

ULTRASES YÖNTEMİ İLE KAROTENOİTLERİN EKSTRAKSİYONU

Ahsen Rayman Ergün*, Taner Baysal, Hamza Bozkır

Ege Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Gıda Mühendisliği Bölümü İzmir

Geliş tarihi / *Received*: 30.01.2013

Düzeltilerek Geliş tarihi / *Received in revised form*: 28.06.2013

Kabul tarihi / *Accepted*: 02.07.2013

Özet

Gıda desteği olarak alınan bazı ürünlerde ve gıdaların zenginleştirilmesinde kullanılmak üzere fonksiyonel özelliği yüksek gıda bileşenlerinin eldesi önemli bir konu olarak karşımıza çıkmaktadır. Serbest radikal yakalama gibi biyolojik aktiviteye sahip olan ve doğal renk maddesi olmaları ile bilinen; kanser, kalp rahatsızlıkları riskini azaltma gibi özellikleri ile çok değerli olan karotenoitlerin ekstraksiyonu üzerine birçok çalışma yapılmıştır. Gıda endüstrisinde; mikrobiyel inaktivasyon, enzim inaktivasyonu, canlı hücrelerin uyarılması, köpük kırma, kesme, kristalizasyon gibi işlemlerde başarıyla kullanılmakta olan ultrases tekniğinin, birçok çalışmada geleneksel ekstraksiyon yöntemine alternatif olarak fenolik bileşiklerin, kırmızı ve sarı pigmentlerin, soya fasulyesinden yağ ve proteinlerin ekstraksiyonunda kullanımının da mümkün olduğu belirtilmiştir. Bu çalışmada ise β -karoten, lutein, likopen gibi karotenlerin ekstraksiyonunda ultrases teknolojisinden yararlanılmış olan çalışmaların incelenmesi amaçlanmaktadır. Yapılan araştırmalar, ultrases destekli ekstraksiyonun gıda bileşenleri ekstraksiyonunda, verimli bir şekilde kullanılabileceğini ortaya koymuştur. Ayrıca ultrases destekli ekstraksiyonla yağ, protein gibi maddelerin ekstraksiyonunda çalışmalar bulunmasına karşın, karotenoitler gibi renk maddelerinin ekstraksiyonunda yeterli sayıda çalışma bulunmamaktadır.

Anahtar kelimeler: Ultrases, ekstraksiyon, karotenoitler, β -karoten.

EXTRACTION OF CAROTENOIDS BY ULTRASOUND

Abstract

Extraction of high functional food ingredients which are used as food supplements or for food fortification, emerges as an important subject. There have been many studies on the extraction of carotenoids which have free radical scavenging activity and known as the natural color pigments are valuable with the potential of reducing the risk of heart disease and cancer. Ultrasonic technique which has been successfully used on microbial inactivation, enzyme inactivation, stimulation of living cells, foam breaking, cutting, solid crystallization processes in the food industry, is able to be used as an alternative to the traditional extraction method for the extraction of phenolic compounds, red and yellow pigments extraction, soybean oil and protein extraction; extraction of oil from oil seeds. In this study, to examine the previous studies which investigate the ultrasound technology for the extraction of carotenoids such as β -carotene, lutein and lycopene, is aimed. Researches have been revealed that ultrasound-assisted extraction can be used for food ingredients efficiently as an alternative to traditional extraction methods. In addition, it is concluded that there are several researches for the extraction of oils and protein but more studies need to be done about extraction of color pigments as carotenoids by using ultrasound technique.

Keywords: Ultrasound, extraction, carotenoids, β -carotene.

*Yazışmalardan sorumlu yazar / *Corresponding author*;

✉ ahsenrayman@hotmail.com, © (+90) 232 311 3042, ☎ (+90) 232 342 7592

GİRİŞ

Sağlıklı beslenmeye yönelik bilincin artması ile birlikte; insan sağlığı açısından önem teşkil eden birçok fonksiyonel bileşen ve bu bileşenleri en iyi şekilde korumaya yönelik yeni işleme teknikleri önem kazanmıştır. Buna bağlı olarak son yıllarda, karotenoitler, antosiyaninler ve fenolik bileşikler gibi antioksidan özellik gösteren birçok bileşenin eldesi üzerine birçok çalışma yapılmıştır.

Karotenoitler içerdikleri konjuge bağdan dolayı renk verme özelliğine sahip; doğada yaklaşık 600' den fazla çeşidi bulunan pigmentlerdir. İlk defa havuçtan izole edilen karotenoitler; A vitamini ön maddesi özelliği gösterirler. Karotenoitlerce zengin gıdaların tüketilmesi ile birçok kanser, kalp- damar hastalıklarının riskinin azaltılabileceği bildirilmiştir (1-6). Karotenoitler yapılarına göre "hidrokarbon karotenoitler" ve "ksantofiller" olmak üzere iki sınıfa ayrılmaktadır. "Karotenler" olarak da adlandırılan apolar özellikteki hidrokarbon karotenoitlerin başlıcaları; α -karoten, β -karoten ve likopendir. Ksantofiller ise, daha polar özellikte olup yapısında metoksi, hidroksi, keto, karboksi ve epoksi formunda oksijen içermektedir. Ksantofillere örnek olarak; β -kriptoksantin, zeaksantin ve lutein verilebilir. Karotenoitler; bitkisel dokularda serbest halde kristal veya amorf yapıda ya da yağlı ortamlarda çözünmüş olarak bulunurlar. Ayrıca yağ asitleriyle esterleşmiş halde, şeker ve proteinlerle kompleks halinde de bulunabilirler (7, 8). Karotenoitler çeşitli ekstraksiyon yöntemleri ile gıdalardan elde edilmektedir. Karotenoitlerin ekstraksiyonunda yapılan çalışmalarda en fazla süperkritik akışkan ekstraksiyonundan yararlanılmıştır. Karotenoitler bilindiği gibi sıcaklık, oksijen, pH ve ışık gibi etkilere duyarlı olan maddelerdir.

