İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

FINDIK UNU ÜRETİMİNDE ISIL İŞLEMİN DEPOLAMA SÜRESİNDE OKSİDASYONA ETKİSİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Gıda Müh. Şehriban ÇAM

Anabilim Dalı: GIDA MÜHENDİSLİĞİ

Programı: GIDA MÜHENDİSLİĞİ

MART 2006

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

FINDIK UNU ÜRETİMİNDE ISIL İŞLEMİN DEPOLAMA SÜRESİNDE OKSİDASYONA ETKİSİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Gıda Müh. Şehriban ÇAM

(506031514)

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 22 Aralık 2005

Tezin Savunulduğu Tarih : 31 Ocak 2006

Tez Danışmanı: **Yrd. Doç. Dr. Meral KILIÇ**

Diğer Jüri Üyeleri: **Prof. Dr. Özgül EVRANUZ (İTÜ)**

Prof. Dr. Selma TÜRKAY (İTÜ)

MART 2006

ÖNSÖZ

Yüksek lisans tez çalışmam sırasında beni yönlendiren, yardım ve desteğini esirgemeyen değerli hocam Yrd. Doç. Dr. Meral KILIÇ'a teşekkür ederim. Tez savunmam sırasında değerli yorum ve önerileri için Prof. Dr. Selma TÜRKAY ve Prof. Dr. Özgül EVRANUZ'a teşekkür ederim. Eğitimimde emeği geçen ve güler yüzünü esirgemeyen tüm hocalarıma teşekkürlerimi sunarım.

Analizlerimde kullandığım fındıkları gönderen Giresun Fındık Araştırma Enstitüsü'nden Haydar KURT'a teşekkür ederim.

Analizlerimin bir kısmını yaptığım Marmara Araştırma Merkezi'nde yardımlarını esirgemeyen Aylin DEMİREL'e teşekkür ederim.

Tez çalışmam sırasında manevi destekleri ve yardımları için Ar. Gör.Aslı Emine ÖZEN, Gıda Yük. Müh. Nalan DEMİR, Ar. Gör. Dilek ARDUZLAR ve diğer araştırma görevlilerine çok teşekkür ederim.

Yüksek lisans çalışmam sırasında ve tüm hayatım boyunca bana destek olan sevgili annem Zehra ÇAM'a, aileme ve Bülent KILIÇ'a teşekkür ederim.

Mart, 2006

Şehriban ÇAM

İÇİNDEKİLER

TABLO LİSTESİ v
ŞEKİL LİSTESİ vii
ÖZET viii
SUMMARY ix
1. GİRİŞ 1
2. LİTERATÜR ÖZETİ 3

2.1. Fındık 3
2.2. Fındık Bileşimi 5
2.3. Fındıkta Bulunan Enzimler 9
2.4. Fındığın İşlenmesi 10
2.5. Fındıkta Bozulma Reaksiyonları 14
2.5.1. Mikrobiyolojik Bozulma Reaksiyonları 16
2.5.2. Acılaşma Reaksiyonları 17
2.5.2.1. Hidrolitik Acılaşma 18
2.5.2.2. Oksidatif Acılaşma 20

3. MATERYAL VE METOT 35

3.1. Materyal 35
3.2. Nem Tayini 36
3.3. Yağ Ekstraksiyonu 36
3.4. Toplam Serbest Yağ Asidi Miktarı Tayini 36
3.5. Peroksit Değeri Tayini 36
3.6. Oksidasyon İndüksiyon Süresi Tayini 37
3.7. Serbest Yağ Asidi Konsantrasyonlarının Belirlenmesi 37
3.8. Toplam Yağ Asidi Bileşiminin Belirlenmesi 38
3.8.1. Gaz Kromatografisi 38
3.9. Hekzanal ve Oktanal Miktarları Tayini 38
3.10. İstatistiksel Analiz 39

4. BULGULAR VE TARTIŞMA 41

4.1. Toplam Serbest Yağ Asidi Miktarındaki Değişim 43
4.2. Peroksit Değeri Değişimi 45
4.3. İndüksiyon Süresi Değişimi 45

4.4. Serbest Yağ Asidi Konsantrasyonlarındaki Değişim 47
4.5. Toplam Yağ Asidi Bileşimindeki Değişim 50
4.6. Hekzanal ve Oktanal Konsantrasyonlarının Değişimi 51
4.7. Lipoliz ve Oksidasyon İlişkisi 53
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER **55**
KAYNAKLAR **57**
EKLER **64**
ÖZGEÇMİŞ **90**

TABLO LİSTESİ

		Sayfa No
Tablo 2.1.	Ülkelere göre dünya fındık üretimi …….……..	3
Tablo 2.2.	Fındığın bileşimi…….	5
Tablo 2.3.	Fındığın yağ asidi bileşimi ……	6
Tablo 2.4.	Tombul türü fındığın vitamin ve mineral madde bileşimi…….	8
Tablo 2.5.	Çeşitli fındıklarda oksidasyon indüksiyon süresi……...	9
Tablo 2.6.	Fındık ürünleri, tanımı ve kullanım alanları ……..	12
Tablo 2.7.	Sınıflara göre fındık unu kimyasal bileşimi ……..	12
Tablo 2.8.	Fındık unu tip özellikleri ……...	13
Tablo 2.9.	Oksidasyon sonucu ortaya çıkan uçucu bileşikler ve tat tanımları	23
Tablo 2.10.	Oksidasyon sonucu ortaya çıkan bileşiklerin eşik değerleri……..	24
Tablo 2.11.	Ortam koşullarında depolanan fındıklarda hekzanal ve oktanal konsantrasyonları ……..	26
Tablo 4.1.	Fındık unlarında bulunan başlıca serbest yağ asitlerinin konsantrasyonlarının depolama süresinde değişimi ……..	48
Tablo 4.2.	Fındık unlarında bulunan başlıca serbest yağ asitlerinin konsantrasyonlarının depolama başlangıcındaki konsantrasyonlarına göre artış oranları (konsantrasyon/başlangıç konsantrasyonu) …….	50
Tablo 4.3.	Fındık unlarında depolama süresinde başlıca toplam yağ asidi bileşimi ……..	51
Tablo 4.4.	Fındık unlarında hekzanal ve oktanal miktarlarındaki değişim …	52
Tablo 4.5.	Fındık unlarında lipoliz ve oksidasyon parametreleri arasındaki korelasyonlar ……	54
Tablo B.1.	Yağ asitlerinin alıkonma süreleri ……...	65
Tablo E.1.	Fındık unlarında toplam serbest yağ asidi miktarı varyans analizi	68
Tablo E.2.	Kavrulmamış fındık ununda toplam serbest yağ asidi miktarı varyans analizi ……..	68
Tablo E.3.	Kavrulmuş fındık ununda toplam serbest yağ asidi miktarı varyans analizi ……..	69
Tablo E.4.	Otoklavlanmış fındık ununda toplam serbest yağ asidi miktarı varyans analizi ……..	70
Tablo E.5.	Fındık unlarında peroksit değeri varyans analizi ……..	70
Tablo E.6.	Kavrulmamış fındık ununda toplam peroksit değeri varyans analizi	71
Tablo E.7.	Kavrulmuş fındık ununda peroksit değeri varyans analiz …….	72
Tablo E.8.	Otoklavlanmış fındık ununda peroksit değeri varyans analizi…..	72
Tablo E.9.	Fındık unlarında indüksiyon süresi varyans analizi ……..	73
Tablo E.10.	Kavrulmamış fındık ununda indüksiyon süresi varyans analizi …	74
Tablo E.11.	Kavrulmuş fındık ununda indüksiyon süresi varyans analizi ……	74
Tablo E.12.	Otoklavlanmış fındık ununda indüksiyon süresi varyans analizi...	75

Tablo E.13. Fındık unlarında bazı serbest yağ asitlerinin konsantrasyonlarının varyans analizi……. 76
Tablo F.1. Fındık unlarında depolama süresinde bazı örneklerde saptanan serbest yağ asitlerinin konsantrasyonları……..... 84
Tablo G.1. Fındık unlarında depolama süresinde başlıca toplam yağ asidi konsantrasyonları ……... 85

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 2.1 : Lipoliz reaksiyonu …… 18
Şekil 2.2 : Gıdalarda genel yağ oksidasyonu mekanizması ……..... 22
Şekil 4.1 : Depolama başında fındık unları ……... 42
Şekil 4.2 : Depolama sonunda (50. gün) fındık unları …….. 42
Şekil 4.3 : Fındık unlarında depolama süresinde nem oranları …… 43
Şekil 4.4 : Fındık unlarında depolama süresinde serbest yağ asidi miktarları …….. 44
Şekil 4.5 : Fındık unlarında depolama süresinde peroksit değerleri ……. 45
Şekil 4.6 : Fındık unlarında depolama süresinde indüksiyon süreleri …….. 47
Şekil 4.7 : Fındık unlarında depolama süresinde serbest oleik asit konsantrasyonları ……. 49
Şekil 4.8 : Fındık unlarında depolama süresinde serbest linoleik asit konsantrasyonları …….. 49
Şekil 4.9 : Fındık unlarında depolama süresinde serbest linoleik asit konsantrasyonları …….. 49
Şekil A.1 : Kavrulmamış fındık ununda depolama başlangıcında ransimat testi çıktısı ……. 64
Şekil B.1 : Yağ asidi standartları karışımının kromatogramı ……. 65
Şekil C.1 : Kavrulmamış fındık ununda depolamanın başlangıçında ve sonunda elde edilen serbest yağ asidi kromatogramları ……... 66
Şekil D.1 : Kavrulmamış fındık ununda depolama başlangıcında elde edilen toplam yağ asidi kromatogramı …… 67

FINDIK UNU ÜRETİMİNDE ISIL İŞLEMİN DEPOLAMA SÜRESİNDE OKSİDASYONA ETKİSİ

ÖZET

Farklı düzeylerde ısıl işlem uygulanmış fındık unlarında depolama süresinde oksidasyon incelenmiştir. Kavrulmamış ve kavrularak (120°C/15 dk) iç kabukları ayrılmış iç fındıklardan un elde edilmiş ve 30°C'de %60 bağıl nemde 50 gün depolanmıştır. Ayrıca kavrulmamış fındık unu enzimleri inaktive etmek amacıyla otoklavlanmış (121°C/15 dk, toplam işlem süresi 35 dk) ve aynı şekilde depolanmıştır. Depolama süresinde örneklerde toplam serbest yağ asidi miktarı, serbest yağ asitlerinin konsantrasyonları, peroksit değeri, indüksiyon süresi, hekzanal ve oktanal konsantrasyonları ölçülmüştür. Fındık unu örneklerinin peroksit değerleri arasında önemli bir farklılık gözlenmemiştir. Kavrulmamış fındık ununda lipazın aktif olması sebebiyle depolama süresinde serbest yağ asidi konsantrasyonları artmış ve oksidasyon meydana gelmiştir. Kavrulmuş fındık ununda ise, ısıl işlem sonucunda lipazın kısmi olarak inaktive edilmesi sebebiyle, depolama süresinde lipoliz kavrulmamış örneğe göre daha düşük düzeyde meydana gelmiş ve oksidasyon gözlenmiştir. Otoklavlanmış fındık ununda indüksiyon süresi diğer örneklere göre daha uzun bulunmuştur. Kavrulmuş ve kavrulmamış fındık unlarında, indüksiyon süresi ve toplam serbest yağ asidi miktarı arasında negatif bir korelasyon bulunmuştur. Örneklerdeki hekzanal ve oktanal konsantrasyonları gözönüne alındığında, tüm örneklerde depolama boyunca oksidasyonun meydana geldiği ve bunun sonucunda acılaşma ürünlerinin oluştuğu sonucuna varılmıştır. Otoklavlanmış fındık ununun depolama başlangıcında ve sonunda, kavrulmamış ve kavrulmuş örneklere göre daha fazla hekzanal ve oktanal içerdiği bulunmuştur. Otoklavlanmış fındık ununda kavrulmuş fındık ununa göre daha etkin bir ısıl işlem uygulanması sonucunda enzimler inaktive edilmiş, ancak ısıl işlem sırasında lipoliz ve oksidasyon meydana geldiği saptanmıştır. Bu nedenle, depolama başlangıcında, diğer örneklere göre daha yüksek serbest yağ asidi içeriğine sahip ve oksidasyonun başlamış olduğu otoklavlanmış fındık ununda depolama boyunca oksidasyon devam etmiştir. Fındık ununda bu çalışmada gözlenen lipolizin ve oksidasyonun meydana gelmesini önlemek için üretimde otoklavlama işlemine göre daha kısa süreli ve etkin bir işlem uygulanabilir.

EFFECT OF HEAT TREATMENT IN MANUFACTURE OF HAZELNUT MEAL ON OXIDATION DURING STORAGE PERIOD

SUMMARY

Oxidation in hazelnut meals heat-treated at different degrees was investigated during storage. Meals were obtained from unroasted and roasted/unpeeled (120°C/15 min.) hazelnut kernels and stored at 30°C and 60% relative humidity for 50 days. In addition, unroasted hazelnut meal was autoclaved (121°C/15 min, 35 min total processing time) to inactivate enzymes and stored under the same conditions. Total free fatty acid content, concentrations of individual free fatty acids, peroxide value, induction time and concentrations of hexanal and octanal were measured in the samples during storage. No significant differences were observed between peroxide values of the samples. The concentrations of free fatty acids increased due to the activity of lipase and oxidation occurred in unroasted hazelnut meal. In roasted hazelnut meal, lipolysis was at a lower level compared to unroasted hazelnut meal due to the partial inactivation of lipase by heat treatment but oxidation was observed. Induction time of autoclaved hazelnut meal was found to be longer than those of the other samples. A negative correlation was found between the induction time and the total free fatty acid content in unroasted and roasted hazelnut meals. When the concentrations of hexanal and octanal in the samples were considered, it was concluded that oxidation occurred and as a result rancid compounds were produced in all of the samples. Autoclaved hazelnut meal was found to contain higher concentrations of hexanal and octanal at the beginning and end of the storage. In autoclaved sample, enzymes were inactivated by application of a more effective heat treatment compared to the roasted sample; however, lipolysis and oxidation were found to occur during the heat treatment. As a result, in autoclaved hazelnut meal that had higher free fatty acid content compared to the other samples and started to be oxidized at the beginning of storage, oxidation continued during storage. A shorter and effective treatment compared to autoclave treatment could be applied in the manufacture to prevent lipolysis and oxidation in hazelnut meal observed in this study.

1. GİRİŞ

Türkiye dünya fındık üretiminin %70'ini sağlayan başlıca fındık üreticisidir. Fındık üretiminde İtalya, ABD ve İspanya, Türkiye'yi takip etmektedir. Türkiye'nin yıllık fındık ihracatı 1 milyar doları bulmaktadır (Mollasalihoğlu ve diğ., 2001). İç fındık, beyazlatılmış (iç kabukları ısıl işlemle uzaklaştırılmış) ve çeşitli derecelerde kavrulmuş fındıklar ile bu fındıklardan üretilen dilinmiş fındık, fındık unu, fındık püresi fındığı ham madde olarak kullanan çikolata, dondurma, bisküvi ve pastacılık sektörlerinde kullanılmaktadır. Fındık ihracatının yaklaşık 3/4'ünün iç fındık şeklinde işlenmeden ihraç edilmesi nedeniyle her yıl yaklaşık 150 milyon dolarlık bir katma değer yurt dışına çıkmaktadır (Mollasalihoğlu ve diğ., 2001). Fındık unu gibi işlenmiş ürünlerin depolanması ve istenilen kalitede saklanması, iç fındığa göre daha zordur.

Fındık meyvesinin yüzeyinde bulunan lipaz enzimi, trigliseritleri serbest yağ asitlerine parçalamakta ve oluşan ürünler oksidasyon mekanizmasında harcanarak istenmeyen lezzet bileşiklerin ortaya çıkmasına sebep olmaktadır (Charalambous, 1993; Mukherjee ve Hills, 1994). Fındık unu, işleme sırasında yağ globülleri zarar gördüğü için yapıda bulunan enzimler substratla daha kolay etkileşime girmekte, yüzey alanı arttığından oksijenle temas artmakta ve daha hızlı okside olmaktadır (Seyhan ve diğ., 2002).

Literatürde fındıkta bulunan lipazın karekterizasyonu ve oksidatif acılaşma ile ilgili çalışmalar olmasına rağmen, lipaz aktivitesinin oksidasyona etkisi araştırılmamıştır. Genel olarak, lipazın trigliseritlerden serbest yağ asidi üreterek oksidasyona katkıda bulunması ve kısa zincirli yağ asitlerinin varlığından dolayı hidrolitik acılaşmaya sebep olması beklenmektedir. Fındığın toplam yağ asidi bileşimi birçok çalışmada incelenmiş ancak bugüne kadar yağ asitleri toplam içerisinde yüzde olarak verildiği için tam bir nicel analiz yapılmamıştır. Fındıkta lipolizle ortaya çıkan serbest yağ asitleri toplam asitlik olarak ölçülmüş ve bileşimi incelenmemiştir.

Yapılan çalışmada üç farklı fındık unu örneği (kavrulmamış, kavrulmuş ve otoklavlanmış) 30°C'de %60 bağıl nemde 50 gün depolanmıştır. Otoklavlama işlemi lipazın inaktive edilerek lipoliz ve oksidasyon ilişkisinin belirlenmesi için yapılmıştır. Grosh ve diğerleri (1983) iç fındıklarda, doygun buhar altında 20 dakika ısıl işlemin lipaz ve peroksidaz enzimlerinin inaktif hale gelmeleri için yeterli olduğunu bildirmişlerdir. Fındık unu örneklerinde serbest yağ asidi bileşimindeki değişim ve oksidasyon izlenerek depolama süresinde bozulma karakterize edilmiştir.

2. LİTERATÜR ÖZETİ

2.1. Fındık

Fındık ağaçta yetişen, kabuklu ve yenilebilir içe sahip yağlı bir meyvedir. Ticari olarak üretilen 4,000,000 ton yağlı tohumdan 700,000 tonu fındıktır (Mollasalihoğlu ve diğ., 2001). Dünyada bademden sonra en yaygın yetiştiriciliği yapılan, sert kabuklu meyve olan fındığın yabani türleri, kuzey yarım kürenin ılıman iklim kuşağındaki her bölgede yetiştirilebilmesine rağmen, kültür çeşitleri bazı ülkelerde yetiştirilmektedir (Tablo 2.1.) (Mollasalihoğlu ve diğ., 2001; Anon., 2002).

Tablo 2.1. Ülkelere göre dünya fındık üretimi

Ülkeler	**Yıllık üretim (ton)**		
	Yıllar		
	1999	2000	2001
Türkiye	531.441	470.000	630.000
İtalya	109.100	119.077	120.000
ABD	30.390	20.410	43.540
İspanya	15.333	17.800	26.200
Ara Toplam	698.264	627.287	819.740
Çin	12.000	9.000	11.000
İran	12.525	11.507	11.000
Yunanistan	2.667	2.500	2.500
Fransa	4.500	5.002	5000
Rusya	1.800		
Azerbaycan	2.000	13,334	15.000
Kırgızistan	2.000		
Beyaz Rusya	1.200		
Portekiz	1.037		
Tacikistan	800		
Gürcistan	1.833		
Moldova Cum.	800		
Diğer*	536	22.624	11.135
Ara Toplam	43.698	63.967	55.635
Genel Toplam	741.962	691.254	875.375

* Diğer ülkeler, Ukrayna, Tunus, Macaristan, Kıbrıs ve Kamerun'dan oluşmaktadır.

Fındık ülkemizin ihraç ürünleri arasında önemli yer tutmaktadır. Türkiye 550,000 ton üretimi ile dünya ihracatının yaklaşık %70'ini sağlamaktadır. Üretici ülkelerden İtalya'nın ihracattaki payı %9,5, ABD'nin %3,4, İspanya'nın da %2,0'dır. Ülkemizde fındık tüketimi yaklaşık 60.000 ton düzeyindedir (Mollasalihoğlu ve diğ., 2001).

Fındık, ülkemizde özellikle Karadeniz Bölgesinde yetişen, sert kabuklu bir ılıman iklim meyvesidir. Türkiye'de üretilen ekonomik çeşitler, *Corylus Avellana var. pontica, Corylus maxima mill.* ve *Corylus Colurna var. glandulifera* (Türk fındığı) türleri ve bunların melezleridir (Özdemir, 1997; Anon., 2005). Türk fındık çeşitlerini diğer fındık çeşitlerinden ayıran en belirgin fark, meyvenin dış yüzeyini kaplayan yeşil renkli zuruflarının uzun olmaları ve meyveleri sıkıca sarmalarıdır (Ayfer ve diğ., 1986).

Türk fındıkları genel olarak yuvarlak, sivri ve uzun fındık olmak üzere üçe ayrılmaktadır. Yuvarlak fındıklar (uzunluğun genişliğe oranı 1,00 ± 0,19), uzunluk, genişlik ve kalınlıkları hemen hemen aynı olan küresel biçimli fındıklardır. Genellikle orta büyüklükte, yüksek kaliteli ve çoğunlukla iç fındık olarak pazarlanan fındıklardır. Başlıca yuvarlak fındıklar, Tombul, Palaz, Foşa, Mincane Gök, Kalınkara, Kan, Cavcava ve Delisava'dır (Çakıldak). Sivri fındıklar (uzunluğun genişliğe oranı 1,3 ± 0,1), uzunlukları, genişlik ve kalınlıklarından biraz daha fazla olan çeşitlerdir. Başlıca sivri fındıklar, Sivri, İncekara ve Kuş'tur. Uzun fındıklar (uzunluğun genişliğe oranı 1,4'ün üzerinde), uzunlukları genişlik ve kalınlıklarından oldukça fazla olan çeşitlerdir. Başlıca uzun fındıklar, Badem, Kargalak ve Ordu İkizi'dir (Ayfer ve diğ., 1986; Özdemir, 1997; Anon., 2005). Fındık kabuğunun şekli, kolay kırılabilmesi açısından son derece önemlidir. Yuvarlak fındıklar diğerlerine göre daha kolay kırılmaktadır (Özdemir ve Akıncı, 2004).

Tombul türü Türkiye fındık üretiminin %25-30'unu oluşturmaktadır ve Giresun bölgesinde en çok yetiştirilen fındık çeşididir (Alaşalvar ve diğ., 2003a). Tombul türü fındığın iç kabuğu açık kahverengi, temiz ve kolayca ayrılabilir niteliktedir. Tombul türünde iç kabuk taşıma ve depolama esnasında bile ayrılabilmesi sebebiyle, beyazlatma işlemine en uygun fındık çeşitlerindendir. Tombul türü fındıkların iç boşluğu küçüktür (Ayfer ve diğ., 1986). Kabuklu Tombul türü fındıktan %50-52 iç fındık elde edilmektedir (Özdemir, 1997). Yuvarlak şekilli fındıklar kırmaya elverişli olmasına rağmen Tombul türü fındığın kabuğunun kırılması tane büyüklüğü, kabuk elastikliği ve inceliği sebebiyle kırma esnasında fazla iç vurgununa sebep olmaktadır (Ayfer ve diğ., 1986; Özdemir, 1997). Tombul iç fındık verimi, protein ve yağ miktarları yüksektir . Sivri fındıklar kırmaya çok elverişli değillerdir. Bu nedenle daha çok kabuklu olarak pazarlanmaktadır. Genellikle meyve verimleri ve kaliteleri

yüksek çeşitlerdir. Uzun fındıklar düşük kaliteli ve kırmaya elverişli olmayan fındıklardır. Genellikle iç pazara taze fındık olarak sürülürler (Ayfer ve diğ., 1986).

2.2. Fındık Bileşimi

Fındık bileşimini (Tablo 2.2.) etkileyen başlıca faktörler hasat zamanı, tarım, kurutma metotları, mevsim, coğrafik konum, çevresel faktörler, fındık çeşidi, depolama ve işleme koşullarıdır (Alaşalvar ve diğ., 2003a).

Tablo 2.2. Fındığın bileşimi

Bileşim	Ayfer ve diğ. (1986)*	Şimşek ve Aslantaş (1999)	Alaşalvar ve diğ. (2003a)*
Enerji (kkal/100 g)		634	631
Nem (%)	4,83	5,8	3,90
Yağ (%)	64,77	62,4	61,21
Toplam karbonhidrat (%)	15,72	16,7	17,30
Protein (%)	16,25	12,6	15,35
Kül (%)	2,07	1-3,4	2,24

* Tombul türü fındık bileşimi

Fındıkta başlıca bileşen yağdır ve %98,8'i polar olmayan ve %1,2'si ise polar bileşiklerden oluşmaktadır. Trigliseritler başlıca polar olmayan sınıfı oluştururken, fosfatidilkolin, fosfatidiletanolamin ve fosfatidilinositol başlıca polar yağ bileşenleridir (Alaşalvar ve diğ., 2003b).

Fındıkta toplam yağ asidi bileşimini etkileyen başlıca faktörler tür, coğrafik köken, gübre kullanımı, meyvenin olgunluğu, hasat zamanı, mevsim ve iklimdir (Beuchat ve Worthington, 1978; Alaşalvar ve diğ., 2003b). Tablo 2.3.'de bir çok çalışmadan alınan, fındığın yağ asidi bileşimi (%) gösterilmektedir.

Fındıkta oleik asit miktarı ve linoleik asit miktarı arasında ters bir orantıdan söz eden çalışmalar mevcuttur. Sulama tarımı yapılan fındıklarda oleik asit sentezinin geciktiği, fındık yağında bulunan oleik asit miktarının azaldığı ve linoleik asit miktarının arttığı görülmüştür (Beuchat ve Worthington, 1978; Bonvehi ve Coll, 1993). Garcia ve diğerlerinin (1994) yaptığı çalışmada fındıkta doymuş yağ asitleri sabit kalırken oleik asidin azalması linoleik asidin artmasına sebep olmuş ve tüm

türlerde oleik asit ve linoleik asit toplamı ortalama %92,8 bulunmuştur. Tonda Gentille türü fındık en yüksek oleik asit ve en düşük linoleik asit miktarına sahipken, Gironell ve Negret türlerinin en düşük oleik asit ve en yüksek linoleik asit miktarına sahip olduğu gözlenmiştir (Parcerisa ve diğ., 1997).

Fındık türleriyle yapılan bir diğer çalışmada, tekli doymamış yağ asitleri ile çoklu doymamış yağ asitleri ve tekli doymamış yağ asitleri ile doymuş yağ asitleri arasında negatif bir korelasyon bulunmuştur (Parcerisa ve diğ., 1997). Oleik asit ile stearik ve palmitik asit arasında pozitif bir korelasyon, linoleik asit ile stearik ve palmitik asit arasında pozitif bir korelasyon bulunmuştur (Parcerisa ve diğ., 1997).

Tablo 2.3. Fındığın yağ asidi bileşimi

	Alaşalvar ve diğ. (2003b)	Pershern ve diğ. (1995)		Savage ve diğ. (1997)		Bovehi ve Coll (1993)	
Yağ Asidi	Tombul	Barcelona	Ennis	Barcelona	Ennis	Negret	Gironell
C4:0	-	0,15	1,08	-	-	-	-
C6:0	-	0,13	0,11	-	-	-	-
C10:0	-	-	0,16	-	-	-	-
C12:0	-	iz	iz	-	-	-	-
C14:0	0,03	iz	iz	-	-	-	-
C15:0	0,02	-	-	-	-	-	-
C16:0	4,85	5,22	6,38	4,72	5,94	5,86	5,74
C16:1	0,16	0,17	0,26	0,15	0,24	0,24	0,21
C17:0	0,04	iz	iz	0,04	0,24	-	-
C17:1	0,07	iz	0,09	0,08	0,10	-	-
C18:0	2,73	2,43	2,29	1,89	1,62	1,79	1,84
C18:1	82,72	79,85	79,46	77,17	75,42	75,8	81,1
C18:2	8,89	11,18	10,65	14,50	14,46	15,66	10,50
C18:3	0,10	0,12	0,10	0,14	0,14	İz	İz
C20:0	0,14	0,15	0,12	0,09	0,08	0,25	0,23
C20:1	0,16	0,31	0,18	0,15	0,12	0,26	0,22
C22:0	0,03	-	-	-	-	-	-
C22:1	0,03	-	-	-	-	-	-
C24:0	0,01	-	-	-	-	-	-
C24:1	0,02	-	-	-	-	-	-

Tombul fındık yağında doymuş yağ asidi oranı %7,85 ile zeytin yağı doymuş yağ asidi oranından çok daha düşüktür (Alaşalvar ve diğ., 2003b).

Yüksek miktarda tekli doymamış yağ asidi ile kalp ve damar hastalıklarında serum kolesterolünü düşürerek olumlu etki gösterdiği belirtilmektedir (Şimşek ve Aslantaş, 1999; Alaşalvar ve diğ., 2003a; Alaşalvar ve diğ., 2003b; Anon., 2005).

İnsan günde ortalama 1 g çoklu doymamış yağ asidine ihtiyaç duymaktadır. Bir fındık ortalama 1,4 g gelmekte ve fındık yağ oranı %60,9; bunun da %14,9'u linoleik asitse; günde 8 adet fındık tüketimi vücudun ihtiyacı olan günlük temel yağ asitlerinin alınmasını sağlayacaktır (Garcia ve diğ., 1994).

Fındık potasyum, kalsiyum, magnezyum, çinko, demir, bakır ve selenyum mineralleri için iyi bir bitkisel kaynak ve E vitamini, B6 vitamini, biyotin ve toplam folat yönünden zengin bir besindir (Tablo 2.4.) (Alaşalvar ve diğ., 2003a). Fındıklarda β-karoten ve lutein bileşiklerine rastlanmamıştır (Alaşalvar ve diğ., 2003a).

