

YABANI HARDAL (*Sinapis arvensis* L.) TOHUMU VE YAĞLARININ BAZI BİLEŞİM ÖZELLİKLERİ

SOME COMPOSITIONAL (*Sinapis arvensis* L.) CHARACTERISTICS OF WILD MUSTARD SEED AND OILS

Musa ÖZCAN¹, Attila AKGÜL¹, Ali BAYRAK²

¹Selçuk Üniversitesi Ziraat Fakültesi, Gıda Mühendisliği Bölümü, KONYA

²Ankara Üniversitesi Ziraat Fakültesi, Gıda Mühendisliği Bölümü, Dışkapı, ANKARA

ÖZET: Tohum örneğinde bin tane ağırlığı ve irilik, su, ham kül, protein, yağ ve selüloz, uçucu yağ miktarları belirlenmiştir. Tohum yağında nispi yoğunluk, kırılma indisi, serbest yağ asitleri, peroksit sayısı, iyot sayısı, sabunlaşma sayısı ve sabunlaşmayan madde tayin edilmiştir. Gaz kromatografisi yöntemiyle %0.25 uçucu yağda %95.40 allil izotiyosiyanat, %22.52 sabit yağda başlıca, %29.62 oleik, % 24.18 linoleik, %20.65 erüsik ve %16.52 linolenik asitler saptanmıştır.

Anahtar Kelimeler: Yabani hardal *Sinapis arvensis* L. Cruciferae, fiziksel özellikler, kimyasal bileşim, yağ asitleri bileşimi ve uçucu yağ.

ABSTRACT: Wild mustard seed was evaluated for moisture, crude ash, protein, oil and fiber, essential oil, allel isothiocyanate, weight of 1000 seeds and seed size. Relative density, refractive index, free fatty acids, values of peroxide, iodine, saponification value and unsaponifiables were determined in the seed oil. 95.40% allyl isothiocyanate in essential oil (%0.25) and 29.62% oleic, 24.18% linoleic, 20.65% erusic and 16.52% linolenic acids as main ones in the oil (22.52%) were identified by gas chromatography.

Key Words: Wild mustard, *Sinapis arvensis* L. Cruciferae, physical properties, chemical composition, fatty acids composition and essential oil.

GİRİŞ

Sinapis arvensis L. (Cruciferae) kültür bitkileri içinde yabancı ot olarak yetişir. Üçüncü dünya ülkelerinde tarımda yapılır ve siyah hardalın orijini olarak bilinir (İLİSULU 1973). Kültüre alınanlar beyaz, siyah ve kırmızı hardal türleridir. Bunlar yıllık, otsu, 30-150 cm boylu, parçalı yapraklı, sarı çiçekli, 4-12 tohumlu bakla meyvelidir. Tohumla üretilir, ılıman ve sıcak iklimlerde yetiştirilirler. Beyaz hardal tarımı Orta ve Güney Avrupa, Japonya, Kuzey Afrika, Kuzey Amerika, Hindistan, Çin ve Uruguay; siyah hardal tarımı Avrupa, Doğu Asya, Kuzey Amerika; kırmızı hardal tarımı ise Hindistan ve Pakistan'da yapılmaktadır. Türkiye'de beyaz ve siyah hardal yetiştirilir, kırmızı hardal tarımı ise hiç yapılmamaktadır (İLİSULU 1973).

Hardal, hem yağ hem baharat bitkisi olarak bilinir. Hardal yağı, yağ asitleri bileşimi bakımından özelliklere yüksek erusik asitten dolayı (OSMAN ve FIAD 1975, KUMAR ve TSUNODA 1978, AHUJA ve ark. 1990, YANIV ve ark. 1991, SINDHU KANYA ve ark. 1993) beslenmede uygun değilse de, ilaç ve kozmetik endüstrilerinde çeşitli amaçlarla kullanılmaktadır (İLİSULU 1973, BAYTOP 1984, AKGÜL 1993).