Süperkritik akışkanlarla ekstraksiyon işlemi boyunca oksijen ve ışık etkileri işlemin doğası gereği elimine edildiğinden, atmosfer basıncında çözücülerle yapılan ekstraksiyon işlemlerine oranla daha yüksek kalite ve verim elde edilebilmektedir. İşletme koşullarından biri olan sıcaklık parametresinin 70 °C'den düşük değerlerde tutulması da işlemin verimini artırmaktadır. Karbondioksit; kritik sıcaklığı ($T_c=31,1$ °C =304.3 K) ve basıncının ($P_c=72,8$ atm =7.4 MPa) düşük olması, yanıcı ve toksik olmaması, diğer organik çözücülere göre çevreye zarar vermemesi özelliklerinden

dolayı bu tür çalışmalarda tercih edilen bir çözücüdür. Ayrıca karbondioksitin ekstraksiyonu sonunda sistemden kolaylıkla ayrılması ve geride atık bırakmaması ekstraksiyon işlemi sonunda ikinci bir ayırma işlemini gerektirmemektedir. Bu nedenle klasik çözücü ile ekstraksiyon yöntemlerine kıyasla süper kritik akışkan ekstraksiyonunun tercih edildiği bildirilmiştir (9).

Son yıllarda yeni ekstraksiyon yöntemleri üzerine çalışmalar yapılmaktadır. Sabunlaşma, seçici çözücü ekstraksiyonu, moleküler distilasyon sonrası transesterifikasyon ve diğer saflaştırma prosesleri, adsorbsiyon ve membran teknolojisi kullanılabilir (10). Ayrıca ekstraksiyon işlemi ultrases yöntemi ile de gerçekleştirilebilmektedir. Ultrases tekniğinin gıda endüstrisinde gaz giderme, köpük kırma, yüzey dezenfeksiyonu, kesme gibi birçok amaçla kullanımının yanı sıra dondurma, kurutma, filtrasyon, mikrobiyel inaktivasyon gibi proseslerde de kullanımı olanaklıdır. Ultrases destekli ekstraksiyon üzerine de birçok araştırma bulunmaktadır. Ultrases teknolojisi ile pektin, renk maddeleri, fenolik maddeler, antioksidan maddeler, enzimlerin ekstraksiyonu üzerine çalışılmıştır (11-15).

Bu derlemede ultrases tekniği ile karotenoitlerin ekstraksiyonu üzerine yapılan çalışmaların bir araya getirilerek, insan sağlığı üzerinde önemli role sahip olan karotenoit bileşenlerinin geleneksel ekstraksiyon yöntemlerine alternatif olarak ultrases ile ekstraksiyonunun ve avantajlarının incelenmesi amaçlanmaktadır.

ULTRASES TEKNİĞİ

Genel tanımıyla ultrases, ses dalgalarının saniyede 20.000 veya daha fazla titreşimleri sonucunda üretilen bir enerjidir. Gıda teknolojisinde, 20 kHz ile 10 MHz frekans aralığındaki ultrases ekipmanları kullanılmakta ve ultrases kullanım açısından genelde düşük enerjili uygulama (<1 W/cm² ;>100 kHz) ve yüksek enerjili uygulama (10-1000 W/cm²; 20-100 kHz) olarak ikiye ayrılmaktadır. Düşük enerjili ultrasonik uygulamada açığa çıkan enerjinin çok düşük olmasından dolayı, dalganın geçtiği materyalde hiçbir fiziksel ve kimyasal değişim gözlenmez. Düşük enerjili ultrasonik uygulama en yaygın olarak gıdaların fizikokimyasal özelliklerinin (sertliği, olgunluğu, kompozisyonu, parçacık büyüklüğü, asitliği vb.) belirlenmesinde kullanılır (16). Yüksek enerjili ultrasonik uygulama ise gıdalarda mikrobiyel ve enzimatik inaktivasyon

amaçlı kullanılır. Yüksek enerjili ultrasonik uygulama; gıdayı fiziksel, kimyasal ve mekanik açıdan etkilerken düşük enerjili ultrasonik uygulamada böyle bir etki görülmez (17).

Gıda endüstrisinde; çikolata kalınlığı, yumurta kabuğu kalınlığı ölçmede, yağ miktarını tayin etmede, etteki yağsız doku tayininde, gıdada; metal, cam veya tahta gibi kontaminantların tayininde, gıda kompozisyonu, partikül boyutu belirlemede başarıyla kullanılmakta olan ultrases tekniğinin katılardan fenolik bileşiklerin ekstraksiyonu; kırmızı ve sarı pigmentlerin ekstraksiyonu; soya fasulyesinden yağ ve proteinlerin ekstraksiyonu; yağlı tohumlardan yağ ekstraksiyonu gibi birçok çalışmada geleneksel ekstraksiyon yöntemine alternatif olarak kullanımının mümkün olacağı belirtilmiştir (18-20).

