

KAYISI ÇEKİRDEĞİ YAĞININ DEĞİŞİK SICAKLIKLARDA OKSİDASYONUNUN İNCELENMESİ

THE EXAMINATION OF AUTOOXIDATION OF APRICOT KERNEL OILS AT DIFFERENT TEMPERATURES

TÜLİN AYDEMİR

Celal Bayar Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü, Muradiye - Manisa

ÖZET: Bu çalışmada petrol eteri ekstraksiyonundan elde edilen acı ve tatlı kayısı çekirdeği yağları değişik sıcaklıklarda bekletilerek (20, 60, 80°C) otooksidasyonları incelenmek amacı ile peroksit indisleri ölçülmüştür. Analiz sonuçları peroksit oluşumunun indüksiyon devresinde az olduğunu daha sonra hızla yükseldiğini göstermiştir. Ayrıca oda sıcaklığında ve indirekt gün ışığında bekletilen yağların oksidasyona daha dayanıklı olduğu belirlenmiştir.

ABSTRACT: In this work, oils of sweet apricot kernels as well as of bitter apricot kernels were hold at various temperatures (20, 60, 80°C) and their peroxide indices were measured in order to examine their autooxidation. Result of the analyses showed that peroxide formation was less in the induction period and it sharply increased thereafter. It was also observed that oils held at room temperature and indirect daylight were more resistant against autooxidation.

GİRİŞ

Yağların fiziksel ve kimyasal özelliklerini belirleyen başlıca faktör bileşimindeki yağ asitlerinin cins ve miktarıdır. Yağların oksidasyona dayanıklılıklarında da bu faktörler etkili olmaktadır. Isı ve hava oksijeninin zararlı etkilerini belirlemenin yolu oksidasyona dayanıklı yağları saptamak ve belirli derecede bozulma süresini belirlemekle mümkündür.

Isınan yağlarda ısı ve hava oksijenin etkisi ile birlikte pekçok parçalanma ürünü meydana gelir. Uçucu olan ve uçucu olmayan bu parçalanma ürünleri sonucu önce yağların besin değeri düşer, daha ileri aşamalarda insan sağlığı için tehlikeli olmaya başlar.

KUBOW tarafından yapılan bir çalışmada çok doymamış yağ asitlerini içeren yağların bu yağ asitlerinin önemli miktarlarının varlığına bağlı olarak oksidasyondan çabuk etkilendiği ve oksidasyon ürünlerinin damarların daralmasına (atherosclerosis) ve kansere neden olan etkenleri desteklediği rapor edilmiştir (KUBOW, 1990).

Deney hayvanları üzerinde yapılan çalışmalarda linoleik asitin aşırı miktarlarının verilmesi durumunda kanser oluşumunu desteklediği, safra taşlarının meydana gelme riskini artırdığı, ayrıca hücre membranlarının bileşimini değiştirdiğini ve yüksek dansiteli lipoproteinlerin (HDL) azaldığını saptamışlardır (GAMMA et al, 1967; VEGA et. al, 1982)

Yapılan diğer bir çalışmada ise yüksek dansiteli lipoproteinlerin (HDL) düzeylerini etkilemeksizin düşük dansiteli lipoproteinlerin (LDL) azalmasında oleik asitin çok doymamış yağ asitleri kadar yararlı olabileceği belirtilmiştir (MATTESON and GRUNDY, 1985).

Son yıllarda yağlı tohumlar üzerinde yapılan çalışmalarda kimsiyal mutasyon ve genetik seleksiyon yüksek oleik asit içerikli ayçiçek ve düşük linoleik asit içerikli soya fasulyesi yetiştirilmekte veya enzimatik interesterifikasyon reaksiyonları ile yağların yağ asidi bileşimleri istenildiği gibi değiştirilmektedir (WILSON et. al. 1976; AYDEMİR, 1994).