Öğütülmüş beyaz hardal tohumları, daha çok sofr hardalı üretiminde değerlendirilir. Türkiye'de bu şekilde kullanımı yaygın olmadığından tüketim oldukça azdır. Ayrıca beyaz hardalın taze yaprakları, "turpotu" adıyla bazı yörelerde salata şeklinde tüketilir. Siyah hardal tohumları baharat olarak değil tıbbi amaçla kullanılır (BATOP 1984). Eskiden meyve şıralarının dayanıklılığını arttırmak için öğütülmüş hardal katıldığı ve uçucu yağının güçlü antimikrobiyal olduğu bildirilmiştir (AKGÜL 1993).

Hardalın kendine has lezzeti, glukozitlerin (sinigrin, sinalbin) mirosinaz etkisiyle parçalanması sonucu ortaya çıkar. Bu bileşenlerden en önemlileri allil izotiyosiyanat ve *p*-hidroksibenzil izotiyosinayattır. İki kuvvetli ve gözyaşartıcı kokulu fakat hafif yakıcı, ikincisi ise kokusuz fakat şiddetli yakıcıdır. Bu bileşikler daha çok uçucu yağda mevcut olup, çoğunluğunu allil izotiyosinatlar oluşturmaktadır (PEREDI 1969, AKGÜL 1993, SINDHU KANYA ve ark. 1993).

Önceki çalışmalarda, Cruciferae tohum yağlarındaki sterollerin çoğunu sitosterol, kalanını δ -5-avenasterol ve δ -7 stigmasterolün oluşturduğu belirlenmiştir (APPELQVIST ve ark. 1981). Ayrıca AHUJA ve ark. (1990), 5 hardal genotipinde oleik, 6 genotipte linoleik asitin daha fazla olduğunu bildirmişlerdir.

Bu çalışmanın amacı, yabani hardal tohumunun fiziksel ve kimyasal özelliklerini sabit ve uçucu yağlarının bileşimini ortaya koyarak çeşitli amaçlar için kullanılabilirliğini belirlemektir.

MATERYAL VE METOT

Materyal

Hardal tohumları, temmuz ayında Konya'dan (Çumra ilçesi) toplanmıştır. Tohumlar, yabancı maddelerden temizlendikten sonra, 0.5 mm'lik elekten geçebilecek irilikte öğütülmüştür.

Metot

Fiziksel ve kimyasal analizler ANONYMOUS (1984)'a göre yapılmıştır. Ekstraksiyon yöntemiyle elde edilen sabit yağda yağ asitleri tayini, (DOĞAN ve BAŞOĞLU 1985) iki aşamada gerçekleştirilmiştir:

1. Esterleştirme: Traşlı küçük bir balona 0.20 g yağ örneği tartılmış, üzerine 4 ml %2'lik metanollü NaOH çözeltisi ilave edilmiştir. İçine kaynama taşı atılan balon, geri soğutucuya bağlanmış ve 5 ml BF₃-metanol çözeltisi eklendikten sonra, 2 dakika daha kaynamaya bırakılmıştır. Yine, soğutucu üzerinden 2 ml *n*-heptan akıtılarak, 1 dakika daha kaynatılmıştır. Su banyosundan alınarak soğutulan balona 3-4 ml doymuş NaCl çözeltisi ilave edilmiş ve balon birkaç kez çalkalanmıştır. Sonra, balon içeriği 150 ml'lik ayırma hunisine aktarılmış ve fazların iyice ayrılması beklenmiştir. Alta çöken tuzlu faz atılmış; üstte kalan kısım, renkli küçük şişeye aktarılmış ve kapatılmıştır (ANONYMOUS 1990).

2. Gaz Kromatografisi	: Çalışma şartları aşağıdaki gibidir.
Alet	: Perkin-Elmer 8500 gaz kromatografisi
Sabit faz	: %10 DEGS (Diethylene Glycol Succinate) + %1 H ₃ PO ₄
Destek madde	: Chromosorb W-AW, 80/100 mesh
Kolon	: DB-23 Fused Silica Capillaries %50 Cyanopropyl Silicone Similar to OV-275, DEGS, SP-2310 30 mx 0.53 mm x 0.50 µm.
Dedektör	: FID (Flame Ionization Detector)
Sıcaklık	
Kolon	: 185°C
Enjeksiyon	: 250°C
Dedektör	: 270°C
Akış hızları	
Taşıyıcı gaz (N ₂)	: 15 ml/dak.
Yanıcı gaz (H ₂)	: 18 ml/dak.
Kuru hava	: 250 ml/dak.
Yazıcı/Entegratör	: Shimadzu C-RGA-Chromatopac
Enjeksiyon miktarı	: 0.5 µl
Kağıt hızı	: 5 mm/dak.

