

**MİKOTOKSİNLERİN, ÇÖZÜCÜ KARIŞIMLARI  
VE TOKSİN BAĞLAYICILARLA  
KİMYASAL İLGİ VE ÇÖZÜNÜRLÜK  
PROFİLLERİNİN BELİRLENMESİ**

**CHEMICAL AFFINITIES AND  
SOLUBILITY PROFILES BETWEEN  
MYCOTOXIN, TOXIN BINDERS AND  
SOLVENT MIXTURES**

**NİLÜFER ÇANKAYA**

Hacettepe Üniversitesi

Lisansüstü Eğitim – Öğretim ve Sınav yönetmeliğinin

KİMYA Anabilim Dalı İçin Öngördüğü

YÜKSEK LİSANS TEZİ

olarak hazırlanmıştır.

2011

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğü'ne,

Bu çalışma jürimiz tarafından **KİMYA ANABİLİM DALI'nda YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Başkan :.....  
Prof. Dr. Ali BİLGİLİ

Üye (Danışman) :.....  
Prof. Dr. Ali GÜNER

Üye :.....  
Prof. Dr. İsmail Hakkı BOYACI

Üye :.....  
Doç. Dr. Muhittin TAYFUR

Üye :.....  
Doç. Dr. Hatice KAPLAN CAN

ONAY

Bu tez Hacettepe Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliği'nin ilgili maddeleri uyarınca yukarıdaki jüri üyeleri tarafından ...../...../..... tarihinde uygun görülmüş ve Enstitü Yönetim Kurulu'nca ...../...../..... tarihinde kabul edilmiştir.

Prof.Dr. Adil DENİZLİ  
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

*İlgi, sabır ve desteği ile her zaman benimle olan*

***Sevgili anneme...***

# MİKOTOKSİNLERİN, ÇÖZÜCÜ KARIŞIMLARI VE TOKSİN BAĞLAYICILARLA KİMYASAL İLGI VE ÇÖZÜNÜRLÜK PROFİLLERİNİN BELİRLENMESİ

**Nilüfer Çankaya**

## ÖZ

Mikotoksinler, gıda maddelerinde ve yemlerde toksik kirlenmeye neden olan en bilinen küf mantarı metabolitleridir. 1960'lardan bu yana insan ve hayvan sağlığını önemli ölçüde tehdit etmekle birlikte ekonomik kayıplara da yol açmaktadır. Bundan dolayı, mikotoksin analizi için yeni metotlar geliştirme isteği oluşmuştur.

Çalışmanın ilk aşamasında, Aflatoksinlerin (Aflatoksin B<sub>1</sub>, B<sub>2</sub>, G<sub>1</sub>, G<sub>2</sub>, M<sub>1</sub>, M<sub>2</sub>, B<sub>2a</sub>, G<sub>2a</sub>) ve Okratoksin A'nın Koheziv Enerji Yoğunlukları ve/veya çözünürlük parametreleri Askadskii, Hoy, Van Krevelen-Hoftyzer yaklaşımlarına göre hesaplanmıştır. Mikotoksinlerin Koheziv Enerji Yoğunlukları karşılaştırıldığında, toplam çözünürlük parametreleri sırasıyla Askadskii, Hoy, Van Krevelen-Hoftyzer yaklaşımlarına göre 24.4-26.5 (J/cm<sup>3</sup>)<sup>1/2</sup>, 24.3-26.6 (J/cm<sup>3</sup>)<sup>1/2</sup> ve 22.0-25.0 (J/cm<sup>3</sup>)<sup>1/2</sup> aralığında değişmektedir.

İkinci aşamada, farklı ikili çözücü karışımlarının Koheziv Enerji Yoğunlukları Askadskii yaklaşımına göre hesaplanmıştır. Bu çalışmada, gıda maddeleri ve yemlerden mikotoksinlerin özütlenmesinde kullanılacak olan en uygun çözücü karışımı Aseton-Su (90:10, v/v) ve Kloroform-Metanol (70:30, v/v ile 50:50, v/v aralığında) olarak belirlenmiştir.

Son aşamada, toksin bağlayıcıların (mannoz, mannan, dekstran, selüloz, Polivinilpirolidon, Polipirol) Koheziv Enerji Yoğunlukları üç farklı yaklaşıma göre hesaplanmış ve farklı toksin bağlayıcıların toplam çözünürlük parametreleri belirlenmiş ve mikotoksinler ile toksin bağlayıcıların arasındaki kimyasal ilgi/kapasiteleri tartışılmıştır.

**Anahtar Kelimeler:** Mikotoksin, Aflatoksin, Okratoksin, çözünürlük parametresi, Koheziv Enerji Yoğunluğu, toksin bağlayıcı.

**Danışman:** Prof. Dr. Ali GÜNER, Hacettepe Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü, Polimer Kimyası Anabilim Dalı.

# CHEMICAL AFFINITIES AND SOLUBILITY PROFILES BETWEEN MYCOTOXINS, TOXIN BINDERS AND SOLVENT MIXTURES

Nilüfer Çankaya

## ABSTRACT

Mycotoxins are fungal metabolites that have been of major concern as the toxic contaminants of foodstuffs and feeds, and have been recognized as a potential threat to human and animal health since the early 1960s resulting in frequent economic losses. Therefore, the development of methods for the analysis of mycotoxins has been constantly in demand.

At the initial stage of the research, the Cohesive Energy Densities and/or solubility parameters of Aflatoxins (Aflatoxin B<sub>1</sub>, B<sub>2</sub>, G<sub>1</sub>, G<sub>2</sub>, M<sub>1</sub>, M<sub>2</sub>, B<sub>2a</sub>, G<sub>2a</sub>) and Ochratoxin A have been calculated with respect to Askadskii, Hoy, Van Krevelen-Hoftyzer approaches. When the Cohesive Energy Densities of mycotoxins are compared, the total solubility parameters are changed in the range of 24.4-26.5 (J/cm<sup>3</sup>)<sup>1/2</sup>, 24.3-26.6 (J/cm<sup>3</sup>)<sup>1/2</sup> and 22.0-25.0 (J/cm<sup>3</sup>)<sup>1/2</sup> according to the Askadskii, Hoy, Van Krevelen-Hoftyzer approaches, respectively.

In the second stage, the Cohesive Energy Densities of different binary solvent mixtures have been calculated with respect to the Askadskii's approach. In this study, the most suitable solvent mixtures have been evaluated as Acetone-Water (90:10, v/v) and Chloroform-Methanol (between 70:30, v/v - 50:50, v/v) in order to determine the extraction of mycotoxins from foodstuffs and feeds.

In the final stage, the Cohesive Energy Densities of toxin bindings, such as mannose, mannan, dextran, cellulose, Polyvinylpyrrolidone, Polypyrrole have been calculated with respect to the three different approaches and the values of the total solubility parameters of different toxin bindings have been determined and the chemical affinities/ capabilities between mycotoxins and toxin bindings have been discussed.

**Key words:** Mycotoxin, Aflatoxin, Ochratoxin, solubility parameter, Cohesive Energy Density, Toxin bindings.

**Advisor:** Prof. Dr. Ali GÜNER, Hacettepe University, Faculty of Science, Department of Chemistry, Polymer Chemistry Division.

## TEŞEKKÜR

Lisans ve lisansüstü eğitimim boyunca bana yol gösteren, araştırmamın düzenlenmesi, gerçekleştirilmesi ve değerlendirilmesi sırasında yardımlarını esirgemeyen danışman hocam Sayın Prof. Dr. Ali GÜNER'e en içten teşekkürlerimi sunarım.

Bu araştırmanın gerçekleştirilmesi ve değerlendirilmesinde katkı ve desteklerini gördüğüm; Sayın Doç. Dr. Muhittin TAYFUR'a ve Sayın Doç. Dr. Hatice KAPLAN CAN'a

Ve beni yetiştiren, hayatım boyunca bana maddi ve manevi destek olan sevgili anneme ve kardeşlerime sonsuz şükranlarımı sunarım.

<b>İÇİNDEKİLER</b>	<b><u>SAYFA</u></b>
ÖZ.....	I
ABSTRACT.....	II
TEŞEKKÜR.....	III
İÇİNDEKİLER.....	IV
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	VI
TABLolar DİZİNİ.....	VII
KISALTMALAR.....	XI
1. GİRİŞ.....	1
2. GENEL BİLGİLER.....	3
2.1. Mikotoksinler.....	4
2.1.1. Aflatoksinler.....	6
2.1.1.1. Aflatoksinlerin genel özellikleri.....	7
2.1.1.2. Aflatoksinlerin toksisitesi, metabolizması ve limitleri...9	
2.1.2. Okratoksin A.....	14
2.1.2.1. Okratoksinlerin genel özellikleri.....	16
2.2. Mikotoksinlerin Detoksifikasyonu.....	17
2.2.1. Fiziksel yöntemler.....	18
2.2.2. Kimyasal yöntemler.....	19
2.2.3. Biyolojik yöntemler.....	20
2.3. Toksin Bağlayıcılar.....	20
2.3.1. Mannoz.....	21
2.3.2. Mannan.....	22
2.3.3. Dekstran.....	22
2.3.4. Selüloz.....	22
2.3.5. Polivinilpirolidon (PVP).....	23
2.3.6. Polipirol (PPy).....	23
2.4. Çözünürlük Parametresi Hesaplama Yöntemleri.....	25
2.4.1. İndirekt yöntemler.....	25
2.4.2. Korelasyon yöntemleri.....	25
2.4.3. Atomik grup dağılım yöntemleri.....	25
2.4.3.1. ASKADSKII yöntemine göre Koheziv Enerji Yoğunluğu hesaplama.....	27
2.4.3.2. Hoy yöntemine göre Koheziv Enerji Yoğunluğu hesaplama.....	30
2.4.3.3. Hoftyzer ve Van Krevelen (VKH) yöntemine göre Koheziv Enerji Yoğunluğu hesaplama.....	34
3. HESAPLAMALAR.....	35
3.1. Mikotoksinlerin Koheziv Enerji Yoğunlukları.....	35
3.1.1. Aflatoksin B <sub>1</sub> .....	35
3.1.2. Aflatoksin B <sub>2</sub> .....	41
3.1.3. Aflatoksin G <sub>1</sub> .....	45
3.1.4. Aflatoksin G <sub>2</sub> .....	49
3.1.5. Aflatoksin M <sub>1</sub> .....	53
3.1.6. Aflatoksin M <sub>2</sub> .....	57
3.1.7. Aflatoksin B <sub>2a</sub> .....	61
3.1.8. Aflatoksin G <sub>2a</sub> .....	65
3.1.9. Okratoksin A.....	69

3.2. Çözücü Karışımlarının Koheziv Enerji Yoğunlukları.....	73
3.2.1. Kloroform-Aseton (88:12, v/v) çözücü karışımı.....	74
3.2.2. Kloroform-Etanol (95:5, v/v) çözücü karışımı.....	76
3.2.3. Kloroform-Metanol (92:8, v/v) çözücü karışımı.....	77
3.2.4. Kloroform-Metanol (70:30, v/v) çözücü karışımı.....	78
3.2.5. Kloroform-Metanol (65:35, v/v) çözücü karışımı.....	79
3.2.6. Kloroform-Metanol (60:40, v/v) çözücü karışımı.....	80
3.2.7. Kloroform-Metanol (50:50, v/v) çözücü karışımı.....	81
3.2.8. Asetonitril-Metanol (50:50, v/v) çözücü karışımı.....	82
3.2.9. Aseton-Su (66.8:33.2, v/v) çözücü karışımı.....	83
3.2.10. Aseton-Su (90:10, v/v) çözücü karışımı.....	84
3.3. Toksin Bağlayıcıların Koheziv Enerji Yoğunlukları.....	85
3.3.1. MannoZ.....	86
3.3.2. Mannan.....	90
3.3.3. Dextran.....	94
3.3.4. Selüloz.....	98
3.3.5. Polivinilpirolidon (PVP).....	102
3.3.6. Polipirol (PPy).....	106
4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	110
4.1. Mikotoksinler.....	110
4.2. Çözücü Karışımları.....	113
4.3. Toksin Bağlayıcılar.....	116
5. YORUM.....	120
6. KAYNAKLAR.....	121
ÖZGEÇMİŞ.....	133



---

<b>Şekil 2.1.</b>	Aflatoksin Üreten <i>Aspergillus Flavus</i> .....	7
<b>Şekil 2.2.</b>	Aflatoksinlerin Kimyasal Yapısı.....	8
<b>Şekil 2.3.</b>	Okratoksinlerin Kimyasal Yapıları.....	17
<b>Şekil 3.1.</b>	Aflatoksin B <sub>1</sub> 'in Kimyasal Yapısı.....	35
<b>Şekil 3.2.</b>	Aflatoksin B <sub>2</sub> 'nin Kimyasal Yapısı.....	41
<b>Şekil 3.3.</b>	Aflatoksin G <sub>1</sub> 'in Kimyasal Yapısı.....	45
<b>Şekil 3.4.</b>	Aflatoksin G <sub>2</sub> 'nin Kimyasal Yapısı.....	49
<b>Şekil 3.5.</b>	Aflatoksin M <sub>1</sub> 'in Kimyasal Yapısı.....	53
<b>Şekil 3.6.</b>	Aflatoksin M <sub>2</sub> 'nin Kimyasal Yapısı.....	57
<b>Şekil 3.7.</b>	Aflatoksin B <sub>2a</sub> 'nın Kimyasal Yapısı.....	61
<b>Şekil 3.8.</b>	Aflatoksin G <sub>2a</sub> 'nın Kimyasal Yapısı.....	65
<b>Şekil 3.9.</b>	Oktatoksin A'nın Kimyasal Yapısı.....	69
<b>Şekil 3.10.</b>	Mannoz'un Kimyasal Yapısı.....	86
<b>Şekil 3.11.</b>	Mannan'ın Kimyasal Yapısı.....	90
<b>Şekil 3.12.</b>	Dekstran'ın Kimyasal Yapısı.....	94
<b>Şekil 3.13.</b>	Selüloz'un Kimyasal Yapısı.....	98
<b>Şekil 3.14.</b>	Polivinilpirolidon'un (PVP) Kimyasal Yapısı.....	102
<b>Şekil 3.15.</b>	Polipirol'ün (PPy) Kimyasal Yapısı.....	106

---

<b>Tablo 2.1.</b>	Aflatoksinlerin Kapalı Formülleri, Erime Noktaları ve Ultraviyole Işığında Verdikleri Renkler (Johnson ve Peterson, 1974; Jay, 1992).....	9
<b>Tablo 2.2.</b>	Türkiye’de Gıdalarda Bulunmasına İzin Verilen Aflatoksin Düzeyleri ( $\mu\text{g kg}^{-1}$ ) (TGK, 2009).....	12
<b>Tablo 2.3.</b>	Avrupa Birliği’nde Gıdalarda Bulunmasına İzin Verilen Aflatoksin Düzeyleri ( $\mu\text{g kg}^{-1}$ ) (EC, 2008).....	13
<b>Tablo 2.4.</b>	Hoy (1985) metoduna göre Çözünürlük parametresi ve Çözünürlük parametre bileşenleri hesaplanırken kullanılan eşitlikler .....	33
<b>Tablo 3.1.</b>	Aflatoksin B <sub>1</sub> ’in Koheziv Enerji Yoğunluğu (Askadskii).....	36
<b>Tablo 3.2.</b>	Aflatoksin B <sub>1</sub> ’in grup dağılım bileşenleri, molar hacimleri ve Lyderson düzeltme değerleri (Hoy).....	38
<b>Tablo 3.3.</b>	Aflatoksin B <sub>1</sub> ’in çözünürlük parametre bileşen grup dağılımları (VKH).....	40
<b>Tablo 3.4.</b>	Aflatoksin B <sub>2</sub> ’nin Koheziv Enerji Yoğunluğu (Askadskii).....	41
<b>Tablo 3.5.</b>	Aflatoksin B <sub>2</sub> ’nin grup dağılım bileşenleri, molar hacimleri ve Lyderson düzeltme değerleri (Hoy).....	42
<b>Tablo 3.6.</b>	Aflatoksin B <sub>2</sub> ’nin çözünürlük parametre bileşen grup dağılımları (VKH).....	44
<b>Tablo 3.7.</b>	Aflatoksin G <sub>1</sub> ’in Koheziv Enerji Yoğunluğu (Askadskii).....	45
<b>Tablo 3.8.</b>	Aflatoksin G <sub>1</sub> ’in grup dağılım bileşenleri, molar hacimleri ve Lyderson düzeltme değerleri (Hoy).....	46
<b>Tablo 3.9.</b>	Aflatoksin G <sub>1</sub> ’in çözünürlük parametre bileşen grup dağılımları (VKH).....	48
<b>Tablo 3.10.</b>	Aflatoksin G <sub>2</sub> ’nin Koheziv Enerji Yoğunluğu (Askadskii).....	49
<b>Tablo 3.11.</b>	Aflatoksin G <sub>2</sub> ’nin grup dağılım bileşenleri, molar hacimleri ve Lyderson düzeltme değerleri (Hoy).....	50
<b>Tablo 3.12.</b>	Aflatoksin G <sub>2</sub> ’nin çözünürlük parametre bileşen grup dağılımları (VKH).....	52
<b>Tablo 3.13.</b>	Aflatoksin M <sub>1</sub> ’in Koheziv Enerji Yoğunluğu (Askadskii).....	53

<b>Tablo 3.14</b>	Aflatoksin M <sub>1</sub> 'in grup dağılım bileşenleri, molar hacimleri ve Lyderson düzeltme değerleri (Hoy).....	54
<b>Tablo 3.15</b>	Aflatoksin M <sub>1</sub> 'in çözünürlük parametre bileşen grup dağılımları (VKH).....	56
<b>Tablo 3.16</b>	Aflatoksin M <sub>2</sub> 'nin Koheziv Enerji Yoğunluğu (Askadskii).....	57
<b>Tablo 3.17</b>	Aflatoksin M <sub>2</sub> 'nin grup dağılım bileşenleri, molar hacimleri ve Lyderson düzeltme değerleri (Hoy).....	58
<b>Tablo 3.18</b>	Aflatoksin M <sub>2</sub> 'nin çözünürlük parametre bileşen grup dağılımları (VKH).....	60
<b>Tablo 3.19</b>	Aflatoksin B <sub>2a</sub> 'nın Koheziv Enerji Yoğunluğu (Askadskii).....	61
<b>Tablo 3.20</b>	Aflatoksin B <sub>2a</sub> 'nın grup dağılım bileşenleri, molar hacimleri ve Lyderson düzeltme değerleri (Hoy).....	62
<b>Tablo 3.21</b>	Aflatoksin B <sub>2a</sub> 'nın çözünürlük parametre bileşen grup dağılımları (VKH).....	64
<b>Tablo 3.22</b>	Aflatoksin G <sub>2a</sub> 'nın Koheziv Enerji Yoğunluğu (Askadskii).....	65
<b>Tablo 3.23</b>	Aflatoksin G <sub>2a</sub> 'nın grup dağılım bileşenleri, molar hacimleri ve Lyderson düzeltme değerleri (Hoy).....	66
<b>Tablo 3.24</b>	Aflatoksin G <sub>2a</sub> 'nın çözünürlük parametre bileşen grup dağılımları (VKH).....	68
<b>Tablo 3.25</b>	Okratoksin A'nın Koheziv Enerji Yoğunluğu (Askadskii).....	69
<b>Tablo 3.26</b>	Okratoksin A'nın grup dağılım bileşenleri, molar hacimleri ve Lyderson düzeltme değerleri (Hoy).....	70
<b>Tablo 3.27</b>	Okratoksin A'nın çözünürlük parametre bileşen grup dağılımları (VKH).....	72
<b>Tablo 3.28</b>	Kloroform ve Asetonun Koheziv Enerji Yoğunluğu (Askadskii).....	74
<b>Tablo 3.29</b>	Mannoz'un Koheziv Enerji Yoğunluğu (Askadskii).....	86
<b>Tablo 3.30</b>	Mannoz'un grup dağılım bileşenleri, molar hacimleri ve Lyderson düzeltme değerleri (Hoy).....	87
<b>Tablo 3.31</b>	Mannoz'un çözünürlük parametre bileşen grup dağılımları (VKH).....	89
<b>Tablo 3.32</b>	Mannan'ın Koheziv Enerji Yoğunluğu (Askadskii).....	90

---

<b>Tablo 3.33</b>	Mannan'ın grup dağılım bileşenleri, molar hacimleri ve Lyderson düzeltme değerleri (Hoy).....	91
<b>Tablo 3.34</b>	Mannan'ın çözünürlük parametre bileşen grup dağılımları (VKH).....	93
<b>Tablo 3.35</b>	Dekstran'ın Koheziv Enerji Yoğunluğu (Askadskii).....	94
<b>Tablo 3.36</b>	Dekstran'ın grup dağılım bileşenleri, molar hacimleri ve Lyderson düzeltme değerleri (Hoy).....	95
<b>Tablo 3.37</b>	Dekstran'ın çözünürlük parametre bileşen grup dağılımları (VKH).....	97
<b>Tablo 3.38</b>	Selüloz'un Koheziv Enerji Yoğunluğu (Askadskii).....	98
<b>Tablo 3.39</b>	Selüloz'un grup dağılım bileşenleri, molar hacimleri ve Lyderson düzeltme değerleri (Hoy).....	99
<b>Tablo 3.40</b>	Selüloz'un çözünürlük parametre bileşen grup dağılımları (VKH).....	101
<b>Tablo 3.41</b>	Polivinilpirolidon'un (PVP) Koheziv Enerji Yoğunluğu (Askadskii).....	102
<b>Tablo 3.42</b>	Polivinilpirolidon'un (PVP) grup dağılım bileşenleri, molar hacimleri ve Lyderson düzeltme değerleri (Hoy).....	103
<b>Tablo 3.43</b>	Polivinilpirolidon'un (PVP) çözünürlük parametre bileşen grup dağılımları (VKH).....	105
<b>Tablo 3.44</b>	Polipirol'ün (PPy) Koheziv Enerji Yoğunluğu (Askadskii).....	106
<b>Tablo 3.45</b>	Polipirol'ün (PPy) grup dağılım bileşenleri, molar hacimleri ve Lyderson düzeltme değerleri (Hoy).....	107
<b>Tablo 3.46</b>	Polipirol'ün (PPy) çözünürlük parametre bileşen grup dağılımları (VKH).....	109
<b>Tablo 3.47</b>	Mikotoksinlerin Askadskii yöntemine göre hesaplanmış toplam Koheziv Enerji Yoğunluğu, toplam Van Der Waals hacmi ve Çözünürlük Parametreleri (Askadskii).....	110
<b>Tablo 3.48</b>	Mikotoksinlerin Hoy yöntemine göre hesaplanmış toplam Çözünürlük parametreleri, Çözünürlük parametre bileşenleri, molar hacimleri ve moleküler agregasyon değerleri ( $\alpha$ ).....	111

---

---

<b>Tablo 3.49</b>	Mikotoksinlerin VKH yöntemine göre hesaplanmış toplam Çözünürlük parametreleri, Çözünürlük parametre bileşenleri.....	113
<b>Tablo 3.50</b>	Çözücü Karışımlarının Askadskii yöntemine göre hesaplanmış toplam Çözünürlük Parametreleri (Askadskii).....	114
<b>Tablo 3.51</b>	Toksin Bağlayıcıların Askadskii yöntemine göre hesaplanmış toplam Koheziv Enerji Yoğunluğu, toplam Van Der Waals hacmi ve Çözünürlük Parametreleri (Askadskii).....	116
<b>Tablo 3.52</b>	Toksin Bağlayıcıların Hoy yöntemine göre hesaplanmış toplam Çözünürlük parametreleri, Çözünürlük parametre bileşenleri, molar hacimleri ve moleküler agregasyon değerleri ( $\alpha$ ).....	117
<b>Tablo 3.53</b>	Toksin Bağlayıcıların VKH yöntemine göre hesaplanmış toplam Çözünürlük parametreleri, Çözünürlük parametre bileşenleri.....	118

---

## KISALTMALAR

<b>AFB<sub>1</sub></b>	: Aflatoksin B <sub>1</sub>
<b>AFB<sub>2</sub></b>	: Aflatoksin B <sub>2</sub>
<b>AFB<sub>2a</sub></b>	: Aflatoksin B <sub>2a</sub>
<b>AFG<sub>1</sub></b>	: Aflatoksin G <sub>1</sub>
<b>AFG<sub>2</sub></b>	: Aflatoksin G <sub>2</sub>
<b>AFG<sub>2a</sub></b>	: Aflatoksin G <sub>2a</sub>
<b>AFM<sub>1</sub></b>	: Aflatoksin M <sub>1</sub>
<b>AFM<sub>2</sub></b>	: Aflatoksin M <sub>2</sub>
<b>OTA</b>	: Okratoksin A
<b>PVP</b>	: Polivinilpirolidon
<b>PPy</b>	: Polipirol
<b>WHO</b>	: World Health Organization (Dünya Sağlık Örgütü)
<b>IARC</b>	: International Agency for Research on Cancer (Uluslararası Kanser Araştırma Enstitüsü)
<b>FAO</b>	: Food and Agricultural Organization (Gıda ve Tarım Örgütü)
<b>VKH</b>	: Van Krevelen Hoftyzer
<b>CED</b>	: Cohesive Energy Density (Koheziv Enerji Yoğunluğu)
<b>HSCAS</b>	: Hydrated Sodium Calcium Aluminosilicates (Susuz Sodyum Kalsiyum Alumina Silikatlar)

## 1. GİRİŞ

Küfler birçok tarım ürününde; özellikle kırmızıbiber, incir, fındık, mısır, buğday, arpa, çavdar ve birçok yağlı tohumda tarlada, bahçede, hasat sonrasında, depolama süresince veya bu ürünlerin gıda ve hayvan yemi olarak işlenmeleri sırasında doğal olarak gelişmektedirler.

Mikotoksinler; küflerin gelişimi sırasında normal metabolizması için önemli bir role sahip olmayan, ancak insan ve hayvanlarda kanserojen, mutajen (genetik değişim), teratojen (embriyo üzerine etkili) ve östrojenik etkiler gibi akut ve kronik etkilere neden olabilen ikincil metabolitlerdir. Genel olarak, poliketid (aflatoksinler), terpen (trikotesenler), amino asit (aflatoksin) ve trikarboksilik asit (rubratoksin) yolu gibi çeşitli biyokimyasal yollarla oluşan düşük molekül ağırlıklı ve antijenik olmayan metabolitlerdir (Jay, 1992; Smith, 2001).

Bazı mikotoksinler yalnızca sınırlı sayıdaki küf türleri tarafından oluşurken diğerleri birçok cinse ait çeşitli türler tarafından üretilebilmektedir. Laboratuvar koşullarında en az 300-400 mikotoksin izole edilmiş ve bunların yaklaşık 20 tanesinin önemli düzeyde ve sıklıkta gıdalarda ve yemlerde oluştuğu belirlenmiştir. Bu mikotoksinlerin çoğunun hayvanlarda önemli toksisiteye neden olduğu görülmüştür (Smith, 2001).

Çiftlik hayvanlarının oldukça fazla miktarda tahıl ve yağlı tohumları tüketmeleri nedeniyle mikotoksinli yemlerin hayvanların sağlığı ve verimliliği üzerindeki olumsuz etkilerinin bildirildiği çok sayıda çalışma mevcuttur. Ancak insanlarda görülen mikotoksikozis tam olarak anlaşılacakla birlikte son yıllarda teşhisi giderek artmakta ve konu ile ilgili çalışmalar yapılmaktadır (Smith, 2001, Richard, 2007).

Aflatoksinler; *Aspergillus flavus*, *Aspergillus parasiticus* türleri ve son yıllarda aflatoksikojenik olduğu belirlenen üçüncü bir tür *Aspergillus nomius* tarafından üretilen hepatotoksik (karaciğere toksik) ve hepatokarsinojenik (karaciğer kanseri etmeni) metabolitlerdir. Aynı zamanda mutajenik (genetik değişim) ve teratojenik (embriyo üzerine etkili) oldukları da bilinmektedir. (Banwart, 1989; İç ve Yavaş,

1993; Eley, 1996; Adams ve Moss, 1997; Martins ve Martins, 1999; Das ve Mishra, 2000; Jaimez ve ark., 2000; Preides ve ark., 2000).

Aflatoksin sorunu, insan ve hayvan sağlığı açısından büyük bir tehlike oluşturmasının yanısıra, birçok ülke için ekonomik yönden de önem taşımaktadır. Aflatoksin oluşmuş gıda ve yem hammadelerini ihraç etmek mümkün olmamakta ve çoğu kez ürün imha edilmek zorunda kalınmakta veya denetim mekanizması yetersiz olan ülkelerde iç pazarda tüketime sunulmaktadır. Bu durum ya ağır ekonomik kayıplara yol açmakta ya da söz konusu ülkelerde insan ve hayvan sağlığı yönünden tehdit oluşturmaktadır. Ayrıca yemlerde bulunan toksin de, hayvanlarda lme kadar giden çok çeşitli etkilerin yanı sıra verim düşüklüğüne yol açarak ekonomik sorunlara neden olabilmektedir (zkaya, 2001). Ayrıca hayvanlara ait ürünlerin tüketilmesi de insanlarda sağlık sorunlarına yol açabilmektedir.

Dünyadaki tarımsal ürünlerin yaklaşık % 25'i her yıl mikotoksinlerden farklı düzeylerde etkilenmekte, bu durum çiftlik hayvanları ve tahıl üreticileri ile işleyiciler ve tüketiciler için büyük ekonomik sorunlara neden olmaktadır. ABD ve Kanada'da yalnızca yemlerde ve çiftlik hayvanlarında mikotoksinlerin neden olduğu yıllık kaybın 5 milyar \$ düzeyinde olduğu tahmin edilmektedir (Smith, 2001).

Mikotoksinlerin oluşturduğu ekonomik ve sağlık sorunlarının farkına varılması, önem alma ve kontrol için uygun programların gerçekleştirilebilmesinde ilk basamağı oluşturmaktadır. Bu programlar yalnızca tarım ürünlerinde mikotoksin oluşumunu nlememeli ayrıca mümkün olması durumunda toksinlerin detoksifikasyon veya yıkım yoluyla ortamdaki uzaklaştırılmasını mümkün kılmalıdır (Smith, 2001).

Mikotoksinlerin detoksifikasyonu için uygulanan yöntemlerin oluşturduğu uygulama güçlükleri, elde edilen sonuçların yetersizliği veya uygulama maliyetleri nedeniyle yeni bir yaklaşım olan Mikotoksin Adsorbantları önem kazanmıştır.

Bu çalışmada, mikotoksinlerin, çözücü karışımlarının ve toksin bağlayıcıların koheziv enerji yoğunlukları hesaplanmış ve yapılan algoritmik hesaplamalardan



yararlanılarak mikotoksinlerin kimyasal ilgi duyduğu çözücü karışımları ve toksin bağlayıcılar belirlenmiştir.

Ayrıca yapılan hesaplamalarda, moleküler agregasyon değerleri ( $\alpha$ ) bulunarak molekülün kendi içindeki etkileşme dinamiği incelenmiştir. Dolayısıyla bulunan moleküler agregasyon değerleri ( $\alpha$ ), mikotoksinlerin, çözücü karışımlarının ve toksin bağlayıcıların etkileşme dinamiği hakkında bize bilgi vermiştir.

Yüksek toksik ve kanserojenik aktiviteye sahip olan mikotoksinlerin detoksifikasyonu sırasında kullanılacak olan en uygun toksin bağlayıcıyı ve çözücü karışımını belirlemek amaçlanmıştır. Bu hususta literatürde kullanılan yapıların, algoritmik hesaplamaları sonucu bulunan değerlerle uyum gösterdiği belirlenmiştir.

## **2. GENEL BİLGİLER**

Tarımsal ürünler, işlenmiş gıdalar ve yemler için önemli bir bulaşı olan küfler, toprakta ve havada yaygın olarak bulunmaktadır. Bazı küflerin, gıdaların ve ilaçların üretiminde insanlara olumlu olarak hizmet etmelerinin yanısıra tarımsal ürünlerin üretimlerinden hasat, depolama ve tüketimlerine kadar olan her evrede bozulmalara sebep olmaları da söz konusudur.

Küfler metabolik etkinlikleri sırasında birincil ve ikincil metabolitler olarak adlandırılan çeşitli ürünler üretmektedirler. Birincil metabolitler, organizmanın gelişimi için gerekli olup; bunlar arasında yağ asitleri, steroller, proteinler ve aromatik aminoasitler yer almaktadır. İkincil metabolizma ürünlerinin, küflerin normal metabolik faaliyetleri açısından bir öneme sahip olmadığı ve logaritmik gelişme fazının sonlarında sentezlendiği ifade edilmektedir (Heathcote ve Hibbert, 1978; Jay, 1992; Moss, 1992; Deacon, 1997; Pitt, 2000).

Küflerin ikincil metabolitleri olan mikotoksinler, insanlarda ve hayvanlarda akut ve kronik toksik (karsinojenite, mutajenite, teratojenite ve östrojenik) etkilere neden olabilmektedirler. Mikotoksin içeren ürünlerin, insanlar ve hayvanlar tarafından tüketilmesi "mikotoksikozis" olarak bilinen toksik sendromla sonuçlanmaktadır (Van Genderen, 1997).

Küf bulaşısı, gelişimi ve mikotoksin üretimi çevre koşullarına (hava ve nem) bağlı olarak tarlada, hasat, işleme, depolama ve nakliye sırasında oluşabilmektedir. Küfler aerobik mikroorganizmalar olup, 0-60 °C gibi oldukça geniş sıcaklık aralığında gelişebilmelerine rağmen, genellikle optimum olarak 22-32 °C sıcaklık aralığında gelişirler. Küflerin gelişebildikleri pH sınırları 2-11 arasında olmakla birlikte optimum olarak 5-6 arasındadır. Havadaki nem oranı %70-90, ürünlerdeki nem oranı %20-25 olduğu durumlarda küf gelişimi artmaktadır. (Doyle ve ark, 1997; Özkaya ve ark, 1999). Isı ve yüksek nem içeriği küf gelişiminde ani artışlara neden olabilmektedir. Küfler, hasar görmüş tohumu istila ederek orada çoğalabilmekte ayrıca kuraklık veya çevresel faktörler de bitkilerde küf ve böcek zararını arttırıcı etki göstermektedir (Omaye, 2004).

## 2.1. Mikotoksinler

Mikotoksinler, bitki patojeni olarak bilinen *Aspergillus*, *Penicillium*, *Fusarium*, *Alternaria* ve *Claviceps* spp.'nin toksijenik türleri başta olmak üzere bazı patojenik ve bozulma etmeni küfler tarafından üretilen ikincil metabolizma ürünleridir (EC Report, 1999; Sweeney ve Dobson, 1999). Bu toksijenik küfler, "tarla küfleri" ve "depo küfleri" olmak üzere 2 gruba ayrılmaktadır. *Fusarium*, *Claviceps* ve *Alternaria* cinsine ait küfler bitki patojeni olarak bilinmekte olup, bitki yetiştirme aşamasında veya hasat sırasında ürüne kontamine olduğundan "tarla küfleri" olarak adlandırılmaktadır (EC Report, 1999). Bu küfler özellikle tane neminin %20'nin üzerinde bulunduğu değerlerde tane çürüklüğüne ve toksin oluşumuna neden olmaktadır (Bankole ve Adebajo, 2003). *Aspergillus* ve *Penicillium* cinsi küfler ise saprofitiktir ve özellikle hasat sonrası depolama aşamasında %70-90 nispi nem değerlerinde (tahıl nemi %18) sorun oluşturduğundan 'depo küfleri' terimi ile nitelendirilmektedir (EC Report, 1999). Bu ayırıma karşın bazı istisnalar da bulunmaktadır. Örneğin, *Aspergillus flavus*'un hem bitki yetiştirme aşamasında, hem de depolama aşamasında uygun sıcaklık ve nem koşullarında ürüne kolonize olabildiği ve toksin oluşturduğu belirtilmektedir (Placinta ve ark, 1999).

Doğada 100'ün üzerinde küf türü tarafından üretilen 400 kadar ikincil metabolitin toksik aktiviteye sahip olduğu belirtilmektedir (McClean ve Dutton, 1995; Wang ve Groopman, 1999). FAO (Food and Agricultural Organization) dünyada üretilen tarım ürünlerin yaklaşık %25'inin mikotoksinlerle kontamine edildiğini rapor ederek

konunun önemini ortaya koymuştur (Galvano ve ark, 2001). Halk sağlığı ve ekonomik açıdan oluşturduğu sorunlar nedeniyle Aflatoksinler, Okratoksin A (OTA), Triketesenerler (deoksinivalenol, T-2 toksin), Fumonisin B<sub>1</sub> (FB<sub>1</sub>), Zearalenon (ZEA) ve Patulin, üzerinde en fazla durulan mikotoksin türlerini oluşturmaktadır (Galvano ve ark, 2001; Van Egmond, 2004).

Mikotoksinlerin tüketimi sonucu insan ve hayvan gibi yüksek yapıllı canlılarda görülen toksik sendromlara “mikotoksikozis” adı verilmektedir (EC Report, 1999). Mikotoksinlerin insanlara geçiş yolu iki şekilde olmaktadır. Doğrudan mikotoksin içeren gıdaların tüketimi sonucu insan ve hayvanlarda oluşan mikotoksikozise “birincil mikotoksikozis” adı verilmektedir. Hayvanlar tarafından mikotoksinlerle kontamine olmuş yemlerin tüketimi sonucu bu mikotoksinler ete, süte ve yumurta gibi hayvansal ürünlere geçebilmektedir. Hayvansal ürünlerin tüketimi sonucu görülen mikotoksikozis ise “ikincil mikotoksikozis” olarak ifade edilmektedir (Özkaya ve ark, 1999).

Mikotoksinlerle kontamine olmuş gıda ve yem maddelerinin insan ve hayvanlar tarafından tüketilmesi sonucu akut, kronik, mutajenik ve teratojenik olmak üzere 4 çeşit toksik etki görülmektedir (Pitt, 2000). Mikotoksinlerin insan ve hayvanlara karşı toksik etkisi; alınan doza, toksine maruz kalma süresine, toksin türüne, etki mekanizmasına, cinsiyete, yaşa, metabolizmaya ve savunma mekanizmasına bağlı olarak değişiklik göstermektedir (Hussein ve Brasel, 2001; Galvano ve ark, 2001). Dünya Sağlık Örgütü-Uluslararası Kansere Araştırma Enstitüsü (WHO-IARC) 1993 yılında mikotoksinleri insanlara karşı kanserojenik potansiyellerine göre sınıflandırmıştır. Bu sınıflandırmaya göre; Aflatoksin B<sub>1</sub> (AFB<sub>1</sub>) ‘yeterli kanıt elde edilmiş insan kanserojenleri’ (1A grubu) grubunda yer alırken, Aflatoksin M<sub>1</sub> (AFM<sub>1</sub>), Okratoksin A (OTA) ve Fumonisin B<sub>1</sub> (FB<sub>1</sub>) ‘muhtemel kanserojenik mikotoksin’ (2B grubu) olarak belirlenmiştir. Diğer yandan, Triketesen ve ZEA’nın ise insanlara karşı kanserojenik aktivitesinin bulunmadığı (3. Grup) belirtilmiştir (Hussein ve Brasel, 2001).

### 2.1.1. Aflatoksinler

Aflatoksinler, *Aspergillus flavus*, *Aspergillus parasiticus* ve *Aspergillus nomius*'un bazı suşları tarafından üretilen ikincil metabolizma ürünleri olup en önemli mikotoksinlerdendir (Moss, 1992; Doyle ve ark., 1997; Jaimez ve ark., 2000).

*Aspergillus flavus* ve *Aspergillus parasiticus*'un aksine *Aspergillus nomius*'un doğada yaygın olarak bulunmaması nedeniyle, bu küf üzerine az sayıda çalışma yapılmış ve izolatlarının toksijenitesi tam olarak belirlenememiştir (Doyle ve ark., 1997).

Aflatoksinler hakkında ilk bilginin elde edilmesi 1960'lara kadar uzanmaktadır. İngiltere'de, Güney Amerika ve Afrika'dan ithal edilen yarfıstığı küspesi ile beslenen 100.000 hindi palazının ölmesi üzerine yapılan çalışmalarda yemlerden *Aspergillus flavus* izole edilmiş ve bu organizma tarafından oluşturulan toksin ise Aflatoksin (***Aspergillus flavus* Toxin** – A-fla-toxin) olarak adlandırılmıştır. Oluşan toksik bileşiklerin yapısı üzerine yapılan çalışmalar sonunda 4 bileşik (AFB<sub>1</sub>, AFB<sub>2</sub>, AFG<sub>1</sub>, AFG<sub>2</sub>) belirlenmiştir (Detroy ve ark., 1971; Jay, 1992; Karadeniz ve Ekşi, 2002).

Aflatoksinlerin keşfinden sonra mikotoksinler üzerine yapılan araştırmalar hız kazanmış ve günümüze kadar yapılan çalışmalarda, toksik etki gösteren pek çok küf metaboliti tanımlanmıştır.

Bu mikotoksinlerden bazıları mutajenik, bazıları kanserojenik iken bazıları belirli organlar üzerine toksik etkiye sahiptir. En azından 14 mikotoksinin kanserojen olduğu bilinmekte ve mikotoksinler arasında kanserojen etkisi en fazla olanın da aflatoksinler olduğu bildirilmektedir (Jay, 1992; FAO, 1993; Karadeniz ve Ekşi, 2002).

