 13. Keçiboynuzundaki mineral içeriği (Grados ve Cruz, 1996).

Vitaminler	Miktarı	Mineraller	Miktarı
A (mg/kg)	-	Kalsiyum Pentotamat (mg/kg)	10.50
E (mg/kg)	5.00	Potasyum (mg/100g)	2650.00
B1 (mg/kg)	1.90	Sodyum (mg/100g)	113.00
B2 (mg/kg)	0.60	Kalsiyum (mg/100g)	75.90
B6 (mg/kg)	2.35	Magnezyum(mg/100g)	90.40
Nikotinik Asit (mg/kg)	31.00	Demir (mg/100g)	33.00
C Vitamini (mg/kg)	60.00		
Folik Asit (mg/kg)	0.18		

İtalya' nın 8 farklı bölgesinden toplanan keçiboynuzu meyvelerinin bileşiminde bulunan yağ, protein, tanen ve karbonhidratlarla ilgili bulgular Çizelge 2.14'de gösterilmiştir (Avallone et al., 1997)

Çizelge 2. 14. Keçiboynuzu Meyvesinin Bileşimi (Avallone ve ark., 1997).

Bileşim ögesi	Değişim Sınırlar		
	Min.	Maks.	Ort.
Protein (%)	1.00	5.00	3.00
Nem (%)	6.00	10.00	7.00
Kül (%)	1.00	6.00	3.00
Yağ (%)	0.40	0.80	0.60
Sukroz (%)	27.00	40.00	34.00
D-Glukoz (%)	3.00	5.00	4.00
D-Fruktoz (%)	3.00	8.00	6.00
Nişasta (%)	0.10	1.30	0.80
Toplam Polifenoller (mg/1g)	16.00	24.40	19.00
Çözünmez Tanenler (mg/1g)	2.09	3.89	2.75
Çözünür Tanenler (mg/1g)	0.60	1.22	0.95

2.2.3.2 Keçiboynuzu Çekirdekleri

2.2.3.2.1. Fiziksel Özellikler

Keçiboynuzu meyvesi çekirdekleri kırılmaksızın parçalanarak meyve ve çekirdekler birbirinden ayrılmaktadır. Çekirdekler genellikle ağırlık olarak meyvenin % 8-10'u kadardır. Keçiboynuzu çekirdekleri kahverenginde, oldukça sert, yaklaşık 10 mm uzunluğunda ve 0,2 g ağırlığındadır (Tunalıoğlu ve Özkaya, 2003).

2.2.3.2.2. Kimyasal Özellikler

Keçiboynuzu çekirdeği temel olarak 3 katmandan oluşmaktadır. Bunlar dıştan içe doğru; kabuk, endosperm ve embriyo (öz)dur.

Çekirdek kabuğu kahverenginde oldukça sert bir yapıdadır. Kabuğun hemen altında iki yarım halinde beyaz ve yarı transparan yapıda endosperm bulunur. Çekirdeğin en iç kısmında ise sarı renkli embriyo endosperm yarımlarının tam ortasında yer almaktadır.

Çekirdek bileşimi; keçiboynuzu ağacının ve meyvesinin durumuna, çekirdeklerin meyveden ayrıldıktan sonra muhafaza edildiği ortamın özelliklerine göre de değişebilmektedir (Coppen, 1995). Coppen (1995), keçiboynuzu çekirdeğinin bileşimini % 30-33 kabuk, % 40-50 endosperm ve % 20-25 öz olarak bildirmiştir. Avallone et al., (1997), keçiboynuzu çekirdeklerini analiz etmişler ve

çekirdeklerin bileşimini ortalama %9 nem, %1 kül, %1 protein, % 1,1 yağ, %0,4 sukroz, %0,1 D-glikoz, %0,1 D-fruktoz , %0,1 nişasta ve toplam fenoller 0,661 mg/g olarak belirlemişlerdir. Keçiboynuzu çekirdekleri 448 mg/kg ekstrakte edilebilir polifenoller içermeaktadır. Bu polifenoller gallik asit (174 mg/kg), hidrolize edilir taninler (26 mg/kg), kondense taninler (15 mg/kg) ve mirisetin türevleri (171 mg/kg), quersetin (53 mg/kg) ve kaempferol (9 mg/kg) dan oluşmaktadır (Papagiannopoulos et al., 2004).

Grados and Cruz (1996), çekirdek endospermindeki galaktomannanın 1:1,36 galaktoz/mannoz içerdiğini, kotiledon tabakasının önemli amino asitlerden glutamik asit, arginin, aspartik asit, lisin, prolin ve serini içerdiğini ve çekirdek bileşiminde C ve E vitamini bileşenlerinin önemli miktarlarda bulunduğunu bildirmişlerdir.

2.2.4. Keçiboynuzu tiplerinin belirlenmesi

Dünyada genetik kaynakların korunması amacıyla ilk keçiboynuzu koleksiyon bahçeleri Vista/Kaliforniya ve Xylotimbou/Kıbrıs'da kurulmuştur. Fakat her iki koleksiyon bahçesinin çeşitli nedenlerle kaybedildiği bildirilmiştir. Her ülke kendi genetik kaynaklarını kendi koleksiyonlarında topladığından dolayı, oluşturulan genetik kaynaklarla ilgili yeterli bilgi bulunmamaktadır. Dünyada keçiboynuzunda genetik kaynakların toplandığı dokuz adet koleksiyon bahçesi bulunmaktadır. Bu koleksiyonlarda 93 adet çeşit ve 9 farklı orijinden selekte edilmiş tipler muhafaza edilmektedir. Don zararının etkisi de göz önüne alınarak bu çeşit ve tipler farklı lokasyonlara dikilmişlerdir. Oluşturulan genetik kaynaklarda en büyük sorunun yabani tiplerin yeterince bulunmaması gösterilmiş ve bu nedenle özellikle Fas ve Türkiye'den yabani tiplerin koleksiyonlara dahil edilmemesinin en büyük eksiklik olduğu bildirilmiştir. Ülkemizde bulunan keçiboynuzu tiplerinin belirlenmesi amacı ile ilk çalışma Vardar vd. (1974) tarafından gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada, ülkemizde 'Etli', 'Sisam' ve 'Yabani' olmak üzere üç farklı keçiboynuzu tipi belirlenmiştir. Bu tiplerin meyve ve tohumlarında şeker, protein, galaktomannan, aminoasit, yağ asidi ve mineral madde analizleri yapılmıştır. Meyvelerde en yüksek toplam şeker ve protein ile endospermde, en yüksek galaktomannan miktarları 'Sisam' tipinde tespit edilmiştir. Her üç tipte, aminoasitlerden valin, tirozin, leusin, prolin, fenilalenin ve glisin belirlenmiş, fakat tipler arasında aminoasit miktarı bakımından bir farklılık saptanmamıştır. Albanell vd. (1991), İspanya'da farklı lokasyonlardan seçilen 182 ağaçtan alınan meyve örneklerinde farklı parametreleri incelemişlerdir. Araştırmacılar tüm parametrelerin lokasyonlara göre değiştiğini bildirmişlerdir.

Shawakfeh and Ereifej (2005), Ürdün’de iki farklı keçiboynuzu çeşidinde meyve ve tohumların fiziksel özellikleri ile şeker ve mineral madde içeriklerini incelemişlerdir. *Ceretonia siliqua* L. var. *siliqua* ve *Ceretonia siliqua* L. var. *macrocarpa*’nın kullanıldığı bu çalışmada; *macrocarpa*’da meyve ağırlığı, eni, boyu ve kalınlığı ile birlikte yağ ve karbonhidrat içeriğinin *siliqua*’dan daha yüksek olduğu bildirilmiştir (Pekmezci vd., 2008).

Keçiboynuzu yetiştiriciliği uzun yıllardır Akdeniz ülkelerinde sürdürülmesine rağmen, özellikle çeşitlerin agronomik özellikleri ile ilgili yeterli çalışmaların olmaması bu konudaki en büyük eksiklik olarak gösterilmiştir. Ayrıca aynı araştırmacılar, tohum sayısı ve tohum randımanı bakımından üstün özellik gösteren tiplerin selekte edilerek tipler arasındaki farklılıklarının belirlenmesini, keçiboynuzunda genetik kaynakların oluşturulmasında öncelikli hedef olarak göstermişlerdir. Ayrıca Türkiye’nin, Fas ile birlikte yabancı keçiboynuzu potansiyeli açısından zengin ülkeler arasında yer aldığı işaret edilmiştir. Ülkemizde son yıllarda Pekmezci vd. (2005) tarafından Adana ve İçel’de değişik keçiboynuzu lokasyonlarında yürütülen seleksiyon çalışmaları sonucunda, 8 yabancı ve 5 adet kültür tipi ümitvar bulunmuştur. Bu çalışmada, Batı Akdeniz ve Ege Bölgesi’nde doğal florada yabancı ve kültür formu olarak yetişen keçiboynuzu ağaçları populasyonlarında meyve özellikleri bakımından sofralık ve sanayiye uygun tiplerin seçimi amaçlanmıştır (Pekmezci vd., 2008).

Bugün dünyanın çeşitli yerlerinde keçiboynuzu yetiştirilmektedir. Türkiye’de üretimin %70’ ini de temin eden yabancı türü ağırlıkta olup, Etli ve İzmir civarında Susam (Sisam) türlerine de rastlanmaktadır. İlk kültür çeşitleri ise Altissima ve Siccata’dı; Fas’ta ise çoğunluk yabancılarına rastlanmakta; İspanya’da Rojal türü hakim olmakla birlikte Negra, Matalafera ve Duraio gibi diğer kültür türleri de yetiştirilmektedir. Güney Kıbrıs Rum Yönetimi’de Tylliria, KKTC’de ise Koundourka ve Koumbouta yaygın türlerdir. Tunus’ta yaygın olarak yetiştiği şehirden adını alan Sfaks, California’da Clifford, Santa Fe, Bolser ve Grantham, Yunanistan’da da Hemere ve Tylliria türleri hakim iken; Güney Afrika Cumhuriyeti’nde Tylliria, Santa Fe, SFax ve Aaronsohn ile birlikte yer yer yabancı türler de görülmektedir (Taşlıgil, 2011).

2.2.5. Keçiboynuzunun kullanım alanları

Keçiboynuzunun ağacı, meyvesi ve tohumları ekonomik, sosyal ve çevresel nedenlerden dolayı beslenmede önemli bir yeri vardır (Hajaji et al., 2011). Tarihsel olarak yüksek şeker içeriği nedeniyle kahverengi meyve, özellikle eski

zamanlarda çocuklar için şeker veya savaş gibi acil durumlarda gıda olarak tüketilmekteydi (Bernardo-Gil et al., 2011; Owen et al., 2003; Silanikove et al., 2006). Beslenme ve yem gibi çok farklı amaçlar için kullanılabilir. Gıda endüstrisi için büyük önem taşımaktadır ve gam, şeker ve alkol gibi çoğu ürünün kaynağı olarak kullanılabilir (Hajaji et al., 2011).

Keçiboynuzu ağacı, toprak erozyonunun önlenmesi ve orman ağaçlandırılması, sürekli yeşil olması nedeniyle de peyzaj bitkisi olarak çevre düzenlemesinde kullanılmaktadır (Pekmezci vd., 2008).

Meyveleri ise sofralık tüketim yanında, fiyatlarının yüksek olamaması nedeniyle (Turhan ve Karhan, 2012) gıda endüstrisinde pekmez (Atasoy, 2009; Turhan et al., 2006) ve alkollü içki (Turhan ve Karhan, 2012) yapımında kullanıldığı gibi (Turhan et al., 2006), öğütülmüş unu dondurma, pasta, kek ve şekerli gıdalarda kakao yerine kullanılabilmekte, ayrıca kahve gibi de içilebilmektedir (Pekmezci vd., 2008). Harnup olarak da bilinen keçiboynuzu doğrudan çerez olarak tüketilebilmektedir (Yurdagel ve Teke 1985). Ancak yüksek tanninin neden olduğu sertlikten dolayı tüketimi sınırlıdır. Bu nedenle keçiboynuzu bisküvilerde (Aissani et al., 2012) ve ev yapımı keklerde (Avallone et al., 1997; Manso et al., 2010; Roukas et al., 1996; Roukas et al., 1998) yaygın olarak kullanılmaktadır. Keçiboynuzu meyvesi aynı zamanda önemli düzeyde selüloz, mineral madde ve ham protein içerdiği için değişik hayvan yemi karışımlarında kullanılan oldukça değerli bir materyaldir (Hajaji et al., 2011; Kumazawa et al., 2002; Makrem et al., 2006; Papagiannopoulos et al., 2004). Özellikle dağlık bölgelerde, hayvanların beslenmesinde ucuz kaynak olan keçiboynuzu kullanılmaktadır (Roukas et al., 1996; Roukas, 1998; Silanikove et al., 2006; Şahin et al., 2009). Çekirdekleri ayrıldıktan sonra kavrulup öğütülmesi durumunda kakao benzeri bir ürün elde etmek mümkündür (Karkacier ve Artık, 1995) ve keçiboynuzu kafein içerdiğinden ve fiyatı düşük olduğundan çok az ülkede kakao benzeri olarak çikolata ve kahve üretiminde kullanılır (Abia and Fry, 2001; Akkaya ve Yıldız, 2012; Ayaz et al., 2007; Kumazawa et al., 2002; Manso et al., 2010 ; Roukas, 1998; Santos et al., 2005; Silanikove et al., 2006; Şahin et al., 2009; Yousif and Alghzawi, 2000). Öğütülen keçiboynuzu soğuk veya sıcak süte eklenerek tüketilebilir (Ayaz et al., 2007; Şahin et al., 2009). Ayrıca şeker içeriği yüksek olduğundan mikroorganizmalar için büyüme ortamı olarak da kullanılır (Kumazawa et al., 2002). Ucuz bir kaynak olduğundan ve şeker içeriği yüksek olduğundan dekstran ve fruktoz (Manso et al., 2010; Santos et al., 2005), pullulan (Roukas and Biliaderis et al., 1995), etanol, (Makris and

Kefalas, 2004; Manso et al., 2010; Roukas et al., 1994; Roukas et al., 1996; Şahin et al., 2009) ve sitrik asit (Roukas et al., 1998; Makris and Kefalas, 2004; Manso et al., 2010) üretiminde kullanılır.

Keçiboynuzunun asıl önemi ise çekirdeğinin endüstride çok geniş kullanım olanağına sahip olmasından kaynaklanmaktadır. Yaklaşık 100 kg çekirdekten 20 kg gam elde edilmektedir (Turhan ve Karhan, 2012). Nitekim çekirdeğinden galaktomannon içeren doğal bir polisakkarit (Aissani et al., 2012; Akkaya ve Yıldız, 2012; Atasoy, 2009; Avallone et al., 1997; Avallone et al., 2002; Ayaz et al., 2007; Bernardo-Gil et al., 2011; Kumazawa et al., 2002; Klenow et al., 2008; Makris and Kefalas, 2004; Osorio et al., 2012; Ruiz-Ángel et al., 2002; Şahin et al., 2009) elde edilmekte ve polisakkarit stabilizatör etkisinden, geniş bir sıcaklık ve pH aralığında stabil kalmasından, yüksek su bağlama kapasitesiyle viskoz bir yapı oluşturabilmesi yanında diğer polisakkaritlerle interaksiyonunun kuvvetli olmasıyla sinerjistik bir etki oluşturması da önemli bir avantaj olarak görülmektedir. Bu özelliklerinden olayı keçiboynuzu gamı (locust bean gam) gıda, kozmetik, boya, tekstil, film ve ilaç sanayilerinde yoğunlaştırıcı olarak kullanılmaktadır (Aissani et al., 2012; Bernardo-Gil et al., 2011; Caruso et al., 2008; Kumazawa et al., 2002; Osorio et al., 2012; Pekmezci vd., 2008; Roukas et al., 1996; Roukas et al., 1998; ; Roukas and Biliaderis et al., 1995; Santos et al., 2005; Sidina et al., 2009; Şahin et al., 2009; Turhan ve Karhan, 2012).

Gıda endüstrisinde ekmek, makarna (Avallone et al., 2002; Gohar et al., 2009), kek ve pasta, dondurma, peynir, çikolata, marmelat ve meyve jölesi (Avallone et al., 2002), hazır çorbalar, meyve jöleleri, kuru soslar (Ruiz-Angel et al., 2002), salata sosları (Lazaridou et al., 2000) yapımında kıvam artırıcı, stabilize edici ve emülsifiye edici olarak kullanılan bu gam, ayrıca tragasol türevi şeklinde ilaç endüstrisinde, kağıt endüstrisinde, matbaacılıkta, mobilyacılıkta, kibrit üretiminde, dericilikte, petrol ve petro kimya endüstrisinde, deterjan ve plastik endüstrisinde de kullanılmaktadır (Avallone et al., 2002).

Keçiboynuzunun sözkonusu endüstriler dışında bulunduğu bölgeye özgü değişik kullanım alanları da bulunmaktadır. Keçiboynuzu ağaçlarının kerestelerinin mangal kömürü yapımında kullanıldığı bildirilmiştir. Bunun yanında keçiboynuzu ağaçlarından ABD'nin bazı eyaletlerinde süs eşyası yapımında da yararlanılmaktadır. Keçiboynuzundan elde edilen bazı ürünler endüstriyel kullanım alanlarına göre Çizelge 2.15'te özetlenmiştir (Turhan ve Karhan, 2012).

Çizelge 2. 15. Keçiboynuzunun endüstriyel olarak kullanım alanları (Turhan ve Karhan, 2012).

Kullanıldığı Endüstri Uygulama Alanları	
Eczacılık	Çeşitli ilaçlar, diş macunu
Kozmetik	Emülsiyonlar, traş köpüğü ve briyantın
Kimya	Tutkal, boya, parlaticı, kumaş boyası, kibrit ve pestisit
İnşaat	Beton sağlamlaştırmak amacıyla katılaştırma, duvar kuvvetlendirilmesinde, nem çekici madde
Kağıt	Koyulaştırıcı, parlaticı
Gıda ve Yem	Pekmez, kıvam artırıcı olarak (locust bean gum), şekerli ürünler, unlu mamuller ve hayvan yemi olarak
Tekstil	Deri ürünlerinin tabaklanması ve parlatılması

2.2.6. Sağlık üzerine etki

Flavonoidlerce zengin gıdaların kanser çeşitlerini ve kalp hastalıklarının neden olduğu ölüm oranını azalttığı epidemiolojik çalışmalarla ispat edilmiştir. Bu bağlamda polifenollerin ağız yoluyla tüketiminin kanserin tüm aşamalarında etkili olduğu gözlenmiştir. Son çalışmalarda doğal moleküler fenolik asit içerenler gallik, klorojenik ve kafeik asit gibi bileşiklerin güçlü antioksidant ve kanser engelleyici özelliklerinin olduğu gözlenmiştir (Corsi et al., 2002).

Son çalışmalarda keçiboynuzu lifinin hem hayvan hem de insan denemeleri sonucunda hiperkolesterolemi hastalarda kolesterol düşürücü etkiye sahip olduğu bulunmuştur (Ruiz-Roso et al., 2010; Zunft et al. 2001, 2003). Farklı in vitro çalışmalarda antioksidan özellik gösterdiği de bulunmuştur (Aissani et al., 2012; Akaya ve Yıldız, 2012; Gohar et al., 2009; Klenow et al., 2008; Zunft et al. 2001, 2003). Batu vd., 2007 yüksek sodyum ve potasyum içeriği sayesinde tansiyon, karaciğer ve akciğer üzerine çok yararlı etkilerinin bulunduğunu belirtmişlerdir.

Keçiboynuzu ağacının yapraklarının ve kabuğunun Türkiye’ de halk arasında antidiyareik ve diüretik olarak kullanıldığı bilinmektedir. Meyveler genellikle öksürük önleyici ve siğillere karşı da kullanılmaktadır (Aissani et al., 2012). Ayrıca keçiboynuzu sperm sayısını artırmada ve afrodizyak özellikleri nedeniyle de kullanılmaktadır (Gülay et al., 2012). Santos et al. (2005)’ nın

yaptıkları çalışma sonucunda antidiyareik etkinin keçiboynuzunun içerdiği tanenlerden kaynaklandığı tespit edilmiştir.

Benaiges et al. (2012)'ın bitkisel ekstraktların saça faydası üzerine yaptıkları çalışma sonucu keçiboynuzu ekstraktı uygulanan saç ve uygulanmayan saçta ciddi farklılıklar gözlenmiş ve keçiboynuzu ekstraktının uygulanmasının saç yıpranmasını önlediği açıklanmıştır.

Keçiboynuzu pulpundaki polifenollerin, yoğunlaştırılmış tanninlerin ve hidrolize edilebilir tanninlerin bakteriyal büyümeyi inhibe ederler, zamanla bu hammaddenin fermantasyonlarda karbon kaynağı olarak kullanılmasını engellediği gözlenmiştir (Manso et al. 2010).

2.2.7. Keçiboynuzu alerjisi

Keçiboynuzu gamının alerjik reaksiyonuna çok nadir rastlanılmaktadır. Bu nedenle keçiboynuzu alerjisi gizli kalmış alerjidir. İnhalan alerjili temaslardan sonra rhinoconjunctival, astım semptomları ve kaşıntılı deri hastalıkları gözlenmiştir. Keçiboynuzuna karşı alerji deri testleriyle yetişkinlerde kanıtlanmıştır (Şekil 2.5). Keçiboynuzu içeren sütün tüketimi sonucu oluşan alerjiye bir tane örnek vardır (Komericki and Kranke, 2009).



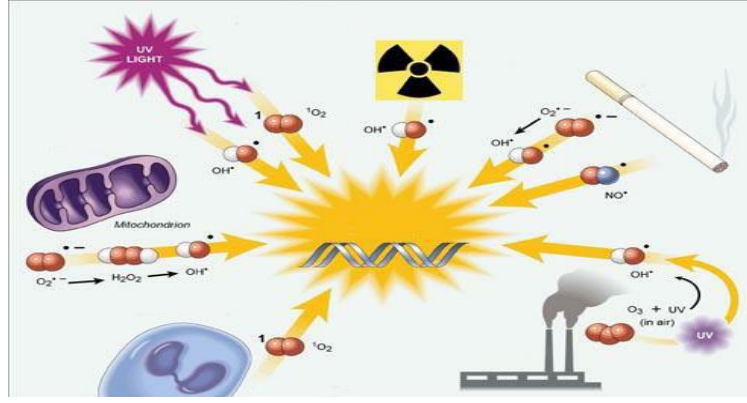
Şekil 2. 5. Keçiboynuzu alerjisi olan bir kişi.

2.3. Serbest Radikaller ve Antioksidanlar

İnsan sağığını olumlu etkileyen fonksiyonel gıdaların önemli bir bileşeni olan antioksidanlar, birçok hastalığın temel nedeni olarak bilinen serbest radikalleri etkisizleştirebilmektedir (Erbaş vd., 2008). Antioksidanlar, okside olabilen bileşiklerin oksidasyonunu önleyerek vücutta antibakteriyel, antikanserojen ve kalp-damar hastalıkları riskini azaltıcı rol oynar (Meral vd., 2012).

İnsan yaşamındaki vazgeçilmezlerden biri olan oksijen, metabolizma süresince meydana gelen bazı bileşiklerden dolayı zararlı olabilmektedir. Reaktif oksijen türleri (ROT) olarak adlandırılan bu bileşikler; H_2O_2 (Hidrojen peroksit), $HO\cdot$ (Hidroksil) radikali, $O_2^{\cdot-}$ (Süperoksit) radikali, tekli O_2 ($O_2\uparrow\downarrow$), $R\cdot$ (Alkil radikali), $HOCl$ (Hipokloröz asit), $ROO\cdot$ (Peroksil radikali), $RCOO\cdot$ (Organik peroksit radikali), $RO\cdot$ (Alkoksil radikali), $HO_2\cdot$ (Perhidroksil radikali) olarak sıralanabilir (Kar, 2008; Gök vd., 2006; Meral vd., 2012). Bunlar oksidasyon sebebi olan serbest radikaller temel olarak oksijen kaynaklı metabolitlerdir.

Serbest radikaller; yüksek oranda reaktif, bir molekül ya da atom yörüngesinde eşlenmemiş bir elektron içeren kimyasal ürünlerdir (Gök vd., 2006; Kar, 2008; Meral vd., 2012) (Şekil 2.6). Vücutta doğal yollarla serbest radikaller oluşmaktadır (Gök vd., 2006) ve devamlı olarak endojen antioksidanlarla etkisizleştirilmeye çalışılırlar. Böylece, sağlıklı bir organizmada daima bir denge oluşur. Ancak, serbest radikalin oluşum hızı savunma mekanizmasını aşarsa, yani biyolojik sistemlerdeki oksidatif denge bozulursa, çok sayıda ölümcül hastalığın (astım, damar tıkanıklığı, kronik akciğer, şeker, beyin damar hasarı, kalp, hipertansiyon, grip, miyokardial enfarktüsü, zatüre, vb. hastalık) oluşumunu tetikleyen ve oksidatif stres olarak adlandırılan durum ortaya çıkar (Scheibmeir et al., 2005).



Şekil 2. 6. Bazı serbest radikal kaynakları (Kar, 2008)

Serbest radikaller, organizmada normal olarak meydana gelen redüksiyon ve oksidasyon reaksiyonları sırasında oluşabildiği gibi çeşitli dış kaynaklı etkenler etkisiyle de oluşabilmektedir. Serbest radikal oluşturan kaynaklar virüsler, radyasyon, ultraviyole ışınları, hava kirliliğini oluşturan fosil kökenli yakıtların yanma sonundaki ürünleri, stres, sigara dumanı, enfeksiyon, yağ metabolizması sonucunda çıkan ürünler gibi hücre metabolizmasının toksik ürünleri, bazı tahrip edici kimyasallar, haşere kontrol ilaçları ve diğer birçok etkenlerdir. Antioksidanlar, serbest radikalleri nötralize ederler. Buna ek olarak, bu radikallerin vücudu etkilememesini ya da vücudun kendini yenilemesini sağlayan maddelerdir. Antioksidanlar gıdalarda düşük konsantrasyonlarda bulunduğu okside olabilirler. Diğer substratlara oranla, o substratın oksidasyonunu önemli ölçüde geciktiren ya da engelleyen maddelerdir (Gök vd., 2006).

Antioksidanlar, dört farklı mekanizma ile oksidanları etkisizleştirir (Memişoğulları, 2005):

- Temizleme (Scavenging) etkisi: Oksidanları zayıf bir moleküle çevirme şeklinde meydana gelmektedir.
- Baskılama (Quencher) etkisi: Bu etki, oksidan maddelere bir hidrojen aktararak etkisiz hale getirme şeklinde olmaktadır ve çoğunlukla flavonoidler tarafından yapılmaktadır.
- Onarma etkisi: Oksidanların oluşturduğu hasarı ortadan kaldırma şeklinde etki göstermektedirler.

- Zincir koparma etkisi: Oksidanları bağlayarak fonksiyonlarını engelleyen bu etki hemoglobin ve E vitamini tarafından yapılır (Meral vd., 2012).

Meyve ve sebzelerde yüksek miktarda bulunan fenolik bileşikler serbest radikalleri sınırlayıcı antioksidatif etki gösteren güçlü antioksidanlar olarak bilinmektedir (Yen and Chen, 1995). Bu bileşikler lipid peroksidasyonunu katalizleme yeteneğinde olan metallerle karşı şelat özelliğindedirler. Meyve ve sebze bakımından zengin (fenolik içeriği yüksek) olan diyetler, kanser ve kardiyovasküler gibi hastalıkların oranını azaltmadaki etkisi yapılan çalışmalarla belirlenmiştir (Gök vd., 2006). Bitkilerle alınan antioksidan maddelerin hücrelerin deforme olmasına neden olan oksijen ve vücuda giren diğer zararlı maddelerin etkisine karşı koruyucu bir kalkan oluşturması, bu tip doğal ürünlere olan ilgiyi arttırmaktadır (Etherton et al., 2002).

2.3.1. Fenolik Bileşikler

Fenolik bileşikler, günümüzde esansiyel olmayan ve besin değeri de olmayan bileşiklerdir. Ancak insan sağlığı üzerine etkileri bulunduğu bilinmektedir (Hollman ve ark., 1996). Bitkisel kökenli bütün gıdalarda daima farklı nitelikte ve miktarda çeşitli fenolik bileşikler bulunmaktadır (Belitz and Grosch, 1995).

Polifenoller, fitokimyasalların en geniş sınıflarından biri olup bitki aleminde geniş çapta yer almaktadırlar. Polifenoller güçlü antioksidanlardır (Bravo, 1998; Garcia-Salas, 2010). Bu bileşiklerin aktiviteleri kimyasal yapılarına bağlıdır (Yıldız, 2007).

Gıda bileşeni olarak fenolik bileşikler; insan sağlığı açısından işlevleri, tat ve koku oluşumundaki etkileri, renk oluşumu ve değişimine katılmaları, antimikrobiyel ve antioksidatif etki göstermeleri, enzim inhibisyonuna neden olmaları, değişik gıdalarda saflık kontrol kriteri olmaları gibi birçok açıdan önem taşımaktadırlar (Saldamlı, 2005).

Son zamanlarda yiyeceklerdeki fenoliklere olan ilgi antioksidan aktivitelerinden dolayı artmaktadır. Antioksidan etki, fenol halkasında –OH grubu sayısı arttıkça artmakta ve aynı bileşikte ise bu etki, *meta-*, *orto-* ve *para-* sırası ile yükselmektedir (Saldamlı, 2005). Bu fenoliklerin insan sağlığına yararlarının başlıcaları, kansere karşı koruma ve kanser tedavileri, kardiyovasküler hastalıklar ve diğer hastalıklardır. Ayrıca polifenoller boya, kağıt ve kozmetik üretimi gibi

birçok endüstriyel uygulamalarda, katkı maddeleri olarak (koruyucu ve renklendirici) gıda endüstrisinde uygulamaları mevcuttur. Bazı fenolik bileşiklerin özellikle flavonoidlerin antibiyotik, antidiyareik, antiülser ve antimikrobiyal ajan olarak, hipertansiyon, alerji, hiperkolesterolemi gibi hastalıkların tedavisinde de kullanımları bulunmaktadır (Bravo, 1998).

Bitki polifenolleri birçok fonksiyona sahiptir: hidrojen atomu verici, singlet oksijeni süpürücü ve indirgeyici olarak davranır. Bazı polifenoller ise antioksidan özelliklerini metal iyonlarını şelatlama özelliklerine borçludurlar (Yıldız, 2007).

Bir polifenolün antioksidan olarak tanımlanabilmesi için iki temel özelliğin sağlanması gerekmektedir. Bunlar,

a) Okside olabilen substratlara oranla düşük konsantrasyonlarda bulunduklarında, otooksidasyonu veya serbest radikal merkezli oksidasyonu erteleyebilmeli, geciktirebilmeli veya önleyebilmelidir.

b) Süpürme sonunda oluşan radikal, oksidasyon zincir reaksiyonunu kesmekte kararlı olmalıdır (Yıldız, 2007).

Polifenolik antioksidanlar (PPH), peroksil radikaline (ROO.) hızlı bir şekilde hidrojen atomu vererek onları alkil hidroperoksit (ROOH) yapısına dönüştürür ve lipid peroksidasyonunu inhibe eder (Yıldız, 2007).

Oluşan polifenol fenoksil radikali bir başka hidrojen atomu vererek ve kinonların oluşumu ile kararlı hale gelmekte veya başka fenoksil radikali gibi bir radikal ile reaksiyona girerek yeni bir zincir reaksiyonu başlanmadan kesilmektedir (Yıldız, 2007).

Besin fenolikleri; flavonoidler, fenolik asitler, fenolik polimerler (tanenler) olmak üzere üç sınıfa ayrılır (Bravo, 1998).

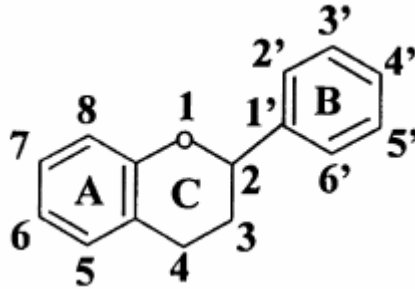
2.3.1.1. Flavonoidler

Bitki fenollerinin en geniş sınıfını difenilpropan (C6-C3-C6) iskeletine sahip flavonoidler oluşturmaktadır. Şu ana kadar bitkilerin yaprak, tohum, kabuk ve çiçek kısımlarında 4000'in üzerinde farklı yapıda flavonoid belirlenmiştir. Molekül yapısı; aromatik A halkası yanında bulunan heterosiklik C halkası ve bu

halkaya bağı ikinci aromatik B halkasından oluşmaktadır (Şekil 2.7) (Bravo, 1998; Kar, 2008). Bu halkalara bağlanan çeşitli fenolik hidroksil grupları, bu yapıların antioksidan aktivite göstermelerini sağlar. Farklı türdeki bitkilerde veya aynı bitkinin değişik kısımlarında bulunan flavonoidlerin büyük yapısal farklılıkları vardır (Yıldız, 2007). Değişik flavanoidler arasındaki farklar; bağlanan hidroksil gruplarının sayısından, doymamışlık derecesinden ve üçlü karbon segmentinin oksidasyon düzeyinden kaynaklanmaktadır (Saldamlı, 2005). Sayıca 6.000'den fazla olan bu bileşiklerin bulundukları bitkiler çoğunlukla kırmızı, turuncu ve sarı renkli olmaktadır. Bu bileşikler genellikle sarı renkli bitkisel pigmentlerdir (Coşkun, 2005).

Çoğu flavonoid doğada D-glikoz, L-ramnoz, glukoramnoz, galaktoz, lignin ve arabinoz gibi şekerli bileşikler (glikozidler) şeklinde bulunur. Bağırsaklarda hidrolizlenerek biyolojik bakımdan aktif aglikonlara dönüşürler. İnsan ve hayvanlarda mide-bağırsak sisteminden emilirler veya değişmeden ya da metabolitleri halinde idrar ve dışkı ile atılırlar (Yıldız, 2007).

Flavonoidler serbest radikal yakalayıcı özellikleri, hücre çoğalmasını inhibe etmeleri, antibiyotik, enzim aktivitelerini düzenlemeleri, antidiyareik, antiallerjen, antiinflamatuvar ve antiülser ilaç gibi hareket etmeleri dolayısı ile araştırmalarda ilgi odağı olmaktadır (Coşkun, 2005).



Şekil 2. 7. Flavonoidlerin genel yapısı (Bravo, 1998; Kar, 2008).

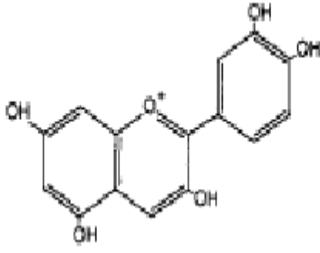
Flavonoidler; antosiyaninler ve antoksantrinler olarak ikiye ayrılırlar (Yıldız, 2007) (Çizelge 2.16).

Çizelge 2. 16. Flavonoidlerin sınıflandırılması (Akış, 2010).

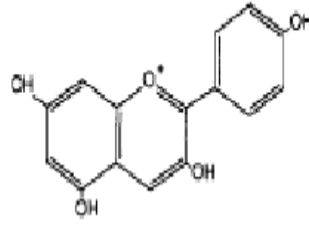
Antoksaninler					Antosiyaninler
Flavonoller	Flavan-3- oller (Kateşinler)	Flavonlar	Flavanonlar	İzoflavonoidler	Antosiyanidinler
Isorhamnetin	Kateşin	Apigenin	Naringin	Genistein	Malvidin
Kamferol	Gallakateşin	Luteolin	Eriositrin	Daidzein	Peonidin
Kuersetin	Epikateşin	vd.	Hesperinidin	vd.	vd.
Mirisetin	vd.		vd.		
Rutin					
vd.					

Antosiyaninler, antosiyanidinlerin glikozidleri olup çiçeklere ve meyvelere kırmızı, mavi ve mor renkleri veren, suda çözülebilen en önemli bitki pigment sınıfıdır (Bravo, 1998; Yıldız, 2007). Antosiyanidinlerin aglikon kısmını oluşturan fenolik bileşiklerin yapısında –OH grubu sayısı arttıkça mavilik, –OCH₃ grubu sayısı arttıkça kırmızılık artmaktadır (Saldamlı, 2005). En önemlileri; apigenidin, siyanidin, malvidin ve delfinidin'dir (Bravo, 1998; Yıldız, 2007) (Şekil 2.8).

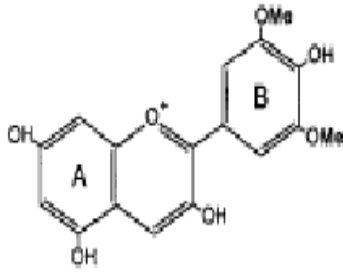
Antosiyanidinler ile glikozit bağı yaparak antosiyaninler oluşturan başlıca şekerler ramnoz, glukoz, galaktoz, ksiloz ve arabinoz olduğu gibi diğer bazı disakkaritler veya trisakkaritler de olabilir (Saldamlı, 2005).



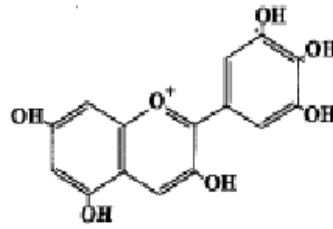
Siyanidin



Apigenin



Malvidin

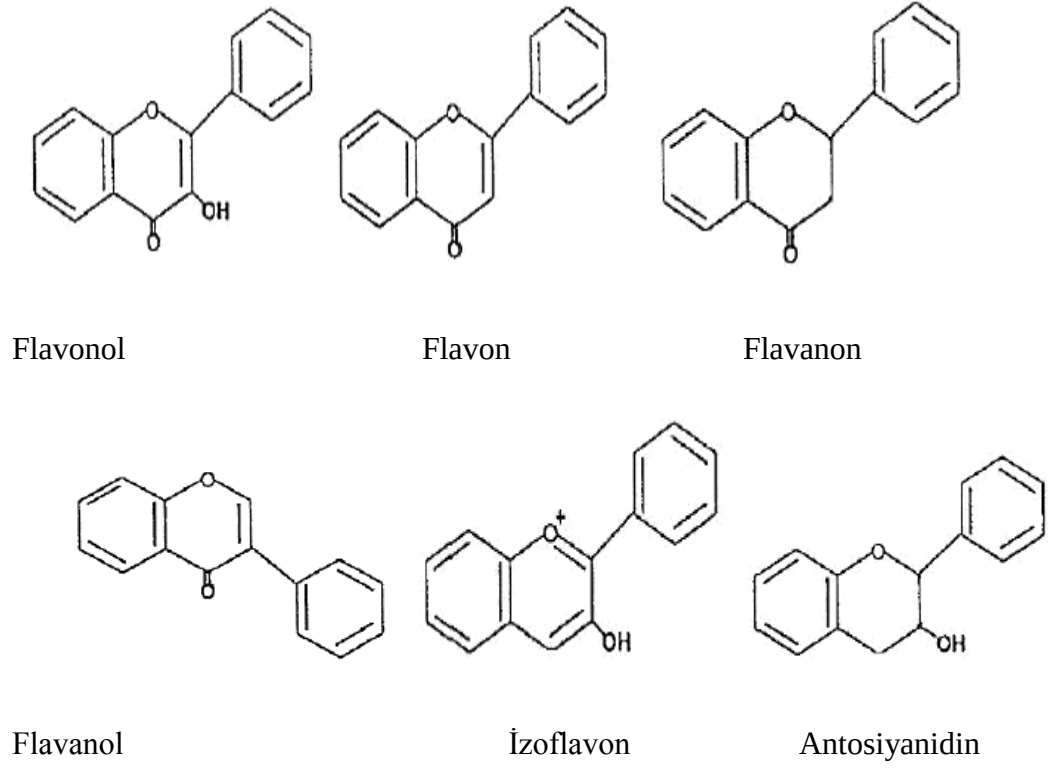


Delfinidin

Şekil 2. 8. En önemli antosiyaninler (Yıldız, 2007).

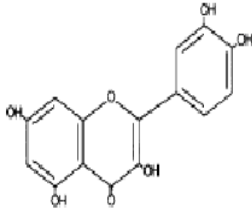
Antosiyanidinlerin antoksidan özellikleri vardır. Reaktif oksijen ve azot molekülleri ile kolaylıkla reaksiyona girerek DNA ve proteinlerin zarar görmesini ve lipidlerin oksidasyonunu önlerler. Ayrıca kanda trombosit agregasyonunu da engellerler (Saldamlı, 2005).

Antoksantinler (Şekil 2.9) ise renksiz veya beyaz-sarı olup flavanol, flavanol, flavon, flavanon ve izoflavonlar olarak sınıflandırılırlar. Flavanonlar ve flavonlar çoğunlukla birlikte bulunur ve belirli enzimlerle bağlıdırlar. Çoğu bitki familyasında, flavonlar ve flavonoller arasında karşılıklı bir dışlama vardır ve flavanonca zengin bitkilerde antosiyaninler neredeyse hiç yoktur (Yıldız, 2007).

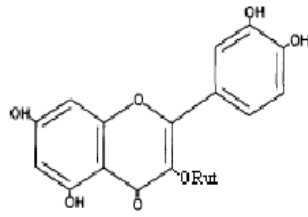


Şekil 2. 9. Antoksiyanidinlerin kimyasal yapısı (Bravo, 1998; Yıldız, 2007).

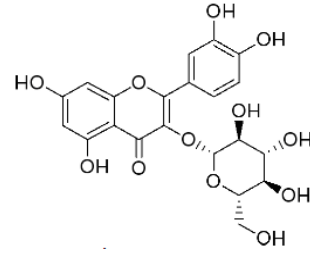
Flavonoidlerin en yaygın sınıfı **flavonol**lerdir ve en önemli bileşikleri kuersetin, kuersetin glikoziti rutin, kamferol, mirisetin, izoramnetindir. Flavonol grubu bileşikler gıdalarda yaygın olarak glikozid formunda bulunmaktadır. Kuersetin bitkilerin en temel flavonollerindendir (Şekil 2.10). Bu bileşikler 3 adet (-OH) içeren flavonoidlerdir (Yıldız, 2007).



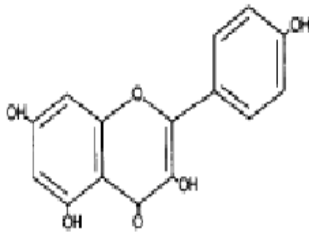
Kuersetin



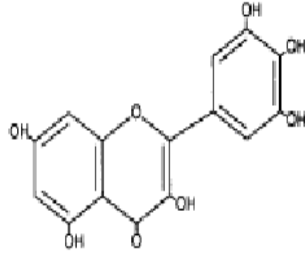
Rutin



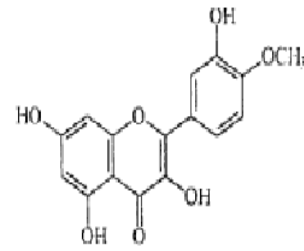
İzokuersitrin



Kamferol



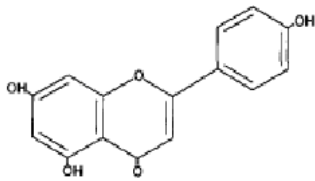
Mirisetin



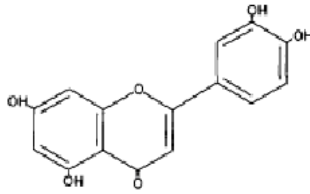
İzoramnetin

Şekil 2. 10. Bazı Flavonoller (Yıldız, 2007).

