

YAĞLI TOHURLARDA LİPİD OKSİDASYONU: ETKİLİ FAKTÖRLER VE ÖLÇÜM YÖNTEMLERİ

LIPID OXIDATION IN OIL SEED: EFFECTIVE FACTORS AND MEASUREMENT METHODS

Beraat ÖZÇELİK, Özgül EVRANUZ

Istanbul Teknik Üniversitesi, Kimya Metalurji Fakültesi Gıda Mühendisliği, İSTANBUL

ÖZET: Bu çalışmada yağ içeriği yüksek gıdalarda kötü tat ve aroma oluşumuna neden olan lipid oksidasyonuna, su aktivitesi, sıcaklık, metaller, enzimler, ışık ve öğütme ile çeşitli antioksidantların etkileri özellikle yağlı tohumlar açısından incelenmiştir. Çeşitli ürünler ve gıdalarda lipid oksidasyonu için kullanılan ölçüm yöntemleri ayrıca özetlenmiştir.

ABSTRACT: In this study, the effects of water activity, temperature, metals, enzymes, light and grinding on lipid oxidation of foods which cause off flavor in foods are reviewed with special emphasis on oil seeds. Methods for the measurement of lipid oxidation in foods and food products are summarized.

GİRİŞ

Lipid oksidasyonu çoklu doymamış yağlarda çeşitli katalizörlerin etkisiyle oluşan oktet açıklarına oksijenin bağlanmasıyla kendi kendisini katalizleyerek devam eden bir kimyasal reaksiyon zinciridir. Bu olay sonucu esansiyel yağ asitlerinin bozulmasıyla, gıdalarda acılaşıma (ransidite) olarak da bilinen kötü tad, koku ve aroma oluşmakta, gıda maddesinin besin değeri olumsuz yönde etkilenmektedir (LEUNG, 1987; KAREL ve YONG, 1981; URI, 1973; ÜNAL ve NERGİS, 1986).

Lipid oksidasyonunun başlama, yayılma, dallanma ve terminasyon olarak isimlendirilen dört aşamada gerçekleştiği belirtilmektedir (LEUNG, 1987; BERGER, 1971). Yayılma basamağında görülen hidroperoksit formasyonu, dallanmada monomoleküler ve bimoleküler bozunmaya dönüşmektedir. Terminasyonda ise stabil radikal oluşumu söz konusudur. Hidroperoksitlerin parçalanmalarıyla aldehitler, ketonlar, alkoller, hidrokarbonlar ve diğer ürünler oluşur. Lipid oksidasyon ürünlerinin; proteinler, enzimler gibi diğer gıda bileşenleriyle reaksiyonu gıda maddesinin besin değerinde de azalmaya neden olmaktadır (LEUNG, 1987).

Gıda maddeleri pekçok bileşenden oluşan bir matriks olup, çok farklı etkenlerin aynı anda etkilendikleri ortamlarda bulunurlar. Gıdalarda acılaşıma neden olan reaksiyonların hızını etkileyen etkenler gıda maddesinin nemli (veya su aktivitesi), bileşiminde bulunan enzimler, metaller, antioksidantlar ve içinde bulunduğu ortamın sıcaklığı ile ışıktır. Genel olarak bu etkenler gıda maddesini aynı anda etkilemekte olduğundan birbirinden ayırmak güçtür. Bu derleme yazısında gıdalarda acılaşıma neden olan etmenler ayrı ayrı incelenmiş ve lipid oksidasyonu ölçüm yöntemlerine değinilmiştir.

LİPİD OKSİDASYONUNA NEDEN OLAN ETKENLER

Su aktivitesi

Proteinlerin çapraz bağlanmaları, enzim inaktivasyonu, amino asit degradasyonu, proteinlerde serbest radikal oluşumu ve floresan pigmentlerinin oluşumu gibi lipid oksidasyonunun başlattığı pekçok reaksiyon su aktivitesinden etkilenmektedir. Gıda maddeleri sahip oldukları nem düzeyine göre yüksek, orta ve düşük nemli gıdalar olarak sınıflandırılırlar. Yüksek nemli gıdalarda ($a_w > 0.85$) mikrobiyal aktivite çok fazla olduğundan lipid oksidasyonu önemli bir sorun yaratmamaktadır. Örneğin sütte mikrobiyolojik bozulma tokoferollerin önlediği oksidasyon reaksiyonuna kıyasla daha hızlı olduğundan öncelikle mikrobiyal faaliyetlerin durdurulmasına çalışılmaktadır (LABUZA, 1982).

