

FINDIK ÜRÜNLERİNDE ACILAŞMA VE ETKİLİ FAKTÖRLER

RANCIDITY IN HAZELNUT PRODUCTS AND INFLUENTIAL FACTORS

Şehriban ÇAM, Meral KILIÇ*

İstanbul Teknik Üniversitesi, Gıda Mühendisliği Bölümü, İstanbul

Geliş Tarihi: 06 Haziran 2007

ÖZET: Ülkemiz fındık üretiminde dünyada ilk sırada yer almaktadır. Fındık, iç fındık, kıyılmış, püre veya un halinde işlenmiş olarak satışa sunulmaktadır. Fındık yüksek yağ içeriği sebebiyle hidrolitik ve oksidatif acılaşmaya eğilimli bir gıda ürünüdür. İşlenmiş fındık ürünleri dokunun zedelenmesi sonucunda enzimlere ve oksijene açık bölgelerin artması sebebiyle daha dayanıksızdır. Fındıkta acılaşmaya, bileşiminde bulunan serbest yağ asitlerinin konsantrasyonu, enzimler, nem oranı, antioksidanlar, metaller, işleme ve depolama koşulları etki eder. Fındık ürünlerinde acılaşmanın önlenmesi ve raf ömrünün uzatılması için enzimlerin etkisiz hale getirilmesi, işleme ve depolama sırasında oksidasyonun önlenmesi gerekmektedir. Bunların gerçekleştirilebilmesi için acılaşmaya etki eden faktörler gözönünde bulundurulmalı ve kontrol altında tutulmalıdır.

Anahtar kelimeler: Fındık, acılaşma, oksidasyon, depolama, raf ömrü

ABSTRACT: Our country is in the first place in production of hazelnut in the world. Hazelnut is presented for sale as kernel or sliced, puree or meal. Hazelnut has a tendency for hydrolytic and oxidative rancidity because of its high oil content. Processed hazelnut products are more unstable due to increase in the sections open to enzymes and oxygen as a result of damaged structure. Rancidity in hazelnut is affected by the concentration of free fatty acids, moisture content, antioxidants and metals present in its composition and processing and storage conditions. Inactivation of enzymes, prevention of oxidation during processing and storage are required for prevention of rancidity and extension of shelf life in hazelnut products. The factors affecting rancidity should be considered and held under control to realize these.

Keywords: Hazelnut, rancidity, oxidation, storage, shelf life

GİRİŞ

Ülkemiz dünya fındık üretiminin yaklaşık olarak %70'ini sağlayan başlıca fındık üreticisidir. Fındık işlenerek iç fındık, beyazlatılmış (iç kabukları ısıtılarak uzaklaştırılmış) ve kavrulmuş fındık, kıyılmış fındık, fındık püresi ve fındık unu olarak satışa sunulmaktadır. Bu ürünler fındığı ham madde olarak kullanan çikolata, dondurma, bisküvi ve pastacılık sektörlerinde kullanılmaktadır. İç fındığın işlenmesi ihraç değerini artırmaktadır. Ancak fındık unu gibi işlenmiş ürünler dokunun zedelenmesi ve oksijene maruz kalan yüzey alanının artması sebebiyle depolama sırasında iç fındığa göre daha dayanıksızdır.

Fındığın yaklaşık %40-60'ını doymamış yağ asitlerince zengin bir yağ oluşturmaktadır. Bu nedenle hijyenik koşullarda üretilmiş fındığın uzun süre depolanabilmesi yağın dayanıklılığına bağlıdır. Fındık ve fındık ürünlerinde yağın acılaşması kaliteyi etkileyen başlıca bozulma türüdür. Yağın acılaşması hidrolitik ve oksidatif olmak üzere iki reaksiyon ile meydana gelmektedir. Hidrolitik acılaşma lipaz enziminin gliseritleri parçalayarak

*E-posta: meral.kilic@itu.edu.tr

ransit tattaki serbest yağ asitlerini açığa çıkarması sonucunda meydana gelmektedir. Oksidatif acılaşıma ise doymamış yağ asitlerinin oksidasyonu sonucunda ortaya çıkmaktadır. Fındıkta acılaşıma fındığın bileşiminde bulunan serbest yağ asitleri konsantrasyonu, enzimler, metaller ve nem oranı, işleme ve depolama koşulları etkide bulunmaktadır. Bu çalışmada, fındık ürünlerinde acılaşıma ve etkili faktörler incelenmiştir.

Fındıkta acılaşıma

Yağlarda acılaşıma hidrolitik ve oksidatif olmak üzere iki reaksiyon ile meydana gelmektedir. Hidrolitik acılaşıma lipaz varlığına bağlı olarak ortaya çıkarken, oksidatif acılaşıma oksijen varlığında meydana gelmekte ve ışık, metal iyonları ve enzimler tarafından katalizlenebilmektedir. Üç yıl boyunca oda sıcaklığında ve karanlıkta depolama sonucunda acılaşmış fındıklarda uçucu özellikte olan alkanal, 2-alkenal ve alkanolik asitler olmak üzere otuz dört adet bileşiğin oluştuğu bildirilmiştir (1). İzole edilen bileşikler arasında linoleik asidin oksidasyonu sonucu oluşan hekzanal ve oleik asidin oksidasyonu sonucu oluşan oktanalın yüksek konsantrasyonda bulunduğu ve depolama sonunda miktarlarının on kattan fazla arttığı bulunmuştur (1).