Standart referans maddeler olan yağ asitlerinin metil esterleri ve esterleştirilmiş yağ örnekleri, yukarıdaki şartlar altında alete enjekte edilmiştir. Yağ asitlerinin nitel teşhisleri göreceli, alıkonma zamanları kıyaslanarak yapılmış, yüzde miktarları ise entegratör çıktılarından düzeltilmiş verilerinden tespit edilmiştir (ANONYMOUS 1990). Uçucu yağ analizinde ise alet, kolon uzunluğu ve dolgu maddesi sırasıyla Varian 3700 gaz kromatografisi, 4 m Carbowax 20 M olup diğer şartlar aynı kalmıştır.

Araştırmadaki bütün tavin ve analizler iki tekerrürlüdür, sonuçlar ortalama olarak verilmiştir.

ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

Hardal tohumunun fiziksel ve kimyasal özellikleriyle ilgili analiz sonuçları ve literatür verileri Çizelge 1'de görülmektedir.

Su, ham yağ, ham protein, ham selüloz, ham kül, uçucu yağ, allil izotiyosiyanat, bin tane ağırlığı ve tohum çapı değerleri, sırasıyla %6, 22.52, 16.3, 11.83, 9.24, 0.25, 95.4, 2.61 g ve 1.8 mm olarak tespit edilmiştir. Ham yağ, ham protein ve uçucu yağ, literatürde belirtilen diğer Cruciferae türlerine göre düşükkken, ham

selüloz, ham kül ve allil izotiyosiyanat yüksektir. Fakat ham protein, sadece Atakişi'nin (1991) kolza ve yağ şalgamı değerleriyle benzerlik göstermiştir. Bin tane ağırlığı ve tohum iriliği literatürle uyuşmaktadır (ÖĞÜTÇÜ 1978, ATAKIŞI 1991). Ortaya çıkan farklılıklar, bitki türünün yanısıra muhtemelen çeşit, hasat zamanı ve çevre şartlarından kaynaklanmıştır.

Tohum yağının fiziksel ve kimyasal özelliklerinden (Çizelge 2) nispi yoğunluk ve kırılma indisi beyaz ve siyah hardala yakındır. İyot sayısı siyah hardala benzer ve beyaz hardaldan düşük, yağ şalgamı ve kolzadan yüksektir (İLİSULU 1973). Sabunlaşma sayısı, İLİSULU'nun (1973) değerlerine benzer, SINDHA ve ark.'nın (1993) bulgularından yüksek çıkmıştır. Sabunlaşmayan madde miktarıysa, literatür verilerine göre daha fazla bulunmuştur (İLİSULU 1973).

Tohum yağının gaz kromatografisiyle belirlenen başlıca yağ asitleri ve literatür değerleri Çizelge 3'de verilmiştir. Başlıca yağ asitleri oleik, linoleik, erusik ve linoleniktir. Palmitik, oleik, linoleik, linolenik ve araşidik literatür değerlerinden yüksek; palmitoleik, stearik, behenik ve lignoserik asit ise literatür değerleriyle benzerdir. Linolenik asit miktarı, PEREDI'nin (1969) yabancı hardal ve İLİSULU'nun (1973) yağ şalgamı bulgularına yakın bulunurken, PEREDI'nin (1969) bulduğu siyah hardal değerinden düşüktür. Araşidik asit ise, OSMAN ve FIAD'ın (1975) yabancı hardal ve yağ şalgamı verilerinden düşük, diğerleriyle benzer miktarlar göstermiştir. Cruciferae yağları için dominant olan erusik asit içeriği, literatüre göre oldukça düşüktür (%20.65). En yakın değer, OSMAN ve FIAD'ın (1975) yabancı hardala ait olanıdır. Öte yandan APPELQVIST (1971), geniş bir % erusik asit aralığı bildirmiştir ve bulgumuz sınırlar arasındadır. Bir bitkisel yağın yağ asitleri bileşimi, tür, çeşit, ıslah, yetiştirme şartları, hasat ve sonrası işlemlere bağlı olarak farklı değerler gösterebilmektedir (İLİSULU 1973).