AFB<sub>1</sub>, insan gıdalarında ve hayvan yemlerinde sıklıkla rastlanan bir mikotoksindir. Yüksek dozları akut toksik etki göstererek, önemli sağlık sorunlarına ve ekonomik kayıplara neden olmaktadır. Düşük dozları ise güçlü bir hepatokarsinojen, mutajen ve teratojen olup ayrıca bağışıklık sistemini de baskılamaktadır. Memelilerin,

kuşların ve balıkların birçok türü aflatoksinin olumsuz etkilerine karşı hassastırlar (Stark, 2001).

Oluşumu ve toksisitesi göz önüne alındığında AFB<sub>1</sub> en önemlilerinden biri olup bunu sırasıyla AFG<sub>1</sub>, AFB<sub>2</sub> ve AFG<sub>2</sub> izlemektedir. Aflatoksinlerin kendileri karsinojenik özellikte olmayıp bunların bazı metabolitleri bu etkiye sahiptirler (Van Genderen, 1997).

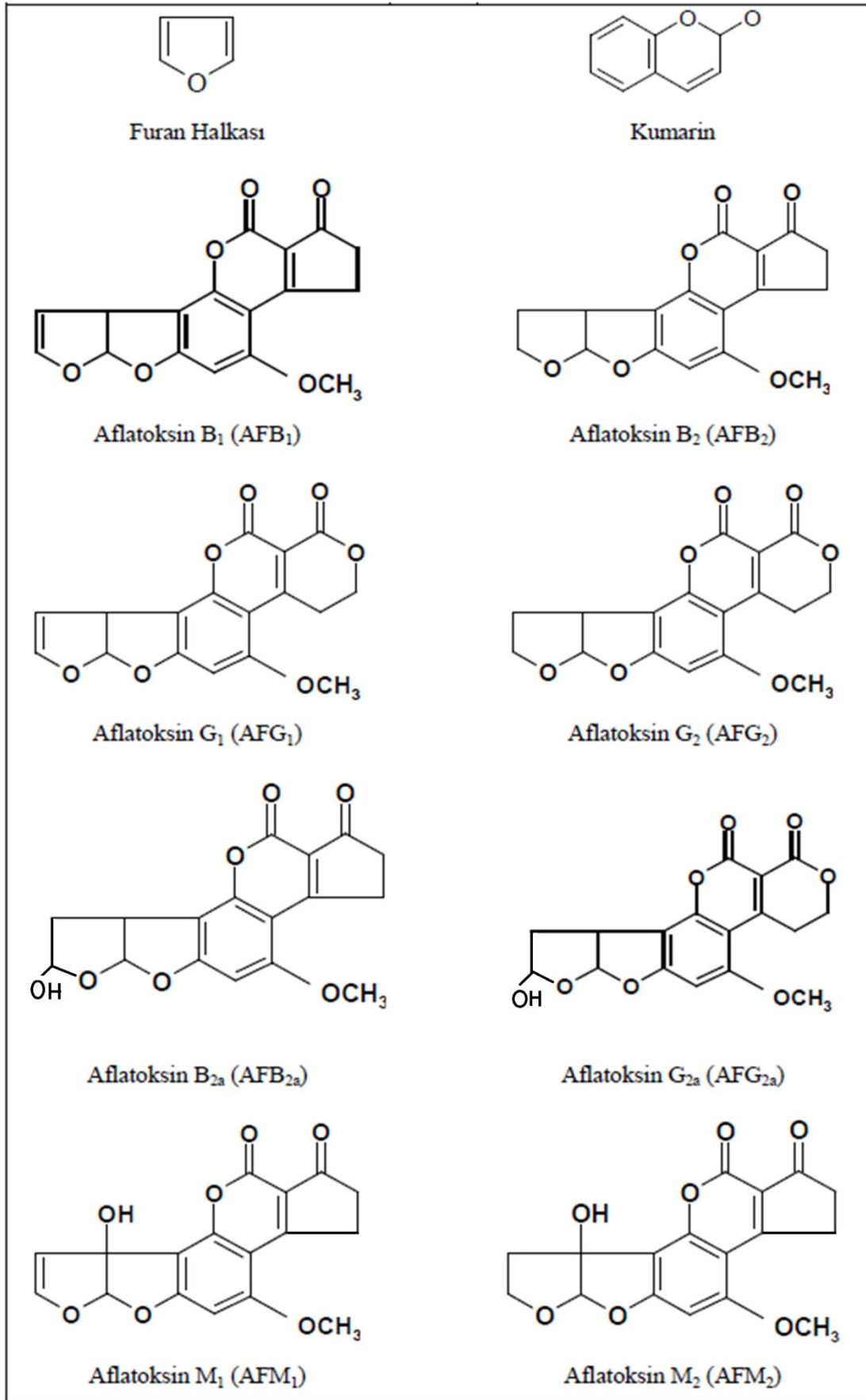
Aflatoksin üreten *Aspergillus flavus*'un bir resmi Şekil 2.1'de verilmiştir (IAQM, 2001).



**Şekil 2.1. Aflatoksin Üreten *Aspergillus flavus***

#### **2.1.1.1. Aflatoksinlerin genel özellikleri**

Aflatoksinler kimyasal yapı olarak lakton bağı ve bifuran halkası içeren difurano kumarin türevleridir (Altuğ, 1991; Papp ve ark., 2002; Özkarslı, 2003). Aflatoksinlerin belirlenmiş önemli 4 tipi AFB<sub>1</sub>, AFB<sub>2</sub>, AFG<sub>1</sub> ve AFG<sub>2</sub>'dir. Ultraviyole ışığı altında mavi veya yeşil floresans vermelerine dayandırılarak bu şekilde adlandırılmışlardır (Omaye, 2004). AFB<sub>1</sub> ve AFG<sub>1</sub> difuran halkası içerirken AFB<sub>2</sub> ve AFG<sub>2</sub> ise tetra bifuran halkası içermektedir (Sweeney ve Dobson, 1999). Aflatoksinlerin kimyasal yapısı Şekil 2.2'de verilmiştir.



Şekil 2.2. Aflatoksinlerin Kimyasal Yapısı

G serisi aflatoksinlerde üçüncü lakton halkası, siklopentan halkasının yerine geçmiştir. AFB<sub>1</sub> ve AFG<sub>1</sub>'de merkezdeki furan halkasının 8. ve 9. karbon atomları arasında çift bağ bulunmaktadır (Jaimez ve ark., 2000).

AFM<sub>1</sub> ve AFM<sub>2</sub> ise AFB<sub>1</sub> ve AFB<sub>2</sub>'nin hidroksil formları olup bir adet hidroksil grubu içerirler (Tunail, 2000). Aflatoksinlerin kapalı formülleri, erime noktaları ve ultraviyole ışığı altında verdikleri renkler Tablo 2.1'de verilmiştir.

AFLATOKSİN	KİMYASAL FORMÜL	ERİME NOKTASI (°C)	RENK
B <sub>1</sub>	C <sub>17</sub> H <sub>12</sub> O <sub>6</sub>	268 -269	Mavi
B <sub>2</sub>	C <sub>17</sub> H <sub>14</sub> O <sub>6</sub>	286 -289	Mavi
G <sub>1</sub>	C <sub>17</sub> H <sub>12</sub> O <sub>6</sub>	244 -246	Yeşil
G <sub>2</sub>	C <sub>17</sub> H <sub>17</sub> O <sub>7</sub>	237 -240	Yeşil – Mavi
M <sub>1</sub>	C <sub>17</sub> H <sub>12</sub> O <sub>7</sub>	299	Mavi – Menekşe
M <sub>2</sub>	C <sub>17</sub> H <sub>14</sub> O <sub>7</sub>	293	Menekşe

**Tablo 2.1.** Aflatoksinlerin Kapalı Formülleri, Erime Noktaları ve Ultraviyole Işığında Verdikleri Renkler (Johnson ve Peterson, 1974; Jay, 1992).

Aflatoksinler, kloroform ve metanol gibi polar çözücüler ve özellikle dimetilsülfoksitte çözünebilmektedir. Aflatoksinler yüksek sıcaklıklara karşı oldukça dayanıklı olup, normal pişirme sıcaklıklarında ve pastörizasyon sıcaklıklarına karşı oldukça dayanıklıdır. Ayrıca aflatoksinin yapısında bulunan lakton halkası bu molekülün alkali hidrolizine karşı hassas olmasını sağlamaktadır (McLean ve Dutton, 1995).

#### 2.1.1.2. Aflatoksinlerin toksisitesi, metabolizması ve limitleri

Aflatoksinler, *Aspergillus* ve *Penicillium* cinslerinin ürünleri olup insanlarda ve hayvanlarda oldukça güçlü akut toksik etki göstermektedirler. Sindirim sistemi yoluyla vücuda alınan aflatoksinler bir çok canlıda akut toksisite ve karsinojeniteye neden olmakla birlikte, etkilenen başlıca organ karaciğer olmaktadır. Diyetle alınan

aflatoksin karaciğerden kurtularak kolayca diğer organlara dağılabilir ve orada metabolize olarak toksik veya karsinojenik etki gösterebilmektedir. Bazı türlerin AFB<sub>1</sub>'in neden olduğu karsinojeniteye dayanıklı olması, genellikle AFB<sub>1</sub>'i detoksifiye etme yeteneği ile ilişkilendirilmektedir ki, bu durum glutasyon ile birleşmesine dayandırılmaktadır (Stark, 2001). Akut toksisite, tüketimi takip eden 3 hafta içerisinde oluşabilmektedir (Omaye, 2004).

Uganda ve Tayland'da ortaya çıkan akut aflotoksikozis sonucunda insanlarda kusma, karın ağrısı, akciğer ödemi, karaciğerde nekroz ve yağlanma gibi semptomlar görülmüştür. Yaklaşık 200 kadar Hindistan köyünde 6-16 mg L<sup>-1</sup> aflatoksin içeren mısırların tüketilmesi ile özellikle mide-bağırsak kanalındaki kanamaya bağlı %25'in üzerinde ölüm vakası görülmüştür (Shank, 1977; Van Rensburg, 1977; Shank, 1981). Akut aflotoksikozisin semptomları; karaciğer, böbrek ve kalpte gelişen yağlanma ve beyin ödemiyle ilişkili olan kusma, çarpınma, koma ve ölüm olup Reye's sendromundan ayırt edilememektedir. Tayland (Shank, 1971) ve Amerika Birleşik Devletleri'nde (Nelson, 1980) Reye's sendromundan kaynaklandığı öne sürülen 23 ölüm vakasının 22'sinde karaciğer, böbrek, beyin, safra ve mide-bağırsak kanalındaki sistemde AFB<sub>1</sub> tespit edilmiştir (Stark, 2001).

Gıdalarda ve yemlerde yaygın olarak bulunmalarına ilave olarak aflatoksinler havada da bulunabilmektedir. Örneğin, aflatoksinli tahılların tozlarına maruz kalan yarıfabrika işleyen fabrikaların işçilerinde akciğer veya diğer organlarda görülen kanser sebebiyle ölüm vakalarında önemli artış gözlenmiştir (Van Nieawenhaize, 1973; Sorenson, 1981; Hayes, 1984; Dvorackava, 1986). Akciğerler, aflatoksinlerin diyetle alınması durumunda da risk altındadır (Stark, 2001).

Karaciğer kanseri gelişmekte olan ülkelerde çok yaygın olarak görülmekte ve diyetle alınan aflatoksin ile karaciğer kanseri arasında doğrusal bir ilişkinin mevcut olduğu bildirilmektedir (Van Genderen, 1997; Omaye, 2004). Küflü tahılların tüketilmesi sonucu Hindistan'da ve Afrika'da karaciğer kanseri görülme oranının yüksek olduğu bildirilmiştir (Omaye, 2004).

Yapılan son çalışmalar, aflatoksinle maruz kalan insanlarda karaciğer kanseri görülme oranının yüksek olmasına kronik enfeksiyonların da neden olabileceğini



ortaya koymuştur. AFB<sub>1</sub>'in deney hayvanlarında hücre bağışıklığını baskıladığı görülmüştür (Van Genderen, 1997). Bağışıklık sisteminin baskılanması akut aflatoksin intoksikasyonunun (zehirlenme) bir diğer belirleyici özelliğidir (Stark, 2001).

Aflatoksinin LD<sub>50</sub>'si 0.5 mg kg<sup>-1</sup>'dir (vücut ağırlığı) ve 72 saat içinde karaciğer hasarı, bağırsak sisteminde ve karın boşluğunda kanama nedenleriyle ölüm gerçekleşmektedir (Omaye, 2004).

Birkaç günle birkaç hafta arasında subletal (yarı öldürücü) konsantrasyonda aflatoksin tüketimi orta ya da şiddetli karaciğer hasarına yol açmaktadır. Karaciğerde görülen hasarlar veya karaciğerin safra kanalı bölgesinde aşırı hücre gelişimi (biliary hyperplasia)'dir. Ayrıca yaygın olarak yağ birikimi ve karaciğerin renginin mor-kırmızıdan sarı-kırmızıya dönüştüğü görülür. Epidemiyolojik çalışmalar, dünyanın çeşitli bölgelerinde diyetle alınan aflatoksin miktarı arasında doğrudan bir ilişki olduğunu göstermektedir (Omaye, 2004).

Aflatoksin, 1993 yılında Dünya Sağlık Örgütü ile Uluslararası Kanser Araştırma Kurumu (WHO-IARC) tarafından kanserojenik madde olarak kabul edilmiş ve AFB<sub>1</sub> yapılan sınıflandırmada insan kanserojeni olarak 1A grubunda yer almıştır (El-Nezami ve ark., 1998a; El-Nezami ve ark., 2000; Hussein ve Brasel, 2001).

Bugün dünyada hemen hemen bütün ülkeler, bu tehlikelerden korunmak ve ihraç ettikleri ürünlerin geri dönüşünü azaltmak amacı ile yasal bazı sınırlamalar getirmektedirler. Ülkemizde Türk Gıda Kodeksi'nde (TGK, 2009) gıdalar için aflatoksin limitleri belirlenmiştir. Tablo 2.2'de Türkiye'de gıdalarda bulunmasına izin verilen aflatoksin düzeyleri ve Tablo 2.3'de ise Avrupa Birliği'nde gıda maddelerinde bulunmasına izin verilen en yüksek aflatoksin düzeyleri (EC, 2008) verilmiştir.

No	GIDA MADDELERİ	B <sub>1</sub>	Toplam (B <sub>1</sub> +B <sub>2</sub> +G <sub>1</sub> +G <sub>2</sub> )	M <sub>1</sub>
1	Yerfıstığı (Doğrudan tüketime sunulmadan veya gıda bileşeni olarak kullanılmadan önce sınıflandırma, ayıklama gibi fiziksel işlemlere tabi tutulacak olan)	8	15	-
2	Fındık, antep fıstığı gibi sert kabuklu meyveler, yerfıstığı, yağlı tohumlar, kuru meyveler ve bunlardan üretilen işlenmiş gıdalar	-	10	-
3	Tahıllar (Karabuğday ( <i>Fagopyrum sp.</i> ) dahil ve bunlardan üretilen işlenmiş gıdalar (Doğrudan tüketilen veya gıda bileşeni olarak kullanılan)	2	4	-
4	Mısır (Doğrudan tüketime sunulmadan veya gıda bileşeni olarak kullanılmadan önce sınıflandırma, ayıklama gibi fiziksel işlemlere tabi tutulacak olan)	5	10	-
5	Çiğ süt, ısıtılmış süt, süt bazlı ürünlerin üretiminde kullanılan süt	-	-	0.050
6	Baharatların aşağıdaki türleri için; - Kırmızıbiber ( <i>Capsicum spp.</i> ) (Bunların kurutulmuş meyveleri, kırmızı biberin bütün ve toz hali dahil) - Karabiber ( <i>Piper spp.</i> ) (Bunların meyveleri, akbiber ve karabiber dahil) - Hindistan cevizi / Muskat ( <i>Myristica fragrans</i> ) - Zencefil ( <i>Zingiber officinale</i> ) - Zerdeçal ( <i>Curcuma longa</i> )	5	10	-
7	Tahıl bazlı işlenmiş gıdalar, bebek ve küçük çocuk gıdaları	0.1	-	-
8	Bebekler formülleri ve devam formülleri (bebek sütleri ve devam sütleri dahil)	-	-	0.025
9	Bebekler için özel tıbbi amaçlı diyet gıdalar	0.1	-	0.025
10	Diğer gıda maddeleri (bulunması muhtemel riskli gıdalar)	5	10	0.5

**Tablo 2.2.** Türkiye’de Gıdalarda Bulunmasına İzin Verilen Aflatoksin Düzeyleri ( $\mu\text{gkg}^{-1}$ ) (TGK, 2009).

No	GIDA MADDELERİ	B <sub>1</sub>	Toplam (B <sub>1</sub> +B <sub>2</sub> +G <sub>1</sub> +G <sub>2</sub> )	M <sub>1</sub>
1	Yerfıstığı (Doğrudan tüketime sunulmadan veya gıda bileşeni olarak kullanılmadan önce sınıflandırma, ayıklama gibi fiziksel işlemlere tabi tutulacak olan)	8	15	-
2	Fındık, antep fıstığı gibi sert kabuklu meyveler, yerfıstığı (Doğrudan tüketime sunulmadan veya gıda bileşeni olarak kullanılmadan önce sınıflandırma, ayıklama gibi fiziksel işlemlere tabi tutulacak olan)	5	10	-
3	Fındık, antep fıstığı gibi sert kabuklu meyveler (Doğrudan insan tüketimine sunulan veya gıda bileşeni olarak kullanılan ve bunların işlenmiş ürünleri)	2	4	-
4	Kuru meyveler (Doğrudan tüketime sunulmadan veya gıda bileşeni olarak kullanılmadan önce sınıflandırma, ayıklama gibi fiziksel işlemlere tabi tutulacak olan)	5	10	-
5	Kuru meyveler ve bunların işlenmiş ürünleri (Doğrudan insan tüketimine veya gıda bileşeni olarak kullanılması düşünülen ve bunların işlenmiş ürünleri)	2	4	-
6	Tüm tahıllar ve bunlardan üretilen ürünler (7, 10, 12'de listelenen gıdalar hariç)	2	4	-
7	Mısır (Doğrudan tüketime sunulmadan veya gıda bileşeni olarak kullanılmadan önce sınıflandırma, ayıklama gibi fiziksel işlemlere tabi tutulacak olan)	5	10	-
8	Çiğ süt, ısıtılmış süt, süt bazlı ürünlerin üretiminde kullanılan süt	-	-	0.050
9	Baharatların aşağıdaki türleri için; - Kırmızıbiber ( <i>Capsicum</i> spp.) (Bunların kurutulmuş meyveleri, kırmızı biberin bütün ve toz hali dahil) - Karabiber ( <i>Piper</i> spp.) (Bunların meyveleri, akbiber ve karabiber dahil) - Hindistan cevizi ( <i>Myristica fragrans</i> ) - Zencefil ( <i>Zingiber officinale</i> ) - Zerdeçal ( <i>Curcuma longa</i> )	5	10	-
10	Tahıl bazlı işlenmiş gıdalar, bebek ve küçük çocuk gıdaları	0.1	-	-
11	Bebekler formülleri ve devam formülleri (bebek sütleri ve devam sütleri dahil)	-	-	0.025
12	Bebekler için özel tıbbi amaçlı diyet gıdalar	0.1	-	0.025

**Tablo 2.3.** Avrupa Birliği'nde Gıdalarda Bulunmasına İzin Verilen Aflatoksin Düzeyleri ( $\mu\text{g kg}^{-1}$ ) (EC, 2008)

### 2.1.2. Okratoksin A

*Aspergillus* ve *Penicillium* cinsi küfler tarafından üretilen mikotoksinler içerisinde Okratoksin A (OTA), nefrotoksik ve kanserojenik aktiviteye sahip olması nedeniyle büyük önem taşımaktadır (Pittet, 1998, FAO/WHO, 2001). OTA metaboliti ilk olarak Güney Afrika bölgesinde, *A. ochraceus* küfünden izole edilmiştir (Moss, 1992; Harris ve Mantle, 2001). Bu konuda yapılan çeşitli araştırmalar sonucunda *A. carbonarius* ve *P. verrucosum* küflerinin de OTA'yı sentezleme yeteneğinde olduğunu göstermiştir (Taniwaki ve ark, 2003).

OTA'nın Bulgaristan, Yunanistan ve Romanya gibi bazı Balkan ülkelerinde 'Balkan Endemic Nephropathy' olarak adlandırılan öldürücü böbrek hastalıklarına ve üriner bölgede çeşitli tümörlere neden olduğu bildirilmektedir (FAO/WHO, 2001). Bunun yanı sıra OTA'nın teratojenik, bağışıklık sistemini baskılayıcı ve kanserojenik aktivite gösterdiği de belirlenmiş (Jornet ve ark, 2000; Mantle, 2002; Serra ve ark, 2003) ve Uluslararası Kanser Araştırma Enstitüsü tarafından 1993 yılında 'muhtemel kanserojenik madde (2B grubu)' grubunda sınıflandırılmıştır (IARC, 1993).

Gıda ve Tarım Örgütü, Gıda Katkıları Uzman Komitesi ve Dünya Sağlık Örgütü, tolere edilebilir OTA miktarını  $0.1 \text{ g kg}^{-1}$  vücut ağırlığı/hafta ve  $14 \text{ ng vücut ağırlığı/gün}$  olarak belirlemişlerdir (FAO/WHO, 2001). Avrupa Birliği Gıda Bilimsel Komitesi (The Scientific Committee on Food of the European Union) ise, en yüksek günlük kabul edilebilir OTA miktarını  $5 \text{ ng kg}^{-1}$  vücut ağırlığı olarak bildirmişlerdir (EC Report, 1998). Diğer yandan OTA'nın kanserojenite mekanizması tam olarak açıklığa kavuşmadığı için OTA'nın kabul edilebilir limitleri hala tartışılmaktadır (Zepnik ve ark, 2003). Avrupa'da şaraplarda bulunabilecek en yüksek OTA miktarı  $2 \text{ ng ml}^{-1}$  olarak belirlenmiştir (Commission Regulation, 2006). Ülkemizde ise şarap ve benzeri içeceklerde OTA varlığı ile ilgili olarak yasal limit bulunmamaktadır (Var ve Kabak, 2007).

Tropikal ve sıcak bölgelerde OTA özellikle *Aspergillus* türleri tarafından üretilirken (*A. ochraceus*, *A. carbonarius*) (Codex Alimentarius Commission, 2002), ılıman ve soğuk bölgelerde ise daha çok *Penicillium* türleri, özellikle de *P. viridicatum* ve *P. verrucosum* sorun oluşturmaktadır (Lund ve Frisvad, 2003). Diğer mikotoksijenik

küflerde olduğu gibi okratoksijenik küf gelişimi ve OTA oluşumu, ürünün gelişimi, hasat, kurutma ve depolama aşamalarındaki nem ve sıcaklık koşullarına bağlı olarak gerçekleşmektedir (Soufleros ve ark, 2003).

Arpa, buğday, mısır ve yulaf gibi tahıl ürünleri, kahve, kakao çekirdekleri ve baharatlar OTA açısından riskli gıda maddeleri olarak görülmektedir (Lund ve Frisvad, 2003). Diğer yandan, üzüm, kuru üzüm ve şaraplarda OTA varlığı ülkemizin de içinde bulunduğu üzüm yetiştiriciliğinin yaygın olduğu ülkelerde önemli bir sorun haline gelmiştir (Eltem ve ark., 2003). Üzümler, hasat öncesi, hasat sırasında veya üzümlerin işlenmesi aşamasında çeşitli küf türleri tarafından kontamine olabilmektedir. Üzümlerin özellikle *Botrytis*, *Penicillium*, *Aspergillus*, *Mucor*, *Rhizopus*, *Cladosporium*, *Alternaria*, *Uncinula* ve *Plasmopara* cinsi küfler tarafından saldırıya uğradığı belirtilmektedir (Magnoli ve ark, 2003). Üzümlerin fungal kökenli bozulmalarında daha çok *Botrytis cinerea* rol oynamasına karşın, *A. carbonarius*, üzümlerde ve dolayısıyla şaraplarda OTA oluşumuna neden olan en önemli küf türüdür (Cabanès ve ark, 2002; Delage ve ark, 2003; Magnoli ve ark, 2003). Şarap üretiminde küflenmiş üzümlerin kullanılması, küf ile kontamine olmuş ekipmanların şarapla temas etmesi veya iyi üretim tekniklerine uyulmaması sonucu şaraplarda OTA kontaminasyonu söz konusu olabilmektedir (Zimmerli ve Dick, 1996).

OTA'nın alkol fermantasyonundan önce meydana geldiği, şarap yapımı ve depolama aşamalarından etkilenmediği belirtilmektedir (Markaki ve ark, 2001; Delage ve ark, 2003).

Şaraplarda OTA varlığı ilk olarak Zimmerli ve Dick (1996) tarafından yapılan araştırmalar sonucunda ortaya konmuştur. OTA'nın üzümlerde ve şaraplarda bulunması ile ilgili olarak elde edilen veriler genelde Almanya, Fransa, İskandinav ve Balkan Ülkeleri kaynaklıdır (Magnoli ve ark, 2003). Kodeks Alimentarius Komisyonu, şarabın tahıllardan sonra OTA açısından en riskli gıda kaynağı olduğunu ve gıda yoluyla alınan OTA'nın %15'inin şarap tüketiminden kaynaklandığını bildirmiştir (Magnoli ve ark., 2003; Lo Curto ve ark, 2004).

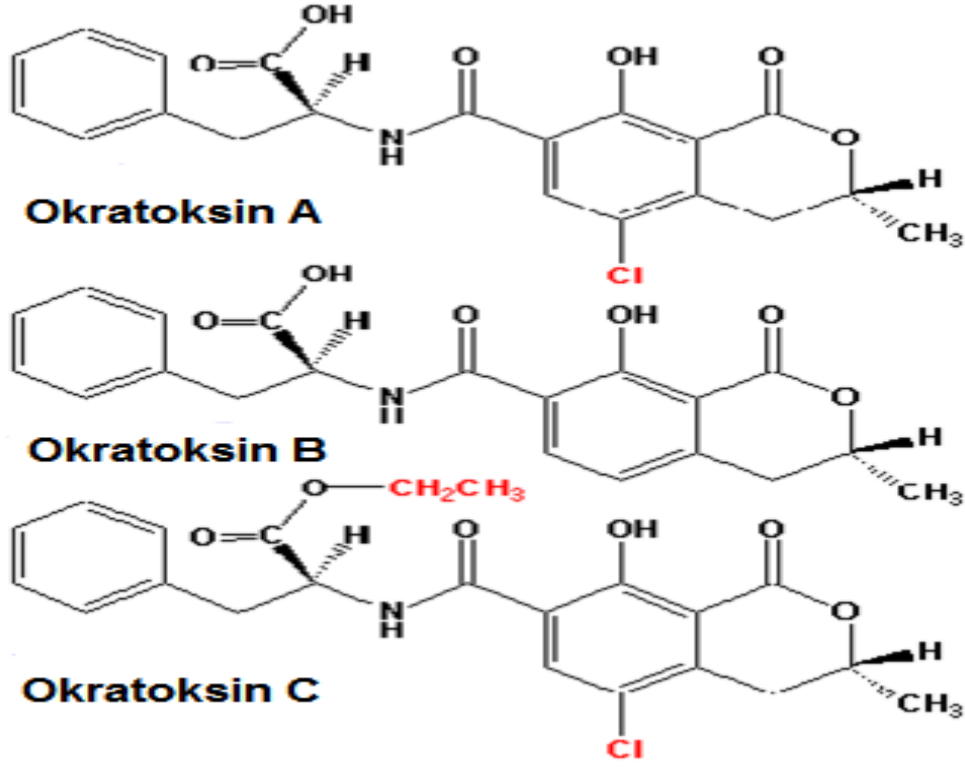
Şaraplarda OTA ile ilgili yapılan tarama çalışmalarında, OTA'nın kırmızı şaraplarda daha fazla sıklıkla ve daha yüksek yoğunluklarda bulunduğu, bunu sırasıyla pembe ve beyaz şarapların izlediği belirtilmektedir (Battilani ve Pietri, 2002; Delage ve ark, 2003; Soufleros ve ark, 2003; Lo Curto ve ark, 2004). Zimmerli ve Dick (1996) yaptıkları çalışma sonucunda, beyaz şaraplarda ortalama  $0.011 \text{ ng ml}^{-1}$ , kırmızı şaraplarda ise ortalama  $0.079 \text{ ng ml}^{-1}$  miktarında OTA tespit etmişlerdir. Benzer şekilde Lo Curto ve ark. (2004), İtalya'da 23 beyaz ve kırmızı şarap örneğini yüksek performanslı sıvı kromatografisi (HPLC) cihazı ile analiz etmeleri sonucunda, OTA'nın kırmızı şaraplarda beyaz şaraplara oranla daha yüksek yoğunlukta ve daha fazla sıklıkla bulunduğunu belirlemişlerdir. Son olarak Var ve Kabak (2007), 34 beyaz, 9 pembe ve 51 kırmızı şarap örneklerinde OTA varlığı ve miktarlarını HPLC yöntemiyle inceledikleri çalışmada, beyaz, pembe ve kırmızı şaraplarda sırasıyla ortalama  $0.108$ ,  $0.052$  ve  $0.110 \text{ ng ml}^{-1}$  OTA tespit etmişlerdir.

Üzümlerde ve dolayısıyla şaraplarda OTA varlığı ve miktarı sıcaklık, yağmur ve nispi nem gibi iklim faktörlerine (Battilani ve Pietri, 2002; Delage ve ark, 2003), üzümün olgunluğuna ve kalitesine, üzüm tırtıllarının varlığına, şarabın üretildiği bölgeye, şarabın rengine, şarap yapım tekniği ve depolama koşullarına göre değişiklik göstermektedir (Battilani ve Pietri, 2002; Leitner ve ark, 2002; Lo Curto ve ark, 2004). Avrupa'nın güneyinde ve Kuzey Afrika'da üretilen üzüm suyu ve şaraplarda sıklıkla ve nispeten yüksek konsantrasyonlarda OTA'nın tespit edildiği bildirilmiştir (Leitner ve ark, 2002). Ülkemizde ise, Marmara ve Ege Bölgesi üzümlerinden üretilen şarapların Orta Anadolu ve Doğu Anadolu Bölgesi menşeli üzümlerden yapılan şaraplara oranla daha fazla sıklıkla ve daha yüksek yoğunlukta OTA içerdikleri bildirilmiştir (Var ve Kabak, 2007).

#### **2.1.2.1. Okratoksinlerin genel özellikleri**

Okratoksinler renksiz kristal bileşiklerdir. UV ışık altında mavi-yeşil floresans vermektedir. Okratoksin A'nın sodyum tuzu suda, asit hali ise kloroform, metanol gibi polar organik çözücülerde çözünür, alkalilerle lakton grubu sabunlaşır (Ciegler, A., Burmeister, H.R., Etal). Okratoksin A proteinlere bağlanan toksik bir madde olarak tehlikelidir. Toksik etkisini böbreklerde nefron üzerine gösterir. Okratoksin yapılarına bakıldığında da spektral karakterizasyona uygun lineer ve halkalı ester,

amit ve hidroksil gruplar oldukça dikkat çekicidir. Uygun çözücü ortamında çözünme (çözünürlük parametreleri) belirleyici rol oynar. Okratoksinlerin kimyasal yapıları Şekil 2.3'de verilmiştir.



Şekil 2.3. Okratoksinlerin Kimyasal Yapıları

## 2.2. Mikotoksinlerin Detoksifikasyonu

Mikotoksin oluşumunun engellenmesine yönelik olarak çeşitli stratejiler bulunmasına karşın, çoğu zaman gıda maddesinin mikotoksinlerle kontaminasyonu hasat öncesinde, hasat sırasında veya hasat sonrası depolama aşamasında engellenememektedir (Bata ve Lasztity, 1999). Bu nedenle mikotoksinlerin toksik ve kanserojenik etkisinden kurtulmak amacıyla çeşitli detoksifikasyon yöntemleri geliştirilmiştir (Samarajeewa ve ark, 1990). Dünya Gıda ve Tarım Örgütü mikotoksinlerin gıda ve yem maddelerinden uzaklaştırılması amacıyla kullanılacak yöntemin bazı kriterlere sahip olması gerektiğini bildirmiştir. Bunlar;

I. Toksin oluşumunu engelleyebilmeli, toksine zarar verebilmeli ya da inaktive edebilmeli veya ortamdaki uzaklaştırabilmeli,

II. Son üründe toksik ve/veya kanserojenik/mutajenik bir kalıntı bırakmamalı,

III. Gıda ve yem maddesinin teknolojik ve/veya besinsel özelliklerinde önemli bir değişikliğe neden olmamalı,

IV. Küf sporlarını ve miselyum gelişimini engelleyebilmeli,

V. Teknolojik ve ekonomik yönden uygulanabilir olmalıdır (Piva ve ark., 1995).

Mikotoksinlerin ortamdaki uzaklaştırılması amacıyla uygulanacak yöntemler arasında; sınıflandırma, yıkama, boyut küçültme vb. fiziksel ayırma yöntemleri ve solventlerle özütlenme yer almaktadır. Hasat sırasında veya depolama aşamasında hasar gören tanelerin ayırımı, yabancı maddelerin uzaklaştırılması, şekil ve renk farklılığı olan ve belirgin küf üremesi görülen tanelerin ortamdaki uzaklaştırılmasının mikotoksin kontaminasyonu riskini düşüreceği bildirilmektedir (Yılmaz ve Özay, 2001). Bu yöntemlerin başarısı ürünün özelliğine göre değişim gösterebilmektedir (Rustom, 1997).

Yer fıstığı, mısır, pamuk tohumu, incir gibi bazı ürünlerde *A. flavus* grubu küflerin gelişmesi sonucu ürettiği metabolit nedeniyle, UV ışığı altında üründe parlak yeşil-sarı bir floresans meydana gelmektedir (Scott, 1998; Doyle ve ark, 1997). Bu floresansla, ürünün aflatoksin içeriği arasında sıkı bir ilişki bulunmuş ve floresanslı tanelerin ayırımı ile aflatoksinlerin ortamdaki uzaklaştırılması sağlanmıştır. Ülkemizde bu yöntem kuru incir ihracatındaki dar boğazın aşılmasında etkili olmuştur (Çoksöyler, 1994; Özkaya ve ark, 1999). Diğer yandan, UV ışığı altında aflatoksinlerin yanı sıra *A. flavus* grubu küflerin oluşturduğu kojik asidin de parlak yeşilimsi bir floresansa neden olduğu bildirilmiştir (Scott, 1998).

Mikotoksinlerin detoksifikasyonu amacıyla uygulanan yöntemler fiziksel, kimyasal ve biyolojik yöntemler olmak üzere 3 grup altında toplanabilmektedir.

### **2.2.1. Fiziksel yöntemler**

Mikotoksinlerin detoksifikasyonu amacıyla önerilen fiziksel yöntemler en genel olarak ısı işlem uygulaması, ışınlatma ve adsorpsiyondur (Samarajeewa ve ark.,



1990). Mikotoksin eliminasyonu sırasında kullanılan başka fiziksel yöntemler de vardır. Bunlar;

- I. Bulaşık materyal yıkanarak temizlenebilir,
- II. Bulaşık kabuklu hammaddeler kabuklarından ayıklanarak değerlendirilebilirler,
- III. Bulaşık kısmın, bulaşık olmayan kısımdan ayrılması,
- IV. Bazı organik çözücü özütlemeleri (etanol, aseton, izopropanol, hekzaneretanol v.s. gibi)
- V. Işınlama: Bulaşık materyalin gün ışığında havalandırılmasıyla olabileceği gibi, uzun ve kısa dalga UV ışıkları ile de fayda sağlanabilir.
- VI. ADSORBANLAR; Tutucular, Bağlayıcılar
  - Aktif kömür
  - HSCAS (Hidratlanmış sodyum kalsiyum alümina silikatlar)
  - Killi-Mil veya Mil kumu
  - Zeolit, Sepiolit
  - Kaolen
  - Mannan ve Glikomannan
  - Sodyum Bentonit
  - Polivinilpirolidon (PVP)

### **2.2.2. Kimyasal yöntemler**

Asit ve baz kullanımı, hidrojen peroksit ve ozon gibi okside edici madde kullanımı, indirgeyici ve klorlaştırıcı madde kullanımı, tuz kullanımı ve formaldehit uygulaması mikotoksin detoksifikasyonu amacıyla üzerinde çalışılan alternatif yöntemlerdendir. Diğer yandan, gıda maddelerinin kimyasal maddelerle detoksifikasyonuna Avrupa Birliği'nde yasal olarak izin verilmemektedir (Piva ve ark., 1995). Mikotoksin detoksifikasyonu sırasında kullanılan bu kimyasallar şunlardır;

- I. Hidrojen Peroksit
- II. Klorin gazı
- III. Kalsiyum hidroksit monometilamin
- IV. Sodyum bisülfid
- V. Hidroklorik asit

## VI. Amonizasyon

- Susuz amonyak (Gaz)
- Amonyum Hidroksit (Likit)
- Amonyum Tuzları (Kuru)

### 2.2.3. Biyolojik yöntemler

Bu amaçla çeşitli bakteri (*Flavobacterium*, *Bacillus*, *Pseudomonas*, laktik asit bakterileri), maya (*Candida* spp., *Saccharomyces cerevisiae*) ve küf suşlarının (*Trichoderma* spp., *Phoma* spp., *Rhizopus* spp., *Aspergillus fumigatus* ve nontoksijenik *A. flavus*) direkt olarak kullanılabilirliği ve fermantasyon uygulamaları önerilmektedir (Dorner ve ark., 1999; Karlovsky, 1999). Son yıllarda literatürde özellikle *F. aurantiacum*'un AFB<sub>1</sub>'i sıvı ortamdan ve süt, yer fıstığı ve mısır gibi çeşitli gıda maddelerinden uzaklaştırma yeteneğine sahip olduğu belirtilmektedir (Line ve ark, 1994; Line ve Brackett, 1995; D'Souza ve Brackett, 1998; D'Souza ve Brackett, 2001). Benzer şekilde Özkaya (2001) *F. aurantiacum* NRRL-B 184 suşunun AFB<sub>1</sub>'i 48 saat içinde fosfat tamponundan % 79.9-98.9, yefıstığından %92.6-99.8 ve kırmızı biberden %88.7-100 arasında değişen oranlarda uzaklaştırdığını bildirmiştir. Diğer yandan, söz konusu mikroorganizmanın ürünün rengini kırmızılaştırması nedeniyle kullanımını sınırlandırmıştır.

### 2.3. Toksin Bağlayıcılar

İnsan ve hayvan sağlığına zarar veren, hayvansal üretimi olumsuz yönde etkileyerek önemli ekonomik kayıplara neden olan mikotoksinlerin detoksifiye edilmeleri yönünde değişik yöntemler denenmiştir. Bu bağlamda fiziksel yöntemler üzerinde çok çalışma yapılmıştır. Ancak bunların gerek pahalı oluşu, gerekse yemlerin kapsamındaki besin maddelerinin olumsuz yönde etkilenişi nedeniyle bu tür yöntemlerin pratiğe aktarılmasını engellemiştir. Kontamine olmuş yemlerin yapısındaki mikotoksinlerin etkilerini ortadan kaldırmak oldukça zordur (Kessel ve Hiang-Chek., 2003).

Son yıllarda diyetteki toksinlerin olumsuz etkilerini ortadan kaldırmak veya en aza indirmek için toksin bağlayıcılar kullanılmaktadır. Bu amaçla kullanılan toksin bağlayıcılar diyete katıldığında diyetin bileşiminde bulunan mikotoksinleri tutarak vücut tarafından alınmasını belirli bir ölçüde engellemektedir. Dolayısıyla, vücuda

alınmayan toksinlerin hayvana vereceği zarar önemli ölçüde ortadan kaldırılmış olmaktadır. Toksin bağlayıcıların besi performansına olumlu etkisi, yemdeki toksin miktarının artmasına bağlı olarak değişmektedir. Birçok toksin bağlayıcılar mineral killerdir. Bunlar aflatoksinin bağırsaktan emilimini engellerler. Toksin bağlayıcıların doğru seçimi ve uygun kullanımı çok önemlidir.

Dünya pazarında mevcut olan bazı toksin bağlayıcılar;

- Sodyum Kalsiyum Alümina Silikatlar
- İnorganik Orjinal Mineral Kaynakları
- Maya Hücre Duvarı
- Aktive Edilmiş Odun Kömürü
- Alfalfa
- Kolestiramin (Cholestyramine)
- Kaolen
- Mannan ve Glikomannan
- Sodyum Bentonit
- Polivinilpirolidon (PVP)

Bu çalışmada toksin bağlayıcılardan Mannan ve Polivinilpirolidon dünya pazarında mevcut olan adsorbanlardır. Bunların dışında verilen Dekstran, Selüloz ve Polipirol yapı olarak uygun gördüğümüz ve algoritmik hesaplamalarda mikotoksinlerle uyum gösteren bileşiklerdir. Ancak deneysel bir kanıt söz konusu değildir.