Oksidasyon tepkimeleri radikal zincir tepkimeleridir. Hidroperoksitler, peroksitler, ısı, ışık ve özellikle ağır metaller önemli peroksidan maddelerdir. Birçok besin maddesi yapısında hem peroksidanları hemde antioksidanları birlikte bulundurmaktadır. Oksidasyon atmosferik oksidasyon olarak nitelendirilir. Bir serbest

radikalin oluşumu ile başlar, bunu peroksit ve hidroperoksit oluşumu takip eder. Sonuçta radikaller inaktif ürünlere dönüştüğünde tepkime sona erer. Otooksidasyon tepkimesinin başlaması oldukça yüksek aktivasyon enerjisi gerektirir. Bu tepkime eksojen olarak ısı, ışık, özellikle yüksek enerjili kısa dalga boyunda UV ışığında, endojen olarak ise klorofil ve heminler ile başta Fe, Cu, Co olmak üzere bir dizi metal vasıtası ile katalize edilir (CARBONEL et. al, 1991; CALAPA., 1988)

Dünya nüfusunun hızla artışı insanları daha ekonomik olmaya ve yeni uygun yağ kaynakları araştırmaya yöneltmiştir. Bu nedenle bazı ağaçların meyve çekirdek içlerinden yararlanılma yolları düşünülmüş ve acı kayısı çekirdeği içinden ekstraksiyonla elde edilmiş kayısı çekirdeği yağının yağda çözünmeyen ve toksik bir madde olan amigdalin içermediği için besinsel yağ olarak değerlendirilebilecek bir potansiyele sahip olduğu tespit edilmiştir (AYDEMİR, ve Ark. 1993; TELEFONCU, 1993).

Bu nedenle yeni yağ kaynaklarından elde edilen yağların yağ asiti bileşimlerinin, fiziksel ve kimyasal özelliklerinin ve bu yağların oksidasyonlarının incelenmesi ileri aşamalarda çalışmaları için faydalı olabilir.

MATERYAL ve METOD

Materyal

Analizlerde kullanılan acı ve tatlı kayısı çekirdeği yağı Malatya yöresinden elde edilen çekirdek içleri öğütülerek petrol eterinden (50-70°C) soxhlett ekstraksiyonu sonucu elde edilmiştir.

Metod

Acı ve tatlı kayısı çekirdeği yağlarının lyot değeri, sabunlaşma sayısı, peroksit değeri ve kırılma indisi yağlardan çift örnek alınarak AOCS tarafından belirtilen standart metodlar ile tayin edilmiştir.

Yağların oksidasyona dayanıklılığını tespit etmek için Swift kararlılık testi (97,8°C de hava akımı altında depolama), Schaal testi (60°C de depolama), aktif oksijen yöntemi veya oksijen absorpsiyon yöntemleri kullanılabilir.

100 er gram acı ve tatlı kayısı çekirdeği yağı açık şişelerde 60±2 ve 80±2°C sıcaklıklarda etüvde hava etkisinde bırakıldı.

100 er gram acı ve tatlı kayısı çekirdeği yağı ağzı açık saydam şişelerde sıcaklık ortalaması 20°C olan odada hava ve indirekt gün ışığı etkisinde bırakıldı.

Oksidasyon eğrileri 20, 60, 80°C bekletilen acı ve tatlı kayısı yağ örneklerinde 24 saat ara ile tayin edilen peroksit indisleri kullanılarak çizildi ve doğru denklemleri kullanılarak İndüksiyon periyodları belirlendi.

Yüksek sıcaklıklarda ısıtılmaları sırasında peroksit değişimini incelemek için, yağ örnekleri 3,1 cm²/g spesifik alan meydana getirecek şekilde ısıtma kaplarına konularak 130 ve 180°C de ısıtılmışlardır. 0,2,4,6,8,10,12 saatlik ısıtımlar sonunda örnekler hemen analizlenmiştir.

SONUÇLAR ve TARTIŞMA

Otooksidasyonda en önemli faktör yağın bileşimi ve yağ asitlerinin doymamışlık derecesidir. Tablo 1 de acı ve tatlı kayısı çekirdeklerinin petrol eteri ekstraksiyonundan (50-70 C) elde edilen yağlara ilişkin bazı sabitler görülmektedir.

Daha önce kayısı çekirdeği yağının yağ asiti içeriği ile ilgili yaptığımız bir çalışmada doymuş yağ asitleri oranı acı için %8.5, tatlı için %8.25, doymamış yağ asitleri oranı ise acı için %92.80, tatlı için %92.73 bulunmuştur. Aynı çalışmada kayısı çekirdeği yağlarının oleik ve linoleik asitler açısından da zengin olduğu saptanmıştır (AYDEMİR ve ark., 1993)

Isıtmanın yağlarda meydana getirdiği kimyasal deği-

Çizelge 1. Tatlı ve Acı Kayısı Çekirdeği Yağlarına İlişkin Bazı Sabitler.