Kemiklerin ve dişlerin yapımı için gerekli olan kalsiyum, kan yapımında görev alan demir, büyüme ve cinsiyet hormonlarının gelişmesinde rol oynayan çinko, serbest radikal oluşumunu engelleyerek hücre zarını korumasında, böylece kansere, kalp ve damar hastalıklarına karşı koruyucu etkisi olan selenyum için, en iyi bitkisel kaynaklardan birisi fındıktır (Alaşalvar ve diğ., 2003a). Sinirlerin uyarımı ve kas dokusunun çalışması için gerekli olan potasyumca da zengindir (Alaşalvar ve diğ., 2003a; Anon., 2005).

Günde 40g Tombul türü fındık tüketimi bir yetişkinin tüm E vitamini ihtiyacını karşılayabilmektedir (Alaşalvar ve diğ., 2003a). Tombul, diğer fındık türleri, badem, Brazilya fıstığı, cashew, macademia, pecan, çam fıstığı, ceviz, kestane ve kakao ile karşılaştırıldığında E vitamini, toplam folat ve biyotin bakımından en zengin yemiştir (Alaşalvar ve diğ., 2003a).

Fındık yağı, sızma zeytin yağından, çeşide bağlı olarak 2-3 kat daha fazla α-tokoferol içermektedir (Alaşalvar ve diğ., 2003b). Fındıkta 43,45 -552 mg/100g arasında toplam tokoferol bulunduğu belirtilmiştir (Savage ve diğ., 1997; Alaşalvar ve diğ., 2003b). Tokoferoller serbest radikal bileşikleriyle reaksiyona girerek oksidasyon zincirini kıran birincil doğal antioksidanlardandır (Akoh ve Min, 2002).

Tablo 2.4. Tombul türü fındığın vitamin ve mineral madde bileşimi

Mineral	**Konsantrasyon (mg/100 g)**
Potasyum	761,0
Fosfor	355,7
Kalsiyum	193,4
Magnezyum	176,5
Alüminyum	5,02
Demir	4,97
Mangan	3,29
Sodyum	3,13
Çinko	1,94
Bakır	1,60
Nikel	1,25
Kobalt	0,22
Selenyum	0,06
Kurşun	0,03
Kadmiyum	0,01
Krom	0,01
Gümüş	0,01
Vitamin ve diğer bileşikler	
E vitamini	24,0
B1 vitamini	0,42
B2 vitamini	0,10
B6 vitamini	0,63
Niyasin	1,94
Pantetonik asit	1,12
Biyotin	0,08
Toplam folat	0,12
Askorbik asit	5,54

Yağlarda indüksiyon süresi önemli bir kalite kriteridir ve fındıkların, çeşidine, yağ asidi bileşimine, yetiştirildiği bölgeye, tarım tekniğine göre değişiklik göstermektedir (Tablo 2.5.) (Savage ve diğ., 1997). Yağların oksidasyonunda, oksidasyon hızı önce düşüktür ve belli bir süreden sonra ani bir artış gösterir. Bu süre indüksiyon süresi olarak tanımlanmakta ve yağlarda ve yağlı ürünlerde indüksiyon süresinin uzun olması ürünün dayanıklılığını ifade etmektedir (Hamm ve Hamilton, 1999).

Tablo 2.5. Çeşitli fındıklarda oksidasyon indüksiyon süresi

Tür	İndüksiyon süresi (saat)
Gironel (İspanya)	6,94[a]
Pauetet (İspanya)	6,90[a]
Morell (İspanya)	7,90[a]
Culpla (İspanya)	9,40[a]
Grifoll (İspanya)	6,45[a]
Negretta (İspanya)	5,61[a] - 14,00[c]
Montane (İspanya)	18,75[c]
Piemont (İtalya)	22,25[c]
Roman (İtalya)	18,5[c]
Napolitan (İtalya)	16,25[c]
Akçakoca (Türkiye)	25,5[c] - 16[d]
Giresun (Türkiye)	21,15[c]
Ordu (Türkiye)	22,25[c] - 16[d]
Trabzon (Türkiye)	22,25[c]
Whiteheart (Yeni Zelanda)	25,3[b]
Barcelona (ABD)	15,9[b]
Butler (ABD)	15,6[b]
Ennis (ABD)	18,6[b]
Tonda di Giffoni (Avrupa)	17,9[b]
Campanica (Avrupa)	18,7[b]

[a] Ransimat testi 120°C'de yapılmıştır (Bovehi ve Coll, 1993).
[b] Ransimat testi 110°C'de yapılmıştır (Savage ve diğ., 1997).
[c] Ransimat testi 110°C'de yapılmıştır (Hadorn ve diğ., 1977).
[d] Ransimat testi 110°C'de yapılmıştır (Allen ve Hamilton, 1989).

2.3. Fındıkta Bulunan Enzimler

Fındık yapısında olgunlaşmaya ve istenmeyen reaksiyonlara sebep olan enzimler bulunmaktadır. Lipaz, esteraz, polifenoloksidaz, peroksidaz ve fenolaz enzimleri fındıkta bulunan enzimlerdir (Hadorn ve diğ., 1977; Kinderlerer ve Johnson, 1999). Fındıkta bulunan enzim miktarı ve aktivitesi, meyvenin olgunluğuna, çeşide, coğrafik kökene, iklime ve depolama koşullarına göre farklılık göstermektedir (Seyhan, 2001).

İspanya, Tarragona da yetiştirilen, tarımında sulama yapılan ve yapılmayan başlıca İtalyan ve Türk fındık türlerinin lipaz, esteraz, lipoksigenaz, peroksidaz ve polifenoloksidaz enzimlerinin aktivitelerinin incelendiği bir çalışmada tür farklılığının özellikle lipaz ve peroksidaz enzimlerinin aktivitesini önemli düzeyde etkilediği belirtilmiştir (Bonvehi ve Rosua, 1996). En yüksek lipaz aktivitesi sırayla Tonda İtaliana, GLM ve Tombul türlerinde bulunurken, en düşük lipaz aktiviteleri ise Tonda Romana, Castanyera ve Sant Giovanni türü fındıklarda gözlenmiştir.

Lipaz aktivitesinde tür faktörü önemliyken, tarım metodu, coğrafik köken ve yetiştirilen il önemsiz bulunmuştur. Esteraz ve lipoksigenaz aktivitesi tüm türlerde düşük bulunurken, en düşük esteraz aktivitesi Tonda Giffoni ve Tombul türlerinde gözlenmiştir. Tombul türünde lipaz aktivitesi yüksekken, lipoksigenaz ve esteraz aktivitesi düşük bulunmuştur (Bonvehi ve Rosua, 1996). İtalyan türlerinde fenolaz enzimi aktivitesi düşükken, İspanyol ve Türk fındık türlerinde yüksek bulunmuştur (Hadorn ve diğ., 1977).

Tombul türünde peroksidazın maksimum aktivite gösterdiği sıcaklık 40°C ve lipazda 40°C – 60°C arasında olduğu bildirilmiştir. Peroksidaz enziminin optimum pH'sı 4,5 ile 4,7 arasında olduğu, lipazda ise bu pH 4,5 ve pH 7,5 olmak üzere iki optimum pH bildirilmiştir. Lipaz enzimi optimum çalışma pH'sı bakımından izoenzim yapısında olduğu bulunmuştur (Seyhan ve diğ., 2002).

2.4. Fındığın İşlenmesi

Fındığın hasat olgunluğu, türe, iklim şartlarına ve sahilden iç kesimlere doğru değişiklik gösterebilmektedir. Bununla birlikte, hasat zamanı Karadeniz Bölgesinin sahil kolunda (0-250 m) 1-10 Ağustos, orta kolunda (250-500 m) 10-20 Ağustos ve yüksek kolunda (500-750 m) 20 Ağustos'tan sonraki dönemdir (Anon., 2005).

Fındığı doğru zamanda hasat etmek iç fındık randımanı arttıracak, kavurma ile iç kabuğun ayrılmasını kolaylaştıracak ve buruşuk fındık oranını azaltacaktır (Mollasalihoğlu ve diğ., 2001). Tombul'da hasat zamanına bağlı olarak protein miktarı %2 azalmakta, yağ miktarı ise %8 artmaktadır (Özdemir, 1997). Tombul çeşidinde erken hasatta buruşuk oranı %1'den %9,5'e çıkmakta, randıman %58'den %46'ya düşmektedir (Mollasalihoğlu ve diğ., 2001).

Hasattan sonra harman yerlerine indirilen fındıklar, ön kurutmadan sonra batöz ile zurufları ayrılmakta ve tenteler üzerinde %4,5-6 nem oranına kadar güneşte kurutulmaktadır (Mollasalihoğlu ve diğ., 2001). Geleneksel kurutma yöntemlerinin yanında tünel kurutucularda da kurutma işlemi uygulanmaktadır (Mollasalihoğlu ve diğ., 2001). Fındıkların düşük lipaz aktivitesi, dolayısıyla düşük serbest yağ asidi içeriğine sahip olması için önerilen kurutma sıcaklığı 50 °C olarak bildirilmiştir (Lopez ve diğ., 1997a; Mollasalihoğlu ve diğ., 2001).

Kurutulan fındıklar genellikle jüt çuvallara doldurularak ya da dökme olarak depolanmaktadır. Depolarda hava sıcaklığı ve bağıl nem kontrolü yapılarak ürünlerin kalitesi korunabilmektedir. İç fındıklar bir yıl, kabuklu fındıklar bir yılı aşkın bir süre tazeliğini koruyabilmektedir (Mollasalihoğlu ve diğ., 2001).

Kuru kabuklu fındıklar fındık kırma makinelerinde kırılarak iç fındık elde edilmektedir (Mollasalihoğlu ve diğ., 2001). Türk fındıklarında iç fındık randımanı %45,88-47,31'dir (Özdemir ve Akıncı, 2004). Fındıklar kırılmadan önce toz ve yabancı maddeler uzaklaştırılarak ve 5-20 boya ayrılmaktadır. Kırılan fındıklarda içler kabuklarından hava akımıyla ayrılmakta, elde edilen iç fındıklar depolanmaktadır (Mollasalihoğlu ve diğ., 2001).

Fındık, kabuklu ve kabuksuz işlenmiş fındıklar olmak üzere iki şekilde piyasaya sunulmaktadır. Kabuklu fındıkların sunulmadan önce temizlenir ve ambalajlanır.

Kabuksuz işlenmiş iç fındıklarda ise kabuk kırma işleminden sonra fındık; iç fındık, beyazlatılmış fındık, kavrularak yemiş olarak, dilinmiş, kıyılmış, un, püre veya ezme haline getirilmiş ürünler olarak piyasaya sürülmektedir. Bu ürünler sütlü ve meyveli tatlılarda, kek, bisküvi, pasta, dondurma, şekerleme, çikolata, nuga, krokan, draje, helva ve pralin üretiminde, tavuk, balık, sebze, erişte, makarna gibi ürünlerde sos olarak, kokteyl ve kanepelerde, ayrıca ekmek üzerine sürülerek kahvaltılarda, peynir ezmelerinde, şurup üretiminde, buğday ve çavdar ununa katılarak ekmek üretiminde, aroma sağlayıcı olarak yoğurtlarda kullanılmaktadır. Kırık, ezik, vurgunlu iç fındıklar yemeklik fındık yağı olarak, gizli çürük, çürük, limonlaşmış fındıklar kozmetik ve sabun sanayinde, gliserin ve stearin üretiminde, bozuk fındıklardan elde edilen yağlar boya endüstrisinde ve hassas aletlerin yağlanmasında, yağ ayrıldıktan sonra arta kalan küspe , pasta üretiminde, kümes ve süt hayvanları besisinde, iç fındık etrafını saran ince kabuk ise hayvan yemlerinde kullanılmaktadır (Şimşek ve Aslantaş, 1999).

Fındık ürünleri, tanımları ve kullanım alanları (Tablo 2.6.) son derece geniştir (Şimşek ve Aslantaş, 1999; Mollasalihoğlu ve diğ., 2001; Seyhan, 2001; Anon., 2005).

Tablo 2.6. Fındık ürünleri, tanımı ve kullanım alanları

Ürün	**Yapısı ve Tanımı**		**Kullanım Alanları**
Isıl İşlem Görmemiş (Naturel) Fındık	Bütün	İç kabuğu uzaklaştırılmamış iç fındıklardır.	Unlu mamuller, şekerleme sanayinde hammadde olarak ve çerez olarak
	Kıyılmış	İç fındıklardan 2-12,5 mm aralığında hazırlanan ürünlerdir.	Pasta, tatlı ve dondurma üretiminde
	Dilinmiş	İç fındıkların bıçaklar yardımıyla ince dilimlere kesilmesiyle elde edilmektedir.	Pasta, tatlı, unlu mamuller, şekerleme sanayinde
	Un	**İç fındıklardan öğütülmek ya da yontulmak suretiyle elde edilen ve en çok 2 mm. boyutunda bir fındık ürünüdür**	**Pasta, tatlı ve dondurma üretiminde hammadde ve garnitür olarak**
Kavrulmuş Fındık	Bütün	Kuru kavurma uygulanmış, iç kabuğu uzaklaştırılmış ürünlerdir.	Şekerleme ve unlu mamuller sanayinde ve çerez olarak
	Kıyılmış	Kavrulmuş fındıklardan 2-12,5 mm aralığında hazırlanan ürünlerdir.	Pasta, tatlı ve dondurma üretiminde
	Dilinmiş	Kavrulmuş fındıkların bıçaklar yardımıyla ince dilimlere kesilmesiyle elde edilmektedir.	Süt ürünleri, unlu maluller, şekerleme sanayinde
	Püre	İç fındıkların 190 °C'de kavrulduktan sonra öğütme makinesinden geçirilip (300dakika/ devir) yarı akışkan hale getirilmesiyle yapılmaktadır	Gıda sanayiinde, özellikle çikolata üretiminde hammadde olarak
	Ezme	Kavrulmuş fındığın şeker ve doğala özdeş aroma (vanilya) ile karıştırılıp ezilmesiyle elde edilmektedir.	Hazır tüketimde ve gıda sanayinde
	Un	**Kavrulmuş fındıklardan öğütülmek ya da yontulmak suretiyle elde edilen ve en çok 2 mm boyutunda bir fındık ürünüdür**	**Pasta, tatlı ve dondurma üretiminde hammadde ve garnitür olarak**
Fındık Yağı		Fındık ham yağı, fındık meyvesinden fiziksel işlemler ve ekstraksiyonla elde edilen, kimyasal işlem görmemiş, oleik esaslı bitkisel bir yağdır	Gıda sanayinde hammadde veya yemeklik yağ olarak

Fındık unu sağlam veya kusurlu fındıklardan hazırlanmalarına göre (Tablo 2.7.) iki sınıfa ayrılmaktadır.

Fındık unu ısıl işlem görmemiş (naturel), ısıl işlem uygulamasıyla iç kabuğu uzaklaştırılmış (beyazlatılmış) ve kavrulmuş iç fındıklardan öğütme yoluyla elde edilmektedir. Fındık unu çeşitleri için tip özellikleri (Tablo 2.8.) belirtilmiştir (TSE, 1993).

Tablo 2.7. Sınıflara göre fındık unu kimyasal bileşimi (TSE, 1993).

Özellikler	Limitler			
	1. Sınıf		2. Sınıf	
	Taze	Eski	Taze	Eski
Serbest Yağ Asidi (g oleik asit/100g yağ)	1,0	1,4	1,3	1,5
Peroksit Değeri (mili eşdeğer O_2/kg yağ)	7	9	8	10

Tablo 2.8. Fındık unu tip özellikleri (TSE, 1993)

Özellikler	**Sınırlar**		
	Isıl İşlem Görmemiş Fındık Unu	Beyazlatılmış Fındık Unu	Kavrulmuş Fındık Unu
Duyusal -Renk	Naturel fındık içi renginde (açık kahve tonlarında)	Açık sarı	Koyu sarı
-Tat ve koku	Kendine has	Kendine has	Kendine has
Kimyasal -Nem	En çok %6	En çok %5	En çok %3
Mikrobiyolojik -Toplam mezofilik aerobik bakteri	En çok 5000 adet/g	En çok 2000 adet/g	En çok 2000 adet/g
-Maya ve küf	En çok 100 adet/g	En çok 100 adet/g	En çok 100 adet/g

Fındık sanayinde kavurma başlıca işlemdir (Demir ve diğ., 2002). Kavurma işlemi farklı ürünlerin elde edilmesi için uygulanmaktadır (Mollasalihoğlu ve diğ., 2001; Demir ve diğ., 2002). Kavurma işlemi tat gelişiminden ziyade iç kabuğun ayrılması için yapılıyorsa bu işlem beyazlatma adını almaktadır: Beyazlatılmış fındık, natürel iç fındıklardan zar ayrılarak elde edilmiş fındıktır. Kavurma makinesinden çıkan fındıkların zarları, üzerinde sabit fırçaları bulunan makinelerle veya yüksek basınçlı hava uygulamasıyla alınmaktadır. Nem içeriği %3'ün üzerinde olmaktadır. Beyazlatma işlemi 100-120°C arasında 5-30 dakikada yapılabilmektedir. Isıl işlem süresi, fındığın nemine göre değişebilmektedir (Mollasalihoğlu ve diğ., 2001).

Fındıklarda kavurma işlemi kuru ve yağda kavurma olmak üzere iki farklı yöntemle yapılabilmektadır. Kuru kavurma fındıkların hava konveksiyonlu veya mikrodalga fırınlar kullanılarak ısıtılması sonucu yapılırken yağda kavurma fındıkların kızgın yağa batırılması ve çıkarılıp fazla yağın uzaklaştırılması ile yapılmaktadır (Demir ve diğ., 2003). Endüstride ise fındıkların kavrulması 100-180°C arasında, 5-60 dakikada sıcak kuru hava yöntemiyle yapılmaktadır. Üründe istenen özellikler doğrultusunda (tat ve renk) yüksek sıcaklık-kısa süre veya düşük sıcaklık-uzun süre uygulamaları yapılmaktadır (Demir ve diğ., 2002).

Tat, renk, doku ve görünüş özellikleri kavurma işlemi ile iyileştirilmektedir. İşlenmemiş fındıkla karşılaştırıldığında kavrulmuş fındık daha iyi bir lezzete sahiptir (Özdemir ve diğ., 2001a; Mollasalihoğlu ve diğ., 2001). Kavurma işlemi sadece tat, renk ve dokuyu, fındık nemini %4-6'dan %1-3'e düşürmekle fındığa gevrek bir doku kazandırılmasına katkıda bulunmakla kalmaz, iç kabuğun ayrılmasına, enzimlerin inaktivasyonuna, istenmeyen mikroorganizmaların yok edilmesine, toksin madde ve

fındık proteini allerjenlerinin uzaklaştırılmasına da sebep olmaktadır (Demir ve diğ., 2002; Demir ve diğ., 2003).

5-methyl-(E)-2-hepten-4-on (filberton) bileşiği fındıktan izole edilmiş, fındık tadını veren, düşük algılama eşiğine sahip (5 ng/kg yağ) bir bileşiktir. Isıl işlem görmemiş fındıklarda da düşük miktarlarda (500-2000 μg/kg fındık) bulunan filberton bileşiğinin kavurma işlemi ile %80 oranında arttığı bulunmuştur (Pfnuer ve diğ., 1999).

Optimum kavurma sıcaklık-süre ilişkisinin bulunmasında, çam fıstıklarında aflatoksinlerin uzaklaştırılma oranlarının incelendiği çalışmada, 120°C'de 120 dakika ve 150°C'de 30-120 dakika ısıl işlemin aflatoksinleri %17 ile %63 arasında azalttığı gözlenmiştir. Ancak yüksek sıcaklık ve süre uygulaması ürünlerin duyusal özelliklerini yitirmesine sebep olabilmektedir (Yazdanpanah ve diğ., 2005).

Fındıkların 15 dakika 100-180°C'de kavrulması allerjenleri azalttığı; 170°C'de 15 dakika ve 100°C'de 90 dakika ısıl işlem fındık proteinlerinin alerji etkisini yok ettiği bildirilmektedir (Demir ve diğ., 2002).

Fındığa uygulanan kavurma işleminin fındık bileşimini etkilediği bildirilmiştir (Özdemir, 1997; Özdemir ve diğ., 2001a). Kavrulmuş Giresun ve Akçakoca fındıklarıyla yapılan bir çalışmada, kavurma sıcaklık-süresi artışı Akçakoca fındıklarında peroksit değerinin düşmesine ve serbest yağ asidi miktarlarının artmasına sebep olurken Giresun fındıklarında 158°C'nin altındaki kavurma sıcaklıklarında peroksit değerinin düşmesine ancak 158°C'nin üstündeki kavurma sıcaklıklarında, peroksit değerinin dikkate değer bir şekilde artmasına sebep olmuştur (Özdemir ve diğ., 2001a). Kavurma sıcaklık-süresi artışı Giresun fındıklarında serbest yağ asidi miktarlarının azalmasına sebep olmuş, kavurma sıcaklığının artması ise tüm fındık türlerinde toplam amino asit, tiamin ve riboflavin miktarlarında azalmaya sebep olduğu belirtilmiştir (Özdemir ve diğ., 2001a).

2.5. Fındıkta Bozulma Reaksiyonları

Fındık %43,6 - %73 aralığında yüksek oranda yağ içeren meyvelerdir. Fındıklarda bozulma reaksiyonları, başlıca bileşen olan yağla ilgili olarak incelenmektedir.

Fındıkta raf ömrünü etkileyen iç ve dış faktörler bulunmaktadır. İç faktörler bileşim, su aktivitesi ve redoks potansiyeli gibi faktörlerken, dış faktörler hasat ve hasat

sonrası işlemleri, işleme, hijyen, paketleme materyali ve metotları, depolama, taşıma ve satış koşulları gibi sıralanabilmektedir (Özdemir, 1998). Tür, konum, yetiştiği toprağın bileşimi, gübre kullanım, sulama, fındıkta yağ asidi, mineral madde ve vitamin bileşimi, nem miktarı ve asitliği etkilemekte ve sonuç olarak da ürünün dayanımına ve kalitesine tesir etmektedir (Özdemir ve diğ., 2001b).

Elverişsiz ve özellikle nemli koşullarda (%70-80 bağıl nem) depolanan fındıklarda, trigliseritlerin parçalanması sonucu serbest yağ asidi oluşmakta, yağların otoksidasyonu sonucu konjuge dienler oluşmakta, sakkarozun enzimatik parçalanması sonucu glikoz miktarı artmakta ve üründe kalite kayıplarına sebep olmaktadır (Hadorn ve diğ., 1977).

Yüksek sıcaklık ve oksijen varlığında depolama fındıkların renginin önemli ölçüde kararmasına, oksidasyona ve enzimatik olmayan esmerleşme gibi birçok reaksiyonun oluşmasına sebep olabilmektedir (Keme ve diğ., 1983).

Fındıklara uygulanan kavurma işlemi, karbonhidrat, protein, yağ ve vitaminlerin yapısında sıcaklık-süre ilişkisine bağlı olarak değişimler oluşmasına sebep olmaktadır. Maillard reaksiyonları ve oksidasyon reaksiyonları oluşarak protein, karbonhidrat ve yağların yapılarını kaybetmesine sebep olabilmekte, vitaminler aktivitelerini kaybedebilmekte veya diğer bileşiklerle reaksiyona girebilmektedir. Oligosakkaritler hidrolitik olarak bozulabilmekte veya karamelize olabilmektedir. Bu değişimler ürünün raf ömrünü ve besinsel kalitesini etkilemektedir (Özdemir ve diğ., 2001a).

Fındığın depolanmasında ve taşınmasında dikkat edilmesi gereken hususlar aşağıda belirtilmiştir (Hadorn ve diğ., 1977):

-Ürün nemi %5 i geçmemelidir, geçtiği durumlarda kurutma işlemi yapılmalıdır.
-Fındıklar kabuklu olarak saklanmalıdır; bu bozulmalara karşı bir koruma sağlar.
-Fındıkların taşınması olabildiğince kısa sürede, 20°C'nin altında ve %50-60 bağıl nemde yapılmalıdır.
-Fındıklar 5-10°C arasında, yabancı kokulardan uzak ve %50-60 bağıl nemde depolanmalıdır.

Fındıkta görülen bozulmalar mikrobiyolojik bozulmalar ve acılaşma reaksiyonlarından (hidrolitik acılaşma ve oksidatif acılaşma) oluşmaktadır.

2.5.1. Mikrobiyolojik Bozulma Reaksiyonları

Fındıklarda görülen başlıca mikrobiyolojik bozulma reaksiyonları küflerle ilgilidir. Fındıklarda küf gelişimi tarlada başlamaktadır. Yetersiz/uygun olmayan hasat yöntemi ve zamanı, kurutma ve depolama koşulları sebebiyle, küfler gelişmekte, fındık ve fındık ürünlerinde önemli kalite kayıplarına sebep olmaktadır (Özdemir, 2005b). İç fındıkta %70 bağıl nemin üzerinde küf üremesi gözlenmektedir (Hadorn ve diğ., 1977; Keme ve diğ., 1983).

Hasat ve hasat sonrası işlemlerde istenmeyen hava koşulları (yağış gibi) kabuklu fındıkta bulunan küf sayısın 10^5 'ten 10^8'e yükseltmiştir (Anon., 2005). Kavrulmamış ve kavrulmuş iç fındıklardan *A. flavus, A. parasiticus, A. niger, A. glaucus, Penicillium, Mucor, Fusarium* küflerinin izole edildiği belirtilmiştir (Özdemir, 1998; Anon., 2005).

Fındıkta %85-90 bağıl nem ve 25-30°C'de *A. flavus* ve *A. parasiticus* küfleri gelişerek aflatoksin üretebilmekte, *P. viridicatum, P. cyclopium* ve *A .ochraceus* 0,83-0,91 su aktivitesinde okratoksin üretebilmektedir (Anon., 2005).

Fındıkların hasat sonrası belli bir nem değerinin altına düşmesi için yapılan, 6-10 gün süren, güneşte kurutma işlemi sırasında fındık kabuklarında bulunan kırık ve çatlaklar aflatoksin bulaşma riskini arttırmaktadır. Hasat sonrası 40°C'de, 24 saat yapılacak hızlı kurutma ile aflatoksin bulaşma riski azaltılabilmektedir (Özdemir, 1998).

Küfler, yapılarında bulunan enzimler yardımıyla fındık ve ürünlerinin dokusunu, karbonhidrat, yağ, protein ve diğer yapısal bileşenlerini değişime uğratmakta; kuru madde kayıplarına, yağ miktarının azalmasına, serbest yağ asidi miktarının artmasına, rengin ve bazı metabolitler üreterek, ürünün lezzet özelliklerinin değişmesine sebep olmaktadır (Hadorn ve diğ., 1977; Özdemir, 1998; Özdemir, 2005b).

Trichothecium roseum, fındıklarda hasat sonrası üreyebilen bir küftür; lipaz enzimi üreterek trigliseritleri parçaladığı ve serbest yağ asidi açığa çıkardığı belirtilmiştir (Sipahioğlu ve Heperkan, 2000).

Aspergillus flavus ve *Aspergillus niger* küflerinin fındık yağını hidrolizinin incelendiği çalışmada farklı nemlerde depolanan fındıklarda serbest yağ asidi değişimine bakılmıştır. Fındıkların %80 bağıl nemde başlangıç serbest yağ asidi

değerleri *A.flavus* ve *A. niger* için %1'den (oleik asit cinsinden) düşükken, 28. günde %4,92 ve %3,07 değerlerine ulaşmıştır. Fındıkların %85 bağıl nemde başlangıç serbest yağ asidi değerleri %1'den düşükken, 28. günde %8,22 ve %3,08 değerlerine ulaşmıştır. Fındıkların %90 bağıl nemde başlangıç değerleri %1'den düşükken 24. günde %58,45 ve %69,42 değerlerine ulaşmıştır (Sarıyer ve Heperkan, 2003).

Ilık ve nemli (20-22°C - %70-80 bağıl nem) koşullarda depolanan fındıklarda 9. haftada belirgin bir küf gelişimi gözlenmiştir. Ilık ve kuru (20-22°C - %50-60 bağıl nem), serin ve nemli (8-10°C - %70-80 bağıl nem) ortamlarda depolanan kabuklu fındıklarda küf gelişimi kabuk, iç zar arasında ve %70-80 bağıl nemde depolanan kabuklu fındıklarda ise fındığın içinde 16. haftada gözlenmiştir (Hadorn ve diğ., 1977).

2.5.2. Acılaşma Reaksiyonları

Yağlarda acılaşma hidrolitik ve oksidatif olmak üzere iki yolla ortaya çıkmaktadır (Allen ve Hamilton, 1989). Doymamış yağ asitlerinin doymuş yağ asitlerine oranı, nem miktarı, sıcaklık gibi özellikler ve faktörler fındık, fıstık, ceviz, badem gibi yemişlerin hidrolitik ve oksidatif acılaşma potansiyelini belirtebilmekte ve duyusal özellikleri etkilemektedir (Beuchat ve Worthington, 1978).

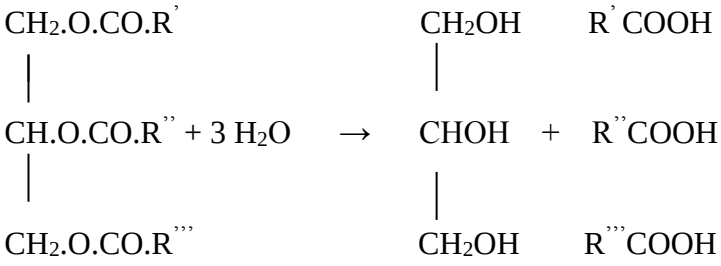
Fındıkta acılaşma oluşumu ışık, oksijen, sıcaklık, su aktivitesi, mikroorganizmalar, metal iyonları, serbest yağ asitleri ve enzimler gibi bir çok faktörden etkilenmektedir (Seyhan ve diğ., 2002). Acılaşma oluşumuna etki eden ve fındık çeşidine bağlı olarak bulunan başlıca enzimler lipaz, peroksidaz, polifenoloksidaz ve lipoksigenazdır (Bonvehi ve Rosua, 1996; Özdemir, 1998; Seyhan ve diğ., 2002).