### **2.3.1. MannoZ**

MannoZ temelde doğal olarak ağaçlarda, meyvelerde ve insan vücudunda bulunan basit bir şeker türüdür. Son derece hızlı absorbe edilen glikozdan farklı olarak bu şekerin vücutta absorbe edilmesi uzun sürer. Ayrıca; absorbe edilirken glikojene dönüştürülmez. Hatta karaciğerde bile depolanmaz. Bunun yerine, mide-bağırsak kanalının üst kısmından kan dolaşımına geçer. Böylece, D-MannoZ olarak adlandırılan bu şeker böbrekler vasıtasıyla filtrelenir ve mesane bölgesine aktarılır.

Kimyasal formülleri aynı olan monosakkaritler (glikoz, fruktoz, galaktoz, mannoz) izomerler olarak tanımlanmaktadır. D-glikoz, D-mannoZ ve D-galaktoz biyolojik sistemlerde yaygın olarak görülmektedir. D-mannoZ bitkisel kaynaklı glikoproteinlerin yapısında bulunur.

### **2.3.2. Mannan**

Mannan bir bitkisel polisakarittir ve mannoz şekerinin polimerleşmesiyle oluşur. Genellikle bakterilerde, mayalarda ve bitkilerde bulunur. D-Mannoz biriminin  $\alpha$  (1→4) bağlanmasıyla oluşur.

Mannan bir D-mannoz homopolimeridir ve proteinlerle kovalent bağlanarak hücre duvarındaki glikoproteinleri veya diğer bir deyişle mannoproteinleri; fosfat molekülleri ile de fosfomannoprotein veya fosfopeptidomannan bileşiklerini oluşturmaktadır. Bu bileşikler genel bir terim olarak mannan şeklinde ifade edilebilmektedir (Martinez JP.,1998). Mannan hücre duvarı kuru ağırlığının yaklaşık %30'unu oluştururken proteinler %7, fosfor %0.5 ve glikozamin %1.5 civarındadır (Douglas JL.,1988 ve Nelson RD.,1991). Mannan özütleri değişik miktarlarda fosfat ve protein içerir (Domer JE.,1989)

### **2.3.3. Dekstran**

Dekstran bir polisakarittir. Su dahil tüm polar çözücülerde çözünebilmektedir. Uygulama alanlarına bakıldığında ise, oldukça farklı disiplinlerde (kozmetik, gıda, biomalzeme) yer alan bu polimer, çok farklı yapılara karşı kimyasal ilgi duyabilmektedir. Dextranın farklı çözücülerdeki moleküler boyutları (Çatıker ve Güner, 1998; Güner,1999; Çatıker ve Güner, 2000; Güner ve Kibarer, 2001; Güner ve Çatıker, 2001), farklı kimyasal yapılar kullanılarak çapraz bağlanabilirlikleri ve sulu ortamda şişebilme yetenekleri (Güner, Akman ve Rzaev, 2001; Kaplan Can, Kırcı Denizli, Güner ve Rzaev, 2005; İmren, Gümüşderelioğlu, Güner, 2006), sulu çözeltilerinde iyonik türlere karşı olan etkileşme dinamiği (Mazı, Zümreoğlu-Karan ve Güner, 2001; Zümreoğlu-Karan, Mazı, Güner, 2002), farklı polimerlere karşı olan kimyasal ilgileri (Kavlak, Kaplan-Can ve Güner, 2004; Kaplan-Can, Barsbay, Güner ve Rzaev, 2006) ve farklı çözücüler içerisindeki koheziv enerji yoğunlukları ve termodinamik davranışları (Güner, 2004) ayrıntılı olarak çalışılmıştır.

### **2.3.4. Selüloz**

Selülozun yapısını incelediğimizde, doğanın monomerik glikoz birimlerini işlevine uygun şekilde değiştirdiği bir başka polisakarit örneği görürüz. Selüloz çok uzun olan dallanmamış zincirlerinde (1→4) şeklinde bağlanmış D-glikopironozit birimleri

içerir. Bununla birlikte nişasta ve glikojenin aksine selülozdaki bağlantılar  $\beta$ -glikozit bağlantıları şeklindedir. Karbon atomlarının bu konfigürasyonu selüloz zincirlerini önemli ölçüde doğrusal yapar, glikoz polimerlerinin  $\alpha$  (1 $\rightarrow$ 4) şeklinde bağlandığında yaptığı gibi kangal veya sarmal yapı oluşturmazlar.

Selülozda,  $\beta$ -bağlantılı glikoz birimlerinin doğrusal düzenlenmeleri –OH gruplarının her bir zincirin dış tarafında düzgün dağılımlı olmalarını sağlar. İki veya daha çok selüloz zinciri temas ettiğinde hidroksil grupları, oluşan hidrojen bağlarıyla bir arada tutulan zincirleri 'fermuar gibi kapatmak' için uygun durumdadır. Bu şekilde bir çok selüloz zincirinin fermuar gibi kapatılarak bir arada tutulması hemen hemen hiç çözünmeyen sert ve lifli bir polimer oluşturur ve bu polimer, bitkiler için ideal bir hücre duvarı malzemesidir (Solomons T.W.G., Fryhle C.B., 2000).

### **2.3.5. Polivinilpirolidon (PVP)**

PVP proteinler için model bileşik olarak seçilen bir polimerdir. Biomalzeme olarak kullanımı, kontakt lens yapımında ve ilaç salım sistemlerinde kullanımı, belirgin uygulama alanlarından birkaçıdır.

PVP'nin farklı çözücülerdeki etkileşme dinamiğinin spektroskopik incelenmesi (Türker ve Güner, 1990), inorganik tuzlar varlığında sulu çözeltilerindeki termodinamik özellikleri (Güner ve Ataman,1994; Güner ve Ataman, 1997), yapı bozucu maddeler varlığındaki etkileşme davranışları (Güner,1997), çözelti termodinamiği (Güner ve Kara, 1998; Güner, 1998), geçiş metal katyonlarıyla kompleksleşmesi (Güner, 1998), çapraz bağlanabilirlikleri (Kaplan ve Güner, 2000a; Kaplan ve Güner, 2000b; Kaplan-Can, Kavlak, Kırıcı ve Güner, 2003), bazı organik yapılarla etkileşme termodinamiği (Kavlak, Güner, 2000; Kırıcı ve Güner, 2001) üzerinde ayrıntılı olarak çalışılmıştır.

### **2.3.6. Polipirol (PPy)**

1937 yılında Pratsi, pirolü kimyasal olarak yükseltgeyerek siyah renkli bir bileşik elde etmiştir. Yapısını aydınlatamadığı bu bileşiğe pirol siyahı adını vermiştir. 1968 yılında Dall'olio sülfürik asit ortamında ilk defa elektrokimyasal yolla, pirolu yükseltgeyerek 8 S/cm iletkenliğe sahip polipirol (PPy) elde etmiştir (Freund and Deore 2007). 1979 yılında Diaz ve arkadaşları tetraetilamonyum tetrafloroborat

destek elektrolit içerisinde %1'lik sulu asetonitril çözeltisinde pirolu yükseltgeyerek iletkenliği 10-100 S/cm arasında değişen iletken PPy filmi elde etmişlerdir. Bu çalışmadan sonra pirolun polimerleşme koşullarının optimizasyonu için birçok çalışma yapılmıştır. Elektrolit anyonları, elektrolit çözücüleri, çözeltinin pH'ı, polimerizasyon sıcaklığı, potansiyel - akım miktarları gibi birçok parametrenin optimizasyonu için hala çalışmalar devam etmektedir.

PPy'un çevresel kararlılığı yüksektir. Ayrıca sentezi kolay ve iletkenlik değerleri yüksektir. İster elektrokimyasal, ister kimyasal yolla sentezlenmiş olsun, güçlü molekül içi ve moleküller arası etkileşimler, PPy zincirinde mümkün olan çapraz bağlar ve çözücü molekülleriyle PPy'nin zayıf etkileşmesinden dolayı PPy erimez veya eritilemez, dolayısıyla işlenebilirliği azdır, uygulama alanları kısıtlıdır. Bu problemin üstesinden gelebilmek için kapsamlı çalışmalar sürdürülmektedir (Li *et al.* 1996).

Çeşitli heterosiklik bileşikler arasında pirol sulu ortamda, 3-9 gibi geniş bir pH aralığında polimerleşen tek maddedir. Diğerlerine göre düşük potansiyelerde yükseltgenebilen PPy, yükseltgenmiş halinde yüksek çevresel kararlılık gösterir. Bu da başka bir malzeme üzerinde daha kolay birikmesini sağlar (Asan 2002).

PPy, yüksek iletkenliği, iyi çevresel kararlılığı ve sentezinin kolay olmasından dolayı ticari olarak özellikle umut vaat eden bir iletken polimerdir. Daha öncede sözü edildiği gibi PPy çözülmez ve erimez. Bu özellikleri PPy'un işlenmesini zorlaştırır.

Son yıllarda PPy, tekrar doldurulabilir piller, elektrokromik 'akıllı pencereler', elektrotlar, tıbbi kontrollü salınım sistemleri ve biosensörler gibi birçok uygulama alanında en çok çalışılan iletken polimerlerden biri olmuştur.

Tüm iletken polimerler içinde, PPy ticari uygulamalarda en çok kullanılandır. PPy, biyosensörlerde, gaz sensörlerinde, tellerde, anti statik kaplamalarda, katı elektrolit kondansatörlerde, elektrokromik pencerelerde ve vitrinlerde, ambalajlamada, polimer bataryalarda, elektronik cihazlarda ve fonksiyonel membranlarda potansiyel kullanıma sahiptir (Liu *et al.* 2004).

## **2.4. Çözünürlük Parametresi Hesaplama Yöntemleri**

Polimerler için buharlaşma ısı değerlerini kullanarak Hildebrand parametresi hesaplanamaz çünkü polimerler uçucu değildir. Bundan dolayı literatürde yer alan indirekt yöntemler aşağıda açıklanmıştır (Brandrup et al., 2003).

### **2.4.1. İndirekt yöntemler**

Polimerlerin çözünürlük parametrelerini belirleme teknikleri literatürde yaygın olarak açıklanmıştır, bunlar: çözünürlük testi (görüntüleme tekniği) (Gee, 1943), osmotik basınç (Fedors, 1974), şişme değerleri (Gee, 1943; Huglin ve Pass, 1968; Errede, 1986, Hamurcu ve Baysal; Şen ve Güven, 1997), turbidimetrik titrasyon (Suh ve Clarke, 1967; Marco, 1986), spesifik hacim (Liron ve Cohen, 1983), intrinsik viskozite (Flory, 1953; Stockmayer ve Fixman, 1963; Errede, 1986), ters gaz kromatografi (Dipaola-Baranayi, 1982; Ashworth ve Price, 1986) ve MALDI (Matrix Assisted Laser Desorption Ionization) (Sperling, 2001).

### **2.4.2. Korelasyon yöntemleri**

Refraktif indeks (Koenhen ve Smolders, 1975; Mandel, 1982), dipol moment (Koenhen ve Smolders, 1975), hidrojen bağ parametresi (Hansen ve Beerbower, 1971), yüzey gerilimi (Thomos, 1975), dielektrik sabiti (Darbye, 1967), Flory-Huggins etkileşim parametresi (Shultz ve Glory, 1955), bu tekniklerden bazılarıdır. Polimerlerin çözünürlük parametresini belirlemede kullanılan bir diğer ve basit yöntem grup dağılım yöntemidir. Bu teknik farklı fonksiyonel grupların termodinamik özellik olarak katkısını baz almıştır (Ravindra et al., 1998).

### **2.4.3. Atomik grup dağılım yöntemleri**

Bu metodlar çözünürlük parametre hesaplamalarında kullanılır (Dunkel, 1928; Bowden ve Jones, 1948; Hoftyzer ve Van Krevelen, 1970; Hoy, 1970; Small, 1953; Fedors, 1974). VKH (1972), Fedors (1974) ve Barton (1983) bu metodları tekrar gözden geçirdiler ve grup değerleri tablosunu oluşturdular. Çözücülerin ve polimerlerin molar hacimlerini bu grup dağılım teknikleri ile hesapladılar.

Small (1953), Hoy (1970), Van Krevelen (1965) ve VKH (1967) hesapladıkları grup sabitleri en çok kapsamlı olanlar arasındadır. Small değerleri buharlaşma ısı ölçümlerinden türetilmiştir. Hoy değerleri buhar basıncı ölçümlerinden türetilmiştir.

VKH grup dağılım değerleri de polimerlerin koheziv enerji verilerinden hesaplanmıştır (Brandrup et al. , 2003).

Grup dağılım teknikleri farklı fonksiyonel grupların termodinamik özelliklerinin dağılım üzerindeki katkısının varsayımına dayanır. Bir çözücünün ya da polimerin buharlaşma enerjisi aşağıdaki formülle hesaplanır;

$$\Delta E_i^v = \sum_j n_j \Delta e_j \quad (2.1)$$

Burada  $\Delta e_j$  grup j elemanlarının buharlaşma enerjisi ve  $n_j$  ise molekül içindeki j grup elemanlarının sayısıdır. Koheziv Enerji Yoğunluğu CED,  $\Delta E_i^v$  , cm<sup>3</sup> başına düşen buharlaşma enerjisidir. Çözünürlük parametresi Koheziv Enerji Yoğunluğunun karekökü alınarak hesaplanır ve madde içindeki moleküllerin birbirini çekme kuvvetleri olarak tanımlanır. Ek olarak, çözünürlük parametresi, spesifik polimer-çözücü etkileşimi olmadığı durumlarda, Koheziv Enerji Yoğunluğuna bağlı olarak polimerin amorf konumundaki moleküller arası kuvvetlerin gücü hakkında bilgi verir (Mieczkowski, 1990).

$$\delta_i = \left( \frac{\Delta E_i^v}{V_1} \right)^{1/2} = CED^{1/2} \quad (2.2)$$

Çözünürlük parametresi, çözücünün iç basıncı olarak irdelenebilir. Eşitlikteki  $\delta_i$ , Hildebrand parametresi olarak, V ise molar hacim olarak adlandırılır (Brandrup ve Immergut, 1989). Polimerler daha çok kristalin yapıda ya da amorf katı yapıda bulunurlar ve çözünen kadar çözücü olarak rol alırlar. Genel olarak çözünürlük parametresi sınırlayıcı olduğundan kohezyon parametresi terimi kullanılır (Barton, 1991). Kohezyon parametresi bileşenlerin fiziksel ve kimyasal özellikleri ile bileşenlerin karışabilirliği arasında ilişki kurar. Bir karışımın çözünürlük parametresi genellikle bileşenlerin hacim fraksiyonları ile oranlanan çözünürlük parametrelerinin toplamı olarak alınır (Brandrup ve Immergut, 1989).

Eşitlik 2.1 ile 2.2 birleştirilirse çözünürlük parametre eşitliği aşağıdaki gibi olur;



$$\delta_i = \left( \frac{\Delta E_i^v}{V_i} \right)^{1/2} = \left( \frac{\sum_j n_j \Delta e_j}{V_i} \right)^{1/2} \quad (2.3)$$

Small (1953) molar çekim sabitini aşağıdaki gibi tanımlar;

$$F_j = \Delta E_{i,j}^v V_{i,j}^{1/2} \quad (2.4)$$

Bu eşitlikte çözünürlük parametresini hesaplariken aşağıdaki gibi kullanılabilir;

$$\delta_i = \left( \frac{\Delta E_i^v V_i}{V_i^2} \right)^{1/2} = \frac{\sum_j F_j}{V_i} = \frac{\rho_p \sum_j F_j}{M_i} \quad (2.5)$$

Burada  $\rho_p$ , polimer yoğunluğunu,  $M_i$  ise polimerin moleküler ağırlığını ifade eder. Molar hacim ve Koheziv Enerji Yoğunluğunu veya molar çekim sabitini hesaplariken kullanılan grup dağılım hesaplamaları ile polimerin tekrarlanan birimlerinin  $\delta_i$  değeri bulunabilir.

#### 2.4.3.1. ASKADSKİİ yöntemine göre Koheziv Enerji Yoğunluğu hesaplama

Askadskii (2003) çözünürlük parametre bileşenlerine giriş yapmadan önce, yaklaşımını kendi kitabında ayrıntılarıyla verdiği gibi polimerin toplam çözünürlük parametresini hesaplamıştır. Buna göre Askadskii toplam çözünürlük parametresini aşağıdaki gibi ifade eder;

$$\delta_t^2 = \frac{\Delta E^*}{N_A \sum_i \Delta^w V_i} = \frac{\sum_i \Delta E_i^*}{N_A \sum_i \Delta^w V_i^*} \quad (2.6)$$

Burada  $\Delta E_i^*$ , çözücülerin ve polimerin tekrarlanan biriminin Koheziv Enerji Yoğunluğunu,  $N_A$  ise Avagadro sayısını ifade eder. Ayrıca Askadskii, Small metodunda ve diğer sonradan gelen algoritmik hesaplamalarda yapıldığı gibi molar hacim kullanmak yerine polimerin tekrarlanan birimlerinin veya seçilen bir

molekülün Van Der Waals hacimlerini ( ${}^wV_i^*$ ) kullanmıştır. Askadskii'nin diğer algoritmik hesaplamalardan ayrılan bir yanı da Koheziv Enerji Yoğunluğunu hesaplarken tekrarlanan birim içindeki atomların Koheziv Enerji değerlerini grup olarak değil teker teker atom bazında almasıdır.

Askadskii (2003) polimerin ve çözücü sistemlerinin yüzey gerilimlerini de açıklamıştır. Buna göre hesaplama adımları aşağıdaki gibidir;

$$\delta^* = \frac{\sum_i \Delta E_i^*}{\left( \sum_i \Delta V_i \right)^{2/3}} \quad (2.7)$$

Burada  $\delta^*$ , spesifik yüzey koheziv enerjiyi veya spesifik yüzey başına düşen koheziv enerjiyi ifade eder.

$$V_m = \frac{N_A \sum_i \Delta V_i}{k_{avg}} \quad (2.8)$$

Burada  $V_m$ , polimerin ve çözücünün molar hacmini,  $k_{avg}$  ise bir sabiti (0.681) ifade eder.

$$\phi = \frac{4 V_s V_p^{1/3}}{V_s^{1/3} + V_p^{1/3}} \quad (2.9)$$

Burada da  $\phi$ , bir parametreyi,  $V_s$  ve  $V_p$  ise çözücü ve polimerin molar hacimlerini ifade eder.

$$\gamma_p = C_j \frac{\sum_i \Delta E_i^*}{\left( \sum_i \Delta V_i \right)^{2/3} m^{1/3}} \quad (2.10)$$

Burada  $\gamma_p$ , polimerin yüzey gerilimini,  $C_j$  polimere bağlı olan polar gruplara göre belirlenen bir parametreyi,  $m$  ise polimerin tekrarlanan birimlerindeki atom sayısını verir.

$$\gamma_s = A_j \frac{\sum_i \Delta E_i^*}{\left( \sum_i \Delta V_i^* \right)^{2/3}} \quad (2.11)$$

Burada  $\gamma_s$ , çözücünün yüzey gerilimini,  $A_j$  ise bir parametreyi (ikinci grup bileşenleri; alkoller, amidler, asitler gibi) ifade eder.

$$\mu = \gamma_p^2 / \gamma_s^2 \quad \text{veya} \quad \mu = \delta_p^2 / \delta_s^2 \quad (2.12)$$

Burada  $\mu$ , polimer ve çözücünün yüzey gerilim oranlarını veren bir parametredir.

$$\gamma_{s-p} = \gamma_s + \gamma_p - 2\phi \gamma_s \gamma_p^{1/2} \quad (2.13)$$

Burada  $\gamma_{s-p}$  interfasiyal gerilimini (fasiyaller arası) ifade eder.

$$a' = \gamma_{s-p} / \gamma_s \quad (2.14)$$

Burada  $a'$ , interfasiyal gerilim ile çözücünün yüzey gerilim oranlarını veren bir parametredir.

Ve son olarak;

$$\mu < 2\rho\phi \phi - \sqrt{\phi^2 - 1 + a'} \quad (2.15)$$

Burada  $\rho$  bir sabittir. (0.687)

Tüm bu hesaplamalar dizini sonucunda, Askadskii eşitliğin sağ tarafının  $\mu$  değerine eşit ya da  $\mu$  değerinden büyük olması durumunda çözünürlüğün gerçekleştiğini ifade eder.

Askadskii (2003) polimerin toplam çözünürlük parametresini hesapladığı gibi kopolimerlerin de toplam çözünürlük parametresini hesaplamıştır. Buna göre bu eşitliği kopolimerlere uyguladığımız gibi çözücü karışımlarına da uygulayabiliriz. Çünkü bazen seçtiğimiz çözücünün çözünürlük parametresi polimere uygun olmayabilir. Daha iyi sonuç elde etmek için tek çözücü yerine istediğimiz çözünürlük parametresi değerine yakın bir çözücü karışımı seçtiğimizde polimer o çözücü karışımında daha iyi çözünür. Dolayısıyla hangi çözücü karışımını seçeceğimizi Askadskii'nin aşağıda ifade edilen formülünü kullanarak tespit edebiliriz;

$$\delta_i^2 = \frac{\left( \alpha_1 \times \sum_i \Delta E_i^1 \right) + \left( \alpha_2 \times \sum_i \Delta E_i^2 \right)}{N_A \left[ \left( \alpha_1 \times \sum_i \Delta^w V_i^1 \right) + \left( \alpha_2 \times \sum_i \Delta^w V_i^2 \right) \right]} \quad (2.16)$$

Burada  $\alpha$  değeri çözücülerin, çözücü karışımları içindeki mol oranlarıdır.

#### 2.4.3.2. Hoy yöntemine göre Koheziv Enerji Yoğunluğu hesaplama

Hoy (1970) yaptığı çalışmalarla Small metodunu geliştirmiş ve ek olarak içinde bulunduğu çevrenin karakterine uyum gösterebilen materyalleri de gündeme getirmiştir. Bu materyaller dimerleşme ile (örneğin karboksilik asit) veya moleküllerarası H-bağı yaparak (örneğin glikol eterler) ortama uyum sağlarlar. Bu materyaller polar yada H-bağı yapan bir çözücü içerisinde düzgün bir biçimde rol alırken, diğer çözücüler içerisinde polar veya H-bağ etkileşimleri molekül içinde kalır.

Hoy (1985) apolar, polar ve H-bağı parametrelerini yarıdeneysel metodlarla belirlemiştir.(Barton, 1991);

- a) Toplam kohezyon parametresinin ayrılması için önce Agregasyon sayısı ( $\alpha$ ) hesaplanır. Bunun için moleküler ağırlık ve yoğunluk değeri oranlanarak molar hacmin regresyon analizi yapılır sonra kaynama noktasını  $T_b$ , kritik

sıcaklık  $T_{cr}$  değerine oranlayıp logaritmasını alarak fonksiyon oluşturulur. Bu eşitlik aşağıdaki gibidir;

$$\log \alpha = 3.39066 \left( \frac{T_b}{T_{cr}} \right) - 0.15848 - \log M/\rho \quad (2.17)$$

$T_b/T_{cr}$  oranını hesaplamak için Lyderson eşitliği kullanılır;

$$T_b/T_{cr} = 0.567 + \sum_z \Delta_T - \sum_z \Delta_T^2 \quad (2.18)$$

Burada  $\Delta_T$  değerleri (kritik sıcaklık Lyderson grup sabitleri) Hoy metodunda tablolarla verilmiştir. Dolayısıyla sadece molekülün yoğunluğunu ve yapısını bilerek kohezyon parametre bileşenlerini bulmak mümkündür. Ancak doğruluk yapılan yaklaşımla sınırlıdır.

b) H-bağ parametresi aşağıdaki gibi hesaplanır;

$$\delta_h = \delta_T \left( \frac{\alpha - 1}{\alpha} \right)^{1/2} \quad (2.19)$$

c) Polar parametresi grup molar çekim metodundan aşağıdaki gibi hesaplanır;

$$\delta_p = \delta_T \left[ \frac{\sum_z z F_p}{\alpha \sum_z z F} \right]^{1/2} \quad (2.20)$$

d) Apolar parametresi (dispersiyon) toplam çözünürlük parametresinden polar ve H-bağ parametre bileşenleri çıkarılarak bulunur;

$$\delta_d = \delta_T^2 - \delta_p^2 - \delta_h^2 \quad (2.21)$$

e) Polimer zincirinin bir parçasındaki monomer birimlerinin sayısı aşağıdaki gibi hesaplanır;

$$n = 1 / \left( 2 \sum_z \Delta_T^p \right) \quad (2.22)$$

Burada  $\Delta_T^p$ , polimer zincirinin bir parçasındaki tekrarlanan birimlerin toplam agregasyon sabitleridir. Polimerin Hildebrand parametresi aşağıdaki gibi hesaplanır;

$$\delta_t = \left( n \sum_z {}^zF + 276.3 \right) / n \sum_z {}^zV_g \quad (2.23)$$

Burada  $\sum_z {}^zV_g$ , tekrarlanan birimlerin grup molar hacim sabitlerinin toplamıdır.

Zincirin agregasyon sayısı ( $\alpha^*$ ) aşağıdaki gibi hesaplanır;

$$\alpha^* = 777.4 \sum_z \Delta_T^p / \sum_z {}^zV_g \quad (2.24)$$

Hoy metodu Hoftzyer ve Van Krevelen metoduna göre birçok açıdan farklılık gösterir. Hoy (1985, 1989) alternatif bir grup dağılım metodudur. Tablo 2.4. Hoy metodunda kullanılan bütün eşitlikleri verir. Tablo 2.4. dört tane ek molar fonksiyonu, yardımcı eşitlikleri,  $\delta_t$  ve  $\delta_t$  bileşenlerini hesaplamada kullanılan son eşitlikleri içerir (Van Krevelen, 1997).

$F_t$  molar çekim fonksiyonu,  $F_p$  onun polar bileşeni;  $V$  çözücü molekülünün veya polimerin yapısal biriminin molar hacmidir. Yardımcı eşitlikler içindeki  $\Delta_T$ , ideallikten sapma sonucu oluşan hatayı minimize etmek için kullanılan Lyderson düzeltme değeridir. Lyderson (1995) tarafından türetilen düşük molekül ağırlıklı sıvıların değerleri ile Hoy ( $\Delta_T^p$ ) tarafından türetilen yüksek molekül ağırlıklı polimerlerin değerleri birbirinden farklıdır. Dolayısıyla çözücü ve polimerler için farklı eşitlikler verilmiştir (Van Krevelen, 1997).

Yardımcı eşitlikler içindeki diğer büyüklükler;  $\alpha$  moleküler agregasyon sayısını (molekülün toplanma-birleşme değerini gösterir),  $\bar{n}$  ise polimerin bir bölümündeki etkili zincirin tekrarlanan birim sayısıdır.

Formül	Düşük Molekül Ağırlıklı Sıvılar (Çözücüler)	Amorf Polimerler
Ek molar fonksiyonlar	$F_t = \sum N_i F_{t,i}$ $F_p = \sum N_i F_{p,i}$ $V = \sum N_i V_i$ $\Delta_T = \sum N_i \Delta_{T,i}$	$F_t = \sum N_i F_{t,i}$ $F_p = \sum N_i F_{p,i}$ $V = \sum N_i V_i$ $\Delta_T^{(P)} = \sum N_i \Delta_{T,i}^{(P)}$
Yardımcı eşitlikler	$\log \alpha = 3.39 \left( \frac{T_b}{T_{cr}} \right) - 0.1585 - \log V$ $T_b = \text{Kaynama noktası}$ $T_{cr} = \text{Kritik sıcaklık}$ $\left( \frac{T_b}{T_{cr}} \right) = 0.567 + \Delta_T - \Delta_T^2$ <p>(Lyderson eşitliği)</p>	$\alpha^P = \frac{777 \Delta_T^P}{V}$ $\bar{n} = \frac{0.5}{\Delta_T^P}$
$\delta$ ve $\delta$ bileşenleri için kullanılan ifadeler*	$\delta_t = \frac{F_t + B}{V}, B=277$ $\delta_p = \delta_t \left( \frac{1}{\alpha} \frac{F_p}{F_t + B} \right)^{1/2}$ $\delta_h = \delta_t \left( \frac{\alpha - 1}{\alpha} \right)^{1/2}$ $\delta_d = \delta_t^2 - \delta_p^2 - \delta_h^2 \quad 1/2$	$\delta_t = \frac{F_t + B/\bar{n}}{V}$ $\delta_p = \delta_t \left( \frac{1}{\alpha^P} \frac{F_p}{F_t + B/\bar{n}} \right)^{1/2}$ $\delta_h = \delta_t \left( \frac{\alpha^P - 1}{\alpha^P} \right)^{1/2}$ $\delta_d = \delta_t^2 - \delta_p^2 - \delta_h^2 \quad 1/2$

(\*Burada verilen eşitlikler içindeki  $F_t$  değeri her zaman B değeri ile birlikte verilmelidir. Sıvılar için B değeri; polimerler için  $B/\bar{n}$  değeri kullanılır.)

**Tablo 2.4.** Hoy (1985) metoduna göre Çözünürlük parametresi ve Çözünürlük parametre bileşenleri hesaplanırken kullanılan eşitlikler.

### 2.4.3.3. Hoftzyer ve Van Krevelen (VKH) (1976,1997) yöntemine göre Koheziv Enerji Yoğunluğu hesaplama

Grup dağılımlarından belirlenen çözünürlük parametre bileşenleri aşağıdaki eşitliklerde ifade edilmiştir;

$$\delta_d = \frac{\sum F_{di}}{V} \quad (2.25)$$

$$\delta_p = \frac{\sqrt{\sum F_{pi}^2}}{V} \quad (2.26)$$

$$\delta_h = \sqrt{\frac{\sum E_{hi}}{V}} \quad (2.27)$$

Burada hesaplanan  $\delta_d$  değeri, Small metodunda toplam çözünürlük parametresini  $\delta_t$  hesaplarırken kullanılan formülle aynı türdendir. Fakat grup dağılımlarındaki  $F_{di}$  dispersiyon bileşenini,  $F_d$  molar çekim sabitini eklemiştir. (Van Krevelen,1997)

Small yöntemi  $\delta_p$  değerini sadece bir tane polar grup varmış gibi ifade eder. Polar grupların etkileşimini düzeltmek için Eşitlik 2.26 seçilmiştir.

Dispersiyon Hansen parametresi, ek olarak molar çekim sabitlerini düzeltir. Polar Hansen Parametresi ise birden fazla polar grup için hesaplanamaz. Molar çekim sabitide H-bağı Hansen parametresine uygulanamaz. Bundan dolayı burada  $E_{hi}$  H-bağ enerjisi kullanılır (Brandrup,2003).

Toplam koheziv enerji yoğunluğuda  $\delta$  bileşenlerinin karakökü toplanarak aşağıdaki şekilde ifade edilmiştir;

$$\delta_t = \sqrt{\delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_h^2} \quad (2.28)$$



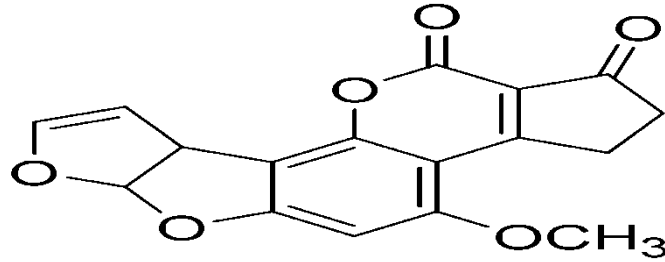
### 3.HESAPLAMALAR

Bu bölümde yapılan hesaplamalar üç grup içerisinde değerlendirilmiştir. Birinci grupta mikotoksinlerin Koheziv Enerji Yoğunlukları, ikinci grupta çözücü karışımlarının Koheziv Enerji Yoğunlukları, üçüncü grupta ise toksin bağlayıcıların Koheziv Enerji Yoğunlukları verilmiştir.

#### 3.1. Mikotoksinlerin Koheziv Enerji Yoğunlukları

Koheziv Enerji Yoğunluğu hesaplamalarında ve ardından bu hesaplamalar ışığı altında yapıların kimyasal ilgi ve/veya çözünürlük profillerinin oluşturulmasında birçok algoritmik yaklaşım kullanılabilir. Bu çalışmada, mikotoksin yapıların polar gruplar içermesinden dolayı ve daha iyi sonuçlar verebilmesi nedeni ile Askadskii, Hoy ve VKH yöntemleri kullanılmıştır. Bu yöntemlere göre hesaplanan Koheziv Enerji Yoğunlukları mikotoksin türlerine göre sırasıyla aşağıda verilmiştir.

##### 3.1.1. AFLATOKSİN B<sub>1</sub>



Şekil 3.1. Aflatoksin B<sub>1</sub>'in Kimyasal Yapısı.

Mikotoksinlerin molekül yapıları, bu moleküllerde yer alan fonksiyonel gruplar ve bu grupların bağlanma şekilleri esas alınarak üç farklı yaklaşıma göre Koheziv Enerji Yoğunlukları hesaplanmış ve bu hesaplama sonuçları her bir yaklaşıma göre değerlendirilmiştir. Her bir yaklaşım içerisindeki büyüklüklerin sayısal değerleri izleme kolaylığı sağlayabilmesi için tablolar halinde gruplandırılmıştır.

#### ASKADSKİİ yöntemine göre Koheziv Enerji Yoğunluğu hesaplamaları;

Askadskii yöntemine göre çözünürlük parametresi hesaplanırken ilk önce bileşiklerin Koheziv Enerji Yoğunluğu ve Van Der Waals hacimleri hesaplanmıştır. Bu hesaplamalara göre bulunan Koheziv Enerji Yoğunlukları çalışmamızda kullanılan Aflatoksin ve Okratoksin yapıları için aşağıdaki tablolarda verilmiştir;

**Tablo 3.1.** Aflatoksin B<sub>1</sub>'in Koheziv Enerji Yoğunluğu (Askadskii).

Atomlar ve moleküller arası etkileşim türleri	$\sum_i E_i^*$ (cal/mol)
17 x C	17 x 550.7
12 x H	12 x 47.7
6 x O	6 x 142.6
4 x Dipol-dipol etkileşimi	4 x 1623
1 x Aromatik halka	1 x 713
2 x $\Delta E_o$ , halka	2 x 2430
TOPLAM	22 854.9

Yukarıdaki tabloda enerji değerleri cal/mol birimiyle verilmektedir ancak sonuç değer SI birim sistemine göre joule/mol (J/mol) birimine göre hesaplanmıştır.

$$\left[ \sum_i \Delta E_i^* \right] \text{Aflatoksin B}_1 = 22\,854.9 \text{ cal/mol} = 95\,533.5 \text{ J/mol}$$

Askadskii yaklaşımına göre molekülün Van Der Waals hacmi hesaplanmıştır. Bu yaklaşımı diğer yaklaşımlardan ayıran önemli bir fark, yapının molar hacmi yerine bu yaklaşımda yapının Van Der Waals hacminin bulunması ve/veya hesaplanmasıdır. Bir örnek üzerinde (Aflatoksin B<sub>1</sub>) Van Der Waals hacminin bulunması tüm adımlarıyla ayrıntılı olarak gösterilmiştir (Computational materials science of polymers, Andrey Aleksandrovich ASKADSKII, Tablo 3, Sayfa 19). Diğer örnekler için ayrıntılı hesaplama yerine sadece sonuç değerler verilecektir.

$$\left[ \sum_i \Delta^w V_i^* \right] \text{Aflatoksin B}_1 =$$

$$=C_{16}+C_{43}+C_7+C_{\text{hesaplanan}}+C_{19}+C_{20}+C_{20}+C_{18}+C_{49}+C_{19}+C_{20}+C_{15}+C_{15}+C_{46}+C_{11}+C_{11}+C_{41}+O_{130}+O_{130}+O_{130}+O_{139}+O_{139}+O_{130}+(H_{124} \times 12)$$

$$=13.1+16.2+8.7+15.3+8.4+11.6+11.6+12.7+15.7+8.4+11.6+9+9+12.5+12.8+12.8+20.3+2.7+2.7+2.7+5.8+5.8+2.7+(2 \times 12)$$

$$=256.1 \text{ \AA}^3$$

Hesaplanan  $\left[ \sum_i \Delta E_i^* \right]$  ve  $\left[ \sum_i \Delta^w V_i^* \right]$  değerleri Eşitlik 2.6'ya göre hesaplanmış ve

toplam çözünürlük parametresi  $\delta_i$   $24.88 \text{ (J/cm}^3\text{)}^{1/2}$  olarak bulunmuştur.

$$\delta_i^2 = \frac{\sum_i \Delta E_i^*}{N_A \sum_i \Delta^w V_i^*} = \frac{95533.5}{0.6023 \times 256.1} \Rightarrow \delta_i = 24.88 \text{ (J/cm}^3\text{)}^{1/2}$$

### Hoy yöntemine göre Koheziv Enerji Yoğunluğu hesaplamaları;

Genel bilgiler kısmında belirtildiği gibi, Koheziv Enerji Yoğunluğu hesaplamalarında kullanılan diğer bir yaklaşım da Hoy yaklaşımıdır. Bu yaklaşımda, toplam çözünürlük parametresi hesaplanırken önce çözünürlük parametre bileşenleri;  $\delta_p$ ,  $\delta_d$  ve  $\delta_h$  hesaplanır, ardından  $\delta_i$  bulunur. Aflatoksin B<sub>1</sub> için hesaplanan molar hacimleri, grup dağılım bileşenleri ve Lyderson düzeltme değerleri Tablo 3.2'de verilmiştir.

**Tablo 3.2.** Aflatoksin B<sub>1</sub>'in grup dağılım bileşenleri, molar hacimleri ve Lyderson düzeltme değerleri (Hoy).

Yapısal gruplar	F <sub>t,i</sub> (J.cm <sup>3</sup> ) <sup>1/2</sup> /mol	F <sub>p,i</sub> (J.cm <sup>3</sup> ) <sup>1/2</sup> /mol	V <sub>i</sub> (cm <sup>3</sup> /mol)	Δ <sup>(*)</sup> <sub>T,i</sub> -Δ <sup>(P)</sup> <sub>T,i</sub> -
2 x =CH-	2 x 249	2 x 59.5	2 x 13.18	2 x 0.018
2 x >CH-	2 x 176	0	2 x 9.56	2 x 0.012
5 x C <sub>ar</sub>	5 x 201	5 x 65	5 x 7.42	5 x 0.011
1 x CH <sub>ar</sub>	1 x 241	1 x 62.5	1 x 13.42	1 x 0.011
1 x -COO-	1 x 640	1 x 528	1 x 23.7	1 x 0.047
2 x =C<	2 x 173	2 x 63	2 x 7.18	0
1 x >C=O	1 x 538	1 x 525	1 x 17.3	1 x 0.040
2 x CH <sub>2</sub>	2 x 269	0	2 x 15.55	2 x 0.020
1 x CH <sub>3</sub>	1 x 303.5	0	1 x 21.55	1 x 0.023
3 x -O- ether	3 x 235	3 x 216	3 x 6.45	3 x 0.021
Aromatik				
yerdeğiştirme				
orto	1 x 20.2	1 x -13.3	0	0
3 x 5 üyeli				
halka	3 x 43	3 x 85	0	0
1 x 6 üyeli				
halka	1 x -48	1 x 61	0	0
TOPLAM	5267.7	2636.2	223.36	0.339

Yukarıda verilen tabloya göre toplam çözünürlük parametresi Tablo 2.4'de verilen eşitliklere göre hesaplanmış ve aşağıda verilen hesaplama adımlarından sonra toplam çözünürlük parametresi 24.82 (J/cm<sup>3</sup>)<sup>1/2</sup> olarak bulunmuştur.

$$\left(\frac{T_b}{T_{cr}}\right) = 0.567 + \Delta_T - \Delta_T^2 \text{ (Lyderson eşitliği)}$$

$$\left(\frac{T_b}{T_{cr}}\right) = 0.567 + 0.339 - 0.339^2 = 0.791079$$

$$\log \alpha = 3.39 \left( \frac{T_b}{T_{cr}} \right) - 0.1585 - \log V$$

$$\log \alpha = 3.39 \cdot 0.791079 - 0.1585 - \log 223.36 = 0.174252$$

$$\log \alpha = 0.174252 \rightarrow \alpha = 1.4936$$

$$\delta_i = \frac{F_i + B}{V} = \frac{5267.7 + 277}{223.36} = 24.82 \text{ (J/cm}^3\text{)}^{1/2}$$

Çözünürlük parametre bileşenleri;

$$\delta_p = \delta_i \left( \frac{1}{\alpha} \frac{F_p}{F_i + B} \right)^{1/2} = 24.82 \left( \frac{1}{1.4936} \times \frac{2636.2}{5267.7 + 277} \right)^{1/2} = 14.003 \text{ (J/cm}^3\text{)}^{1/2}$$

$$\delta_h = \delta_i \left( \frac{\alpha - 1}{\alpha} \right)^{1/2} = 24.82 \left( \frac{1.4936 - 1}{1.4936} \right)^{1/2} = 14.27 \text{ (J/cm}^3\text{)}^{1/2}$$

$$\delta_d = \delta_i^2 - \delta_p^2 - \delta_h^2 \text{ }^{1/2} = 24.82^2 - 14.003^2 - 14.27^2 \text{ }^{1/2} = 14.71 \text{ (J/cm}^3\text{)}^{1/2}$$

### **Hoftzyer ve Van Krevelen (VKH) yöntemine göre Koheziv Enerji Yoğunluğu hesaplamaları;**

Hoftzyer ve Van Krevelen (VKH) yöntemine göre Koheziv Enerji Yoğunluğu ve çözünürlük parametresi hesaplamasında önce  $F_{di}$ ,  $F_{pi}^2$  ve  $E_{hi}$  büyüklükleri hesaplanır ve ardından toplam çözünürlük parametresi  $\delta_i$  ve çözünürlük parametre bileşenlerinin hesabına geçilir. Yapının çözünürlük parametre bileşen grup dağılımları Tablo 3.3'de verilmiştir.