Kayısı çekirdeği	Sabunlaşma sayısı	İyot değeri	Asit sayısı (% oleik asit)	Peroksit sayısı	Kırılma indisi (23°C)
Tatlı	165.45	101.20	0.409	0.70	1.4217
Acı	165.40	92.50	0.40	0.75	1.4217

şiklikler önce yağ asidi zincirindeki bir hidrojen atomunun koparılması ile başlar ve serbest yağ radikali oluşur. Bunu peroksit ve hidroperoksit oluşumu takip eder. Bu ilk safhaya indüksiyon periyodu denir. Bu safhada oksidasyon önemsizdir. indüksiyon periyodundan sonraki aşamada gittikçe artan hiperoksitler, kısa zincirli organik bileşiklerden olan aldehitler, ketonlar ve alkolere ayrışırlar. Yani indüksiyon periyodunun sonu, zincir reaksiyonunun başlangıcını belirtir ve oksidasyonun ani artışından gözlenir. Antioksidanlar ise yağlarda bu indüksiyon dönemini azaltan maddelerdir.

Şekil 1 20°C de tatlı ve acı kayısı çekirdeği yağlarının indüksiyon periyodunu ve indüksiyon dönemlerini göstermektedir. Şekilden oksidasyonun iki aşamada meydana geldiği görülmektedir. Oksidasyonun ilk aşaması sonunda meydana gelen hidroperoksitler bozunmakta ve ikinci aşamada oksidasyon hızı değişmektedir.

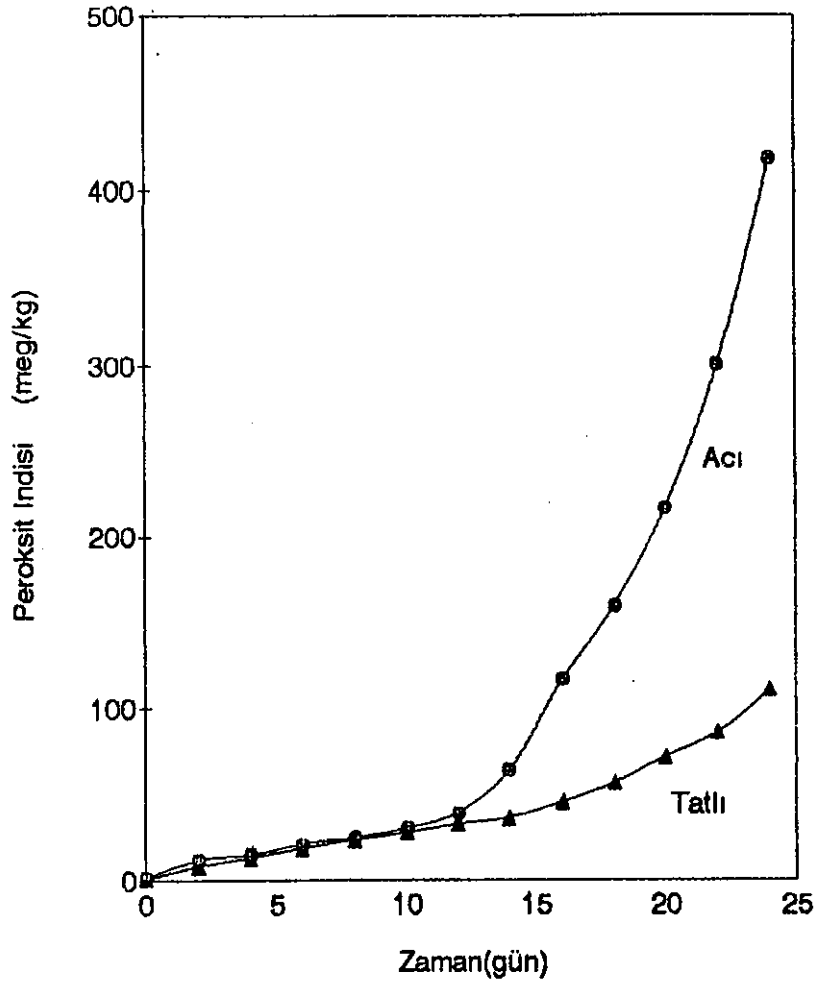
Şekil 1 den görüldüğü gibi tatlı kayısı çekirdeği yağı için ($y = 2.12+2.6x$ ve $y = -70.8+7.31x$ den) indüksiyon periyodu 14.58 gün, acı kayısı çekirdeği yağı için ($y = 3.51+2.85x$ ve $y = -431.92+33.93x$ den) indüksiyon periyodu 13.78 gün bulunmuştur.

