

T.C.
ERCIYES ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

LİPOFİLİK ÖZELLİKTE POLİMERİK ADSORBAN
MALZEMELERİN SENTEZLENMESİ, TANIMLANMASI
VE SİYAH HAVUÇ (*Daucus carota* L.) SUYUNDAN
ANTOSİYANİNLERİN İZOLASYONUNDA KULLANIMI

Tezi Hazırlayan
Tuğba KARABEKMEZ ERDEM

Tezi Yöneten
Doç. Dr. Kemal SARIOĞLU

Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı
Yüksek Lisans Tezi

Ağustos 2009
KAYSERİ

**T.C. ERCİYES
ÜNİVERSİTESİ FEN
BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**LİPOFİLİK ÖZELLİKTE POLİMERİK ADSORBAN
MALZEMELERİN SENTEZLENMESİ, TANIMLANMASI
VE SİYAH HAVUÇ (*Daucus carota* L.) SUYUNDAN
ANTOSİYANİNLERİN İZOLASYONUNDA KULLANIMI**

**Tezi Hazırlayan
Tuğba KARABEKMEZ ERDEM**

**Tezi Yöneten
Doç. Dr. Kemal SARIOĞLU**

**Gıda Mühendisliği Anabilim
Dalı Yüksek Lisans Tezi**

**Bu Çalışma, Erciyes Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi
Tarafından FBT-07-86 Kodu ile Desteklenmiştir.**

**Ağustos 2009
KAYSERİ**

KABUL

Doç.Dr. Kemal SARIOĞLU'nun danışmanlığında **Tuğba KARABEKMEZ ERDEM** tarafından hazırlanan " **Lipofilik Özellikte Polimerik Adsorban Malzemelerin Sentezlenmesi, Tanımlanması ve Siyah Havuç (*Daucus carota* L.) Suyundan Antosiyaninlerin İzolasyonunda Kullanımı** " adlı bu çalışma jürimiz tarafından Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Gıda Mühendisliği Anabilim Dalında **Yüksek Lisans** tezi olarak kabul edilmiştir.

09/09/2009

JURİ :

Başkan : Doç. Dr. Mahmut DOĞAN

Üye : Doç. Dr. Osman SAĞDIÇ

Üye : Doç. Dr. Kemal SARIOĞLU

ONAY:

Bu tezin kabulü Enstitü Yönetim Kurulunun 17.08.2009 tarih ve 2009/32-05 sayılı kararı ile onaylanmıştır.

17.08.2009

Prof. Dr. Nusret AYYILDIZ . 4.

Enstitü Müdürü

TEŞEKKÜR

Çalışmanın hazırlanmasında emeği, desteği, ilgi ve yardımını esirgemeyen danışman hocam Sn Doç.Dr. Kemal SARIOĞLU’ na, çalışma süresince destek ve anlayışları için başta Sn Abdulkadir Özselamoğlu olmak üzere Özselamoğlu Gıda San. ve Tic. mesai arkadaşlarıma, çalışmada kullanılan durultma yardımcı maddelerinin teminini sağlayan “Döhler Gıda ” ve “ Gülsan Gıda” ya, her zaman yanımda olan varlık ve ilgilerini esirgemeyen sevgili annem, babam ve eşime sonsuz teşekkür ederim.

**LİPOFİLİK ÖZELLİKTE POLİMERİK ADSORBAN MALZEMELERİN
SENTEZLENMESİ, TANIMLANMASI VE SİYAH HAVUÇ SUYUNDAN
ANTOSİYANİNLERİN İZOLASYONUNDA KULLANIMI**

Tuğba KARABEKMEZ ERDEM

Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü

Yüksek Lisans Tezi, Ağustos 2009

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Kemal SARIOĞLU

ÖZET

Bu çalışmanın amacı çeşitli polimerik adsorbanların sentezlenmesi, karakterizasyonu ve bu adsorbanları kullanarak siyah havuç sularından antosiyaninlerin Katı Faz Ekstraksiyon (KFE) tekniği ile elde edilmesidir. Bu amaçla vinil grubu içeren akrilik ve metakrilik monomerler serbest radikal polimerizasyonu kullanılarak polimerleştirilmiştir. Sentez aşamasında Tolüen (Tol) olmak üzere bir çözücü ile EGDMA, PEGMA-330, PEGMA-550 ve PEGMA-700 olmak üzere dört farklı çapraz bağlayıcı kullanılmıştır. Çalışma kapsamında öncelikle çapraz bağlayıcı türü optimize edilmiştir. Daha sonra belirlenen çapraz bağlayıcı için dört farklı monomer/çapraz bağlayıcı ve dört farklı monomer/dilüent oranında polimer sentezlenmiştir. Malzemelerin karakterizasyonunda; boy dağılımı, polimerleşme oranı, Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) görüntüleri ve şişme oranı parametreleri incelenmiştir. Elde edilen polimerik adsorbanlar kesikli sistemlerde test edilerek belirlenen adsorban daha sonra siyah havuç suyundan antosiyaninlerin izolasyonunda kullanılmıştır. Siyah havuç suyundan antosiyaninler dolgulu kolon sistemleri kullanılarak adsorpsiyon yoluyla ekstrakte edilmiştir. Ayrıca aynı grup çalışmalarda kolonun rejenerasyon ve tekrar kullanılabilirlik özellikleri incelenmiştir.

Sonuç olarak, sentezlenen polimerik malzemeler içinde en yüksek performansı gösteren malzeme olarak TS-14 belirlenmiştir. TS-14 ile hazırlanan dolgulu sistemlerde siyah havuç suyundan doğal renk maddeleri su fazında başarıyla geri kazanılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Katı faz ekstraksiyonu, süspansiyon polimerizasyonu, adsorpsiyon.

**DEVELOPMENT AND CHARACTERIZATION OF LIPOPHILIC
POLYMERIC ADSORBENTS FOR ISOLATION OF ANTHOCYANINS FROM
BLACK CARROT**

Tuğba KARABEKMEZ ERDEM

Erciyes University, Graduate School of Natural and Applied Sciences

M. Sc. Thesis, August 2009

Thesis Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Kemal SARIOĞLU

ABSTRACT

The aim of this study was, to synthesize and characterize the various polymeric adsorbents which are used in recovering of black carrot anthocyanins by Solid Phase Extraction technique. In this context, acrylic and methacrylic monomers were polymerized with free radical polymerization technique. In the stage of synthesis we worked with four different cross linker monomers which are EGDMA, PEGMA-330, PEGMA-550 and PEGMA-700 and one kind of diluent (Toluene). Firstly the type of cross linker was optimized in content of this study. After that the certain cross linker was worked with four different monomer/cross linker and four different monomer/diluents ratios. Characterizations of the polymeric adsorbents were designed by size distribution, polymerization yield, Scanning Electron Microscope (SEM) images and swellability ratio in water and ethanol. In order to determination of best production condition of polymeric adsorbents were tested in model batch system. The black carrot anthocyanins were extracted by using pack bed column which is prepared with TS-14 numbered adsorbents. Furthermore regeneration and reusability properties of the column were tested in the same group of the experiments.

In conclusion, the number of TS-14 was demonstrated the best performance through the all synthesized polymeric material, according to batch model system experiments. The anthocyanins of the black carrot were recovered successfully from carrot juice by using pack bed adsorption column system which is prepared with TS-14.

Keywords: Solid phase extraction, suspension polymerization, adsorption

İÇİNDEKİLER

KABUL.....	i
TEŞEKKÜR	ii
ÖZET	iii
ABSTRACT.....	iv
TABLolar LİSTESİ.....	viii
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	ix
KISATMALAR VE SİMGELER.....	x
1. BÖLÜM	
GİRİŞ.....	1
2. BÖLÜM	
2.1. Gıdalarda Rengin Önemi.....	5
2.2. Gıdalarda Kullanılan Renklendiriciler ve Sınıflandırılması.....	6
2.2.1. Doğal Renklendiriciler.....	6
2.2.1.1. Organik Doğal Renklendiriciler.....	10
2.2.1.2. İnorganik Doğal Renklendiriciler	11
2.2.2. Yapay Renklendiriciler	11
2.2.2.1. Suda Çözünen Yapay Renklendiriciler.....	12
2.2.2.2. Yağda Çözünen Yapay Renklendiriciler.....	13
2.2.2.3. Lake Renklendiriciler.....	13
2.3. Renklendiriciler İle İlgili Yasal Düzenlemeler.....	14
2.4. Renklendiricilerin Gıdalarda Kullanım Alanları.....	15
2.5. Gıdalarda Kullanılan Renklendiricilerin Doğal Yöntemlerle Üretim Teknikleri.....	15
2.5.1. Katı Sıvı Ekstraksiyonu Yöntemi.....	15
2.5.2. Katı Faz Ekstraksiyonu (KFE) Yöntemi.....	16
2.5.3. Sıvı-Sıvı Ekstraksiyon Yöntemi.....	16
2.5.4. Süper Kritik Akışkan Ekstraksiyon Yöntemi.....	17
2.6. Adsorbsiyon.....	20
2.6.1. Adsorbsiyon İzotermi.....	21
2.6.2. Adsorbsiyon İzoterm Modelleri.....	21

3.BÖLÜM

MATERYAL VE YÖNTEMLER

3.1.	Materyal.....	25
3.2.	Yöntem.....	26
3.2.1.	Malzemelerin Süspansiyon Polimerizasyonu ile Sentezlenmesi.....	27
3.2.2.	Sentezlenen Polimerik Malzemelerin Temizlenmesi.....	29
3.2.3.	Polimerik Malzemelerin Karakterizasyonu.....	30
3.2.3.1.	Polimer Örneklerinin Boy Dağılımı.....	30
3.2.3.2.	Polimer Örneklerinin Verimi.....	31
3.2.3.3.	Polimer Örneklerinin Şişme Oranları.....	31
3.2.3.4.	Polimer Örneklerinin SEM Görüntüleri.....	31
3.2.4.	Polimer Örneklerinin Adsorpsiyon Kapasitesi.....	31
3.2.4.1.	Polimer Örneklerinin Kolon Denemeleri.....	32
3.2.4.2.	Siyah havuç Suyu Eldesi.....	33
3.2.4.3.	Siyah Havuç Suyundan Antosiyaninlerin Eldesi.....	33
3.2.4.4.	Kolon Yenilenmesi (Rejenerasyon) ve Tekrar Kullanılabilirliği.....	34
3.2.4.5.	İstatistiksel Bilgilendirme.....	34

