

ÜZÜM ÇEKİRDEK YAĞI ELDESİNDE KULLANILAN EKSTRAKSİYON YÖNTEMLERİ

Onur Sevindik, Serkan Selli

Çukurova Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Gıda Mühendisliği Bölümü, Adana

Geliş tarihi / *Received*: 03.05.2016

Düzeltilerek Geliş tarihi / *Received in revised form*: 21.07.2016

Kabul tarihi / *Accepted*: 22.07.2016

Özet

Uzun yıllardır üzüm yetiştiriciliğinde önemli bir konumda bulunan ülkemizde, üzüm işleyen işletmelerin atığı olarak her yıl açığa çıkan tonlarca üzüm posasının değerlendirilmesi, ülke ekonomisi için her geçen gün önem kazanmaktadır. Bu anlamda üzüm çekirdek yağı, sahip olduğu zengin biyoaktif bileşikler nedeniyle gıda, farmasotik ve kozmetik sektörlerince oldukça popüler bir ürün haline gelmiştir. Üzüm çekirdeği yağının ekstraksiyonunda soğuk pres yöntemi hem bileşenlere zarar vermemesi, hem de maliyetinin düşük olması nedeniyle en yaygın kullanılan yöntem olmasına rağmen, günümüzde soğuk pres yönteminde verimin düşük olması, daha yüksek verimle ekstraksiyon gerçekleştirebilen (çözücü destekli, süper-kritik sıvı destekli, mikrodalga destekli, ultrases destekli, enzim destekli vb.) farklı yöntemlerin geliştirilmesine olanak sağlamıştır. Bu derlemede üzüm çekirdeği yağı ekstraksiyonunda kullanılan önemli ekstraksiyon yöntemlerinin olumlu ve olumsuz özellikleri ayrıntılı olarak ele alınmıştır.

Anahtar kelimeler: Üzüm çekirdeği, çekirdek yağı, yağ ekstraksiyon yöntemleri

THE EXTRACTION METHODS OF GRAPE SEED OIL

Abstract

Valorisation of grape marc, is a refuse of grape processing factories revealing each year in tons, is gaining an economic importance for the Turkey which has a significant position in viticulture for many years. In this manner, grape seed oil has become a popular product for food, pharmaceutical and cosmetic industries due to its rich bioactive components. Although, the cold press method is the most used one for the grape seed oil extraction as both being innocuous for oil constituents and having low cost; limited yield of this method lead to progress various methods (solvent assisted, supercritical liquid assisted, microwave assisted, ultrasound assisted, enzyme assisted etc.) which are able to carry out higher extraction yields so far. In this review, the advantages and disadvantages of important methods used for grape seed oil extraction were discussed in detail.

Keywords: Grape seed, seed oil, oil extraction methods.

* Yazışmalardan sorumlu yazar / *Corresponding author*;

✉ sselli@cu.edu.tr,

☎ (+90) 322 338 6173,

☎ (+90) 322 338 6614

GİRİŞ

Üzüm (*Vitis vinifera* L.), dünya üzerinde yaklaşık 7 milyon hektar alanda, 58 milyon tonluk üretim hacmiyle en yaygın yetiştiriciliği yapılan (1), yüksek besin içeriği ve önemli biyoaktif bileşenlere sahip olması nedeniyle de dünyada ve ülkemizde en çok tüketilen meyvelerden biridir. Dünyada toplam üretilen üzüm miktarının yaklaşık %80'i şarap yapımında kullanılmaktadır (2). Ülkemiz ise uygun ekolojik özelliklere sahip olması nedeniyle, bağcılık alanında dünyanın en önemli ülkelerinden birisidir (3). Yıllık yaklaşık 470,000 hektarlık bağ alanında, 4 milyon 6 yüz bin ton üzüm üretimi gerçekleştirilmektedir (4). Bu sayede hasat süresinin ilk birkaç haftası boyunca milyonlarca ton üzüm posası ortaya çıkmaktadır. Şarap ve üzüm suyu üretiminden geriye kalan bu posada önemli düzeyde biyoaktif bileşikler bulunmaktadır (5, 6). Üzüm çekirdekleri bu posanın kuru ağırlık bazında %38-52'lik önemli bir kısmını oluşturur (7). Son yıllara kadar birçok şaraphane üzüm posalarını geri dönüştürülebilir atık olarak değerlendirmeyenken, günümüzde besin değeri oldukça yüksek olan bu posaları üzüm çekirdeği yağı üreten fabrikalara veya yüksek antioksidan özelliğinden dolayı da kozmetik ve farmasötik üretim yapan sektörler için ham madde olarak satmaya başlamışlardır (8). Doğal antioksidanların önemli bir kaynağı olarak nitelendirilen gıda sanayisinin atık ürünlerine (çekirdekler, kabuklar, saplar, gövde ve yapraklar gibi) son yıllarda ilgi oldukça artmıştır (6, 9). Bunlar içerisinde üzüm çekirdeklerinin değerlendirilmesi ekonomik açıdan önemli bir yaklaşım olarak kabul edilmektedir (10). Üzüm çekirdekleri % 7-20 civarında yağ içermektedir, geri kalanını kuru bazda %40 fiber yapı, %7 tanenler gibi karmaşık yapıda bulunan fenolikler, %11 proteinler, %7'sini su ve iz miktarlarda şekerler ve mineraller oluşturmaktadır (5, 7, 11). Hafif meyvemsi lezzeti, genellikle meyvemsi ve turunçgil kokuları veren monoterenlere (limonen, mirsen, β -pinen vb.) sahip olması, yüksek dumanlanma sıcaklığı (216.7°C), iyi derecede sindirilebilir oluşu ve kızartma yağı olarak kullanıldığında viskozitesinde önemli derecede bir artış gerçekleşmemesi, yüksek kalitedeki bir üzüm çekirdeği yağını karakterize eden temel özelliklerdir (12, 13). Üzüm çekirdeklerinin sahip oldukları yağ verimi, biyoaktif bileşenleri ve aroma profilleri buldukları üzümün cinsine