Oda sıcaklığında ilk aşamada acı ve tatlı kayısı çekirdeği yağının peroksit değerleri birbirine yakın görülmekte, fakat indüksiyon periyodundan sonra acı kayısı çekirdeğinde oksidasyon hızının daha fazla olduğu görülmektedir.

60°C de tatlı kayısı çekirdeği yağı için ($y = 0.43+3.81x$ ve $y = -193.26+21.21x$ den) indüksiyon periyodu 11.08, acı kayısı çekirdeği yağı için ($y = -14.72+16.55x$ ve $y = -1267+120.5x$ den) indüksiyon periyodu 12.04 bulunmuştur (Şekil 2).

Çizelge 2. Tatlı ve Acı Kayısı Çekirdeği Yağının 8. Gündeki Peroksit Değerleri

Sıcaklık (°C)	Peroksit İndisi (meg/kg)	Peroksit İndisi (meg/kg)
20	22.92	26.31
60	30.05	117.68
80	96.55	215.56



Şekil 1. 20±2 C de acı ve tatlı kayısı çekirdeği yağlarının oksidasyon eğrisi

80°C de yapılan denemelerde acı ve tatlı kayısı çekirdeği için indüksiyon periyodu bulunamadı (Şekil 3). bütün sıcaklıklarda doğru denklemlerinden bulunan 8. gündeki peroksit değerlerini birbiri ile kıyaslayacak olursak sıcaklık yükseldikçe peroksit indisinin arttığı fakat acı kayısı çekirdeğinde bu artışın daha fazla olduğu görülmektedir (Çizelge 2).

Buda tatlı kayısı çekirdeğinde daha fazla antioksidan bulunmasından ve daha az hidroperoksit oluşmasından kaynaklanabilir. Ayrıca, acı kayısı çekirdeğinde oksidasyonu hızlandırıcı olan iz metallerin daha fazla olması veya acı kayısı çekirdeğinde bulunan oksidasyonu hızlandırıcı olan iz metallerin daha fazla olması veya acı kayısı çekirdeğinde bulunan oksidasyonu hızlandırıcı bazı bileşikler daha yüksek peroksit değerlerinin bulunmasına neden olabilir.

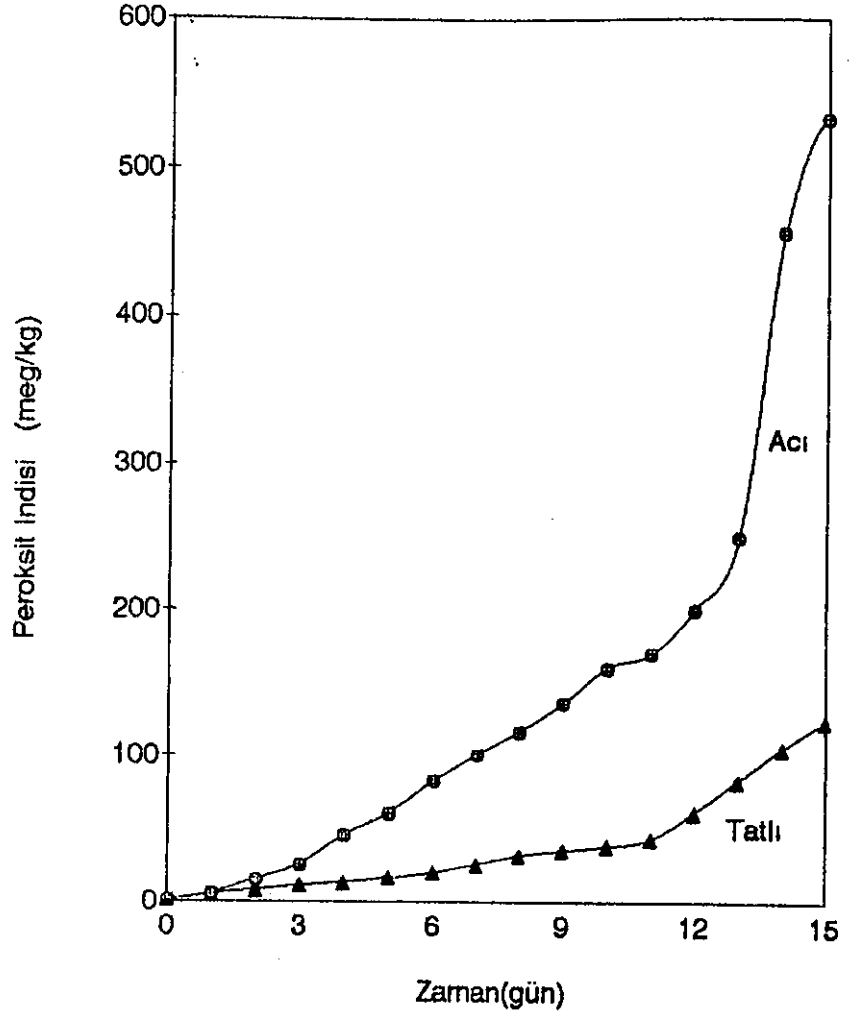
Oda sıcaklığında elde edilen peroksit değerlerini ve indüksiyon periyotlarını diğer sıcaklıklarla kıyaslayacak olursak acı ve tatlı kayısı çekirdeği yağının oda sıcaklığında indirekt gün ışığında daha dayanıklı olduğu görülmektedir.

