

ÇİYA TOHUMUNDAN ULTRASON DESTEKLİ YAĞ EKSTRAKSİYONUNUN OPTİMİZASYONU

Sultan Arslan Tontul^{1*}, Ceren Mutlu^{2,3}, Andaç Koç³, Mustafa Erbaş³

¹Selçuk Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Gıda Mühendisliği Bölümü, Konya, Türkiye

²Balikesir Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Gıda Mühendisliği Bölümü, Balıkesir, Türkiye

³Akdeniz Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Gıda Mühendisliği Bölümü, Antalya, Türkiye

Geliş / Received: 08.01.2018; Kabul / Accepted: 15.03.2018; Online baskı / Published online: 04.04.2018

Arslan Tontul, S., Mutlu, C., Koç, A., Erbaş, M. (2018). Çiya tohumundan ultrason destekli yağ ekstraksiyonunun optimizasyonu. *GIDA* (2018) 43 (3): 393-402 doi: 10.15237/gida.GD18013

Arslan Tontul, S., Mutlu, C., Koç, A., Erbaş, M. (2018). Optimization of ultrasound assisted oil extraction from chia seeds. GIDA (2018) 43 (3): 393-402 doi: 10.15237/gida.GD18013

ÖZ

Bu çalışmada çiya tohum yağının, ultrason destekli ekstraksiyon sisteminde eldesi ve uygulama sırasındaki ekstraksiyon parametrelerinin (ultrason gücü, ekstraksiyon sıcaklığı ve ekstraksiyon süresi) cevap yüzey metodu kullanılarak optimizasyonu gerçekleştirilmiştir. Yapılan istatistiksel analiz sonucuna göre, modelin sadece ekstraksiyon verimi üzerine etkili olduğu ancak peroksit sayısı ve serbest yağ asitliği değerleri üzerinde etkili olmadığı tespit edilmiştir. Çalışmada kullanılan deneme desenine göre elde edilen ekstraksiyon verimi, peroksit değeri ve serbest yağ asitliği değerlerinin sırasıyla 36.19-49.45/100 g yağ, 0.33-7.33 mEqnO₂/kg ve %1.13-2.26 arasında değiştiği belirlenmiştir. Optimizasyon sonucunda ise en yüksek yağ verimi olan %49.45 değerine; yaklaşık %75 ultrason gücünde, 25 dakikalık ekstraksiyon süresinde ve 55°C ekstraksiyon sıcaklığında ulaşılabileceği tespit edilmiştir.

Anahtar kelimeler: Çiya, omega-3, ultrason, optimizasyon, cevap yüzey metodu

OPTIMIZATION OF ULTRASOUND ASSISTED OIL EXTRACTION FROM CHIA SEEDS

ABSTRACT

In this study, chia seed oil was obtained in ultrasound assisted extraction technique and extraction parameters (ultrasound power, extraction temperature and extraction time) was optimized by using response surface method. According to the results of statistical analysis, it was found that the model was only effective on extraction yield it did not affect the number of peroxides and free fatty acid values. In addition, according to experimental design used in the study, it was determined that extraction yield, peroxide and free fatty acid value were 49.45/100 g oil, 0.33-7.33 mEqnO₂/kg and 1.13-2.26%, respectively. As a result of the optimization, the highest oil yield was 49.45% and this value could be ensured at 75% ultrasound power and at the temperature of 55°C for 25 minutes.

Key words: Chia, omega-3, ultrasound, optimization, response surface method

* Yazışmalardan sorumlu yazar / Corresponding author;

✉ sultan.arslan@selcuk.edu.tr,

☎ (+90) 332 223 2937,

☎ (+90) 332 241 0108

GİRİŞ

Çiça (*Salvia hispanica* L.), *Lamiaceae* familyasına ait tek yıllık otsu bir bitkidir (Magali Alvarez-Chavez vd., 2008; Martinez vd., 2012; Magdalena Julio vd., 2015; Bodoira vd., 2017; Dabrowski vd., 2017; Oliveira-Alves vd., 2017). Bitkinin asıl anavatanı Meksika ve Guatemala olup kullanımına bağlı olarak artan ilgi nedeniyle ekim alanları genişletilmiş ve Arjantin, Kolombiya, Ekvador, Peru, Bolivya ve Paraguay gibi Güney Amerika ülkelerine de yayılmıştır (Magdalena Julio vd., 2015; Oliveira-Alves vd., 2017). Çiça tohumları, sahip oldukları yüksek biyoaktif bileşikler nedeniyle tane halinde veya öğütüldükten sonra meyve suyu, yoğurt, fırıncılık ürünleri, salata ve sporcu besini gibi farklı gıdalara katılarak tüketilebilmektedir (Imran vd., 2016; Oliveira-Alves vd., 2017; Timilsena vd., 2017).

Çiça tohumu, %38-40 oranına kadar çıkabilen yüksek yağ içeriği ile bilinmekte olup bu yağ miktarı yetiştirildiği bölgeye ve iklime göre değişiklik gösterebilmektedir (Magali Alvarez-Chavez vd., 2008; Martinez vd., 2012; de Mello vd., 2017; Timilsena vd., 2017). Tohum yağında bulunan en önemli biyoaktif grubu ise bir omega-3 esansiyel yağ asiti olan linolenik asit oluşturmaktadır (Magali Alvarez-Chavez vd., 2008; Martinez vd., 2012; Magdalena Julio vd., 2015; Bodoira vd., 2017; Dabrowski vd., 2017; de Mello vd., 2017; Oliveira-Alves vd., 2017). Yapılan çalışmalarda çiça tohum yaği kompozisyonunun yaklaşık %60'dan fazlasının linolenik asitten oluştuğu bildirilmiştir (Ayerza 1995; Magali Alvarez-Chavez vd., 2008; Imran vd., 2016; Bodoira vd., 2017). Omega-3 yağ asitlerinin, kalp-damar hastalıklarının, astım, diyabet, hipertansiyon ve retinal bozuklukların önlenmesinde ve beyin fonksiyonlarının düzenlenmesinde faydalı olduğu bilinmektedir (Ayerza 1995; Magali Alvarez-Chavez vd., 2008; O' Dwyer vd., 2013; Bodoira vd., 2017). Son yıllarda omega-3 esansiyel yağ asitlerinin bu tür yararlı sağlık etkileri nedeniyle fonksiyonel ürün geliştirme çalışmalarda, çiça tohumuna gösterilen ilgi de artmıştır (Magdalena Julio vd., 2015). Bu ilginin bir başka nedeni ise tüketicilerin, en temel omega-3 kaynağı olarak bilinen balığa alternatif yeni kaynak arayışına girmeleridir.