Fındıkta bulunan gizli çürük acılaşmayı hızlandırmaktadır. Fındıkların kırılması, kavrulması, paketlenmesi gibi işlemlerin ve taşımanın uygun olmayan koşullarda yapılması ile yağ oksidasyonu ve enzimatik aktiviteye bağlı acılaşma meydana gelmektedir (Özdemir, 1997).

Fındıkta kavurma ve kurutma işlemi sırasında, 50-80°C aralığındaki kurutma sıcaklıklarında lipaz aktivitesi artmakta, kavurma sıcaklığının artması ile de oksidasyon reaksiyonları hızlanarak acılaşmaya sebep olabilmektedir (Lopez ve diğ., 1997a).

2.5.2.1. Hidrolitik acılaşma

Hidrolitik acılaşma lipaz enziminin su varlığında, trigliseritleri, digliseritlere, monogliseritlere, gliserinlere, CO_2 ve H_2O'ya (gliserinlerin de parçalanmasıyla) ve serbest yağ asitlerine parçalanması sonucunda istenmeyen tat ve aroma oluşabilmektedir (Şekil 2.1). Serbest yağ asitlerinin %1'in üzerinde olması bozulmayı ifade ederken kısa zincirli (C4-C12) yağ asitleri varlığı, sabunumsu ve ekşi tatlarıyla, çok düşük konsantrasyonlarda bile algılanabilmekte, acılığı ve duyusal özellikleri etkilemektedir (Keme ve diğ., 1983; Petterson, 1985). Serbest yağ asidi miktarının %1'in üzerinde olması ürünün oksidasyon potansiyelini de ifade etmektedir (Keme ve diğ., 1983). Kızartma işlemi gibi yüksek sıcaklık (~190°C) uygulamaları da trigliseritlerin serbest yağ asidi, digliserit, monogliserit ve gliserinlere parçalanmasına sebep olabilmektedir (Allen ve Hamilton, 1989; Akoh ve Min, 2002).



Şekil 2.1. Lipoliz reaksiyonu

Lipaz enzimi fındık meyvesinin yüzeyinde bulunur ve fındığın içinde aktif değildir ancak zarar görmüş, ezilmiş, zedelenmiş fındıklarda ve öğütülmüş, dilinmiş, parçalanmış fındık ürünlerinde lipaz aktivitesi potansiyel bir problemdir (Seyhan ve diğ., 2002). Hasar gören yağlı tohumlarda, enzim ve yağ daha kolay etkileşebildiğinden lipaz aktivitesi artmaktadır (Charalambous, 1993). Silolarda depolanan fındıklarda statik basıncın 0,9 bar'dan yüksek olmasının fiziksel zarara ve raf ömründe azalmaya sebep olduğu bildirilmiştir (Keme ve diğ., 1983).

Lipaz miktarı fındığın türüne, yetiştiği bölgeye, meyve olgunluğuna ve elde edildiği ağacın yaşına göre değişim gösterir. Fındığın olgunluğunun artması ile birlikte yapısında bulunan lipaz enzimi azalmaktadır. Fındıkta bulunan diğer esterazlar ise

çok düşük miktarlardadır ve fındık kalitesi üzerine etkileri çok azdır (Keme ve diğ., 1983; Seyhan ve diğ., 2002).

Lipaz aktivitesi nem miktarına ve su aktivitesine bağlıyken oksijen varlığından bağımsızdır. Fındıkta bulunan enzimler %60-70 bağıl nemde aktif olarak çalışmaktadır (Keme ve diğ., 1983; Hadorn ve diğ., 1977). Lipaz enziminin yağ asitlerine karşı aktivitesi yağ asidinin karbon sayısına bağlıdır. Orta zincirli yağ asitlerine uzun zincirli yağ asitlerinden daha hızlı etkide bulunmaktadır (Keme ve diğ., 1983). Serbest yağ asidi artışı ürünün depolama koşullarının uygunsuzluğu ve oksidasyon duyarlılığı hakkında bilgi vermektedir. Serbest yağ asitlerinin oksidasyon mekanizmasında harcanmasının dışında polar yapıları sebebiyle, yağın sudaki çözünürlüğünü arttırmakta ve reaksiyonlar hızlanmaktadır (Petterson, 1985).

Taze fındıkta maksimum düzeyde bulunması gereken serbest yağ asidi miktarı oleik asit cinsinden %0,3 olarak belirtilmektedir (Bonvehi ve Rosua, 1996). Piemontese, Roman ve Akçakoca fındıklarının depolamadan önce serbest yağ asidi miktarı genellikle %0,3' ten azdır. Serbest yağ asidi içeriğinin %0,7'nin üzerine çıkmasının ürünün eski ve bozulmuş olduğunun bir göstergesi olduğu belirtilmektedir (Keme ve diğ., 1983).

Hidrolitik reaksiyonlar soğukta depolama, uygun şartlarda taşıma, dikkatli ambalajlama, sterilizasyon ve mikrodalga ışınlama yoluyla minimum düzeye indirilebilmektedir (Allen ve Hamilton, 1989; Mukherjee ve Hills, 1994). Grosh ve diğerlerinin (1983) yaptığı çalışmada, kavurma ile birlikte lipaz aktivitesinin %70-80 arasında azaldığı gözlenmiştir.

Keme ve diğerlerinin (1983) fındıkların farklı koşullarda depolandığı çalışmasında azot altında depolanan fındıklarda serbest yağ asidi artışının oksijen varlığında depolanan fındıklardan daha yüksek olduğu gözlenmiştir. Azot altında depolama süresinde serbest yağ asitlerinin artışı iki sebeple açıklanabilmektedir: Azot altında depolanan fındıklarda nem miktarı en yüksek düzeydedir ve depolama süresince değişmemektedir veya serbest yağ asitlerinin oksidasyonu oksijene bağımlı bir reaksiyon olduğundan azot altında depolama süresince serbest yağ asitleri hidroperoksitlere dönüşmeyecek ve ortamda kalacaktır.

Negret türü fındıkta kurutma sıcaklığının (30-80°C aralığında) artışı ile birlikte lipoliz reaksiyonların arttığı gözlenmiştir. Kabuklu ve kabuksuz Negret türü

fındıklarda 60°C'nin üzerindeki kurutma sıcaklıklarında, serbest yağ asidi miktarı limit değer olan %0,7 oleik asit değerini aştığı bulunmuştur. Pauetet fındıklarında sıcaklık artışı lipoliz sonucu ortaya çıkan serbest yağ asidi oluşumunu etkilememiştir (Lopez ve diğ., 1997a). Çam fıstıkları ortam koşullarında depolandığında peroksit değerinin önemli derecede artış göstermesi ortamın sıcaklık ve bağıl nem dalgalanmaları sonucunda lipaz aktivitesinin artmasından kaynaklanabileceği belirtilmiştir (Maskan ve Karataş, 1999).

Lipoliz reaksiyonlarının direk etkisi dışında (kısa zincirli yağ asitlerini parçalaması ve istenmeyen tada sebep olması) ortaya çıkan trigliseritler, digliseritler ve monogliseritler ve uzun zincirli yağ asitleri de dolaylı olarak otoksidasyon, lipoksigenaz ve peroksidaz enzimi yolu ile de oksidatif acılığa sebep olmaktadır (Mukherjee ve Hills, 1994; Seyhan ve diğ., 2002). Otoksidasyon mekanizmasında serbest yağ asitleri, trigliseritler, digliseritler, monogliseritler harcanarak istenmeyen lezzete sebep olan bileşiklerin ortaya çıkmasıyla sonuçlanmaktadır (Allen ve Hamilton, 1989; Charalambous, 1993).

Yağların lipolizi sonucu ortaya çıkan serbest yağ asitlerinin trigliseritlerden daha hızlı okside olduğu düşünülmektedir (Allen ve Hamilton, 1989). Lipolitik reaksiyonlar ile oksidatif bozulmanın kalitenin azalmasında birlikte etki edip etmedikleri bilinmemektedir ancak fındıkta bulunan lipazın oksidasyon reaksiyonlarını hızlandırdığı düşünülmektedir. Fındığın bozulmasında, serbest yağ asitlerinin ve hidroperoksit bileşenlerinin artışı birbirine paralel olarak meydana gelmektedir (Grosh ve diğ., 1983).

2.5.2.2. Oksidatif acılaşma

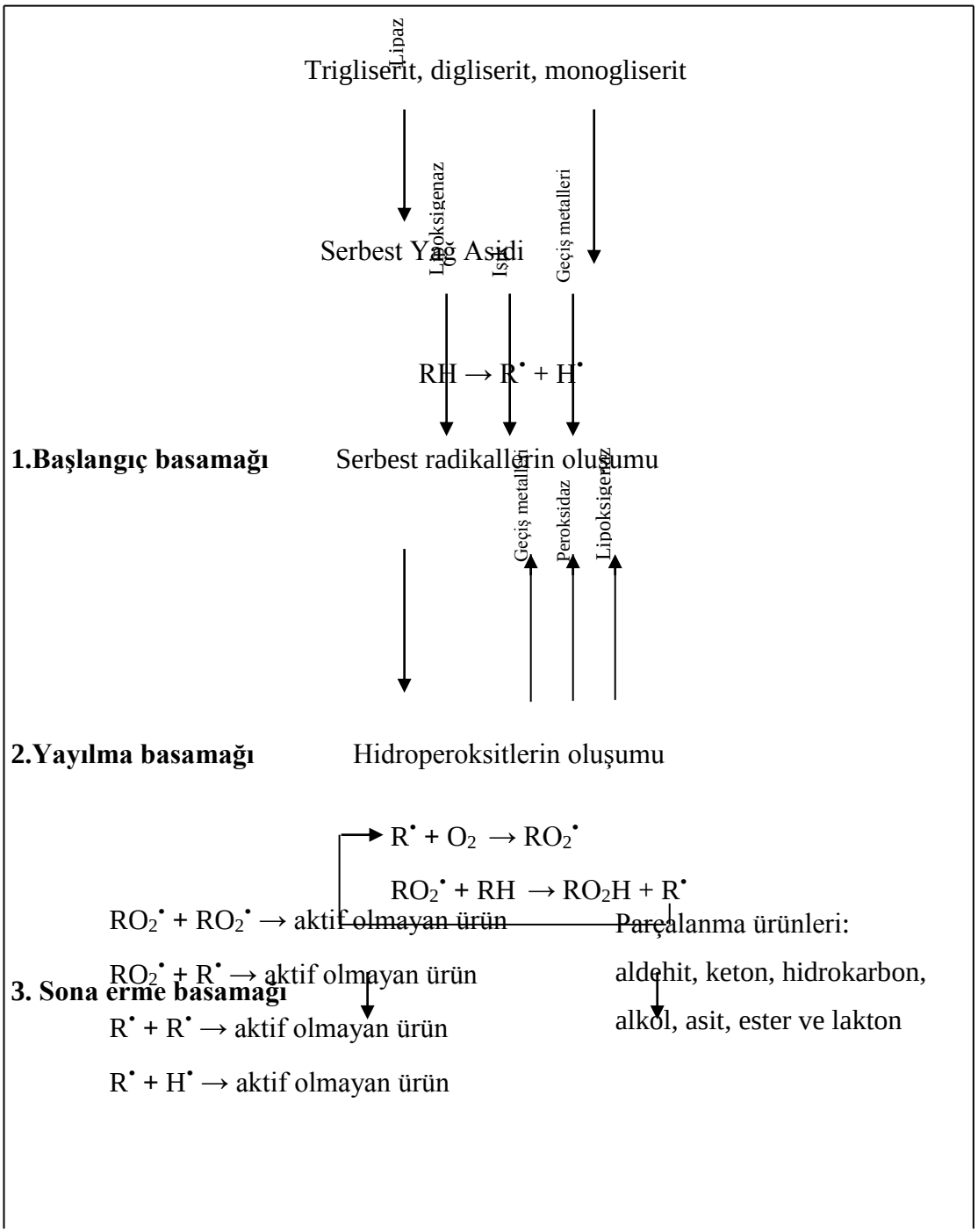
Kurutulmuş, yüksek yağ içerikli gıdalarda oksidasyon önemli bir bozulma reaksiyonudur (Maskan ve Karataş, 1999). Oksidatif bozulma reaksiyonları oksijenin trigliserit, digliserit, monogliseritlerdeki doymamış yağ asitleri ve serbest doymamış yağ asitleri ile reaksiyonu sonucu ortaya çıkmakta, gıda maddelerinin lezzet, besin değerini ve duyusal özelliklerini (renk, doku) etkilemekte (Robinson ve Eskin, 1991), A, D, E, K ve C vitaminlerinin, başlıca yağ asitlerinin, klorofillerin, karotenlerin, karbonhidratların, amino asitlerin, proteinlerin ve enzimlerin, fizyolojik aktif ve toksik (malonaldehit gibi) bileşikler oluşturarak, yapılarının değişmesine, aktivitelerinin azalmasına, ortaya çıkan yağ asidi peroksitlerinin parçalanması sonucu

istenmeyen lezzet bileşikleri ortaya çıkmasına sebep olmaktadır (Karel, 1992; Charalambous, 1993; Akoh ve Min, 2002).

Gıdalarda yağ oksidasyonu otoksidasyon ve fotooksidasyon olmak üzere iki mekanizma ile meydana gelir (Şekil 2.2.). Otoksidasyonun başlaması serbest radikal oluşumuna bağlıyken, fotoksidasyonun başlaması için reaksiyona enerji sağlayacak pigmentlere (klorofil gibi) ihtiyaç vardır (Charalambous, 1993; Akoh ve Min, 2002). Gıdalar gibi biyolojik sistemlerde oksidasyon mekanizmasında lipoksigenaz ve peroksidaz gibi enzimler de etkide bulunabilir. Lipoksigenaz doymamış yağ asitlerinden serbest radikal oluşumuna ve oluşan hidroperoksitlerin parçalanmasına ve tekrar serbest radikal olarak reaksiyona katılmasına sebep olur. Peroksidaz ise hidroperoksitleri parçalayarak serbest radikal oluşumuna sebep olur. Peroksidaz hidroperoksit varlığında fenolik maddeleri, lipoksigenaz ise trigliserit, digliserit, monogliserit ve serbest yağ asitlerini okside etmektedir (Akoh ve Min, 2002).

Serbest radikal mekanizmasına dayanan yağ otoksidasyonu üç aşamadan oluşmaktadır: başlangıç (yağ asitlerine oksijenin bağlanması ve serbest radikal oluşması), yayılma (hidroperoksit ve radikallerin oluşması) ve sona erme basamağı (serbest radikallerin birbiri ve diğer bileşiklerle ile reaksiyonu sonucu mono-karboksilik asit, aldehit, keton, hidrokarbon, alkol, asit, ester ve lakton gibi karbonil bileşikleri oluşmaktadır) (Gunstone, 1999; Akoh ve Min, 2002).

Oksidasyon birincil ürünü olan hidroperoksitler, yağ asidi çift bağının konfigürasyon veya pozisyonunun değişmesiyle ortaya çıkmaktadır (Hamm ve Hamilton, 1999). Taze fındıkta maksimum peroksit değeri 1,4 mili eşdeğer (meş) O_2/kg fındık olarak belirtilmiştir (Bonvehi ve Rosua, 1996). Hidroperoksitler dayanıklı bileşikler olmadığından depolama ve işleme sırasında peroksit değerleri sürekli bir dalgalanma göstermektedir (Petterson, 1985; Hamm ve Hamilton, 1999; Özdemir ve diğ., 2001a). İlk oksidasyon ürünü olan hidroperoksitlerin tada ve kokuya etkisi bulunmamakta ancak parçalanarak istenmeyen tada ve kokuya sebep olan ikincil ürünlerin oluşmasına sebep olmaktadır (Petterson, 1985; Hamm ve Hamilton, 1999). Hidroperoksitler, genellikle homolitik fizyon (serbest radikal oluşumu), az miktarlarda heterolitik (iyon oluşumu) parçalanma ile ikincil oksidasyon ürünlerine dönüşmektedir. (Charalambous, 1993; Hamm ve Hamilton, 1999).



Şekil 2.2. Gıdalarda genel yağ oksidasyonu mekanizması

Yağların oksidasyonunda, oksidasyon hızı önce düşüktür ve belli bir süreden sonra ani bir artış gösterir. Bu süre indüksiyon süresi olarak tanımlanmakta, yağlarda ve yağlı ürünlerde indüksiyon süresinin uzun olması ürünün oksidasyona dayanıklılığını ifade etmektedir. İndüksiyon süresi sonunda istenmeyen lezzet bileşikleri

algılanabilir hale gelmektedir (Allen ve Hamilton, 1989; Gunstone, 1999; Akoh ve Min, 2002).

Hidroperoksitlerin parçalanması sonucu fındıkta acılaşmaya sebep olan karbonil bileşiklerinin oluşmasının enzimatik mekanizması aşağıdaki gibidir:

Gliserin → lipaz (H_2O) → serbest yağ asidi (linoleik asit) ve lipoksigenaz (+ peroksidaz) (O_2) → perokside olmuş linoleik asit → hidro-peroksidien asit → kısa zincirli karbonil gruplarına parçalanma → alkanallar, 2-alkanallar, 4-alkadienaller = bozulmuş maddeler (Keme ve diğ., 1983). Linolenik asit otoksidasyonu sonucu 74 adet bileşik (3 hidrokarbon, 25 aldehit, 2 keton, 6 alkol, 12 asit, 19 ester ve 7 adet çeşitli bileşik) ortaya çıkmaktadır (Robinson ve Eskin, 1991).

Gıdalarda bulunan, oksidasyon sonucu ortaya çıkan, alkanal, alkenal ve alkadienaller (Tablo 2.9.) kötü kokudan ve lezzetten sorumlu bileşiklerdir. (Petterson, 1985; Hamm ve Hamilton, 1999). Kısa zincirli aldehitlerin tat eşiği çok düşüktür (Hamm ve Hamilton, 1999). Oleik asidin oksidasyonu sonucu 4 adet hidroperoksit izomeri (8-, 9-, 10- ve 11-) ortaya çıkmakta ve bu hidroperoksit izomerlerinin parçalanmasıyla, 2-undekanal, 2-dekanal, nonanal ve oktanal bileşikleri oluşmaktadır. Linoleik asit hidroperoksitlerinin parçalanması sonucunda ise penatnal, hekzanal, 2-heptanal ve 2-nonenal, 2,4-dekadienal (yüksek sıcaklıklarda) bileşikleri oluşmaktadır. 2,4-dekadienalin tat eşiği 0,5 ppb, oktanalın koku ve tat eşiği ise 0,3 ppm ve 0,07 ppm'dir (Kinderlerer ve Johnson, 1999). Allen ve Hamilton (1989) hekzanalın aroma eşik değerleri suda, sütte ve parafin yağda sırasıyla 0,03, 0,05 ve 0,6 ppm iken oktanalın aroma eşik değerleri suda, sütte ve parafin yağda sırasıyla 0,047, 0,46 ve 0,6 ppm olduğunu belirtmiştir. Oksidasyon sonucu ortaya çıkan bileşiklerin tat eşik değer aralıkları (Tablo 2.10) birbirinden farklıdır.

Tablo 2.9. Oksidasyon sonucu ortaya çıkan uçucu bileşikler ve tat tanımları

Bileşik	Tat tanımı
trans, trans-2,6-Nonadienal	Kartonumsu[a]
Aldehitler	Yağlı[a]
2-Pentenal, aldehitler	Boyamsı[a]
trans,cis,trans-2,4,7-Decatrienol, oct-1-en-3-one	Balığımsı[a]
trans-2-Hekzanal, nona-2,6-dienal	Çimenimsi[ab]
trans, trans-2,4-Dekadienal	Kızartma tadı[ab]
cis-3-Hekzenal	Yeşil fasulyemsi[b]
cis-4-Heptenal	Kremamsı, hayvansal yağımsı[b]
trans-6-Nonenal	Hidrojene yağımsı[b]
trans-2-cis-6-Nonadienal	Kuru fasulyemsi[b]
trans-2-trans-6-Nonadienal	Salatalık tadı[b]

[a]Akoh ve Min (2002).

[b]Allen (1987).

Tablo 2.10. Oksidasyon sonucu ortaya çıkan bileşiklerin eşik değerleri (Akoh ve Min, 2002).

Bileşik	Eşik değeri (ppm)
Hidrokarbonlar	90-2150
Furanlar	2-27
Vinil Alkoller	0,5-3
1-Alkenler	0,02-9
2-Alkenaller	0,04-2,5
Alkanallar	0,04-1
trans, trans-2,4-Alkadienaller	0,04-0,3
Alkadienaller	0,002-0,3
cis-alkenaller	0,0003-0,1
trans,cis-Alkadienaller	0,002-0,006
Vinil Ketonlar	0,00002-0,007

Acılaşmış fındıklarda, oleik asidin parçalanması sonucu oluşan bileşikler egemendir (Hadorn ve diğ., 1977). Fındıklarda acılığı belirten önemli son ürünlerden biri oktanal ve algılama eşiği 0,04 ppm olduğunu belirtmiştir (Keme ve diğ., 1983). Linoleik asit yerfıstığı ve cevizde yüksek oranlarda bulunan bir yağ asididir ve oksidasyonu sonucunda son ürün olarak başlıca hekzanal ortaya çıkmakta ve hekzanaldaki değişim statik tepe boşluğu gaz kromatografisi-kütle spektrofotometresi ile gözlenebilmektedir (Mate ve diğ., 1996).

Yağ oksidasyonu, oksijen, sıcaklık, ışık, su aktivitesi, doymamış yağ asidi oranı, yağ asitlerinin trigliserit molekülündeki pozisyonu, serbest yağ asidi miktarı, serbest yağ asidi cinsi, sterol varlığı, enzim aktivitesi, mikroorganizmalar, prooksidan ve doğal veya sentetik antioksidanların varlığı ve geçiş metal iyonlarından (demir, bakır, kobalt ve mangan gibi) etkilenmektedir (Angelo ve diğ., 1979; Hamm ve Hamilton, 1999; Garcia-Pascual ve diğ., 2003).

Fındıkta okidasyon reaksiyonlarını etkileyen başlıca faktörler depolama koşulları (oksijen varlığı, sıcaklık ve bağıl nem etkisi), ürün nemi, yağ asidi kompozisonu, enzim aktivitesi, antioksidan maddeler, mineral madde bileşimi ve işleme koşulları başlığı altında ayrı ayrı belirtilmiştir.

Depolama koşulları

Oksijen varlığı yağ oksidasyonunu etkileyen en önemli çevresel faktördür (Mate ve diğ., 1996). Yağların oksidasyonu oksijen yokluğunda daha yavaş olmaktadır.

Sıcaklık artışının oksidasyon hızını arttırdığı belirtilmektedir (Allen ve Hamilton, 1989). Ancak oksijen yokluğunda, oda sıcaklığında bile otoksidasyon hızlı gelişmemektedir. (Keme ve diğ., 1983). Azot altında ve oda sıcaklığında depolanan fındıklarda oksijen miktarının atmosferin %0,05'ini geçmemesi gerektiği bildirilmiştir. Oksijen miktarı %0,05 değerini aştığında otoksidatif değişimlerin arttığı ve raf ömrü kısaldığı bildirilmiştir (Keme ve diğ., 1983).

Kavrulmuş fındıklarda çikolata ile kaplama işleminin otoksidasyonu önemli bir düzeyde azalttığı ve fındıklarda oksidasyonun hızlı oluşması, kavurma ile uzaklaşan iç zarın olmaması ile, ürünlerin oksijenle direk temasından kaynaklandığı belirtilmiştir (Grosh ve diğ., 1983). Fındıkların ve bademlerin kabuklu olarak depolanmasında kabukların oksijen bariyeri olarak görev yaptığı ve kabuklu fındıkların iç fındıklara göre daha az okside olduğu gözlenmiştir (Lopez ve diğ., 1997a; Garcia-Pascual ve diğ., 2003). Kavrulmuş ve kavrulmamış yerfıstıklarında da iç kabuğun bulunması, oksijenle direkt temasını azalttığından oksidasyon dayanımını arttırdığı gözlenmiş (Evranuz, 2000) ve yerfıstıklarının depolanmasında, yağ oksidasyonu ve buna bağlı olarak ortaya çıkan acılaşmada, oksijen konsantrasyonun yağ oksidasyonunu etkileyen en önemli faktör olduğunu ve yağ oksidasyonu ürünlerinin yüksek oksijen konsantrasyonunda daha yüksek miktarlarda bulunduğu belirtilmiştir (Mate ve diğ., 1996).

Azot altında depolama, vakum paketleme, metal kutularda, cam kavanozlarda depolama ve metal filmlerle kaplama yerfıstıklarının raf ömrünün arttırılmasında, endüstride yaygın olarak kullanılan yöntemlerdendir (Mate ve diğ., 1996). Paketleme materyalinin su ve gaz geçirgenliği gibi fiziksel özellikleri ürünün oksidatif dayanımı ve raf ömrü açısından önemli özelliklerdir. Pakette bulunan oksijen miktarının kontrolü, birçok reaksiyon redoks potansiyeli ve oksijen varlığına bağımlı olduğundan son derece kritiktir. Bu sebeple fındıkların depolanmasında düşük su buharı ve oksijen geçirgenliğine sahip paketleme materyallerinin kullanımının ve vakum uygulamasının, kullanılabilir oksijeni azaltacağı, acılaşmayı önleyeceği ve fındığın raf ömrünü uzatacağı belirtilmiştir (Özdemir, 1998).

Farklı sıcaklık ve bağıl nemlerde depolanan Macademia meyvesinin neminin ve sıcaklığının artması oksidasyon dayanımının azalmasına sebep olduğu bulunmuştur. Macademianın bozulmasına en önemli etkenin nem olduğu sonucuna varılmıştır (Kaijser ve diğ., 2000).

Ortam koşullarında ve hava varlığında depolanan fındıklarda uçucu alkanallar, 2-alkenaller ve alkanoik asitlerde artış gözlenmiştir (Kinderlerer ve Johnson, 1999). Hekzanal (linoleik asidin oksidasyonu sonucu oluşur) ve oktanal (oleik asidin oksidasyonu sonucu oluşur) miktarı 3 yıl depolama sonunda 10 kattan fazla (Tablo 2.11.) artmıştır (Kinderlerer ve Johnson, 1999). Fındıkta linoleik asidin, oleik asit miktarından az olmasına rağmen, linoleik asit oleik asitten daha hızlı okside olduğundan, depolama süresinde hekzanal, oktanaldan daha yüksek konsantrasyonlarda ortay çıktığı bulunmuştur (Kinderlerer ve Johnson, 1999). Bu süreçte, beraberinde yağ asidi miktarları ve iyot değeri de azalmıştır (Kinderlerer ve Johnson, 1999).

Tablo 2.11. Ortam koşullarında depolanan fındıklarda hekzanal ve oktanal konsantrasyonları

Depolama Süresi (yıl)	Depolama Koşulları	Hexanal (µg/g)	Oktanal (µg/g)
1	4 °C	1,0	0,4
1	oda sıcaklığı	2,7	0,6
2	oda sıcaklığı	5,5	2,3
3	oda sıcaklığı	38,8	18,2

Otoksidasyon reaksiyonları düşük aktivasyon enerjileri sebebiyle, soğukta depolama ile durdurulamamakta veya azaltılamamaktadır (Allen ve Hamilton, 1989; Maskan ve Karataş, 1999). Kavrulmuş ve kavrulmamış yerfıstıkları soğukta depolandığında bile oksidasyon reaksiyonları devam ettiği bildirilmiştir (Angelo ve diğ., 1979). Ortamda bulunan oksijen ve yağda bulunan prooksidan bileşikler uzaklaştırılarak, enzimlerin aktivitesi yok edilerek veya antioksidan eklenerek oksidasyon reaksiyonları engellenebilmekte ve/veya yavaşlatılabilmektedir (Allen ve Hamilton, 1989; Hamm ve Hamilton, 1999).

Nem Değeri

Gıdaların su aktivitesi yağ oksidasyonunu etkileyen başlıca faktörlerdendir (Karel, 1992; Baker ve diğ., 2002). Yağ oksidasyonunu kontrol etmenin bir yolu da, kurutulmuş gıdaların tek sıra su tabakası değerinde depolanmasıdır (Maskan ve Karataş, 1999; Severini ve diğ., 2000). Tek sıra su tabakası değerinde ortamdaki su bağlı sudur, taşıyıcı faz olarak görev yapamaz ve reaksiyon hızları azalır (Mate ve diğ., 1996). Bu nem değerinin altında oksijen yağ tabakasına daha kolay ve hızlı

erişmekte, bu nem değerinin üzerinde ise kimyasal reaksiyonlar daha hızlı oluşmaktadır (Labuza, 1989). Oksidasyon reaksiyonlarında su, konsantrasyonuna bağlı olarak prooksidan veya antioksidan gibi davranabilmektedir (Angelo ve diğ., 1979).

Polipropilen paketlerde depolanan yerfıstıkları, cam kavanozda depolanan yerfıstıklarından daha çok okside olmuştur. Polipropilen ambalajların nem geçirgenliğinden dolayı örneklerin nem oranı artması oksidasyonun artmasının sebebi olarak belirtilmiştir (Evranuz, 2000).

Yerfıstığı için tek sıra su tabakası değeri %2,1'dir.Yerfıstığında yağ oksidasyonu enzimatik olmayan bir reaksiyondur. Tek sıra su tabakası değerinin altına düşmek oksidasyon hızını, tek sıra su tabakası değerinin üstüne çıkmaktan daha çok etkilemektedir. %53 bağıl nemde depolamak %21 bağıl neme göre daha avantajlıdır (Mate ve diğ., 1996).

Farklı koşullarda muamele edilen yerfıstıklarında, ürünlerin nem değerinin %1,4'ten %2,2'ye (%2,1 olan tek sıra su tabakası değerine yakın) çıkması peroksit oluşumunu azaltırken; nem değerinin %2,2'den %3,2'ye çıkması peroksit oluşumunu arttırmıştır (Evranuz, 2000). Üründe istenen gevrekliğin sağlanması ve peroksit oluşumunun yavaşlatılması açısından tek sıra su tabakası değerinde depolama, ürün kalitesi açısından son derece önemlidir (Evranuz, 1993).