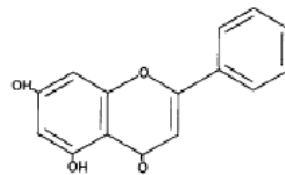
Flavon sınıfına ait temel bileşikler apigenin, luteolin ve krisindir (Şekil 2.11). Flavon glikozidleri hemen her bitkide bulunan açık sarı renkli bileşiklerdir (Yıldız, 2007). Flavonlarda flavan halkası C_4 pozisyonundan okside olmuş durumdadır ve çift bağ ($C_2=C_3$) içermektedir (Saldamlı, 2005).



Apigenin



Luteolin



Krisin

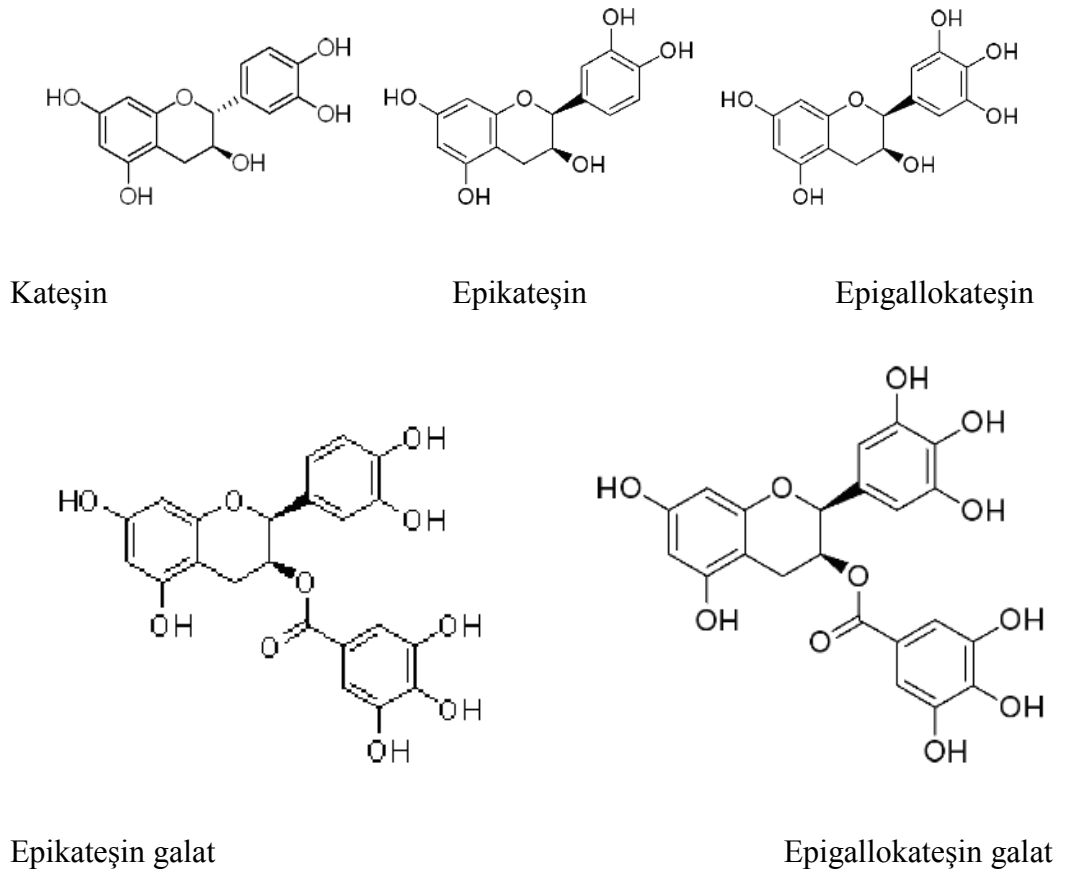
Şekil 2. 11. Bazı Flavonlar.

Flavanoller ise flavonların indirgenmiş türevleridir. Flavanoller (3-hidroksiflavanlar), renksiz bileşiklerdir. Hemen her meyvede bulunan flavanoller,

flavonoid biyosentezinde ara ürün olarak yer alırlar. Gıdalarda en yaygın olarak bulunan flavonoid grubunu oluştururlar (Saldamlı, 2005).

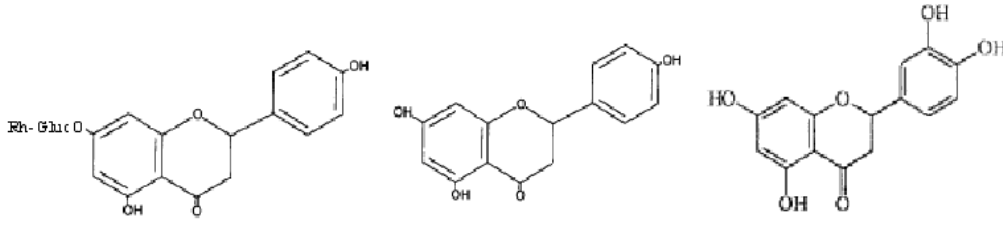
Flavanoller, C₃ atomunda –OH grubu içerdiğinden sistematik olarak flavan-3-ol olarak adlandırılırlar. Flavanollerin yapılarında iki asimetric karbon atomu bulunduğundan dört izomerleri bulunmaktadır (Saldamlı, 2005).

En önemlileri kateşin ve epikateşindir. Kateşin ve epikateşinin gallik asitle kombinasyonları sonucu kateşin ve epikateşin gallatlar meydana gelir (Yıldız, 2007) (Şekil 2.12).



Şekil 2. 12. Bazı Flavanoller (Yıldız, 2007).

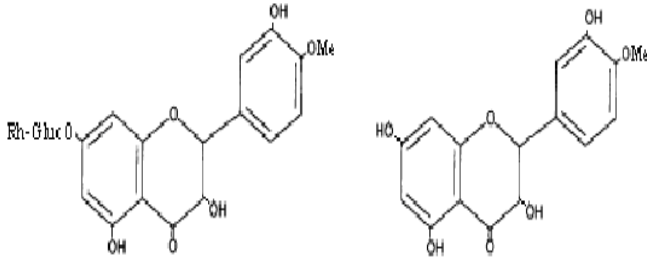
Flavonların dihidro türevleri ise **flavanon**lardır (Şekil 2.13). En önemlileri eriodiktol, naringenin, naringin, hesperidin ve hesperetin'dir. Naringin naringenin, hesperidin hesperetin, hesperetin hesperetin glikozitidir (Yıldız, 2007).



Naringin

Naringenin

Eriodiktol



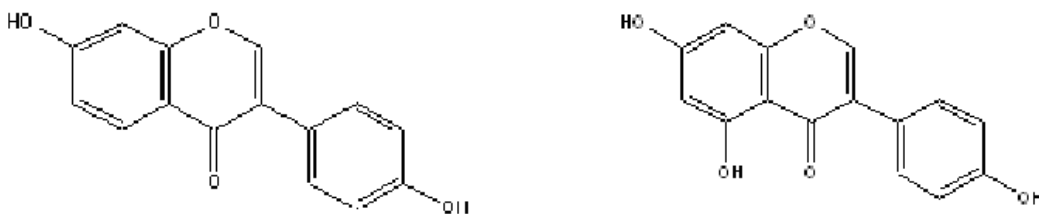
Hesperidin

Hesperetin

Şekil 2. 13. Bazı Flavanonlar (Yıldız, 2007).

Flavanon glikozidleri turuncgil meyvelerinde çok yaygın olarak bulunurlar. Bu bileşiklerden bazıları nötral tatda oldukları halde, naringenin grayfurtların acımsı (bitter) tadına neden olur (Saldamlı, 2005).

Flavonların izomeri olan **izoflavon**ların en bilinen bileşikleri genistein ve daidzeindir (Şekil 2.14) (Yıldız, 2007). İzoflavonlar bazı meyve ve sebzelerde, başta soya fasulyesi olmak üzere çeşitli baklagillerde bulunan bileşiklerdir ve fitoöstrojenler alt grubunda yer alırlar. Fitoöstrojenler bitkisel kaynaklı doğal bileşikler olup, insan östradiol hormonuna yapısal benzerliklerinden dolayı östrojenik özelliklere sahiptirler (Saldamlı, 2005).



Daidzein

Genistein

Şekil 2. 14. Bazı İzoflavonlar (Yıldız, 2007).

2.3.1.2. Fenolik Asitler

Fenolik asitler; suda çözünebilen ve bitkisel besinlerde yaygın olarak bulunan ikincil metabolitlerdir (Mattila and Hellström, 2007). Bitkilerde en bol bulunan polifenoller fenolik asitlerdir. Fenolik asitler, aglikonlar, esterler, glikozidler veya bağlı komplekslerde dahil olmak üzere bitki içinde farklı formlarda ortaya çıkmaktadır (Garcia-Salas, 2010).

Fenolik asitler hidroksi benzoik asit ve hidroksi sinnamik asit olarak ikiye ayrılır (Kar, 2008; Yıldız, 2007) (Çizelge 2.17). Fenolik asitler genel olarak serbest halde bulunmazlar. Karboksil grupları karbonhidratlar, glikozitler, aminoasitler veya proteinlerle reaksiyona girebilirler ve alkollerle fenol esterler, amino bileşikler ile de amidleri oluştururlar. Fenolik asitlerin büyük bir kısmı bitkilerde organik asitler veya şekerler ile esterleşmiş halde bulunurlar. Fenolik asitler ve fenolik asit esterleri fiziksel, kimyasal ve beslenme fizyolojisi açısından büyük farklılıklar gösterirler (Saldamlı, 2007).

Çizelge 2. 17. Fenolik asit türevleri (Shahidi ve Nacz 2004).

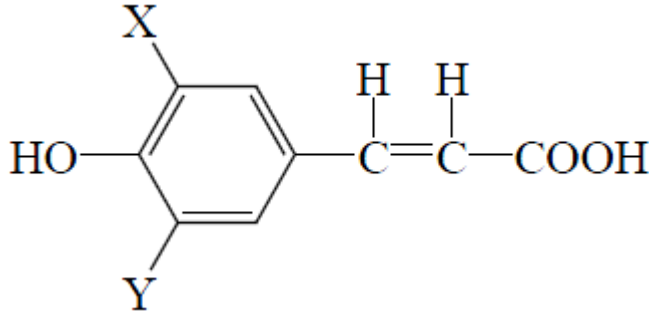
Hidroksisinnamik Asit Türevleri	Hidroksibenzoik Asit Türevleri
Klorojenik Asit	Gallik Asit
p-kumarik asit	Protokateşuik Asit
Rosmarinik Asit	Şirinjik Asit
Ferulik Asit	p-hidroksibenzoik Asit
Kafeik Asit	Vanilik Asit

Benzoik asitlerde karboksilat grubunun elektron-çekme özelliği, hidroksi benzoatların hidrojen atomu verme yeteneklerine negatif etki yapar. Hidroksi sinnamik asitler eşdeğer benzoatlarından daha etkilidirler (Chen and Ho, 1997; Yıldız, 2007).

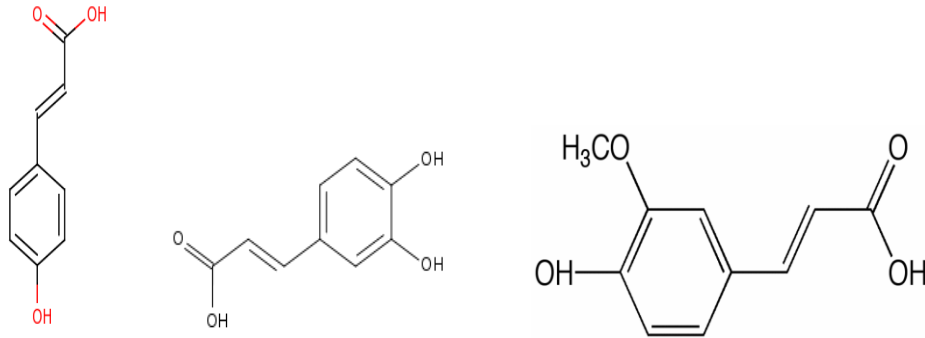
Hidroksi sinnamik asitler, (fenilpropanoidler), bitkilerin fenolik metabolizmasında temel rol oynayan ve fenil alaninden biyosentetik olarak türeyen fenolik bileşiklerdir (Yıldız, 2007). C6-C3 fenilpropan yapısındadırlar. Fenilpropan halkasına bağlanan OH grubunun konumu ve yapısına göre farklı özellik gösterirler (Nizamlioğlu ve Nas, 2010; Saldamlı, 2005).

Bitkilerin hücre duvarı yapısına katılırlar ve flavonoidlerin biyosentetik öncüsüdürler. Genellikle bu tür fenolik asitler, bitkilerde şeker, organik asit veya yağlarla birleşmiş veya esterleri halinde bulunurlar ve aralarında etkili bir

dönüşüm görülmektedir. Kafeik asit, onun kuinik ester türevi klorojenik asit, p-kumarik asit bitkilerde en fazla bulunan hidroksi sinnamik asitlerdir (Şekil 2.15, Şekil 2.16) (Yıldız, 2007). Ferulik asit ve sinapik asitte bunlardandır (Kar, 2008). Hidroksi sinnamik asitler, doğada trans- konumunda olduklarında daha kararlıdır ama ultraviyole ve görünür ışığa maruz kaldıklarında, yavaş yavaş cis konumuna izomerize olurlar (Yıldız, 2007).



Şekil 2. 15. Hidroksi sinnamik asitlerin kimyasal yapısı (Shahidi ve Nacz 2004)



p-kumarik asit

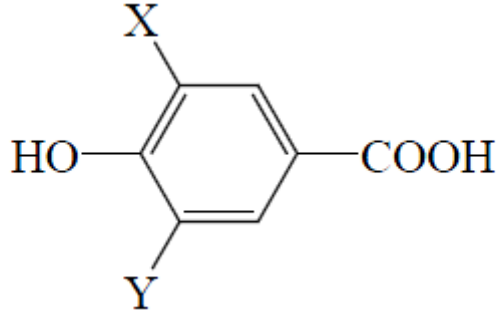
kafeik asit

ferulik asit

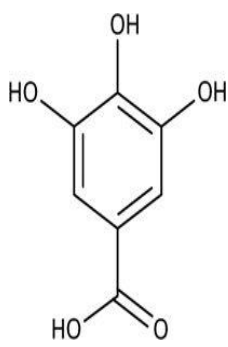
Şekil 2. 16. Bazı hidroksi sinnamik asitlerin kimyasal yapısı (Yıldız, 2007)

Hidroksi Benzoik Asitler, C₆-C₁ fenilmetan yapısında olup, bitkisel gıdalarda genelde iz miktarda bulunurlar (Nizamlioğlu ve Nas, 2010; Saldamlı, 2007). Monohidroksi benzoik asitler, *orto* ve *para* konumlarında antioksidan aktivite göstermezken, *m*-hidroksi asit antioksidan aktivite göstermektedir. Gallik asit, üç hidroksil grubuna sahip olmasından dolayı en fazla aktivite gösteren hidroksi benzoik asittir. Ancak karboksilat grubu esterlendiğinde aktivite düşer

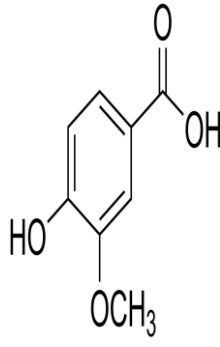
(Yıldız, 2007). *p*-hidroksibenzoik asit, vanilik asit, şirinjik asit ve protokateşik asit bunlardandır (Şekil 2.17, Şekil 2.18) (Kar, 2008).



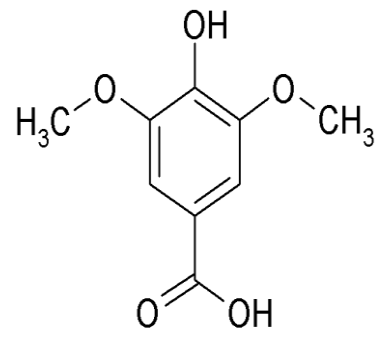
Şekil 2. 17. Hidroksi Benzoik asitlerin kimyasal yapısı (Shahidi ve Nacz 2004)



Gallik asit



Vanilik asit



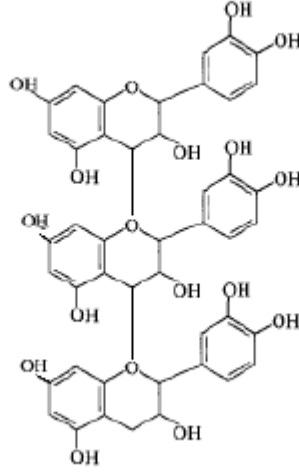
Şirinjik asit

Şekil 2. 18. Bazı Hidroksi benzoik asitlerin kimyasal yapısı (Shahidi ve Nacz 2004)

2.3.1.3. Fenolik Polimerler (Tanenler)

Tanenler (Şekil 2.19), bitki metabolizmasından gelen suda çözünebilen polifenollerin karmaşık bir grubudur. Polimerik yapıdaki yüksek molekül ağırlığına sahip tanenler kondanse ve hidrolizlenebilir olmak üzere iki alt sınıfa ayrılır (Liu et al., 2009). Kondanse tanenler polimerik flavonoidlerdir (Yıldız, 2007). Kondanse tanenler antioksidan özellikleri ile bilinirler. Farelerin kondanse tanenler ile beslenmesi üzerine yapılan bir çalışmada, plazmada ve dokulardaki lipid peroksidasyonunun önemli derecede azaldığı görülmüştür. Kondanse tanenlerin antioksidan etkilerinin E vitamini kadar etkili olduğu bulunmuştur (Liu et al., 2009).

Hidrolizlenebilir tanenler, gallik asit ve benzer bileşiklerin karbonhidratlara esterlenmiş yapılarıdır (Yıldız, 2007).



Şekil 2. 19. Tanenlerin kimyasal yapısı (Yıldız, 2007)

2.3.2. Antioksidan aktivite tayin yöntemleri

Antioksidan aktivitenin belirlenmesi ile ilgili olarak, önerilen birçok metot ve modifikasyonlar literatürde yer almaktadır (Kim et al., 2001).

Bitkisel ürünlerin ve gıdaların antioksidan kapasitesini değerlendirmek için çeşitli yöntemler kullanılmaktadır. Bu yöntemler elektron transfer (ET) ve hidrojen atom transfer (HAT) reaksiyonlarına dayanan yöntemler olmak üzere iki grup altında incelenebilir. HAT temelli yöntemler oksijen radikal absorbans kapasite (ORAC), toplam radikal yakalayıcı antioksidan parametre (TRAP) ve krosin beyazlatma yöntemlerini içermektedir. ET temelli yöntemler ise Folin-Ciocalteu ayırıcı ile toplam Fenolik yöntemi (FCR), Trolox eşiti antioksidan kapasite (TEAC), demir iyonu indirgeyici antioksidan güç (FRAP), oksidan olarak bakır (II) kullanan toplam antioksidan potansiyel yöntemi (CUPRAC) ve DPPH yöntemini içermektedir.

Hidrojen atom transfer yöntemleri substratın hidrojen verebilme yeteneğini ölçer. HAT temelli yöntemlerin birçoğu azobileşiklerin bozulması ile oluşan peroksil radikalleri için antioksidan ve substratın rekabetine dayanan yarışmacı reaksiyonları kullanmaktadır.

Elektron transfer yöntemleri substratın (antioksidan) indirgeyici yeteneğini ölçmektedir. ET temelli yöntemler antioksidanın oksidantı indirgeme yeteneğini renk değişimi ile ölçer. Renk değişiminin derecesi örneklerin antioksidan konsantrasyonu ile alakalıdır (Albayrak vd., 2010).

2.3.2.1. Oksijen Radikal Absorbans Kapasitesi (ORAC) Yöntemi

Oksijen radikal absorbans kapasitesi (ORAC) yöntemi kimyasal biyomarkırlar kullanarak maddelerin toplam antioksidan güçlerini ölçen *in vitro* veya *in vivo* bir yöntemdir. Fitokimyasalların, bitkisel maddelerin, diğer biyolojik örneklerin ve gıdaların antioksidan kapasitesinin ölçülmesinde çok fazla kullanılan bir yöntemdir. Antioksidan potansiyeli ölçmek için başka yöntemler geliştirilmesine rağmen ORAC yöntemi biyoloji ile daha çok ilgilidir. Çünkü yöntemde bir peroksil radikal üretici kullanır. Peroksil radikal sadece en yaygın reaktif oksijen türlerinden biri değildir. Aynı zamanda su ve lipitte çözünebilir maddeler ile reaksiyon verir (Albayrak vd., 2010).

2.3.2.2. Toplam Radikal Yakalayıcı Parametre (TRAP) Yöntemi

Toplam radikal yakalayıcı parametre (TRAP) yöntemi bir azo bileşiğin sıcaklıkla bozulması ile oluşturulan kontrollü lipit peroksidasyonu boyunca oksijen tüketiminin ölçülmesini temel almaktadır. TRAP yöntemi suda çözünebilir peroksil radikallerinin üretimi ve lipit peroksidasyonunun başlatılması ile alakalıdır ve bilinen tüm zincir kırıcı antioksidanlara hassastır. Fakat yöntem zaman gerektiren oldukça kompleks bir yöntem olup; oldukça fazla tecrübe gerektirmektedir (Albayrak vd., 2010).

2.3.2.3. Krosin Beyazlatma Yöntemi

Kolorimetrik bir yöntemdir. Bu yöntemde azo başlatıcının sıcaklıkla bozulması sonucu oluşan peroksil radikalleri tarafından bir karotenoid olan krosinin beyazlama derecesi ölçülmektedir. Bu yönteminin gıda örnekleri için uygulanması sınırlıdır. Yöntem antioksidanlarda konsantrasyon değişimine duyarlı değildir. Ayrıca krosin safrandan ekstrakte edilen doğal pigmentler karışımı olduğu ve çok fazla çeşitlilik gösterdiği için sayısal değerlendirmelerde yöntemin endüstriyel alanda kullanımını sınırlandırmaktadır (Albayrak vd., 2010).

2.3.2.4. Folin-Ciocalteu Ayırıcı (FCR) ile Toplam Fenolik Yöntemi

Bu yöntem fenolik bileşikler ve diğer indirgeyici bileşiklerden molibdenyuma elektron transfer edilmesine dayanmaktadır. Mavi renkli kompleks oluşumu 750-765 nm’de spektrofotometrik olarak belirlenir (Magalhães et al., 2008).

Yöntem test edilen materyalin reaktifin oksidasyonunu inhibe etmesi için gerekli miktarını ölçer (Vinson et al., 2005). Ancak bu reaktifin sadece toplam fenolik bileşik miktarını ölçmediği ve örnek içinde mevcut tüm indirgen maddelerle de reaksiyon vereceği bilinmektedir. Bu nedenle reaktifin sadece örnekteki fenolik bileşik düzeyini değil örneğin total indirgeme kapasitesini de ölçtüğü konusunda tartışma vardır (Ikawa et al., 2003).

2.3.2.5. β -Karoten-Linoleik asit sistemi

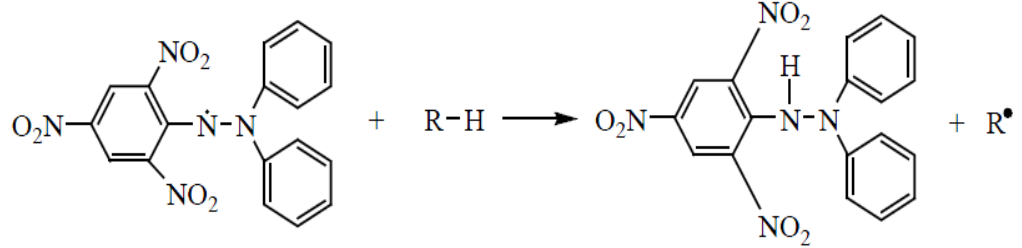
Bu metot da antioksidan aktivite ölçümü; linoleik asit oksidasyonu sonucunda meydana gelen konjuge dien hidroperoksitlerin ve uçucu organik bileşiklerinin inhibisyonunun ölçülmesi esasına dayanmaktadır.

Bu sistem, linoleik asidin inkübasyonu sırasında oluşan peroksit ürünlerinin, β - karotenin karakteristik sarı rengini tepkime vererek gidermesi ve bu renk gideriminin spektroskopik olarak takip edilmesi temeline bağlıdır. Reaksiyon sonunda çözeltide β -karotenin kaybolan karakteristik sarı renginin absorbansı 470 nm’de spektrofotometrede ölçülür. Reaksiyon genellikle 50°C civarında başlar. Ortamda antioksidanların bulunması ya da antioksidan içerikli özütlerin ilave edilmesi, linoleik asitten oluşan peroksit ürünlerinin bu antioksidanlarla nötralize edilmesini sağlar ve bunun sonucu olarak da β -karotenin karakteristik sarı rengi korunmuş olur. Dolayısıyla daha yüksek absorbans daha yüksek antioksidan aktiviteyi gösterir. Bu yöntemin üstünlüğü; hızlı, basit ve duyarlı bir yöntem olmasıdır (Akış, 2010; Kar, 2008).

2.3.2.6. DPPH yöntemi

Bu yöntem; antioksidanların kararlı bir serbest radikal olan DPPH (1,1-difenil-2-pikrilhidrazil) radikalini süpürücü etkilerini ölçmeye dayalı bir yöntemdir. Bu yöntem de kullanılan DPPH radikali 517 nm’de maksimum dalga boyuna sahip olup, Şekil 2.20’de görüldüğü gibi antioksidan etkili maddelerle etkileşerek daha kararlı diamagnetik bir moleküle dönüşür. Antioksidanların

varlığıyla radikalın rengi kırmızıdan sarıya döner. Bu yöntem antioksidanların radikal süpürme kabiliyetlerini süpürme kabiliyetlerini değerlendiren kolay ve geçerli bir yöntem olarak bilinmektedir (Akış, 2010; Ardağ, 2008; Kar, 2008).

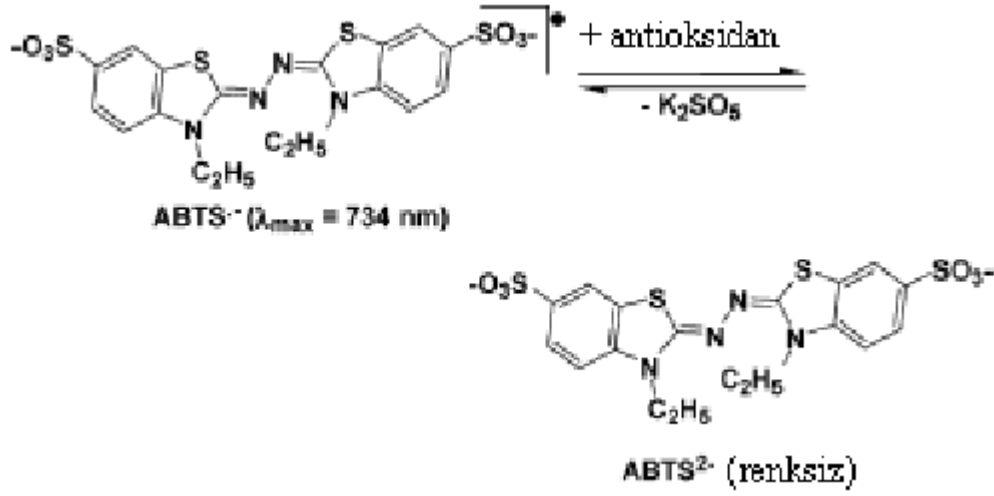


Şekil 2. 20. DPPH radikalının bir antioksidanla reaksiyonu (Kar, 2008).

2.3.2.7. ABTS (2,2'-azinobis (3-etilbenzotiazolin-6-sulfonat) yöntemi

660, 734 ve 820 nm'de maksimum olan karakteristik uzun dalga boylu absorpsiyon spektrumu gösteren ABST radikal katyonun absorbansının antioksidan tarafından inhibisyonuna dayanmaktadır (Albayrak, 2010). Absorbanstaki azalmadan yararlanılarak toplam antioksidan kapasitesi genel olarak troloks (E vitamini analogu) cinsinden verilmektedir. Aktivitesi ölçülecek bileşiğin 1mM'lık çözeltisinin aktivitesine eşdeğer olan troloksun milimolar konsantrasyonunu (TEAC) aktivite eder. Ancak bazı araştırmacılar diğer antioksidan tayin metotlarıyla karşılaştırma amaçlı gallik asit üzerinden ifade edilmektedir (Akış, 2010).

Orijinal yöntemde hidrojen peroksit ile metmiyoglobinin aktivasyonu sonucu ferrilmiyoglobin oluşur. Bu bileşik daha sonra ABTS'den ABTS•- radikal katyonunun oluşmasına neden olmaktadır. Bu yöntemde test edilecek örnek ABTS•- radikalleri oluşumundan önce eklenir. Test bileşiği/örneği ABTS•- radikallerinin oluşumunu azaltır. Bu yöntemin olumsuz yönü hızlı reaksiyona giren antioksidanların ferrilmiyoglobin radikalini de indirgeyebilmeleridir. İyileştirilmiş şeklinde ABTS•-, oksidan ABTS²⁻ nin potasyum persülfat oksidasyonu ile oluşturulur (Şekil 2.21) (Albayrak, 2010).



Şekil 2. 21. Potasyum persülfat oksidasyonu ile ABTS^{2-} 'den oksidan $\text{ABTS}^{\bullet+}$ 'nin oluşması (Albayrak, 2010).

$\text{ABTS}^{\bullet+}$ 'nin biyolojik sistemlerde bulunmaması problem oluşturabilmektedir ancak hem sulu hem de lipit fazlarda kullanılabilir olması bu yöntemin yaygın olarak kullanımını sağlamaktadır (MacDonald-Wicks et al., 2006; Re et al., 1999).

2.3.2.8. Demir İyon İndirgeyici Antioksidan Güç (FRAP) Yöntemi

Düşük pH'da Fe^{+3} 'ün Fe^{+2} 'ye indirgenmesi renkli ferrous- tripyridyltriazine [$\text{Fe}(\text{III}) (\text{TPTZ})_2\text{Cl}_3$ ($\text{TPTZ} = 2,4,6\text{-tripyridyl-s-triazine}$) = Herein] kompleksinin oluşmasına neden olur. Oluşan bu demir tuzu oksidan olarak kullanılır (Cao and Prior, 1999; Kar, 2008).

Fe^{+3} tuzunun redoks potansiyeli $\text{ABTS}^{\bullet+}$ 'nin ki ile birbirine yakındır. Bu nedenle FRAP ve TEAC yöntemleri arasında çok fazla fark yoktur. Yalnız TEAC nötr pH'da FRAP ise asidik koşullarda ($\text{pH} = 3.6$) gerçekleştirilir. Asidik ortamda, antioksidanların varlığında ferric tripyridyltriazine kompleksi Fe^{+2} 'ye indirgenir ve oluşan renkli çözelti 595 nm'de absorbansda artışa neden olur. Sonuçlar trolox eşiti olarak ifade edilir (Albayrak, 2010).

2.3.2.9. (CUPRAC) Bakır(II) İndirgeyici Antioksidan Kapasite Yöntemi

Yeni geliştirilen CUPRAC yönteminde kullanılan kromojenik oksidasyon reaktifi olan bis(neokuproin)-Cu(II) klorür ile antioksidan polifenol arasındaki reaksiyonda, Ar(O)n hidroksi grubu içeren antioksidan polifenolden oluşan kinonu ifade etmektedir. Tepkime sonunda iki proton açığa çıkmakta ve Ar(OH)n yapısında bulunan hidroksil grubu kinon formuna dönüşmektedir. Cu(II)-Nc ise 450 nm’de maksimum absorbands veren şiddetli renk oluşumuyla birlikte Cu(I)-Nc şelatına dönüşmektedir. Bu reaksiyonda, n-OH grubu içeren antioksidan karakterli bileşikler, 2n-e donörü olarak hareket etmektedir (Apak et al., 2004).

2.3.3.Gıdalarda fenolik bileşikler

Bitkisel gıdalarda (sebzeler, baklagiller, meyveler, çerezler vd.) ve içeceklerde (şarap, bira, çay vd.) fenolik bileşikler bol miktarda bulunur. Fenolik bileşikler ışığa çok dayanıksızdır. Bitkilerde en yüksek fenolik konsantrasyonu özellikle yapraklarda ve bitkilerin dış kısımlarında bulunur. Bitkilerdeki fenolik bileşiklerin varlığı genetik faktörler ve çevresel faktörlerle ilişkilidir. Ayrıca, çimlenme, olgunlaşma derecesi, çeşitler, işleme koşulları, depolamanın etkisi büyüktür (Bravo, 1998).

Fenolik bileşikler bitkisel gıdaların duyusal ve besleyici kalitesinden sorumludur. İçeceklerin ve gıdaların acılığı ve sertliği fenolik bileşik içeriğine bağlıdır (Garcia-Salas et al., 2010). İşleme ve depolama sırasında polifenollerin oksidasyonu polifenol içeriğine bağlıdır (Bravo, 1998).

Çizelge 2.18’de farklı gıdalarda ve içeceklerdeki fenolik bileşik içeriği verilmiştir. Bitkisel gıdaların polifenolik içeriği çok farklıdır. Baklagiller ve tahıllarda ana polifenoller flavonoidler, fenolik asitler ve taninlerdir. Baklagiller özellikle izoflavonlar içerir buna karşılık sebzeler flavonoid glikosidlerinden oluşur. Çerezler taninlerce zenginlerdir, yağlı çekirdekler ise polifenoller özellikle fenolik asit içerir. Zeytinyağı ise hem fenolik asit hem de hidrolizlenebilir taninleri içerir (Bravo, 1998).

Çizelge 2. 18. Bazı bitkisel gıdalar ve içeceklerdeki polifenolik içerikleri (Bravo, 1998).

Gıda/ İçecek	Toplam Polifenoller	Gıda/ İçecek	Toplam Polifenoller
Tahıllar (mg/100g kuru ürün)		Meyveler (mg/100g yaş ürün)	
Arpa	1200-1500	Böğürtlen	135-280
Mısır	30.9	Kiraz	60-90
Yulaf	8.7	Kırmızı Yaban Mersini	128
Pirinç	8.6	Kızılcık	77-247
Sorgum	170-10260	Bektaş üzüümü	22-75
Buğday	22-40	Üzüm	50-490
Baklagiller (mg/100g kuru ürün)		Greyfurt	50
Siyah nohut	540-1200	Portakal	50-100
Nohut	78-230	Şeftali	10-150
Börülce	175-590	Armut	2-25
Fasulye	34-280	Erik	4-225
Yeşil nohut	440-800	Ahududu	37-429
Bezelye	380-1710	Kırmızı Kuş Üzüümü	17-20
Çerezler (%)		Çilek	38-218
Kaju	33.7	Domates	85-130
Yerfıstığı	0.04	Meyve suyu(mg/L)	
Amerikan fındığı	8-14	Elma suyu	2-16
Sebzeler (mg/100g yaş ağırlık)		Portakal suyu	370-7100
Brüksel lahanası	6-15	İçecekler	
Lahana	25	Çay yaprakları(%kuru madde)	
Pırasa	20-40	Yeşil	20-35
Soğan	100-2025	Siyah	22-33
Maydanoz	55-180	Kahve çekirdekleri (%kuru madde)	0.2-10
Kereviz	94	Şarap(mg/L)	
Meyveler (mg/100g yaş ürün)		Beyaz	200-300
Elma	27-298	Kırmızı	1000-4000
Kayısı	30-43	Bira(mg/L)	60-100

Fenolik asitlerin, fenol halkasına bağlı hidroksil grupları da çok aktif olup, şekerlerle birleşerek glikozitleri oluştururlar. Çizelge 2. 19'da bazı meyvelerin bileşimlerinde bulunan fenolik asitler verilmektedir.

Çizelge 2. 19. Bazı meyvelerde bulunan fenolik asitler (Saldamlı, 2005).

Meyve	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
Armut	+	+	+	+													
Ayva	+	+	+		+	+											
Vişne	+	+	+	+		+											
Erik	+	+	+	+	+	+											
Şeftali	+	+	+				+										
Böğürtlen	+	+			+												
Çilek	+	+				+	+			+	+	+	+	+	+	+	+
Ahududu	+	+			+												
F.üzümü	+	+			+	+											
Üzüm	+	+	+	+			+		+	+	+	+					
Portakal						+	+	+	+			+		+			
Greyfurt						+	+	+	+		+	+		+			
Limon						+	+	+	+			+		+			

(1): Klorojenik asit, (2): neoklorojenik asit, (3): izoklorojenik asit, (4): kriptoklorojenik asit, (5): ferulik asit, (6): p-kumarik asit, (7): kafeik asit, (8): sinapik asit, (9): sinamik asit, (10): kuinik asit, (11): salisilik asit, (12): p-hidroksibenzoik asit, (13): gentisik asit, (14): gallik asit, (15): ellaik asit, (16): prokateşuik asit, (17): vanillik asit.

2.4. Diyet Lifi

2.4.1. Tarihçesi

Diyet lifleri çok uzun bir süredir araştırılmakta ve incelenmektedir. İnsan organizmasında birçok fizyolojik sorunu iyileştirdiği ve farklı etimolojik hastalıkların önlenmesinde rol oynadığı bilinmektedir.

Şu anda hala diyet liflerinin özellikleri ve işlevi hakkında bilinmeyen birçok bilgi bulunmaktadır. Botanikçiler lifleri bitkilerin bir parçası olarak tanımlarken, kimyasal analizciler kimyasal bileşiklerin bir parçası olarak, tüketiciler insanlara faydalı olan bir madde olarak, beslenme biliminde ve kimyasal endüstride pazarlama ürünü olarak tanımlanmaktadır. Bu tartışmalar liflerin basit değil selüloz, hemiselüloz, lignin gibi birçok kimyasal maddenin biraraya gelmesinden dolayıdır. Diyet lifi ile ilgili araştırmalar artarak devam etmektedir. Bu

araştırmalar sadece diyet liflerinin beslenme yönü ile ilgili değil, aynı zamanda endüstriyel iyileştirme alanında da yapılmaktadır (Rodriguez et al., 2006).

‘Diyet lifi’ terimi ilk kez 1953’ te ortaya çıkmış ve hemiselölöz, selölöz ve lignin olarak anılmıştır (Hispley, 1953). Daha sonra, Burkitt (1971,1973) kişilerin dışkı hacimlerini ve yumuşaklıklarını arttırmak için diyet lifi alınımını arttırmalarının faydalı olabileceği yönünde öneride bulunmuştur. Trowell (1972) ilk olarak diyet lifini ‘bitkilerin hücre duvarındaki insanın beslenme enzimleri tarafından hidrolize edilmeyen kalıntılar’ olarak belirlemiştir. Bu ifade Trowell et al. (1976) tarafından ama daha sonra şiddetle aynı grup tarafından 1978’de kısıtlanmıştır (Trowell 1978) (Champ et al., 2003).

1981’de Resmi Analitik Kimyagerler Ortaklığı (AOAC) fikir birliği, diyet lifini “insanın beslenme enzimleriyle hidrolize olan dayanıklı bitki hücrelerinin arta kalanları” olarak tanımlamıştır ancak analitik ve fizyolojik düşünceден yoksunluktan dolayı bu durumdan vazgeçilmiştir (Champ et al., 2003).

Bir gıda endüstrisi olan ve ortak çalışan *ad hoc* gıdaları etiketlemedeki konsey (Bu konsey 1990 yılında Avrupa Topluluğunda kuruldu.) direktiflerinde ve gıdalarla ilgili Avrupa Bilimsel Komitesinin ilk sonuçsal düşüncesinde sözü edilen lifin uygun tanımı için gerekli olan ihtiyacın karşılanması için bir tanım belirlemiştir. Bu tanım hem kimyasal hem de psikolojik düşünceler temellidir ve oligosakkaridleri ve lignini içerir (Champ et al., 2003).

En son tanımlardan biri tıp enstitüsü gıda ve beslenme kurulu tarafından teklif edilmiş ve yeni bir yaklaşım olarak tanıtılmıştır. O diyet lifi ve eklenmiş lif diye adlandırılan öz ve bozulmamış bitkilerin arasından seçilir toplam lif diye adlandırılır (Champ et al., 2003). Diyet lifinin kesin tanımı hakkında tartışmalar devam etmesine rağmen hala kesin bir tanım bulunamamıştır (Rodriguez et al., 2006).

2.4.2. Tanımı

Bu kavram yıllar boyunca analitik gelişmelere dayalı uluslararası bir tartışmaya neden olmuş ve birkaç anlamla ilişkilendirilmiştir. Başlangıçta seyreltilmiş asit ve baz çözeltileriyle bitki dokularının ekstrasyonundan elde edilen kalıntıya lif denirdi. Kısa bir süre sonra bu tanımın doğru olmadığı bulunmuştur (Rodriguez et al., 2006).

En tutarlı tanımı Trowell şöyle yapmıştır: Diyet liflerini insanın sindirim enzimlerine dayanıklı bitki hücre kalıntıları oluşturur. Ancak lifler için alternatif tanımlar her geçen gün önerilmeye devam etmektedir. Selvendran and Robertson (1994) ın diyet liflerini nişasta olmayan polisakkarit ve lignin içeren birkaç sindirilemeyen hücre duvarı bileşenleri olarak tanımlarken, Cummings ve Englyst (1991) nişasta olmayan polisakkarit olarak tanımlamaktadır. Amerikan tahıl kimyacıları derneği (AACC) ise şu tanımı kabul etmektedir: Bitkilerin yenilebilir kısmı ya da benzer karbonhidratların ince bağırsakta emilim ve sindirime dayanıklı, kalın bağırsakta kısmen ya da tamamen fermente olanlarıdır (Rodriguez et al., 2006).

Diyet lifi, ince bağırsakta sindirilemeyen (Goni et al., 2009; Rodriguez et al., 2006; Salas-Salvado, 2006; Thebaudin et al. 1997; Vasanthan et al. 2002), buna karşılık kalın bağırsakta fermente olan (Guillon and Champ 2000; Rodriguez et al., 2006), bitkilerin yenilebilir gruplarından oluşan sağlık için gerekli bir grup gıda bileşenidir (Champ et al., 2003; Englyst et al., 2007; Goni et al., 2009; Köksel ve Özboy, 1993; Rodriguez et al., 2006). Lifler, sebze ve meyvelerin kabuk, zar, sap, çekirdek gibi sindirilmeyen nispeten daha katı kısımlarını ifade eder (Dülger ve Şahan, 2011).