4.BÖLÜM

BULGULAR

4.1.	Polimerik Malzemelerin Sentezi.....	35
4.2.	Polimerik Malzemelerin Karakterizasyonu.....	35
4.2.1.	Polimer Örneklerinin Boy Dağılımı.....	35
4.2.2.	Polimer Örneklerinin Polimerleşme Verimi.....	36
4.2.3.	Polimer Örneklerinin Şişme Oranları.....	36
4.2.3.1.	Farklı Molekül Ağırlığına Sahip Çapraz Bağlayıcılar İle Sentezlenen Polimerin Alkol ve Su Ortamında Şişme Oranları.....	37
4.2.3.2.	Monomer/Çapraz Bağlayıcı Oranının Alkolde ve Su İçinde Şişme Oranı.....	38
4.2.3.3.	Polimerlerin Şişme Oranı Üzerine Dilüent/Monomer Oranının Etkisi.....	39

4.3.	Polimerik Malzemelerin Test Edilmesi.....	39
4.3.1.	Polimerik Malzemelerin Adsorpsiyon Kapasiteleri.....	40
4.3.1.1.	Polimerik Malzemelerin Fenol Adsorpsiyon Kapasitelerine Çapraz Bağlayıcı Molekül Ağırlığının Etkisi.....	41
4.3.1.2.	Polimerik Malzemelerin Fenol Adsorpsiyon Kapasitelerine STİREN/EGDMA Oranının Etkisi.....	42
4.3.1.3.	Polimer Örneklerinin SEM Görüntüleri	44
4.3.2.	Polimerik Malzemelerin Kolon Denemeleri ve Tekrar Kullanılabilirliği.....	47
4.3.3.	Siyah Havuç Antosiyaninlerinin Geri Kazanımı ve Kurutulması.....	48
5. BÖLÜM		
SONUÇ VE YORUM.....		49
6. KAYNAKLAR.....		52
EKLER.....		57
EK-1.	Piyasada Yaygın Olarak Kullanılan Organik Doğal Renklendiriciler	57
EK-2.	Gıdalarda Yaygın Olarak Kullanılan Suda Çözünen Yapay Renklendiriciler.....	60
EK-3.	TGKY’ ye Göre Gıdalarda Kullanımına İzin Verilen Renklendiriciler	63
EK-4.	TGKY’ ye göre Gıdalarda Kullanım Alanına Göre Renklendiriciler.....	65
ÖZGEÇMİŞ.....		69

TABLOLAR LİSTESİ

Tablo 2.1.	Siyah Havuç Suyunun Bazı Analitik Özellikleri.....	10
Tablo 2.2.	İnorganik Doğal Renklendiriciler.....	11
Tablo 2.3.	Bazı Süperkritik Akışkanların Fiziksel Özellikleri.....	18
Tablo 3. 1.	Farlı Çapraz Bağlayıcılar Kullanılarak Sentezlenen Polimer Reçeteleri.....	28
Tablo 3.2.	Sabit Monomer/Dilüent Oranlarında ve Değişen Çapraz Bağlayıcı/Monomer Oranında Sentezlenen Polimer Reçeteleri.....	28
Tablo 3.3.	Sabit Çapraz Bağlayıcı/Dilüent Oranlarında ve Değişen Çapraz Bağlayıcı/Monomer Oranında Sentezlenen Polimer Reçeteleri.....	29
Tablo 3.4.	Sabit Çapraz Bağlayıcı/Monomer Oranlarında ve Değişen Çapraz Bağlayıcı/Dilüent Oranında Sentezlenen Polimer Reçeteleri.....	29
Tablo 4.1.	Polimer Örneklerinin Boy Dağılımı.....	36
Tablo 4.2.	Polimerik Malzemelerin Fenol Adsorpsiyon Kapasiteleri.....	41

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 4.1.	Polimer Molekül Ağırlığının Şişme Oranı Üzerine Etkisi.....	38
Şekil 4.2.	Stiren/EGDMA Oranına Bağlı Olarak Polimer Şişme Oranlarının Değişimi.....	38
Şekil 4.3.	Farklı Porojen/Monomer Oranında Sentezlenen Adsorbanların Su ve MeOH İçinde Şişme Oranları.	39
Şekil 4.4.	Farklı Çapraz Bağlayıcı Molekül Fenol Adsorpsiyon Kapasitesine Etkisi.....	42
Şekil 4.5.	Polimerlerin Adsorpsiyon Kapasitesi Üzerine Monomer/Çapraz Bağlayıcı Oranının Etkisi.....	43
Şekil 4.6.	Farklı Monomer/ Porojen Oranlarının Fenol Adsorpsiyon Kapasitesine Etkisi.....	43
Şekil 4.7.	Farklı Monomer/Çapraz Bağlayıcı Oranlarında Sentezlenen Adsorbanların Genel Görüntüleri (Büyüme oranı 2000X)	44
Şekil 4.8.	Farklı Monomer/Çapraz Bağlayıcı Oranlarında Sentezlenen Adsorbanların Yüzey Görüntüleri (Büyüme oranı 12.000X) ...	45
Şekil 4.9.	Farklı Monomer/Çapraz Bağlayıcı Oranlarında Sentezlenen Adsorbanların Genel Görüntüleri (Büyüme oranı 2000X)	46
Şekil 4.10.	Farklı Monomer/Porojen Oranlarında Sentezlenen Adsorbanların Yüzey Görüntüleri (Büyüme oranı 12.000X) ...	46
Şekil 4.11.	Kolon Adsorpsiyon Denemeleri ve Tekrar Kullanılabilirliği...	48

KISALTMALAR VE SİMGELER

<i>KFE</i>	Katı Faz Ekstraksiyonu
<i>ODA</i>	Oktadesil Akrilat
<i>EGDMA</i>	Etilenglikol dimetakrilat
<i>PEGMA</i>	Poli(etilen glikol) dimetakrilat
<i>PVA</i>	Poli(vinil alkol)
<i>ST</i>	Stiren
<i>TOL</i>	Toluen
<i>BPO</i>	Benzoil peroksit
<i>THF</i>	Tetrahidrofuran
D_n	Ortalama partikül çapı
N_i	Partikül sayısı
U	Polidispersite indeksi
D_w	Ağırlıkça ortalama çap
W_d	Polimer ağırlığı
W_m	Monomer ağırlığı
V_s	Şişmiş polimer hacmi
V_d	Kuru polimer hacmi

1.BÖLÜM

GİRİŞ

Gıdaların tüketilebilirliği ile renkleri arasında direk bir ilişkinin var olduğu bilinmektedir. Lezzet algısı üzerinde birinci dereceden etkili olan renk unsuru; tüketici tercihlerinin, ürünlere uygulanan proseslerin, gıdaların renkleri üzerindeki olumsuz etkilerinin neticesinde sektörel açıdan da önem kazanmıştır. Bu amaçla farklı renk kaynakları ve farklı elde ediliş yöntemleri hususunda pek çok çalışmaya yer verilmiştir [1].

Son yıllarda gerek tüketici tercihleri gerekse yasal düzenlemeler ile birlikte doğal renklendiricilere karşı talep artışı söz konusu olmuş, bununla birlikte meyve ve sebzelerde doğal olarak bulunan ve günlük diyetlerimizde faydalandığımız bitkisel, hayvansal, mikrobiyal ve mineral kaynaklardan elde edilen doğal pigmentler önem kazanmıştır [1].

Domateste bulunan likopen, yeşil sebzelerde lutein ve klorofiller ve pek çok sebze ve meyve de bulunan antosiyaninler bu doğal pigmentlere örnek olarak verilebilir. Antosiyanin bakımından zengin doğal kaynaklar arasında siyah üzüm ticari açıdan oldukça önem taşısa da siyah havuç bulunabilirliği, antosiyanin kalitesi, verimi ve sağlık üzerindeki olumlu etkileri dikkate alındığında antosiyanin eldesi bakımından oldukça cazip bir kaynak halini almıştır [1] .

Antosiyaninlerin elde edilmesinde kullanılacak olan yöntemlerin antosiyaninlerin yapısına uygun olarak seçilmesi ve doğal hallerine mümkün olan en yakın halde elde edilmeleri ayrıca önem taşımaktadır. Bunun yanı sıra kullanılan yöntem, temizleme işlemi, mümkün olduğunca basit, kısa sürede sonuç verici ve ekonomik olmalıdır [2].

Antosiyaninlerin elde edilmelerinde bilinen en yaygın yöntemin bitkisel materyalin az miktarda mineral asit içeren ve düşük kaynama noktasına sahip alkol ile ekstraksiyonu olduğu bildirilmiştir [2]. Alkol olarak çoğunlukla metanol kullanılmakla birlikte metanolün toksik etkisinden dolayı, ekstrakte etme gücü metanole göre daha düşük olmasına ve yüksek kaynama noktasından dolayı daha zor konsantre edilmesine rağmen asitlendirilmiş etanol de gıda esaslı preparatların hazırlamasında tercih edilmektedir.

Hidroklorik ile asitlendirme düşük pH'ı korumaya yardımcı olmakla birlikte, bu gibi mineral asitlerin kullanımı, kompleks yapıdaki pigmentlerin doğal formunu değiştirebilmekte ve daha sonraki HCl kullanılması düşük pH'ı korumaya yardımcı olmakla birlikte bu gibi mineral asitlerin kullanımı kompleks yapıdaki pigmentlerin doğal formunu değiştirerek daha sonraki konsantrasyon aşamasında dayanıklı olmayan açıl ve şeker kalıntılarında kayıplara neden olabilmektedir. Bu nedenle pek çok araştırmacı açillenmiş pigmentlerin bozunmasını en aza indirmek için çok düşük konsantrasyonlarda asit kullanımını önermişler, güçlü asit çözeltilerinin bazı bileşiklere zarar verdiğini bildirmişlerdir [3].

Bu nedenle antosiyaninleri doğal formuna yakın elde etmek için pek çok araştırmacı tarafından başlangıç pigment ekstraksiyonunda nötral çözenlerin kullanımı (% 60 metanol, aseton/metanol/su karışımları, n-butanol, soğuk aseton veya kaynamış su önerilmiştir. Ayrıca zayıf organik asitlerin de (çoğunlukla formik asit, asetik asit, sitrik asit ve tartarik asit) ekstraksiyon çözenlerinde kullanıldığı bildirilmektedir [3].

Rengin bitkisel materyalden yeterli ekstraksiyonunun ardından alkol içeren çözeltinin düşük sıcaklıklarda konsantre edilerek gerekli görüldüğü durumlarda kolon veya kağıt kromatografisi gibi yöntemlerle saflaştırılma işlemlerine tabi tutulduğu bildirilmektedir [2].

Kızılcığa benzer bir meyveden (*Vaccinium oxycoccus*) antosiyaninleri ekstrakte etmek amacıyla yapılan bir çalışmada metanol, su, aseton, etilen glikol, propilen glikol, metil etil keton ve izopropanol kullanılmış ve maksimum renk maddesi ekstraksiyonunun % 0.03 oranında HCl içeren metanol ile sağlandığı ve HCl' nin asetik asitten daha iyi sonuç verdiği bildirilmiştir. Elde edilen ekstraktı saflaştırmak amacıyla da iyon değiştirici reçine kullanılmıştır [4].

