

Derin Yağda Kızartmada Meydana Gelen Oksidasyon Miktarı Tayini İçin Kombine Kromatografik Yöntem

Dr. Halük ALİM

Hacettepe Üniversitesi
Gıda Analizleri ve Teknolojisi
Bölümü Öğretim Görevlisi

GİRİŞ :

Ülkemizde üretilen sebzelerin büyük bir kısmı, özellikle taze olarak temin edildikleri yaz aylarında kızartılarak tüketilmektedir. Aile mutfaklarına özgü olan bu usule geniş çapta lokanta ve toplu beslenme yapan kuruluşlarda da rastlanılmaktadır. Buna ek olarak son zamanlarda endüstriyel anlamda üretilen ve derin yağda kızartılmış bazı gıda maddelerine rastlanılmaktadır (Örneğin; patates cipsleri).

Ülkemiz, nebati yağ kaynaklarıncı oldukça zengin olması nedeniyle kızartmada kullanılan yağların ucuz ve bol olarak temini, kızartılmış gıda tüketme alışkanlığına katkıda bulunmaktadır.

Bu araştırmada, zeytin yağının kızartma ısısında göstermiş olduğu kimyasal değişiklikler incelenmiş ve ısı ve oksijen etkisi ile oluşan termal ve oto-oksidadasyondan ileri gelen «Toplam Etkilenen Fraksiyon» (T.E.F.) ve yağ asitleri spektrumundaki değişiklikler tesbit edilmiştir. Bu yöntemin değişik aşamalarında T.E.F. miktarındaki değişimler kolaylıkla takip edilebilmekte ve kısa zamanda çok sayıda örnek analizi yapılması mümkün olmaktadır.

1. MATERYAL VE METOD :

1.1. MATERYAL; Bu araştırmada kullanılan yemeklik zeytin yağının özellikleri aşağıda özetlenmiştir.

Extra zeytin yağı

(Serbest yağ asitleri = % 2.5)

iyot İndisi = 88

Viskozite = 0.81 Poise

Refraktif İndisi = 1.4617 (n_D^{20})

Vantine Wanger, Marka 2 hazneli. (Her hazne 10 litre kapasiteli) derin yağ kızartıcısı.

1.2. METOD :

İki hazneli derin yağ kızartıcısında toplam 15 litre zeytin yağı 5 gün, günde 8 saat müddetle $180^\circ \pm 10^\circ\text{C}$ de hava ile temas eder halde ısıtılmıştır. Günlük ısıtma zamanı sonunda kızartıcı kapağı kapatılarak kendi haline soğumaya bırakılmıştır.

5 günlük ısıtmaya tabi tutulmuş yağdan ve ısıtılmamış yağdan hassas olarak 1 gram kadar alınan örneklerin trigliserit fraksiyonu diğer lipit materyalinden kolon (3) ve ince tabaka kromatografisi (1) ile ayrılmıştır. Ayrılan trigliserit fraksiyonu trans-esterifikasyon yöntemi ile esterleştirilmiştir. (2) Yağ asitleri metil esterleri alev iyonizasyonu dedektörü yardımıyla Pye-Unicam 104 Gaz Kromatografisi cihazında tanımlanarak miktarları tesbit edilmiştir.

Gaz kromatografisinde kullanılan cam kolonlar % 15 oranında Polyethylene Glycol Adipate (PEGA) ile zenginleştirilmiş Chromosorb W-AW-DMCS 100-120 MESH destek maddesi ile laboratuvarında doldurulmuş ve 48 saat 220°C de içinden azot gazı geçirilerek kondisyone edilmiştir. Gaz kromatografisi analizleri taze, ısıtılmış ve saflaştırılmış örnekler için aşağıdaki şartlarda yapılmıştır.