Hidrolitik acılaşıma: Hidrolitik acılaşıma lipaz enziminin su varlığında, gliseritleri parçalayarak serbest yağ asitlerini açığa çıkarması sonucunda ortaya çıkmaktadır. Yüksek sıcaklık (~190°C) uygulamaları da gliseritlerin parçalanmasına sebep olabilmektedir (2, 3). Açığa çıkan kısa zincirli yağ asitleri (C4-C12) acı tatlarıyla düşük konsantrasyonlarda bile algılanabilmektedir. Lipaz aktivitesi sonucunda açığa çıkan doymamış serbest yağ asitleri okside olarak oksidatif acılaşıma da sebep olabilmektedir. Yağların hidrolizi sonucu ortaya çıkan serbest yağ asitleri gliseritlerden daha hızlı okside olmaktadır (2).

Fındıkta acılaşımanın serbest yağ asidi konsantrasyonu oleik asit cinsinden %0,7'den yüksek olduğu zaman meydana geldiği bildirilmiştir (4). Taze fındıkta bulunabilecek serbest yağ asidi konsantrasyonunun %0,1-0,3 aralığında olduğu bildirilmiştir (5). Piemontese, Roman ve Akçakoca çeşidi fındıklarda depolamadan önce serbest yağ asidi miktarının genellikle %0,3'ten az olduğu bildirilmiştir (4).

Fındıkta lipaz enzimi meyvenin yüzeyinde bulunmaktadır ve fındığın olgunluğunun artması ile birlikte aktivitesi azalmaktadır (6). Tombul çeşidi fındıkta bulunan lipazın en uygun sıcaklığının 40°C-60°C arasında olduğu bulunmuş, en uygun pH'sının ise 4,5 ve 7,5 olduğu ve dolayısıyla isoenzim yapısında olduğu bildirilmiştir (7). Fındık lipazının orta zincirli yağ asitlerine uzun zincirli yağ asitlerinden daha hızlı etkide bulunduğu bildirilmiştir (4). Lipaz enzimi özellikle yapısı zedelenmiş veya işlenirken ezilmiş veya parçalanmış fındık ürünlerinde yağ ve enzim etkileşimi arttığından daha fazla etki göstermektedir (8). Silolarda depolanan fındıklarda statik basıncın 0,9 bar'dan yüksek olmasının fiziksel zarara ve raf ömründe azalmaya sebep olduğu bildirilmiştir (4). Yağların hidrolizi soğukta depolama, uygun şartlarda taşıma ve ambalajlama, sterilizasyon veya mikrodalga işlemi yoluyla azaltılabilmektedir (2, 9). Grosch ve arkadaşlarının (10) yaptığı bir çalışmada, kavurma sonucunda fındıktaki lipaz aktivitesinin %70-80 oranında azaldığı gözlenmiştir.

Keme ve ark. (4) azot altında depolanan fındıklarda serbest yağ asidi konsantrasyonunun artışının oksijen varlığında depolanan fındıklardan daha yüksek olduğunu bulmuşlardır. Bunu nem düzeyinin yüksekliği ve yağ asitlerinin oksidasyonda harcanmalarını ile açıklamışlardır. Negret çeşidi fındıkta kurutma sıcaklığının 30-80°C aralığında artışı ile birlikte yağ hidrolizinin arttığı gözlenmiş ve 60°C'in üzerindeki kurutma sıcaklıklarında, serbest yağ asidi konsantrasyonunun sınır değer olan %0,7 değerini aştığı bulunmuştur (11). Pauetet çeşidi fındıkta ise sıcaklık artışının yağların hidrolizini etkilemediği bildirilmiştir (11).

Oksidatif acılaşıma: Oksidatif acılaşıma oksijenin ester yapısında ve serbest olarak bulunan doymamış yağ asitleri ile reaksiyonu sonucu ortaya çıkmaktadır. Taze fındıkta bulunabilecek peroksit değeri 1,4 milieşdeğer O₂/kg fındık olarak bildirilmiştir (12). Hidroperoksitler dayanıklı bileşikler olmadığından depolama ve işleme sırasında peroksit değeri değişim göstermektedir (13, 14, 15).

Yağ oksidasyonunun hızı oksijen konsantrasyonu, sıcaklık, ışık, su aktivitesi, doymamış yağ asidi konsantrasyonu, yağ asitlerinin trigliserit molekülündeki pozisyonu, serbest doymamış yağ asidi konsantrasyonu, serbest yağ asidi cinsi, sterol varlığı, oksidatif enzim aktivitesi, prooksidan, doğal veya sentetik antioksidanların varlığı ve geçiş metalleri varlığından (demir, bakır, kobalt ve mangan gibi) etkilenmektedir (14, 16, 17).

Acılaşmış fındıklarda, oleik asidin parçalanması sonucu oluşan bileşikler egemendir (5). Bu bileşiklerden biri olan oktanalın algılama eşiği 0,04 ppm olarak bildirilmiştir (4). Linoleik asidin oksidasyonu sonucunda ise başlıca hekzanal oluşmaktadır.