Orta nemli gıdalarda (0.65-0.85 a_w) lipid oksidasyon hızı fazladır. 38°C civarında hiçbir orta nemli ürün vakum paketlenme veya antioksidant ilavesiyle dahi 60 günlük raf ömrünü geçememiştir. Oksidasyondan azot gazıyla korunan gıdalarda ise kararma reaksiyonu dayanma süresini sınırlamaktadır. (CHOU ve ark., 1973; WALETZKO ve LABUZA, 1976; LABUZA ve ark., 1972; LABUZA ve HEIDELBAUGH, 1971).

Lipid oksidasyonunun en fazla problem yarattığı ürünler düşük nemli ve yüksek oranda doymamış yağ içeren yağlı tohumlar, çerez türü gıdalar ve patates cipsleri gibi kızartılmış ürünlerdir. Yapılan çalışmalarda nem içeriği düşük gıdalarda lipoksigenazın teşvik ettiği oksidasyonun artan a_w ile arttığı bununla birlikte çok düşük a_w 'lerde bile enzimatik oksijenasyonun yeterli miktarlarda gerçekleştiği ve otoksidasyondan hızlı olduğu belirtilmektedir (LABUZA ve ark. 1972).

Çerez türü gıdalar yüksek sıcaklıklara maruz kaldıklarından enzimatik aktivite söz konusu olamamaktadır, bununla birlikte son ürünün a_w 'sinin ve depolama sıcaklığının düşük tutulması gerekmektedir. Bu ürünlerde lipid oksidasyonu gerçekleşme olasılığı içerdikleri doymamış yağ asitleri miktarına göre de değişmektedir (THROLLER ve CHRISTIAN 1978).

Genel olarak, düşük nemli gıdalarda $a_w < 0.1$ 'den düşük olduğu zaman lipid oksidasyon hızı yüksektir. 0.1-0.2 a_w 'lerde suyun artmasıyla dokudaki oksijen çıkmakta, reaksiyonu katalizleyen metaller hidrate olmakta ve yağ-su ara yüzeyinde oluşan hidroperoksitlere hidrojen bağlanarak hidroperoksit sayısında azalma olmaktadır (LABUZA, 1982). 0.2-0.6 arasındaki a_w 'lerde metaller, şelat yapan ajanlar ve antioksidantlar suda çözüldüğünden, metallerin bağlandığı ve antioksidantların etkin hale geçerek lipid oksidasyonunu yavaşlattığı belirtilmektedir. $a_w > 0.6$ olduğu zaman oksidasyon hızı tekrar artmaya başlar. Buna neden olarak proteinler gibi makro moleküllerin şişerek peroksitlerin birleşebileceği katalitik yüzeyler oluşturması ve giderek artan su miktarının kataliz mobilitesini artırması gösterilmiştir (LEUNG, 1987; KAREL ve YONG., 1981).

Sıcaklık

Sıcaklığın yağ oksidasyonuna etkileri daha çok alkil peroksitlerin parçalanmalarında yani "yayılma" aşamasında görülmekte, açığa çıkan serbest yağ asitleri (FFA), reaksiyonu trigliseritlerden daha çok hızlandırarak biyokatalizör görevi görmektedirler. Sonuç olarak doymamış/doymuş yağ asitleri oranında değişme gözlenir (TAPPEL ve ark., 1957).

Sıcaklığın diğer bir fonksiyonu da, konsantrasyona bağlı olarak proksidant veya antioksidant etki yapabilen suyu uçurmasıdır (ANGELO ve ark., 1975a). Yüksek sıcaklığa maruz bırakılan gıdalarda su triaçiğliseroller ile reaksiyona girerek oksidasyonu göreceli olarak hızlandırır (BUENDIA ve D'APPALONIA., 1986). Sabit sıcaklıkta yapılan bir çalışmada, nem oranı yüksek olan örnekleri FFA değerleri daha yüksek bulunurken (ROBERTSON ve ark., 1984); örneklerdeki nem oranının sabit tutulduğu çalışmalarda ise en yüksek sıcaklıkta depolanan örneklerin en yüksek FFA değerine sahip olduğu görülmüştür (HUNTER ve ark., 1951).