Çünkü son zamanlarda sanayinin gelişmesi ile birlikte balık yetiştirilen tatlı ve tuzlu su alanları, hızla ağır metal ve organik kimyasallar ile kirlenmiştir. Bu nedenle üretici ve tüketiciler omega-3 kaynağı olarak kullanılabilcek başka bitkisel materyallere yönelmiştir (Smutna vd., 2009; Timilsena vd., 2017).

Çiça tohumu, omega-3 yağ asitlerinin yanında yapısında bulundurduğu yüksek miktarda mineral, protein, diyet lif ve fenolik bileşikler ile de önem kazanmıştır (Martinez vd., 2012; Magdalena Julio vd., 2015; Oliveira-Alves vd., 2017). Ayrıca tohum dışını saran ve yapısında glikoz ve metil glukuronik asit bulunduran, sulu ortamlarda jel oluşturan polisakkaritler nedeniyle de kıvam arttırıcı olarak gıda endüstrisinde kullanılmaktadır (Magali Alvarez-Chavez vd., 2008). Bu alanda yapılan çalışmalar her yıl hızla artmakta olup son 3 yılda ise konu ile ilgili olarak yaklaşık 500 adet makale yayınlanmıştır (ISI 2017). Çiça tohumu sahip olduğu bu tür biyolojik ve teknolojik etkileri nedeniyle, sağlık hassasiyeti yüksek ve iyi beslenme alışkanlığına sahip bireyler arasında önemli bir besin takviyesi rolü üstlenmektedir (Magali Alvarez-Chavez vd., 2008).

Tohumlardan yağ eldesi günümüzde genellikle soğuk/sıcak pres veya çözücü ekstraksiyon yöntemi ile gerçekleştirilmektedir (Shalmashi 2009; Martinez vd., 2012; Dabrowski vd., 2017). Presleme genellikle yüksek enerji tüketimine karşın düşük verim sağlamakta olup çözücü ekstraksiyonunda ise çevreye zararlı kimyasalların kullanımı ve ekstraksiyon süresinin uzun olması gibi bir takım sıkıntılar bulunmaktadır (Shalmashi 2009). Bu iki yöntemin dışında ise daha maliyetli teknikler olan enzimatik ve süperkritik karbondioksit altında ekstraksiyon yöntemlerine de başvurulabilmektedir (Martinez vd., 2012; Li vd., 2015; de Mello vd., 2017). Son yıllarda tohumlardan yağ eldesinde bu tür tekniklerde karşılaşılan sıkıntılar nedeniyle, ultrason destekli ekstraksiyon yöntemi uygulanmaya başlanmıştır (Shalmashi 2009; Li vd., 2015).

Bu yöntemin temel prensibi, ses dalgaları nedeniyle ortaya çıkan akustik kaviteasyonlar ve hidrostatik basınç nedeniyle daha fazla miktarda

çözücü transferine imkan tanıyarak ekstraksiyon etkinliğinin ve veriminin artırılmasına dayanmaktadır (Shalmashi 2009; Barizao vd., 2015; Hernandez-Santos vd., 2016). Günümüzde ultrason destekli ekstraksiyon yöntemi; sadelik, ekipman ucuzluğu, çözücü miktarının azaltılabilmesi, endüstriyel ölçeğe uyarlanabilme, daha düşük sıcaklıklarda ve sürede çalışma imkanı sağlaması gibi çeşitli avantajları nedeniyle geleneksel ekstraksiyon yöntemleri yerine tercih edilmektedir (Abdullah and Koc 2013; Samaram vd., 2013; Barizao vd., 2015; Li vd., 2015; de Mello vd., 2017). Yapılan bir çalışmada ultrason destekli ekstraksiyonun, geleneksel yöntem ile kıyaslandığında 30 dakika gibi kısa bir sürede önemli bir miktarda papaya tohum yağı eldesine imkan tanıdığı tespit edilmiştir (Samaram vd., 2013). Ayrıca düşük sıcaklıklarda ve sürelerde çalışma imkanı sağlaması bu yöntemi, sıcaklık hassasiyeti yüksek biyoaktif bileşiklerin ekstraksiyonu için aranan bir teknik haline getirmiştir (Shalmashi 2009). Tüm bunlara ilaveten ultrason destekli ekstraksiyon sistemleri; enerji tüketimini azaltması ve yenilenebilir doğal çözücülerin kullanımına imkan tanıması yönleriyle de yeşil ve ekonomik bir ekstraksiyon yöntemi olarak kabul edilmektedir (Hernandez-Santos vd., 2016; Castejon vd., 2018).

Tohum yağı ekstraksiyonu sırasında verim üzerine, kullanılan çözücünün türü, uygulanan sıcaklık ve ekstraksiyon süresi gibi faktörler son derece etkili olabilmektedir (Barizao vd., 2015). Bu nedenle tercih edilecek ekstraksiyon parametrelerinin iyi seçilmesi ve optimize edilmesi zorunlu hale gelmektedir. İlgili parametreler çok değişkenli istatistiksel metotlarla optimize edilebilmekte olup son dönemde bu amaçla cevap yüzey metodu yaygın olarak kullanılmaktadır (Barizao vd., 2015). Cevap yüzey metodu optimizasyonunda temel amaç; bağımsız farklı birçok değişkenin birbirleri ile olan interaksiyonlarının bir veya daha fazla hedef veriye olan etkilerinin bir araya getirilerek anlamlı sonuçlar elde edilebilmesidir (Koç and Kaymak-Ertekin 2009; Li vd., 2015). Bu teknikteki en önemli avantaj ise faktöriyel dizayn ile karşılaştırıldığında daha az sayıdaki deneme ile sonucun elde edilebilmesidir (Li vd., 2015).