Farklı su aktivitelerinde depolanan yüksek oleik asit içeren yerfıstıklarının peroksit değerlerindeki değişimin inelendiği bir çalışmada, peroksit değeri her örnek için artmakta ve en yüksek peroksit değerine 0,67 su aktivitesinde, ve azalan sırayla 0,12, 0,52, 0,44 ve 0,33 su aktivitelerinde depolanan örneklerde rastlanmaktadır. En düşük yağ oksidasyonu orta değerdeki su aktivitelerinde (tek sıra su tabakası değerine yakın değerlerde) gözlenmektedir (Baker ve diğ., 2002).

Fındıkta 0,3-0,5 su aktivitesi aralığında yağ oksidasyonu en az olurken bu değerin altında ve üstünde yağ oksidasyonu arttığı belirtilmiştir (Lopez ve diğ., 1997a).

Yağ asidi bileşimi

Substratın cinsi oksidasyon reaksiyonlarını etkilemektedir. Serbest radikal oluşumunda düşük aktivasyon enerjisine sahip doymamış yağ asitlerinin trigliserit, digliserit ve monogliseritlerden daha hızlı okside olduğu bildirilmektedir (Petterson, 1985; Mukherjee ve Hills, 1994).

Oleik, linoleik ve linolenik oksidasyon hızları birçok kaynakta birbirinden farklı olarak bildirilmiştir. Allen ve Hamilton (1989) oleik, linoleik ve linolenik oksidasyon hızlarını 1:64:100 olarak; Pershern ve diğ. (1995) 1:10:20 olarak bildirmiştir. Akoh ve Min (2002), oksijen tüketimi baz alındığında oleat, linoleat ve linolenatın oksidasyon katsayılarını sırasıyla 1:40-50:100, hidroperoksit oluşumu baz alındığında oleat, linoleat ve linolenatın oksidasyon katsayılarını sırasıyla 1: 12 : 25 olarak bildirmiştir.

Doymamış yağ asitlerinin varlığı, bir veya daha fazla pentadien grubuna sahip olduğundan, yağ oksidayonuna ve acılaşmayı hızlandırıp istenmeyen tatların ve kanserojen etkisi olduğu düşünülen aromatik zincirli bileşiklerin oluşmasına sebep olmaktadır (Karel, 1992; Garcia ve diğ., 1994).

Oleik asit miktarı yüksek, linoleik asit miktarı düşük olarak geliştirilen yeni bir yerfıstığı çeşidi normal yer fıstığında peroksit ve hekzanal değerleri normal fıstıkta oleik asit miktarı yüksek yeni geliştirilen yer fıstığından daha yüksek bulunmuştur (Braddock ve diğ., 1995). Bunun yanı sıra yerfıstığı aromasının depolama sırasında oleik asitçe yüksek yerfıstığında normal yerfıstığına göre daha kalıcı olduğu gözlenmiştir (Braddock ve diğ., 1995). Elde edilen veriler yeni geliştirilen oleik asit miktarı yüksek, linoleik asit miktarı düşük olan yerfıstığının raf ömrünün normal yerfıstığından iki kat daha uzun olduğunu göstermiştir (Braddock ve diğ., 1995). Linoleik asidin oksidasyonu oleik asidin oksidasyonundan on kat daha hızlıdır ve bu sebeple linoleik asit oranı azaltılmış, yüksek oleik asit içeren yerfıstıklarının oksidasyon dayanımı normal yerfıstıklarından daha yüksek bulunmuştur (Baker ve diğ., 2002).

Tombul türü fındıkta doymamış yağ asidi oranı yüksektir. Bu değerin yüksek olması raf ömrünün kısalması anlamına gelmektedir (Lopez ve diğ., 1997a; Alaşalvar ve diğ., 2003b).

İyot değeri doymamışlık derecesini ifade etmekte ve raf ömrünün belirlenmesinde kullanılmaktadır. İyot değerinin düşük olması raf ömrünün uzun olması anlamını taşımaktadır. Türk fındık türlerinden Mincane (Akçakoca), Yomra (Akçakoca ve Trabzon) ve Tombul (Giresun), Çakıldak (Ordu), Mincane (Trabzon) ve Kalınkara'dan (Giresun ve Akçakoca) daha düşük iyot değerlerine sahiptir (Özdemir, 1998).

İndüksiyon süresi ile linoleik asit oranı arasında negatif bir korelasyon mevcuttur (Hadorn ve diğ., 1977; Bonvehi ve Coll, 1993; Lopez ve diğ., 1997a). Linoleik asidin artması indüksiyon süresini kısaltmıştır. İtalyan ve Türk fındık türleri 6 aydan fazla depolanacak ise indüksiyon süreleri 10 saatin üstünde olması gerektiği belirtilmiştir (Keme ve diğ., 1983). Piemontese, Roman ve Akçakoca türü fındıkların linoleik asit miktarları karşılaştırıldığında en düşük linoleik aside sahip tür Piemontese, en yüksek linoleik aside sahip tür ise Roman'dır. Dolayısıyla indüksiyon süresi en yüksek olan fındık, en düşük linoleik asit miktarıyla Piemontese türü bulunmuştur (Keme ve diğ., 1983).

Çoklu doymamış yağ asitleri ile oksidasyon dayanımı arasında ilişki bulunamayan çalışmalar da mevcuttur (Kaijser ve diğ., 2000). Birçok çalışma oksidasyon dayanımı ve linoleik asit miktarları arasında bir ilişki varlığından söz etmekte ancak Savage ve diğerlerinin (1997) yaptığı çalışmada böyle bir ilişki gözlenmemiş ancak Whiteheart türü dışındaki fındıklar için çoklu doymamış yağ asitleri ile oksidatif dayanım arasında bir ilişkiden söz edilebileceğini belirtmiştir.

Enzim aktivitesi

Oksidatif acılaşma otoksidasyon sonucu oluşabildiği gibi, polifenoloksidaz, peroksidaz ve lipoksigenaz gibi enzimlerin çalışması sonucunda da ortaya çıkabilmektedir (Özdemir, 1998).

Polifenoloksidaz enzimi meyvenin olgunlaşması süresinde aktivite gösterir ve bu sürede polifenolik maddeler okside olabilmekte ve ürün renginde kararmaya sebep olmaktadır (Bonvehi ve Rosua, 1996).

Otoksidasyonun başlangıç basamağında serbest radikaller oluşmakta, oluşan radikaller oksijenle reaksiyona girerek hidroperoksitlerin oluşmasına sebep olmakta, peroksidaz enzimi ise hidrojen peroksit varlığında aromatik amin ve fenolik bileşikleri okside ederek hidroperoksitlerin parçalanmasına ve serbest radikallerin oluşmasına sebep olarak yayılma ve sona erme oksidasyon basamaklarını teşvik etmektedir (Lopez ve diğ., 1997a; Seyhan ve diğ., 2002). Peroksidaz hem proteini yapısında, oksidoredüktaz grubu enzimlerdendir. Aromatik amin ve fenolik maddelerin oksidasyonu sonucu ortaya çıkan bileşikler, gıdanın yapısında bulunan protein ve yağlarla tepkimeye girerek farklı ürünler oluşmasına da sebep olmaktadır. Hidroperoksitlerle peroksidaz enziminin reaksiyonu, prophyrin radikallerini

oluşturmakta ve bu radikaller yağlarla tepkimeye girerek peroksidasyon ürünlerini oluşturmaktadır (Fox, 1991; Robinson ve Eskin, 1991; Charalambous, 1993). Peroksidaz enziminin katalizlediği reaksiyon aşağıdaki gibidir (Angelo ve diğ., 1979; Charalambous, 1993; Özdemir, 1998):

$ROOH + BH_2 \rightarrow H_2O + ROH + B^{\bullet}$

ROOH: hidroperoksit (oksidasyon ajanı)
BH_2 : hidrojen verici madde

Literatürde, Grosh ve diğerleri (1983) fındık örneklerinde peroksidaza rastlanmadığını, Keme ve diğerleri (1983) ise, fındıkta bulunan yüksek nem ve peroksidaz enziminin acı polimerizasyon ürünlerinin oluşmasına sebep olabildiğini, Hadorn ve diğerleri (1977) ise peroksidaz enzimi aktivitesi ile fındıkta kalite kayıpları arasında bir ilişki gözlenmediğini belirtmiştir.

Yerfıstıkları yüksek miktarda doymamış yağ asidi içerdiğinden, oksidasyona, acılaşmaya, bayatlamaya, istenmeyen lezzet ve koku oluşumuna maruz kalmaktadırlar. Bu reaksiyonlar iz metaller veya peroksidaz ve özellikle lipoksigenaz olmak üzere enzimler tarafından katalizlenmektedir (Angelo ve diğ., 1979).

Lipoksigenaz enzimi, serbest radikal oluşumuna ve oksijeni kullanarak, trigliseritlerdeki ve serbest linoleik ve linolenik gibi yağ asitlerinde, *cis,cis*-1,4 pentadien yapılarının konjugasyonunu katalizleyerek, yağ peroksidasyonuna sebep olmakta ve son ürün olarak da hekzanal oluşturarak, birçok gıdada istenmeyen tat bozukluklarının meydana gelmesine sebep olabilmektedir (Keme ve diğ., 1983; Fox, 1991; Pershern ve diğ., 1995; Lopez ve diğ., 1997a).

Pecan yemişlerinde lipoksigenaz enziminin fosfolipit, serbest yağ asidi ve trigliserit üzerine etkisinin, linoleik asit ve tepe boşluğu analiziyle hekzanal oluşumu aranıdaki korelasyonla belirlendiği çalışmada; fosfolipit için bu değer (-0,98) en yüksek bulunurken, serbet yağ asidi (-0,79) ve trigliserit (-0,66) için daha düşük korelasyonlar bulunmuştur. Lipoksigenaz enzimi seçiciliği sırayla fosfolipit, serbest yağ asidi ve trigliserit bulunmuştur (Akoh ve Min, 2002).

Lipoksigenaz enzimi sıcaklık artışı ile birlikte aktivitesini yitirmektedir. 95ºC, 20 dakika ısıl işlem uygulaması enzimin tüm aktivitesini yitmesine sebep olurken 69ºC, 20 dakika ısıl işlem aktivitenin %70'inin yitmesine sebep olmaktadır (Pershern ve

diğ., 1995). Kavurma işleminden sonra enzimatik olmayan oksidasyon reaksiyonları ortaya çıkmaktadır (Angelo ve diğ., 1979).

Çoklu doymamış yağ asitleri miktarı ve lipoksigenaz enzimi aktivitesi diğer türlere göre daha yüksek bulunan Barcelona ve Ennis türü fındıklarının raf ömürleri, diğer fındıklarından daha kısa bulunmuştur (Pershern ve diğ., 1995).

Nemli ısıya maruz kalan, enzimleri yok edilmiş fındıklarda oksidasyon, diğer örneklerden daha hızlı gelişmiştir. Enzimleri inaktive edilmiş fındık örneklerinin oksidasyona daha duyarlı olması enzimlerin oksidasyon reaksiyonlarında etkin olmadığını göstermektedir (Grosh ve diğ., 1983).

Antioksidan

Tokoferoller, polifenoller ve diğer bileşenler fındık yağının stabilizasyonunu sağlamakta ve bu maddelerin yağda bulunan miktarları oksidatif düzeyi ile ilgili bilgi vermektedir (Alaşalvar ve diğ., 2003b).

Tokoferoller başlıca birincil doğal antioksidanlar olup oksidasyon reaksiyonunda serbest radikallerle reaksiyona girerek hidroperoksitlerin oluşumunu engellemektedir, ancak tokoferol maddeler tükenince hidroperoksit oluşumu hızlanmaktadır (Karel, 1992; Akoh ve Min, 2002). Antioksidanlar serbest radikallerle reaksiyona girerek oksidasyon zincir reaksiyonunu aşağıda gösterildiği gibi kırmaktadır (Allen ve Hamilton, 1989; Karel, 1992; Akoh ve Min, 2002; Baiano ve Del Nobile, 2005):

$R^{\bullet} + AH \rightarrow RH + A^{\bullet}$

$ROO^{\bullet} + AH \rightarrow ROOH + A^{\bullet}$

Butler, Ennis, Barcelona (ABD türleri), Tonda di Giffoni, Campanica (Avrupa türleri) ve Whiteheart (Yeni Zelanda türü) türü fındıklarda toplam tokoferol ve γ-tokoferolce diğer türlerden daha zengin olan Whiteheart türü fındığın oksidasyon dayanımı diğer fındık türlerinden daha yüksek olduğu bulunmuştur. Bu çalışmada γ-tokoferol ve oksidasyon dayanımı arasında yüksek bir pozitif korelasyon gözlenmiştir (Savage ve diğ., 1997). Barcelona, Ennis ve Tonda Gentile Dele Longe türü fındıklarla yapılan çalışmada, Tonda Gentile Dele Longe türü fındıklarında α-

tokoferol miktarı en yüksek düzeyde ve raf ömrü diğerlerinden daha uzun bulunmuştur (Pershern ve diğ., 1995).

İspanyol bademleri ve Kaliforniya bademi 8°C ve 36°C'de, hava ve azot altında, kabuklu ve kabuksuz, iç kabuğu uzaklaştırılmadan kavrulmuş ve kavrulmamış olarak 9 ay depolandığında paket atmosferinin yağ miktarı, peroksit değeri ve α-tokoferol miktarlarını etkilemediği gözlenmiş, depolama sonunda, kabuklu olarak depolanan bademlerin kalitesi değişmemiş ve peroksit değerindeki artışla α-tokoferol miktarındaki azalma arasında bir ilişki bulunmuştur (Garcia-Pascual ve diğ., 2003).

Fındık, yerfıstığı ve badem gibi yağlı yemişler fenolik maddelerce zengin bir iç zara sahiptir (Evranuz, 2000; Yu ve diğ., 2005; Talcott ve diğ., 2005). Fenolik maddeler, antioksidan özellikleri olan bileşiklerdir (Karel, 1992; Akoh ve Min, 2002). Yerfıstığı iç zarında 90-125 mg/g toplam fenolik madde bulunmuş ve toplam antioksidan aktivitesinin ise yeşil çayın yaklaşık 1,7 kat daha fazla olduğu bildirilmiştir. Yerfıstığı iç zarında bulunan potansiyel antioksidan maddeler çoğunlukla flavonoidler ve resveratrol olduğu bulunmuştur (Yu ve diğ., 2005). Talcott ve diğ., (2005) yerfıstıklarında bir çok polifenolik madde tanımlanmış ve yerfıstığı, sinamik asit türevi olan p-kumerik asit gibi antioksidan özellikli fenolik maddelerce zengin bulunmuştur. Yerfıstığında kavurma işleminin, nem miktarının azalması, fenolik maddeler ve proteinlerde ısıl işlemler sonucu meydana gelen değişimler ve Maillard reaksiyonu ürünlerinin oluşması ile antioksidan aktivite gösteren madde oranlarını %22 arttırdığı gözlenmiştir.

Kavrulmamış ve iç kabukları mekanik olarak soyulmuş bademler kurutulup, şekerle karıştırılmış, öğütülmüş, yumurta ve aroma maddeleri eklenmiş, 150 °C'de, 8 dakika ısıl işleme tabi tutulmuş ve 37°C'de 6 ay depolanmış badem ezmelerinde oksidasyonun, ham maddede bulunan tokoferol maddeler ve ısıl işlemle ortaya çıkan Maillard reaksiyonu ürünleri antioksidan özellikleri sebebiyle ürün kalitesini önemli bir düzeyde etkilemediği bulunmuştur (Baiano ve Del Nobile, 2005).

Enzimatik olmayan esmerleşme ürünleri, hidroperoksit ve karbonil gruplarının oluşumunu engellemesi veya metalleri şelatlayarak antioksidan aktivitesi göstermesi sebebi ile yağ oksidasyonunu etkilemektedir (Akoh ve Min, 2002). Maillard reaksiyonları ürünün nem ve sıcaklık değişimlerinden etkilenmektedir (Karel, 1992). Yağ oksidasyonu enzimatik esmerleşme reaksiyonları ile karşılaştırıldığında

sıcaklığa daha az bağımlı, düşük su aktivitelerinde de gerçekleşebildiği bildirilmiştir (Karel, 1992).

Mineral madde bileşimi

Gıdaların bileşiminde bulunan ve taşınmasında kullanılan geçiş metalleri (demir, bakır, manganez, kobalt ve nikel) oksidasyon mekanizmasında hidroperoksitleri katalizleyerek serbest radikallerin oluşmasına sebep olmaktadır (Allen ve Hamilton, 1989).

Pauetet ve Negret türü fındıklar oksidasyon dayanımları karşılaştırıldığında, Negret fındıklarında bakır iyonlarının (Cu^{++}) daha yüksek olmasının oksidasyon dayanımını azalttığı sonucuna varılmıştır (Lopez ve diğ., 1997a).

İşleme koşulları

Kavurma, kurutma gibi sıcaklık uygulamaları oksidasyon reaksiyonlarını etkileyen başlıca işlemlerdir (Özdemir ve diğ., 2001a).

Lopez ve diğ. (1997a) kurutma sıcaklığının 50°C'nin üzerine çıkmasının özellikle kabuksuz fındıklarda oksidasyon oranını arttırdığını belirtmiştir. İç fındıklarda K_{270} indeksi 40°C'nin üzerindeki kurutma sıcaklıklarında hızlı bir şekilde artmış ve türe göre farklılık göstermiştir (Lopez ve diğ., 1997a).

Dört farklı isolasyon tekniği ile kavrulmuş fındıkta uçucu maddeler gaz kromotografisi-kütle spektrofotometrisi ile ölçülmüş pirazin, pirol, pridin, furan, aldehit, fenol, keton, alkol, lakton, terpen, ester, asit, aromatik hidrokarbon, diğer bileşikler olmak üzere 14 başlık altında toplam 229 madde tespit edilmiş ve 187 madde raporlanmıştır (Kinlin ve diğ., 1972).

Fındıklarda kavurmanın oksidatif yağ bozulmasına etkisinin incelendiği bir çalışmada işlem görmemiş fındık (iç zarı ile birlikte), kavrulmuş, kavrulmuş-çikolata ile kaplanmış ve 20 dakika doygun su buharı altında enzimleri inaktive edilmiş Türk fındık örnekleri kullanılmıştır. Kavrulmuş, kavrulmuş-çikolata ile kaplanmış örnekler depolama sırasında peroksit değerleri limit değerle ulaşmış ve sürekli bir dalgalanma göstermiştir. İşlem görmemiş, zara sahip iç fındıklar ise 16 hafta depolama boyunca peroksit değerinin önemli bir değişim göstermediği ve diğer örneklerden düşük olduğu gözlenmiştir (Grosh ve diğ., 1983).

Yapılan çalışmaya benzer bir sonuçta yer fıstıkları için bulunmuştur: kavurma işlemi ürünün okside olmasına sebep olmuştur (Angelo ve diğ., 1979).

Yüksek sıcaklık ve sürelerde kavurma işlemi acılaşma reaksiyonlarını hızlandırırken, kavurma işlemi ürün neminin tek sıra su tabakası değerine düşmesine sebep olabilmekte ve Maillard reaksiyonları oluşabilmektedir (Severini ve diğ., 2000). Ürün neminin tek sıra su tabakası değerine düşmesi ve antioksidan özellikli Maillard reaksiyon bileşiklerinin oluşması ile ürünlerin oksidasyona daha dayanıklı hale geldiği bildirilmiştir (Severini ve diğ., 2000; Garcia-Pascual ve diğ., 2003). Esmerleşme reaksiyonu yağda çözülebilen, antioksidan özellikli karbonil bileşiklerinin ortaya çıkmasına sebep olmakta ve bu bileşiklerin peroksit radikalleri ile reaksiyona girmesi sonucu bademlerde peroksit değerinde düşüş gözlendiği belirtilmiştir (Severini ve diğ., 2000).

Farklı kurutma sıcaklıklarının (30°C-80°C arasında) fındığın oksidasyon dayanımına etkisinin incelendiği bir çalışmada 50°C-80°C arasındaki kurutma sıcaklıklarında oksidasyon dayanımının başlangıç değerine göre arttığı gözlenmiştir. Oksidasyon dayanımının artışı Maillard reaksiyonları sonucu ortaya çıkan antioksidan aktiviteye sahip bileşiklerden kaynaklanabileceği belirtilmiştir (Lopez ve diğ., 1997a).

İç zarı soyulmuş ve soyulmamış İtalyan çeşidi bademlerin (Romana ve Pizzutta) kavrulup, açık hava (kontrol) , vakum altında ve bademlerin kavrulması sırasında elde edilen esmerleşme reaksiyonu uçucu bileşikleri altında paketlenmesi ve 8 ay süreyle oda sıcaklığında, karanlıkta depolanması sonucunda esmerleşme reaksiyonu uçucu bileşikleri altında paketlemenin yağ oksidasyonunu vakum paketleme kadar engellemediği belirtilmiş yine de bu bileşikler antioksidan etki göstererek yağ oksidasyonunu açık hava altında depolama (kontrol) koşullarından daha çok engellediği bulunmuştur (Severini ve diğ., 2000). Esmerleşme reaksiyonu ürünlerinden antioksidan özellik gösteren yüksek moleküler ağırlıklı melanoidinler değil ambalajların hava boşluğunda bulunan uçucu olan bileşikler olduğu belirtilmiştir (Severini ve diğ., 2000). Esmerleşme reaksiyonu uçucu bileşiklerinin antioksidan mekanizması, yapılarıyla ilişkilendirilmekte, şelat yapma özelliği, hidrojen verici veya elektron kapanı olarak davranması bu mekanizmanın temelini oluşturmaktadır (Severini ve diğ., 2000; Akoh ve Min, 2002). Üstelik bu bileşikler ambalajlarda oksijenin yerini alarak oksidasyonu azaltırken, ürünün aromasını da arttırdığı da belirtilmiştir (Severini ve diğ., 2000).

3. MATERYAL VE METOT

3.1. Materyal

Kabuklu Tombul türü fındıklar Giresun Fındık Araştırma Enstitüsü'nden 2004 sezonunda alınmış ve 4°C'de karanlıkta depolanmıştır. Fındıkların kabukları kırılarak iç fındık elde edilmiştir. İç fındıklar laboratuar tipi bıçaklı karıştırıcı kullanılarak öğütülmüş ve elek aralığı 2,8 mm'lik eleklerle elenip kavrulmamış fındık unu elde edilmiştir. Fındık unu otoklavda 121°C'de 15 dakika süreyle (Hırayama, HA-300M, Tokyo) nemli ısıya tabi tutularak otoklavlanmış fındık unu elde edilmiştir. Otoklavlama işleminde fındık unlarının 121°C'ye ulaşması 10 dakika, işlem bittikten sonra, soğuması 10 dakika sürdüğünden toplam işlem süresi 35 dakika olmuştur. İç fındıklar etüvde 120±2°C'de 15 dakika (Memmert, UM 400, Almanya) aralıklarla karıştırılarak kavrulmuş ve iç kabukları ayrılmıştır. Yapılan kavurma işleminin amacı, aroma arttırmaktan ziyade iç kabuk ayrılarak piyasada bulunan beyazlatılmış fındık unlarına benzer bir ürün elde etmektir. Bu şekilde beyazlatılmış fındıklar öğütülmüş, elenmiş ve kavrulmuş fındık unu elde edilmiştir. Fındık unları yaklaşık 90 g olacak şekilde plastik kaplara aynı yükseklikte (3 cm) olacak şekilde yerleştirilmiştir. Plastik kaplar, tepe boşluğunda %60 bağıl nem sağlayacak şekilde alt kısmında doygun $NaNO_2$ çözeltisi bulunan desikatörlere yerleştirilerek 30°C'de etüvde (Nüve, EN 500, Ankara) 50 gün depolanmıştır. Kavrulmamış, kavrulmuş ve otoklavlanmış fındık unları ayrı desikatörlerde depolanmıştır. Örneklerin denge nemine ulaşmasının kontrolü için plastik kapların ağırlık değişimi ilk 20 gün, günde iki kere olmak üzere ölçülmüştür. Dengeye gelme ±0,01 g hassasiyetle karar verilmiştir. Depolama sırasında 10 günde bir, bir plastik kap örnek alınarak analizler yapılmıştır. Analizler iki paralelli çalışılmıştır. Denemeler farklı zamanlarda olmak üzere iki tekrarlı yapılmıştır.

Doygun sodyum nitrit çözeltisinin 25-45°C'de %60,5-%64,3 bağıl nem sağladığı bildirilmiştir (Kaleemullah ve Kailappan, 2004). Doygun sodyum nitrit çözeltisinin 30°C'deki bağıl nemi Protimeter (DP 989 M, Protimeter Plc, İngiltere) çiğlenme noktası higrometresi ile ölçülmüştür. Bağıl nem 30,3°C'de %59 olarak bulunmuştur.

Hızlandırılmış depolama için seçilen sıcaklığın 30°C olmasının sebebi, 40°C'de yapılan ön denemelerde kavrulmamış fındık ununda esmerleşme reaksiyonun hızlı olması ve kısa sürede renk değişiminin gözlenmesidir. Bağıl nemin %60 seçilmesi ise küf üremesinin engellenmesi içindir.

3.2. Nem Miktarı Tayini

Nem miktarı 103±2°C'de 5 g fındık unu kullanılarak ölçülmüştür (TSE, 1971).

3.3. Yağ Ekstraksiyonu

Fındık unu örneklerinden yağ, hekzan:izopropanol (3:2, hacim/hacim) çözeltisi kullanılarak ekstrakte edilmiştir (Nielsen, 1998). Örnekler 2 saat oda sıcaklığında karıştırıldıktan sonra 18 saat 4°C'de karanlıkta bekletilmiş ve 50 g susuz Na_2SO_4 eklenerek 1 saat daha karıştırıldıktan sonra kaba filtre kağıdından vakum uygulanarak süzülmüştür. Elde edilen süzüntüden döner buharlaştırıcı kullanılarak vakum altında 45°C'de çözgen uzaklaştırılarak yağ elde edilmiştir. Yağ ektraksiyonunda çözgenin ürüne oranı 5:1 (hacim/ağırlık) olarak kullanılmıştır (Baiano ve Del Nobile, 2005). Elde edilen yağ analizler yapılana kadar 4°C'de karanlıkta muhafaza edilmiştir.

3.4. Serbest Yağ Asidi Miktarı Tayini

Fındık yağında serbest yağ asidi miktarı titrasyon yöntemiyle yapılmıştır (Paquot ve Hauttenne, 1987). Yaklaşık 4 g fındık yağına 150 mL eter:etanol (1:1, hacim/hacim) çözeltisi eklendikten sonra 0,3 mL %1 fenolfitalein indikatörü kullanılarak 0,1 N etanolde KOH çözeltisi ile titrasyon yapılmıştır. Serbest yağ asidi miktarı oleik asit cinsinden hesaplanmıştır.

3.5. Peroksit Değeri Tayini

Peroksit değeri fındık yağı elde edildikten sonra beklenmeden yapılmıştır (AOAC, 1998a). Yaklaşık 5 g fındık yağı 30 mL asetik asit:kloroform (3:2, hacim/hacim) çözeltisi eklendikten sonra 0,5 mL doygun potasyum iyodür çözeltisi eklenerek bir dakika boyunca karıştırılmıştır. Elde edilen çözelti saf su (30 mL) eklendikten sonra 0,5 mL, %1'lik nişasta çözeltisi indikatörü ile mavi renk giderilene kadar (açık krem rengi oluşana kadar) 0,001N $Na_2S_2O_3$ çözeltisi ile titre edilmiştir. Fındık unlarında

peroksit değeri düşük olduğundan 0,001 N $Na_2S_2O_3$ çözeltisi kullanılmış ve sarı renk oluşumu çok belirgin olmadığından %1'lik nişasta çözeltisi eklendikten sonra titrasyon yapılmıştır. $Na_2S_2O_3$ (0,1 N stok çözelti) çözeltisi $K_2Cr_2O_7$ ile kullanımdan önce standardize edilmiştir (AOAC, 1998b).

3.6. Oksidasyon İndüksiyon Süresi Tayini

Fındık yağının oksidasyon dayanımı Ransimat testi (Ransimat 743, Methrom, İsviçre) yapılarak indüksiyon süresinin ölçülmesi ile belirlenmiştir. Fındık yağı (3 g) 20 L/s hava akımı altında 120°C'de tutulmuş ve açığa çıkan uçucu bileşikler iki kere distile edilmiş 60 mL su içine alınarak elektriksel iletkenlik artışı ölçülmüştür (Şekil A.1).

3.7. Serbest Yağ Asidi Konsantrasyonlarının Belirlenmesi

Fındık yağında bulunan serbest yağ asitleri katı faz ekstraksiyonu kolonu (Aminopropil SPE Accubond II, 3 mL, Agilent Technologies, İngiltere) kullanılarak ayrılmıştır (De Jong ve Badings, 1990). Fındık yağına (2 g) 1,5 mL nonadekanoik asit (3 mg/mL heptan) (Sigma Aldrich Inc., A.B.D.) standardı ve 2 g susuz $NaSO_4$ eklenmiştir. Fındık yağı üç kez 5 mL dietileter/heptan (1:1 hacim/hacim) ile ekstrakte edildikten sonra 5000 rpm'de 5 dk santrifüj (Nüve, NF 615, Ankara) edilerek fazlar ayrılmıştır. Üst faz alınarak 1g $NaSO_4$ içeren tüplerde toplanmıştır. Çözgende bulunan serbest yağ asitleri aminopropil kolonundan geçirilerek tutulmuştur. Kolondan 10 mL kloroform:izopropanol (2:1, hacim/hacim) çözeltisi geçirilerek nötral lipidleri (hidrokarbon, pigment, sterol ve trigliserit) uzaklaştırılmıştır. Serbest yağ asitleri, %2 formik asit içeren 10 mL dietileter karışımı ile kolondan ayrılmıştır. Dietileter döner buharlaştırıcıda oda sıcaklığında vakum altında buharlaştırılarak serbest yağ asitleri elde edilmiştir.