Yağların termik ve oksidatif etkiler altında kullanımları sırasında (kızartılmaları) ne gibi değişiklikler gösterdiği, doymuşluk derecesi birbirinden çok farklı olan değişik yağlarda denenmiş ve yapıları farklı olmakla birlikte birçok yağın benzer değişimler gösterdiği belirlenmiştir.

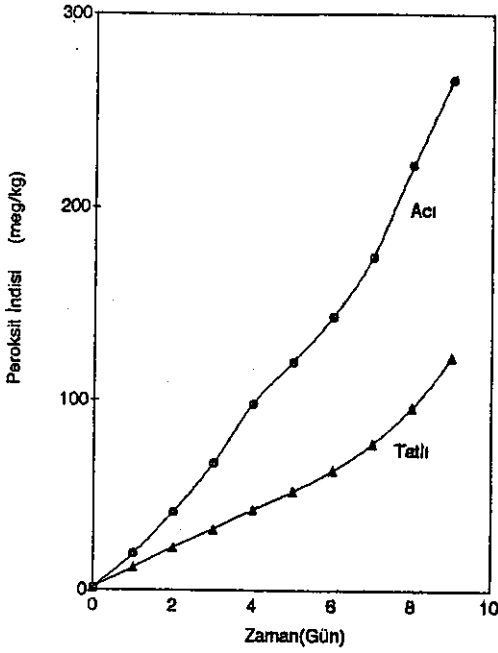
Soya yağının otooksidasyonu üzerine yapılmış bir çalışmada ham ve rafine soya yağının oksidasyonunun sıcaklık ile arttığı, oda sıcaklığında bekletilen rafine soya yağının oksidasyonunun sıcaklık ile arttığı, oda sıcaklığında bekletilen rafine soya yağının ham yağa oranla oksidasyona daha dayanıklı olduğu saptanmıştır.

Isıtılmış yağ örneklerinde farklı sıcaklık ve sürelerde ölçülen peroksit değerleri Şekil 4'de görülmektedir. Burada 180°C de peroksit oluşumu indüksiyon devresinde az olmakta daha sonrada bir maksimuma ulaşmaktadır. Maksimum değerden sonra peroksitler diğer bileşiklere dönüştüğünden ölçülen değerler düşmektedir. fakat 130°C de bu durum izlenememiştir. Buda düşük sıcaklık derecelerinde çok doymamış yağlarda peroksit parçalanmasının daha yavaş olduğunu göstermektedir.