Yapılan literatür taramasında daha önce yapılan çalışmalarda ultrason destekli ekstraksiyonda ultrason gücü, süresi ve sıcaklık parametrelerinin çay tohumu (Shalmashi 2009), papaya çekirdeği (Samaram vd., 2013; Samaram vd., 2015), karpuz çekirdeği (Bimacr vd., 2012), nar çekirdeği (Barizao vd., 2015) ve kabak çekirdeği (Hernandez-Santos vd., 2016) gibi farklı bitkisel materyallerden elde edilen yağların ekstraksiyon verimi üzerine etkileri araştırılmıştır. Ancak yapılan literatür çalışmasında çiya tohumlarından ultrason destekli yağ eldesine dair yalnızca bir çalışmaya (de Mello vd., 2017) rastlanmış olup bu çalışmada da ultrason gücünün etkilerinin araştırılmadığı görülmüştür. Ayrıca bu konuda yürütülmüş ulusal literatürde yer alan herhangi bir çalışma da tespit edilememiştir. Bu nedenlerle ilgili çalışmada çiya tohumu yağının, ultrason destekli ekstraksiyon sisteminde eldesi ve kullanılacak parametrelerin (ultrason gücü, uygulanan sıcaklık ve ekstraksiyon süresi) optimizasyonu amaçlanmıştır.

MATERYAL VE YÖNTEM

Materyal

Çalışmada kullanılan çiya tohumu (*Salvia hispanica* L.) paketli olarak yerel bir marketten temin edilmiştir. Tohumlar bir blender (7011HG, Waring, New Hartford, ABD) yardımı ile öğütüldükten sonra 1.40 mm'lik elekten geçirilerek, sızdırmaz kilitli poşetlerde ve +4°C sıcaklıkta tutulmuştur. Örneklerin ekstraksiyon işlemleri, öğütüldükten sonra aynı gün içerisinde gerçekleştirilmiştir. Araştırmada kullanılan kimyasallar ise Merck (Darmstadt, Almanya) ve Sigma (Taufkirchen, Almanya) firmalarından temin edilmiştir.

Yöntem

Çiya tohumundan ultrason destekli yağ ekstraksiyonu

Araştırmada, yağ ekstraksiyonu ultrasonik özellikte su banyosu (DL102H, Bandelin, Berlin, Almanya) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Öğütülmüş tohum örneklerinden, vida kapaklı 100 mL ölçeğindeki cam şişeler içerisine yaklaşık 10 g tartılmış ve üzerine 50 mL hekzan ilave edilmiştir. Örnek şişeleri, saf su doldurulmuş su banyosu içerisine yerleştirilerek ekstraksiyon

gerçekleştirilmiştir. Ekstraksiyon sırasında kullanılan; ultrason gücü, ekstraksiyon süresi ve sıcaklık değerleri Design Expert 8 (Stat-Ease Co., Mineapolis, ABD) istatistik programı kullanılarak belirlenmiştir. Ekstraksiyondan sonra örnekler santrifüj tüpüne aktarılmış ve 7500 rpm dönüş hızında 5 dakika santrifüj edilerek katı fazın ayrılması sağlanmıştır. Santrifüj yardımıyla ayrılan üst faz, evapore edilerek hekzan uçurulmuş ve çiya tohum yağı ayrılmıştır. Elde edilen tohum yağları tüplere alınarak analiz edilene kadar +4°C'de karanlık ortamda muhafaza edilmiştir.

Deneme deseni ve cevap yüzey metodu

Çalışma Box-Benken Deneme Desenine göre yürütülmüş olup, bağımsız değişken olarak ultrason gücü, ekstraksiyon süresi ve sıcaklığı (sırasıyla X_1 , X_2 ve X_3) seçilmiş ve bu değişkenlerin maksimum, minimum ve orta noktaları Çizelge 1'de verilmiştir. Analiz sonucunda elde edilen bağımlı değişkenler ise verim (Y_1), peroksit sayısı (Y_2) ve serbest asitlik değeri (Y_3) olarak belirlenmiştir. Deneysel verilerin en uygun olduğu matematik modelin kuadratik model olduğu belirlenmiş olup bu modele ait katsayılar aşağıdaki eşitlik (Eşitlik 1) ile hesaplanmıştır.

$$Y_1 = \beta_0 + \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \beta_3 X_3 + \beta_{11} X_1^2 + \beta_{22} X_2^2 + \beta_{33} X_3^2 + \beta_{12} X_1 X_2 + \beta_{13} X_1 X_3 + \beta_{23} X_2 X_3 + \epsilon \quad (\text{Eşitlik 1})$$

Çizelge 1. Ekstraksiyon deneme deseninde kullanılan parametreler
Table 1. Parameters used in experimental design of extraction

Değişkenler <i>Variables</i>	Minimum (-1) <i>Minimum</i>	Orta Nokta (0) <i>Medium</i>	Maksimum (+1) <i>Maximum</i>
Ultrason gücü (%) <i>Ultrasound power (%)</i>	60	80	100
Ekstraksiyon süresi (dk.) <i>Extraction time (min.)</i>	10	20	30
Sıcaklık (°C) <i>Temperature (°C)</i>	30	45	60

Bu eşitlikte β_0 , β_1 , β_2 , β_3 , β_{11} , β_{22} , β_{33} , β_{12} , β_{13} ve β_{23} cevap değerlerine ait regresyon katsayılarını ifade etmektedir. Elde edilen analiz verileri çoklu regresyon metodu ile analiz edilmiştir. Model yeterliliği; R^2 , düzeltilmiş R^2 ve uyum eksikliği (lack-of-fit) testleri Design Expert 10 (Stat-Ease Inc. USA) programı kullanılarak değerlendirilmiştir. İlgili çalışmada çoklu regresyon analizine göre önemli ($P < 0.05$) olan katsayılar incelenmiştir.