Diyet lifler için günümüze kadar çok farklı terimler kullanılmıştır: besleyici değeri olmayan lif, sindirilemeyen karbonhidratlar, elverişsiz karbonhidratlar kısmen sindirilebilen bitki polimerleri, bitkisel hücre duvarı kalıntısı, plantiks ve komplantiks gibi terimler bunlardan bazılarıdır. İngilizcede yaygın olarak kullanılan terim “dietary fiber” olup Türkçede ise “diyet lifi” sözcüğü kabul görmektedir (Saldamlı, 2007).

Meyer (2004) liflerin günlük tüketilmesi gereken gıdaların ayrılmaz bir parçası olduğunu ve bu liflerin ana kaynaklarının bitkiler, sebzeler, tahıllar, odunsu bitkiler, meyve ve baklagiller olduğunu açıklamışlardır. Buna dayanarak lifler çözünür ve çözünmez olarak ikiye ayrılır. Çözünmeyen lifler lignin, selüloz, hemiselüloz; çözünebilir lifler, pektinler, galaktoamin gibi geniş bir yelpazeye sahiptirler.

Diyet lifleri ham lifte bulunan selüloz ve ligninin yanı sıra, hemiselüloz, pektik maddeler, musilajlar ve gamları da içermektedir (Saldamlı, 2007). Bitki hücre duvarında bulunan lignin; kutin, mum, suberin gibi lignin türevleri (Rodriguez et al., 2006; Vasanthan et al. 2002); selüloz, hemi-selüloz, pektin gibi

yapı polisakkaritleri, inülin ve oligofruktoz gibi oligosakkaritler (Buttriss and Stokes, 2008; Grigelmo-Miguel et al. 1999; Idouraine et al. 1996; Rodriguez et al., 2006; Thebaudin et al. 1997; Vasanthan et al. 2002), diyet lifi olarak tanımlanmaktadır. Bunun yanında, yapı bileşikleri olmayan gum arabik ve guar gum gibi gum maddeleri ve karragenan, agar, aljinat gibi deniz yosunu polisakkaritlerinin de (Buttriss and Stokes, 2008; Jiménez-Escrig and Sánchez-Muniz 2000; Thebaudin et al. 1997) diyet lifi olduğu bildirilmektedir (Çizelge 2. 20). Diyet lifi, nişasta olmayan polisakkarit olarak da ifade edilmektedir (Bravo et al., 1994; Champ et al., 2003; Harris and Ferguson 1999; Rodriguez et al., 2006). Ancak, nişasta kaynaklı ürünler ince bağırsakta sindirilebildiğinden sindirime dirençli nişasta bu tanımın dışında kalmaktadır (Guillon and Champ 2000).

Çizelge 2. 20. Başlıca diyet lifi bileşikleri (Buttriss and Stokes, 2008)

Lif Bileşikleri	Tanımlaması
Selüloz	Selüloz, birçok meyve ve sebzenin hücre duvarında bol miktarda bulunmaktayken, tahıl tanelerinde ise daha az yer almaktadır
Pektin	Kompleks polisakkaritler olup metille esterleşmiş galakturonik asit zincirinden oluşan bileşiklerdir. Meyve ve sebzelerde yüksek, tahıllarda ise düşük miktarda bulunmaktadır.
Hemiselüloz	Aynı şekilde ekstrakte edilen polisakkaritler için genel bir tanım olarak kullanılmaktadır.
Lignin, Suberin ve Kutin	Sadece bazı hücre türlerinde bulunan kompleks yapıdaki polimerlerdir. Bitkilerde oldukça düşük oranda bulunurlar.
Oligofruktöz ve inülin	Kalın bağırsakta sadece bifidobakteriler tarafından fermente edilmektedir.
Dirençli Nişasta	Dirençli nişasta nişasta ile aynı yapıda olan ancak vücutta sindirilemeyen nişasta olarak tanımlanmaktadır.
Gum maddeleri	Bu maddeler bitki salgıları olarak bilinirler.

Diyet lifleri, çözünürlükleri esas alındığında çözünür ve çözünmeyen lifler olmak üzere iki grupta değerlendirilmektedir (Buttriss and Stokes, 2008; Dülger ve Şahan, 2011; McCleary, 2003; Rodriguez et al., 2006; Salas-Salvado et al., 2006). Çözünür diyet lifi, suyu bağlayarak jel ve sıkı yapı oluşturmaktadır. Çözünmeyen diyet lifi ise ağırlığının 20 katı kadar suyu absorblamakta, ancak viskoz yapı oluşturmamaktadır (Salas-Salvado et al., 2006; Thebaudin et al. 1997). Çözünmeyen diyet lifi fekal hacmin artmasını sağlayarak bağırsak transit süresini kısaltmakta ve kabızlığın önlenmesine yardımcı olmakta böylece dışkı kütlelerinde artışa neden olmaktadır. Buna karşılık, çözünür diyet lifi fermentasyona uğrayarak kısa zincirli yağ asitleri ile gaz oluşturmakta ve bu

bileşikler bağırsak içeriğinin pH'sını değiştirerek bağırsakta bulunan bakteri kütlelerinde artışa neden olmaktadır. Ancak, çözüner diyet lifinin, su tutma kapasitesi ve gaz oluşumundaki rolü dikkate alındığında dışkı hacminde artışa neden olabileceği aktarılmaktadır. Diğer taraftan, çözüner diyet lifinin kandaki kolesterolün düşürülmesinde ve glukozun bağırsaktaki absorpsiyonunun azaltılmasında daha etkili olduğu bilinmektedir (Salas-Salvado et al., 2006). Genellikle diyet lifi bakımından zengin olan gıdalar her iki lif bileşenini de farklı oranlarda içermektedir. Meyve, sebze, sert kabuklu yemişlerde ve yulaf kepeğinde çözüner lif miktarının; buğday kepeğinde ise çözünmeyen lif içeriğinin daha fazla olduğu bildirilmektedir (Rodriguez et al., 2006; Salas-Salvado et al., 2006). Çözüner diyet lifine örnek olarak gum maddeleri, pektin ile diğer jel benzeri polisakkaritler (Champ et al.,2003; Dülger ve Şahan, 2011; Jiménez-Escrig and Sánchez-Muniz 2000; Rodriguez et al., 2006; Salas-Salvado et al., 2006), β -glukan, inülin; çözünmeyen diyet lifine ise bitki hücre duvarındaki selüloz, hemiselüloz ve lignin verilmektedir (Çizelge 2.21) (Champ et al.,2003; Dülger ve Şahan, 2011; Rodriguez et al., 2006; Salas-Salvado et al., 2006; Thebaudin et al. 1997).

Çizelge 2. 21. Diyet liflerinin çeşitleri ve kaynakları (Dülger and Şahan, 2011)

Çözüner Diyet Lifleri	Kaynak
Pektin	Tam tahıllar, elma, baklagiller, lahana, kök sebzeler
Gam	Yulaf ezmesi, kuru fasulye, baklagiller
Musilaj	Gıda katkıları
Çözünmeyen Diyet Lifleri	
Selüloz	Tam tahıllar, kepek, bezelye, kök sebzeler, fasulye, elma
Hemiselüloz	Kepek, tam tahıllar
Lignin	Sebzeler, un

Diyet liflerini glukoz ünitelerine parçalayan sindirim enzimleri insanlarda bulunmadığından (Kendall et al., 2010) bu bileşenler tamamen sindirilememekte ve dolayısı ile de emilememektedir. Ancak, bağırsakta fermentasyona uğradıktan sonra bir miktar enerji vermektedir (Dülger ve Şahan, 2011).

Diyet lifi kullanımının son yıllarda yaygınlaşma nedeni gelişmiş ülkelerde sık rastlanan “medeniyet hastalığı” denilen bazı hastalıklarla diyet lifi tüketimi arasında ilişki olduğunu öne süren hipotezlerdir. Günümüzde divertiküloz, kabızlık, hemoroid, kolon kanseri, şişmanlık, diyabet ve kalp damar hastalıklarına karşı diyet liflerin koruyucu etkisi kesin olarak bilinmektedir. Bu gerçek, toplumda diyet lifi içeriği yüksek olan gıdalara olan talebi artırmıştır (Buttriss and Stokes, 2008; Champ et al., 2003; Dülger ve Şahan, 2011; Kendall et al., 2010; Saura-Calixto, 1998; Sivam et al., 2010). Çizelge 2. 22’ de İngiltere’ de meyve, sebze, bakliyat ve tahıl gibi gıdalardaki lif içeriği ve günlük alınması gereken miktarlar cinsiyete ve yaşlara göre ayrılmıştır (Buttriss and Stokes, 2008). Bu miktar Japonya’da 20-35g, Amerika’da 20-35g, Avusturalya ve Yeni Zellanda’ da 25-30g ve Fransa’da ise 30-40g’dır (Sivam et al., 2010).

Çizelge 2. 22. Diyet lifinin günlük alınm miktarı ve kaynakları (Buttriss and Stokes, 2008)

Diyet lifi kaynakları, Toplam alım yüzdesi %	Çocuk 4-18 yaş		Yetişkin 19-64 yaş		Yaşlı 65+	
	Erkek	Kadın	Erkek	Kadın	Erkek	Kadın
Tahıl ve tahıl ürünleri	40	37	43	40	48	46
Sebzeler	17	18	20	21	20	21
Patates	17	17	13	13	13	11
Ara öğünler	6	7	7	3	1	2
Meyveler ve çerezler	7	9	9	9	10	12
Ortalama günlük alım	11.2g	9.7g	15.2g	12.6g	13.5g	11g

2.4.3. Diyet lifi analiz yöntemleri

Çizelge 2. 23. Diyet lifi analizi yöntemleri (Champ, 2003)

İsim	Metot	Ölçülenler
Ham lif veya Weende Metodu	Gravimetrik	Lignin ve selülozun çoğu
Van Soest Metodu	Gravimetrik	Selüloz, asitte çözülebilir hemiselüloz ve ligninin çoğu
Toplam Diyet Lifi-AOAC 985.29	Enzimatik-Gravimetrik	Çözülebilir ve çözilemeyen polisakkaritler ve lignin
Englyst metodu	Enzimatik kimyasal yada GLC veya HPLC	Nişasta olmayan polisakkarit
Uppsala metodu	Enzimatik-kimyasal	Nötral ve üronik asit kalıntıları ve Klason lignin
AOAC 995.16 AACC 32-33	Enzimatik	B-Glukan
Dirençli nişasta	Enzimatik	Dirençli nişasta
AOAC 2002-02 AACC 37.42	Enzimatik	Dirençli nişasta
AOAC 997.08	Enzimatik ve iyon değiştirme kromatografisi	Oligofruktan, inülin, frukto-oligosakkarit
AOAC, 2000.11	HPLC	Polidekstroz

2.4.3.1.Enzimatik-gravimetrik olmayan yöntemler

Diyet liflerinin analizi, ekstraksiyon metotları, enzimatik metotlar ve elverişsiz karbonhidrat metotları ile yapılmaktadır (Çizelge 2.23) Ekstraksiyon metotları; ham lif, ADL (asit deterjan lif) ve NDL (nötral deterjan lif) metotlarını içermektedir. Daha önceleri gıda ve yem analizlerinde rutin olarak belirlenen ham lif seyreltik asit ve bazla ekstraksiyon işleminden sonra geriye kalan kalıntıdır. Gıdaların selüloz ve lignin miktarını yansıtan bu metot çözünebilir besinsel lif miktarını ölçemediği için gıdaların besinsel lif içeriğinin tespiti için uygun değildir. Bunun nedeni birçok gıdada hemiselüloz ve çözünebilir besinsel lif miktarının yüksek olmasıdır. Diğer iki yöntemde ise gıdada bulunan protein, nişasta gibi sindirilebilir bileşenler sülfirik asit ile CTAB (setil trimetil amonyum bromat) gibi asit deterjanlar ve SDS (sodyum dodesil sülfat) ve EDTA (etilendiamin tetra asetik asit) gibi nötral deterjanlar ile muamele sonucu ayrılmaktadır. Çözünmeyen kalıntıdan kül miktarı çıkarıldığında geriye kalan

“deterjan lif” olarak tanımlanmaktadır. Hububat ve ürünlerinin analizi için NDL metodu kullanılmaktadır. Ancak yüksek oranda nişasta içeriğinin neden olabileceği problemler düşünülerek NDL metodu nişastanın α -amilaz enzimi ile parçalanmasını sağlayacak şekilde modifiye edilmiştir (Boyacıoğlu ve Boyacıoğlu, 1994; Köksel ve Özboy, 1993; Saldamlı, 2007).

2.4.3.2.Enzimatik-gravimetrik yöntemler

Enzimatik geliştirilmiş olan toplam diyet lifi analiz metodunda örnekteki nişasta ve proteinin uzaklaştırılması amacıyla ısıya dirençli amilaz, proteaz ve amiloglukosidaz enzimleri ile bir dizi enzimatik reaksiyon gerçekleştirilerek bu bileşenler ayrılır. Enzim tarafından parçalanmayan kısım alkol ile çöktürülür. Filtre edilerek alkol ve aseton ile yıkanır ve kurutulur. Elde edilen kalıntıdan kül miktarı çıkartıldığında geriye kalan kısım toplam diyet lifi olarak adlandırılır (AOAC, 1991 Boyacıoğlu ve Boyacıoğlu, 1994; Champ et al., 2003; Saldamlı, 2007). Ekstraksiyon işlemini takiben lifin ayrılması işlemi ile çözünür olan ve olmayan diyet lifinin kuru ağırlıkları bulunmaktadır. Santrifüjleme veya filtrasyon ile çözünür diyet lifi çözünür olmayan liften ayrılmakta ve diyaliz ile de enzimle muameleden sonra oluşan şekerler, tuzlar ve bazı hidrolitik ürünler gibi düşük molekül ağırlıklı maddeler uzaklaştırılmaktadır. Bu işlemlerden başka suda çözünür diyet lifi alkolle çöktürme, kurutma, çökeleği tartma, protein ve kül analizlerini takiben gerekli ağırlık düzeltmesi ile de tayin edilebilir (Boyacıoğlu ve Boyacıoğlu, 1994). Ancak inulin ve polidekstroz bu metodla tanınmaz. Ancak yeni prosedürler bu bileşiklerin çoğunu ölçmek için önerilmiştir (Champ et al., 2003):

- β -Glukanlar (AOAC 995,16; AACC yöntemi 32-23);
- Dirençli nişasta (AOAC 2002,02 ve AACC 37.42)
- Oligofruktan, inülin, frukto-oligosakkaritler (AOAC 997,08 ve 999,03)

• Polidekstroz AOAC 985,29 yöntemi ile ölçülmez, çünkü tam olarak %80 etil alkol ile çöktürülemez. Besinlerdeki polidekstrozu ölçmek için kullanılan HPLC metodu ilk eylem olarak kabul edilmiştir ve atanmış AOCC numarası 2000,11'dir (Champ et al., 2003).

Bu nedenle, bileşikleri ölçmek için kullanılan spesifik yöntemler tamamen AOCC tarafından kabul edilmiş değildir. Bu metodlardan hiç biri aynı anda bütün sindirilemeyen oligosakkaritleri ölçmemektedir. Gıdalarda diyet lifi analizi için kullanılan AOAC metodu (AOAC 985,29 ve 991,43) hücre duvarındaki polisakaritleri, bozulmuş amiloz tipi dirençli nişastaların bir kısmını, gamları, musilajları ve lignini ölçmektedir (Champ et al., 2003).

2.4.3.3.Enzimatik- kimyasal yöntemler

Enzimatik-kimyasal yöntemler bölümü enzimatik kalorimetrik ve enzimatik GLC, HPLC metodları içermektedir. “Uppsala Metodu” nötr ve üronik asitlik miktarının ve Klason lignin miktarının belirlenmesini ilgilendirir. Nişasta uzaklaştıktan sonra, çözülebilir lif %80 etanol içinde çökeltilir. Çözünür ve çözünmez lifler sülfürik asit ile hidrolize edilir. Nötr şekerler ise GLC veya HPLC ile belirlenir ama üronik asit kolorimetrik metodla belirlenir. Son olarak, Klason lignini gravimetrik olarak ölçülür (Champ et al., 2003).

Diyet lifi polisakkaritlerinin kimyasal yapısı bunların monosakkarit kompozisyonunu analizlemek suretiyle tayin edilmektedir. Hemiselülozlar derişik olmayan asit hidroliziyle basit şekerlerine dönüştürülebilir ve oluşan basit şekerler yüksek basınçlı sıvı kromatografisi veya daha yaygın olarak gaz kromatografisiyle tayin edilebilir. Hemiselülozların asit hidrolizi için genellikle sülfürik asit tercih edilmektedir (Boyacıoğlu ve Boyacıoğlu, 1994).

Üronik asitler dekarboksilasyon işlemi ve bunun sonucunda oluşan karbondioksitin ölçülmesiyle tayin edilebilir. Üronik asitlerin renkli bileşikler vermesi sonucu spektrofotometrik tayinleri yapılmaktadır (Boyacıoğlu ve Boyacıoğlu, 1994).

2.4.4. Diyet liflerinin sağlık üzerindeki etkileri

Diyet liflerinin insan sağlığındaki rolü birkaç ana başlık altında incelenebilir;

2.4.4.1. Diyet liflerinin bağırsak fonksiyonlarındaki rolü

Bağırsak fonksiyonlarını incelemekte yaygın olarak kullanılan kriterlerden dışkı ağırlığı ve transport süresi diyetle bulunan diyet lifi miktarı ile önemli derecede ilgilidir. Diyet lifi tüketiminin artışı ile dışkı miktarının arttığı ve

transport süresinin kısaldığı birçok araştırmacı tarafından belirlenmiştir. Dışkı ağırlığındaki artış esas olarak diyet liflerinin su tutma özellikleri ile ilgilidir. Dışkı miktarı üzerine etkili olan diğer bir faktör fermentasyon ürünlerinin bağladığı su miktarıdır (Dülger ve Şahan, 2011; Saldamlı, 2007). Fermente olabilen diyet liflerin varlığında dışkı miktarı bakteri hücrelerinin ağırlığındaki artışa paralel olarak artarken (Buttriss and Stokes, 2008; Saldamlı, 2007), fermente olmayan diyet liflerinin varlığında bu parçalanmayan maddeler su bağlayarak artışa neden olmaktadır (Saldamlı, 2007). Diyet liflerin parçalanması sırasında oluşan kısa zincirli yağ asitlerinin dışkı ağırlığını artırdığı ve transport süresini kısalttığı şeklinde görüşlerde vardır. Ayrıca lif izolatlarının üretimi amacıyla yapılan ekstraksiyon, kurutma, öğütme gibi işlemlerin diyet liflerin yapısında değişikliğe neden olduğu ve onların fizyolojik özelliklerini etkilediği belirtilmiştir. Örneğin iri partiküllü buğday kepeğinin dışkı ağırlığını artırma ve transport süresini kısaltma bakımından ince kepeğe göre daha etkin olduğu belirlenmiştir (Dülger ve Şahan, 2011; Saldamlı, 2007). Dışkının bağırsaktan geçiş hızı birkaç nedenle önemlidir. Eğer besinler bağırsaklardan hızlı geçerse besinler ve su absorpsiyonu azalacaktır. Transport süresinin uzaması durumunda ise, bağırsak florasının gıda kalıntıları tamamen fermente edebileceği ve bakterilerin oluşturabileceği toksik ürünlerde artış olabileceği ve bu durumun gastrointestinal sistemde bazı rahatsızlıklara neden olabileceği bildirilmektedir.

Konstipasyon (kabızlık) çok sık rastlanan bağırsak fonksiyonu düzensizliklerinden birisidir. Konstipasyon durumunda dışkı sert ve miktarı az, atımı güç, transport süresi uzundur. Diyet liflerinin rahatlatıcı etkisi dışkı miktarını ve su miktarını artırıp yumuşak dışkı oluşumunu sağlamasıdır. Bu durum hemoroid ve varikoz ven için de önleyici rol oynamaktadır. Bağırsaktaki hareketin yavaşlaması sonucu artan basınç bağırsak duvarının dışa doğru kese şeklinde çıkıntı yapmasına neden olur. Divertiküloz denen bu keselerin sayıca artarak iltihaplanması ise divertikülit denen hatalığa neden olmaktadır. Hastalık genellikle karnın sol alt bölgesinde ağrı, ishal veya konstipasyon ve gaz (bağırsaklarda) gibi belirtilerle ortaya çıkar. Bu hastalığın düşük seviyede diyet lifi alımı ile ilişkili olduğu düşünülmektedir. Kolon kanserinin nedenleri arasında çevresel faktörlerin ve diyetin özellikle de diyet lifi alımındaki yetersizliğin üzerinde durulmaktadır (Saldamlı, 2007). Kolon kanserinin ortaya çıkabilmesi için dokunun yeterli süre karsinojen madde ile teması gerekir. Bu maddelerin büyük bir kısmı bağırsaktaki mikroorganizmaların diyetle bulunan bazı maddeleri parçalaması sonucu oluşmasıdır. Bazı araştırmacılar düşük seviyede diyet lifi alımı nedeniyle dışkı ilerleme hızının azaldığını ve bağırsakta daha uzun kalan

karsinojen maddelerin etkisini gösterebileceğini öne sürmektedir. Ayrıca diyet liflerince zengin bir diyet mikrobiyel parçalanma ile karsinojen maddelerin konsantrasyonunu düşürerek koruyucu rol oynamaktadır (Buttriss and Stokes, 2008; Dülger ve Şahan, 2011; Saldamlı, 2007).

Ayrıca çözünür lifler suyu absorblayarak midenin boşalmasını geciktirmekte ve uzun süre doyumluk hissi yaratmaktadırlar (Buttriss and Stokes, 2008; Dülger ve Şahan, 2011). Ayrıca diyet lifi içeren gıdaların çiğnenmesinin uzun süre alması nedeniyle de tokluk hissi yaratmaktadır. Diyet lifi içeren diyet bol su ile desteklendiğinde daha uzun süre tokluk yaratacağı bilinmektedir (Dülger ve Şahan, 2011).

2.4.4.2. Diyet lifleri ile serum lipidlerinin ilişkileri

Gelişmiş ülkelerde arteriosklerotik hastalıkların görülme sıklığı artış göstermektedir. Diyet lifi tüketiminin bu hastalıklardaki koruyucu rolü farklı şekillerde olmaktadır. Örneğin diyet liflerince zengin gıdaların fazlaca tüketilmesi durumunda diyetdeki enerji sağlayıcı maddelerin yoğunluğu azalmakta, buna karşın hayvansal kaynaklı gıdalar ve yağ daha az tüketilmektedir. Serumdaki yüksek kolesterol seviyesinin bu tür hastalıklar için risk teşkil ettiği düşünülürse diyet lifi artırımının etkisinin önemli olabileceği anlaşılabılır. Yağ metabolizmasında rol oynayan safra asitleri karaciğerde kolesterolden sentezlenmekte olup, vücutta devredilerek portal kan dolaşım sistemi ile karaciğere dönmektedir. Eğer safra asitleri lifler tarafından absorbe edilirse, geriye dönmeyip dışkı ile atılmaktadır. Bu kayıp kandaki kolesterolün karaciğerde safra asitlerine dönüştürülmesi ile karşılanmakta ve serum kolesterol seviyesi düşmektedir. Bu konuda farklı görüşler olsa da diyet liflerinin çözünür ve çözünmeyen formlarının vücuttaki fonksiyonlarının farklı olduğu ve çözünür diyet liflerin serum kolesterolü üzerine azaltıcı etki yaptığı bildirilmektedir (Villanueva-Suarez et al., 2003).

2.4.4.3. Diyet liflerinin karbonhidrat metabolizmasındaki rolü

Diyet lifi eksikliği ile ilişkili olduğu düşünülen rahatsızlıklardan biri de diyabettir. Çünkü diyet lifi içeriği bakımından zengin bir diyet yerini yağ ve şeker bakımından zengin bir diyete bırakırsa, fazla kilo alımına neden olmaktadır. Bunun da erişkinle şeker hastalığına neden olan etkenlerden biri olduğu bilinmektedir. Yüksek oranda diyet lifi tüketiminin serum glukoz düzeyini ve

insülin gereksinimini düşürerek diyabetli bireylerde yarar sağladığı bilinmektedir (Buttriss and Stokes, 2008; Saldamlı, 2007).

2.4.4.4. Diyet lifleri ile mineral absorpsiyonu arasındaki ilişkiler

Diyet lifi içeriği yüksek gıdalar rafine gıdalara göre genellikle daha yüksek düzeyde mineral madde içerdikleri (örneğin tahıl kepeği) için vücuda alınan mineral madde miktarını artırır. Diğer taraftan diyet lifi içeriği yüksek gıdalar tüketildikçe dışkı ile atılan mineral madde miktarı da artmaktadır. Araştırmalarda mineral maddelerin biyoyararışlılığının birçok faktöre bağlı olduğu saptanmıştır, diyetdeki lif miktarı ve tipinin, özellikle de lifteki fitat içeriğinin önemi üzerinde durulmuştur. Örneğin çözünebilen liflerin mineral dengesi üzerine çözünmeyen lifler kadar etki yapmadığı belirtilmektedir. Ayrıca belirli bir miktarda kepekli ekmekle beslenen bireylerde Fe, Zn, Ca absorpsiyonunda önemli bir değişiklik olmadığı daha yüksek düzeylerde kepek tüketiminin ise bu minerallerin dengesini olumsuz yönde etkilediği bildirilmiştir. Bu minerallerin biyoyararışlılığı üzerine besinsel liflerin etkisi göz önüne alınarak günde ortalama 15-20 g diyet lifi alımının halk sağlığı için güvenilir bir değer olduğu kabul edilmektedir (Saldamlı, 2007).

2.4.4.5. Diyet lifleri ile kalp hastalıkları arasındaki ilişki

Pereira et al (2004) yaptıkları çalışmada, Avrupa ve Amerika'dan toplam 10 hasta kullanmışlardır. Günlük 10 g diyet lifi tüketimi sonucunda koroner kalp hastalığına yakalanma riskinde %14'lük bir azalma gözlenmiş, koroner kalp hastalığından kaynaklanan ölümlerde ise %27' lik bir azalma gözlenmiştir.

2.5. Ultrason

Duyulabilen ses aralığının dışında olan frekanslardaki ses dalgalarına ultrason denir. Ses frekansı Hertz (1 devir/saniye) ile ifade edilir. 20 Hz ile 20 Khz arasında yayılan frekanslar duyma eşiği içerisinde yer almaktadır. Ultrason uygulamalarının yapıldığı frekans değerleri ise 20kHz ile 100kHz arasındadır (Yılmaz, 2011). Bu dalgalar bulundukları ortama bağlı olarak (katı, sıvı ve gaz) farklı titreşimde ve hızda yayılırlar. Ses dalgası bir ortamda yayılırken; ortamın parçacıkları, dalga hareket doğrultusu boyunca yoğunluk ve hacim değişiklikleri oluşturarak titreşirler. Bu parçacık hareketi, dalga hareketinin yönüne dik olan enine dalga hareketindeki durumun tersidir (Halliday and Resnick, 1992).

Ultrasonik indüklemenin mekanik etkisi olarak, kütle transferinin arttırılarak çözücülerin hücrelere etki etmesi olarak gösterilebilir. Ekstraksiyon esnasında ultrasonik (ses dalgaları) hücre duvarına etki etmekte ve bileşenlerin bırakılmasına olanak sağlamaktadır. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile yapılan çalışmalarda ultrasoniğin mekaniksel etkisi sonucu hücre duvarının yıkıldığı ve bundan kaynaklı olarak bileşenlerin serbest kaldığı kanıtlanmıştır (Wang, 2006).

Frekanslarına göre, boyuna mekanik dalgalar üç gruba ayrılır.

1-) İşitilebilir dalgalar (sonic): İnsan kulağının duyarlık sınırı içinde olan ses dalgalarıdır. Bu dalgalar 20 Hz ile 20.000 Hz frekansları arasındadır. Bu sesler değişik yollarla yaratılabilir; müzik aletleriyle, boğazdaki ses telleriyle ve hoparlör ile.

2-) Ses altı dalgalar (infrasonic) dalgalar; işitilebilir mertebenin altındaki frekansta olan boyuna dalgalardır. Deprem dalgaları bu dalgalara örnektir.

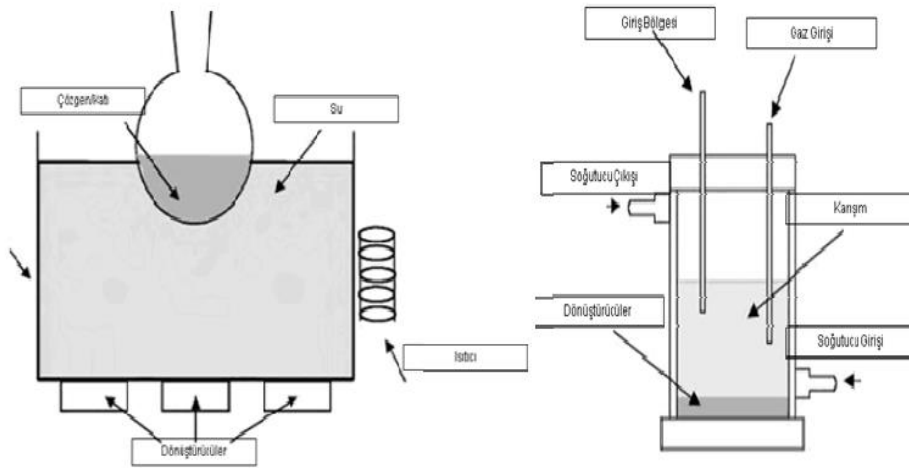
3-) Ses üstü dalgalar (ultrasonic) dalgalar; işitilebilir mertebenin üstündeki frekansları olan boyuna dalgalardır. Bu değer görünür ışık dalgalarının boyu ile aynı büyüklüktedir (Erte, 2007).

Ses basınç dalgaları halinde ortama dağılır. Sesin gerçek etkinin görülebilmesi için sıvı ortam içinde aktarılması gerekmektedir. Çünkü sesin havadan suya geçişi aynı verimlilikte etki yaratamamaktadır. Ses enejinin bir türüdür. Ortamdaki partikülleri hareket ettirerek kinetik enerjiye dönüşür (Yılmaz, 2011).

Ultrason verimine çözenin (yüzey gerilimi, vizkozitesi, buhar basıncı), sıcaklığın ve dış basıncın etkisi büyüktür (Yılmaz, 2011). Bitkiye özgü nem oranı, tanecik büyüklüğü ve kullanılan çözücü gibi faktörler yanında, frekans, sıcaklık ve zaman gibi faktörlerde ultrasonik ekstraksiyon verimini etkilemektedir. Pahalı olmaması, basit olması, ekstraksiyon kinetiğinin hızlı olması ve ısıya duyalı bileşiklerin ekstrakte edilebilir olması bu metodun avantajları olarak belirtilebilir (Wang, 2006).

2.5.1.Ultrason enerjisinin faydalanan cihazlar

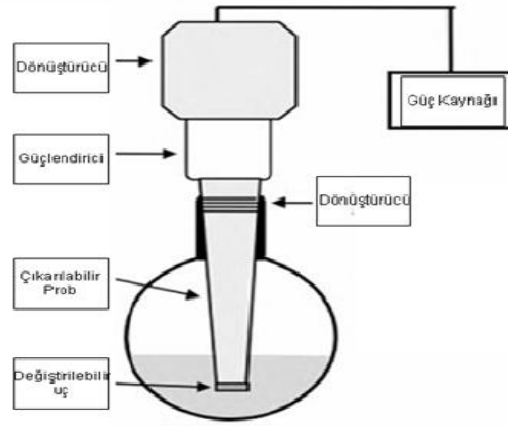
Ses dalgasını ortama yaymak için elektrik enerjisinden ses üreten cihazlar kullanılır. Belirli bir frekansla çalışan bu cihazlar alternatif akımı, bir dönüştürücü sayesinde mekanik titreşimlere dönüştürürler. Genel anlamda bu cihazlar etkilerine ve kullanım alanlarına göre ultrasonik prob ve ultrasonik banyo olarak adlandırılmaktadır (Yılmaz, 2011).



Şekil 2. 22. Ultrasonik banyo.

Birçok çalışmada ultrasonik banyonun (Şekil 2.22) kullanıldığı görülmektedir. Bunun sebebi, ses dalgalarının sıvı ortama daha homojen yayılabilmesi ve sistemin özel bir adaptasyon gerektirmemesi şeklinde açıklanabilir. Ancak, sadece sabit frekansta çalışabilmesi, prob uygulamalarına göre daha az akustik şiddet uygulanabilmesi, zayıf sıcaklık kontrolü bu uygulamaların dezavantajlı yönleridir (Yılmaz, 2011).

Ultrasonik prob (Şekil 2.23) uygulamalarında ise kayıp yaşamadan yüksek enerjinin ortama aktarılabilmesi, kontrol edilebilir enerji aktarımına bağlı olarak ultrason gücünden daha etkin faydalanmanın mümkün olması bu sistemi avantajlı kılmaktadır. Ancak ultrasonik problarda, sabit frekans, sıcaklık kontrolünün çok zor oluşu, radikallerin oluşma ihtimali ve etalik yüzeylerde erozyon oluşumuna bağlı olarak metal kontaminasyonu sebebi ile kullanım dezavantajlı olabilmektedir. Ultrasonik prob uygulamalarında akustik şiddet, prob tipine ve çapına bağlı olarak çeşitlilik göstermektedir (Yılmaz, 2011).



Şekil 2. 23. Ultrasonik prob.

Ultrason destekli ekstraksiyonun verimi maddenin doğal yapısına bağlıdır.

2.5.2. Ultrasonun Kullanım Alanları

Ultrasonun kullanım alanları Çizelge 2.24 verilmiştir (Erte, 2007).

Çizelge 2. 24. Ultrasonun kullanım alanları (Erte, 2007)

Ultrasonun Kullanıldığı alanlar	
Atomizasyon	Aşınma
Hücre bozulması	Temizleme
Kristal büyümesi	Kömür-Yağ karışımları
Kristalizasyon	Kesme
Köpük giderme	Tozların ayrışması
Gaz giderme	Sondaj yapma
Depolimerizasyon	Yankı tarama kesfi(mesafe tayini)
Katıların dispersiyonu	Erozyon
Kurutma	Metal yorulması testi
Emülsiyonlaştırma	Kusur dedektörü
Ekstraksiyon	Görüntüleme
Filtrasyon	Medikal içine çekiciler
Yüzdürme	Metal-parça arıtma
Homojenleştirme	Metal boru çizimi
Sonokimya	Metallerin bozucu olmayan testleri
Kimyasal tepkimeler için uyarıcı	Fizik tedavisi

Çizelge 2.25’ te ultrasonun gıdalardaki uygulamaları özetlenmiştir. Mevcut uygulamalardan ekstraksiyon işlemi günümüzde yaygın olarak kullanılmakta olan yöntemlerdir (Tavman vd., 2009).

Çizelge 2. 25. Ultrasonun gıdalarda kullanımı (Tavman vd., 2009)

Ekstrakte edilen ürün	Ekstrakte edilen bileşenler	Ultrason tipi	Güç	Frekans	Çözücü tipi	Sıcaklık	Süre
Buğday kepeği	Fenolik bileşenler	Ultrasonik banyo	250 W	40 kHz	Ön denemelerde: %70 metanol, %70 etanol, %70 aseton Esas denemede: %20-%95 (v/v) arasında etanol	33-40-50-60-67 °C	11-15-20-25-29 dakika
Hindistan cevizi kabuğu tozu	Fenolik bileşenler	Ultrasonik banyo	150 W	25 kHz	%50 (v/v) etanol-su karışımı	30-45-60 °C	20-40-60 dakika
Hindistan cevizi kabuğu tozu	Fenolik bileşenler	Ultrasonik banyo	150 W	25 kHz	%50 (v/v) etanol-su karışımı	30 °C	20-40-60 dakika
Pirina	Fenolik bileşenler	Ultrasonik prob	450 W	25 kHz	su/metanol (3:1) akış hızı: 2mL/dk	Oda sıcaklığı	13 dakika
Biberiye	Karnosik asit	Ultrasonik prob Ultrasonik banyo	-	20 kHz 40 kHz	Butanone Etanol Etil asetat	25-35-50 °C 47-53 °C	30-60-120-180 dakika 15-30-45 dakika
Adaçayı	Cineole, Thujone Borneol	Ultrasonik prob Ultrasonik banyo	300 W 130 W	20 kHz 37-42 kHz	%65'lik etanol	8-33 °C 20-30-50 °C	12 saat 2 saat
Ilex paraguariensis yaprakları	Organik bileşenler	Ultrasonik banyo	90 W	40 kHz	n-hekzan metanol	25-75 °C aralığı	60-180 dakika
Ilex paraguariensis yaprakları	Organik bileşenler	Ultrasonik banyo	90 W	40 kHz	Hekzan, toluen dikromometane etilacetate, aseton , metanol	75 °C	Hekzan ve metanol için 180 dakika
Ginseng kökü	Saponin	Ultrasonik prob Ultrasonik banyo	600 W 810 W	20 kHz 38.5 kHz	Metanol Suyala doyurulmuş n- butanol ve %10 metanol içeren su (hac.%)	25-27 °C 38-39 °C	1-2 saat
Erik	Fenolik fitokimya-sallar	Ultrason destekli metot	-	-	%80 sulu metanol	-	20 dakika sürekli N2 gazı purge sistemiyle
Gala elması	Fenolik fitokimya-sallar	Ultrason destekli metot	-	-	%80 sulu metanol	-	20 dakika sürekli N2 gazı purge sistemiyle
Zeytin yaprağı	Biyofenoller	Ultrasonik prob	450W	20 kHz,	%70-90 etanol Akış hızı: 4-6 ml/dk	25-40 °C	6-30 dakika
Japon soforası	Rutin	Ultrasonik prob	27 W	20 kHz	Su Metanol	Oda sıcaklığı (23 °C)	200 dakika

2.5.3. Ultrasonik Ekstraksiyonun Avantajları

Ultrasonik gücün kullanımının temizleme, homojenizasyon, emülsifikasyon, ekstraksiyon, kristalizasyon, pastörizasyon, gaz giderme, köpük giderme, enzimlerin aktivasyonu, partikül küçültme, vizkozite değiştirme gibi işlemlerde önemli etkileri olduğu bilinmektedir. Ultrason uygulamaları konusunda yapılan çalışmalar gıda maddeleri işlemedeki kullanılma potansiyeli nedeniyle son yıllarda artış göstermiştir (Yılmaz, 2011).

Ultrason destekli ekstraksiyon sistemi ucuz, basit ve verimli olması nedeniyle geleneksel ekstraksiyon tekniklerine iyi bir alternatiftir. Ultrasonun katı-sıvı ekstraksiyonunda kullanılmasının başlıca yararı, sağladığı verim artışıdır. Ayrıca ultrason, düşük sıcaklıklarda da etkin olarak uygulanabildiğinden sıcaklığa duyarlı maddelerin ekstrakte edilmesini mümkün kılmaktadır (Yılmaz, 2011).

Ultrasonun doğal ürünlerin ekstraksiyonunda kullanılabilir olması, enerji tasarrufu sağlaması, ekstraksiyon süresini kısaltması, verimi artırması gibi avantajlar sağlaması sebebi ile kullanımı son yıllarda yaygınlaşmaktadır (Yılmaz, 2011).

Ultrasonik etkiye maruz kalan bitkisel dokularda fiziksel değişimler meydana gelmektedir. Ultrason etkisiyle hücre duvarları hasar görerek doku içindeki ekstrakte edilebilir bileşenlerin ortaya çıkması hızlandırılmakta böylece difüzyon da kolaylaşmaktadır (Yılmaz, 2011).

3. MATERYAL VE METOT

3.1. Materyal

3.1.1. Fındık zarı ve keçiboynuzu örneklerinin temini ve muhafazası

Yan ürün olarak elde edilen fındık zarı ve üretim artığı olan keçiboynuzu, toz halinde ilgili işletmelerden temin edilmiştir. Temin edildikten sonra örnekler +4 °C’ de işleninceye kadar muhafaza edilmiştir.

3.1.2. Kullanılan kimyasallar

Standartlar;

(-)epikateşin (Sigma Aldrich E1753), mirisitin (Sigma M6760), trans-sinamik asit (Sigma Aldrich 133767), kafeik asit (Sigma, C0625), ferulik asit (Fluka, 42280), şirinjik asit (Sigma, S6881), naringenin (Sigma, N1376), p-kumarik asit (Sigma, C9008), kuersetin (Sigma, 337951), rutin (Sigma, R5143), (+) kateşin (Fluka, 22110), gallik asit (Sigma, G7384), arabinoz (Merck,101492), ksiloz (Merck, 108689), mannoz (Merck, 4440), galaktoz (Merck, 3455) ve glukoz(Merck, 4074).

Kimyasallar;

Folin-Ciocalteau fenol reaktifi (Sigma-Aldrich, E9252), Na₂CO₃ (J.T. Baker, 2024), DPPH (2,2 difenil,1,pikrilhidrazil) (Sigma, D9132), β-karoten (Roche, 303420), Linoleik asit (Sigma L1376), Tween 40 (Sigma P1504), Sodyum Dodesil sülfat (Merck 817034), Aseton (Merck 100014), Etanol (Merck 100983), Hekzan (Merck 104368), H₂SO₄ (Merck 100713), Na₂HPO₄ (Merck, 106566), NaOH (Merck, 106469) HCl (Merck 100317) α-amilaz (Sigma A3306), pankreatin (Sigma P7545), amiloglukosidaz (Sigma A9913), Ba(OH)₂(Merck 101737), Metil kırmızısı (Sigma, 250198) , H₂BO₃(Sigma, 703087), Brom Cresol Green (Sigma, 114359), 3-fenil fenol (Sigma Aldrich 262250), Sülfamik asit (Sigma Aldrich 383120), D-galakturnik asit (Sigma Aldrich-Fluka 48280),

Kromatografik saflıkta dereceli çözücüler;

Metanol (Labscan, A17C11), asetonitril (Sigma, 34851), asetik asit (Sigma 320099, ultra saf su kullanılmıştır.

3.1.3. Kullanılan alet ve ekipmanlar

Etüv (OV/160/CLAD/F/EC/DI, İngiltere)

Vakumlu etüv (Gallenkamp, İngiltere)

Su Banyosu (Clifton)

Analitik Terazî (Sartorius, Almanya)

Saf su cihazı (Zeener Power 1)

Varian Cary 50 Bio UV-Vis Spektrofotometre (Avustralya)

Ultrasonik prob (Hielscher UP400S, Almanya)

Yüksek Basınç Sıvı Kromatografisi (HPLC) (Agilent 1200, ABD)

Kolon μ -Bondapak C18 3.9 x 300 mm 10 μ m Agilent Tech

Kjeldahl Protein Cihazı Yakma Ünitesi (Gerhardt Kjeldatherm)

Kjeldahl Protein Cihazı Destilasyon Ünitesi (Gerhardt Vapodest 20)

Kül fırını

3.2. Metot

3.2.1. Nem tayini

Fındık zarı örneklerinin nem içerikleri, “Kuruyemişlerde Nem Tayini” metoduna göre hesaplanmıştır (AOAC, 925.40, 2006).