Antosiyaninlerin üzüm posasından ekstraksiyonu üzerine yapılan bir çalışmada ise kullanılan çözügen ve asidin ekstraksiyon derecesi ve oranı üzerine etkisi incelenmiştir. Çalışmada çözügen olarak etanol, metanol ve su; asit olarak hidroklorik asit, sitrik asit, tartarik asit, formik asit ve propiyonik asit kullanılmış ve kullanılan ekstraksiyon çözügenleri arasında en iyi ekstraktantın metanol olduğu bildirilmiştir. % 10 HCl içeren metanolün, etanolden % 20 ve sudan % 73 oranında daha etkili olduğu saptanmıştır. Metanol ekstraktındaki en yüksek pigment konsantrasyonuna 48 saat sonunda ulaşıldığı bildirilmiştir. HCl'nin oldukça korozif bir etkiye sahip olmasından dolayı çalışmada ekstraksiyon çözügeninde asit olarak organik asitler de denenmiştir. Organik asitle yapılan denemelerden elde edilen bulgulara göre sitrik asidin metanol ile ve asetik asidin su ile birlikte kullanıldığında daha etkili olduğu rapor edilmiştir. Pigment analizi differential yöntemine göre yapılmış ve yapılan çalışmada 100 gr üzüm posasından 85 mg antosiyanin içeriği saptanmıştır [5].

Bir başka çalışmada süper kritik CO₂ ekstraksiyonu ile dondurulmuş böğürtlen meyvesinden doğal boyar madde elde edilmiştir. Deneylerde süper kritik akışkan olarak % 99.9 saflıkta sıvı CO₂ kullanılmıştır. Yapılan denemelerde sıcaklık (35 °C), ekstraksiyon süresi ve karbondioksit akış hızı (1mL/ dk) sabit tutularak basınç değiştirilmiştir. Basınç artışı (75, 85, 90 bar) ile birlikte ekstraksiyon veriminin de arttığı ancak 85 bardan sonra değişimin olmadığı bildirilmektedir. Elde edilen boyar maddenin kuvvetli boyama özelliğine sahip reaktif ve diğer tür solvent boyalarla aynı boyama kapasitesine sahip olduğu görülmüştür. Görünür bölge spektrum analiz sonuçlarına göre elde edilen böğürtlen ekstraktının maksimum dalga boyu, spektrum geniş bir bant aralığında olduğundan kesin olarak tespit edilememiştir. Yine yapılan çalışmayla böğürtlen özütlerinin boyar madde içeriği sebebiyle gıda, tekstil ve ilaç endüstrisinde kullanılabilirliği ortaya konmuştur [6].

Yapılan çalışmada belirlenen kaynağın konsantrasyonunun üretilmesi, kaynaktan organik çözücü ile ekstrakte edilmesi veya süperkritik akışkan ekstraksiyonu ile bitkisel materyallerden renk bileşenlerin (antosiyaninlerin) ekstraksiyonuna alternatif bir sistem olarak siyah havuç sularından antosiyaninlerin Katı Faz Ekstraksiyon (KFE) yöntemiyle elde edilmesine yönelik adsorbanların sentezlenmesi gerçekleştirilmiştir.

Çalışma aşağıda belirtilen aşamaları içermektedir;

- Polimerik adsorban malzemelerin sentezlenmesi: Çalışmanın bu aşamasında Stiren ve Etilen glikol esaslı dört farklı çapraz bağlayıcı (EGDMA, PEGMA 330, PEGMA 550, PEGMA 700) kullanılarak küresel formda farklı üretim parametrelerinde adsorban malzemeler sentezlenmiştir.
- Hazırlanan malzemelerin tanımlanması: Bu aşamada sentezlenen polimerik adsorbanlar boy dağılımı, taramalı elektron mikroskobu ile yüzey özelliklerinin belirlenmesi, polimerleşme oranı ve çözücü içinde şişme oranı gibi özellikleri belirlenmiştir.
- Polimerik adsorbanların model sistemlerde test edilmesi: Farklı üretim parametrelerinde hazırlanan polimerik adsorban malzemelerin adsorpsiyon kapasiteleri oluşturulan model sistemlerde belirlenmiştir. Böylece üretim parametrenin adsorpsiyon kapasitesi üzerine etkisi belirlenmiştir. Bu aşama sonunda en iyi adsorpsiyon özelliğine sahip malzemeler belirlenmiştir.
- Malzemelerin kolon sistemlerinde kullanımı: Seçilen polimerik adsorbanla kolon sistemi hazırlanarak siyah havuç suyundan doğal renk maddeleri izole edilmiştir. Aynı grup deneylerinde kolon altı defa rejenere edilerek tekrar kullanılmıştır. Böylece kolonun tekrar kullanılabilirlik özelliği belirlenmiştir.

2. BÖLÜM

GENEL BİLGİLER

2.1. Gıdalarda Rengin Önemi

Gıdaların renklendirilerek çekiciliğinin artırılması işlemleri çok eski zamanlara kadar dayanmaktadır. Antik çağlarda baharatlar, meyve taneleri gibi lezzet verici maddeler şarap, ekmek gibi gıdaların renklendirilmesinde kullanılıyorken, günümüzde tüketici beklentileri, çekicilik ve gelişen gıda üretim teknolojileri ile birlikte artan proses uygulamaları neticesinde birçok doğal ve kimyasal yollarla elde edilen renk maddelerinin gıdalarda kullanılması kaçınılmaz olmuştur. Üretici tercihleri bakımından renk maddeleri kullanımının önem kazanmasının nedenlerini şu şekilde sıralayabiliriz [2,7].

- Üründe teknolojik açıdan standart renk oluşumunu sağlamak,
- Ürünün işleme,depolama, satışa sunma gibi çeşitli aşamalarda ısı, ışık, pH, oksijen gibi fiziksel ve kimyasal koşullara bağlı olarak renk solması veya renk kaybına uğraması durumunda oluşan renk kayıplarını dengelemek,
- Göze hoş görünür ilgi çekici özellik kazandırmak,
- Geliştirilen bir formülasyona bağlı olarak renksiz veya az renkli gıdalara renk kazandırmak.

Yapılan pek çok araştırmada da renk ile lezzet arasında pozitif bir ilişkinin olduğu belirlenmiştir. Konu ile ilgili yapılan çalışmada eğitilmiş panelistlere beyaz renkli çikolata aromalı ve kahverengi vanilya aromalı dondurmalar sunulmuş, dondurmaların lezzetleri hemen hemen tüm panelistler tarafından ters olarak algılanmış, beyaz renkli dondurmalar vanilyalı, kahverengi dondurmalar çikolata aromalı olarak değerlendirilmiştir. Bu ve benzeri çalışmalarda görüldüğü gibi gıdanın duyu kalite özellikleri bakımından da rengin korunması son derece önemli bir husustur [8, 9].

2.2. Gıdalarda Kullanılan Renklendiriciler ve Sınıflandırılması

Uluslararası Gıda Kodeks Komisyonu tarafından; “gıdanın rengini düzenleyen veya renk vermek amacıyla katılan madde” olarak tanımlanan renklendiriciler ile ilgili literatürlerde kimyasal yapıları, elde ediliş kaynakları, kullanılış özellikleri gibi birçok kimyasal ve fiziksel faktörler ile birbirlerinden ayrılıyor olmalarına dair bilgilere yer verilmiştir [8].

Gıdalarda kullanılan renk maddeleri gıdaların yapısına bağlı olarak değişiklik göstermektedir. Dolayısıyla üreticilerin üretecekleri ürüne uygun renklendiriciyi seçmelerine olanak sağlayabilecek bir sınıflandırmanın olması oldukça önemli bir husustur. Ancak renklendirici maddelerin sayılarının fazla olması, kimyasal yapılarının, fiziksel özelliklerinin, elde ediliş yöntemlerinin farklılığı, bazı renklendiricilerin sağlık üzerinde olumsuz etkilerinden dolayı kullanımına izin verilmemesi sınıflandırmada güçlüklerin ortaya çıkmasına neden olmaktadır. Bununla birlikte gıda renklendiricileri için yapılan en genel sınıflandırma elde ediliş şekillerine göre yapılan sınıflandırmadır [8].

Gıda renklendiricileri; yapay renklendiriciler, doğala özdeş renklendiriciler ve doğal renklendiriciler olmak üzere 3 sınıfa ayrılmaktadır. Yapay renklendiriciler, doğada bulunmayan ve kimyasal sentez yoluyla elde edilen renklendiricilerdir. Doğala özdeş renklendiriciler de kimyasal sentez yoluyla elde edilen renklendiricilerdir. Ancak bunların kimyasal yapıları doğada bulunanlar ile aynıdır. Yani doğal kaynaklarda elde edilen pigment ve boyaların sentetik karşılıklarıdır. Doğal renklendiriciler ise, doğada bulunan doğal kaynaklardan çeşitli yöntemlerle elde edilen renklendiricilerdir [9].

2.2.1. Doğal Renklendiriciler

Doğal renk maddeleri bitkisel, hayvansal, mikrobiyal ve mineral kaynaklardan elde edilen pigmentlerdir. Bu pigmentler farklı yapılarda çeşitli meyve ve sebzelerin bileşiminde yer alarak günlük diyetlerin bir parçası halinde vücuda alınmaktadırlar [8].

Doğal renk maddelerine üzüm kabuğu, kırmızı lahana ve benzer bitkilerde bulunan ve maviden kırmızıya kadar uzanan renk aralığında renk veren antosiyaninler, havuç kökünde baskın konumda bulunan ve açık sarıdan koyu kırmızıya kadar farklı tonlarda

renk oluşumundan sorumlu karotenoidler, çoğunlukla domates çekirdeği ve kabuğunda bulunan ve karotenoidler sınıfında yer alan likopen, örnek olarak verilebilmektedir [6].

Renk aralıkları sınırlı olan bu renk maddeleri, genel olarak zayıf bir stabilite ile zayıf renklendirme gücüne sahip olmakla birlikte gıda işleme prosesi ve depolama esnasında pH, sıcaklık, oksijen, metaller ve diğer birtakım katkı maddelerinin varlığından etkilenirler. Bu faktörlerden kısaca bahsedecek olursak;

pH' nın etkisi: Antosiyaninler kimyasal yapılarında yer alan gruplardan dolayı pH ya karşı oldukça duyarlıdır ve bu duyarlılık antosiyaninlerin renk şiddeti, stabilitesi ve yapısında oluşan farklılıklar şeklinde kendini göstermektedir. Antosiyaninler asidik ortamda kırmızı, nötral ortamda mor ve bazik ortamda mavi renk vermektedirler. Bununla birlikte pH arttıkça renk şiddetinde azalma, stabilitede düşme olmakta ve genellikle pH 4'ün üzerindeki değerlerde renk kayıpları oluşmaktadır [1].