göre de farklılıklar gösterebilmektedir (14, 15). Literatür sonuçlarından yola çıkarak, hasat dönemlerinde toplanan üzümlerin çekirdekleri farklı oranlarda yağ bulundurdukları ve yalnızca hasat döneminde değil üzümün farklı olgunlaşma evrelerinde de farklı miktarlarda yağ oranlarına sahip olduğu belirlenmiştir (16). Yağ miktarındaki değişim sadece olgunlaşmaya bağlı olmayıp, lipoksigenaz gibi enzimlerin aktiviteleri (17), nem miktarı (16), toprağın yapısı ve mevsimsel koşullar gibi faktörlere de bağlıdır. Çekirdeklerden elde edilecek yağın miktarı, ekstraksiyon yöntemine ve eğer kullanılıyorsa, çözücünün cinsine göre de ciddi oranda farklılıklar göstermektedir. İçerdikleri yağ miktarı, genellikle çözücü destekli ekstraksiyon (soxhlet, goldfish, vb.), çözücüsüz soğuk pres ekstraksiyonu (mekanik ram pres, mekanik öğütücü sistemler), enzim destekli sulu ekstraksiyon veya yağların fiziksel ve kimyasal yapısını temel alan enstrümental yöntemlerle (mikrodalga, ultrases, süperkritik sıvı, kızılötesi, X-ışını emilimi) belirlenir (18-20). Günümüzde ise elde edilecek yağın kullanım amacına göre farklı ekstraksiyon yöntemleri uygulanmaktadır. Bu derleme makalesinde üzüm çekirdeklerinden yağ ekstraksiyonunda kullanılan önemli ekstraksiyon yöntemleri ayrıntılı olarak açıklanmıştır.

ÇEKİRDEK YAĞI EKSTRAKSİYON YÖNTEMLERİ

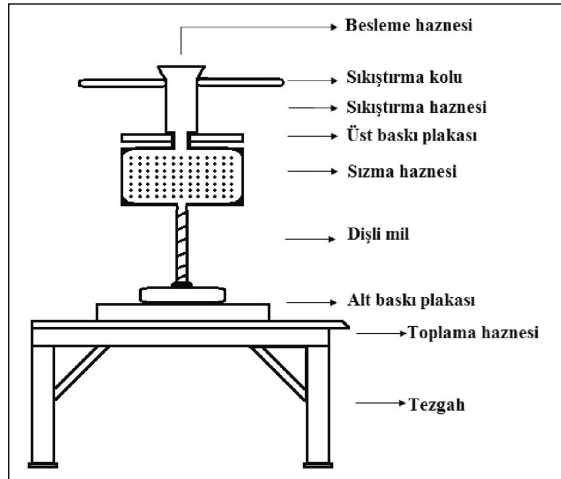
Soğuk pres yöntemi ile yağ ekstraksiyonu

Soğuk pres, herhangi ısı ve kimyasal işlem gerektirmeyen bir yöntemdir. Presleme, genellikle yağ eldesi sürecinin ilk aşaması olarak bildirilmiştir (21). Endüstride yağlı tohumlardan soğuk pres yöntemi ile yağ eldesi genellikle; ön temizleme, kurutma, öğütme ve presleme işlemlerinden oluşan dört aşamalı bir işlemler gerçekleştirilir (8). Rafine edilmiş yağlara göre, daha kaliteli ve besin değeri yüksek yağ elde edilmesinden dolayı, son yıllarda bu yöntem olan ilgi artmıştır. Kullanımı basit ve kolay olan bu yöntemin, oldukça az miktarda enerji gerektiriyor olması, çözgen kullanılmaması, diğer yöntemlerde olduğu kadar yüksek sıcaklıklara çıkılmaması, yağın en önemli kalite unsurlarından biri olan yüksek polifenol bileşiklerini koruyarak, bu bileşiklerin doğal antioksidatif özellikleri sayesinde yağda radikallerden kaynaklanan oksidatif bozulmalara engel olması soğuk pres yönteminin önemli avantajlarından (22). Öte yandan, soğuk presle

elde edilen yağ miktarının diğer yöntemlere kıyasla daha düşük olmasına rağmen (23, 24), bu yöntemde herhangi bir kimyasal çözücü kullanılmadığından ürünü kimyasal kontaminasyondan koruyarak tüketicinin arzusunu karşılayacak derecede güvenli hale getirmektedir (25). Bu yöntem bir diğer ekstraksiyon yöntemi olan sıcak presleme yöntemi ile kıyaslandığında yağ verimi düşük kalmakta fakat sıcak preslemede uygulanan ısıl işlemde kaynaklanan istenmeyen renk, koku ve tat bileşikler oluşmemektedir. Soğuk presleme ile yağ çıkarma işlemi, mekanik ram presleme, hidrolik presleme veya dişli öğütücülerle presleme gibi çeşitli yöntemlerle yapılmaktadır.

Mekanik ram pres sistemi ile yağ ekstraksiyonu

Bir çeşit soğuk pres yöntemi olan bu sistem, kapalı bir kabinin içinde bulunan ve dönerik ilerleyen pistonun çekirdeklere uygulamış olduğu kuvvet sayesinde yağın ekstrakte edildiği bir işlemdir (Şekil 1). Literatürde bu yöntemle yapılan ekstraksiyon işleminin yağ veriminin mekanik dişli öğütücülerle yapılan presleme işlemine göre daha düşük olduğu bildirilmiştir (26, 27).