Serbest yağ asitlerinin metillendirme işlemi AOAC (1998c) metodu kısa zincirli yağ asitlerinin kaybının önlenmesi için değiştirilmesi ile yapılmıştır. Elde edilen serbest yağ asidi örneği 5mL BF_3/metanol ve kaynatma taşı eklendikten sonra yoğunlaştırıcı düzeneğinde 5 dakika kaynatılmıştır. Soğutulan örneğe 3 mL hekzan ve 10 mL doygun NaCl eklendikten sonra karıştırılarak faz ayrılması sağlanmıştır. Karışımın üst fazı 1 g $NaSO_4$ içeren tüpe aktarılmıştır.

3.8. Toplam Yağ Asidi Bileşiminin Belirlenmesi

Fındık yağında toplam yağ asitleri bileşimi yağ hidrolize edilip metillendirildikten sonra gaz kromatografisi kullanılarak belirlenmiştir. Fındık yağına (0,125 g) 2 mL nonadekanoik asit (4 mg/mL hekzan) standardı, 5 mL hidroliz çözeltisi (2 g 2,5 N NaOH + 99,5 mL metanol + 0,5 ml su) ve kaynatma taşı eklenerek yoğunlaştırıcı düzeneğinde 10 dk kaynatılmıştır. Metillendirme 5 mL BF_3/metanol eklenerek 2 dk kaynatılarak yapılmış ve 5 mL hekzan eklenerek 1 dk daha kaynatma işlemine devam edilmiştir. Soğutulduktan sonra 15 mL doygun NaCl eklenmiş ve faz ayrılması için karıştırılmıştır. Üst faz 1 g $NaSO_4$ içeren tüplere alınmıştır.

3.8.1. Gaz Kromatografisi

Yağ asidi metil esterleri 0,5 µL örnek alınarak gaz kromatografisi (GC-Trace 2000, Thermo Quest, İtalya) kullanılarak ayrılmıştır. Fırın sıcaklığı 50°C'de 1 dk beklendikten sonra 200°C'ye 25°C/dk hızla yükselme ve 230°C'ye 3°C/dk hızla yükselme ve 230°C'de 10 dk bekleme olacak şekilde programlanmıştır (David ve diğ., 2003). Enjeksiyon splitless konumda yapılmıştır. İnjektör ve detektör sıcaklıkları sırasıyla 250°C ve 260°C'dir. Taşıyıcı gaz olarak 1,5 mL/dk hızda helyum kullanılmıştır. Yakma gazları olarak 350 mL/dk hızda kuru hava ve 35 mL/dk hidrojen kullanılmıştır. Ayırmada kapiler DB-WAX kolon (30 m x 0.32 mm x 0.25 µm, J&W Scientific, A.B.D.) kullanılmıştır.

Elde edilen kromatogramlardaki metillendirilmiş yağ asidi pikleri, standart yağ asidi metil esterlerinin (Sigma Aldrich, 47885-U LB25626, A.B.D.) alıkonma sürelerine (Şekil B.1, Tablo B.1) göre tanımlanmıştır. Serbest ve toplam yağ asidi konsantrasyonları, nonadekanoik asit standardının konsantrasyonuna ve pik alanına bağlı olarak hesaplanmıştır (Ek C, Ek D).

3.9. Hekzanal ve Oktanal Miktarları Tayini

Fındık unlarındaki hekzanal ve oktanal miktarları başlangıçta ve 50 gün depolama sonunda tepe boşluğu analizi yapılarak ölçülmüştür (Özcan ve Demirel, 2005) (Ek F). Tepe boşluğu analizi için fındık unlarından başlangıç ve 50 gün depolama sonunda örnek alınarak cam kavanozlarda azot gazı altında dondurucuda (-18°C) muhafaza edilmiştir. Analiz için tepe boşluğu ünitesi (Perkin Elmer HS, HS 40XL,

A.B.D.) ve kütle spektrofotometre detektörüne (Perkin Elmer, Turbo Mass, A.B.D.) sahip gaz kromatografi cihazı (Perkin Ermer, Auto System XL, A.B.D.) kullanılmıştır.

Fındık ununda alınan 3 g örnek 20 mL özel cam tüplere aktarılmış, tepe boşluğu ünitesinde 60°C'de 20 dakika manyetik karıştırıcı ile karıştırılarak ısıtılmış ve uçucu bileşikler tepe boşluğunda toplanmıştır. Tepe boşluğundan 600 µL örnek 65°C'deki enjektörle alınarak, 70°C'deki transfer borusu aracılığıyla gaz kromatografisi cihazına aktarılmıştır.

Gaz kromatografisinde fırın sıcaklığı 60°C'de 2 dk beklendikten sonra 140°C'ye 10°C/dk hızla yükselme ve 250°C'ye 20°C/dk hızla yükselme ve 250°C'de 2,5 dk bekleme olacak şekilde programlanmıştır. Enjeksiyon splitless konumda yapılmıştır. Taşıyıcı gaz olarak 0,5 mL/dk hızda helyum kullanılmıştır. Ayırmada kapiler kolon (OV-17, 30 m x 0.25 mm x 0.25 µm, Perkin Emler, A.B.D.) kullanılmıştır.

Kütle spektrofotometre detektöründe, iyonlaştırma sıcaklığı 200°C, molekül ağırlığı tarama aralığı 40-550 g/mol ve süre tarama aralığı 2,5-18 dk olarak seçilmiştir. Deteksiyon için veritabanından (Willey 7, NIST) hekzanal (56, 72, 82) ve oktanal (69, 84, 100) için bildirilen spesifik iyonların molekül ağırlıkları kullanılmıştır. Hekzanal ve oktanal standartları (ksilende çözülmüş) kullanılarak alıkonma süreleri belirlenmiş (hekzanal 3-4 dk arası, oktanal 6-7 dk arası) ve bu zaman aralıklarında spesifik iyonlar taranarak seçici iyon deteksiyonu yapılmıştır.

Hekzanal ve oktanalın fındık ununda geri kazanım oranının hesaplanabilmesi için hekzanal/oktanal standart karışımı fındık unu üzerine eklenerek analiz tekrarlanmıştır. Ancak çözgen tepe boşluğu hacmini doldurduğu için uçucu bileşikler standartsız fındık ununa kıyasla daha düşük oranda kazanılmıştır. Bu nedenle geri kazanım oranı hesaplanamamıştır. Ancak %100 geri kazanıma göre tahmini bir konsantrasyon hesaplanması mümkün olmuştur.

3.10. İstatistiksel Analiz

Farklı düzeylerde ısıl işleme tabi tutulmuş fındık unlarının serbest yağ asidi miktarı, peroksit değeri, indüksiyon süresi, serbest yağ asidi konsantrasyonları üzerine işlem, depolama süresi ve tekrarın etkileri anova ile incelenmiştir (EK E). Farklılıklar 0,05 önem düzeyinde belirlenmiştir.

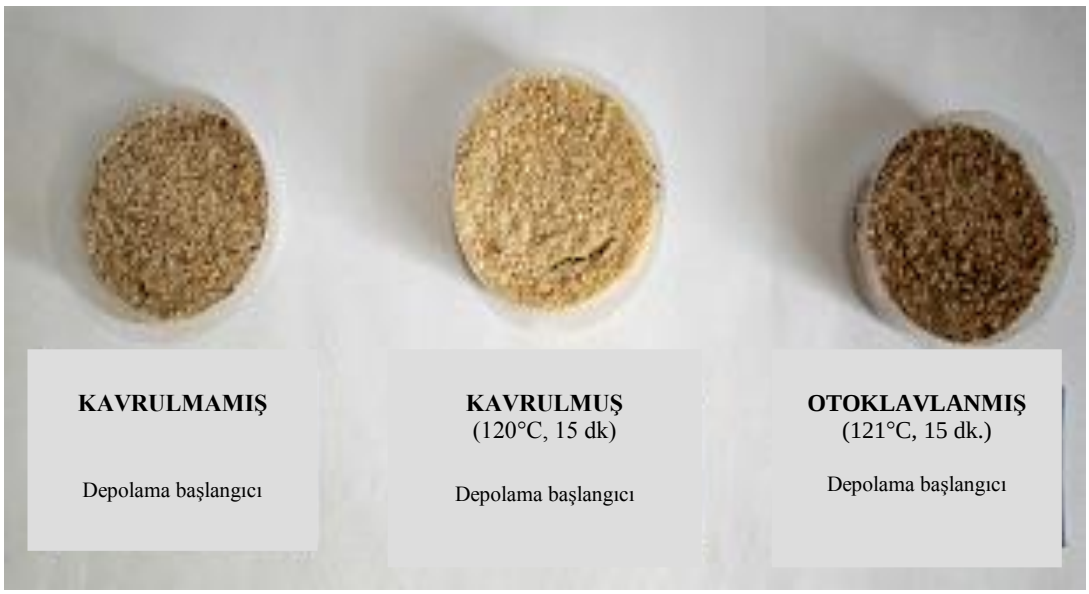
Farklı oksidasyon parametreleri (serbest yağ asidi miktarı, peroksit değeri, indüksiyon süresi) arasındaki korelasyonlar belirlenmiştir. Lipolizin farklı düzeylerde ısıl işleme tabi tutulmuş fındık unlarında, oksidasyona etkisinin belirlenmesi için serbest yağ asitleri konsantrasyonları ile oksidasyon parametreleri arasındaki korelasyonlar işlem ve zaman faktörü için ayrı incelenmiştir.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Kabuklu fındıktan elde edilen iç fındık randımanı %46, kavurma işlemi sonunda iç fındığa göre, ayrılan iç kabuk yüzdesi ise %2,5 bulunmuştur. Fındık ununun rengi otoklavlama işleminden sonra kahverengiye doğru değişmiştir (Şekil 4.1). Kavurma işleminin ise renkte gözle farkedilir bir değişiklik yaratmadığı gözlenmiş ve açık sarı fındık unu elde edilmiştir. Otoklavlama işlemi sırasında esmerleşme reaksiyonu sonucunda renk kararması oluşmuştur. Depolama sonunda kavrulmamış ve otoklavlanmış fındık unlarının renginin başlangıca göre grimsi olarak koyulaştığı, kavrulmuş fındık ununun ise sarı rengini koruduğu ancak renkte koyu sarıya doğru bir değişim olduğu gözlenmiştir (Şekil 4.2).

Polifenoloksidaz enzimi monofenollerin hidroksilasyonu sonucu o-dihidroksi bileşiklerinin oluşması ve o-dihidroksi fenollerin o-qunonlara dönüşmesi reaksiyonlarını katalizleyerek kahverengi pigmentler oluşmasına ve meyve, sebzelerin renklerinde kararmaya sebep olmaktadır (Zhang ve Chen, 2006).

Kavrulmamış fındık ununda depolama sonunda rengin kararmasının yapısında bulunan polifenoloksidaz enzimi varlığında enzimatik esmerleşme reaksiyonlarından kaynaklanmış olduğu düşünülmektedir. Otoklavlanmış fındık ununda polifenoloksidaz enzimi inaktif olduğundan depolama sonundaki renk kararması enzimatik esmerleşmeye bağlanamamaktadır.

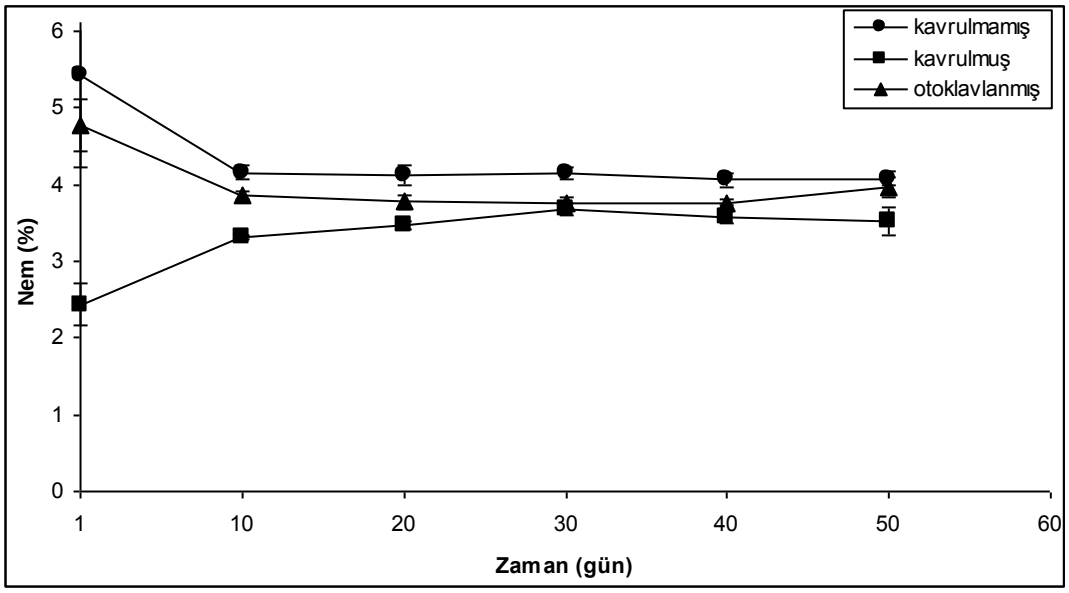


Şekil 4.1. Depolama başında fındık unları



Şekil 4.2. Depolama sonunda (50. gün) fındık unları

Kavrulmamış ve otoklavlanmış fındık unları, nem kaybederek 10. günde dengeye gelirken, kavrulmuş fındık unları, nem alarak 20. günde dengeye ulaşmıştır (Şekil 4.3.).



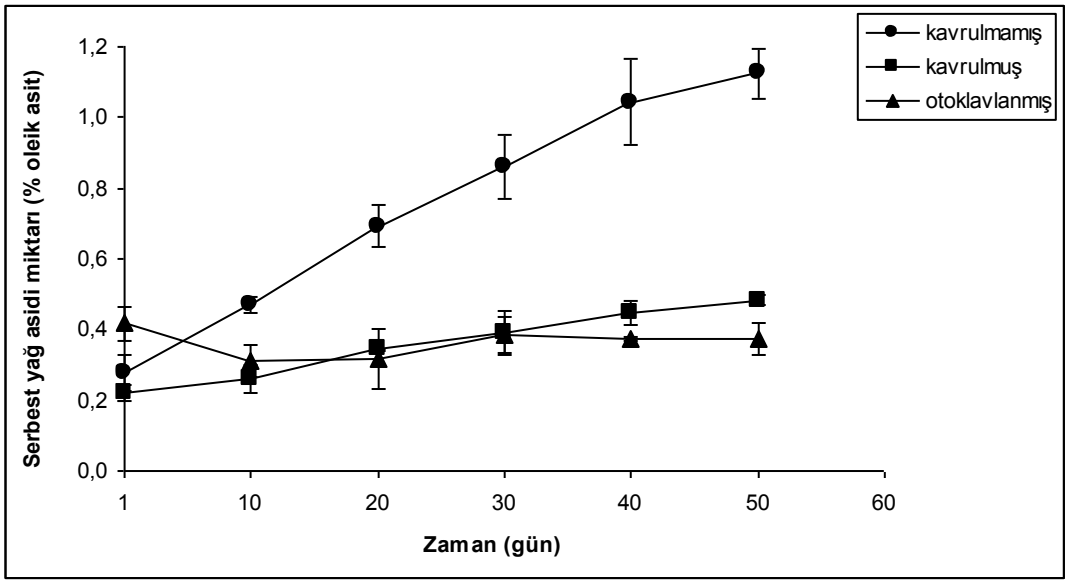
Şekil 4.3. Fındık unlarında depolama süresinde nem oranları

4.1. Toplam Serbest Yağ Asidi Miktarındaki Değişim

Lipaz enzimi tarafından gerçekleştirilen lipoliz sonucunda ortaya çıkan serbest yağ asidi miktarındaki artış fındık ununun depolama koşullarının uygunsuzluğu ve oksidasyon duyarlılığı hakkında bilgi vermektedir. Fındık unu standardına göre birinci sınıf taze fındık unu için serbest yağ asidi miktarı oleik asit cinsinden en çok %1 olarak bildirilmiştir (Hadorn ve diğ., 1977; TSE, 1993). Lopez ve diğ. (1997a) fındıkta serbest yağ asidi miktarının %0,7'den az olması gerektiğini belirtmiştir. Tombul türü fındıkta optimum pH (4,5, 7,5) değerine göre izoenzim yapısında bulunan lipaz bulunduğu saptanmıştır (Seyhan ve diğ., 2002). Bu lipazın optimum aktivite gösterdiği sıcaklık 40-60°C olarak bildirilmiştir.

Serbest yağ asidi miktarı kavrulmamış fındık ununda kavrulmuş ve otoklavlanmış fındık unlarına göre daha yüksek bulunmuştur ($P<0,05$) (Şekil 4.4). Kavrulmamış ve kavrulmuş fındık unlarında serbest yağ asidi miktarı 30°C'de %60 bağıl nemde depolama süresinde artmıştır. Kavrulmamış fındık unundaki artış kavrulmuş fındık ununa göre daha fazla bulunmuştur. Otoklavlanmış fındık ununda serbest yağ asidi miktarı depolama başlangıcında diğer örneklere göre daha yüksek bulunmuştur ve bu yavaş ısınma sırasındaki lipaz aktivitesine bağlanmıştır. Otoklavlanmış fındık ununda başlangıç serbest yağ asidi miktarının yüksek olmasının bir sebebi de yüksek sıcaklıkta lipaz enzimi yokluğunda da oluşabilen hidroliz reaksiyonu olarak

açıklanabilir. Kızartma gibi yüksek sıcaklık (~190°C) uygulamalarının da trigliseritlerin serbest yağ asitlerine parçalanmasına sebep olabileceği beliritlmiştir (Allen ve Hamilton, 1989; Akoh ve Min, 2002).

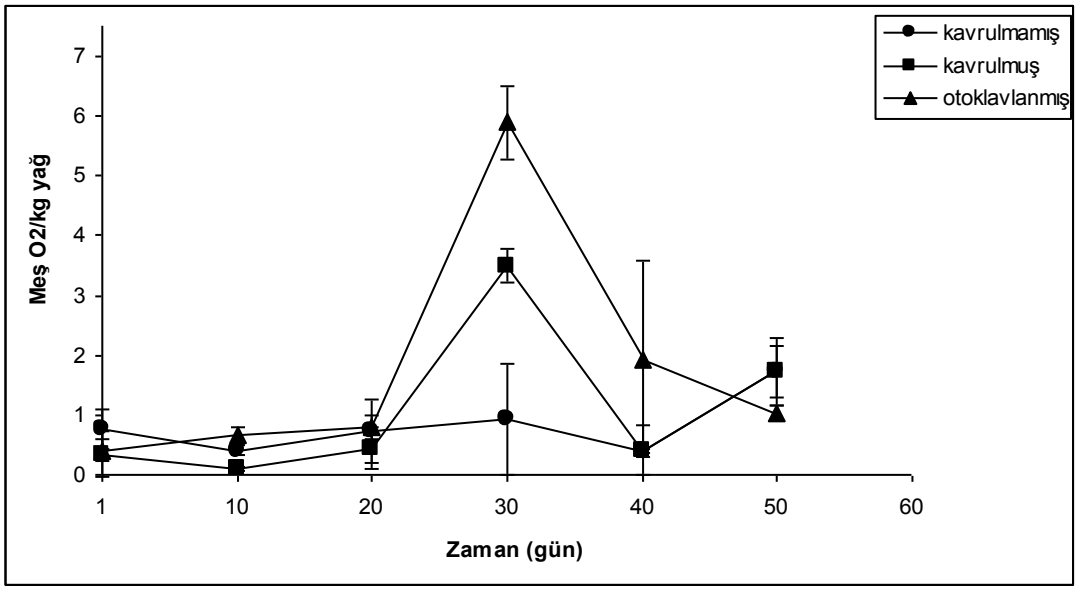


Şekil 4.4. Fındık unlarında depolama süresinde serbest yağ asidi miktarları

Otoklavlanmış fındık ununda depolama süresinde serbest yağ asidi miktarında önemli bir değişim gözlenmemiştir. Kavrulmamış fındık ununda serbest yağ asidi miktarı 40 gün sonunda bozulma göstergesi olan %1 değerini aşarken diğer örneklerde depolama süresinde %0,5'in altında kalmıştır. Otoklavlama işlemi lipaz enzimini inaktive ederken kavurma işlemi kısmi bir inaktivasyon sağlamıştır. Kavurma işlemi bütün fındığa uygulanırken otoklavlama işlemi fındık ununa uygulanmış ve ısıl işlem süresi daha uzundur. Bu nedenle otoklavlanmış örnekte uygulanan ısıl işlem etkinliği kavrulmuş örneğe göre daha yüksektir. İç fındığa 20 dk süre ile nemli ısıl işlem uygulanmasının lipaz enzimini inaktive ettiği bildirilmiştir (Grosh ve diğ., 1983). Seyhan (2001) kavrulmuş ve kavrulmamış Tombul türü fındıktan elde edilen ve farklı bağıl nem ve sıcaklıklarda depolanan fındık unlarında benzer sonuçlar bulmuştur. Fındık unu %60 bağıl nemde 35°C'de depolanan kavrulmamış fındık ununda serbest yağ asidi miktarının %1 değerine 24 gün sonra ulaştığını ve depolama sıcaklığı 22°C olduğunda bu sürenin 46 gün olduğunu bildirmiştir. Kavrulmuş fındık unu %70 bağıl nemde 22°C'de depolandığında ise serbest yağ asidi miktarının 141 gün sonra %1 değerine ulaştığını bildirmiştir.

4.2. Peroksit Değeri Değişimi

Fındık ununda depolama süresinde oksidasyonu izlemek amacıyla örneklerdeki peroksit değeri ölçülmüştür. Peroksit değeri ara ürünler olan hidroperoksit miktarını ifade etmektedir. Fındık unu standardına göre birinci sınıf taze fındık unu için peroksit değeri 7 meşO_2/kg yağ değerinin altında olması gerektiği bildirilmiştir (TSE, 1993). Bonvehi ve Rosua, 1996 taze fındıkta peroksit değerinin en çok 1,4 meşO_2/kg fındık olması gerektiğini belirtmiştir. Fındık unu örneklerinde peroksit değerinin depolama süresinde dalgalandığı gözlenmiştir (Şekil 4.5). İstatiksel olarak otoklavlanmış örneğin peroksit değeri kavrulmamış ve kavrulmuş örneklerdekinden daha yüksek ($P<0,05$) bulunmuştur. Otoklavlanmış ve kavrulmuş fındık unlarında 30. günde görülen artış serbest radikal miktarının bu örneklerde kavrulmamış örneğe göre daha fazla olmasına bağlanabilir. Ancak oksidasyon ara ürünü olan peroksit değerinde gözlenen dalgalanma sebebiyle bu sonuç çok güvenilir değildir.



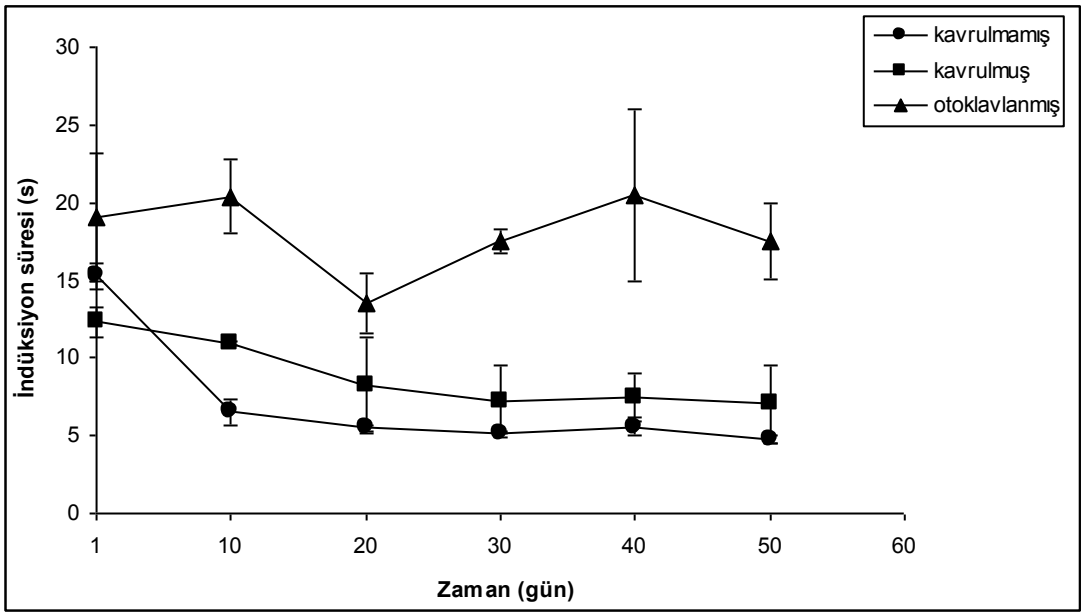
Şekil 4.5. Fındık unlarında depolama süresinde peroksit değerleri

4.3. İndüksiyon Süresi Değişimi

İndüksiyon süresi yağın oksidasyon dayanımını ölçmekte kullanılan bir değerdir. İndüksiyon süresi yağ yüksek sıcaklıkta ve oksijen konsantrasyonunda hızlandırılmış oksidasyon reaksiyonunda oluşan uçucu bileşiklerin konsantrasyonundaki yükselmenin başladığı süreyi ifade etmektedir. Ransimat testi kullanılarak indüksiyon süresinin belirlenmesinde, açığa çıkan iyonik uçucu organik asitlerin, başlıca formik asit ve asetik asit, az miktarlarda propiyonik, bütirik ve

kaproik asit, sebep olduğu iletkenlik artışı ölçülmüştür (Allen ve Hamilton, 1989; Akoh ve Min, 2002).

Kavrulmuş ve kavrulmamış fındık unlarının indüksiyon süreleri arasında fark bulunmamıştır ancak otoklavlanmış fındık ununun indüsiyon süresi diğer örneklerden daha uzun bulunmuştur ($P<0,05$) (Şekil 4.6). Kavrulmamış ve kavrulmuş fındık unlarının indüksiyon süreleri depolamanın 20. gününe kadar azalmış ve daha sonra bir değişim gözlenmemiştir. Kavrulmamış ve kavrulmuş fındık unlarında aktif olarak bulunan lipoksigenaz enzimi oksidasyon reaksiyonlarını katalizlemiş ve indüksiyon süresinin kısalmasına sebep olmuş olabilir. Otoklavlanmış fındık ununun indüksiyon süresi depolama süresi boyunca önemli oranda değişmemiştir ($P<0,05$). Otoklavlanmış fındık ununda lipoksigenaz enziminin inaktivasyonu indüksiyon süresini uzatmış olabilir. Ayrıca otoklavlanmış fındık ununda iç kabuk bulunmaktadır. Fındık antioksidan aktivite gösteren fenolik maddelerce zengin bir iç kabuğa sahiptir (Talcott ve diğ., 2005). Kavrulmamış ve otoklavlanmış fındık unlarında bulunan iç kabuk sebebiyle antioksidan aktiviteden bahsedilebilir. Depolamanın başlangıcında kavrulmamış fındık ununda antioksidan aktivite sebebiyle indüksiyon süresi uzun bulunmuş ancak daha sonra enzimlerin aktiviteleri sebebiyle süre kısalmış olabilir. Otoklavlanmış fındık ununda antioksidan aktivite etkin olmuş olabilir. Bademde yapılan bir çalışmada da, iç kabuklarıyla kavrulan bademlerin peroksit değerlerinin 9 ay 36ºC'de depolama süresinde değişmediği ancak kabuksuz olarak kavrulan bademlerde peroksit değerinin arttığı gözlenmiştir (Garcia-Pascual ve diğ., 2003). Ayrıca otoklavlanmış örnekte meydana gelen esmerleşmeye sebep olan Maillard reaksiyonu ürünlerinin de antioksidan aktivitesinin olduğu bilinmektedir (Karel, 1992; Akoh ve Min, 2002; Talcott ve diğ., 2005). Otoklavlanmış örnekler kavrulmamış örneklerle karşılaştırıldığında antioksidan aktiviteye sahip Maillard reaksiyonu ürünlerinin etkili olduğu sonucuna varılabilir. Lopez ve diğerlerinin (1997a) yaptıkları bir çalışmada fındığın kurutma sıcaklığı 30-80°C aralığında artırıldığında indüksiyon süresinin uzadığını bildirmişlerdir ve bunun sebebinin antioksidan aktiviteye sahip Maillard reaksiyonu ürünlerinin oluşumu olabileceğini bildirmişlerdir.