Ham yağ tayini

Çiya tohumlarının toplam yağ miktarı kontrol olarak kullanılmak üzere, Soxhlet yöntemi ile belirlenmiştir (AACC 1987).

Nem miktarı

Çiya tohumlarının nem miktarı, örneklerin öğütüldükten sonra 105°C etüvde sabit tartıma gelene kadar bekletilmesi sonucunda % olarak belirlenmiştir (AACC 1975).

Ekstraksiyon verimi

Verim değeri, ekstraksiyon sonunda elde edilen yağ miktarının tohum örneklerinin toplam yağ miktarına oranlanması sonucunda g/100 g yağ olarak hesaplanmıştır.

Peroksit analizi

Ekstraksiyonlardan elde edilen çiya tohum yağlarının peroksit analizi için, 0.3 g yağ üzerine 10 mL asetik asit/izooktan (3:2) karışımı ilave edilerek bir girdap karıştırıcıda karıştırılmıştır. Ardından karışım üzerine 0.5 mL doygun potasyum iyodür çözeltisi ilave edilmiş ve 1 dakika beklemeye bırakılmıştır. Süre sonunda karışım üzerine 10 mL saf su ilave edilmiş ve 0.002 N sodyum tiyosülfat ile kolorimetrik olarak titre edilmiştir. Titrasyon sırasında indikatör olarak ise %0.5'lik nişasta çözeltisi kullanılmıştır (Tontul 2011).

Serbest yağ asitliği analizi

Çiya tohumu örneklerinden elde edilen yağın serbest asitlik değeri, tartılan 0.5 g örneğin 2 mL etil alkol/dietil eter (1:1) çözeltisi ile karıştırılmasından sonra 0.1 N potasyum hidroksit ile titrasyonu sonucunda belirlenmiştir (Gölükçü 2006).

BULGULAR VE TARTIŞMA

Ekstraksiyon sonucunda elde edilen yağın kimyasal özellikleri

Belirlenen bağımsız değişkenler ile yürütülen yağ ekstraksiyonu çalışması sonucunda elde edilen analiz sonuçları Çizelge 2’de verilmektedir. Çalışmada kontrol olarak kullanılan ve Soxhlet ekstraksiyon yöntemi ile gerçekleştirilen yağ ekstraksiyonu sonucunda, tohumların yağ miktarının 42.24 g/100 g kurumadde olduğu

belirlenmiştir. Ultrason destekli yağ ekstraksiyonu denemelerinde ise çiya tohumlarının içerdiği bu yağın, 36.22-49.45%’inin ekstrakte edilebildiği belirlenmiştir. Analiz sonuçlarından anlaşılacağı üzere geleneksel yöntemde daha yüksek yağ verimi elde edilmekle birlikte bu sonucun tam tersini ortaya koyan çalışmalar da literatürde bulunmaktadır. Benzer yağ verimi değerleri farklı çözücülerde ultrason destekli ekstraksiyon yöntemini deneyen Castejon vd., (2018) tarafından da elde edilmiştir. Çiya tohumu ile yapılan bir çalışmada, ultrason uygulamasının geleneksel çözücü ekstraksiyon yöntemine göre yağ verimini %20 oranında arttırdığı bildirilmiştir (de Mello vd., 2017). Başka bir çalışmada ise keten tohumu yağ veriminin ultrason uygulaması ile %17 oranında daha fazla geri kazanılabildiği rapor edilmiştir (Zhang vd., 2008).

Çizelge 2. Deneme desenine göre elde edilen analiz sonuçları
Table 2. Analysis results obtained according to the experimental design

Deneme (Run)	X ₁ (Güç) (Power)	X ₂ (Süre) (Time)	X ₃ (Sıcaklık) (Temperature)	Verim (g/100 g yağ) (Yield)	Peroksit değeri (mEqO ₂ /kg) (Peroxide value)	Serbest yağ asitliği (% oleik asit) (Free fatty acid)
1	80	10	30	39.81	0.67	1.13
2	100	10	45	40.67	1.00	2.25
3	80	30	30	42.94	1.00	2.26
4	60	20	60	46.89	0.33	2.26
5	80	20	45	49.45	1.00	1.13
6	80	20	45	48.88	1.33	1.13
7	60	30	45	44.03	0.33	1.69
8	60	20	30	36.22	0.33	2.26
9	80	10	60	42.96	2.00	1.70
10	60	10	45	36.19	5.33	1.13
11	80	20	45	48.66	1.33	1.13
12	80	30	60	46.80	5.00	1.69
13	100	20	60	37.65	2.67	1.69
14	100	20	30	40.28	6.67	2.26
15	100	30	45	41.86	7.33	1.13

Çiya tohumlarının nem içeriği, 7.47 g/100 g olarak tespit edilmiştir. Ayrıca ekstraksiyon sırasında uygulanan güç, süre ve sıcaklık değerlerinin peroksit değerinde oldukça farklı sonuçlar verdiği (0.33-7.33 mEqnO₂/kg) belirlenmiştir. Bu sonucun nedeni ise doymamış yağ asidi içeriği yüksek olan çiya tohum yağının ekstraksiyonu sırasında uygulanan ultrason nedeni ile ortaya çıkan kavitasyonların, oksidasyon üzerinde

arttırıcı etkisinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Çizelge 2’de görüldüğü üzere en yüksek ultrason gücü uygulaması olan %100 değerinde ve en uzun ekstraksiyonu süresi olan 30 dakikalık işlem süresinde peroksit değeri 7.33 mEqnO₂/kg değerine ulaşmıştır. Zhang vd., (2017), fıstık yağı eldesinde ultrason uygulamasının, geleneksel yöntem ile elde edilen kontrol örneğine göre peroksit değerini

arttırdığını tespit etmiştir. Yapılan bir çalışmada petrol eteri ile ekstrakte edilen çiya tohumu yağının peroksit değerinin 4.33 mEq O₂/kg olduğu tespit edilmiştir (Timilsena vd., 2017).