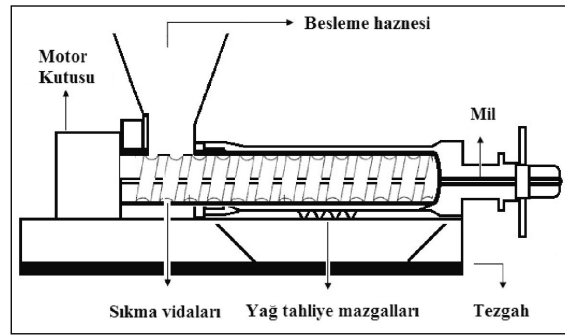


Şekil 1. Mekanik ram pres

Mekanik dişli öğütücüler ile yağ ekstraksiyonu

Mekanik dişli öğütücü sistemi, yağlı tohumlardan yağ ekstraksiyonunda dünya üzerinde tercih edilen en yaygın yöntemlerden biridir. Farklı zamanlarda hasat edilmiş üzümlerden bu yöntemle gerçekleştirilen yağ ekstraksiyonu sonucunda elde edilen verimin %13-15 civarında olduğu bildirilmiştir (11). Ekstraksiyon işlemlerinde maliyeti önemli bir şekilde arttıran çözümlerin

kullanılmadığı bu yöntemin diğer avantajları sistemin kolay kullanımı, dayanıklılığı, işlem süresinin kısalığı ve farklı tohumlarla da yağ üretimi yapılabilmesi olarak sıralanabilir (28). Ancak mekanik aksam genellikle tek öğütücüye sahip olup yağ veriminin dişli öğütücünün yaratmış olduğu sürtünme ve dönme gücüne doğrudan etki ettiği bu sistemlerde (Şekil 2), sürtünmeden ve verimsiz sıkıştırmadan kaynaklanan ikinci bir fraksiyon oluşumu, zaman zaman sistemin fazladan enerji tüketmesi ve ısınmasına dolayısıyla da yağda kalitenin düşmesine neden olmaktadır. Özellikle, kabuklu çekirdeklerden yağ eldesinde bu sorunlarla daha sık karşılaşılırken, çözüm olarak geliştirilen ikiz dişlilere sahip öğütücü modeli sistemin daha verimli çalışmasını, daha az enerji harcamasını, daha düşük oranda istenmeyen maddelerin kontaminasyonunu ve daha yüksek oranda yağ eldesini mümkün kılmaktadır (29).



Şekil 2. Tek dişliye sahip mekanik öğütücülü pres

Çözücü destekli yağ ekstraksiyonu

Yağlı tohumlardan yağ eldesinde geleneksel olarak kullanılan presleme yöntemlerinin temel eksikliği olan düşük ekstraksiyon verimini arttırmak amacıyla günümüzde genellikle çözücü ekstraksiyonu veya çözücü destekli presleme kullanılmaya başlanmıştır (21, 28). Diğer yöntemlere kıyasla, çözücü destekli ekstraksiyonda yağ eldesi daha yüksek verimle gerçekleşmektedir (19). Bu durumdan dolayı, teknolojinin gelişmesiyle her ne kadar yeni ekstraksiyon yöntemleri ortaya çıksa da, çözücü destekli ekstraksiyon (soxhlet vb.) gibi geleneksel yöntemler sağladığı yüksek verimle, bu yeni yöntemlerin ne kadar başarılı olabildiğinin referansı olmuştur (18). Bu yöntemle yüksek verimde yağ elde edilmesinin temel nedeni, yüksek sıcaklığın, yağın hücrelerden ekstraksiyonu sırasında verim için en kritik unsurlardan biri olan hücre duvarlarını parçalayarak çözgenin kolayca hücre içine etki etmesidir (30).

Çözücü destekli yağ ekstraksiyonunda en önemli unsurların başında uygun çözücü seçimi gelmektedir. İdeal bir çözücü yağlar için yüksek çözme gücüne sahip olup, protein, amino asit ve karbonhidratlar için ise düşük çözme gücüne sahip veya hiç çözücü olmamalıdır. Tercih edilen çözücü aynı zamanda yağda kalıntı bırakmadan kolayca uzaklaştırılabilmeli, nem çekici özelliği ve kaynama noktası nispeten düşük olmalı ve hem sıvı hem de buhar fazda toksik özellik göstermeden örneğin partiküllerine kolayca nüfuz edebilmelidir (31). Bu özelliklere sahip oldukları için genellikle kloroform, dietil eter, petrol eteri ve hekzan gibi polar özellik göstermeyen çözücüler tercih edilirler (32). Ancak çözücü destekli ekstraksiyon yönteminde olumsuz olarak göze çarpan en belirgin husus, işlem sırasında çözücü kullanımıyla yağa geçen istenmeyen materyallerin, yağdan uzaklaştırılması ve insan tüketimine uygun hale getirilebilmesi için elde edilen ham yağın birtakım ardışık rafinasyon işlemlerine (nötralizasyon, ağartma, fosfolipidlerin uzaklaştırılması vb.) duyduğu ihtiyaçtır (8).

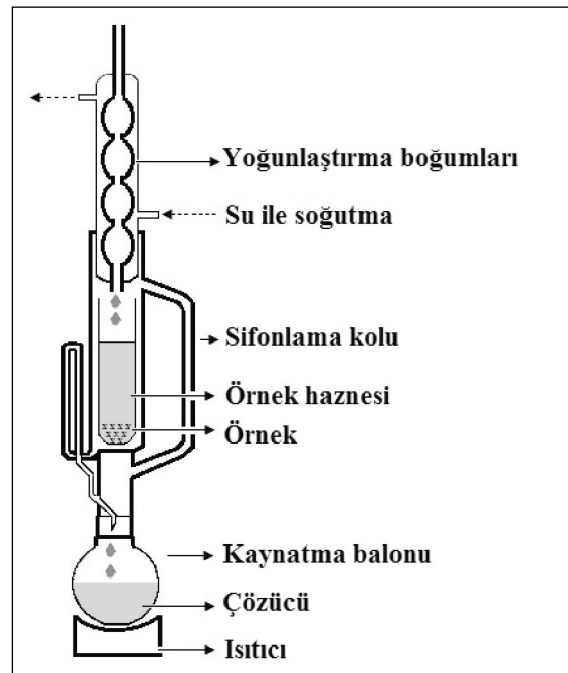
Sürekli ekstraksiyon sistemleri

Temel haliyle Butt tüpü, gelişmiş haliyle Twisselman ekstraktörü veya Goldfish aparatı olarak adlandırılan bu sistem, çözücü destekli sürekli ekstraksiyonun en yaygın kullanılan sistemlerinden biridir. Butt tüpü sistemine, çözgenin geri kazanımı için eklenmiş bir musluk ile geliştirilen ve daha endüstriyel bir hale dönüşen Goldfish sisteminde (33), kaynama balonunda kaynayan çözücü sürekli bir şekilde örneğin içinden geçerek seramik kapta toplanır ve yağ miktarı örnekteki ağırlık kaybına veya toplanan yağın ağırlığına bakılarak ölçülür. Sürekli metodun en önemli avantajı, çözücünün örneğe sürekli temasıyla daha hızlı ve bu nedenle daha kısa zamanda bir ekstraksiyon sağlarken, kısa süre içerisinde biten işlemin örnekte bulunan yağı tamamen çıkaramaması, metodun en önemli dezavantajıdır (31).