Karotenoidler, antosiyaninlerin aksine pH 2.5 -7.5 arasında iyi bir stabilite göstererek renk değişimi göstermezler.

Koşinal de düşük pH 'lara karşı oldukça dayanıklı olması nedeniyle gıdalarda yaygın bir şekilde kullanılmaktadır.

Sıcaklığın etkisi : Doğal renk maddeleri farklı sıcaklıklara karşı değişik oranda stabilite göstermektedirler. Antosiyaninlere ne kadar süre ile olursa olsun uygulanan her ısıtma, mutlaka parçalanmaya neden olmaktadır. Karotenoidler ise 100 °C sıcaklıklara karşı stabilite görürlerken, Koşinal ısıya en dayanıklı doğal renk maddesi olarak bilinmektedir.

Oksijenin etkisi: Pek çok doğal renklendirici bileşiklerin yapısında bulunan konjüge çift bağ, oksijene karşı hassastır. Bir antioksidan olan askorbik asit kullanımı ve uygun ambalajlama teknikleri ile bu sorunun önüne geçilmektedir .

Metallerin etkisi: Doğal renklendiricilerin demir ve bakır gibi metallerle kontaminasyonu renk kayıplarına ve renk farklılıklarına sebep olmaktadır .

Diğer katkıların etkisi: Ortamda bulunan kükürt ve askorbik asit gibi katkılar renk maddelerinin stabilitelerini etkilemektedirler. Kükürtün düşük konsantrasyonlarda

koruyucu olarak kullanımı antosiyaninlerin renk stabiliteelerini olumlu yönde etkilerken, karotenoidler üzerinde olumsuz etkisi bulunmaktadır. Kükürtle birlikte askorbik asit kullanılıyorsa renk stabilitesinin sağlanması daha kolay olmaktadır. Bununla birlikte askorbik asit optimum dozajın altında kullanılıyorsa karotenoidlere prooksidant gibi davranmaktadır. Bunla birlikte askorbik asit bulunan ortamlarda antosiyaninlerin daha hızlı parçalandığı bilinmektedir. Askorbik asidin antosiyaninler üzerindeki olumsuz etkisi iki farklı mekanizma ile açıklanmıştır. Birincisi, askorbik asidin doğrudan antosiyaninlerle kondense olmasıdır. İkincisi ise, askorbik asidin oksidasyonu ile oluşan hidrojen peroksitin antosiyaninlerin bozunmasına neden olmasıdır [8, 10].

Gıdaların renklendirilmesinde kullanılan doğal renklendiricilerden antosiyaninler ticari doğal pigmentlerin başında gelirler ve meyve, sebze, çiçek, yaprak, kök ve diğer bitki depolama organlarında bulunarak kendine özgü pembe, kırmızı, viole, mor ve maviye kadar geniş bir aralıktaki renk tonlarına sahiptirler. Bununla birlikte birçok gıdanın boyanmasında sentetik boyalara karşı önemli bir alternatif olarak kabul edilmektedirler [9].

Suda çözünür nitelikte olan antosiyaninler, glikozit yapısındaki bileşikler olduklarından şekerler ve şeker olmayan bazı maddelerden oluşmaktadırlar. Genel olarak bir grup bileşiğin adı olan antosiyaninler doğada antosiyanidinlerin veya aglikonların glikozitleri olarak bulunurlar ve alifatik veya aromatik asitler bu glikozidik kısımlara bağlı olarak yer alabilirler. Bu şekilde oluşabilecek birçok kombinasyonun varlığı halinde 600 civarında doğal olarak oluşan yapılarının varlığı tahmin edilmektedir [1].

Son yıllarda yapılan araştırmalarda antosiyaninlerin insan sağlığı açısından oldukça önemli bileşenler olduğu ortaya konmuştur. Kanseri, kardiyovasküler rahatsızlıklar gibi temel akut ve kronik rahatsızlıkların önlenmesinde önemli rol oynayan antosiyaninlerin çeşitli etkenlerle hızla parçalanabilmesi bazı durumlarda meyve ürünlerine doğal kaynaklı, stabil nitelikte antosiyanin preparatları eklenmesi gereksinimini ortaya çıkarabilmektedir [9].

Renklendirici olarak antosiyanin kullanımı için başlıca ticari kaynağın siyah üzüm kabuğu olduğu bilinmekle birlikte siyah üzüm dışında antosiyanin bakımından oldukça zengin pek çok sebze ve meyve ticari olarak kullanılabilirliği açısından araştırılmıştır.

Sonuç olarak kırmızı lahana, mürver ağacı meyvesi, kuş üzümü, mor mısır, kırmızı ve siyah frenk üzümü, ahududu, böğürtlen, çilek, elma, vişne gibi meyveler önemli oranda antosiyanin grubu renk maddelerini içermekte ancak ekonomik ve ticari olarak antosiyanin eldesinde kullanılmamaktadırlar [2].

Antosiyanin içeriği bakımından zengin bir başka kaynak ise ülkemizde özellikle Adana ve Hatay bölgesinde mahalli bir tür olarak yetiştirilen siyah havuçtur. Ülkemizde siyah havuç tüketimi pek yaygın olmamakla birlikte yerel bir içeceğimiz olan şalgam suyu üretiminde kullanılmakta ve ihtiva ettiği pigmentler ile şalgam suyunun tipik kırmızı-mor renginden sorumlu olmaktadır [1].

Ülkemiz kara havucun yetiştirilmesi bakımından oldukça elverişli ekolojik koşullara sahiptir ve yılın en az 10 ayı temin edilebilmesi, kolay depolanabilmesinin yanı sıra kolaylıkla havuç suyu konsantresine işlenebilmesi, fiyatının düşük olması ve renk maddesi kalitesi; yüksek düzeyde antosiyanin içeren kara havucun doğal renklendirici kaynağı olarak kullanılmasında büyük öneme sahiptir [10].

Bunların yanı sıra siyah havuç, gıdaların farklı pH derecelerinde rengin stabil kalmasını sağlayan yüksek orandaki mono-açillenmiş antosiyanin içeriği, kolayca okside oldukları bilinen antosiyanin dışındaki fenolik madde içeriğinin düşük olması ve diğer havuç türlerine zıt olan duyusal özellikleri siyah havuçların gıda boyası kaynağı olarak kullanılmasını teşvik etmektedir. Ayrıca siyah havuç antosiyaninleri eklendiği gıdalara parlak bir renk, iyi bir tat ve yüksek düzeyde bir stabilite kazandırmaktadır [9].

Yapılan çalışmalarda siyah havuçların 984 mg/kg taze ağırlık düzeyinde antosiyanin içerdiği ileri sürülmekle birlikte, bu miktarın 1750 mg/kg taze ağırlığa kadar çıkabildiği belirtilmektedir. Yine yapılan bazı çalışmalarda siyah havuçların analitik özellikleri belirlenmiş, askorbik asit içeriği incelendiğinde ise siyah havucun askorbik asit içeriği bakımından da son derece önemli bir kaynak olduğu gözlemlenmiştir [9].

Tablo 2.1. Siyah Havuç Suyunun Bazı Analitik Özellikleri [9]

Analitik özellikler	Miktar
Briks	10.75
Titrasyon asitliği ^a (g/100 mL)	0.112
pH	6.02
İndirgen şeker (g/L)	15.54
Toplam şeker (g/L)	49.53
Sakaroz (g/L)	33.99
Askorbik asit (mg/100 mL)	26.40

^a
: susuz sitrik asit cinsinden

2.2.1.1. Organik Doğal Renklendiriciler

Doğal renklendirici maddeler kimyasal yapılarına göre organik ve inorganik doğal renklendiriciler olarak sınıflandırılmaktadırlar [6].

Piyasada yaygın olarak kullanılan bazı organik doğal renklendiriciler Ek-1 'de verilmiştir. Bunlar arasında başlıca antosiyaninler, riboflavin, koşinal (karmin) ve pancar kökü kırmızısı sayılabilir.

2.2.1.2. İnorganik Doğal Renklendiriciler

Tablo.2.2. İnorganik Doğal Renklendiriciler [8].

Renklendirici ve Nitelikleri
Titanyum dioksit (TiO_2) Molekül ağırlığı 79.9'dur. Beyaz renkte ve toz halindedir. Suda ve organik çözümlerde çözünmez, hidroflorik asit ve sıcak derişik sülfürik asitte yavaş bir şekilde çözünür.
Kalsiyum karbonat (CaCO_3) Molekül ağırlığı 100.1' dir. Tatsız, kokusuzdur ve opak beyaz bir görünüş verir. Seyreltik asetik asit, seyreltik hidroflorik asit ve seyreltik nitrik asitte köpürerek çözünmektedir.
Altın (Au) Molekül ağırlığı 197'dir. Kendine has rengine, toz veya küçük parçalar halinde bulunmaktadır.
Gümüş (Ag) Molekül ağırlığı 107.87'dir. Kendine has rengine, toz veya küçük parçalar halinde bulunmaktadır.
Alüminyum tozu (Al) Gümüşümsü gri renkte toz şeklinde bulunmaktadır. Suda ve organik çözümlerde çözünmemekle birlikte seyreltik hidroklorik asitte çözünmektedir.
Demir oksitler (FeO) Sarı, kırmızı, kahverengi veya siyah renkte toz halinde bulunan bu maddeler suda ve organik çözümlerde çözünmeyip, konsantre mineral asitlerle çözünmektedirler.

2.2.2. Yapay Renklendiriciler

Yapay renklendiriciler, doğada bulunmayıp kimyasal sentez yoluyla üretilebilen renk maddeleridirler. Hemen hepsinin sentezlenmesi esnasında başlangıç materyali olarak kömür katranı kullanıldığından bu renklendiriciler kömür katranı renklendiricileri olarak da adlandırılmaktadır [6]. Yapay renklendiriciler, doğal renklendiricilere göre; renklendirme yeteneklerinin fazla olması, geniş renk aralıklarına sahip olması, stabilitelerinin daha yüksek olması ve fiyat uygunluklarının sağladığı avantajlar nedeniyle üstünlük kazanmıştır. Yapay gıda renklendiricilerinin gıda işleme koşullarına

karşı stabilitelerinin yüksek olmasına rağmen, bu renklendiricilerin stabiliteleri renklendiricinin kullanıldığı ortama, renklendiricinin konsantrasyonuna, kullanılan çeşitli gıda katkı maddelerinin konsantrasyonuna, sıcaklık, zaman gibi çeşitli faktörlere bağlı olarak değişir. Bu faktörler her bir renklendirici için farklılık göstermektedir ve bu nedenle kullanılacak renklendiricinin seçimi önem kazanmaktadır [11].

Yapay renklendiriciler çok yüksek oranlarda suda çözünme özelliğine sahiptirler. Pek çoğu ışığa, ısıya asitlere alkalilere ve koruyucu maddelere karşı stabildirler ve bu nedenle raf ömürleri oldukça uzundur ayrıca sınıflandırılmalarında kimyasal özellikleri ön plana çıkmakta ve çözünürlükleri önem kazanmaktadır [8].

