

**FINDIK YAĞI İŞLEME AŞAMALARINDA
KALİTE KRİTERLERİNDE VE AFLATOKSİN
KONSANTRASYONUNDA OLAN DEĞİŞİMLER**

Gülhan ÇETİNTAŞ

**Yüksek Lisans Tezi
GIDA MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI**

ISPARTA, 2005

T.C.

SÜLEYMAN DEMİREL ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

FINDIK YAĞI İŞLEME AŞAMALARINDA KALİTE KRİTERLERİNDE VE
AFLATOKSİN KONSANTRASYONUNDA OLAN DEĞİŞİMLER

Gülhan ÇETİNTAŞ

Yüksek Lisans Tezi
GIDA MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI

Danışman

Yrd. Doç. Dr. Atıf Can SEYDİM

ISPARTA, 2005

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğüne,

Bu çalışma jürimiz tarafından GIDA MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI' nda YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Başkan : **Prof. Dr. Güleren ALSANCAK**

Üye : **Doç Dr. Zeynep Banu GÜZEL-SEYDİM**

Üye : **Yrd. Doç. Dr. Atıf Can SEYDİM**

ONAY

Bu tez .../.../2005 tarihinde Enstitü Yönetim Kurulunca belirtilen yukarıdaki jüri üyeleri tarafından kabul edilmiştir.

.../.../2005

Prof. Dr. Çiğdem SAVAŞKAN
Enstitü Müdürü

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
İÇİNDEKİLER	i
ÖZET	iii
ABSTRACT	iv
TEŞEKKÜR	v
ŞEKİLLER DİZİNİ	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ	viii
1. GİRİŞ	1
2. KAYNAK ÖZETLERİ	2
2.1. Fındık Hakkında Ön Bilgi	2
2.1.1. Fındığın Türkiye Ekonomisindeki Yeri	3
2.1.2. Fındığın Bileşimi ve Beslenmedeki Önemi	4
2.2. Fındığın Yağa İşlenmesi	9
2.3. Yemelik Bitkisel Yağlarda Kalite	13
2.3.1. Vitamin E	18
2.4. Fındık ve Aflatoksin	22
2.4.1. Aflatoksinin Yapısı	25
2.4.2. Aflatoksin Bulaşmasının Önlenmesi	29
3. METARYAL VE YÖNTEM	36
3.1. Materyal	36
3.2. Yöntem	36
3.2.1. Fiziksel Analizler	36
3.2.1.1. Yoğunluk	36
3.2.1.2. Kırılma İndisi	38
3.2.1.3. Viskozite	38
3.2.2. Kimyasal Analizler	39
3.2.2.1. Serbest Yağ Asitliği	39
3.2.2.2. Peroksit Sayısı	39
3.2.2.3. İyot Sayısı	40
3.2.2.4. Yağ Asit Kompozisyonun Belirlenmesi	41

3.2.2.5. Tokoferol Miktarının Belirlenmesi	42
3.2.2.6. Aflatoksin Miktarının Belirlenmesi	43
3.2.3. İstatistiksel Değerlendirme	44
4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA	45
4.1. Fiziksel Analiz Sonuçları	45
4.1.1. Yoğunluk Analiz Sonuçları	45
4.1.2. Kırılma İndisi Değeri Analiz Sonuçları	45
4.1.3. Viskozite Analiz Sonuçları	46
4.2. Kimyasal Analiz Sonuçları	49
4.2.1. Serbest Yağ Asitliği Analiz Sonuçları	49
4.2.2. Peroksit Sayısı Analiz Sonuçları	50
4.2.3. İyot Sayısı Analiz Sonuçları	52
4.2.4. Yağ Asit Kompozisyonunun Analiz Sonuçları	53
4.2.5. Vitamin E Analiz Sonuçları	54
4.2.6. Aflatoksin Analiz Sonuçları	56
5. SONUÇ	60
6. KAYNAKLAR	62
7. ÖZGEÇMİŞ	75

ÖZET

Dünya fındık üretiminde yaklaşık % 70 ile en büyük paya sahip ülkemizde, son beş yılda ortalama 534.000 ton fındık üretilmiştir. Fındık, ülkemiz ekonomisi ve tarımında özel bir yeri olan geleneksel ihraç ürünümüz olmasına ilave olarak, bileşenleri bakımından önemli bir besin maddesidir. Bileşiminde bulunan yüksek orandaki yağ, fındığın depolanması ve işlenmesinde büyük önem taşımaktadır.

Bu çalışmada fındık yağı işleme aşamalarında kalite kriterlerinde meydana gelen değişimlerin belirlenmesi hedeflenmiştir. Bu amaçla yapılan çalışmada fındık yağı işleme aşamalarından alınan yağ örneklerinde yoğunluk, kırılma indisi, viskozite, serbest yağ asitliği, peroksit değeri, iyot sayısı, yağ asit kompozisyonu, tokoferol ve aflatoksin miktarları belirlenmiştir.

İşleme aşamalarından alınan örneklerde yoğunluk değişimi gözlenmezken, kırılma indisinde bir miktar artış gözlenmiştir. Deodorizasyon aşaması haricinde alınan örneklerde viskozite değerleri birbirine yakın bulunmuştur. Hesaplanan kayma gerilmesinin deformasyon hızına bağlı olarak artması fındık yağı örneklerinin her işlem aşamasında Newtonyen akış tipinde olduğunu göstermiştir. Başlangıçta %83 oleik asit içeren fındıkta, tekli doymamış yağ asidi kaybının önemsiz olduğu ve rafine yağda da miktarının değişmediği belirlenmiştir. İşleme sırasında α - ve β - tokoferollerin değişimi istatistikî olarak önemsiz bulunmuştur. Ancak γ - ve δ - tokoferol miktarlarının işleme aşamalarında azalmış olması toplam tokoferol düzeyini azaltmıştır. Aflatoksin rafine yağ örneğinde bulunmamıştır. Ham fındık yağında ve ekstraksiyon çıkışından alınan örneklerde aflatoksin B₁ bulunduğu tespit edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Fındık yağı, Proses, Vitamin E ve Aflatoksin.

ABSTRACT

Turkey is the biggest hazelnut producer in the world, with five year average of 534.000 tons of hazelnut production covering 70 % of total production. Hazelnut production has always a potential impact on Turkey's economy by being a traditional export good. In addition to its economical importance, hazelnut has also nutritional benefits based on its constituents. Considerable amount of oil content in hazelnut is important during hazelnut process and storage.

The purpose of this study is to determine the change in quality of the hazelnut oil during processing. Hazelnut oil samples taken during processing steps were examined for density, refractive index, viscosity, acidity, peroxide value, iodine number, fatty acid composition, tocopherols and aflatoxin B₁, B₂, G₁, G₂.

Density of hazelnut oil samples which were taken from different steps of the process did not changed significantly. However, refractive index has slightly increased. Except the sample taken from deodorization, viscosities of all other samples showed similar trend. After calculation of rheological data, increase in shear stress depending on shear rate demonstrated that hazelnut oil samples from all process steps had Newtonian behavior. The average content of oleic acid in hazelnut oil was 83% at the beginning and did not changed significantly after refining. The change in α - and β -tocopherol concentrations during hazelnut oil process was not statistically significant. However decline in γ and δ tocopherol content during process lowered the overall tocopherol content of oil. Aflatoxin was not found in refined samples however; Aflatoxin B₁ was detected only in the samples taken from crude oil and in samples from extraction process.

Key words: Hazelnut Oil, Process, Vitamin E, Aflatoxin.

TEŞEKKÜR

Öncelikle Tez çalışmamın gerçekleşmesinde bana her aşamada destek olan ve yol gösteren, hiçbir maddi ve manevi desteğini benden esirgemeyen ve yoğun çalışması arasında kapısını her zaman bana açık bulunduran, yol gösterici mükemmel insan danışman hocam Yrd. Doç. Dr. Atıf Can Seydim' e teşekkürü bir borç biliyorum.

Çalışmalarım sırasında bana yardımcı olan ve manevi destek veren ilgisini hiç bir zaman esirgemeyen sevgili hocam Doç. Dr. Zeynep Seydim' e teşekkürü bir borç biliyorum.

Bu çalışmam sırasında özellikle analiz kısmında bana yardımcı olan, her türlü desteği veren, yol gösterici olan hocam Prof. Dr. Güleren Alsancak 'a ve bana manevi desteklerini esirgemeyen sevgili hocalarım Prof. Dr. Sami Özçelik, Yrd. Doç. Dr. Fatma Yeşim Ekinci ve Yrd. Doç. Dr. Necla Demir' e, Dr. Hakan Kuleaşan' a teşekkürlerimi sunuyorum.

Yaşadığım her türlü olumsuzluklarda yanımda olan, her türlü zorluğu yenmemde yol gösterici olan, sevgisini ve desteğini hiçbir zaman esirgemeyen mükemmel insan arkadaşım ve kardeşim Emine Özdemir' e teşekkürlerimi sunuyorum.

Her zaman yanımda olan bana maddi ve manevi destek veren, evinin kapısını sonuna kadar açan ikinci annem ve babam olan ev sahibim Ceylani Günaydın ve Ayşe Günaydın' a teşekkürü bir borç biliyorum.

Kendimi yetiştirmemde bana destek ve yol gösterici olan tüm manevi ve maddi desteğinden dolayı Asya Meyve Suları A.Ş. İşvereni Adnan Küpeli 'ye teşekkürlerimi sunuyorum.

Çalışmalarım sırasında manevi destek veren hem hocam hem arkadaşım Hasan Körük' e, arkadaşlarım Betül Ertekin ve Hacer Köse' ye teşekkürlerimi sunuyorum.

Tezi hazırlamamda yardımcı olan arkadaşlarım Tuğba Taş-Kök, Özge Duygu Okur, Banu Koç, Buket Erbay, Gülsüm Arıkan, Gülay Özdemir, Murat Gürel, Hidayet Sağlam, ve diğer tüm yüksek lisans arkadaşlarıma teşekkürlerimi sunuyorum.

Tez çalışmam sırasında bana gösterdikleri ilgi ve manevi desteklerinden dolayı ve eğitimleri olmamasına rağmen benim eğitimim için çaba gösteren, tüm maddi zorluklar içinde benim için her türlü imkânı sağlayan babam Saim Çetintaş ve annem Nesrin Çetintaş'a, maddi ve manevi desteğiyle her zaman yanımda olan ve bana güç veren mükemmel insan ağabeyim Uzman Jandarma Çavuş Emin Çetintaş, yengem Nevriye Çetintaş, yeğenim Saim Umuralp Çetintaş' a ve bana manevi destek veren ablam Fatma Çetintaş ve yeğenim Nesrin Türkay' a teşekkürü bir borç bilirim.

Ayrıca çalışmalarım sırasında örnek ve gerekli bilgi temininde bana yardımcı olan Çiftçiler Yağ San. A. Ş. sahibi Mehmet Çiftçiler ve tüm çalışanlarına ayrıca daha önce mühendisi olan ve askerliği nedeni ile ayrılan Öznur Akpınar' a özellikle teşekkürü bir borç bilirim.

Tez çalışmamda bana yardımcı olan tüm hocalarım, arkadaşlarım ve aileme iyi ki varsınız diyor ve tekrar teşekkür ediyorum.

ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa
Şekil 2. 1. Ham fındık yağı işleme aşamaları	9
Şekil 2. 2. Rafine fındık yağı işleme aşamaları	10
Şekil 2. 3. Lipit otooksidasyonun mekanizması	16
Şekil 2. 4. Oleik asidin oksidasyonu	17
Şekil 2. 5. Tokoferol ve tokotrienol' ün kimyasal yapısı.....	20
Şekil 2. 6. Aflatoksinin kimyasal yapısı	26
Şekil 2. 7. Aflatoksinin toksik metobolizması.....	27
Şekil 4. 1. Fındık yağı işleme aşamalarından alınan örneklerinin viskozite - dönüş hızı reogramları	47
Şekil 4. 2. Fındık yağı işleme aşamalarından alınan örneklerinin kayma gerilmesi - deformasyon hızı reogramları	48
Şekil 4. 3. Fındık yağı işleme aşamalarından alınan örneklerinin viskozite - deformasyon hızı reogramları	49
Şekil 4. 4. Fındık yağı işleme aşamalarında serbest asitlik değişimi.....	50
Şekil 4. 5. Fındık yağı işleme aşamalarında peroksit sayısının değişimi	51
Şekil 4. 6. Fındık yağı işleme aşamalarında iyot sayısı değişimi	52
Şekil 4. 7. Aflatoksin G ₁ , G ₂ ve B ₁ B ₂ kalibrasyon ve standart kromatogramı	57
Şekil 4. 8. Aflatoksin G ₁ ve G ₂ kalibrasyon ve standart kromatogramı	57
Şekil 4. 9. Aflatoksin B ₁ ve B ₂ kalibrasyon ve standart kromatogramı.....	58
Şekil 4. 10. Ham yağda aflatoksin analizine ait kromatogram	58
Şekil 4. 11. Ağartılmış yağda aflatoksin analizine ait kromatogram.....	59

ÇİZELGELER DİZİNİ

	Sayfa
Çizelge 2. 1. Dünya fındık üretim değerleri	3
Çizelge 2. 2. 2003 yılı fındık ihracat değerleri	4
Çizelge 2. 3. Fındığın genel bileşimi	6
Çizelge 2. 4. Fındığın yağ asit kompozisyonu	6
Çizelge 2. 5. Fındığın mineral içeriği	7
Çizelge 2. 6. Fındığın vitamin içeriği	7
Çizelge 2. 7. Zeytin yağının yağ asit kompozisyonu	14
Çizelge 2. 8. Fındık yağının genel özellikleri	15
Çizelge 2. 9. Gıda maddelerindeki maksimum mikotoksin seviyeleri	34
Çizelge 3. 1. Suyun farklı sıcaklıklardaki yoğunluğu	37
Çizelge 3. 2. İyot sayısı ve örnek tartım miktarı	41
Çizelge 3. 3. GC Kromatografisinin çalışma şartları	42
Çizelge 4. 1. Fındık yağı işleme aşamalarında yoğunluk değişimi	45
Çizelge 4. 2. Fındık yağı işleme aşamalarında kırılma indisi değişimi	46
Çizelge 4. 3. Fındık yağı işleme aşamalarında yağ asit değişimi	53
Çizelge 4. 4. Fındık yağı işleme aşamalarında tokoferol değişimi	55
Çizelge 4. 5. Fındık Yağı İşleme Aşamalarında Aflatoksin Değişimi	56

1.GİRİŞ

Fındık üretimine ve yetiştirilmesine en uygun koşullara sahip ülkemizde fındık üretim alanı %74,8 'dir ve bu üretim alanının %72,5' ini Karadeniz Bölgesi oluşturmaktadır. Doğu Karadeniz' den batıya doğru yayılma gösteren fındık üretimi, fındığın tarımına uygun olmayan taban arazilerde de üretilmektedir. Bunun sonucu ticari değeri olmayan fındığın farklı amaçlar için kullanım imkânları ortaya çıkmıştır.

Önemli döviz kaynağımızdan biri olan fındığın, ülke ekonomisindeki ticari etkinliğinin büyük olduğu göz önüne alınırsa üretilen fındıkların, ihracata kaliteli olarak sunulması büyük önem taşımaktadır. Fındığın toplam kalitesini oluşturan kriterler; fındığın üretiminden tüketimine kadar gerçekleştirilen hasat, kurutma, depolama ve nakliye gibi birçok işlemlerden ve çeşitli faktörlerden etkilenmektedir (Sarıyar, 1998). İhracat sıkıntılarında dolayı her yıl satılamayan fındığın uygun olmayan depo şartlarında uzun süre bekletilmesinden dolayı küf üremesi sonucunda aflatoksin oluşma riski artmakta ve içerdiği doymamış yağ asitlerinden dolayı lipit oksidasyonu sonucu fındığın duyuşsal karakteristik özellikleri ve kimyasal bileşimi (Fallico vd., 2003) etkilenmektedir. Bu da ülkemiz açısından önemli ekonomik kayıplar doğurmaktadır (Gürses, 1997; Özdemir, 1998).

Bu tez çalışmasında amaç, ihtiyaç fazlası, şekil ve büyüklük açısından uygun olmayan fındıklar ile uygunsuz depo koşullarında küflenmiş ya da hasat ve taşıma sırasında ve mekanik çarpmalar sonucunda zarar görmüş fındıkların yağa işlenmesinde kalite kriterlerinin işleme aşamalarındaki değişimini belirlemektir.

2. KAYNAK ÖZETLERİ

2.1. Fındık Hakkında Ön Bilgi

Fındık, sert kabuklu meyvelerden, *Betulaceae* familyası, *Corylus* cinsi içerisinde *Corylus avellana* olarak yer almaktadır. Ağaç üzerinde gelişmekte ve sert kabuk tarafından korunmaktadır (Gürses, 1997).

Ülkemizde yetiştirilen fındıklar 3 grupta sınıflandırılır. Uzunluğunun genişliğine oranı $1,00 \pm 0,19$ olan yuvarlak fındık çeşitleri; Tombul, Palaz, Kalınkara, Çakıldak, Foşa, Mincane, Kargalak, Boyhane ve Uzunmusa' dır. Uzunluğunun genişliğine oranı $1,3 \pm 0,1$ olan sivri fındık çeşitleri; Sivri, Badem, İncekara, Kuş Fındığı, Acı Fındık, Değirmendere ve Kanfındığı olarak bilinir. Uzunluğunun genişliğine oranı $1,4$ üzerinde olan uzun fındık çeşitleri; Yuvarlak Badem ve Yassı Badem olarak bilinir. Bu çeşitler arasında ülkemizde üretimi en çok yapılan Tombul fındık olup, özellikle Giresun ve Ordu bölgesinde yaygındır (Özdemir, 1997; Sarıyar, 1998).

Yuvarlak fındıklar en yüksek tada ve kaliteye sahip olan fındık çeşitleridir. Sivri fındıklar market için uygun olup kabuklu ve iç fındık olarak markete sunulmaktadır. Yapı, tat ve kalite faktörleri orta değerdedir. Uzun fındıklar, uluslararası ticarete şekilleri ve sert kuru yapılarından dolayı tercih edilmez. Bu nedenle yerel marketlerde taze olarak tüketilmektedir (Özdemir, 1997).

Fındık birçok gıda ürünlerinde tat, lezzet ve aroma verici olarak da kullanılmaktadır. Kabuksuz fındıkların %80 'i çikolata üretiminde, %15 'i şeker, bisküvi ve pastacılık ürünlerinde; kalan %5 'i de herhangi bir işlem görmeden doğal olarak tüketilmektedir. Uygunsuz depo koşullarında küflenmiş ya da hasat ve taşıma sırasında ve mekanik çarpmalar sonucunda zarar görmüş fındıklar yağ endüstrisinde kullanılmaktadır. Fındıktan ayrılan sert kabuk yakacak olarak değerlendirildiği gibi boya endüstrisinde de kullanılmaktadır. Bunun yanında suni tahta, kontraplak ve döşemelik mantarlı muşamba yapımında da kullanılmaktadır (Özdemir, 1997; Sarıyar, 1998; Sipahioğlu, 1998).

2.1.1. Fındığın Türkiye Ekonomisindeki Yeri

Fındığın anavatanı Anadolu olup, dünyada fındığın ilk üretimi ve ticareti Türkiye’ de başlamıştır. Son 5 yılda Türkiye dünya fındık üretiminin %70’ lik payına sahiptir. Bunu takiben dünyada en önemli fındık üretim bölgeleri olarak İtalya, Amerika ve İspanya gelmektedir. Yaklaşık 534,000 ton yıllık üretimi ve 136,000 milyon ton ihracatı ile ülkemiz, 400 bin milyon Amerikan doları dolayında gelir sağlamaktadır. Bu açıdan fındık Türkiye için önemli bir ekonomik değerdir. Dünya üretim ve ihracat değerlerini gösteren değerlerde (Çizelge 2.1) dikkat çekici nokta üretimi olmayan Almanya’ nın 4,875 milyon ton ihracatı ile (Çizelge 2.2) 16 bin milyon dolar gelir sağlayarak 6. sıraya yerleşmesidir.

Çizelge 2. 1. Dünya fındık üretim değerleri (Anonim, 2005)

Fındık Üretim (Mt)	2004	2003	2002	2001	2000	1999	ORT.
Türkiye	490.000	490.000	600.000	625.000	470.000	530.000	534.167
İtalya	86.000	86.828	119.458	119.480	98.540	118.388	104.782
ABD	39.920	34.380	17.690	44.910	20.410	36.290	32.267
İspanya	14.225	14.343	26.552	26.711	25.188	27.800	22.470
Azerbaycan	19.850	19.895	16.120	15.945	13.334	12.635	16.297
Ermenistan	8.800	14.820	13.901	11.375	14.220	16.836	13.325
İran	13.000	12.500	12.000	11.749	11.507	11.386	12.024
Çin	12.000	12.000	12.000	11.000	9.000	12.000	11.333
Fransa	4.000	3.710	5.412	3.959	5.113	4.870	4.511
Yunanistan	2.500	2.500	2.500	2.500	2.500	2.500	2.500
Rusya Fedarsyonu	2.500	2.500	2.000	2.000	2.000	2.000	2.167
Beyaz Rusya	1.800	1.800	1.800	1.800	1.800	1.800	1.800
Özbekistan	1.000	1.000	1.100	1.200	1.200	1.100	1.100
Kırgızistan	1.100	1.100	1.161	1.161	785	1.000	1.051
Tacikistan	1.000	1.000	800	1.100	1.000	1.100	1.000
Moldova	800	800	800	850	800	850	817
Portekiz	600	567	619	575	650	702	619
Moğolistan	300	300	320	300	250	250	287
Macaristan	300	300	124	168	225	197	219
Almanya	0	0	0	0	0	0	0
Toplam	699.695	700.343	834.357	881.783	678.522	781.704	762.734

Çizelge 2. 2. 2003 Yılı fındık ihracat değerleri (Anonim, 2005)

Ülkeler	Fındık İhracat Değerleri (Mt)	Fındık İhracat Değerleri (1000\$)
Türkiye	136.648	409.229
İtalya	26.677	89.437
Azerbaycan Cumhuriyeti	9.121	20.436
Ermenistan	5.219	11.446
İspanya	4.920	12.552
Almanya	4.875	16.075
ABD	4.086	9.007
Fransa	3.806	10.975
Yunanistan	423	1.542
Macaristan	146	438
İran	25	72
Çin	11	10
Rusya Fedarsyonu	10	44
Portekiz	8	61
Beyaz Rusya	1	2
Kırgızistan	0	0
Moldova	0	0
Moğolistan	0	0
Özbekistan	0	0

Fındık Karadeniz bölgesinde 4 milyondan fazla kişinin gelir kaynağıdır. Doğu Karadeniz’ den batıya doğru yayılma göstermiş olup, aslında fındık tarımına uygun olmayan taban arazilerde de üretimine geçilmiştir. Bunun sonucu ticari değeri olmayan fındığın farklı amaçlar için kullanım imkânları ortaya çıkmıştır. Bunun yanında gübreleme, ilaçlama ve bahçe bakımının bilinçlenmesiyle ürün miktarında son yıllarda çok büyük artışlar olmuştur (Demir, 1996). Türkiye ‘nin fındık ihracatı genel olarak kabuklu fındık, kabuksuz fındık, fındık ezmesi, fındık unu, fındık püresi, fındık yağı ve işlenmiş fındık olmak üzere 7 ana grup şeklinde gerçekleşmektedir (Sipahioğlu, 1998).

2.1.2. Fındığın Bileşimi ve Beslenmedeki Önemi

Fındık, ulusal ekonomimizde yer alan ve tarımımızda özel bir yeri olan geleneksel ihraç ürünümüz olmasına ilave olarak aynı zamanda bileşenleri bakımından önemli

bir besin ögesidir. Fındığın kimyasal bileşimi türden türe değişmekte, iklim ve yetiştirme koşulları, yükseklik ve toprağın durumu (jeolojik koşullar) gibi diğer koşullar da bunu etkilemektedir

Önemli fındık çeşitlerinde bileşim özelliklerinin belirlenmesi üzerine çalışan Baş vd. (1986), bu amaçla fındıkta önemli bileşikleri (su, kül, yağ, protein, karbonhidrat), mineral maddeleri (fosfor, kalsiyum, magnezyum, mangan, potasyum, çinko, demir, sodyum), vitaminleri (B₁, B₂, E), yağ asitleri bileşimleri ve amino asit içeriklerini incelemiş ve fındık bileşiminin türden türe farklı olduğunu bildirmiştir.

Parcerisa vd. (1998), Oregon (ABD)' da farklı coğrafik bölgelerde hasat edilen bazı fındık çeşitlerinin yağ asidi, tokoferol ve sterol içeriklerini incelemiş ve yağ asit kompozisyonunun çeşitler arasında önemli farklılıklar kaydederken α -tokoferol ve sterol içeriklerinin coğrafi orijinlerine bağlı önemli değişiklik göstermediğini açıklamıştır.

Türk fındık çeşitlerinde vitamin ve mineral çeşitliliğini ve coğrafik bölgenin fındık bileşimi üzerine etkisinin incelendiği bir diğer çalışmada çeşitler arasında farklılıklar bulunurken farklı coğrafik bölgelerin (Akçakoca, Ordu, Giresun, Trabzon) önemli bir etkisinin olmadığını görülmüştür. Bunun yanında toprak bileşiminin ve gübre kullanımının fındık bileşimini etkileyebileceği belirtilmiştir (Açkurt vd., 1999).

Yeni Hibritlenmiş (T. Kolon, H190, H260, H262, H580) Türk fındık çeşitlerinde yağ asit kompozisyonu, α -tokoferol ve mineral içeriği ile stabilitesi incelenmiştir. Toplam yağ, yağ asit kompozisyonu, oksidatif stabil indeks, α -tokoferol ve mineral içeriğinin türler arasında farklı olduğunu fakat yeni hibritlenmiş fındık çeşitleri ile ticari fındıklar arasında önemli bir farklılık olmadığı bildirilmiştir (Özdemir vd., 2001).