Keçiboynuzu örneği şekerce zengin gıdalar olduklarından yüksek sıcaklıkta karamelize olabilmektedir. Bu nedenle nem tayini vakumlu etüvde 70 °C’ de “Meyvelerde nem tayini” metoduna göre yapılmıştır (AOAC, 920.151A, 1995). Ancak bu sıcaklıkta kuruma çok uzun sürdüğünden kuruma işlemi vakumlu kurutma dolabında yapılarak süre kısaltılabilir.

Metoda göre;

- Toz halinde olan örnekler 5 g olarak 0.001 g hassasiyetle tartılmıştır.

- Örnekler, daha önceden sabit tartıma gelen tartım kapları içerisine koyulup, 70 °C±1 °C’ de sabit sıcaklıkta tutulabilen vakumlu etüve 100 mm Hg basınç altında yerleştirilmiştir.

- Örnekler 1 hafta sonra etüvden çıkarılıp, ortam sıcaklığına gelmesi için desikatörlerde 30 dakika bekletilmiştir.

- Tartım alındıktan sonra örnekler tekrar etüve yerleştirilip, 1 gün daha kurutulmuştur (8 gün).

Örnek nem içerikleri ise aşağıdaki formülle hesaplanmıştır;

$$\% \text{ Nem} = [(\text{Örnek ilk ağırlık} - \text{Örnek son ağırlık, g}) / (\text{Örnek ilk ağırlık, g})] * 100$$

3.2.2. Kül tayini

Fındık zarı ve keçiboynuzu örneklerinde kül tayini TS ISO 5984 (2009) numaralı “Hayvan Yemlerinde Kül Tayini” metoduna göre yapılmıştır.

Metoda göre,

- Örnekler toz halinde olduğunda örnek hazırlama söz konusu olmamıştır.
- Kül kabı (Kroze) iyice yıkanıp kurutulmuş, sabit tartıma getirilip darası alınmıştır.
- Toz halindeki örnek 5 ± 0.001 g olarak tartılmıştır.
- Ön yakmak suretiyle, kül fırınında başlangıçta karşılaşılabilecek köpürme ve sıçrama gibi olumsuzlukları kontrol altında tutmaya çalışmaktadırlar.
- Ön yakma uygulanmış kroze kül fırınına yerleştirilip 500- 550 °C’ de yakıldıktan sonra bir desikatörde soğutulup tartılarak darası mg duyarlılıkla saptanır.

Örnek kül miktarları aşağıdaki formülle hesaplanmıştır;

Yaş ağırlıkta kül oranı, % = (Örneğin yakması sonucu kroze ağırlığı- Krozenin darası, g) / Tartılan örnek miktarı, g)*100

Kuru ağırlıkta kül oranı, %= [(Yaş ağırlıkta kül, %)/ (Örneğin toplam kuru madde içeriği, %)]*100

3.2.3. Protein tayini

Fındık zarı örneklerinde toplam protein tayini AOAC 950.48 (2005) numaralı “Kuruyemişlerde ve kuruyemiş ürünlerinde protein tayini” metoduna göre yapılmıştır.

Keçiboynuzunda ise AOAC 920.152 (2005) numaralı “ Meyvelerde toplam protein tayini” metoduna göre yapılmıştır.

- 1 ± 0.001 g örnek hassas olarak külsüz filtre kağıdına tartılır ve reaksiyon tüpüne konulur. Tüp yüzeyinde örnek kalıntısı olmamaya dikkat edilmelidir.

- Üzerine 1.5 spatül katalizör karışımı ve 13 ml derişik H_2SO_4 ilave edildikten sonra $480\text{ }^{\circ}C$ ’ deki ısıtıcıya yerleştirilerek yakma başlatılır. Yarım saatte bir sıcaklığı $50\text{ }^{\circ}C$ arttırmak suretiyle kademeli yakma uygulanır, böylece köpürme engellenir.

- Yakma tamamlandıktan sonra tüp içerisine 50 ml saf su ilave edilerek destilasyon ünitesine alınır.

- Destilatın toplanacağı erlenmayer içerisine 25 ml borik asit eklenir ve cihaza yerleştirilir.

- Cihaz çalıştırılır, 6 dakika sonunda erlenmayer içerisinde toplanan destilat titrasyona hazırdır.

- Titrasyon 0.1 N HCl ile yapılır, renk yeşilden borik asidin rengine döndüğünde titrasyon sonlandırılır. Hacim kaydedilir.

Örnek protein miktarı ise aşağıdaki formülle hesaplanmıştır;

$$\% \text{ Protein} = [(S - S_{\text{kör}}) * F_{\text{HCl}} * 0.0014 * K * 100] / m_{\text{örnek}}$$

S= Sarfiyat

$S_{k\ddot{o}r}$ = yerli asitse 0.5 ml, yabancı asitse 0.2 ml

F=HCl faktörü

K=Katsayı, Kuruyemişler için, 5.30; meyveler için 6.25.

$m_{\ddot{o}rnek}$ =alınan örnek miktarı

3.2.4. Yağ tayini

Fındık zarı ve keçiboynuzu örneklerinde bileşimin belirlenmesinde ve daha sonraki analizlerde kullanılmak üzere yağ miktarının bilinmesi gerektiğinden yağ tayini Folch, 1957 metoduna göre yapılmıştır.

Metoda göre;

- 4 g örnek tartılmıştır.
- 80 ml kloroform/metanol (2:1v/v) eklenmiştir.
- 15- 20 dakika orbital karıştırıcıda karıştırıldıktan sonra ayırma hunisine aktarılmıştır.
- Ayırma hunisindeyken g başına 4 ml saf su eklenmiştir.
- Karışım 2 saat ayırma hunisinde beklemiştir.
- Süzme işlemi Whatman No: 1 filtre kağıdından yapılmıştır.
- Ayırma hunisinde kalan katı kütleden ekstrakte edilemeyen yağı uzaklaştırmak için tekrar 80 ml kloroform/ metanol çözeltisi ve saf su eklenmiştir.
- Tekrar 2 saat bekledikten sonra süzme işlemi tekrar uygulanmış süzüntüler birleştirilmiştir.
- Örnekte kalan solvent 40 °C’de döner evaporatörde uzaklaştırılmıştır.

- Daha sonra sabit tartıma gelene kadar 105 °C etüvde bekletilmiştir.

Örnek yağ oranı ise aşağıdaki formülle hesaplanmıştır;

$$\text{Yağ oranı, \%} = (\text{Son tartım} - \text{Dara, g}) / \text{Tartılan örnek miktarı, g}) * 100$$

3.2.5. Fenolik bileşik analizleri

3.2.5.1. Ön işlemler

Analizlerde kullanılacak fındık zarı örnekleri muhafaza edildiği soğutucudan alınarak, daha etkili sonuç elde edebilmek için yağ uzaklaştırma işlemi uygulanmıştır. 5 g alınan fındık zarı örnekleri, 6 saat hekzan (10 ml x3) ile oda sıcaklığında yağının uzaklaştırılması sağlanmıştır. Bu işlem verimli olması açısından 3 kez tekrarlanmış ve hekzan süzme yoluyla uzaklaştırılmıştır (Shahidi et al., 2007).

3.2.5.2. Ekstraksiyon işlemi

3.2.5.2.1. Klasik ekstraksiyon

Yağı alınmış olan fındık zarının 5 g'ı (elüatlar), 50 ml %80' lik metanol-su karışımı ile 30 dakika 50 °C'de ekstraksiyona tabi tutulmuştur. Bu işlem 3 kez tekrarlanmıştır ve her birinden elde edilen süzüntüler birleştirilerek analizlerde kullanılmıştır (Abe et al., 2010)

Keçiboynuzu örneklerinin 10 g'ı soğutucudan alınarak ekstraksiyon sıvısı olarak seçilen %80'lik metanol-su karışımının 50 ml si ile karıştırılmıştır. 30 °C su banyosunda 20 dakika ekstraksiyona tabi tutulmuştur. Bu işlem 3 kez tekrarlanmıştır ve her birinden elde edilen süzüntüler birleştirilerek analizlerde kullanılmıştır (Markis and Kefalas, 2004).

Ekstraksiyon işlemi tamamen kapalı kaplarda yapılarak olası buharlaşma sonucu ekstraksiyon sıvısı kaybının en az miktarda olması amaçlanmıştır. Ekstraksiyon işlemi sonunda elüatlar analizlerde kullanılmak üzere süzölmüştür, 3 kez tekrarlanmış ve işlem 2 paralel olarak yapılmıştır (Abe et al., 2010; Markis and Kefalas, 2004).

3.2.5.2.2 Ultrasonik ekstraksiyon

Yağı alınmış olan fındık zarının 5 g'ı, 50 ml %80'lik metanol-su karışımı ile 50 °C'de ultrasonik ekstraksiyon için optimum verimin tespiti için 5, 10, 15, 20 ve 30 dakika ekstraksiyona tabi tutulmuştur (Abe et al., 2010; Mandalari et al., 2010).

Analizlere de kullanılacak olan keçiboynuzu örneğinden 10 g alınarak ekstraksiyon sıvısı olarak seçilen %80'lik metanol-su karışımının 50ml'si ile karıştırılmıştır. Daha sonra 30 °C'de yine optimum verim elde etmek için 5, 10, 15, 20 ve 30 dakika ultrasonik ekstraksiyona tabi tutulmuştur (Mandalari et al., 2010; Markis and Kefalas, 2004).

Uygulama şekli klasik ekstraksiyondaki gibi 3 kez tekrarlanmış ve süzüntüler birleştirilmiştir. İşlem 2 paralel olarak gerçekleşmiştir (Abe et al., 2010; Mandalari et al., 2010; Markis and Kefalas, 2004).

3.2.5.3 Toplam fenolik madde analizi

Fındık zarı ve keçiboynuzu örneklerinden elde edilen klasik ve ultrasonik ekstraktlarda toplam fenolik madde miktarı analizi Folin-Ciocalteu (FC) metodu (Singleton and Rossi, 1965) ile gallik asit ve kateşin cinsinden hesaplanmıştır.

Metoda göre;

- 50 µl örnek ekstraktı ya da standart çözeltisi üzerine 250 µl FC reaktifi eklenmiştir.
- Bu karışım oda koşullarında, karanlıkta 5 dk bekletilmiştir.
- Bu sürenin sonunda üzerine 750 µl %7'lik Na₂CO₃ çözeltisi eklenmiştir. Bu şekilde fenolik hidroksil gruplarının hidrojenlerini suya vermeleri sağlanmıştır.
- Bu karışım saf su ile 5 ml'ye tamamlanmıştır.
- Karışım 120 dakika boyunca oda sıcaklığında, karanlıkta reaksiyona bırakılmıştır.

- Örnek ve standartların 765 nm dalga boyunda absorbansları ölçülmüştür.
- Kör çözelti olarak ise 50 µl ekstrakt yerine %80'lik metanol ilave edilmiştir.
- Toplam fenolik madde miktarı kateşin ve gallik asit eşdeğeri olarak standartlar kullanılarak elde edilen kalibrasyon eğrisinden hesaplanmıştır.

Kateşin ve Gallik Asit Standart Eğrisinin Hazırlanması:

Fındık zarı ve keçiboynuzu örneklerinden elde edilen klasik ve ultrasonik ekstraktlarda toplam fenolik madde miktarı için öncelikle kateşin (500ppm) ve gallik asit stok çözeltisi (500 ppm) hazırlanmıştır. Bu stok çözeltiden elde edilen ara stok çözeltilerden değişik konsantrasyonlarda standart çözeltileri hazırlanmıştır. Bu standartlara toplam fenolik madde miktarı için uygulanmıştır. Konsantrasyona karşılık gelen absorbans değerleri lineer regresyon denklemi ($y=a+bx$) aracılığı ile hesaplanmıştır. Sonrasında bu değerler üzerinden seyreltme faktörleri de göz önünde bulundurularak sonuçlar mg Gallik Asit Eşdeğeri / gram kurumadde örnek (mg GAE / g KM) ve mg Kateşin Eşdeğeri/ gram kurumadde örnek (mg CE/ g KM) cinsinden ifade edilmiştir.

3.2.5.4 Antioksidan tayin metotları

3.2.5.4.1. DPPH ile antioksidan tayin metotları

Fındık zarı ve keçiboynuzu örneklerinden elde edilen klasik ve optimum verim alınan ultrasonik ekstraktlarda antioksidan kapasitelerinin ölçümü daha önce yapılan çalışmalar dikkate alınarak DPPH radikal indirgeme aktivitesi metoduna göre yapılmıştır (Brand-Williams et al., 1995).

Metoda göre;

- 6×10^{-5} M DPPH radikali saf metanolde günlük olarak hazırlanmıştır.
- 100 µl örnek ekstraktı ya da standart üzerine 2 ml metanolik DPPH eklenmiştir.
- Elde edilen bu karışım 20 dakika karanlıkta bekletilmiştir.

- Süre sonunda 515 nm dalga boyunda absorbanslar okunmuştur.
- Ayrıca kör çözelti olarak saf metanol kullanılmıştır.
- Kontrol çözeltisi için ise 100µl ekstrakt yerine aynı miktarda saf su eklenmiştir.
- Örnek ekstraktlarının antioksidan kapasiteleri, değişik konsantrasyonlarda hazırlanmış gallik asit çözeltileri (10-300 ppm) ile elde edilen kalibrasyon eğrisine göre hesaplanmıştır.

- Ayrıca antioksidan aktivite % olarak ifade edilmiştir.

$$\%AA = 100 * (1 - ((A_0 - A_t) / (A_0^0 - A_t^0)))$$

A_0 = Örneğin başlangıç absorbansı

A_t = Örneğin 20 dakika sonundaki absorbansı

A_0^0 = Kontrolün başlangıç absorbansı

A_t^0 = Kontrolün 20 dakika sonundaki absorbansı

3.2.5.4.2. β-karoten linoleat ile antioksidan tayin yöntemleri

Fındık zarı ve keçiyoynuzu örneklerinden elde edilen klasik ve optimum verim alınan ultrasonik ekstraktlarda antioksidan kapasitelerinin ölçümü için bu analiz Alasalvar et al. (2006); Kumazawa et al. (2002) ve Shahidi et al. (2007) metotlarının modifiye edilmesiyle gerçekleştirilmiştir.

Metoda göre;

- 25 mg β-karoten 5 ml kloroformda çözülmüştür.
- β-karoten çözeltisinden 3 ml alınmıştır ve azot altında kloroform uzaklaştırılmıştır.
- 40 mg linoleik asit, 400 mg Tween 80 ve 100 ml saf su β-karoten çözeltisinin üzerine eklenmiştir.

- Karışım orbital karıştırıcıda 5 dakika karıştırılmıştır.
- Emülsiyonun 3 ml'si 2 ml'lik örnek ekstraktının üzerine eklenmiştir.
- Örnekler 50 °C' lik su banyosunda 2 saat bekledikten sonra 470 nm dalga boyunda absorbanslar okunmuştur.
- Kontrol çözeltisi için 2 ml ekstrakt yerine %80'lik metanol eklenmiştir.
- Kör çözelti içinse β -karotensiz emülsiyon kullanılmaktadır.

Bu yöntemle belli bir konsantrasyon altındaki gallik asit standardından veri alınmamıştır. Bunun yerine literatürde de kullanılan antioksidan aktivite (% AA) olarak bir hesaplama yapılmıştır.

$$\%AA = 100 * (1 - ((A_0 - A_t) / (A_0^0 - A_t^0)))$$

A_0 =Örneğin başlangıç absorbansı

A_t =Örneğin 2 saat sonundaki absorbansı

A_0^0 = Kontrolün başlangıç absorbansı

A_t^0 = Kontrolün 2 saat sonundaki absorbansı

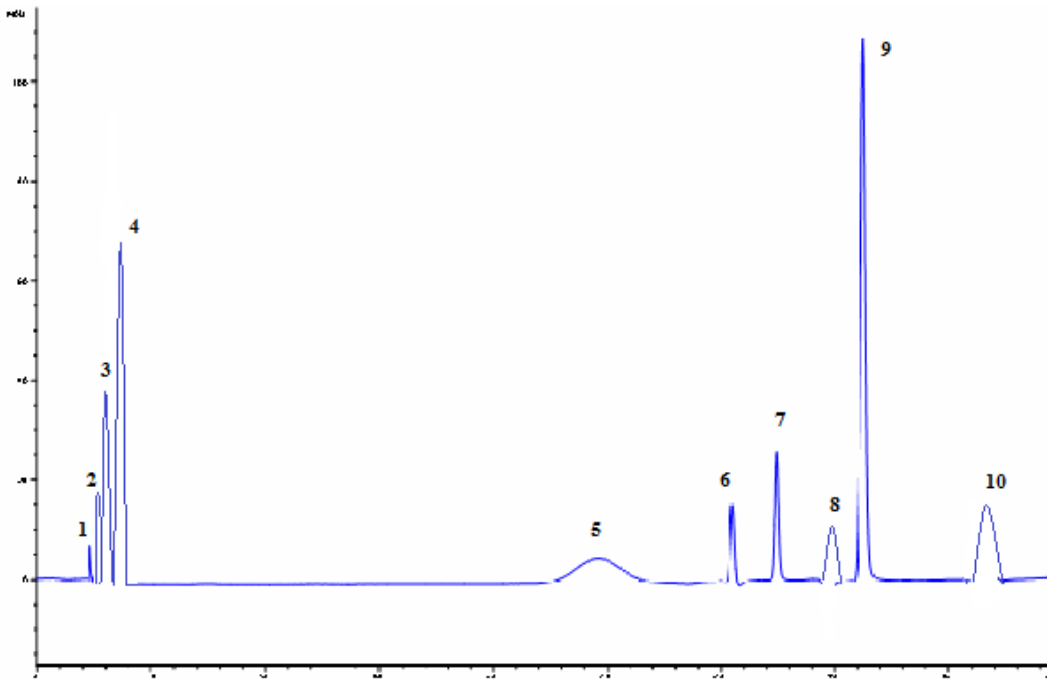
3.2.5.5. Fenolik bileşiklerin HPLC ile analizi

Fındık zarı ve keçiboynuzu örneklerinde (-) epikateşin, mirisetin, sinnamik asit, kafeik asit, ferulik asit, şirinjik asit, naringin, p-kumarik asit, kuersetin ve rutin bileşiklerinin kalitatif ve kantitatif tayinleri HPLC ile yapılmıştır. HPLC analizleri dereceli elüsyon programı ile gerçekleştirilmiştir (Çizelge 3.1).

Çizelge 3. 1. HPLC dereceli elüsyon programı (Monagas et al., 2009)

Zaman (dakika)	A	B
0	100	0
55	20	80
57	10	90
70	10	90
80	5	95
90	0	100
95	100	0

Elüsyon çözeltisi olarak çözücü A ve B olarak isimlendirilen ikili çözücü sistemi kullanılmıştır. Bu gruptan çözücü A %2 asetik asit, %98 saf su içermektedir. Bunun yanında çözücü B %2 asetik asit, %73 saf su % 25 asetonitril içermektedir. Ayrıca akış hızı 1ml/dk, sıcaklık 40 °C, enjeksiyon hacmi 5µl olarak belirlenmiştir. Bunun yanı sıra standartların maksimum absorbanları dikkate alınarak 254, 270, 280 ve 370 nm dalga boylarında çalışılmıştır (Monagas et al., 2009).

**Şekil 3. 1.** HPLC standart karışım kromotogramı (1. kafeik, 2. şirincik, 3. –epikateşin, 4. ferulik, 5. sinnamik, 6. mirisetik, 7. naringenin, 8. kuersetin, 9. p-kumarik, 10-rutin)

Fındık zarı ve keçiyoynuzu örneklerinin HPLC ile analizinde hazırlanan metanolik ekstraktlar kullanılmıştır. Örnekler ve analizde kullanılan standartlar 0,45 µm Agilent mikrofiltreden geçirildikten sonra HPLC için uygun viallere konularak cihaza yerleştirilmiştir.

3.2.6. Diyet Lifi analizleri

3.2.6.1. Hücre duvarı polisakkaritleri

Örneklerinde diyet lifi içeriğine paralel olarak yapılan bir analizdir. Fındık zarı ve keçiyoynuzu örneklerinde doğrudan analiz yapılmıştır.

Metoda göre;

- 20.5 g örnek tartılmıştır.
- %1.5 sodyum dodesil sülfat çözeltisinden 45 ml ile 2 dakika karıştırılmıştır.
- Vakumla süzme işlemi uygulanmıştır.
- Süzüldükten sonra %0.5'lik sodyum dodesil sülfat çözeltisinden 25 ml ile 2 kere süzme işlemi yapılmıştır.
- Daha sonra 50 ml su ile 2 kere yıkama yapılmıştır.
- Aseton (10 ml x2) ve etanolle (30mlx2) yıkama yapılmıştır.
- Kalan miktar sabit tartıma geldikten sonra tartım alınmıştır (Mandalari et al., 2010)

$$\% \text{ HDP} = [(\text{Örnek ilk ağırlık} - \text{Örnek son ağırlık, g}) / (\text{Örnek ilk ağırlık, g})] * 100$$

3.2.6.2. Toplam diyet lifi içeriği

Fındık zarı örneği %5'ten daha fazla yağ içerdiği için örnekteki yağ uzaklaştırılır. Yağ uzaklaştırma işlemi, fenolik bileşik analizleri için uygulanan

şekilde gerçekleştirilmiştir. Keçiboynuzu örneklerine ise yağ içeriği düşük olduğu için yağ uzaklaştırma işlemi uygulanmamıştır.

3.2.6.2.1. Klasik yolla diyet lifi analizi

Metoda göre;

- Yağı uzaklaştırılmış örnekten 1 ± 0.1 g ($m_1 - m_2$) tartılmıştır.
- Üzerine 50 ml fosfat tamponu eklenmiştir ve pH 6.0 ± 0.1 ' a ayarlanmıştır.
- 50 µl ısıya dayanıklı α -amilaz çözeltisi eklenmiştir ve 95- 100 °C'de 30 dakika su banyosunda 5 dakikada bir karıştırılarak bekletilmiştir.
- Çözelti oda sıcaklığına soğutulmuştur.
- 10 ml 0.275 N NaOH eklenerek pH 7.5 ± 0.1 ' e ayarlanmıştır. pH, pH metre ile kontrol edilmiştir.
- 100 µl pankreatin çözeltisi eklenmiştir ve 60 °C'de 30 dakika su banyosunda karıştırılarak bekletilmiştir.
- Oda sıcaklığına soğutulmuştur.
- 10 ml 0.325N HCl eklenerek pH 4.5 ± 0.2 'ye ayarlanmıştır. pH, pH metre ile kontrol edilmiştir.
- 200 µl amiloglukosidaz çözeltisi eklenmiştir ve 60 °C'de 30 dakika su banyosunda karıştırılarak bekletilmiştir.
- 60 °C' de önceden ısıtılmış 280 ml %95 etanol ile örnek yıkanmıştır.
- Çözelti ağzı kapatılarak 1 saat bekletilmiştir.
- Vakum yardımı ile süzme işlemi yapılmıştır.
- Çökelek %78' lik etanol (20ml x3), %95 etanol (10mlx2) ve aseton (10mlx2) ile yıkanmıştır.

- 105 °C' de sabit tartıma gelinceye kadar etüvde bekletilmiştir.
- Tartım alınmıştır (R_1-R_2).
- Daha sonra örneklerde kül (k_1-k_2) analizi yapılmıştır (AOAC, 985.29, 1985).

$$\text{Diyet lifi (\%)} = [(((R_1+R_2)/2) - ((k_1+k_2)/2) / ((m_1+m_2)/2)] * 100$$

3.2.6.2.2. Ultrasonik yolla diyet lifi analizi

AOAC, 985.29, (1985) metodu keçiyoynuzu ve yağı uzaklaştırılmış fındık zarı örneklerine uygulanmıştır. Ancak enzim uygulanması sırasında su banyosu yerine ultrasonik su banyosu kullanılmıştır ve ultrasonik su banyosunda işlem süresi 5, 15 ve 30 dakikadır (Chen et al., 2011).

3.2.6.3. Çözünabilir ve çözünemeyen diyet lifi içeriği

Keçiyoynuzu ve yağı uzaklaştırılmış fındık zarı örneklerinde çözünabilir ve çözünemeyen diyet lifi içeriği AOAC 991. 43 metodunu modifiye ederek gerçekleştirilmiştir. (AOAC, 991. 43 ,1991).

Metoda göre;

- Yağı uzaklaştırılmış örnekten 1 ± 0.1 g (m_3-m_4) tartılmıştır.
- Üzerine 50 ml fosfat tamponu eklenmiştir ve pH 6.0 ± 0.1 ' a ayarlanmıştır.
- 50 µl ısıya dayanıklı α -amilaz çözeltisi eklenmiştir ve 95- 100 °C' de 30 dakika su banyosunda 5 dakikada bir karıştırılarak bekletilmiştir.
- Çözelti oda sıcaklığına soğutulmuştur.
- 10 ml su eklenerek pH 7.5 ± 0.1 ' e ayarlanmıştır. pH, pH metre ile kontrol edilmiştir.
- 100 µl pankreatin çözeltisi eklenmiştir ve 60 °C' de 30 dakika su banyosunda karıştırılarak bekletilmiştir.

- Oda sıcaklığına soğutulmuştur.
- 5 ml 0.561N HCl eklenerek pH 4.1- 4.8'e ayarlanmıştır. pH, pH metre ile kontrol edilmiştir (pH kontrol etmek için %5 NaOH veya %5 HCl kullanılmıştır).
- 200 µl amiloglukosidaz çözeltisi eklenmiştir ve 60 °C' de 30 dakika su banyosunda karıştırılarak bekletilmiştir.
- Vakumlu süzme yapılmıştır.
- Çökelek önceden 70 °C' ye ısıtılmış saf su ile (10mlx2) yıkanır.
- Çökelek ile çözünmeyen diyet lifi, çözelti ile ise çözünen diyet lif analizi yapılmıştır.

Çözünmeyen diyet lifi

- Çökelek % 95' lik etanol (10 ml x 2) ve aseton (10 ml x2) ile yıkanmıştır.
- 105 °C' de sabit tartıma gelinceye kadar etüvde bekletilmiştir.
- Tartım alınmıştır (R₃-R₄).
- Daha sonra örneklerde kül (k₃-k₄) analizi yapılmıştır.

$$\% \text{ Çözünmeyen Diyet Lif} = [((R_3+R_4)/2 - ((k_3+ k_4)/2)) / ((m_3+m_4)/2)]$$

Çözünen diyet lifi

- Çözelti üzerine önceden 60 °C' ye ısıtılmış %95' lik etanolden 225 ml eklenmiştir ve diyet lifinin çöktürülmesi sağlanmıştır.
- Çözelti ağzı kapatılarak 1 saat bekletilmiştir.
- Vakum yardımı ile süzme işlemi yapılmıştır.
- Çökelek %78' lik etanol (15ml x3), %95 etanol (10mlx2) ve aseton (10mlx3) ile yıkanmıştır.
- 105 °C' de sabit tartıma gelinceye kadar etüvde bekletilmiştir.

- Tartım alınmıştır (R_5-R_6).
- Daha sonra örneklerde kül ($k_5- k_6$) analizi yapılmıştır.

$$\% \text{ Çözünen Diyet Lif} = [((R_5+R_6)/2 - ((k_5+ k_6)/2)] / [(m_3+m_4)/2]]$$

3.2.6.4. HPLC ile diyet lifinin tanımlanması

Diyet lifi içeriğinin HPLC ile tanımlanmasında; nötral şeker analizi, üronik asit ve lignin analizinden faydalanılır. Nötral şeker analizi HPLC ile yapılırken, üronik asit içeriği spektrofotometrik, lignin analizi ise gravimetrik yöntemle yapılır (Englyst et al., 1994; Villanueva-Sevilla et al., 2003). Analizlerin yapılması için diyet lifi eldelerinde ultrasonik ve klasik yöntem uygulanmıştır ve daha önce belirtilen toplam diyet lifi metodundaki enzim uygulamaları gerçekleştirilmiştir. Enzimlerin ultrasonik olarak uygulanmasında optimum süre olarak seçilen süre kullanılmıştır.

3.2.6.4.1. Nötral şeker analizi

Fındık zarı ve keçiboynuzu örneklerinde nötral şeker analizinin yapılması için elde edilen diyet liflerinde HPLC öncesi ön hazırlık işlemi uygulanmıştır (Uçar and Balaban, 2003).

Metoda göre;

- Elde edilen diyet lifinden 100 mg tartılmıştır. Asitlendirme öncesi örnek 15 dakika buzdolabında bekletilmiştir.
- %77' lik H_2SO_4 'ün 1 ml' si yavaş yavaş örnek üzerine eklenmiştir (Hazırlanan çözelti kullanmadan önce 1 saat buzdolabında kalmıştır).
- Kapağı kapalı olarak buzdolabında 12-14h bekletilmiştir.
- 1 sonraki gün %25' lik H_2SO_4 'ün 1 ml' si ile karıştırılmıştır.
- Oda sıcaklığına gelmesi için kapağı kapalı olarak beklenilmiştir.
- 55 °C' de etüve yerleştirilerek 2 saat beklenmiştir.
- Etüve konduktan 15 dakika sonra karıştırılmıştır.

- Daha sonra oda sıcaklığına soğutulduktan sonra 10 ml su eklenmiştir.
- 95 °C’de su banyosuna yerleştirilmiş ve 1 saat su banyosunda bekletilmiştir.
- Oda sıcaklığına geldikten sonra vakumla süzme yapılmıştır.
- Süzüntü saf su ile 100 ml’ ye tamamlanmıştır (Hidrolizat).
- Hidrolizatın 50 ml’ si 250 ml’lik erlene aktarılmıştır.
- 20 ± 0.5 mg $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 250 ml’lik başka bir erlene tartılır ve 100 ml destile su ile çözülmüştür.
- 2 erlende 80-85 °C’ de su banyosuna 5 dakika bekletilmiştir
- Erlenler su banyosundayken hidrolizata 1 damla metil kırmızısı indikatörü eklenmiştir.
- İşlem 20 dakika sürmek koşuluyla $\text{Ba}(\text{OH})_2$ hidrolizatın üzerine 25’ er ml olarak eklenmiştir.
- 1 saat dinlendirme sonucunda $\text{Ba}(\text{OH})_2$ safsızlıklarla beraber çökmüştür.
- Vakumlu evaporatörde konsantre edilen örnek 20 ml ultra saf suda asetonitril karışımında çözülmüştür.
- 0. 45 μm filtreden geçirilerek HPLC’ ye verilmiştir.

Arabinoz, ksiloz, mannoz, galaktoz ve glukoz bileşiklerinin kalitatif ve kantitatif tayinleri HPLC ile yapılmıştır. HPLC analizlerinde mobil faz olarak % 75 asetonitril kullanılmıştır. Akış hızı 1ml/dak., sıcaklık 20 °C, enjeksiyon hacmi 10 μl ve çalışma süresi 20 dakikadır (Hışıl, 1984).

3.2.6.4.2. Üronik asit içeriği

Fındık zarı ve keçiboynuzu örneklerinden elde edilen liflerde üronik asit içeriği m-hidroksidifenil metodu ile D-galakturonik asit standardı kullanarak belirlenmiştir (Melton and Smith, 2001).

- Örneklerden 0,005 g kadar bir tüp içine tartılarak üzerlerine 2 mL konsantre sülfürik asit eklenmiş ve buz içine yerleştirilerek 20 dk karıştırılmıştır.
- Toplam hacim 10 mL olana kadar distile su ile seyreltilmiştir.
- Örnekler 10 dakika 2000g'de santrifüj edilerek sıvı kısımdan 400 µL alınmıştır.
- Bu kısım 40 µl 4 M sulfamik asit/potasyum sulfamat çözeltisi (pH 1,6) ile karıştırılmıştır.
- Üzerine sülfürik asit içinde hazırlanmış 2,4 mL 75 mM sodyum tetraborat eklenmiş ve 100 °C su banyosu içinde 20 dakika kaynatılmıştır.
- Örnekler oda sıcaklığına kadar soğutulduktan sonra 80 µL m-hidroksidifenol çözeltisi eklenmiştir.
- Kontrol de m-hidroksidifenol çözeltisi yerine 80 µL %0,5'lik NaOH eklenerek yapılmıştır.
- Örnekler 10 dakika oda sıcaklığında inkübe edildikten sonra oluşan pembe renk spektrofotometrede 525 nm'de okunmuştur.

D-galakturonik asit Standart Eğrisinin Hazırlanması:

Fındık zarı ve keçiboynuzu örneklerinde üronik asit içeriğinin saptanması için D-galakturonik asit stok çözeltisi (1000 ppm'lik) hazırlanmıştır. Bu stok çözeltiden elde edilen ara stok çözeltilerden değişik konsantrasyonlarda (10- 1000 ppm) standart çözeltileri hazırlanmıştır. Bu standartlar üronik asit içeriği için uygulanmıştır. Konsantrasyona karşılık gelen absorbans değerleri lineer regresyon denklemi ($y=a+bx$) aracılığı ile hesaplanmıştır. Sonrasında bu değerler üzerinden seyreltme faktörleri de göz önünde bulundurularak sonuçlar ifade edilmiştir.

3.2.6.4.3. Klason lignin analizi

Fındık zarı ve keçiboynuzu örneklerinden elde edilen liflerde lignin miktarının tespiti için "Klason lignin" metodu modifiye edilmiştir (Mandalari et al., 2010; Yaşar, 2002).

- 0,1 g homojenize materyale, 1,5 ml %72 lik H_2SO_4 ilave edilmiştir.
- 20-25 °C’de 24 saat süreyle hidroliz uygulanmıştır.
- Bu süre sonunda içeriğe 18,5 ml deionize su ilave edildikten sonra 2 saat süreyle kaynatılmıştır.
- Santrifüj işlemi sonucu lignin kalıntı olarak elde edilmiştir.
- 105±2 °C’de kurutulan ligninin miktarı, tam kuru materyal yüzdesi olarak belirlenmiştir.

$$\% \text{ Lignin} = [(\text{Örnek ilk ağırlık} - \text{Örnek son ağırlık, g}) / (\text{Örnek ilk ağırlık, g})] * 100$$

3.2.7. İstatistiksel Analiz

İstatistiksel açıdan değerlendirme SPSS (v. 16) programı ile ANOVA ve Duncan testleri uygulanarak yapılmıştır ($p < 0,05$). İkili karşılaştırmalarda ise bağımsız örneklem t-test uygulanmıştır.

4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

4.1. Nem Tayini

Fındık zarı ve keçiboynuzu örneklerinde nem tayini yapılmıştır. Çizelge 4.1’ de örneklerin nem miktarları verilmiştir. Analizler 2 tekrarlı olarak gerçekleştirilmiş ve sonuçlar standart sapmaları ile birlikte verilmiştir.

Çizelge 4. 1. Fındık zarı ve keçiboynuzu örnekleri için nem içerikleri.

Örnek	% Nem
Fındık zarı	5.70±0.06
Keçiboynuzu	10.59±0.26

Çizelge 4. 1 de, fındık zarında % 5.70, keçiboynuzu örneğinde ise nem içeriği % 10. 59 olarak görülmektedir.

Daha önce yapılmış Kornsteiner et al. (2006)’ nın yaptığı çalışmada zarlı fındıktaki nem içeriği %3.7 olarak bulunmuştur. Abe et al. (2010) farklı kuruyemişlerde nem tayini yapmışlardır. Bu çalışma sonucunda kavrulmuş fındıktaki nem içeriği %1’ den az bulunmuştur. Köksal et al. (2006) Türkiye’ de yetişen farklı fındık türlerinde nem tayini yapmışlardır ve 17 farklı çeşit fındık türünün nem içeriği %2.49- 5.25 arasında bulmuşlardır. Yurttas et al. (2000) ise Türk ve Amerikan fındıklarında nem tayini yapmışlardır ve sırasıyla %4.9 ve %6.6 bulmuşlardır. Açar et al (2009) farklı kavrulma süresi sonucunda fındıktaki nem içeriğini tayin etmişlerdir. Bu çalışma sonucunda fındık 0, 10, 30 ve 60 dakika kavrulmuştur ve nem içeriğinin kavrulma süresiyle ters orantılı olduğu görülmüştür. Sonuçlar sırasıyla %6.0, %4.1, %1.8 ve %1.8 olarak bulunmuştur. Arcan and Yemenicioğlu (2009) fındıktaki nem içeriğini 44 g/100g, kurutulmuş fındık zarındaki ise 4.2 g/100 g olarak bulmuşlardır. Alasalvar et al. (2003) tombul fındıktaki nem içeriğini %3.90 olarak tanımlanmıştır. Anil (2007) fındık zarındaki nem içeriğini %11.86 olarak bulmuşlardır. Locatelli et al. (2010) fındık zarının farklı kavrulma koşulları sonucundaki ortalama nem içeriğini tanımlamışlardır. 180 °C’ de 10 dakika kavrulduğunda nem içeriği %11.89, 180 °C’ de 20 dakika kavrulduğunda ise %7.71 olduğunu bulunmuştur. Ancak bu sonuçlar fındığın kavrulma koşullarına göre değişebildiğinden bir genelleme yapılamamaktadır.

Karkacier ve Artık (1995) keçiboynuzunun nem içeriğini %8.1-%8.7 arasında bulmuşlardır. Avallone et al. (1997) İtalya'daki farklı keçiboynuzu örneklerinde yaptıkları nem tayini sonucunda 8 farklı çeşitte nem içeriklerini % 6-10 arasında bulmuşlardır. Turhan ve Karhan (2012) yaptıkları çalışmada keçiboynuzunun nem içeriğinin %8- 9 arasında olduğunu tanımlanmıştır.

4.2. Kül Tayini

Fındık zarı ve keçiboynuzu örneklerinde kül tayini yapılmıştır. Çizelge 4.2' de örneklerin kül miktarları verilmiştir. Analizler 2 tekrarlı olarak gerçekleştirilmiş ve sonuçlar standart sapmaları ile birlikte verilmiştir.

Çizelge 4. 2. Fındık zarı ve keçiboynuzu örnekleri için kül içerikleri.

Örnek	Kül (Yaş ağırlıkta) (g/100g)	% Kül (Kuru ağırlıkta) (g/100g)
Fındık zarı	1.98±0.1	2.10±0.11
Keçiboynuzu	5.00±0.8	5.60±0.91

Çizelge 4. 2 de, yaş ağırlıkta fındık zarında %1.98, keçiboynuzu örneğinde ise kül oranı %5.00 olarak görülmektedir. Kuru ağırlıkta ise fındık zarında %2.1 iken, keçiboynuzunda %5.6' dır.

Alasalvar et al. (2003) tombul fındık için yaptıkları kompozisyon tanımlamasında kül içeriğini yaş üründe %2.24 olarak bulmuşlardır. Yurttaş et al. (2000) ise Türk fındıklarında kül içeriğini yaş üründe %2.1 Amerikan fındıklarında ise %2.3 olarak bulmuşlardır. Köksal et al. (2006) ise Türkiye'deki 17 farklı fındık çeşidinde kül içeriğini tanımlamışlardır ve kül içeriği yaş üründe %1.87-2.72 arasında bulunmuştur. Locatelli et al. (2010) yaptıkları çalışmada kuru üründe fındık zarının ortalama kül oranının kavrulma süresine göre değiştiği ve daha uzun kavrulma sonucunda kül miktarının daha yüksek olduğunu bulmuşlardır. 180 °C 10 dakika kavrulma sonucunda kül miktarı %1.91 iken 30 dakika sonucunda ise %2.52' dir. Anil (2007) ise fındık zarındaki kül içeriğini yine kuru üründe %1.98 olarak bulmuştur. Ancak bu sonuçlar fındığın kavrulma koşullarına göre değişebildiğinden bir genelleme yapılamamaktadır.

Turhan ve Karhan (2012) nın yaptığı çalışmada keçiyoynuzu meyvesinde yaş üründe kül içeriğini % 2-3 olarak tespit etmişlerdir. Karkacier ve Artık (1995) keçiyoynuzundaki kül içeriğinin yaş üründe % 2.09-2.88 aralığında olduğunu belirlemişlerdir. Avallone et al. (1997) İtalya’ da 8 farklı keçiyoynuzu çeşidinde kuru üründe kül oranının %1- 6 oranında olduğunu tespit etmişlerdir.

4.3. Protein Tayini

Fındık zarı ve keçiyoynuzu örneklerinde protein tayini yapılmıştır. Çizelge 4.3’ de örneklerin protein miktarları verilmiştir. Analizler 2 tekrarlı olarak gerçekleştirilmiş ve sonuçlar standart sapmaları ile birlikte verilmiştir.

Çizelge 4. 3. Fındık zarı ve keçiyoynuzu örnekleri için protein içerikleri.

Örnek	Protein miktarı (Yaş üründe) (g/100g)	% Protein miktarı (Kuru üründe) (g/100g)
Fındık zarı	8.26±0.51	8.72±0.55
Keçiyoynuzu	6.51±0.3	7.16±0.17

Çizelge 4.3’ de, yaş üründe fındık zarı örneğinde %8.26, keçiyoynuzu örneğinde ise %6.51 protein olduğu tespit edilmiştir.

Alasalvar et al. (2003) tombul fındık için 100 g örneğin 15.35 g’ ının protein olduğunu tespit etmişlerdir. Köksal et al. (2006) ise 17 farklı Türk fındıkları çeşidinde protein miktarının % 11.7- 20.8 arasında değiştiğini belirlemişlerdir. Türk ve Amerikan fındıklarının karşılaştıran başka bir çalışmada ise protein içeriği Türk fındığında %13.3 olarak bulunurken, Amerikan fındıklarında %14.9 olarak bulunmuştur (Yurttas et al., 2000). Anil (2007) ise fındık zarında yaptığı çalışma sonucunda fındık zarındaki protein içeriğini %7.57 olarak bulurken, Locatelli et al. (2010) ise kavurma sürelerine göre kuru üründe %9.02 (180 °C, 10 dakika) ve %10.42 (180 °C, 20 dakika) olarak bulmuşlardır. Ancak bu sonuçlar fındığın kavrulma koşullarına göre değişebildiğinden bir genelleme yapılamamaktadır.

Turhan ve Kayhan (2012) keçiyoynuzu meyvesinin protein oranını %4- 6 arasında bulurken, Avallone et al. (1997)’ de yaptıkları çalışmada İtalya’ daki 8 farklı çeşit keçiyoynuzunda protein içeriğini kuru üründe %1- 5 arasında bulmuşlardır. Ayaz et al. (2007) yaptıkları çalışmada keçiyoynuzundaki protein

içeriğini 4.45 g/ 100g kuru ürün olarak bulmuşlardır. Bernardo-Gil et al. (2011) ise keçiboynuzu çekirdeklerinde protein içeriğini 100 g kuru üründe 6.3 g olarak bulmuşlardır.

4.4. Yağ tayini

Fındık zarı ve keçiboynuzu örneklerinde yağ tayini yapılmıştır. Çizelge 4.4’ de örneklerin yağ miktarları verilmiştir. Analizler 2 tekrarlı olarak gerçekleştirilmiş ve sonuçlar standart sapmaları ile birlikte verilmiştir.