Gaz Akımı = H_2 : 35 ml/dakika., N_2 : 30 ml/dakika., Hava : 550 ml/dakika

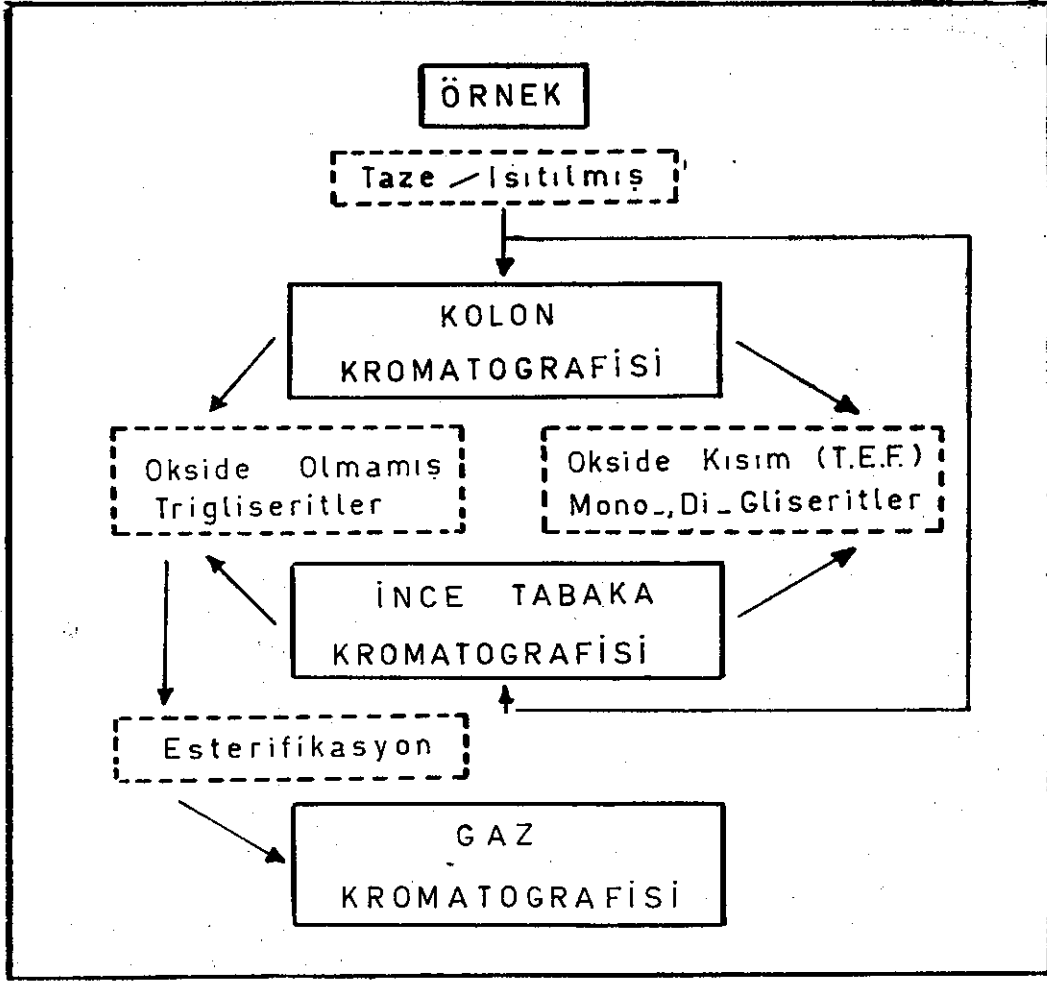
Fırın Isısı = Başlangıç 180°C (5 dakika),
→ $4^\circ\text{C}/\text{dakika}$ → Son 220°C (5 dakika)

Hassasiyet = 20×10^4 Dedektör Isısı = 220°C

Kullanılan kombine kromatografik yöntemler şema 1'de özetlenmiştir.

2. NETİCELER VE MÜNAKAŞA :

Yağ örnekleri (taze ve ısıtılmış), trigliserit fraksiyonlarına ayrılmıştır. Bu yöntemde



KROMATOĞRAFİK YÖNTEMLER ve OKSİDASYON TAKİBİ

Şema 1

kısmi ve okside olmuş gliseritler ile diğer parçalanma ürünleri kolon üzerinde tutulur ve benzen elüsyonu sadece okside olmamış trigliseritleri ihtiva eder. Mono ve di-gliseritler bünyelerindeki - OH gruplarının silica gel tarafından tutulması nedeniyle ve kullanılan solventin polaritesine bağlı olarak kolon üzerinde kalır. İnce tabaka kromatografisi ile yapılan kontroller bunu kanıtlamıştır.

Ancak bünyelerinde fazlaca mono ve di-gliserit ihtiva eden yağlarda, özellikle ısıtılmamış yağlarda neticelerin değerlendirilmesinde özel dikkat gereklidir. Düşük oranlarda okside olmuş yağlar için de bu geçerlidir. Zira kolonda okside kısmı ile birlikte mono ve

di-gliseritlerin varlığı oksidasyon derecesinin değerlendirilmesinde yanlışlıklara neden olur.