Çalışmada elde edilen çiya tohum yağının serbest yağ asitliği değerinin ise oleik asit cinsinden %1.13 ile 2.26 arasında değiştiği tespit edilmiştir. Farklı teknikler ile çiya tohumundan yağ eldesinin amaçlandığı bir çalışmada serbest asitlik değerinin benzer olarak 1.4-1.9 mg KOH/g olarak değiştiği belirlenmiştir (Dabrowski vd., 2017).

Ekstraksiyon parametrelerinin verim üzerine etkisi

Elde edilen verilerin cevap yüzey metodu sonucuna göre, modelin sadece ekstraksiyon verimi üzerine önemli ($P < 0.05$) bir etkide bulunduğu, ancak peroksit sayısı ve serbest yağ asitliği değeri üzerine önemli ($P > 0.05$) bir etkisinin bulunmadığı belirlenmiştir. Bu nedenle optimizasyon işlemi yalnızca ekstraksiyon verimini maksimize edecek şekilde gerçekleştirilmiştir. Ekstraksiyon verimi değerlerine ait regresyon katsayıları Çizelge 3'te verilmiştir.

Çizelge 3. Ekstraksiyon verimi değerlerine ait regresyon katsayıları

Table 3. Regression coefficients of extraction yield values

Bağımsız değişkenler <i>Variables</i>	Regresyon katsayısı <i>Regression coefficients</i>	P değeri <i>P value</i>
Sabit (<i>Intercept</i>)	49.00	0.0023*
X_1	-0.36	0.4562
X_2	2.00	0.0065*
X_3	1.88	0.0084*
$X_1 \cdot X_2$	-1.66	0.0463*
$X_1 \cdot X_3$	-3.33	0.0033*
$X_2 \cdot X_3$	0.17	0.7930
X_1^2	-5.59	0.0004*
X_2^2	-2.72	0.0090*
X_3^2	-3.15	0.0049*
R^2	0.9716	
Düzeltilmiş R^2 (<i>Adjusted R²</i>)	0.9214	
Uyum eksikliği (<i>Lack of fit</i>)	0.0609	

Varyans analiz sonuçlarına göre; yağ ekstraksiyonu üzerine, doğrusal olarak ekstraksiyon süre ve sıcaklığının, ultrason gücünün süre ve sıcaklık ile interaksyonlarının ve kuadratik olarak üç değişkenin de önemli düzeyde etkili ($P < 0.05$) olduğu belirlenmiştir. Modelin doğruluğunu ifade eden R^2 değerinin 0.92 olarak tespit edilmesi ise modelin deneysel tahmin kapasitesinin yüksek olduğunu ifade etmektedir.

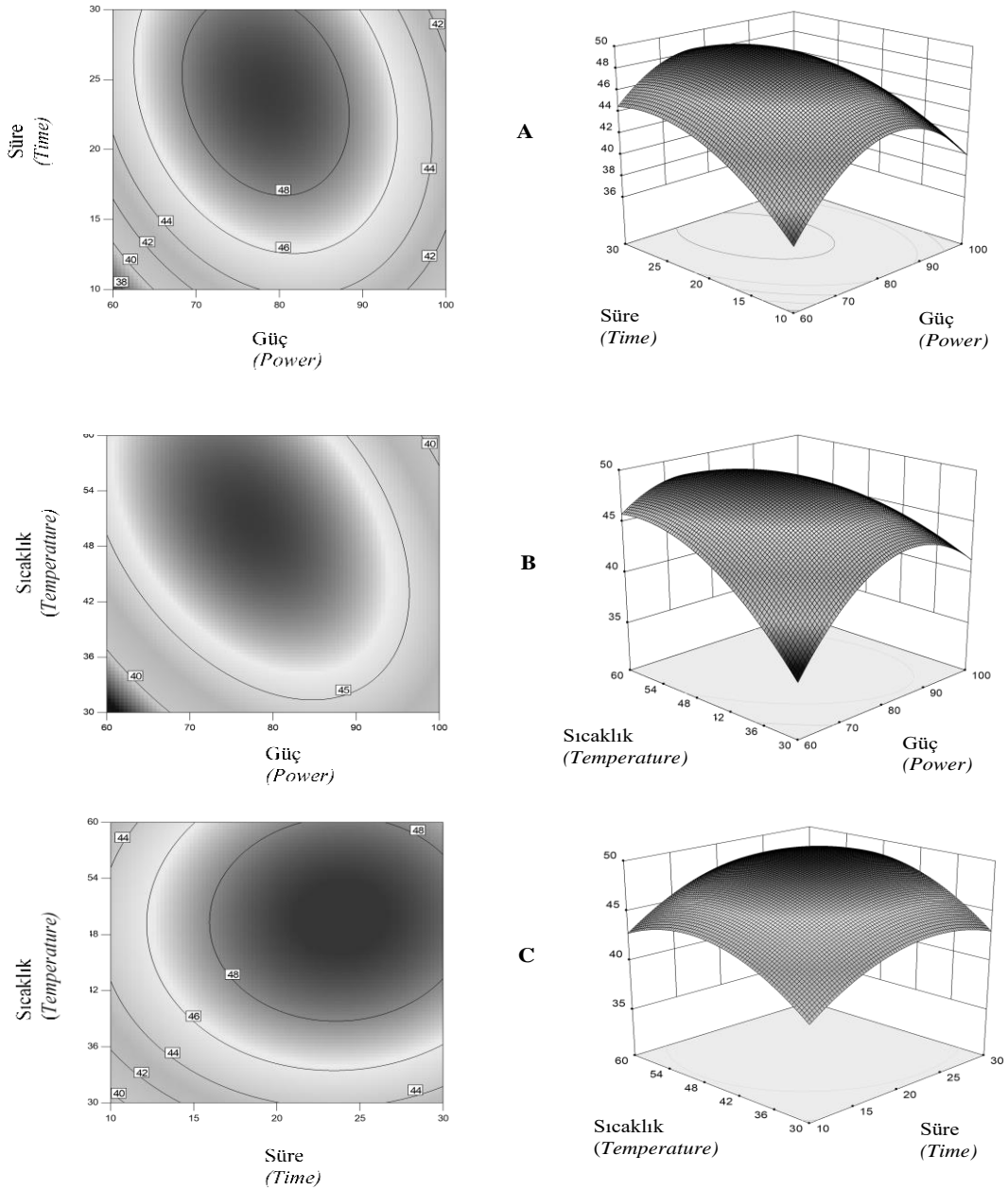
Verim üzerine güç ve süre interaksyonunun etkisi