Özdemir ve Akinci (2004), dört farklı fındıkta (Palaz, Tombul, Çakıldak, Kara) yaptığı incelemede, protein, yağ, lif, kül miktarı ve enerji içeriğinin çeşitler arasında önemli derecede farklılık gösterdiğini belirtmiştir. Ayrıca fiziksel özelliklerinde

(uzunluk, genişlik, kalınlık, kütle, hacim, yoğunluk kırılma gücü, viskozite) yaptığı incelemede de, türler arasında farklılık olduğunu bildirmiştir.

Maguire vd. (2004), ceviz, badem, yer fıstığı, fındık ve macadamia fıncığı bileşimlerinin karşılaştırmasını yapmış, birbirinden farklı kimyasal yapılarıyla iyi bir besin maddesi olduklarını bildirmiştir.

Fıncığın genel bileşimi (Çizelge 2.3), yağ asit kompozisyonu (Çizelge 2.4), mineral içeriği (Çizelge 2.5) ve vitamin içeriği (Çizelge 2.6) aşağıda belirtilmiştir. Çizelgeler literatürlerden ortalama alınarak oluşturulmuştur.

Çizelge 2. 3. Fıncığın genel bileşimi (%)

Nem	Yağ	Protein	Karbonhidrat	Kül	Lif	Kaynaklar
4,73	62,21	15,4	15,53	2,09		(Baş vd., 1986)
	62,27					(Koyuncu vd., 1997)
3,39	63,6	16,38		2,04	3,1	(Özdemir vd., 1998).
	78,85					(Parcerisia vd., 1998)
7,72	69,06					(Özdemir vd., 2001)
3,9	61,21	15,35	17,3	2,24	12,88	(Alasalvar vd., 2003a)
	59,82	20,59	10	2,29	3,36	(Özdemir ve Akıncı, 2004)
	49,2					(Maguire vd., 2004)
6,74	56,1					(Bada vd., 2004)

Çizelge 2. 4. Fıncığın yağ asit kompozisyonu (%)

Palmitik (C:16:0)	Palmitoleik (C:16:1)	Stearik (C:18:0)	Oleik (C:18:1)	Linoleik (C18:2)	Linolenik (C:18:3)	Kaynaklar
6,38	0,51	1,68	76,78	14,75		(Baş vd., 1986)
5,71		1,13	84,24	8,90		(Koyuncu vd., 1997)
4,52		1,99	71,37	7,77		(Özdemir vd., 1998)
5,58	0,2	2,7	75,27	16,15	0,12	(Parcerisa vd., 1998)
7,66		3,16	76,66	12,56		(Özdemir vd., 2001)
4,85	0,16	2,73	82,72	8,89	0,1	(Alasalvar vd., 2003b)
4,1-6,8		1,9-2,8	72,8-83,5	7,6-16,6	0,1-0,6	(Benitez-Sánchez vd., 2003)
5,82	0,29	2,74	79,30	10,39	0,46	(Maguire vd., 2004)
5,26	0,194	4,3	81,379	10,287	0,13	(Bada vd., 2004)
					0,12	(Christopoulou vd., 2004)

Çizelge 2. 5. Fındığın mineral içeriği (mg/ 100g)

P	Ca	Mg	Mn	K	Zn	Fe	Na	Cu	KAYNAKLAR
275,4	110,8	162,5	7,52	668,8	4,76	2,287	3,44		(Baş vd., 1986)
	83,5	144	6,09	637	1,95	2,32	0,7	0,65	(Açkurt vd., 1999)
	182,4	201,2		463	2,62	4	2,36		(Özdemir vd., 2001)
355,7	193,4	176,5	3,29	761	1,94	4,97	3,13	1,6	(Alasalvar vd., 2003a)

Çizelge 2. 6. Fındığın vitamin içeriği (mg/ 100g)

α - Tokoferol	β - Tokoferol	γ - Tokoferol	TOPLAM VİTAMİN E	VİT. B1	VİT. B2	NİASİN	TOPLAM STEROL	KAYNAKLAR
			17,747	0,334	0,051			(Baş vd., 1986)
30,38							127,14	(Parcerisa vd., 1998)
35,53				0,3	0,1	1,81		(Açkurt vd., 1999)
			42,32					(Özdemir vd., 2001)
16,5		1,78						(Delgado-Zamarrenó vd., 2001)
				0,42	0,1	1,94		(Alasalvar vd.,2003a)
38,23	1,15	3,89	43,45				113,52	(Alasalvar vd.,2003b)
31,01		6,12					102,93	(Maguire vd., 2004)
40,451	1,968	4,197					203,1	(Bada vd., 2004)
38,6	0,89	0,24						(Lee vd., 2004)

Çizelgelerde belirtilen bileşiklerin yanında yapılan çalışmalarda, fındıktaki temel amino asitlerin glutamik asit, arginin ve aspartik asit olduğu belirtilmektedir. Toplam amino asit miktarında esansiyel olmayan ve esansiyel amino asit karışımı sırasıyla %44,9 ve %30,9 olarak bulunmuştur. Aynı zamanda lisin ve triptofan iz miktarda tombul fındıkta bulunmuştur. Yirmi bir serbest amino asit, altı şeker ve altı organik asit pozitif tanımlanırken, bunlar arasında arginin, sukroz ve malik asit sırasıyla baskın olarak bulunmuştur. Belirtilen aktif bileşikler fındığın tat ve aromasını belirleyici önemli rol oynamaktadır (Alasalvar vd., 2003a).

Parcerisa vd. (1998), Oregon (ABD)' de hasat edilen bazı fındık çeşitlerinde yaptığı çalışmada tokoferol, campesterol, stigmasterol, β -sitosterol ve Δ^5 -avenasterol' ün (mg kg⁻¹ fındık yağında) fındık çeşitlerinde temel içerik olduğunu belirtmişlerdir.

Temel yağ asitlerinin oleik (C_{18:1}), linoleik (C_{18:2}), palmitik (C_{16:0}), stearik (C_{18:0}), linolenik (C_{18:3}), eikosanoik (C_{20:0}) ve eikosenoik (C_{20:1}) olduğunu belirterek tekli doymamış yağ asitlerinin (oleik+ palmitoleik+eikosenoik) fındık yağında %74,5–83,2 oranları arasında temel yağ asidi olduğunu açıklamışlardır.

Holçapek vd. (2003), fındık yağının da bulunduğu 16 farklı bitkisel yağda triaçilgliserol ve diaçil gliserolün farklı yöntemlerle belirlenmesi üzerine çalışmıştır.

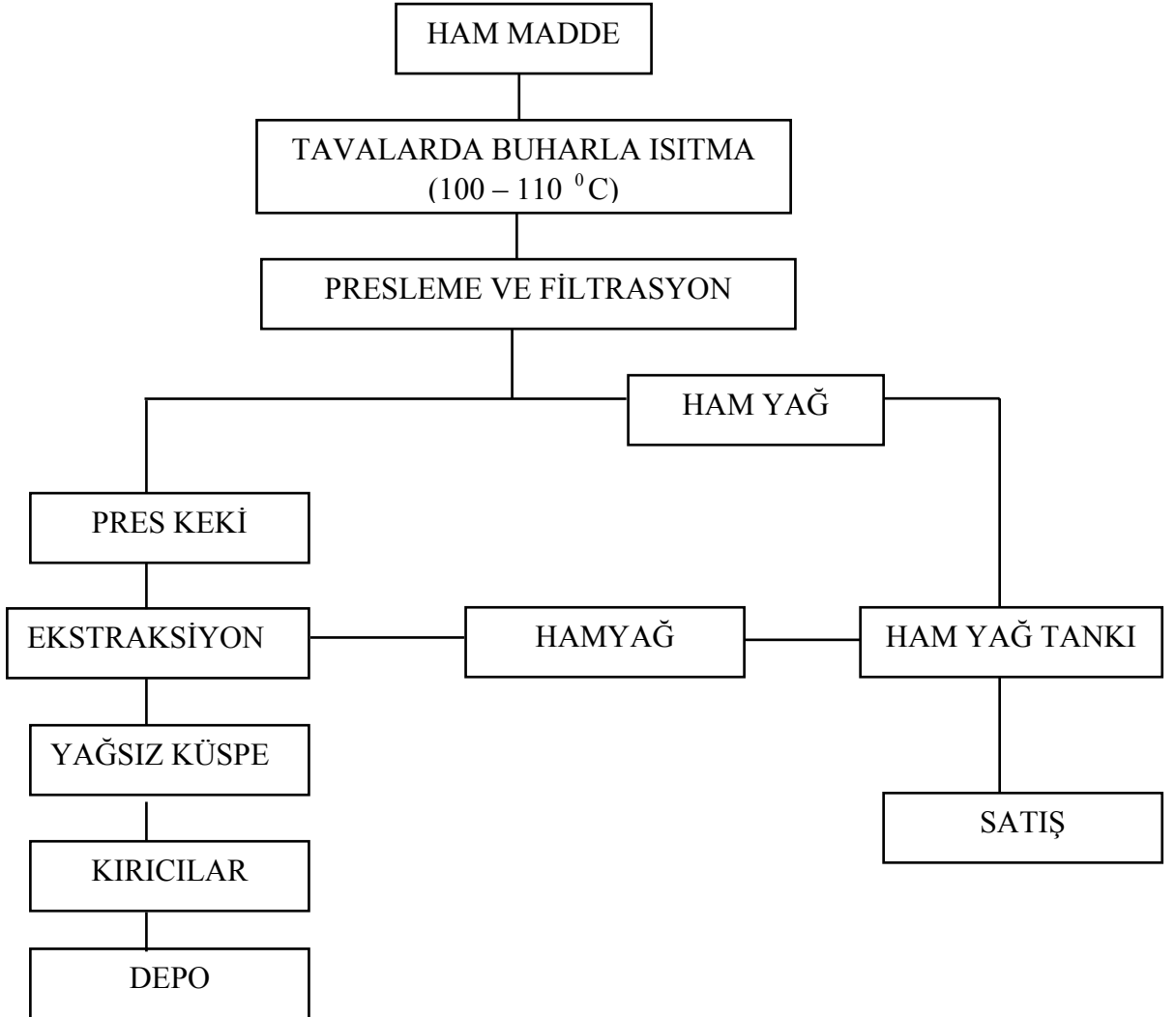
Fındığın en önemli besin öğeleri yağ, protein, karbonhidrat, vitaminler ve minerallerdir. Tekli ve çoklu doymamış yağ asitleri yönünden iyi bir kaynak olduğu için (Bada vd., 2004) fındığın tüketimi, toplam kolesterol değişiminde LDL (low density lipoprotein) seviyesini düşürdüğü bilinmektedir (Fraser, 2000).

Durak vd. (1999), diyetle fındık tüketiminin sağlıklı olduğunu ve plazma kolesterol seviyesini azalttığını ve aynı zamanda kolesterole dayalı kalp damar hastalıklarını önlediğini bildirmişlerdir. Buna ek olarak vitamin E (α -tokoferol) yönünden iyi bir kaynak (Bada vd., 2004) olduğu belirtilen fındığın tüketim miktarının artmasıyla kalp rahatsızlıklarından kaynaklanan ölümlerin ve ani ölümlerin azaldığı belirtilmiştir (Fraser, 2000). Vitamin E, antioksidan özelliğine sahip olduğundan, hücre zararında oksidasyonu önler ve hücrede serbest radikal oluşumuna neden olan serbest oksijeni, çoklu doymamış yağ asitlerini okside ederek enzimatik olmayan bir yoldan parçalamasını durdurur.

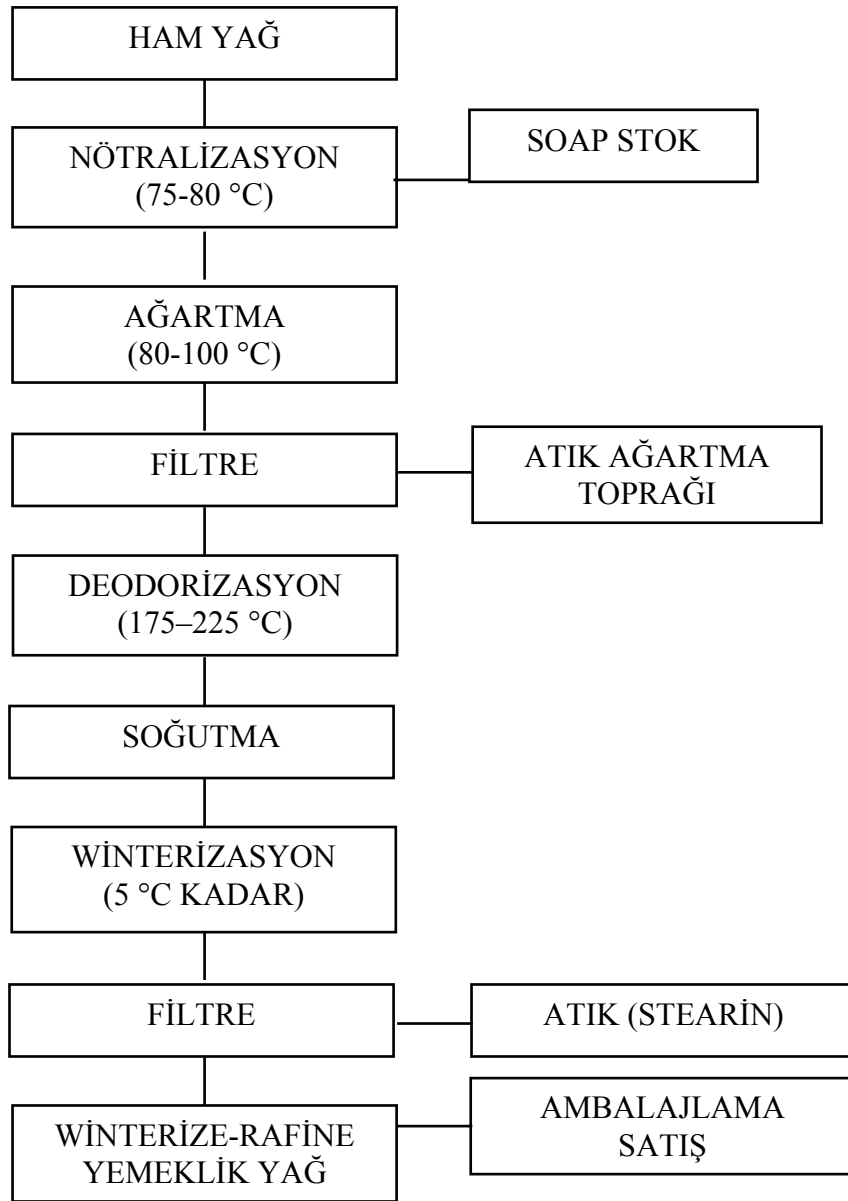
Sağlık açısından çeşitli faydaları olan mineral maddeleri de içeren fındık kemik, diş, yumuşak dokular, hemoglobin, kas, kan ve sinir hücreleri üzerine olumlu etki yapmaktadır. Kalsiyum kemiklerin ve dişlerin yapımında, demir kan yapımında, çinko büyüme ve cinsel hormonların gelişmesinde, potasyum hücrede ozmatik basıncın düzenlenmesinde, magnezyum kas ve sinir iletiminde etkilidir (Saldamlı ve Sağlam, 1998). Fındık içerdiği besinsel lifler ile tedavi edici (diyabet, hiperlipidemia ve obezite) etki gösterir ve hipertansiyon, CHD (coronary heart disease-kalp hastalıkları), kolesterol colorectal ve prostat kanseri, bağırsak hastalıklarını önleyici etkisi olduğu bildirilmiştir (Alasalvar, 2003).

2.2. Fındığın Yağa İşlenmesi

Fındık bitkisinin yapısal özelliği olarak, peryodisiteye (bir yıl normal, ertesi yıl az ürün vermeye) eğilimi vardır. Üretimin fazla olduğu ya da yeterli ihracatın gerçekleşmediği yıllardan, ertesi yıla kalan fındıkların gereği gibi muhafazası önemli bir sorun oluşturmaktadır. Bir sonraki yıla kalan fındıkların kalitelerinde önemli ölçüde kayıplar görülmektedir. Stokların birkaç yıl üst üste gelmesi sonucu, bazı yıllarda fındıklar yenmeyecek hale gelmekte ve yağa işlenmek üzere yağ fabrikalarına verilmektedir (Sipahioğlu, 1998). Bu tez çalışmasında Çiftçiler Yağ San. Tic. AŞ. (Afyon) 'dan destek alınmıştır. Şekil 2.1 ve Şekil 2.2' de fındık yağı işleme aşamaları gösterilmektedir.



Şekil 2. 1. Ham fındık yağı işleme aşamaları (Çiftçiler Yağ San. Tic. Aş., Afyon)



Şekil 2. 2. Rafine fındık yağı işleme aşamaları (Çiftçiler Yağ San. Tic. Aş., Afyon)

Fabrikaya gelen fındık, önce öğütülerek partikül haline getirilir. Bu yolla hücrelerin kırılması fındıktan yağın ekstraksiyonunu kolaylaştırır. Öğütülmüş fındık 90–110 °C aralığında kavrulur. Kavurmanın etkisi ile proteinler denatüre olarak yağ damlacıklarının birbiri ile birleşip toplanması sağlanır. Böylece fındıktan yağın akışı için uygun bir ortam hazırlanmış olur (Nas vd., 2001).

Yağ damlacıkları fındıkta ultramikroskopik büyüklükte ve tohumun bütün sathına dağılmış olarak bulunur. Isınmanın etkisi ile tohum yüzeyinin genişlemesine bağlı olarak gözeneklerden yağın kolaylıkla çıkması mümkün olur. Aynı zamanda katı yüzeylerin yağa ilgisini azaltarak yağ verimini artırır. Kazandığı uygun plastik özellik ile preslemede kolaylık sağlar. Ayrıca, fosfatit ve yağa geçmesi istenmeyen bileşiklerin çözünmemesi, bakteri ve küflerin ise parçalanması sağlanır. Böylece kolaylıkla preslenen yağ filtrelerden geçirilerek ham yağ tankına alınır ve küspesi ayrılır. Küspede kalan yağ bir solvent yardımı ile genellikle hekzan kullanılarak geri kazanılır. Küspede yağ oranı, %2-3' e çekilir; elde edilen yağ ham yağ tankına gönderilir (Potter ve Hotchkiss, 1995; Nas vd., 2001).

Ham yağlar, gliserit olmayan safsızlıkları değişik oranlarda içerirler. Bu safsızlıklardan dolayı ham yağ, tat, aroma, koku ve renk bakımından tüketilemeyecek durumdadır. Ham yağın tat, aroma, koku ve rengini istenilen düzeye ulaştırabilmek için yapılan işlemlere rafinasyon denir (Tepe, 1998).

Ham yağda önemli miktarda müsilajlı maddeler, özellikle de fosfatitler mevcuttur. Bunların yağdan uzaklaştırılması maksadı ile yağa ağırlığının %1' i oranında sıfır sertlikte su verilerek fosfatitler hidratlanır ve yağdan uzaklaştırılır. Bu işlem ekstraksiyon ünitelerinde gerçekleşmekte ve degumming olarak ifade edilmektedir (Potter ve Hotchkiss, 1995; Tepe, 1998). Ekstraksiyon ünitesinde gumlar miselladan (solvent+ham yağ) solventin ayrılmasıyla buhar muamelesinin son devresinde kondanse olan buharla hidrate olarak ayrılmaktadır. Ham yağ, depolama tanklarında bekletilmeleri sırasında müsilajlı maddeler atmosferik ve yağ içerisinde mevcut oluşabilen suyun oluşturduğu tortunun etkisi ile dibe doğru çöker. Bu nedenle özel şartlar olmadıkça ham yağ rafinasyon ünitelerinde degumming işlemine tabi tutulmaz. Yağ doğrudan nötralizasyona alınır. Yağda bulanabilecek çok az miktardaki müsilajlı maddeler de nötralizasyon, ağartma aşamalarında yağdan uzaklaştırılır (Nas vd., 2001).

Ham yağ içerisinde bulunan serbest yağ asitlerinin alkalilerle (NaOH) reaksiyonu sonucu sabun oluşturması ve sonuçta oluşan soap-stok 'un seperasyonla yağdan

uzaklaştırma işlemi nötralizasyon olarak tanımlanmaktadır. Bu aşamadan sonra serbest yağ asidi oleik asit cinsinden %0,1 'e kadar düşürülmektedir (Tepe, 1998).

Yağların renkleri, içerdikleri pigmentlerden (klorofil, ksantofil, eritrofil) ileri gelir. Bu renk maddelerinin giderilmesi maksadıyla ağartma işlemi yapılır (Potter ve Hotchkiss, 1995). Renk açma işlemlerinde temel ilke; yağda bulunan pigmentlerin adsorbantlar yardımıyla tutulması ve bunu takiben adsorbantın filtrasyon yoluyla yağdan uzaklaştırılmasıdır. Renk açmada en çok kullanılan yöntem; yağın ağartma toprağı ile (tonsil, alsil, klorid, bentonit) muamele edilmesidir (Tepe, 1998). Teorik olarak renk açma işlemi; yağda çözünmüş durumda ya da kolloidal halde bulunan pigmentlerin, ağartma toprağının yüzeyinde adsorbsiyonu yoluyla gerçekleşmektedir. Bu amaçla yağlarda ağartma işleminin etkinliği ve etkili adsorbsiyon düzeyinin belirlenmesi amacıyla asitle aktifleştirilmiş ağartma topraklar üzerine çalışmalar sürdürülmektedir (Yemişoğlu ve Gümüşkesen, 2004).

Doleschall vd. (2002) degumming uygulanmış kolza yağında dört farklı ağartma toprağı kullanarak ağartma işlemi gerçekleştirmiştir. Ağartma toprakların miktarı ve aktivitesi spesifik oksidasyon ürünlerinin ağartma sırasında form değiştirmesiyle takip edilmiştir. Ağartma toprağı miktarı artışına bağlı klorofil II içeriğı azalmış fakat lipid degradasyonu takip amaçlı bakılan her iki UV absorbands ve *p*-anisidin değerleri artmıştır. Doleschall vd. (2002) dört farklı ağartma toprağıyla yaptığı ağartma işleminde peroksit sayısını tespit edememiştir.

Bitkisel yağlarda tat ve koku oluşumuna keton, aldehid, alkol, hidrokarbonlar, yağ asitleri ve ısı etkisiyle peroksit ve renk maddelerinin parçalanması sonucu ortaya çıkan bileşikler neden olur. Deodorizasyon, yağlarda arzu edilmeyen koku ve aromanın meydana gelmesine sebep olan parçacıkların arınmasını esas alan bir işlemdir. Bu işlem yağa katılan su buharının taşıyıcı etkisinden yararlanılarak yapılır (Potter ve Hotchkiss, 1995; Tepe, 1998).

175–225°C'de vakum altında gerçekleşen bu işlem sırasında pigmentlerin parçalanmasından dolayı yağın rengi açılır ve stabilitesi gelişir. Şöyle ki; ısının

artması ile istenmeyen kokuları oluşturan maddelerin buharlaşma basıncı artmakta ve destilasyonları kolaylaşmaktadır. Yüksek sıcaklık okside olmuş yağ asitlerinin aldehit ve ketonlara parçalanmasını sağlar; böylece hidrokarbonların destile olmasına yardımcı olur (Nas vd., 2001).

Sıvı yağlarda, soğukta kristalleşerek bulanıklığa neden olan doymuş trigliseridler, uzun zincirli yağ asitleri ve stearinin giderilmesi amacıyla 0–10 °C 'ye kadar soğutulur ve filtre edilir. Soğutma uygulanarak yapılan bu işleme vinterizasyon denir (Potter ve Hotchkiss, 1995).

Stearinler, yağların 150°C üzerindeki rafinasyon işlemi sırasında yani deodorizasyonda sterollerin dehidrasyon reaksiyonu sonucu meydana gelmektedir (Zschau, 2001). Verleyen vd. (2002), deodorizasyon ve ağartma işlemlerinde stearinlerin formunu matematik model denklemiyle çalışmıştır. Stearinler deodorizasyon sırasında seyrelmekte ve tekrar geri kazanılmaktadır. Buna bağlı olarak deodorizasyon sıcaklığında % 0,046–1,06 oranında bulunan serbest steroller dehidrate olarak stearin formuna dönüşmektedir.

Filtrelerden süzülerek doluma hazır hale gelen yağ, ambalajlanmak üzere ünitelere gönderilir. Fındık yağlarının ambalajlanmasında çeşitli hacimlerde cam, pet şişeler ve üzeri lak kaplı metal ambalajlar kullanılmaktadır (Üçüncü, 2000).

2.3. Yemelik Bitkisel Yağlarda Kalite

Kimyasal bileşimi zeytinyağına çok benzeyen (Parcerisia vd., 2000; Özen ve Mauer, 2002; Benitez-Sánchez vd., 2003; López-Diez vd., 2003; Cercaci vd., 2003; Özen vd., 2003; Zabarar ve Gordon, 2004; Christopoulou vd., 2004) fındık yağının son yıllarda tüketimi artmaktadır (Çizelge 2.7). Fındık yağı evlerde yemeklerde, kızartmalarda ve salatalarda diğer bitkisel yağlar yerine kullanılmaktadır (Alasalvar vd., 2003b).

Çizelge 2. 7. Zeytin yağının yağ asit kompozisyonu (%)

Palmitik (C:16:0)	Palmitoleik (C:16:1)	Stearik (C:18:0)	Oleik (C:18:1)	Linoleik (C18:2)	Linolenik (C:18:3)	Kaynaklar
8–20		1–5	55–83	4–21	<1	(Özen vd., 2003)
7,5–21,6	0,2–1,9	0,5–3,9	55,1–78,8	2,7–27,5	0,3–2,1	(Benitez-Sánchez vd., 2003)
					0,89	(Christopoulou vd., 2004)
4,1–7,66	0,16–0,51	1,13–4,3	71,37–84,24	7,6–16,15	0,1–0,6	Fındık Yağı/ Ortalama

İnsan sağlığı için son derece önemli olan bitkisel yağlar üretim, taşıma, depolama ve kullanımları süresince değişik kimyasal reaksiyonlar sonucu (oksidasyon, hidroliz, proliz, izomerizasyon ve polimerizasyon) bozulmaktadır (Kırbaşlar, 1998). Fındık yağının sahip olması gereken kalite kriterleri TSE Standardında (Çizelge 2.8) verilmiştir (Anonim, 1989).