Sonuç olarak, incelenen yabancı hardal tohumu ve yağının fiziksel, kimyasal özellikleri ve yağ asitleri bileşimi bazı literatür verileriyle benzerlik göstermiştir. Erusik asit içeriğinin diğerlerine göre düşük, oleik ve linoleik asitlerin yüksek çıkması olumludur. Burada konu edilmemiş olmakla beraber, glukozinolatlar ve erusik asit açısından ıslah çalışmasıyla tohumların yemeklik yağ hammaddesi olarak kullanımı mümkündür. Beraberinde alınacak küspenin yem katkısı olarak değerlendirilmesi de sözkonusudur. Ham yağ içeriğinin düşük olması, yağ teknolojisinde dezavantajı da, baharat olarak kullanımı için uygundur. Çünkü yüksek yağ oranı, özellikle doymamış yağ asitlerince zengin yağlarda, oksidasyon sonucu acılaşmaya sebep olur ve depolamada güçlükler doğurabilir. Öte yandan, tohumlardan elde edilen uçucu yağın allil izotiyosiyanatça zengin olması, aroma ve gıda muhafaza maddesi şeklinde kullanılabilirliğini göstermektedir. Birçok bölgede geniş alanlarda yabancı/yabancı ot olarak rastlanan bu tür hardalın ıslah materyali özelliğini de eklemek gerekir.

Çizelge 1. Yabancı Hardal Tohumunun Fiziksel, Kimyasal Özellikleri ve Literatür Değerleriyle Karşılaştırılması

	Sonuçlar	Peredi (1969)				İlisulu (1973)				Akgül (1993)		
		YH	BH	SH	K	BH	SH	YŞ	K	H		
Bin tane ağırlığı (%)	2.61											
Tohum çapı (mm)	1.8											
Su (%)	6.0					8	8	7.5	7.3	6.9		
Ham yağ (%)	22.52	28-28.7	29.1	31.2	37.9-46.6	27.8	32.8	33.0	45.0	28.8		
Ham protein (%)	16.30					30.2	30.2	18.3	19.6	24.9		
Ham selüloz (%)	11.83					8.2	8.2	5.2	5.9	6.6		
Ham kül (%)	9.24					4.8	4.8	5.0	4.2	4.5		
Uçucu yağ (%)	0.25					0.83	1.0			0.5-1		
Uçucu yağda allil izotiyosiyanat (%)	95.40	17-19	19	20	43-54					94		
	Öğütçü (1978)	Sonntag (1979)	Weiss (1983)				Sosulski ark. (1989)	Ahuja ve ark. (1990)	Atakişi (1991)			
			YH	K	BH	SH	YŞ	K	K	H	H	K
Bin tane ağırlığı (%)	2.95									3-6	3.5-6	2-4
Tohum çapı (mm)										2-3	2.4	1-3
Su (%)			8.0	6.7	6.7	7.3						
Ham yağ (%)	26.0	22-49	26.7	28.9	45.2	39.3	50.2-53.5	36-45		24-36	38-50	28-40
Ham protein (%)	25.16		32.8	28.7	20.7	22.9	25.9-28.9			25-34	16-24	16-22
Ham selüloz (%)												
Ham kül (%)			5.4	3.7	4.3	5.3						
Uçucu yağ (%)												
Uçucu yağda allil izotiyosiyanat (%)			22	41	40	22						

*YH: Yabancı Hardal, BH: Beyaz Hardal, SH: Siyah Hardal, H: Hardal, YŞ: Yağ Şalgamı, K: Kolza

Çizelge 2. Yabani Hardal Yağının Fiziksel, Kimyasal Özellikleri ve Literatür Değerleriyle Karşılaştırılması