Sıcaklık artışı farklı nem düzeylerine karşılık gelen FFA değerlerinde genel bir artışa da neden olur (CRUZ ve ark., 1966). Fıstık, ceviz gibi yüksek oranda yağ içeren ürünlerde, enzim inaktivasyonu için yapılan fırınlama işleminin, pirinç gibi kuru ürünlerde "hafif kaynatmanın" oksidasyonu hızlandırdığı belirtilmektedir. Bunun nedeni olarak yağın ısı etkisiyle yüzeyde toplanarak hava oksijeni ile direkt temasa geçmesi ve gıdadaki doğal antioksidantların zarar görmesi gösterilmiştir (ANGELO ve ORY, 1975c; SOWBHAGYA ve BHATTACHARYA, 1976; BUENDIA ve D'APPALONIA, 1986).

Sıcaklığın etkilerini enzim inaktivasyonu, nem, ışık ve öğütmenin etkilerinden ayırtmak imkansızdır. Hafif ısıtmanın; öğütmenin ve ışığa maruz kalmanın neden olduğu oksidasyonu önlediği görülmüştür (SOWBHAGYA ve BHATTACHARYA, 1976).

Metaller

Metaller proses aşamasında bulaşabileceği gibi gıdanın içerisinde de doğal olarak bulunabilmektedirler. Doğal olarak bulunan metallerde örnek olarak et miyoglobinindeki Fe, bitki klorofilindeki Mg gösterilebilir. Geçiş metalleri, sıcaklığın etkisinden farklı olarak hidroperoksitlerin bozunması ile oluşan ikincil ürünlerin oluşumunu katalize talize ettiklerinden "sekonder katalizör" adını alırlar (ÜNAL ve NERGİS, 1986).

Metal iyonlarının substrattan bir elektron alarak veya vererek zincir reaksiyonları başlattıkları veya serbest radikal oluşturdukları belirtilmektedir. 7 metal baz alınarak yapılan çalışmada katalitik etkide büyüklük sıralamasının; $Cu > Mn > Fe > Cr > Ni > Zn > Al$ olduğu belirtilmektedir (ÜNAL ve ark., 1986).

Serbest metaller suyun dilüsyon etkisine duyarlıdır. Düşük su aktivitelerinde metal hidratasyonu nedeniyle antioksidant etki söz konusudur. Ayrıca su metallerle görülmeyen hidroksitleri de oluşturur (ANGELO ve ark., 1979; QUAST ve KAREL, 1972). Nem miktarı arttıkça, su çözgen aktivitesini artırarak, katalizörleri çözer ve oksidasyonu teşvik eder. Kapiler bölgede ise metallerin çözünürlüğü; hidratasyonu gölgeleyecek düzeydedir. Yüksek nemde katalitik etkinin önlenmesi (1) şelat yapıcı veya hidroksit yapıcı maddelerle veya (2) oksijenin bir yolla dışarı çıkarılması ile sağlanabilir. Katalitik etki, katalizörün cinsine, hidratasyon gücüne ve nemlenme düzeyine göre değişmektedir (LABUZA ve ark., 1971, MIZUSHIMA ve ark., 1979).

Enzimler

Lipid oksidasyonunu katalizleyen enzimlerin başında lipoksidaz ve peroksidaz enzimleri gelmektedir (PATTEE ve ark., 1982). Lezzet ve koku gelişimi için yapılan yüksek sıcaklıktaki fırınlama işleminden sonra her iki enzim de zarar görmektedir (ANGELO ve ark., 1979; SCHWIMMER, 1980; ANGELO ve ORY, 1975a). Isıl işleminin uygulanmadığı durumlarda ise depolama süresinin artmasıyla lipaz enziminin aktivitesi bir müddet arttıktan sonra stabil hale gelmektedir (VERLAG, 1976a,b).

Işık ve öğütme

Işık lipid oksidasyonu üzerine gıdanın işlenmesi aşamasından çok, depolama sırasında ve hızlandırıcı yönde etkili olmaktadır (BERGER, 1971; SOWBHAGYA ve BHATTCHARYA., 1976; BUENDIA ve D'APPALONIA, 1986; YEN ve SHYU, 1989). Genellikle floresans ışığı, tungsten lambası veya gün ışığından daha fazla katalitik etki yapmaktaysa da (BERGER, 1971), bu etki üründen ürüne farklılık gösterir. Örneğin patates cipslerinde üç ışık kaynağının da hemen hemen aynı katalitik etkiye sahip olduğu belirtilmiştir (QUAST ve KAREL, 1972). Ceviz gibi kabuklu ürünlerde kabuklu muhafaza ile oksidasyon önlenilmekte (LOWE ve ark., 1961), pirinç gibi ürünlerde öğütmenin oksidasyonu hızlandırıcı yönde önemli etkisi olmaktadır. SOWBHAGYA ve ark., 1991).