Atmosferik oksijene maruz kalan yağlarda tat ve koku, oksidatif yollarla bozulmakta ve besinsel değeri düşmektedir. Yağların stabilitesi soğukta depolama, iyi bir soğuk zincir, dikkatli paketleme ve sterilizasyon gibi işlemlerle önlenir. Buna rağmen düşük aktivasyon enerjili kimyasal reaksiyon olan oksidatif bozulma ya da otooksidasyondaki ikincil başlangıç tepkime (Şekil 2.3) sıcaklık düşürülerek durdurulamamaktadır (Naz vd., 2004; Naz vd., 2005; Morelló vd., 2004).

Fındık yağında lipit oksidasyonuna karşı oksidatif stabilitenin geliştirilmesi işleme ve depolama basamaklarında önemlidir. Bu nedenle fındık yağının özellikle depolanması esnasında, yağ asitleri bileşimi önemlidir. Fındık yağının tat, koku, renk ve besinsel değerinin korunması açısından standartlar oluşturulmasına rağmen (Çizelge 2.8) depolama esnasında sorunlar yaşanmaya devam etmektedir (Alasalvar, 2003b; Tepe, 1998).

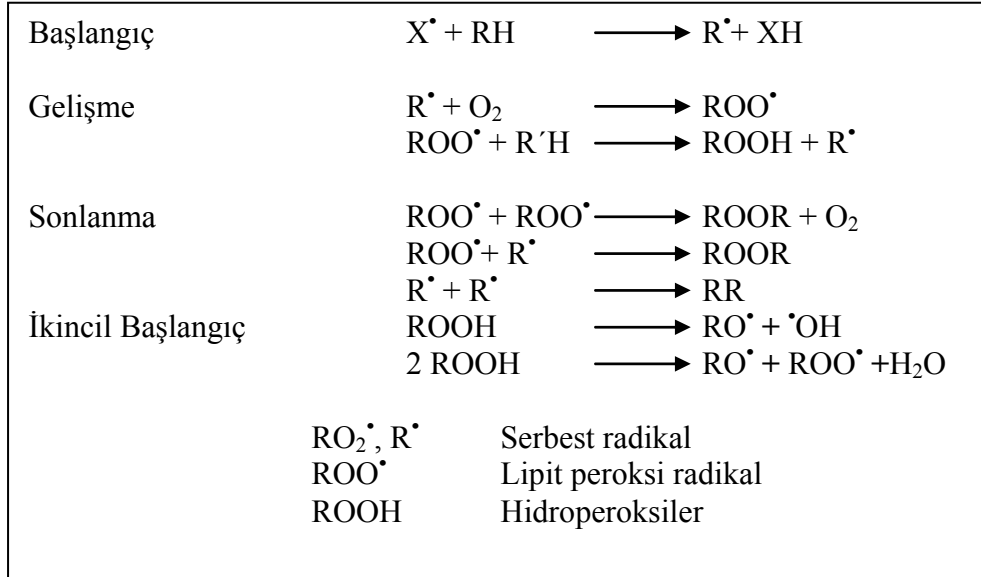
Ruth vd. (2001), soya tohumu ve yağında lipit oksidasyonu üzerine çalışmıştır. Birincil oksidasyon ürünlerinin 60 °C’ de 12 gün bekletilen yağlarda % 30 ve sekonder lipit oksidasyon ürünlerinin ise % 99 oranında arttığı bildirilmiştir.

Çizelge 2.8. Fındık yağının genel özellikleri (Anonim, 1989)

Özellikler		Yemeklik Rafine Fındık Yağı	
		En Az	En Çok
1.	Duyusal		
	Görünüş (20°C)	Tortusuz ve Berrak	
	Renk	Açık Sarı	
	Koku	Kendine Has Hissedilir	
2.	Fiziksel		
	Bağıl yoğunluk (20 °C)	0,8980	0,9150
	Kırılma indisi (20 °C)	1,4681	1,4735
3.	Kimyasal		
	Uçucu maddeler (%) (m/m)	-	0,20
	Eterde çözünmeyen yabancı madde ve kül miktarı (%) (m/m)	-	0,05
	İyot sayısı-wijs (100 g yağ için gerekli iyot, g)	81	92
	Sabunlaşma sayısı	188	198
	Sabunlaşmayan maddeler (%) (m/m)	0,30	0,72
	Serbest yağ asitleri (% m/m oleik asit cinsinden)	-	0,3
	Peroksit sayısı (1 kg yağdaki peroksit oksijeni, meq)	-	10
	Sabun miktarı (Na-oleat olarak) % m/m	-	0,005
	Mineral yağlar	Bulunmamalı	
	Diğer yağlar (pamuk yağı, prina yağı, susam yağı, yarı kuruyan yağlar)	Bulunmamalı	
	Yağ asitleri Bileşimi (%) (m/m)		
	-Palmitik	3,06	10,00
	-Palmitoleik	eser	1,92
	-Stearik	eser	2,67
	-Oleik	71,00	91,00
	-Linoleik	2,87	21,42
	Mineral Maddeler (kontaminant)		
	-Demir miktarı (1 kg yağda, mg)	-	1,5
	-Bakır miktarı (1 kg yağda, mg)	-	0,1

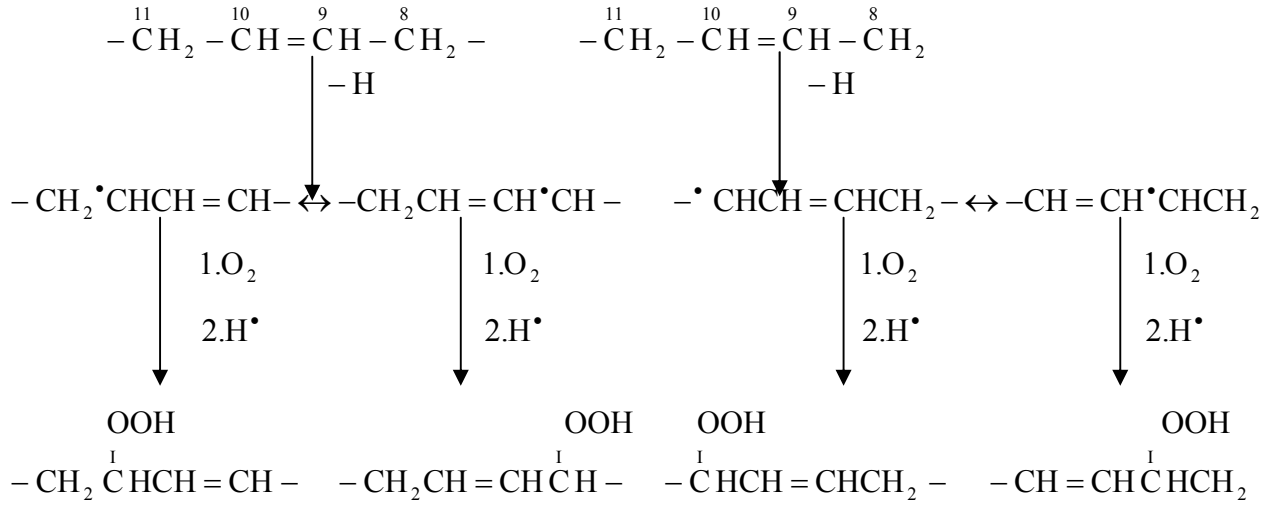
Yağlarda otooksidasyon, serbest radikallerin oluşumuyla, zincirleme reaksiyon sonucu meydana gelmektedir. Bu reaksiyon oksijen ve katalizör varlığında başlar ve sıcaklık, ışık, dış enerji ve metal iyonları gibi etkenlerle hızlanır. Başlangıç aşamasında meydana gelen serbest radikaller, daha sonra lipit peroksit radikal formuna dönüşür. Bu lipit peroksi radikali ileri aşamada hidroperoksi vermek üzere reaksiyona girer. Gelişme aşamasında daha çok serbest radikal sağlanarak zincirin kendi kendine çoğalması sağlanır. Sonuç olarak kötü kokulu alkenler, alkoller,

aldehitler ve asitler meydana gelir (Şekil, 2.3) (Angelo, 1996; Yanishlieva ve Marinova, 2001; Eskin ve Pryzbylski, 2001, Gordon, 2003).



Şekil 2.3. Lipit otooksidasyonun mekanizması (Pokorny vd., 2003)

Yağ moleküllerinde serbest radikallerin oluşumu, α -metilen grubu hidrojenin hareketliliğine bağlıdır. Oleik (Şekil 2.4), linoleik ve linolenik gibi birden fazla çift bağ içeren doymamış yağ asitleri, daha hızlı okside olmaktadır. Hidrokarbon zincirinde bulunan α -metilen grubunda dış faktörlerin etkisiyle serbest radikaller oluşur. Bu radikallere bir molekül oksijenin bağlanması ve diğer bir molekülden ayrılan hidrojen atomunun katılmasıyla hidroperoksitler oluşur. Bu maddelerin bölünmesiyle doymuş ve doymamış aldehidler, ketonlar, epoksi ve dihidroksi bileşikleri oluşur. Bu ürünlerin parçalanma hızı ve yağ içindeki konsantrasyonu, oksidasyon derecesinin saptanmasında ölçüt olarak kabul edilmektedir (Kırbaşlar, 1998; Sarıyar, 1998).



10-hidroperoksit 18:1⁸ 8-hidroperoksit 18:1⁹ 11-hidroperoksit 18:1⁹ 9-hidroperoksit 18:1¹⁰
 (10-hydroperoxide) (8-hydroperoxide) (11-hydroperoxide) (9-hydroperoxide)

Şekil 2.4. Oleik asidin oksidasyonu (Nas vd., 2001)

Gıdalarda lipit oksidasyonunu belirlemek amacıyla; peroksit sayısı, thiobarbiturik asit (TBA), anisidin değeri, Kreis testi, ultraviyole spektrofotometre yöntemi, oxirane test, iyot sayısı, floresans, kromatografik metotlar, organolojik değerlendirme, Schaal Oven testi, aktif oksijen metodu (AOM), Oksidatif Stabil İndeks (OSI) kullanılmaktadır. Yağlarda en çok kullanılan yöntemlerden peroksit değerinin belirlenmesi, yağlarda bulunan aktif oksijen miktarının ölçüsü olup, 1 kg yağda bulunan peroksit oksijenin miliekivalangram olarak miktarıdır. Aldehit miktarı *p*-anisidin değeri ile ölçülmektedir. *P*-anisidin + peroksit toplam oksidasyon derecesini verir. İyot sayısı, 100 g yağın bağlayabildiği iyot miktarını gösterir ve yağın doymuşluk ve doymamışlık derecesini belirtir. Doymamışlık arttıkça daha fazla iyot harcanır ve buna bağlı olarak iyot değeri artar (Nawar, 1985; Angelo, 1996; Pike, 1998).

Naz vd. (2005), rafine zeytin, mısır ve soya yağını hava, ışık, sıcaklık ve kızartmaya maruz bırakarak yağdaki bozulmayı incelemiştir. 30 gün hava ve hava-ışık' a maruz bırakılan örneklerde peroksit, *p*-anisidin ve iyot sayısı, periyodik olarak takip edilmiştir. Belirtilen değerlerde değişim gösteren bu yağlarda 180 °C' de 30, 60, 90 dakika kızartma uygulanmıştır. Peroksit ve *p*-anisidin değerleri sırasıyla kızartma >

hava-ışığa maruz bırakılma > havaya maruz bırakılma olarak artmıştır. İyot sayısı ise belirtilen sıra doğrultusunda azalma göstermiştir. Kızartmada % serbest asitlik de zamana bağlı olarak artış göstermiştir.

Yağların bozulmasında etkili olan lipazlar, nem ve su aktivitesine bağlı olup yağ asitlerini üretirler. Lipaz spesifikliğı pozisyon, substrat ve stereo seçicilik olmak üzere üç temel grupta toplanır. Bazı lipazlar yağ asitleri ile gliserid arasındaki bağları rastgele parçalar; gliserid molekülünün yerleşimi önemli değildir. Pozisyon seçiciliğı olan lipazlar ise sadece sn-1,3 pozisyonundaki ester bağlarını parçalar. Bu gruba örnek olarak ise *Aspergillus niger*, *Mucor miehei*, *Rhizopus arrhizus* ve *Rhizopus delemar* gibi mikroorganizmalardan elde edilen lipazlar verebilir. Bazı lipazlar ise yağ asidinin zincir uzunluğuna göre seçicidir. Mesela, *Penicillium cyclopium* lipazı uzun zincirli yağ asitlerini parçalarken *Aspergillus niger* ve *Aspergillus delemar* lipazları ise kısa zincirli yağ asitlerinde seçicilik gösterir. En son olarak ise yağ asidi seçici lipazlar yer alır. Bunlar ise cis-9 pozisyonuna duyarlıdır (Öztürk, 2002).

Lipazlar tarafından katalizlenen reaksiyonlar ve diğer hidrolitik enzimler reaksiyon koşullarına bağlı olarak farklı ürünler verebilirler. Sulu ortamlarda hidroliz baskın reaksiyondur; trigliseridler gliserin ve yağ asitlerine hidrolize olur. Bununla birlikte, organik ortamlarda mevcut suyun miktarı sınırlanır. Bu yüzden reaksiyon trigliseridleri sentezlemek üzere ters dönebilir. Reaksiyon mekanizmasından dolayı, transesterifikasyon gibi birkaç değişim reaksiyonu meydana gelebilir (Sipahioğlu, 1998; Sarıyar, 1998).

2.3.1. Vitamin E

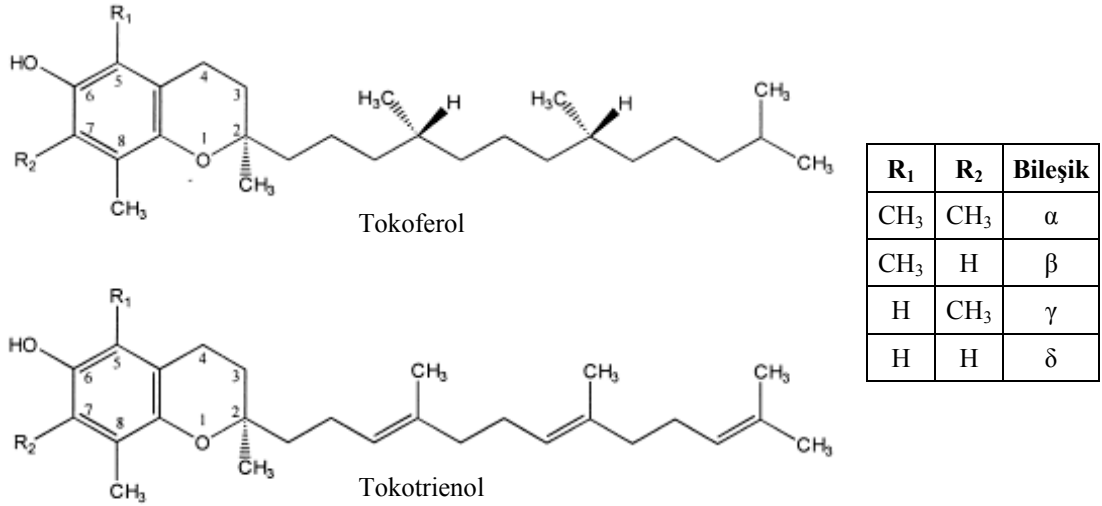
Lipit oksidasyonu, gıdalarda besin değeri kaybına, istenilmeyen tat, koku ve toksik maddelerin oluşumuna, renk bileşikleri kaybına ve dolayısıyla tüketici tarafından istenmeyen özelliklerin oluşumuna neden olur (Min ve Boff, 2002; Morelló vd., 2004; Tekin, 1994). Oluşan toksik ürünlerin insan sağlığında olumsuz etkileri (kalp rahatsızlıkları, mebranların zarar görmesi, yaşlanma) bulunmaktadır. Hem bitkisel yağlarda hem de diğer besin öğelerinde (et gibi) besin değerlerinin stabilitesinin

koruması ve lipit oksidasyonun önlenmesi amacıyla doğal antioksidanların kullanımı yönüne gidilmektedir (Ruth vd., 2001; Mielnik vd., 2003; Krings ve Berger, 2001; Yanishlieva ve Marinova, 2001). Bu amaçla da vitamin E izomerlerinin eldesi üzerine çalışmalar yapılmaktadır (Delgado-Zamarreño vd., 2001; Rizzolo, 1992; Aparicio ve Aparicio-Ruiz, 2000; Delgado-Zamarreño vd., 2004).

Vitamin E, α -tokoferolün biyolojik aktivitesini sergileyen yağda çözünebilir 6-hidroksi kroman bileşiklerini tanımlayan kolektif bir terimdir (Kamal-Eldin vd., 2000). Vitamin E farklı antioksidan ve biyolojik aktiviteye sahip 8 kimyasal bileşikten meydana gelmektedir: α -(alfa), β (beta), γ (gama), δ (delta) tokoferoller ve α -(alfa), β (beta), γ (gama), δ (delta) tokotrienoller. Tokoferoller, 3 izoprenoid birimlerinden meydana gelen bir doymuş yan zincirlerle karakterize edilmektedir ve doymamış tokotrienollere benzemektedir (α , β , γ , δ) (Kamal- Eldin vd., 2000; Gimeno vd., 2000; Rupérez vd., 2001).

Şekil 2.5.' te görüldüğü gibi tokoferoller ve tokotrienoller, bir kromozomal baş ve fitol kuyruktan oluşur (Rupérez vd., 2001). Tokoferoller, fitol ve trimetilhidrokinondan türemiş bir alkoldür ve organik çözücülerde çözünür. Esterifiye olmamış formu, kolaylıkla okside olabilir. Başlıca dört tokoferol vardır: α , β , γ ve δ . Ancak aktivite olarak en fazla tanınanı α - tokoferoldür. Aromatik halkada bir metil grubu daha azdır. β - tokoferolde metil grupları, 5. ve 8. pozisyonlarda; γ - tokoferolde ise 7. ve 8. pozisyonadadır. δ - tokoferolde sadece 8. pozisyonda bir metil grubu vardır (Tekin, 1994). Tokotrienoller, izoprenoid yan zincirinin 3, 7 ve 11 pozisyonlarında çift bağlara sahiptirler. Doğal olarak meydana gelen 8 homolog, yan zincirdeki asimetric karbonlardaki konfigürasyonuna ve kroman zincirindeki metil gruplarının pozisyonuna ve sayısına göre değişir (Tepe, 1998).

Tokoferollerde α -formu (5,7,8-trimethyltolcol) biyolojik olarak *in vivo*' da en aktif formdur. β ve γ -formu, sırasıyla daha düşük derecelerde vitamin etkisi gösterirler. γ - tokoferol ise *in vitro*' da en en aktif formdur. Antioksidatif etki ise biyolojik etkinin tam tersidir ve bu açıdan en etkili olanı γ -tokoferol, daha sonra sırasıyla δ , β ve α - tokoferoldür (Gimeno vd., 2000; Pyka ve Sliwiok, 2001; Velasco vd., 2002).



Şekil 2.5. Tokoferol ve tokotrienol' ün kimyasal yapısı (Rupérez vd., 2001)

Tokoferoller suda çözünmezler, polar oldukları için lipit çözücülerde çözünürler. Oksijensiz ortamda 200°C' ye varan sıcaklara dayanıklıdırlar ve organik asitlerde 100°C' ye kadar etkilenmezler. Alkalilere uzun süre maruz bırakıldıklarında α-tokoferol miktarı azalır. Bu nedenle çoklu ekstraksiyon, kurutma ve konsantrasyon basamaklarıyla belirlenebilir ve alkali sabunlaştırma ile elde edilebilirler. Yükseltgenme ile biyolojik etkilerini çabuk yitirirler. Acılaşmış yağlarda E vitamini kalmaz, ışıktan ve oksijenden etkilenerek bozulurlar (Tepe, 1998; Gimeno vd., 2000).

Vitamin E ya da α-tokoferol, fenolik antioksidandır. Fenolik maddelerin antioksidan özellikleri, serbest radikallerindeki donate hidrojen atomlarına dayanmaktadır. Çünkü bu bileşikler serbest radikal tutuculardır ve reaksiyonun başlangıcında veya reaksiyon zincirinin bir aşamasında devreye girer ve tekli oksijeni tutarak transfer reaksiyonunu önler. Buna bağlı olarak kanser, kalp damar hastalıkları ve diyabeti önler. Ayrıca polifenoller ve diğer maddelere bağlı olarak fındık yağının stabilitesini sağlarlar ve yağın oksidatif stabilitesinde rol oynarlar (Alasalvar vd., 2003a; Alasalvar vd., 2003b; Tekin, 1994; Min ve Boff, 2002; Morelló vd., 2004).

Tokoferoller, lipitlerin serbest radikallerinin fenolik hidrojen atomlarını bağlamak suretiyle elektron donör mekanizma zincirini kırma yoluyla veya serbest oksijen tutucularla tekli oksijeni tutarak akseptör mekanizma zincirini kırma yolu olmak üzere iki ana mekanizma ile antioksidan özellik gösterirler (Eskin ve Pryzbylski, 2001; Gordon, 2003; Morelló vd., 2004).

Kromonol antioksidanların diğer lipit antioksidanlardan daha etkili olmasının nedeni; fitol kuyruğundaki fenolik halkanın yağda çözünebilmesi, lipit radikalleri ile diğer lipit radikallerinden çok daha hızlı reaksiyona girmesi, bir tokoferol molekülünün düşük peroksit değerlerinde çoklu doymamış yağ asitleriyle 10^3 ila 10^8 molekül oluşturabilmesinden kaynaklanmaktadır (Eskin ve Pryzbylski, 2001).

Yağlara antioksidan ilavesinin yağın oksidasyonunu önlemede ya da azaltmada yardımcı olması ve kimyasal antioksidanların kansorejen etkisi dolayısıyla doğal antioksidanlar üzerine çalışmalar yürütülmüştür. Chu ve Hsu (1999), yerfıstığı yağının stabilitesi üzerine doğal antioksidanların etkisini incelemiş ve yağ stabilitesinin önemli derecede arttığını belirtmiştir.

Morelló vd. (2004), ticari zeytinyağında yaptığı çalışmada önemli fenolik fraksiyonların depolama sırasında değişimlerini incelemiştir. 12 ay depolama süresinde çoklu doymamış yağ asitlerinin (linoleik ve linolenik asit) bozulması sonucunda oleik asit oranının arttığı görülmüştür. α -tokoferol tamamen kaybolurken toplam fenol içeriğinin önemli derecede azaldığını ve bu azalmanın ilk döneme göre daha yüksek olduğunu belirtmişlerdir. Bu durum α -tokoferolün oksidasyon periyodu sürecinde antioksidan olarak önemli bir rol oynadığı belirtilerek açıklanmıştır.

Tepe (1998), Marmara Bölgesi rafine ayçiçeği yağlarında yaptığı vitamin E analizinde en yüksek 809,78 $\mu\text{g/g}$, en düşük 530,87 $\mu\text{g/g}$ değerlerine ulaşmıştır. Ortalama miktar 678,17 $\mu\text{g/g}$ olarak hesaplamıştır. Rafinasyon aşamalarının hemen hemen hepsinde tokoferollerde düşüş gözlemiştir.

Alasalvar vd. (2003b), tombul fındık çeşidinde yaptığı çalışmasında yağda çözünen bioaktif bileşiklerde α -tokoferol (38,2 mg/100g) ve β -sitosterol'ün baskın olduğunu belirtmiştir. Sonuç olarak fındık yağlarının lipid oksidasyonunda daha kararlı olduğunu bildirmiştir.

Huang vd. (1994), α - ve γ -tokoferolün ham yağ ve emülsiyonda antioksidan özelliği üzerine çalışmıştır. Hidroperoksit formasyonu temel alındığında α - tokoferol ham yağda 100 ppm, emülsiyonda 250–500 ppm 'de maksimum antioksidan aktivite göstermiştir. γ -tokoferol ise ham yağda 250–500 ppm'de maksimum aktivite gösterirken emülsiyonda 250 ve 1000 ppm arasında önemli bir antioksidan etki farkı bulunamamıştır. α - Tokoferolün başlangıç prooksidan etkisi, ham yağda 250 ppm ve yüksek konsantrasyonları ve emülsiyonun 500 ppm ve yüksek konsantrasyonlarında sabittir. Fakat γ -tokoferolün prooksidant etkisi hem ham yağda hem de emülsiyonda önemli bir etkisi tespit edilmemiştir. γ -Tokoferol, 100 ppm de α - tokoferolden daha az antioksidatif etki gösterirken, γ - tokoferol daha yüksek konsantrasyonlarda her iki sistemde de daha etkili antioksidatif etki göstermiştir. Çalışmanın devamında lipofilik antioksidanların hidrolitik antioksidanlara göre emülsiyon sistemlerde ham yağa göre daha etkili olduğunu belirtmişlerdir (Frankel vd., 1994).

Naz vd. (2004) yaptığı çalışmasında yenilebilir yağları (rafine zeytin, mısır ve soya yağı) 30 gün süre ile hava ve hava-ışığa maruz bırakarak oksidatif stabilitesini ve antioksidanların yağdaki etkisini incelemiştir; tüm antioksidanların yağdaki oksidasyon üzerine etkili olduğunu ve buna bağlı olarak peroksit ve *p*-anisidin değerlerinin azaldığını ve antioksidanlar arasındaki farklı etkinin kimyasal yapılarından kaynaklandığını bildirmiştir.

2.4. Fındık ve Aflatoksin

Ülkemiz tarım ve ekonomisi içinde önemli bir yer tutan fındık, birçok ürünlerde tat, lezzet ve aroma verici olarak kullanılmaktadır. Çikolata, şeker, bisküvi ve pastacılık ürünlerinde işlem görmeden doğal olarak tüketilmektedir. Şekil ve boyut olarak uygun olmayan, hasat ve depolama sırasında zarar görmüş veya uygun olmayan

depolama koşullarında küflenmiş doğrudan tüketime uygun olmayan fındıklar yağ endüstrisine fındık yağına işlenmek üzere gönderilir (Özdemir, 1997).