2.2.2.1. Suda Çözünen Yapay Renklendiriciler

Suda çözünen yapay renklendiriciler kimyasal yapılarına göre şu şekilde sınıflandırılmaktadırlar;

Azo renklendiriciler; Renk aralığı oldukça geniş olup kırmızı, turuncu, sarı, mavi, menekşe, kahverengi ve siyah renkli renklendiricilerdir. Yeşil renge sahip azo renklendiricilerinin toksikolojik etkileri nedeniyle gıdalarda kullanımına izin verilmemektedir (Sunset Yellow FCF, Amarant, Karmoisin vb).

Triaril metan gurubu renklendiriciler; Genellikle parlak yeşil ve mavi renkli olup, kırmızı ve mor renkli yapıları da vardır. Yüksek derecede renk parlaklıkları ve yüksek renklendirme güçleri ile önemli bir gruptur. Işığa karşı oldukça hassas ve dayanıksızdırlar (Brilliant Blue FCF) .

Ksanten gurubu renklendiriciler; Floresans ışığında parlak kırmızı ve yeşilimsi-sarı renk vermektedirler. AB ve ABD’de gıdalarda kullanımına izin verilen tek ksanten renklendirici Eritrosindir.

Kinolin grubu renklendiricilerin; Parlak yeşilimsi-sarı renklidirler. Işığa karşı hassas yapıda olmaları karakteristik özellikleridir (Kinolin Sarısı).

İndigoid grubu renklendiriciler; Doğada bulunan İndigo renklendiricisinin yapay eşdeğeri (İndigo Karmin) [8].

Gıdalarda yaygın olarak kullanılan suda çözünen yapay renklendiriciler Ek-2 'de verilmiştir.

Gıdaların işlenmeleri esnasında prosese dahil edilen yapay renklendiriciler gerek proses esnasında gerekse son üründe ısı, ışık, ortamda alkali , asit ve proteinlerin varlığı, gıdayı koruma amaçlı kullanılan gıda koruyucuları, özellikle konserve gıdalarda bulunan indirgen ve yükseltgen ajanların etkileri gibi ortam şartlarından oldukça etkilenirler. Bu etkiler renk kayıpları, renk değişimleri, renk bozulmaları, çökme şeklinde sonuçlanmaktadır [8].

2.2.2.2. Yağda Çözünen Yapay Renklendiriciler

Bu grup renklendiriciler yapılarında tuz formu oluşturabilen gruplar içermediklerinden dolayı suda çözünmezler. Bununla birlikte yine bu grup renklendiricilerin toksik özellikleri nedeniyle gıdaların renklendirilmesi amacıyla kullanımlarına izin verilmemektedir. Ponso MX, Ponso SX ve Yellow AB bu tip renklendiricilerden birkaçıdır [8].

2.2.2.3. Lake Renklendiriciler

Teknolojik olarak kullanımları her geçen gün artan renklendirici gurubudur. Suda çözünen yapay renklendirici maddelerin genellikle alüminyum oksit üzerine alüminyum klorür ilavesi ile alüminyum tuzu olarak çöktürülmeleri yoluyla elde edilen suda çözünmeyen pigmentlerdir. Lake renklendiriciler suda çözünen azo, triaril metan, ksanten, kinolin ve indigoid gruplarından hazırlanabilmektedirler. Suda, yağda ve diğer çözücülerde çözünmedikleri için gıda ortamında dispersiyona uğrayarak renk oluşturmaktadırlar [8].

Lake renklendiricileri hazırlama esnasında renk tonları, dağılıbilirlikleri, renklendirme güçleri, partikül büyüklükleri gibi özellikleri hazırlanma koşullarına bağlı olarak değişebilmektedir. Genel uygulamalarda % 20 renklendirici içeriği ile kullanılırlarken , tablet kaplama gibi uygulamalarda konsantre renklendirici içerikli lakelerin kullanımı ve renk tonu oluşturulması daha uygun olmaktadır. Lake renklendiriciler renk stabiliteyi açısından en iyi uygulama özelliklerini pH 3.5-9.5 arasında

göstermektedirler. Kuvvetli asidik veya bazik koşullarda renklendirici-alüminyum bağının yıkıma uğraması nedeniyle bu koşullarda kullanımları uygun olmamaktadır [8].

Lake renklendiriciler gıda sistemlerinde dispersiyona bağlı olarak renk verdikleri için;

- Suyun bulunmasının istenmediği, yağ esaslı karışımların renklendirilmesinde (kek, bisküvi, dolgu maddeleri, salata sosları, çerez gıdalar),
- Şekerlemelerde; şeker kristallerinin, donmuş şekerlerin ve film kaplı tatlıların renklendirilmesinde,
- Şekerleme sanayinde ve farmakolojik endüstride sıkıştırılmış tabletlerin renklendirilmesinde,
- Bazı durumlarda suda çözünen benzer renklendiricilerde ışığa bağlı olarak renk solmasının meydana geldiği veya ısı stabilitesinin artırılmasının istendiği durumlarda,
- Kuru görünümün önemli olduğu içecek tozları, tatlılar, çorbalar, ve baharat karışımları gibi ürünlerin renklendirilmesinde,
- Plastik paketleme materyallerinin, mürekkep ve metal kaplar için iç lakelerin renklendirilmesinde kullanılmaktadırlar [8].

2.3. Renklendiriciler İle İlgili Yasal Düzenlemeler

Renklendiriciler ile ilgili ilk yasal düzenlemeler ABD’ de başlatılmıştır. İlk kez 1938 yılında çıkarılan Gıda İlaç ve Kozmetik Yasası bugünkü yasanın temelini oluşturmaktadır. Çıkarılan yasaya göre renklendiriciler sertifikalı ve sertifikasız olmak üzere iki ana gruba ayrılmıştır. Sertifikasız renk maddeleri listesi doğal renklendiricileri içermekte olup, sertifikalı renk maddeleri listesi ise suda çözünen organik yapay renklendiriciler ile lake renklendiriciler ile birlikte yüzey boyama amacıyla kullanılan renk maddeleri olmak üzere üç ayrı gruptan oluşmaktadır [8].

ABD ‘de renklendiriciler ile ilgili atılan bu önemli adım diğer ülkelere kaynak teşkil etmiş, konu gelişen dünya ticareti ile birlikte oldukça kapsamlı bir yapı halini almıştır. Günümüzde kullanımına izin verilen renklendirici tipi ve sayısı ülkeden ülkeye farklılık göstermektedir. Ancak Dünya Sağlık Teşkilatı (WHO) ve Dünya Gıda ve Tarım Örgütü

(FAO) nün oluşturduğu Gıda Kodeks Komisyonunun konuyla ilgili yaptığı çalışmalar temel bir kaynak niteliğindedir.

Yapılan çalışmalarla birçok teknik özelliği tanımlanmış renk maddelerinin daha kolay anlaşılmaları amacıyla kod numaraları verilmiştir. Daha sonra gıda renklendiricilerini diğer renklendiricilerden ayırmak amacıyla FDA tarafından Gıda İlaç ve Kozmetik Yasası çerçevesinde izin verilen renklendiricilere FD&C numarası verilmektedir. Benzer şekilde Avrupa Topluluğu Konseyi tarafından söz konusu renklendiricilere E kod numarası verilmiştir. Bu nedenle literatürlerde aynı renklendirici madde için 3 farklı kod numarası ile karşılaşılabilmektedir. Örneğin; Sunset Yellow için; CI numarası 15985, FD&C numarası Yellow 6 ve E kodu E 110 olarak belirlenmiştir [12, 13].

Türk Gıda Kodeksi Yönetmeliği'ne göre gıdalarda kullanımına izin verilen renklendiriciler Ek-3 de verilmiştir.

2.4. Renklendiricilerin Gıdalarda Kullanım Alanları

Renklendiriciler; gıdalarda konserve ürünlerden şekerlemelere, biskvilerden jöle, marmelatlarla, işlenmiş et ürünlerine kadar pek çok alanda farklı kullanılmaktadır. Renklendiricilerin Türk Gıda Kodeksi Yönetmeliği'ne göre kullanım alanları EC kodları ve gıdaya verdikleri renkler ile birlikte Ek-4'de verilmiştir.

2.5. Gıdalarda Kullanılan Renklendiricilerin Doğal Yöntemlerle retim Teknikleri

2.5.1. Katı Sıvı Ekstraksiyonu Yöntemi

Katı-sıvı ekstraksiyonu, çok bileşenli bir katıdan istenilen bileşenin bir çözücü ile zlerek ayrılması işlemidir. Katı-sıvı ekstraksiyonunda, çözücü ile madde teması, kullanılan çözücünün cinsi ve sıcaklık ekstraksiyona etki etmektedir [14].

Çözücü ile madde teması; Katı-zc temas yüzeyinin arttırılması ekstraksiyon verimliliğini arttırmaktadır.

Kullanılan çözücünün seçimi; Ekstrakte edilecek maddeyi çözebilecek nitelikte bir çözücünün kullanılması gerekmektedir. Yine kullanılan çözücü katıdan ve ekstre çözücüden kolayca ayrılabilir nitelikte olmalıdır [14].

Sıcaklık; Genel olarak sıcaklığın ekstraksiyon verimini arttırdığı bilinmektedir. Ancak yüksek sıcaklıklarda bazı bileşenlerin yapılarında bozunmalar ve arzu edilmeyen bileşenlerin de çözünmesi söz konusu olabilmektedir [14].

Gıda endüstrisinde pek çok üretim prosesinde katı- sıvı ekstraksiyon yönteminden faydalanılmaktadır. Kafein üretimi, yağlı tohumlardan bitkisel yağ üretimi, melastan şeker eldesi, yağsız hububat tohumu, protein ürünleri ve unların hazırlanması, tıbbi bitkilerden uçucu yağların elde edilmesi gibi pek çok proste etkin bir şekilde kullanılan verimli bir yöntemdir [15].

2.5.2. Katı Faz Ekstraksiyonu (KFE) Yöntemi

Yöntemin esası; genel olarak kolon içine paketlenmiş adsorbanlar üzerinden sıvı örneklerin geçirilmesi ile uygulanır. Genelde sıvı örnek içinde bulunan hedef bileşen kolon içindeki adsorban tarafından tutularak beslemeden ayrılır. Katı adsorban yüzeyinde tutulan hedef bileşen veya bileşenler uygun bir çözücünün kolondan geçirilmesi ile geri kazanılır. Bu işlem KFE sistemlerinin temelini oluşturur. Sıvı örneğin kolondan geçirilmesi, yer çekimi vasıtasıyla (manuel) gerçekleştirilebildiği gibi, zaman kaybının önüne geçmek amacıyla vakum manifoldları veya çeşitli pompalar yardımıyla da yapılabilir [16].