	Sonuçlar	İlisulu (1973)				Sindhu ve ark. (1993)
	YH	BH	SH	YŞ	K	H
Nispi yoğunluk 20 (d20)	0.904	0.913-0.916	0.914-0.923	0.913-0.916	-	-
Kırılma indisi (n20D)	1.4690	-	-	1.466-1.474	-	-
Serbest yağ asitleri (% , oleik)	0.30					
Peroksit sayısı (meq/kg)	2.68					
İyot sayısı	106.27	126-134	106-113	97-105	103	
Sabunlaşma sayısı	174.02	170-178	176-184	171-177		109.7-139.7
Sabunlaşmayan madde (%)	2.64	0.5-1.2	<1.5	0.6-1.2		

YH: Yabani Hardal, BH: Beyaz Hardal, SH: Siyah Hardal, H: Hardal, YŞ: Yağ Şalgamı

Çizelge 3. Yabani Hardal Yağının Yağ Asitleri Bileşimi ve Literatür Değerleriyle Karşılaştırılması

Yağ Asitleri	Sonuçlar	Peredi (1969)				Hoffmann ve ark. (1970)			Appelqvist (1971)			
	YH	YH	BH	SH	K	H	K	YŞ				
Laurik (12:0)	iz	-	-	-	-	-	-	-	-			
Miristik (14:0)	iz	iz	iz	iz	iz							
Palmitik (16:0)	4.96	2.1-2.6	2.8	3.8	1.7-4.2	2.9	2.9	2.4				
Palmitoleik (16:1)	0.27				0.2-0.8	0.2	0.1	0.2				
Stearik (18:0)	1.34	0.8-1.0	0.9	1.2	0.6-1.4	1.0	0.7	1.0				
Oleik (18:1)	29.62	11.8-12.7	25	19.7	12.0-14.1	19.4	9.4	14.5				
Linoleik (18:2)	24.18	7.7-8.6	7.6	7.9	6.0-9.4	9.7	12.8	14.3	2-55			
Linolenik (18:3)	16.52	15.4-15.5	12.2	23.9	10.9-13.6	12.0	9.2	8.6				
Araşidik (20:0)	0.37					0.7	0.5	0.7				
Behenik (22:0)	1.06	1.4-2.2	0.5	0.5	0.4-2.0							
Erusik (22:1)	20.65	35.5-40.2	35.8	28.0	46.7-50.9	40.4	54.1	45.9	1-57			
Lignoserik (24:0)	0.83											
		İlisulu (1973)			Osman ve Fiad (1975)		Kumar ve Tsu. (1978)	Sonntag (1979)	Khan ve ark. (87)	Ahuja ve ark. (1990)	Albar ve ark. (1991)	Akgül (1993)
Yağ Asitleri		BH	SH	YŞ	YH	YŞ	YC	BH	KH	H	BH	H
Laurik (12:0)												
Miristik (14:0)								1.5				
Palmitik (16:0)												
Palmitoleik (16:1)			0.4	0.4								
Stearik (18:0)							0.4					
Oleik (18:1)	22.0	8.0	8.0	-	-	5-31.3	22.0	18.13	7.5-24.2	-		10-25
Linoleik (18:2)	14.2	18.0	20.0			2.24.8	14.2	25.43	12.2-20.5			15-20
Linolenik (18:3)	6.8	6.5	15.0			1.7-64.1	6.8	4.46	12.9-21.2			10-20
Araşidik (20:0)				8.3	9.8		0.5					
Behenik (22:0)							2.0					
Erusik (22:1)	44.2	40.6	36.0	26.7	51.5	0-55.1	44.2	50.41	30.3-57.6	43-55		30-55
Lignoserik (24:0)							1.0					

YH: Yabani Hardal, BH: Beyaz Hardal, SH: Siyah Hardal, H: Hardal, YŞ: Yağ Şalgamı, K: Kolza