Fındıkta küflenme hasattan sonra başlar, depolama ve nakil sırasında devam eder ve ürünün kalitesinin düşmesine (acılaşma, renk ve kokunun değişmesi) ve sonuç olarak ürün kayıplarına ve dolayısıyla ekonomik kayıplara neden olur. Bununla birlikte ürettikleri mikotoksinler ile sağlık risklerine neden olur (Sipahioğlu, 1998; Tosun, 1988; Sarıyar, 1998; Özdemir, 1998; Gürses vd., 2003).

Günümüzde bilinen mikotoksinlerin en önemli bölümünü *Aspergillus*, *Penicillium* ve *Fusarium* cinslerine ait türler oluşturur (Sweeney ve Dobson, 1998). Depo küfü olarak bilinen *Aspergillus* ve *Penicillium* cinslerine ait küfler, daha çok hasat sonrası kurutma ve depolama döneminde, yetersiz kurutma, kötü koşullarda depolama ve benzeri şartlarda faaliyet göstermektedirler. Sağlıklı ürün, bu küflerin enfeksiyonuna karşı oldukça dirençli olmasına karşın zararlılar, kuraklık etkisi ve benzeri özel durumlar küf gelişimine imkân tanımaktadır (Gürses, 1997). Gelişimine uygun ortam bulan *Aspergillus* türleri; aflatoksin, okratoksin mikotoksinlerini üretirken, *Penicillium* küfleri; okratoksin, patulin, citrinin, *Fusarium* türleri de; trichothecenes, fumonisin mikotoksinlerini üretir (Özçelik, 1998; Sweeney ve Dobson., 1998).

Her çeşit gıda maddesinde üreyebilen küfler belirli koşullarda gelişerek primer ve sekonder metabolitleri oluşturur. Ürettiği gıda maddesinin kalitesini bozarken bir yandan da gözle görülmeyen toksik bileşikler oluşturmaktadır (Soliman ve Badaea, 2002). Küflerin sekonder metabolitleri olan bu toksik bileşikler küf zehiri anlamında “mikotoksin”, ve mikotoksinlerin insan ve hayvanlardaki toksik belirtileri de “mikotoksikoziz” olarak adlandırılmaktadır (Özçelik, 1998).

Yağ endüstrisinde kullanılan yağlı tohumlar, özellikle aflatoksin başta olmak üzere mikotoksin oluşumu için en riskli gıda grubunu teşkil etmektedir. Çünkü yağlı tohumlarda dominant mikroflora olarak, *A. flavus*, *A. parasiticus*, *A. niger* ile nem düzeyleri ve sıcaklığına göre de *Rhizopus* cinsi küfler oluşturmaktadır. Bu küfler ağırlık olarak tohum ve kabukta görülmekte ve ürünün üst yüzeyinde leke şeklinde gelişmektedir. Daha sonra da ürüne işleyerek gelişimine devam etmektedir (Moss,

2002). Ayrıca lipaz üreticisi olan bu küfler aflatoksin riskinin yanında, fındıklarda serbest yağ asitliğini de artırdığı bildirilmiştir (Sarıyar ve Heperkan, 2003). Bununla birlikte proteinlerde parçalanma, yağda gelişme, çimlenme kabiliyetinde düşme, renkte değişme ve belirgin bir kokunun oluşumu gibi, istenmeyen diğer değişmelere de neden olmaktadır (Gürses, 1997; Sarıyar, 1998; Sipahioğlu, 1998).

Mikotoksinlerden en kuvvetli toksik etkiye sahip olan aflatoksinler, ilk defa 1960 yılında İngiltere’de 100000 hindi ve ördek yavrusunun ölümüne sebep olan “Hindi X” hastalığı ile ortaya çıkmıştır. Araştırmalar sonucunda, hindilere yedirilen Brezilya kaynaklı yerfıstığı küspesinden izole edilen küflere *Aspergillus flavus* cinsi denmiş ve bu küf cinsinin ürettiği toksinlere de “Aflatoksin” adı verilmiştir. Aynı dönemde Uganda’da görülen benzer bir hastalığa neden olan yer fıstıklarından *A. flavus* izole edilmiş ve yer fıstıkları üzerinde floresans veren maddelerin aflatoksin olduğu tespit edilmiştir. Amerika’da alabalık çiftliklerinde aflatoksinin büyük kayıplara neden olduğu anlaşılmıştır. Aflatoksinin oluşturduğu zehirlenmeden civciv, yarka, ördek yavrusu, buzağı gibi diğer hayvanların da etkilendiği görülmüştür (Tosun, 1988; Demir, 1996; Gürses, 1997; Özçelik, 1998; Moss vd., 2002; Ordaz vd., 2003).

Ülkemizde ise ilk olarak 1967 yılında Kanada’ya gönderilen 10 ton iç fıstığın aflatoksin içerdiği gerekçesiyle geri çevrilmesi ile ortaya çıkmış ve bu konudaki ilk çalışmaları başlatmıştır (Demir, 1996).

Başlıca aflatoksin üreticisi olan *A. flavus* ve *A. parasiticus*, 10–12 °C’den 42–43 °C’ye kadar olan sıcaklık sınırlarında gelişir, optimum sıcaklık istekleri 32–33 °C’dir. Aflatoksinler, 12–40 °C’lik sıcaklık sınırlarında üretilir. Aflatoksin üreten her iki tür de 2,1 ila 11,2’lik pH değerleri arasında gelişebilirken, optimum pH istekleri 3,5–8 arasındadır. Aflatoksinler de bu pH aralığında üretilmektedir. Aflatoksinlerin optimum pH istekleri 6,0 civarındadır. Fungusların gelişimi için optimum su aktivitesi 0,99, minimum değerler ise 0,80–0,83’dür. *A. flavus*’un gelişmesi için gerekli minimum su aktivite değeri 0,82 olarak bildirilmiştir (Sweeney vd., 1998; Erzurum, 2001; Hussein ve Brasel, 2001).

Aflatoksin oluşumunu etkileyen faktörler ortamın bağıl nemi, sıcaklık, pH, ürünlerin yapısı, tanelerin zedelenme durumu, küf düzeyi, ortamda diğer mikroorganizmaların varlığı, ürünün yüzde nemi, iklim şartları ile fiziksel ve biyolojik pek çok faktörler birlikte rol oynamaktadır. Karbon, nitrojen varlığının aflatoksin üretiminde önemli rol oynadığı bilinmektedir. Glikoz, sukroz, maltoz ve galaktoz gibi basit şekerler, aflatoksin üretimini artırırken, nişasta ve pepton gibi kompleks karbonhidratlar artırmaz (Sweeney vd., 1998; Yu vd., 2003; Özdemir, 1998; Gürses vd., 2003).

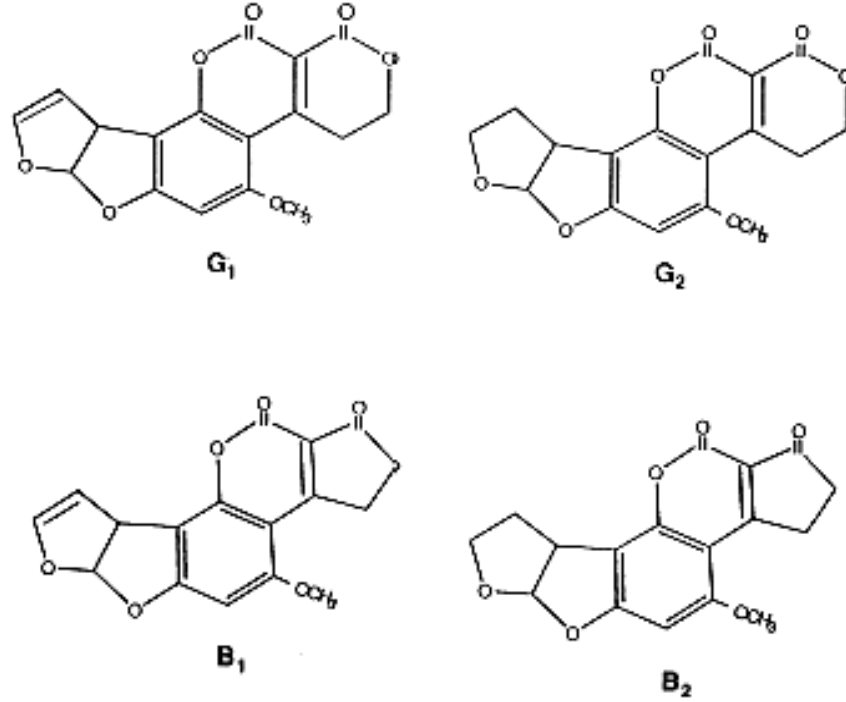
Yu vd. (2003), yaptığı çalışmada lipit (% 0,5) ilavesinin nonaflatoksijenik-conductive agarda (PMS) aflatoksin biyosentezini artırdığını bildirmiştir. Hem karbon kaynaklarına hem aflatoksin indirgenlerine lipit ilave edilerek yaptığı denemede ise lipitler sukroz ve glikoz gibi karbon kaynağı olarak tercih edilmemiştir. Veriler lipaz ve spesifik lipaz aktivitesinin lipitce zengin ortamlarda (mısır, pamuk ve yerfıstığı gibi) bulunan küflerin aflatoksin formasyonun ilerlemesinde lipit metabolizmasında gerekli olabileceğini göstermektedir.

2.4.1. Aflatoksinin Yapısı

Aflatoksinler kimyasal formüllerinde de görüldüğü gibi (Şekil 2.6) oksijen ihtiva eden dihidro veya tetrahidronyum furano veya pirano kumarin yapısının bulunduğu doymamış heterosiklik yapıya sahip moleküllerdir. *A. flavus* ve *A. parasiticus* tarafından oluşturulan aflatoksinler için 18 bileşik tanımlanmıştır. Fakat B₁, B₂, G₁, G₂ olarak tanımlanan bileşikler bilinmektedir. Bunlardan B₁ ve B₂, UV ışığı altında (365 nm dalgaboyunda) incelenen İnce Tabaka Kromatografisi plâkalarında mavi; aflatoksin G₁, G₂ ise yeşil renkte floresans verir (Tosun, 1988, Niessen vd., 1998; Sweeney ve Dobson, 1998; Hussein ve Brasel, 2001).

Aflatoksin B₁ ve B₂ *A. flavus* tarafından, hem Aflatoksin B₁ ve B₂ hem de Aflatoksin G₁ ve G₂ bileşikleri *A. parasiticus* tarafından de üretilmektedir. Aflatoksin B₂, B₁'in, aflatoksin G₂ de G₁ in dihidro türevleridir. *in vivo* koşullarda metabolik olarak B₁ ve G₁ e okside olmadıkları sürece biyolojik olarak inaktiftirler. (Erzurum, 2001; Demir, 1996; Dorner ve Cole, 2002; Sweeney ve Dobson, 1998). Sütlerde bulunan

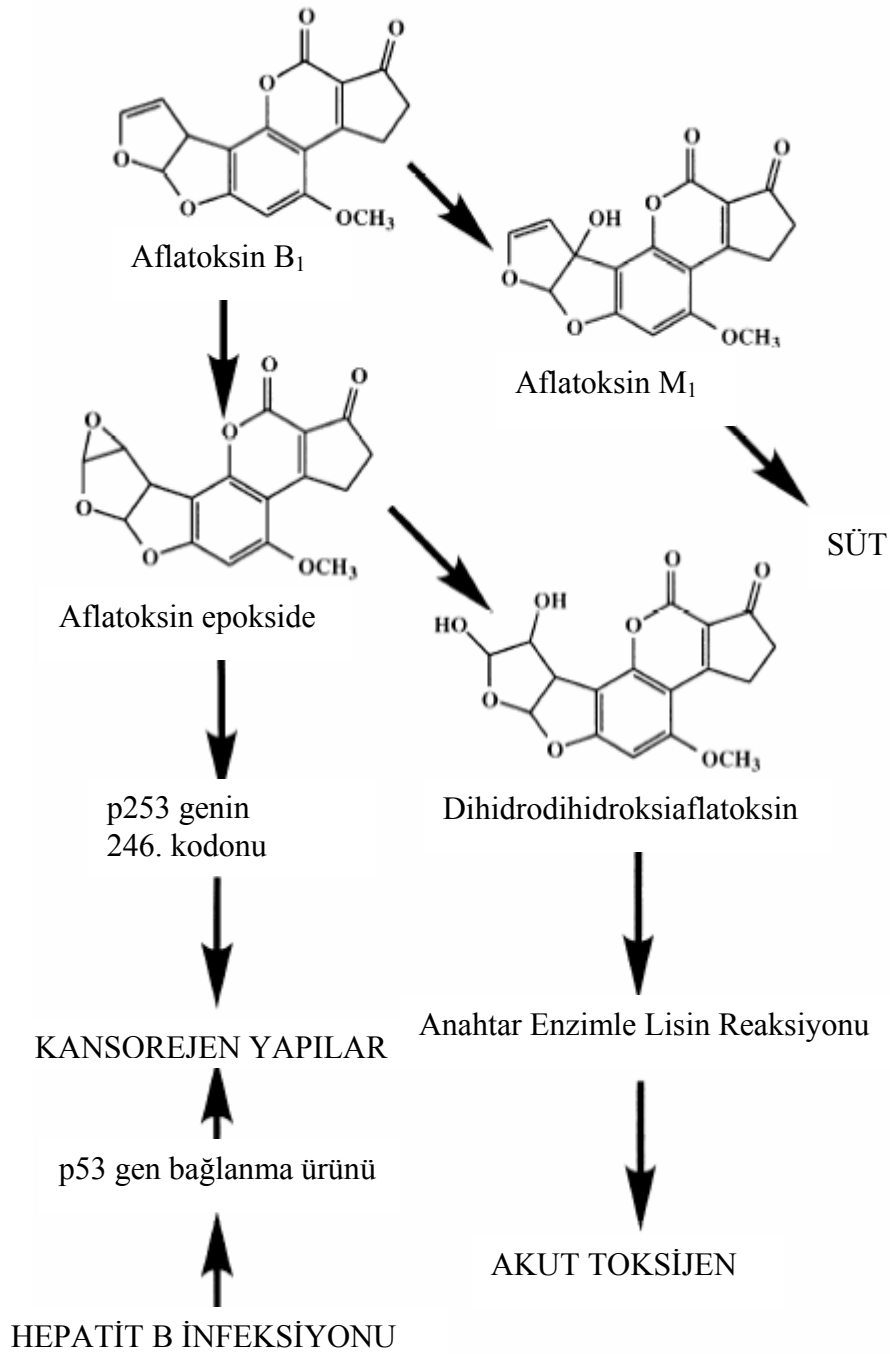
Aflatoksin M₁ ve M₂ Aflatoksin B₁ ve B₂'nin 4-OH türevleridir. Aflatoksin M₂ aynı zamanda, dihidro-aflatoksin M₁'dir. Aflatoksinli yemle beslenen laktasyon devresindeki memeli hayvanların sütlerinden ve idrarlarından izole edilmiştir. Bu toksinler de ince tabaka kromatografisinde, uzun dalga boyu UV ışığı altında mavi floresan verirler (Kraus ve Wang, 1999; Moss, 2002; Aycicek, vd., 2005).



Şekil 2.6. Aflatoksinin kimyasal yapısı (Jaimez vd., 2000).

Aflatoksinler yüksek toksik ve kanserojenik metabolitlerdir. Akut ve kronik etki gösterir. Teratojenik ve mutajenik etkisi de olan aflatoksinin toksin etkisi türe, yaşa ve cinsiyete bağlı olarak değişiklik gösterir ve hedef organı karaciğerdir. Aflatoksinler bilinen birçok karsinojen ve mutojenler gibi hücrede hedef olarak DNA, RNA ve proteinleri seçer (Demir, 1996; Dorner ve Cole, 2002; Berg, 2002; Şimşek vd., 2002; Moss, 2002; Blesa vd., 2003).

Elektrofilik epoksid DNA, RNA ve protein gibi hücresel makromoleküllerdeki çeşitli nükleofilik merkezlere kovalent olarak bağlanabilir. Aflatoksin B₁'in epoksi formunun bu aktifleşme reaksiyonun sonucunda DNA ile birleşerek AFB₁-N⁷-Gua kompleksini oluşturduğu bilinmektedir. Bu kompleks organizma veya hücreler için



Şekil 2.7. Aflatoksinin toksik metabolizması (Moss, 2002).

biyolojik bir tehlike oluşturmakta ve karsinojenik ve genotoksik etkilerin sorumlusu olarak değerlendirilmektedir (Şekil 2.7). Şöyle ki; AFB₁ guanine'de N7 ile kovalent bağlanarak oluşturduğu AFB₁-N⁷-guanine formu hedef hücreyle birleşir. Bunun sonucunda G→T transferi, DNA'ya gider, daha sonra lezyonlar, mutasyonlar ve

buna takiben tümör formu oluşur. İnsanda hepatocellular carcimonas, tümör baskın gen p53 den 249 kodon arasında G→T transferi ile bağlanır. Reaktif epoxide, proteinlerdeki primer amin ile Schiff'in baz formuna iyonize olmuş AFB₁-8,9-dihydrodiol ile hidrolizlenir. Kısa ömürlü epoxide AFB₁ coagulopathy ile birleşerek vitamin K sentezinin indirgenmesine ve hayvanlarda diğer pıhtılaşma (clotting) faktörleri ile yarı öldürücü entoksikasyonlar oluşur. Bununla birlikte AFB₁'in cytotoxic etkisi ile farelerin karaciğerlerinde lipit peroksidasyonu indirger ve hepatocytes oksidatif zararlanmalara neden olur. AFB₁ beyin, karaciğer, kalp ve böbrek dokularında siklik nükleotit fosfodiesteraz aktivitesini inhibe eder (Hussein ve Brasel, 2001; Moss, 2002; Özkaya ve Temiz, 2003).

Gıdalarda aflatoksini belirlemek için yüksek performanslı akışkan kromatografi (HPLC), ince tabaka kromatografi (TLC) ya da enzim bağlı immunosorbent assey (ELISA) yöntemleri kullanılmaktadır (Gilbert ve Anklam, 2002).

Trucksess vd. (1994), mısır, badem, brezilya fıncığı, yer fıncığı ve pitachio fıncığında çok yönlü klonlu akışkan kromatografisi kullanarak aflatoksin belirlenmesi yapmıştır. Assey yönteminin hızlı ve basit olduğunu ifade eden Niessen vd. (1998), gıda ürünlerinde Rapid sol immunoassay ile aflatoksinin belirlenmesi üzerine çalışmıştır. Yan akışlı tek adımlı Sol Particle İmmunoAssey ile metaryal olarak seçtikleri yer fıncığı ve mısırdaki aflatoksin B₁' in belirlenmesi üzerine çalışmıştır ve limit 0,1 ppb aflatoksin B₁ bufferde olarak belirlenmiştir. Blesa vd. (2003), matrix solid-phase dispersion (MSPD) uygulayarak gıdalarda aflatoksin belirlenmesi üzerine çalışmıştır. Örnek olarak yer fıncığı seçilmiş ve yapılan analizlerde ELISA (enzyme linked immunosorbent assey) ile LC (Liquid Chromatography)' nin birlikte çalışılabileceğini bildirmişlerdir. ELISA başlangıç test ve MSPD ve LC ile desteklenerek aflatoksin analizinin yapılabileceğini belirtmiştir. Bu kombinasyon sağlıklı olarak belirlenmesinin yanında çok sayıda örneğin etkili olarak bakılabileceğini ve MSDP kolay yapılabilir, zaman almayan ve az çözelti ile belirlenebildiği belirtilmiştir. Manonmani vd. (2005), PCR (polymerase chain reaktion) yöntemini kullanarak aflatoksin belirleme üzerine çalışmıştır. Miselyum ve sporlarda sırasıyla 0,05 ve ≥ 100 cfu olarak belirleme limitleridir. Aflatoksinin görsel

olarak belirlenmesi üzerine çalışan Ordaz vd. (2003), aflatoksinin floresan özelliğini artırdığı bilinen M β -cyckodextrin katkı maddesi kullanarak besiyerinde *A. flavus* ve *A. parasiticus*' u isole etmiştir. UV lambası kullanmadan aflatoksinojenik suşları belirlemiş ve non-aflatoksijenik suşlarla çalışmayı devam ettirip olumlu sonuç almıştır.

2.4.2. Aflatoksin Bulaşmasının Önlenmesi

Gıda ve yemlerde aflatoksin oluşumunun önlenmesi büyük önem taşımaktadır. Aflatoksinin potansiyel kanserojen özelliğinden dolayı bir çok gıdada (findık, badem, yerfıstığı, Antep fıstığı, kırmızıbiber vb.) aflatoksin belirleme çalışmaları yapılmıştır (Schatzki, 1996; Demir, 1996; Çoksöyler, 1999; Şimşek vd. 2002; Gürses vd., 2003; Yazdanpanah vd., 2005).

Aflatoksin oluşumunun önlenmesi için öncelikle hammaddenin tarlada gelişimi, hasatı, depolanması, nakliyesi, ürüne işlenmesi ve ürün elde edilmesi aşamalarında küf bulaşmasının engellenmesi veya en aza indirilmesi önem taşımaktadır. Özellikle fındıkların hasattan hemen sonra kurumuş çotanaklardan ayrılması esnasında ve daha sonrasında iç fındık zedelenmeleri, mekanik çarpmalardan dolayı oluşan yaralanmalar ve zedelenmeler fındığın mikrobiyolojik ve kimyasal olarak bulaşmasına ve daha ileri derecede bozulmalarına neden olmaktadır. Mikrobiyal bulaşmayı tarlada kontrol altında tutmak çok güçtür. Ancak, mikrobiyal bulaşma ürünün hasatı ve onu izleyen aşamalarda alınacak hijyen ve sanitasyon önlemleri ve bilinçli uygulamalarla büyük ölçüde engellenebilir. (Sarıyar, 1998; Özkaya ve Temiz, 2003).

Aflatoksin oluşumunun önlenmesinde bir diğer önemli adım ise hammaddeye, ara ürünler ve son ürüne çeşitli şekillerde bulaşan küf gelişiminin önlenmesidir. Aflatoksin oluşturan küfler, üründe daha çok hasattan sonra ölü hücrelerde gelişerek, uygun nem ve sıcaklık bulunduğu anda aflatoksin oluşturmaktadır. Küf kontaminasyonunun ilerlemesi ve aflatoksin oluşumunun engellenmesi alınabilecek bir diğer önlemdir. Bu da üretimde iyi bir teknoloji kullanma ve bilinçli

uygulamalarla ve uygun depolama ile mümkün olabilir. %14 bağıl nemin altında depolanması ve tohum içeriğinin kuru, oksijensiz, fermente olmuş ya da küf önleyici ile muamele edilmiş olması tavsiye edilmektedir. Depolamada dikkat edilmesi gereken nokta gıda maddelerinin nem oranı ile dengede bulunduğu bağıl nem arasındaki ilişkidir. Nem oranı düşük olan bir gıda maddesinin yüzeyindeki bağıl nem depolama ortamında oluşan sıcaklık farkları nedeniyle artabilir. Bunun sonucunda küf gelişmesi ve toksin oluşumu ortaya çıkabilir. Ancak küflerin gelişme isteklerinin az olması ve buna bağlı olarak da hemen hemen her yerde ve koşulda üremeleri nedeniyle, mikotoksin oluşumunun önlenmesinde büyük güçlükler yaşanmakta ve çoğu kez başarısız kalılabilmektedir (Tosun, 1988; Gürses, 1997; Özkaya ve Temiz, 2003).

Gürses (1997), iki farklı sıcaklık (20 °C ve 30 °C) ve nispi rutubet (%85 ve %95) ortamında depolama denemesi yapmıştır. 30 günlük depolama süresince başlangıç, 10, 20, 30. gün olmak üzere, aşıllı ve kontrol grubu olarak hazırlanan örnekte aflatoksin analizi yapılmıştır. Kontrol grubu olarak kullanılan örnekte ise her iki sıcaklık ve nispi rutubet ortamında aflatoksin tespit edilememiştir. Aşıllı olarak hazırlanan örnekte, her iki sıcaklık ve nispi rutubet ortamında da aflatoksin tespit edilmiştir. Fındık örneğindeki toplam aflatoksin (B+G) miktarının 0 µg/ kg ile 13092 µg/ kg arasında değiştiği tespit edilmiştir. Otuz günlük depolama sonucunda, toplam aflatoksin (B+G) miktarı, 20 °C sıcaklıkta ve %85 ve %95 nispi rutubette sırasıyla 325 µg/ kg, 13092 µg/ kg olarak bulunmuştur. 30 °C sıcaklıkta ise sırasıyla; 6246 µg/ kg ve 12980 µg/ kg olarak belirlenmiştir. Araştırmada, küf kontaminasyonu ile birlikte, sıcaklık ve nispi rutubet miktarının aflatoksin oluşumunda etkili olduğu, süreye bağlı olarak sıcaklığın ve nispi rutubet interaksiyonunun da önemli olduğu belirlenmiştir.

Benzer bir çalışmada Giresun yöresinde yetiştirilen ve ticareti yapılan 1994 yılına ait “işlem görmemiş iç tombul fındık” adı depo şartlarında depolanmıştır. Fındık örneklerinde, aflatoksin taraması yapılmış, küf florası, rutubet ve kül içerikleri araştırılmıştır. Küf florası sonucunda %96,6 *Aspergillus*, %93,3 *Penicillium*, %96 *Rhizopus*, %83,3 *Rhizopus*’ un dışında diğer *Mucorales* ‘ler, %90 bunların dışındaki

diğer küfler olarak bulunmuştur. Örneklerin nem içerikleri %3,4-6,59 bulunmuştur. *Aspergillus* cinsi küflerin yaygın olmasına rağmen, 30 fındık örneğinin hiçbirinde tespit edilebilir seviyede aflatoksine rastlanmamıştır. Doğu Karadeniz Bölgesi'nde rutubetin yüksek oluşu küflenme ve bunun sonucunda aflatoksin oluşumunu akla getirir de; araştırmaya göre sıcaklığın aflatoksin oluşumu için yeterli olmadığı düşünülmektedir. Çalışmanın depolama bölümünde fındıkta aflatoksin oluşumuna etkili olan faktörler belirlenmeye çalışılmış, artan rutubet ve sıcaklığa bağlı olarak aflatoksin oluşumunun arttığı belirlenmiştir. 15 °C sıcaklıkta %85, %90, %98 nisbi rutubet ortamlarında aflatoksin tespit edilmemiştir. 28 °C' sıcaklıkta her 3 rutubet ortamlarında da aflatoksin oluşmuştur. En yüksek aflatoksin miktarı 28 °C 'de %98 nisbi rutubette belirlenmiştir. 45 gün depolama sonunda toplam aflatoksin miktarı 5021,7 µg/kg olarak bulunmuştur. Depolama denemesinde rutubet miktarının tek başına aflatoksin oluşumuna etkili olmadığı, sıcaklığın artması ile rutubetin etkili olduğu belirlenmiştir (Demir, 1996; Demir vd., 2002).