Antioksidantlar

Katalizör olarak görev yapan pekçok faktörün yanısıra, gerek gıdada doğal olarak bulunan gerekse dışarıdan eklenebilen antioksidantların lipid oksidasyonunu önleyici etkileri vardır. Askorbik asit (UEDA ve ark., 1985), klorofil ve klorofil türevleri (ENDO ve ark., 1985), mısır proteini; zein (WANG ve ark., 1991) ve buğday guluteini (IWAMI, 1987), soya proteini, ovalbumin, "Maillard reaksiyonu"nda oluşan indirgen ara ürünler ve tokoferoller (LEUNG, 1987) doğal antioksidantlardır. Doğal antioksidantların etkileri buldukları ortamın su aktivitelerinden proksidant etkiye de dönüşebilmektedir. Askorbik asit, oksidasyon başlangıcında eklenmesi ve ortamda %4 nem bulunması durumunda antioksidant etki yaparken; %17 gibi yüksek nemlerde hızlandırıcı etki yaptığı bilinmektedir. Askorbik asit, oksidasyonun başlangıcında oluşan ara ürünlerde reaksiyona girerek oksidasyonu yavaşlattığı halde; maksimum peroksit değerine ulaşıldığında etkili olamamaktadır. Bu nedenle askorbik asitin otoksidasyonun ancak ilk basamağındaki ara ürünlerle reaksiyona girecek şekilde eklenmesi uygundur (UEDA ve ark., 1985).

Hematik bileşenler proksidant etki göstermelerine rağmen klorofil ve türevleri de hidrojen donörü olarak zincir reaksiyonları kırıp, antioksidant etki yapmaktadırlar (ENDO ve ark., 1985).

Proteinlerin antioksidant etkisinin model sistemlerde α -tokoferol ilavesi ile değiştiği, bunun proteinlerden çok proteinlere bulaşmış olan tokoferollerden kaynaklandığı belirtilmektedir. Yüksek a_w proteinlerin antioksidant etkilerinde artışa neden olabildiği gibi (WANG ve ark., 1991), proteinlerin kendi yapılarında bozulmaya neden olmakta, çapraz bağlanma, enzim aktivite aybı ve çözünememe gibi özelliklerde artış olmaktadır (FUNES ve ark., 1980).

Gıdaya dışarıdan eklenen antioksidantlar ise EDTA, BHA (Butillenmiş hidroksianisol), BHT (Bütillenmiş hidroksi toluen), TBHQ (tersiyer butil hidrokinon), NDGA (nordihidroguayretetik asit), askorbil palmitat, sitrik asit, OG (oktil gallat) BERGER, 1971) gibidir. Bu antioksidantlar da nem içeriğinin değişmesiyle farklı etki gösterirler EDTA'nın nem içeriğinin artmasıyla antioksidant etkisini arttırdığı bilinmektedir (TJHIO ve ark., 1969).

Yağ oksidasyonunun önlenerek gıdaların stabilitesinin korunmasında antioksidant kullanımının yanısıra azot gazı altında uygun materyallerle ambalajlama da önemlidir. Şam fıstığında EDTA, sitrik asit dilüsyonu gibi şelat yapıcılar ile metalloproteinlerin katalitik enzimleri, TBHQ solüsyonu içine daldırma ile toplam karbonil miktarında azalma görülmüştür (ANGELO ve ark., 1975d; HOOVER ve PAINTER, 1979; HOOVER ve NATHAN, 1980; 1981). Ayrıca TBHQ, propilen glikol, sitrik asit karışımı (20:70:10), tuzlu kabuklu fıstıklarda TBHQ, BHT, BHA, PG (Propil Gallat) karışımları kullanılabilir. (HOOVER ve NATHAN, 1979; SHEWFELT ve YOUNG, 1977). Cevizde BHA-BHT antioksidant karışımının ürün yüzeyine püskürtülmesi suretiyle kullanımının BHA-PG karışımlarından daha uygun olduğu oksijen absorpsiyonu ölçülmek suretiyle belirlenmiştir (SWARTHOUT ve ark. 1958). Çerez türü gıdalarda ise BHA, BHT, TBHQ, PG, NDGA gibi antioksidantlar kullanılabilir. TBHQ'nun hem tahıllarda hem de çerez gıdalarda BHA'dah daha uygun sonuç verdiği bulunmuştur (LABUZA, 1982).