Bir gıda ürününün oksidasyon dayanıklılığı, oksidasyon hızının artış gösterdiği indüksiyon süresi ile ifade edilebilmekte, dayanıklılık indüksiyon süresi ile doğru orantılı olarak değişmektedir. Fındıkta yağın indüksiyon süresi çeşide, yağ asidi bileşimine, fındığın yetiştiği bölgeye ve tarım tekniğine göre değişiklik göstermektedir (18) (Çizelge 1).

Çizelge 1. Fındık çeşitlerinde oksidasyon indüksiyon süresi

Çeşit	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 ^o
Montane (İspanya)	18,75 ^o
Piemont (İtalya)	22,25 ^o
Roman (İtalya)	18,5 ^o
Napolitan (İtalya)	16,25 ^o
Akçakoca (Türkiye)	16 ^d ; 25,5 ^o
Giresun (Türkiye)	21,15 ^o
Ordu (Türkiye)	16 ^d ; 22,25 ^o
Trabzon (Türkiye)	22,25 ^o
Whiteheart (Yeni Zelanda)	25,3 ^b
Barcelona (A.B.D.)	15,9 ^b
Butler (A.B.D.)	15,6 ^b
Ennis (A.B.D.)	18,6 ^b
Tonda di Giffoni (Avrupa)	17,9 ^b
Campanica (Avrupa)	18,7 ^b

^aRansimat testi 120°C'da yapılmıştır (19).

^bRansimat testi 110°C'da yapılmıştır (18).

^cRansimat testi 110°C'da yapılmıştır (5).

^dRansimat testi 110°C'da yapılmıştır (2).

Fındıkta acılaşmaya etki eden faktörler

Fındıkta acılaşma oluşumuna etki eden başlıca faktörler enzimler, serbest yağ asidi konsantrasyonu, nem düzeyi, antioksidan maddeler, metal iyonları ve işleme ve depolama koşullarıdır.

Enzimler: Acılaşma oluşumuna etki eden ve fındık çeşidine bağlı olarak bulunan başlıca enzimler lipaz, peroksidaz ve lipoksigenazdır (7, 12, 20). Lipaz ve peroksidazın fındığın depolama sırasında kalitesini olumsuz yönde etkilediği bildirilmiştir (12). Fındıkta bulunan esterazlar ise çok düşük miktarlardadır ve fındığın kalitesi üzerine etkileri azdır (4, 7). Fındıkta bulunan enzimler %60-70 bağıl nemde aktif olarak çalışmaktadır (4, 5).

Fındıkta bulunan enzimlerin aktivitesi, meyvenin olgunluğuna, çeşide, coğrafi orijine, iklime ve depolama koşullarına göre farklılık göstermektedir (8). İspanya, Tarragona'da yetiştirilen İtalyan ve Türk fındık çeşitlerinin incelendiği bir çalışmada çeşit farklılığının özellikle lipaz ve peroksidaz enzimlerinin aktivitesini önemli düzeyde etkilediği belirtilmiştir (12). En yüksek lipaz aktivitesi sırasıyla Tonda İtaliana, GLM ve Tombul çeşitlerinde

bulunurken, en düşük lipaz aktiviteleri ise Tonda Romana, Castanyera ve Sant Giovanni çeşidi fındıklarda gözlenmiştir. Lipaz aktivitesinde çeşit faktörü önemliyken, tarım yöntemi, coğrafik orijin ve yetiştirilen il önemsiz bulunmuştur (12). Esteraz ve lipoksigenaz aktivitesi tüm çeşitlerde düşük bulunurken, en düşük esteraz aktivitesi Tonda Giffoni ve Tombul çeşitlerinde gözlenmiştir. Tombul çeşidinde lipaz aktivitesi yüksekken, lipoksigenaz ve esteraz aktivitesi düşük bulunmuştur (12). İtalyan çeşitlerinde fenolaz enzimi aktivitesi düşükken, İspanyol ve Türk fındık çeşitlerinde yüksek bulunmuştur (5). Çoklu doymamış yağ asitleri konsantrasyonu ve lipoksigenaz enzimi aktivitesi diğer çeşitlere göre daha yüksek bulunan Barcelona ve Ennis çeşidi fındıkların raf ömürleri TGDLD çeşidi fındıktan daha kısa bulunmuştur (21).

Peroksidaz enzimi hidrojen peroksit veya organik peroksitlerin varlığında aromatik amin ve fenolik bileşikler okside etmektedir. Peroksidaz enzimi hidroperoksitlerin parçalanmasına sebep olarak ve serbest radikal oluşturarak oksidasyon mekanizmasının yayılma ve sona erme basamaklarını teşvik etmektedir (12). Grosch ve ark. (10) bazı çeşit fındıklarda peroksidaza rastlanmadığını bildirmiştir. Ancak Keme ve ark. (4), fındıkta bulunan yüksek nem ve peroksidaz enziminin acı polimerizasyon ürünlerinin oluşmasına sebep olabildiğini bildirmiştir. Hadorn ve ark. (5) ise peroksidaz enziminin aktivitesi ile fındıktaki kalite kayıpları arasında bir ilişki gözlenmediğini bulmuştur. Tombul çeşidi fındıkta peroksidazın maksimum aktivite gösterdiği sıcaklığın 40°C ve pH değerinin 4,5-4,7 arasında olduğu bildirilmiştir (7).