Şekil 4.6. Fındık unlarında depolama süresinde indüksiyon süreleri

4.4. Serbest Yağ Asidi Konsantrasyonlarındaki Değişim

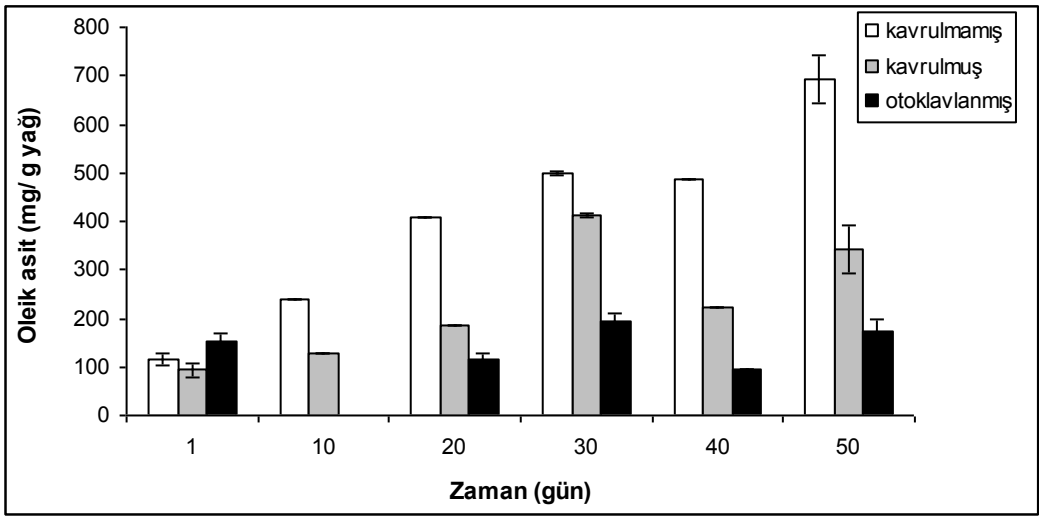
Fındık ununda serbest yağ asidi bileşiminin incelendiği bir çalışma literatürde mevcut değildir. Fındık ununda bulunan başlıca serbest yağ asitleri, palmitik, palmitoleik, stearik, oleik, linoleik, linolenik, heptadekanoik, heptadekenoik, eikosanoik ve eikosenoik asitler olarak bulunmuştur (Tablo 4.1). Ayrıca bazı örneklerde kaproik, kaprilik, laurik, tridekanoik, miristik, pentadekanoik asit olduğu saptanmıştır (Tablo F.1).

Tablo 4.1. Fındık unlarında bulunan başlıca serbest yağ asitlerinin konsantrasyonlarının depolama süresinde değişimi

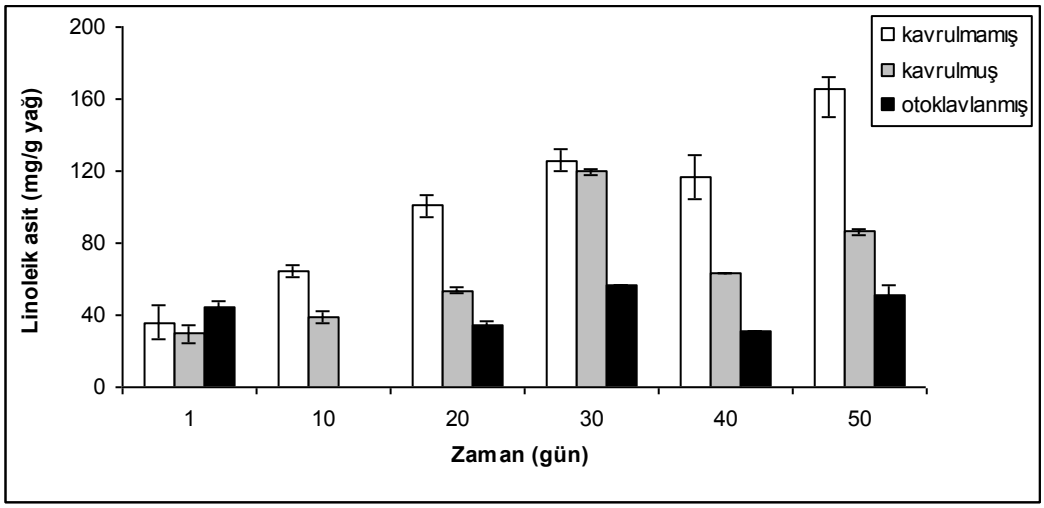
Depolama süresi (gün)	Serbest yağ asidi konsantrasyonu (mg/100 g yağ)*									
	C16:0	C16:1	C17:0	C17:1	C18:0	C18:1	C18:2	C18:3	C20:0	C20:1
	Kavrulmamış									
1	21,8^{a}	0,2^{a}	0,6^{ab}	0,17^{a}	6,0^{a}	116,2^{a}	35,8^{a}	0,5^{a}	0,2^{a}	0,5^{a}
10	43,3^{a}	1,2^{ab}	0,5^{a}	0,4^{b}	9,6^{b}	238,2^{b}	64,7^{b}	1,1^{ab}	0,6^{abc}	0,8^{a}
20	75,6^{b}	1,7^{ab}	1,0^{ab}	0,6^{bc}	15,4^{c}	410,1^{c}	100,6^{c}	1,9^{b}	0,5^{ab}	0,9^{a}
30	87,6^{b}	2,3^{b}	0,9^{ab}	0,8^{c}	19,2^{d}	499,9^{c}	125,7^{d}	1,6^{b}	1,2^{c}	1,6^{a}
40	94,0^{b}	2,3^{b}	0,8^{ab}	0,8^{cd}	18,4^{cd}	488,2^{c}	116,6^{cd}	1,6^{ab}	0,5^{ab}	0,9^{a}
50	121,9^{c}	3,5^{bc}	1,2^{bc}	1,1^{d}	25,6^{e}	693,1^{d}	165,2^{e}	2,1^{b}	1,1^{bc}	1,5^{a}
	Kavrulmuş									
1	18,7^{a}	0,6^{ab}	0,3^{a}	0,2^{a}	4,5^{a}	93,6^{a}	29,6^{a}	0,7^{a}	0,2^{a}	0,2^{a}
10	23,3^{ab}	0,5^{a}	0,3^{a}	0,2^{ab}	5,6^{ab}	129,4^{a}	38,7^{b}	0,8^{ab}	0,4^{b}	0,5^{b}
20	33,1^{bc}	0,8^{ab}	0,4^{a}	0,3^{ab}	7,5^{bc}	185,7^{b}	53,5^{c}	1,0^{c}	0,6^{c}	0,8^{cd}
30	36,0^{c}	2,1^{b}	0,8^{a}	0,6^{ab}	16,0^{c}	412,8^{b}	119,5^{cd}	1,8^{bc}	1,1^{c}	1,3^{bc}
40	38,6^{c}	0,9^{ab}	0,6^{ab}	0,3^{b}	8,9^{c}	223,5^{b}	63,6^{d}	1,0^{cd}	0,6^{c}	0,8^{cd}
50	56,3^{d}	1,4^{bc}	0,7^{b}	0,5^{c}	12,7^{d}	343,6^{c}	86,3^{e}	1,1^{d}	0,8^{d}	0,9^{d}
	Otoklavlanmış									
1	35,5^{b}	1,2^{bc}	0,8^{b}	0,6^{b}	9,5^{b}	151,7^{b}	44,3^{b}	0,9^{ab}	0,4^{bc}	0,3^{a}
10										
20	21,9^{ab}	0,1^{a}	0,4^{ab}	0,2^{ab}	5,9^{ab}	114,9^{a}	34,5^{a}			
30	31,5^{ab}	0,8^{b}	0,8^{b}	0,3^{ab}	7,6^{ab}	195,1^{c}	56,3^{c}	0,8^{b}	0,6^{c}	0,7^{a}
40	17,5^{a}	0,4^{ab}	0,3^{ab}	0,2^{ab}	4,1^{a}	93,9^{a}	30,8^{a}	0,6^{ab}	0,2^{ab}	0,3^{a}
50	28,5^{ab}	0,6^{ab}	0,5^{ab}	0,3^{ab}	6,7^{ab}	172,9^{bc}	51,3^{c}	0,9^{b}	0,5^{bc}	0,5^{a}

*Aynı sütunda farklı harflerle gösterilen değerler birbirinden farklıdır ($p<0,05$).

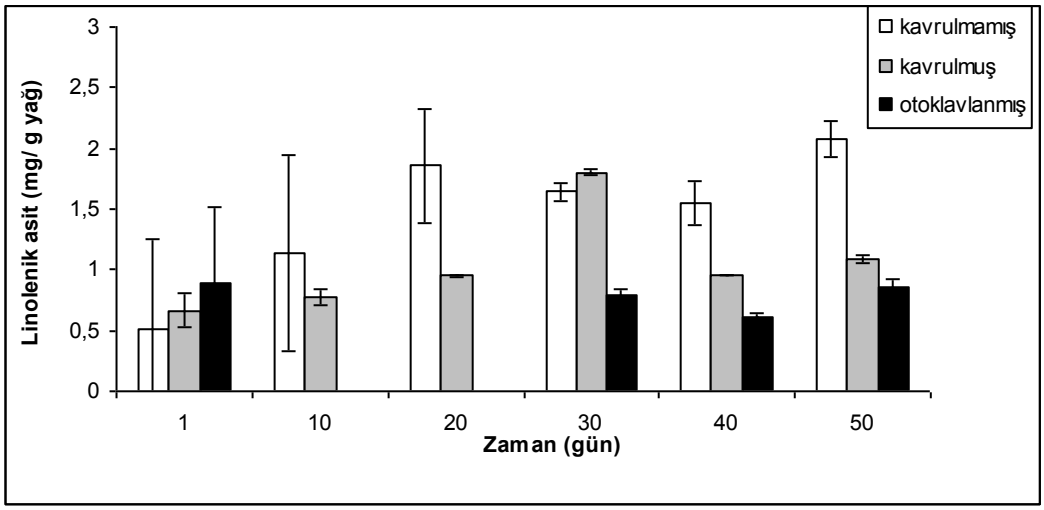
Farklı işlemlere tabi tutulmuş fındık unlarının içerdiği stearik, oleik, linolenik, eikosanoik ve eikosenoik asit miktarları farklı bulunmuştur ($P<0,05$). Kavrulmamış fındık ununda serbest yağ asidi konsantrasyonları diğer örneklere göre en yüksek bulunmuştur (Şekil 4.7, Şekil 4.8 ve Şekil 4.9). Heptadekanoik ve heptadekenoik asit miktarları kavrulmuş ve otoklavlanmış örneklerde benzer bulunmuştur ($P<0,05$).



Şekil 4.7. Fındık unlarında depolama süresinde serbest oleik asit konsantrasyonları



Şekil 4.8. Fındık unlarında depolama süresinde serbest linoleik asit konsantrasyonları



Şekil 4.9. Fındık unlarında depolama süresinde serbest linoleik asit konsantrasyonları

Depolama süresinde kavrulmamış ve kavrulmuş fındık unlarında lipoliz sebebiyle serbest yağ asidi miktarları artmıştır (Tablo 4.2.). Ancak bu değerler örneklerde oksidasyon reaksiyonları sürdüğünden ve ortaya çıkan serbest yağ asitleri farklı düzeylerde harcandığından lipazın hangi yağ asidine spesifik olduğuna dair kesin bilgiler içermemektedir.

Tablo 4.2. Fındık unlarında bulunan başlıca serbest yağ asitlerinin konsantrasyonlarının depolama başlangıcındaki konsantrasyonlarına göre artış oranları (Konsantrasyon/başlangıç konsantrasyonu)

Yağ asidi	Kavrulmamış fındık unu					Kavrulmuş fındık unu				
	Depolama süresi (gün)					Depolama süresi (gün)				
	10	20	30	40	50	10	20	30	40	50
C16:0	2,0	3,5	4,0	4,3	5,6	1,2	1,8	1,9	2,1	3,0
C16:1	6,0	8,5	11,5	11,5	17,5	-	1,3	3,5	1,5	2,3
C17:0	-*	1,7	1,5	1,3	2,0	-	1,3	2,7	2,0	2,3
C17:1	2,4	3,5	4,7	4,7	6,5	-	1,5	3,0	1,5	2,5
C18:0	3,6	2,6	3,2	3,1	4,3	1,2	1,7	3,6	2,0	2,8
C18:1	2,0	3,5	4,3	4,2	6,0	1,4	2,0	4,4	2,4	3,7
C18:2	1,8	2,8	3,5	3,3	4,6	1,3	1,8	4,0	2,1	2,9
C18:3	2,2	3,8	3,2	3,2	4,2	1,6	2,0	3,6	2,0	2,2
C20:0	3,0	2,5	6,0	2,5	5,5	2,0	3,0	5,5	3,0	4,0
C20:1	1,6	1,8	3,2	1,8	3,0	3,8	6,2	10,0	6,2	6,9

*Önemli düzeyde artış gözlenmemiştir.

Depolama süresinde serbest yağ asitleri konsantrasyonları kavrulmamış ve kavrulmuş fındık unlarında artmıştır. Otoklavlanmış örnekte başlangıçta serbest yağ asitlerinin konsantrasyonları diğer örneklerdekine göre daha yüksek iken depolama süresinde azalma gözlenmiştir. Bu sonuç otoklavlanmış örneklerde otoklav işlemi sırasında lipoliz olduğunu göstermektedir. Titrasyonla saptanan toplam serbest yağ asidi miktarları ile serbest yağ asidi bileşimindeki değişimler birbirine paralel bulunmuştur. Depolamanın 10. gününde aminopropil kolondan kaynaklanan bir sorundan dolayı otoklavlanmış fındık ununda serbest yağ asidi bileşimi verisi yoktur.

4.5.Toplam Yağ Asidi Bileşimindeki Değişim

Kavrulmamış, kavrulmuş ve otoklavlanmış fındık unlarında depolama süresinde toplam yağ asidi bileşiminde dikkate değer bir değişim gözlenmemiştir (Tablo 4.3 ve Tablo G.1.). Fındık ununda toplam yağ asitleri miktarları gözönünde bulundurulduğunda oksidasyonun gerçekleşebilmesi için düşük miktarlarda serbest yağ asitlerinin bulunmasının yeterli olduğu gözlenmiştir. Fındıkta toplam yağ asidi

bileşiminde farklılığın çok uzun süre depolama sonunda elde edildiği bildirilmiştir. Uygun olmayan koşullarda 3 yıl depolama sonunda doymamış yağ asidi ve toplam yağ asidi miktarlarında yaklaşık % 8 azalma gözlendiği bildirilmiştir (Kinderlerer ve Johnson, 1999).

Fındık ununda başlıca yağ asitleri, oleik asit, linoleik asit, palmitik asit, stearik asit, palmitoleik asit, eikosenoik asit, linolenik asit, heptenoik asit, eikosanoik asit, heptanoik asit, miristik asit, ve bazı örneklerde kaproik, kaprilik, laurik, tridekanoik, miristoleik, pentadekanoik ve behenik asit saptanmıştır. Toplam yağ asitleri bileşimi literatürde bildirilen değerlere uygunluk göstermektedir (Bovehi ve Coll, 1993; Pershern ve diğ., 1995; Savage ve diğ., 1997; Alaşalvar ve diğ., 2003b).

Tablo 4.3. Fındık unlarında depolama süresinde başlıca toplam yağ asidi bileşimi

Yağ Asidi	Konsantrasyon (%)								
	Kavrulmamış			Kavrulmuş			Otoklavlanmış		
	Depolama süresi (gün)								
	1	10	50	1	10	50	1	10	50
C14:0	0,04	0,03	0,05	0,04	0,03	0,04	0,03	0,03	0,03
C16:0	6,12	6,08	6,40	6,26	6,16	6,57	6,26	6,14	6,20
C16:1	0,21	0,18	0,23	0,23	0,23	0,25	0,21	0,20	0,22
C17:0	0,08	0,06	0,06	0,06	0,07	0,07	0,06	0,06	0,06
C17:1	0,12	0,09	0,09	0,09	0,09	0,09	0,09	0,09	0,08
C18:0	2,44	2,39	2,37	2,35	2,31	2,32	2,35	2,36	2,42
C18:1	77,98	78,53	78,54	78,61	78,20	78,70	78,29	78,42	78,56
C18:2	12,34	12,20	11,91	12,01	12,54	11,63	12,36	12,30	12,12
C18:3	0,16	0,13	0,12	0,13	0,12	0,11	0,13	0,13	0,12
C20:0	0,08	0,12	0,06	0,06	0,09	0,07	0,07	0,09	0,06
C20:1	0,18	0,19	0,16	0,16	0,17	0,15	0,16	0,18	0,12

4.6. Hekzanal ve Oktanal Konsantrasyonlarının Değişimi

Hekzanal linoleik asidin ve oktanal oleik asidin oksidasyonu sonucu oluşan ve fındıkta acılaşmaya sebep olan başlıca bileşiklerdir. Bu nedenle oksidasyonun ürün kalitesine etkisinin belirlenmesinde hekzanal ve oktanal konsantrasyonlarındaki değişimin analizi fındıkta acılığın tespitine peroksit ve iyot değeri gibi değerlerden daha kesin sonuçlar verecektir (Kinderlerer ve Johnson, 1999).

Başlangıç depolama sonunda fındık unlarındaki hekzanal ve oktanal konsantrasyonu tepe boşluğu analizi yöntemiyle belirlenmiştir (Ek H). İç standart karışımı kullanılarak fındık ununda bileşiklerin geri kazanım oranları hesaplanmaya çalışılmıştır. Ancak fındık ununun analizinde un kabın büyük bir kısmını kapladığından standart karışımının analizinde elde edilen tepe boşluğuna göre daha

düşük hacimde bir tepe boşluğu elde edilmiştir. Dolayısıyla bileşikler tepe boşluğuna aynı oranlarda geçmemişlerdir ve geri kazanım oranının hesaplanması mümkün olmamıştır. Ayrıca standart karışımın analizi sırasında çözgenin de bileşiklerle beraber aynı hacmi kapsamasından dolayı bileşiklerin tamamıyla tepe boşluğuna geçip geçmedikleri bilinmemektedir. Bu nedenle konsantrasyon artışını ifade etmek için pik alanı kullanılmıştır (Tablo 4.4.).

Tablo 4.4. Fındık unlarında hekzanal ve oktanal miktarlarındaki değişimi

Bileşik	**Pik Alanı**					
	Kavrulmamış		**Kavrulmuş**		**Otoklavlanmış**	
	1. gün	**50. gün**	**1. gün**	**50. gün**	**1. gün**	**50. gün**
Hekzanal	2.235	24.568	1.942	16.010	2.601	29.765
Oktanal	278	566	221	452	1.802	1.602

Tepe boşluğu yöntemiyle nicel analizin yapılabilmesi için statik yöntem tepe boşluğu hacmi ile kısıtlı olduğu için yeterli olmamaktadır. Uçucu bileşikler tepe boşluğu hacmini düşük konsantrasyonlarda dahi doyurdukları için örnekten ayrılıp tepe boşluğuna geçen madde miktarı kısıtlı olmaktadır. Bu nedenle örnekteki uçucu bileşiklerin tamamı tepe boşluğuna geçmemekte ve geri kazanım oranı düşük olmaktadır. Nicel analiz için, statik yöntem yerine, tepe boşluğundaki bileşiklerin sürekli olarak bir adsorban kolona taşındığı ve orada biriktirildiği dinamik yöntem tercih edilmelidir.

Tüm fındık unu çeşitlerinde hekzanal oktanala göre daha fazla artış göstermiştir. Bu farklılık hekzanalın linoleik asitin ve oktanalın oleik asidin oksidasyonu sonucunda oluşması ve linoleik asidin oleik aside göre daha hızlı okside olmasından kaynaklanmıştır. Kinderlerer ve Johnson (1999) da fındıkta hekzanalın oktanaldan daha yüksek konsantrasyonlarda ortay çıktığını bulunmuştur.

Kavrulmamış fındık unu hekzanal ve oktanal konsantrasyonları kavrulmuş fındık unu ile karşılaştırıldığında daha yüksek olduğu gözlenmektedir. Kavrulmamış fındık ununda enzimlerin aktivitelerinin kavrulmuş fındık unundakinden daha yüksek olması bu durumu açıklamaktadır.

Depolama başlangıcında otoklavlanmış fındık ununda hekzanal ve oktanal miktarları diğer örneklere göre en yüksek bulunmuştur. Hekzanal miktarı depolama sonunda tüm örneklerde yaklaşık 10 kat artmıştır. Oktanal miktarı kavrulmamış ve

kavrulmuş örneklerde 2 kat artarken otoklavlanmış örnekte oktanal miktarı değişmemiştir. Başka bir çalışmada da, oda sıcaklığında depolanan iç fındıklarda hekzanal ve oktanal konsantrasyonunun 3 yıl depolama sonunda yaklaşık 40 kat arttığı bildirilmiştir (Kinderlerer ve Johnson, 1999).

4.7. Lipoliz ve Oksidasyon İlişkisi

Fındık unlarında lipoliz ve oksidasyon ilişkisinin belirlenmesi için depolama süresinde ölçülen toplam serbest yağ asidi ve bileşimde bulunan serbest yağ asitlerinin konsantrasyonları ile oksidasyonu gösteren değişkenler arasındaki korelasyonlar belirlenmiştir (Tablo 4.5.). Titrasyon yöntemi ile ölçülen toplam serbest yağ asidi konsantrasyonu ile indüksiyon süresi arasında negatif bir korelasyon olduğu bulunmuştur ($P<0.001$). Herbir serbest yağ asidinin konsantrasyonu ve oksidasyon değişkenleri ile korelasyonu incelendiğinde, tüm yağ asitlerinin konsantrasyonları ile indüksiyon süresi arasında negatif bir korelasyon saptanmıştır ($P\leq0.01$). Serbest yağ asitleri arasında en yüksek korelasyonlar oleik, linoleik ve linolenik asitler için bulunmuştur ($P<0.001$). Doymamış yağ asitlerinin doymuş yağ asitlerine göre oksidasyonu daha fazla hızlandırdığı bilinmektedir. Fındıklarda indüksiyon süresi linoleik asit oranı arasında negatif bir ilişki bulunduğu daha önceki çalışmalarda bildirilmiştir (Hadorn ve diğ., 1977; Keme ve diğ., 1983; Bonvehi ve Coll, 1993; Lopez ve diğ., 1997a).

Tablo 4.5. Fındık unlarında lipoliz ve oksidasyon parametreleri arasındaki korelasyonlar

	Serbest yağ asidi	**Peroksit değeri**	**İndüksiyon süresi**
Serbest yağ asidi	1,000	0,023	-0,587**
Peroksit değeri	0,023	1,000	0,148
İndüksiyon süresi	-0,587**	0,148	1,000
C16:0	0,945**	0,008	-0,687**
C16:1	0,891**	0,040	-0,611**
C17:0	0,702**	0,140	-0,412*
C17:1	0,879**	0,028	-0,570**
C18:0	0,926**	0,013	-0,669**
C18:1	0,936**	0,040	-0,712**
C18:2	0,920**	0,045	-0,725**
C18:3	0,788**	0,037	-0,737**
C20:0	0,663**	0,126	-0,645**
C20:1	0,706**	0,052	-0,671**

** α= 0,01 için korelasyon önemlidir ; * α= 0,05 için korelasyon önemlidir (çift yönlü).

Peroksit değerinin toplam serbest yağ asidi ve herbir serbest yağ asidi konsantrasyonu ile korelasyonları önemsiz bulunmuştur. Korelasyonda iki veri arasındaki paralel bir ilişki incelendiği için dalgalanmalar gözlenen peroksit değeri için böyle bir korelasyon bulunmamış olabilir. Ancak bu sonuç bu değerlerin meydana gelen oksidasyonu ifade etmediği anlamına gelmez. Dalgalanmaların sebebi bu oksidasyon ürünlerinin sürekli olarak artıp azaldığı anlamına gelmektedir. Peroksitler oksidasyonun ara ürünleri olduğu için sürekli olarak üretilip tüketilmektedirler.

Korelasyonlar farklı işlemler uygulanmış fındık unu örnekleri için ayrı ayrı incelendiğinde (EK I), otoklavlanmış örnek hariç benzer sonuçlar bulunmuştur. Otoklavlanmış örnekte depolama süresinde lipoliz olmaması dolayısıyla indüksiyon süresi ve serbest yağ asitleri konsantrasyonları arasında bir korelasyon bulunamamıştır.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Serbest yağ asidi miktarı kavrulmamış fındık ununda kavrulmuş ve otoklavlanmış fındık unlarına göre daha yüksek bulunmuştur. Kavrulmamış ve kavrulmuş fındık unlarında serbest yağ asidi miktarı 30°C'de %60 bağıl nemde 50 gün depolama süresinde artmıştır. Kavrulmamış fındık unundaki artış kavrulmuş fındık ununa göre daha fazla bulunmuştur. Otoklavlanmış fındık ununda serbest yağ asidi miktarı depolama başlangıcında diğer örneklere göre daha yüksek bulunmuştur.

Fındık unu örneklerinde peroksit değerinin depolama süresinde dalgalandığı gözlenmiştir. İstatiksel olarak otoklavlanmış örneğin peroksit değeri kavrulmamış ve kavrulmuş örneklerdekinden daha yüksek bulunmuş ancak oksidasyon ara ürünü olan peroksit değeri dalgalanmalar sebebiyle iyi bir oksidasyon göstergesi değildir.

Kavrulmuş ve kavrulmamış fındık unlarının indüksiyon süreleri arasında fark bulunmamıştır ancak otoklavlanmış fındık ununun indüsiyon süresi diğer örneklerden daha uzun bulunmuştur. Otoklavlanmış örnekte enzimlerin inaktive edilmiş olması, ısıl işlem sırasında antioksidan aktiviteye sahip Maillard reaksiyonu ürünlerinin oluşması veya iç kabukta bulunan fenolik maddelerin varlığından dolayı indüksiyon süresi diğer örneklere göre uzun bulunmuş olabilir. Kavrulmamış ve kavrulmuş fındık unlarının indüksiyon süreleri depolamanın ilk 20 günü boyunca azalıp sonrasında sabit kalırken otoklavlanmış fındık ununun indüksiyon süresi depolama süresinde değişmemiştir. Depolama süresinde kavrulmamış ve kavrulmuş fındık unlarında açığa çıkan serbest yağ asitleri ile indüksiyon süresi arasında negatif bir korelasyon görülmüştür.

İndüksiyon süresi bir yağdaki oksidasyon potansiyelini göstermekte ve oksidasyonun başlamış olduğu bir üründe dayanıklılık için bir gösterge olmamaktadır. Oksidasyonun ürünün kalitesine olan negatif etkilerinin değerlendirilmesi açısından, acılaşmaya sebep olan son ürünlerin, aldehitlerin, konsantrasyonu diğer oksidasyon göstergelerine göre daha önemli bulunmuştur.

En yüksek hekzanal ve oktanal konsntrasyonları otoklavlanmış fındık ununda bulunmuştur. Otoklavlanmış örnekte depolama başlangıcında, muhtemelen

otoklavlama işlemi sırasında enzim aktivitesi ve sıcaklığın etkisi ile oksidasyon erken başlamıştır. Kavurma işleminde ise otoklavlama işlemine kıyasla, sürenin kısa olması ve ısıl işlemin bütün fındıklara uygulanması sebebiyle ısıl işlem etkinliği daha az olmuş ve dolayısıyla hem enzimlerin aktivite göstermesi hem de oksidasyonun başlaması için yeterli süre ve ısı sağlanmamış olabilir. Bu nedenle otoklavlanmış örnekte depolamanın başlangıcında oksidasyon sonucunda diğer örneklere göre daha fazla hekzanal ve oktanal üretilmiştir. Otoklavlanmış örnekte depolama başlangıcında oktanal konsantrasyonu diğer örneklere göre 6-8 kat daha yüksek bulunmuştur. Depolama sonunda ise, hekzanal konsantrasyonu tüm örneklerde yaklaşık 10 kat artmıştır. Oktanal konsantrasyonu ise kavrulmamış ve kavrulmuş örneklerde 2 kat artarken, otoklavlanmış örnekte bir artış gözlenmemiştir.

Sonuçlar bir bütün olarak incelendiğinde, tüm fındık örneklerinde oksidasyonun olduğu ve acılaşma ürünlerinin meydana geldiği görülmektedir. Kavrulmuş fındık ununda ısıl işlem ile lipazın kısmi inaktivasyonu sebebiyle lipoliz kavrulmamış örneğe göre daha düşük meydana gelmiş ve depolama süresinde oksidasyon daha düşük bir düzeyde devam etmiştir. Otoklavlanmış fındık ununda ise, kavrulmuş fındık ununa göre daha etkin bir ısıl işlem uygulanması sonucunda enzimler inaktive edilmiş ancak ısıl işlem sırasında lipoliz ve oksidasyon meydana gelmiştir. Bu nedenle depolama başlangıcında diğer örneklere göre daha yüksek bir yağ asidi içeriğine sahip ve belirli bir düzeyde oksidasyona uğramış olan otoklavlanmış fındık ununda, depolama boyunca oksidasyon devam etmiştir. Depolama sonunda otoklavlanmış fındık ununun kavrulmamış ve kavrulmuş örneklere göre daha fazla oksidasyona uğradığı ve acılaşma ürünlerinin daha fazla oluştuğu bulunmuştur. Fındık ununun depolama süresinde oksidasyon dayanımını artırmak için üretimde enzimlerin inaktive edilmesi önemli bulunmuştur. Ancak inaktivasyon için ısıl işlem uygulandığında, işlem sırasında enzimlerin aktivite göstermeleri ve oksidasyonun meydana gelmesi önlenmelidir. Bu nedenle, fındık unu üretiminde otoklavlama işlemine göre daha kısa süreli ve etkin, enzimlerin inaktive edildiği ve işlem sırasında oksidasyonun önlendiği bir yöntem tercih edilmelidir.

KAYNAKLAR

Akoh, C.C. and Min, D.B., 2002. Food Lipids Chemistry, Nutrition and Biotechnology, 2nd Edition, Marcel Dekker, Inc., New York.

Alaşalvar,C., Shahidi, F., Liyanapathirana, C.M. and Ohshima, T., 2003a. Turkish Tombul hazelnut (Corylus avellana L.).1. Compositional characteristics, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **51**, 3790-3796.

Alaşalvar,C., Shahidi, F., Ohshima, T., Wanasundara, U., Yurttaş, H.C., Liyanapathirana, C.M. and Rodrigues, F.B., 2003b. Turkish Tombul hazelnut (Corylus avellana L.).2. Lipid characteristics and oxidatve stability, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **51**, 3797-3805.

Allen, J.C. and Hamilton, R.J., 1989. Rancidity in Foods, 2nd Edition, Elsevier Applied Science, London and New York.

Allen, J.C., 1987. Industrial Aspects of Lipid Oxidation, *in Recent Advances in Chemistry and Technology of Fats and Oils*, pp. 31-39. Elsevier Applied Science, London and New York.

Alonso, S.G., Campos, V.M., Salvador, M.D. and Fregapane, G., 2004. Oxidation kinetics in olive oil triacylglycerols under accelerated shelf-life testing (25–75 °C), *Europen Journal of Lipid Science and Technology*, **106**, 369–375.