Ultrases tekniği ile yapılan çalışmalar incelendiğinde kurutma amaçlı (21, 22), kurutma ön işlemi olarak (23-25), enzimlerin inaktivasyonunda (11, 26, 27), taze meyve ve sebzelerin hasat öncesi ve sonrasında kalitenin değerlendirilmesi amaçlı (28) kullanıldığı çalışmalara rastlanmıştır. Sonikasyonun elma sularında kalıntıların azaltılmasında kullanıldığı (29), permitrin ve sipermetrin belirlenmesinde kullanıldığı (30) çalışmaların yanı sıra mikroorganizma inaktivasyonu amaçlı (31-33), meyve suyu işleme prosesinde kaliteye etkilerinin incelendiği (34-41) ve ultrason destekli dondurma (42) konularının çalışıldığı yayınlar bulunmaktadır. Bu çalışmada ise ultrasesin ekstraksiyon amaçlı kullanımı üzerinde durulmuş ve özellikle karoten grubu maddelerin ekstraksiyonu konusunda yapılan yayınlar ayrıntılı olarak incelenmiştir.

ULTRASESİN EKSTRAKSİYON AMACIYLA KULLANIMI

Ultrases tekniği, ekstrakt eldesinde, ısısal olmayan etkili bir alternatif metottur. Ultrasonik uygulama, hücre duvarlarını mekanik olarak parçalar ve materyal aktarımı sağlar. Hücre duvarının yıkılmasıyla hücre içindeki bileşenler, hücre dışına kolayca çıkabilmektedir. Ultrases uygulaması hücre duvarını etkilediğinden, bu yöntemle yapılan ekstraksiyon işlemi diğer ekstraksiyon yöntemlerine göre daha hızlıdır. Ultrasonik uygulama ile partikül çapının azalması ile, katı ve sıvı kısımlar arasındaki yüzey alanı artar. Ultrasesin mekanik aktivitesi, solventin dokulara doğru olan dağılımını hızlandırır. Mekanik olarak hücre

duvarı yıkıldığından hücre içi bileşen, çözücü solvente kolayca geçmektedir (43).

Ultrases tekniği protein ve yağ ekstraksiyonu amacıyla kullanılmaktadır. Bu uygulama ile hücre duvarlarının zarar görmesine bağlı olarak presleme (soğuk veya sıcak) işlemi kolaylaşmakta ve pres kekinde kalan yağ miktarı azalmaktadır (44). Yağ endüstrisinde özellikle soya yağı üretiminde ultrases, önemli bir kullanım potansiyeline sahiptir (45).

Ultrason uygulaması ekstraksiyon kinetiğini ve ekstraktın kalitesini de artırır. Wang ve ark. tarafından 2008 yılında yapılan çalışmada buğday kepeğinden fenolik bileşenlerin ekstraksiyonu işleminin optimizasyonu sonucunda en uygun işlemin %64 lük etanolle 60°C'de 25 dakika süreyle uygulanan ultrasonik ekstraksiyonla elde edildiği vurgulanmıştır (46). Dereotunun ekstraksiyonunda kullanılan ultrason destekli ekstraksiyon sisteminde alınan sonuçların geleneksel ekstraksiyona göre 1.3 - 2 kat daha hızlı olduğu bulunmuştur (47). Ultrason tekniği; kolza, soya ve ayçiçeği gibi yağlı tohumlardan yağ ekstraksiyonunda da kullanılmıştır. Ultrason uygulamasının ekstrakte edilen yağ kompozisyonunda değişiklik olmadan işlem süresini yarıya indirdiği belirtilmiştir (48). Son yıllarda ise ultrases ve süperkritik karbondioksit uygulaması kombinasyonunun ekstraksiyon verimini önemli ölçüde artırdığı bildirilmiştir (49-51).

Ultrason tekniğinin ekstraksiyon amacıyla gıdalarda kullanıldığı daha birçok çalışma bulunmaktadır (12, 14, 52-60).

KAROTENOİTLERİN EKSTRAKSİYONUNDA ULTRASES

Karotenoit bileşiklerin eldesinde ultrases teknolojisi ile yapılan çalışmalar incelendiğinde en fazla -karoten ekstraksiyonu üzerinde durulduğu, ayrıca lutein ve likopen üzerine araştırmalar yapıldığı görülmüştür.

β - karoten ekstraksiyonu üzerine yapılan çalışmalar

Halofilik bir alg olan ve yüksek konsantrasyonlarda -karoten içeren Dunaliella Salina' dan ultrason destekli klorofil ve karotenoit ekstraksiyonunun incelendiği bir çalışmada; süperkritik akışkan ekstraksiyonu (SAE) yöntemi ile ultrason destekli ekstraksiyon (UDE) yöntemi kıyaslanmıştır. UDE yönteminde dimetil formamid (DMF) ve metanol çözücü olarak kullanılırken; süper kritik akışkan

olarak karbondioksit kullanılmıştır. Karotenoitlerin SAE ile ekstraksiyonunun geleneksel ekstraksiyon yöntemlerine kıyasla daha hızlı olması dolayısıyla alternatif olarak kullanılabilmesi belirtilmiştir. SAE işleminde sıcaklık ve basıncın etkisi incelenmiş ayrıca klorofil ve karotenoit ekstraksiyonları karşılaştırılmıştır. Sonuçta DMF kullanılarak ekstraksiyonun metanole kıyasla daha verimli olduğu saptanmıştır. Ultrases ekstraksiyonda DMF ile sırasıyla karotenoit ve klorofil için ekstraksiyon verimi (μg pigment / mg mikroalg (kuru bazda)) 27.7 ± 1.4 ve 3.1 ± 0.1 olarak bulunurken; metanol ile ise 14.1 ± 1.0 ve 2.5 ± 0.1 olarak bulunmuştur. Ultrases tekniğinde; DMF nin mikroalginin yapısına penetrasyonunu kolaylaştırdığı, böylelikle hammadeden pigmentlerin daha fazla kazanımını sağladığı sonucuna varılmıştır. Karotenoit-klorofil oranı kıyaslandığında ise yine DMF ile ekstraksiyon metanole kıyasla daha fazla seçicidir. Ayrıca sonuçlar karotenoit ve klorofil ekstraksiyonunda sıcaklık ve basıncın % 95 güven seviyesinde önemli olduğunu; bu iki parametrenin sinerjistik olarak klorofil ekstraksiyonunda etkili olduğunu göstermektedir. SAE yönteminde karotenoitler için en yüksek verime 400 bar basınç, 60 °C sıcaklıkta; klorofil için ise 500 bar basınçta 60 °C sıcaklıkta ulaşılmıştır (61).