KAYNAKLAR

- AHUJA, K.L., GUPTA, M.L., RAHEJA, R.K., LABANA, K.S. 1990. Assessment of promising genotypes of Indian mustard for oil quality. *J. Plant Sci. Res.* 6:90-92. (FSTA 1 N 33, 1992)
- AKGÜL, A. 1993. *Baharat Bilimi ve Teknolojisi*. Gıda Teknolojisi Dern. Yay. No: 15, Ankara.
- ALBER, Y., SCHAFFERMAN, D., ZUR, M., YANIV, Z. 1991. Comparison of the fatty acid composition of *Sinapis alba* seeds collected at various locations in Israel. *Israel J. Bot.* 40:251.
- ANONYMOUS. 1990. *AOAC Official methods and Recommended Practices*, Vol. 1, 4th edn. Amer. Oil Chem. Soc. Champaign, IL, USA.
- ANONYMOUS. 1984. *AOAC Official Methods of Analysis*, 14th edn. Assoc. Offic. Anal. Chem., Arlington, VA.
- APPELQVIST, L.A. 1971. Lipids in Cruciferae. VIII. The Fatty acid composition of seeds of some wild or partially domesticated species. *J. Amer. Oil. Chem. Soc.* 48:740-744.
- APPELQVIST, L.A.D., KORNFELDT, A.K., WENNERHOLM, J.E. 1981. Sterols and steryl esters in some *Brassica* and *Sinapis* seeds. *Phytochem.* 20. 207-210.
- ATAKIŞI, İ.K. 1991. *Yağ Bitkileri Yetiştirme ve Islahı*. Trakya Üniv. Ziraat Fak. Ders Notları, Tekirdağ.
- BAYTOP, T. 1984. *Türkiye'de Bitkiler ile Tedavi*. İstanbul Üniv. Yay. No: 3255, İstanbul.
- DOĞAN, A., BAŞOĞLU, F. 1985. *Yemeklik Bitkisel Yağ Kimyası ve Teknolojisi Uygulama Kılavuzu*, Ankara Üniv. Ziraat Fak. Yay. No: 951, Ankara.
- HOFFMANN, G. 1986. Edible oils and fats, In: *Quality Control in the Food Industry*. Vol. 2, 2nd edn. (ed. Herschdoerfer, S.M.), 407-504 pp., Academic Press, London.
- İLİSULU, K. 1973. *Yağ Bitkileri ve Islahı*, Çağlayan Kitabevi, İstanbul.
- KHAN, A.H., SHEIKH, A.H., SHAH, A.H., KHAN, S.A. 1987. Studies on the physico-chemical characteristics of a new genotype of autumn (*Brassica juncea* cv.) (Zaid kharif raya). *Pakistan J. Sci. Ind. Res.* 30: 883-885. (FSTA 5 N 16, 1989).
- KUMAR, P.R., TSUNODA, S. 1978. Fatty acid spectrum of Mediterranean wild Cruciferae. *J. Amer. Oil Chem. Soc.* 55: 320-323.
- OSMAN, F., FIAD, S. 1975. Glyceride structure of Egyptian vegetable oils. VII. Erucic acid rich oils. *Nahrung* 19: 641-647.
- ÖĞÜTÇÜ, Z. 1978. Orta Anadolu koşullarına uygun sanayi tipi hardal çeşitleri üzerine araştırma. Ankara.
- PEREDI, J. 1969. Fatty acid composition of the oils of Hungarian rape varieties and of other cruciferous plants, and the contents of isothiocyanate and vinyl thiooxazolidone of their meals. *Olaj Szappan Kozmetika* 18:67-76.
- SINDHU KANYA, T.C., NAGARAJU, T., KANTHARAJ URS, M. 1993. Glucosinolate and lipid composition of newer Indian varieties of mustard and rapeseed. *J. Food Sci. Technol., India.* 39:137-138. (FSTA 8N28, 1993).
- SONNTAG, N.O.V. 1979. Composition and characteristics of individual fats and oils. In: *Bailey's Industrial Oil and Fat Products*, Vol. 1, 4th edn. (ed. Swern, D.) 289-477 pp., John Wiley, New York.
- SOSULSKI, F.W., GADAN, H.M., ESSA, T.A., AL-SAMARAIE, A.M., HAMEEDY, I.H. 1989. Lipid composition of rapeseed and mustard genotypes in Iraq. *Lebensm. Wiss. Technol.* 22:29-31. (FSTA 12 N17, 1989).
- WEISS, E.A. 1983. *Oilseed Crops*. Longman, New York.
- YANIV, Z., ELBER, Y., ZUR, M., SCHAFFERMAN, D. 1991. Differences in fatty acid composition of oils of wild Cruciferae seed. *Phytochem.* 30: 841-843. (FSTA 7N 8, 1991).