Angelo, A.J.S., Kuck, J.C. and Ory, R.L., 1979. Role of lipoxygenase and lipid oxidation in quality of oilseeds, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **27 (2)**, 229-234.

Anon., 2002. Tarımsal Ekonomi Araştırma Enstitüsü, T.E.A.E-Bakış, http://www.aeri.org.tr/

Anon., 2005a. Fiskobirlik, Ürünler, http://www.fiskobirlik.org.tr/urunler.htm.

AOAC, 1998a. Peroxide value of oils and fats: method 965.33, Ch. 41, *in Official Methods of Analysis*, pp. 9B, 16th edt., volume 2, Association of Official Analytical Chemists, Inc., Virginia.

AOAC, 1998b. Standard solutions of sodium thiosulfate: method 942.27, *in Official Methods of Analysis*, pp. 9B, 16th edt., volume 2, Association of Official Analytical Chemists, Inc., Virginia.

AOAC, 1998c. Fatty acids in oils and fats: preparation of methyl esters boron trifluoride, method 969.33, Ch. 41, *in Official Methods of Analysis*, pp. 17, 16th edt., volume 2, Association of Official Analytical Chemists, Inc., Virginia.

Ayfer, M.,Uzun, A. ve Baş, F., 1986. Türk Fındık Çeşitleri. Black Sea Hazelnut Exporters Union, Ankara.

Baiano, A. and Del Nobile, M.A., 2005. Shelf life extension of almond paste pastries, *Journal of Food Engineering*, **66**, 487-495.

Baker, G.L.,Sims, C.A., Gorbet, D.A., Sanders, T.H. and O'Keefe, S.F., 2002. Storage water activity effect on oxidation and sensory properties of high-oleic peanuts, *Journal of Food Science*, **67 (4)**, 1600-1603.

Beuchat, L.R. and Worthington, R.E., 1978. Fatty acid composition of tree nut oils, *Journal of Food Technology*, **13**, 355-358.

Bonvehi, J.S. and Coll, F.V., 1993. Oil content, satbility and fatty acid composition of the main varieties of Catalonian hazelnuts (Corylus avellana L.), *Food Chemistry*, **48**, 237-241.

Bonvehi, J.S. and Rosua, N.S., 1996. Enzymatic activities in the varieties of hazelnuts (Corylus avellana L.) grown in Tarragona, Spain, *Food Chemistry*, **56 (1)**, 39-44.

Braddock, J.C., Sims, C.A. and O'Keefe, S.F., 1995. Flavor and oxidative stability of roasted high oleic acid peanuts, *Journal of Food Science*, **60 (3)**, 489-493.

Charalambous, G., 1993. Shelf Life Studies of Foods and Beverages: Chemical, Biological, Physical and Nutritional Aspects, Elsevier Science Publishers, Amsterdam.

David, F., Sandra, P. and Wylie, P.L., 2003, Improving the analysis of fatty acid methyl esters using retention time locked methods and retention time database application, in Agilent Technologies, http//wwwagilent.com/chem

De Jong, C. and Badings, H.T., 1990. Determination of free fatty acids in milk and cheese, Procdures for extracion, clean up, and capillary gas chromatographic analysis, *Journal of High Resolution Chromatography*, **13**, 94-98.

Demir, A.D., Baucour, P.,Cronin, K. and Abodayeh, K., 2003. Analysis of temprature variability during the thermal processing of hazelnuts, *International Innovative Food Science and Emerging Technologies*, **4**, 69-84.

Demir, A.D., Celayeta, J.M.F., Cronin, K. and Abodayeh, K., 2002. Modelling of kinetics of colour change in hazelnuts during air roasring, *Journal of Food Engineering*, **55**, 283-292.

Evranuz, E.Ö., 1993. The effect of temperature and moisture content on lipid peroxidation during storage of unblanched salted roasted peanuts: shelf life studies for unblanched salted roasted peanuts, *International Journal of Food Science and Technology*, **28**, 193-199.

Evranuz, E.Ö., 2000. Effect of H_2O_2 dip pre-treatment on oxidative stability of unblanched salted roasted peanut: effect of moisture content and temperature, *European Journal of Lipid Science and Technology*, **102 (3)**, 189-193.

Evranuz, E.Ö., Şaşmaz, D.A. and Ceylan, E., 1993. Bazı yağlı tohumların su adsorpsiyonu izotermlerinin matematiksel modellenmesi, *Araştırma Projesi*, İTÜ Araştırma Fonu, İstanbul.

Fox, P.F., 1991. Food Enzymology, volume 2, Elsevier Applied Science, London.

Garcia, J.M., Ağar, İ.T. and Streif, J., 1994. Lipid characteristics of kernels from different hazelnut varieties, *Journal of Agricultural and Forestry*, **18**, 199-202.

Garcia-Pascual, P., Mateos, M., Carbonell, V. and Salazar, D.M., 2003. Influence of storage conditions on the quality of shelled and roasted almonds, *Biosystems Engineering*, **84 (2)**, 201-209.

Grosh, W., Laskawy, G. and Senser, F., 1983. Storage stability of roasted hazelnuts, *Review for Chocolate-Confectionery and Bakery*, **8 (3)**, 21-23.

Gunstone, F.D., 1999. Fatty Acid and Lipid Chemistry, Aspen Publishers, Maryland.

Hadorn, H., Keme, T., Kleinert, J. and Zürcher, K., 1977. The behaviour of hazelnuts under different storage conditions, *Review for Chocolate-Confectionery and Bakery*, **2**, 25-36.

Hamilton, R.J. and Rossel, J.B., 1986. Analysis of Oils and Fats, Elsevier Applied Science, London.

Hamm, W. and Hamilton, R.J., 1999. Edible Oil Processing, Sheffield Academic Press, CRC Press, Liverpool.

Kaijser, A., Dutta, P. and Savage, G., 2000. Oxidative stability and lipid composition of macadamia nuts grown in New Zealand, *Food Chemistry*, **71**, 67-70.

Kaleemullah, S. and Kailappan, R., 2004. Moisture sorption isotherms of red chillies, *Biosystems Engineering*, **88 (1)**, 95-104.

Karel, M., 1992. Kinetics of lipid oxidation, *in Physical Chemistry of Foods*, pp. 651-667, Marcel Dekker, Inc., New York.

Keme, T., Messerli, M., Shejbal, J. and Vitali, F., 1983. The storage of hazelnuts at room temperature under nitrogen (I), *Review for Chocolate-Confectionery and Bakery*, **8 (1)**, 24-28.

Keme, T., Messerli, M., Shejbal, J. and Vitali, F., 1983. The storage of hazelnuts at room temperature under nitrogen (II), *Review for Chocolate-Confectionery and Bakery*, **8 (2)**, 15-24.

Kinderlerer, J. L. and Johnson, S., 1999. Rancidity in Hazelnuts due to Volatile Aliphatic Aldehydes, *Journal of Sicence and Food Agriculture*, **58**, 89-93.

Kinlin, T.E., Muralidhara, R., Pittet, A.O., Sanderson, A. and Walradt, J.P., 1972. Volatile components of roasted filberts, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **20 (5)**, 1021-1028.

Labuza, T.P., 1989. Moisture sorption: practical aspects of isotherm measurement and use, *in Water Activity Systems*, Decagon Devices, Washington.

Lopez, A., Pique, M.T., Boatella, J., Parcerisa, J., Romero, A., Ferran, A. and Garcia, J., 1997a. Influence of drying conditions on the hazelnut quality, I. Lipid oxidation, *Drying Technology*, **15 (3/4)**, 979-988.

Maskan, M. and Karataş, Ş., 1992. Storage stability of whole-split pistachio nuts (Pistachia vera L.) at various conditions, *Food Chemistry*, **66**, 227-233.

Mate, J.I., Frankel, E.N. and Krochta, J.M., 1996. Whey protein isolate edible coatings: Effect on the rancidity process of dry roasted peanuts, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **44**, 1736-1740.

Mate, J.I., Saltveit, M.E. and Krochta, J.M., 1996. Peanut and walnut rancidity: effect of oxygen concentration and relative humidity, *Journal of Food Science*, **61 (2)**, 465-468.

Mollasalihoğlu, Y., Bozoğlu, M., Kıymaz, T., Tarakçıoğlu, M., Tunavelioğlu, A., Zapsu, C., Tokgöz, T., Ağca, L., Çiçek, S., Özdemir, M. ve Özay, G., 2001. *Gıda Sanayi Özel İhtisas Komisyonu: Fındık İşleme Sanayi Alt Komisyonu Raporu. Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı*, DPT, Ankara.

Mukherjee, K.D. and Hills, M.J., 1994. Lipases from plants, *in Lipases: Their Structure, Biochemistry and Application*, pp. 49-75, Cambridge University Press., Cambridge.

Nielsen, SS., 1998. Food Analysis, 2nd Edition, p. 221, Apsen Publishers Inc., Gaithersburg, Maryland.

Özcan, N. ve Demirel, A., 2005. Özel görüşme, Tubitak-Mam Araştırma Merkezi, Kocaeli.

Özdemir, F. and Akıncı, İ. 2004. Physical and nutrıtional properties of four major commerical Turkish hazelnut varieties, *Journal of Food Engineering*, **63**, 341-347.

Özdemir, M., 1997. Critical evaluation of properties of Turkish hazelnuts, *Gıda Teknolojisi,* **10**.

Özdemir, M., 1998. Factors influencing shelf life of hazelnut, *Gıda Teknolojisi*, **3 (3)**, 66-71.

Özdemir, M., Açkurt, F., Kaplan, M, Yıldız, M., Löker, M., Gürcan, T., Biringen, G., Okay, A. and Seyhan, F.G., 2001b. Evaluation of new Turkish hybrid hazelnut (Corylus avellana L.) varieties: Fatty acid composition, α-tocopherol content, mineral composition and stability, *Food Chemistry*, **73**, 411-415.

Özdemir, M., Açkurt, F., Yıldız, M., Biringen, G., Gürcan, T. and Löker, M. 2001a. Effect of roasting on some nutrients of hazelnut (Corylus Avellana L.), *Food Chemistry*, **73**, 185-190.

Özdemir., M., 2005b. Fındık hasatı ve hasat sonrası işlemleri ile fındık işlemesinde kritik kontrol noktaları tehlike analizi, http://www.okyanusbilgiambari.com/

Parcerisa, J., Boatella, J., Codony, R., Rafecas, M., Castellote, A.I., Garcia, J., Lopez, A. and Romero, A., 1995. Comparison of fatty acid and triaglycerol composition of different hazelnut varieties (Corykus avellana L.) cultivated in Catalania (Spain), *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **43**, 13-16.

Parcerisa, J., Richardson, D.G., Rafecas, M., Codony, R. and Boatella, J., 1997. Fatty acid distribution in polar and nonpolar lipid classes of hazelnut oil (Corylus avellana L.), *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **45**, 3887-3890.

Paquot, C. and Hauttenne, A., 1987. Standard Methods for the Analysis of Oils, Fats and derivatives, International Union of Pure and Applied Chemistry, Applied Chemistry Divission, Commission on Oils, Fats and Derivatives, 7th edt. Blackwell Scientific, London.,

Pershern, A.S., Brene, W.M. and Lulai, **E.C.**, 1995. Analysis of factors influencing lipid oxidation in hazelnuts (Corylus spp.), pp.9-26, *Food and Nutrition Press*, Trumbull.

Petterson, H.B.W., 1985. Handling and Storage of Oilseeds, Oils, Fats and Meal, Elsevier Applied Science, London.

Pfnuer, P., Matsui, T., Grosch, W., Guth, H., Hofmann, T. and Schieberle, P., 1999. Development of a stable isotope dilution assay for the quantification of 5-methyl-(E)-2-hepten-4-one: Application to hazelnut oils and hazelnuts, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **47**, 2044-2047.

Robinson, D.S. and Eskin, N.A.M., 1991. Oxidative Enzymes in Foods, Elsevier Applied Science, London.

Sarıyer, L. and Heperkan, D., 2003. The role of Aspergillus flavus and Aspergillus niger in the hydrolysis of hazelnut fat, *International Journal of Food Science and Technology*, **38**, 487-492.

Savage, G.P., McNeil, D.L. and Dutta, P.C., 1997. Lipid composition and oxidative stability of oils in hazelnuts (Corylus avellana L.) grown in New Zeland, *Journal of American Oil Chemist Society*, **74 (6)**, 755-759.

Severini, C., Gomes, T., De Pilli, T., Romani, S. and Massini, R., 2000. Autoxidation of packed almonds as affected by maillard reaction volatile compounds derived from roasting, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **48**, 4635-4640.

Seyhan, F., Tijskens, L.M.M. and Evranuz, O., 2002. Modelling temperature and pH dependence of lipase and peroxidase activity in Turkish hazelnuts, *Journal of Food Engineering*, **52**, 387-395.

Seyhan, F.G., 2001. Properties of thermal inactivation kinetics of lipase and peroxidase from hazelnuts in relation to naturel hazelnut meal stability, *Doktora Tezi*, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

Sipahioğlu, N. and Heperkan, D., 2000. Lipolytic activity of Trichothecium roseum on hazelnut, *Food Microbiology*, **17**, 401-405.

Şimşek, A. ve Aslantaş, R., 1999. Fındığın bileşimi ve insan beslenmesi açısından önemi , *Gıda*, **24 (3)**, 209-216.

Talcott, S.T., Passeretti, S., Duncan, C.E. and Gorbet, D.W., 2005. Polyphenolic content and sensory properties of normal and high oleic acid peanuts, *Food Chemistry*, **90**, 379-388.

TS-10937, 1993. Fındık Unu, *Türk Standartları Enstitüsü*, Ankara.

TS-972, 1971. Yağlı Tohum Küspeleri Rubutet ve Uçucu Madde Miktarı Tayini, *Türk Standartları Enstitüsü*, Ankara.

Yazdanpanah, H.Y., Mohammadi, T., Abouhossain, G.A. and Cheraghali, A.M., 2005. Effect of roasting on degradation of aflatoxins in contaminated pistachio nuts, *Food and Chemical Toxicology*, **43**, 1135-1139.

Yu, J., Ahmedna, M. and Göktepe, İ., 2005. Effects of processing methods and extraction solvents on concentration and antioxidant activity of peanut skin phenolics, *Food Chemistry*, **90**, 199-206.

Zacheo, G., Cappello, A.R., Perrone, L.M. and Gnoni, G.V., 1998. Analysis of factors influencing lipid oxidation of almond seeds during accelerated ageing, *Lebensmittel –Wissenschaft und - Technologie*, **31 (1)**, 95-104.

Zhang, M., Chen, D., 2006. Effect of low temperature soaking on color and texture of gren eggplants, *Journal of Food Engineering*, **74**, 54-59.

EKLER

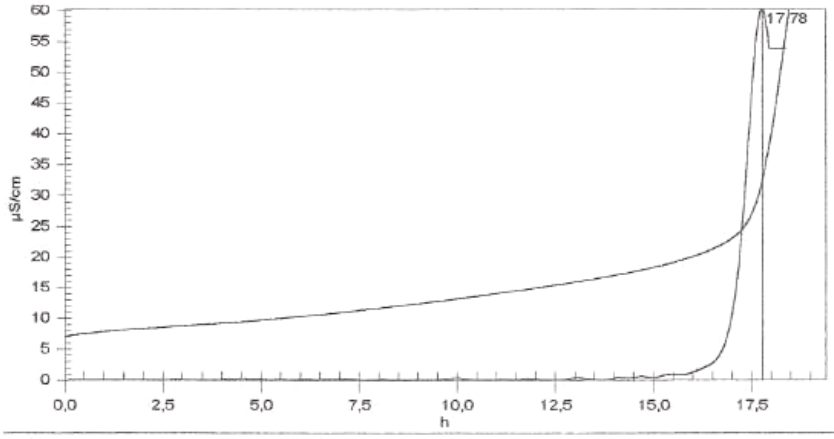
EK A

Unit	1	**Serial number**	05121	**Printing date**	21.07.2005 11:11:08
Block	B	**Cell constant**	1	**Determination date**	20.07.2005 16:42:51
Channel	2	**User**	Administrator		

ID 1
NaturelTekranB 20.07.2005 m:3,0202 gr

ID 2
NaturelTekranB 20.07.2005 m:3,0202 gr

Induction time 17,78 h



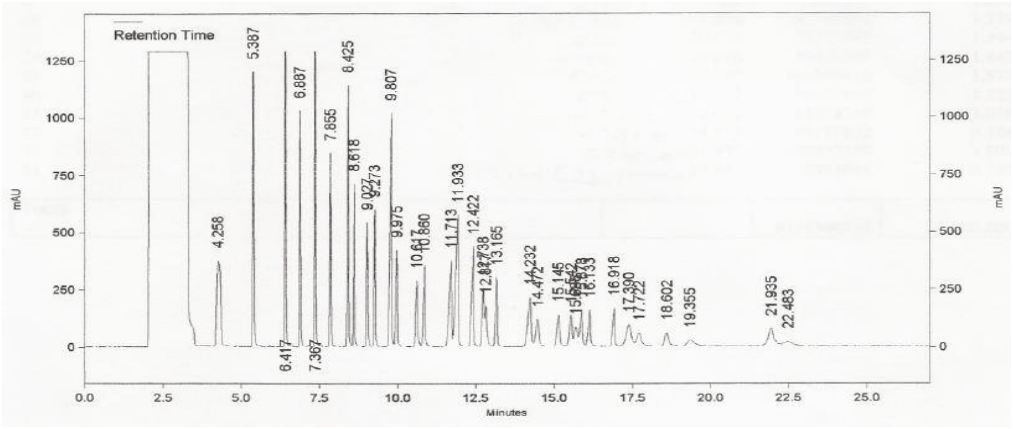
Method name	120 C Methodu		
Creator	Administrator	**Creation date**	06.07.2005 15:06:41

Temperature	120 °C	**Stop time**	0,00 h
Delta T	1,60 °C	**Stop at conductivity**	0 µS/cm
Gas flow	20 L/h	**Stop at endpoint**	☑
Start delay	0 min	**Delta Kappa**	0 µS/cm
Start mode	◉ per channel	**Evaluation delay**	0,00 h
	○ per 2 channels	**Evaluation suppression start**	0,00 h
	○ per block	**Evaluation suppression end**	0,00 h

Send to file

Şekil A.1. Kavrulmamış fındık ununda depolama başlangıcında ransimat testi çıktısı

Ek B. Yağ asidi pikleri, standart yağ asidi metil esterlerinin alıkonma sürelerine göre tanımlanmıştır.



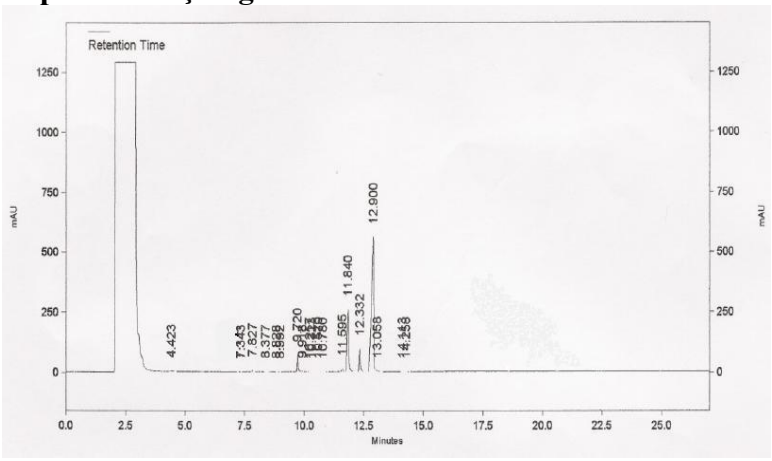
Şekil B.1 Yağ asidi standartları karışımının kromatogramı

Tablo B.1. Yağ asitlerinin alıkonma süreleri

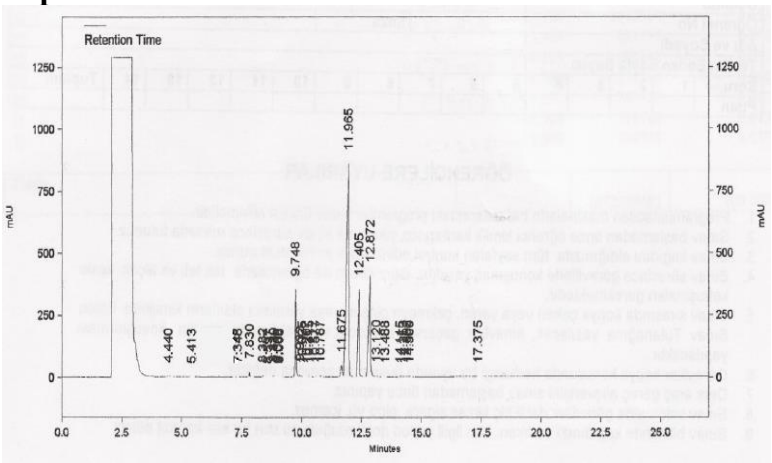
Pik No	Yağ Asidi	Alıkonma Süresi (dk)	Pik No	Yağ Asidi	Alıkonma süresi (dk)
1	C4:0	çözgen piki altında kaldı	**20**	C18:2 (n6c)	12.422
2	C6:0	4.258	**21**	C18:3 (gamma n6)	12.738
3	C8:0	5.287	**22**	**C 19:0**	**12.817**
4	C10:0	6.417	**23**	C18:3 (n3)	13.165
5	C11:0	6.887	**24**	C20:0	14.232
6	C12:0	7.367	**25**	C20:1 (11c)	14.472
7	C13:0	7.855	**26**	C20:2 (11,14c)	15.145
8	C14:0	8.425	**27**	C20:3 (n6)	15.542
9	C14:1	8.618	**28**	C 21:0	15.688
10	C15:0	9.027	**29**	C20:3 (n3)	15.878
11	C15:1	9.273	**30**	C20.4 (n6)	16.133
12	C16:0	9.807	**31**	C20.5 (n3)	16.918
13	C16:1	9.975	**32**	C22:0	17.390
14	C17:0	10.617	**33**	C22.1 (n9)	17.722
15	C17:1	10.860	**34**	C22:2 (13,16c)	18.602
16	C18:0	11.713	**35**	C23:0	19.355
17	C18:1 (n9t)	11.933	**36**	C24:0	21.935
18	C18:1 (n9c)	11.933	**37**	C22:6 (n3)	22.483
19	C18:2 (n6t)	12.422	**38**	C24:1	22.483

Ek C.

Depolama başlangıcı

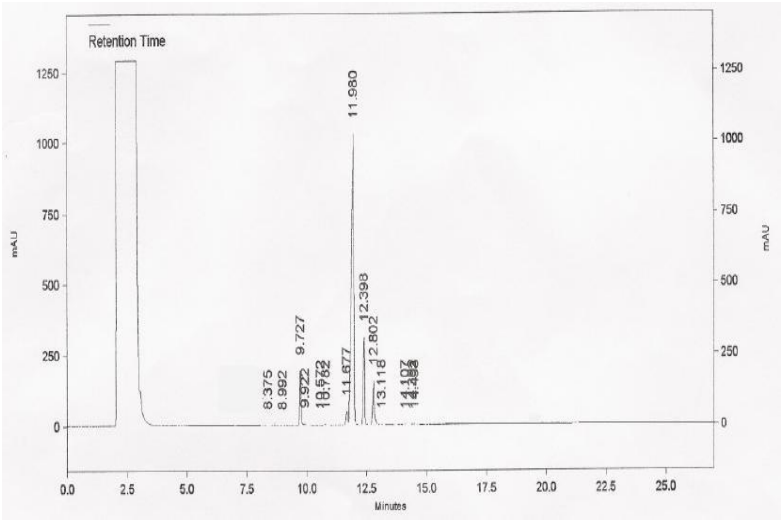


Depolama sonu



Şekil C.1. Kavrulmamış fındık ununda depolamanın başlangıçında ve sonunda elde edilen serbest yağ asidi kromatogramları

Ek D



Şekil D.1. Kavrulmamış fındık ununda depolama başlangıcında elde edilen toplam yağ asidi kromatogramı

EK E. İstatistiksel Analizler

Tablo E.1. Fındık unlarında toplam serbest yağ asidi miktarı varyans analizi

Tests of Between-Subjects Effects

Dependent Variable: % serbest yağ asidi

Source	Type III Sum of Squares	df	Mean Square	F	Sig.
Corrected Model	2,398[a]	18	,133	39,806	,000
Intercept	8,589	1	8,589	2566,076	,000
ISLEM	1,182	2	,591	176,546	,000
ZAMAN	,634	5	,127	37,862	,000
TEKRAR	2,116E-03	1	2,116E-03	,632	,438
ISLEM * ZAMAN	,581	10	5,806E-02	17,347	,000
Error	5,690E-02	17	3,347E-03		
Total	11,044	36			
Corrected Total	2,455	35			

a. R Squared = ,977 (Adjusted R Squared = ,952)

% serbest yağ asidi

Duncan[a,b]

ısıl işlem	N	Subset 1	Subset 2
kavrulmuş	12	,35808	
otoklavlanmış	12	,36258	
kavrulmamış	12		,74467
Sig.		,851	1,000

Means for groups in homogeneous subsets are displayed
Based on Type III Sum of Squares
The error term is Mean Square(Error) = 3,347E-03.

a. Uses Harmonic Mean Sample Size = 12,000.

b. Alpha = ,05.

Tablo E.2. Kavrulmamış fındık ununda toplam serbest yağ asidi miktarı varyans analizi

Tests of Between-Subjects Effects

Dependent Variable: % serbest yağ asidi

Source	Type III Sum of Squares	df	Mean Square	F	Sig.
Corrected Model	1,114[a]	6	,186	76,531	,000
Intercept	6,654	1	6,654	2742,475	,000
ZAMAN	1,091	5	,218	89,922	,000
TEKRAR	2,323E-02	1	2,323E-02	9,575	,027
Error	1,213E-02	5	2,426E-03		
Total	7,781	12			
Corrected Total	1,126	11			

a. R Squared = ,989 (Adjusted R Squared = ,976)

% serbest yağ asidi

Duncan[a,b]

zaman	N	Subset 1	2	3	4	5
başlangıç	2	,27550				
10.gün	2		,47000			
20.gün	2			,69350		
30.gün	2				,86050	
40.gün	2					1,04400
50.gün	2					1,12450
Sig.		1,000	1,000	1,000	1,000	,163

Means for groups in homogeneous subsets are displayed.
Based on Type III Sum of Squares
The error term is Mean Square(Error) = 2,426E-03.

a. Uses Harmonic Mean Sample Size = 2,000.

b. Alpha = ,05.

Tablo E.3. Kavrulmuş fındık ununda toplam serbest yağ asidi miktarı varyans analiz

Tests of Between-Subjects Effects

Dependent Variable: % serbest yağ asidi

Source	Type III Sum of Squares	df	Mean Square	F	Sig.
Corrected Model	,108[a]	6	1,803E-02	17,959	,003
Intercept	1,539	1	1,539	1532,427	,000
ZAMAN	,107	5	2,133E-02	21,239	,002
TEKRAR	1,564E-03	1	1,564E-03	1,558	,267
Error	5,020E-03	5	1,004E-03		
Total	1,652	12			
Corrected Total	,113	11			

a. R Squared = ,956 (Adjusted R Squared = ,902)

% serbest yağ asidi

Duncan[a,b]

zaman	N	Subset 1	2	3	4
başlangıç	2	,22000			
10.gün	2	,26200			
20.gün	2		,34350		
30.gün	2		,39300	,39300	
40.gün	2			,44600	,44600
50.gün	2				,48400
Sig.		,242	,179	,155	,284

Means for groups in homogeneous subsets are displayed.
Based on Type III Sum of Squares
The error term is Mean Square(Error) = 1,004E-03.

a. Uses Harmonic Mean Sample Size = 2,000.

b. Alpha = ,05.

Tablo E.4. Otoklavlanmış fındık ununda toplam serbest yağ asidi miktarı varyans analizi

Tests of Between-Subjects Effects

Dependent Variable: % serbest yağ asidi

Source	Type III Sum of Squares	df	Mean Square	F	Sig.
Corrected Model	2,930E-02[a]	6	4,883E-03	5,478	,041
Intercept	1,578	1	1,578	1769,635	,000
ZAMAN	1,669E-02	5	3,338E-03	3,744	,087
TEKRAR	1,261E-02	1	1,261E-02	14,145	,013
Error	4,457E-03	5	8,915E-04		
Total	1,611	12			
Corrected Total	3,376E-02	11			

a. R Squared = ,868 (Adjusted R Squared = ,710)

%serbest yağ asidi

Duncan[a,b]

zaman	N	Subset 1	Subset 2
10.gün	2	,31100	
20.gün	2	,31750	
40.gün	2	,37300	,37300
50.gün	2	,37400	,37400
30.gün	2	,38250	,38250
başlangıç	2		,41750
Sig.		,071	,209

Means for groups in homogeneous subsets are displayed
Based on Type III Sum of Squares
The error term is Mean Square(Error) = 8,915E-04.

a. Uses Harmonic Mean Sample Size = 2,000.

b. Alpha = ,05.

Tablo E.5. Fındık unlarında peroksit değeri varyans analizi

Tests of Between-Subjects Effects

Dependent Variable: peroksit değeri

Source	Type III Sum of Squares	df	Mean Square	F	Sig.
Corrected Model	67,564[a]	18	3,754	11,726	,000
Intercept	53,341	1	53,341	166,642	,000
İŞLEM	6,498	2	3,249	10,149	,001
ZAMAN	39,032	5	7,806	24,388	,000
TEKRAR	6,699E-02	1	6,699E-02	,209	,653
İŞLEM * ZAMAN	21,967	10	2,197	6,863	,000
Error	5,442	17	,320		
Total	126,346	36			
Corrected Total	73,005	35			

a. R Squared = ,925 (Adjusted R Squared = ,847)

peroksit değeri

Duncan[a,b]

ısıl işlem	N	Subset 1	Subset 2
kavrulmamış	12	,77617	
kavrulmuş	12	1,08450	
otoklavlanmış	12		1,79108
Sig.		,200	1,000

Means for groups in homogeneous subsets are displayed
Based on Type III Sum of Squares
The error term is Mean Square(Error) = ,320.

a. Uses Harmonic Mean Sample Size = 12,000.

b. Alpha = ,05.