Yarı-sürekli ekstraksiyon sistemleri

Çözücü destekli yağ ekstraksiyonunda en yaygın kullanılan yarı sürekli ekstraksiyon yöntemi "Soxhlet" aparatı olarak adlandırılan veya aynı prensibe sahip olarak geliştirilmiş diğer otomatik sistemlerdir (Şekil 3). İlk olarak 1879 yılında Alman kimyager Franz Ritter Von Soxhlet tarafından

tasarlanan bu sistemin temel prensibi, belirli bir süre boyunca yarı sürekli bir şekilde ısıtılıp kaynatılan ve tekrar yoğunlaştırılan bir çözücünün selülozik bir yapı içerisinde bulunan katı materyalden yağı bünyesine hapsedip daha sonra elde edilen yağ-çözücü karışımından çözücünün uçurulması suretiyle yağın ekstrakte edilmesidir (18). Soxhlet aparatı, ayrışma evresinde, çözücünün katı örneğe tamamen nüfuz ettikten sonra periyodik olarak kaynama balonundan sifonlanmasına olanak sağlarken, diğer yöntemler ise yoğunlaşan çözücünün örnek içinden geçtikten sonra geri akışına dayandığı bir prensibe sahiptir (31). Ancak yağ eldesinde çözücü destekli yöntem, yapılan rafinasyon işlemlerine rağmen çözücü kalıntılarının son ürüne bulaşma riskinden dolayı diğer yöntemlere göre daha tehlikelidir. Örneğin; üzüm organik bağcılıkla yetiştirilmiş olsalar dahi, çekirdeklerinin yağları ekstrakte edilirken kullanılan çözücü, yağın organik özelliğini kaybettirmekte ve bu durum yağın ticari geleceğini tehdit etmektedir. Öte yandan, ekstraksiyon işlemi sırasında uygulanan yüksek sıcaklık ve basınç gibi parametrelere oldukça hassas olan biyoaktif bileşenler olumsuz yönde etkilemekte ve elde edilen yağın kalitesi düşmektedir. Ayrıca ekstraksiyon süresinin uzunluğu ve ekstraksiyonun tam verimle gerçekleşmesi için gereken yüksek miktarda çözücü ihtiyacı, sistemin diğer dezavantajlarıdır (8).



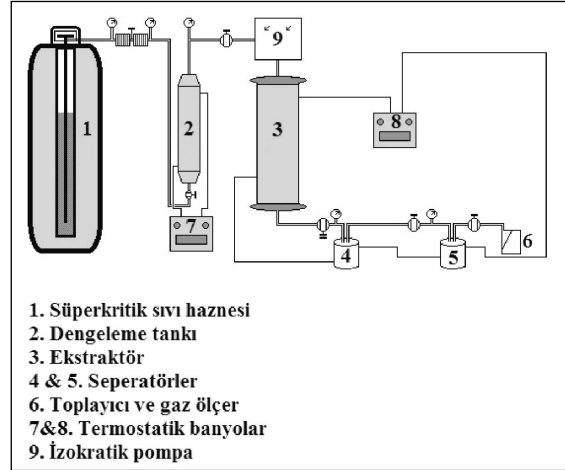
Şekil 3. Soxhlet düzeneği

Süperkritik sıvı destekli yağ ekstraksiyonu

Yağlı tohumlar gibi doğal kaynaklardan yağ ekstraksiyon işlemlerinde süperkritik sıvı desteği son yıllarda birçok araştırmanın temel konusu olmuş ve geleneksel ekstraksiyon yöntemlerine göre önemli bir alternatif haline gelmiştir (34-36). Bu yöntem, çözücü maddelerin belirli bir sıcaklık ve basınç düzeyinin üzerinde süperkritik hale gelmesiyle, gaz-sıvı arası akışkan bir hale geçip, yüksek yoğunluk ve yayınlımda, düşük viskozitede bulunarak çözme ve nüfuz etme gücünün yükselmesiyle kütle transferinin artışı temel almaktadır (Şekil 4). İşlemden süperkritik çözücünün gücünün ve seçiciliğinin sürekli olarak kontrol altında tutulabilmesi, organik çözücü kullanılması ve bu sayede kontaminasyonun engellenmesi ve pahalı ardışık rafinasyon işlemlerini gerektirmemesi, sistemin en önemli avantajlarıdır. Bu ekstraksiyon yöntemi ayrıca; yüksek verimi, kolaylığı ve analiz süresinin kısalığı gibi diğer önemli üstünlüklere de sahiptir (36). Tüm bu avantajlarından dolayı süper kritik sıvı ekstraksiyon yönteminin son yıllarda endüstriyel olarak kullanımı yaygınlaşmıştır. Ekstraksiyon işlemi sırasında çözücünün süperkritik akışkanda iyi çözünebilmesi için özellikle basınç ve çözücü cinsi gibi faktörler sistemin verimliliğinde önemli rol oynamaktadır. Bu nedenle yöntem, kullanılmadan önce iyi bir optimizasyon çalışması gerektirir (37). Sistemin en önemli dezavantajı ise ilk kurulum sırasında ciddi yatırım maliyetleri içermesidir. Bitkisel yağların eldesinde süperkritik sistemlerde çözücü olarak kullanılan karbondioksit, sahip olduğu niteliksel ve çevresel avantajlarından dolayı son yıllarda yaygın olarak kullanılmaya başlanmıştır. Düşük kritik basınca (74bar) ve sıcaklığa (32°C) sahip olması, yanıcı ve toksik özellikler göstermemesi, düşük maliyette, yüksek saflıkta ve kolaylıkla ulaşılabilir olması, lipofilik çözübilirlik açısından polaritesinin sıvı pentanla benzer özellikler göstermesi ve ekstraktan kolayca uzaklaştırılabilir olması, karbondioksitin bu ekstraksiyon sisteminde çözücü olarak sıklıkla kullanılmasının en önemli sebepleridir (34-36).