Lipoksigenaz enzimi, oksijen varlığında gliseritlerde ve serbest formda bulunan *cis,cis*-1,4-pentadien çift bağ yapısına sahip linoleik, linolenik ve araşidonik asit gibi yağ asitlerinden hidroperoksitlerin oluşumuna sebep olmaktadır (22). Ayrıca anaerobik bir ortamda bu yağ asitlerinden doğrudan veya ortamda bulunan yağ asidi hidroperoksitlerini parçalayarak serbest radikaller oluşturabilmektedir (22, 23). Lipoksigenaz enzimi 95°C'da 20 dakika ısıtma işlemi uygulanması ile etkisiz hale getirilirken 69°C'da 20 dakika ısıtma işleminin %70 oranında azalmasına sebep olmaktadır (21).

Yağ asidi konsantrasyonu: Fındıktaki yağ asitleri arasında en yüksek oranda doymamış yağ asitlerinden oleik asit ve onu izleyen linoleik asit bulunmaktadır (Çizelge 2). Oksidasyon hızını etkileyen önemli faktörlerden biri yağ asidi çeşididir. Yağ asitlerindeki çift bağ sayısı arttıkça oksidasyon hızı artmaktadır. Min ve Boff (3) oleat, linoleat ve linolenatın oksidasyon katsayılarının, otoksidasyon baz alındığında sırasıyla 1:12:25 olduğunu bildirmişlerdir. Yağ asitlerinin serbest halde olduklarında, ester yapısında bulunmalarına göre biraz daha hızlı okside oldukları bildirilmektedir (24).

Tombul çeşit fındıkta doymamış yağ asidi oranı yüksektir. Bu değer yüksek olması raf ömrünün kısa olabileceği anlamına gelmektedir (11, 23). İyot değeri yağların doymamışlık derecesini ifade etmekte ve oksidasyon dayanımının belirlenmesinde kullanılmaktadır. Türk fındık çeşitlerinden Mincane (Akçakoca), Yomra (Akçakoca ve Trabzon) ve Tombul (Giresun) çeşitlerinin Çakıldak (Ordu), Mincane (Trabzon) ve Kalınkara (Giresun ve Akçakoca) çeşitlerinden daha düşük iyot değerine sahip olduğu bildirilmiştir (25).

Yağlarda oksidasyon indüksiyon süresi ile linoleik asit konsantrasyonu arasında negatif bir korelasyon bulunmuştur (5, 11, 19). İtalyan ve Türk fındık çeşitleri 6 aydan fazla depolanacak ise indüksiyon sürelerinin 10 saatin üstünde olması gerektiği belirtilmiştir (4). Piemontese, Roman ve Akçakoca çeşit fındıkların linoleik asit miktarları karşılaştırıldığında en düşük linoleik aside sahip çeşit Piemontese, en yüksek linoleik aside sahip çeşit ise Roman'dır. Çoklu doymamış yağ asitleri ile oksidasyon dayanımı arasında ilişki bulunamayan çalışmalar da mevcuttur (26). Birçok çalışma oksidasyon dayanımı ve linoleik asit miktarları arasında bir ilişki varlığından söz etmekte ancak Savage ve ark. (18) yaptığı çalışmada böyle bir ilişki gözlenmemiş ancak Whiteheart çeşidi dışındaki fındıklar için çoklu doymamış yağ asitleri ile oksidatif dayanım arasında bir ilişki söz edilebileceğini belirtmiştir.

Nem: Gıdaların su aktivitesi yağ oksidasyonunu etkileyen başlıca faktörlerdendir (27). Yağ oksidasyonunu kontrol etmenin bir yolu da, kurutulmuş gıdaların tek sıra su tabakası değerine yakın su aktivitelerinde depolanmasıdır. Tek sıra su tabakası değerinde ortamdaki su bağlı sudur, taşıyıcı faz olarak görev yapamaz ve reaksiyon hızı azalır. Genel olarak tek sıra su tabakasının altındaki ve üstündeki su aktivitesi değerlerinde oksidasyon hızı artmaktadır. Hidroliz reaksiyonlarında ise tek sıra su tabakası değerinde en düşük hız

Çizelge 2. Farklı kaynaklara göre fındığın yağ asidi bileşimi

Yağ asidi	Kütlece (%)						
	Alaşalvar ve ark. (24)	Pershern ve ark. (21)		Savage ve ark. (18)		Bonvehi ve Coll (18)	
	Tombul	Barcelon	Ennis	Barcelo	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	75,80	81,10
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	iz	iz
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	-	-	-	-	-	-

görülmekte, bunun üzerindeki su aktivitesi değerlerinde hız artmaktadır. Mate ve ark. (28) fıstık ve cevizle yaptıkları bir çalışmada, oksidasyon hızını tek sıra su tabakası değerinden düşük su aktivitesi değerlerinin bu değerden daha yüksek su aktivitesi değerlerine göre daha fazla etkilediğini bulmuşlardır. Farklı çeşit fındıklarda tek sıra su tabakası değerinin farklı olacağı gözönünde bulundurulmalıdır.