**Tablo 3.3.** Aflatoksin B<sub>1</sub>'in çözünürlük parametre bileşen grup dağılımları (VKH).

Yapısal Gruplar	$F_{di}$ (J <sup>1/2</sup> .cm <sup>3/2</sup> .mol <sup>-1</sup> )	$F_{pi}^2$ (J <sup>1/2</sup> .cm <sup>3/2</sup> .mol <sup>-1</sup> ) <sup>2</sup>	$E_{hi}$ (J/mol)
2 x =CH-	2 x 200	0	0
2 x >CH-	2 x 80	0	0
1 x -COO-	390	240100	7000
2 x =C<	2 x 70	0	0
1 x -CO-	290	592900	2000
2 x -CH <sub>2</sub> -	2 x 270	0	0
1 x -CH <sub>3</sub>	420	0	0
3 x -O-	3 x 100	3 x 160000	3 x 3000
4 x halka	4 x 190	0	0
1 x 6 üyeli aromatik halka	1270	12100	0
TOPLAM	4670	1325100	18000

Yukarıda verilen tabloya göre hesaplanan değerler sırasıyla, 2.25-2.26-2.27-2.28 eşitliklerinde kullanılarak  $\delta_t$  ve toplam çözünürlük bileşenleri hesaplanmış ve aşağıda verilmiştir;

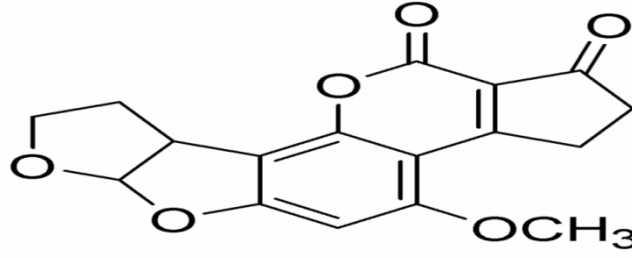
$$\delta_d = \frac{\sum F_{di}}{V} = \frac{4670}{223.36} = 20.91 \text{ (J/cm}^3\text{)}^{1/2}$$

$$\delta_p = \frac{\sqrt{\sum F_{pi}^2}}{V} = \frac{\sqrt{1325100}}{223.36} = 5.15 \text{ (J/cm}^3\text{)}^{1/2}$$

$$\delta_h = \frac{\sqrt{\sum E_{hi}}}{V} = \frac{\sqrt{18000}}{223.36} = 8.98 \text{ (J/cm}^3\text{)}^{1/2}$$

$$\delta_t = \sqrt{\delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_h^2} = \sqrt{20.91^2 + 5.15^2 + 8.98^2} = 23.33 \text{ (J/cm}^3\text{)}^{1/2}$$

### 3.1.2. AFLATOKSİN B<sub>2</sub>



Şekil 3.2. Aflatoksin B<sub>2</sub>'nin Kimyasal Yapısı.

#### ASKADSKİİ yöntemine göre Koheziv Enerji Yoğunluğu hesaplamaları;

Bu yöntemle göre Aflatoksin B<sub>2</sub>'nin Koheziv Enerji Yoğunlukları Tablo 3.4'de verilmiştir.

**Tablo 3.4.** Aflatoksin B<sub>2</sub>'nin Koheziv Enerji Yoğunluğu (Askadskii).

Atomlar ve moleküller arası etkileşim türleri	$\sum_i E_i^*$ (cal/mol)
17 x C	17 x 550.7
14 x H	14 x 47.7
6 x O	6 x 142.6
4 x Dipol-dipol etkileşimi	4 x 1623
1 x Aromatik halka	1 x 713
2 x $\Delta E$ o,halka	2 x 2430
TOPLAM	22 950.3

Yukarıdaki tabloda enerji değerleri cal/mol birimiyle verilmektedir ancak sonuç değer SI birim sistemine göre joule/mol (J/mol) birimine göre hesaplanmıştır.

$$\left[ \sum_i \Delta E_i^* \right] \text{Aflatoksin B}_2 = 22\,950.3 \text{ cal/mol} = 95\,932.3 \text{ J/mol}$$

Yapının Van Der Waals hacmi, Aflatoksin B<sub>1</sub>'de ayrıntılı olarak verdiğimiz gibi hesaplanmış ve bulunan değer aşağıda verilmiştir.

$$\left[ \sum_i \Delta^w V_i^* \right] \text{Aflatoksin B}_2 = 259.8 \text{ \AA}^3$$

Hesaplanan  $\left[ \sum_i \Delta E_i^* \right]$  ve  $\left[ \sum_i \Delta^w V_i^* \right]$  değerleri Eşitlik 2.6'ya göre hesaplanmış ve

toplam çözünürlük parametresi  $\delta_t$   $24.76 \text{ (J/cm}^3\text{)}^{1/2}$  olarak bulunmuştur.

$$\delta_t^2 = \frac{\sum_i \Delta E_i^*}{N_A \sum_i \Delta^w V_i^*} = \frac{95932.3}{0.6023 \times 259.8} \Rightarrow \delta_t = 24.76 \text{ (J/cm}^3\text{)}^{1/2}$$

### Hoy yöntemine göre Koheziv Enerji Yoğunluğu hesaplamaları;

Hesaplanan molar hacimleri, grup dağılım bileşenleri ve Lyderson düzeltme değerleri aşağıdaki tabloda verilmiştir.

**Tablo 3.5.** Aflatoksin B<sub>2</sub>'nin grup dağılım bileşenleri, molar hacimleri ve Lyderson düzeltme değerleri (Hoy).

Yapısal gruplar	F <sub>t,i</sub> (J.cm <sup>3</sup> ) <sup>1/2</sup> /mol	F <sub>p,i</sub> (J.cm <sup>3</sup> ) <sup>1/2</sup> /mol	V <sub>i</sub> (cm <sup>3</sup> /mol)	$\Delta_{T,i}^{(*)} - \Delta_{T,i}^{(P)}$ -
2 x >CH-	2 x 176	0	2 x 9.56	2 x 0.012
5 x C <sub>ar</sub>	5 x 201	5 x 65	5 x 7.42	5 x 0.011
1 x CH <sub>ar</sub>	1 x 241	1 x 62.5	1 x 13.42	1 x 0.011
1 x -COO-	1 x 640	1 x 528	1 x 23.7	1 x 0.047
2 x =C<	2 x 173	2 x 63	2 x 7.18	0
1 x >C=O	1 x 538	1 x 525	1 x 17.3	1 x 0.040
4 x CH <sub>2</sub>	4 x 269	0	4 x 15.55	4 x 0.020
1 x CH <sub>3</sub>	1 x 303.5	0	1 x 21.55	1 x 0.023
3 x -O- ether	3 x 235	3 x 216	3 x 6.45	3 x 0.021
Aromatik				
yerdeğiştirme				
orto	1 x 20.2	1 x -13.3	0	0
3 x 5 üyeli halka	3 x 43	3 x 85	0	0
1 x 6 üyeli halka	1 x -48	1 x 61	0	0
TOPLAM	5307.7	2517.2	228.1	0.343



Yukarıda verilen tabloya göre toplam çözünürlük parametresi Tablo 2.4'de verilen eşitliklere göre hesaplanmış ve aşağıda verilen hesaplama adımlarından sonra toplam çözünürlük parametresi  $24.48 \text{ (J/cm}^3\text{)}^{1/2}$  olarak bulunmuştur.

$$\left(\frac{T_b}{T_{cr}}\right) = 0.567 + \Delta_r - \Delta_r^2 \text{ (Lyderson eşitliği)}$$

$$\left(\frac{T_b}{T_{cr}}\right) = 0.567 + 0.343 - 0.343^2 = 0.7924$$

$$\log \alpha = 3.39 \left(\frac{T_b}{T_{cr}}\right) - 0.1585 - \log V$$

$$\log \alpha = 3.39 \cdot 0.7924 - 0.1585 - \log 228.1 = 0.1694$$

$$\log \alpha = 0.1694 \rightarrow \alpha = 1.48$$

$$\delta_i = \frac{F_i + B}{V} = \frac{5307.7 + 277}{228.1} = 24.48 \text{ (J/cm}^3\text{)}^{1/2}$$

Çözünürlük parametre bileşenleri;

$$\delta_p = \delta_i \left(\frac{1}{\alpha} \frac{F_p}{F_i + B}\right)^{1/2} = 24.48 \left(\frac{1}{1.48} \times \frac{2517.2}{5307.7 + 277}\right)^{1/2} = 13.51 \text{ (J/cm}^3\text{)}^{1/2}$$

$$\delta_h = \delta_i \left(\frac{\alpha - 1}{\alpha}\right)^{1/2} = 24.48 \left(\frac{1.48 - 1}{1.48}\right)^{1/2} = 13.94 \text{ (J/cm}^3\text{)}^{1/2}$$

$$\delta_d = \delta_i^2 - \delta_p^2 - \delta_h^2 \text{ }^{1/2} = 24.48^2 - 13.51^2 - 13.94^2 \text{ }^{1/2} = 14.91 \text{ (J/cm}^3\text{)}^{1/2}$$

**Hoftzyer ve Van Krevelen (VKH) yöntemine göre Koheziv Enerji Yoğunluğu hesaplamaları;**

Yapının çözünürlük parametre bileşen grup dağılımları Tablo 3.6'da verilmiştir.

**Tablo 3.6.** Aflatoksin B<sub>2</sub>'nin çözünürlük parametre bileşen grup dağılımları (VKH).

Yapısal Gruplar	$F_{di}$ (J <sup>1/2</sup> .cm <sup>3/2</sup> .mol <sup>-1</sup> )	$F_{pi}^2$ (J <sup>1/2</sup> .cm <sup>3/2</sup> .mol <sup>-1</sup> ) <sup>2</sup>	$E_{hi}$ (J/mol)
2 x >CH-	2 x 80	0	0
1 x -COO-	390	240100	7000
2 x =C<	2 x 70	0	0
1 x -CO-	290	592900	2000
4 x -CH <sub>2</sub> -	4 x 270	0	0
1 x -CH <sub>3</sub>	420	0	0
3 x -O-	3 x 100	3 x 160000	3 x 3000
4 x halka	4 x 190	0	0
1 x 6 üyeli aromatik halka	1270	12100	0
TOPLAM	4810	1325100	18000

Yukarıda verilen tabloya göre hesaplanan değerler sırasıyla, 2.25-2.26-2.27-2.28 eşitliklerinde kullanılarak  $\delta_t$  ve toplam çözünürlük bileşenleri hesaplanmış ve aşağıda verilmiştir;

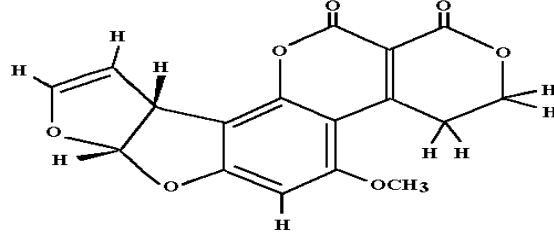
$$\delta_d = \frac{\sum F_{di}}{V} = \frac{4810}{228.1} = 21.09 \text{ (J/cm}^3\text{)}^{1/2}$$

$$\delta_p = \frac{\sqrt{\sum F_{pi}^2}}{V} = \frac{\sqrt{1325100}}{228.1} = 5.047 \text{ (J/cm}^3\text{)}^{1/2}$$

$$\delta_h = \frac{\sqrt{\sum E_{hi}}}{V} = \frac{\sqrt{18000}}{228.1} = 8.88 \text{ (J/cm}^3\text{)}^{1/2}$$

$$\delta_t = \sqrt{\delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_h^2} = \sqrt{21.09^2 + 5.047^2 + 8.88^2} = 23.43 \text{ (J/cm}^3\text{)}^{1/2}$$

### 3.1.3. AFLATOKSİN G<sub>1</sub>



Şekil 3.3. Aflatoksin G<sub>1</sub>'in Kimyasal Yapısı.

#### ASKADSKİİ yöntemine göre Koheziv Enerji Yoğunluğu hesaplamaları;

Bu yöntemle göre Aflatoksin G<sub>1</sub>'in Koheziv Enerji Yoğunlukları Tablo 3.7'de verilmiştir.

**Tablo 3.7.** Aflatoksin G<sub>1</sub>'in Koheziv Enerji Yoğunluğu (Askadskii).

Atomlar ve moleküller arası etkileşim türleri	$\sum_i E_i^*$ (cal/mol)
17 x C	17 x 550.7
12 x H	12 x 47.7
7 x O	7 x 142.6
4 x Dipol-dipol etkileşimi	4 x 1623
1 x Aromatik halka	1 x 713
2 x $\Delta E$ o,cycle	2 x 2430
TOPLAM	22 997.5

Yukarıdaki tabloda enerji değerleri cal/mol birimiyle verilmektedir ancak sonuç değer SI birim sistemine göre joule/mol (J/mol) birimine göre hesaplanmıştır.

$$\left[ \sum_i \Delta E_i^* \right] \text{Aflatoksin G}_1 = 22997.5 \text{ cal/mol} = 96129.55 \text{ J/mol}$$

Yapının Van Der Waals hacmi, Aflatoksin B<sub>1</sub>'de ayrıntılı olarak verdiğimiz gibi hesaplanmış ve bulunan değer aşağıda verilmiştir.

$$\left[ \sum_i \Delta^w V_i^* \right] \text{Aflatoksin G}_1 = 265.4 \text{ \AA}^3$$

Hesaplanan  $\left[ \sum_i \Delta E_i^* \right]$  ve  $\left[ \sum_i \Delta^w V_i^* \right]$  değerleri Eşitlik 2.6'ya göre hesaplanmış

ve toplam çözünürlük parametresi  $\delta_i$   $24.52 \text{ (J/cm}^3\text{)}^{1/2}$  olarak bulunmuştur.

$$\delta_i^2 = \frac{\sum_i \Delta E_i^*}{N_A \sum_i \Delta^w V_i^*} = \frac{96129.55}{0.6023 \times 265.4} \Rightarrow \delta_i = 24.52 \text{ (J/cm}^3\text{)}^{1/2}$$

### Hoy yöntemine göre Koheziv Enerji Yoğunluğu hesaplamaları;

Hesaplanan molar hacimleri, grup dağılım bileşenleri ve Lyderson düzeltme değerleri aşağıdaki tablolarda verilmiştir.

**Tablo 3.8.** Aflatoksin G<sub>1</sub>'in grup dağılım bileşenleri, molar hacimleri ve Lyderson düzeltme değerleri (Hoy).

Yapısal gruplar	F <sub>t,i</sub> (J.cm <sup>3</sup> ) <sup>1/2</sup> /mol	F <sub>p,i</sub> (J.cm <sup>3</sup> ) <sup>1/2</sup> /mol	V <sub>i</sub> (cm <sup>3</sup> /mol)	$\Delta^{(*)}_{T,i} - \Delta^{(P)}_{T,i}$ -
2 x =CH-	2 x 249	2 x 59.5	2 x 13.18	2 x 0.018
2 x >CH-	2 x 176	0	2 x 9.56	2 x 0.012
5 x C <sub>ar</sub>	5 x 201	5 x 65	5 x 7.42	5 x 0.011
1 x CH <sub>ar</sub>	1 x 241	1 x 62.5	1 x 13.42	1 x 0.011
2 x -COO-	2 x 640	2 x 528	2 x 23.7	2 x 0.047
2 x =C<	2 x 173	2 x 63	2 x 7.18	0
2 x CH <sub>2</sub>	2 x 269	0	2 x 15.55	2 x 0.020
1 x CH <sub>3</sub>	1 x 303.5	0	1 x 21.55	1 x 0.023
3 x -O- ether	3 x 235	3 x 216	3 x 6.45	3 x 0.021
Aromatik				
yerdeğiştirme				
orto	1 x 20.2	1 x -13.3	0	0
3 x 5 üyeli				
halka	3 x 43	3 x 85	0	0
1 x 6 üyeli				
halka	1 x -48	1 x 61	0	0
TOPLAM	5369.7	2639.2	229.76	0.346

Yukarıda verilen tabloya göre toplam çözünürlük parametresi Tablo 2.4'de verilen eşitliklere göre hesaplanmış ve aşağıda verilen hesaplama adımlarından sonra toplam çözünürlük parametresi  $24.58 \text{ (J/cm}^3\text{)}^{1/2}$  olarak bulunmuştur.

$$\left(\frac{T_b}{T_{cr}}\right) = 0.567 + \Delta_T - \Delta_T^2 \text{ (Lyderson eşitliği)}$$

$$\left(\frac{T_b}{T_{cr}}\right) = 0.567 + 0.346 - 0.346^2 = 0.793284$$

$$\log \alpha = 3.39 \left(\frac{T_b}{T_{cr}}\right) - 0.1585 - \log V$$

$$\log \alpha = 3.39 \cdot 0.793284 - 0.1585 - \log 229.76 = 0.16945$$

$$\log \alpha = 0.16945 \rightarrow \alpha = 1.477$$

$$\delta_t = \frac{F_t + B}{V} = \frac{5369.7 + 277}{229.76} = 24.58 \text{ (J/cm}^3\text{)}^{1/2}$$

Çözünürlük parametre bileşenleri;

$$\delta_p = \delta_t \left(\frac{1}{\alpha} \frac{F_p}{F_t + B}\right)^{1/2} = 24.58 \left(\frac{1}{1.477} \times \frac{2639.2}{5369.7 + 277}\right)^{1/2} = 13.83 \text{ (J/cm}^3\text{)}^{1/2}$$

$$\delta_h = \delta_t \left(\frac{\alpha - 1}{\alpha}\right)^{1/2} = 24.58 \left(\frac{1.477 - 1}{1.477}\right)^{1/2} = 13.97 \text{ (J/cm}^3\text{)}^{1/2}$$

$$\delta_d = \delta_t^2 - \delta_p^2 - \delta_h^2 \text{ }^{1/2} = 24.58^2 - 13.83^2 - 13.97^2 \text{ }^{1/2} = 14.76 \text{ (J/cm}^3\text{)}^{1/2}$$

**Hoftzyer ve Van Krevelen (VKH) yöntemine göre Koheziv Enerji Yoğunluğu hesaplamaları;**

Yapının çözünürlük parametre bileşen grup dağılımları Tablo 3.9'da verilmiştir.

**Tablo 3.9.** Aflatoksin G<sub>1</sub>'in çözünürlük parametre bileşen grup dağılımları (VKH).

Yapısal Gruplar	$F_{di}$ (J <sup>1/2</sup> .cm <sup>3/2</sup> .mol <sup>-1</sup> )	$F_{pi}^2$ (J <sup>1/2</sup> .cm <sup>3/2</sup> .mol <sup>-1</sup> ) <sup>2</sup>	$E_{hi}$ (J/mol)
2 x =CH-	2 x 200	0	0
2 x >CH-	2 x 80	0	0
2 x -COO-	2 x 390	2 x 240100	2 x 7000
2 x =C<	2 x 70	0	0
2 x -CH <sub>2</sub> -	2 x 270	0	0
1 x -CH <sub>3</sub>	420	0	0
3 x -O-	3 x 100	3 x 160000	3 x 3000
4 x halka	4 x 190	0	0
1 x 6 üyeli aromatik halka	1270	12100	0
TOPLAM	4770	972300	23000

Yukarıda verilen tabloya göre hesaplanan değerler sırasıyla, 2.25-2.26-2.27-2.28 eşitliklerinde kullanılarak  $\delta_t$  ve toplam çözünürlük bileşenleri hesaplanmış ve aşağıda verilmiştir;

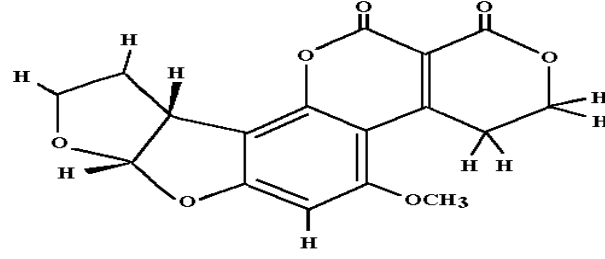
$$\delta_d = \frac{\sum F_{di}}{V} = \frac{4770}{229.76} = 20.76 \text{ (J/cm}^3\text{)}^{1/2}$$

$$\delta_p = \frac{\sqrt{\sum F_{pi}^2}}{V} = \frac{\sqrt{972300}}{229.76} = 4.29 \text{ (J/cm}^3\text{)}^{1/2}$$

$$\delta_h = \frac{\sqrt{\sum E_{hi}}}{V} = \frac{\sqrt{23000}}{229.76} = 10.01 \text{ (J/cm}^3\text{)}^{1/2}$$

$$\delta_t = \sqrt{\delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_h^2} = \sqrt{20.76^2 + 4.29^2 + 10.01^2} = 23.44 \text{ (J/cm}^3\text{)}^{1/2}$$

### 3.1.4. AFLATOKSİN G<sub>2</sub>



Şekil 3.4. Aflatoksin G<sub>2</sub>'nin Kimyasal Yapısı.

**ASKADSKİİ yöntemine göre Koheziv Enerji Yoğunluğu hesaplamaları;**

Bu yöntemle göre Aflatoksin G<sub>2</sub>'nin Koheziv Enerji Yoğunlukları Tablo 3.10'da verilmiştir.

**Tablo 3.10.** Aflatoksin G<sub>2</sub>'nin Koheziv Enerji Yoğunluğu (Askadskii).

Atomlar ve moleküller arası etkileşim türleri	$\sum_i E_i^*$ (cal/mol)
17 x C	17 x 550.7
14 x H	14 x 47.7
7 x O	7 x 142.6
4 x Dipol-dipol etkileşimi	4 x 1623
1 x Aromatik halka	1 x 713
2 x $\Delta E$ o,halka	2 x 2430
TOPLAM	23092.9

Yukarıdaki tabloda enerji değerleri cal/mol birimiyle verilmektedir ancak sonuç değer SI birim sistemine göre joule/mol (J/mol) birimine göre hesaplanmıştır.

$$\left[ \sum_i \Delta E_i^* \right] \text{Aflatoksin G}_2 = 23092.9 \text{ cal/mol} = 96528.32 \text{ J/mol}$$

Yapının Van Der Waals hacmi, Aflatoksin B<sub>1</sub>'de ayrıntılı olarak verdiğimiz gibi hesaplanmış ve bulunan değer aşağıda verilmiştir.

$$\left[ \sum_i \Delta^w V_i^* \right] \text{Aflatoksin G}_2 = 269.1 \text{ \AA}^3$$

Hesaplanan  $\left[ \sum_i \Delta E_i^* \right]$  ve  $\left[ \sum_i \Delta^w V_i^* \right]$  değerleri Eşitlik 2.6'ya göre hesaplanmış

ve toplam çözünürlük parametresi  $\delta_t$   $24.40 \text{ (J/cm}^3\text{)}^{1/2}$  olarak bulunmuştur.

$$\delta_t^2 = \frac{\sum_i \Delta E_i^*}{N_A \sum_i \Delta^w V_i^*} = \frac{96528.32}{0.6023 \times 269.1} \Rightarrow \delta_t = 24.40 \text{ (J/cm}^3\text{)}^{1/2}$$

### Hoy yöntemine göre Koheziv Enerji Yoğunluğu hesaplamaları;

Hesaplanan molar hacimleri, grup dağılım bileşenleri ve Lyderson düzeltme değerleri aşağıdaki tabloda verilmiştir.

**Tablo 3.11.** Aflatoksin G<sub>2</sub>'nin grup dağılım bileşenleri, molar hacimleri ve Lyderson düzeltme değerleri (Hoy).

Yapısal gruplar	F <sub>t,i</sub> (J.cm <sup>3</sup> ) <sup>1/2</sup> /mol	F <sub>p,i</sub> (J.cm <sup>3</sup> ) <sup>1/2</sup> /mol	V <sub>i</sub> (cm <sup>3</sup> /mol)	$\Delta_{T,i}^{(*)} - \Delta_{T,i}^{(P)}$ -
2 x >CH-	2 x 176	0	2 x 9.56	2 x 0.012
5 x C <sub>ar</sub>	5 x 201	5 x 65	5 x 7.42	5 x 0.011
1 x CH <sub>ar</sub>	1 x 241	1 x 62.5	1 x 13.42	1 x 0.011
2 x -COO-	2 x 640	2 x 528	2 x 23.7	2 x 0.047
2 x =C<	2 x 173	2 x 63	2 x 7.18	0
4 x CH <sub>2</sub>	4 x 269	0	4 x 15.55	4 x 0.020
1 x CH <sub>3</sub>	1 x 303.5	0	1 x 21.55	1 x 0.023
3 x -O- ether	3 x 235	3 x 216	3 x 6.45	3 x 0.021
Aromatik				
yerdeğiştirme				
orto	1 x 20.2	1 x -13.3	0	0
3 x 5 üyeli				
halka	3 x 43	3 x 85	0	0
1 x 6 üyeli				
halka	1 x -48	1 x 61	0	0
TOPLAM	5409.7	2520.2	234.5	0.350



Yukarıda verilen tabloya göre toplam çözünürlük parametresi Tablo 2.4'de verilen eşitliklere göre hesaplanmış ve aşağıda verilen hesaplama adımlarından sonra toplam çözünürlük parametresi  $24.25 \text{ (J/cm}^3\text{)}^{1/2}$  olarak bulunmuştur.

$$\left(\frac{T_b}{T_{cr}}\right) = 0.567 + \Delta_r - \Delta_r^2 \text{ (Lyderson eşitliği)}$$

$$\left(\frac{T_b}{T_{cr}}\right) = 0.567 + 0.35 - 0.35^2 = 0.7945$$

$$\log \alpha = 3.39 \left(\frac{T_b}{T_{cr}}\right) - 0.1585 - \log V$$

$$\log \alpha = 3.39 \cdot 0.7945 - 0.1585 - \log 234.4 = 0.164$$

$$\log \alpha = 0.164 \rightarrow \alpha = 1.46$$

$$\delta_t = \frac{F_t + B}{V} = \frac{5409.7 + 277}{234.5} = 24.25 \text{ (J/cm}^3\text{)}^{1/2}$$

Çözünürlük parametre bileşenleri;

$$\delta_p = \delta_t \left(\frac{1}{\alpha} \frac{F_p}{F_t + B}\right)^{1/2} = 24.25 \left(\frac{1}{1.46} \times \frac{2520.2}{5409.7 + 277}\right)^{1/2} = 13.36 \text{ (J/cm}^3\text{)}^{1/2}$$

$$\delta_h = \delta_t \left(\frac{\alpha - 1}{\alpha}\right)^{1/2} = 24.25 \left(\frac{1.46 - 1}{1.46}\right)^{1/2} = 13.61 \text{ (J/cm}^3\text{)}^{1/2}$$

$$\delta_d = \delta_t^2 - \delta_p^2 - \delta_h^2 \text{ }^{1/2} = 24.25^2 - 13.36^2 - 13.61^2 \text{ }^{1/2} = 14.98 \text{ (J/cm}^3\text{)}^{1/2}$$

**Hoftzyer ve Van Krevelen (VKH) yöntemine göre Koheziv Enerji Yoğunluğu hesaplamaları;**

Yapının çözünürlük parametre bileşen grup dağılımları Tablo 3.12’de verilmiştir.

**Tablo 3.12.** Aflatoksin G<sub>2</sub>’nin çözünürlük parametre bileşen grup dağılımları (VKH).

Yapısal Gruplar	$F_{di}$ (J <sup>1/2</sup> .cm <sup>3/2</sup> .mol <sup>-1</sup> )	$F_{pi}^2$ (J <sup>1/2</sup> .cm <sup>3/2</sup> .mol <sup>-1</sup> ) <sup>2</sup>	$E_{hi}$ (J/mol)
2 x >CH-	2 x 80	0	0
2 x -COO-	2 x390	2 x 240100	2 x 7000
2 x =C<	2 x 70	0	0
4 x -CH <sub>2</sub> -	4 x 270	0	0
1 x -CH <sub>3</sub>	420	0	0
3 x -O-	3 x 100	3 x 160000	3 x 3000
4 x halka	4 x 190	0	0
1 x 6 üyeli aromatik halka	1270	12100	0
TOPLAM	4910	972300	23000

Yukarıda verilen tabloya göre hesaplanan değerler sırasıyla, 2.25-2.26-2.27-2.28 eşitliklerinde kullanılarak  $\delta_t$  ve toplam çözünürlük bileşenleri hesaplanmış ve aşağıda verilmiştir;

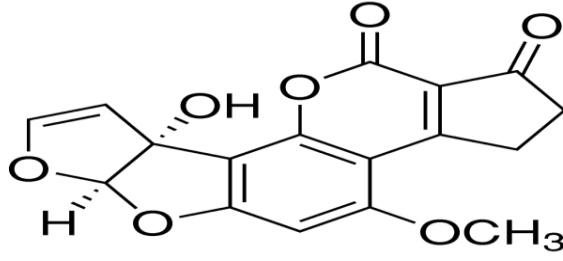
$$\delta_d = \frac{\sum F_{di}}{V} = \frac{4910}{234.5} = 20.94 \text{ (J/cm}^3\text{)}^{1/2}$$

$$\delta_p = \frac{\sqrt{\sum F_{pi}^2}}{V} = \frac{\sqrt{972300}}{234.5} = 4.20 \text{ (J/cm}^3\text{)}^{1/2}$$

$$\delta_h = \frac{\sqrt{\sum E_{hi}}}{V} = \frac{\sqrt{23000}}{234.5} = 9.9 \text{ (J/cm}^3\text{)}^{1/2}$$

$$\delta_t = \sqrt{\delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_h^2} = \sqrt{20.94^2 + 4.20^2 + 9.9^2} = 23.54 \text{ (J/cm}^3\text{)}^{1/2}$$

### 3.1.5. AFLATOKSİN M<sub>1</sub>



Şekil 3.5. Aflatoksin M<sub>1</sub>'in Kimyasal Yapısı.

#### ASKADSKİİ yöntemine göre Koheziv Enerji Yoğunluğu hesaplamaları;

Bu yöntemle göre Aflatoksin M<sub>1</sub>'in Koheziv Enerji Yoğunlukları Tablo 3.13'de verilmiştir.

**Tablo 3.13** Aflatoksin M<sub>1</sub>'in Koheziv Enerji Yoğunluğu (Askadskii).

Atomlar ve moleküller arası etkileşim türleri	$\sum_i E_i^*$ (cal/mol)
17 x C	17 x 550.7
12 x H	12 x 47.7
7 x O	7 x 142.6
4 x Dipol-dipol etkileşimi	4 x 1623
1 x Aromatik halka	1 x 713
2 x $\Delta E$ o,cycle	2 x 2430
1 x Hidrojen bağı $\Delta E_h$	3929
TOPLAM	26 926.5

Yukarıdaki tabloda enerji değerleri cal/mol birimiyle verilmektedir ancak sonuç değer SI birim sistemine göre joule/mol (J/mol) birimine göre hesaplanmıştır.

$$\left[ \sum_i \Delta E_i^* \right] \text{Aflatoksin M}_1 = 26\,926.5 \text{ cal/mol} = 112\,552.7 \text{ J/mol}$$

Yapının Van Der Waals hacmi, Aflatoksin B<sub>1</sub>'de ayrıntılı olarak verdiğimiz gibi hesaplanmış ve bulunan değer aşağıda verilmiştir.

$$\left[ \sum_i \Delta^w V_i^* \right] \text{Aflatoksin M}_1 = 263.77 \text{ \AA}^3$$

Hesaplanan  $\left[ \sum_i \Delta E_i^* \right]$  ve  $\left[ \sum_i \Delta^w V_i^* \right]$  değerleri Eşitlik 2.6'ya göre hesaplanmış

ve toplam çözünürlük parametresi  $\delta_i$   $26.62 \text{ (J/cm}^3\text{)}^{1/2}$  olarak bulunmuştur.

$$\delta_i^2 = \frac{\sum_i \Delta E_i^*}{N_A \sum_i \Delta^w V_i^*} = \frac{112552.7}{0.6023 \times 263.77} \Rightarrow \delta_i = 26.62 \text{ (J/cm}^3\text{)}^{1/2}$$

### Hoy yöntemine göre Koheziv Enerji Yoğunluğu hesaplamaları;

Hesaplanan molar hacimleri, grup dağılım bileşenleri ve Lyderson düzeltme değerleri aşağıdaki tabloda verilmiştir.

**Tablo 3.14.** Aflatoksin M<sub>1</sub>'in grup dağılım bileşenleri, molar hacimleri ve Lyderson düzeltme değerleri (Hoy).

Yapısal gruplar	F <sub>t,i</sub> (J.cm <sup>3</sup> ) <sup>1/2</sup> /mol	F <sub>p,i</sub> (J.cm <sup>3</sup> ) <sup>1/2</sup> /mol	V <sub>i</sub> (cm <sup>3</sup> /mol)	$\Delta_{T,i}^{(*)} - \Delta_{T,i}^{(P)}$ -
2 x =CH-	2 x 249	2 x 59.5	2 x 13.18	2 x 0.018
1 x >CH-	1 x 176	0	1 x 9.56	1 x 0.012
1 x >C<	1 x 65.5	0	1 x 3.56	0
5 x C <sub>ar</sub>	5 x 201	5 x 65	5 x 7.42	5 x 0.011
1 x CH <sub>ar</sub>	1 x 241	1 x 62.5	1 x 13.42	1 x 0.011
1 x -COO-	1 x 640	1 x 528	1 x 23.7	1 x 0.047
2 x =C<	2 x 173	2 x 63	2 x 7.18	0
1 x >C=O	1 x 538	1 x 525	1 x 17.3	1 x 0.040
2 x CH <sub>2</sub>	2 x 269	0	2 x 15.55	2 x 0.020
1 x CH <sub>3</sub>	1 x 303.5	0	1 x 21.55	1 x 0.023
3 x -O- ether	3 x 235	3 x 216	3 x 6.45	3 x 0.021
Aromatik				
verdeğiştirme	1 x 20.2	1 x -13.3	0	0
3 x 5 üyeli halka	3 x 43	3 x 85	0	0
1 x 6 üyeli halka	1 x -48	1 x 61	0	0
1 x -OH birincil	1 x 675	1 x 675	1 x 12.45	1 x 0.082
TOPLAM	5832.2	3311.2	229.81	0.409

Yukarıda verilen tabloya göre toplam çözünürlük parametresi Tablo 2.4'de verilen eşitliklere göre hesaplanmış ve aşağıda verilen hesaplama adımlarından sonra toplam çözünürlük parametresi  $26.58 \text{ (J/cm}^3\text{)}^{1/2}$  olarak bulunmuştur.

$$\left(\frac{T_b}{T_{cr}}\right) = 0.567 + \Delta_T - \Delta_T^2 \text{ (Lyderson eşitliği)}$$

$$\left(\frac{T_b}{T_{cr}}\right) = 0.567 + 0.409 - 0.409^2 = 0.8087$$

$$\log \alpha = 3.39 \left(\frac{T_b}{T_{cr}}\right) - 0.1585 - \log V$$

$$\log \alpha = 3.39 \cdot 0.8087 - 0.1585 - \log 229.81 = 0.2217$$

$$\log \alpha = 0.2217 \rightarrow \alpha = 1.66$$

$$\delta_t = \frac{F_t + B}{V} = \frac{5832.2 + 277}{229.81} = 26.58 \text{ (J/cm}^3\text{)}^{1/2}$$

Çözünürlük parametre bileşenleri;

$$\delta_p = \delta_t \left(\frac{1}{\alpha} \frac{F_p}{F_t + B}\right)^{1/2} = 26.58 \left(\frac{1}{1.66} \times \frac{3311.2}{5832.2 + 277}\right)^{1/2} = 15.19 \text{ (J/cm}^3\text{)}^{1/2}$$

$$\delta_h = \delta_t \left(\frac{\alpha - 1}{\alpha}\right)^{1/2} = 26.58 \left(\frac{1.66 - 1}{1.66}\right)^{1/2} = 16.76 \text{ (J/cm}^3\text{)}^{1/2}$$

$$\delta_d = \delta_t^2 - \delta_p^2 - \delta_h^2 \text{ }^{1/2} = 26.58^2 - 15.19^2 - 16.76^2 \text{ }^{1/2} = 13.96 \text{ (J/cm}^3\text{)}^{1/2}$$

**Hoftyzer ve Van Krevelen (VKH) yöntemine göre Koheziv Enerji Yoğunluğu hesaplamaları;**

Yapının çözünürlük parametre bileşen grup dağılımları Tablo 3.15’de verilmiştir.

**Tablo 3.15.** Aflatoksin M<sub>1</sub>’in çözünürlük parametre bileşen grup dağılımları (VKH).

Yapısal Gruplar	$F_{di}$ (J <sup>1/2</sup> .cm <sup>3/2</sup> .mol <sup>-1</sup> )	$F_{pi}^2$ (J <sup>1/2</sup> .cm <sup>3/2</sup> .mol <sup>-1</sup> ) <sup>2</sup>	$E_{hi}$ (J/mol)
2 x =CH-	2 x 200	0	0
1 x >CH-	1 x 80	0	0
1 x >C<	1 x -70	0	0
1 x -COO-	1 x 390	240100	7000
1 x -CO-	1 x 290	592900	2000
2 x =C<	2 x 70	0	0
2 x -CH <sub>2</sub> -	2 x 270	0	0
1 x -CH <sub>3</sub>	1 x 420	0	0
3 x -O-	3 x 100	3 x 160000	3 x 3000
1 x -OH	1 x 210	250000	20000
4 x halka	4 x 190	0	0
1 x 6 üyeli aromatik halka	1270	12100	0
TOPLAM	4730	1575100	38000

Yukarıda verilen tabloya göre hesaplanan değerler sırasıyla, 2.25-2.26-2.27-2.28 eşitliklerinde kullanılarak  $\delta_t$  ve toplam çözünürlük bileşenleri hesaplanmış ve aşağıda verilmiştir;

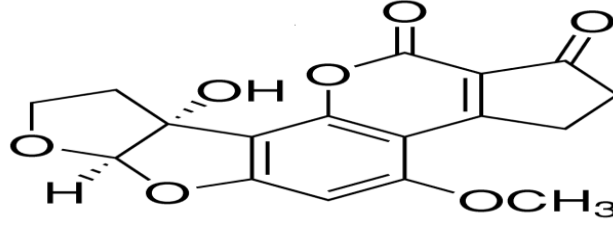
$$\delta_d = \frac{\sum F_{di}}{V} = \frac{4730}{229,81} = 20.58 \text{ (J/cm}^3\text{)}^{1/2}$$

$$\delta_p = \frac{\sqrt{\sum F_{pi}^2}}{V} = \frac{\sqrt{1575100}}{229,81} = 5.46 \text{ (J/cm}^3\text{)}^{1/2}$$

$$\delta_h = \frac{\sqrt{\sum E_{hi}}}{V} = \frac{\sqrt{38000}}{229.81} = 12.86 \text{ (J/cm}^3\text{)}^{1/2}$$

$$\delta_t = \sqrt{\delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_h^2} = \sqrt{20.58^2 + 5.46^2 + 12.86^2} = 24.87 \text{ (J/cm}^3\text{)}^{1/2}$$

### 3.1.6. AFLATOKSİN M<sub>2</sub>



Şekil 3.6. Aflatoksin M<sub>2</sub>'nin Kimyasal Yapısı.

#### ASKADSKİİ yöntemine göre Koheziv Enerji Yoğunluğu hesaplamaları;

Bu yöntemle göre Aflatoksin M<sub>2</sub>'nin Koheziv Enerji Yoğunlukları Tablo 3.16'da verilmiştir.

**Tablo 3.16.** Aflatoksin M<sub>2</sub>'nin Koheziv Enerji Yoğunluğu (Askadskii).

Atomlar ve moleküller arası etkileşim türleri	$\sum_i E_i^*$ (cal/mol)
17 x C	17 x 550.7
14 x H	14 x 47.7
7 x O	7 x 142.6
4 x Dipol-dipol etkileşimi	4 x 1623
1 x Aromatik halka	1 x 713
2 x $\Delta E_{o,cycle}$	2 x 2430
1 x Hidrojen bağı $\Delta E_h$	3929
TOPLAM	27 021.9

Yukarıdaki tabloda enerji değerleri cal/mol birimiyle verilmektedir ancak sonuç değer SI birim sistemine göre joule/mol (J/mol) birimine göre hesaplanmıştır.

$$\left[ \sum_i \Delta E_i^* \right] \text{Aflatoksin M}_2 = 27021.9 \text{ cal/mol} = 112951.5 \text{ J/mol}$$

Yapının Van Der Waals hacmi, Aflatoksin B<sub>1</sub>'de ayrıntılı olarak verdiğimiz gibi hesaplanmış ve bulunan değer aşağıda verilmiştir.

$$\left[ \sum_i \Delta^w V_i^* \right] \text{Aflatoksin M}_2 = 267.47 \text{ \AA}^3$$

Hesaplanan  $\left[ \sum_i \Delta E_i^* \right]$  ve  $\left[ \sum_i \Delta^w V_i^* \right]$  değerleri Eşitlik 2.6'ya göre hesaplanmış

ve toplam çözünürlük parametresi  $\delta_i$   $26.48 \text{ (J/cm}^3\text{)}^{1/2}$  olarak bulunmuştur.

$$\delta_i^2 = \frac{\sum_i \Delta E_i^*}{N_A \sum_i \Delta^w V_i^*} = \frac{112951.5}{0.6023 \times 267.47} \Rightarrow \delta_i = 26.48 \text{ (J/cm}^3\text{)}^{1/2}$$

### Hoy yöntemine göre Koheziv Enerji Yoğunluğu hesaplamaları;

Hesaplanan molar hacimleri, grup dağılım bileşenleri ve Lyderson düzeltme değerleri aşağıdaki tabloda verilmiştir.