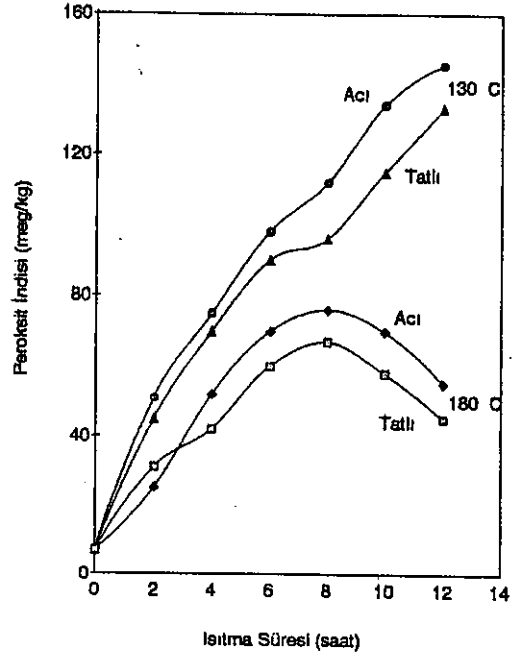
Serim tarafından ayçiçekyağı ve zeytinyağının farklı sıcaklık ve sürelerdeki oksidasyonunun incelenmesi üzerine yapılan diğer bir çalışmada yağlardaki doymamışlık derecesi arttıkça peroksit oluşumunun arttığı belirtilmiş ve 130 ve 190°C de bu yağlarda yapılan denemelerde benzer sonuçlar elde edilmiştir. Bu sonuçlar bizim bulgularımızı destekleyici yöndedir.



Şekil 2. 60±2 C de acı ve tatlı kayısı çekirdeği yağlarının oksidasyon eğrisi



Şekil 3. 80±2 C de acı ve tatlı kayısı çekirdeği yağlarının oksidasyon eğrisi



Şekil 4. 130 ve 180 C de acı ve tatlı kayısı çekirdeği yağlarının oksidasyon eğrisi

Sonuç olarak bu çalışmada tatlı kayısı çekirdeği yağının acı kayısı çekirdeği yağına göre oksidasyona daha dayanıklı olduğu ve değişik sıcaklıklardaki oksidasyon özelliklerinin diğer yenebilir yağlara benzerlik gösterdiği saptanmıştır.

KAYNAKLAR

- KUBOWS, S., 1990. Trends Food Sci. Technol. 1, 67-71.
- GAMMAL, E.B., CARROLL, K.K., E.R. PLUNKENTT, 1967. Cancer Res. 27, 1717-1742.
- STURDEVANT, R.A.L., M.L., 1973. Pearce, S. Dayton, N.Engl. J. Med. 288, 24-27.
- E.KING, M. A.A. 1978. Spector, J. Biol. Chem. 253, 6493-6501.
- L. VEGA, G.E. GROSZEK, R. WOLF, S.M. GRUNDY, 1982. J. Lipid Res. 23, 811-822.
- MATTSON, F.H. S.M. GRUNDY, J. 1985. Lipid Res. 26, 194-202.
- WILSON, R.H. R.W. RINNE, C.A. 1976. Brim, J. Am. Oil. Chem. soc. 53, 595-597.
- PURDY, R.H., J. 1985. Am. Oil. Chem. Soc. 62, 523-525.
- R. YODICE, 1990. Fat. Sci. Technol. 92, 121-126.
- R. SRIDHAR, G. LAKSHMINARAYANA, T.N.B. Kaimal, J. 1991. Agric. Food Chem. 39, 2069-2071.
- AYDEMİR, T. 1994. J. of Biocatalysis, 10, 361-367.
- MACRAE, A.R. 1983. J. Am. Oil. Chem. Soc., 60, 243A-246A.
- V. CARBONELL, A.R. MAURI, A. SALVADOR, M. GUARDIA, J. 1991. Anal. Atom. Spectrom. 6, 581-583.
- R. CALAPAJ, S. CHIRICOSTA, G. SAIJA, E. BRUNO, 1998. Atom. Spectrosc. 9, 107-109.
- T. AYDEMİR, İ. YILMAZ, İ. ÖZDEMİR, N. ARIKAN 1993. Doğa TU kim. D. 17, 56-61.
- S. HALLABO, F.A.EL-WAKEİL, M. KHALRY, Egypt. J. 1975. Food Sci. 3,1-6.
- ANONYMOUS, 1973. AOCS. Official and Tentative Methods of The American Oil Chemistry Society, 1 (3rd edn). Champaign IL.
- TELEFONCU, A. 1993. Besin Kimyası, Ege Üniversitesi Fen Fak. Yayınları, No. 149, 122.
- KILIÇ, N., ÇOKADAR, H. 1990. DoğaTr. J. Chem. 14, 125-132.
- SERİM, F. 1990. Gıda 15, 223-228.