Oksidasyon hızının 0,3-0,5 su aktivitesi aralığında en düşük olduğu bildirilmiştir (29). Negret ve Pautet çeşidi iç fındıklarda %3,8-4,8 nem içeriğinin 0,3-0,5 su aktivitesine karşılık geldiği ve bu aralıkta yağ oksidasyonu hızının düşük olduğu bildirilmiştir (11). Kabuklu fındıklarda ise bu nem içeriğine karşılık gelen su aktivitesi daha yüksek olduğundan oksidasyonun daha hızlı olduğu bulunmuştur (11).

Fındıkta depolama sırasında kalitenin korunması için nem düzeyinin %5'ten düşük olması gerektiği bildirilmiştir (4, 5). Bu nem fındık çeşidine göre değişmekle beraber yaklaşık olarak %70-75 bağıl neme karşılık gelmektedir. Bağıl nem %60-70 ve üzerinde olduğunda enzimlerin etkin olacağı, bağıl nem %70'ten fazla olduğunda ise küf gelişimi olacağı bildirilmiştir (5).

Antioksidanlar: Fındıkta bulunan tokoferol ve polifenoller oksidasyonu önleyen doğal antioksidanlardır (25). Fındık yağında çeşide bağlı olarak sızma zeytin yağından 2-3 kat daha fazla α -tokoferol bulunduğu bildirilmiştir (25). Fındıkta 43,45-552 mg/100g arasında toplam tokoferol bulunduğu bildirilmiştir (18, 25). Tokoferoller başlıca birincil doğal antioksidanlardan olup oksidasyon reaksiyonunda serbest radikallerle reaksiyona girerek hidroperoksitlerin oluşumunu engellemektedir, ancak tokoferol tükendiğinde hidroperoksit oluşumu hızlanmaktadır (27). Farklı fındık çeşitlerinde yapılan bir çalışmada tokoferol konsantrasyonu ve oksidasyon dayanımı arasında yüksek bir pozitif korelasyon gözlenmiştir (18, 21).

Fındık, yerfıstığı ve badem gibi yağlı meyvelerde de olduğu gibi fenolik maddelerce zengin bir iç zara sahiptir (30, 31, 32). Fındıktaki iç zar hakkında bir çalışma yapılmamıştır ancak diğer meyvelerde yapılmış çalışmalar mevcuttur. 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 (31). Yerfıstığında kavurma işleminin, nem oranının azalması, fenolik maddeler ve proteinlerde ısı işlemler sonucu meydana gelen değişimler ve Maillard reaksiyonu ürünlerinin oluşması ile antioksidan aktivite gösteren madde oranlarını %22 artırdığı gözlenmiştir (32). Isıl işlem uygulanmış ve 37°C'da 6 ay depolanmış badem ezmesinde oksidasyonun, ham maddede bulunan tokoferollerin ve ısı işleme ortaya çıkan Maillard reaksiyonu ürünlerinin antioksidan özellikleri sebebiyle ürün kalitesini önemli bir düzeyde etkilemediği bulunmuştur (33). Enzimatik olmayan esmerleşme reaksiyonu ürünlerinin antioksidan özellik gösterdikleri bilinmektedir (34).

Metaller: Gıdaların bileşiminde bulunan veya sonradan bulaşan geçiş metalleri (demir, bakır, manganez, kobalt ve nikel) serbest radikaller oluşturarak ve hidroperoksitlerin parçalanmasını katalizleyerek oksidasyon reaksiyonuna katkıda bulunmaktadır (2). Pauetet ve Negret çeşit fındıkların oksidasyon dayanımları karşılaştırıldığında, Negret çeşidinde bakır iyonlarının diğer çeşitlere göre daha yüksek oranda bulunmasının oksidasyon dayanıklılığını azalttığı sonucuna varılmıştır (11). Parcerisa ve ark. (35) de fındıkta oksidasyon dayanımı ile manganez ve bakır içeriği arasında negatif bir korelasyon olduğunu bildirmiştir.

İşleme koşulları: Fındıkta bulunan gizli çürük acılaşmayı hızlandırmaktadır. Fındığın kırılması, kavrulması, paketlenmesi gibi işlemlerin ve taşımanın uygun olmayan koşullarda yapılması ile yapısının zedelenmesi ile hidrolitik ve oksidatif acılaşma meydana gelebilmektedir (36).

Fındıkta kurutma işlemi 50-80°C aralığındaki sıcaklıklarda yapıldığında lipaz aktivitesinin arttığı bildirilmiştir (11). Kurutma sıcaklığı 50°C-80°C arasında olduğunda oksidasyona dayanıklılığın başlangıç değerine göre arttığı gözlenmiştir (11). Oksidasyona dayanıklılığın artışının Maillard reaksiyonu sonucu ortaya çıkan antioksidan aktiviteye sahip bileşiklerden kaynaklanabileceği belirtilmiştir (11).