Sun ve ark., 2010 yılında yapmış oldukları bir çalışmada model sistemde ultrases uygulamasının all-trans -karoten stabilitesine etkilerini incelemişlerdir. Parçalanma ürünleri HPLC ve FT-IR spektrofotometresi ile tayin edilmiştir. -karotenin parçalanma hızı diklorometan çözücü eşliğinde en hızlı bulunmuş, ve sıcaklığın artması ile parçalanma hızı azalmıştır. All-trans -karotenin -5 ile 15° C sıcaklıklarda parçalanma kinetiği, birinci dereceden reaksiyon kinetiği izlerken, 25° C sıcaklıkta ikinci dereceden reaksiyon kinetiğine uyduğu belirtilmiştir. Parçalanma ürünleri 15-cis- -karoten, di-cis- -karoten bileşiklerini içermektedir. Ultrason işlemi - karoten standart çözeltisinin hazırlanmasından sonra ultrason başlığı ile gerçekleştirilmiştir. Uygulama sıcaklığı 5° C, vurgu süresi 2 saniye, uygulama süresi 10 dakika ve ultrasonik yoğunluk 60.51 W/cm dir. Sonuçta degradasyon ürünlerine çözücü tipinin ve sıcaklığın; diğer faktörlerin ise degradasyon hızı üzerinde etkili olduklarını saptamışlardır (62).

Aynı çalışma grubunun yaptığı bir sonraki çalışmada ise, turuncuğil kabuklarından -karotenin

ekstraksiyonunda ekstraksiyon verimine; çözücünün, madde/çözücü oranının, materyal partikül büyüklüğünün, sıcaklığın, sürenin, akustik yoğunluğun, sıvı yüksekliği gibi faktörlerin etkisini incelemişlerdir. İşlem sırasında sıcaklık -5° C, ultrasonik yoğunluk ise 60.51 W/cm olarak verilmiştir. Katı/ sıvı oranı 2.30 (ekstraksiyon solventi/ etil asetat), süre 20 dakika olarak seçilmiştir. Sonuç olarak;

1. Partikül büyüklüğü azaldıkça; ekstraksiyon veriminin arttığı bulunmuştur.

2. Konvansiyonel ekstraksiyonda en yüksek verim diklorometan çözücüsü kullanıldığında, en düşük verim ise etanol ile bulunurken, ultrases ile ekstraksiyonda en yüksek etanol ile bulunmuş, hegzan ve tetrahidrofuranda olduğu gibi diklorometan ile ekstraksiyon verimi düşük olarak saptanmıştır. Bu durum, all trans -karotenin hızla parçalanması ile ilişkilendirilmiştir.

3. -5 ile 25 °C sıcaklık aralığında verim çok fazla değişkenlik göstermezken, 25-45 °C aralığında sıcaklığın artması ile önemli seviyede verimde artış saptanmıştır.

4. Konvansiyonel ekstraksiyonda ekstraksiyon veriminin 20-40 dakika aralığında artış gösterdiği ancak 40-120 dakika aralığında belirgin olarak değişmediği bulunmuştur. Ultrases ile ekstraksiyonda ise 20-120 dakika aralığında verimdeki artış önemli bulunmuştur.

5. Her iki ekstraksiyon yöntemi için de en yüksek ekstraksiyon verimi, katı/çözücü oranı 3:30 mg/ml olduğunda sağlanmıştır.

6. Ekstraksiyon verimi; elektriksel akustik yoğunluk 0 ile 544.59 W/cm² aralığında iken önemli seviyede artış göstermektedir. 544.59 ile 786.62 W/cm² aralığında ise azalma göstermiştir. Bu sonucun kavitasyon ve ısısal etkinin kombinasyonundan kaynaklandığı düşünülmüştür (63).

Dey ve Rathod, 2013 yılında - karoten ekstraksiyonu için ultrases destekli yöntemle *Spirulina platensis* ile çalışmışlardır. Birçok faktörün ekstraksiyon üzerine etkilerinin incelendiği çalışmada optimal parametreler; 1.5 gram *Spirulina*, 50 ml n-heptan, 30 °C sıcaklık, 167 W /cm² elektriksel akustik yoğunluk, 8 dakika süre olarak saptanmıştır ve ultrason başlığı yüzeyden çözücüye 0.5 cm dalacak şekilde yerleştirilmiştir. Bu parametreler ile % 47.10 verime ulaşılmıştır. Ayrıca ön işlem olarak ultrason işleminden önce metanol ile 2 dakika

muamele işlemi karoten ekstraksiyon verimini belirgin bir şekilde arttırmıştır (64).

Havuç örneklerinden ultrases destekli karotenoit ekstraksiyonu üzerine çalışılan bir araştırmada hegzana alternatif olarak ayçiçeği yağı çözücü olarak kullanılmıştır. Optimum parametreler cevap yüzey yöntemi (RSM) ile saptanmış ve örnek/yağ oranı 2:10, ultrasonik yoğunluk 22.5 W/cm², sıcaklık 40 °C ve sonikasyon zamanı 20 dakika olarak belirlenmiştir. Sonuç olarak 334.75 mg/l -karoten konsantrasyonu 20 dakikanın sonunda bulunmuştur. Hegzan kullanıldığında ise 321.35 mg/l konsantrasyona 60. dakika sonunda ulaşılmıştır. Ayçiçeği yağının çevre, maliyet, zaman, enerji ve verim açısından diğer çözücülere kıyasla daha kullanışlı olduğu düşünülmektedir (65).