Erzurum piyasasından bazı market ve kuru yemişçilerden toplanan 28 adet fındık 24 ceviz ve 11 leblebi örneğinde yapılan analizlerde sağlık açısından risk oluşturabilecek seviyede aflatoksin içermediği belirtmiştir. Ancak, az miktarda da olsa bazı örneklerde görülen aflatoksin oluşumunun tamamen ortadan kaldırılabilmesi için depolama sırasında küf bulaşmasının önlenmesi büyük önem taşıdığı bildirilmiştir (Gürses vd., 2003).

Patoz makinelerinin kullanılması sonucunda ortaya çıkan kabuk yüzeyi zedelenmesinin küf gelişimine olanak verdiğini belirten Tosun, (1988) yaptığı çalışmada sağlam kabuklu, çatlak kabuklu, sağlam ve kırık iç fındıkta da küf gelişimi ve aflatoksin oluşumunu gözlemlemiştir.

Fiziksel ayırma yöntemleri elle veya elektronik yollarla rengi değişmiş, bozulmuş, şekli bozuk taneler ayıklanarak aflatoksin düzeyini azaltma yönüne gidilebilir. Ürünler bir küf bozulması göstermediği halde mikotoksinleri önemli düzeylerde içerebilmektedir. Bu nedenle ayıklama ile son üründe başlangıçtakinden düşük aflatoksin düzeylerine ulaşılsa bile, çoğu kez bulaşmanın tamamı

giderilememektedir. Islak ve kuru öğütme prosesine ilaveten uygulanan ısı işlemde gıdadaki AF içeriğini azaltmaktadır (Hussein ve Brasel, 2001; Özkaya ve Temiz, 2003).

Ürünlerin depolanması sırasında küflerin geliştiğini ve böcek ve kemirgenlerin ürüne zarar vermesiyle depolanan üründe küflerin hızla arttığı ve buna bağlı olarak aflatoksin bulunma olasılığının arttığı bilinmektedir. Bu amaçla Şimşek vd. (2002) 30 fındık örneğinde yaptığı çalışmada (%96,6) yüksek oranda *Aspergillus* türü belirlenmiştir ve bunun %31'ini *A. flavus* teşkil ederken aflatoksine rastlanmamıştır. Çalışmanın ikinci aşamasında *A. parasiticus* aşılansak üç farklı nemde (%85, 90 ve 98) ve iki farklı sıcaklıkta (15 ve 28) 45 gün süreyle depolanmış ve 5, 9, 18, 28, 35 ve 45. günlerde takip edilmiştir. Depolama sonunda aflatoksin miktarı en çok %98 nem ve 28 °C de depolamada tespit edilmiş ve inoküle edilmeyen kontrol grubu aynı koşullara tabi tutulan denemesinde de aflatoksin tespit edilmiştir.

Aflatoksin bulaşmasının önlenemediği durumlarda ürünlerden aflatoksinin uzaklaştırılması ve detoksifikasyon amacıyla çok sayıda araştırma yapılmakta ve fiziksel, kimyasal ve biyolojik birçok yöntem denenmektedir (Özkaya ve Temiz, 2003).

Fiziksel dekontaminasyon yöntemleri arasında, iyonize ve iyonize olmayan ışınların, solvent ekstraksiyonlarının, adsorbsiyon ve mikrodalga ile ısı işlemin aflatoksin üzerine etkileri de incelenmektedir. (Sweeney vd., 1998; Özkaya ve Temiz, 2003). Bunlardan ısı işlem üzerine çalışan Yazdanpanah vd. (2005), daha önce aflatoksine kontamine ettiği şamfıstığında 90, 120 ve 150°C'e ısı işlem uygulamış ve aflatoksinin azaldığını, 120–150°C 'de %95'den fazla azalma olduğunu göstermiştir.

Aflatoksinler gıda ve yem maddelerinde çok stabildir, ancak çok düşük ve ya yüksek pH'larda (3'den az 10'dan büyük), okside edici ajanlarla ve oksijen olan ortamlarda UV ışığına maruz kaldıklarında hızla aktivasyonlarını yitirirler (Özkaya ve Temiz, 2003; López-Malo vd., 2005).

Aflatoksinin üründen uzaklaştırılması ile ilgili olarak araştırılan farklı yöntemler, belirli derecelerde başarılı bulunmasına karşın; yeterli detoksifikasyon düzeylerini sağlayamamaları, besin öğelerinde kayıplara neden olmaları ve yüksek maliyet gerektirmeleri gibi önemli dezavantajlara sahiptir. Bu alanda çalışan birçok araştırmacı; dekontaminasyon için en iyi çözümün, biyolojik detoksifikasyon olacağı, bunun tehlikeli kimyasalların kullanılmasını önleyeceği ve gıda/ yemlerde besin değerleri ve yenilebilme özelliklerinde önemli kayıplara neden olmayacağı konusunda birleşmektedir (Özkaya ve Temiz, 2003). Mikotoksinlerin biyolojik detoksifikasyonu ise tüm hücre ve enzim sistemlerine dayanan ve sonuç olarak biyotransformasyonunda ya da metabolitlerin toksin üretiminin indirgenmesiyle mikrobiyal detoksifikasyondur (Sweeney vd., 1998). Bitkisel yağlarda aflatoksin detoksifikasyonuna rastlanmamıştır.

Esansiyel yağların mikotoksin ürünlerinin inhibisyonu üzerine çalışan Soliman ve Badeaa, (2002), 12 medikal bitkinin esansiyel yağı *A. flavus*, *A. parasiticus*, *A. ochraceus* ve *Fusarium moniliforme*'nin üzerine inhibitör etkisi üzerine çalışılmıştır. Sonuçlar, kekik, tarçın, anason ve nanenin esansiyel yağları fungal gelişim üzerine ve buna bağlı olarak mikotoksin ürünleri üzerine etkili olduğunu bildirmişlerdir. Aynı şekilde kekik yağı üzerine çalışan Rasooli ve Abyaneh (2004), antimikrobiyal etki gösterdiğini belirtmiştir.

Aflatoksin sorunu, insan sağlığı için büyük bir tehlike oluşturmasının yanı sıra, aynı zamanda ekonomik yönden de büyük önem taşımaktadır. Dünyada bu nedenle meydana gelen ekonomik kayıpların milyarlarca dolara ulaştığı belirtilmektedir. Bu ekonomik kayıplar üreticinin ürün kaybı, hayvan ve süt kayıpları; işletmecinin ve dağıtımının yüksek maliyetler ve son olarak tüketicinin yüksek fiyatlar ve sağlık giderlerinin artması nedeniyle olumsuz etkilenmesine yol açmaktadır. Ayrıca bu konudaki mevzuat maliyetleri, araştırma ve eğitim maliyetleri de ek bir ekonomik yük getirmektedir (Özkaya ve Temiz, 2003).

Bu amaçla ülkemizde Türk gıda kodeksi gıda maddelerinde belirli bulaşanların maksimum seviyelerinin belirlenmesi hakkında tebliğ (Tebliğ No:2002/63) 23 Eylül

2002 tarihli ve 24885 resmi gazete de bildirilmiştir (Çizelge 2.9). 1961/62’de FAO ve WHO, gıda ve yemlerde bulunan mikotoksin içeriğini uluslar arası gıda kanununu

Çizelge 2. 9. Gıda maddelerindeki maksimum mikotoksin seviyeleri (Anonim, 2002)

Gıda Maddesi	Maksimum Seviye (ppb)				
	Aflatoksin			Okrotoksin A	Patulin
	B ₁	B ₁ +B ₂ +G ₁ +G ₂	M ₁		
Fındık, yerfıstığı ve diğer yağlı kuru meyveler, yağlı tohumlar, incir üzüm ve kurutulmuş meyveler ve bunlardan üretilen işlenmiş gıdalar	5	10			
Tahıllar (karabuğday- fagopyrum sp. dahil) ve tahıl ürünleri	2	4			
Süt			0,05		
Süt Tozu			0,5		
Peynir			0,25		
Bebek mamaları ve devam formülleri (süt bazlı)			0,05		
Bebek mamaları ve bebek gıdaları	1	2			
Baharat	5	10			
Diğer gıda maddeleri*	5	10			
İşlenmemiş tahıl taneleri (çeltik ve karabuğday dahil)				5	
Tahıllarda elde edilen bütün ürünler (tahıl bazlı işlenmiş ürünler ve doğrudan insan tüketimine sunulan tahıl taneleri)				3	
Kuru üzüm				10	
Elma suyu ve elma suyu içeren içecekler ve sirkeler**					50

* Bulunması muhtemel riskli gıdalar.

** Konsantre ürünlerde tarifine uygun hazırlama sonucundaki ürüne bakılır.

inceleyerek Codex Alimentarius’u oluşturmuştur. Kimyasal kontaminasyon ve toksinler Gıda Katkıları Kodeks Komitesi’nde (CCFA, Codex Committee for Food Additives) ele alınmıştır. Gıdadaki mikotoksinleri içeren ve genişletilen Codex Alimentarius sistem kanunları Gıda Kontaminasyon ve Toksinleri Kodeks Standardı’nı (GSCTF, Codex Standart for Contaminants and Toxins in Food) içermektedir (Berg, 2002). Avrupa Komitesi Komisyonu (Commission of the European Communities) gıdalarda aflatoksin B₂ limitini 2 ng/g ve toplam aflatoksin

içeriğini 4 ng/g olarak belirlemiştir. Diğer tüm türler için limitler 5ng/g toplam aflatoxin ve diğer toksinler 10 ng/g olarak belirlenmiştir (Moss, 2002; Gilbert ve Anklam, 2002).

Gıda maddelerinde süreklilik gösteren mikrobiyal problemlerin çözümü amacıyla geliştirilen HACCP, *Aspergillus flavus* gelişmesi ve aflatoxin oluşumunun önlenmesine katkıyı amacıyla, fındıkta hammaddeden son ürüne kadar (market fındığına işleme) olan akım şeması çıkartılarak küf gelişmesi ve aflatoxin oluşumunu etkileyen faktörler ile Kritik Kontrol Noktaları ve kontrol kriterleri belirlenmiştir (Heperkan, 1996).

Bu tez çalışmasında amaç, uygunsuz depo şartlarında bulundurulan fındıkların yağa işlenmesinde kalite kriterlerinin işleme aşamalarındaki değişimini belirlemek ve fındığın yağa işlenmesinde aflatoxin durumunun belirlenmesidir.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Materyal

Bu çalışmada; Çiftçiler Yağ San. Tic. Aş.'den 4 ayrı zamanda çeşitli işleme aşamalarından alınan örnekler kullanılmıştır. Örnekler, Ham yağ (HY), Ekstraksiyon Çıkışı (EC), Nötralizasyon(N), Ağartma (AG), Deodorizasyon (DEO) ve Rafine Yağ (RY) aşamalarından paralel olarak alınmıştır. Alınan numuneler, cam şişelerde, tepe boşluğuna azot gazı verilerek kapatılmış ve daha sonra örnekler laboratuvarımıza 2-6 saat içinde taşınıp analizlere başlanmıştır. Özellikle farklı analiz öncesi karanlıkta 7 °C depoda saklanmış ve analiz için her kullanımdan sonra azot gazı ile kapatılmıştır.

3.2. Yöntem

3.2.1. Fiziksel Analizler

3.2.1.1. Yoğunluk

Piknometrenin Kalibrasyonu: Piknometre kromik asit yıkama çözeltisi ile birkaç defa yıkanmıştır. Kromik çözeltisi ile doldurulup bir süre bekletildikten sonra tekrar yıkanıp ve saf sudan geçirilmiştir. Saf su ile doldurulup seviyesi belirlendikten sonra sabit sıcaklıktaki (T) su banyosundan 5 °C altında soğutulmuştur. Daha sonra saf su ile dolu piknometre, sabit sıcaklıktaki (T) su banyosunda 1 saat süre ile bekletilmiştir. Saf suda kabarcık kalmamasına dikkat edilmiştir. Su banyosundan alınan piknometrenin dışı kurulanıp tartılmıştır (W'). Daha sonra alkolle yıkanıp, eterden geçirilmiş ve eterin tamamen uçurulması sağlanmıştır. Piknometrenin boş ağırlığı belirlenmiştir (W). Piknometrenin hacmi aşağıda belirtilen formül ile hesaplanmıştır.

$$V_T = \left(\frac{W' - W}{d_{H_2O_T}} \right) \times (1 + a(T - T'))$$

W= Piknometrenin boş ağırlığı

W'= Piknometrenin dolu ağırlığı

d H₂O_T= Suyun T sıcaklığındaki yoğunluğu (Çizelge 3.1)

a= Kat sayı (borasilikat cam için: 0,000010, soda lime cam için: 0,000025)

Çizelge 3. 1. Suyun farklı sıcaklıklardaki yoğunluğu

Sıcaklık (°C)	Yoğunluk (g/mL)	Sıcaklık (°C)	Yoğunluk (g/mL)	Sıcaklık (°C)	Yoğunluk (g/mL)	Sıcaklık (°C)	Yoğunluk (g/mL)
15	0,99913	28	0,99626	41	0,99186	54	0,98621
16	0,99897	29	0,99597	42	0,99147	55	0,98573
17	0,99880	30	0,99568	43	0,99107	56	0,98525
18	0,99862	31	0,99537	44	0,99066	57	0,98475
19	0,99843	32	0,99505	45	0,99024	58	0,98425
20	0,99823	33	0,99473	46	0,98982	59	0,98375
21	0,99802	34	0,99440	47	0,98940	60	0,98324
22	0,99780	35	0,99406	48	0,98896	61	0,98272
23	0,99757	36	0,99371	49	0,98852	62	0,98220
24	0,99733	37	0,99336	50	0,98807	63	0,98167
25	0,99707	38	0,99299	51	0,98762	64	0,98113
26	0,99681	39	0,99262	52	0,98715	65	0,98059
27	0,99654	40	0,99225	53	0,98669	-	-

Analiz AOAC (985.19) metodundan faydalanılarak yapılmıştır. Kalibrasyonu yapılan piknometrenin boş ağırlığı sabit sıcaklıkta tartımı yapılmış ve daha sonra piknometre örnek ile çizgisine tamamlanmış ve aynı sabit sıcaklıkta ağırlığı belirlenmiştir. Yoğunluğun hesaplanmasında aşağıda belirtilen formül kullanılmıştır.

$$\text{Yoğunluk (g/mL)} = \frac{W - W'}{V_T}$$

W: Piknometrenin dolu ağırlığı

W': Piknometrenin boş ağırlığı

V_T: T sıcaklığında piknometrenin hacmi

3.2.1.2. Kırılma İndisi

Analiz AOAC (921.08) metodundan faydalanılarak yapılmıştır. Bunun için Abbe refraktometresi (Abbe 60 series, Bellingham + Stanley Limited, Kent, İngiltere) kullanılmıştır. Alet sıfır ayarı yapıldıktan sonra örnek bir damla cihazın prizmasına damlatılarak ölçüm yapılmıştır. Ölçüm sıcaklığı cihaza bağlı 25°C deki su banyosundan bir pompa yardımıyla su dolaşımı sağlanarak sabitlenmiştir.

3.2.1.3. Viskozite

Bu çalışmada yağ örneklerinin viskozitesini belirlemek amacıyla, Brookfield LVDV-II+ PRO Digital Viscometer (Brookfield Engineering Laboratories Inc., A.B.D.) ile birlikte çapı 18,72 mm olan LV-2 spindle ucu kullanılmıştır. Çapı 7,6 cm olan 400 mL lik behere konulan örneklerde 50, 70, 90, 110 rpm dönüş hızlarında ölçüm yapılmıştır. Ölçüm yapıldıktan sonra cihaz 4 dakika dinlendirilmiş ve tekrar ölçüm yapılmış ve Deformasyon Hızı (shear rate) ve Kayma Gerilmesi (shear stres) aşağıda belirtilen formül ile hesaplanmıştır.

$$\text{Deformasyon Hızı} = \frac{2 * \omega * R_c^2 * R_b^2}{x^2 * (R_c^2 - R_b^2)}$$

$$\text{Kayma Gerilmesi} = \frac{M}{2\pi * R_b^2 * L}$$

ω = Spindle 'ın dönüş hızı (rad/sec) = $(2\pi/60) N$ (N=RPM)

R_c = Numune kabının yarıçapı (cm)

R_b = Spindle' ın yarıçapı (cm)

x = R_b (deformasyon hızının hesaplanmasında bulunan yarıçap)

M = Okunan tork değeri (%)

L = Spindle' in etkin uzunluğu

3.2.2. Kimyasal Analizler

3.2.2.1. Serbest Yağ Asitliği

Analiz Association of Official Analytical Chemists (AOAC International)'in standart metodundan faydalanılarak yapılmıştır. AOAC (940.28) metoduna göre; ham yağlarda; 0,1N NaOH (Acros, New Jersey, ABD) ile 2mL fenolfitaleyn (Merck, Darmstad, Almanya) konularak sabit pembe renge kadar titre edilmiş 50mL nötrale alkol, 7,05g yağa ilave edilmiştir. 0,25N NaOH ile sabit pembe renge kadar titre edilmiştir. Rafine yağda ise; 50 mL alkole birkaç damla yağ ve 2 mL fenolfitaleyn ilave edilmiş, su banyosunda 60–65 °C 'ye ısıtılıp 0,1 N NaOH ile sabit pembe renge kadar titre edilerek nötrale edilmiş alkol 56,4 g yağa ilave edilmiştir. 0,1N NaOH ile süpernatantta sabit hafif pembe renk oluncaya kadar titre edilmiştir.

% Oleik asit = mL 0,1N NaOH x 0,05 formülü hesaplamada kullanılmıştır.

3.2.2.2. Peroksit Sayısı

0,1 N Sodyum Tiyosülfat Çözeltisinin Standardizasyonu: 0,002 N $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (Acros, New Jersey, ABD) stabil olmadığı için 0,1 N $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ stok çözeltisi hazırlanmıştır. Bunun için 15,8 g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 1L saf suda çözündürülmüştür.

İki saat 105 °C' de kurutulmuş 0,10–0,13 g $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (Merck, Darmstad, Almanya), 80mL saf suda çözündürülmüştür. Çözeltiye 2g KI (Sigma-Aldrich, Seelze, Almanya) ilave edilmiş, rengi yeşilimsi koyu bir renk olmuştur. 20 mL 1N HCl (Merck, Darmstad, Almanya) ilave edilerek karıştırılan çözelti hemen karanlık bir ortama alınmıştır. 10 dakika süre ile beklenmiş, rengi koyu portakal kırmızısına dönen çözelti 0,1 N sodyum tiyosülfat çözeltisi ile renk açılımına kadar titre edilmiştir. Daha sonra 2-3mL nişasta çözeltisi ilave edilmiş renk koyu lacivert bir renk almıştır. İyodun çoğu harcandığı için bu aşamada çok dikkatli ve yavaş yavaş titre edilmiş çözeltinin rengi yeşilimsi maviden açık mavi renge kadar açılmıştır. Hesaplama için aşağıdaki formül kullanılmıştır.

$$N = \frac{g(K_2Cr_2O_7) * 1000}{mL(Na_2S_2O_3) * 49,037}$$

Analiz AOAC (965.33) metodundan faydalanılarak yapılmıştır. 1–1,5 g örnek üzerine 10mL asetik asit-kloroform çözeltisi (300mL asit + 150 mL kloroform) ilave edilerek çözündürülmüştür. 1g toz KI eklenip hemen karanlık bir ortama alınmıştır. 5dk beklemeden sonra çözelti üzerine 50 mL saf su ilave edilmiş, 0,002N sodyum tiyosülfat ile %1 'lik nişasta (Merck, Darmstad, Almanya) çözeltisiyle renk açılımına kadar titre edilmiştir.

$$PS = \frac{N_{Na_2S_2O_3} \times V_{Na_2S_2O_3}}{g_{örnek}} \times 1000 \text{ formülü kullanılarak hesaplanılmıştır.}$$

3.2.2.3. İyot Sayısı

Wijs Çözeltisinin Standardizasyonu: Wijs çözeltisi 16,5 g ICl' yi 1 L asetik asitde (Merck, Darmstad, Almanya) çözündürülerek hazırlanmıştır.

İyot İçeriği: 5 mL wijs çözeltisi üzerine 150 mL saf su ilave edilmiştir. İçine cam boncuk konmuş ve 10 dakika kaynatılmıştır. Çözelti soğutulmuş ve sırasıyla 30 mL H₂SO₄ ve 15 mL %15 KI çözeltisi ilave edilmiştir. 0,1 M Na₂S₂O₃ ile renk açılımına kadar titre edilmiştir.

Toplam Halojen İçeriği: 20 mL wijs çözeltisi üzerine sırasıyla 150 mL saf su ve 15 mL %15 KI çözeltisi ilave edilmiştir. 0,1 M Na₂S₂O₃ ile renk açılımına kadar titre edilmiştir.

$$I/Cl = \frac{2X}{3B - 2X}$$

X = İyot içeriği için harcanan 0,1 M Na₂S₂O₄ miktarı (mL)

B = Toplam halojen içeriği için harcama 0,1 M Na₂S₂O₄ miktarı (mL)

I/Cl = 1,10±0,1 olması sağlanmıştır. Belirtilen değer aralığında olmadığı durumlarda I veya Cl ilavesi yapılarak bu orana çekilmiştir.

İyot sayısı analizi, AOAC 993.20 metodundan faydalanılarak yapılmıştır. Örnek miktarı Çizelge 3.2 'e göre tartımlar yapılmıştır.

Çizelge 3.2. İyot sayısı ve örnek tartım miktarı

I değeri	Örnek (g)	Tartım (mg)
3	10,58–8,46	0,5
10	3,17–2,54	0,2
20	1,59–1,24	0,2
40	0,79–0,63	0,2
80	0,40–0,32	0,2
120	0,26–0,21	0,2
160	0,20–0,16	0,2
200	0,16–0,13	0,2

Fındık yağı için 0,40–0,32 g örneğe 15mL sikloheksan-asetik asit (1+1(v/v)) karışımı ilave edildi. Üzerine 25 mL Wijs çözeltisi ilave edilerek bir saat süre ile beklenildi. Önce 20mL KI çözeltisi ve daha sonra 150 mL Saf su ilave edilerek 0,1 M Sodyum tiyosülfat çözeltisi ile renk açılımına kadar titre edildi. Daha sonra 1–2 mL nişasta çözeltisi ilave edilerek titrasyona devam edildi. Hesaplama:

$$\text{İyot Sayısı} = \frac{(B - S) \times M \times 12,69}{\text{ÖrnekMiktarı}}$$

B: Şahit deneğin titrasyonunda harcanan miktar (mL)

S: Örnek miktarının titrasyonunda harcanan miktar (mL)

M: Molarite (Sodyum tiyosülfat)

3.2.2.4. Yağ Asidi Kompozisyonun Belirlenmesi

Analiz AOAC International'in standart metodundan faydalanılarak yapılmıştır. AOAC (996.06) metoduna göre gaz kromatografisi (GC) kullanılmıştır. 20 mikrolitre

yağ alınıp, üzerine 500 mikrolitre Metanol-izooktan (Merck, Darmstad, Almanya) (80:20) içinde hazırlanan sodyum metilat (Merck, Darmstad, Almanya) içeren çözeltilerden ilave edilerek bir gece türevlenmesi için beklenilmiştir. Üzerine 500 µL izooktan (Merck, Darmstad, Almanya) ilave edilerek üst faz alınıp sisteme verilmiştir. Kullanılan GC/MS 'in özellikleri: QP 5050 GC/MS GC: Shimadzu 17 A MS: Quadrapole Dedektör dür. GC 'nin çalışma şartları Çizelge 3.3'te verilmiştir.