Mikrodalga destekli yağ ekstraksiyonu

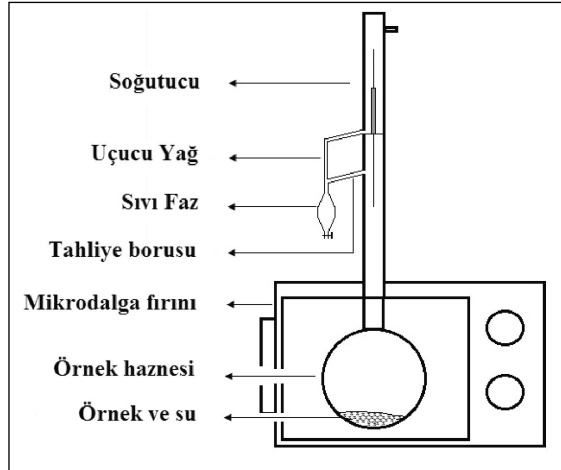
Analitik laboratuvarlarda kullanımına 1970'lerin sonunda başlanan mikrodalga destekli yağ ekstraksiyonu sistemi (Şekil 5), iyonların iletimi ve dipol rotasyonu yoluyla, mikrodalga enerjisinin molekül üzerine doğrudan etkisini temel alan bir



Şekil 4. Süperkritik sıvı destekli ekstraksiyon sistemi

premsibe dayanır (38). Yağ ekstraksiyonunda kullanılan geleneksel yöntemlerin aksine, ekstraksiyon verimliliğinin, kalitesinin ve kapasitesinin yüksek oluşu, işlem süresinin kısalığı, az miktarda enerji ve çözücü gereksinimi dolayısıyla maliyetinin daha düşük oluşu, mikrodalga enerjisinin kullanımına yönelik eğilimi arttırmıştır (39-41). Bunlara ek olarak, sistem moleküllerin kutuplarındaki yükseltgenen zayıf hidrojen bağlarını bozarak, klasik temas yoluyla ısı iletimi yöntemlerinin aksine, örneğin tamamını aynı anda ısıtması, ekstraksiyon verimini artırırken, çok yüksek ısılara çıkılmaması da ısıyla bozulabilen α -tokoferol, α ve γ -tokotrienoller gibi hassas bileşiklerin parçalanmasını engellemektedir. Ayrıca bu yöntem sayesinde yağ bünyesinde korunan tokotrienol miktarı, yağın kalitesine önemli bir katkı yapar, çünkü tokotrienoller yağın nutrasötik kullanımına şans tanır. Çekirdeklerin mikrodalga sisteminde hızlı bir şekilde kurutulması, gelişen fitosetik endüstri için de iyi kalitede yağ üretilmesinde gerekli parametrelerin düzenli olarak kontrol altında tutulabilmesini sağlar (42). Mikrodalga sisteminde ekstraksiyon verimini doğrudan etkileyen bir diğer parametre ise uygun çözücü seçimidir. Seçilen çözücünün mikrodalga ışınlarını iyi absorplaması, analitin matrisiyle iyi etkileşmesi, analiti çözebilir olması, işlemin gerçekleştirileceği sıcaklıklarda ısınma hızı-dipol moment uyumuna sahip olması gerekmektedir (38). Verimlilik açısından çözücünün önemli bir etkisi olsa da, son zamanlarda yapılan çalışmalarda mikrodalga ekstraksiyonunun çevre dostu profiline katkıda bulunan çözücüsüz (solvent-free) denemeler yapılmıştır. Bu yöntemin, ilerleyen yıllarda

bünyesinde mikrodalga ışmasını en iyi absorplayan organik asitleri bulunduran bitkisel esansiyel yağların ve yağlı tohumlardan yağ ekstraksiyonlarında kullanılması beklenmektedir (43, 44).

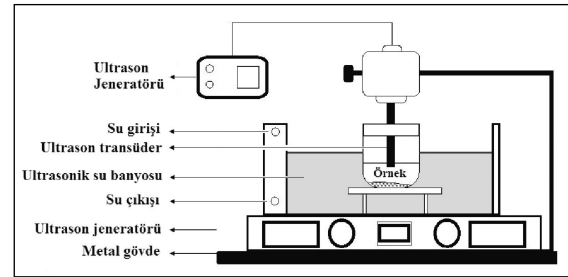


Şekil 5. Mikrodalga destekli ekstraksiyon sistemi

Ultrases destekli yağ ekstraksiyonu

Yüksek frekanslara sahip, mekaniksel nitelikte bir enerji biçimi olan ultrases, ısısal olmayıp, etkili ve emniyetli bir şekilde hücre duvarlarını parçalayabilme özelliğiyle son yıllarda yağ ekstraksiyonlarında kullanılmaya başlanmıştır (Şekil 6). Ultrases destekli yağ ekstraksiyonu, diğer geleneksel ekstraksiyon yöntemlerindeki yüksek hacimde çözücü gereksinimi, düşük verimde yağ eldesi ve elde edilen yağın istenilen kalitede olmaması gibi eksikliklerden doğan ihtiyaç üzerine geliştirilmiştir (19, 45). Bu yöntemde ultrases desteği, kütle transferini kuvvetlendirip, çözücünün hücre duvarlarına ve içine nüfuz etme gücünü artırarak, yağın kolayca elde edilmesini sağlamaktadır. Hücre duvarının ortadan kalkması ve partikül çapının azalması suretiyle katı ve sıvı kısımlar arasındaki yüzey alanı ve etkileşimin artması, çözücünün dokulara doğru olan dağılımını hızlandırmakta ve bu sayede ekstraksiyon işlemi daha kısa sürelerde gerçekleşmektedir (45). Ultrases destekli yağ ekstraksiyonda önemli olan başlıca unsurlar; dokunun doğal yapısı ve ekstrakte edilecek yağ bileşiklerinin doku yapısındaki konumu, ekstraksiyon gerçekleşecek hücrelere uygulanan ön işlemler, ultrases ekstraksiyonunun dokular üzerine etkisi ve artan ekstraksiyon verimi olarak sıralanmaktadır (46). Samaram ve ark.