Likopen ekstraksiyonu üzerine yapılan çalışmalar

Domateslerden likopen ekstraksiyonu üzerine yapılan çalışmada ultrases ve mikrodalga destekli ekstraksiyon ile ultrases destekli ekstraksiyon (UDE) kıyaslanmıştır. RSM kullanılarak optimize edilen ekstraksiyon işlemlerinde domates püresi eldesi sonrasında ultrases (40 KHz frekansta 50 W gücünde) ve mikrodalga tekniğinden yararlanılmıştır (maksimum 800 W çalışma kapasitesine sahip 2450 MHz frekansta); sonuçta ultrases-mikrodalga destekli ekstraksiyonda; 98 W mikrodalga gücünde, 40 KHz frekansta, çözücü/örnek oranı 10.6:1 (V/W) ve işlem süresi 367 saniye iken verim % 97.4; UDE için ise ekstraksiyon sıcaklığı 86.4 °C; çözücü oranı 8.0:1(V/W) ve süre 29.1 dakika olduğunda % 89.4 oranında likopen verimi sağlanmıştır. Sonuç olarak ultrases-mikrodalga destekli ekstraksiyon, ultrases destekli ekstraksiyona göre daha etkili bulunmuştur (66).

Lee-Sie Eh ve Teoh, 2012 yılında yaptıkları benzer bir çalışmada; ultrasonik ekstraksiyon ile likopen ekstrakte etmiş ve optimizasyon amacıyla RSM tekniğinden yararlanmışlardır. Sonikasyon ile ekstraksiyon veriminde % 26 artış saptanmış, 40 dakika süreyle 40 °C da çalışılmış ve çözücü/örnek oranı % 70 V/W olarak belirtilmiştir, bu teknik ekstraksiyon sıcaklığını ve süresini kısaltmıştır. Ultrasonik banyoda gerçekleştirilmiş ve optimizasyon sonucunda % 99 verimle (45.6 dakika, 47.6 °C de, çözücü /örnek oranı 74.4:1) ortalama all- trans likopen 5.11 ± 0.27 mg/g kuru ağırlık olarak saptanmıştır. Sonuç olarak; ultrases destekli ekstraksiyonun, degradasyonu ve izomerizasyonu minimize ettiği belirtilmiştir (67).

Salça üretimi sırasında oluşan domates atıklarından likopen eldesinde, geleneksel çözgen ekstraksiyonu ve ultrason destekli ekstraksiyon yönteminin kullanıldığı bir başka çalışmada ise; sıcaklığın, işlem süresinin ve ultrason gücünün ekstraksiyon işlemi üzerine olan etkisi incelenmiştir. Geleneksel ekstraksiyonda en verimli uygulamanın 60°C'de 30 dakika olduğu, ultrasonik ekstraksiyonla yüksek verimlere daha kısa sürede çıkılabildiği belirtilmiştir. Ultrasonik uygulamada en yüksek verim; 90W güç ile 30 dakikada tespit edilmiştir. Likopen ekstraksiyonunda ultrason uygulamasının hem süre hem de sıcaklık açısından geleneksel uygulamaya kıyasla daha avantajlı olduğu vurgulanmıştır (68).

Lutein ekstraksiyonu üzerine yapılan çalışmalar

Kadife çiçeğinin rengini oluşturan lutein esterlerinin ekstraksiyonunda SAE, ultrason ile desteklenmiştir. 0.245–0.350 mm partikül büyüklüğünde, 32.5MPa basınçta 55 °C sıcaklıkta ve CO₂ akış hızı 10 kg/h, ultrasonik güç 400W, frekans ise 25 kHz olduğunda lutein verimi; 690 mg/100 g olarak bulunmuştur. Sonuç olarak süperkritik karbondioksit ekstraksiyonu işleminin ultrason ile desteklenmesinde katı fazda kütle transferinde artış ve bu metotla lutein esterlerinin ekstraksiyonunun daha düşük sıcaklık ve basınçta SAE yöntemine göre daha hızlı olduğu saptanmıştır (69).

Mısır karotenoitlerinin (karoten, lutein ve zeaksantin) ultrases destekli ekstraksiyonu üzerine yapılan bir çalışmada; 1:6 oranında mısır ve etanol ile çalışılmış; FTIR ile yapı incelenmiştir. 12 dakika ekstraksiyon sonucunda, ekstraksiyon konsantrasyonu ultrason tekniği ile ultrases uygulaması olmayan gruba göre 3.6 kat daha fazla bulunmuştur. Ayrıca ultrases destekli ekstraksiyonda 30 dakika sonunda elde edilen karoten ekstraksiyonu, çözücü kullanılarak magnetik karıştırıcıda elde edilen ekstraksiyon yöntemindeki en yüksek konsantrasyondan (300 dakika süre sonunda) daha yüksek bulunmuştur. Çalışma koşulları 700-900 W güç ve 20 kHz frekans ve 38-40 °C sıcaklık olduğunda en yüksek verim elde edilmiştir. Aktivasyon enerjisi 44.61 KJ/mol olarak saptanmıştır. Ayrıca en yüksek verime ulaşmak için ultrases cihazı başlığının ekstraksiyonun başında daha derine yerleştirilmesi gerektiği, 12. dakikada ise aşağıdan 4.70 cm uzaklığına yerleştirilmesi gerektiği belirtilmiştir. Ultrasesin hem ekstraksiyon hızını hem de

konsantrasyonu artırdığı saptanmıştır. FTIR analizi yöntemi ile sıcaklık 40 °C tutulduğunda ultrases tekniğinde mısır karotenlerinin yapılarının parçalanmadığı sonucuna varılmıştır (2).