**Tablo 3.17.** Aflatoksin M<sub>2</sub>'nin grup dağılım bileşenleri, molar hacimleri ve Lyderson düzeltme değerleri (Hoy).

Yapısal gruplar	F <sub>t,i</sub> (J.cm <sup>3</sup> ) <sup>1/2</sup> /mol	F <sub>p,i</sub> (J.cm <sup>3</sup> ) <sup>1/2</sup> /mol	V <sub>i</sub> (cm <sup>3</sup> /mol)	$\Delta^{(*)}_{T,i} - \Delta^{(P)}_{T,i}$ -
1 x >CH-	1 x 176	0	1 x 9.56	1 x 0.012
1 x >C<	1 x 65.5	0	1 x 3.56	0
5 x C <sub>ar</sub>	5 x 201	5 x 65	5 x 7.42	5 x 0.011
1 x CH <sub>ar</sub>	1 x 241	1 x 62.5	1 x 13.42	1 x 0.011
1 x -COO-	1 x 640	1 x 528	1 x 23.7	1 x 0.047
2 x =C<	2 x 173	2 x 63	2 x 7.18	0
1 x >C=O	1 x 538	1 x 525	1 x 17.3	1 x 0.040
4 x CH <sub>2</sub>	4 x 269	0	4 x 15.55	4 x 0.020
1 x CH <sub>3</sub>	1 x 303.5	0	1 x 21.55	1 x 0.023
3 x -O- ether	3 x 235	3 x 216	3 x 6.45	3 x 0.021
Aromatik				
yerdeğiştirme	1 x 20.2	1 x -13.3	0	0
3 x 5 üyeli halka	3 x 43	3 x 85	0	0
1 x 6 üyeli halka	1 x -48	1 x 61	0	0
1 x -OH birincil	1 x 675	1 x 675	1 x 12.45	1 x 0.082
TOPLAM	5872.2	3192.2	234.55	0.413



Yukarıda verilen tabloya göre toplam çözünürlük parametresi Tablo 2.4'de verilen eşitliklere göre hesaplanmış ve aşağıda verilen hesaplama adımlarından sonra toplam çözünürlük parametresi  $26.22 \text{ (J/cm}^3\text{)}^{1/2}$  olarak bulunmuştur.

$$\left(\frac{T_b}{T_{cr}}\right) = 0.567 + \Delta_T - \Delta_T^2 \text{ (Lyderson eşitliği)}$$

$$\left(\frac{T_b}{T_{cr}}\right) = 0.567 + 0.413 - 0.413^2 = 0.8094$$

$$\log \alpha = 3.39 \left(\frac{T_b}{T_{cr}}\right) - 0.1585 - \log V$$

$$\log \alpha = 3.39 \cdot 0.8094 - 0.1585 - \log 234.55 = 0.2152$$

$$\log \alpha = 0.2152 \rightarrow \alpha = 1.64$$

$$\delta_t = \frac{F_t + B}{V} = \frac{5872.2 + 277}{234.55} = 26.22 \text{ (J/cm}^3\text{)}^{1/2}$$

Çözünürlük parametre bileşenleri;

$$\delta_p = \delta_t \left(\frac{1}{\alpha} \frac{F_p}{F_t + B}\right)^{1/2} = 26.22 \left(\frac{1}{1.64} \times \frac{3192.2}{5872.2 + 277}\right)^{1/2} = 14.75 \text{ (J/cm}^3\text{)}^{1/2}$$

$$\delta_h = \delta_t \left(\frac{\alpha - 1}{\alpha}\right)^{1/2} = 26.22 \left(\frac{1.64 - 1}{1.64}\right)^{1/2} = 16.38 \text{ (J/cm}^3\text{)}^{1/2}$$

$$\delta_d = \delta_t^2 - \delta_p^2 - \delta_h^2 \text{ }^{1/2} = 26.22^2 - 14.75^2 - 16.38^2 \text{ }^{1/2} = 14.19 \text{ (J/cm}^3\text{)}^{1/2}$$

**Hoftyzer ve Van Krevelen (VKH) yöntemine göre Koheziv Enerji Yoğunluğu hesaplamaları;**

Yapının çözünürlük parametre bileşen grup dağılımları Tablo 3.18'de verilmiştir.

**Tablo 3.18.** Aflatoksin M<sub>2</sub>'nin çözünürlük parametre bileşen grup dağılımları (VKH).

Yapısal Gruplar	$F_{di}$ (J <sup>1/2</sup> .cm <sup>3/2</sup> .mol <sup>-1</sup> )	$F_{pi}^2$ (J <sup>1/2</sup> .cm <sup>3/2</sup> .mol <sup>-1</sup> ) <sup>2</sup>	$E_{hi}$ (J/mol)
1 x >CH-	1 x 80	0	0
1 x -COO-	1 x 390	240100	7000
1 x -CO-	1 x 290	592900	2000
1 x >C<	1 x -70	0	0
2 x =C<	2 x 70	0	0
4 x -CH <sub>2</sub> -	4 x 270	0	0
1 x -CH <sub>3</sub>	1 x 420	0	0
3 x -O-	3 x 100	3 x 160000	3 x 3000
1 x -OH	1 x 210	250000	20000
4 x halka	4 x 190	0	0
1 x 6 üyeli aromatik halka	1270	12100	0
TOPLAM	4870	1575100	38000

Yukarıda verilen tabloya göre hesaplanan değerler sırasıyla, 2.25-2.26-2.27-2.28 eşitliklerinde kullanılarak  $\delta_t$  ve toplam çözünürlük bileşenleri hesaplanmış ve aşağıda verilmiştir;

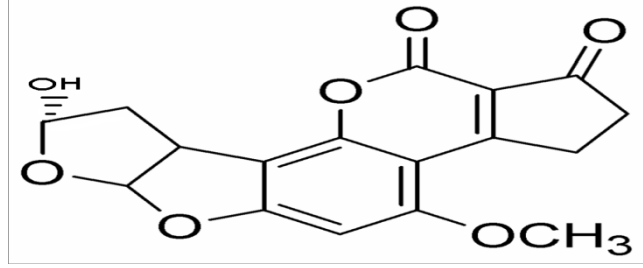
$$\delta_d = \frac{\sum F_{di}}{V} = \frac{4870}{234.5} = 20.76 \text{ (J/cm}^3\text{)}^{1/2}$$

$$\delta_p = \frac{\sqrt{\sum F_{pi}^2}}{V} = \frac{\sqrt{1575100}}{234.5} = 5.35 \text{ (J/cm}^3\text{)}^{1/2}$$

$$\delta_h = \frac{\sqrt{\sum E_{hi}}}{V} = \frac{\sqrt{38000}}{234.5} = 12.73 \text{ (J/cm}^3\text{)}^{1/2}$$

$$\delta_t = \sqrt{\delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_h^2} = \sqrt{20.76^2 + 5.35^2 + 12.73^2} = 24.93 \text{ (J/cm}^3\text{)}^{1/2}$$

### 3.1.7. AFLATOKSİN B<sub>2a</sub>



Şekil 3.7. Aflatoksin B<sub>2a</sub>'nın Kimyasal Yapısı.

#### ASKADSKİİ yöntemine göre Koheziv Enerji Yoğunluğu hesaplamaları;

Bu yöntemle göre Aflatoksin B<sub>2a</sub>'nın Koheziv Enerji Yoğunlukları Tablo 3.19'da verilmiştir.

**Tablo 3.19.** Aflatoksin B<sub>2a</sub>'nın Koheziv Enerji Yoğunluğu (Askadskii).

Atomlar ve moleküller arası etkileşim türleri	$\sum_i E_i^*$ (cal/mol)
17 x C	17 x 550.7
14 x H	14 x 47.7
7 x O	7 x 142.6
4 x Dipol-dipol etkileşimi	4 x 1623
1 x Aromatik halka	1 x 713
2 x $\Delta E_{o,cycle}$	2 x 2430
1 x Hidrojen bağı $\Delta E_h$	3929
TOPLAM	27 021.9

Yukarıdaki tabloda enerji değerleri cal/mol birimiyle verilmektedir ancak sonuç değer SI birim sistemine göre joule/mol (J/mol) birimine göre hesaplanmıştır.

$$\left[ \sum_i \Delta E_i^* \right] \text{Aflatoksin B}_{2a} = 27\,021.9 \text{ cal/mol} = 112\,951.5 \text{ J/mol}$$

Yapının Van Der Waals hacmi, Aflatoksin B<sub>1</sub>'de ayrıntılı olarak verdiğimiz gibi hesaplanmış ve bulunan değer aşağıda verilmiştir.

$$\left[ \sum_i \Delta^w V_i^* \right] \text{Aflatoksin B}_{2a} = 267.14 \text{ \AA}^3$$

Hesaplanan  $\left[ \sum_i \Delta E_i^* \right]$  ve  $\left[ \sum_i \Delta^w V_i^* \right]$  değerleri Eşitlik 2.6'ya göre hesaplanmış ve toplam çözünürlük parametresi  $\delta_t$   $26.49 \text{ (J/cm}^3)^{1/2}$  olarak bulunmuştur.

$$\delta_t^2 = \frac{\sum_i \Delta E_i^*}{N_A \sum_i \Delta^w V_i^*} = \frac{112951.5}{0.6023 \times 267.14} \Rightarrow \delta_t = 26.49 \text{ (J/cm}^3)^{1/2}$$

### Hoy yöntemine göre Koheziv Enerji Yoğunluğu hesaplamaları;

Hesaplanan molar hacimleri, grup dağılım bileşenleri ve Lyderson düzeltme değerleri aşağıdaki tabloda verilmiştir.

**Tablo 3.20.** Aflatoksin B<sub>2a</sub>'nın grup dağılım bileşenleri, molar hacimleri ve Lyderson düzeltme değerleri (Hoy).

Yapısal gruplar	F <sub>t,i</sub> (J.cm <sup>3</sup> ) <sup>1/2</sup> /mol	F <sub>p,i</sub> (J.cm <sup>3</sup> ) <sup>1/2</sup> /mol	V <sub>i</sub> (cm <sup>3</sup> /mol)	$\Delta_{T,i}^{(*)} - \Delta_{T,i}^{(P)}$ -
3 x >CH-	3 x 176	0	3 x 9.56	3 x 0.012
5 x C <sub>ar</sub>	5 x 201	5 x 65	5 x 7.42	5 x 0.011
1 x CH <sub>ar</sub>	1 x 241	1 x 62.5	1 x 13.42	1 x 0.011
1 x -COO-	1 x 640	1 x 528	1 x 23.7	1 x 0.047
2 x =C<	2 x 173	2 x 63	2 x 7.18	0
1 x >C=O	1 x 538	1 x 525	1 x 17.3	1 x 0.040
3 x CH <sub>2</sub>	3 x 269	0	3 x 15.55	3 x 0.020
1 x CH <sub>3</sub>	1 x 303.5	0	1 x 21.55	1 x 0.023
3 x -O- ether	3 x 235	3 x 216	3 x 6.45	3 x 0.021
Aromatik				
yerdeğiştirme	1 x 20.2	1 x -13.3	0	0
3 x 5 üyeli halka	3 x 43	3 x 85	0	0
1 x 6 üyeli halka	1 x -48	1 x 61	0	0
1 x -OH ikincil	591	591	12.45	0.082
TOPLAM	5805.7	3108.2	234.56	0.417

Yukarıda verilen tabloya göre toplam çözünürlük parametresi Tablo 2.4'de verilen eşitliklere göre hesaplanmış ve aşağıda verilen hesaplama adımlarından sonra toplam çözünürlük parametresi  $25.93 \text{ (J/cm}^3\text{)}^{1/2}$  olarak bulunmuştur.

$$\left(\frac{T_b}{T_{cr}}\right) = 0.567 + \Delta_T - \Delta_T^2 \text{ (Lyderson eşitliği)}$$

$$\left(\frac{T_b}{T_{cr}}\right) = 0.567 + 0.417 - 0.417^2 = 0.8101$$

$$\log \alpha = 3.39 \left(\frac{T_b}{T_{cr}}\right) - 0.1585 - \log V$$

$$\log \alpha = 3.39 \cdot 0.8101 - 0.1585 - \log 234.56 = 0.2175$$

$$\log \alpha = 0.2175 \rightarrow \alpha = 1.65$$

$$\delta_t = \frac{F_t + B}{V} = \frac{5805.7 + 277}{234.56} = 25.93 \text{ (J/cm}^3\text{)}^{1/2}$$

Çözünürlük parametre bileşenleri;

$$\delta_p = \delta_t \left(\frac{1}{\alpha} \frac{F_p}{F_t + B}\right)^{1/2} = 25.93 \left(\frac{1}{1.65} \times \frac{3108.2}{5805.7 + 277}\right)^{1/2} = 14.43 \text{ (J/cm}^3\text{)}^{1/2}$$

$$\delta_h = \delta_t \left(\frac{\alpha - 1}{\alpha}\right)^{1/2} = 25.93 \left(\frac{1.65 - 1}{1.65}\right)^{1/2} = 16.27 \text{ (J/cm}^3\text{)}^{1/2}$$

$$\delta_d = \delta_t^2 - \delta_p^2 - \delta_h^2 \text{ }^{1/2} = 25.93^2 - 14.43^2 - 16.27^2 \text{ }^{1/2} = 14.12 \text{ (J/cm}^3\text{)}^{1/2}$$

**Hoftzyer ve Van Krevelen (VKH) yöntemine göre Koheziv Enerji Yoğunluğu hesaplamaları;**

Yapının çözünürlük parametre bileşen grup dağılımları Tablo 3.21’de verilmiştir.

**Tablo 3.21.** Aflatoksin B<sub>2a</sub>’nın çözünürlük parametre bileşen grup dağılımları (VKH).

Yapısal Gruplar	$F_{di}$ (J <sup>1/2</sup> .cm <sup>3/2</sup> .mol <sup>-1</sup> )	$F_{pi}^2$ (J <sup>1/2</sup> .cm <sup>3/2</sup> .mol <sup>-1</sup> ) <sup>2</sup>	$E_{hi}$ (J/mol)
3 x >CH-	3 x 80	0	0
1 x -COO-	1 x 390	240100	7000
1 x -CO-	1 x 290	592900	2000
2 x =C<	2 x 70	0	0
3 x -CH <sub>2</sub> -	3 x 270	0	0
1 x -CH <sub>3</sub>	1 x 420	0	0
3 x -O-	3 x 100	3 x 160000	3 x 3000
1 x -OH	1 x 210	250000	20000
4 x halka	4 x 190	0	0
1 x 6 üyeli aromatik halka	1270	12100	0
<b>TOPLAM</b>	<b>4830</b>	<b>1575100</b>	<b>38000</b>

Yukarıda verilen tabloya göre hesaplanan değerler sırasıyla, 2.25-2.26-2.27-2.28 eşitliklerinde kullanılarak  $\delta_t$  ve toplam çözünürlük bileşenleri hesaplanmış ve aşağıda verilmiştir;

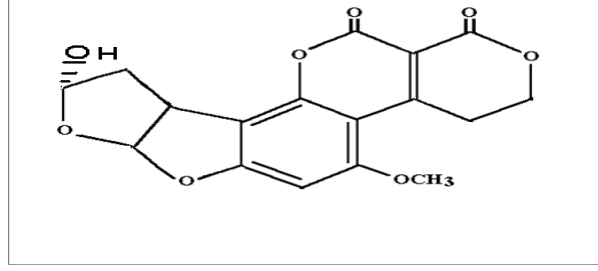
$$\delta_d = \frac{\sum F_{di}}{V} = \frac{4830}{234.56} = 20.59 \text{ (J/cm}^3\text{)}^{1/2}$$

$$\delta_p = \frac{\sqrt{\sum F_{pi}^2}}{V} = \frac{\sqrt{1575100}}{234.56} = 5.35 \text{ (J/cm}^3\text{)}^{1/2}$$

$$\delta_h = \frac{\sqrt{\sum E_{hi}}}{V} = \frac{\sqrt{38000}}{234.56} = 12.73 \text{ (J/cm}^3\text{)}^{1/2}$$

$$\delta_t = \sqrt{\delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_h^2} = \sqrt{20.59^2 + 5.35^2 + 12.73^2} = 24.79 \text{ (J/cm}^3\text{)}^{1/2}$$

### 3.1.8. AFLATOKSİN G<sub>2a</sub>



Şekil 3.8. Aflatoksin G<sub>2a</sub>'nın Kimyasal Yapısı.

#### ASKADSKİİ yöntemine göre Koheziv Enerji Yoğunluğu hesaplamaları;

Bu yöntemle göre Aflatoksin G<sub>2a</sub>'nın Koheziv Enerji Yoğunlukları Tablo 3.22'de verilmiştir.

**Tablo 3.22.** Aflatoksin G<sub>2a</sub>'nın Koheziv Enerji Yoğunluğu (Askadskii).

Atomlar ve moleküller arası etkileşim türleri	$\sum_i E_i^*$ (cal/mol)
17 x C	17 x 550.7
14 x H	14 x 47.7
8 x O	8 x 142.6
4 x Dipol-dipol etkileşimi	4 x 1623
1 x Aromatik halka	1 x 713
2 x $\Delta E_{o,cycle}$	2 x 2430
1 x Hidrojen bağı $\Delta E_h$	3929
TOPLAM	27164.5

Yukarıdaki tabloda enerji değerleri cal/mol birimiyle verilmektedir ancak sonuç değer SI birim sistemine göre joule/mol (J/mol) birimine göre hesaplanmıştır.

$$\left[ \sum_i \Delta E_i^* \right] \text{Aflatoksin G}_{2a} = 27164.5 \text{ cal/mol} = 113547.6 \text{ J/mol}$$

Yapının Van Der Waals hacmi, Aflatoksin B<sub>1</sub>'de ayrıntılı olarak verdiğimiz gibi hesaplanmış ve bulunan değer aşağıda verilmiştir.

$$\left[ \sum_i \Delta^w V_i^* \right] \text{Aflatoksin G}_{2a} = 276.44 \text{ \AA}^3$$

Hesaplanan  $\left[ \sum_i \Delta E_i^* \right]$  ve  $\left[ \sum_i \Delta^w V_i^* \right]$  değerleri Eşitlik 2.6'ya göre hesaplanmış ve toplam çözünürlük parametresi  $\delta_i$   $26.11 \text{ (J/cm}^3\text{)}^{1/2}$  olarak bulunmuştur.

$$\delta_i^2 = \frac{\sum_i \Delta E_i^*}{N_A \sum_i \Delta^w V_i^*} = \frac{113547.6}{0.6023 \times 276.44} \Rightarrow \delta_i = 26.11 \text{ (J/cm}^3\text{)}^{1/2}$$

### Hoy yöntemine göre Koheziv Enerji Yoğunluğu hesaplamaları;

Hesaplanan molar hacimleri, grup dağılım bileşenleri ve Lyderson düzeltme değerleri aşağıdaki tabloda verilmiştir.

**Tablo 3.23.** Aflatoksin G<sub>2a</sub>'nın grup dağılım bileşenleri, molar hacimleri ve Lyderson düzeltme değerleri (Hoy).

Yapısal gruplar	F <sub>t,i</sub> (J.cm <sup>3</sup> ) <sup>1/2</sup> /mol	F <sub>p,i</sub> (J.cm <sup>3</sup> ) <sup>1/2</sup> /mol	V <sub>i</sub> (cm <sup>3</sup> /mol)	$\Delta_{T,i}^{(*)} - \Delta_{T,i}^{(P)}$ -
3 x >CH-	3 x 176	0	3 x 9.56	3 x 0.012
5 x C <sub>ar</sub>	5 x 201	5 x 65	5 x 7.42	5 x 0.011
1 x CH <sub>ar</sub>	1 x 241	1 x 62.5	1 x 13.42	1 x 0.011
2 x -COO-	2 x 640	2 x 528	2 x 23.7	2 x 0.047
2 x =C<	2 x 173	2 x 63	2 x 7.18	0
3 x CH <sub>2</sub>	3 x 269	0	3 x 15.55	3 x 0.020
1 x CH <sub>3</sub>	1 x 303.5	0	1 x 21.55	1 x 0.023
3 x -O- ether	3 x 235	3 x 216	3 x 6.45	3 x 0.021
Aromatik				
yerdeğiştirme				
orto	1 x 20.2	1 x -13.3	0	0
3 x 5 üyeli halka	3 x 43	3 x 85	0	0
1 x 6 üyeli halka	1 x -48	1 x 61	0	0
1 x -OH ikincil	591	591	12.45	0.082
TOPLAM	5907.7	3111.2	240.96	0.424



Yukarıda verilen tabloya göre toplam çözünürlük parametresi Tablo 2.4'de verilen eşitliklere göre hesaplanmış ve aşağıda verilen hesaplama adımlarından sonra toplam çözünürlük parametresi  $25.66 \text{ (J/cm}^3\text{)}^{1/2}$  olarak bulunmuştur.

$$\left(\frac{T_b}{T_{cr}}\right) = 0.567 + \Delta_T - \Delta_T^2 \text{ (Lyderson eşitliği)}$$

$$\left(\frac{T_b}{T_{cr}}\right) = 0.567 + 0.424 - 0.424^2 = 0.8112$$

$$\log \alpha = 3.39 \left(\frac{T_b}{T_{cr}}\right) - 0.1585 - \log V$$

$$\log \alpha = 3.39 \cdot 0.8112 - 0.1585 - \log 240.96 = 0.2096$$

$$\log \alpha = 0.2096 \rightarrow \alpha = 1.62$$

$$\delta_t = \frac{F_t + B}{V} = \frac{5907.7 + 277}{240.96} = 25.66 \text{ (J/cm}^3\text{)}^{1/2}$$

Çözünürlük parametre bileşenleri;

$$\delta_p = \delta_t \left(\frac{1}{\alpha} \frac{F_p}{F_t + B}\right)^{1/2} = 25.66 \left(\frac{1}{1.62} \times \frac{3111.2}{5907.7 + 277}\right)^{1/2} = 14.29 \text{ (J/cm}^3\text{)}^{1/2}$$

$$\delta_h = \delta_t \left(\frac{\alpha - 1}{\alpha}\right)^{1/2} = 25.66 \left(\frac{1.62 - 1}{1.62}\right)^{1/2} = 15.87 \text{ (J/cm}^3\text{)}^{1/2}$$

$$\delta_d = \delta_t^2 - \delta_p^2 - \delta_h^2 \text{ }^{1/2} = 25.66^2 - 14.29^2 - 15.87^2 \text{ }^{1/2} = 14.23 \text{ (J/cm}^3\text{)}^{1/2}$$

**Hoftzyer ve Van Krevelen (VKH) yöntemine göre Koheziv Enerji Yoğunluğu hesaplamaları;**

Yapının çözünürlük parametre bileşen grup dağılımları Tablo 3.24'de verilmiştir.

**Tablo 3.24.** Aflatoksin G<sub>2a</sub>'nın çözünürlük parametre bileşen grup dağılımları (VKH).

Yapısal Gruplar	$F_{di}$ (J <sup>1/2</sup> .cm <sup>3/2</sup> .mol <sup>-1</sup> )	$F_{pi}^2$ (J <sup>1/2</sup> .cm <sup>3/2</sup> .mol <sup>-1</sup> ) <sup>2</sup>	$E_{hi}$ (J/mol)
3 x >CH-	3 x 80	0	0
2 x -COO-	2 x 390	2 x 240100	2 x 7000
2 x =C<	2 x 70	0	0
3 x -CH <sub>2</sub> -	3 x 270	0	0
1 x -CH <sub>3</sub>	420	0	0
3 x -O-	3 x 100	3 x 160000	3 x 3000
1 x -OH	1 x 210	250000	20000
4 x halka	4 x 190	0	0
1 x 6 üyeli aromatik halka	1270	12100	0
<b>TOPLAM</b>	<b>4930</b>	<b>1331200</b>	<b>43000</b>

Yukarıda verilen tabloya göre hesaplanan değerler sırasıyla, 2.25-2.26-2.27-2.28 eşitliklerinde kullanılarak  $\delta_t$  ve toplam çözünürlük bileşenleri hesaplanmış ve aşağıda verilmiştir;

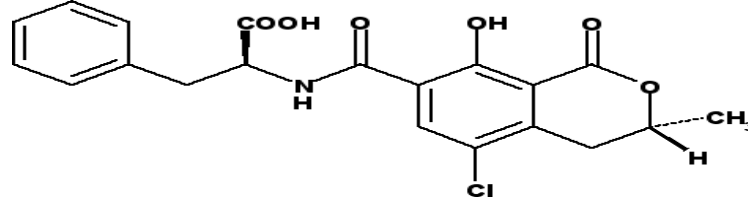
$$\delta_d = \frac{\sum F_{di}}{V} = \frac{4930}{240.96} = 20.46 \text{ (J/cm}^3\text{)}^{1/2}$$

$$\delta_p = \frac{\sqrt{\sum F_{pi}^2}}{V} = \frac{\sqrt{1331200}}{240.96} = 4.79 \text{ (J/cm}^3\text{)}^{1/2}$$

$$\delta_h = \frac{\sqrt{\sum E_{hi}}}{V} = \frac{\sqrt{43000}}{240.96} = 13.36 \text{ (J/cm}^3\text{)}^{1/2}$$

$$\delta_t = \sqrt{\delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_h^2} = \sqrt{20.46^2 + 4.79^2 + 13.36^2} = 24.9 \text{ (J/cm}^3\text{)}^{1/2}$$

### 3.1.9. OKRATOKSİN A



Şekil 3.9. Okratoksin A'nın Kimyasal Yapısı.

#### ASKADSKİİ yöntemine göre Koheziv Enerji Yoğunluğu hesaplamaları;

Bu yöntemle göre Okratoksin A'nın Koheziv Enerji Yoğunlukları Tablo 3.25'de verilmiştir.

**Tablo 3.25.** Okratoksin A'nın Koheziv Enerji Yoğunluğu (Askadskii).

Atomlar ve moleküller arası etkileşim türleri	$\sum_i E_i^*$ (cal/mol)
20 x C	20 x 550.7
18 x H	18 x 47.7
6 x O	6 x 142.6
1 x Cl	-222.7
1 x N	1205
4 x Dipol-dipol etkileşimi	4 x 1623
2 x Aromatik halka	2 x 713
3 x Hidrojen bağı $\Delta E_h$	3 x 3929
TOPLAM	33415.5

Yukarıdaki tabloda enerji değerleri cal/mol birimiyle verilmektedir ancak sonuç değer SI birim sistemine göre joule/mol (J/mol) birimine göre hesaplanmıştır.

$$\left[ \sum_i \Delta E_i^* \right] \text{Okratoksin A} = 33415.5 \text{ cal/mol} = 139676.8 \text{ J/mol}$$

Yapının Van Der Waals hacmi, Aflatoksin B<sub>1</sub>'de ayrıntılı olarak verdiğimiz gibi hesaplanmış ve bulunan değer aşağıda verilmiştir.

$$\left[ \sum_i \Delta^w V_i^* \right] \text{Okratoksin A} = 340.5 \text{ \AA}^3$$

Hesaplanan  $\left[ \sum_i \Delta E_i^* \right]$  ve  $\left[ \sum_i \Delta^w V_i^* \right]$  değerleri Eşitlik 2.6'ya göre hesaplanmış

ve toplam çözünürlük parametresi  $\delta_t$   $26.09 \text{ (J/cm}^3\text{)}^{1/2}$  olarak bulunmuştur.

$$\delta_t^2 = \frac{\sum_i \Delta E_i^*}{N_A \sum_i \Delta^w V_i^*} = \frac{139676.8}{0.6023 \times 340.5} \Rightarrow \delta_t = 26.09 \text{ (J/cm}^3\text{)}^{1/2}$$

### Hoy yöntemine göre Koheziv Enerji Yoğunluğu hesaplamaları;

Hesaplanan molar hacimleri, grup dağılım bileşenleri ve Lyderson düzeltme değerleri aşağıdaki tabloda verilmiştir.

**Tablo 3.26.** Okratoksin A'nın grup dağılım bileşenleri, molar hacimleri ve Lyderson düzeltme değerleri (Hoy).

Yapısal gruplar	$F_{t,i}$ ( $\text{J.cm}^3$ ) <sup>1/2</sup> /mol	$F_{p,i}$ ( $\text{J.cm}^3$ ) <sup>1/2</sup> /mol	$V_i$ ( $\text{cm}^3$ /mol)	$\Delta_{T,i}^{(*)} - \Delta_{T,i}^{(P)}$ -
2 x >CH-	2 x 176	0	2 x 9.56	2 x 0.012
6 x C <sub>ar</sub>	6 x 201	6 x 65	6 x 7.42	6 x 0.011
6 x CH <sub>ar</sub>	6 x 241	6 x 62.5	6 x 13.42	6 x 0.011
1 x -(C=O)O-	1 x 640	1 x 528	1 x 23.7	1 x 0.047
2 x CH <sub>2</sub>	2 x 269	0	2 x 15.55	2 x 0.020
1 x CH <sub>3</sub>	1 x 303.5	0	1 x 21.55	1 x 0.023
1x -(C=O)-OH	1 x 565	1 x 415	1 x 26.1	1 x 0.039
1x-(C=O)-NH-	1 x 1131	1 x 895	1 x 28.3	1 x 0.054
Aromatik				
yerdeğiştirme				
orto	2 x 20.2	2 x -13.3	0	0
1 x 6 üyeli halka	1 x -48	1 x 61	0	0
1 x -OH birincil	675	675	12.45	0.082
1 x -Cl aromatik	330	81.5	19.5	0.017
TOPLAM	7178.9	3393.9	306.86	0.458

Yukarıda verilen tabloya göre toplam çözünürlük parametresi Tablo 2.4'de verilen eşitliklere göre hesaplanmış ve aşağıda verilen hesaplama adımlarından sonra toplam çözünürlük parametresi  $24.29 \text{ (J/cm}^3\text{)}^{1/2}$  olarak bulunmuştur.

$$\left(\frac{T_b}{T_{cr}}\right) = 0.567 + \Delta_T - \Delta_T^2 \text{ (Lyderson eşitliği)}$$

$$\left(\frac{T_b}{T_{cr}}\right) = 0.567 + 0.458 - 0.458^2 = 0.8152$$

$$\log \alpha = 3.39 \left(\frac{T_b}{T_{cr}}\right) - 0.1585 - \log V$$

$$\log \alpha = 3.39 \cdot 0.8152 - 0.1585 - \log 306.86 = 0.1182$$

$$\log \alpha = 0.1182 \rightarrow \alpha = 1.31$$

$$\delta_t = \frac{F_t + B}{V} = \frac{7178.9 + 277}{306.86} = 24.29 \text{ (J/cm}^3\text{)}^{1/2}$$

Çözünürlük parametre bileşenleri;

$$\delta_p = \delta_t \left(\frac{1}{\alpha} \frac{F_p}{F_t + B}\right)^{1/2} = 24.29 \left(\frac{1}{1.31} \times \frac{3393.9}{7178.9 + 277}\right)^{1/2} = 14.32 \text{ (J/cm}^3\text{)}^{1/2}$$

$$\delta_h = \delta_t \left(\frac{\alpha - 1}{\alpha}\right)^{1/2} = 24.29 \left(\frac{1.31 - 1}{1.31}\right)^{1/2} = 11.82 \text{ (J/cm}^3\text{)}^{1/2}$$

$$\delta_d = \delta_t^2 - \delta_p^2 - \delta_h^2 \text{ }^{1/2} = 24.29^2 - 14.32^2 - 11.82^2 \text{ }^{1/2} = 15.66 \text{ (J/cm}^3\text{)}^{1/2}$$

**Hoftyzer ve Van Krevelen (VKH) yöntemine göre Koheziv Enerji Yoğunluğu hesaplamaları;**

Yapının çözünürlük parametre bileşen grup dağılımları Tablo 3.27’de verilmiştir.

**Tablo 3.27.** Okratoksin A’nın çözünürlük parametre bileşen grup dağılımları (VKH).

Yapısal Gruplar	$F_{di}$ ( $J^{1/2} \cdot cm^{3/2} \cdot mol^{-1}$ )	$F_{pi}^2$ ( $J^{1/2} \cdot cm^{3/2} \cdot mol^{-1}$ ) <sup>2</sup>	$E_{hi}$ (J/mol)
2 x >CH-	2 x 80	0	0
1 x =CH-	1 x 200	0	0
1 x –COO-	1 x 390	240100	7000
1 x –COOH	1 x 530	176400	10000
1 x –CO-	1 x 290	592900	2000
5 x =C<	5 x 70	0	0
2 x –CH <sub>2</sub> -	2 x 270	0	0
1 x –CH <sub>3</sub>	1 x 420	0	0
1 x –OH	1 x 210	250000	20000
1 x –NH-	1 x 160	44100	3100
1 x -Cl	1 x 450	302500	400
2 x halka	2 x 190	0	0
1 x 6 üyeli aromatik halka	1430	12100	0
<b>TOPLAM</b>	<b>5510</b>	<b>1618100</b>	<b>42500</b>

Yukarıda verilen tabloya göre hesaplanan değerler sırasıyla, 2.25-2.26-2.27-2.28 eşitliklerinde kullanılarak  $\delta_t$  ve toplam çözünürlük bileşenleri hesaplanmış ve aşağıda verilmiştir;

$$\delta_d = \frac{\sum F_{di}}{V} = \frac{5510}{306.86} = 17.96 (J/cm^3)^{1/2}$$

$$\delta_p = \frac{\sqrt{\sum F_{pi}^2}}{V} = \frac{\sqrt{1618100}}{306.86} = 4.15 (J/cm^3)^{1/2}$$

$$\delta_h = \frac{\sqrt{\sum E_{hi}}}{V} = \frac{\sqrt{42500}}{306.86} = 11.77 (J/cm^3)^{1/2}$$

$$\delta_t = \sqrt{\delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_h^2} = \sqrt{17.96^2 + 4.15^2 + 11.77^2} = 21.87 (J/cm^3)^{1/2}$$

### 3.2. Çözücü Karışımlarının Koheziv Enerji Yoğunlukları

İki bileşenli bir sistemde, bir başka ifadeyle çözücü ve çözünen bulunan bir sistemde her iki bileşenin Koheziv Enerji Yoğunlukları hesaplanabilir. Algoritmik hesaplamalarda birçok yaklaşım iki bileşenin birbirine karşı olan kimyasal ilgisini sayısal değerlerle çok açık verebilmektedir. Sözelimi Hoy ve VKH yaklaşımları bu tür sistemler için başarıyla uygulanmıştır.

Çözücü ve çözünen Koheziv Enerji Yoğunluklarının sayısal değerlerinin birbirinden farklı olması durumunda yeni yaklaşım ve arayışlar düşünülmüştür. Bu anlamda çözücü karışımlarının ya da bir polimer zincirinin farklı tekrarlanan birimler içermesi (kopolimer yapılar) durumunda Askadskii yaklaşımı oldukça güvenilir sonuçlar vermektedir. Çözücü karışımları için farklı iki çözücünün Koheziv Enerji Yoğunlukları ve yeni çözültideki iki ayrı bileşenin miktarları (mol oranları) esas alınarak karışımın Koheziv Enerji Yoğunluğu, çözünenin Koheziv Enerji Yoğunluğuna denk getirilebilir. Burada en temel kriter bileşen miktarlarının değiştirilebilme kolaylığıdır. Buna göre belirlenecek yeni çözücü karışımı ve bu karışımın Koheziv Enerji Yoğunluğu çalışmalarda en önemli basamağı oluşturmaktadır.

Bir çözücü karışımı için toplam çözünebilirlik parametresi Eşitlik 2.16'ya göre bulunabilmektedir.

$$\delta_i^2 = \frac{\left( \alpha_1 \times \sum_i \Delta E_i^1 \right) + \left( \alpha_2 \times \sum_i \Delta E_i^2 \right)}{N_A \left[ \left( \alpha_1 \times \sum_i \Delta^v V_i^1 \right) + \left( \alpha_2 \times \sum_i \Delta^v V_i^2 \right) \right]}$$

Burada  $\alpha$  değeri çözücülerin, çözücü karışımları içindeki mol oranlarıdır.

### 3.2.1. Kloroform-Aseton (88:12, v/v) çözücü karışımı

Askadskii yöntemine göre bulunan Koheziv Enerji Yoğunlukları Tablo 3.28'de verilmiştir.