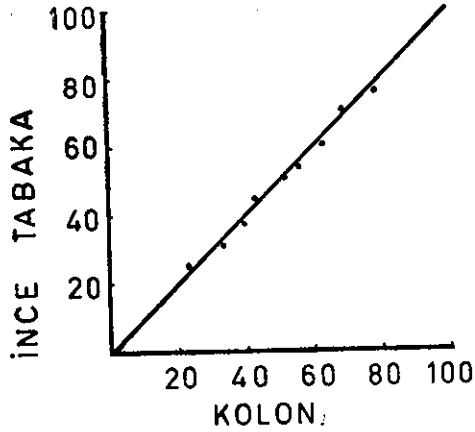
Cetvel : 1 : Kolon kromatografisi ile Yağ Örneklerinde Saptanan Trigliserit Miktarı

Örnek	Kolonda Tutulan	Kolondan Kazanılan**
Taze Zeytin Yağı	% 7,3	% 92,7
Isıtılmış Z. Yağı*	% 15,6	% 84,4

* = 180°C ± 10°C da 5 gün, günde 8 saat hava ile temasta
** = Benzen elüsyonu ile

Kolondan kazanılan kısım ve kolon kromatografisine tabii tutulmamış taze ve ısıtılmış örnekler, ince tabaka kromatografisiyle kontrol

edilmiş ve toplam etkilenen (T.E.F.) fraksiyonun ortamdandan ayrılmış olduğu anlaşılmıştır. Bu iki yöntemin tam bir uyum içinde olduğu Freeman, (1) tarafından yapılan mukayeseli araştırmalarda kanıtlanmıştır. (Bak. Şekil: 1)



MUKAYESELİ KROMATOGRAFI

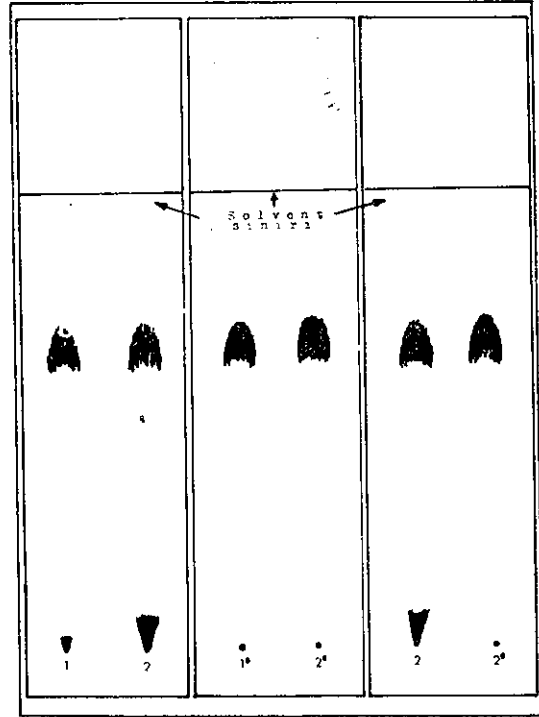
Şekil : 1 Mukayeseli Kromatografi

Bu saflaştırma işlemini takiben, trigliserit fraksiyonu Sodyum Methoxide ile esterleştirilmiş ve solvent ortamdandan uzaklaştırıldıktan sonra yağ asidi metil esterleri küçük cam kapsüllere alınarak azot gazı ortamında ağızları alev ile kapatılarak -24°C de analize kadar muhafaza edilmiştir.

Kolon ve ince tabaka kromatografisinin mukayeseli sonuçları Şekil 2 - de gösterilmiştir.

Metod bölümünde açıklanan Gaz Kromatografisi şartlarında elde edilen pik'ler yazıcının kağıdı sınırları içinde kalmış ve her pik başlama noktası sıfır çizgisi üzerinde olup herhangi bir kayma olmamıştır. Bu aynı zamanda kolonda absorban madde (PEGA) sızması olmadığını göstermektedir.