Bir başka çalışmada, ultrason destekli lutein ekstraksiyonunda yüksek performans sıvı kromatografisinden yararlanılmıştır. Tavuk ciğerinden lutein eldesinde 4 farklı, örnek hazırlama yöntemi kullanılmıştır. Çözücü, sabunlaşma ve çözücü, ultrases destekli ve sabunlaşma-ultrases destekli ekstraksiyon yöntemleri kullanılmış ve ultrases destekli yöntemle lutein konsantrasyonu; sabunlaşma metoduna göre 2 kat fazla, sabunlaşma - ultrases yöntemine göre ise 3 kat fazla bulunmuştur. Kompleks bir biyolojik dokuya sahip olan ciğerde kimyasal degradasyon reaksiyonlarını engellemesi açısından ultrases destekli ekstraksiyon yönteminin daha verimli olduğu bulunmuştur (70).

SONUÇ

Antikarsinojenik ve antioksidan özelliklerinin yanı sıra hücrelerarası boşluk bağlantı iletimlerini uyarıcı ve bağışıklık sistemini güçlendirici etkilere sahip olan karotenoitlerin ultrasonik dalgalarla ekstraksiyonunun alternatif olarak kullanılabilmesi saptanmıştır. Yapılan çalışmalar ultrason destekli ekstraksiyon yönteminin geleneksel ekstraksiyon yöntemlerine kıyasla daha verimli olduğunu ortaya koymaktadır. -karoten, lutein ve likopen ekstraksiyonunda bu tekniğin başarıyla uygulandığı çalışmalara rastlanmıştır. Klorofil, betalain ve kapsantin gibi diğer karotenoitlerin ekstraksiyonu üzerine yapılacak çalışmaların yararlı olacağı düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

1. Chaudhry Y. 2003. Carotenoids-Natural Food Colors and Health Benefits. *Symposium 12. Interaction of Natural Colors with Other Ingredients*. 7(19):1-11.
2. Ye J, Feng L, Xiong J, Xiong Y. 2011. Ultrasound-assisted extraction of corn carotenoids in ethanol. *Int J Food Sci Technol*, 46: 2131-2136
3. Erge HS. 2007. Domateste (*Lycopersicum Esculentum*) Karotenoit Madde Dağılımı Ve Antioksidan Aktivite. Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı Doktora Tezi. Ankara. Türkiye. 91 s.

4. Kopsell AD, Kopsell DE. 2006. Accumulation and bioavailability of dietary carotenoids in vegetable crops. *Trends Plant Sci*, 11: 499-507.
5. Basu HN, Del Vecchio AJ, Flider F, Orthofer FT. 2001. Nutritional and potential disease prevention properties of carotenoids. *J Am Oil Chem Soc*, 78: 665-667.
6. Rock CL. 1997. Carotenoids: Biology and Treatment. *Pharmacology Ther.*, 75 (3): 185-197.
7. Von Elbe JH, Schwartz SJ. 1996. *Colorants in "Food Chemistry"*, 10: 651-722. Marcel Dekker Inc., New York.
8. Parker RS. 1996. Absorption, metabolism, and transport of carotenoids. *FASEB Journal*, 10:542-551.
9. Çalimli A. 2003. Kayısı ve vişne suyu üretimindeki atıkların değerlendirilmesi, Ankara Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri, Ankara. 16 s.
10. Othman N, Manan ZA, Wan Alwi SR, Sarmidi MR. 2010. A Review of Extraction Tehnology for Carotenoids and Vitamin E Recovery from Palm Oil. *J Appl Sci*, 10: 1187-1191.
11. Ercan SŞ, Soysal Ç, 2011. Ultrasonun gıdalarda ve enzimlerin inaktivasyonunda kullanılması. *GIDA*, 36 (4): 225-231
12. Jap'on-Luj'an R, Luque-Rodríguez JM, Luque de Castro MD. 2006 *J Chromatogr A*, 1108: 76-82
13. Virot M, Tomao V, Le Bourvellec C, Renard CMCG, Chemat F. 2010. Towards the industrial production of antioxidants from food processing by-products with ultrasound-assisted extraction. *Ultrason. Sonochem*, 17: 1066-1074
14. Pingret, D. Fabiano-Tixier, AS, Le Bourvellec, C. Renard, CMGC, Chemat, F. 2012. Lab and pilot-scale ultrasound-assisted water extraction of polyphenols from apple pomace. *J Food Eng*, 111: 73-81.
15. Terefe NS, Gamage M, Vilku K, Simons L. Mawson R, Versteeg C. 2009. The kinetics of inactivation of pectin methylesterase and polygalacturonase in tomato juice by thermosonication. *Food Chem*, 117 : 20-27.
16. Knorr D, Zenker M, Heinz V, Lee DU. 2004. Applications and potential of ultrasonics in food processing. *Trends Food Sci Tech*, 15: 261-266.
17. Demirdöven A, Baysal T. 2008 The Use of Ultrasound and Combined Technologies in Food Preservation, *Food Reviews Int*, 25 (1) : 1-11.
18. Brennan J G. 2006. *Food Processing Handbook*. Wiley VCH Germany, 582 p.