Fındığın işlenmesinde kavurma başlıca işlemdir (37). Kavurma işlemi tat gelişiminden ziyade iç kabuğun ayrılması için yapıyorsa bu işlem beyazlatma adını almaktadır. Beyazlatma işlemi 100-120°C arasında 5-30 dakikada yapılabilmektedir. Isıl işlem süresi, fındığın nemine göre değişebilmektedir (38). Fındıkta tat, renk, doku ve görünüş özellikleri kavurma işlemi ile iyileştirilebilmektedir. Kavurma işlemi üründe istenen özelliklere göre 100-180°C arasında 5-60 dakika uygulanmaktadır. Kavurma işlemi fındıkta filberton (5-methyl-(E)-2-hepten-4-on, eşik değeri, 5 ng/kg yağ) adı verilen bileşiğin oluşmasına sebep olmaktadır. Isıl işlem görmemiş fındıklarda düşük miktarlarda (500-2000 µg/kg fındık) bulunan filberton bileşiğinin konsantrasyonunun kavurma işlemi ile %80 oranında arttığı bulunmuştur (39). Kavurma işlemi ile fındığın nemi %4-6'dan %1-3'e düşürülmekte, aynı zamanda enzimlerin ve istenmeyen mikroorganizmaların etkisiz hale getirilmelerine, toksik madde ve fındık proteini allerjenlerinin azalmasına sebep olmaktadır (36, 40).

Kavrulmuş fındıkta depolama sırasında peroksit değerinin sınır değere ulaştığı ve sürekli bir dalgalanma gösterdiği bulunmuş ancak işlem görmemiş, iç zara sahip iç fındıklarda 16 hafta depolama boyunca peroksit değerinin önemli bir değişim göstermediği bulunmuştur (10). Benzer sonuçlar yer fıstıkları için de bulunmuştur (16).

Kavurma sıcaklık ve süresinin artışı Akçakoca çeşidi fındıkta peroksit değerinin düşmesine ve serbest yağ asidi konsantrasyonunun artmasına sebep olurken, Giresun çeşidi fındıkta 158°C'nin altındaki kavurma sıcaklıklarında peroksit değerinin düştüğü ancak 158°C'ın üstündeki kavurma sıcaklıkları peroksit değerinin dikkate değer bir şekilde bildirilmiştir (15). Kavurma sıcaklık ve süresinin artışının Giresun çeşidi fındıkta serbest yağ asidi konsantrasyonunun azalmasına sebep olduğu bulunmuştur (15).

Yüksek sıcaklıkta uzun süreli kavurma işlemi acılaşma reaksiyonlarını hızlandırmaktadır. Ancak kavurma işlemi ürün neminin tek sıra su tabakası değerine düşmesine sebep olabilmekte ve işlem sırasında Maillard reaksiyonu meydana gelebilmektedir (41). Ürün neminin tek sıra su tabakası değerine düşmesi ve antioksidan özellikli Maillard reaksiyon bileşiklerinin oluşması ile ürünün oksidasyona daha dayanıklı hale geldiği bildirilmiştir (17, 39).

Badem ile yapılan bir çalışmada, esmerleşme reaksiyonu sonucunda yağda çözünebilen, antioksidan etkili karbonil bileşiklerinin ortaya çıkmasının ve bu bileşiklerin peroksit radikalleri ile reaksiyona girmesinin peroksit değerinde düşüşe sebep olduğu sonucuna varılmıştır (41). Esmerleşme reaksiyonu ürünlerinden antioksidan özellik gösterenlerin yüksek moleküler ağırlıklı melanoidinler değil ambalajın hava boşluğunda bulunan uçucu bileşikler olduğu belirtilmiştir (41). Esmerleşme reaksiyonu sonucu oluşan uçucu bileşiklerin antioksidan mekanizması yapılarıyla ilişkilendirilmekte, şelat yapma özelliği, hidrojen verici veya elektron kapanı olarak davranması bu mekanizmanın temelini oluşturduğu bildirilmektedir (41). Ayrıca bu bileşiklerin ambalajda oksijenin yerini alarak oksidasyonu azaltırken, ürünün aromasını da artırdıkları belirtilmiştir (41).

Depolama koşulları: Fındıkların kabuklu olarak depolanması sırasında kabukların oksijen bariyeri olarak görev yaptığı ve kabuklu fındıkların iç fındıklara göre daha az okside olduğu gözlenmiştir (11, 17). Kavrulmuş fındıkta çikolata ile kaplama işleminin otoksidasyonu önemli bir düzeyde azalttığı bildirilmiştir (11). Otoksidasyon reaksiyonu düşük aktivasyon enerjisi sebebiyle, soğukta depolama ile önlenememektedir (2, 42). Ortam koşullarında depolanan fındıklarda uçucu alkanallar, 2-alkenaller ve alkanoik asitlerde artış gözlenmiştir (1). Fındıkta hekzanal ve oktanal konsantrasyonlarının 3 yıl depolama sonunda 10 kattan fazla arttığı bulunmuştur (1). Depolama sonucunda yağ asidi konsantrasyonu ve iyot değeri de azalmıştır (1).