LİPID OKSİDASYONU ÖLÇÜM YÖNTEMLERİ

Gıdadaki oksidasyon düzeyini belirlemek amacıyla çok farklı ölçüm teknikleri geliştirilmiştir. bunun nedeni ürün bazında ancak bazı yöntemlerle hassas sonuçların alınabilmesidir (PRABHAKAR ve AMLA, 1978). Ransidite ölçüm yöntemleri fiziksel ve kimyasal olmak üzere ikiye ayrılmaktadır. Kimyasal testler FFA değeri, peroksit değeri, TBA (2-thiobarbitrik asit) testi, Kreis testi (SHERWIN, 1968), Anisidine değeri (ROBARDS ve ark. 1988), toplam ve uçucu karbonil bileşenlerinin belirlenmesi (HENICK ve ark. 1954; GRAY, 1978; SHERWIN, 1968), oksiran belirlenmesi (GRAY, 1978) yöntemlerini kapsar. Fiziksel yöntemler ise organoleptik (tad, koku testleri), spektroskopik, infrared spektroskopi, refraktometrik, polarografik floresans, kromatografik (HPLC, GC) ve kolorimetrik ölçüm yöntemleridir (ASAKAWA ve MATSUSHITA, 1978; ROBARDS ve ark., 1988; GRAY, 1978). Ayrıca densitometrik analizler de spektrofotometrikler kadar olmasa da iyi sonuç vermektedir (KIM ve LABELLA, 1987).

Stabilite ölçüm metodları olarak aktif oksijen metodu, oksijen absorpsiyon metodu, fırında depolama testi, Barcroft-Warburg ve Ekey testleri antioksidant miktarı ölçümü gibi çeşitli yöntemler geliştirilmiştir (GEARHART ve ark. 1957; RAGNARSSON ve LABUZA, 1977).

Bazı gıda maddeleri için lipid oksidasyon reaksiyonlarının saptanması amacıyla uygulanan testler aşğıda özetlenmiştir. Et ürünlerinde TBA değeri oksidasyon göstergesi olarak alınmaktadır (HSU ve ark., 1983). Pirinç için FFA, toplam karbonil ve peroksit değerleri kriter olarak alınmıştır (HUNTER ve ark., 1951). Yağlı tohumlardan şam fıstığında iyot değeri (PATTEE ve ark., 1982; MOZINGO ve ark., 1988), linoleik/oleik asit oranı (L/O değeri), TBA (ANGELO ve ark., 1975-b), FFA (WALLERSTEIN ve ark., 1989) ve PV (Peroksit değeri) (WALLERSTEIN ve ark., 1989; ANGELO ve ark., 1975-a; JOHNSTON ve ark., 1961) ve CDHP (Konjuge Dien Hidroperoksit) içeriği (ANGELO ve ark., 1975-a, b, c, d) gibi pekçok farklı ölçüm metodları kullanılmıştır. Bunlardan CDHP ve PV değerlerinin ransiditeyi en hassas şekilde ölçebildiği gösterilmiştir. CDHP, PV'ye göre daha basit ve hızlıdır (ANGELO ve ark., 1975-b). Peroksitide olan lipidlerin bir kısmı uçucu bileşenlere dönüştüğünden, bu uçucu bileşenlerin GC ile analizi mümkündür (LOVEGREN ve ark., 1982; PATTEE ve ark., 1965; ANGELO ve ark., 1977; BRANCH ve ark., 1988). Hava sirkülasyonu sağlanan odalarda muhafaza fıstığının depolanma stabilitesini etkiler (SMITH ve ark., 1985; BROWN ve ark., 1974).

Cevizde TBA testleri (TAPPEL ve ark., 1957) ransidite için uygun sonuç vermekte olup, ve %3.5 neme, 94°C'de optimum depolama koşulları olarak belirlenmiştir (LOWE ve ark., 1961). Bitkisel yağlar içinde oksidatif acılaşmaya en dirençli olduğu bilinen susam yağında ise peroksit değerine bakılabilir (YEN ve SHYU,

1984). Ayçiçeği çekirdeklerinde ise FFA değerleri kullanılabilir (BUENDIA ve d'appolonia, 1986; ROBERTSON ve ark., 1984). Ayçiçeği çekirdeklerinin %7 nemli ortamda, 10°C'da, polyester ambalajda ve azot gazı altında saklanılmaları uygundur (ROBERTSON ve ark., 1984; BUENDIA ve D'APPALONIA, 1986). Fındıkta enzim aktivitesinin oksidatif bozulmada önemli olduğu ve FFA değerinin oksidasyon göstergesi olarak alınabileceği belirtilmiştir (VELAG, 1976 a-b).