Yağ verimi üzerine, güç ve sürenin etkisi Şekil 1A'da gösterilmektedir. Şekilden de anlaşılacağı üzere çiya tohum yağı eldesinde, %80'e varan ultrason gücü uygulamasının uzayan ekstraksiyon süresi ile birlikte verim üzerine pozitif bir etkisinin

olduğu; ancak artan güçlerde ise negatif bir etkide bulunduğu görülmektedir. Bu etkinin temel nedeni ise, artan ultrason gücü kaviteasyonları arttırmakta olup bu etki sonucu oluşan baloncuklar daha yüksek enerji ve hızda patlamaktadır. Bu baloncuk oluşum ve patlama mekanizması ise çözücünün bitkisel hücre materyali içerisine girişimini arttırmakta ve böylece daha fazla miktarda yağ materyalden çözünerek ortama salınmaktadır (Shalmashi 2009; Samaram vd., 2015). Ancak artan ultrason gücünün zamanla verimi düşürmesinin nedeni ise artan kaviteasyon oranı ile doğru orantılı bir şekilde ortamdaki baloncuk yoğunluğunun artması ve bu etki sonucunda çözgen-doku interaksyonunun azalması nedeniyle yağ salınımının azalmasından

kaynaklanabileceği düşünülmektedir. Benzer bir şekilde çay tohumlarından ultrason destekli yağ ekstraksiyonu çalışmasında, artan ultrason gücünün ekstraksiyon verimini arttırdığı ancak 50 W'lık artıştan sonra verim üzerine önemli bir etkisinin olmadığı tespit edilmiştir (Shalmashi

2009). Benzer sonuçlar Li vd., (2015) tarafından da tespit edilmiş olup ultrason destekli perilla tohumlarından yağ eldeğinde 400 W'a kadar uygulanan ultrason gücünün yağ verimini arttırdığı ancak bu güçten sonra herhangi bir etkisinin olmadığı belirlenmiştir (Li vd., 2015).



Şekil 1. Çiya tohum yağı ekstraksiyonunda kullanılan bağımsız değişken etkileşimlerinin verim üzerine etkisine ait iki ve üç boyutlu grafikler

Figure 1. Two and three dimensional graphs of the effects of independent variable interactions on yield, used in chia seed oil extraction

Verim üzerine sıcaklık ve güç interaksiyonunun etkisi

Ultrason gücü ile ilgili belirlenen yukarıda bahsedilen durum, Şekil 1B'de sıcaklık ve güç interaksiyonunda da görülmektedir. Artan ekstraksiyon sıcaklığı değerleri yağ verimini pozitif yönde etkilerken %80 değerinin üzerinde uygulanan ultrason gücü ise negatif yönde etkili olmuştur. Ayrıca düşük ekstraksiyon sıcaklığının (<36 °C) ise ultrason gücünden bağımsız olarak verimi etkilemediği de tespit edilmiştir. Samaram vd., (2015) ultrason destekli yağ ekstraksiyonu çalışmasında ekstraksiyon sıcaklığının optimizasyonda belirleyici olan en önemli parametre olduğunu rapor etmiştir. Bu durum ise sıcaklık artışı ile yağın çözünürlüğünün artması ve çözücü viskozitesinin azalması ile birlikte kütle transfer hızının artmasından kaynaklandığı düşünülmektedir (Barizao vd., 2015; de Mello vd., 2017). Benzer bir şekilde çiya tohumundan ultrason destekli yağ ekstraksiyonu çalışmasında artan sıcaklıkla doğru orantılı olarak yağ veriminin de arttığı tespit edilmiştir (de Mello vd., 2017).

Sürekli artan ekstraksiyon sıcaklıklarında ise belli bir sıcaklık değerinin üstünde yağ veriminde herhangi bir değişiklik tespit edilemediği belirlenmiştir. Yapılan bir çalışmada artan sıcaklığın ekstraksiyon verimini arttırdığı ancak 60°C'nin üzerindeki sıcaklıkların ise verimi düşürdüğü tespit edilmiştir (Shalmashi 2009). Li vd., (2015) ise perilla yağı ekstraksiyonunda ultrason altında 40°C'ye kadar yağ veriminde bir artış olduğu ancak ilerleyen sıcaklıklarda ise herhangi bir artış tespit edilemediğini bildirmiştir (Samaram vd., 2015).

Verim üzerine sıcaklık ve süre interaksiyonunun etkisi

Ekstraksiyon verimi üzerine sıcaklık ve süre interaksiyonunun etkisi ise Şekil 1C'de verilmiştir. Artan sıcaklık ve süre değerlerinde çiya tohumundan daha fazla yağ elde edilebildiği ancak limit sıcaklık ve süre değerlerinin (<36 °C ve 15 dk) ise ekstraksiyon verimine etki etmediği tespit edilmiştir. Sıcaklık artışından bağımsız olarak 15 dakikanın altındaki ekstraksiyon sürelerinde verim artışı sağlanamamaktadır. Benzer sonuçlar başka araştırmacılar tarafından da tespit edilmiş olup

yapılan bir çalışmada ultrason uygulaması altında süre artışının verimi belli bir noktadan sonra etkilemediği tespit edilmiştir (Barizao vd., 2015). Başka bir çalışmada ise en yüksek ekstraksiyon veriminin 20. dakikada elde edildiği ve bu sürenin üzerinde gerçekleştirilen ekstraksiyon işleminin ise verimi azalttığı bildirilmiştir (Goula 2013).