Çizelge 3. 3. GC Kromatografisinin çalışma şartları

Enjeksiyon Bloğu Sıcaklığı	230 °C
Detektör Sıcaklığı	230 °C
Akış Hızı	14 psi
FID Detektör Akımı	70 eV
İyonlaştırma Türü	EI
Kullanılan Gaz	Helyum
Kullanılan Kolon	FFAP 50m * 0,32 mm, 0,25 µm
Sıcaklık Programı	120 °C de 1 dak., 230 °C 'ye kadar 6 °C/dak 'lık artış ve 230 °C 'de 30 dakika bekleme

3.2.2.5. Tokoferol Miktarının Belirlenmesi

Bu çalışmada tokoferol miktarının tespiti için Benitez-Sánchez vd. (2003)'nin metodundan faydalanılmış ve Prof. Dr. Güleren Alsancak (2005) tarafından modifiye edilmiştir. Bunun için 0,1 g fındık yağı mobil faz ile 1mL 'ye tamamlanıp enjeksiyon hacmi 10µL olacak şekilde yüksek basınçlı sıvı kromatografi cihazına verilmiştir. Kromatografik analiz 30 °C, 1,2 mL/dakika akış hızıyla gerçekleştirilmiştir. Enjeksiyon hacmi 10µL olarak belirlenmiştir. Kolon enjeksiyon yapmadan önce 20 dakika mobil faz geçirilerek şartlanmıştır. Kullanılan cihazların özellikleri şu şekildedir:

- Dedektör: floresans dedektör ($\lambda_{Ex}= 295 \text{ nm}$, $\lambda_{Em}=330$)
- Auto sampler: SIL-10AD vp
- System controller: SCL-10Avp

- Pump: LC-10ADvp
- Degasser: DGU-14A
- Column oven: CTO-10Avp
- Kolon: Luna 5M normal faz (150x4,6mm)5 μ
- Mobil faz: Heptan/THF (95/5)

3.2.2.6. Aflatoksin Miktarının Belirlenmesi

Bu çalışmada aflatoksin belirlemesi için Senyuva ve Gilbert (2005) metodundan faydalanılmış ve TÜBİTAK-ATAL, Ankara Test ve Analiz laboratuvarlarında gerçekleştirilmiştir. Test örneği metanol-su (6+4) karışımı ile ekstrakte edilmiştir. Ekstrakt filtre edildikten sonra, çözücü konsantrasyonunu spesifikleştirmek için PBS (Fosfat Tampon Çözeltisi) ile seyreltilmiştir. Daha sonra Aflatoksin B₁, B₂, G₁, G₂ 'ye spesifik olan antikoları içeren immunoaffinity kolon (AflaTest, VICAM, ABD) kullanılmış ve yeterli miktar metanol ile aflatoksinler immunoaffinity kolondan uzaklaştırılmıştır. Floresan tanımlamaya takiben kolon ile detektör arasına takılan KobraCell (R-Biopharm Rhône Ltd, Glassgow, UK) adı verilen, bromür ile kolon çıkışı türevlendirmeyi (PCD) sağlayan düzenek yardımıyla ters faz sıvı kromatografisinde belirlenmiştir. Kullanılan cihazların ve düzeneklerin özellikleri şu şekildedir:

- LC pompası: Akış oranı 1,000 \pm 0,005 mL/min (Agilent 1100 HPLC System,; Waldbronn, Germany)
- Enjeksiyon Sistemi: 100 μ L 'lik halkalarla toplam halka enjeksiyon dalgası. (Agilent 1100 HPLC System) 3ng /mL toplam aflatoksin standart solüsyonunun 100 μ L 'lik enjeksiyon serilerinin nispi standart sapması %15 'i aşmamalıdır.
- RP-LC kolon: HiChrom ODS-2 (4,6 mm x 25 cm, 5 μ m).
- PCD Sistemi: Kobra Cell kullanılmıştır. 1 mL/min akış oranıyla 0,5 mm çaplı 34 cm genişliğindeki polietere eter keton (PEEK) tüpleri kullanılmıştır.
- Fluorosans Dedektör (FLD): Zaman programlı ekipman (Agilent 1100 HPLC System). FLD zaman programlaması: t₀ min: λ_{ex} = 362 nm, λ_{em} =4505 nm; t_x min : λ_{ex} = 362 nm, λ_{em} = 425nm.

- Fosfat Tampon Çözeltisi Tableti: pH 7.4-Oxoid, UK.
- İmmunoaffinity kolon: R-Biopharm Rhône Ltd, Glassgow, UK
- LC mobil faz çözücü: mobil faz su-metanol-asetonitril solüsyonu (62+22+16, v/v/v). Mobil fazın her bir litresine 120 mg potasyum bromid ve 350 µL nitrik asit(4mol/L) ilave edilir.
- Sıvı kromatografi için toplam aflatoksin standart stok solüsyonu 1000 ng/mL Methanol: 2-4 °C'de saklanmalıdır.
- Çalışma standart solüsyonları: hazırlamak için aflatoksin standart stok solüsyonu metanolle (1+9) seyreltilir. 100 ng/mL son konsantrasyonu vermelidir.

3.2.3. İstatiksel Değerlendirme

Bu araştırmada altı işlem aşamasından dört farklı zamanda ikişer örnek alınmış ve tüm analizler her tekerrür için iki paralel olarak düzenlenmiştir (6x4x2x2). Araştırma sonuçları tek yönlü varyans analizi (One-Way ANOVA) ile incelenmiş, değişkenler grup içi (within- groups variabilty) ve gruplar arası (between – groups variability) ortalamaların farkının önemli (P<0,05) olup olmadığı DUNCAN çok yönlü değişim testi ile belirlenmiştir.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

4.1. Fiziksel Analiz Sonuçları

4.1.1. Yoğunluk Analiz Sonuçları

Fındık yağı işleme aşamalarında yoğunluk değerlerinde bir değişim gözlenmemiştir ($P>0,05$). Değerler 0,9160 ile 0,9186 arasında değişmiştir (Çizelge. 4.1). Bu araştırma sonuçlarını destekleyecek fındık yağı ile ilgili bir çalışmaya rastlanmamıştır.

Çizelge 4.1. Fındık Yağı İşleme aşamalarında Yoğunluk Değişimi (g/mL)

Örnek	Yoğunluk
Ham Yağ	0,9166
Ekstraksiyon	0,9160
Nötralizasyon	0,9178
Ağartma	0,9174
Deodorizasyon	0,9174
Rafinasyon	0,9182

4.1.2. Kırılma İndisi Değeri Analiz Sonuçları

Fındık yağı işleme aşamalarında değişen kırılma indisi değerleri Çizelge 4.2'de verilmiştir. Kırılma indisi değeri doymamış yağ asitleri ve bunların esterlerini çeren yağlarda yüksektir. Bu çalışmada, fındık yağı işleme aşamalarında kırılma indisi doymamışlığa bağlı olarak artış göstermektedir ($P>0,05$). İşleme aşamalarında kırılma indisi değeri artışı istatistiksel olarak önemli değildir. Bu artış fındıktaki başlıca doymamış yağ asiti olan oleik asit miktarı ile doğru orantılıdır. Bulunan değerler Türk Standardları Enstitüsünün TS 6581 nolu standardına uymaktadır.

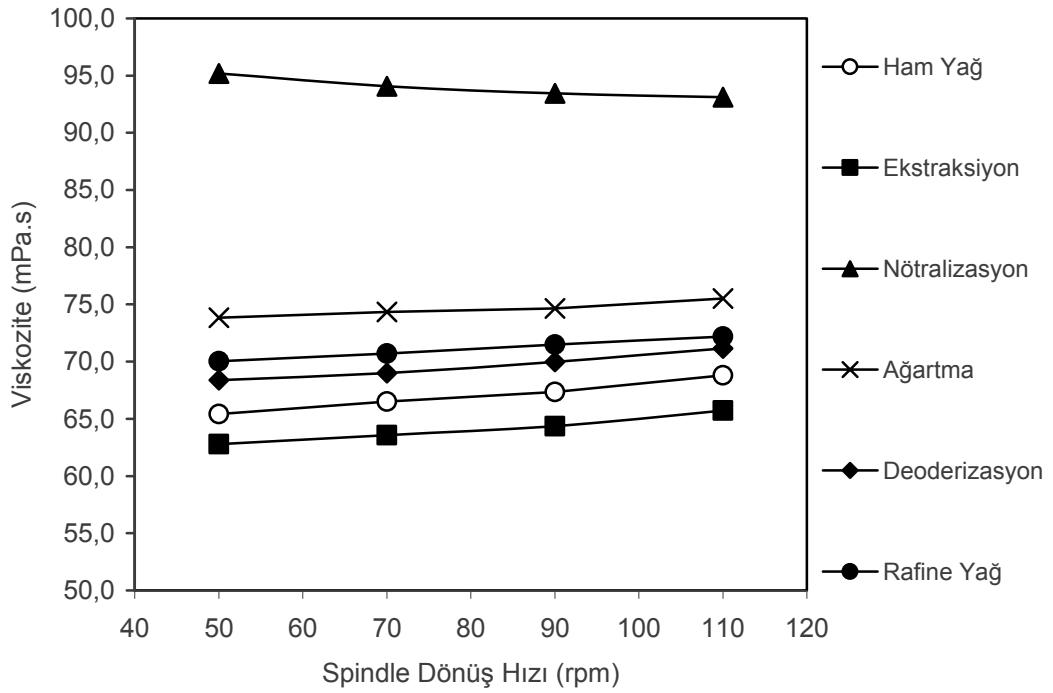
Çizelge 4.2. Fındık yağı işleme aşamalarında kırılma indisi değişimi

Örnek	Kırılma İndisi Değeri
Ham Yağ	1,4688
Ekstraksiyon	1,4692
Nötralizasyon	1,4706
Ağartma	1,4707
Deodorizasyon	1,4717
Rafinasyon	1,4689

4.1.3. Viskozite Analiz Sonuçları Sonuçları

Yapılan bu araştırmada fındık yağı işleme aşamalarından alınan yağ örneklerinin reolojik özellikleri belirlenmiştir (Şekil 4. 1). Örneklerinin viskozite değerlerinin uygulanan bütün rotasyonel hızlarda değişim göstermediği bulunmuştur ($P>0,05$).

Viskozite değerleri Nötralizasyon haricince birbirlerine yakın değerler elde edilmiştir. Bu aşamada serbest asitliği gidermek için kullanılan NaOH sabun oluşumuna neden olmuş, bu da viskoziteyi arttırmıştır. Ham yağın viskozitesi ortalama 67 mPa.s iken bu değer, ekstraksiyon aşamasında hekzan ilavesi ile 64,1 mPa.s düşmüştür. Ekstraksiyonun şiddetinden dolayı artan asitlik NaOH ilavesi ile azaltılmaya çalışılırken ortamda sabun varlığı nedeniyle viskozite 93,95 mPa.s düzeyine ulaşmıştır. Bu aşamayı takiben ayrılan sabunsu maddeler ağartma aşamasını takiben yağın viskozitesini 74,59 mPa.s 'e düşürmüştür. Deodorizasyon ve rafinasyon sonrası yağ örneklerinin viskozitesi sırasıyla 69,6 mPa.s ve 71.1 mPa.s olduğu tespit edilmiştir. Santos vd (2005) tarafından yapılan çalışmada yağ asidi kompozisyonu çok benzerlik gösteren Zeytinyağının viskozite değerleri bu araştırmadaki sonuçlar ile paralellik göstermektedir.

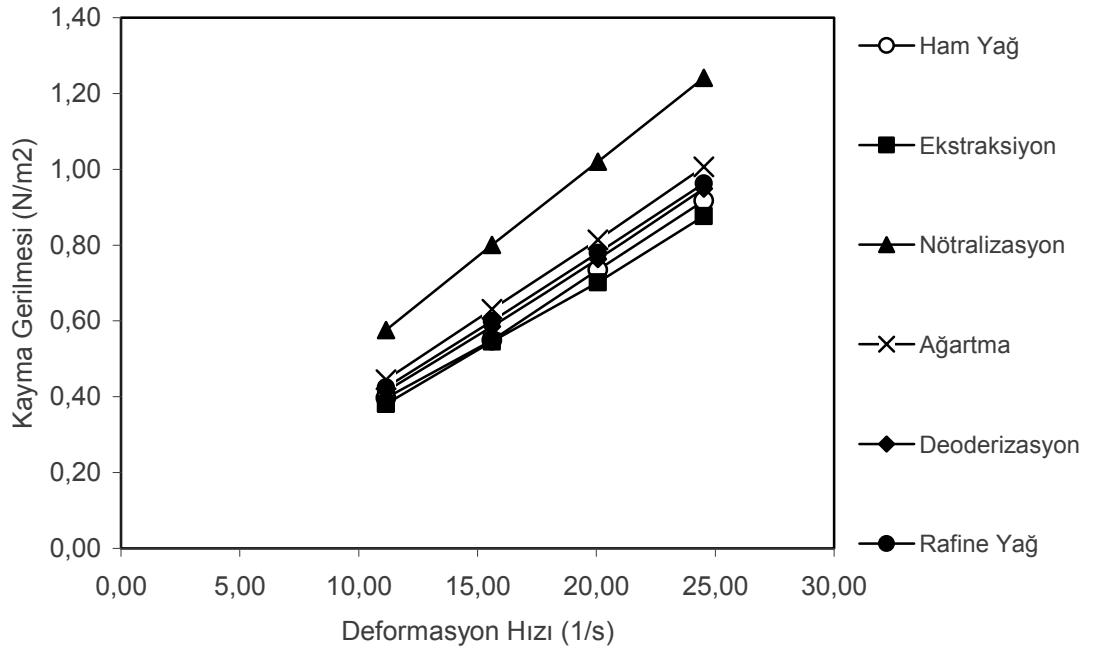


Şekil 4. 1. Fındık yağı işleme aşamalarından alınan örneklerinin Viskozite - Dönüş Hızı reogramları (HY: Ham yağ, EC: Ekstraksiyon çıkışı, N: Nötralizasyon, AG: Ağartma, DEO: Deoderizasyon, RAF: Rafinasyon)

Fındık yağı işleme aşamalarından alınan örneklerinin Kayma Gerilmesi - Deformasyon Hızı reogramları Şekil 4.2 de verilmiştir.

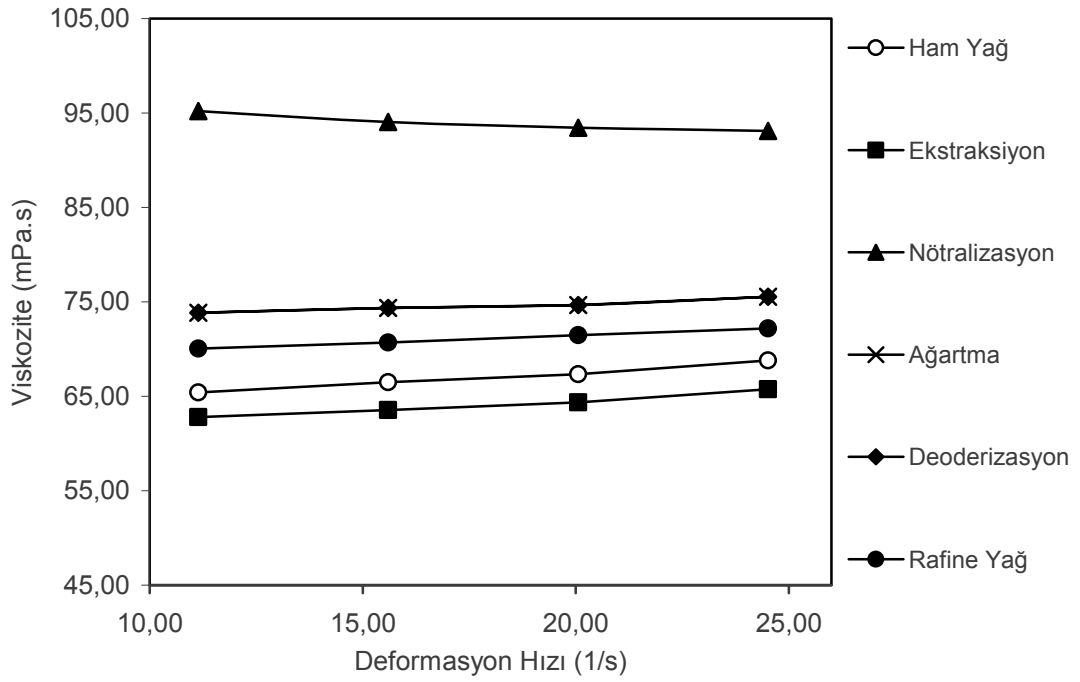
Örneklerinde kayma gerilmesi ve deformasyon hızının hesaplanmasının amacı örneklerinin proses sırasındaki akış davranışını belirlemektir. Kayma gerilmesinin deformasyon hızına bağlı olarak artması fındık yağı örneklerin her işlem aşamasında Newtoniyen akış tipinde olduğunu göstermektedir ve bu araştırmadaki akış davranışlarının sonuçlarının Sonuçlar Boyacı vd (2002) nin çalışmayla uyusmaktadır.

Fındık yağı işleme aşamalarından alınan örneklerinin Viskozite - Deformasyon Hızı reogramları Şekil 4.3 de verilmiştir. Viskozitenin, zamana bağlı olarak hesaplanılan deformasyon hızına oranının hesaplanmasındaki amaç, fındık yağı örneklerinde reolojik özellik açısından zamana bağlı akış davranışını tespit etmektir. Bazı sıvılar sabit deformasyon hızı şartları altında zamana bağlı olarak görünür viskozitelerinde artış ve/veya azalış göstermektedirler. Viskozitenin zaman bağlı arttığı durumlar için,



Şekil 4. 2. Fındık yağı işleme aşamalarından alınan örneklerinin Kayma Gerilmesi - Deformasyon Hızı reogramları (HY: Ham yağ, EC: Ekstraksiyon çıkışı, N: Nötralizasyon, AG: Ağartma, DEO: Deoderizasyon, RAF: Rafinasyon)

“tikotropik akış”, azaldığı durumlar içinde “repektik akış” denir. Ancak zamana karşı değişim göstermemiş ise bu akış modeli Newtoniyen’dir (Bourne, 1982). Bu çalışmada deformasyon hızı artarken, viskozite değerlerinde herhangi bir değişim gözlenmemiştir. Bu nedenle akış tipi Newtoniyen modeline uymaktadır. Boyacı vd (2002) yaptığı çalışmada fındık yağı viskozitesi deformasyon hızından bağımsız olduğunu ve bunun Newtoniyen davranış olduğunu açıklamıştır. Bu araştırmadaki bulgular Boyacı vd (2002) ile uyumaktadır.



Şekil 4. 3. Fındık yağı işleme aşamalarından alınan örneklerinin Viskozite - Deformasyon Hızı reogramları (HY: Ham yağ, EC: Ekstraksiyon çıkışı, N: Nötralizasyon, AG: Ağartma, DEO: Deododizasyon, RAF: Rafinasyon)

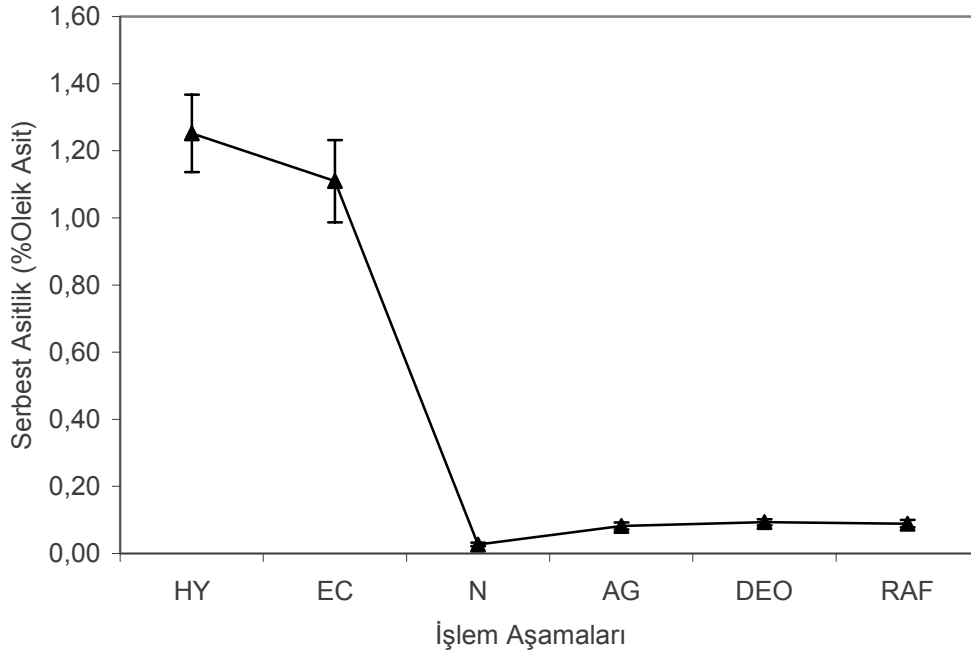
4.2. Kimyasal Analiz Sonuçları

4.2.1. Serbest Yağ Asitliği Analiz Sonuçları

Fındık yağı işleme aşamalarında değişen serbest yağ asitliği (% Oleik asit) değerleri Şekil 4.4'de verilmiştir.

Fındık yağı prosesinde nötralizasyon aşamasından sonra serbet yağ asitliği önemli derecede azalmıştır ($P < 0,05$). Ham yağda 1,25 (%Oleik asit) bulunan serbest asitlik ekstraksiyon, nötralizasyon ağartma, deodorizasyon ve rafinasyon aşamalarında sırasıyla % 1,11, % 0,03, % 0,08, % 0,09, % 0,09 olarak bulunmuştur. Depolama ile beraber, proses öncesi işlemler ile (kırılma, öğütme, ısıtma ve presleme) proses sırasında havaya ve ısıya maruz kalan fındık ve posada kalan yağın geri kazanımı ile

ekstraksiyon çıkışı fındık yağı, ham yağ tankına ulaştığında en yüksek seviyede serbest yağ asitliği değerini içermektedir. Nötralizasyonda işleminde serbest yağ

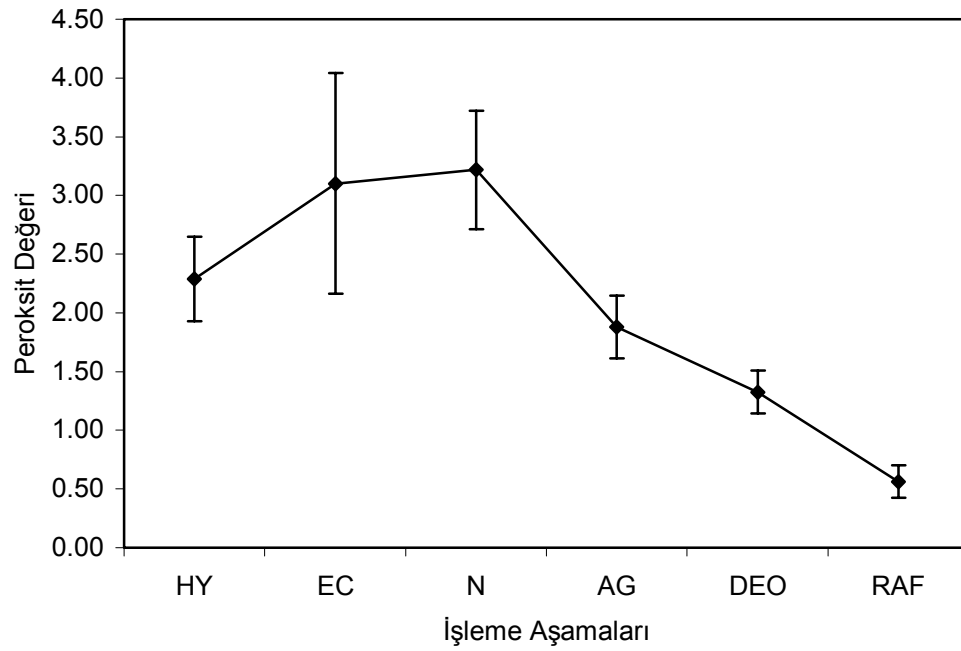


Şekil 4.4. Fındık yağı işleme aşamalarında serbest asitlik değişimi (HY: Ham yağ, EC: Ekstraksiyon çıkışı, N: Nötralizasyon, AG: Ağartma, DEO: Deodorizasyon, RAF: Rafinasyon)

asitliği % 0,1'in altına düşürülmesi hedeflenilmektedir ve bu aşamasında NaOH ilavesi ile serbest yağ asitliği değeri 0,03' e düşürülmüştür. Deodorizasyonda ısı işleme (200°C) bağlı olarak serbest asitlik artış gösterse de istenilen kriterlerin altında olduğu için önem arz etmemektedir. İstatistiksel olarak farklılık gözlenmemiştir ($P>0,05$). Sıcaklığın etkisi ile serbest yağ asitliğinin artışı gösteren bir çalışmada; Naz vd. (2005), rafine zeytin, mısır ve soya yağını 180 °C' de 30, 60, 90 dakika kızartma uygulanmıştır. Kızartmada da % serbest asitlik zamana bağlı olarak artış göstermiştir.

4.2.2. Peroksit Sayısı Analiz Sonuçları

Fındık yağı işleme aşamalarında değişen peroksit sayısı değerleri Şekil 4.5'de verilmiştir.



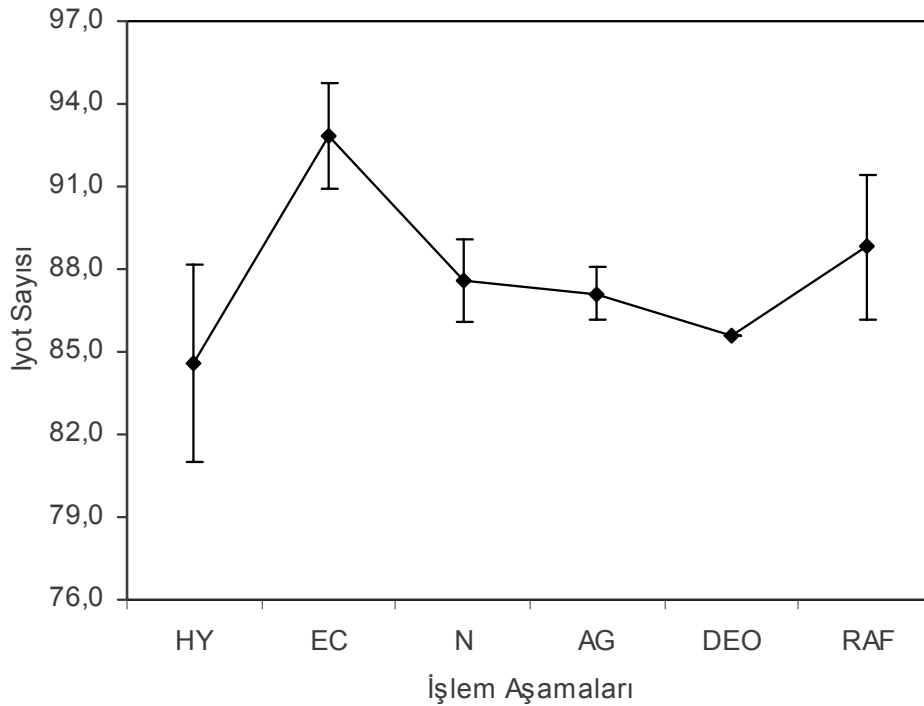
Şekil 4. 5 . Fındık yağı işleme aşamalarında peroksit sayısının değişimi (HY: Ham yağ, EC: Ekstraksiyon çıkışı, N: Nötralizasyon, AG: Ağartma, DEO: Deodorizasyon, RAF: Rafinasyon)

Bu çalışmada ölçülen peroksit değerleri sırasıyla ham yağda, ekstraksiyon, nötralizasyon, ağartma, deodorizasyon ve rafinasyonda 2,29, 3,10, 3,22, 1,88, 1,33, 0,56 olarak bulunmuştur. Fındık yağı işleme aşamaları peroksit değeri değişimi önemli bulunmuştur ($P < 0,05$). Fındığın yağa işlenmesi öncesi (depolama, kırılma, öğütme, ısıtma ve presleme) hava ve ısıya maruz kalan fındıkta lipit oksidasyonuna bağlı olarak peroksit değerinin yüksek olması normal karşılanmaktadır (Nas, 2000). Posada kalan yağın geri kazanımında uygulanan ekstraksiyon işleminde ısıl işlemle birlikte lipit oksidasyonun daha da arttığı ve buna bağlı olarak peroksit değerinin arttığı düşünülmektedir (Verleyen vd, 2002). İlerleyen işleme aşamalarında peroksit değeri azalmaktadır. Buda nötralizasyon aşamasında serbest yağ asitliğinin 0,1'in altına düşürülmesinden kaynaklanmaktadır. İlave edilen ağartma toprağıyla birlikte lipit oksidasyonuna neden olan radikallerin bir kısmının giderildiği düşünülmektedir. Bunun yanında fındık yağı içerdiği yüksek miktardaki antioksidanlara bağlı olarak da peroksit değerinin azaldığı düşünülmektedir (Naz vd.,2004; Naz vd., 2005). Doleschall vd. (2002) çalışmalarında kullandıkları dört farklı ağartma toprağıyla yaptığı ağartma işleminde peroksit sayısını tespit edememiştir ve bu araştırmadaki

peroksit sayısı sonuçları ile paralellik göstermektedir. Ayrıca, Naz vd. (2004) ve Naz vd. (2005) yüksek sıcaklık ile çift bağlardaki hidrojenin ayrılmasıyla birlikte lipit radikali oksijenle birleşerek peroksi radikallerini oluşturması ile açıklamıştır.