Çizelge 4. 4. Fındık zarı ve keçiboynuzu örnekleri için yağ tayini.

Örnek	Yağ miktarı (Yaş ürün) (g/100)	Yağ miktarı (Kuru ürün) (g/100g)
Fındık zarı	16.05±1.33	17.04±1.42
Keçiboynuzu	3.49±0.03	3.90±0.03

Çizelge 4.4’ de, yağ üründe fındık zarı örneğinde yağ miktarı %16.05, keçiboynuzu örneğinde ise %3.49’ dur. Kuru üründe ise fındık zarında %17.04 iken, keçiboynuzunda %3.90’ dır.

Alasalvar et al. (2003) tombul fındıkta yaptıkları çalışma sonucunda yağ içeriğini yaş üründe %61.21 olarak bulmuşlardır. Köksal et al. (2006) ise 17 farklı fındık çeşidinde yaptıkları çalışmada fındık içeriğini %56.07- 68.07 arasında bulmuşlardır. Anil (2007) ise fındık zarındaki yağ içeriğini yaş üründe %9.13 olarak bulmuşlardır. Locatelli et al. (2010) ise farklı kavurma sürelerinde İtalyan fındığı olan ‘Nocciola Piemonte PGI’ nı incelemişlerdir ve kuru üründe %39.48 (180 °C, 10 dakika) ve %37.41 (180 °C, 20 dakika) olarak bulmuşlardır. Ancak bu sonuçlar fındığın kavrulma koşullarına göre değişebildiğinden bir genelleme yapılamamaktadır.

Hajaji et al. (2010) yaptıkları çalışmada keçiboynuzu meyvesinin yaklaşık %0.6 ham yağ içerdiğini, Turhan ve Karhan (2012) ise keçiboynuzundaki ham yağın %0.2-0.4 arasında olduğunu belirtmişlerdir. Avallone et al. (1997)’ nin 8 farklı İtalyan keçiboynuzlarında yaptıkları çalışmada yağ içeriği kuru üründe %0.4-0.8 arasında bulunmuştur. Aynı çalışmada keçiboynuzu çekirdeği ve keçiboynuzu tohumlarında da yağ tayini yapılmış ve sonuçlar kuru üründe sırasıyla %1.1, %2.8 olarak bulunmuştur.

Karbonhidrat miktarı 100' den nem, kül, protein ve yağ içeriği toplamının çıkartılması ile hesaplanmıştır. Yapılan bileşim analizleri özetlenecek olursa (Çizelge 4.5);

Çizelge 4. 5. Örneklerin kimyasal bileşimi (g/100g yaş ürün)

	Fındık zarı	Keçiboynuzu
Nem (g/100g örnek)	5.70	10.59
Protein (g/100g örnek)	8.26	6.51
Kül (g/100g örnek)	1.98	5.00
Yağ (g/100g örnek)	16.05	3.49
Karbonhidrat (g/100g örnek)	68.01	74.41

4.5. Fenolik bileşik analizleri

4.5.1 Toplam Fenolik Madde Analizi

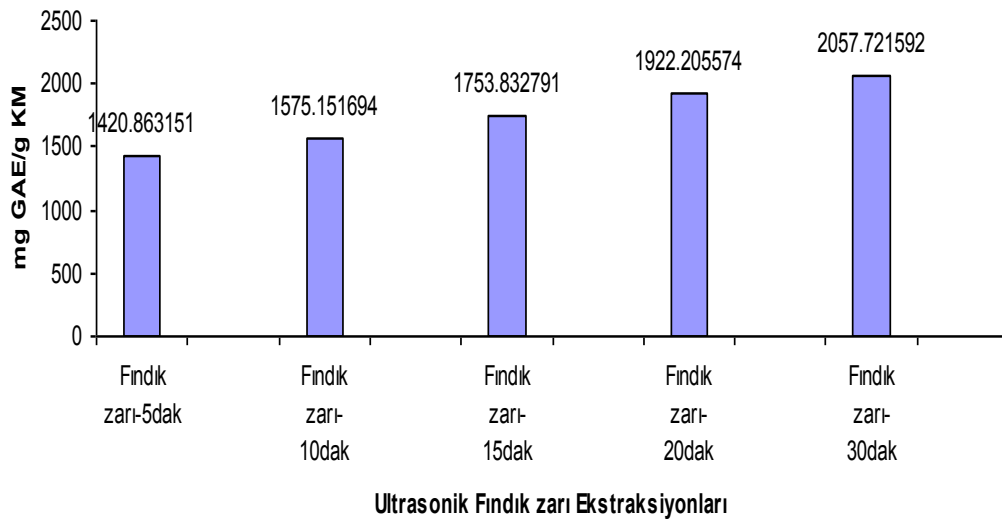
Fındık zarı ve keçiboynuzunun klasik ve ultrasonik %80 metanollü ekstraktlarının toplam fenolik madde miktarları, toplam fenolik bileşik analizlerinde yaygın olarak kullanılan Folin-Ciocalteu (FC) yöntemi uygulanarak belirlenmiştir. FC yöntemi spektroskopik bir yöntemdir ve analiz sonuçları 765 nm dalga boyundaki absorbanslar okunarak hesaplanmıştır. Bulunan sonuçlar mg gallik asit (GAE)/g kuru madde ve mg kateşin (CE)/ g kuru madde olarak verilmiştir. Sonuçlar klasik ekstraksiyon için Çizelge 4.6, ultrasonik ekstraksiyon için 4.7'da verilmiştir.

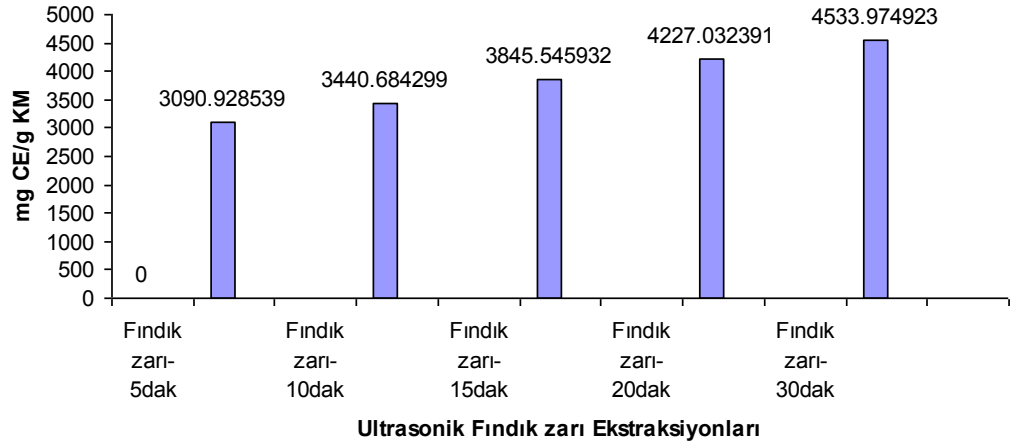
Çizelge 4. 6. Klasik ekstraksiyon sonucu elde edilen ekstraktlarda toplam fenolik madde içeriği.

Örnek	mg GAE/g kuru madde	mg CE/ g kuru madde
Fındık zarı	1413.32± 13.51	3072.7± 30. 7
Keçiboynuzu	148.93± 0.6	290.46±1.26

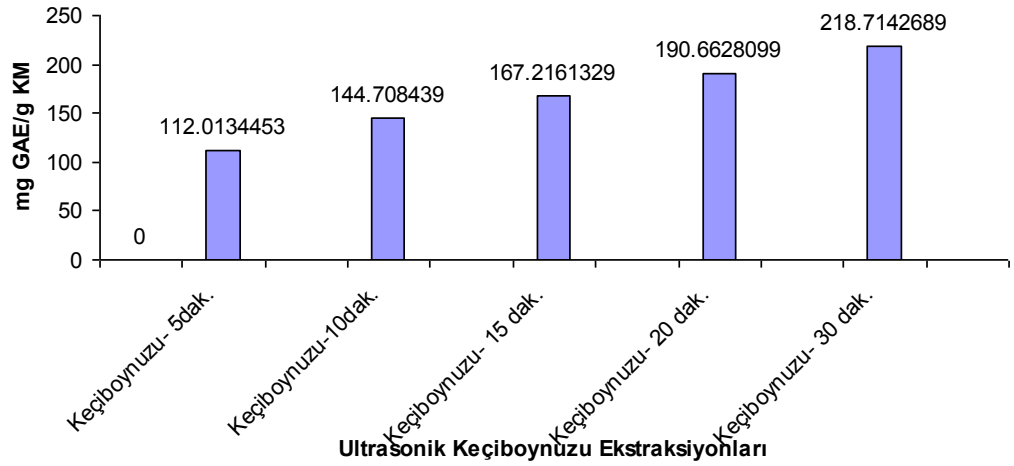
Çizelge 4. 7. Ultrasonik ekstraksiyonla elde edilen ekstraktlarda toplam fenolik madde içeriği.

Örnek	Süre (dk)	mg GAE / g kuru madde	mg CE/ g kuru madde
Fındık zarı	5	1420.86 ± 11.4	3090.93 ± 25.82
	10	1575.152 ± 17.65	3440.684 ± 40.01
	15	1753.833 ± 17.18	3845.546 ± 38.94
	20	1922.206 ± 52.89	4227.032 ± 119.84
	30	2057.722 ± 0.91	4533.975 ± 2.07
Keçiboynuzu	5	112.0134 ± 0.46	223.323 ± 1.04
	10	144.70 ± 4.72	297.4 ± 10.7
	15	167.22 ± 10.13	348.396 ± 22.96
	20	190.6628 ± 7.12	401.52 ± 16.138
	30	218.71 ± 6.08	465.08 ± 138

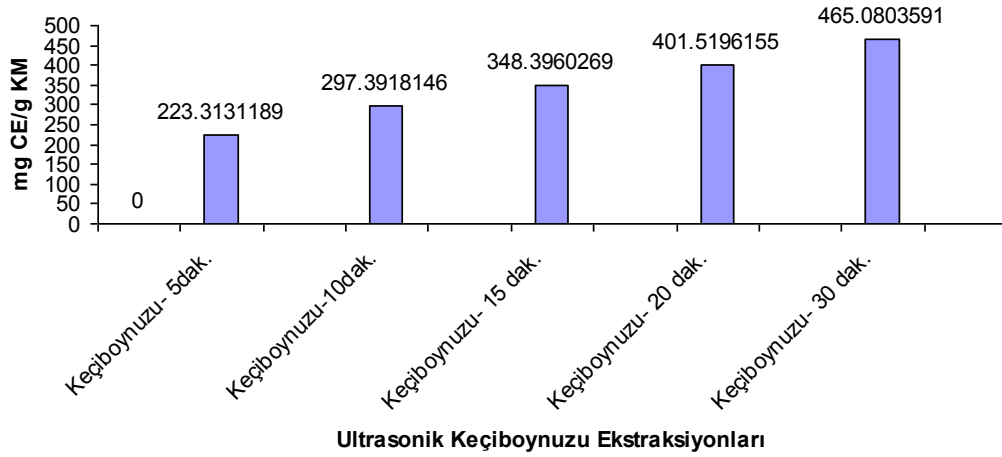
**Şekil 4. 1.** Ultrasonik ekstraksiyonla elde edilen fındık zarı ekstraktlarında toplam fenolik madde içeriği (mg GAE/g KM).



Şekil 4. 2. Ultrasonik ekstraksiyonla elde edilen fındık zarı ekstraktlarında toplam fenolik madde içeriği (mg CE/g KM).



Şekil 4. 3. Ultrasonik ekstraksiyonla elde edilen keçiboynuzu ekstraktlarında toplam fenolik madde içeriği (mg GAE/g KM).



Şekil 4. 4. Ultrasonik ekstraksiyonla elde edilen keçiboynuzu ekstraktlarında toplam fenolik madde içeriği (mg CE/g KM).

Alasalvar et al. (2006) fındık yeşil kabukları ve fındık meyvesinde toplam fenolik bileşik içeriğini araştırmışlardır. Fındık meyvesi ve fındık yeşil kabukları %80 etanolle ve %80 asetonla ekstrakte edilmiştir. Fındık meyvesindeki toplam fenolikleri sırasıyla 23.2 ve 103 mg kateşin/g ekstrakt olarak bulunurken fındık yeşil kabuklarındakiler ise 156 ve 201 mg kateşin/g ekstrakt olarak bulunmuştur.

Jakopic et al. (2011) 20 farklı Amerikan, İspanyol ve İtalyan fındıklarındaki toplam fenolik bileşik içeriğini tespit etmek için ekstraksiyon işleminde ultrasonikasyon işlemi uygulamışlar, çözgen olarak metanol kullanmışlardır ve bu çalışma sonucunda toplam fenolik bileşik içeriğini 87- 478 mg GAE/kg olarak bulmuşlardır.

Abe et al. (2010) kavrulmuş fındıktan % 70 metanolle ekstraksiyon işlemini gerçekleştirmişlerdir ve toplam fenolikleri 111 mg GAE/100 g yaş örnek olarak vermişlerdir.

Chen and Blumberg (2008) kuruyemişlerin fitokimyasal kompozisyonlarını incelemişlerdir ve fındıktaki toplam fenolik bileşikleri 2.9 mg GAE/ g olarak vermişlerdir.

Kornsteiner et al. (2006) fındıktaki fenolik bileşik içeriğini % 75 asetonlu ve % 25 526µmol/L metabisülfidli çözelti ile hazırlanan ekstrakta 100-433 mg GAE/100 g yaş ağırlık olarak bulmuşlardır.

Arcan and Yemenicioğlu (2009) taze findığın metanollü ekstraktındaki toplam fenolik bileşik içeriğini 40 mg GAE/100 g kuru maddede olarak bulmuşlardır. Kurutulmuş findıkta ise bu değer 39 mg GAE/100g kuru maddedir.

Contini et al. (2008) kavrulmuş findık zarında farklı çözügen kullanılarak elde edilen ekstraktlarda toplam fenolik bileşik içeriğini tespit etmişlerdir. Sırasıyla %80 aseton, %80 etanol, %80 metanol kullanarak ekstraksiyon işlemini gerçekleştirmişlerdir. Toplam fenolik bileşik içeriği sırasıyla kateşin standardına göre 547 mg/g ekstrakt, 588 mg/g ekstrakt, 500 mg/g ekstrakt; gallik asit standardına göre ise 466.8 mg GAE/g ekstrakt, 502.3 mg GAE/g ekstrakt, 426.4 mg GAE/g ekstrakt olarak bulmuşlardır.

Contini et al. (2009) ise findık zarındaki toplam fenolik bileşik içeriğini 743.5 mg GAE/g olarak bulurken, Contini et al. (2012) findık zarındaki toplam fenolik bileşik içeriğini 680.3 mg GAE/g olarak bulmuşlardır.

Alasalvar et al. (2009b) ise ekstraksiyon için %80 aseton ve %80 metanol kullanmışlardır. Bu ekstraktlardaki toplam fenolik bileşik içeriği ise sırasıyla 686 mg kateşin/g ekstrakt, 701 mg kateşin/g ekstrakttır.

Shahidi et al. (2007) %80 etanol kullanarak findık zarındaki toplam fenolik bileşik içeriğini 578 mg kateşin/ g ekstrakt olarak bulmuşlardır.

Monagas et al. (2009) ise kavrulmuş findık zarının metanol/HCl (1000:1)'li ekstraktı sonucunda toplam fenolik bileşik içeriğini 107 mg GAE/ g örnek olarak bulurken, bütün findığın ve kavrulmuş findık zarının düşük molekül ağırlıklı fenoliklerinin ve yüksek molekül ağırlıklı fenoliklerinin %80 asetonlu ekstraksiyonu sonucunda toplam fenolik içeriğini sırasıyla 315 mg GAE/g örnek, 163 mg GAE/g örnek ve 518 mg GAE/g örnek olarak bulunmuştur.

Del Rio et al. (2011) 9 farklı findık zarındaki sulu ekstraktta toplam fenolik bileşik içeriğini 4.1-12.7 g polifenol /100 g findık zarı olarak bulmuşlardır. Locatelli et al. (2010) farklı kavurma sürelerinde ve farklı çözügenlerle yapılan ekstraksiyonlar sonucunda toplam fenolik bileşik içeriğini tespit etmişlerdir. 180 °C' de 10 dakikalık kavurma sonucunda en yüksek toplam fenolik bileşik içeriğine etanollü ekstraktta rastlanılmıştır. En düşük fenolik içeriği ise metanollü ekstraktadır. 180 °C' de 20 dakikalık kavurma sonucunda ise etanollü ve metanollü ekstraksiyondaki fenolik bileşik içeriği birbirine çok yakinken,

asitlendirilmiş metanolle yapılan ekstraksiyonda fenolik bileşik içeriği en düşüktür.

Ayaz et al. (2007) yaptıkları çalışmada Türkiye’deki keçiboynuzunun örneklerinin toplam fenolik bileşik içeriğinin 13.51 mg GAE/g kuru madde olarak bulmuşlardır.

Avallone et al. (1997) İtalya’da yetişen 8 farklı çeşit keçiboynuzlarında 18-24.4mg GAE/g kuru madde olarak bulmuşlardır.

Keçiboynuzuyla ilgili Glew et al. (2003)’ın yaptıkları çalışmada ise toplam fenolik madde içeriği 19.2 g/100g kuru madde olarak göstermişlerdir. Kumazawa et al. (2002) su ile yaptıkları ekstraksiyon sonucunda keçiboynuzundaki toplam fenolik bileşik içeriğini 19.2 g/100g olarak bulmuşlardır.

Hajaji et al. (2011) ise keçiboynuzundaki toplam fenolik bileşik içeriğini tanımlamak için etil asetat ve metanol ile ekstraksiyon yapmışlardır. Bu çalışmada dişi, erkek ve aşılı dişi keçiboyunuzunun fenolik bileşik içeriği araştırılmıştır. Metanollü ekstraksiyonlarda en yüksek fenolik bileşik bulunan cins erkek keçiboynuzu (0.76 g GAE/l) olarak bulunurken, en düşük ise dişi keçiboynuzudur. Etil asetatlı ekstraksiyonda ise aşılı keçiboynuzunda toplam fenolik içeriği en yüksek iken, en düşük ise dişi keçiboynuzudur.

Markis and Kefalas (2004) ise keçiboynuzundaki fenolik bileşiklerini ekstrakte etmek için farklı çözügenler kullanmışlardır. Bu çözügeler; Etil asetat, metanol, %80 metanol, %80 aseton, %80 asetonitrildir. Bu işlem sonucunda keçiboynuzundaki toplam fenolik bileşik içerikleri mg GAE/g olarak vermişlerdir ve sırasıyla bu değerler; 0.19, 2.20, 3.38, 9.28, 3.22 olarak bulunmuştur.

Yapılan bu analizler sonucunda klasik şekilde ekstraksiyon sonucunda fındık zarındaki toplam fenolik bileşik içeriği gallik asit eşdeğeri olarak 1413.32 ± 13.51 mg/g KM bulunurken, kateşin eşdeğeri olarak 3072.7 ± 30.7 mg/g KM bulunmuştur. Keçiboynuzunda da sonuçlar aynı şekilde hem gallik asit eşdeğeri hem de kateşin eşdeğeri olarak verilmiştir. Sonuçlar sırasıyla 148.93 ± 0.6 mg/g KM ve 290.46 ± 1.26 ’dır. Bu sonuçlar literatürle kıyaslandığında çok daha yüksektir. Bunun başlıca nedenleri arasında fenolik bileşik içeriğinin türlere göre değişmesi gelmektedir ve bunu çevresel faktörler takip etmektedir. Bu nedenlerin

yanı sıra toprak koşulları, iklim, zirai ekipmanlar, hasat ve depolamanın da fenolik bileşikler üzerine etkisi büyüktür (Jakopic et al., 2011).

Bu çalışmada fındık zarı örnekleri ticari bir firmadan alınmıştır ve ürün tek bir çeşit fındık zarını değil Karadeniz bölgesinde yetişen fındıkları içermektedir. Bu durumda da ürün çeşidinin tek olmaması fenolik bileşik miktarında yüksek sonuç bulmamıza neden olmuştur.

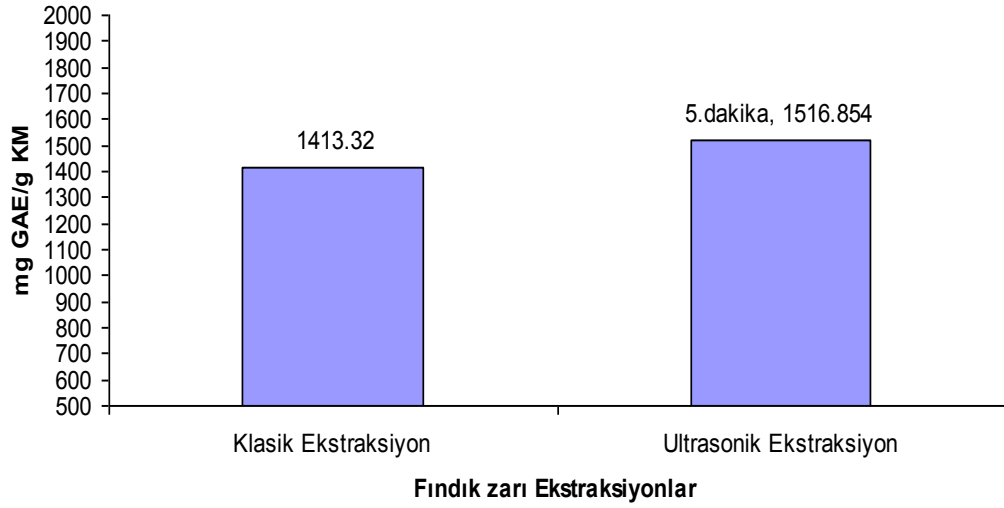
Keçiboynuzu örnekleri de yine aynı şekilde ticari olarak toz halde ilgili firmadan alınmıştır ve yapılan çalışma sonucunda fındık zarında olduğu gibi keçiboynuzunda da fenolik bileşikler çok yüksek çıkmıştır. Ancak keçiboynuzu ile ilgili çok fazla çalışma yapılmamıştır. Yapılan çalışmalar genellikle yurt dışı kaynaklıdır. Yapılan literatür çalışması sonucunda Anadolu kökenli sadece 1 tane çalışmaya rastlanmıştır.

Geleneksel ekstraksiyon yöntemlerinin daha uzun sürelerle ve büyük miktarlarda çözüne ihtiyacı nedeniyle ultrasonik ekstraksiyon yapılmıştır. Ayrıca ultrasonik ekstraksiyon çözüne bağımlılığı azalttığından tercih sebebi olmuştur. Ultrasonik analizlerde sıcaklık, çözüne ve güç sabit tutulurken, sürenin ekstraksiyon üzerine etkisi incelenmiştir. Fındık zarı örneklerinde 50 °C’ de ekstraksiyon süresi 5, 10, 15, 20 ve 30 dakika olarak belirlenmiştir. Sonuçlar yine hem galik asit hem de kateşin eşdeğeri olarak verilmiştir. 5 dakikalık ekstraksiyon süresi sonucunda toplam fenolik bileşik miktarı sırasıyla 1420.86 ± 11.4 mg/g KM ve 3090.93 ± 25.82 mg/g KM’ dir. 10 dakikalık ekstraksiyonda sırasıyla 1575.152 ± 17.65 mg/g KM ve 3440.684 ± 40.01 mg/g KM, 15 dakikalıkta 1753.833 ± 17.18 mg/g KM ve 3845.546 ± 38.94 mg/g KM, 20 dakikalıkta 1922.206 ± 52.89 mg/g KM ve 4227.032 ± 119.84 mg/g KM, 30 dakikalıkta ise 2057.722 ± 0.91 mg/g KM ve 4533.975 ± 2.07 mg/g KM’ dir. Keçiboynuzu örnekleri ise 30 °C’ de 5, 10, 15, 20 ve 30 dakika ekstraksiyona tabi tutulmuşlardır. Sonuçlar galik asit ve kateşin eşdeğeri olarak verilmiştir. 5 dakikalık ekstraksiyon süresi sonucunda toplam fenolik bileşik miktarı sırasıyla 112.0134 ± 0.46 mg/g KM ve 223.323 ± 1.04 mg/g KM’ dir. 10 dakikalık ekstraksiyonda sırasıyla 144.70 ± 4.72 mg/g KM ve 297.39 ± 10.7 mg/g KM, 15 dakikalıkta 167.22 ± 10.13 mg/g KM ve 348.396 ± 22.96 mg/g KM, 20 dakikalıkta 190.6628 ± 7.12 mg/g KM ve 401.52 ± 16.138 mg/g KM, 30 dakikalıkta ise 218.71 ± 6.08 mg/g KM ve 465.08 ± 138 mg/g KM’ dir.

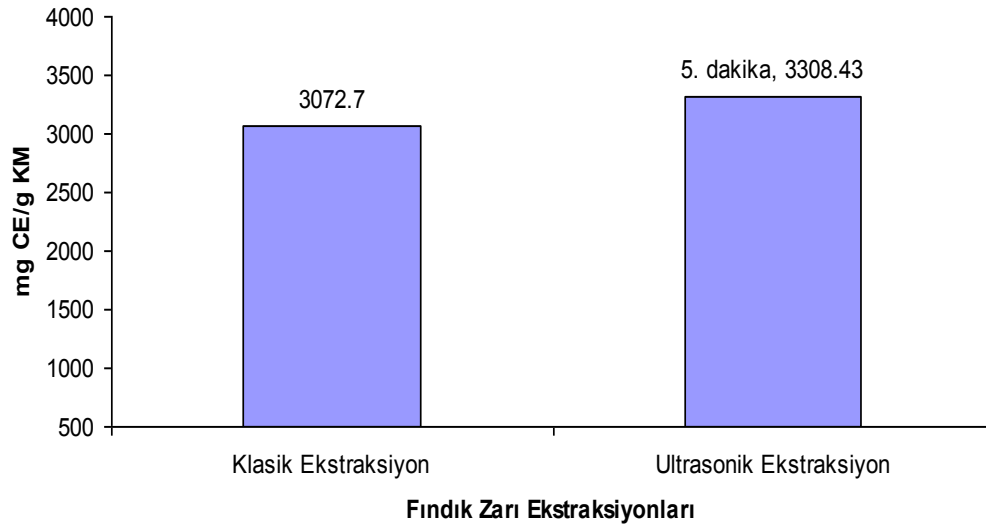
Ultrasonik prob avantajlarının yanında dezavantajlara da sahiptir. Ultrasonik probta etki süresi uzadıkça çözgünde kayıplar meydana gelmektedir. Ultrasonik prob bu uzaklaşan çözgeni geri kazanma kapasitesine sahip olmadığı için beklenen sonuçların elde edilmesi zordur. Fındık zarı ve keçiboynuzu örneklerinin klasik ve ultrasonik ekstraksiyonları istatistiksel açıdan ANOVA ve Duncan testleri ile değerlendirilmiştir ($p<0.05$) (Çizelge 4.8). Tüm örneklerde istatistik analizler fındık zarı örneklerinde kendi arasında keçiboynuzu örneklerinde kendi arasında yapılmıştır. Yapılan istatistiksel analiz sonucunda fındık zarı örneklerinde 5 dakika ultrason uygulamasıyla elde edilen ekstraktaki fenolik bileşik miktarı ile klasik ekstraksiyon ile elde edilen ekstraktaki fenolik bileşik miktarı arasında anlamlı fark yoktur ($p<0.05$). Fındık zarı örneklerinin ultrasonik ekstraksiyon sonucu beklenen fenolik bileşik miktarı 5 dakikalık uygulama sonucunda elde edilmiştir (Şekil 4.5; Şekil 4.6). Ancak 5 dakikadan daha uzun süren ekstraksiyonlarda verim azalmış, çözgen kayıpları görülmüştür. Bu nedenle daha az çözgen uygulaması olduğu için fenolik bileşik miktarı daha yüksek olarak görülmektedir.

Çizelge 4. 8. Fındık zarının ultrasonik ekstraksiyonun optimumu ile klasik ekstraksiyonunun istatistiksel olarak karşılaştırılması

Örnek	Süre (dk)	mg GAE / g kuru madde	mg CE/ g kuru madde
Klasik Fındık zarı	30	1413.32± 13.51 ^e	3072.7± 30. 7 ^e
Ult.Fındık zarı	5	1420.86 ± 11.4 ^e	3090.93 ±25.82 ^e
Ult.Fındık zarı	10	1575.152 ± 17.65 ^d	3440.684 ± 40.01 ^d
Ult.Fındık zarı	15	1753.833 ± 17.18 ^b	3845.546 ± 38.94 ^c
Ult.Fındık zarı	20	1922.206 ±52.89 ^b	4227.032± 119.84 ^b
Ult.Fındık zarı	30	2057.722 ± 0.91 ^a	4533.975 ± 2.07 ^a



Şekil 4. 5. Fındık zarının ultrasonik ekstraksiyonun optimumu ile klasik ekstraksiyonunun karşılaştırılması (mg GAE/g KM).

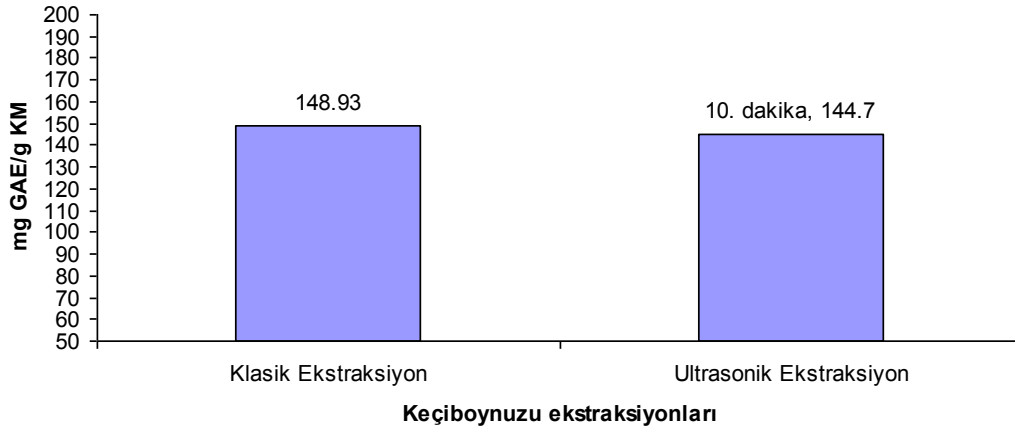


Şekil 4. 6. Fındık zarının ultrasonik ekstraksiyonun optimumu ile klasik ekstraksiyonunun karşılaştırılması (mg CE/g KM).

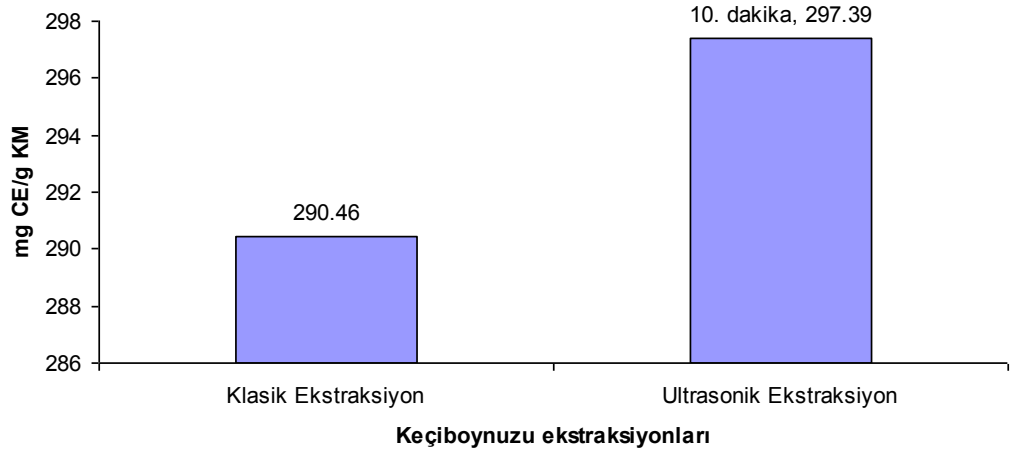
Yapılan istatistiksel analiz sonucunda keçiboynuzu örneklerinde 10 dakika ultrason uygulamasıyla elde edilen ekstraktaki fenolik bileşik miktarı ile klasik ekstraksiyon ile elde edilen ekstraktaki fenolik bileşik miktarı arasında anlamlı fark yoktur ($p < 0.05$). Keçiboynuzunda ise 10 dakikalık ekstraksiyon sonucunda istenilen verim elde edilmiştir (Şekil 4.7; Şekil 4.8). 10 dakika sonucunda çözgüde kayıplar görülmeye başlanmıştır.

Çizelge 4. 9. Keçiboynuzunun ultrasonik ekstraksiyonun optimumu ile klasik ekstraksiyonunun istatistiksel olarak karşılaştırılması

Örnek	Süre (dk)	mg GAE / g kuru madde	mg CE/ g kuru madde
Klasik keçiboynuzu	20	148.93± 0.6 ^d	290.46±1.26 ^d
Ult.Keçiboynuzu	5	112.0134 ± 0.46 ^e	223.323 ± 1.04 ^e
Ult.Keçiboynuzu	10	144.70 ± 4.72 ^d	297.4 ± 10.7 ^d
Ult.Keçiboynuzu	15	167.22 ± 10.13 ^c	348.396 ± 22.96 ^c
Ult.Keçiboynuzu	20	190.6628 ± 7.12 ^b	401.52 ± 16.138 ^b
Ult.Fındık zarı	30	218.71 ±6.08 ^a	465.08±138 ^a



Şekil 4. 7. Keçiboynuzunun ultrasonik ekstraksiyonun optimumu ile klasik ekstraksiyonunun karşılaştırılması (mg GAE/g KM).



Şekil 4. 8. Keçiboynuzunun ultrasonik ekstraksiyonun optimumu ile klasik ekstraksiyonunun karşılaştırılması (mg CE/g KM).

Daha sonra yapılacak antioksidan aktivite analizlerinde ve HPLC analizinde bu optimum noktalarda analizler yapılmış ve birbirleriyle karşılaştırılmıştır.

4.5.2 Antioksidan tayin metotları

Fındık zarı ve keçiboynuzunun klasik ve ultrasonik % 80 metanollü ekstraktlarının antioksidan aktivite tayinleri DPPH antioksidan aktivite yöntemi ve β -karoten-linoleat model sistemi ile gerçekleştirilmiştir. DPPH antioksidan aktivite yönteminde kalibrasyon eğrisi için gallik asit standardı kullanılmıştır ayrıca sonuçlar % AA (antioksidan aktivite) olarak da verilmiştir. β -karoten-linoleat model sisteminde ise sonuçlar % AA olarak verilmiştir.

4.5.2.1 DPPH ile antioksidan tayin metotları

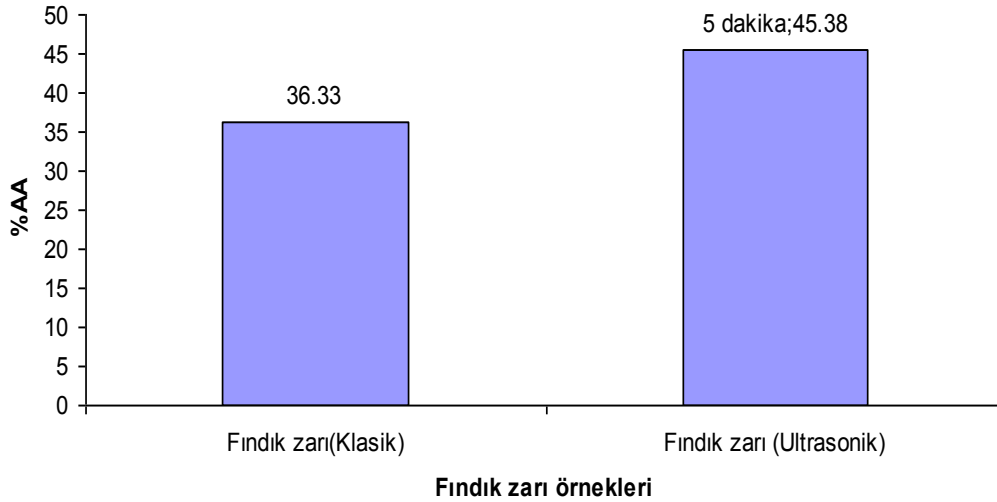
DPPH, gıda ekstraktları ve biyoaktif bileşenlerin antiradikal aktivitelerini değerlendirmek için en çok kullanılan sentetik radikallerden birisidir (Contini et al., 2008). Doğal radikallerden çok daha stabildir ve metal-iyon çelatlama ve enzim inhibisyonu gibi yan reaksiyonlardan etkilenmez (Locatelli et al., 2010). DPPH radikali direkt hazırlanır ve sadece alkollü ortamda çözülmemektedir. Bu da hidrofilik antioksidanların yorumlanmasında önemli bir kısıtlama getirmektedir. DPPH yöntemi teknik olarak basit olmasına karşın bazı dezavantajları bulunmaktadır. Birçok antioksidan bileşik lipid peroksidasyonunda rol oynayan peroksil radikalleri ile çok hızlı tepkime vermektedir, ancak DPPH ile yavaş tepkime vermektedir. Örneğin askorbik asit ile 115 dakika ve rutin ile 103

dakikada tepkime vermektedir. Sonuç olarak antioksidan kapasiteler arasında uygun bir oran yoktur. Molekülde bir serbest elektronun yer değiştirmesi menekşe renginin oluşmasına neden olur. DPPH solüsyonu hidrojen atomu verebilen madde (antioksidan) ile karıştırıldığı zaman koyu menekşe rengin kaybı ile indirgenmiş form oluşur.

Çizelge 4.10 ve Şekil 4.9 da fındık zarı örneklerinin farklı ekstraksiyonlarının antioksidan aktiviteleri DPPH metodu ile tanımlanmıştır. Çizelge 4. 11 ve Şekil 4.10 da keçiboynuzu örneklerinin tanımlanmıştır. Sonuçlar hem gallik asit eşdeğeri olarak hem de % inhibisyon olarak verilmiştir. Yapılan analizler sonucunda fındık zarı ve keçiboynuzu örneklerinin toplam antioksidan aktiviteleri arasında istatistiksel açıdan anlamlı bir fark bulunmamıştır ($p<0.05$).

Çizelge 4. 10. Fındık zarı örneklerinde DPPH ile toplam antioksidan aktivite tayini.

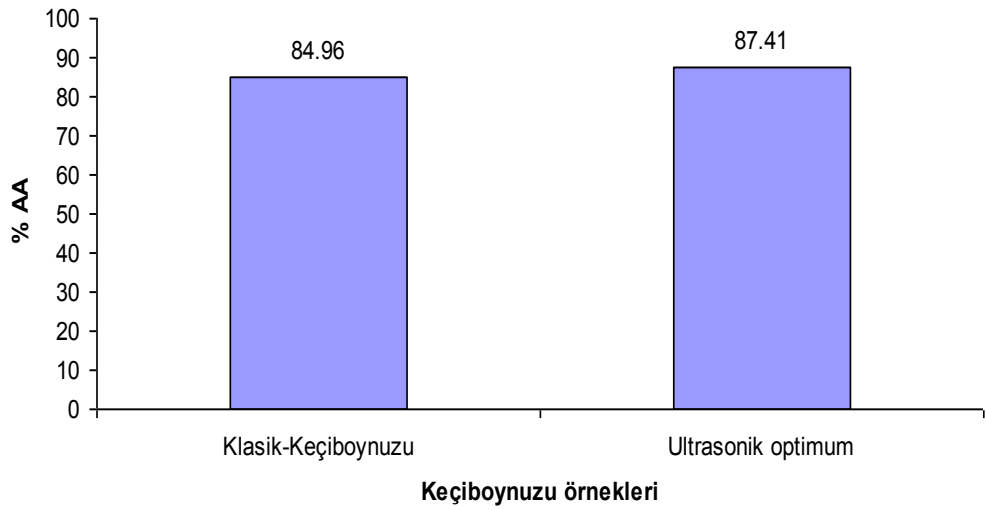
Örnek	mg GAE/ kg yaş ağırlık	% İnhibisyonu
Fındık zarı (klasik ekstraksiyon)	148.27±1.87 ^a	36.33 ± 8.59
Fındık zarı (ultrasonik ekstraksiyon-optimum)	155.67±6.27 ^a	45.38±1.65



Şekil 4. 9. Fındık zarı örneklerinin DPPH ile toplam antioksidan aktivite tayinlerinin karşılaştırılması.

Çizelge 4. 11. Keçiboynuzu örneklerinde DPPH ile toplam antioksidan aktivite tayini.

Örnek	mg GAE/ kg yaş ağırlık	% İnhibisyonu
Keçiboynuzu (klasik ekstraksiyon)	199.27±2.47 ^a	84.96 ± 2.29
Keçiboynuzu (ultrasonik ekstraksiyon)	205.6±0.27 ^a	87.41 ± 5.41

**Şekil 4. 10.** Keçiboynuzu örneklerinin DPPH ile toplam antioksidan aktivite tayinlerinin karşılaştırılması.

Örneklerin antioksidan değerlerinin gallik asitle hazırlanan kalibrasyon grafiğinin ölçüm aralığına getirilmesi için deneme öncesinde bir dizi deneme ile düzeyleri tespit edilen seyreltme işlemi ile sağlanmıştır. Bulunan antioksidan aktivite değerlerin karşılaştırılması için kapsamlı bir literatür araştırması yapılmıştır. Fakat DPPH antioksidan aktivite tayini sonuçlarını ifade etmek için kullanılan birimlerin çokluğu nedeniyle (trolox, IC 50, askorbik asit, kateşin, gallik asit vb.) araştırılan örnekler için tam bir karşılaştırma yapılacak veriler bulunamamıştır.

Locatelli et al. (2010), yaptıkları çalışmada kısa süreli kavrulmuş ve uzun süreli kavrulmuş fındık zarı örneklerinde antioksidan aktivite tayinini DPPH ile yapmışlardır ve sonucu EC₅₀ olarak vermişlerdir. Ekstraksiyonu için metanol, asitlendirilmiş metanol, etanol, asitlendirilmiş etanol, aseton/su kullanılmıştır.

Metanollü ekstrakt için EC_{50} değeri kısa süreli kavrulmuş fındık zarı için 8.49 $\mu\text{g/ml}$, uzun süreli kavrulmuş fındık zarı için ise 3.67 $\mu\text{g/ml}$ ' dir. Asitlendirilmiş metanollü için sırasıyla 5.43 $\mu\text{g/ml}$, 6.33 $\mu\text{g/ml}$; etanollü için 4.70 $\mu\text{g/ml}$, 3.91 $\mu\text{g/ml}$; asitlendirilmiş etanollü için 5.31 $\mu\text{g/ml}$, 4. 71 $\mu\text{g/ml}$; aseton/su için 5.02 $\mu\text{g/ml}$, 5.00 $\mu\text{g/ml}$ ' dir. Shahidi et al. (2007) fındık zarındaki 50 ve 100 ppm'de DPPH ile antioksidan aktivite tayini sırasıyla %93.4 - %99.5 olarak bulmuşlardır. Monagas et al. (2009) fındık zarındaki toplam antioksidan aktiviteyi DPPH olarak tanımlamışlar ve 0.016 mg/g olarak bulmuşlardır. Ayrıca Jakopic et al. (2011), yaptıkları çalışmada fındık örneklerindeki antioksidan kapasitelerini DPPH yöntemi ile belirlemişlerdir ve fındık için türlere bağlı olarak 146- 1049 μmol trolox/kg olarak belirlenmiştir.