2.5.3. Sıvı-Sıvı Ekstraksiyon Yöntemi

Çözücü ekstraksiyonu olarak da bilinen sıvı-sıvı ekstraksiyon yöntemi, bir çözelti içerisinde bulunan bir veya daha fazla komponenti, çözeltiyi uygun bir çözücü ile temas ettirerek, çözeltiden uzaklaştırma esasına dayanır. Sistemde sıvı çözeltideki bileşenlerin farklı sıvılardaki çözünürlük farklarından yararlanılır [15].

Sıvı-sıvı ekstraksiyonunda yöntem iki kademede meydana gelmektedir. Birinci safhada iki sıvı fazın birbirleri ile temas ettirilirken ikinci safhada sıvı fazların birbirlerinden ayrılmaları söz konusudur.

Bu yöntemde kullanılan çözücülerin de birtakım kriterlere sahip olması gerekmektedir [15];

- Çözücünün zehirli olmaması ve alev almaması, sağlık ve güvenlik açısından

önemlidir,

- Çözücünün kararlılığı, özellikle çözücüyle çözüneni ayırma safhasında önemlidir,
- Çözücünün korozyif olması ekipmanlarda problemlere yol açabilir,
- Kolay bir proses ve depolama için viskozite, buhar basıncı, donma noktası düşük olmalıdır,
- Bulunabilirliği kolay ve fiyatı uygun olmalıdır,
- Ara yüzey geriliminin miktarı önemlidir. Ara yüzey gerilimi ne kadar büyük ise emülsiyonun birleşmesi kolaylaşır fakat bir sıvının diğerinde dağılmasını güçleştirir. Emülsiyonun birleşmesinin kolaylaşması ise, fazların ayrımını da kolaylaştırır. Küçük ara yüzey gerilimi dağılmaya yardım eder, dolayısıyla fazlar arası kütle transferini geliştirir. Emülsiyon birleşmesi genellikle daha önemli olduğundan ara yüzey gerilimi yüksek olmalıdır,
- Çözücü kimyasal olarak kararlı ve sistemdeki diğer bileşenler ile ekipman malzemesine karşı inert olmalıdır,
- Tekrar kullanım için, çözücü geri kazanılabilmelidir,
- Denge durumunda çözünenin ekstrakt fazdaki konsantrasyonunun rafinat fazdakine oranı olarak ifade edilen dağılım katsayısının mümkün olduğu kadar büyük olması istenir,
- Çözücü besleme çözeltisinde çözünmemeli veya az çözünmelidir.

Sıvı-sıvı ekstraksiyon yöntemi petrol endüstrisindeki ayırmalar, ısıya hassas olan maddelerin molekül ağırlığı veya buhar basınçlarından ziyade kimyasal yapılarına göre yapıldığından dolayı petrol endüstrisi için uygun bir ayırma yöntemidir [15].

2.5.4. Süper Kritik Akışkan Ekstraksiyon Yöntemi

Süper kritik akışkan; sıcaklık ve basıncı, kendi kritik sıcaklığının ve kritik basıncının üzerinde olan akışkan olarak tanımlanmaktadır. En önemli özelliği, fiziksel özelliklerinin (yoğunluk, viskozite, dielektrik sabiti vb.) sıcaklık ve basınca bağlı olmasıdır. Bu özellik ile kritik bölge yakınında akışkanın oldukça sıkıştırılabilir olmaktadır. Kritik noktadan uzaklaştıkça yoğunluktaki bu değişim azalır. Yine

süperkritik akışkanların bu özellikleri sıvılarla gazların özellikleri arasında olması, süperkritik akışkanların daha etkin bir çözücü olmasını sağlamaktadır [17].

Tablo 2.3. Bazı Süperkritik Akışkanların Fiziksel Özellikleri [6].

Çözücü	Kritik Sıcaklık T_c (°C)	Kritik Basıncı P_c (atm)	Kritik Yoğunluk ρ_c (g/cm ³)
Metan	- 83,2	45,40	0,162
Etilen	9,3	49,64	0,218
Xenon	16,6	57,63	1,113
Kloroflorometan	28,9	38,68	0,579
Karbon dioksit	31,6	72,83	0,468
Etan	32,3	48,16	0,203
Propilen	91,9	45,59	0,233
Propan	96,7	41,84	0,217
Amonyak	132,5	111,52	0,235
Dietileter	194,6	35,92	0,265
n-Pentan	196,5	33,26	0,237
Aseton	235	46,40	0,278
Metanol	239,5	79,84	0,272
Benzen	289	48,26	0,302
Toluen	318,6	40,56	0,292
Pridin	346,9	55,56	0,312
Su	374,2	217,11	0,322

Süperkritik akışkan ekstraksiyonu diğer ekstraksiyon yöntemlerine göre birtakım avantajlar sağlamaktadır. Bu avantajlar aşağıda sıralanmıştır [18, 19]:

- Süperkritik akışkanlar, düşük viskoziteye ve yüksek difüzyona sahip olmaları nedeniyle gözenekli yapıdaki katı maddelere sıvılara oranla daha hızlı yayımlanmaktadır. Yüksek yayımlılık gözenek içi kütle aktarım dirençlerini azaltmakta; ayrıca, süperkritik akışkanların yüzey gerilimi çok düşük olduğundan, gözenekli katılara daha kolay girebilmektedir. Böylece artan kütle aktarım hızı işletme süresini azaltmakta

ve klasik çözücü ekstraksiyon yöntemlerine oranla işlem daha kısa sürede gerçekleşmektedir.

- Süperkritik akışkanların çözme güçleri sıcaklık yada basınç değerlerindeki küçük değişimler ile büyük ölçüde değişmektedir. Bu özellik ürün seçimliliğini ve verimliliğini etkiler. Ayarlanabilir çözme gücü süperkritik akışkan ekstraksiyonu ve süperkritik akışkan kromatografik uygulamalar için önemli bir avantajdır.
- Süperkritik akışkanlar ile ekstraksiyon işlemi sona erdiğinde, basıncın düşürülmesi ile akışkan, çözünen maddeden kolaylıkla ayrılabilir. Bu yöntemde üründe çözücü kalıntısı kalmamakta ve yeni bir saflaştırma işlemine gereksinim duyulmamaktadır.
- Organik çözücü ekstraksiyonu uygulamalarına göre daha az çözücü harcanması ve özellikle süperkritik akışkanlarla gerçekleştirilen ekstraksiyon işlemlerinde CO₂ kullanılması, çevreye daha duyarlı işlemler ortaya koymuştur.
- Isıya duyarlı bileşiklerin ayırma ve saflaştırma süreçleri için süperkritik akışkan ekstraksiyonu en etkin yöntemdir.
- Süperkritik akışkan ekstraksiyonunda kullanılan akışkanlar inert çözücülerdir. Bu özellik, süperkritik koşullarda gerçekleştirilen ekstraksiyon işlemlerinde herhangi bir hidroliz, oksidasyon yada bozunma tepkimesinin gözlenmemesini sağlamaktadır.
- Doğal ürünler bileşimlerinde düşük miktarlarda bulunan değerli endüstriyel ürünlerin ayırma işlemlerinde süperkritik akışkan ekstraksiyonu etkin bir süreçtir.
- Sistem direkt olarak bir kromatografik analiz cihazına bağlanabilir ve elde edilen ekstraktın analizi çevrimiçi olarak yapılabilir.
- Süperkritik akışkanlarla ekstraksiyon süreçlerinde kullanılan akışkan ekstraktöre tekrar geri beslenebilir ve çözücü kaybı azaltıldığından ekonomik bir ayırma sürecidir.

Süperkritik akışkanların avantajlarının yanısıra ayırma işlemlerinin yüksek basınçta (>80 atm) gerçekleşmesinden dolayı yüksek yatırım maliyeti ve yüksek enerji gereksinimi bir dezavantaj oluşturmaktadır. Bir diğer husus ise en çok kullanılan saf CO₂ tüplerinin içeriğinde varolan %1-2'lik oksijenin, antioksidanlar gibi oksijene

hassas bileşikler ile tepkimeye girip az miktarda da olsa bozunmalarına neden olabilmektedir [17].

Süper kritik akışkanlar gıda endüstrisi için oldukça önemli bir ekstraksiyon sistemini oluşturmaktadırlar;

Gıdalardan kolesterol ve yağın uzaklaştırılması, tohumlardan yağ eldesi, tütünden nikotin uzaklaştırılması, alglerden β -karotenin ekstraksiyonu, anatto tohumları çekirdeğinden renklendirici olarak kullanılan bixin ve norbixin eldesi, aroma ve koku maddeleri eldesinde yaygın olarak kullanılmaktadırlar. Bunun yanı sıra kimya endüstrisinde küçük nano taneciklerin üretimi, kimyasal sentezler ve polimer proseslerinde, ilaç endüstrisinde ilaç aktif maddeleri ve antibiyotiklerin üretiminde aktif olarak kullanılmaktadır [18].

2.6. Adsorbsiyon

Adsorbsiyon, bir fazda bulunan iyon yada moleküllerin bir diğer fazın yüzeyinde yoğunlaşması ve konsantre olması işlemi olarak tanımlanmaktadır. Biriken madde adsorbat, adsorblayan katı adsorban olarak adlandırılmaktadır. Üç tip adsorbsiyon söz konusudur. Bunlar; fiziksel, kimyasal ve iyonik adsorbsiyondur [20].

Fiziksel adsorbsiyon katı yüzey ile adsorblanan madde molekülleri arasındaki zayıf çekim kuvvetlerinin (Van der Waals kuvvetlerinin) etkisiyle meydana gelmektedir. Bağ kuvvetleri nispeten zayıftır ve adsorbsiyon işlemi genelde tersinirdir. Adsorban katının kristal örgüsü içine girmez ve çözünmeyip duruma göre yüzeyi tek yada çok tabakalı olmak üzere kaplar. Bu proses düşük sıcaklıklarda gerçekleşebildiği gibi, rejenerasyonu kolay ve aktivasyon enerjisi düşüktür [21].

Kimyasal adsorbsiyon ise daha kuvvetli güçlerin etkisi sonucu oluşur. Genellikle adsorbat yüzey üzerinde bir molekül kalınlığında bir tabaka oluşturur, moleküller yüzey üzerinde hareket etmezler. Adsorban yüzeyinin tamamı bu mono moleküler tabaka ile kaplandığında, adsorbanın adsorblama kapasitesi bitmiş olur. Bu tür adsorbsiyon çok nadir olarak geri dönüşlüdür. Adsorbe olan maddenin uzaklaştırılması için adsorbanın yüksek sıcaklıklara kadar ısıtılması gibi işlemler uygulanır [20].

İyonik adsorbsiyon elektrostatik çekim kuvvetlerinin etkisiyle yüzeydeki yüklü bölgelere, iyonik özelliklere sahip adsorban tutulması işlemidir. Maddelerin iyonik

güçleri ve moleküllerin büyüklüklerine göre seçimli olarak meydana gelir. Ortamın iyonik şiddeti pH bu tür adsorbsiyonu oldukça etkiler [21].