Oksijen varlığı yağ oksidasyonunu etkileyen en önemli çevresel faktördür. Yağların oksidasyonu oksijen yokluğunda daha yavaş olmaktadır. Sıcaklık artışının oksidasyon hızını artırdığı bildirilmektedir (2). Ancak oksijen yokluğunda oda sıcaklığında bile otoksidasyon hızlı gelişmemektedir. (4). Azot altında ve oda sıcaklığında depolanan fındıklarda oksijen miktarının toplam atmosferin %0,5'ini geçmemesi gerektiği bildirilmiştir. Oksijen miktarı %0,5 değerini aştığında fındıkta otoksidatif değişimlerin arttığı ve raf ömrünün kıaldığı bildirilmiştir (4). 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 bildirilmiştir (20).

Fındıkta kalitenin korunması için depolama sırasında sıcaklığın 5-10°C ve bağıl nemin %50-60 arasında olması tavsiye edilmiştir (4, 5). Azot altında depolama yapıldığında oda sıcaklığında da (18-25°C) kalite korunabilmektedir, ancak enzimatik aktivitenin azaltılması için ürün neminin %5'ten düşük olması tavsiye edilmiştir (4).

SONUÇ

Fındık ülkemizin dünyada önde geldiği tarım ürünlerinden birisidir. Fındığın işlenmesi ile ekonomik değeri artmaktadır. Ancak fındığın işlenmesi sonucunda elde edilen ürünlerde acılaşma oluşumu hızlanmakta ve ürünün kalitesi düşmektedir. Bu tür ürünlerin işlenmesi ve depolanması sırasında hidrolitik ve oksidatif acılaşmaya etki eden faktörlerin kontrol altında tutulması ürün dayanıklılığını artıracaktır. Bu faktörler arasında kontrol edilebilecek olan enzimler, işleme ve depolama koşulları ön plana çıkmaktadır. Acılaşmaya katkıda bulunan enzimlerin etkisiz hale getirilmesi ile hidrolitik acılaşma önlenmektedir. Ancak bu işlem sırasında yüksek sıcaklıklara maruz kalma süresi kısıtlanmalıdır. Yüksek sıcaklıklar enzimleri etkisiz hale getirirken oksidasyonu hızlandırmaktadır. Oksidatif acılaşma ise nem düzeyinin düşük tutulması, ürünün yapısının zedelenmemesi ve ürünle oksijenin temasının azaltılması ile kontrol edilebilmektedir. Vakum veya azot altında, oksijen ve su buharı geçirgenliği düşük bir materyal ile ambalajlama ile ürünün raf ömrünün uzatılması mümkün olabilmektedir.

KAYNAKLAR

1. Kinderlerer JL, Johnson S. 1992. Rancidity in Hazelnuts due to Volatile Aliphatic Aldehydes. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 58(1):89-93.
2. Allen JC, Hamilton RJ. 1989. *Rancidity in Foods*, 2. baskı, s. 7, Elsevier Applied Science, London.
3. Min DB, Boff JM. 2002. Lipid Oxidation of Edible Oil. In *Food Lipids Chemistry, Nutrition and Biotechnology*, Akoh, CC, Min DB (Ed.), 2. baskı, pp. 335-363, Marcel Dekker, Inc., New York.