Tablo E.6. Kavrulmamış fındık ununda toplam peroksit değeri varyans analizi

Tests of Between-Subjects Effects

Dependent Variable: peroksit değeri

Source	Type III Sum of Squares	df	Mean Square	F	Sig.
Corrected Model	,739[a]	6	,123	,396	,855
Intercept	7,229	1	7,229	23,249	,005
ZAMAN	,549	5	,110	,353	,861
TEKRAR	,190	1	,190	,611	,470
Error	1,555	5	,311		
Total	9,523	12			
Corrected Total	2,294	11			

a. R Squared = ,322 (Adjusted R Squared = -,491)

peroksit değeri

Duncan[a,b]

zaman	N	Subset 1
10.gün	2	,40250
40.gün	2	,72100
20.gün	2	,73250
başlangıç	2	,76400
30.gün	2	,93950
50.gün	2	1,09750
Sig.		,276

Means for groups in homogeneous subsets are displayed
Based on Type III Sum of Squares
The error term is Mean Square(Error) = ,311.

a. Uses Harmonic Mean Sample Size = 2,000.

b. Alpha = ,05.

Tablo E.7. Kavrulmuş fındık ununda peroksit değeri varyans analiz

Tests of Between-Subjects Effects

Dependent Variable: peroksit değeri

Source	Type III Sum of Squares	df	Mean Square	F	Sig.
Corrected Model	17,214[a]	6	2,869	26,550	,001
Intercept	14,114	1	14,114	130,608	,000
ZAMAN	17,212	5	3,442	31,857	,001
TEKRAR	2,080E-03	1	2,080E-03	,019	,895
Error	,540	5	,108		
Total	31,868	12			
Corrected Total	17,755	11			

a. R Squared = ,970 (Adjusted R Squared = ,933)

peroksit değeri

Duncan[a, b]

zaman	N	Subset 1	2	3
10.gün	2	9,90E-02		
başlangıç	2	,33700		
40.gün	2	,40250		
20.gün	2	,44850		
50.gün	2		1,72900	
30.gün	2			3,49100
Sig.		,349	1,000	1,000

Means for groups in homogeneous subsets are displayed.
Based on Type III Sum of Squares
The error term is Mean Square(Error) = ,108.

a. Uses Harmonic Mean Sample Size = 2,000.

b. Alpha = ,05.

Tablo E.8. Otoklavlanmış fındık ununda peroksit değeri varyans analizi

Tests of Between-Subjects Effects

Dependent Variable: peroksit değeri

Source	Type III Sum of Squares	df	Mean Square	F	Sig.
Corrected Model	44,102[a]	6	7,350	15,593	,004
Intercept	38,496	1	38,496	81,666	,000
ZAMAN	43,237	5	8,647	18,345	,003
TEKRAR	,865	1	,865	1,834	,234
Error	2,357	5	,471		
Total	84,955	12			
Corrected Total	46,459	11			

a. R Squared = ,949 (Adjusted R Squared = ,888)

peroksit değeri

Duncan[a, b]

zaman	N	Subset 1	Subset 2
başlangıç	2	,41200	
10.gün	2	,65500	
20.gün	2	,80250	
50.gün	2	1,04000	
40.gün	2	1,93950	
30.gün	2		5,89750
Sig.		,086	1,000

Means for groups in homogeneous subsets are displayed
Based on Type III Sum of Squares
The error term is Mean Square(Error) = ,471.

a. Uses Harmonic Mean Sample Size = 2,000.

b. Alpha = ,05.

Tablo E. 9. Fındık unlarında indüksiyon süresi varyans analizi

Tests of Between-Subjects Effects

Dependent Variable: indüksiyon süresi (saat)

Source	Type III Sum of Squares	df	Mean Square	F	Sig.
Corrected Model	1103,044[a]	18	61,280	11,693	,000
Intercept	4650,331	1	4650,331	887,342	,000
İŞLEM	825,064	2	412,532	78,716	,000
ZAMAN	172,775	5	34,555	6,594	,001
TEKRAR	1,247E-02	1	1,247E-02	,002	,962
İŞLEM * ZAMAN	105,193	10	10,519	2,007	,099
Error	89,093	17	5,241		
Total	5842,467	36			
Corrected Total	1192,137	35			

a. R Squared = ,925 (Adjusted R Squared = ,846)

indüksiyon süresi (saat)

Duncan[a, b]

ısıl işlem	N	Subset 1	Subset 2
kavrulmamış	12	7,14750	
kavrulmuş	12	8,88833	
otoklavlanmış	12		18,06083
Sig.		,080	1,000

Means for groups in homogeneous subsets are displayed
Based on Type III Sum of Squares
The error term is Mean Square(Error) = 5,241.

a. Uses Harmonic Mean Sample Size = 12,000.

b. Alpha = ,05.

Tablo E.10. Kavrulmamış fındık ununda indüksiyon süresi varyans analizi

Tests of Between-Subjects Effects

Dependent Variable: indüksiyon süresi (saat)

Source	Type III Sum of Squares	df	Mean Square	F	Sig.
Corrected Model	161,846[a]	6	26,974	86,893	,000
Intercept	613,041	1	613,041	1974,813	,000
ZAMAN	161,658	5	32,332	104,151	,000
TEKRAR	,188	1	,188	,604	,472
Error	1,552	5	,310		
Total	776,439	12			
Corrected Total	163,398	11			

a. R Squared = ,991 (Adjusted R Squared = ,979)

indüksiyon süresi (saat)

Duncan[a, b]

zaman	N	Subset 1	Subset 2	Subset 3
50.gün	2	4,76250		
30.gün	2	5,21250	5,21250	
20.gün	2	5,52000	5,52000	
40.gün	2	5,58500	5,58500	
10.gün	2		6,53750	
başlangıç	2			15,26750
Sig.		,213	,071	1,000

Means for groups in homogeneous subsets are displayed.
Based on Type III Sum of Squares
The error term is Mean Square(Error) = ,310.

a. Uses Harmonic Mean Sample Size = 2,000.

b. Alpha = ,05.

Tablo E.11. Kavrulmuş fındık ununda indüksiyon süresi varyans analiz

Tests of Between-Subjects Effects

Dependent Variable: indüksiyon süresi (saat)

Source	Type III Sum of Squares	df	Mean Square	F	Sig.
Corrected Model	67,040[a]	6	11,173	8,233	,018
Intercept	948,030	1	948,030	698,509	,000
ZAMAN	49,640	5	9,928	7,315	,024
TEKRAR	17,400	1	17,400	12,820	,016
Error	6,786	5	1,357		
Total	1021,856	12			
Corrected Total	73,827	11			

a. R Squared = ,908 (Adjusted R Squared = ,798)

indüksiyon süresi (saat)

Duncan[a, b]

zaman	N	Subset 1	2	3
50.gün	2	7,03250		
30.gün	2	7,25250		
40.gün	2	7,48000		
20.gün	2	8,24250	8,24250	
10.gün	2		10,98250	10,98250
başlangıç	2			12,34000
Sig.		,359	,065	,296

Means for groups in homogeneous subsets are displayed.
Based on Type III Sum of Squares
The error term is Mean Square(Error) = 1,357.

a. Uses Harmonic Mean Sample Size = 2,000.

b. Alpha = ,05.

Tablo E.12. Otoklavlanmış fındık ununda indüksiyon süresi varyans analizi

Tests of Between-Subjects Effects

Dependent Variable: indüksiyon süresi (saat)

Source	Type III Sum of Squares	df	Mean Square	F	Sig.
Corrected Model	89,687[a]	6	14,948	1,861	,256
Intercept	3914,324	1	3914,324	487,336	,000
ZAMAN	66,669	5	13,334	1,660	,296
TEKRAR	23,019	1	23,019	2,866	,151
Error	40,160	5	8,032		
Total	4044,172	12			
Corrected Total	129,848	11			

a. R Squared = ,691 (Adjusted R Squared = ,320)

indüksiyon süresi (saat)

Duncan[a, b]

zaman	N	Subset 1
20.gün	2	13,51500
30.gün	2	17,47750
50.gün	2	17,50500
başlangıç	2	19,04500
10.gün	2	20,37250
40.gün	2	20,45000
Sig.		,066

Means for groups in homogeneous subsets are displayed
Based on Type III Sum of Squares
The error term is Mean Square(Error) = 8,032.

a. Uses Harmonic Mean Sample Size = 2,000.

b. Alpha = ,05.

Tablo E.13. Fındık unlarında bazı serbest yağ asitlerinin konsantrasyonlarının varyans analizi

C18:1

Tests of Between-Subjects Effects

Dependent Variable: C18:1

Source	Type III Sum of Squares	df	Mean Square	F	Sig.
Corrected Model	1072827,031[a]	18	59601,502	97,004	,000
Intercept	2108727,530	1	2108727,530	3432,032	,000
İŞLEM	527811,945	2	263905,973	429,517	,000
ZAMAN	355028,125	5	71005,625	115,564	,000
TEKRAR	341,008	1	341,008	,555	,466
İŞLEM * ZAMAN	189645,954	10	18964,595	30,866	,000
Error	10445,233	17	614,425		
Total	3191999,794	36			
Corrected Total	1083272,264	35			

a. R Squared = ,990 (Adjusted R Squared = ,980)

C18:1

Duncan[a,b]

ısıl işlem	N	Subset 1	Subset 2	Subset 3
otoklavlanmış	12	121,4261		
kavrulmuş	12		197,0418	
kavrulmamış	12			407,6050
Sig.		1,000	1,000	1,000

Means for groups in homogeneous subsets are displayed.
Based on Type III Sum of Squares
The error term is Mean Square(Error) = 614,425.

a. Uses Harmonic Mean Sample Size = 12,000.

b. Alpha = ,05.

Kavrulmamış fındık unu

Tests of Between-Subjects Effects

Dependent Variable: C18:1

Source	Type III Sum of Squares	df	Mean Square	F	Sig.
Corrected Model	420481,810[a]	6	70080,302	54,639	,000
Intercept	1993702,255	1	1993702,255	1554,429	,000
ZAMAN	420227,648	5	84045,530	65,528	,000
TEKRAR	254,162	1	254,162	,198	,675
Error	6412,973	5	1282,595		
Total	2420597,039	12			
Corrected Total	426894,784	11			

a. R Squared = ,985 (Adjusted R Squared = ,967)

C18:1

Duncan[a,b]

zaman	N	Subset 1	2	3	4
başlangıç	2	116,1795			
10.gün	2		238,2193		
20.gün	2			410,1169	
40.gün	2			488,1535	
30.gün	2			499,9112	
50.gün	2				693,0497
Sig.		1,000	1,000	,059	1,000

Means for groups in homogeneous subsets are displayed.
Based on Type III Sum of Squares
The error term is Mean Square(Error) = 1282,595.

a. Uses Harmonic Mean Sample Size = 2,000.

b. Alpha = ,05.

Kavrulmuş fındık unu

Tests of Between-Subjects Effects

Dependent Variable: C18:1

Source	Type III Sum of Squares	df	Mean Square	F	Sig.
Corrected Model	75742,522[a]	6	12623,754	26,388	,001
Intercept	465905,674	1	465905,674	973,892	,000
ZAMAN	75367,889	5	15073,578	31,509	,001
TEKRAR	374,633	1	374,633	,783	,417
Error	2391,978	5	478,396		
Total	544040,174	12			
Corrected Total	78134,500	11			

a. R Squared = ,969 (Adjusted R Squared = ,933)

C18:1

Duncan[a,b]

zaman	N	Subset 1	2	3
başlangıç	2	93,626680		
10.gün	2	129,3474		
20.gün	2		185,7231	
30.gün	2		206,4085	
40.gün	2		223,5070	
50.gün	2			343,6381
Sig.		,163	,154	1,000

Means for groups in homogeneous subsets are displayed.
Based on Type III Sum of Squares
The error term is Mean Square(Error) = 478,396.

a. Uses Harmonic Mean Sample Size = 2,000.

b. Alpha = ,05.

Otoklavlanmış fındık unu

Tests of Between-Subjects Effects

Dependent Variable: C18:1

Source	Type III Sum of Squares	df	Mean Square	F	Sig.
Corrected Model	49894,887[a]	6	8315,815	77,552	,000
Intercept	176931,546	1	176931,546	1650,027	,000
ZAMAN	49078,541	5	9815,708	91,539	,000
TEKRAR	816,346	1	816,346	7,613	,040
Error	536,148	5	107,230		
Total	227362,581	12			
Corrected Total	50431,035	11			

a. R Squared = ,989 (Adjusted R Squared = ,977)

C18:1

Duncan[a, b]

zaman	N	Subset 1	2	3	4
10.gün	2	,000000			
40.gün	2		93,899066		
20.gün	2		114,9358		
başlangıç	2			151,7061	
50.gün	2			172,9330	172,9330
30.gün	2				195,0826
Sig.		1,000	,098	,096	,085

Means for groups in homogeneous subsets are displayed.
Based on Type III Sum of Squares
The error term is Mean Square(Error) = 107,230.

a. Uses Harmonic Mean Sample Size = 2,000.

b. Alpha = ,05.

C18:2

Tests of Between-Subjects Effects

Dependent Variable: C18:2

Source	Type III Sum of Squares	df	Mean Square	F	Sig.
Corrected Model	56173,516[a]	18	3120,751	113,897	,000
Intercept	148771,487	1	148771,487	5429,676	,000
İŞLEM	27006,745	2	13503,372	492,829	,000
ZAMAN	19845,119	5	3969,024	144,856	,000
TEKRAR	2,260	1	2,260	,082	,777
İŞLEM * ZAMAN	9319,392	10	931,939	34,013	,000
Error	465,795	17	27,400		
Total	205410,798	36			
Corrected Total	56639,311	35			

a. R Squared = ,992 (Adjusted R Squared = ,983)

C18:2

Duncan[a,b]

ısıl işlem	N	Subset 1	2	3
otoklavlanmış	12	36,194718		
kavrulmuş	12		55,232514	
kavrulmamış	12			101,4273
Sig.		1,000	1,000	1,000

Means for groups in homogeneous subsets are displayed.
Based on Type III Sum of Squares
The error term is Mean Square(Error) = 27,400.

a. Uses Harmonic Mean Sample Size = 12,000.

b. Alpha = ,05.

Kavrulmamış fındık unu

Tests of Between-Subjects Effects

Dependent Variable: C18:2

Source	Type III Sum of Squares	df	Mean Square	F	Sig.
Corrected Model	21116,064[a]	6	3519,344	47,485	,000
Intercept	123449,972	1	123449,972	1665,671	,000
ZAMAN	21111,440	5	4222,288	56,970	,000
TEKRAR	4,624	1	4,624	,062	,813
Error	370,571	5	74,114		
Total	144936,608	12			
Corrected Total	21486,635	11			

a. R Squared = ,983 (Adjusted R Squared = ,962)

C18:2

Duncan[a,b]

zaman	N	Subset 1	2	3	4	5
başlangıç	2	35,762971				
10.gün	2		64,663491			
20.gün	2			100,5683		
40.gün	2			116,6214	116,6214	
30.gün	2				125,7185	
50.gün	2					165,2292
Sig.		1,000	1,000	,121	,339	1,000

Means for groups in homogeneous subsets are displayed.
Based on Type III Sum of Squares
The error term is Mean Square(Error) = 74,114.

a. Uses Harmonic Mean Sample Size = 2,000.

b. Alpha = ,05.

Kavrulmuş fındık unu

Tests of Between-Subjects Effects

Dependent Variable: C18:2

Source	Type III Sum of Squares	df	Mean Square	F	Sig.
Corrected Model	3975,294[a]	6	662,549	74,232	,000
Intercept	36607,568	1	36607,568	4101,523	,000
ZAMAN	3975,281	5	795,056	89,078	,000
TEKRAR	1,314E-02	1	1,314E-02	,001	,971
Error	44,627	5	8,925		
Total	40627,489	12			
Corrected Total	4019,921	11			

a. R Squared = ,989 (Adjusted R Squared = ,976)

C18:2

Duncan[a,b]

zaman	N	Subset 1	2	3	4	5
başlangıç	2	29,620932				
10.gün	2		38,673469			
20.gün	2			53,468159		
30.gün	2			59,757259	59,757259	
40.gün	2				63,594890	
50.gün	2					86,280376
Sig.		1,000	1,000	,089	,255	1,000

Means for groups in homogeneous subsets are displayed.
Based on Type III Sum of Squares
The error term is Mean Square(Error) = 8,925.

a. Uses Harmonic Mean Sample Size = 2,000.

b. Alpha = ,05.

Otoklavlanmış fındık unu

Tests of Between-Subjects Effects

Dependent Variable: C18:2

Source	Type III Sum of Squares	df	Mean Square	F	Sig.
Corrected Model	959,483[a]	5	191,897	34,284	,002
Intercept	18864,830	1	18864,830	3370,366	,000
ZAMAN	933,652	4	233,413	41,701	,002
TEKRAR	25,831	1	25,831	4,615	,098
Error	22,389	4	5,597		
Total	19846,702	10			
Corrected Total	981,872	9			

a. R Squared = ,977 (Adjusted R Squared = ,949)

C18:2

Duncan[a,b]

zaman	N	Subset 1	Subset 2	Subset 3
40.gün	2	30,807626		
20.gün	2	34,518702		
başlangıç	2		44,253563	
50.gün	2			51,286367
30.gün	2			56,302050
Sig.		,192	1,000	,101

Means for groups in homogeneous subsets are displayed.
Based on Type III Sum of Squares
The error term is Mean Square(Error) = 5,597.

a. Uses Harmonic Mean Sample Size = 2,000.

b. Alpha = ,05.

C18:3

Tests of Between-Subjects Effects

Dependent Variable: C18:3

Source	Type III Sum of Squares	df	Mean Square	F	Sig.
Corrected Model	5,742[a]	16	,359	21,567	,000
Intercept	35,541	1	35,541	2135,953	,000
İŞLEM	3,699	2	1,850	111,157	,000
ZAMAN	1,125	5	,225	13,521	,000
TEKRAR	7,073E-02	1	7,073E-02	4,251	,057
İŞLEM * ZAMAN	,818	8	,102	6,142	,001
Error	,250	15	1,664E-02		
Total	45,530	32			
Corrected Total	5,991	31			

a. R Squared = ,958 (Adjusted R Squared = ,914)

C18:3

Duncan[a,b,c]

ısıl işlem	N	Subset 1	Subset 2
otoklavlanmış	8	,789783	
kavrulmuş	12	,888154	
kavrulmamış	12		1,549491
Sig.		,104	1,000

Means for groups in homogeneous subsets are displayed
Based on Type III Sum of Squares
The error term is Mean Square(Error) = 1,664E-02.

a. Uses Harmonic Mean Sample Size = 10,286.

b. The group sizes are unequal. The harmonic mean of the group sizes is used. Type I error levels are not guaranteed.

c. Alpha = ,05.

Kavrulmamış fındık unu

Tests of Between-Subjects Effects

Dependent Variable: C18:3

Source	Type III Sum of Squares	df	Mean Square	F	Sig.
Corrected Model	1,741[a]	6	,290	7,973	,019
Intercept	28,811	1	28,811	791,844	,000
ZAMAN	1,633	5	,327	8,976	,015
TEKRAR	,108	1	,108	2,961	,146
Error	,182	5	3,638E-02		
Total	30,734	12			
Corrected Total	1,923	11			

a. R Squared = ,905 (Adjusted R Squared = ,792)

C18:3

Duncan[a,b]

zaman	N	Subset 1	2	3	4
başlangıç	2	1,033936			
10.gün	2	1,137621	1,137621		
40.gün	2		1,550229	1,550229	
30.gün	2		1,642132	1,642132	1,642132
20.gün	2			1,855590	1,855590
50.gün	2				2,077439
Sig.		,610	,050	,180	,078

Means for groups in homogeneous subsets are displayed.
Based on Type III Sum of Squares
The error term is Mean Square(Error) = 3,638E-02.

a. Uses Harmonic Mean Sample Size = 2,000.

b. Alpha = ,05.

Kavrulmuş fındık unu

Tests of Between-Subjects Effects

Dependent Variable: C18:3

Source	Type III Sum of Squares	df	Mean Square	F	Sig.
Corrected Model	,233[a]	6	3,887E-02	14,572	,005
Intercept	9,466	1	9,466	3548,433	,000
ZAMAN	,222	5	4,431E-02	16,610	,004
TEKRAR	1,168E-02	1	1,168E-02	4,379	,091
Error	1,334E-02	5	2,668E-03		
Total	9,712	12			
Corrected Total	,247	11			

a. R Squared = ,946 (Adjusted R Squared = ,881)

C18:3

Duncan[a,b]

zaman	N	Subset 1	2	3	4
başlangıç	2	,663313			
10.gün	2	,774866	,774866		
30.gün	2		,900756	,900756	
20.gün	2			,947992	
40.gün	2			,956385	,956385
50.gün	2				1,085614
Sig.		,083	,059	,342	,054

Means for groups in homogeneous subsets are displayed.
Based on Type III Sum of Squares
The error term is Mean Square(Error) = 2,668E-03.

a. Uses Harmonic Mean Sample Size = 2,000.

b. Alpha = ,05.

Otoklavlanmış fındık unu

Tests of Between-Subjects Effects

Dependent Variable: C18:3

Source	Type III Sum of Squares	df	Mean Square	F	Sig.
Corrected Model	8,805E-02[a]	4	2,201E-02	11,686	,036
Intercept	4,990	1	4,990	2649,031	,000
ZAMAN	8,805E-02	3	2,935E-02	15,581	,025
TEKRAR	5,937E-06	1	5,937E-06	,003	,959
Error	5,651E-03	3	1,884E-03		
Total	5,084	8			
Corrected Total	9,371E-02	7			

a. R Squared = ,940 (Adjusted R Squared = ,859)

C18:3

Duncan[a,b]

zaman	N	Subset 1	2
40.gün	2	,616298	
30.gün	2		,799184
50.gün	2		,858097
başlangıç	2		,885555
Sig.		1,000	,140

Means for groups in homogeneous subsets are displayed
Based on Type III Sum of Squares
The error term is Mean Square(Error) = 1,884E-03.

a. Uses Harmonic Mean Sample Size = 2,000.

b. Alpha = ,05.

Ek F

Tablo F.1. Kavrulmamış, kavrulmuş ve otoklavlanmış fındık unlarında depolama süresinde bazı örneklerde saptanan serbest yağ asidi konsantrasyonu değişimi

Depolama süresi (gün)	Serbest yağ asidi konsantrasyonu (mg/100 g yağ)						
	C6:0	C8:0	C12:0	C13:0	C14:0	C14:1	C15:0
Kavrulmamış							
1	1,16			1,41	0,50		
10	1,43	1,53	0,88	4,26	0,83		0,24
20	1,99	3,30	2,45	7,69	1,40	1,65	0,56
30	1,60	0,38	0,20	4,47		1,04	0,25
40	1,58	1,13	0,83	4,26	0,84		0,26
50	8,63	1,68	0,88	5,12	1,90	0,51	0,57
Kavrulmuş							
1	1,48	0,09		2,62	0,35		0,20
10	1,21	0,20	0,08	3,90	0,42		0,09
20	1,61	0,27	0,10	3,27	0,58		0,13
30	3,00	0,52	0,20	6,74	1,06		0,26
40	1,39	0,21	0,09	4,06	0,53		0,13
50	1,65	0,51	0,14	3,66	0,83	0,26	0,19
Otoklavlanmış							
1	8,26	0,32	0,39	3,55	2,83		0,72
10							
20			0,12	4,94	0,47		
30	1,53	0,33	0,14	3,04	0,91	0,18	
40	1,02	0,12	0,09	1,65	0,57		0,07
50	1,50	0,33	0,15	3,54	0,46	0,12	0,41

EK G

Tablo G.1. Fındık unlarında depolama süresinde başlıca toplam yağ asidi konsantrasyonları

Yağ Asidi	Kavrulmamış			Kavrulmuş			Otoklavlanmış		
	Konsantrasyon (mg/100 g yağ)								
	1. gün	10. gün	50. gün	1. gün	10. gün	50. gün	1. gün	10. gün	50. gün
C14:0	49	39	65	43	37	52	38	37	36
C16:0	6946	7804	8212	7625	6673	8852	6963	7438	7469
C16:1	244	234	298	278	251	334	230	243	267
C17:0	58	73	77	70	72	95	62	70	73
C17:1	132	118	111	109	95	121	102	110	102
C18:0	2772	3064	3042	2867	2503	3130	2618	2863	2919
C18:1	88482	100785	100715	95724	84777	106080	87110	95061	94619
C18:2	14002	15660	15268	14622	13594	15680	13749	14913	14595
C18:3	177	168	152	156	130	152	144	156	143
C20:0	95	148	83	76	102	101	74	115	75
C20:1	201	240	206	198	182	203	179	216	148

EK H Fındık unlarında depolama başlangıcında ve sonunda elde edilen hekzanal ve oktanal kromatogramları

Kavrulmamış fındık unu depolama başlangıcı



Kavrulmamış fındık unu depolama sonu



Kavrulmuş fındık unu depolama başlangıcı



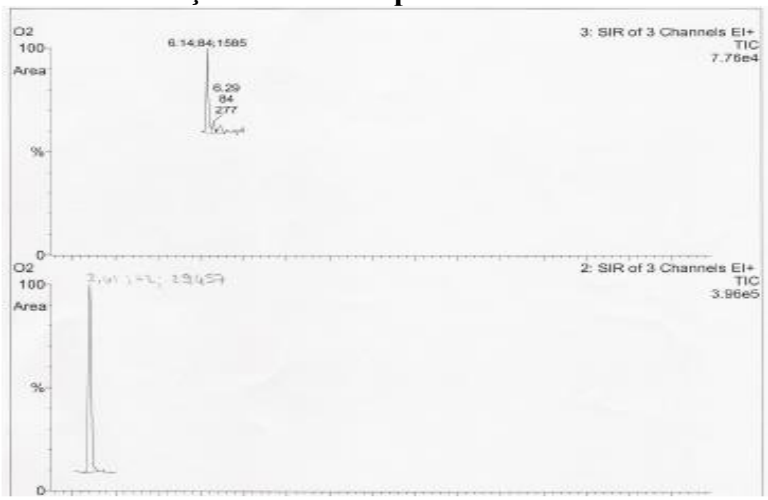
Kavrulmuş fındık unu depolama sonu



Otoklavlanmış fındık unu depolama başlangıcı



Otoklavlanmış fındık unu depolama sonu



EK I. Fındık unlarında lipoliz ve oksidasyon parametreleri arasındaki korelasyon katsayıları

KAVRULMAMIŞ

	Serbest yağ asidi	**Peroksit değeri**	**İndüksiyon süresi**
Serbest yağ asidi	1,000	0,360	-0,763**
Peroksit değeri	0,360	1,000	-0,113
İndüksiyon süresi	-0,763**	-0,113	1,000
C16:0	0,956**	0,315	-0,779**
C16:1	0,889**	0,225	-0,744**
C17:0	0,688*	0,145	-0,489
C17:1	0,941**	0,275	-0,736**
C18:0	0,945**	0,324	-0,752**
C18:1	0,945**	0,344	-0,779**
C18:2	0,935**	0,332	-0,781**
C18:3	0,742**	0,369	-0,620*
C20:0	0,602*	0,429	-0,600*
C20:1	0,411	0,607*	-0,223

** α= 0,01 için korelasyon önemlidir ; * α= 0,05 için korelasyon önemlidir (çift yönlü).

KAVRULMUŞ

	Serbest yağ asidi	Peroksit değeri	İndüksiyon süresi
Serbest yağ asidi	1,000	0,418	-0,794**
Peroksit değeri	0,418	1,000	-0,455
İndüksiyon süresi	-0,794**	-0,455	1,000
C16:0	0,916**	0,395	-0,627*
C16:1	0,686*	0,548	-0,349
C17:0	0,819**	0,149	-0,420
C17:1	0,883**	0,308	-0,555
C18:0	0,917**	0,367	-0,625*
C18:1	0,912**	0,401	-0,627*
C18:2	0,950**	0,448	-0,727**
C18:3	0,864**	0,364	-0,788**
C20:0	0,913**	0,405	-0,765**
C20:1	0,820**	0,238	-0,797**

** α= 0,01 için korelasyon önemlidir ; * α= 0,05 için korelasyon önemlidir (çift yönlü).

OTOKLAVLANMIŞ

	Serbest yağ asidi	Peroksit değeri	İndüksiyon süresi
Serbest yağ asidi	1,000	0,189	0,057
Peroksit değeri	0,189	1,000	-0,125
İndüksiyon süresi	0,057	-0,125	1,000
C16:0	0,387	0,152	0,237
C16:1	0,497	0,160	0,509
C17:0	0,235	0,333	0,298
C17:1	0,231	-0,010	0,412
C18:0	0,384	0,037	0,210
C18:1	0,448	0,500	-0,120
C18:2	0,385	0,514	-0,083
C18:3	0,313	-0,054	-0,482
C20:0	0,368	0,439	-0,700
C20:1	0,560	0,245	-0,292

** α= 0,01 için korelasyon önemlidir ; * α= 0,05 için korelasyon önemlidir (çift yönlü).

ÖZGEÇMİŞ

1980 yılında Malatya'da doğdu. Lise eğitimini 1998 yılında Yabancı Dil Ağırlıklı Kurtuluş Lisesi'nde tamamladı. 1998-2002 yılları arasında Ege Üniversitesi Gıda Mühendisliği bölümünde lisans eğitimi aldı. 2003 yılında İstanbul Teknik Üniversitesi Gıda Mühendisliği bölümünde yüksek lisans eğitimine başladı.