Tahıllarda doymamış yağ oranı yüksek olduğu için lipid oksidasyon riski fazladır. Heksenal testi ile ölçüm yapılabileceği önerilmiştir (LABUZA, 1982).

KAYNAKLAR

- ANGELO, A.J.S.T., and ORY, R.L., 1975a. Effect of minor constituents and additives upon peroxidation of oil in peanut butter. *JAOCS*. 52, 38-40.
- ANGELO, A.J. ST.; ORY, R.L., and BROWN, L.E. 1975b. Comparison of methods for determining peroxidation in processed whole peanut products. *JAOCS*. 52, 34-35.
- ANGELO, A.J.St. and ORY, R.L. 1975c. Effects of lipid peroxidation during storage in raw and roasted peanut proteins. *Peanut Sci.* 2(2), 41,44.
- ANGELO, A.J. St. and ORY, R.L. 1975d. Effects of lipoperoxides on proteins in raw and processed peanuts *Anricultural and Food Che.* 23(2), 141-145.
- ANGELO, A.J. St.; KUCK, J.C.; HENSARLING, T.P., and ORY, R.L. 1977. Effects of water and spin blanching on oxidative stability of peanuts. *J. Food Processing and Preservation.* 1, 249-260.
- ANGELO, A.J. St.; KUCK, J.C. and ORY R.L. 1979. Role of lipoxxygenase and liphid oxidation in quality of oilseeds. *J. Agricultural and Food Che.* 27(2), 229-234.
- ASAKAWA, T., and MATSUSHITA, S. 1978. Colorimetric determination of peroxide value with potassium iodide-silica gel reagent. *JAOCS*. 55.
- BERGER, K.G. 1971. Practical applications of an accelerated stability test to rancidity problems in food processing *J. Food Technol.* 6, 253-263.
- BRANCH, A.L.; WORTHINGTON, R.E.; CHINNAN, M.S.; HEATON, E.K., and NAKAYAMA, T.O.M. 1988. Effect of hot water immersion on sensory properties of non-refrigerated peanuts. *Peanut Science.* 15, 18-21.
- BROWN, D.F.; CATER, C.M., and MATTIL, C.F., 1974. Effects of extraction, solvents, cold pressing and period of storage upon oven stability of raw peanut oil. *JAOCS*. 51, 502-506.
- BUENDIA, M.O. and D'APPOLONIA, B.L. 1986. Storage studies on confectionary sunflower kernels. *Amer. Assoc. Cereal Che.* 63(2), 85-88.
- CAVELETTO, C.G. and YAMAMOTO, H.Y. 1971. Factors affecting Macademia Nut stability. *J. Food Science.* 36, 81-83.
- CHOU, H.E.; ACOTT, K.M. and LABUZA, T.P. 1973. Sorption hysteresis and chemical reactivity\$ Lipid oxidation. *J. Food Science.* 38(2), 316-319.
- CRUZ, A.D.; CAVALETTO, C.; YAMAMOTO, H.Y. and ROSS, E. 1966. Factors affecting Macademia Nut stability. II. Roasted kernels. *Food Technology.* 20, 1217-1218.
- ENDO, Y.; USUKI, R. and KANEDA, T. 1985. Antioxidant effects of chlorophyll and pheophytin on the autoxidation of oils in the dark. II. The mechanism of antioxidative action of chlorophyll. *JAOCS.* 62(9), 1387-1390.
- FUNES, J.; YONG, S. and KAREL, M. 1980. Changes in lysozyme due to the reactions with volatile products of peroxidizing methyl linoleate. *J. Agric. Food Che.* 28(4), 794-798.
- GEARHART, W.H.; STUCKEY, B.N. and AUSTIN, J.J. 1957. Comparison of methods for testing the stability of fats and oils, and of foods containing them. *Am. Oil Che. Society.* 34, 427-430.
- GRAY, J.I. 1978. Measurement of lipid oxidation. A review. *JAOCS.* 55, 538-545.
- HENICK, A.S.; BENCA, M.F., and MITCHELL jr., J.H., 1954. Estimating carbonyl compounds in rancid fats and foods. *JAOCS.* 31, 88-91.
- HOOVER, M.W., and PAINTER, P.N. 1979. Evaluation of tertiary butylhydroquinone as an antioxidant in powdered roasted peanuts products. *Peanut Sci.* 6, 55-57.
- HOOVER, M.W., and NATHAN, P.J. 1980. Effect of tertiary butylhydroquinone on the shelf life of salted-in-the-shell roasted peanuts. *Peanut Science.* 7, 15-18.
- HOOVER, M.W., and NATHAN, P.J. 1981. Influence of tertiary butylhydroquinone and certain other surface coatings on the formation of carbonyl compounds in granulated roasted peanuts. *J. Food Sci.* 47, 246-248.
- HSU, H.W.; DENG, J.C.; KOBURGER J.A. and CORNELL J.A. 1983. Storage stability of intermediate moisture mullet roe. *J. Food Sci.* 48(1), 172-175.
- HUNTER, I.R.; HOUSTON, D.F., and KESTER, E.B. 1951. Development of free fatty acids during storage of brown (husked) rice. *Cereal Chemistry.* 28, 232-239.