**Tablo 3.28.** Kloroform ve Asetonun Koheziv Enerji Yoğunluğu (Askadskii).

Atomlar ve moleküller arası etkileşim türleri	$\sum_i E_i^*$ (cal/mol)
<b>KLOROFORM</b>	
1 x C	1 x 550.7
3 x Cl	3 x (-222.7)
1 x H	1 x 47.7
2 x Dipol-dipol etkileşimi	2 x 1623
TOPLAM	3176.3
<b>ASETON</b>	
3 x C	3 x 550.7
6 x H	6 x 47.7
1 x O	1 x 142.6
1 x Dipol-dipol etkileşimi	1623
TOPLAM	3703.9

Yukarıdaki tabloda enerji değerleri cal/mol birimiyle verilmektedir ancak sonuç değer SI birim sistemine göre joule/mol (J/mol) birimine göre hesaplanmıştır.

$$\left[ \sum_i \Delta E_i^* \right] \text{Kloroform} = 3176.3 \text{ cal/mol} = 13276.9 \text{ J/mol}$$

$$\left[ \sum_i \Delta E_i^* \right] \text{Aseton} = 3703.9 \text{ cal/mol} = 15482.3 \text{ J/mol}$$



Yapının Van Der Waals hacmi, Aflatoksin B<sub>1</sub>'de ayrıntılı olarak verdiğimiz gibi hesaplanmış ve bulunan değer aşağıda verilmiştir.

$$\left[ \sum_i \Delta^w V_i^* \right] \text{Kloroform} = 67.5 \text{ \AA}^3 \quad \left[ \sum_i \Delta^w V_i^* \right] \text{Aseton} = 65 \text{ \AA}^3$$

Hesaplanan  $\left[ \sum_i \Delta E_i^* \right]$  ve  $\left[ \sum_i \Delta^w V_i^* \right]$  değerleri Eşitlik 2.6'ya göre hesaplanmış ve toplam çözünürlük parametreleri aşağıdaki gibi bulunmuştur.

$$\delta_{t,\text{kloroform}}^2 = \frac{\sum_i \Delta E_i^*}{N_A \sum_i \Delta^w V_i^*} = \frac{13276.9}{0.6023 \times 67.5} \Rightarrow \delta_{t,\text{kloroform}} = 18.071 \text{ (J/cm}^3\text{)}^{1/2}$$

$$\delta_{t,\text{aseton}}^2 = \frac{\sum_i \Delta E_i^*}{N_A \sum_i \Delta^w V_i^*} = \frac{15482.3}{0.6023 \times 65} \Rightarrow \delta_{t,\text{aseton}} = 19.88 \text{ (J/cm}^3\text{)}^{1/2}$$

Aseton ve Kloroform'un mol oranları, hacim oranlarından (88:12,v/v) hesaplanmış ve aşağıda verilmiştir.

$$\alpha_{\text{kloroform}} = 0.87 \quad \alpha_{\text{aseton}} = 0.13$$

Hesaplanan bu değerler Eşitlik 2.16'da yerine konursa karışımın çözünürlük parametresi  $\delta_{t,\text{karışım}} = 18.3 \text{ (J/cm}^3\text{)}^{1/2}$  olarak bulunmuştur.

$$\delta_t^2 = \frac{\left( \alpha_1 \times \sum_i \Delta E_i^1 \right) + \left( \alpha_2 \times \sum_i \Delta E_i^2 \right)}{N_A \left[ \left( \alpha_1 \times \sum_i \Delta^w V_i^1 \right) + \left( \alpha_2 \times \sum_i \Delta^w V_i^2 \right) \right]} = \frac{0.87 \times 13276.9 + 0.13 \times 15482.3}{0.6023 \left[ 0.87 \times 67.5 + 0.13 \times 65 \right]}$$

$$\delta_{t,\text{karışım}} = 18.3 \text{ (J/cm}^3\text{)}^{1/2}$$

### 3.2.2. Kloroform-Etanol (95:5, v/v) çözücü karışımı

Bir önceki bölümde gösterildiği gibi hesaplamalar yapılmış ve bulunan değerler aşağıda verilmiştir.

$$\left[ \sum_i \Delta E_i^* \right] \text{Kloroform} = 3176.3 \text{ cal/mol} = 13276.9 \text{ J/mol}$$

$$\left[ \sum_i \Delta E_i^* \right] \text{Etanol} = 5459.2 \text{ cal/mol} = 22819.46 \text{ J/mol}$$

$$\left[ \sum_i \Delta^w V_i^* \right] \text{Kloroform} = 67.5 \text{ \AA}^3$$

$$\left[ \sum_i \Delta^w V_i^* \right] \text{Etanol} = 53.7 \text{ \AA}^3$$

Etanol ve Kloroform'un mol oranları, hacim oranlarından (95:5,v/v) hesaplanmış ve aşağıda verilmiştir.

$$\alpha_{\text{kloroform}} = 0.93$$

$$\alpha_{\text{etanol}} = 0.07$$

Hesaplanan bu değerler Eşitlik 2.16'da yerine konursa karışımın çözünürlük parametresi  $\delta_{t,\text{karışım}} = 18.6 \text{ (J/cm}^3)^{1/2}$  olarak bulunmuştur.

$$\delta_t^2 = \frac{\left( \alpha_1 \times \sum_i \Delta E_i^1 \right) + \left( \alpha_2 \times \sum_i \Delta E_i^2 \right)}{N_A \left[ \left( \alpha_1 \times \sum_i \Delta^w V_i^1 \right) + \left( \alpha_2 \times \sum_i \Delta^w V_i^2 \right) \right]} = \frac{0.93 \times 13276.9 + 0.07 \times 22819.46}{0.6023 \left[ 0.93 \times 67.5 + 0.07 \times 53.7 \right]}$$

$$\delta_{t,\text{karışım}} = 18.6 \text{ (J/cm}^3)^{1/2}$$

### 3.2.3. Kloroform-Metanol (92:8, v/v) çözücü karışımı

Bir önceki bölümde gösterildiği gibi hesaplamalar yapılmış ve bulunan değerler aşağıda verilmiştir.

$$\left[ \sum_i \Delta E_i^* \right] \text{Kloroform} = 3176.3 \text{ cal/mol} = 13276.9 \text{ J/mol}$$

$$\left[ \sum_i \Delta E_i^* \right] \text{Metanol} = 4813.1 \text{ cal/mol} = 20118.76 \text{ J/mol}$$

$$\left[ \sum_i \Delta^w V_i^* \right] \text{Kloroform} = 67.5 \text{ \AA}^3$$

$$\left[ \sum_i \Delta^w V_i^* \right] \text{Metanol} = 36.6 \text{ \AA}^3$$

Metanol ve Kloroform'un mol oranları, hacim oranlarından (92:8,v/v) hesaplanmış ve aşağıda verilmiştir.

$$\alpha_{\text{kloroform}} = 0.85$$

$$\alpha_{\text{metanol}} = 0.15$$

Hesaplanan bu değerler Eşitlik 2.16'da yerine konursa karışımın çözünürlük parametresi  $\delta_{t,\text{karışım}} = 19.44 \text{ (J/cm}^3)^{1/2}$  olarak bulunmuştur.

$$\delta_t^2 = \frac{\left( \alpha_1 \times \sum_i \Delta E_i^1 \right) + \left( \alpha_2 \times \sum_i \Delta E_i^2 \right)}{N_A \left[ \left( \alpha_1 \times \sum_i \Delta^w V_i^1 \right) + \left( \alpha_2 \times \sum_i \Delta^w V_i^2 \right) \right]} = \frac{0.85 \times 13276.9 + 0.15 \times 20118.76}{0.6023 \left[ 0.85 \times 67.5 + 0.15 \times 36.6 \right]}$$

$$\delta_{t,\text{karışım}} = 19.44 \text{ (J/cm}^3)^{1/2}$$

### 3.2.4. Kloroform-Metanol (70:30, v/v) çözücü karışımı

Bir önceki bölümde gösterildiği gibi hesaplamalar yapılmış ve bulunan değerler aşağıda verilmiştir.

$$\left[ \sum_i \Delta E_i^* \right] \text{Kloroform} = 3176.3 \text{ cal/mol} = 13276.9 \text{ J/mol}$$

$$\left[ \sum_i \Delta E_i^* \right] \text{Metanol} = 4813.1 \text{ cal/mol} = 20118.76 \text{ J/mol}$$

$$\left[ \sum_i \Delta^w V_i^* \right] \text{Kloroform} = 67.5 \text{ \AA}^3$$

$$\left[ \sum_i \Delta^w V_i^* \right] \text{Metanol} = 36.6 \text{ \AA}^3$$

Metanol ve Kloroform'un mol oranları, hacim oranlarından (70:30,v/v) hesaplanmış ve aşağıda verilmiştir.

$$\alpha_{\text{kloroform}} = 0.54$$

$$\alpha_{\text{metanol}} = 0.46$$

Hesaplanan bu değerler Eşitlik 2.16'da yerine konursa karışımın çözünürlük parametresi  $\delta_{i,\text{karışım}} = 22.6 \text{ (J/cm}^3)^{1/2}$  olarak bulunmuştur.

$$\delta_i^2 = \frac{\left( \alpha_1 \times \sum_i \Delta E_i^1 \right) + \left( \alpha_2 \times \sum_i \Delta E_i^2 \right)}{N_A \left[ \left( \alpha_1 \times \sum_i \Delta^w V_i^1 \right) + \left( \alpha_2 \times \sum_i \Delta^w V_i^2 \right) \right]} = \frac{0.54 \times 13276.9 + 0.46 \times 20118.76}{0.6023 \left[ 0.54 \times 67.5 + 0.46 \times 36.6 \right]}$$

$$\delta_{i,\text{karışım}} = 22.6 \text{ (J/cm}^3)^{1/2}$$

### 3.2.5. Kloroform-Metanol (65:35, v/v) çözücü karışımı

Bir önceki bölümde gösterildiği gibi hesaplamalar yapılmış ve bulunan değerler aşağıda verilmiştir.

$$\left[ \sum_i \Delta E_i^* \right] \text{Kloroform} = 3176.3 \text{ cal/mol} = 13276.9 \text{ J/mol}$$

$$\left[ \sum_i \Delta E_i^* \right] \text{Metanol} = 4813.1 \text{ cal/mol} = 20118.76 \text{ J/mol}$$

$$\left[ \sum_i \Delta^w V_i^* \right] \text{Kloroform} = 67.5 \text{ \AA}^3$$

$$\left[ \sum_i \Delta^w V_i^* \right] \text{Metanol} = 36.6 \text{ \AA}^3$$

Metanol ve Kloroform'un mol oranları, hacim oranlarından (65:35,v/v) hesaplanmış ve aşağıda verilmiştir.

$$\alpha_{\text{kloroform}} = 0.49$$

$$\alpha_{\text{metanol}} = 0.51$$

Hesaplanan bu değerler Eşitlik 2.16'da yerine konursa karışımın çözünlülük parametresi  $\delta_{1,\text{karışım}} = 23.2 \text{ (J/cm}^3)^{1/2}$  olarak bulunmuştur.

$$\delta_i^2 = \frac{\left( \alpha_1 \times \sum_i \Delta E_i^1 \right) + \left( \alpha_2 \times \sum_i \Delta E_i^2 \right)}{N_A \left[ \left( \alpha_1 \times \sum_i \Delta^w V_i^1 \right) + \left( \alpha_2 \times \sum_i \Delta^w V_i^2 \right) \right]} = \frac{0.49 \times 13276.9 + 0.51 \times 20118.76}{0.6023 \left[ 0.49 \times 67.5 + 0.51 \times 36.6 \right]}$$

$$\delta_{i,karışım} = 23.2 (\text{J/cm}^3)^{1/2}$$

### 3.2.6. Kloroform-Metanol (60:40, v/v) çözücü karışımı

Bir önceki bölümde gösterildiği gibi hesaplamalar yapılmış ve bulunan değerler aşağıda verilmiştir.

$$\left[ \sum_i \Delta E_i^* \right] \text{Kloroform} = 3176.3 \text{ cal/mol} = 13276.9 \text{ J/mol}$$

$$\left[ \sum_i \Delta E_i^* \right] \text{Metanol} = 4813.1 \text{ cal/mol} = 20118.76 \text{ J/mol}$$

$$\left[ \sum_i \Delta^w V_i^* \right] \text{Kloroform} = 67.5 \text{ \AA}^3$$

$$\left[ \sum_i \Delta^w V_i^* \right] \text{metanol} = 36.6 \text{ \AA}^3$$

Metanol ve Kloroform'un mol oranları, hacim oranlarından (60:40,v/v) hesaplanmış ve aşağıda verilmiştir.

$$\alpha_{kloroform} = 0.43$$

$$\alpha_{metanol} = 0.57$$

Hesaplanan bu değerler Eşitlik 2.16'da yerine konursa karışımın çözünlülük parametresi  $\delta_{i,karışım} = 23.9 (\text{J/cm}^3)^{1/2}$  olarak bulunmuştur.

$$\delta_i^2 = \frac{\left( \alpha_1 \times \sum_i \Delta E_i^1 \right) + \left( \alpha_2 \times \sum_i \Delta E_i^2 \right)}{N_A \left[ \left( \alpha_1 \times \sum_i \Delta^w V_i^1 \right) + \left( \alpha_2 \times \sum_i \Delta^w V_i^2 \right) \right]} = \frac{0.43 \times 13276.9 + 0.57 \times 20118.76}{0.6023 \left[ 0.43 \times 67.5 + 0.57 \times 36.6 \right]}$$

$$\delta_{i,karışım} = 23.9 (\text{J/cm}^3)^{1/2}$$

### 3.2.7. Kloroform-Metanol (50:50, v/v) çözücü karışımı

Bir önceki bölümde gösterildiği gibi hesaplamalar yapılmış ve bulunan değerler aşağıda verilmiştir.

$$\left[ \sum_i \Delta E_i^* \right] \text{Kloroform} = 3176.3 \text{ cal/mol} = 13276.9 \text{ J/mol}$$

$$\left[ \sum_i \Delta E_i^* \right] \text{Metanol} = 4813.1 \text{ cal/mol} = 20118.76 \text{ J/mol}$$

$$\left[ \sum_i \Delta^w V_i^* \right] \text{Kloroform} = 67.5 \text{ \AA}^3$$

$$\left[ \sum_i \Delta^w V_i^* \right] \text{Metanol} = 36.6 \text{ \AA}^3$$

Metanol ve Kloroform'un mol oranları, hacim oranlarından (50:50,v/v) hesaplanmış ve aşağıda verilmiştir.

$$\alpha_{kloroform} = 0.34$$

$$\alpha_{metanol} = 0.66$$

Hesaplanan bu değerler Eşitlik 2.16'da yerine konursa karışımın çözünürlük parametresi  $\delta_{i,karışım} = 25.04 (\text{J/cm}^3)^{1/2}$  olarak bulunmuştur.

$$\delta_i^2 = \frac{\left(\alpha_1 \times \sum_i \Delta E_i^1\right) + \left(\alpha_2 \times \sum_i \Delta E_i^2\right)}{N_A \left[\left(\alpha_1 \times \sum_i \Delta^w V_i^1\right) + \left(\alpha_2 \times \sum_i \Delta^w V_i^2\right)\right]} = \frac{0.34 \times 13276.9 + 0.66 \times 20118.76}{0.6023 [0.34 \times 67.5 + 0.66 \times 36.6]}$$

$$\delta_{i, \text{karışım}} = 25.04 (\text{J/cm}^3)^{1/2}$$

### 3.2.8. Asetonitril-Metanol (50:50, v/v) çözücü karışımı

Bir önceki bölümde gösterildiği gibi hesaplamalar yapılmış ve bulunan değerler aşağıda verilmiştir.

$$\left[ \sum_i \Delta E_i^* \right] \text{Asetonitril} = 4072.5 \text{ cal/mol} = 17023.05 \text{ J/mol}$$

$$\left[ \sum_i \Delta E_i^* \right] \text{Metanol} = 4813.1 \text{ cal/mol} = 20118.76 \text{ J/mol}$$

$$\left[ \sum_i \Delta^w V_i^* \right] \text{Asetonitril} = 49.1 \text{ \AA}^3$$

$$\left[ \sum_i \Delta^w V_i^* \right] \text{Metanol} = 36.6 \text{ \AA}^3$$

Metanol ve Asetonitril'in mol oranları, hacim oranlarından (50:50,v/v) hesaplanmış ve aşağıda verilmiştir.

$$\alpha_{\text{asetonitril}} = 0.44$$

$$\alpha_{\text{metanol}} = 0.56$$

Hesaplanan bu değerler Eşitlik 2.16'da yerine konursa karışımın çözünürlük parametresi  $\delta_{i, \text{karışım}} = 27.2 (\text{J/cm}^3)^{1/2}$  olarak bulunmuştur.



$$\delta_i^2 = \frac{\left( \alpha_1 \times \sum_i \Delta E_i^1 \right) + \left( \alpha_2 \times \sum_i \Delta E_i^2 \right)}{N_A \left[ \left( \alpha_1 \times \sum_i \Delta^w V_i^1 \right) + \left( \alpha_2 \times \sum_i \Delta^w V_i^2 \right) \right]} = \frac{0.44 \times 17023.05 + 0.56 \times 20118.76}{0.6023 \left[ 0.44 \times 49.1 + 0.56 \times 36.6 \right]}$$

$$\delta_{i, \text{karışım}} = 27.2 \text{ (J/cm}^3\text{)}^{1/2}$$

### 3.2.9. Aseton-Su (66.8:33.2, v/v) çözücü karışımı

Bir önceki bölümde gösterildiği gibi hesaplamalar yapılmış ve bulunan değerler aşağıda verilmiştir.

$$\left[ \sum_i \Delta E_i^* \right] \text{Aseton} = 3703.9 \text{ cal/mol} = 15482.3 \text{ J/mol}$$

$$\left[ \sum_i \Delta E_i^* \right] \text{Su} = 5790 \text{ cal/mol} = 24202.2 \text{ J/mol}$$

$$\left[ \sum_i \Delta^w V_i^* \right] \text{Aseton} = 65 \text{ \AA}^3$$

$$\left[ \sum_i \Delta^w V_i^* \right] \text{Su} = 17 \text{ \AA}^3$$

Su ve Aseton'un mol oranları, hacim oranlarından (66.8:33.2, v/v) hesaplanmış ve aşağıda verilmiştir.

$$\alpha_{\text{aseton}} = 0.33$$

$$\alpha_{\text{su}} = 0.67$$

Hesaplanan bu değerler Eşitlik 2.16'da yerine konursa karışımın çözünürlük parametresi  $\delta_{i, \text{karışım}} = 32.8 \text{ (J/cm}^3\text{)}^{1/2}$  olarak bulunmuştur.

$$\delta_i^2 = \frac{\left( \alpha_1 \times \sum_i \Delta E_i^1 \right) + \left( \alpha_2 \times \sum_i \Delta E_i^2 \right)}{N_A \left[ \left( \alpha_1 \times \sum_i \Delta^w V_i^1 \right) + \left( \alpha_2 \times \sum_i \Delta^w V_i^2 \right) \right]} = \frac{0.33 \times 15482.3 + 0.67 \times 24202.2}{0.6023 \left[ 0.33 \times 65 + 0.67 \times 17 \right]}$$

$$\delta_{i,karışım} = 32.8 \text{ (J/cm}^3\text{)}^{1/2}$$

### 3.2.10. Aseton-Su (90:10, v/v) çözücü karışımı

Bir önceki bölümde gösterildiği gibi hesaplamalar yapılmış ve bulunan değerler aşağıda verilmiştir.

$$\left[ \sum_i \Delta E_i^* \right] \text{Aseton} = 3703.9 \text{ cal/mol} = 15482.3 \text{ J/mol}$$

$$\left[ \sum_i \Delta E_i^* \right] \text{Su} = 5790 \text{ cal/mol} = 24202.2 \text{ J/mol}$$

$$\left[ \sum_i \Delta^w V_i^* \right] \text{Aseton} = 65 \text{ \AA}^3$$

$$\left[ \sum_i \Delta^w V_i^* \right] \text{Su} = 17 \text{ \AA}^3$$

Su ve Aseton'un mol oranları, hacim oranlarından (90:10,v/v) hesaplanmış ve aşağıda verilmiştir.

$$\alpha_{aseton} = 0.69$$

$$\alpha_{su} = 0.31$$

Hesaplanan bu değerler Eşitlik 2.16'da yerine konursa karışımın çözünürlük parametresi  $\delta_{i,karışım} = 24.54 \text{ (J/cm}^3\text{)}^{1/2}$  olarak bulunmuştur.

$$\delta_i^2 = \frac{\left( \alpha_1 \times \sum_i \Delta E_i^1 \right) + \left( \alpha_2 \times \sum_i \Delta E_i^2 \right)}{N_A \left[ \left( \alpha_1 \times \sum_i \Delta^w V_i^1 \right) + \left( \alpha_2 \times \sum_i \Delta^w V_i^2 \right) \right]} = \frac{0.69 \times 15482.3 + 0.31 \times 24202.2}{0.6023 \left[ 0.69 \times 65 + 0.31 \times 17 \right]}$$

$$\delta_{i, \text{karışım}} = 24.54 \text{ (J/cm}^3\text{)}^{1/2}$$

Yapılan hesaplamalar sonucunda bulunan çözücü karışımlarının Koheziv Enerji Yoğunlukları sonuç kısmında tablo halinde verilmiş ve gerekli yorumlar yapılmıştır.

### 3.3 Toksin Bağlayıcıların Koheziv Enerji Yoğunlukları

Mikotoksinlerle mücadelede uygulanan yöntemler yakın bir zamana kadar uygulama zorlukları, sonuçların yetersizliği ya da yüksek maliyetleri nedeniyle uygulanabilir olamamıştır. Son 30 yılda yeni arayış ve yaklaşımlar mikotoksinlerin kimyasal ilgi duyabileceği bağlayıcılar (mikotoksin adsorbantlar, toksin sorbentler) üzerine çalışmalar yoğunlaşmıştır.

Hayvan yetiştiricileri, yem ve tahıl üreticileri mikotoksin oluşumunda etkili olan koşulları bilmektedirler. Nitelikli ürün için bu koşullardan bazılarının ortadan kaldırılması ve/veya en düşük düzeye indirilmesi üzerinde yoğun çabaların harcandığı görülebilmektedir.

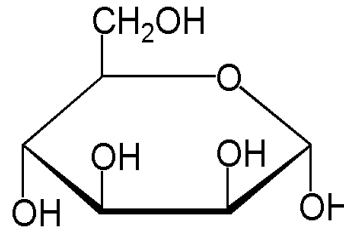
Risk faktörleri; ortam neminden kurutma, depolama ve hatta taşıma aşamasına kadar geçerli olabilmektedir. Bu önemli problemi çözebilme amacıyla mikotoksin bağlayıcıların önemi ortaya çıkmış ancak ürün ve yöntem uygunluğu alanında başlangıçta belirsizlikler yaşanmıştır.

Uygun bir mikotoksin bağlayıcının belirlenmesinde iki nokta önem kazanmaktadır. Bunlardan ilki, 20 ppb düzeyine kadar mikotoksin bulunması kabul edilsede, bu kabul zararsız düzey değil, koşullar gereği pratikte ulaşılabilecek düzeydir. 20 ppb'nin altındaki düzeyler de, klinik belirtilerin görülebileceği düzeyler kadar yıkıcı olabilir. Dolayısıyla seçilecek bağlayıcı, mikotoksin düzeyini kontrol edebilme başarısını göstermelidir. İkinci nokta ise seçilen mikotoksin bağlayıcının hem in

vitro hem de in vivo çalışmalarının yapılması ve her iki çalışmanın birbirine destekler nitelikte olması gereğidir.

Çalışmanın bu bölümünde mikotoksin bağlayıcı olarak kullanılan bir dizi yapının (organik yapı ve polimer yapı) Koheziv Enerji profilleri oluşturulmuştur. Bu amaç için literatürde bilinen yapılar yanında başka yapıların da ilişkisi dikkate alınmıştır.

### 3.3.1. Mannoz



Şekil 3.10. Mannoz'un Kimyasal Yapısı.

#### ASKADSKİİ yöntemine göre Koheziv Enerji Yoğunluğu hesaplamaları;

Bu yöntemle göre Mannoz'un Koheziv Enerji Yoğunlukları Tablo 3.29'da verilmektedir.

**Tablo 3.29.** Mannoz'un Koheziv Enerji Yoğunluğu (Askadskii).

Atomlar ve moleküller arası etkileşim türleri	$\sum_i E_i^*$ (cal/mol)
6 x C	6 x 550.7
12 x H	12 x 47.7
6 x O	6 x 142.6
1 x Dipol-dipol etkileşimi	1 x 1623
1 x Hidrojen bağı $\Delta E_h$	1 x 3929
TOPLAM	10284.2

Yukarıdaki tabloda enerji değerleri cal/mol birimiyle verilmektedir ancak sonuç değer SI birim sistemine göre joule/mol (J/mol) birimine göre hesaplanmıştır.

$$\left[ \sum_i \Delta E_i^* \right] \text{Mannoz} = 10284.2 \text{ cal/mol} = 42987.96 \text{ J/mol}$$

Yapının Van Der Waals hacmi, Aflatoksin B<sub>1</sub>'de ayrıntılı olarak verdiğimiz gibi hesaplanmış ve bulunan değer aşağıda verilmiştir.

$$\left[ \sum_i \Delta^w V_i^* \right] \text{Mannoz} = 148.1 \text{ \AA}^3$$

Hesaplanan  $\left[ \sum_i \Delta E_i^* \right]$  ve  $\left[ \sum_i \Delta^w V_i^* \right]$  değerleri Eşitlik 2.6'ya göre hesaplanmış ve toplam çözünürlük parametresi  $\delta_i$  21.95 (J/cm<sup>3</sup>)<sup>1/2</sup> olarak bulunmuştur.

$$\delta_i^2 = \frac{\sum_i \Delta E_i^*}{N_A \sum_i \Delta^w V_i^*} = \frac{42987.96}{0.6023 \times 148.1} \Rightarrow \delta_i = 21.95 \text{ (J/cm}^3\text{)}^{1/2}$$

### Hoy yöntemine göre Koheziv Enerji Yoğunluğu hesaplamaları;

Hesaplanan molar hacimleri, grup dağılım bileşenleri ve Lyderson düzeltme değerleri aşağıdaki tabloda verilmiştir.

**Tablo 3.30.** Mannoz'un grup dağılım bileşenleri, molar hacimleri ve Lyderson düzeltme değerleri (Hoy).

Yapısal gruplar	F <sub>t,i</sub> (J.cm <sup>3</sup> ) <sup>1/2</sup> /mol	F <sub>p,i</sub> (J.cm <sup>3</sup> ) <sup>1/2</sup> /mol	V <sub>i</sub> (cm <sup>3</sup> /mol)	$\Delta_{T,i}^{(*)} - \Delta_{T,i}^{(P)}$ -
5 x >CH-	5 x 176	0	5 x 9.56	5 x 0.012
1 x CH <sub>2</sub>	1 x 269	0	1 x 15.55	1 x 0.020
1 x -O- ether	1 x 235	1 x 216	1 x 6.45	1 x 0.021
1 x 6 üyeli halka	1 x -48	1 x 61	0	0
4 x -OH fenolik	4 x 350	4 x 350	4 x 12.45	4 x 0.031
1 x -OH				

birincil	675	675	12.45	0.082
TOPLAM	3411	2352	132.05	0.307

Yukarıda verilen tabloya göre toplam çözünürlük parametresi Tablo 2.4'de verilen eşitliklere göre hesaplanmış ve aşağıda verilen hesaplama adımlarından sonra toplam çözünürlük parametresi  $27.9 \text{ (J/cm}^3\text{)}^{1/2}$  olarak bulunmuştur.

$$\left(\frac{T_b}{T_{cr}}\right) = 0.567 + \Delta_T - \Delta_T^2 \text{ (Lyderson eşitliği)}$$

$$\left(\frac{T_b}{T_{cr}}\right) = 0.567 + 0.307 - 0.307^2 = 0.779751$$

$$\log \alpha = 3.39 \left(\frac{T_b}{T_{cr}}\right) - 0.1585 - \log V$$

$$\log \alpha = 3.39 \cdot 0.779751 - 0.1585 - \log 132.05 = 0.364$$

$$\log \alpha = 0.364 \rightarrow \alpha = 2.31$$

$$\delta_t = \frac{F_t + B}{V} = \frac{3411 + 277}{132.05} = 27.9 \text{ (J/cm}^3\text{)}^{1/2}$$

Çözünürlük parametre bileşenleri;

$$\delta_p = \delta_t \left(\frac{1}{\alpha} \frac{F_p}{F_t + B}\right)^{1/2} = 27.9 \left(\frac{1}{2.31} \times \frac{2352}{3411 + 277}\right)^{1/2} = 14.66 \text{ (J/cm}^3\text{)}^{1/2}$$

$$\delta_h = \delta_t \left(\frac{\alpha - 1}{\alpha}\right)^{1/2} = 27.9 \left(\frac{2.31 - 1}{2.31}\right)^{1/2} = 21.01 \text{ (J/cm}^3\text{)}^{1/2}$$

$$\delta_d = \delta_t^2 - \delta_p^2 - \delta_h^2 \text{ }^{1/2} = 27.9^2 - 14.66^2 - 21.01^2 \text{ }^{1/2} = 11.05 \text{ (J/cm}^3\text{)}^{1/2}$$

**Hoftzyer ve Van Krevelen (VKH) yöntemine göre Koheziv Enerji Yoğunluğu hesaplamaları;**

Yapının çözünürlük parametre bileşen grup dağılımları Tablo 3.31’de verilmiştir.

**Tablo 3.31.** Mannozyun çözünürlük parametre bileşen grup dağılımları (VKH).

Yapısal Gruplar	$F_{di}$ ( $J^{1/2} \cdot cm^{3/2} \cdot mol^{-1}$ )	$F_{pi}^2$ ( $J^{1/2} \cdot cm^{3/2} \cdot mol^{-1}$ ) <sup>2</sup>	$E_{hi}$ (J/mol)
1 x CH <sub>2</sub>	1 x 270	0	0
5 x >CH-	5 x 80	0	0
5 x -OH	5 x 210	5 x 250000	5 x 20000
1 x -O-	100	160000	3000
1 x halka	190	0	0
TOPLAM	2010	1410000	103000

Yukarıda verilen tabloya göre hesaplanan değerler sırasıyla, 2.25-2.26-2.27-2.28 eşitliklerinde kullanılarak  $\delta_t$  ve toplam çözünürlük bileşenleri hesaplanmış ve aşağıda verilmiştir;

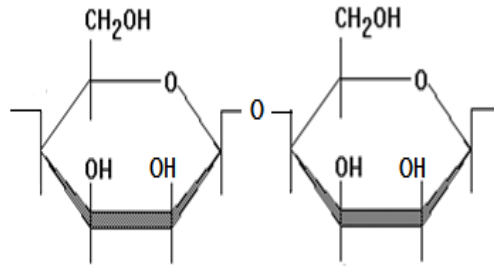
$$\delta_d = \frac{\sum F_{di}}{V} = \frac{2010}{132.05} = 15.22 (J/cm^3)^{1/2}$$

$$\delta_p = \frac{\sqrt{\sum F_{pi}^2}}{V} = \frac{\sqrt{1410000}}{132.05} = 8.99 (J/cm^3)^{1/2}$$

$$\delta_h = \frac{\sqrt{\sum E_{hi}}}{V} = \frac{\sqrt{103000}}{132.05} = 27.92 (J/cm^3)^{1/2}$$

$$\delta_t = \sqrt{\delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_h^2} = \sqrt{15.22^2 + 8.99^2 + 27.92^2} = 33.05 \text{ (J/cm}^3\text{)}^{1/2}$$

### 3.3.2. Mannan



**Şekil 3.11. Mannan'ın Kimyasal Yapısı.**

#### **ASKADSKİİ yöntemine göre Koheziv Enerji Yoğunluğu hesaplamaları;**

Bu yöntemle Mannan'ın Koheziv Enerji yoğunlukları Tablo 3.32'de verilmiştir.

**Tablo 3.32. Mannan'ın Koheziv Enerji Yoğunluğu (Askadskii).**

Atomlar ve moleküller arası etkileşim türleri	$\sum_i E_i^*$ (cal/mol)
6 x C	6 x 550.7
10 x H	10 x 47.7
5 x O	5 x 142.6
1 x Dipol-dipol etkileşimi	1 x 1623
1 x Hidrojen bağı $\Delta E_h$	1 x 3929
<b>TOPLAM</b>	<b>10046.2</b>

Yukarıdaki tabloda enerji değerleri cal/mol birimiyle verilmektedir ancak sonuç değer SI birim sistemine göre joule/mol (J/mol) birimine göre hesaplanmıştır.



$$\left[ \sum_i \Delta E_i^* \right] \text{Mannan} = 10046.2 \text{ cal/mol} = 41993.12 \text{ J/mol}$$

Yapının Van Der Waals hacmi, Aflatoksin B<sub>1</sub>'de ayrıntılı olarak verdiğimiz gibi hesaplanmış ve bulunan değer aşağıda verilmiştir.

$$\left[ \sum_i \Delta^w V_i^* \right] \text{Mannan} = 130.6 \text{ \AA}^3$$

Hesaplanan  $\left[ \sum_i \Delta E_i^* \right]$  ve  $\left[ \sum_i \Delta^w V_i^* \right]$  değerleri Eşitlik 2.6'ya göre hesaplanmış ve toplam çözünürlük parametresi  $\delta_i = 23.1 \text{ (J/cm}^3)^{1/2}$  olarak bulunmuştur.

$$\delta_i^2 = \frac{\sum_i \Delta E_i^*}{N_A \sum_i \Delta^w V_i^*} = \frac{41993.12}{0.6023 \times 130.6} \Rightarrow \delta_i = 23.1 \text{ (J/cm}^3)^{1/2}$$

### Hoy yöntemine göre Koheziv Enerji Yoğunluğu hesaplamaları;

Hesaplanan molar hacimleri, grup dağılım bileşenleri ve Lyderson düzeltme değerleri aşağıdaki tabloda verilmiştir.

**Tablo 3.33.** Mannan'ın grup dağılım bileşenleri, molar hacimleri ve Lyderson düzeltme değerleri (Hoy).

Yapısal gruplar	F <sub>t,i</sub> (J.cm <sup>3</sup> ) <sup>1/2</sup> /mol	F <sub>p,i</sub> (J.cm <sup>3</sup> ) <sup>1/2</sup> /mol	V <sub>i</sub> (cm <sup>3</sup> /mol)	$\Delta_{T,i}^{(*)} - \Delta_{T,i}^{(P)}$ -
5 x >CH-	5 x 176	0	5 x 9.56	5 x 0.013
1 x CH <sub>2</sub>	1 x 269	0	1 x 15.55	1 x 0.020
2 x -O- ether	2 x 235	2 x 216	2 x 6.45	2 x 0.018
1 x 6 üyeli halka	1 x -48	1 x 61	0	-0.0035
2 x -OH fenolik	2 x 350	2 x 350	2 x 12.45	2 x 0.006

1	x	-OH			
birincil			675	675	12.45
					0.049
TOPLAM			2946	1868	113.6
					0.1785

Yukarıda verilen tabloya göre toplam çözünürlük parametresi Tablo 2.4'de verilen eşitliklere göre hesaplanmış ve aşağıda verilen hesaplama adımlarından sonra toplam çözünürlük parametresi  $26.8 \text{ (J/cm}^3\text{)}^{1/2}$  olarak bulunmuştur.

$$\alpha^P = \frac{777 \times \Delta_T^P}{V} = \frac{777 \times 0.1785}{113.6} = 1.22$$

$$\bar{n} = \frac{0.5}{\Delta_T^P} = \frac{0.5}{0.1785} = 2.8$$

$$\delta_t = \frac{F_t + B/\bar{n}}{V} = \frac{2946 + 277/2.8}{113.6} = 26.8 \text{ (J/cm}^3\text{)}^{1/2}$$

Çözünürlük parametre bileşenleri;

$$\delta_p = \delta_t \left( \frac{1}{\alpha^P} \frac{F_p}{F_t + B/\bar{n}} \right)^{1/2} = 26.8 \left( \frac{1}{1.22} \times \frac{1868}{2946 + 277/2.8} \right)^{1/2} = 19.01 \text{ (J/cm}^3\text{)}^{1/2}$$

$$\delta_h = \delta_t \left( \frac{\alpha^P - 1}{\alpha^P} \right)^{1/2} = 26.8 \left( \frac{1.22 - 1}{1.22} \right)^{1/2} = 11.38 \text{ (J/cm}^3\text{)}^{1/2}$$

$$\delta_d = \delta_t^2 - \delta_p^2 - \delta_h^2 \text{ }^{1/2} = 26.8^2 - 19.01^2 - 11.38^2 \text{ }^{1/2} = 15.08 \text{ (J/cm}^3\text{)}^{1/2}$$

**Hoftyzer ve Van Krevelen (VKH) yöntemine göre Koheziv Enerji Yoğunluğu hesaplamaları;**

Yapının çözünürlük parametre bileşen grup dağılımları Tablo 3.34'de verilmiştir.

**Tablo 3.34.** Mannan'ın çözünürlük parametre bileşen grup dağılımları (VKH).

Yapısal Gruplar	$F_{di}$ ( $J^{1/2} \cdot cm^{3/2} \cdot mol^{-1}$ )	$F_{pi}^2$ ( $J^{1/2} \cdot cm^{3/2} \cdot mol^{-1}$ ) <sup>2</sup>	$E_{hi}$ (J/mol)
1 x CH <sub>2</sub>	1 x 270	0	0
5 x >CH-	5 x 80	0	0
3 x -OH	3 x 210	3 x 250000	3 x 20000
2 x -O-	2 x 100	2 x 160000	2 x 3000
1 x halka	190	0	0
TOPLAM	1690	1070000	66000

Yukarıda verilen tabloya göre hesaplanan değerler sırasıyla, 2.25-2.26-2.27-2.28 eşitliklerinde kullanılarak  $\delta_t$  ve toplam çözünürlük bileşenleri hesaplanmış ve aşağıda verilmiştir;

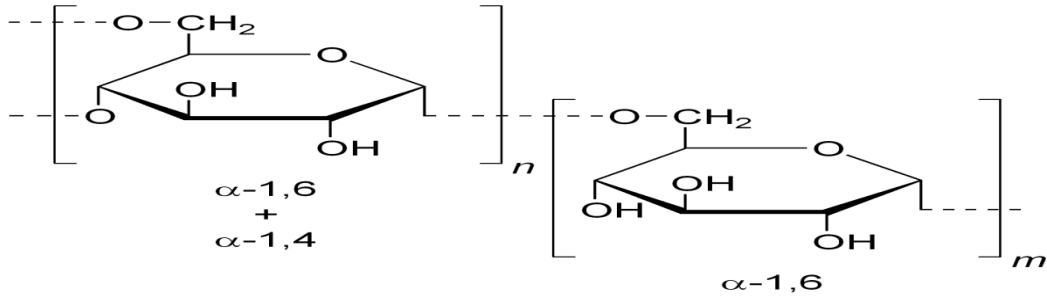
$$\delta_d = \frac{\sum F_{di}}{V} = \frac{1690}{113.6} = 14.88 (J/cm^3)^{1/2}$$

$$\delta_p = \frac{\sqrt{\sum F_{pi}^2}}{V} = \frac{\sqrt{1070000}}{113.6} = 9.1 (J/cm^3)^{1/2}$$

$$\delta_h = \frac{\sqrt{\sum E_{hi}}}{V} = \frac{\sqrt{66000}}{113.6} = 24.1 (J/cm^3)^{1/2}$$

$$\delta_t = \sqrt{\delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_h^2} = \sqrt{14.88^2 + 9.1^2 + 24.1^2} = 29.75 \text{ (J/cm}^3\text{)}^{1/2}$$

### 3.3.3. Dekstran



**Şekil 3.12. Dekstran'ın Kimyasal Yapısı ( $\alpha$  (1→6) ve  $\alpha$  (1→4) bağlanması).**

### ASKADSKİİ yöntemine göre Koheziv Enerji Yoğunluğu hesaplamaları;

Bu yöntemle göre Mannan'ın Koheziv Enerji Yoğunlukları Tablo 3.35'de verilmiştir.

**Tablo 3.35. Dekstran'ın Koheziv Enerji Yoğunluğu (Askadskii).**

Atomlar ve moleküller arası etkileşim türleri	$\sum_i E_i^*$ (cal/mol)
6 x C	6 x 550.7
10 x H	10 x 47.7
5 x O	5 x 142.6
1 x Dipol-dipol etkileşimi	1 x 1623
1 x Hidrojen bağı $\Delta E_h$	1 x 3929
<b>TOPLAM</b>	<b>10046.2</b>

Yukarıdaki tabloda enerji değerleri cal/mol birimiyle verilmektedir ancak sonuç değer SI birim sistemine göre joule/mol (J/mol) birimine göre hesaplanmıştır.

$$\left[ \sum_i \Delta E_i^* \right] \text{Dekstran} = 10046.2 \text{ cal/mol} = 41993.12 \text{ J/mol}$$

Yapının Van Der Waals hacmi, Aflatoksin B<sub>1</sub>'de ayrıntılı olarak verdiğimiz gibi hesaplanmış ve bulunan değer aşağıda verilmiştir.

$$\left[ \sum_i \Delta^w V_i^* \right] \text{Dekstran} = 127.5 \text{ \AA}^3$$

Hesaplanan  $\left[ \sum_i \Delta E_i^* \right]$  ve  $\left[ \sum_i \Delta^w V_i^* \right]$  değerleri Eşitlik 2.6'ya göre hesaplanmış ve toplam çözünürlük parametresi ( $\delta_t$ )  $23.38 \text{ (J/cm}^3\text{)}^{1/2}$  olarak bulunmuştur.

$$\delta_t^2 = \frac{\sum_i \Delta E_i^*}{N_A \sum_i \Delta^w V_i^*} = \frac{41993.12}{0.6023 \times 127.5} \Rightarrow \delta_t = 23.38 \text{ (J/cm}^3\text{)}^{1/2}$$

### Hoy yöntemine göre Koheziv Enerji Yoğunluğu hesaplamaları;

Hesaplanan molar hacimleri, grup dağılım bileşenleri ve Lyderson düzeltme değerleri aşağıdaki tabloda verilmiştir.

**Tablo 3.36.** Dekstran'ın grup dağılım bileşenleri, molar hacimleri ve Lyderson düzeltme değerleri (Hoy).

Yapısal gruplar	F <sub>t,i</sub> (J.cm <sup>3</sup> ) <sup>1/2</sup> /mol	F <sub>p,i</sub> (J.cm <sup>3</sup> ) <sup>1/2</sup> /mol	V <sub>i</sub> (cm <sup>3</sup> /mol)	$\Delta_{T,i}^{(*)} - \Delta_{T,i}^{(P)}$ -
5 x >CH-	5 x 176	0	5 x 9.56	5 x 0.012
1 x CH <sub>2</sub>	1 x 269	0	1 x 15.55	1 x 0.020
2 x -O- ether	2 x 235	2 x 216	2 x 6.45	2 x 0.021
1 x 6 üyeli halka	1 x -48	1 x 61	0	0
3 x -OH fenolik	3 x 350	3 x 350	3 x 12.45	3 x 0.031

---

TOPLAM	2621	1543	113.6	0.215
--------	------	------	-------	-------

---

Yukarıda verilen tabloya göre toplam çözünürlük parametresi Tablo 2.4'de verilen eşitliklere göre hesaplanmış ve aşağıda verilen hesaplama adımlarından sonra toplam çözünürlük parametresi  $25.51 \text{ (J/cm}^3\text{)}^{1/2}$  olarak bulunmuştur.

$$\left(\frac{T_b}{T_{cr}}\right) = 0.567 + \Delta_T - \Delta_T^2 \text{ (Lydersen eşitliği)}$$

$$\left(\frac{T_b}{T_{cr}}\right) = 0.567 + 0.215 - 0.215^2 = 0.735775$$

$$\log \alpha = 3.39 \left(\frac{T_b}{T_{cr}}\right) - 0.1585 - \log V$$

$$\log \alpha = 3.39 \cdot 0.735775 - 0.1585 - \log 113.3 = 0.280$$

$$\log \alpha = 0.280 \rightarrow \alpha = 1.907$$

$$\delta_t = \frac{F_t + B}{V} = \frac{2621 + 277}{113.6} = 25.51 \text{ (J/cm}^3\text{)}^{1/2}$$

Çözünürlük parametre bileşeleri;

$$\delta_p = \delta_t \left(\frac{1}{\alpha} \frac{F_p}{F_t + B}\right)^{1/2} = 25.51 \left(\frac{1}{1.907} \times \frac{1543}{2621 + 277}\right)^{1/2} = 13.48 \text{ (J/cm}^3\text{)}^{1/2}$$

$$\delta_h = \delta_t \left(\frac{\alpha - 1}{\alpha}\right)^{1/2} = 25.51 \left(\frac{1.907 - 1}{1.907}\right)^{1/2} = 17.59 \text{ (J/cm}^3\text{)}^{1/2}$$

$$\delta_d = \delta_t^2 - \delta_p^2 - \delta_h^2 \text{ }^{1/2} = 25.51^2 - 13.48^2 - 17.59^2 \text{ }^{1/2} = 12.63 \text{ (J/cm}^3\text{)}^{1/2}$$

### Hoftzyer ve Van Krevelen (VKH) yöntemine göre Koheziv Enerji Yoğunluğu hesaplamaları;

Yapının çözünürlük parametre bileşen grup dağılımları Tablo 3.37’de verilmiştir.