Kumazawa et al. (2002), 5 $\mu\text{g/ml}$ de keçiboynuzu fenoliklerinin DPPH ile analizi sonucu % 13 olarak bulmuşlardır. Ancak 25 $\mu\text{g/ml}$ de keçiboynuzunun aktivitesinin (+) kateşin ve –epikateşinden daha güçlü olduğunu belirlemişlerdir. Hajaji et al. (2010) dişi, erkek ve aşılı keçiboynuzları yapraklarındaki antioksidan aktiviteyi tanımlamışlardır ve Bu bitkilerin DPPH radikal aktivitelerinin % 1.17- 61.17 arasında olduğunu tespit etmişlerdir. Hajaji et al. (2011) dişi, erkek ve aşılı keçiboynuzlarında antioksidan aktiviteyi DPPH kullanarak tanımlamışlardır ve IC 50 değerini 0.7-1.8 aralığında bulmuşlardır.

4.5.2.2. β -karoten linoleat model sistemleri

Bu metotta β - karotenin rengini kaybolması spektrofotometrik olarak incelenmektedir. β - karoten serbest radikaller tarafından oksidasyona oldukça duyarlı olduğundan β - karotenin renginin açılması kullanılarak antioksidan aktivitenin belirlenmesi yaygın olarak kullanılmaktadır. β - karotenin 11. çift bağı oksidasyona oldukça duyarlı olduğundan, linoleik asitin oksidasyonu ile kolaylıkla rengini kaybeder (Kumazawa et al., 2002). Ortama bireysel antioksidanların veya antioksidan içeren radikallerin eklenmesi sonucunda β -karotenin bozulması gecikmektedir (Roginsky and Lissi, 2005).

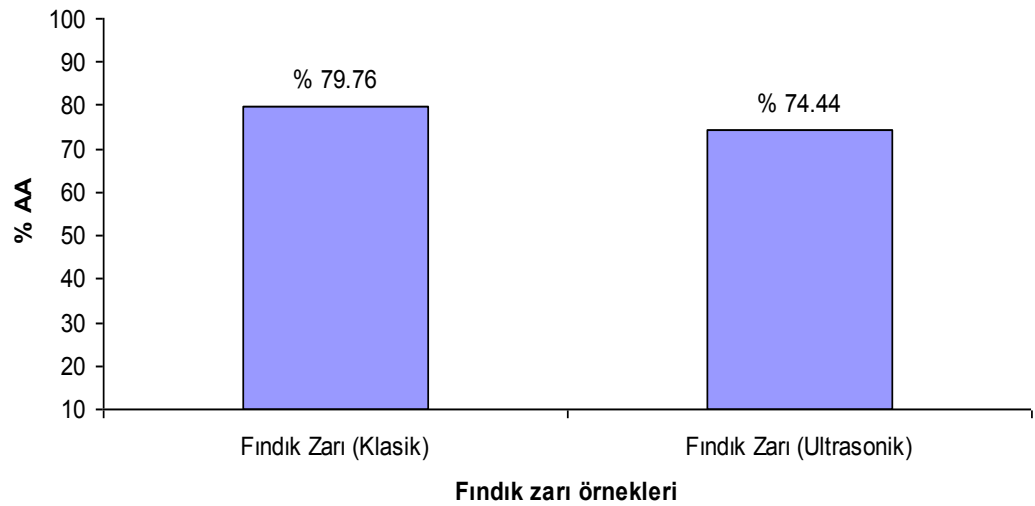
Örnekler 120 dakika boyunca sıcak su banyosunda bekletildikten sonra absorbans okumaları yapılmış ve % AA olarak sonuçlar verilmiştir. Fındık zarının klasik ve optimum ultrasonik ekstraksiyonu sonucunda % AA sırasıyla % 79.76 ± 2.34 ve % 75.44 ± 0.26 ' dır (Çizelge 4.12). Keçiboynuzu örneklerinde ise klasik ve optimum ultrasonik ekstraksiyonda sırasıyla 61.92 ± 3.74 ve 70.12 ± 3.69 ' dur (Çizelge 4.13). Diğer antioksidan metodunun tersine bu metotta keçiboynuzu hem

klasik hem de ultrasonik ekstraksiyonda daha düşük antioksidan aktiviteye (%AA) sahiptir. Fındık zarında ise diğer antioksidan aktivite metodunun aksine daha yüksek % AA'ya sahiptir.

Bu yöntemle belli bir konsantrasyon altındaki gallik asit standardından veri alınmamıştır. Bunun yerine literatürde de kullanılan antioksidan aktivite (% AA) olarak bir hesaplama yapılmıştır.

Çizelge 4. 12. Fındık zarı örneklerinde β -karoten-linoleat ile toplam antioksidan aktivite tayini.

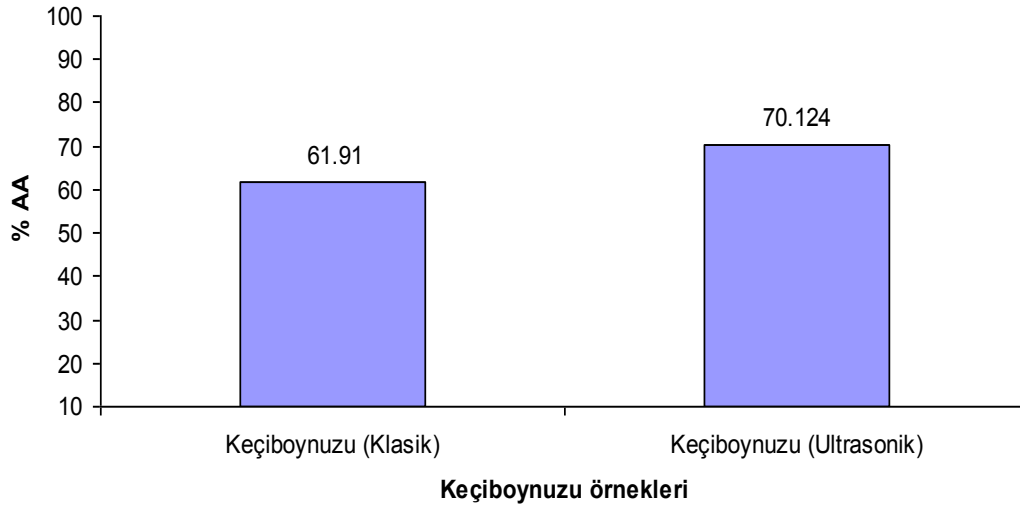
Örnek	% AA
Fındık zarı (klasik ekstraksiyon)	79.76 ± 2.34
Fındık zarı (optimum ultrasonik ekstraksiyon)	74.44 ± 0.26



Şekil 4. 11. Fındık zarı örneklerinde β -karoten-linoleat ile toplam antioksidan aktivite tayini.

Çizelge 4. 13. Keçiyoynuzu örneklerinde β -karoten-linoleat ile toplam antioksidan aktivite tayini.

Örnek	%AA
Keçiyoynuzu (klasik ekstraksiyon)	61.92 ± 3.74
Keçiyoynuzu (ultrasonik ekstraksiyon)	70.12 ± 3.69



Şekil 4. 12. Keçiboynuzu örneklerinde β -karoten-linoleat ile toplam antioksidan aktivite tayini.

Shahidi et al. (2007) fındık ve yan ürünlerinde oksidasyon ilerledikçe β -karotenin absorbansının düştüğünü ve renginin solduğunu belirtmişlerdir. Referans bileşen olarak kateşini kullanmışlardır ve bu referans bileşenin diğerlerinden çok daha güçlü antioksidan aktivite gösterdiğini göstermişlerdir. Fındık yan ürünlerinden bunu fındık sert kabukları, fındık ağacı yaprakları, fındık yeşil yaprakları ve fındık bunu takip etmektedir.

Alasalvar et al. (2006) fındık ve fındık yeşil yapraklarındaki antioksidan aktiviteyi β -karoten-linoleat model sistemiyle tanımlamışlardır. Fındık yeşil yapraklarının antioksidan aktivitesinin fındıktan yüksek olduğu tespit edilmiştir. Alasalvar et al. ekstraksiyon için aseton ve etanolü kullanmışlardır ve asetonlu örneklerin antioksidan aktivitesi etanolü örneklerden yüksek çıkmıştır.

Kumazawa et al. (2002) keçiboynuzu örneğinin 10 ve 50 ppm'lik konsantrasyonlarının antioksidan aktivitelerini araştırmışlardır ve sırasıyla %60-90 aralığında bulmuşlardır.

β -karoten antioksidan tayin metotları yapısı gereği lipofilik ortamların antioksidan aktivitesini ölçmek için daha uygundur. Bu sebeple gıda ile ilgili araştırmalarda sıklıkla başvurulmuş bir yöntemdir. Bu farklara nelerin neden olduğu kesin olan herhangi bir literatür çalışmasına rastlanılmamıştır. Bazı çalışmalarda kromojen radikal katyonunun farklı antioksidan maddelerine karşı farklı tepkiler

verdiği ve bunun sonucunda da elde edilen antioksidan kapasitesi değerinin farklı olabileceği kaynaklarda belirtilmiştir (Hatzidimitriou et al., 2007).

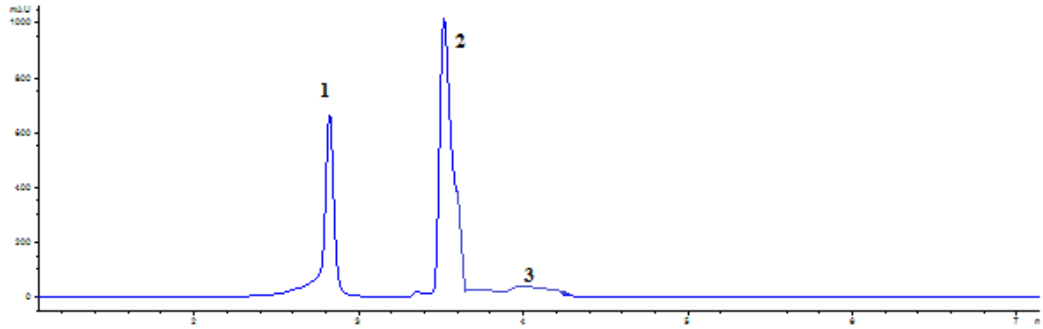
4.5.3 Fenolik Bileşiklerin HPLC ile Analiz Sonuçları

Fındık zarı ve keçiboynuzu örneklerinin fenolik bileşiklerini belirleyebilmek amacıyla, örneklerin metanolik ekstraktları HPLC-DAD ile 254, 277 ve 280 nm dalga boylarında analiz edilmiştir. 10 farklı fenolik bileşik standardı ile çalışılmıştır.

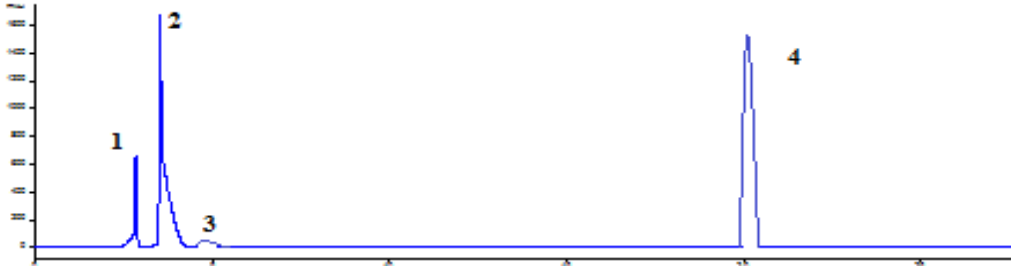
Fındık zarı

Fındık zarlarının metanolik ekstraktlarında yapılan HPLC analiz sonuçlarına göre, analiz edilen fındık zarı örneklerinin klasik ekstraktlarında ferulik, şirincik ve kafeik asite, ultrasonik ekstraktlarında ise ferulik, şirinjik, kafeik asidin yanı sıra naringine de rastlanılmıştır. Yapılan analizler sonucunda fındık zarı örneklerinin şirincik içeriklerinde anlamlı bir fark bulunurken, kafeik asit içeriklerinde anlamlı bir fark bulunmamıştır ($p < 0.05$).

Fındık zarına ait HPLC kromatogramı Şekil 4.13’de ve 4.14 de gösterilmiştir.



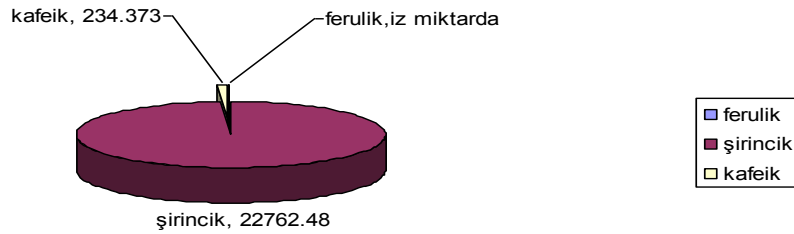
Şekil 4. 13. Fındık zarının klasik ekstraksiyonunun HPLC kromotogramı (1-kafeik,2-şirincik,3-ferulik)



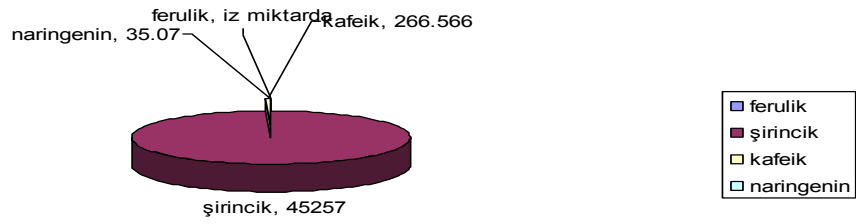
Şekil 4. 14. Fındık zarının ultrasonik ekstraksiyonunun HPLC kromotogramı (1-kafeik,2-şirincik,3-ferulik, 4-naringenin).

Çizelge 4. 14. Fındık zarının klasik ve ultrasonik ekstraksiyonunun fenolik bileşik miktarı (mg/g örnek).

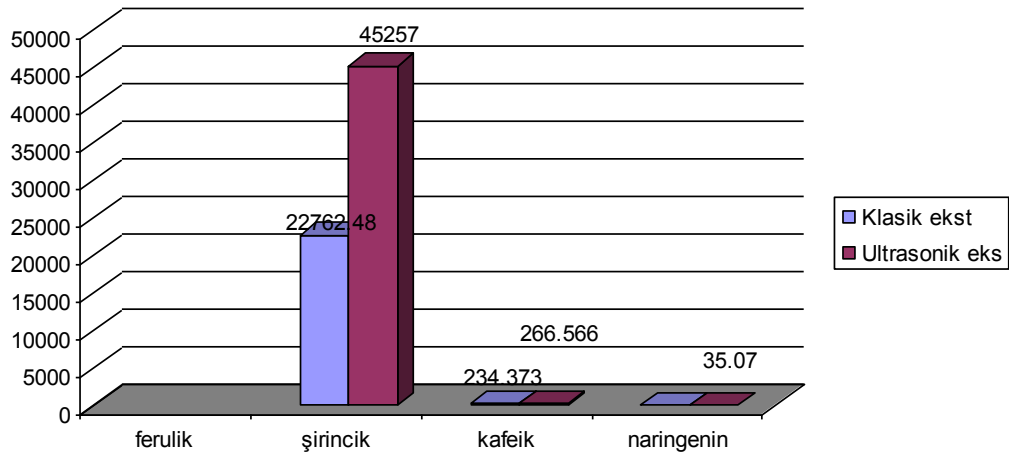
	Ferulik	Şirincik	Kafeik asit	Naringin
Klasik Ekstraksiyon	iz miktarda	22762.48±4165.4 ^b	234.373±11.11 ^a	----
Ultrasonik Ekstraksiyon	iz miktarda	45257±399 ^a	266.566±20.80 ^a	35.07±3.39



Şekil 4. 15. Fındık zarının klasik ekstraksiyonu sonucunda elde edilen fenolik bileşik içeriği (mg/g örnek).



Şekil 4. 16. Fındık zarının ultrasonik ekstraksiyonu sonucunda elde edilen fenolik bileşik içeriği (mg/g örnek).



Şekil 4. 17. Fındık zarının klasik ve ultrasonik ekstraksiyonunun antioksidan bileşik miktarının karşılaştırılması (mg/g örnek).

Yapılan literatür çalışmalarında Amaral et al. (2005) fındık yapraklarındaki fenolik bileşik içeriğini HPLC-DAD kullanarak tayin ettiklerine rastlanılmıştır. Bu araştırma sonucunda fındık yapraklarında 3-kafeoilkuinik asit, 5- kafeoilkuinik asit, kafeoiltartarik asit, p-kumaroiltartarik asit, mirisetin, kuersetin ve kamferol bulunmuştur. Yurttas et al. (2000) ise fındıktaki fenolik bileşik içeriğini bulmak için HPLC' yi kullanmışlardır ve sırasıyla gallik asit, p-hidroksibenzoik asit, kafeik asit, - epikateşin, sinapik asit ve kuersetine rastlamışlardır. Jakopic et al. (2011) fındıkta fenolik bileşikleri HPLC-MS kullanarak tanımlamışlardır ve gallik, protokateşik asit, (+) kateşin, (-) epikateşin ve mirisetine rastlamışlardır.

Fındık zarının HPLC-DAD ile fenolik bileşiklerinin tanımlandığı bir kaç çalışmaya rastlanılmamıştır. Del Rio et al. (2011) fındık zarının fenolik

kompozisyonunun HPLC-MS/MS ile tanımlanmışlardır. Fındık zarının sulu ekstraktında tanımlanan fenolik bileşikler; gallik ve protokateşik asit (serbest asit), şirincik asit(hidroksibenzoik) ve p-kumarik asit (hidroksisinamik asit)tir. Metanolik ekstraktlarındakiler ise; kuersetin, mirisetin, kamferol ve rutin (flavonol)dir. Shahidi et al. (2007) fındık ve yan ürünlerindeki fenolik bileşiklerin tespitinde HPLC-DAD kullanmışlardır. 12 tane standart (gallik asit, kafeik asit, p-kumarik, o-kumarik, m-kumarik, ferulik asit, sinapik asit, vanilik asit, protokateşik asit, şirincik asit, gentisik asit ve salisilik asit) kullanılmıştır ve bu standartlardan 5 tanesine fındık zarında rastlanılmıştır. Fındık zarında tanımlayabildikleri fenolik bileşikler gallik asit (387 µg/örnek), kafeik asit (iz miktarda), p-kumarik asit (231 µg/örnek), ferulik asit (124 µg/örnek) ve sinapik asit (124 µg/örnek) tir. Fındık ve diğer yan ürünlerinde ise aynı fenoliklere ancak farklı oranlarda rastlanılmıştır.

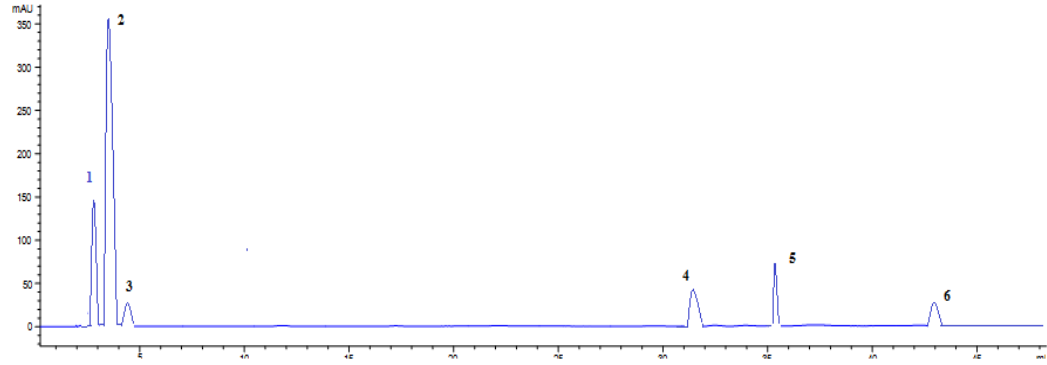
Fındık ile aynı aileden olan badem zarı ile ilgili bu konuda yapılmış çok fazla çalışma vardır. Mandalari et al. (2010)'ın badem zarında HPLC-DAD ile tanımladığı fenolik bileşikler; protocateşik asit, 5-Hidroksibenzoik asit, kateşin, klorojenik asit, vanillik asit, epikateşin, trans-p-kumarik asit, eriodiktol-7-O-glukosit, kuersetin-3-O-rutinosit, kuersetin-3-O-galaktoz, kuersetin-3-O-glukosit, kamferol-3-O-rutinosit, naringenin-7-O-glukosit, izoramnetin-3-O-rutinosit, kamferol-3-O-glukosit, izoramnetin-3-O-glukosit, eriodiktol, kuersetin, naringenin, kamferol ve izoramnetindir. Milbury et al. (2006) ise bademdeki fenolik bileşikleri ve onların dağılımını HPLC/ECD ve LC/MS/MS ile tanımlamışlardır. Tespit edilen fenolikler ise kateşin, prokateşik asit, epikateşin , p-hidroksibenzoik asit, vanillik asit, kuersetin-3-O-galaktoz, naringenin-7-O-glukosit, kuersetin-3-O-rutinosit, kuersetin-3-O- glukosit, dihidroksikamferol, kamferol-3-O-galaktoz, izoramnetin-3-O-galaktoz, kamferol-3-O-glukosit, kamferol-3-O-rutinosit, izoramnetin-3-O-rutinosit + izoramnetin-3-O-glukosit, eriodiktol, kuersetin, naringenin, kamferol, izoramnetindir.

Keçiboynuzu

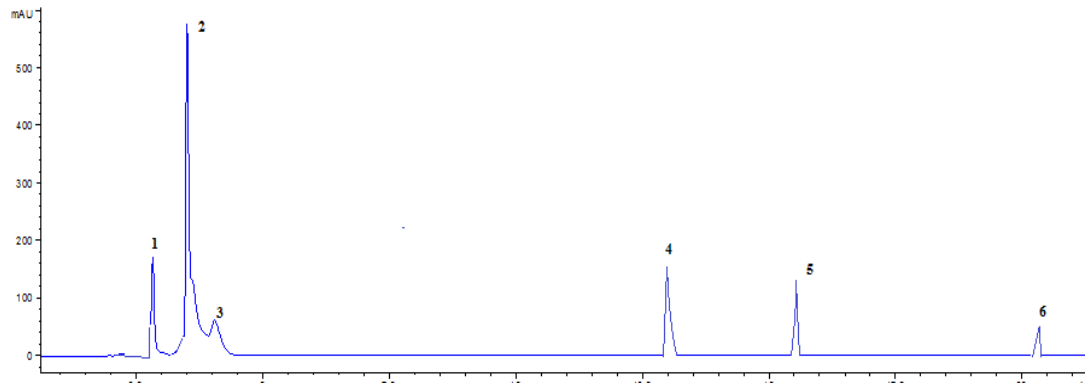
Keçiboynuzunun metanolik ekstraktlarında yapılan HPLC analiz sonuçlarına göre, analiz edilen keçiboynuzu örneklerinin klasik ve ultrasonik ekstraktlarında şirincik, mirisetin, kafeik asit, trans-sinamik, naringin ve – epikateşine rastlanılmıştır. Yapılan analizler sonucunda keçiboynuzu örneklerinin farklı metotlarla elde edilen ekstraktlarındaki şirincik, mirisetin, trans-sinamik ve

naringenin miktarları arasında istatistiksel açıdan anlamlı bir fark bulunur ($p<0.05$), kafeik ve -epikateşin içeriğinde fark yoktur.

Keçiboynuzuna ait HPLC kromatogramı Şekil 4.18’de ve 4.19 da gösterilmiştir.



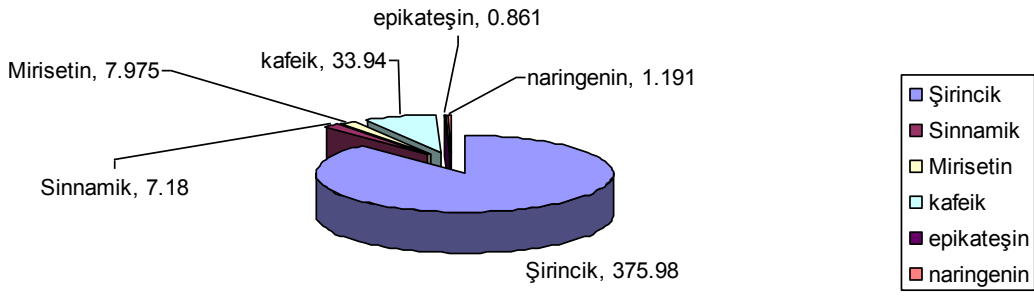
Şekil 4. 18. Keçiboynuzunun klasik ekstraksiyonunun HPLC kromatogramı (1.kafeik, 2.şirincik,3.-epikateşin,4-trans-sinamik asit, 5-mirisetin, 6-naringenin)



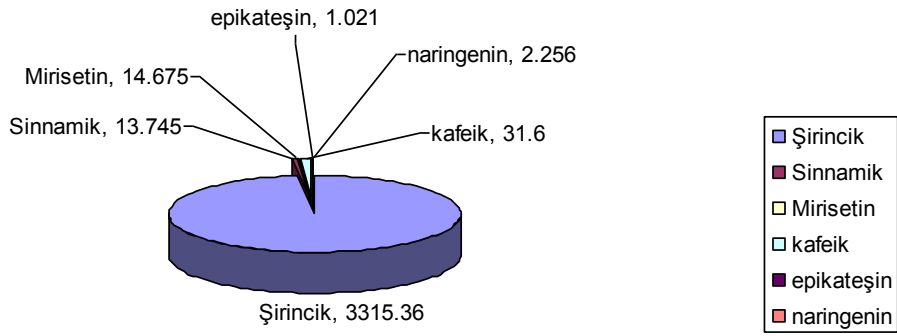
Şekil 4. 19.Keçiboynuzunun ultrasonik ekstraksiyonunun HPLC kromatogramı (1.kafeik, 2.şirincik,3.-epikateşin,4-trans-sinamik asit, 5-mirisetin, 6-naringenin)

Çizelge 4. 15. Keçiboynuzunun klasik ve ultrasonik ekstraksiyonunun antioksidan bileşik miktarı (mg/g örnek).

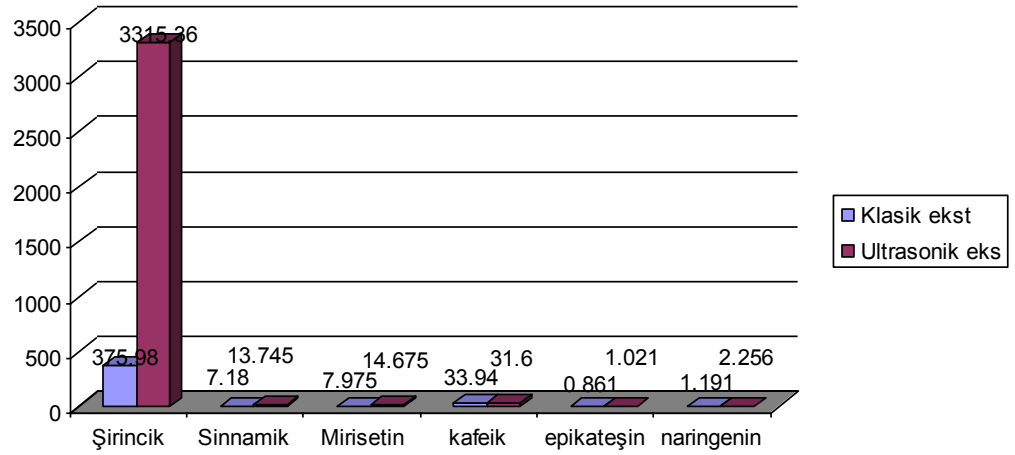
	Klasik Ekstraksiyon	Ultrasonik Ekstraksiyon
Şirincik asit	375.98±4.915 ^a	3315.36±36.56 ^b
Trans-sinamik asit	7.18±0.0005 ^a	13.745±0.485 ^b
Mirisetin	7.975±0.61 ^a	14.675±0.095 ^b
Kafeik asit	33.94±12.162 ^a	31.6±2.3 ^a
-epikateşin	0.861±0.1525 ^a	1.021±0.151 ^a
naringenin	1.191±0.0005 ^a	2.256±0.032 ^b



Şekil 4. 20. Keçiboynuzunun klasik ekstraksiyonu sonucunda elde edilen fenolik bileşik içeriği (mg/g örnek).



Şekil 4. 21. Keçiboynuzunun ultrasonik ekstraksiyonu sonucunda elde edilen fenolik bileşik içeriği (mg/g örnek).



Şekil 4. 22. Keçiboynuzunun klasik ve ultrasonik ekstraksiyonunun antioksidan bileşik miktarının karşılaştırılması (ppm).

Keçiboynuzundaki fenolik bileşiklerle ilgili de çalışmalar son derece azdır. Keçiboynuzu çekirdeğinin süperkritik ekstraksiyonu sonucunda fenolik profili HPLC-DAD ile tanımlanmıştır. 4- hidroksibenzoik asit, kumarik asit, gallik asit, naringenin, kuersetin, sinamik asit, kafeik asit, şirincik asit, kamferol, mirisetin tanımlanan fenoliklerden bazılarıdır. Ayaz et al. (2007)' de yaptıkları çalışmada fenolik bileşiklerin keçiboynuzunda tanımlanması için HPLC-MS' i kullanmışlardır. Böylece fenolik bileşiklerden hidroksibenzoik asit (gallik asit ve şirincik asit) ve türevleri (esterleri ve glikozitleri) ve hidroksisinamik asit(sinapik asit) ve türevlerini (esterleri ve glikozitleri) tanımlamışlardır. Fenolik bileşiklerin toplamı (serbest, ester ve glikosit form) 3280.9 µg/g kuru madde olarak bulunmuştur.

4.6. Diyet lifi analizleri

4.6.1. Hücre duvarı polisakkaritleri

Bu analizler fındık zarı ve keçiboynuzu örneklerindeki diyet lifi içeriğinin kıyaslanması için yapılmıştır. Bu yöntemle nötral deterjan lifi yöntemi de denmektedir. Bu yöntem fazla emek ve malzeme gerektirmediği ve kısa sürede uygulanabildiği için çözünmeyen diyet lifi miktarının rutin ölçümünde kullanılabilecek en yaygın yöntemdir. Bu metodun dezavantajı yalnızca çözünmeyen diyet lifinin tespit edilebilir olmasıdır. Çözünemeyen kısmın ihmal edilebildiği örneklerde çok az hataya neden olmaktadır. Bu problemi gidermek için uygulanan yöntemler analiz süresini uzatmakta ve hızlı bir yöntem olmanın

getirdiği avantajı da ortadan kaldırmaktadır. Bu metot nişasta içeren gıdalarda soruna neden olmaktadır (Köksel ve Özboy, 1993). Fındık zarı ve keçiboynuzunun hücre duvarı polisakkaritleriyle ilgili yapılmış çalışma yoktur.

Çizelge 4. 16. Örneklerin hücre duvarı polisakkaritleri (%).

Örnek	Hücre duvarı polisakkaritleri (%)
Fındık Zarı	7.54±0.14
Keçiboynuzu	26.28±0.09

Mandalari et al. (2010) badem zarındaki hücre duvarı polisakkaritlerini incelemişlerdir ve bademden doğal yolla uzaklaştırılan zarda %47.7, sıcak su uygulamasıyla uzaklaştırılan zardaki hücre duvarı polisakkaritlerini %45.4 olarak bulmuşlardır.

4.6.2. Toplam diyet lifi analizi (Enzimatik-gravimetrik metot)

Fındık zarı ve keçiboynuzu örneklerindeki diyet lifi içeriğinin tanımlanması için AOAC 985.29 metodu kullanılmıştır (Çizelge 4.17). AOAC metoduna göre diyet lifi, nişasta olmayan polisakkaritler, dirençli nişasta, lignin, vaks, kütin, süberin gibi bileşenleri içerir (Colin-Henrion et al., 2009). Bu yöntemde α -amilaz enziminin varlığında örnekler ısı uygulamasıyla jelatinize edilmiş, sonra protein ve nişasta proteaz (pankreatin) ve amiloglukosidaz ile enzimatik olarak parçalanmıştır (Köksal ve Özboy, 1993). Pankreatin enziminin kullanılmasıyla ligninde tayin edilmiştir. Çünkü pankreatin hem proteolitik hem de lipolitik enzim aktivitesine sahiptir. Ayrıca elde edilen kalıntının yıkanmasında su yerine %80-85 etanolün tercih edilmesi ve aseton ile kurutmanın yapılması sonucu garantilemektedir (Boyacıoğlu ve Boyacıoğlu, 1994).

Enzimlerin aktif hale gelmesi için her enzimin uygulanışında belirlenen süre kadar ultrasonik veya klasik su banyosu işlemi uygulanmıştır. Ultrasonik yöntemde de fenolik bileşik analizinde olduğu gibi optimum nokta belirlenmiştir. Ancak fenolik bileşik analizinde olduğu gibi 5 farklı noktada değil sadece 3 noktada ultrasonik ekstraksiyon uygulanmıştır (Çizelge 4.18).

Klasik yöntemle diyet lifi analizi sonucunda fındık zarındaki diyet lifi içeriği %73.47 olarak bulunmuştur. Keçiboynuzu örneklerinde ise bu değer %51.17 olarak bulunmuştur.

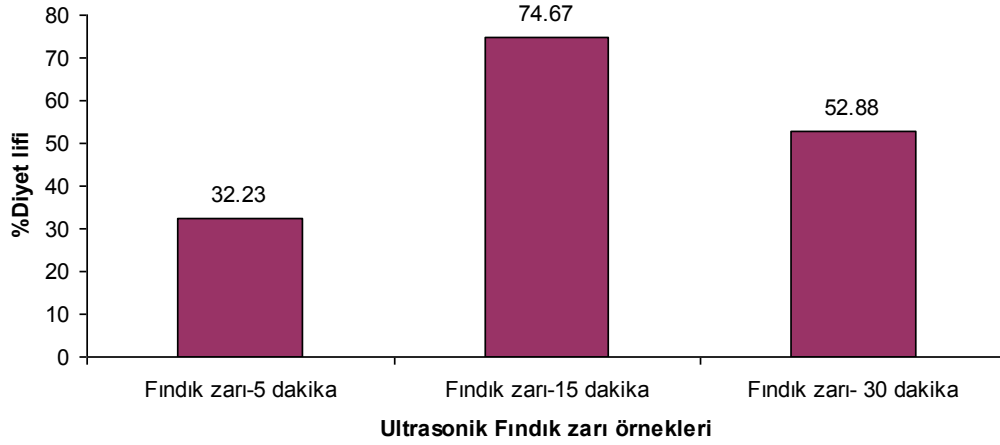
Çizelge 4. 17. Fındık zarı ve keçiboynuzu örneklerindeki diyet lifi içeriği.

Örnek	Toplam Diyet Lifi (%)
Klasik ekstraksiyon fındık zarı	73.47 ±2.47
Klasik ekstraksiyon keçiboynuzu	51.17 ± 2.4

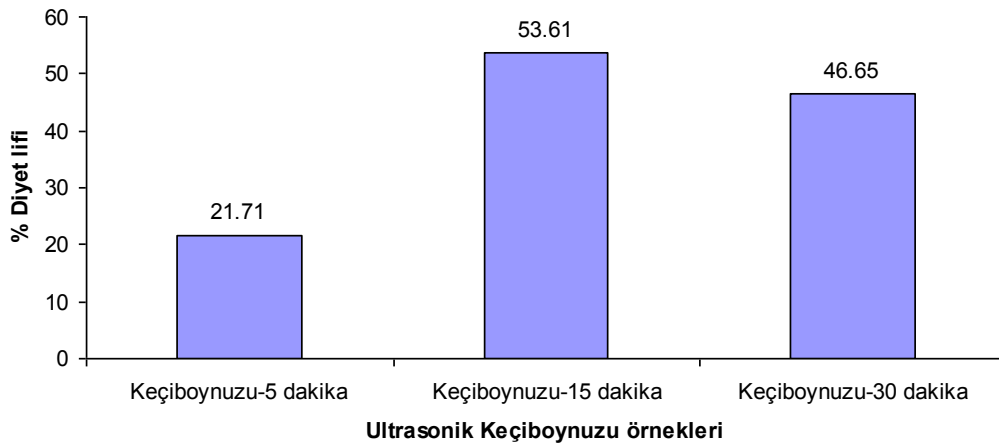
Fındık zarı örnekleri için ultrason uygulaması sonucu diyet lifi içeriği sırasıyla %32.23 (5 dakika), %74.67 (10 dakika), %52.88 (15 dakika) olarak bulunmuştur (Çizelge 4.18, Şekil 4.23). Keçiboynuzu örnekleri için ise sırasıyla %20.21, % 48.17 ve %46.65' dir (Çizelge 4.18, Şekil 4.23). Ultrasonik uygulama sonucunda, sürenin artmasıyla diyet lifi içeriği arasında bir ilişki bulunamamış aksine bir dalgalanma gözlenmiştir. Ultrasonik ekstraksiyon uygulaması daha kısa sürdüğünde enzimlerin tam olarak aktivite gösteremediği, süre uzadıkça da su banyosu ısındığı için enzimlerin aktivitesin azaldığı tanımlanmıştır.

Çizelge 4. 18. Ultrasonik ekstraksiyonla elde edilen ekstraktlarda toplam diyet lifi içeriği.

		Toplam Diyet Lifi (%)
Fındık Zarı	5 dakika	32.23 ±1.57
	15 dakika	74.67±0.07
	30 dakika	52.88±2.33
Keçiboynuzu	5 dakika	21.74 ± 1.68
	15 dakika	53.61± 3.17
	30 dakika	46.65± 0.28



Şekil 4. 23. Ultrasonik ekstraksiyonla elde edilen fındık zarı ekstraktlarında toplam diyet lifi içeriği.

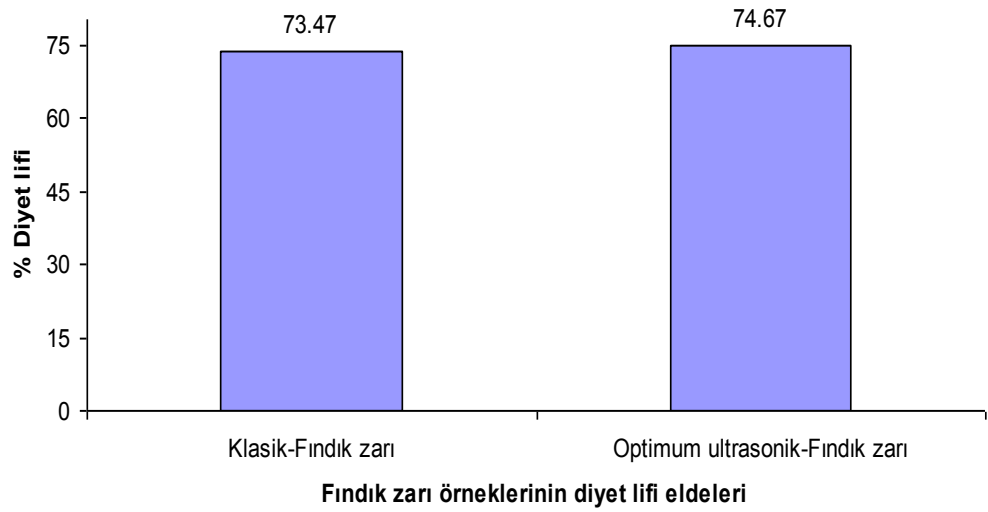


Şekil 4. 24. Ultrasonik ekstraksiyonla elde edilen keçiyoynuzu ekstraktlarında toplam diyet lifi içeriği.

Tüm örneklerde istatistik analizler fındık zarı örneklerinde kendi arasında keçiyoynuzu örneklerinde kendi arasında yapılmıştır. Yapılan istatistiksel analiz sonucunda fındık zarı örneklerinde 15 dakika ultrason uygulamasıyla elde edilen ekstraktaki diyet lifi miktarı ile klasik ekstraksiyon ile elde edilen ekstraktaki diyet lifi miktarı arasında anlamlı fark yoktur ($p>0.05$). Optimum ultrason süresi 15 dakika olarak belirlenmiştir (Şekil 4.25, Şekil 4.26).

Çizelge 4. 19. Klasik ve ultrasonik ekstraksiyonla elde edilen fındık zarı ekstraktlarının toplam diyet lifi içeriğinin istatistiksel karşılaştırılması

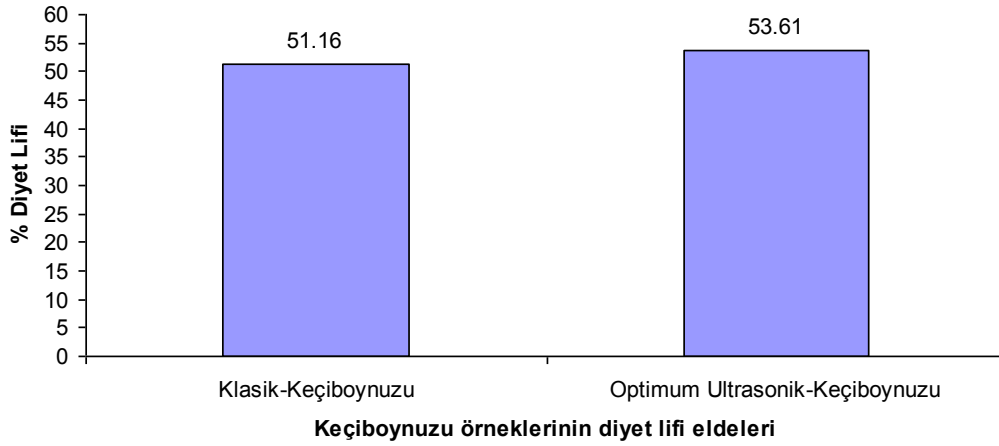
Örnek	Süre (dk)	Toplam Diyet Lifi (%)
Klasik Fındık zarı	30	73.47 $\pm$ 2.47 ^b
Ult. Fındık Zarı	5	32.23 $\pm$ 1.57 ^c
Ult. Fındık Zarı	15	74.67 $\pm$ 0.07 ^b
Ult. Fındık Zarı	30	52.88 $\pm$ 2.33 ^a



Şekil 4. 25. Klasik ve ultrasonik ekstraksiyonla elde edilen fındık zarı ekstraktlarının toplam diyet lifi içeriğinin karşılaştırılması.

Çizelge 4. 20. Klasik ve ultrasonik ekstraksiyonla elde edilen keçiboynuzu ekstraktlarının toplam diyet lifi içeriğinin istatistiksel karşılaştırılması.