(47) papaya tohumlarındaki uçucu yağların ekstraksiyonunda ultrases destekli ekstraksiyon ile çözücü destekli (soxhlet) ekstraksiyon yöntemleri karşılaştırılmış ve istenilen fizikokimyasal özelliklerin sağlanmış olması, stabil olması ve ekstraksiyonun kısa sürede verimli bir şekilde gerçekleşmesinden dolayı ultrases destekli yöntemin, çözücü ekstraksiyonuna göre oldukça avantajlı olduğunu tespit etmişlerdir.



Şekil 6. Ultrases destekli yağ ekstraksiyon sistemi

Enzim destekli sulu ortamda yağ ekstraksiyonu

Yağlı tohumlardan yağ ekstraksiyonunda kullanılan çözücü emisyonlarının Çevre Koruma Ajansı tarafından hava kirliliğine sebep olan önemli kaynaklardan biri olarak gösterilmesi ve bu çözücülere getirilen kısıtlamalarla birlikte son yıllarda artan alternatif çevreci ekstraksiyon yöntem arayışı, enzim destekli sulu ekstraksiyon yöntemine olan ilgiyi oldukça arttırmıştır (21, 48). Enzim destekli sulu ekstraksiyon, herhangi bir organik çözücü madde kullanmaksızın, yağ ve suyun birbirleri içindeki çözünmezliğinden yararlanarak, hücre duvarlarının uygun enzimler yardımıyla hidroliz edilerek yağın eldesi prensibine dayanan güvenli bir ekstraksiyon yöntemi olarak bilinmektedir (48, 49). Uygun enzimlerin doğru etkileşimiyle ve seçilen enzimlerin etkili kullanımı için yapılacak yöntem optimizasyonu, yağ ekstraksiyon veriminin önemli ölçüde artabileceği tespit edilmiştir (49). Bu yöntemde ekstraksiyon verimine etki eden en önemli faktörler; kullanılan enzimlerin bileşimi, ortam koşulları (pH, sıcaklık), süre, tanecik büyüklüğü, çalkalama hızı ve katı-sıvı oranıdır (48). Yağ keseciklerinin yüzeylerini tamamen kaplayan dış yapı, sterik engel etkisinin yanı sıra oleozin gibi hidrofobik proteinlerin elektronegatif itme aktivitesinden kaynaklanan yapısal bir yüzey stabilitesine sahiptir ve bu nedenle kolayca yıpranma ve bozulmaya

uğramamaktadırlar (48, 49). Hücre duvarının yanı sıra, lif tabakası gibi matristeki diğer engel teşkil edecek yapıları da dikkate alarak, yağ ekstraksiyon verimini arttıran en uygun enzimler seçilmelidir. Bu anlamda en sık kullanılan enzimler olan proteazlar, kotiledon yapıdaki hücre duvarlarının ve yağsı membran tabakaların yıkımında önemli rol oynarlar. Öte yandan proteolitik enzimler oleozinlerin hidrolizinde etkili olurken bu sayede lifofilik proteinlerin oluşturduğu yüzey aktivitesini düşürmekte ve yağın hücre içerisinden kolayca tahliyesini sağlamaktadır (48). Tüm bu yapısal özellikler göz önüne alındığında başarılı bir ekstraksiyon gerçekleştirmek için, pektinaz, selüloz, hemiselüloz ve proteaz gibi enzimler bir arada kullanılmaktadır (49). Yöntemde organik çözücü kullanılmaması ve bu sayede zehirli kabul edilen çözücü kalıntıları bırakmamasıyla birlikte, yangın ve patlama riski bulundurmuyarak daha güvenli çalışma olanağı sunması, uygun işletme koşulları ve birçok farklı tohumlarla çalışılabilmesi, enzim destekli sulu ortamda yağ ekstraksiyon metodunun en önemli avantajlarıdır (48, 50). Ayrıca, hedeflenen bileşenlerin nitelikleri değişmeden ve yan ürün oluşmadan gerçekleşen ekstraksiyonla elde edilecek yağın en önemli kalite parametreleri olan kendine özgü tadının ve kokusunun korunmasına katkıda bulunarak yöntemi diğer metotlara göre tercih edilir kılmaktadır. Ancak kullanılan enzimlerin ticari anlamda satışının yaygın olmayışı ve enzim fiyatlarının nispeten yüksek oluşu, uzun işlem süresi, enzim uygulamasından sonra kurutma işlemi için harcanan ekstra maliyet ve elde edilen yağın emülsifikasyonundan kaynaklanan ardışık işlemler ve diğer bazı ticari yöntemlere göre düşük ekstraksiyon verimi, bu yöntemin geleceği için önemli tehditler oluşturmaya devam etmektedir (50).

SONUÇ

Şaraphane ve meyve suyu işletmelerinin atığı olan üzüm posasının önemli bir kısmını oluşturan zengin yağ içeriğine sahip üzüm çekirdekleri, son yıllarda üzüm çekirdeği yağı olarak birçok farklı alanda değerlendirilmektedir. Bu yağın eldesinde geçmişten günümüze birçok farklı ekstraksiyon yöntemleri geliştirilmiş, bu yöntemler elde edilecek yağın kullanım alanına göre farklı

unsurların etkisiyle (presleme, sıcaklık, basınç, ultrases, mikrodalga, enzim vb.) çeşitlendirilmiştir. Sıcaklık ve basınç gibi parametrelere hassas olan biyoaktif bileşenlerin kaybına sebep olmamak için, kullanılacak ekstraksiyon yöntemi çok dikkatle seçilmelidir. Yöntem seçiminde dikkat edilecek iki temel unsur; (1) ekstraksiyon veriminin yüksek olması, (2) çekirdek yağının biyoaktif bileşenlerinin zarar görmemesidir. Son yıllarda teknolojinin hızla ilerlemesiyle daha hassas yöntemler geliştirilmesi ve yeni yöntemlerin yaygınlaşması beklenmektedir.