Ekstraksiyon temelde iki aşamadan meydana gelmekte olup birinci aşamada çözücü, katı bitkisel materyal içerisine difüze olmakta, ikinci aşamada ise çözücü ile birlikte yağ porözlü hücre dışına salınmaktadır (Barizao vd., 2015). Bu mekanizma ise hücre içerisindeki önemli miktardaki yağın çözücü içerisine salınımına kadar devam etmekte ve süre ne kadar uzatılırsa uzatılsın belirli bir noktadan sonra durağan faza geçmektedir. İşte bu optimum süreden sonra uygulanacak süre artışı sadece işlem süresini uzatmakta olup yağ veriminde herhangi bir artışa neden olmamaktadır.

Cevap yüzey metoduna göre ekstraksiyon parametrelerinin optimizasyonu

Ekstraksiyonda kullanılan farklı ultrason güç, süre ve sıcaklık uygulamalarının verim üzerindeki etkileri tespit edilerek, ultrason destekli ekstraksiyon yönteminde yüksek verimlilikte çiya tohumu yağı eldesi için cevap yüzey metodu kullanılarak optimum şartlar belirlenmiştir. Buna göre ekstraksiyon sonucunda en yüksek yağ verimi olan %49.45 değerine; yaklaşık %75 ultrason gücünde, 25 dakikalık sürede ve 55°C'lik sıcaklıkta ulaşılabilmektedir.

Yapılan çalışmalarda ekstraksiyonda farklı çözücüler kullanılması nedeniyle farklı optimizasyon parametreleri elde edilmiştir. Etil asetatın çözücü olarak tercih edildiği çiya tohumundan ultrason destekli yağ ekstraksiyonu çalışmasında en yüksek yağ veriminin optimum olarak 40 dakikalık işlem süresinde ve 50°C ekstraksiyon sıcaklığında elde edildiği bildirilmiştir (de Mello vd., 2017).

Geleneksel ekstraksiyonda işlem süresinin uzun olması, sıcaklık hassasiyeti yüksek biyoaktif bileşiklerin inaktive olmasına sebep olabilmektedir (Hernandez-Santos vd., 2016). Bu

nedenle kısa sürede yüksek yağ verimini sağlayacak ultrason uygulaması gibi teknikler önem kazanmaktadır. Yapılan bir çalışmada çiya ile benzer yüksek oranlarda omega-3 yağ asidi içeren *Echium plantagineum* L. bitkisinden ultrason destekli yağ eldesinde, biyoaktif bileşiklerin degradasyonunun engellenmesi için 55°C limit ekstraksiyon sıcaklığı olarak belirlenmiştir (Castejon vd., 2018). Bu çalışma sonucunda tespit edilen optimizasyon sıcaklığının düşük olması da çiya tohum yağında yüksek oranda bulunan omega-3 yağ asitlerinin oksidasyonunun engellenmesi için ayrıca önemlidir.

SONUÇ

Çiyaya olan ilgi son yıllarda, içeriğinde bulundurduğu yüksek miktardaki omega-3 doymamış yağ asitleri nedeniyle hızla artmakta olup fonksiyonel ürün geliştirme çalışmalarında sıkça kullanılmaktadır.

Bu çalışma ile çiya tohum yağının yüksek verimle elde edilebilmesi için son zamanlarda sıkça başvurulan bir teknik olan ultrason destekli ekstraksiyon yöntemi kullanılmış ve cevap yüzey metoduna göre optimum ekstraksiyon parametreleri belirlenmiştir. Buna göre ekstraksiyon sonucunda en yüksek yağ verimi olan %49.45 değerine; yaklaşık %75 ultrason gücünde, 25 dakikalık işlem süresinde ve 55°C sıcaklıkta ulaşılabilmektedir. Bu optimum parametrelerin altında veya üstünde gerçekleştirilen ekstraksiyon çalışmalarının ise hem enerji ve zaman kaybına yol açabileceği hem de çiya tohum yağı verimini azaltabileceği düşünülmektedir. Ayrıca bu çalışma sonucunda ulusal literatüre katkı sağlanmış olup elde edilen verilerin yeni çalışmalara imkan sağlayabileceği düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

AACC, (1975). Method 44-15A. Approved Methods of the AACC. American Associate of Cereal Chemists., St. Paul, Min, USA.

AACC, (1987). Method 46-11. Approved methods of the AACC. American Association of Cereal Chemists, Inc., St Pau, Minn, USA.

Abdullah, M., Koc, A.B. (2013). Kinetics Of Ultrasound-Assisted Oil Extraction From Black

Seed (*Nigella sativa*). *J Food Proces Pre*, 37(5): 814-823.

Ayerza, R. (1995). Oil Content and Fatty-Acid Composition of Chia (*Salvia hispanica* L) from 5 Northwestern Locations in Argentina. *J Am Oil Chem Soc*, 72(9): 1079-1081.

Barizao, E.O., Boeing, J.S., Martins, A.C., Visentainer, J.V., Almeida, V.C. (2015). Application of Response Surface Methodology for the Optimization of Ultrasound-Assisted Extraction of Pomegranate (*Punica granatum* L.) Seed Oil. *Food Anal Method*, 8(9): 2392-2400.

Bimakr, M., Rahman, R.A., Taip, F.S., Adzahan, N.M., Sarker, M.Z.I., Ganjloo, A. (2012). Optimization of Ultrasound-Assisted Extraction of Crude Oil from Winter Melon (*Benincasa hispida*) Seed Using Response Surface Methodology and Evaluation of Its Antioxidant Activity, Total Phenolic Content and Fatty Acid Composition. *Molecule*, 17(10): 11748-11762.

Bodoira, R.M., Penci, M.C., Ribotta, P.D., Martinez, M.L. (2017). Chia (*Salvia hispanica* L.) oil stability: Study of the effect of natural antioxidants. *Lwt-Food Sci Technol*, 75: 107-113.

Castejon, N., Luna, P., Senorans, F.J. (2018). Alternative oil extraction methods from *Echium plantagineum* L. seeds using advanced techniques and green solvents. *Food Chem*, 244: 75-82.