Pik'lerin tanımlanması, bilinen miktarlarında saf standart metil esterlerinin enjekte edilen örneklerle ilâvesiyle yapılmıştır. Standart ilâvesiyle standardın tekabül ettiği pik tepe noktası kağıt sınırları dışına taşmıştır. Taze zeytin yağından hazırlanmış metil esterleri enjekte edilerek elde edilen yağ asitleri metil esterleri spektrumu, Kromatogram 1 de görülmektedir.



1 = Taze Yağ Örneği

2 = Isıtılmış Yağ Örneği

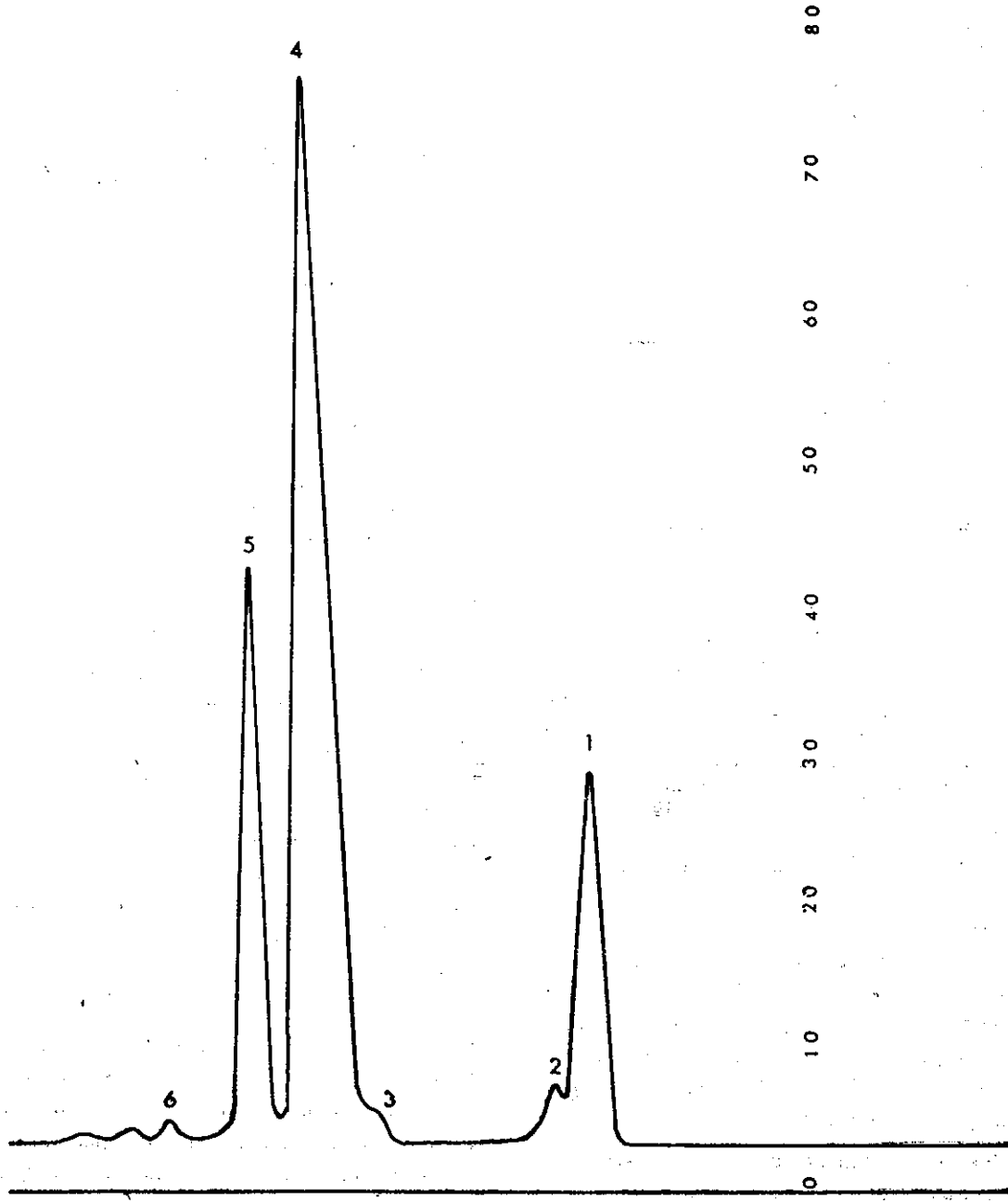
2° = Kolon kromatografisinde saflaştırılmış ısıtılmış yağ örneği

1° = Kolon kromatografisinde saflaştırılmış taze yağ örneği.