19. Chandrapala J, Oliver C, Kentish S, Ashokkumar M. 2012. Ultrasonics in food processing-Food quality assurance and food safety. *Trends Food Sci Tech*, 26 (2) : 88-98.
20. Cárcel JA, García-Pérez JV, Benedito J, Mulet A. 2012 Food process innovation through new technologies: Use of ultrasound. *J Food Eng*, 110:200-207.
21. Fuente-Blanco E, Riera-Franco de Sarabia E, Acosta-Aparicio EA, Blanco Blanco, J.A. Gallego-Jua rez. 2006. Food drying process by power ultrasound *Ultrasonics*, 44: 523-527.
22. Jambrak AR, Mason TJ, Paniwnyk, L, Lelas V. 2007. Accelerated drying of button mushrooms, Brussels sprouts and cauliflower by applying power ultrasound and its rehydration properties. *J Food Eng*, 81: 88-97.
23. Fernandes FAN, Rodrigues S. 2007. Ultrasound as pre-treatment for drying of fruits: Dehydration of banana. *J Food Eng*, 82: 261-267.
24. Noshad M, Mohebbi M, Shahidi F, Mortazavi SA. 2011. Effect of osmosis and ultrasound pretreatment on the moisture adsorption isotherms of quince. *Food Bioprod Process*, 90 (2): 266-274.
25. Rawson A, Tiwari BK, Tuohy MG, O'Donnell CP, Brunto N. 2011. Effect of ultrasound and blanching pretreatments on polyacetylene and carotenoid content of hot air and freeze dried carrot discs. *Ultrason. Sonochem*, 18:1172-1179.
26. Tiwari BK, O'Donnell CP, Muthukumarappan K, Cullen PJ. 2009. Ascorbic acid degradation of sonicated orange juice during storage and comparison with thermally pasteurized juice. *Food Sci Tec*, 42: 700-704.
27. Vercet A, Sanchez A, Burgos J, Montes L, Buesa PL, Valero M, Recrosio N, 2002. Effect of monothermosonication on tomato pectic enzymes and tomato paste rheological properties. *J Food Eng*, 53: 273-278.
28. Mizrach A. 2008. Ultrasonic technology for quality evaluation of fresh fruit and vegetables in pre- and postharvest processes *Postharvest Biol Tec*, 48: 315-330.
29. Zhang, Y, Zhang Z, Chen F, Zhang H, Hu X. 2012. Effect of sonication on eliminating of phorate in apple juice. *Ultrason Sonochem*, 19: 43-48.
30. Du J, Yan H, She D, Liu B, Yang G. 2010. Simultaneous determination of cypermethrin and permethrin in pear juice by ultrasound-assisted dispersive liquid-liquid microextraction combined with gas chromatography *Talanta*, 82: 698-703.
31. Wong E, Vaillant F, Pérez, A. 2010. Osmosonication of Blackberry Juice: Impact on Selected Pathogens, Spoilage Microorganisms, and Main Quality Parameters *J Food Sci*, Vol. 75, Nr. 7.
32. Wong, E. Vaillant-Barka F, Chaves-Olarte E. 2012. Synergistic effect of sonication and high osmotic pressure enhances membrane damage and viability loss of Salmonella in orange juice. *Food Res Int*, 45:1072-1079.
33. Bermudez-Aguirre D, Barbosa-Canovas, GV. 2012. Inactivation of *Saccharomyces cerevisiae* in pineapple, grape and cranberry juices under pulsed and continuous thermo-sonication treatments. *J Food Eng*, 108:383-392.
34. Valdramidis VP, Cullen VP, Tiwari BK, O'Donnell, CP, 2010. Quantitative modelling approaches for ascorbic acid degradation and non-enzymatic browning of orange juice during ultrasound processing. *J Food Eng*, 96: 449-454.
35. Cheng LH, Soh CY, Liew SC, Teh, FF. 2007. Effects of sonication and carbonation on guava juice quality. *Food Chem*, 104: 1396-1401.
36. Gómez-Lopez VM, Orsolani L, Martínez-Yepez A, Tapia MS. 2010. Microbiological and sensory quality of sonicated calcium-added orange juice. *LWT - Food Sci Technol*, 43: 808-813.
37. Tiwari BK, Patras A, Brunton N, Cullen PJ, O'Donnell CP. 2010. Effect of ultrasound processing on anthocyanins and color of red grape juice. *Ultrason Sonochem*, 17: 598-604.
38. Lieu LN, Le VMN. 2010. Application of ultrasound in grape mash treatment in juice processing. *Ultrason Sonochem*, 17: 273-279.
39. Adekunle A, Tiwari BK, Scannell A, Cullen PJ, O'Donnell C. 2010. Modelling of yeast inactivation in sonicated tomato juice. *Int J Food Micro*, 137: 116-120 (Short Communication).
40. Valero M, Recrosio N, Saura D, Muñoz N, Martí N, Lizama V. 2007. Effects of ultrasonic treatments in orange juice processing. *J Food Eng*, 80:509-516.
41. Rawson A, Tiwari BK, Patras A, Brunton N, Brennan C, Cullen PJ, O'Donnell C. 2011. Effect of thermosonication on bioactive compounds in watermelon juice. *Food Res Int*, 44: 1168-1173.
42. Sun DW, Li B. 2003. Microstructural change of potato tissues frozen by ultrasound-assisted immersion freezing. *J Food Eng*, 57: 337-345.
43. Kim SM, Zayas JF. 1989. Processing parameter of chymosin extraction by ultrasound; in *J. Food Sci*, 54:700.
44. Haizhou L, Pordesimo L, Weiss J. 2004. High Intensity Ultrasound-Assisted Extraction of Oil from Soybeans. *Food Res Int*, 37: 731-738.
45. Anon 2010. Ultrasound In The Food Industry. http://www.hielscher.com/ultrasonics/food_01.htm.
46. Wang J, Sun B, Cao Y, Tian Y, Li X. 2008. Optimization of ultrasound-assisted extraction of phenolic compounds from wheat bran. *Food Chem*, 106:804-810.