4. Keme T, Messerli M, Shejbal J, Vitali F. 1983. The storage of hazelnuts at room temperature under nitrogen (II). *Review for Chocolate-Confectionery and Bakery*, 8(2):15-24.
5. Hadorn H, Keme T, Kleinert J, Zürcher K. 1977. The behaviour of hazelnuts under different storage conditions. *CCB Review for Chocolate Confectionery and Bakery*, 2(2):16, 25-28, 30, 32-39.
6. Keme T, Messerli M. 1976. Detection of topography of enzymes in hazelnuts. *CCB Review for Chocolate, Confectionery and Bakery*, 1(4):7-8.
7. Seyhan F, Tijssens LMM, Evranuz O. 2002. Modelling temperature and pH dependence of lipase and peroxidase activity in Turkish hazelnuts. *Journal of Food Engineering*, 52:387-395.
8. Seyhan FG. 2001. Properties of thermal inactivation kinetics of lipase and peroxidase from hazelnuts in relation to naturel hazelnut meal stability. İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı Doktora Tezi, İstanbul.
9. Mukherjee KD, Hills MJ. 1994. Lipases from plants. In *Lipases: Their Structure, Biochemistry and Application*, pp. 49-75, Cambridge University Press.
10. Grosch W, Laskawy G, Senser F. 1983. Storage stability of roasted hazelnuts. *Review for Chocolate-Confectionery and Bakery*, 8(3):21-23.
11. Lopez A, Pique MT, Boatella J, Parcerisa J, Romero A, Ferran A, Garcia J. 1997. Influence of drying conditions on the hazelnut quality I. Lipid oxidation. *Drying Technology*, 15(3/4): 979-988.
12. Bonvehi JS, Rosua NS. 1996. Enzymatic activities in the varieties of hazelnuts (*Corylus avellana* L.) grown in Tarragona, Spain. *Food Chemistry*, 56(1):39-44.
13. Patterson HBW. 1985. *Handling and Storage of Oilseeds, Oils, Fats and Meal*, Elsevier Applied Science, 394 s, London.
14. Hamm W, Hamilton RJ. 1999. *Edible Oil Processing*. Sheffield Academic Press, 281 s, Sheffield, England.
15. Özdemir M, Açıkturk F, Yıldız M, Biringen G, Gürcan T, Löker M. 2001. Effect of roasting on some nutrients of hazelnut (*Corylus avellana* L.). *Food Chemistry*, 73:185-190.
16. Angelo AJS, Kuck JC, Ory RL. 1979. Role of lipoxygenase and lipid oxidation in quality of oilseeds. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 27(2):229-234.
17. Garcia-Pascual P, Mateos M, Carbonell V, Salazar DM. 2003. Influence of storage conditions on the quality of shelled and roasted almonds. *Biosystems Engineering*, 84(2):201-209.
18. Savage GP, McNeil DL, Dutta PC. 1997. Lipid composition and oxidative stability of oils in hazelnuts (*Corylus avellana* L.) grown in New Zealand. *Journal of American Oil Chemist Society*, 74(6):755-759.
19. Bonvehi JS, Coll FV. 1993. Oil content, stability and fatty acid composition of the main varieties of Catalonian hazelnuts (*Corylus avellana* L.). *Food Chemistry*, 48:237-241.
20. Özdemir M. 1998. Factors influencing shelf life of hazelnut. *Gıda Teknolojisi*, 3(3):66-71.
21. Pershern AS, Brene WM, Lulai EC. 1995. Analysis of factors influencing lipid oxidation in hazelnuts (*Corylus* spp.). *Journal of Food Processing and Preservation*, 19:9-26
22. Wong DWS. 1989. *Mechanism and Theory in Food Chemistry*. s. 199-206, Van Nostrand Reinhold, New York, A.B.D.
23. Robinson DS, Eskin NAM. 1991. *Oxidative Enzymes in Foods*, Elsevier Applied Science, 314 s, London.
24. Nawar WW. 1996. Lipids. In *Food Chemistry*, Fennema OR (Ed.), 3. Baskı, s. 225-319, Marcel Dekker, Inc., New York.
25. Alaşalvar C, Shahidi F, Ohshima T, Wanasundara U, Yurttaş HC, Liyanapathirana CM, Rodrigues FB. 2003. Turkish Tombul hazelnut (*Corylus avellana* L.). 2. Lipid characteristics and oxidative stability. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 51:3797-3805.
26. Kaijser A, Dutta P, Savage G. 2000. Oxidative stability and lipid composition of macadamia nuts grown in New Zealand. *Food Chemistry*, 71:67-70.
27. Karel M. 1992. Kinetics of lipid oxidation. In *Physical Chemistry of Foods*, s. 651-667, Marcel Dekker, Inc., New York.
28. Mate JI, Saltveit ME, Krochta JM. 1996. Peanut and walnut rancidity: effect of oxygen concentration and relative humidity. *Journal of Food Science*, 61(2):465-468.
29. Troller JA. 1989. Water activity and food quality. In *Water and Food Quality*. T. M. Hardman (ed.), s. 1-31, Elsevier Applied Science, New York.
30. Evranuz EÖ. 2000. Effect of H₂O₂ 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.
31. Yu, J., Ahmedna, M. ve Göktepe, İ. 2005. Effects of processing methods and extraction solvents on concentration and antioxidant activity of peanut skin phenolics, *Food Chemistry*, 90, 199-206.
32. Talcott ST, Passeretti S, Duncan CE, Gorbet DW. 2005. Polyphenolic content and sensory properties of normal and high oleic acid peanuts. *Food Chemistry*, 90:379-388.

33. Baiano A, Del Nobile MA. 2005. Shelf life extension of almond paste pastries. *Journal of Food Engineering*, 66:487-495.
34. Reische, DW, Lillard, DA, Eitenmiller, RR. 2002. Antioxidants. In *Food Lipids Chemistry, Nutrition and Biotechnology*, Akoh, CC, Min DB (Ed.), 2. baskı, s. 489-516, Marcel Dekker, Inc., New York.
35. Parcerisa J, Rafecas M, Castellote AI, Codony R, Farrà A, Garcia J, Gonzalez C, López A, Romero A, Boatella J. 1995. Influence of variety and geographical origin on the lipid fraction of hazelnuts (*Corylus avellana* L.) from Spain: (III) Oil stability, tocopherol content and some mineral contents (Mn, Fe, Cu). *Food Chemistry*, 53:71-74.
36. Özdemir M. 1997. Critical evaluation of properties of Turkish hazelnuts. *Gıda Teknolojisi*, 10:1-9.
37. Demir AD, Celayeta JMF, Cronin K, Abodayeh K. 2002. Modelling of kinetics of colour change in hazelnuts during air roasting. *Journal of Food Engineering*, 55:283-292.
38. 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.
39. Pfnuer P, Matsui T, Grosch W, Guth H, Hofmann T, 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
40. Demir AD, Baucour P, Cronin K, Abodayeh K. 2003. Analysis of temperature variability during the thermal processing of hazelnuts. *International Innovative Food Science and Emerging Technologies*, 4:69-84.
41. Severini C, Gomes T, De Pilli T, Romani S, 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.
42. Maskan M, Karataş Ş. 1992. Storage stability of whole-split pistachio nuts (*Pistachia vera* L.) at various conditions. *Food Chemistry*, 66:227-233.