Şekil : 2 İnce Tabaka Kromatografisinde Tesbit Edilen Yağ Fraksiyonları

Pik alanları, yarı yükseklikte pik genişliği ölçülerek değerlendirilmiştir. Her yağ asidine ait % miktarları hesap edilirken, ısıtılmış yağlarda bir ön temizleme - (saflaştırma) yapılmamış ise, enjekte edilen miktar ile hesap edilen pik miktarları toplamı % 100 ü bulmaz. (5)

Bu fark, ısıtılmış yağlarda meydana gelen fazla miktardaki polar fraksiyonların, gaz kromatografisinde kullanılan analiz şartlarında diğer fraksiyonlara etkisi neticesinde elüsyon'un tam olmamasından ileri gelebilir. Ancak kullanılmış olan kombine kromatografik yöntemde T.E.F. ilk aşamada ortamdandan uzaklaştırıldığından bu gibi etkilerin sonuca tesiri mani olunmuştur. Yapılan hesaplara göre ısıtılmış yağdaki yağ asitleri spektrumundaki değişiklikler toplam % 7.7 oranındadır. Taze ve ısıtılmış zeytin yağına ait değerler Cetvel. 2. de gösterilmiştir.



1 = Palmitik asit, 2 = Palmitoleik asit, 3 = Stearik asit,
4 = Oleik asit, 5 = Linoleik asit, 6 = Linolenik asit.

Kromatogram 1: Taze Zeytin Yağı, Yağ Asidi Metil Esterleri.

Cetvel : 2 Yağ Örnekleri Yağ Asidi Spektrumları.

Yağ Asidi	Taze	Isıtılmış	
	Yağ (%)	Yağ (%)	
Palmitik	14.56	15.38	(+ 0.82)
Palmitoleik	2.27	2.35	(+ 0.08)
Stearik	2.13	2.20	(+ 0.03)
Oleik	62.47	65.37	(+ 2.90)
Linoleik	17.06	14.68	(- 2.38)
Linolenik	0.79	—	(- 0.79)
Diğer	0.68	—	(- 0.68)
Toplam	99.96	99.98	(% 7.72)

SONUÇ :

Zeytin yağının kimyasal stabilitesi kızartma için kullanılan diğer yağlardan yüksektir

Diğer bitkisel yağlarla mukayese edildiğinde, doymamışlık derecesinden ziyade, doymamışlık şekli, örneğin; linolenik asit miktarının az, oleik asit miktarının ise fazla olması yağ stabilitesi üzerinde olumlu etki yapmaktadır. (4)

Araştırmada kullanılan zeytin yağı, düşük palmitik ve linolenik asit ihtiva etmekte olup bu, kızartma ısısında, yağın linolenik asitce zengin olan diğer yağlara nazaran stabilitesini yükseltmektedir. 5 günlük ısıtma sonunda yağ asitleri total % 7.7 lik bir değişme göstermiş ve T.E.F. miktarı 5. gün sonunda taze yağ nisbetle % 8.3 lük bir artış ile toplam % 15.6 olarak tesbit edilmiştir.

LİTERATÜR

1. Freeman, I.P. (1974) Chemistry And Industry 623 - 624.
2. Jamieson, G.R. (1964) Journal Of Chromatography 17, 230 - 327.
3. Quinlan, P. (1958) J. Amer. Oil. Chem. Soc. 35, 325 - 327.
4. Ramel, P. (1965) Rev. Franc Corps. Gras. 12, (3) 153 - 165.
5. Thompson, J.A. (1967) Food Technology. 21, 405 - 407.

el kitapları dizisi

Derneğimiz, bir gereksinmeyi karşılamak ve çalışmalarını yaygınlaştırmak amacıyla **PRATİK YÖNTEMLERLE GIDA MADDELERİ HAZIRLANMASI VE SAKLANMASI** konusunda el kitapları dizisi yayınlayacaktır.

Konuyla ilgilenenlerin amaca yönelik katkılarını diler ve hazırlanan eserlerin her ay sonu Derneğimizde olacak şekilde gönderilmesini rica ederiz.

Geniş bilgi için Derneğimize başvurulabilir.

**GIDA TEKNOLOJİSİ DERNEĞİ
YÖNETİM KURULU**