4.2.3. İyot Sayısı Analiz Sonuçları

Fındık yağı işleme aşamalarında değişen iyot sayısı değerleri Şekil 4.6'de verilmiştir.



Şekil 4. 6. Fındık yağı işleme aşamalarında iyot sayısı değişimi (HY: Ham yağ, EC: Ekstraksiyon çıkışı, N: Nötralizasyon, AG: Ağartma, DEO: Deodorizasyon, RAF: Rafinasyon)

Yapılan çalışmada ham fındık yağı, ekstraksiyon, nötralizasyon, ağartma, deodorizasyon, rafinasyondan alınan örneklerde iyot sayısı sırasıyla 84,57, 92,86, 87,55, 87,12, 85,59, 88,80 olarak belirlenmiştir. Fındık yağı işleme aşamalarında iyot sayısı değişimi istatistikî olarak önemli değildir ($P < 0,05$). İyot değerinin belirlenmesi bir anlamda yağın doymuşluk ve doymamışlık değeri hakkında bilgi vermektedir (Nas, 2000). Yapılan yağ asit kompozisyonu çalışmasında tekli ve çoklu doymamış

yağ asitlerinde önemli bir değişme olmamıştır ($P>0,05$). Fındık oleik asitce zengin bir gıda maddesidir. Buna bağlı olarak iyot değeri ham yağ ve ekstraksiyon çıkışında yüksek değerdedir. Yağın işlenmesi sırasında ham yağ ve ekstraksiyon yağın aynı tankta toplanarak nötralizasyon aşamasına tabi tutulmasından dolayı bu aşamada değer azalması normal bulunmaktadır. Takip eden ağartma ve deodorizasyon aşamasında meydana gelen lipit oksidasyonu iyot değerinin düşmesine neden olmaktadır. Verilerin istatistiki analizinde iyot sayısı değişimi ile peroksit değişimi arasındaki korelasyon yüksek bulunmuştur (0.901). Deodorizasyon işleminden sonra 0–5 °C' ye kadar soğutulan yağ filtrelerden süzülerek uzun zincirli yağ asitleri ve stearin giderilmesi; ve antioksidan özelliğindeki tokoferollerin yüksek oranda bulunması iyot değerini yükselmektedir. Ayrıca, oksidasyon ile hidrojen ajanlarının çift bağdan ayrılması ve serbest radikal formunun oluşmasından dolayı toplam doymamış yağ içeriğinin azalması ile açıklanmıştır (Nas, 2000; Naz vd 2004; Naz 2005).

4.2.4. Yağ Asit Kompozisyonu Analiz Sonuçları

Yapılan çalışmada fındık yağı işleme aşamalarında yağ asit kompozisyonu belirlenmiştir. Fındık yağı işleme aşamalarında yağ asitlerindeki değişim Çizelge 4.3'de verilmiştir.

Çizelge 4.3. Fındık Yağı İşleme Aşamalarında Yağ Asit Değişimi (%)

İşleme Aşamaları	Palmitik	Stearik	Oleik	Linoleik
Ham yağ	4,39	2,12	83,54	10,66
Ekstraksiyon	4,19	2,30	82,85	11,50
Nötralizasyon	4,45	1,87	83,06	11,26
Ağartma	4,47	1,45	85,04	9,59
Deodorizasyon	4,13	1,56	82,54	12,28
Rafinasyon	4,48	1,69	84,16	11,17

Fındık yağı yüksek miktarda (%82–84) oleik asit içermektedir. Bu araştırmada bulunan miktar çeşitli araştırmalarla da desteklenmektedir (Benitez-Sánchez vd. 2003). Bunu takiben linoleik (%9–11), palmitik (%4), stearik asit (%1,5–2,3) gelmektedir. İşleme aşamalarında palmitik, oleik ve linoleik asit miktarlarında istatistikî olarak önemli bir değişime rastlanmamış ($P>0,05$) ancak stearik asit miktarında önemli bir azalma tespit edilmiştir ($P<0,05$). Benzer sonuçları bulan Benitez-Sánchez vd. (2003), fındık yağında en yüksek oleik asit (%72,8–83,5) olduğunu ve bunu takiben linoleik (%7,6–16,6), palmitik (%4,1–6,8), stearik (1,9–2,8) ve linolenik (%0,1–0,6) olduğunu belirtmiştir. Bulunan sonuçlar, Çizelge 4.2 ile de uygunluk göstermektedir.

Dikkat çeken bir diğer nokta ise oleik asidin nötralizasyon ve ağartma işlemleri sırasında hafif artış gözlenirken tokoferol miktarının aynı işleme aşamalarında azalma göstermesidir. Bu durum tokoferollerin işleme aşamalarında antioksidan özelliklerini göstermesinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Nitekim Morelló vd. (2004), ticari zeytinyağı ile yaptığı çalışmada 12 ay depolama süresinde oleik asit oranının çoklu doymamış yağ asitlerinin (linoleik ve linolenik asit) bozulması sonucunda arttığını bildirmiştir. α -tokoferolün depolama sonunda tamamen kaybolduğunu ve bu durumun α -tokoferolün oksidasyon periyodu sürecinde antioksidan olarak önemli bir rol oynadığı belirtilerek açıklanmıştır.

4.2.5. Vitamin E Analiz Sonuçları

Yapılan çalışmada bulunan tokoferollerin değerleri Çizelge 4. 4' de verilmiştir.

Fındığın vitamin E içeriğinin yüksek olduğu bilinmektedir. Bu nedenle ham yağ ve ekstraksiyon çıkışında elde edilen değerler beklenen değerlerdir. Alfa ve beta tokoferollerin değişimi istatistikî olarak önemsiz bulunmuştur ($P>0,05$). İşleme aşamalarındaki görünen düzensiz değişim kesikli üretimden kaynaklandığı istatistikî veriler doğrultusunda düşünülmektedir. Tepe, (1998) ayçiçek yağlarında rafinasyon işlemleri sırasında tokoferol değişimini incelemiştir. Bütün rafinasyon aşamalarında tokoferol içeriğinin azaldığını özellikle deodorizasyon işlemi sırasında ısıl işleme

bağlı olarak yüksek değerlerde kayıp olduğunu belirtmiştir. Çalışmada ise sadece toplam tokoferol miktarı bildirilmiştir.

Çizelge 4. 4. Fındık Yağı İşleme Aşamalarında Tokoferol Değişimi (%)

İşleme Aşamaları	α- tokoferol ($\mu\text{g/g}$)	β- tokoferol ($\mu\text{g/g}$)	γ- tokoferol ($\mu\text{g/g}$)	δ- tokoferol ($\mu\text{g/g}$)
Ham yağ	674,63	33,66	360,06	39,34
Ekstraksiyon	585,37	36,14	460,88	35,71
Nötralizasyon	547,09	28,17	279,55	25,55
Agartma	580,70	30,25	277,45	27,01
Deodorizasyon	706,50	31,97	321,76	27,25
Rafinasyon	636,12	30,89	254,77	24,38

Gama ve delta tokoferol miktarının azalması işleme aşamalarında önemli bulunmuştur ($P < 0,05$). Antioksidatif etkisi en yüksek tokoferol, gama tokoferoldür. Bunu takiben delta, beta ve alfa tokoferol gelmektedir (Gimeno vd., 2000; Pyka ve Sliwiok, 2001). Fakat gama tokoferolün azalmasını destekleyen herhangi bir çalışmaya rastlanmamıştır. Ancak Tepe (1998) toplam tokoferol miktarındaki azalmayı, ham yağ tankından nötralizasyona alınan yağ, serbest yağ içeriğince yüksektir ve antioksidatif özelliğinden dolayı tokoferol nötralizasyon işlemi sırasında azalma göstermesi ile açıklamaktadır. İstatistikî olarak önemsiz görülmesine rağmen deodorizasyonda aşamasında yoğunlaştığı düşünülen yağ tokoferol içeriğinin yüksek çıkmasına neden olsa da yüksek sıcaklıklara maruz kalmasından dolayı rafine yağda azalmaktadır.

Tekin (1994) sıcaklık yükseldikçe α -tokoferol miktarının arttığını belirtmiştir. Bu artışlar sonucu $100\text{ }^{\circ}\text{C}$, 105 dakikada α -tokoferol $250,9\text{ mg/kg}$ 'a yükselmiştir. Buna göre interesterifikasyon reaksiyonları devam ederken, bu bileşiklerin belirli bir süreden sonra giderek artan oranlarda (yağ asitleri ile esterleşmeleri ile) korunduğu düşünülebilir. Çünkü tokoferoller ve steroller (kimyasal açıdan) yağlarda sabunlaşmayan maddeler kapsamında yer alan yüksek alkollerdir. Bu nedenle doğada

yağ asitleriyle esterleşmiş veya serbest formda bulunabildikleri gibi işlem koşullarına bağlı olarak teknolojik işlemler sırasında ester formların hidrolizi veya serbest formların esterleşmeleri de söz konusudur. Ayrıca esterleşmiş formları, oksidatif tepkimeler karşı serbest formlarına kıyasla stabildir (Tekin, 1994).

4.2.6. Aflatoksin Analiz Sonuçları

Yapılan çalışmada fındık yağı işleme aşamalarından alınan örneklerde aflatoksin G₁, G₂, B₁, B₂ miktarlarına bakılmıştır.

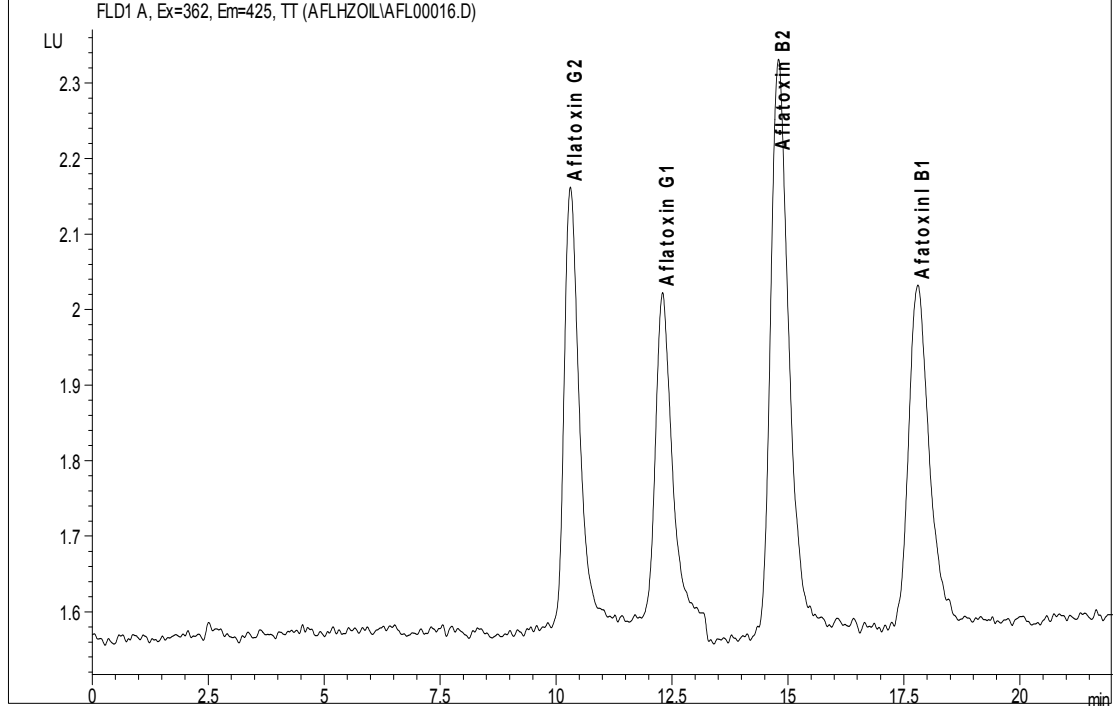
Analiz TÜBİTAK Ankara Test ve Analiz Laboratuvarında (ATAL) yaptırılmıştır. Analize ait kalibrasyon ve standart kromatogram Şekil 4.7; Şekil 4.8 ve Şekil 4.9 'da verilmiştir. Çalışmada herbir aflatoksin için tespit limiti 0,15 ng/g' dır. Fındık yağı işleme aşamalarında aflatoksin değerleri Çizelge 4.5' de verilmiştir.

Çizelge 4. 5. Fındık yağı işleme aşamalarında aflatoksin değerleri (ng/g)

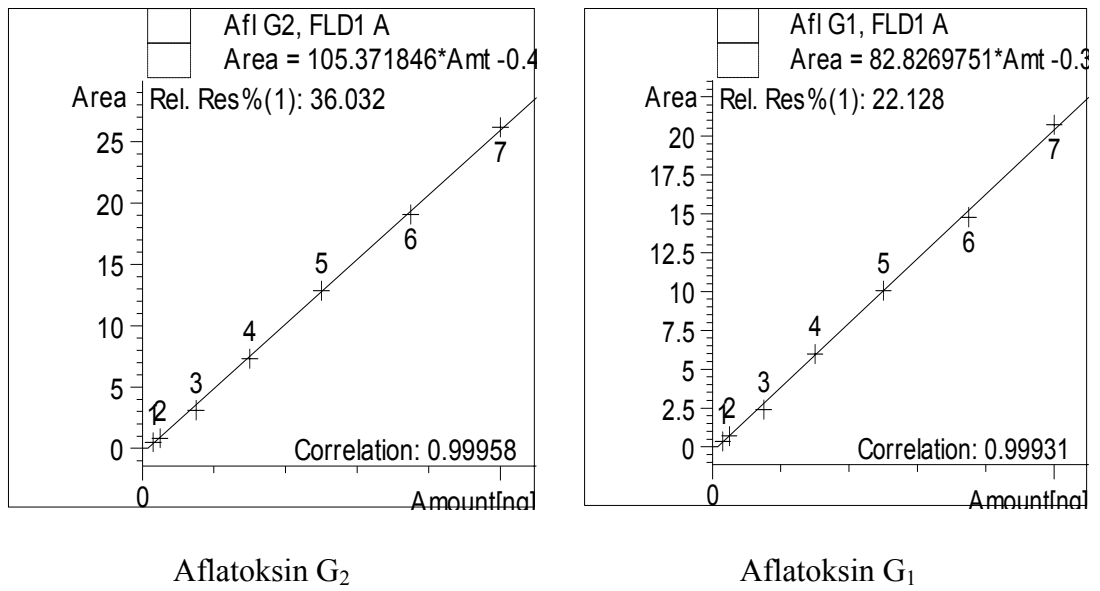
Örnekler	Aflatoksin Miktarı (ng/g)			
	G ₁	G ₂	B ₁	B ₂
Ham Yağ	<0,15	<0,15	0,94	<0,15
Ekstraksiyon Çıkışı	<0,15	<0,15	0,61	<0,15
Nötralizasyon	<0,15	<0,15	<0,15	<0,15
Ağartma	<0,15	<0,15	<0,15	<0,15
Deodorizasyon	<0,15	<0,15	<0,15	<0,15
Rafinasyon	<0,15	<0,15	<0,15	<0,15

Aflatoksin G₁, G₂ ve B₂ işleme aşamalarından alınan örneklerin hiç birinde tespit edilememiştir. Ham yağ ve ekstraksiyon çıkışı örneklerinde aflatoksin B₁ bulunmuştur. Fındık ön işleme aşamalarında kavurma sırasında 100–110 °C de ısıya maruz kalmaktadır. Aflatoksin yükünün bu aşamada oldukça azaldığı ve nötralizasyon aşamasında (75–80 °C) kostik ilavesi ile parçalandığı düşünülmektedir.

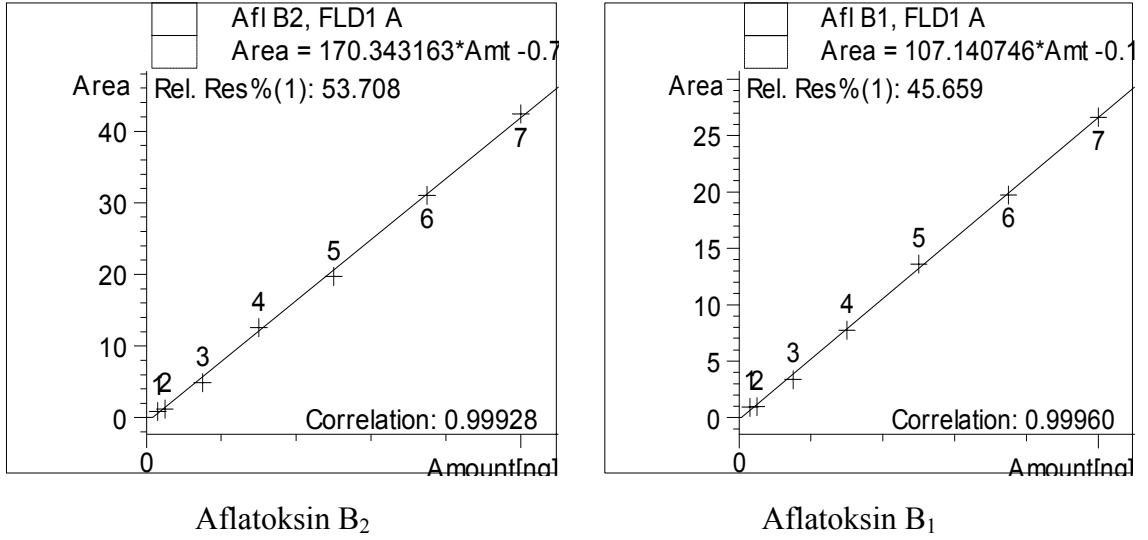
Ağartma işleminde ilave edilen ağartma toprağının <0,15 ng/g derişimdeki aflatoksin adsorbsiyon yoluyla uzaklaştırdığı düşünölmektedir.



Şekil 4. 7. Aflatoksin G₁, G₂ ve B₁ B₂ kalibrasyon ve standart kromatogramı

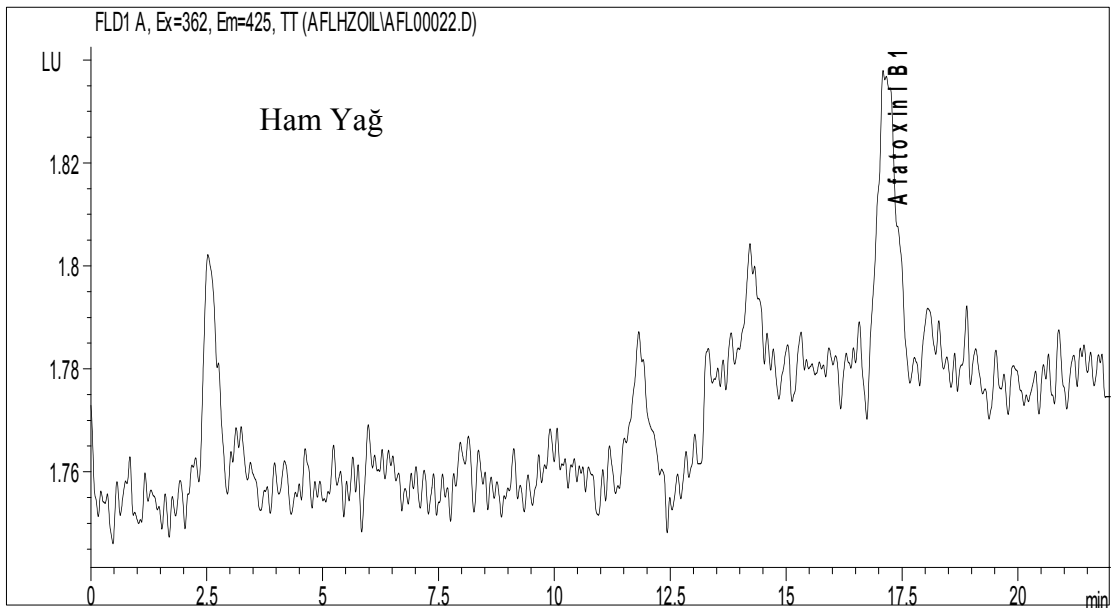


Şekil 4. 8. Aflatoksin G₁ ve G₂ kalibrasyon ve standart kromatogramı

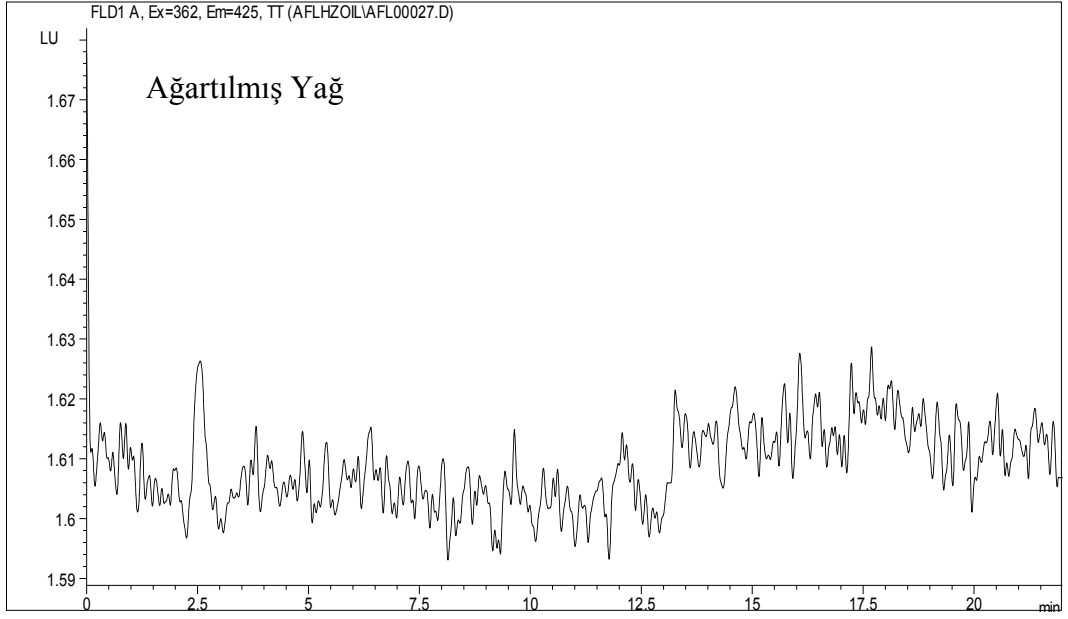


Şekil 4. 9. Aflatoxin B₁ ve B₂ kalibrasyon ve standart kromatogramı

Bu çalışmada işleme aşamalarından alınan örneklerden ham yağ ve ağartılmış yağ örneklerine ait aflatoxin analizi kromatografisi Şekil 4.10 ve Şekil 4.11' de verilmiştir.



Şekil 4. 10. Ham yağda aflatoxin analizine ait kromatogram



şekil 4. 11. Ağartılmış yağda aflatoksin analizine ait kromatogram

Bu alışma Yazdanpanah vd. (2005)' in çalışması ile uygunluk göstermektedir. Yazdanpanah vd. (2005), daha önce aflatoksin bulaştırdığı şamfıştığında 90, 120 ve 150 C 'e ısıl işlem uygulamış ve ısıl uygulama ile aflatoksinin azaldığını, 120–150C 'de %95'den fazla azalma olduğunu belirtmiştir. Bizim verilerimizde sıcaklık etkisi ile aflatoksinin giderildiğini göstermektedir.

5. SONUÇ

Dünya fındık üretiminde yaklaşık % 70 ile en büyük paya sahip ülkemizde, son beş yılda ortalama 534.000 ton fındık üretilmiştir (Anonim, 2005). Fındık zengini ülkemizde ürünün büyük kısmı katma değer katılmadan ihraç edilmektedir. Fındık birçok gıda ürünlerinde tat, lezzet ve aroma verici olarak da kullanılmaktadır. Kabuksuz fındıkların %80 'i çikolata üretiminde, %15 'i şeker, bisküvi ve pastacılık ürünlerinde; kalan %5 'i de herhangi bir işlem görmeden doğal olarak tüketilmektedir. İhtiyaç fazlası, şekil ve büyüklük açısından uygun olmayan fındıklar ile uygunsuz depo koşullarında küflenmiş ya da hasat ve taşıma sırasında ve mekanik çarpmalar sonucunda zarar görmüş fındıklar yağ endüstrisinde kullanılmaktadır.

Fındık yağı özellikle yağ asidi kompozisyonu açısından zeytinyağına benzer özelliklere sahip olduğu için beslenmede çok önemli bir yağ çeşidi olarak düşünülmektedir. Ülkemiz için bu derece önemli olan bu ürün hakkında sayılı çalışma yapılmış ancak yağa işlenen kısmı ile ilgili herhangi bir araştırmaya rastlanmamıştır. Bu araştırmada fındık yağı işleme aşamalarında fındık yağının kalitesindeki değişim ile aflatoksinin proses sırasındaki akıbeti araştırılmıştır.