- IWAMI, K.; HATTORI, M., and IBUKI, FUMIO. 1987. Prominent antioxidant effect of wheat gliadin on linoleate peroxidation in powder model systems at high water activity. *J. Agric. Food Chem.* 35(4), 628-631.
- JOHNSTON, A.E.; ZILCH, K.T.; SELKE, E., and DUTTON, H.J. 1961. Analysis of fat acid oxidation products by counter-current distribution methods. V. Low-temperature decomposition of methyl linoleate hydroperoxide. *JAOCS.* 38, 367-371.
- KAREL, M.; YONG, S. 1981. Autoxidation-initiated reactions in foods. In, *Water activity influences on food quality.* Eds. L.B. Rockland ve, G.F. Stewart. Academic Press.
- KİM, R.S. and LABELLA, F.S. 1987. Comparison of analytical methods for monitoring autoxidation profiles of authentic lipids. *J. Lipid research.* 28, 1110-1117.
- LABUZA, T.P. and HEIDELBAUGH, N.D. 1971. Oxidation at intermediate moisture contents. *JAOCS.* 48, 86-90.
- LABUZA, T.P.; SILVER, M.; COHN, M.; Heidelberg, N.D., and KAREL, M. 1971. Metal-catalyzed oxidation in the presence of water in foods. *JAOCS.* 48, 527-531.
- LABUZA, T.P.; MCNALLY, L.; GALLAGHER, D.; HAWKES, J., and HURTADS, F. 1972. Stability of intermediate moisture foods. 1. Lipid oxidation. 37, 154-159.
- LABUZA, T. P. 1982. Shelf-life dating of foods. Food and nutrition press, Inc. Westport, Connecticut 06880 USA. 129-147, 89-99.
- LEUNG, H.K. 1987. Influence of aw on chemical reactivity in *Water activity: Theory and applications to foods.* Eds L.B. Rockland, L.R. Beuchat. Marcel and Dekker, inc., New York.
- LOVEGREN, N.V.; VINNETT, C.H., and ANGELO, A.J. St. 1982. Gas chromatographic profile of good quality raw peanuts. *Peanut Sci.* 93-96.
- LOWE, E.; ROCKLAND, L.B., and YANASE, K.1961. Studies on English (Persian) walnuts, *Juglans regia.* IV. Belt-trough drying of in-shell walnuts. *Food technology.* 15, 116-117.
- MIZUSHIMA, Y.; TAKAMA, K., and ZAMA, K. 1979. Lipid oxidation at low-intermediate moisture content. I. Effect of water on metal-catalysed oxidation. 177-183.
- MOZINGO, R.W., COFFELT, T.A., and WYNNE J.C. 1988. Market grade effects on fatty acid composition of five cultivars. *Agronomy journal.* 80, 73-75.
- PAETTEE, H.E.; BEASLEY, E.O., and SINGLETON, J.A. 1965. Isolation and identification of volatile components from High-temperature-cured off-flavor peanuts. *J. Food Sci.* 30, 388-392.
- PATTE, H.E.; PEARSON, J.L.; YOUNG, C.T., and GIESBRECHT, F.G. 1982. Changes in roasted peanut flavor and other quality factors with seed size and storage time. *J. Food Sci.* 47, 455-461.
- PRABHAKAR, J.V. and AMLA, B.L., 1978. Influence of water activity on the formation of monocarbonyl compounds in oxidizing walnut oil. *J. Food Science.* 43(6), 1839-1843.
- QUAST, D.S., and KAREL, M. 1972. Effects of environmental factors on the oxidation of potato chips. *J. Food Science* 37, 584-588.
- RAGNARSSON, J. O and LABUZA, T.P. 1977. Accelerated shelf-life testing for oxidative rancidity in foods-A review. *Food Chemistry.* 2, 291-308.
- ROBARDS, K.; KERR, A.F. and PATSALIDES, E. 1988. Rancidity and its measurement in edible oils and snack foods. *Analyst.* 113, 213-224.
- ROBERTSON, J.A.; CHAPMAN, G.W., WILSON, R.L. and RUSSEL R.B. 1984. Effect of moisture content of oil type sunflower seed on fungal growth and seed quality during storage. *JAOCS* 61(4), 768-771.
- ROCKLAND, L.B., and BENCHAT, L.R. 1987. *Water activity: Theory and applications to foods.* Marcel Dekker, Inc.
- SCHWIMMER, S. 1980. Influence of water activity on enzyme reactivity and stability. *Food Tech.* 34(5), 63-74.
- SHERWIN, E.R. 1968. Methods for stability and antioxidant measurement. *JAOCS.* 45, 632-649.
- SHEWFELT, A.L., and YOUNG, C.T. 1977. Storage stability of peanut-based foods. *J. Food Sci.* 42(5), 1148-1152.
- SMITH, J.S.; DAVIDSON, JR., J.I.; SANDERDS, Jr. T.H., and COLE, R.J. 1985. Storage environment in a mechanically ventilated Peanut warehouse. *Transaction of the ASAE.* 28(4), 1248-1252.
- SMITH, G.L.; STALDER J.M.; KEETON, J.T. and PAPADOPOULOS L.S. 1991. Evaluation of partially defatted chopped beef in fermented beef snack sausage. *J. Food Sci.* 56(2), 348-351.
- SOWBHAGYA, C.M. and BHATTCHARYA, K.R. 1976. Lipid autoxidation in rice. *J. Food Sci.* 41(5), 1018-1023.
- SWARTHOUT, D.M.; JOHNSON, R.A., and de WITTE, S. 1958. Effect of moisture and antioxidant treatment on shelled English walnuts. *Food Technology.* 12, 599-601.
- TAPPEL, A.L.; KNAPP, F.W., and URS, K. 1957. Oxidative fat rancidity in food products. II. Walnuts and other nut meats. *Food Research.* 22, 287-295.
- TJHIO, K.H.; LABUZA, T.P., and KAREL, M. 1969. Effect of humudification on activity of catalysts and antioxidant in model systems. *JAOCS.* 46, 597-600.
- TROLLER, J.A., and CHRISTIAN, J.H.B. 1978. *Water activity and food.* Academic Press. Newyork, London, San Francisco. 69-79.