KAYNAKLAR

1. FAO. Year Production, Statistics, FAOSTAT, 2013 Grape Production. <http://faostat3.fao.org/browse/Q/QC/E> Erişim tarihi: 5 Mayıs 2015.
2. Brianceau S, Turk M, Vitrac X, Vorobiev E. 2015. Combined densification and pulsed electric field treatment for selective polyphenols recovery from fermented grape pomace. *Innov Food Sci Emerg*, 29: 2-8.
3. Semerci A, Kızıltuğ T, Çelik AD, Kiracı MA. 2015. Türkiye bağcılığının genel durumu. *MKU Ziraat Fak Der*, 20 (2): 45-51.
4. TÜİK. 2015. Türkiye İstatistik Kurumu. Gıda Tarım ve Hayvancılık Bakanlığı Verileri. http://www.tuik.gov.tr/PreTablo.do?alt_id=1001 (Erişim tarihi: 21 Nisan 2016).
5. Demirtaş İ, Pelvan E, Özdemir İS, Alasalvar C, Ertaş, E. 2013. Lipid characteristics and phenolics of native grape seed oils grown in Turkey. *Eur J Lipid Sci Tech*, 115: 641-647.
6. Barba FJ, Zhu Z, Koubaa M, Sant'ana AS. 2016. Green alternative methods for the extraction of antioxidant bioactive compounds from winery wastes and by-products. *Trends Food Sci Tech*, 49: 96-109.
7. Teixeira A, Baenas N, Dominguez-Perles R, Barros A, Rosa E, Moreno DA, Garcia-Viguera C. 2014. Natural bioactive compounds from winery by-products as health promoters. *Int J Mol Sci*, 15: 15638-15678.
8. Fiori L. 2007. Grape seed oil supercritical extraction kinetic and solubility data: Critical approach and modeling. *J Supercrit Fluid*, 43: 43-54.

9. Pehlivan EC, Uzun Hİ. 2015. Shiraz üzüm çeşidinde salkım seyreltmesinin verim ve kalite özellikleri üzerine etkileri. *YYÜ Tarım Bil Der*, 25(2): 119-126.
10. Barbieri L, Andreola F, Lancellotti I, Taurino R. 2013. Management of agricultural biomass wastes: Preliminary study on characterization and valorisation in clay matrix bricks. *Waste Manage*, 33: 2307-2315.
11. Rombaut N, Savoie R, Thomasset B, Castello J, Van Hecke E, Lanoisellè. 2015. Optimization of oil yield and oil total phenolic content during grapeseed cold screw pressing. *Ind Crop Prod*, 63: 26-33.
12. Hanganu A, Todaşca M-C, Chira N-A, Maganu M, Roşca S. 2012. The compositional characterisation of Romanian grape seed oils using spectroscopic methods. *Food Chem*, 134: 2453-2458.
13. Karaman S, Karasu S, Tornuk F, Toker OS, Geçgel Ü, Sağdıç O, Özcan N, Gül O. 2015. Recovery potential of cold press byproducts obtained from the edible oil industry: Physicochemical, bioactive, and antimicrobial properties. *J Agr Food Chem*, 63: 2305-2513.
14. Sabir A, Ünver A, Kara Z. 2012. The fatty acid and tocopherol constituents of the seed oil extracted from 21 grape varieties (*Vitis* spp.). *J Sci Food Agr*, 92: 1982-1987.
15. Fernandes L, Casal S, Cruz R, Pereira JA, Ramalhosa E. 2013. Seed oils of ten traditional Portuguese grape varieties with interesting chemical and antioxidant properties. *Food Res Int*, 50: 161-166.
16. Rubio M, Alvarez-Ort M, Alvarruiz A, Fernández E, Pardo JE. 2009. Characterization of oil obtained from grape seeds collected during berry development. *J Agr Food Chem*, 57: 2812-2815.
17. Podolyan A, White J, Jordan B, Winefield C. 2010. Identification of the lipoxygenase gene family from *Vitis vinifera* and biochemical characterisation of two 13-lipoxygenases expressed in grape berries of Sauvignon Blanc. *Funct Plant Biol*, 37: 767-784.
18. Azmir J, Zaidul ISM, Rahman MM, Sharif KM, Mohamed A, Sahena F, Jahurul MHA, Ghafoor K, Norulaini NAN, Omar AKM. 2013. Techniques for extraction of bioactive compounds from plant materials. *J Food Eng*, 117: 426-436.
19. Da Porto C, Porretto E, Decorti D. 2013. Comparison of ultrasound-assisted extraction with conventional extraction methods of oil and polyphenols from grape (*Vitis vinifera* L.) seeds. *Ultrason Sonochem*, 20: 1076-1080.
20. Malicanin M, Rac V, Antic V, Antic M, Palade LM, Kefalas P, Rakic V. 2014. Content of antioxidants, antioxidant capacity and oxidative stability of grape seed oil obtained by ultra sound assisted extraction. *J Am Oil Chem Soc*, 91: 989-999.
21. Campbell KA, Vaca-Medina G, Glatz CE, Pontalier P-Y. 2016. Parameters affecting enzyme-assisted aqueous extraction of extruded sunflower meal. *Food Chem*, 208: 245-251.
22. Maier T, Schieber A, Kammerer DR, Carle R. 2009. Residues of grape (*Vitis vinifera* L.) seed oil production as a valuable source of phenolic antioxidants. *Food Chem*, 112: 551-559.
23. Lutterodt H, Slavin M, Whent M, Turner E, Yu L. 2011. Fatty acid composition, oxidative stability, antioxidant and antiproliferative properties of selected cold-pressed grape seed oils and flours. *Food Chem*, 128: 391-399.
24. Karabaş H. 2013. Soğuk pres ve solvent ekstraksiyon teknikleri ile üretilen aspir yağı ve aspir biyodizellerinin yağ ve yakıt özelliklerinin incelenmesi. 28. Ulusal Tarımsal Mekanizasyon Kongresi, 4-6 Eylül, Konya, Türkiye, 30-36.
25. Zhao X, Wei L, Julson J, Huang Y. 2014. Investigated cold press oil extraction from non-edible oilseeds for future bio-jet fuels production. *J Sust Bioenergy Syst*, 4: 199-214.
26. Kamau JM, Nanua JN. 2008. Storage stability of ram press extracted semi-refined sunflower oil. *Agric Trop Subtrop*, 41 (3): 106-109.
27. Fernández CM, Fiori L, Ramos MJ, Pérez À, Rodríguez JF. 2015. Supercritical extraction and fractionation of *Jatropha curcas* L. oil for biodiesel production. *J Supercrit Fluid*, 97: 100-106.
28. Rombaut N, Savoie R, Thomasset B, Bélliard T, Castello J, Van Hecke É, Lanoisellè J-L. 2014. Grape seed oil extraction: Interest of supercritical fluid extraction and gas-assisted mechanical extraction for enhancing polyphenol co-extraction in oil. *CR Chim*, 17: 284-292.
29. Isobe S, Zuber F, Uemura K, Noguchi A. 1992. A new twin-screw press design for oil extraction of dehulled sunflower seeds. *J Am Oil Chem Soc*, 69 (9): 884-889.