**Tablo 3.37.** Dekstran’ın çözünürlük parametre bileşen grup dağılımları (VKH).

Yapısal Gruplar	$F_{di}$ ( $J^{1/2} \cdot cm^{3/2} \cdot mol^{-1}$ )	$F_{pi}^2$ ( $J^{1/2} \cdot cm^{3/2} \cdot mol^{-1}$ ) <sup>2</sup>	$E_{hi}$ (J/mol)
1 x CH <sub>2</sub>	1 x 270	0	0
5 x >CH-	5 x 80	0	0
3 x -OH	3 x 210	3 x 250000	3 x 20000
2 x -O-	2 x 100	2 x 160000	2 x 3000
1 x halka	190	0	0
TOPLAM	1690	1070000	66000

Yukarıda verilen tabloya göre hesaplanan değerler sırasıyla, 2.25-2.26-2.27-2.28 eşitliklerinde kullanılarak  $\delta_i$  ve toplam çözünürlük bileşenleri hesaplanmış ve aşağıda verilmiştir;

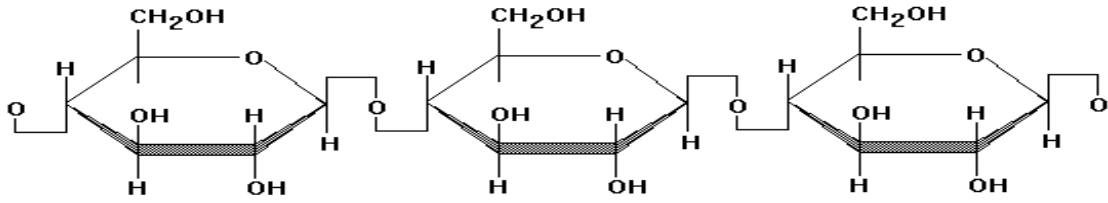
$$\delta_d = \frac{\sum F_{di}}{V} = \frac{1690}{113.6} = 14.88 (J/cm^3)^{1/2}$$

$$\delta_p = \frac{\sqrt{\sum F_{pi}^2}}{V} = \frac{\sqrt{1070000}}{113.6} = 9.1 (J/cm^3)^{1/2}$$

$$\delta_h = \frac{\sqrt{\sum E_{hi}}}{V} = \frac{\sqrt{66000}}{113.6} = 24.1 (J/cm^3)^{1/2}$$

$$\delta_i = \sqrt{\delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_h^2} = \sqrt{14.88^2 + 9.1^2 + 24.1^2} = 29.75 \text{ (J/cm}^3\text{)}^{1/2}$$

### 3.3.4. Selüloz



Şekil 3.13. Selüloz'un Kimyasal Yapısı ( $\beta$  (1 $\rightarrow$ 4) bağlanması).

#### ASKADSKİİ yöntemine göre Koheziv Enerji Yoğunluğu hesaplamaları;

Bu yöntemle göre Selüloz'un Koheziv Enerji Yoğunlukları Tablo 3.38'de verilmiştir.

**Tablo 3.38.** Selüloz'un Koheziv Enerji Yoğunluğu (Askadskii).

Atomlar ve moleküller arası etkileşim türleri	$\sum_i E_i^*$ (cal/mol)
6 x C	6 x 550.7
10 x H	10 x 47.7
5 x O	5 x 142.6
1 x Dipol-dipol etkileşimi	1 x 1623
1 x Hidrojen bağı $\Delta E_h$	1 x 3929
<b>TOPLAM</b>	<b>10046.2</b>

Yukarıdaki tabloda enerji değerleri cal/mol birimiyle verilmektedir ancak sonuç değer SI birim sistemine göre joule/mol (J/mol) birimine göre hesaplanmıştır.



$$\left[ \sum_i \Delta E_i^* \right] \text{Selüloz} = 10046.2 \text{ cal/mol} = 41993.12 \text{ J/mol}$$

Yapının Van Der Waals hacmi, Aflatoksin B<sub>1</sub>'de ayrıntılı olarak verdiğimiz gibi hesaplanmış ve bulunan değer aşağıda verilmiştir.

$$\left[ \sum_i \Delta^w V_i^* \right] \text{Selüloz} = 130.6 \text{ \AA}^3$$

Hesaplanan  $\left[ \sum_i \Delta E_i^* \right]$  ve  $\left[ \sum_i \Delta^w V_i^* \right]$  değerleri Eşitlik 2.6'ya göre hesaplanmış ve toplam çözünürlük parametresi  $\delta_i = 23.1 \text{ (J/cm}^3\text{)}^{1/2}$  olarak bulunmuştur.

$$\delta_i^2 = \frac{\sum_i \Delta E_i^*}{N_A \sum_i \Delta^w V_i^*} = \frac{41993.12}{0.6023 \times 130.6} \Rightarrow \delta_i = 23.1 \text{ (J/cm}^3\text{)}^{1/2}$$

### Hoy yöntemine göre Koheziv Enerji Yoğunluğu hesaplamaları;

Hesaplanan molar hacimleri, grup dağılım bileşenleri ve Lyderson düzeltme değerleri aşağıdaki tabloda verilmiştir.

**Tablo 3.39.** Selüloz'un grup dağılım bileşenleri, molar hacimleri ve Lyderson düzeltme değerleri (Hoy).

Yapısal gruplar	F <sub>t,i</sub> (J.cm <sup>3</sup> ) <sup>1/2</sup> /mol	F <sub>p,i</sub> (J.cm <sup>3</sup> ) <sup>1/2</sup> /mol	V <sub>i</sub> (cm <sup>3</sup> /mol)	$\Delta_{T,i}^{(*)} - \Delta_{T,i}^{(P)}$ -
5 x >CH-	5 x 176	0	5 x 9.56	5 x 0.013
1 x CH <sub>2</sub>	1 x 269	0	1 x 15.55	1 x 0.020
2 x -O- ether	2 x 235	2 x 216	2 x 6.45	2 x 0.018
1 x 6 üyeli halka	1 x -48	1 x 61	0	-0.0035
2 x -OH fenolik	2 x 350	2 x 350	2 x 12.45	2 x 0.006
1 x -OH birincil	675	675	12.45	0.049

TOPLAM	2946	1868	113.6	0.1785
--------	------	------	-------	--------

Yukarıda verilen tabloya göre toplam çözünürlük parametresi Tablo 2.4'de verilen eşitliklere göre hesaplanmış ve aşağıda verilen hesaplama adımlarından sonra toplam çözünürlük parametresi  $26.8 \text{ (J/cm}^3\text{)}^{1/2}$  olarak bulunmuştur.

$$\alpha^P = \frac{777 \times \Delta_T^P}{V} = \frac{777 \times 0.1785}{113.6} = 1.22$$

$$\bar{n} = \frac{0.5}{\Delta_T^P} = \frac{0.5}{0.1785} = 2.8$$

$$\delta_t = \frac{F_t + B/\bar{n}}{V} = \frac{2946 + 277/2.8}{113.6} = 26.8 \text{ (J/cm}^3\text{)}^{1/2}$$

Çözünürlük parametre bileşenleri;

$$\delta_p = \delta_t \left( \frac{1}{\alpha^P} \frac{F_p}{F_t + B/\bar{n}} \right)^{1/2} = 26.8 \left( \frac{1}{1.22} \times \frac{1868}{2946 + 277/2.8} \right)^{1/2} = 19.01 \text{ (J/cm}^3\text{)}^{1/2}$$

$$\delta_h = \delta_t \left( \frac{\alpha^P - 1}{\alpha^P} \right)^{1/2} = 26.8 \left( \frac{1.22 - 1}{1.22} \right)^{1/2} = 11.38 \text{ (J/cm}^3\text{)}^{1/2}$$

$$\delta_d = \delta_t^2 - \delta_p^2 - \delta_h^2 \text{ }^{1/2} = 26.8^2 - 19.01^2 - 11.38^2 \text{ }^{1/2} = 15.08 \text{ (J/cm}^3\text{)}^{1/2}$$

### Hoftzyer ve Van Krevelen (VKH) yöntemine göre Koheziv Enerji Yoğunluğu hesaplamaları;

Yapının çözünürlük parametre bileşen grup dağılımları Tablo 3.40'da verilmiştir.

**Tablo 3.40.** Selüloz'un çözünürlük parametre bileşen grup dağılımları (VKH).

Yapısal Gruplar	$F_{di}$ ( $J^{1/2} \cdot cm^{3/2} \cdot mol^{-1}$ )	$F_{pi}^2$ ( $J^{1/2} \cdot cm^{3/2} \cdot mol^{-1}$ ) <sup>2</sup>	$E_{hi}$ (J/mol)
1 x CH <sub>2</sub>	1 x 270	0	0
5 x >CH-	5 x 80	0	0
3 x -OH	3 x 210	3 x 250000	3 x 20000
2 x -O-	2 x 100	2 x 160000	2 x 3000
1 x halka	190	0	0
TOPLAM	1690	1070000	66000

Yukarıda verilen tabloya göre hesaplanan değerler sırasıyla, 2.25-2.26-2.27-2.28 eşitliklerinde kullanılarak  $\delta_r$  ve toplam çözünürlük bileşenleri hesaplanmış ve aşağıda verilmiştir;

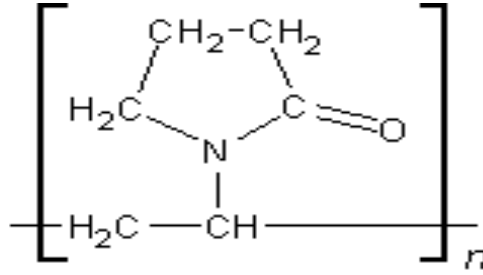
$$\delta_d = \frac{\sum F_{di}}{V} = \frac{1690}{113.6} = 14.88 (J/cm^3)^{1/2}$$

$$\delta_p = \frac{\sqrt{\sum F_{pi}^2}}{V} = \frac{\sqrt{1070000}}{113.6} = 9.1 (J/cm^3)^{1/2}$$

$$\delta_h = \frac{\sqrt{\sum E_{hi}}}{V} = \frac{\sqrt{66000}}{113.6} = 24.1 (J/cm^3)^{1/2}$$

$$\delta_i = \sqrt{\delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_h^2} = \sqrt{14.88^2 + 9.1^2 + 24.1^2} = 29.75 \text{ (J/cm}^3\text{)}^{1/2}$$

### 3.3.5. Polivinilpirolidon (PVP)



Şekil 3.14. Polivinilpirolidon'un Kimyasal Yapısı.

#### ASKADSKİİ yöntemine göre Koheziv Enerji Yoğunluğu hesaplamaları;

Bu yönteme göre Polivinilpirolidon'un Koheziv Enerji Yoğunlukları Tablo 3.41'de verilmiştir.

**Tablo 3.41.** Polivinilpirolidon'un Koheziv Enerji Yoğunluğu (Askadskii).

Atomlar ve moleküller arası etkileşim türleri	$\sum_i E_i^*$ (cal/mol)
6 x C	6 x 550.7
9 x H	9 x 47.7
1 x O	1 x 142.6
1 x N	1205
1 x Dipol-dipol etkileşimi	1 x 1623
<b>TOPLAM</b>	<b>6704.1</b>

Yukarıdaki tabloda enerji değerleri cal/mol birimiyle verilmektedir ancak sonuç değer SI birim sistemine göre joule/mol (J/mol) birimine göre hesaplanmıştır.

$$\left[ \sum_i \Delta E_i^* \right] \text{PVP} = 6704.1 \text{ cal/mol} = 28023 \text{ J/mol}$$

Yapının Van Der Waals hacmi, Aflatoksin B<sub>1</sub>'de ayrıntılı olarak verdiğimiz gibi hesaplanmış ve bulunan değer aşağıda verilmiştir.

$$\left[ \sum_i \Delta^w V_i^* \right] \text{PVP} = 103.7 \text{ \AA}^3$$

Hesaplanan  $\left[ \sum_i \Delta E_i^* \right]$  ve  $\left[ \sum_i \Delta^w V_i^* \right]$  değerleri Eşitlik 2.6'ya göre hesaplanmış ve toplam çözünürlük parametresi  $\delta_t = 21.2 \text{ (J/cm}^3)^{1/2}$  olarak bulunmuştur.

$$\delta_t^2 = \frac{\sum_i \Delta E_i^*}{N_A \sum_i \Delta^w V_i^*} = \frac{28023}{0.6023 \times 103.7} \Rightarrow \delta_t = 21.2 \text{ (J/cm}^3)^{1/2}$$

### Hoy yöntemine göre Koheziv Enerji Yoğunluğu hesaplamaları;

Hesaplanan molar hacimleri, grup dağılım bileşenleri ve Lyderson düzeltme değerleri aşağıdaki tabloda verilmiştir.

**Tablo 3.42.** Polivinilpirolidon'un grup dağılım bileşenleri, molar hacimleri ve Lyderson düzeltme değerleri (Hoy).

Yapısal gruplar	F <sub>t,i</sub> (J.cm <sup>3</sup> ) <sup>1/2</sup> /mol	F <sub>p,i</sub> (J.cm <sup>3</sup> ) <sup>1/2</sup> /mol	V <sub>i</sub> (cm <sup>3</sup> /mol)	$\Delta_{T,i}^{(*)} - \Delta_{T,i}^{(P)}$ -
4 x CH <sub>2</sub>	4 x 269	0	4 x 15.55	4 x 0.020
1 x >CH-	1 x 176	0	1 x 9.56	1 x 0.013
1 x >C=O	1 x 538	1 x 525	1 x 17.3	1 x 0.040
1 x >N-	1 x 125	1 x 125	1 x 12.6	1 x 0.009
1 x 5 üyeli halka	1 x 43	1 x 85	0	1 x 0.003
TOPLAM	1958	735	101.66	0.145

Yukarıda verilen tabloya göre toplam çözünürlük parametresi Tablo 2.4'de verilen eşitliklere göre hesaplanmış ve aşağıda verilen hesaplama adımlarından sonra toplam çözünürlük parametresi  $20.05 \text{ (J/cm}^3\text{)}^{1/2}$  olarak bulunmuştur.

$$\alpha^P = \frac{777 \times \Delta_T^P}{V} = \frac{777 \times 0.145}{101.66} = 1.108$$

$$\bar{n} = \frac{0.5}{\Delta_T^P} = \frac{0.5}{0.145} = 3.45$$

$$\delta_t = \frac{F_t + B/\bar{n}}{V} = \frac{1958 + 277/3.45}{101.66} = 20.05 \text{ (J/cm}^3\text{)}^{1/2}$$

Çözünürlük parametre bileşeleri;

$$\delta_p = \delta_t \left( \frac{1}{\alpha^P} \frac{F_p}{F_t + B/\bar{n}} \right)^{1/2} = 20.05 \left( \frac{1}{1.108} \times \frac{735}{1958 + 277/3.45} \right)^{1/2} = 11.44 \text{ (J/cm}^3\text{)}^{1/2}$$

$$\delta_h = \delta_t \left( \frac{\alpha^P - 1}{\alpha^P} \right)^{1/2} = 20.05 \left( \frac{1.108 - 1}{1.108} \right)^{1/2} = 6.26 \text{ (J/cm}^3\text{)}^{1/2}$$

$$\delta_d = \delta_t^2 - \delta_p^2 - \delta_h^2 \text{ }^{1/2} = 20.05^2 - 11.44^2 - 6.26^2 \text{ }^{1/2} = 15.23 \text{ (J/cm}^3\text{)}^{1/2}$$

### Hoftzyer ve Van Krevelen (VKH) yöntemine göre Koheziv Enerji Yoğunluğu hesaplamaları;

Yapının çözünürlük parametre bileşen grup dağılımları Tablo 3.43'de verilmiştir.

**Tablo 3.43.** Polivinilpirolidon'un çözünürlük parametre bileşen grup dağılımları (VKH).

Yapısal Gruplar	$F_{di}$ ( $J^{1/2} \cdot cm^{3/2} \cdot mol^{-1}$ )	$F_{pi}^2$ ( $J^{1/2} \cdot cm^{3/2} \cdot mol^{-1}$ ) <sup>2</sup>	$E_{hi}$ (J/mol)
4 x CH <sub>2</sub>	4 x 270	0	0
1 x >CH-	80	0	0
1 x >C=O	290	592900	2000
1 x >N-	20	640000	5000
1 x halka	190	0	0
TOPLAM	1660	1232900	7000

Yukarıda verilen tabloya göre hesaplanan değerler sırasıyla, 2.25-2.26-2.27-2.28 eşitliklerinde kullanılarak  $\delta_t$  ve toplam çözünürlük bileşenleri hesaplanmış ve aşağıda verilmiştir;

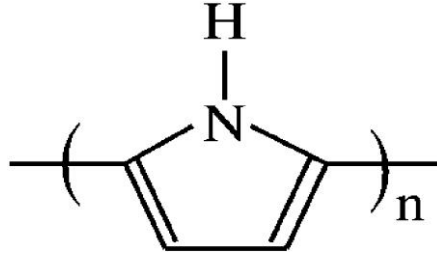
$$\delta_d = \frac{\sum F_{di}}{V} = \frac{1660}{101.66} = 16.33 \text{ (J/cm}^3\text{)}^{1/2}$$

$$\delta_p = \frac{\sqrt{\sum F_{pi}^2}}{V} = \frac{\sqrt{1232900}}{101.66} = 10.92 \text{ (J/cm}^3\text{)}^{1/2}$$

$$\delta_h = \frac{\sqrt{\sum E_{hi}}}{V} = \frac{\sqrt{7000}}{101.66} = 8.29 \text{ (J/cm}^3\text{)}^{1/2}$$

$$\delta_t = \sqrt{\delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_h^2} = \sqrt{16.33^2 + 10.92^2 + 8.29^2} = 21.32 \text{ (J/cm}^3\text{)}^{1/2}$$

### 3.3.6. Polipirol (PPy)



Şekil 3.15. Polipirol'ün Kimyasal Yapısı.

#### ASKADSKİİ yöntemine göre Koheziv Enerji Yoğunluğu hesaplamaları;

Bu yöntemle göre Polipirol'un Koheziv enerji Yoğunlukları Tablo 3.44'de verilmiştir.

**Tablo 3.44.** Polipirol'ün Koheziv Enerji yoğunluğu (Askadskii).

Atomlar ve moleküller arası etkileşim türleri	$\sum_i E_i^*$ (cal/mol)
4 x C	4 x 550.7
3 x H	3 x 47.7
1 x N	1205
1 x Dipol-dipol etkileşimi	1 x 1623
<b>TOPLAM</b>	<b>5173.9</b>

Yukarıdaki tabloda enerji değerleri cal/mol birimiyle verilmektedir ancak sonuç değer SI birim sistemine göre joule/mol (J/mol) birimine göre hesaplanmıştır.

$$\left[ \sum_i \Delta E_i^* \right] \text{ PPy} = 5173.9 \text{ cal/mol} = 21626.9 \text{ J/mol}$$



Yapının Van Der Waals hacmi, Aflatoksin B<sub>1</sub>'de ayrıntılı olarak verdiğimiz gibi hesaplanmış ve bulunan değer aşağıda verilmiştir.

$$\left[ \sum_i \Delta^w V_i^* \right] \text{PPy} = 59.1 \text{ \AA}^3$$

Hesaplanan  $\left[ \sum_i \Delta E_i^* \right]$  ve  $\left[ \sum_i \Delta^w V_i^* \right]$  değerleri Eşitlik 2.6'ya göre hesaplanmış ve toplam çözünürlük parametresi  $\delta_t = 24.65 \text{ (J/cm}^3)^{1/2}$  olarak bulunmuştur.

$$\delta_t^2 = \frac{\sum_i \Delta E_i^*}{N_A \sum_i \Delta^w V_i^*} = \frac{21626.9}{0.6023 \times 59.1} \Rightarrow \delta_t = 24.65 \text{ (J/cm}^3)^{1/2}$$

### Hoy yöntemine göre Koheziv Enerji Yoğunluğu hesaplamaları;

Hesaplanan molar hacimleri, grup dağılım bileşenleri ve Lyderson düzeltme değerleri aşağıdaki tabloda verilmiştir.

**Tablo 3.45.** Polipirol'ün grup dağılım bileşenleri, molar hacimleri ve Lyderson düzeltme değerleri (Hoy).

Yapısal gruplar	F <sub>t,i</sub> (J.cm <sup>3</sup> ) <sup>1/2</sup> /mol	F <sub>p,i</sub> (J.cm <sup>3</sup> ) <sup>1/2</sup> /mol	V <sub>i</sub> (cm <sup>3</sup> /mol)	$\Delta_{T,i}^{(*)} - \Delta_{T,i}^{(P)}$ -
2 x =CH-	2 x 249	2 x 59.5	2 x 13.18	2 x 0.0185
2 x =C<	2 x 173	2 x 63	2 x 7.18	2 x 0.013
1 x -NH-	1 x 368	1 x 368	1 x 11	1 x 0.0275
1 x 5 üyeli halka	1 x 43	1 x 85	0	1 x 0.003
TOPLAM	1255	698	51.72	0.0935

Yukarıda verilen tabloya göre toplam çözünürlük parametresi Tablo 2.4'de verilen eşitliklere göre hesaplanmış ve aşağıda verilen hesaplama adımlarından sonra toplam çözünürlük parametresi  $25.26 \text{ (J/cm}^3)^{1/2}$  olarak bulunmuştur.

$$\alpha^P = \frac{777 \times \Delta_T^P}{V} = \frac{777 \times 0.0935}{51.72} = 1.405$$

$$\bar{n} = \frac{0.5}{\Delta_T^P} = \frac{0.5}{0.0935} = 5.35$$

$$\delta_i = \frac{F_t + B/\bar{n}}{V} = \frac{1255 + 277/5.35}{51.72} = 25.26 \text{ (J/cm}^3\text{)}^{1/2}$$

Çözünürlük parametre bileşeleri;

$$\delta_p = \delta_i \left( \frac{1}{\alpha^P} \frac{F_p}{F_t + B/\bar{n}} \right)^{1/2} = 25.26 \left( \frac{1}{1.405} \times \frac{698}{1255 + 277/5.35} \right)^{1/2} = 15.57 \text{ (J/cm}^3\text{)}^{1/2}$$

$$\delta_h = \delta_i \left( \frac{\alpha^P - 1}{\alpha^P} \right)^{1/2} = 25.26 \left( \frac{1.405 - 1}{1.405} \right)^{1/2} = 13.56 \text{ (J/cm}^3\text{)}^{1/2}$$

$$\delta_d = \delta_i^2 - \delta_p^2 - \delta_h^2 \text{ }^{1/2} = 25.26^2 - 15.57^2 - 13.56^2 \text{ }^{1/2} = 14.55 \text{ (J/cm}^3\text{)}^{1/2}$$

**Hoftzyer ve Van Krevelen (VKH) yöntemine göre Koheziv Enerji Yoğunluğu hesaplamaları;**

Yapının çözünürlük parametre bileşen grup dağılımları Tablo 3.46'da verilmiştir.

**Tablo 3.46.** Polipirol'ün çözünürlük parametre bileşen grup dağılımları (VKH).

Yapısal Gruplar	$F_{di}$ ( $J^{1/2} \cdot cm^{3/2} \cdot mol^{-1}$ )	$F_{pi}^2$ ( $J^{1/2} \cdot cm^{3/2} \cdot mol^{-1}$ ) <sup>2</sup>	$E_{hi}$ (J/mol)
2 x =C<	2 x 70	0	0
2 x =CH-	2 x 200	0	0
1 x -NH-	160	44100	3100
1 x halka	190	0	0
TOPLAM	890	44100	3100

Yukarıda verilen tabloya göre hesaplanan değerler sırasıyla, 2.25-2.26-2.27-2.28 eşitliklerinde kullanılarak  $\delta_t$  ve toplam çözünürlük bileşenleri hesaplanmış ve aşağıda verilmiştir;

$$\delta_d = \frac{\sum F_{di}}{V} = \frac{890}{51.72} = 17.2 (J/cm^3)^{1/2}$$

$$\delta_p = \frac{\sqrt{\sum F_{pi}^2}}{V} = \frac{\sqrt{44100}}{51.72} = 4.06 (J/cm^3)^{1/2}$$

$$\delta_h = \frac{\sqrt{\sum E_{hi}}}{V} = \frac{\sqrt{3100}}{51.72} = 7.74 (J/cm^3)^{1/2}$$

$$\delta_i = \sqrt{\delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_h^2} = \sqrt{17.2^2 + 4.06^2 + 7.74^2} = 19.29 (\text{J/cm}^3)^{1/2}$$

## 4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

### 4.1. Mikotoksinler

Hesaplamalar bölümünde ayrıntılı olarak verilen Koheziv Enerji Yoğunluk değerleri ve ardından hesaplanan toplam çözünürlük parametreleri, bu bölümde hem kıyaslanabilmeleri açısından hem de rahat izlenebilmesi açısından tablolar haline dönüştürülmüştür. Mikotoksinler için ilk kez gerçekleştirilen algoritmik hesaplamalar üç ayrı yaklaşıma göre değerlendirilmiştir.

#### Askadskii Yöntemine göre Koheziv Enerji Yoğunlukları;

Askadskii yöntemine göre 8 ayrı tür Aflatoksin ve Okratoksin A için bulunan toplam çözünürlük parametreleri Tablo 3.47'de verilmiştir.

**Tablo 3.47.** Mikotoksinlerin Askadskii yöntemine göre hesaplanan toplam Koheziv Enerji yoğunluğu, toplam Van Der Waals hacmi ve Çözünürlük Parametreleri (Askadskii).

	$\left[ \sum_i \Delta E_i^* \right] (\text{J/mol})$	$\left[ \sum_i \Delta^w V_i^* \right] \text{Å}^3$	$\delta_i$ ( $\text{J/cm}^3$ ) <sup>1/2</sup>
Aflatoksin B <sub>1</sub>	95533.50	256.10	24.88
Aflatoksin B <sub>2</sub>	95932.30	259.80	24.76
Aflatoksin B <sub>2a</sub>	112951.5	267.14	26.49
Aflatoksin M <sub>1</sub>	112552.7	263.77	26.62
Aflatoksin M <sub>2</sub>	112951.5	267.47	26.48
Aflatoksin G <sub>1</sub>	96129.55	265.40	24.52
Aflatoksin G <sub>2</sub>	96528.32	269.10	24.40
Aflatoksin G <sub>2a</sub>	113547.6	276.44	26.11
Okratoksin A	139676.8	340.50	26.09

Askadskii yöntemine göre Afla ve Okra toksinlerin çözünürlük parametreleri 24.4-26.5 ( $\text{J/cm}^3$ )<sup>1/2</sup> aralığında değişmektedir. Aflatoksinlerin kimyasal yapılarına dikkatli

bakıldığında, az da olsa yapı değişikliklerinin olduğu görülmektedir. Bu değişikliklerin belli başlı olanları eterik oksijen sayılarındaki farklılık, sübstitüye hidroksil grupları, furan halkasındaki çifte bağ farklılığı, ester ve/veya keton farklılıkları dikkat çekicidir. Bu grup değişiklikleri, grup dağılımlarını ve dolayısıyla algoritmik hesaplama değerlerine yansımaktadır.

Okratoksin A ise yapı karakter anlamında Aflatoksinlerden bir ölçüde farklıdır. Özellikle asidik karakterde olması bu yapının Aflatoksinlerden belirgin bir şekilde ayrıldığını göstermektedir.

### Hoy Yöntemine göre Koheziv Enerji Yoğunlukları;

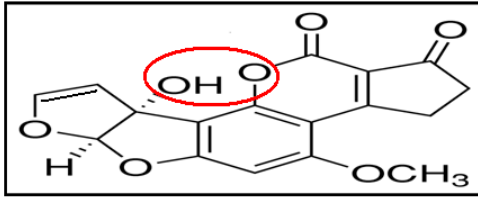
Hoy yöntemine göre hesaplanan toplam çözünürlük parametreleri Tablo 3.48'de verilmektedir.

**Tablo 3.48.** Mikotoksinlerin Hoy yöntemine göre hesaplanmış toplam Çözünürlük parametreleri, Çözünürlük parametre bileşenleri, molar hacimleri ve moleküler agregasyon değerleri ( $\alpha$ ).

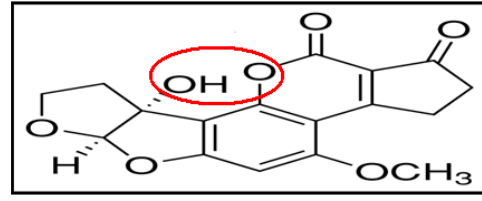
	$\delta_T$ (J/cm <sup>3</sup> ) <sup>1/2</sup>	$\delta_p$ (J/cm <sup>3</sup> ) <sup>1/2</sup>	$\delta_h$ (J/cm <sup>3</sup> ) <sup>1/2</sup>	$\delta_d$ (J/cm <sup>3</sup> ) <sup>1/2</sup>	$V_i$ (cm <sup>3</sup> /mol)	$\alpha$
Aflatoksin B <sub>1</sub>	24.82	14.01	14.27	14.71	223.36	1.49
Aflatoksin B <sub>2</sub>	24.48	13.51	13.94	14.91	228.10	1.48
Aflatoksin B <sub>2a</sub>	25.93	14.43	16.27	14.12	234.56	1.65
Aflatoksin M <sub>1</sub>	26.58	15.19	16.76	13.96	229.81	1.66
Aflatoksin M <sub>2</sub>	26.22	14.75	16.38	14.19	234.55	1.64
Aflatoksin G <sub>1</sub>	24.58	13.83	13.97	14.76	229.76	1.48
Aflatoksin G <sub>2</sub>	24.25	13.36	13.61	14.98	234.50	1.46
Aflatoksin G <sub>2a</sub>	25.66	14.29	15.87	14.23	240.96	1.62
Okratoksin A	24.29	14.32	11.82	15.66	306.86	1.31

Hoy yöntemine göre bulunan toplam çözünürlük parametreleri 24.3-26.6 (J/cm<sup>3</sup>)<sup>1/2</sup> aralığında değişmektedir. Bu değişim aralığı, Askadskii ile bulunan değişim aralığıyla tam bir uyum ve tutarlılık içerisindedir.

Burada üzerinde durulması gereken bir başka büyüklük moleküler agregasyon ( $\alpha$ ) değerleri arasındaki farklılıklardır. Bilindiği gibi moleküler agregasyon büyüklüğü seçilen molekülün kendi içindeki etkileşme dinamiğini çok açık bir şekilde verebilen bir büyüklüktür. Tablo değerlerine dikkatli bakıldığında moleküler agregasyon değerlerinin yüksek olduğu Aflatoksinler, Aflatoksin M<sub>1</sub>, M<sub>2</sub>, B<sub>2a</sub> ve G<sub>2a</sub>'dır. Aflatoksin M<sub>1</sub> ve M<sub>2</sub>'de süstitüye hidroksil grupları önemlidir. Hidrojen donör ve akseptör özellik gösteren hidroksil grubu ile eter, ester ve keton yapıların molekülüçi Hidrojen bağı yapması sonucu  $\alpha$  değerleri yüksek bulunmuştur.

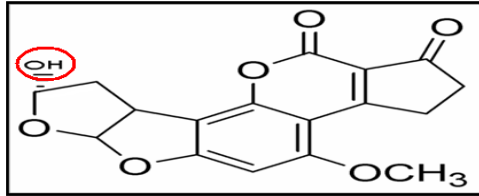


Aflatoxin M<sub>1</sub>

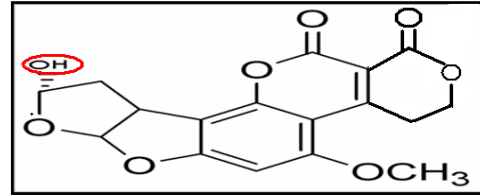


Aflatoxin M<sub>2</sub>

Benzer durum B<sub>2a</sub> ve G<sub>2a</sub> molekülleri için de geçerlidir. Bu iki yapıda bulunan Hidroksi grupları da benzer davranış gösterir ve M<sub>1</sub> ve M<sub>2</sub> gruplarından farklı olarak daha asidik bir özellik gösterir.



Aflatoxin B<sub>2a</sub>



Aflatoxin G<sub>2a</sub>

Hoy yaklaşımının gereği olarak yüksek  $\alpha$  değerleri, o yapının Koheziv Enerji yoğunluğuna ve dolayısıyla toplam çözünürlük parametresine yansımaktadır.

## Hoftzyer ve Van Krevelen (VKH) yöntemine göre Koheziv Enerji Yoğunlukları;

VKH yaklaşımına göre toplam çözünürlük parametreleri ve çözünürlük parametre bileşenleri Tablo 3.49'da verilmiştir.

**Tablo 3.49.** Mikotoksinlerin VKH yöntemine göre hesaplanmış toplam Çözünürlük parametreleri, Çözünürlük parametre bileşenleri.

	$\delta_T$ (J/cm <sup>3</sup> ) <sup>1/2</sup>	$\delta_p$ (J/cm <sup>3</sup> ) <sup>1/2</sup>	$\delta_h$ (J/cm <sup>3</sup> ) <sup>1/2</sup>	$\delta_d$ (J/cm <sup>3</sup> ) <sup>1/2</sup>
Aflatoksin B <sub>1</sub>	23.33	5.15	8.98	20.91
Aflatoksin B <sub>2</sub>	23.43	5.07	8.88	21.09
Aflatoksin B <sub>2a</sub>	24.79	5.35	12.73	20.59
Aflatoksin M <sub>1</sub>	24.87	5.46	12.86	20.58
Aflatoksin M <sub>2</sub>	24.93	5.35	12.73	20.76
Aflatoksin G <sub>1</sub>	23.44	4.29	10.01	20.76
Aflatoksin G <sub>2</sub>	23.54	4.20	9.90	20.94
Aflatoksin G <sub>2a</sub>	24.90	4.79	13.36	20.46
Okratoksin A	21.87	4.15	11.77	17.96

VKH yöntemine göre hesaplanan toplam çözünürlük parametreleri 22-25 (J/cm<sup>3</sup>)<sup>1/2</sup> aralığında değişmektedir. Bu aralık diğer iki yöntemle göre bulunan aralığa göre daha düşük bulunmuştur. Hoy ve VKH yöntemleri kıyaslandığında çözünürlük parametre bileşenleri arasında da fark görülmektedir. Genelde Hoy yöntemine göre bulunan çözünürlük parametre bileşenleri VKH yöntemine göre bulunan çözünürlük parametre bileşenlerinin sayısal değerlerinden daha yüksektir.

## 4.2. Çözücü Karışımları

Gıda maddesinin üzerinde zamanla ve koşullara bağlı olarak mikotoksin yapıları oluşabilmektedir. Burada yaşanan temel problem, oluşan mikotoksinlerin özütlenme ile gıda maddesinden ayrılması ve ardından nitel ve nicel analizinin yapılmasıdır.

Çözücülerle özütleme işlemi için bir çok çözücü kombinasyonları denenmiştir (B.Zorlugenç, 2009). Çok daha spesifik bir çalışmayı Lin ve arkadaşları (L.Lin, J.Zhang, 1998) İnce Tabaka Kromatografisi kullanarak gerçekleştirmiştir. Bu grup çalışmasında, mikotoksinler için farklı çözücülerin (genelde ikili karışım), farklı karışım hacimlerinde hazırlanmasıyla mikotoksin yapıların ayrılabilceğini ifade etmektedirler. Bu tablo dikkatle incelendiğinde, aynı çözücü çiftinin sadece karışma oranlarının değiştirilmesi ile ayırmanın gerçekleşebileceği de söylenmektedir.

Miktara bağlı olarak algoritmik hesaplamalarda sadece Askadskii yaklaşımı olumlu bir yanıt verebilmektedir. Lin ve araştırma grubunun belirlediği çözücüleri ve karışma oranlarını dikkate alarak, oluşturdukları tabloda yer alan karışımların büyük bir kısmının Askadskii yaklaşımına göre algoritmik hesaplamaları yapılmıştır. Hesaplamalarda yer alan çiftlerden bir bölümü Tablo 3.50'de verilmiştir.

**Tablo 3.50.** Çözücü Karışımlarının Askadskii yöntemine göre hesaplanmış toplam Çözünürlük Parametreleri (Askadskii).

	$\delta_i$ (J/cm <sup>3</sup> ) <sup>1/2</sup>
Kloroform-Aseton (88:12,v/v)*	18.30
Kloroform-Etanol (95:5,v/v)*	18.60
Kloroform-Metanol (92:8,v/v)*	19.44
Kloroform-Metanol (70:30,v/v)*	22.60
Kloroform-Metanol (65:35,v/v)*	23.20
Kloroform-Metanol (60:40,v/v)*	23.90
Kloroform-Metanol (50:50,v/v)*	25.04
Metanol-Asetonitril (50:50,v/v)*	27.20
Aseton-Su (66.8:33.2,v/v)	32.80
Aseton-Su (90:10,v/v)**	24.54

\* Lin ve arkadaşlarının (Lin ve arkadaşları, 1998).

\*\*Gardner ve arkadaşlarının değerlendirmeleri (Gardner ve arkadaşları, 1968).



Yaptığımız çalışmada mikotoksinlerin toplam çözünürlük parametresi, Askadskii yöntemine göre  $24.4-26.5 (J/cm^3)^{1/2}$ , Hoy yöntemine göre  $24.3-26.6 (J/cm^3)^{1/2}$  ve VKH yöntemine göre  $22.0-25.0 (J/cm^3)^{1/2}$  aralıklarında bulunduğunu burada bir kez daha vurgulamakta yarar görüyoruz. İki bileşenin ayrı ayrı hesaplanan (bu çalışmada mikotoksin ve çözücü karışımı) Koheziv Enerji Yoğunluklarının sayısal değerlerinin birbirine yakın olması, her iki bileşenin birbirlerine karşı bir kimyasal ilgi duyabilmesinin ölçüsü olarak nitelendirilmesidir. Burada takip etmemiz gereken en temel nokta her iki grup çözünürlük parametre değerlerinin birbirlerine ne kadar yakın olabildiği hususudur. Tablo 3.50'de verilen Kloroform-Aseton (88:12,v/v), Kloroform-Etanol (95:5,v/v), Kloroform-Metanol (92:8,v/v) çözücü çiftlerinin toplam çözünürlük parametreleri, mikotoksinlerin toplam çözünürlük değerlerinin altında yer almaktadır. Buna göre mikotoksinlerin özütlenmesinde bu çözücü çiftlerinin ve karışım oranlarının etkin olamayacağı düşünülmektedir. Benzer şekilde Aseton-Su (66.8:33.2, v/v) sisteminin toplam çözünürlük parametresi (32.8) mikotoksinlerin toplam çözünürlük parametresinden oldukça yüksektir ve özütleme için uygun bir çift olamayacağı düşünülmektedir.

Kloroform-Metanol çiftinin yukarıdaki paragrafta verilen orandan farklı karışım oranlarındaki toplam çözünürlük parametreleri, mikotoksinlerin toplam çözünürlük parametreleri ile oldukça uygun ve/veya uyumlu olduğu görülmektedir. Bu hesaplamaların ışığında özütleme işlemi için bu ikilinin (karışım oranları mutlaka dikkate alınarak) etkin olacağı düşünülmektedir.

Gardner ve arkadaşları (Gardner ve arkadaşları, 1968) Aseton-Su sisteminin (90:10,v/v) yerfıstığı ve pamuk tohumu üzerinde oluşan mikotoksini özütlemeye etkin olduğunu belirtmişlerdir. Bu çözücü ikilisinin aynı karışım oranlarında hesaplanan toplam çözünürlük parametresi  $24.5 (J/cm^3)^{1/2}$  olarak bulunmuştur. Bu değer, mikotoksinler için hesaplanan sayısal değer aralığının içinde yer almaktadır ve savunulan kimyasal ilginin gerçekleşmesi açısından önemli bir kanıt olarak görülmektedir.

### 4.3. Toksin Bağlayıcılar

Bu bölümde, bir bölümü literatürde bulunan ve/veya çalışılmış bulunan bir dizi toksin bağlayıcının Koheziv Enerji Yoğunlukları hesaplanmış ve mikotoksinlerle olan ilgisi incelenmiştir. Bu bölümde ayrıca, Koheziv Enerji Yoğunlukları mikotoksinlere oldukça yakın bulunan bazı yapıların ilişkileri araştırılmıştır.

#### Askadskii Yöntemine göre Koheziv Enerji Yoğunlukları;

Askadskii yöntemine göre bazı toksin bağlayıcıların toplam çözünürlük parametreleri Tablo 3.48'de verilmiştir.

**Tablo 3.51.** Toksin Bağlayıcıların Askadskii yöntemine göre hesaplanmış toplam Koheziv Enerji Yoğunluğu, toplam Van Der Waals hacmi ve Çözünürlük Parametreleri (Askadskii).

	$\left[ \sum_i \Delta E_i^* \right]$ (J/mol)	$\left[ \sum_i \Delta^w V_i^* \right]$ Å <sup>3</sup>	$\delta_i$ (J/cm <sup>3</sup> ) <sup>1/2</sup>
Mannoz	42987.96	148.10	21.95
Mannan	41993.12	130.60	23.10
Dekstran	41993.12	127.50	23.38
Selüloz	41993.12	130.60	23.10
Polivinilpirolidon(PVP)	28023.00	103.70	21.20
Polipirol	21626.90	59.10	24.65

Bu yöntemle seçilen toksin bağlayıcıların toplam çözünürlük parametreleri 21.2-24.65 (J/cm<sup>3</sup>)<sup>1/2</sup> aralığında bulunmuştur.