- UEDA, S.; HAYASHI, T.; NAMIKI, M. 1985. Effect of ascorbic acid on lipid autoxidation in a model food system. department of Food Sci. and Technol. Nogaya Univ. Japan. 50(1), 1-7.
- ÜNAL, K. and NERGİS, C. 1986. Lipidlerin bozulması üzerine metallerin etkileri. E.Ü. Mühendislik Fakültesi Dergisi. Seri B. Gıda Mühendisliği. 4(1).
- VERLAG, E.F. 1976a. BECKMANN KG, V.E.F. 1976a. Detection and topography of enzymes in hazelnuts. Review for Chocolate, Confectionary and Bakery. 1(4), 7-8.
- BECKMANN KG, V.E.F. 1976a. Detection and topography of enzymes in hazelnuts. Review for Chocolate, Confectionary and Bakery. 2(2), 25-40.
- WANG, J.Y.; FUJIMOTO, K.; MIYAZAWA, T., and ENDO, Y.1991. Antioxidant mechanism of maize zein in powder model systmes against metyl linoleate: Effect of water activity and coexistence of antioxidants. J. Agric. Food Chem. 39(2), 351-355.
- WALLERSTEIN, I.S.; MERIN, U. and ROSENTHAL, I. 1989. Comparison of kernels of three Virginia-type Peanut Cultivars. Lebensm-Wiss u-Technol. 22, 179-181.
- YEN, G.C. and SHYU, S.L. 1989. Oxidative stability of sesame oil prepared from sesame seed with different roasting temperatures. Food Chemistry. 31, 215-224.