Bir adsorbsiyon işlemini üzerinde etkili olan birtakım faktörler vardır;

- Sıcaklık; Ekzotermik bir işlem olan adsorbsiyonda açığa çıkan ısıнын uzaklaştırılması ile adsorbsiyon verimi artar.
- pH; Özellikle fiziksel ve iyonik adsorbsiyon işleminde çözeltinin pH' ısı önemlidir. Ortamdaki hidronyum ve hidroksil iyonlarının hızlı adsorbe edilmeleri, adsorbe edilecek diğer iyonların adsorbsiyonunu doğrudan etkiler.
- Yüzey alanı; Adsorbsiyon işlemi katı maddenin yüzeyinde gerçekleştiğinden dolayı adsorbentın yüzey alanı adsorbsiyon miktarı ile direkt orantılıdır.
- Çözünen maddenin cinsi ve özellikleri; Çözünen maddenin adsorbsiyon hızı ile, sıvı fazdaki çözünürlüğü arasında bir ilişki vardır. Çözünürlük arttıkça çözücü-çözünen bağı kuvvetlenir ve adsorbsiyon azalır [21].

2.6.1. Adsorbsiyon İzotermi

Bir adsorbsiyon olayında, adsorbentın kimyasal yapısı, tanecik boyutu ve gözenek yapısı oldukça önemlidir. Yine adsorbsiyon üzerinde bahsedildiği gibi etkili olan bazı faktörler adsorban ve adsorbat molekülleri arasındaki etkileşimin tür ve derecesine göre değişir [22].

Sabit sıcaklıktaki adsorban tarafından adsorblanan madde miktarı ile denge konsantrasyonu arasındaki bağıntıya adsorbsiyon izotermi adı verilir. Adsorbsiyon izotermi; adsorbentın kapasitesi ve adsorbsiyon enerjisi, adsorbsiyonun ne türde olduğu gibi bir takım önemli bilgilerin elde edilmesini sağlar. Yapılan çalışmalara sonucunda elde edilen farklı izoterm modelleri mevcuttur [22].

2.6.2. Adsorbsiyon İzoterm Modelleri

Langmuir Denklemi;

Kimyasal adsorbsiyonda kullanılan çok basit bir izoterm denklemdir. Tek tabakalı fiziksel adsorbsiyon ve çözeltiden adsorbsiyon için de geçerli olan bir eşitliktir. Bu

denklem, adsorbent yüzeyinde aynı enerji düzeyinde ve sabit sayıda aktif adsorbsiyon merkezi olduğu ve adsorbsiyonun tek tabakada gerçekleştiği durumlarda adsorbsiyon mekanizmasının tanımlanmasında kullanılır [21].

$$Q = KC / 1+KC$$

Q = 1 g adsorban tarafından adsorblanan gram miktarı

K= Adsorbsiyon denge sabiti

C = Denge konsantrasyonu

Brunauer-Emmett-Teller(BET) Denklemi;

Çok tabakalı fiziksel adsorbsiyon için geliştirilen bir denklemdir. Katıların yüzey alanı tahmininde de kullanılır. Aşağıdaki eşitlikle ifade edilir [23].

$$\frac{PP_0}{V(P_0-P)} = \frac{1}{V_0K} + \frac{P}{V_0}$$

V = Adsorplanmış gazın P basıncındaki hacmi

V₀= Tek tabakalı olarak adsorblanan hacim

P₀= Gazın doygün buhar basıncı

K= Sabit

Polonyi Denklemi;

Polonyi, adsorblanan fazın sıvı özelliğinde olduğunu ve bu sıvının buhar basıncının aynı sıcaklıktaki yığın sıvı buhar basıncına eşit olduğunu ileri sürmüştür. Basıncı p denge basıncına eşit olan buhar fazından p₀ olan adsorblanmış faza bir mol maddenin tersinir olarak aktarımı sırasındaki serbest entalpi derişimine eşit olan maksimum iş Polonyi tarafından adsorbsiyon potansiyeli olarak tanımlanmış ve;

$$W = \Delta G = R T \ln (p_0/p)$$

şeklinde gösterilmiştir. Buhar yerine gazların adsorbsiyonu söz konusu olduğunda p₀ yerine p_k², yani kritik basınç ile indirgenmiş sıcaklığın karesinin çarpımı alınmaktadır. Basınçlar yerine derişimler alınarak aynı eşitlik çözüldüden adsorbsiyon içinde kullanılabilir [24].

Freundlich Denklemi;

Adsorbsiyon ısısına bağlı olarak değişen heterojen yüzey enerjileri için kullanılan bu denklem heterojen yüzeylerdeki değişik aktif bağlanma merkezlerinin dikkate alınmasından dolayı, Langmuir denklemine göre daha gerçekçi bir yaklaşımdır.

$$a = A C^{1/n}$$

a = 1 g adsorblayıcı tarafından adsorblanan madde miktarı

C =çözünmüş maddenin denge konsantrasyonu

A ve $1/n$ sabit

eşitliği ile ifade edilir [21].

Sygin-Frumkin Denklemi;

Rus kimyacılar tarafından a ve f birer sabit olmak üzere

$$\theta = n/n_m = (1/f) \ln ac$$

Şeklinde bir adsorbsiyon denklemi türetilmiştir. Çözümlenir adsorbsiyon için türetilen denklemdeki derişim yerine basınç alınarak gaz fazından adsorbsiyon için de kullanılabilir [24].

Hill Denklemi;

Polimerler gibi moleküler yüzeylere sahip maddelerin gaz yada buhar fazından adsorbsiyonu için türetilen Hill denklemi bir doğru vermek üzere;

$$(\theta / 1-\theta) + \ln (\theta / 1-\theta) - \ln (p/p^\circ) = \ln k_1 + k_2 \theta$$

şeklinde yazılmaktadır. Buradaki $\theta = n/n_m$ örtülü yüzey kesrini, p/p_0 bağıl denge basıncını, k_1 adsorplayıcı ve adsorblanana bağlı ve değeri 0,08-0,45 arasında değişen bir sabiti, k_2 ise adsorplayıcıya bağlı ve değeri 1,6-2,8 arasında değişen bir sabiti göstermektedir. Bağıl denge basıncı p/p_0 yerine c/c_0 alınarak aynı denklem çözeltiden adsorbsiyon için de kullanılabilir [24].

Temkin Denklemi;

Kimyasal adsorbsiyon için türetilen ve Slynkin-Frumkin denklemine çok benzeyen Temkin eşitliği;

$$\theta = n/n_m = a \ln bp, \quad (0,2 < \theta < 0,8)$$

şeklinde verilmiştir. Buradaki a ve b birer sabiti, p ise denge basıncını göstermektedir. Basınç yerine derişim alınarak aynı denklem çözeltiden adsorpsiyon için de kullanılabilir [24].

Fowler Denklemi;

Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonlar için türetilen bu eşitlik;

$$bp = (\theta / 1 - \theta) \exp(2w\theta / kT)$$

şeklinde verilmektedir. Buradaki p denge basıncını, θ örtülü yüzey kesrini, k Boltzmann sabitini, T sıcaklığı, b bir sabit, w ise adsorblanan madde molekülleri arasındaki etkileşmelere bağlı bir niceliği göstermektedir [24].

Harkins-Jura(HJ) Denklemi;

Termodinamik yoldan türetilen bu eşitlik grafiği bir doğru vermek üzere;

$$\text{Log}(p/p_0) = B - (C / v^2)$$

şeklinde yazılabilir. Denklemlerdeki B ve C sabitleri sırayla bu eşitliğe göre çizilen doğrunun kayma ve eğiminden bulunmaktadır [24].

3. BÖLÜM

MATERYAL VE YÖNTEMLER

3.1. Materyal

Sunulan çalışmada, siyah havuç sularından antosiyaninlerin Katı Faz Ekstraksiyon (KFE) yöntemiyle elde edilmesine yönelik adsorbanların sentezlenmesi gerçekleştirilmiştir. Çalışma temel olarak üç aşamadan oluşmakta olup bunlar sırasıyla; farklı bileşimlerde ve farklı üretim parametrelerinde hazırlanan adsorban malzemelerin sentezlenmesi, sentezlenen adsorbanların karakterizasyonu ve siyah havuç suyundan antosiyaninlerin adsorbsiyon işlemiyle izolasyonudur.

Yapılan çalışmada adsorban üretimi, vinil grubu içeren akrilik ve metakrilik monomerlerin süspansiyon polimerizasyonu tekniği kullanılarak, serbest radikal polimerizasyonu ile gerçekleştirilmiştir.

Çalışma kapsamında üretilen polimerik malzemeler gözenekli yapıda ve yüksek çapraz bağlanma oranına sahiptirler. Bu amaçla farklı porojen/monomer ve monomer/çapraz bağlayıcı oranlarında sentezler gerçekleştirilmiştir. Sentez aşamasından sonra elde edilen polimerik adsorban malzemelere ait çeşitli özellikler belirlenmiştir. Bu özellikler arasında, ortalama çap, boy dağılımı, adsorban malzemelerin yüzey özellikleri, polimerleşme verimleri ve kesikli sistemlerde adsorbsiyon kapasitesi yer almaktadır.

Polimerik malzemelerin hazırlanması esnasında kullanılan kimyasallar ve nitelikleri şu şekildedir;

Polimer sentezinde kullanılan çapraz bağlayıcılar: Etilen glikol-dimetilakrilat (EGDMA, Aldrich Chem. Co., ABD), Poli(etilen glikol) dimetakrilat-Mn 330 (PEGDMA 330,

Aldrich Chem. Co., ABD), Poli(etilen glikol) dimetakrilat-Mn 550 (PEGDMA 550, Aldrich Chem. Co., ABD), Poli(etilen glikol) dimetakrilat-Mn 700 (PEGDMA 700, Aldrich Chem. Co., ABD) olmak üzere 4 adettir. Polimerik adsorban sentezinde hidrofobik katkı monomeri olarak Stiren (Stiren, Merck, Almanya) kullanılmıştır. Başlatıcı olarak Benzoil peroksit (BPO, Aldrich Chem. Co., ABD) ve stabilizör olarak Polivinil alkol (PVA, Aldrich Chem. Co., ABD) kullanılmıştır. Polimer yapısında gözenekli yapıyı sağlamak için Toluen (TOL, Merck, A. G., Almanya) porojen bileşen olarak kullanılmıştır.

3.2. Yöntem

Önceki bölümlerde belirtildiği üzere çalışma planı üç temel aşamayı içermektedir. Çalışma aşamaları ve bu aşamalarda yürütülen çalışmalar aşağıda açıklanmıştır.