Örnek	Süre (dk)	Toplam Diyet Lifi (%)
Klasik Keçiboynuzu	30	51.17 $\pm$ 2.4 ^b
Ult. Keçiboynuzu	5	21.74 $\pm$ 1.68 ^c
Ult. Keçiboynuzu	15	53.61 $\pm$ 3.17 ^b
Ult. Keçiboynuzu	30	46.65 $\pm$ 0.28 ^a



Şekil 4. 26. Klasik ve ultrasonik ekstraksiyonla elde edilen keçiboynuzu ekstraktlarının toplam diyet lifi içeriğinin karşılaştırılması.

Alasalvar et al. (2003) fındıktaki diyet lifi içeriğini AOAC enzimatik-gravimetrik metot tarafından tanımlamışlardır. Tombul fındığın toplam diyet lifi içeriği 12.88 g/100g'dır. Literatürde fındığın farklı çeşitlerinde diyet lifi analizinin yapıldığına rastlanılmıştır. Anderson and Bridges (1988) fındığın farklı çeşitlerinde diyet lifi içeriğini 6.5-9.7g/100g (yaş ürün) arasında bulmuşlardır. Savage and McNeil (1998) ise Yeni Zellenda' daki fındıkların 6 çeşidinde diyet lifi analizi yapmışlardır ve sonuçlar 9.8-13.2g/100 g aralığındadır. Mandalari et al. (2010) yılında yaptıkları çalışmada badem zarındaki toplam diyet lifi içeriğini %45.1 olarak bulmuşlardır ve bunun yaklaşık %3-4' ü çözülebilir diyet lifidir. Anil (2007) Tombul fındık zarında bulunan toplam diyet lifi içeriğini AACC (2000) metodunu kullanarak tanımlamışlardır ve bunun sonucunda fındık zarındaki toplam diyet lifini % 64.72 olarak bulmuşlardır.

Chen et al. (2011) soya fasulyesinden diyet lifini ultrasonik ekstraksiyonla elde etmişlerdir. Bu uygulamada ultrason uygulaması ön işlem olarak uygulanmıştır. Örnektek, yağ uzaklaştırma ve pH ayarlamasında bu işleminden faydalanmışlardır. Bu çalışma sonucunda çözülebilir diyet lifi miktarı %6.72, çözünemeyen diyet lifi miktarı ise %66.51 olarak bulunmuştur.

Elleuch et al. (2008) hurma etinin toplam diyet lifi içeriğini araştırmışlardır ve hurma etinde %14.4- 18.4 diyet lifi içeriğine rastlamışlardır. Al-Farsi et al. (2007) hurma çekirdeklerinde toplam diyet lifini %22.5- 80.2 olarak bulmuşlardır. Al-Farsi and Lee (2008) ise hurma çekirdeklerinde toplam diyet lifi içeriğini 57.87g /100g örnek olarak tanımlamışlardır. Diğer meyvelerde (elma, portakal

şeftali ve üzüm) ise toplam diyet lifi içeriği %5.1- 15 arasındadır (Englyst and Hudson, 1996; Camire and Dougherty, 2003). Bernardo-Gil et al. (2011) keçiyoynuzu çekirdeğindeki toplam diyet lifi içeriğini 53.2- 72.3 g/100g KM olarak bulmuşlardır ve bunun 5.5- 10.4 g/100g KM' si çözülebilir diyet lifidir. Ticari keçiyoynuzu lifi olan Caromax' da ise toplam diyet lifi 74.6 g/100 g KM' dir.

Deng et al. (2011) 5 farklı üzüm posası zarındaki diyet lifi içeriğini tanımlamışlardır. Diyet lifi içeriğinin tanımlanmasında AOAC+ asit hidrolizi metodunu uygulamışlardır ve üzüm posası zarı çeşitlerinde diyet lifi içeriğini %17.28- 56.31 aralığında bulmuşlardır.

Ramulu and Rao (2003) 25 meyve ve 9 mango çeşidinde diyet lifi içeriğini AOAC metoduyla tanımlamışlardır. En düşük toplam diyet lifi içeriği 0.6g/100g ile kavunda bulunmuştur. En yüksek ise sapota meyvesinde 10.9 g/100g bulunmuştur.

Bu metotla nişasta ve protein enzimatik olarak uzaklaşmakta, sulu etanolle çözülebilir diyet lifinin çöktürülmekte ve kalıntının ağırlığı tartılmaktadır. Nişasta ve protein kalmadığını doğrulamak için kül ve protein analizi yapılmaktadır. Protein içeriği sıfır olarak kabul edilebilmektedir. Bu metoda göre elde edilen diyet lifinde polisakkarit grupları, lignin, dişençli nişastanın bir kısmı ve diğer bileşenler (vaks, fenolik bileşik, maillard ürünleri) bulunur. Oligosakkaritler ve dirençli nişastanın diğer formları bileşimde yer almaz (Elleuch et al., 2011; Kontraszti et al., 1999; Westenbrink et al., 2012).

4.6.3.Çözülebilir ve çözünemeyen diyet lifi analizi

Fındık zarı ve keçiyoynuzu örneklerindeki çözülebilir ve çözünemeyen diyet lifi içeriğinin tanımlanması için AOAC 991.43 metodu kullanılmıştır (Çizelge 4.21).

Çizelge 4. 21. Fındık zarı ve keçiyoynuzu örneklerinde çözülebilir ve çözünemeyen diyet lifi içeriği.

	Çözülebilir diyet lifi (%)	Çözünemeyen diyet lifi (%)
Fındık zarı	22.52±1.48	45.62±5.35
Keçiyoynuzu	30.44±0.96	21.78±2.45

Alasalvar et al. (2003) Tombul fındıktaki çözülebilir diyet lifi içeriğini 2.21g/100g, çözünemeyen diyet lifini ise 10.67g/100g olarak bulmuşlardır. Mandalari et al. (2010) badem zarındaki çözülebilir diyet lifini % 3-4 olarak tanımlarken, çözülebilir diyet lifini %41-42 olarak tanımlamışlardır. Lifçe zengin olan bazı gıdalar hem çözülebilir hem de çözünemeyen diyet lifince zengin olmalarına rağmen kimisi sadece çözülebilir lifçe zengindir. Alasalvar et al (2003) tombul fındığında hem çözülebilir hem de çözünemeyen lifçe zengin olduğunu tanımlamışlardır.

Elleuch et al. (2008) hurma etinde toplam diyet lifini bulabilmek için hem çözülebilir diyet lifi hem de çözünemeyen diyet lifi analizi yapmışlardır. Çözünemeyen diyet lifini %9.19 olarak bulmuşlardır. Al-Farsi and Lee (2008) hurma çekirdeklerinin kompozisyonu tanımlamışlardır ve çekirdeklerde 5.17g/100g örnekte çözülebilir diyet lifi, 52.70 g/100g çözünemeyen diyet lifi olduğunu kanıtlamışlardır. Bernardo-Gil et al. (2011) keçiyoynuzu çekirdeğinin 5.5- 10.4 g/ 100g KM' çözülebilir diyet lifi içerdiğini kanıtlamışlardır.

Çizelge 4.22' de fındık zarı ve keçiyoynuzu örneklerindeki lif içerikleri karşılaştırılmıştır. Tüm örneklerde istatistik analizler fındık zarı örneklerinde kendi arasında keçiyoynuzu örneklerinde kendi arasında yapılmıştır. Yapılan analizler sonucunda her iki metotla elde edilen toplam diyet lifleri karşılaştırılmış ve istatistiksel açıdan anlamlı bir fark bulunmamıştır ($p<0.05$).

Çizelge 4. 22. Fındık zarı ve keçiyoynuzu örneklerindeki diyet lifi içeriğinin ultrasonik ve klasik ekstraksiyonlarının karşılaştırılması.

	Lif (%)	Besinsel Lif (%)	
	Hücre duvarı polisakkaritleri	Toplam diyet lifi (AOAC 985.29)	Çözülebilir+Çözünemeyen diyet lifi (AOAC 991.43)
Fındık zarı	7.54	73.47	68.14
Keçiyoynuzu	26.28	51.17	52.22

Buğday kepeğinde hücre duvarı polisakkaritleri %54. 2 iken, toplam diyet lifi içeriği %55.9; şeker pancarı posasında hücre duvarı polisakkaritleri %74.8, toplam diyet lifi ise %87.4'tür. Yine havuçta bu değerler sırasıyla %13.9, %30.7; portakalda ise %7.6, %20.1 olarak bulunmuştur (Köksal ve Özboy, 1993).

4.6.4. HPLC ile diyet lifinin tanımlanması (Enzimatik-kimyasal metot)

Diyet lifinin HPLC ile tanımlanması gibi direkt bir metot yoktur. Ancak diyet lifindeki nötral şekerlerin HPLC ile tanımlanması, üronik asit içeriğinin spektrofotometrik analizi ve lignin içeriğinin gravimetrik olarak hesaplanması ile verilen sonuç toplam diyet lifini vermektedir (Englyst et al., 1992; 1994).

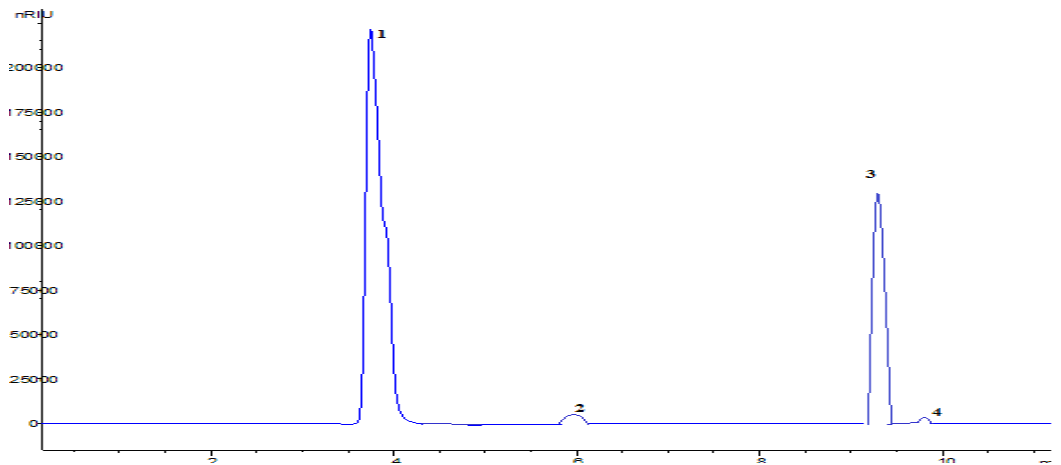
Hemiselülozlar, bitki hücre duvarını meydana getirir. Hemiselülozlar nişasta olmayan polisakkaritlerdir ve diyet lifi olarak adlandırılırlar. Heksoz, pentoz, üronik asitten oluşur. Hemiselülozu D-Ksiloz, L-Arabinoz, D-Glukuronik asit, 4-O-Metil-Glukuronik, D ve L- Galaktoz, D-Mannoz, L-Ramnoz ve L-Fruktoz' tan oluşur.

4.6.4.1. Nötral şeker analizi

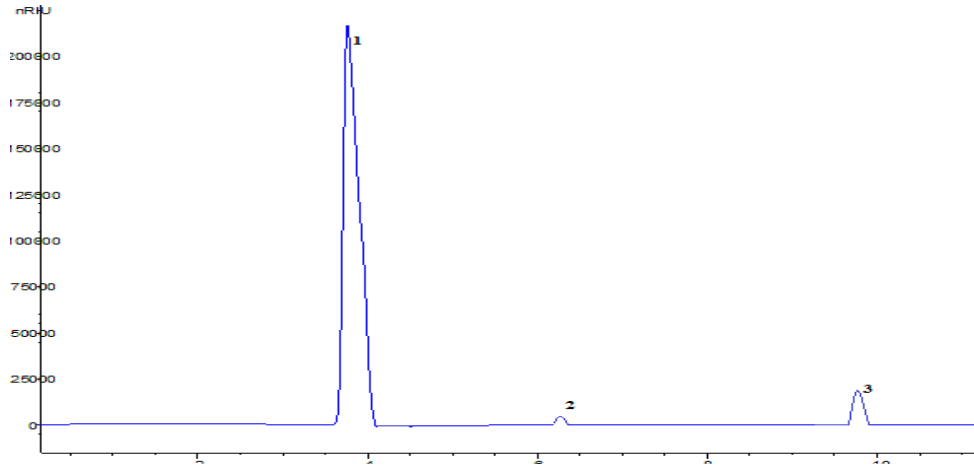
Hemiselülozun yapısında 5 C'lu pentoz şekerler (ksiloz, arabinoz gibi) ile 6 C'lu heksoz şekerler (mannoz, glukoz, galaktoz gibi) bulunur. Bu şekerlerin tespiti Hışıl, (1984) metoduna göre yapılmıştır. Bu analizde alkol ile yıkama, enzim uygulamasıyla da nişastanın hidrolizi sağlanmıştır ayrıca uygulanan derişik sülfürik asitle selülozun hidrolizi, seyreltik sülfürik asitle ise selüloz olmayan polisakkaritlerin hidrolizi yapılmıştır (Boyacıoğlu ve Boyacıoğlu, 1994).

Fındık zarı

Fındık zarına ait HPLC kromatogramı Şekil 4.27 ve Şekil 4.28'de gösterilmiştir.



Şekil 4. 27. Fındık zarının klasik ekstraksiyonunun nötral şeker bileşimi. 1. arabinoz, 2. mannoz, 3. glukoz, 4. galaktoz.



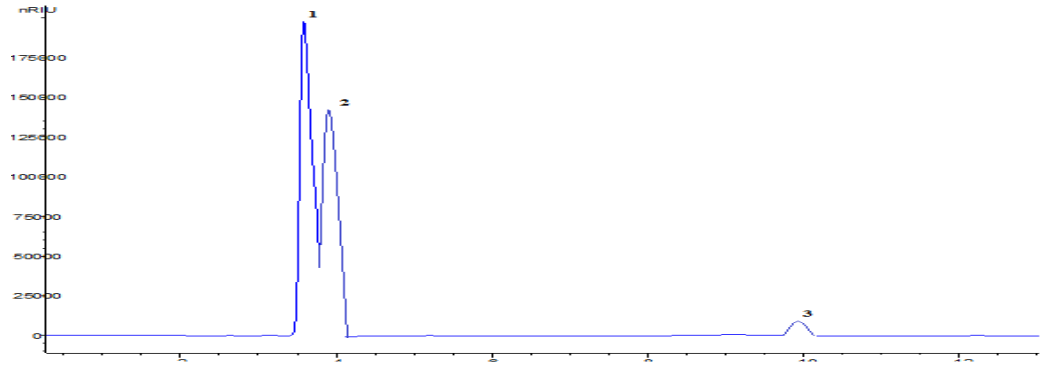
Şekil 4. 28. Fındık zarının ultrasonik ekstraksiyonunun nötral şeker bileşimi 1. arabinoz, 2. mannoz, 3. galaktoz.

Çizelge 4. 23. Fındık zarının klasik ve ultrasonik ekstraksiyonunun nötral şeker miktarı (g/100 g örnek).

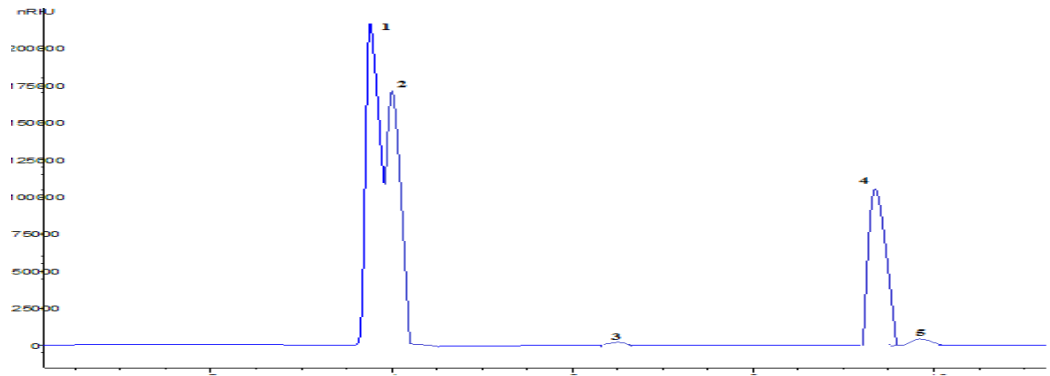
	Nötral şekerler (g/100g)			
	Arabinoz	Mannoz	Galaktoz	Glukoz
Fındık zarı	9.7±0.14 ^a	İz miktarda	İz miktarda	0.675±0.035
Ultrasonik Fındık zarı - optimum	13.99±0.44 ^b	İz miktarda	0.055±0.001	-

Fındık zarındaki diyet lifi içeriğinin tespitinde enzimatik uygulama sırasında klasik ve ultrasonik ekstraksiyon uygulamanın nişasta olmayan polisakkarit içeriği üzerine etkisinin tespitinde nötral şeker analizi için HPLC kullanılmıştır. Bu analiz sonucunda klasik ekstraksiyon uygulandığında glukoz miktarı iz olarak tanımlanabilirken, ultrasonik uygulamada bu bileşen tanımlanamamaktadır. Yapılan analizler sonucunda fındık zarı örneklerinin farklı metotlarla elde edilen ekstraktlarındaki arabinoz miktarlarında istatistiksel açıdan anlamlı bir fark bulunur ($p<0.05$).

Keçiboynuzu



Şekil 4. 29. Keçiboynuzunun klasik ekstraksiyonunun nötral şeker bileşimi. 1. arabinoz, 2. ksiloz, 3.galaktoz



Şekil 4. 30. Keçiboynuzunun ultrasonik ekstraksiyonunun nötral şeker bileşimi.1. arabinoz, 2. ksiloz, 3.mannoz, 4. glukoz, 5. galaktoz

Çizelge 4. 24. Keçiboynuzunun klasik ve ultrasonik ekstraksiyonunun nötral şeker miktarı (g/100 g örnek).

	Nötral şekerler (g/100g)				
	Arabinoz	Ksiloz	Mannoz	Galaktoz	Glukoz
Keçiboynuzu	13.25±0.78 ^a	8.85±0.78 ^a	-	İz miktarda	-
Ultrasonik Keçiboynuzu-optimum	12.9±1.41 ^a	10.1±0.99 ^b	İz miktarda	İz miktarda	0.73±0.12

Keçiboynuzunda ise diyet lifi içeriğinin tanımlanmasında uygulanan iki metodun sonucunda ultrasonik ekstraksiyonda glukoz tanımlanırken klasik

ekstraksiyonda glukoz tanımlanamamıştır. Yapılan analizler sonucunda keçiyoynuzu örneklerinin farklı metotlarla elde edilen arabinoz miktarları arasında istatistiksel açıdan anlamlı bir fark bulunmazken ($p>0.05$), ksiloz miktarlarında fark vardır.

4.6.4.2. Üronik asit içeriği

Örneklerin her ikisinde de üronik asit içeriği Melton and Smith (2001) metoduna göre tanımlanmıştır. Üronik asit, aldoz şekerlerin sadece primer alkol grubunun oksitlenerek $-COOH$ grubuna dönüşmesiyle oluşan bir şeker asididir (Bingöl, 1975). Üronik asitler, hemiselülozların yapısında bulunur ancak nötral şeker olmadıklarından HPLC ile tayin edilmezler. Bu nedenle spektrofotometrik olarak ayrıca tayin edilmişlerdir.

Spektrofotometrik olarak üronik asidin tayini sonucunda klasik yöntemle elde edilen fındık zarında diyet lifindeki üronik asit içeriği 21.49 ± 0.31 mg/kg, optimum ultrasonik fındık zarındaki üronik asit içeriği ise 26.12 ± 7.98 mg/kg'dır. Keçiyoynuzunda ise klasik yöntemle elde edilen diyet lifinde 10.87 ± 2.18 mg/kg, ultrasonik yöntemle elde edilen de ise 17.42 ± 7.51 mg/kg'dır. Bu örneklerle ilgili daha önce yapılan çalışma bulunmadığı için bu metodun karşılaştırılması yapılamamaktadır.

Çizelge 4. 25. Fındık zarının klasik ve ultrasonik ekstraksiyonunun üronik asit miktarı (mg/kg örnek).

	Üronik asit içeriği (ppm)
Fındık Zarı	212.48 ± 6.55
Ultrasonik fındık zarı-optimum	210.21 ± 18.31

Çizelge 4. 26. Keçiyoynuzunun klasik ve ultrasonik ekstraksiyonunun üronik asit miktarı (mg/kg).

	Üronik asit içeriği (ppm)
Keçiyoynuzu	92.28 ± 1.47
Ultrasonik keçiyoynuzu-optimum	117.32 ± 5.35

Nişasta olmayan polisakkarit olarak ölçölen diyet lifi prosedürü Soutgate (1969) tarafından ortaya atılmıştır. Nişastanın ve proteinlerin enzimatik olarak uzaklaştırılmasından sonra hidrolize edilmiş polisakkaritlerin nötral şeker içeriği gaz kromatografisi veya HPLC ile tanımlanır. Üronik asit içeriği ise kolorimetrik olarak tanımlanır (Englyst et al., 1994; Kontraszti et al., 1999). Bu değerlerin toplamı nişasta olmayan polisakkarit içeriğini verir. Nişasta olmayan polisakkarit ve lignin içeriğinin toplanması sonucunda diyet lifi içeriği tayin edilir (Elleuch et al.,2011).

Çizelge 4. 27. Toplam nişasta olmayan polisakkarit içeriği (g/100g örnek)

	Nötral şekerler	Üronik asit	Nisasta olmayan polisakkarit (Nötral şeker+Üronik asit)
Fındık zarı	10.38±0.13	0.0212±0.0007	10.40±0.13
Ultrasonik Fındık zarı-optimum	14.74±0.34	0.0210±0.0018	14.76±0.34
Keçiboynuzu	22.1±1.1	0.0092±0.0001	22.11±1.1
Ultrasonik Keçiboynuzu-optimum	23.73±1.8	0.0117±0.0005	23.74±1.8

4.6.4.3. Klason lignin analizi

Redondo-Cuenca et al.(2008) soya tohumu ve onun yan ürünü okaradaki diyet lifini Englyst metodu, AOAC enzimatik-gravimetrik metot ve AOAC+asit hidrolizi metoduyla belirlemişlerdir. Enzimatik-gravimetrik AOAC metoduyla yapılan analiz sonuçlar en yüksek olarak bulunurlen, Englyst metoduyla bulunan sonuçlar en düşüktür. AOAC metoduna göre soya tohumundaki diyet lifi içeriği %24.36 olarak bulunurken, Englyst metoduna göre %15.05, AOAC+asit hidrolizi metoduna göre ise %16.38 olarak bulunmuştur. Okarada ise aynı sırayla diyet lifi içeriği %55.48, %41.14 ve %44.91 olarak bulunmuştur. Sonuçların bu şekilde çıkması beklenmektedir. Çünkü Englyst metoduyla bitki hücre duvarına bağlı olan diyet lifleri tespit edilmektedir ve ölçölen diyet lifi lignin ve dirençli nişastayı içermemektedir. Ancak metodu geliştirmek için Klason lignin analizi yapılarak lignin içeriği tespit edilmekte ve sonuca eklenmektedir (Westenbrink et al., 2012).

Llobera and Canellas (2007), Manto Negro üzüm posası ve dallarında diyet lifi analiz yapmışlardır. AOAC+asit hidrolizi uygulaması yapmışlardır ve sonuçları klason lignin içeriğiyle vermişlerdir. Üzüm posasındaki toplam diyet lifini kuru maddede %74.5 olarak bulurken, dallarında %77.2 olarak bulmuşlardır.

Kontraszti et al. (1999) Macar gıdalarındaki diyet lifinin tanımlanmasında Englyst metodu ve AOAC metodunu kullanmışlardır. Bu iki sonuç tarafından elde edilen veriler karşılaştırılmıştır. 17 gıdanın 16 sında AOAC metoduyla tespit edilen diyet lifi miktarı daha yüksektir. Bu gıda maddesi turşuluk salatalıktır. Turşuluk salatalıkta nişasta olmayan polisakkarit içeriği 14.3 g/100g KM' dir. AOAC metoduna göre diyet lifi içeriğine bakıldığında ise sonuç daha düşük bulunmuştur.

Fındık zarındaki klasik yöntemle elde edilen diyet lifindeki gravimetrik olarak tayin edilen lignin miktarı 58.53g/100g örnek olarak bulunurken, optimum ultrasonik fındık zarındaki lignin miktarı 55.93g/100g olarak bulunmuştur (Şekil 4.28).

Çizelge 4. 28. Fındık zarının klasik ve ultrasonik ekstraksiyonunun lignin içeriği (g/100 g örnek).

	Lignin içeriği (g/100g)
Fındık zarı	58.53±0.64
Ultrasonik fındık zarı-optimum	55.93±1.33

Keçiboynuzunda ise klasik yöntemle elde edilen diyet lifinde 26.85g/100g, ultrasonik yöntemle elde edilen de ise 27.3g/100g' dır. Bu örneklerle ilgili daha önce yapılan çalışma bulunmadığı için bu metodun karşılaştırılması yapılamamaktadır (Şekil 4.29).

Çizelge 4. 29. Keçiboynuzunun klasik ve ultrasonik ekstraksiyonunun nötral şeker miktarı (g/100 g örnek).

	Lignin içeriği (g/100g)
Keçiboynuzu	26.85±1.88
Ultrasonik keçiboynuzu-15 dakika	27.3±0.51

Englyst metoduyla bitki hücre duvarına bağlı olan diyet lifleri tespit edilmektedir ve bu metot içe tespit edilen diyet lifi lignin ve dirençli nişastayı içermemektedir. Ancak metodu geliştirmek için Klason lignin analizi yapılarak lignin içeriği tespit edilmekte ve sonuca eklenmektedir (Westenbrink et al., 2012).

Çizelge 4. 30. Fındık zarı örneklerinin klasik ve ultrasonik ekstraksiyonunun enzimatik-kimyasal metoda göre diyet lifi miktarı (g/100 g örnek).

Örnek	Toplam Diyet Lifi (%)
Klasik ekstraksiyon fındık zarı	68.93±0.31 ^a
Ultrasonik ekstraksiyon fındık zarı	70.69±1.27 ^a

Çizelge 4. 31. Keçiboynuzu örneklerinin klasik ve ultrasonik ekstraksiyonunun enzimatik-kimyasal metoda göre diyet lifi miktarı (g/100 g örnek).

Örnek	Toplam Diyet Lifi (%)
Klasik ekstraksiyon keçiboynuzu	48.96±2.42 ^a
Ultrasonik ekstraksiyon keçiboynuzu	51.04±1.43 ^a

Çizelge 4.30 ve Çizelge 4.31’ de fındık zarı ve keçiboynuzu örneklerindeki lif içerikleri enzimatik-kimyasal metoda göre hesaplanmıştır. Tüm örneklerde istatistik analizler fındık zarı örneklerinde kendi arasında keçiboynuzu örneklerinde kendi arasında yapılmıştır. Yapılan analizler sonucunda örneklerdeki diyet liflerinde istatistiksel açıdan anlamlı bir fark bulunmamıştır ($p<0.05$).

Çizelge 4. 32. İki farklı diyet lifi metodunun karşılaştırılması

	Diyet lifi (Enzimatik-gravimetrik) (g/100g örnek)	Diyet lifi (Enzimatik kimyasal) (g/100g örnek)
Fındık zarı	73.47 ^a	68.93 ^b
Ultrasonik Fındık zarı-optimum	74.67 ^a	70.69 ^b
Keçiboynuzu	51.17 ^a	48.96 ^b
Ultrasonik Keçiboynuzu-optimum	53.61 ^a	51.04 ^a

Çizelge 4.32’ de fındık zarı ve keçiboynuzu örneklerinde iki farklı metoda göre diyet lifi içerikleri karşılaştırılmıştır. Tüm örneklerde istatistik analizler her ekstraksiyon çeşidinde ayrı ayrı yapılmıştır. Yapılan analizler sonucunda fındık zarı örneklerdeki her iki ekstraksiyon koşulunda da diyet liflerinde istatistiksel açıdan anlamlı bir fark vardır. Keçiboynuzu örneklerinde ise klasik ekstraksiyonla yapılan diyet lifi analizinde metotlar arası anlamlı bir fark varken, ultrasonik ekstraksiyon sonucunda tespit edilen diyet liflerinde anlamlı fark yoktur ($p<0.05$).

5.SONUÇ

Son yıllarda atıkların değerlendirilmesi yönündeki çalışmalar giderek artmakta ve enerji ve hammaddenin korunması için yeni uygulamalara gereksinim duyulmaktadır. Fındık zarı ve keçiboynuzu da doğadaki atık ürünlerdendir. Fındık zarı kavrulmuş fındık üretiminin yan ürünüdür ve hayvan yemi veya gübre olarak kullanılmaktadır. Keçiboynuzu ise, tüketiminin çok yaygın olmaması nedeniyle ağaçlarda kalmakta ve kurumaktadır. Bu atıkların gıda sanayinde kullanılabilirliğini tespit etmek için bu atıklara çeşitli analizler uygulanmıştır. Bu bağlamda bu atıkların kimyasal bileşimleri incelenmiştir. Nem, kül, protein ve yağ analizleri yapılmıştır. Ayrıca bu atıkların fenolik bileşik içerikleri incelenmiştir. Fenolik bileşik içeriğinin tespitinde farklı ekstraksiyon koşulları uygulanmıştır. Bu ekstraktlarda toplam fenolik madde içerikleri, toplam antioksidan aktiviteleri belirlenmiş, yüksek basınç sıvı kromatografisi ile içerdikleri bazı fenolik bileşiklerin tanımlaması yapılmış ve miktarları belirlenmiştir. Elde edilen değerler birbiriyle kıyaslanarak ekstraksiyonun etkisi kıyaslanmıştır. Fenolik bileşik içeriğinin yanı sıra diyet lifi analizi de yapılmıştır. Çünkü üretici firmalar diyet lifi içeriği yüksek bitkisel kaynaklı atık maddeleri değerlendirmek istemektedir. Bu nedenle diyet lifi içeriği de farklı ekstraksiyon koşullarında ekstrakte edilmiş ve farklı yöntemlerle diyet lifi miktarı tanımlanmıştır.

Fındık zarı ve keçiboynuzu örneklerinde ultrasonik ve klasik ekstraksiyon koşulları sonucunda elde edilen ekstraktlarda fenolik bileşik içerikleri benzer çıkmıştır. Ancak bu benzerlik ultrasonik ekstraksiyon işlemin süresi daha kısa olduğu zaman ortaya çıkmaktadır. Böylece süreden tasarruf sağlanabilmektedir. Yapılan antioksidan aktivite analizleri de benzer çıkmıştır.

Fındık zarı örnekleri için toplam fenolik bileşik içeriği klasik ekstraksiyonda 1413.32 mg GAE/g KM olarak bulunurken, ultrasonik ekstraksiyonun 5 dakika uygulanması sonucunda 1420.86 mg GAE/g KM olarak bulunmuştur. Keçiboynuzu örneklerinde ise sırasıyla klasik ekstraksiyonda 148.93 mg GAE/g KM, ultrasonik ekstraksiyonun 10 dakika uygulanması sonucunda ise 144.70 mg GAE/g KM olarak bulunmuştur. Bulunan optimum noktalarda fenolik bileşime bakılmıştır ve ekstraksiyon çeşitlerinde benzerlik gözlenmiştir.

Diyet lifi analizi de hem klasik hem de ultrasonik uygulama ile gerçekleştirilmiştir. Ultrasonik ekstraksiyonda fenolik bileşik analizinde olduğu gibi daha kısa sürede istenilen sonuç elde edilmiştir. Fındık zarında enzimatik-gravimetrik metoda göre diyet lifi içeriği klasik ekstraksiyonda 73.47g/100g

örnek, ultrasonik ekstraksiyonda ise 74.67g/100g örnek olarak bulunmuştur. Keçiboynuzunda ise sırasıyla 41.20g/100g örnek, 48.17g/100g örnek olarak bulunmuştur. Enzimatik-kimyasal metoda göre ise fındık zarında 68.93 g/ 100g, ultrasonik fındık zarında 70.69g/100g; keçiboynuzunda 48.96 g/ 100g, ultrasonik keçiboynuzunda 51.04g/100g olarak bulunmuştur.

Sonuç olarak yapılan bu çalışmada son yıllarda kullanımı artan atık ürünlerden olan fındık zarı ve keçiboynuzunun etkili bir antioksidan kaynağı ve yüksek miktarda diyet lifi içeren ürünler olduğu belirtilmiştir. İncelenen iki atık üründen fındık zarının çok yüksek antioksidan aktiviteye sahip olduğu ve çok yüksek miktarda diyet lifi içerdiği gösterilmiştir. Bu nedenlerden ötürü bu ürünler değerlidir ve katma ürünlü ürünler olarak kullanıldığında ekonomiye katkı sağlanacağı düşünülmektedir.

KAYNAKLAR DİZİNİ

- Abe, L. T., Lajolo, F. M. and Genovese, M., I.**, 2010, Comparison of phenol content and antioxidant capacity of nuts, *Cienc. Tecnol. Aliment., Campinas*, 30: 254-259.
- Abia, R. and Fry, S. C.**, 2001, Degradation and metabolism of ^{14}C -labelled proanthocyanidins from carob (*Ceratonia siliqua*) pods in the gastrointestinal tract of the rat, *J Sci Food Agric*, 81: 1156- 1165.
- Ackurt, F., Özdemir, M., Biringen, G. and Löker, M.**, 1999, Effects of geographical origin and variety on vitamin and mineral composition of hazelnut (*Corylus avellana L.*) varieties cultivated in Turkey, *Food Chemistry*, 65: 309-313.
- Açar, Ö. Ç., Gökmen, V., Pellegrini, N. and Fogliano, V.**, 2009, Direct evaluation of total antioxidant capacity of raw and roasted pulses, nuts and seeds, *Eur Food Res Technol*, 229:961-969.
- Aissani, N., Coroneo, V., Fattouch, S. and Caboni, P.**, 2012, Inhibitory Effect of Carob (*Ceratonia siliqua*) Leaves Methanolic Extract on *Listeria monocytogenes*, *J. Agric. Food Chem.*, 60: 9954–9958.
- Akış, T.**, 2010, Piyasada Çay Olarak Tüketilen Bazı Bitkilerin Antioksidan Aktivitelerinin Belirlenmesi ve Fenolik Yapılarının İncelenmesi, Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 227s.
- Akkaya, H. ve Yılmaz, O.**, 2012, Antioxidant capacity and radical scavenging activity of *silybum marianum* and *Ceratonia siliqua*, *Ekoloji*, 21,82:9-16.
- Alasalvar, C., Amaral, J. S., Satır, G. and Shahidi, F.**, 2009a, Lipid characteristics and essential minerals of native Turkish hazelnut varieties (*Corylus avellana L.*), *Food Chemistry*, 113:919–925.
- Alasalvar, C., Karamac, M., Amarowicz, R. and Shahidi, F.**, 2006, Antioxidant and antiradical activities in extracts of hazelnut kernel (*Corylus avellana L.*) and hazelnut green leafy cover, *J. Agric. Food Chem.*, 54:4826-4832.
- Alasalvar, C., Karamac, M., Kosinska, A., Rybarczyk, A., Shahidi, F. and Amarowicz, R.**, 2009b, Antioxidant activity of hazelnut skin phenolics, *J. Agric. Food Chem.*, 57:4645-4650.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devamı)

- Alasalvar, C., Shahidi, F., Liyanapathirana, C. M. and Ohshima, T.,** 2003, Turkish tumbul hazelnut (*Corylus avellana* L.), 1. Compositional characteristics, *J. Agric. Food Chem.*, 51:3790-3796.
- Albanell, E., Caja, G. and Plaixats, J.** 1991., Characteristics of Spanish carob pods and nutritive value of carop kibbles, *Options Mediterraneennes, Serie Seminaires*, 16: 135-136.
- Albayrak, S., Sağdıç, O. ve Aksoy, A.,** 2010, Bitkisel ürünlerin ve gıdaların antioksidan kapasitelerinin belirlenmesinde kullanılan yöntemler, *Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 26(4):401-409.
- Al-Farsi, M., Alasalvar, C., Al-Abid, M., Al-Shoaily, K., Al-Amry, M. and Al-Rawahy, F.,** 2007, Compositional and functional characteristics of dates, syrups, and their by-products, *Food Chemistry*, 104:943–947.
- Al-Farsi, M. A. and Lee, C. Y.,** 2008, Optimization of phenolics and dietary fibre extraction from date seeds, *Food Chemistry*, 108:977–985.
- Amaral, J. S., Casal, S., Seabra, R. M. and Oliveira, B. P.P.,** 2006a, Effects of roasting on hazelnut lipids, *J. Agric. Food Chem.*, 54: 1315-1321.
- Amaral, J. S., Ferreres, F., Andrade, P. B., Valentao, P., Pinheiro, C., Santos, A. and Seabra, R.,** 2005, Phenolic profile of hazelnut (*Corylus avellana* L.) leaves cultivars grown in Portugal, *Natural Product Research*, 19: 157-163.
- Amaral, J., Cunha, S., Santos, A., Alves, M., Seabra, R., and Oliveira, B.** ,2006b, Influence of cultivar and environmental conditions on the triacylglycerol profile of hazelnut (*Corylus avellana* L.), *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 54:449–56.
- Anderson, J. W. and Bridges, S. R.,** 1988, Dietary fiber of selected foods, *Am. J. Clin. Nutr.*, 47:440-447.
- Anil, M.,** 2007, Using of hazelnut testa as a source of dietary fiber in breadmaking, *Journal of Food Engineering*, 80:61-67.
- Apak, R., Güçlü, K., Özyürek, M. and Karademir, S. E.,** 2004, A novel total antioxidant capacity index for dietary polyphenols, vitamin C and E using their cupric ion reducing capability in the presence of neocuproine: CUPRAC method, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 52:7970-7981.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devamı)

- Arcan, I. and Yemenicioğlu, A.,** 2009, Antioxidant activity and phenolic of fresh and dry nuts with or without the seed coat, *Journal of Food Composition and Analysis*, 22:184-188.
- Ardağ, A.,** 2008, Antioksidan kapasite tayin yöntemlerinin analitik açıdan karşılaştırılması, Adnan Menderes Üniversitesi, Fen Bilimler Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 70s.
- Association of Official Analytical Chemists (AOAC) 920.151A,** 1995, Moisture in Fruits, *Official Methods of Analysis of AOAC International*.
- Association of Official Analytical Chemists (AOAC), 920.152,** 2005, Protein in fruit products - Kjeldahl method, *Official Methods of Analysis of AOAC International*.
- Association of Official Analytical Chemists (AOAC), 925.40,** 2006, Moisture in nuts, *Official Methods of Analysis of AOAC International*.
- Association of Official Analytical Chemists (AOAC), 950.48,** 2005, Protein (crude) in nuts and nut products, *Official Methods of Analysis of AOAC International*.
- Association of Official Analytical Chemists (AOAC), 985. 29,** 1985, Determination of total dietary fibre, *Official Methods of Analysis of AOAC International*.
- Association of Official Analytical Chemists (AOAC), 991. 43,** 1991, Total, soluble and insoluble dietary fiber in foods, *Official Methods of Analysis of AOAC International*.
- Atasoy, A. F.,** 2009, The effects of carob juice concentrates on the properties of yoghurt, *International Journal of Dairy Technology*, 62:228-233.
- Atoui, A. K., Mansouri, A., Boskou, G. and Kefalas, P.,** 2005, Tea and herbal infusions: Their antioxidant activity and phenolic profile, *Food Chemistry*, 89:27-36.
- Avallone, R., Plessi, M., Baraldi, M. and Monzani, A.,** 1997, Determination of chemical composition of carob (*Ceratonia siliqua*): protein, fat, carbohydrates, and tannins, *Journal of Food Composition and Analysis*, 10:166–172.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devamı)

- Avallone, R., Cosenza, F., Farina, F., Baraldi, C. and Baraldi, M.,** 2002, Extraction and purification from ceratonia siliqua of compounds acting on central and peripheral benzodiazepine receptors, *Fitoterapia*, 73:390-396.
- Ayaz, F. A., Torun, H., Ayaz, S., Correia, P. J., Alaiz, M., Sanz, C., Grúz, J. and Strnad, M.,** 2007, Determination of chemical composition of Anatolian carob pod (*Ceratonia siliqua* L.): Sugars, amino and organic acids, minerals and phenolic compounds, *Journal of Food Quality*, 30,1040:1055.
- Ayfer, M., Türk, R. and Eriş, A.,** 1997, Chemical composition of Değirmendere hazelnut and its importance in human nutrition (3. International Congress on Hazelnuts), *Acta Horticulturae*,351:51-53.
- Balaban, M.,** 2004, Identification of the main phenolic compounds in wood of *Ceratonia siliqua* by GC-MS, *Phytochem. Anal.* 15:385–388.
- Bastida, S., Sánchez-Muniz, F. J., Olivero, R., Pérez-Olleros, L., Ruiz-Roso, B. and Jiménez-Colmenero, F.,** 2009, Antioxidant activity of carob fruit extracts in cooked pork meat systems during chilled and frozen storage, *Food Chemistry*, 116: 748–754.
- Battle I. and Tous J.,** 1997, Carob tree. *Ceratonia siliqua* L. promoting the conservation and use of underutilized and neglected crops, 17. Institute of Plant Genetics and Crop Plant Research, Gatersleben/International Plant Genetic Resources Institute (eds). Rome, Italy, 92 p.
- Batu, A., Karagöz, D. D., Kaya, C. ve Yıldız, M.,** 2007, Dut Ve harnup pekmezlerinin depolanması süresince bazı kalite değerlerinde oluşan değişimler, *Gıda Teknolojileri Elektronik Dergisi*, 7-16.
- Belitz, H. D., and Grosch, W.,** 1995, Food Chemistry, Springer Verlag, Heidelberg, 992p.
- Benaiges, A., Fernandez, E., Martinez-Teipel, B., Armengol, R., Barba, C. and Coderch, L.,** 2012, Hair Efficacy of Botanical Extracts, *J. Appl. Polym. Sci.*, 8p.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devamı)