### Hoy Yöntemine göre Koheziv Enerji Yoğunlukları;

Hoy yöntemine göre toksin bağlayıcıların Koheziv Enerji Yoğunlukları Tablo 3.52'de verilmiştir.

**Tablo 3.52.** Toksin Bağlayıcıların Hoy yöntemine göre hesaplanmış toplam Çözünürlük parametreleri, Çözünürlük parametre bileşenleri, molar hacimleri ve moleküler agregasyon değerleri ( $\alpha$ ).

	$\delta_T$ (J/cm <sup>3</sup> ) <sup>1/2</sup>	$\delta_p$ (J/cm <sup>3</sup> ) <sup>1/2</sup>	$\delta_h$ (J/cm <sup>3</sup> ) <sup>1/2</sup>	$\delta_d$ (J/cm <sup>3</sup> ) <sup>1/2</sup>	$V_i$ (cm <sup>3</sup> /mol)	$\alpha$
Mannoz	27.90	14.66	21.01	11.05	132.05	2.31
Mannan	28.37	14.10	21.48	12.03	113.60	2.35
Dekstran	25.51	13.48	17.59	12.63	113.60	1.91
Selüloz	28.37	14.10	21.48	12.03	113.60	2.35
PVP	20.05	11.44	6.26	15.23	101.66	1.11
PPy	25.26	15.57	13.56	14.55	51.72	1.41

Bu yönteme göre toplam çözünürlük parametreleri 20.0-28.4 (J/cm<sup>3</sup>)<sup>1/2</sup> aralığında bulunmuştur. Burada dikkat edilecek bir diğer husus ise, mannan, mannoz ve selülozun moleküler agregasyon sabitlerinin oldukça yüksek bulunmasıdır. Bu yapıların kendi içlerinde (molekülüçi) kuvvetli hidrojen bağları yapması bilinen bir gerçektir. Hidrojen bağlarının sonucu olarak toplam çözünürlük parametreleri yüksek bulunmuştur.

### Hoftyzer ve Van Krevelen (VKH) yöntemine göre Koheziv Enerji Yoğunlukları;

Toksin bağlayıcıların VKH yöntemine göre Koheziv Enerji Yoğunlukları Tablo 3.50'de verilmiştir.

**Tablo 3.53.** Toksin Bağlayıcıların VKH yöntemine göre hesaplanmış toplam Çözünürlük parametreleri, Çözünürlük parametre bileşenleri.

	$\delta_T$ (J/cm <sup>3</sup> ) <sup>1/2</sup>	$\delta_p$ (J/cm <sup>3</sup> ) <sup>1/2</sup>	$\delta_h$ (J/cm <sup>3</sup> ) <sup>1/2</sup>	$\delta_d$ (J/cm <sup>3</sup> ) <sup>1/2</sup>
Mannoz	33.05	8.99	27.92	15.22
Mannan	29.75	9.10	24.10	14.88
Dekstran	29.75	9.10	24.10	14.88
Selüloz	29.75	9.10	24.10	14.88
PVP	21.32	10.92	8.29	16.33
PPy	19.29	4.06	7.74	17.2

Bu yöntemle göre toplam çözünürlük parametreleri, PVP dışında oldukça yüksek bulunmuştur.

Çözünürlük parametre bileşenleri hem Hoy yöntemiyle hem de VKH yöntemiyle belirlenmiştir. PVP dışında diğer toksin bağlayıcıların heriki yöntemle göre hesaplanan çözünürlük parametre bileşenleri arasındaki fark oldukça yüksektir. Bir başka ifadeyle PVP dışında kalan diğer toksin bağlayıcıların mikotoksinlere karşı olan kimyasal ilgisi düşük görülmektedir. Ancak Askadskii yöntemine göre bulunan toplam çözünürlük parametre değerleri mikotoksin yapılarla uyum halindedir.

Ramos ve arkadaşları farklı adsorbantlarla, hayvan yemlerinden mikotoksin detoksifikasyonu üzerine çalışmış ve Polyvinilpirolidon'un (in vitro) mikotoksin bağladığını göstermiştir (Ramos et al. 1996). Aynı şekilde Alegakis ve arkadaşları

benzer sonuçlar bulmuştur (Alegakis et al. 1999). Buda bizim bulduğumuz sonuçları desteklemektedir.

Baggiani ve arkadaşları katı faz ekstrasyonu ile mikotoksin tayini yaparken Polipirol film kullanmıştır ve Polipirol'un toksin bağladığını göstermiştir. Bizim bulduğumuz sonuçlarda literatürle uyum sağlamaktadır (Baggiani et al., 2007).

## 5. YORUM

Sunulan çalışmada hesaplanan değerler 3 temel başlık halinde toplanabilir;

1. Farklı kimyasal yapıya sahip 8 ayrı tür Aflatoksin ile Okratoksin A yapılarının kimyasal ilgileri Koheziv Enerji Yoğunlukları anlamında ilk kez değerlendirilmiştir. Yapıların kimyasal özellikleri dikkate alınarak, farklı algoritmik yaklaşımlara göre hesaplanan değerler ilk kez literatürde yer alacaktır.
2. Gıda maddesinde oluşan mikotoksinin yapıdan özütlenmesi için en uygun çözücü karışımları (miktarlarına da bağlı olarak) Askadskii yöntemine göre değerlendirilmiştir. Bu amaç için Aseton-Su (90:10, v/v) sistemi ile farklı karışım oranlarındaki Kloroform-Metanol sistemleri uygun görülmektedir. Bu uygunluk, bu konuda gerçekleştirilmiş çalışmalar ile uyum ve tutarlılık içerisinde. Burada dikkat edilmesi gereken bir diğer önemli husus da mikotoksinin kimyasal yapısına göre, Kloroform-Metanol karışımının bileşiminin de ayarlanabileceğidir.
3. Toksin bağlayıcılar konusunda kimyasal yapı yelpazesi oldukça geniştir. Çalışmamızda hem Askadskii hem de Hoy yaklaşımlarına göre Polipirol'ün uygun bir yapı olacağı görülmektedir. Bu konuda literatür bilgisiyle hesaplamalarımız bir uyum göstermektedir. Benzer değerlendirmeler Polivinilpirolidon içinde yapılabilir. Bu konuda da literatür bilgileriyle uyum görülmektedir. Kendi değerlendirmelerimizde (literatürde görülmeyen) Dekstran'ı da uygun bir toksin bağlayıcı bir polisakkarit olarak önermekteyiz.

Selüloz, D-Glikoz'un  $\beta(1\rightarrow4)$  bağlanmasıyla, Mannan ise D-Mannoz'un  $\alpha(1\rightarrow4)$  bağlanmasıyla oluşan iki polimerik yapıdır. Dekstran ise, ağırlıklı olarak  $\alpha(1\rightarrow6)$  olan,  $\alpha(1\rightarrow6)$  ve  $\alpha(1\rightarrow4)$  bağlantılarını içermektedir. Kıyaslanan bu tür yapılar kimyasal niteliği birbirlerine yakın olmakla birlikte, bağlanma pozisyonları kimyasal ilgilerini etkilemektedir. Burada en belirgin örnek selülozdur. Selüloz  $\beta(1\rightarrow4)$  bağlanmasıyla kendi içerisinde çok yoğun bir Hidrojen bağı dinamiği göstermektedir. Dolayısıyla, çözünürlük parametresi uygun olmasına karşın mikotoksinlerle etkileşme dinamiği zayıftır. Askadskii yaklaşımına göre Selüloz'un

toplam çözünlük parametresi ( $23.1 \text{ (J/cm}^3)^{1/2}$ ), mikotoksinlerin çözünlük parametrelerine yakın olmakla birlikte, diğer iki yaklaşıma göre, toplam çözünlük parametresi yüksek bulunmuştur.

## 6. KAYNAKLAR

- Adams, M.R., Moss, M.O., 1997. Food Microbiology. The Royal Society of Chemistry. Cambridge. p:230-234.
- Alegakis, A.K., Tsatsakis, A.M., Shtilman, M.I., Lysovenko, D.L. Vlachonikolis, I.G., 1999. Deactivation of mycotoxins. I. An in vitro study of zearalenone adsorption on new polymeric adsorbents. J. Environ. Sci. Health B34, 633-644
- Altuğ, G., 1991. Laboratuvar Ortamında Aflatoksin Üretimi ve *Aspergillus spp*'nin Plasmid Transferine Etkisinin Araştırılması. Ç.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi. Adana. 39s.
- Asan, A. 2002. Yumusak çelikler üzerine polipirol kaplama koşullarının araştırılması ve korozyondan koruma etkinliğinin belirlenmesi. Doktora Tezi. Ankara
- Askadskii, A.A., 2003. Computational Materials Science of Polymers, Cambridge International Science (2003).
- Ashworth A.J. And G.J. Price, 1986. Macromolecules 19 (1986), pp. 362–363. Full Text via CrossRef , View Record in Scopus , Cited By in Scopus (8)
- Baggiani C., Laura Anfossi, Cristina Giovannoli, 2007. 'Solid phase extraction of food contaminants using molecular imprinted polymers' 29-39.
- Bankole, S. A., Adebajo, A., 2003. Mycotoxins in Food in West Africa: Current Situation and Possibilities of Controlling it. African Journal of Biotechnology, 2: 254-263.
- Banwart, G.J., 1989. Basic Food Microbiology. Second Edition, Published by Van Nostiond Reinhold, New York-Tokyo, 399-320.
- Bata, A., Lasztity, R., 1999. Detoxification of Mycotoxin-Contaminated Food and Feed by Microorganisms. Trends in Food Science & Technology, 10: 223-228.
- Battilani, P., Pietri, A., 2002. Ochratoxin A in Grapes and Wine. European Journal of Plant Pathology, 108: 639-643.
- Barton A.F.M., 1983. CRC Handbook of solubility parameters and other Cohesion parameters, CRC Press, Boca Raton, FL.
- Barton A.F.M., 1991. CRC Handbook of solubility parameters and other Cohesion parameters, CRC Press.

- Bowden, S.T., Jones, W.J., 1948. *Phil Mag* 39, p. 155.
- Brandrup J. And E.H. Immergut, 1989. *Polymer Handbook* (3rd ed.), John Wiley & Sons.
- Brandrup J., E.H. Immergut, E.A. Grulke, A. Abe And D.R. Bloch, 2003. *Polymer Handbook* (4th ed.), John Wiley & Sons.
- Cabanes, F.J., Accensi, F., Bragulat, M.R., Abarca, M.L., Castellá, G., Minguez, S., Pons, A., 2002. What is the Source of Ochratoxin A in Wine. *International Journal of Food Microbiology*, 79: 213-215.
- Ciegler, A., Burmeister, H.R., Etal, 1981. *Mycotoxins: Occurrence in the Environment*. In *Mycotoxins and N-Nitroso Compounds: Environmental Risks*. Shank, R.C., (ed) Volume 1. Chapter 1 p.1-50, CRC Press, Inc., Boca Raton, Florida, 1981
- Codex Alimentarius Commission, 2002. Proposed Draft Code of Practice for the Prevention (Reduction) of Mycotoxin Contamination in Cereals, Including Annexes on Ochratoxin A, Zearalenone, Fumonisin and Trichothecenes, CX/FAC 02/21, Joint FAO/WHO Food Standards Programme, Rotterdam, The Netherlands.
- Commission Regulation, 2006. EC No 1881/2006 of 19 December 2006. Setting Maximum Levels for Certain Contaminants in Foodstuffs. *Official Journal of the European Union*, L 364, 5-24.
- Çatiker, E., Güner, A., 1998. 'Unperturbed Molecular Dimensions and Theta Temperature of Dextran in Dimethylsulfoxide (DMSO) Solutions' *Polym Bull*, 41, 223
- Çatiker, E., Güner, A., 2000. 'Unperturbed Molecular Dimensions and Theta Temperature of Ethylene Glycol Solutions' *Europ Polym J*, 36, 2143
- Çoksöyler, N., 1994. Türkiye'de Mikotoksin Problemi. II. Gıda Mühendisliği Kongresi, 21-23 Eylül, Gaziantep, s.234-239.
- Darbye, J.R., Touchette N.W., Sears, K., 1967. *Polym Eng Sci* 7, pp. 295–300.
- Das, C., Mishra, H.N., 2000. Effect of Aflatoxin B1 Detoxification on Physicochemical Properties and Quality of Ground Nut Meal. *Food Chemistry*. (70):483-487.
- Deacon, J. W., 1997. *Modern Mycology*. Third Edition, Blackwell Science Ltd. 303 p.
- Delage, N., D'harlingue, A., Ceccaldi, B.C., Bompeix, G., 2003. Occurrence of Mycotoxins in Fruit Juices and Wine. *Food Control*, 14: 225-227.
- Detroy, R. W., Lillehoj, E. B., Ciegler, A., 1971. *Aflatoxin and Related Compounds*.



In: A. Ciegler, S. Kadis & S. J. Ajl, eds. Microbial Toxins 8, 4 178. Academic Press, New York.

Dipaolabaranyi G., 1982. *Macromolecules* 15 (1982), pp. 622–624.

Full Text via CrossRef , View Record in Scopus , Cited By in Scopus (0)

Domer Je. *Candida* Cell Wall Mannan: A polysaccharide with diverse immunologic properties. *Microbiology* 1989; 17: 33-51.

Dorner, J.W., Cole, R.J., Wicklow, D.T., 1999. Aflatoxin Reduction in Corn Through Field Application of Competitive Fungi. *Journal of Food Protection*, 62(6): 650-656.

Douglas J.I., 1988. The surface layers of *Candida albicans* and their relevance to pathogenicity. E Schrinner, MH Richmond, G Seibert, U Schwarz (Eds). *Surface Structures of Microorganisms and their Interactions with the Mamalian Host*. NewYork VHC 1988: 155-163.

Doyle, M.P., Beuchat, L.R., Montville, T.J., 1997. *Food Microbiology Fundamentals and Frontiers*, ASM Press, Wasngington D.C. p768.

D'souza, D.H., Brackett, R.E., 1998. The Role of Trace Metal Ions in Aflatoxin B<sub>1</sub> Degradation by *Flavobacterium aurantiacum*. *Journal of Food Protection*, 61(12): 1666-1669.

D'souza D. H., Brackett, R.E., 2001. Aflatoxin B<sub>1</sub> Degradation by *Flavobacterium aurantiacum* in the Presence of Reducing Conditions and Seryl and Sulfhydryl Group Inhibitors. *Journal of Food Protection*, 64: 268-271.

Dunkel, M., 1928. *J Phys Chem A* 138, p. 42.

Dvorackova, I., 1986. Aflatoxin Inhalation and Alveolar Cell Carcinoma. *Br. Med. J.*, 1:691.

Ec (European Commission) Report, 1998. Opinion on Ochratoxin A, Expressed on 17 September 1998. Scientific Committee on Food.

Ec Report, 1999. Scientific Committee on Plants. Opinion on the Relationship Between the Use of Plant Protection Products on Food Plants and the Occurrence of Mycotoxins in Foods. SCP/RESI/063, 30 November, Brussel.

Ec, 2008. Commission Regulation (EC) No 2006R1881 of 23.07.2008 Setting Maximum Levels for Certain Contaminants in Foodstuffs.

Eley, R.A., 1996. *Microbial Food Poising*. Chapman & Hall London. 211p.

El-Nezami, H., Kankaanpaa, P., Salminen, S., Ahokas, J., 1998a.

Physicochemical Alterations Enhance the Ability of Dairy Strains of Lactic Acid Bacteria to Remove Aflatoxin from Contaminated Media, *J. Food Prot.*, 61(4), 466–468.

- El-Nezami, H., Mykkanen, H., Kankaanpaa, P., Salminen, S., Ahokas, J., 2000. Ability of *Lactobacillus* and *Propionibacterium* Strains to Remove Aflatoxin B<sub>1</sub> from the Chicken Duodenum. *J. Food Prot.*, 63(4), 549–552.
- Eltem, R., Aksoy, U., Altındışli, A., Sarıgül, N., Taşkın, E., Aşkun, T., Ateş, M., Meyvacı, B., Arasiler, Z., Turgut, H., Kartal, N., 2003. Ege Bölgesinde Çekirdeksiz Kuru Üzümlerde OTA Oluşumunun Belirlenmesi. *Ulusal Mikotoksin Sempozyumu*, 18-19 Eylül, İstanbul.
- Errede L.A., 1986. Polymer swelling 5. Correlation of relative swelling of poly(styrene-co-divinylbenzene) with the Hildebrand solubility parameter of the swelling liquid, *Macromolecules* 19 (6), pp. 1522–1525.
- Fao, 1993. Sampling Plans for Aflatoxin Analysis in Peanut and Corn. Food and Agriculture Organization of The United Nations. Report of an FAO Technical Consultation Rome, 3,6 May 1993. 77p.
- FAO/WHO (Food And Agricultural Organization/World Health Organization), 2001. Ocratoxin A, In "Safety Evaluations of Specific Mycotoxins". Prepared by the Fifty-Sixth Meeting of the Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives, 6-15 February, Geneva.
- Fedors R.F., 1974. Method of estimating both solubility parameters and molar volumes of liquids, *Polym Eng Sci* 14 (2) , pp. 147–154.
- Flory P.J., 1953. Principles of Polymer Chemistry, Cornell University Press, Ithaca, New York (1953).
- Freund, M.S. And Deore, B. 2007. Self-Doped Conducting Polymers, John Wiley and Sons Ltd., England.
- Galvano, F., Piva, A., Ritieni, A., Galvano, G., 2001. Dietary Strategies to Counteract the Effects of Mycotoxins: A Review. *Journal of Food Protection*, 64: 120-131.
- Gardner, H.K. Jr., Koltun, S.P., H.L.E. Vix, 1968. Solvent Extraction of Aflatoxins from Oilseed Meals. *J. Agric. Food Chem.*, 990-993.
- Gee, 1943. *Trans Inst Rubber Ind* 18 (1943), p. 266.
- Güner, A., 1997. 'Spectrophotometric Behavior of Polyvinylpyrrolidone in Aqueous Solutions. II. Then Effects of Denaturing Agents' *J Appl Sci*, 65, 1307.
- Güner, A., 1998. 'Hydrodynamic Characteristics of Aqueous Poly(N-vinyl-2-pyrrolidone) Solutions in the Presence of Denaturing Agents', *J Appl Polym Sci*, 67, 1615.
- Güner, A., 1999. 'Unperturbed Dimensions and Theta Temperature of Dextran in Aqueous Solutions' *J Appl Polym Sci*, 72, 871

- Güner, A., 2004. 'The Algorithmic Calculations of Solubility Parameter for the Determination of Dextran/Certain Polar Solvent Systems', *Europ Polym J*, 40, 1587.
- Güner, A., Sevil, A.U., Güner, O., 1998. 'Complexation of Poly(vinylpyrrolidone) and Gelatin with Some Transition Metal Chlorides in Aqueous Solutions', *J Appl Polym Sci*, 68, 891.
- Güner, A., Çatıker, E., 2001. 'Solution Thermodynamics of Dextran/Metoxo Ethylene Glycol System' *J Appl Polym Sci*, 82, 948
- Güner, A., Kibarer, G., 2001. 'The Important Role of Thermodynamic Interaction Parameter in the Determination of Theta Temperature of Dextran/Water System' *Europ Polym J*, 37, 619
- Güner, A., Ataman, M., 1994. 'Effects of Inorganic Salts on the Properties of Aqueous Poly(vinylpyrrolidone) Solutions, *Colloid Polym Sci*, 272, 175.
- Güner, A., Ataman, M., 1997. 'Properties of Aqueous Salt Solutions of Polyvinylpyrrolidone II. Polymer Dimensions and Thermodynamic Quantities' *Polym Int*, 44.30.
- Güner, A., Kara, M., 1998. 'Cloud Points and  $\theta$  Temperatures of Aqueous Poly(N-vinyl-2-pyrrolidone) Solutions in the Presence of Denaturing Agents' *Polymer*, 39, 1569.
- Güner, A., Akman, Ö., Rzaev, Z., 2001. 'Crosslinking of Dextran with Some Selective Cl-, P- and N- Containing Functional Substances in Aqueous Solutions' *React Func Polym*, 47, 55
- Hamurcu E.E., Baysal, B.M., 1994. Solubility parameter of a polydimethylsiloxane network, *J Polym Sci B: Polym Phys* 32 (3), pp. 591–594.
- Hansen, C., Beerbower, A., 1971. Solubility parameters. In: Kirk-Orthmer (Ed.), *Encyclopedia of Chemical Technology*. A. Standen Editor, Supp. vol., 2nd ed. New York: Wiley-Interscience.
- Harris, J.P., Mantle, P.G., 2001. Biosynthesis of Ochratoxins by *Aspergillus ochraceus*. *Phytochemistry*, 58: 709-716.
- Hayes, R.B., 1984. Aflatoxin Exposures in the Industrial Setting: an Epidemiological Study of Mortality. *Food Chem. Toxicol.*, 22:39–43.
- Heathcote, J.G., Hibbert, J.R., 1978. Aflatoxin Chemical and Biological Aspects. Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam, Netherlands, 212p.
- Hoy K.L., 1970. *J Paint Technol* 42 (1970), pp. 76–78.
- Hoy K.L., 1985. *Tables of Solubility Parameters, Solvent and Coatings Materials*

Research and Development Department, Union Carbide Corporation (1985).

Huglin M.B. And D.J. Pass, 1968. J Appl Polym Sci 12, p. 473.

Hussein, H.S., Brasel, J.M., 2001. Toxicity Metabolism and Impact of Mycotoxins on Humans and Animals. Toxicology, 167: 101-134.

IARC (International Agency For Research On Cancer), 1993. Some Naturally Occurring Substances, Food Items and Constituents, Heterocyclic Aromatic Amines and Mycotoxins, 56 World Health Organization, Lyon, France, p489.

IAQM (Institute Of Air Quality Management), 2001. Information on toxins Mycotoxins endotoxins Fusariotoxin. <http://www.iaqm.com/toxins.html>.

İç, E., Yavaş, İ., 1993. Şaraplarda Aflatoksin Miktarı Üzerine Bir Araştırma. Gıda (5) 283-287.

İmren, D., Gümüşderelioğlu, M., Güner, A., 2006. 'Synthesis and Characterization of Dextran Hydrogels Prepared with Chlor- and Nitrogen-Containing Crosslinkers' J Appl Polym Sci, 102, 4213-4221.

Jaimez, J., Fente, C.A., Vazquez, B.I., Franco, C.M., Cepeda, A., Mahuzier, G., Prognon, P., 2000. Application of the Assay of Aflatoxins by Liquid Chromatography with Fluorescence Detection in Food Analysis. Journal of Chromatography a. 882:1-10.

Jay, J.M., 1992. Modern Food Microbiology. Chapman and Hall. London. 675p.

Johnson, A.H., Peterson, M.S., 1974. Encyclopedia of Food Technology. Vol. 2. The Avi Publishing Company Westport-Connecticut. p:12-15.

Jornet, D., Busto, O., Guasch, J., 2000. Solid-Phase Extraction Applied to Determination of Ochratoxin A in Wines by Reversed-Phase High Performance Liquid Chromatography. Journal of Chromatography A, 882: 29-35.

Kaplan, H., Güner, A., 2000a. 'Swelling Behavior of Poly(N-vinyl-2-pyrrolidone) (PVP) and Poly(N-vinyl-2-pyrrolidone) (PVP)/K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> Hydrogels in Urea Solutions' Adc Polym Tech, 19, 210.

Kaplan, H., Güner, A., 2000b. 'Characterization and Determination of Swelling and Diffusion Characteristics of Poly(N-vinyl-2-pyrrolidone) (PVP) Hydrogels in Water', J Appl Polym Sci, 78,994.

Kaplan-Can, H., Kırıcı-Denizli, B., Güner, A., Rzaev, Z.M.O., 2005. 'Effect of Functional Crosslinking Agents on Preparation and Swelling Properties of Dextran Hydrogels', Carbohydr Polym, 59, 51

- Kaplan-Can, H., Kavlak, S., Kırıcı, B., Güner, A., 2003. 'Swelling Behavior of PVP and PVP/K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> Hydrogels in  $\alpha$ -Lactose solution', *Adv Polym Chem*, 22, 252.
- Kaplan-Can, H., Barsbay, M., Güner, A., Rzaev, Z.M.O., 2006. 'Experimental and Theroretical Approaches to Investigating the Miscibility of Anhydride-Containing Copolymers and Dextran', *J Appl Polym Sci*, 102, 2132-2141.
- Karadeniz, F., Ekşi, A. 2002. Gıdalarda Mikotoksin Oluşumu ve Azaltılması. *Dünya Gıda*. 7-8: 104-110.
- Karlovsy, P., 1999. Biological Detoxification of Fungal Toxins and Its Use in Plant Breeding, Feet and Food Production, *Natural Toxins*, 7: 1-23.
- Kavlak, S., Güner, A., 2000. 'Effect of Some Selective Aromatic Cosolutes on the Main Thermodynamic Parameters of Aqueous Poly(N-vinyl-2-pyrrolidone) Solutions', *J Appl Polym Sci*, 78,507.
- Kavlak, S., Kaplan-Can, H., Güner, A., 2004. 'Miscibility Studies on Poly(ethylene glycol) (PEG)/Dextran (Dx) Blends in Aqueous Solutions by Dilute Solution Viscometry' *J Appl Polym Sci*, 94, 453.
- Kessel, T.F.M., Hiang-Chek, N., 2003. Aflatoxin binders-how to get the best value for money.international poultry production.12(4).
- Kırıcı, B., Güner, A., 2001. 'Effect of Phenolic Cosolutes on the Main Parameters, Phase Seperation and Theta Temperatures of the Dilute Poly(N-vinyl-2-pyrrolidone) Solutions', *Europ Polym J*, 37, 361.
- Koenhen, D.M., Smolders, C.A., 1975. *J Appl Polym Sci* 19, pp. 1163–1170.
- Leitner, A., Zollner, P., Paolillo, A., Stroka, J., Papadopoulou, Bouraoui, A., Jaborek, S., Anklam, E., Lindner, W., 2002. Comparison of Method for the Determination of Ochratoxin A in Wine. *Analytica Chimica Acta*, 453: 33-41.
- Lin Leming, J. Zhang, P.Wang, Y.Wang, J.Chen., 1998.Thin layer chromatography of mycotoxin and comparison with other chromatographic methods, *J of Chromatography A*,815.3-20.
- Li, H., Shi, G., Ye, W. And Liang, Y. 1997. PPy-carbon fiber composite film prepared by chemical oxidative polymerization pf pyrrole. *J Appl Polym Sci*, 64; 2149-2154.
- Liu, Y. C., Huang, J.M., Tsai, C.E., Chuarg, T.C. And Wang, C.C. 2004. Effect of TiO<sub>2</sub> nanoparticles on the electro polymerization of polypyrrole. *Chemical Physics Letters*, 387; 155-159.
- Line, J.E., Brackett, R.E., Wilkinson, R.E., 1994. Evidence for Degradation of

- Aflatoxin B<sub>1</sub> by *Flavobacterium aurantiacum*. Journal of Food Protection, 57: 788-791.
- Line, J.E., Brackett, R.E., 1995. Factors Affecting Aflatoxin B<sub>1</sub> Removal by *Flavobacterium aurantiacum*. Journal of Food Protection, 58: 91-94.
- Liron Z., Cohen, s., 1983. J Pharm Sci 72, pp. 499–504. Full Text via CrossRef, View Record in Scopus, Cited By in Scopus (10)
- Lo Curto, R.L., Pellicanò, T., Vilasi, F., Munafò, P., Dugo, G., 2004. Ochratoxin A Occurrence in Experimental Wines in Relationship with Different Pesticide Treatments on Grapes. Food Chemistry, 84: 71-75.
- Lund, F., Frisvad, J.C., 2003. *Penicillium verrucosum* in Wheat and Barley Indicates Presence of Ochratoxin A. Journal of Applied Microbiology, 95: 1117-1123.
- Lydersen Al., 1995. Estimation of critical properties of organic compounds. Univ. Wisconsin Coll. Eng. Exp. Stn. Rep. 3, Madison Wisconsin, 1995.
- Magnoli, C., Violante, M., Combina, M., Palacio, G., Dalcerro, A., 2003. Mycoflora and Ochratoxin-Producing Strains of *Aspergillus* Section Nigri in Wine Grapes in Argentina. Letters in Applied Microbiology, 37: 179- 184.
- Mandel, M., Varkevisser F.A., Vantreslong, C.J.B., 1982. Macromolecules 15, pp. 675–676. Full Text via CrossRef | View Record in Scopus | Cited By in Scopus (2)
- Mantle, P.G., 2002. Risk Assessment and the Importance of Ochratoxins. International Biodeterioration & Biodegradation, 50: 143-146.
- Marco C., A. Bello, J.G. Faton And J. Garza, 1986. Solubility parameter of poly(1,3-dioxepane), Makromolek. Chem., 187 (1), pp. 177–185.
- Markaki, P., Delpont-Binet, C., Grosso, F., Dragacci, S., 2001. Determination of Ochratoxin A in Red Wine and Vinegar by Immunoaffinity High-Pressure Liquid Chromatography. Journal of Food Protection, 64: 533- 537.
- Martinez Jp, Luisa Gil M, Lopez-Ribot JI, Chaffin WI., 1998 Serologic response to cell wall mannoproteins of *Candida albicans*. Clin Microbiol Rev; 11: 121-141.
- Martins, M.L., Martins, H.M., 1999. Naturel and In Vitro Co-pruduction of Cyclopiazionic Acid and Aflatoxins. J.Food Prot. Volume 62 No:3, p:292-294.
- Mazi, H., Zümreoğlu-Karan, B., Güner, A., 2001. 'Dextran-Rare Earth Ion Interactions. I. Dynamics in Aqueous Solutions' J. Appl. Polym Sci, 82,323.
- Mclean, M., Dutton, M.F., 1995. Cellular Interactions and Metabolism of Aflatoxin:

- An Update. *Pharmac Ther*, 65: 163-192.
- Mieczkowski R., 1990. *Eur Polym J* 27 (4/5) (1990), pp. 377–379.
- Moss, M.O., 1992. Secondary Metabolism and Food Intoxification, Moulds. *J.Applied Bact. Symposium Supplement*. 73:80-88.
- Nelson, D.B., 1980. Aflatoxins and Reye's Syndrome: a Case Control Study. *Pediatrics*, 66:865–869.
- Nelson R.D., Shibata, N., Podzorski R.P., Herron M.J., 1991. *Candida mannan*: chemistry, supression of cell-mediated immunity and possible mechanisms of action. *Clin Microbiol Rev*; 4: 1-19.
- Omaye, S.T., 2004. *Food and Nutritional Toxicology*. CRC Press, ISBN 1-58716 071-4, 308p.
- Özkarlı, M., 2003. Yer Fıstıklarında AFB1 Üzerine Geleneksel Kavurma ve Mikrodalgada Kavurmanın Etkisi. Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı. Yüksek Lisans Tezi. 81s.
- Özkaya, Ş., Taydaş, E.E., Başaran, A., Avcı, B., Hızlı, S., 1999. Tarım ve Köyişleri Bakanlığı Ankara İl Kontrol Laboratuvarı Aflatoksin Analiz Kurs Notları, 7-14 Ağustos, Ankara.
- Özkaya, Ş., 2001. Ülkemizde Aflatoksin Sorunu Yaşanan Bazı Gıdalarda AFB<sub>1</sub>'in Azaltılması veya Giderilmesinde *Flavobacterium aurantiacum*'un Etkinliğinin Araştırılması. Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı. Doktora Tezi. Ankara. 86s.
- Papp, E., H-Otta, K., Zaroy, G., Minsovcis, E., 2002. Liquid Chromotografic Determination of Aflatoxins. *Microchemical Journal*. (73):39-46.
- Pitt, J.I., 2000. Toxigenic fungi: Which are Important? *Medical Mycology*, 38: 17-22.
- Pittet, A., 1998. Natural Occurrence of Mycotoxins in Foods and Feeds-an Updated Review. *Revue Vet. Med*, 149(6): 479-492.
- Piva, G., Galvano, F., Pietri, A., Piva, A., 1995. Detoxification Methods of Aflatoxins. A Review. *Nutrition Research*, 15(5): 767-776.
- Placinta, C.M., D'mello, J.P.F., Macdonald, A.M.C., 1999. A Review of Worldwide Contamination of Cereal Grains and Animal Feed with *Fusarium* Mycotoxins. *Animal Feed Science and Technology*, 78: 21-37.
- Preides, M., El Nezami, H., Peltanen, K., Salminen, S., Ahokas, J., 2000. Ability of Dairy Strains of Lactic Acid Bacteria to Bind AFM1 in a Food Model. *J.Food Prot.*. Vol. 63, No.65, p:645-650.

- Ramos, A.J., Hernandez, E., Pla-Delfina, J.M., Merino, M., 1996. Intestinal Absorption of zearalenone and in-vitro study of non-nutritive sorbent materials. *Int. J. Pharm.* 128, 129-137.
- Ravindra, R., 1998. *Carbohd Polym* 36 (2), pp. 121–127.  
 Abstract | View Record in Scopus | Cited By in Scopus (57)
- Richard, J.L., 2007. Some Major Mycotoxins and their Mycotoxicoses-An Overview. *International J.Food Microbiology*, 119:3–10.
- Rustom, I.Y.S., 1997. Aflatoxin in Food and Feed: Occurrence, Legislation and Inactivation by Physical Methods. *Food Chemistry*, 59(1): 57-67.
- Samarajeewa, U., Sen, A.C., Cohen, M.D., Wei, C.I., 1990. Detoxification of Aflatoxins in Foods and Feeds by Physical and Chemical Methods. *Journal of Food Protection*, 53(6): 489-501.
- Scott, P.M., 1998. Industrial and Farm Detoxification Methods of Aflatoxins. A Review. *Nutr. Res.*, 15:767-776
- Serra, R., Abrunhosa, L., Kozakiewicz, Z., Venâncio, A., 2003. Black *Aspergillus* Species as Ochratoxin A Producers in Portuguese Wine Grapes. *International Journal of Food Microbiology*, 2736: 1-6.
- Shank, R.C., 1971. Aflatoxins in Autopsy of Specimens from Thai Children with an Acute Disease of Unknown Etiology. *Food Cosmet. Toxicol.*, 9:501–507.
- Shank, R.C., 1977. Epidemiology of Aflatoxin Carcino Genesis, in *Environmental Cancer* (Kraybill, H.F. and Mehlman, M.A., Eds.). John Wiley & Sons, New York, p:291–318.
- Shank, R.C., 1981. *Mycotoxins and N-Nitroso Compounds: Environmental Risks*. Vol. I, Shank, R.C., Ed., CRC Press, Boca Raton, FL, pp. 107–140.
- Shultz, A.R., Glory, P.J., 1955 *J Polym Sci* 15, pp. 231–242.  
 Full Text via CrossRef
- Small P.A., 1953. *J Appl Chem* 3 (1953), p. 71.
- Smith, J.E., 2001. *Mycotoxins*, (Edited by David H. Watson) Food Chemical Safety, CRC Press ISBN 0-8493-1210-8, p:234-255.
- Solomons T.W.G., Fryhle C.B., 2000. *Organic Chemistry*, Seventh Edition, Page 1126-1127.
- Sorenson, W.G., 1981. Aflatoxin in Respirable Corn Dust Particles. *J. Toxicol. Environ. Health*, 7:669–672, 1981.
- Soufleros, E.H., Tricard, C., Bouloumpassi, E.C., 2003. Occurrence of Ochratoxin



- A in Greek Wines. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 83: 173-179.
- Sperling, L.H., 2001. *Introduction to Physical Polymer Science* (3th ed.), John Wiley & Sons, United States of America.
- Stark, A.A., 2001. Mechanisms of Action of Aflatoxin B1 at the Biochemical and Molecular Levels. (Edited by Charles L. Wilson and Samir Droby.), *Microbial Food Contamination*. CRC Press. ISBN 0-8493-2229-4, p:81-94.
- Stockmayer W.H. And M. Fixman, 1963. *J Polym Sci C* 1, p. 137.
- Suh K.W., Clarke, D.H., 1967. Cohesive energy densities of polymers from turbidimetric titrations, *J Poly Sci A-1: Polym Chem* 5 (7), pp. 1671–1681.
- Sweeney, M.J., Dobson, A.D.W., 1999. Molecular Biology of Mycotoxin Biosynthesis. *FEMS Microbiology Letters*, 175: 149-163.
- Şen M., Güven, O., 1997. Determination of dolubility parameter of poly(N-vinyl-2-pyrrolidone/ethylene glycol dimethacrylate) gels by swelling measurements, *J. Polym. Sci B: Polym Phys.*, 36, 213-219.
- Taniwaki, M.H., Pitt, J.I., Teixeira, A.A., Lamanaka, B.T., 2003. The Source of Ochratoxin A in Brazilian Coffee and its Formation in Relation to Processing Methods. *International Journal of Food Microbiology*, 82: 173-179.
- TGK, 2009. Türk Gıda Kodeksi Gıda Maddelerindeki Bulaşanların Maksimum Limitleri Hakkında Tebliğ (TEBLİĞ NO: 2008/26) Resmi Gazete Tarihi: 16 Şubat 2009 - Sayı : 27143. 132
- Thomos, I.B., 1975 Sc, *Applied Chemistry Dissertation*, Toronto Polytechnique.
- Tunail, N., 2000. Mikrobiyel Enfeksiyonlar ve İntoksikasyonlar. (Editör: A.Ü.Z.F. Gıda Müh. Öğretim Üyeleri) *Gıda Mikrobiyolojisi ve Uygulamaları. Geliştirilmiş 2. Baskı*. Sim Matbaacılık Ltd. Şti. Ankara s:81- 185.
- Türker, L., Güner, A., Yiğit, F., Güven, O., 1990. Spectrophotometric Behavior of Polyvinylpyrrolidone in Aqueous and Nonaqueous Media(I)', *Colloid Polym Sci*, 268, 337.
- Van Egmond H.P., 2004. Natural Toxins: Risks, Regulations and the Analytical Situation in Europe. *Anal. Bioanal. Chem.*, 378: 1152-1160.
- Van Genderen, H. 1997. Adverse Effects of Naturally Occurring Nonnutritive Substances (Edited by John De Vries). *Food Safety and Toxicity*, CRC Press, ISBN 0-8493-9488-0, p:153-168.
- Van Krevelen D.W., 1965 *Fuel* 44 (1965), p. 229.
- Van Krevelen D.W. And P.J. Hoftyzer, 1967 *J Appl Polym Sci* 11 (1967), p. 2189.

Full Text via CrossRef

- Van Krevelen Dw., Hoftzyer P.J., 1970. Paper No.Ills-15, presented at International Symposium on Macromolecules of IUPAC, Lyden, 1970.
- Van Krevelen D.W. And P.J. Hoftzyer,1972. Properties of Polymers, Correlations with Chemical Structure, Elsevier, New York (1972).
- Van Krevelen D.W. And P.J. Hoftzyer,1976. Properties of Polymers (2nd ed.), Correlation with Chemical Structure, Elsevier, Amsterdam (1976).
- Van Krevelen D.W., 1997. Properties of Polymers, Elsevier Science, Amsterdam.
- Van Nieuwenhuize, J.P., 1973. Aflatoxinen: Epidemiologisch Onderzoek Naar Carcino Geniteit bij Langdurige "Low Level" Expositie van eon Fabriekspopulatie. *T. Soc. Geneesk*, 51:754–760.
- Van Rensburg, S.J., 1977. Role of Epidemiology in Causation of Mycotoxin Health Risk, in *Mycotoxins in Human and Animal Health*, Rodricks (J.V., Hesseltine, C.W., and Mehlman, M.A., Eds.) Pathotox, Park Forest South, IL, pp. 699–711.
- Var, I., Kabak, B., 2007. Occurrence of Ochratoxin A in Turkish Wines. *Microchemical Journal*, 86: 241-247.
- Wang, J., Groopman, J.D., 1999. DNA Damage by Mycotoxins. *Mutation Research*, 424: 167-181.
- Yılmaz, A., Özay, G., 2001. Gıda ve Yemlerde Mikotoksinlerin Detoksifikasyonu. *Gıda Dergisi*, 7: 80-84.
- Zepnik, H., Volkel, W., Dekant, W., 2003. Toxicokinetics of the Mycotoxin Ochratoxin A in F344 Rats After Oral Administration. *Toxicology and Applied Pharmacology*, 192: 36-44.
- Zimmerli, B., Dick, R., 1996. Ochratoxin A in Table Wine and Grape Juice: Occurrence and Risk Assessment. *Food Additives and Contaminant*, 13: 655- 668.
- Zorlugenç, B., 2009. Çeşitli gıda maddelerinden *Flavobacterium aurantuaicum* ile Aflatoksin B<sub>1</sub> miktarının azaltılması üzerine bir araştırma, Doktora tezi, Adana.
- Zümreoğlu-Karan, B., Mazi, H., Güner, A., 2002. 'Dextran-Rare Earth Ion Intereactions. II. Solid State Studies', *J.Appl. Polym. Sci*, 83, 2168

## ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Nilüfer Çankaya

Doğum Yeri : ANKARA

Doğum Yılı : 1982

Medeni Hali : Bekar

Eğitim ve Akademik Durumu:

Lise : 1996-2000 Rauf Denктаş Lisesi (Yabancı Dil Ağırlıklı) Ankara, Keçiören.

Lisans : 2001-2006 Hacettepe Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü

Yabancı Dil: İngilizce (İyi)