30. Bai X, Naghdi FG, Ye L, Lant P, Pratt S. 2014. Enhanced lipid extraction from Algae using free nitrous acid pretreatment. *Bioresource Technol*, 159: 36-40.
31. Nielsen SS (ed). 2010. *Food Analysis*. Springer, New York, NY, USA, 550 p.
32. Halim R, Danquah MK, Webley PA. 2012. Extraction of oil from Microalgae for biodiesel production. *Biotechnol Adv*, 30: 709-732.
33. ElZibair NMK. 2015. Phyto-chemical screening of seeds and physicochemical characterization of the oil of *Citrullus Colocynthis*. Ph. D. Dissertation, Sudan University of Science and Technology, Sudan, 44 p.
34. Fornari T, Vicente G, Vázquez E, Garcia-Risco MR, Reglero G. 2012. Isolation of essential oil from different plants and herbs by supercritical fluid extraction. *J Chromatogr A*, 1250: 34-48.
35. Martin L, Skinner C, Mariott RJ. 2015. Supercritical extraction of oil seed rape: Energetic evaluation of process scale. *J Supercrit Fluid*, 105: 55-59.
36. Lindy J (ed). 2015. *Supercritical fluid extraction technology, applications and limitations*. Nova Science Publishers, New York, USA, 143 p.
37. Jokic S, Bijuk M, Aladic K, Bilic M, Molnar M. 2016. Optimisation of supercritical CO₂ extraction of grape seed oil using response surface methodology. *Int J Food Sci Tech*, 51: 403-410.
38. Büyüktuncel E. 2012. Gelişmiş ekstraksiyon teknikleri. *Hacettepe Üni Eczacılık Fak Der*, 32 (2): 209-242.
39. Terigar BG, Balasubramanian S, Sabliov CM, Lima M, Boldor D. 2011. Soybean and rice bran oil extraction in a continuous microwave system: From laboratory- to pilot-scale. *J Food Eng*, 104: 208-217.
40. Tunç İ, Çalışkan F, Özkan G, Karacabey E. 2014. Mikrodalga destekli Soxhlet cihazı ile fındık yağı ekstraksiyonunun yanıt yüzey yöntemi ile optimizasyonu. *Akad Gıda*, 12 : 20-28.
41. Kaya D, Ergönül PG. 2015. Uçucu yağları elde etme yöntemleri. *Gıda*, 40 (5): 303-310.
42. Oomah BD, Liang J, Godfrey D, Mazza G. 1998. Microwave heating of grapeseed: Effect on oil quality. *J Agr Food Chem*, 46: 4017-4021.
43. Filly A, Fernandez X, Minuti M, Visinoni F, Cravotto G, Chemat F. 2014. Solvent-free microwave extraction of essential oil from aromatic herbs: From laboratory to pilot and industrial scale. *Food Chem*, 150: 193-198.
44. Zhang DY, Yao XH, Luo M, Zhao CJ, Yu YJ. 2016. Optimization of negative pressure cavitation-microwave assisted extraction of yellow horn seed oil and its application on the biodiesel production. *Fuel*, 166: 67-72.
45. Bayraktaroğlu G, Obuz E. 2006. Ultrasound yönteminin ilkeleri ve gıda endüstrisinde kullanımı. 9. Gıda Kongresi, 24-26 Mayıs, Bolu, Türkiye, 57-60.
46. Vilku K, Mawson R, Simons L, Bates D. 2008. Applications and opportunities for ultrasound assisted extraction in the food industry. *Innov Food Sci Emerg*, 9: 161-169.
47. Samaram S, Mirhosseini H, Tan CP, Ghazali HM. 2014. Ultrasound-assisted extraction and solvent extraction of papaya seedoil: Crystallization and thermal behavior, saturation degree, color and oxidative stability. *Ind Crop Prod*, 52: 702-708.
48. de Moura JMLN, Campbell K, Mahfuz A, Jung S, Glatz CE, Johnson L. 2008. Enzyme assisted aqueous extraction of oil and protein from soybeans and cream de-emulsification. *J Am Oil Chem Soc*, 85: 985-995.
49. Passos PC, Yilmaz S, Silva CM, Coimbra MA. 2009. Enhancement of grape seed oil extraction using a cell wall degrading enzyme cocktail. *Food Chem*, 115: 48-53.
50. Yusoff MM, Gordon MH, Niranjan K. 2015. Aqueous enzyme assisted oil extraction from oilseeds and emulsion de-emulsifying methods. *Trends Food Sci & Technol*, 41: 60-82.