- Bernardo-Gil, M. G., Rogue, R., Roseiro, L. B., Duarte, L. C., Girio, F. and Esteves, P.,** 2011, Supercritical extraction of carob kibbles, *J of Supercritical Fluids*, 59:36-42.
- Bingöl, G.,** 1975, Karbohidratlar, Ankara Üniversitesi Eczacılık Fakültesi Yayınları, No:36.
- Botega, D. Z., Bastida, S., Marmesat, S., Perez-Olleros, L., Ruiz-Roso, B. and Sanchez-Muniz, F. J.,** 2009, Carob fruit polyphenols reduce tocopherol loss, triacylglycerol polymerization and oxidation in heated sunflower oil, *J Am Oil Chem Soc*, 86:419–425.
- Boyacıoğlu, D. ve Boyacıoğlu, M. H.,** 1994, Diyet Lifı Tayin Yöntemlerinin İrdelenmesi 1-Temel İlkeler, Asit ve Deterjan Yöntemleri, *GIDA*, 19: 57-62.
- Brand-Williams, W., Cuvelier, M. E., and Berset, C.,** 1995, Use of freeradical method to evaluate antioxidant activity, *Lebensmittel Wissenschaft und Technologie*, 28: 25-30.
- Bravo, L.,** 1998, Polyphenols: Chemicals, dietary sources, metabolism, and nutritional significance, *Nutrition Reviews*, 56 (11):317-333.
- Bravo, L., Abia, R. and Saura-Calixto, F.,** 1994, Polyphenols as dietary fiber associated compounds. comparative study on in vivo and in vitro properties, *J. Agric. Food Chem.*, 42: 1481-1487.
- Burkitt, D. P.,** 1971, Epidmiology of cancer of colon and rectum, *Cancer*, 28: 3-13.
- Burkitt, D. P.,** 1973, The role of refined carbohydrate in large bowel behaviour and disease, *Plant Foods for Man*, 1:5-9
- Buttriss, J. L. and Stokes, C. S.,** 2008, Dietary fibre and health: an overview, *British Nutrition Foundation Nutrition Buletin*, 33:186-200.
- Cadenas, E., Packer, L.,** 2002, Handbook of Antioxidants, Marcel Dekker, New York-Basel, 0-8247-0547-5.
- Camire, M. E. and Dougherty, M. P.,** 2003, Raisin dietary fiber composition and in vitro bile acid binding. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 51:834–837.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devamı)

- Cao, G. and Prior, R. L.**, 1999, In vivo antioxidant capacity: comparison of different analytical methods, *Free Biology and Medicine*, 27: 1173-1181.
- Caruso, M., Distefano, G., Ye, X., La Malfa, S., Gentile, A., Tribulato, E. and Roose, M. L.**, 2008, Generation of expressed sequence tags from carob (*Ceratonia siliqua L.*) flowers for gene identification and marker development, *Tree Genetics & Genomes*, 4: 869–879.
- Champ, M., Langkilde, A. M., Brouns, F., Kettlitz, B. and Collet, Y. L. B.**, 2003, Advances in dietary fibre characterisation. 1. Definition of dietary fibre, physiological relevance, health benefits and analytical aspects, *Nutrition Research Reviews*, 16:71-82.
- Chen, J.H., Ho, C.T.** 1997. Antioxidant activities of caffeic acid and its related hydroxycinnamic acid compounds, *Journal of Agricultural Food Chemistry*, 45:2374-2378.
- Chen, S. Jianga, L., Lia, Y. and Suia, X.**, 2011, Ultrasound-assisted enzymatic extraction of dietary fiber from pods, *Procedia Engineering*, 15:5056 – 5061.
- Contini, M., Baccelloni, S., Frangipane, M. T., Merendino, N. and Massantini, R.**, 2012, Increasing espresso coffee brew antioxidant capacity using phenolic extract recovered from hazelnut skin waste, *Journal of Functional Foods*, 4:137-146.
- Contini, M., Baccelloni, S., Massantini, R. and Anelli, G.**, 2008, Extraction of natural antioxidants from hazelnut (*Corylus avellana L.*) shell and skin wastes by long maceration at room temperature, *Food Chemistry*, 110:659–669.
- Contini, M., Bacceloni, S., Massantini, R., Anelli, G., Manzi, L. and Merendino, N.**, 2009, In-vitro and in vivo antioxidant potential of phenolic extracts obtained from hazelnut skin by-product, *Acta Horticulturae*, 845:717-722.
- Coppen, J.J.W.**, 1995, Gums, Resins and Latexes of Plant Origin, Rome: FAO, 142 p.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devamı)

- Correia, P. J. and Martins-Loucao, M. A.,** 2005, The use of macronutrients and water in marginal Mediterranean areas: the case of carob-tree, *Field Crops Research*, 91: 1–6.
- Correia, P. J. and Martins-Louço, M. A.,** 1995, Seasonal variations of leaf water potential and growth in fertigated carob-trees (*Ceratonia siliqua* L.), *Plant and Soil*, 172:199-206.
- Corsi, L., Avallone, R., Cosenza, F., Farina, F., Baraldi, C. and Baraldi, M.,** 2002, Antiproliferative effects of *Ceratonia siliqua* L. on mouse hepatocellular carcinoma cell line, *Fitoterapia*, 73:674–684.
- Coşkun, T.,** 2005, Fonksiyonel besinlerin sağlığımız üzerine etkileri, *Çocuk Sağlığı ve Hastalıkları Dergisi*, 48:69-84.
- Cristofori, V., Ferramondo, S., Bertazza, G. and Bignami, C.,** 2008, Nut and kernel traits and chemical composition of hazelnut (*Corylus avellana* L.) cultivars, *J Sci Food Agric*, 88:1091–1098.
- Cummings, J. H. and Englyst, H. N.,** 1991, What is dietary fibre?, *Trends in Food Science and Technology*, 2:99-103.
- Custódio, L., Escapa, A. L., Fernandes, E., Fajardo, A., Aligué, R., Alberício, F., Neng, N., Nogueira, J. M. F. and Romano, A.,** 2011, Phytochemical profile, antioxidant and cytotoxic activities of the carob tree (*Ceratonia siliqua* L.) germ flour extracts, *Plant Foods Hum Nutr*, 66:78–84.
- Custódio, L., Martins-Loução, M. A. and Romano, A.,** 2004, Influence of sugars on *in vitro* rooting and acclimatization of carob tree, *Biologia Plantarum*, 48:469- 472.
- Del Rio, D., Calani, L., Dall'Asta, M. and Brighenti, F.,** 2011, Polyphenolic composition of hazelnut skin, *J. Agric. Food Chem.*, 59:9935-9941.
- Demir, A. D., Baucour, P., Cronin, K. and Abodayeh, K.,** 2003, Analysis of temperature variability during the thermal processing of hazelnuts, *Innovative Food Science and Emerging Technologies*, 4:69–84.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devamı)

- Deng, Q., Penner, M. H. and Zhao, Y.**, 2011, Chemical composition of dietary fiber and polyphenols of five different varieties of wine grape pomace skins, *Food Research International*, 44:2712-2720.
- Di Matteo, M., Albanese, D. and Liguori, L.**, 2012, Alternative method for hazelnuts peeling, *Food Bioprocess Technol*, 5: 1416-1421.
- Dundar, M. S. and Altundag, H.**, 2004, Selenium content of Turkish hazelnut varieties: Kara Fındık, Tombul and Delisava, *Journal of Food Composition and Analysis*, 17:707–712.
- Dülger, D. ve Şahan, Y.**, 2011, Diyet Lifin Özellikleri ve Sağlık Üzerindeki Etkileri, *U. Ü. Ziraat Fakültesi Dergisi*, 25:147-157.
- El Ferchichi Ouarda, H., Naghmouchi, S., Walker, D. J., Correal, E., Boussaïd, M., and Khouja, M. L.**, 2008, Variability in the pod and seed parameters and nuclear DNA content of Tunisian populations of *Ceratonia siliqua* L., *Caryologia*, 61 (4): 354-362.
- Elleuch, M., Besbes, S., Roiseux, O., Blecker, C., Deroanne, C., Drira, N. E. and Attia, H.**, 2008, Date flesh: Chemical composition and characteristics of the dietary fibre, *Food Chemistry*, 111:676–682.
- Elleuch, M., Bedigian, D., Roiseux, O., Besbes, S., Blecker, C. and Attia, H.**, 2011, Dietary fibre and fibre-rich by-products of food processing: Characterisation, technological functionality and commercial applications: A review, *Food Chemistry*, 124:411–421.
- El-Shatnawi, M. K. J. and Ereifej, K. I.**, 2001, Chemical composition and livestock ingestion of carob (*Ceratonia siliqua* L.) seeds, *J. Range Manage*, 54:669–673p.
- Englyst, H. N. and Hudson, G. F.**, 1996, The classification and measurement of dietary carbohydrates, *Food Chemistry*, 57 (1): 15–21.
- Englyst, H. N., Quigley, M. E., and Hudson, G. J.**, 1994, Determination of dietary fiber as non-starch polysaccharides with gas–liquid chromatographic or spectrophotometric measurement of constituent sugars, *Analyst*, 119:1497–1509.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devamı)

- Englyst, H. N., Quigley, M. E., Hudson, G. J. and Cummings, J. H.**,1992, Determination of dietary fibre as non-starch polysaccharides by gas-liquid chromatography, *Analyst*, 117, 1707–1714.
- Englyst, K. N., Liu, S. and Englyst, H. N.**, 2007, Nutritional characterization and measurement of dietary carbohydrates, *European Journal of Clinical Nutrition*, 61:19-39.
- Erbaş, M., Gül, S., Şekerci, H.** 2008. Fonksiyonel Gıda Bileşeni Olarak Antioksidanlar, *Türkiye 10. Gıda Kongresi; 21-23 Mayıs 2008, Erzurum*.
- Erte, E.**, 2007, Siyah Üzümde (*Vitis Vinifera* L.) Bulunan Resveratrol’ün Üretim Veriminin Artırılmasına Ses Ötesi Dalgaların Etkisi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 126s.
- Etherton, P.M.K., Hecker, K.D., Bonanome, A., Coval, S.M., Binkoski, A.E., Hilpert, K.F., Griel, A.E. and Etherton, T.D.**, 2002, Biactive compounds in foods: their role in the prevention of cardiovascular disease and cancer, *The American Journal of Medicine*, 113: 71-85.
- FAO**, “Keçiboynuzu Üretim Değerleri”, <http://www.fao.org/> (Erişim tarihi: 07.01.2013).
- Fındık Araştırma İstasyonu**, “Fındık çeşitleri”, <http://www.fae.gov.tr/>, (Erişim Tarihi: 07.01.2013).
- Fındık Tanıtma Grubu**, “Besin Değeri ve Sağlık”, <http://www.ftg.org.tr/tr/>, (Erişim Tarihi: 3.01.2013).
- Folch, J., Lees, M. and Stanley, G. H. S.**, 1957, A simple method for the isolation and purification of total lipides from animal tissues, *J. Biol. Chem.*, 226: 497-509.
- Garcia-Salas, Morales-Soto, A., Segura-Carretero, A. and Fernandez-Gutierrez, A.**, 2010, Phenolic- compound-extraction systems for fruit and vegetables samples, *Molecules*, 15:8813-8826.
- Garrido, I., Monagas, M., Gomez-Cordoves, C. and Bartolome, B.**, 2008, Polyphenols and antioxidant properties of almond skins: Influence of industrial processing, *J. Food Sci.*, 73:106-115.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devamı)

- Glew, R. H., Ayaz, F. A., Sanz, C., Vanderjagt, D. J., Huang, H. S., Chuang, L. T. and Strnad, M.,** 2003, Changes in sugars, organic acids and amino acids in medlar (*Mespilus germanica* L.) during fruit development, *Food Chem.*, 83:363-369.
- Gohar, A., Gedara, S. R., Baraka, H. N.,** 2009, New acylated flavonol glycoside from *Ceratonia siliqua* L. seeds, *Journal of Medicinal Plants Research*, 3 (5):424–428.
- Goni, I., Diaz-Rubio, E. D., Perez-Jimenez, J. and Saura-Calixto, F.,** 2009, Towards an updated methodology for measurement of dietary fiber, including associated polyphenols, in food and beverages, *Food Research International*, 42:840-846.
- Gök, V., Kayacier, A. ve Telli, R.,** 2006, Hayvansal ve mikrobiyal kaynaklı doğal antioksidanlar, *Gıda Teknolojileri Elektronik Dergisi*, 2: 35-40.
- Grados, N. and Cruz, G.,** 1996, New Approaches to Industrialization of Algarrobo (*Prosopis pallida*) Pods in Peru. p.p. 3.25-3.42. In: *Prosopis*. Semiarid Fuelwood and Forage Tree; Building Consensus for the Disenfranchised. (Eds.) P. Felker and J. Moss. Center for Semi-Arid Forest Resources Kingsville, Texas, USA.
- Grigelmo-Miguel, N., Gorinstein, S. and Martin-Belloso, O.,** 1999, Characterisation of peach dietary fibre concentrate as a food ingredient, *Food Chem*, 65: 175-181.
- Guillon, F. and Champ, M.,** 2000, Structural and physical properties of dietary fibres, and consequences of processing on human physiology, *Food Res Int*, 33: 233-245.
- Gulay, M. S., Yıldız-Gulay, O., Ata, A., Balic, A. and Demirtas, A.,** 2012, Toxicological evaluation of carob bean extract in male New Zeland white rabbits, *Journal of Animal and Veterinary Advances*, 11: 1853-1857.
- Hajaji, H. E., Lachkar, N., Alaoui, K., Cherrah, Y., Farah, A., Ennabili, A., Bali, B. E. and Lachkar, M.,** 2011, Antioxidant activity, phytochemical screening, and total phenolic content of extracts from three genders of carob tree barks growing in Morocco, *Arabian Journal of Chemistry*, 4: 321–324.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devamı)

- Hajaji, H. E., Lachkar, N., Alaoui, K., Cherrah, Y., Farah, A., Ennabili, A., Bali, B. E. and Lachkar, M.,** 2010, Antioxidant properties and total phenolic content of three varieties of carob tree leaves from Morocco, *Rec. Nat. Prod.*, 4: 193-204.
- Halliday, D. and Resnick, R.,** 1992, Fizik'in Temelleri-1 (Çeviren Prof.Dr. Cengiz Yalçın), 3.Basım, 368-369.
- Harris, P.J. and Ferguson, L.R.,** 1999, Dietary fibres may protect or enhance carcinogenesis, *Nutr Res*, 443: 95-110.
- Hatzdimitriou, E., Nenadis, N., and Tsimidou, M. Z.,** 2007, Changes in the catechin and epicatechin content of grape seeds on storage under different water activity (aw) conditions, *Food Chemistry*, 105: 1504-1511.
- Hışıl, Y.,** 1984, Baldaki şekerlerin yüksek basınç sıvı kromatografisiyle ayrımı, E. Ü. Mühendislik Fakültesi, B Gıda Mühendisliği, 2,1, 1-15.
- Hispley, E. H.,** 1953, Dietary fibre and pregnancy toxemia, *British Medical Journal*, 2:420-422.
- Hollman, P.C.H., Hertog, M.G.L., Katan, M.B.,** 1996, Analysis and effects of flavonoids, *Food Chemistry*, 57(1):43-46.
- Idouraine, A., Khan, M.J., Weber, C.W.,** 1996, In vitro binding capacity of wheat bran, rice bran, and oat fiber for Ca, Mg, Cu, and Zn alone and in different combinations, *J Agric Food Chem*, 44:2067-2072.
- Ikawa, M., Schaper, T. D., Dollord, C. A. and Sosner, J. J.,** 2003, Utilization of Folin- Ciocalteu phenol reagent for the detection of certain nitrogen compounds, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 51(7): 1811-1815.
- İlahi, I. and Vardar, Y.,** 1976, Studies in the Turkish carob (*Ceratonia siliqua* L.) IV. Acidic Auxin-like and Inhibitory Substances in Fruit Morphogenesis, *Planta (Bert.)*, 129: 105-108pp.
- Ivanova, D. Geroval, D., Chervenkov, T. and Yankova, T.,** 2005, Polyphenols and antioxidant capacity of Bulgarian medicinal plants, *Journal of Ethnopharmacology*, 96:145-150.
- Jakopic, J., Petkovsek, M. M., Likožar, A., Solar, A., Stampar, F. and Veberic, R.,** 2011, HPLC-MS identification of phenols in hazelnut (*Corylus avellana* L.) kernels, *Food Chemistry*, 124:1100-1106.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devamı)

- Jiménez-Escrig, A. and Sánchez-Muniz, F.J.**, 2000, Dietary fibre from edible seaweeds: chemical structure, physicochemical properties and effects on cholesterol metabolism, *Nutr Res*, 20:585-598.
- Kaleoğlu, M., Bayındırlı, L. and Bayındırlı, A.**, 2004, Lye peeling of ‘Tombul’ hazelnuts and effect of peeling on quality, *Food And Bioproducts Processing*, 82:201–206.
- Kar, Y.**, 2008, Çörekotu (*Nigella Sativa* L.) Tohumunun Doğal Antioksidan Ve Alternatif Enerji Kaynağı Olarak İncelenmesi, *Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Doktora Tezi, 226s.
- Karkacier, M. ve Artık, N.**, 1995, Keçiboynuzunun fiziksel özelliklerinin kimyasal bileşimi ve ekstraksiyon koşulları, *Gıda*, 20: 131-136.
- Kayahan, M.**, 2003, Yağ kimyası. ODTÜ Geliştirme Vakfı Yayıncılık ve İletişim A.Ş. Yayınları, METU Press. 220 s, Ankara.
- Kendall, C. W. C., Esfahani, A. and Jenkins, D. J. A.**, 2010, The link between dietary fibre and human health, *Food Hydrocolloids*, 24: 42-48.
- Kırbaşlar, F. G., Türker, G., Özsoy-Günes, Z., Ünal, M., Dülger, B., Ertas, E. and Kızılkaya, B.**, 2012, Evaluation of Fatty Acid Composition, Antioxidant and Antimicrobial Activity, Mineral Composition and Calorie Values of Some Nuts and Seeds from Turkey, *Rec. Nat. Prod.*, 6, 339-349.
- Kim, M.S., Cheong, Y.P., So, H.S., Lee, K.M., Kim, T.Y., Oh, J., Chung, Y.T., Son, Y., Kim, B.R. and Park, R.**, 2001, Protective effects of morphine in peroxynitriteinduced apoptosis of primary rat neonatal astrocytes: potential involvement of G protein and phosphatidylinositol 3-kinase (P13 kinase), *Biochemical Pharmacology*, 61: 779-786.
- Klenow, S., Gleib, M., Haber, B., Owen, R. and Pool-Zobel, B. L.**, 2008, Carob fibre compounds modulate parameters of cell growth differently in human HT29 colon adenocarcinoma cells than in LT97 colon adenoma cells, *Food and Chemical Toxicology*, 46:1389–1397.
- Komericki, P. and Kranke, B.**, 2009, Immediate hypersensitivity to carob pods, *Contact Dermatitis*, 61:239–240.
- Kornsteiner, M. and Wagner, K. H. and Elmadfa, I.**, 2006, Tocopherols and total phenolics in 10 different nut types, *Food Chemistry*, 98: 381–387.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devamı)

- Köksal, A. İ., Artik, N., Simsek, A. and Günes, N.,** 2006, Nutrient composition of hazelnut (*Corylus avellana* L.) varieties cultivated in Turkey, *Food Chemistry*, 99:509–515.
- Köksal, H. ve Özboy, Ö.,** 1993, Besinsel Lif analiz yöntemleri, *Gıda*, 18:73-79.
- Kumazawa, S., Taniguchi, M., Suzuki, Y., Shimura, M., Kwon, M. and Nakayama, T.,** 2002, Antioxidant activity of polyphenols in carob pods, *J. Agric. Food Chem.*, 50:373-377.
- Lazaridou, A., Biliaderis, C. G. And Izydorczyk, M. S.,** 2000, Structural characteristics and rheological properties of locust bean galactomannans: a comparison of samples from different carob tree populations, *J Sci Food Agric*, 81, 68-75.
- Liu, H. W., Gai, F., Gasco, L., Brugiapaglia, A., Lussiana, C., Guo, K. J., Tong, J. M. and Zoccarato, I.,** 2009, Effects of chestnut tannins on carcass characteristics, meat quality, lipid oxidation and fatty acid composition of rabbits, *Meat Science*, 83:678-683.
- Llobera, A. and Canellas, J.,** 2007, Dietary fibre content and antioxidant activity of Manto Negro red grape (*Vitis vinifera*): pomace and stem, *Food Chemistry*, 101:659–666.
- Locatelli, M., Travaglia, F., Coisson, J. D., Martelli, A., Stevigny, C. and Arlorio, M.,** 2010, Total antioxidant activity of hazelnut skin (Nocciola Piemonte PGI): Impact of different roasting conditions, *Food Chemistry*, 119:1647–1655.
- MacDonald-Wicks, L.K., Wood L.G and Garg, M.L.,** 2006, Methodology for the determination of biological antioxidant capacity *in vitro*: a review, *J. Sci. Food Agric.*, 86:2046–2056.
- Magalhães, L.M., Segundo, M.A., Reis, S. and Lima, J.L.F.C.,** 2008, Methodological aspects about *in vitro* evaluation of antioxidant properties, *Anal. Chim. Acta*, 613: 1–19.
- Makrem, A., Najeh, B. F., Laarbi, K. M. and Mohamed, B.,** 2006, Genetic diversity in Tunisian *Ceratonia siliqua* L. (Caesalpinioideae) natural populations, *Genetic Resources and Crop Evolution*, 53:1501–1511pp.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devamı)

- Makris, D. P. and Kefalas, P.,** 2004, Carob pods (*Ceratonia siliqua* L.) as a source of polyphenolic antioxidants, *Food Technol. Biotechnol*, 42: 105–108.
- Mandalari, G., Tomaino, A., Arcoraci, T., Martorana, M., Lo Turco, V., Cacciola, F., Rich, G. T., Bisignano, C., Saija, A., Dugo, P., Cross, K. L., Parker, M. L., Waldron, K. W. and Wickham, M. S. J.,** 2010, Characterization of polyphenols, lipids and dietary fibre from almond skins (*Amygdalus communis* L.), *Journal of Food Composition and Analysis*, 23:166–174.
- Manso, T., Nunes, C., Raposo, S. and Lima-Costa, M. E.,** 2010, Carob pulp as raw material for production of the biocontrol agent *P. agglomerans* PBC-1, *J Ind Microbiol Biotechnol*, 37:1145–1155.
- Mattila, P. and Hellström, J.** 2007. Phenolic acids in potatoes, vegetables, and some of their products, *Journal of Food Composition and Analysis*, 20: 152-160.
- McCleary, B. V.,** 2003, Dietary fibre analysis, *Proceedings of the Nutrition Society*, 62: 3-9.
- Melton, L.D. and Smith, B.G.,** 2001. Determination of the uronic acid content of plant cell walls using a colorimetric assay. *Current Protocols in Food Analytical Chemistry* Editors: Wrolstad, R.E., Acree, T.E., Decker, E.A., Penner, M.H., Reid, D.S., Schwartz, S.J., Shoemaker, C.F., Smith, D. and Sporns, P. John Wiley & Sons, Inc., New York.
- Memişoğulları R.,** 2005. Diyabette serbest radikallerin rolü ve antioksidanların etkisi. *Dicle Tıp Fakültesi Dergisi*, 3: 30-39.
- Meral, R., Doğan, İ. S. ve Kanberoğlu, G. S.,** 2012, Fonksiyonel Gıda Bileşeni Olarak Antioksidanlar, *Iğdır Üni. Fen Bilimleri Enst. Der.*,2(2): 45-50.
- Meyer, P. D.,** 2004, Nondigestible oligosaccharides as dietary fiber, *Journal of the Association of Official Analytical Chemists International*, 87(3):718–726.
- Milbury, P. E., Chen, C. Y., Dolnikowski, G. G. and Blumberg, J. B.,** 2006, Determination of Flavonoids and Phenolics and Their Distribution in Almonds, *J. Agric. Food Chem.*, 54:5027-5033.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devamı)

- Monagas, M., Garrido, I., Lebron-Aguilar, R., Gomez-Cardoves, M. C., Rybarczyk, A., Amarowicz, R. and Bartolome, B.,** 2009, Comparative flavan-3-ol profile and antioxidant capacity of roasted peanut, hazelnut, and almond skin, *J. Agric., Food Chem.*, 57:10590-10599.
- Nicolotti, L., Cordero, C., Bicchi, C., Rubiolo, P., Sgorbini, B. and Liberto, E.,** 2013, Volatile profiling of high quality hazelnuts (*Corylus avellana* L.): Chemical indices of roasting, *Food Chemistry*, 138:1723–1733.
- Nizamlioğlu, N. M. ve Nas, S.,** 2010, Meyve ve Sebzelerde Bulunan Fenolik Bileşikler; Yapıları ve Önemleri, *Gıda Teknolojileri Elektronik Dergisi*, Cilt:5 No:1, 20-35.
- Oliveira, I., Sousa, A., Morais, J. S., Ferreira, I. C.F.R., Bento, A., Estevinho, L. and Pereira, J. A.,** 2008, Chemical composition, and antioxidant and antimicrobial activities of three hazelnut (*Corylus avellana* L.) cultivars, *Food and Chemical Toxicology*, 46:1801–1807.
- Oliveira, I., Sousa, A., Valentao, P., Andrade, P. B., Ferreira, I. C. F. R., Ferreres, F., Bento, A., Seabra, R., Estevinho, L. and Pereira, J. A.,** 2007, Hazel (*Corylus avellana* L.) leaves as source of antimicrobial and antioxidative compounds, *Food Chemistry*, 105, 1018–1025.
- Osorio, M. L., Osorio, J., Goncalves, S., David, M. M., Correia, M. J. and Romano, A.,** 2012, Carob trees (*Ceratonia siliqua* L.) regenerated in vitro can acclimatize successfully to match the field performance of seed-derived plants, *Trees*, 26, 1837–1846.
- Ouarda, H. E. F., Naghmouchi, S., Walker, D., J., Correal, E., Boussai, M. and Khouja, M. L.,** 2008, Variability in the pod and seed parameters and nuclear DNA content of Tunisian populations of *Ceratonia siliqua* L., *Agroforest Syst*, 74, 73–81.
- Owen, R. W., Haubner, R., Hull, W. E., Erben, G., Spiegelhalder, B., Bartsch, H. and Haber, B.,** 2003, Isolation and structure elucidation of the major individual polyphenols in carob fibre, *Food and Chemical Toxicology*, 41, 1727–1738.
- Ozdemir, F. and Akinci, F.,** 2004, Physical and nutritional properties of four major commercial Turkish hazelnut varieties, *Journal of Food Engineering*, 63, 341–347.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devamı)

- Ozhan, B., Karadeniz, F. and Erge, H. S.,** 2010, Effect of storage on nonenzymatic browning reactions in carob pekmez, *International Journal of Food Science and Technology*, 45:751–757.
- Özdemir, M. and Devres, O.,** 1999, Turkish hazelnuts: properties and effect of microbiological and chemical changes on quality, *Food Rev. Int.*, 15:309-333.
- Özdemir, M., Açkurt, F., Kaplan, M., Yıldız, M., Löker, M., Gürcan, T., Biringen, G., Okay, A. and Seyhan, F. G.,** 2001a, Evaluation of new Turkey hybrid hazelnut (*Corylus avellana* L.) varieties: fatty acid composition, α -tocopherol content, mineral composition and stability, *Food Chemistry*, 73:411-415.
- Özdemir, M., Açkurt, F., Yıldız, M., Biringen, G., Gürcan, T. and Löker, M.,** 2001c, Effect on roasting on some hazelnuts (*Corylus avellana* L.), *Food Chemistry*, 73:185-190.
- Özdemir, M., Seyhan, F. G., Bakan, A. K., İlter, S., Özay, G. And Devres, O.,** 2001b, Analysis of Internal browning of roasted hazelnuts, *Food Chemistry*, 73:191-196.
- Özkutlu, F., Doğru, Y. Z., Özenç, N., Yazıcı, G., Turan, M. and Akçay, F.,** 2011, The importance of Turkish hazelnut trace and heavy metal contents for human nutrition, *Journal of Soil Science and Environmental Management*, 2:25-33.
- Papagiannopoulos, M., Wollseifen, H. R., Mellenthin, A., Haber, B. and Galensa, R.,** 2004, Identification and Quantification of Polyphenols in Carob Fruits (*Ceratonia siliqua* L.) and Derived Products by HPLC-UV-ESI/MSn, *J. Agric. Food Chem*, 52: 3784-3791.
- Pekmezci, M., Gübbük, H., Eti, S., Erkan, M., Onus, N., Karaşahin, I., Biner, B. ve Adak, N.,** 2008, Batı Akdeniz Ve Ege Bölgesi'nde Yabani Ve Kültür Formunda Yetişen Keçiboynuzu Tiplerinin Seleksiyonu, *Akdeniz Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi*, 21:145–153.
- Pereira, M. A., O' Reilly, E. and Augustsoon, K.,** 2004, Dietay fiber and risk of coronary heart disease: a pooled analysis of cohort studies, *Achives of Internal Medicine*, 164: 370-6.
- Petit, M.D. and Pinilla, J.M.,** 1995. Production and purification of a sugar syrup from carob pods. *Food Science and Technology*, 28 (1):145-152.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devamı)

- Ramulu, P. and Rao-Udayasekhara, P.,** 2003, Total, insoluble and soluble dietary fiber contents of Indian fruits, *Journal of Food Composition and Analysis*, 16, 677-685.
- Re, R., Pellegrini, N., Protrggente, A., Pannala, A., Yang, M. and Rice-Evans, C.,** 1999, Antioxidant activity applying an improved ABTS radical cation decolorization assay, *Free Radical Biology and Madicine*, 26: 1231-1237.
- Redondo-Cuenca, A., Villaneueva-Suarez, J. and Mateos-Aparicio, I.,** 2008, Soybean seeds and its by-products okara as sources of dietary fibre. Measurement by AOAC and Englyst methods, *Food Chemistry*, 108:1099-1105.
- Rodriguez, R., Jimenez, A., Fernandez-Bolanos, J., Guillen, R. and Heredia, A.,** 2006, Dietary fibre from vegetable products as source of functional ingredients, *Trends in Food Science & Technology*, 17:3-15.
- Roginsky, V. and Lissi, E.,** 2005, Reviews of methods to determine chain breaking antioxidant activity in food, *Food Chemistry*, 92:235-254.
- Roukas, T. and Biliaderis, C. G.,** 1995, Evaluation of carob pod as a substrate for pullulan production by *Aureobasidium pullulans*, *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 55:27-44.
- Roukas, T.,** 1996, Continuous ethanol production from nonsterilized carob pod extract by immobilized *Saccharorhynyes cerevisiae* on mineral kissiris using a two-reactor system, *Applied Biochernistry and Biotechnology*, 59:299-307.
- Roukas, T.,** 1998, Carob Pod: A new substrate for citric acid production by *Aspergillus niger*, *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 74:43-53.
- Ruiz-Ángel, M. J., Simó-Alfonso, E. F., Mongay-Fernández, C. and Ramis-Ramos, G.,** 2002, Identification of leguminosae gums and evaluation of carob-guar mixtures by capillary zone electrophoresis of protein extracts, *Electrophoresis*, 23: 1709–1715.
- Ruiz-Roso, B., Quintela, J. C., de la Fuente, E., Haya, J. and Pérez-Olleros, L.,** 2010, Insoluble carob fiber rich in polyphenols lowers total and LDL cholesterol in hypercholesterolemic subjects, *Plant Foods Hum Nutr*, 65:50–56.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devamı)

- Sahin, H., Topuz, A., Pischetsrieder, M. and Ozdemir, F.,** 2009, Effect of roasting process on phenolic, antioxidant and browning properties of carob powder, *Eur Food Res Technol*, 230:155–161.
- Saklar, S., Katnas, S. and Ungan, S.,** 2001, Determination of optimum hazelnut roasting conditions, *International Journal of Food Science and Technology*, 36:271-281.
- Salas-Salvado, J., Bullo, M., Perez-Heras, A. and Ros, E.,** 2006, Dietary fibre, nuts and cardiovascular diseases, *British Journal of Nutrition*, 96:45-51.
- Saldamli, İ.,** 2005, Gıda Kimyası, Hacettepe Yayınları, Ankara.
- Sánchez-Muniz, F. J., Botega, D. Z., di Lorenzo, L., Marmesat, S., Bastida, S., Pérez-Olleros, L. and Ruiz-Roso, B.,** 2007, A non-extractable condensed-tannins fiber reduces thermal oxidation in oils at frying temperature, *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, 109:1218–1225.
- Santos, M., Rodrigues, A. and Teixeira, J. A.,** 2005, Production of dextran and fructose from carob pod extract and cheese whey by *Leuconostoc mesenteroides* NRRL B512(f), *Biochemical Engineering Journal*, 25:1–6.
- Saura-Calixto, F.,** 1998, Antioxidant dietary fiber product: A new concept and potential food ingredient, *J. Agric Food Chem.*, 46:4303-4306.
- Savage, G. P. and McNeil, D. L.,** 1998, Chemical composition of hazelnuts (*Corylus avellana* L.) grown in New Zealand., *Int. J. Food Sci. Technol.*, 49:199-203.
- Scheibmeir, H.D., Christensen, K., Whitaker, S.H., Jegaethesan, J., Clancy, R. and Pierce, J.D.,** 2005, A review of free radicals and antioxidants for critical care nurses, *Intensive and Critical Care Nursing (ICCN)*, 21:24-28.
- Schmitzer, V., Slatnar, A., Veberic, R., Stampar, F. and Solar, A.,** 2011, Roasting affects phenolics composition and antioxidative activity of hazelnuts (*Corylus avellana* L.), *Journal of Food Science*, 76: 14-18.
- Selvendran, R. R., and Robertson, J. A.,** 1994, Dietary fibre in foods: Amount and type. In R. Amado, & J. L. Barry (Eds.), COST-92 Metabolic and physiological aspects of dietary fibre in food (pp. 11–20). Luxembourg: Commission of the European Communities.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devamı)

- Seyhan, F., Ozay, G., Saklar, S., Ertas, E., Satır, G. and Alasalvar, C.,** 2007, Chemical changes of three native Turkish hazelnut varieties (*Corylus avellana* L.) during fruit development, *Food Chemistry*, 105:590–596.
- Shahidi, F. and Naczsk, M.,** 2004, Phenolics in food and nutraceuticals. ISBN: 1-58716-138-9, CRC Press LLC, pp. 545, Boca Raton, London, New York, Washington, D.C., USA.
- Shahidi, F., Alasalvar, C. and Liyana-Pathirana, C. M.,** 2007, Antioxidant phytochemicals in hazelnut kernel (*Corylus avellana* L.) and hazelnut byproducts, *J. Agric. Food Chem.*, 55:1212-1220.
- Shawakfeh, K. Q. and Ereifej, K. I.,** 2005, Pod characteristics of two *Ceratonía siliqua* L. varieties from Jordan, *Ital. J. Food Sci. N.*, 2, 17,187-194.
- Sidina, M. M., El Hansali, M., Wahid, N., Ouattmane, A., Boulli, A. and Haddioui, A.,** 2009, Fruit and seed diversity of domesticated carob (*Ceratonía siliqua* L.) in Morocco, *Scientia Horticulturae*, 123:110–116.
- Silanikove, N., Landau, S., Or, D., Kababya, D., Bruckental, I. and Nitsan, Z.,** 2006, Analytical approach and effects of condensed tannins in carob pods (*Ceratonía siliqua*) on feed intake, digestive and metabolic responses of kids, *Livestock Science*, 99: 29– 38.
- Singleton, V. L., and Rossi, J. A.,** 1965, Colorimetry of total phenolics with phosphomolybdic-phosphotungstic acid reagents, *American Journal of Enology and Viticulture*, 16:144-158.
- Sivam, A. S., Sun-Waterhouse, D., Quek, S. Y. And Perera, C. O.,** 2010, Properties of Bread Dough with Added Fiber Polysaccharides and Phenolic Antioxidants: A Review, *Journal of Food Science*, 75:163-174.
- Southgate, D. A. T.,** 1969, Determination of carbohydrates in foods II. Unavailable carbohydrates, *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 20:331–335.
- Şimşek, A. ve Aslantaş, R.,** 1999, Fındığın bileşimi ve insan beslenmesi açısından önemi, *Gıda*, 24(3): 209-216.
- Şimşek, A.,** 2004, Değişik kavurma proseslerinin bazı fındık çeşitlerinde oluşturduğu biyokimyasal değişiklikler, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 165s.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devamı)

- Taşlıgil, N.**, 2011, Keçiboynuzu (*Ceratonia siliqua* L.)’nun coğrafi yayılışı ve ekonomik özellikleri, *Odü Sosyal Bilimler Enstitüsü Sosyal Bilimler Araştırmaları Dergisi*, 2(3): 1-15.
- Tavman, Ş., Kumcuoğlu, S., Akkaya, Z.**, 2009, Bitkisel ürünlerin atıklarından antioksidan maddelerin ultrason destekli ekstraksiyonu, *Gıda*, 34 (3): 175-182.
- Thebaudin, J.Y., Lefebvre, A.C., Harrington, M. and Bourgeois, C.M.**, 1997, Dietary fibres: nutritional and technological interest, *Trends Food Sci Tech*, 8:41-48.
- Tokuşoğlu, Ö.**, 2011, Fruit and Cereal Bioactives Sources, Chemistry, and Applications, CRC Pres, Taylor & Francis Group, USA.
- Trowell, H.**, 1978, The development of the concept of dietary fiber in human nutrition. *American Journal of Clinical Nutrition*, 31, Suppl. 10:3–11.
- Trowell, H., Southgate, D. A. T., Wolever, T. M. S., Leeds, A. R., Gassull, M. A. and Jenkins, D. J. A.**, 1976, Dietary fibre redefined, *Lancet*, i:967pp.
- Trowell, H.**, 1972, Ischemic heart disease and dietary fiber, *American Journal of Clinical Nutrition*, 25:926–932.
- TS ISO 5984, 2009**, Hayvan yemleri- Ham kül tayini, Ankara.
- Tunalıoğlu, R. ve Özkaya, M.T.**, 2003, Keçiboynuzu, *Tarımsal Ekonomi Araştırma Enstitüsü-Bakış Dergisi*, 3.
- Turhan, I., Tetik, N., Aksu, M., Karhan, M. and Certel, M.**, 2006, Liquid–Solid Extraction of Soluble Solids and Total Phenolic Compounds Of Carob Bean (*Ceratonia siliqua* L.), *Journal of Food Process Engineering*, 29:498–507.
- Turhan, İ., ve Karhan, M.**, Doğal Bir Ürün Keçiboynuzu, <http://www.dunyagida.com.tr/haber.php?nid=39>, (Erişim Tarihi: 3 Aralık 2012).
- Uçar, G. and Balaban, M.**, 2003, Hydrolysis of polysaccharides with 77% sulfuric acid for quantitative saccharification, *Turk J Agric For*, 27:361-365.
- Uysal, N., Sumnu, G. And Sahin, S.**, 2009, Optimization of microwave–infrared roasting of hazelnut, *Journal of Food Engineering*, 90:255–261.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devamı)

- Vardar, Y., Ö. Seçmen, ve M. Öztürk**, 1974, Türkiye’de *Ceretonia siliqua* (Keçiboynuzu)’ nun Endüstriyel Değerlendirilmesinde Esas Olacak Ekonomik Potansiyeli ile İlgili Araştırma Raporu. Türkiye Sanayi ve Kalkınma Bankası, D. No: 367, İstanbul, 99. s.
- Vasanthan, T., Gaosong, J., Yeung, J. and Li, J.**, 2002, Dietary fiber profile of barley flour as affected by extrusion cooking, *Food Chem*, 77:35-40.
- Villanueva-Suarez, M. J., Redondo-Cuenca, A., Rodriaguez-Sevilla, M. D., and De Las Heras Martianez, M.**, 2003, Characterization of nonstarch polysaccharides content from different edible organs of some vegetables, determined by GC and HPLC: comparative study, *J. Agric. Food Chem.*, 51, 5950-5955.
- Villanueva-Suarez, M. J., Redondo-Cuenca, A., Rodriguez-Sevilla, M. D., De Las Waldron, K. W., Parker, M. L. and Smith, A. C.**, 2003, Plant Cell walls and food quality, *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 2, 128-146.
- Vinson, J., Zubik, L., Bose, P., Sammon, N. and Proch, J.**, 2005, Dried fruits: excellent in vitro and in vivo antioxidants, *Journal of the American College of Nutrition*, 24(1):44-50.
- Wang,L., Weller, C.L.**, 2006, Recent advanced in extraction of nutraceuticals from plants, *Trends in Food Science & Technology*, 17: 300-312.
- Westenbrink, S., Brunt, K. and van der Kamp, J., W.**, 2012, Dietary fibre: Challenges in production and use of food composition data, *Food Chemistry*, Baskıda.
- Xu, Y. and Hana, M. A.**, 2011, Nutritional and anti-nutritional compositions of defatted Nebraska hybrid hazelnut meal, *International Journal of Food Science and Technology*, 46: 2022–2029.
- Yaşar, S.**, 2002, *Miscanthus* (fil çimeni) giganteus, *Miscanthus goliath* ve *Miscanthus silberfahne*’de selüloz, hemiselüloz ve lignin miktarlarının karşılaştırılması, *Süleyman Demirel Üniversitesi Orman Fakültesi Dergisi*, A, 2:27-40.
- Yen, G.C. and Chen, H.Y.**, 1995, Antioxidant activity of various tea extracts in relation to their mutagenicity, *J. Agric. Food Chem*, 43:27-32.
- Yıldız, L.**, 2007, Bazı Bitki Örneklerinde Antioksidan Kapasitenin Spektrofotometrik ve Kromatografik Tayini, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Fakültesi, Yüksek Lisans Tezi, 130s.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devamı)

- Yılmaz, T.**, 2011, Domates İşleme Atıklarından Ultrason Destekli Likopen Ekstraksiyonu İşleminin Optimizasyonu, Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 128s.
- Yousif, A. K. and Alghzawi, H. M.**, 2000, Processing and characterization of carob powder, *Food Chemistry*, 69:283-287.
- Yurdagel, Ü. ve Teke, İ.**, 1985, Keçiboynuzu meyvesinin kavrulması ile oluşan renk değişimlerinin araştırılması, *Gıda*, 10, 39-42.
- Yurttas, H. C., Schafer, H. W. and Warthesen, J. J.**, 2000, Antioxidant activity of nontocopherol hazelnut (*Corylus avellana L.*) phenolics, *Journal of Food Science*, 65: 276-280.
- Zunft, H. J. F., Lüder, W., Harde, A., Haber, B. and Gruenwald, J.**, 2001, Carob pulp preparation for treatment of Hypercholesterolemia, *Advances In Therapy*, 18(5):230-236.
- Zunft, H. J. F., Lüder, W., Harde, A., Haber, B., Graubau, H. J., Koebnick, C. and Grünwald, J.**, 2003, Carob pulp preparation rich in insoluble fibre lowers total and LDL cholesterol in hypercholesterolemic patients, *Eur J Nutr*, 42:235-242.

ÖZGEÇMİŞ

02.08.1989 tarihinde Zonguldak'ta doğmuş, ilköğrenimini Özel Çaycuma İlköğretimokulunda, orta öğrenimini ise Çaycuma Oktay-Olcay Yurtbay Anadolu Lisesinde tamamlamıştır. 2011 yılında Ege Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Gıda Mühendisliği Bölümü'nden birincilikle mezun olmuştur. 2011 Eylül ayında Ege Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Gıda Mühendisliği Anabilim Dalında Yüksek Lisans eğitimine başlamıştır. “Fındık zarı ve keçiboynuzu fenolik bileşiklerinin ve diyet lifinin ultrasonik ve klasik ekstraksiyon eldelerinin karşılaştırılması” konulu yüksek lisans tezini tamamlamıştır.