Fındık yağı işlem aşamaları diğer yağlı tohumların işlenmesinden farklı olmadığı ve işlem sırasında serbest asitlik değerinin Nötralizasyondan sonra standartlarda belirtilen limitlere indiği gözlenmiştir. Peroksit değeri ise ham yağ eldesinden son ürüne kadar azaldığı ve bununla birlikte fındık yağının içerdiği yüksek miktarda antioksidan varlığında stabil bir ürün olarak piyasaya sürülebileceği düşünülmektedir.

Yapılan bu araştırmada fındık yağı işleme aşamalarından alınan yağ örneklerinin reolojik özellikleri belirlenmiştir. Bulunan viskozite değerleri, yağ asidi profili ile benzerlik gösteren zeytinyağının viskozite değerleri ile paralellik göstermektedir. Reolojik bulgular sonucunda hesaplanan Kayma Gerilmesinin Deformasyon Hızına bağlı olarak artması fındık yağı örneklerin her işlem aşamasında Newtoniyen akış

tipinde olduğunu göstermektedir. Zamana bağlı akış özellikleride Newtoniyen model akışı göstermektedir.

İşleme başlangıcında %83 oleik asit içeren fındıkta, tekli doymamış yağ asidinin kaybının önemsiz olduğu hatta rafine yağda bu miktarın değişmediği bulunmuştur. Dikkat çeken bir diğer nokta ise oleik asidin nötralizasyon ve ağartma işlemleri sırasında artış gözlenirken tokoferol miktarının aynı işleme aşamalarında azalma göstermesidir buda tokoferollerin işleme aşamalarında antioksidan özellikleri göstermesinden kaynaklandığını düşündürmektedir.

Fındığın vitamin E içeriğinin yüksek olduğu bilinmektedir. İşleme sırasında Alfa ve beta tokoferollerin değişimi istatistikî olarak önemsiz bulunmuştur. Gama ve delta tokoferol miktarlarının işleme aşamalarında azalmış olması toplam tokoferol düzeyini azaltmaktadır.

Esas önemli olan fındığın yağa işleme aşamalarındaki aflatoksinin değişimidir. Yıllık taban fiyat uygulamalarıyla kaliteye önem vermeden; ihtiyaç fazlası, şekil ve büyüklük açısından uygun olmayan fındıklar ile hasat ve taşıma sırasında ve mekanik çarpmalar sonucunda zarar görmüş fındıklar genellikle devlet tarafından koşulsuz alımı ve bunların uygunsuz depo koşullarında bekletilmesi sonucu genellikle küflenmiş fındıklar yağa işlenmektedir. Son üründe aflatoksin miktarı limitlerin altında olmasına rağmen, işleme aşamalarında değişim gözlenmektedir.

6. KAYNAKLAR

- Açkurt, F., Özdemir, M., Biringen, G., Löker, M. 1999. Effects of geographical origin and variety on vitamin and mineral composition of hazelnut (*Corylus avellena* L.) varieties cultivated in Turkey. Food Chemistry 65: 309–313.
- Alasalvar, C., Shahidi, F., Liyanapathirana, C. M., Oshima, T. 2003a. Turkish Tombul Hazelnut (*Corylus avellena* L.) 1. Compositional Characteristics. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 51: 3790–3796.
- Alasalvar, C., Shahidi, F., Oshima, T., Wanasundara, U., Yurttas, H. C., Liyanapathirana, C. M., Rodrigues, F. B. 2003b. Turkish Tombul Hazelnut (*Corylus avellena* L.) 2. Lipid Characteristics and Oxidative Stability. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 51: 3797–3805.
- Angelo, A. J. S. 1996. Lipid Oxidation in Foods. Critical Reviews in Food Science and Nutrition, 36(3): 175–224.
- Anonim, 1989. Türk Standartları Enstitüsü, Rafine Fındık Yağı-Yemeklik. TS6581.
- Anonim, 2000. Official Methods of Analysis of AOAC International(Horowitz, W.-ed.), AOAC International, Gaithersburg, Maryland, USA
- Anonim, 2002. T. C. Resmi Gazete. Sayı: 24885. Türk gıda kodeksi gıda maddelerinde belirli bulaşanların maksimum seviyelerinin belirlenmesi hakkında tebliğ (Tebliğ No:2002/63)
- Anonim, 2003a, Director Publication division, Food and Agricultural Organization of the United Nations (FAO), Viale delle Terme di Caracalla, 00100 Rome, Italy.

- Aparicio, R., Aparicio-Ruíz, R. 2000. Authentication of vegetable oils by chromatographic techniques. *Journal of Chromatography A*, 881: 93–104.
- Aycicek, H., Aksoy, A., Saygi, S. 2005. Determination of aflatoxin levels in some dairy and food products witch consumed in Ankara, Turkey. *Food Control*, 16: 263–266.
- Bada, J. C., León-Camacho, M., Prieto, M., Alanso, L. 2004. Characterization of oils of hazelnuts from Austrias, Spain. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* 106: 294–300.
- Baş, F., Ömeroğlu, S., Türdü, S., Aktaş, S. 1986. Önemli Türk Fındık Çeşitlerinin Bileşim Özelliklerinin Saptanması. *Gıda*. 11(4): 195–201.
- Benitez-Sánchez, P. L., León-Camacho, M., Aparicio, R. 2003. A comprehensive study of hazelnut oil composition with comparisons to other vegetable oils, particularly olive oil. *Eur. Food Res. Technol.* 218: 13–19.
- Berg, T. 2003. How to establish international limits for mycotoxins in food and feed? *Food Control*, 14: 219–224.
- Blesa, J., Soriano, J. M.; Moltó, J. C., Marín, R., Mañes, J. 2003. Determination of aflatoxins in peanuts by matrix solid-phase dispersion and liquid chromatography. *Journal of Chromatography A*, 1011: 49–54.
- Beuchat, L. R., Chmielewski, R., Keswani, J., Law, S. E., Frank, J. F. 1999. Inactivation of aflatoxigenic *Aspergilli* by treatment with ozone. *Letters in Applied Microbiology*, 29(3): 202–204.
- Bourne, M. C. 2002. *Food Texture and Viscosity: Component and Measurement*. Academic Press, Second Edition, 427s. NewYork.

- Boyacı, İ. H., Tekin, A., Çizmeci, M., Javidipour, I. 2002. Viscosity Estimation of Vegetable Oils Based on Their Fatty Acid Composition. *Journal of Lipids*, 9 175–183.
- Cercaci, L., Rodriguez-Estrada, T., Lercker, G. 2003. Solid-phase extraction-thin-layer chromatography-gas chromatography method for the detection of hazelnut oil in olive oils by determination of esterified sterols. *Journal of Chromatography A*, 985: 211–220.
- Christopoulou, E., Lazaraki, M., Komaitis, M., Kaselimis, K. 2004. Effectiveness of determinations of fatty acids and triglycerides for the detection of adulteration of olive oils with vegetable oils. *Food Chemistry* 84: 463–474.
- Chu, Y., Hasu, H. 1999. Effect of antioxidants on peanut oil stability. *Food Chemistry* 66: 29–34.
- Çoksöyler, N. 1999. Farklı Yöntemlerle Kurutulan Kırmızıbiberlerde *Aspergillus flavus* Gelişimi ve Aflatoksin Oluşumunun İncelenmesi. *Gıda*, 24(5). 297–306.
- Delgado-Zamarreño, M. M., Bustamante-Rangel, M., Sántchez-Pérez, A., Harnández-Méndez, J. 2001. Analysis of vitamin E isomers in seeds and nuts with and without coupled hydrolysis by liquid chromatography and coulometric detection. *Journal of Chromatography A*, 935: 77–86.
- Delgado-Zamarreño, M. M., Bustamante-Rangel, M., Sántchez-Pérez, A., Carabias-Martínez, R. 2004. Pressurized liquid extraction prior to liquid chromatography with electrochemical detection for the analysis of vitamin E isomers in seeds and nuts. *Journal of Chromatography A*, 1054: 249–252.
- Demir, C. 1996. Değişik Rutubet ve Sıcaklıklarda Depolanan Fındıkta Aflatoksin Oluşumunun Araştırılması. Trakya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Y. Lisans Tezi, 73s, Tekirdağ.

- Demir, C., Şimşek, O., Hamzaçebi, H. 2002. Fındıkta Küf Florası ve Aflatoksin oluşumunun Araştırılması. *Gıda*. 27(4): 291–295.
- Doleschall, F., Kemény, Z., Recseg, K., Kóvári, K. 2002. A new analytical method monitör lipid peroxidation during bleaching. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* 104: 14–48.
- Dorner, J. W., Cole, R. J. 2002. Effect of application of nontoxigenic strains of *Aspergillus flavus* and *A. parasiticus* on subsequent aflatoxin contamination of peanuts in storage. *Journal of Stored Products Research*, 38: 329–339.
- Durak, İ., Köksak, İ., Kaçmaz, M., Büyükkoçak, S., Çimen, B. M. Y., Öztürk, H. S. 1999. Hazelnut supplementation enhances plasma antioxidant potential and lowers plasma cholesterol levels. *Elsevier, Clinica Chimica Acta*, 284: 113–115.
- Erzurum, K. 2001. Gıdalarda Mikotoksin Oluşumunu Etkileyen Faktörler. *Gıda*. 26(4):289–293.
- Eskin, N. A. M., Pryzbylski, R. 2001. Antioxidants and Shelf Life of Foods. *Food Shelf Life Stability*. (Eskin, N. A., Robinson, D. S. eds.) 175–209 CRC Press, USA.
- Fallico, B., Arena, E., Zappalá, M. 2003. Rosating of hazelnuts. Role of oil in colour development and hydroxymethylfurfural formation. *Food Chemistry*, 81: 569–573.
- Frankel, E. N., Huang, S., Kanner, J., German, J. B. 1994. Interfacial Phenomena in the Evaluation of Antioxidants: Bulk Oils vs Emulsions. *J. Agric. Food Chem.* 42: 1054–1059.

- Fraser, G. E. 2000. Nut consumption, lipids, and risk of a coronary event. *Asla Pacific Journal of Clinical Nutrition*. Volume 9 Issue Suppl. Page S28.
- Gilbert, J., Anklam, E. 2002. Validation of analytical methods for determining mycotoxins in foodstuffs. *Trends in Analytical Chemistry*, 21 (6+7): 468–486.
- Gimeno, E., Castellote, A. I., Lamuela-Raventós, R. M., Torre, M. C., López-Sabater, M. C. 2002. Rapid determination of vitamin E in vegetable oils by reversed-phase high-performance liquid chromatography. *Journal of Chromatography A*, 881: 251–254.
- Gordon, M. H. 2003. The development of oxidative rancidity in foods. Antioxidants in food. (Pokorny, J., Yanishlieva, N., Gordon, M.-eds.) 7-21, CRS Press, Cambridge, England.
- Gürses, M. 1997. Farklı Depolama Şartlarının İç Fındıkta Aflatoksin Oluşumuna Etkileri. Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı, Y. Lisans Tezi, 38s, Ankara.
- Gürses, M., Erdoğan, A., Sert, S. 2003. Erzurum Piyasasında Satılan Yerfıstığı, Antepfıstığı ve Bademlerin Aflatoksin Yönünden İncelenmesi. *Gıda*. 28(6): 607–610.
- Heperkan, D. 1996. Fındık İşlenmesinde Kritik Kontrol Noktaları ve Tehlike Analizleri. *Gıda*. 21(3), 169–173.
- Holčapek, M., Jandera, P., Zderadička, P., Hrubá, L. 2003. Characterization of triacylglycerol and diacylglycerol composition of plant oils using high-performance liquid chromatography-atmospheric pressure chemical ionization mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 1010: 195–215.

- Huang, S., Frankel, E. N., German, J. B. 1994. Antioxidant Activity of α - and γ -Tocopherols in Bulk Oils and in Oil-in-Water Emulsions. *J., Agric. Food. Chem.*, 42: 2108-2114.
- Hussein, H. S., Brasel, J. M. 2001. Toxicity, metabolism, and impact of mycotoxins on humans and animals. *Toxicology*, 167: 101–134.
- Jaimez, J. Fente, C. A., Vazquez, B. I., Franco, C. M., Cepeda, A., Mahuzier, G., Prognon, P. 2000. Application of assay aflatoxins by liquid chromatography with fluorescence detection in food analysis. *Journal of Chromatography A*, 882: 1–10.
- Kamal-Eldin, A., Grgegen, S., Petterson, J., Lampi, A. M. 2000. Normal-phase high-performance liquid chromatography of tocopherol and tocotrienols Comprehensive of different chromatographic columns. *Journal of Chromatography A*, 881: 217–227.
- Kırbaşlar, F. G. 1998. Kavurma Sıcaklığının Fındığın Besin Değerine Etkisinin İncelenmesi. İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 129s, İstanbul.
- Kraus, G. A., Wang, X. 1999. A direct synthesis of aflatoxin M₂. *Tetrahedron Letters*, 40: 8513–8514.
- Krings, U., Berger, R. G. 2001. Antioxidant of some roasted foods. *Food Chemistry*, 72: 223–229.
- Koyuncu, M. A., Koyuncu, F., Bostan, S. Z., İslam, A. 1997. Change of fat content and fatty acid composition during the fruit development period in the hazelnuts Tombul and Palaz cultivars grown in Ordu. *Fourth İnt. Sym. Hazelnut*.

- Lee, Y-C., Oh, S-W, Chang, J., Kim, I-H. 2004. Chemical composition and oxidative stability oil prepared from safflower seed roasted with different temperatures. *Food Chemistry*, 84: 1–6.
- López-Diez, E. C., Bianchi, G., Goodacre, R. 2003. Rapid Quantitative Assessment of the Adulteration of Virgin Olive Oils with Hazelnut Oils Using Raman Spectroscopy and Chemometrics. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 51: 6145–6150.
- López-Molo, A., Alzamora, S. M., Palou, E. 2005. *Aspergillus flavus* growth in the presence of chemical preservatives and naturally occurring antimicrobial compounds. *International Journal of Food Microbiology*, 99: 119–128.
- Maguire, L. S., O’Sullivan, S. M., Galvin, K., O’Connor, T. P., O’Brien, N. M. 2004. Fatty acid profile, Tocopherol, squalene and phytosterol content of walnuts, almonds, peanuts, hazelnuts and the macadamia nut. *International Journal of Food Sciences and Nutrition*, 55(3): 171–178.
- Manonmani, H. K., Anand, S., Chandrashekar, A. C., Rati, E. R. 2005. Detection of aflatoxigenic fungi in selected food commodities by PCR. *Process Biochemistry*, 40: 2859–2864.
- Min, D. B., Boff, J. M. 2002. Chemistry and Reaksion of Singlet Oxigen in Foods. *Chomprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 1: 58–72.
- Mielnik, M. B., Aaby, K., Skrede, G. 2003. Commercial antioxidant control lipid oxidation in mechanically deboned turkey meat. *Meat Science*, 65: 1147–1155.
- Morelló, J. R., Motilva, M. J., Tovar, M. J., Romero, M. P. 2004. Changes in commercial virgin oil (cv Arbequina) during storage, with special emphasis on the phenolic fraction. *Food Chemistry* 85: 357–364.

- Moss, M. O. 2002. Risk assessment for aflatoxins in foodstuffs. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 50: 137–142.
- Nas, S., Gökalp, H. Y., Ünsal, M. 2001. Bitkisel Yağ Teknolojisi. Pamukkale Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Ders Kitapları Yayın No: 005, 329s, Denizli.
- Nawar, W. W. 1985. Lipids. *Food Chemistry*. (Fennema, O. R.-ed.), Marcell Dekker, INC. NewYork and Basel, 140–244.
- Naz, S., Siddiqi, R., Sheikh, H., Siddiqi, R., Sayeed, S. A. 2004. Oxidative stability of olive, corn and soybean oil under different conditions. *Food Chemistry*, 88: 253–259.
- Naz, S., Siddiqi, R., Sheikh, H., Sayeed, S. A. 2005. Deterioration of olive, corn and soybean oils due to air, light, heat and deep-frying. *Food Research International* 38: 127–134.
- Niessen, M. J. F., Wichers, J. H., Lee, M., Morgan, M. R. A., van Amerongen, A. 1998. Rapid sol particle immunoassay for the detection of aflatoxin in food products. *Food Safety and Monitoring of Safety Aspects*, 3rd Karlsruhe Symposium: European Research towards Safer and Beter Food Review and Transfer Congress, Congress Centre, Karlsruhe, Germany, 23–28.
- Ordaz, J. J., Fente, C. A., Vázquez, B. I, Franco, C. M., Cepeda, A. 2003. Development of a method for direct visual determination of aflatoxin production by colonies of the *Aspergillus flavus* group. *International Journal of Food Microbiology* 83: 219–225.
- Özçelik, S. 1998. Gıda Mikrobiyoloji, Süleyman Demirel Üniversitesi, Ziraat Fakültesi Derskitapları No:6, Yayın No: 6. Atabey, Isparta.

- Özdemir, F., Topuz, A., Doğan, Ü., Karkacier, M. 1998. Fındık Çeşitlerinin Bazı Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri. *Gıda*. 23 (1): 37–41.
- Özdemir, F., Akinci, I. 2004. Physical and nutritional properties of four major commercial Turkish hazelnut varieties. *Journal of Food Engineering* 63: 341–347.
- Özdemir, M. 1997. Türk Fındık Çeşitlerinin Özelliklerinin Kalite Açısından Değerlendirilmesi. *Gıda Teknolojisi* 2(10): 46–52.
- Özdemir, M. 1998. Fındıkta Raf Ömrüne Etki Eden Faktörler. *Gıda Teknolojisi* 3(3): 66–71.
- Özdemir, M., Açkurt, F., Kaplan, M., Yıldız, M., Löker, M., Gürcan, T., Biringen, G., Okay, A., Seyhan, F. G. 2001. Evaluation of new Turkish hybrid hazelnut (*Corylus avellana* L.) varieties: fatty acid composition, α -tocopherol content, mineral composition and stability. *Food Chemistry* 73: 411–415.
- Özen, B. F., Mauer, L. J. 2002. Detection of Hazelnut Oil Adulteration Using FT-IR Spectroscopy. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 50: 3898–3901.
- Özen, B. F., Weiss, İ., Mauer, L., J. 2003. Dietary Supplement Oil Classification and Detection of Adulteration Using Fourier Transform Infrared Spectroscopy. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 51: 5871–5876.
- Özkaya, Ş., Temiz, A. 2003. Aflatoksinler: Kimyasal Yapıları, Toksisiteleri ve Detoksifikasyonları. *Orlab On-Line Mikrobiyoloji Dergisi*, 01(01): 1–21.
- Öztürk, B. 2002. Lipaz Enzimi: Yapısal Özellikleri ve Uygulama Alanları. *Gıda Mühendisliği Dergisi*. 6(12): 20–23.

- Parcerisa, J., Richardson, D., Rafecas, M., Condon, R., Boatella, J. 1998. Fatty acid, tocopherol and sterol content of some hazelnut varieties (*Corylus avellana* L.) harvested in Oregon (USA). *Journal of Chromatography A*, 805: 259–268.
- Parcerisa, J., Casals, I., Boatella, J., Condon, R., Rafecas, M. 2000. Analysis of olive and hazelnut oil mixtures by high-performance liquid chromatography-atmospheric pressure chemical ionisation mass spectrometry of triacylglycerols and gas-liquid chromatography of non-saponifiable compounds (tocopherols and sterols). *Journal of Chromatography A*, 881: 149–158.
- Pike, O. A. 1998. Fat Characterization. *Food Analysis*. (Nielsen, S. S.-ed.) 217–235, an Aspen Publication, Perdue University, West Lafayette, Indiana.
- Potter, N. N., Hotchkiss, J. H. 1995. *Food Science*. United States of America, Chapman & Hall, Thomson Publishing, 608s, Fifth Edition, New York.
- Pyka, A., Sliwiok, J. 2001. Chromatographic separation of tocopherols. *Journal of Chromatography A*, 935: 71–76.
- Rassoli, I., Abyaneh, M. R. 2004. Inhibitory effects of Thyme oils on growth and aflatoxin production by *Aspergillus parasiticus*. *Food Control*, 15: 479–483.
- Rizzolo, A. 1992. Chromatographic determination of vitamins in foods. *Journal of Chromatography*, 624: 103–152.
- Rupérez, F. J., Martín, D., Herrene, E., Barbas, C. 2001. Chromatographic analysis of α -tocopherol and related compounds in various matrices. *Journal of Chromatography A*, 985: 45–69.
- Ruth, S. M., Shaker, E. S., Morrissey, P. A. 2001. Influence of methanolic extraction of soybean seeds and soybean oil on lipid oxidation in linseed oil. *Food Chemistry*, 75: 177–184.

- Saldamlı, İ., Sağlam, F. 1998. Vitaminler ve Mineraller. Gıda Kimyası. (Saldamlı, İ.-ed.) 337–398, Hacettepe Üniversitesi Yayınları, Ankara.
- Santos, J. C. O., Santos, I. M. G., Souza, A. G. 2005. Effect of heating and cooling rheological parameters of edible vegetable oils. *Journal of Food Engineering*, 67: 401–405.
- Sarıyar, L. 1998. Bazı Küflerin Fındıkta Lipolitik Aktivitesinin İncelenmesi. İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Y.Lisans Tezi, 107s İstanbul.
- Sarıyar, L., Heperkan, D. 2003. The role of *Aspergillus flavus* ve *Aspergillus niger*'in the hydrolysis of hazelnut fat. *International Journal of Food Science and Technology*. 38: 487–292.
- Schatzki, T. F. 1996. Distribution of Aflatoxin in Almonds. *J. Agric. Food. Chem.*, 44: 3595–3597.
- Senyuva, H. Z., Gilbert, J. 2005. Immunoaffinity Column Cleanup with Liquid Chromatography Using Post-Column Bromination for Determination of Aflatoxins in Hazelnut Paste: Interlaboratory Study. *Journal of AOAC International* Vol. 88 (2) 526–535.
- Sipahioğlu, H.N. 1998. Fındığın Depolanması Sırasında Bazı Küfler Tarafından Oluşturulan Lipaz Etkisinin İncelenmesi. İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Y.Lisans Tezi, 84s, İstanbul.
- Soliman, K. M., Badeaa, R. I. 2002. Effect of oil extracted from some medical plants on different mycotoxigenic fungi. *Food and Chemical Toxicology*, 40: 1669–1675.

- Sweeney, M. J., Dobson, A. D. W. 1998. Mycotoxin production by *Aspergillus*, *Fusarium* and *Penicillium* species. *International Journal of Food Microbiology*, 43: 141–158.
- Şimşek, O., Arici, M., Demir, C. 2002. Mycoflora of hazelnut (*Corylus avellana* L.) and aflatoxin content in hazelnut kernels artificially infected with *Aspergillus parasiticus*. *Nahrung/Food* 46(3) 194–196.
- Tekin, A. 1994. İntersterifikasyon Tepkimelerinin Yağlardaki Tokoferoller ve Steroller Üzerine Etkisinin Araştırılması. Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 64s, Ankara.
- Tepe, Ş. 1998. Marmara Bölgesi Rafine Ayçiçek Yağlarında Tokoferol Miktar ve Kompozisyonlarının Belirlenmesi Üzerine Bir Araştırma. Trakya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Y. Lisans Tezi, 57s, Tekirdağ.
- Trucksess, M. W., Stack, E., Nesheim, S., Albert, R., Romer, T. R. 1994. Multifunctional Column Coupled with Liquid Chromatography for Determination of Aflatoxins B₁, B₂, G₁ and G₂ in Corn, Almonds, Brazil Nuts, Peanuts, and Pistachio Nuts: Collaborative Study. *Food Chemical Contaminants*.
- Tosun, A. 1988. Fındıklarda *Aspergillus flavus* 'un Penetrasyonu ve Aflatoksin Oluşumu. Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Y. Lisans Tezi, 43s, Samsun.
- Velasco, L., Fernández-Martínez, J. M., García-Ruiz, R., Domínguez, J. 2002. Genetic and environmental variation for Tocopherol content and composition in sunflower commercial hybrids. *Journal of Agricultural Science*, 139: 425–429.
- Verleyen, T., Cortes, E., Verhe, R., Dewettinck, K., Huyghebaert, A., Grey, W. 2002. Factors determining the steradiene formation in bleaching and deodorisation. *Eur. J. Lipid. Sci. Technol.* 104: 331–339.

- Yanishlieva, N. V., Marinova, E. M. 2001. Satbilisation of edible oils with natural antioxidants. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* 103: 752–767.
- Yazmanpanah, H., Mohammadi, T., Abouhossain, G., Cheraghali, A. M. 2005. Effect of roasting on degradation of Aflatoxins in contaminated pistachio nuts. *Food and Chemical toxicology*, 43: 1135–1139.
- Yemişoğlu, F., Gümüşkesen, A. S. 2004. Yağların Renk Açma İşlemlerinde Asitle Aktifleştirilmiş Ağartma Toprakları ve Sentetik Silikatın Kullanımı. *Gıda*. 29(1):27–32.
- Yu, J., Mohawed, S. M., Bhatnager, D., Cleveland, T. E. 2003. Substrate-induced lipase gene expression and aflatoxin production in *Aspergillus parasiticus* and *Aspergillus flavus*. *Journal of Applied Microbiology*, 95(6): 1334.
- Zabaras, D., Gordon, M. H. 2004. Detection of pressed hazelnut oil in virgin olive oil by analysis of polar components: improvement and validation of the method. *Food Chemistry*, 84: 475–483.
- Zschau, W. 2001. Bleaching of edible fats and oils IX, Legal and analytical aspect of bleaching from the working group, “Technologies of industrial extraction and processing of edible fats”. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* 103: 117–122.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı: Gülhan Çetintaş

Doğum Yeri: Burdur-Tefenni

Doğum Yılı: 1978

Medeni Hali: Bekâr

Eğitim ve Akademik Durumu:

Lise 1993–1996 : Kütahya Anadolu Öğretmen Lisesi

Lisans 1997–2001 : Isparta Süleyman Demirel Üniversitesi Ziraat Fakültesi Gıda
Mühendisliği Bölümü

Yabancı Dil : İngilizce

İş Deneyimi:

2001–2003: Sorumlu Yöneticilik, Karun San. Tic. Aş.

2004–2005: Kalite Güvence Mühendisi, Asya Meyve Suları San. ve Tic. A.Ş.