47. Wang L, Weller CL. 2006. Recent advances in extraction of nutraceuticals from plants. *Trends Food Sci Tech*, 17: 300-312.
48. Wu J, Lin L, Chau F, 2001. Ultrasound-assisted extraction of ginseng saponins from ginseng roots and cultured ginseng cells. *Ultrason Sonochem*, 8: 347-352.
49. Bruni R, Guerrini A, Scalia S, Romagnoli C, Sacchetti G. 2002. Rapid Techniques for the Extraction of Vitamin E Isomers from *Amaranthus Caudatus* Seeds: Ultrasonic And Supercritical Fluid Extraction. *Phytochem Anal*, 13, 257-261.
50. Rajaei A, Barzegar M, Yamini Y. 2005. Supercritical Fluid Extraction of Tea Seed Oil and Its Comparison with Solvent Extraction. *Eur Food Res Technol*, 220: 401-405.
51. Baysal, T (ed), İçier, F. (ed) 2012. Gıda Mühendisliğinde Isıl Olmayan Teknolojiler. Nobel Yayınları, Ankara, Türkiye, 424 s.
52. Khan MK, Abert-Vian M, Fabiano-Tixier AS, Dangles O, Chemat F. 2009. Ultrasound-assisted extraction of polyphenols (flavanone glycosides from orange (*Citrus sinensis* L.) peel. *Food Chem*, 119 : 851-858.
53. M. Orozco-Solano, J. Ruiz-Jiménez, M.D. Luque de Castro. 2010. Ultrasound-assisted extraction and derivatization of sterols and fatty alcohols from olive leaves and drupes prior to determination by gas chromatography–tandem mass spectrometry. *J Chromatogr A*, 1217: 1227-1235.
54. Zhu KX, Sun XH, Zhou HM. 2009. Optimization of ultrasound-assisted extraction of defatted wheat germ proteins by reverse micelles. *J Cereal Sci*, 50: 266-271.
55. Cravotto G, Boffa L, Mantegna S, Perego P, Avogadro M, Cintas P. 2008. Improved extraction of vegetable oils under high-intensity ultrasound and/or microwaves. *Ultrason Sonochem*, 15: 898-902.
56. Bagherian H, Ashtiani FZ, Fouladitajar A, Mohtashamy M. 2011. Comparisons between conventional, microwave- and ultrasound-assisted methods for extraction of pectin from grapefruit. *Chem Eng Process*, 50 :1243-1237.
57. Pan, Z, Qu W, Ma H, Atungulu GG, McHugh TH. 2012. Continuous and pulsed ultrasound-assisted extractions of antioxidants from pomegranate peel. *Ultrason Sonochem*, 19 :365-372.
58. Matthieu V, Valerie T, Carine LB, Catherine MCG, Renard FC. 2010. Towards the industrial production of antioxidants from food processing by-products with ultrasound-assisted extraction. *Ultrason Sonochem*, 17: 1066-1074.
59. Sivakumar V, Vijeeswarri J, Anna JL. 2011. Effective natural dye extraction from different plant materials using ultrasound *Ind Crop Prod*, 33: 116-122.
60. Alissandrakis E, Daferera D, Tarantilis PA, Polissiou M, Harizanisa PC. 2003. Ultrasound-assisted extraction of volatile compounds from citrus flowers and citrus honey. *Food Chem*, 82 : 575-582.
61. Mac as-Sánchez MD, Mantell C, Rodríguez M, Ossa, M, Lubián E, Montero O. 2009. Comparison of supercritical fluid and ultrasound-assisted extraction of carotenoids and chlorophyll a from *Dunaliella salina*. *Talanta*, 77 : 948-952.
62. Sun Y, Guangpeng M, Ye X, Kakuda Y, Meng R. 2010. Stability of all-trans-b-carotene under ultrasound treatment in a model system: Effects of different factors, kinetics and newly formed compounds. *Ultrason Sonochem*, 17: 654-661.
63. Sun Y, Liu D, Chen J, Ye X, Yu D. 2011. Effects of different factors of ultrasound treatment on the extraction yield of the all-trans-b-carotene from citrus peels. *Ultrason Sonochem*, 18: 243-249.
64. Dey S, Rathod K. 2013 Ultrasound assisted extraction of b-carotene from *Spirulina platensis* *Ultrason Sonochem*, 20: 271-276.
65. Li Y, Fabiano-Tixier SA, Tomao V, Cravotto G, Chemat F. 2013. Green ultrasound-assisted extraction of carotenoids based on the bio-refinery concept using sunflower oil as an alternative solvent. *Ultrason Sonochem*, 20 :12-18.
66. Lianfu Z, Zelong L. 2008. Optimization and comparison of ultrasound/microwave assisted extraction (UMAE) and ultrasonic assisted extraction (UDE) of lycopene from tomatoes *Ultrason Sonochem*, 15 : 731-737.
67. Lee-Sie Eh A, Teoh SG. 2012. Novel modified ultrasonication technique for the extraction of lycopene from tomatoes. *Ultrason Sonochem*, 19: 151-159.
68. Kumcuoğlu S, Yılmaz Y, Tavman Ş. 2011. Salça Üretim Atıklarından Ultrason Destekli Ekstraksiyon İşlemiyle Likopen Ekstraksiyonu. *Akademik Gıda*, 9 (6) : 23-28
69. Gao Y, Nagy B, Liu X, Simand B, Wang Q. 2009. Supercritical CO₂ extraction of lutein esters from marigold (*Tagetes erecta* L.) enhanced by ultrasound *J Supercrit Fluid*, 49: 345-350.
70. Sun T, Xu Z, Godber SJ. 2006. Ultrasound assisted extraction in quantifying lutein from chicken liver using high-performance liquid chromatography. *J Chromatogr B*, 830: 158-160.