Dabrowski, G., Konopka, I., Czaplicki, S., Tanska, M. (2017). Composition and oxidative stability of oil from *Salvia hispanica* L. seeds in relation to extraction method. *Eur J Lipid Sci Technol*, 119(5).

De Mello, B.T.F., Dos Santos Garcia, V.A., Da Silva, C. (2017). Ultrasound-Assisted Extraction of Oil from Chia (*Salvia hispanica* L.) Seeds: Optimization Extraction and Fatty Acid Profile. *J Food Proc Eng*, 40(1).

Goula, A.M. (2013). Ultrasound-assisted extraction of pomegranate seed oil-Kinetic modeling. *J Food Eng*, 117(4): 492-498.

Gölükçü, M. (2006). Bazı avocado (*Persea americana* mill.) çeşitlerinin püre üretimine uygunluklarının belirlenmesi ve ürün stabilitesi üzerine depolama sıcaklığının etkisi. , Akdeniz Üniversitesi, Antalya. 160 s.

- Hernandez-Santos, B., Rodriguez-Miranda, J., Herman-Lara, E., Torruco-Uco, J.G., Carmona-Garcia, R., Juarez-Barrientos, J.M., Chavez-Zamudio, R., Martinez-Sanchez, C.E. (2016). Effect of oil extraction assisted by ultrasound on the physicochemical properties and fatty acid profile of pumpkin seed oil (*Cucurbita pepo*). *Ultrason Sonochem*, 31: 429-436.
- Imran, M., Nadeem, M., Manzoor, M.F., Javed, A., Ali, Z., Akhtar, M.N., Ali, M., Hussain, Y. (2016). Fatty acids characterization, oxidative perspectives and consumer acceptability of oil extracted from pre-treated chia (*Salvia hispanica* L.) seeds. *Lipid Health Dis*, 15.
- ISI (2017). Citation report. (Son erişim tarihi: 29.12.2017)
- Koç, B., Kaymak-Ertekin, F. (2009). Yanıt Yüzey Yöntemi ve Gıda İşleme Uygulamaları. *GIDA*, 35(1): 1-8.
- Li, H.-Z., Zhang, Z.-J., Hou, T.-Y., Li, X.-J., Chen, T. (2015). Optimization of ultrasound-assisted hexane extraction of perilla oil using response surface methodology. *Ind Crop Prod*, 76: 18-24.
- Magali Alvarez-Chavez, L., De Los Angeles Valdivia-Lopez, M., De Lourdes Aburto-Juarez, M., Tecante, A. (2008). Chemical characterization of the lipid fraction of Mexican chia seed (*Salvia hispanica* L.). *Int J Food Prop*, 11(3): 687-697.
- Magdalena Julio, L., Yanet Ixtaina, V., Alejandra Fernandez, M., Torres Sanchez, R.M., Ricardo Wagner, J., Maria Nolasco, S., Cristina Tomas, M. (2015). Chia seed oil-in-water emulsions as potential delivery systems of omega-3 fatty acids. *J Food Eng*, 162: 48-55.
- Martinez, M.L., Marin, M.A., Salgado Faller, C.M., Revol, J., Penci, M.C., Ribotta, P.D. (2012). Chia (*Salvia hispanica* L.) oil extraction: Study of processing parameters. *Lwt-Food Sci Technol*, 47(1): 78-82.
- O' Dwyer, S.P., O' Beirne, D., Eidhin, D.N., O' Kennedy, B.T. (2013). Effects of sodium caseinate concentration and storage conditions on the oxidative stability of oil-in-water emulsions. *Food Chem*, 138(2): 1145-1152.
- Oliveira-Alves, S.C., Vendramini-Costa, D.B., Betim Cazarin, C.B., Marostica, M.R.J., Borges Ferreira, J.P., Silva, A.B., Prado, M.A., Bronze, M.R. (2017). Characterization of phenolic compounds in chia (*Salvia hispanica* L.) seeds, fiber flour and oil. *Food Chem*, 232: 295-305.
- Samaram, S., Mirhosseini, H., Tan, C.P., Ghazali, H.M. (2013). Ultrasound-Assisted Extraction (UAE) and Solvent Extraction of Papaya Seed Oil: Yield, Fatty Acid Composition and Triacylglycerol Profile. *Molecule*, 18(10): 12474-12487.
- Samaram, S., Mirhosseini, H., Tan, C.P., Ghazali, H.M., Bordbar, S., Serjouie, A. (2015). Optimisation of ultrasound-assisted extraction of oil from papaya seed by response surface methodology: Oil recovery, radical scavenging antioxidant activity, and oxidation stability. *Food Chem*, 172: 7-17.
- Shalmashi, A. (2009). Ultrasound-Assisted Extraction of Oil From Tea Seeds. *Journal of Food Lipids*, 16(4): 465-474.
- Smutna, M., Kruzikova, K., Marsalek, P., Kopriva, V., Svobodova, Z. (2009). Fish oil and cod liver as safe and healthy food supplements. *Neuroendocrinol Lett*, 30: 156-162.
- Timilsena, Y.P., Vongsivut, J., Adhikari, R., Adhikari, B. (2017). Physicochemical and thermal characteristics of Australian chia seed oil. *Food Chem*, 228: 394-402.
- Tontul, İ. (2011). Keten Tohumu Yağının Püskürterek Kurutmayla Mikroenkapsülasyonu Üzerine Farklı Taşıyıcı Madde ve Emülsiyon Uygulamalarının Etkilerinin Araştırılması, Akdeniz Üniversitesi, Antalya. 86 s.
- Zhang, L., Zhou, C., Wang, B., Yagoub, A.E.-G.A., Ma, H., Zhang, X., Wu, M. (2017). Study of ultrasonic cavitation during extraction of the peanut oil at varying frequencies. *Ultrason Sonochem*, 37: 106-113.
- Zhang, Z.-S., Wang, L.-J., Li, D., Jiao, S.-S., Chen, X.D., Mao, Z.-H. (2008). Ultrasound-assisted extraction of oil from flaxseed. *Sep Purif Technol*, 62(1): 192-198.