Adsorban malzemelerinin sentezlenmesi

Bu aşamada farklı üretim şartlarında adsorban malzemeler üretilmiştir. Üretim aşamasında belirlenen parametreler aşağıda açıklanmıştır.

Çapraz bağlayıcı türü: Tez kapsamında farklı molekül ağırlığına sahip etilen glikol esaslı çapraz bağlayıcılar kullanılmıştır. Bu amaçla EGDMA, PEGMA-330, PEGMA-550 ve PEGMA-700 monomerleri çapraz bağlayıcı olarak çalışmaya dahil edilmiştir.

Çapraz bağlayıcı/katkı monomeri oranı: Hazırlanan adsorban malzemelerde katkı monomeri olarak stiren kullanılmıştır. Deney şartlarında sabit çapraz bağlayıcı porojene karşı artan miktarlarda stiren eklenerek elde edilen adsorban malzemenin performansı değerlendirilmiştir.

Monomer/dilüent oranı: Dilüent, sonuçta elde edilecek olan polimer adsorbana gözeneklik kazandırmak için monomer karışımına eklenmektedir. Karışım içindeki dilüent miktarı arttıkça adsorbanın spesifik yüzey alanı artmaktadır. Bu nedenle sentez aşamasında monomer fazına değişen oranlarda tolüen eklenerek, porojen miktarının adsorban kapasitesi üzerine etkisi incelenmiştir.

Çalışma kapsamında sentez ve adsorbsiyon kapasitesi çalışmaları eş zamanlı olarak yürütülerek optimizasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Optimizasyon çalışmalarında öncelikle çapraz bağlayıcı türünün adsorpsiyon kapasitesi üzerine etkisi belirlenmiştir.

Daha sonra katkı monomeri incelenmiş, son olarak da porojen miktarı optimize edilmiştir. Çalışmanın bu aşaması ile ilgili bilgiler bulgular kısmında ayrıntılı olarak değerlendirilmiştir.

Adsorban malzemelerin karakterizasyonu

Çalışmanın bu kısmında, ilk aşamada hazırlanan adsorban malzemelerin tanımlanması gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla süspansiyon polimerizasyonu ile hazırlanan adsorban malzemelerin; yüzey görüntüleri, boy dağılımları, polimerleşme verimleri ve şişme oranları gibi özellikleri incelenmiştir.

Dolgulu kolonlarda siyah havuçtan antosiyaninlerin alınması

Çalışmanın son aşamasında uygun özelliklerde hazırlanan adsorban malzemeler kullanılarak siyah havuçtan antosiyanin renk maddeleri izole edilmiştir. Bu işlem için 12 mm iç çapına sahip 10 cm uzunluğunda cam kolonlar kullanılmıştır. Kolona adsorblanan antosiyaninler daha sonra metanol kullanılarak kolondan geri kazanılmıştır. Kolon yenilenmesi ve tekrar kullanılabilirlik çalışmalarıyla çalışma tamamlanmıştır.

3.2.1. Malzemelerin Süspansiyon Polimerizasyonu ile Sentezlenmesi

Çalışma kapsamında üretilen polimerik adsorbanlar süspansiyon polimerizasyonu tekniği kullanılarak hazırlanmıştır. Bu amaçla sürekli faz olarak su kullanılmıştır. Stabilizör olarak PVA kullanılmıştır. Dispersiyon ortamı 0.2 g PVA'nın 50 mL sıcak su içinde çözülmesiyle hazırlanmıştır. Kesikli faz (yağ fazı) için ise başlatıcı 0.04 g BPO deney tüpüne eklenerek üzerine 2 mL çapraz bağlayıcı ve değişen oranlarda (0,2 0,5 ve 1,0 mL) eklenerek monomer fazı oluşturulmuştur. Daha sonra monomer fazına porojen olarak kullanılan tolüenden değişen oranlarda (1, 2, 4, 6 ve 7 mL) eklenerek kesikli faz hazırlanmıştır. Daha sonra monomer, başlatıcı ve dilüent karışımı berrak çözelti oluşturuncaya kadar ultrasonik su banyosunda (Bandelin Sonore RK100H, Almanya) karıştırılmıştır. Ardından yağ fazı dağılma fazı içine eklenerek reaktörün kapağı sıkıca kapatılmış, sıcak su banyosuna yerleştirilen reaktör manyetik karıştırıcı yardımı ile 200 rpm hızında sürekli karıştırılmıştır. Ortam sıcaklığı önce 70°C'ye çıkarılarak 3 saat ardından, 80°C'ye çıkarılarak 1 saat süre ile polimerizasyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Dördüncü saatin sonunda ortam sıcaklığı düşürülerek polimerizasyon işlemine son

verilmiştir. Çalışma kapsamında sentezi gerçekleştirilen polimer için çıkış bileşimi aşağıdaki Tablo 3.1, Tablo 3.2 ve Tablo 3.3’de sunulmaktadır.

Tablo 3.1 Farklı çapraz bağlayıcılar kullanılarak sentezlenen polimer reçeteleri

Kod	EGDMA (mL)	PEGMA (330) (mL)	PEGMA (550) (mL)	PEGMA (700) (mL)	Stiren (mL)	Tol (mL)	BPO (g)
TS-1	2,0	0	0	0	0,5	5,0	0,04
TS-2	0	2,0	0	0	0,5	5,0	0,04
TS-3	0	0	2,0	0	0,5	5,0	0,04
TS-4	0	0	0	2,0	0,5	5,0	0,04

Tablo 3.2 Sabit monomer/dilüent oranlarında ve değişen çapraz bağlayıcı/monomer oranında sentezlenen polimer reçeteleri

Kod	EGDMA (mL)	Stiren (mL)	TOL (mL)	BPO (g)
TS-5	2,0	0	4,0	0,04
TS-6	2,0	0,2	4,4	0,04
TS-7	2,0	0,5	5,0	0,04
TS-8	2,0	1,0	8,0	0,04

Tablo 3.3 Sabit çapraz bağlayıcı/dilüent oranlarında ve değişen çapraz bağlayıcı/monomer oranında sentezlenen polimer reçeteleri

Kod	EGDMA (mL)	Stiren (mL)	TOL (mL)	BPO (g)
TS-9	2,0	0	4,0	0,04
TS-10	2,0	0,2	4,0	0,04
TS-11	2,0	0,5	4,0	0,04
TS-12	2,0	1,0	4,0	0,04

Tablo 3.4. Sabit çapraz bağlayıcı/monomer oranlarında ve değişen çapraz bağlayıcı/dilüent oranında sentezlenen polimer reçeteleri

Kod	EGDMA (mL)	Stiren (mL)	TOL (mL)	BPO (g)
TS-13	2,0	0,5	1,0	0,04
TS-14	2,0	0,5	2,0	0,04
TS-15	2,0	0,5	4,0	0,04
TS-16	2,0	0,5	6,0	0,04

3.2.2. Sentezlenen Polimerik Malzemelerin Temizlenmesi

Polimerizasyon işleminden sonra, polimerizasyon ortamı 50 mL'lik tüplere alınarak 5000 rpm'de santrifüj cihazında (Nüve NF800 R, Türkiye) santrifüjlenerek polimer partiküller ile dağıtma fazının birbirinden ayrılması sağlanmıştır. Elde edilen partiküller 5 kez saf su ile yıkanarak ortamdaki stabilizörler uzaklaştırılmış, ardından 5 kez de yapısındaki dilüent ve polimerleşmemiş monomerlerin uzaklaştırılması amacıyla etanol ile yıkanmıştır. Ardından yıkanan malzemeler Soxhlet ekstraktöründe THF (Tetrahydrofuran) ile ekstrakte edilmiştir. Son aşamada kaba filtre kağıtlarına alınan malzemeler etüvde (Elektro-Mag 5040 P, Türkiye) 60°C'de 24 saat kurutulmuş ve oda sıcaklığında kapaklı tüpler içinde muhafaza edilmiştir.

3.2.3. Polimerik Malzemelerin Karakterizasyonu

Bu aşamada sentezlenen polimerik malzemelerin tanımlanmasına yönelik olarak, üretim parametrelerinin hazırlanan adsorban malzemelerin çeşitli özelliklerini nasıl etkilediği belirlenmiştir. Bu amaçla hazırlanan malzemelerin boy dağılımları, polimerleşme verimleri, malzemelerin su ve etanol içindeki şişme oranları ve taramalı elektron mikroskobu ile yüzey özellikleri incelenerek karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir.

3.2.3.1. Polimer Örneklerinin Boy Dağılımı

Polimer örneklerin gözenek ve partikül yapılarını incelemek amacıyla LEO 440 Bilgisayar Kontrollü Taramalı Elektron mikroskobu kullanılmıştır. Bu amaçla polimer örnekleri çift taraflı bant kullanılarak örnek taşıma haznesine yerleştirilmişlerdir. Ardından iletken olmayan polimer numuneler vakum altında iletken bir tabaka (C, Au-Pd) ile kaplanmıştır. Daha sonra polimer örneklerinin SEM görüntüleri çekilerek ve partikül çapları ölçülmüş, boy dağılımları hesaplanmıştır. Boy dağılımı hesaplanırken şu eşitliklerden faydalanılmıştır.

$$\text{Ortalama Çap: } D_n = \frac{\sum N_i D_i}{\sum N_i}$$

$$\text{Polidispersite indeksi: } U = \frac{D_w}{D_n}$$

$$\text{Ağırlıkça ortalama Çap: } D_w = \sqrt[3]{\frac{\sum N_i D_i^6}{\sum N_i D_i^3}}$$

Yukarıdaki formüllerde yer alan parametreler;

D_n ortalama partikül çapı (μm), N_i partikül sayısı, D_w ağırlıkça ortalama çap (μm), D_i i. partikülün çapına (μm) karşılık gelmektedir.

3.2.3.2. Polimer Örneklerinin Verimi

Polimerizasyon işlemi sonunda, kurutma işlemi gerçekleştirilerek kurutulmuş polimer örnekleri hassas terazide (Sartorius BP 221 S, Almanya) tartılmıştır. Polimer verimini hesaplamada aşağıdaki eşitlik kullanılmıştır.

$$\text{Polimer verimi} = (W_d / W_m) \times 100$$

W_d : Temiz ve kuru polimer ağırlığı (g)

W_m : Reaktöre başlangıçta konulan monomer ağırlığı (g)

3.2.3.3. Polimer Örneklerinin Şişme Oranları

Polimer örneklerin şişme oranları belirlenirken 1g kuru örnek hassas terazide tartılarak silindirik bir tüp içerisine konulmuş ve bu şekilde örneklerinin görünür hacimleri ölçülmüştür. Daha sonra tüpe alkol eklenerek malzemeler oda sıcaklığında 24 saat bekletilerek şişen polimerlerin hacimleri ölçülmüştür. Son olarak aynı işlem su içinde tekrarlanarak örneklerin sudaki şişme oranları da belirlenmiştir. Şişme oranı hesaplanırken aşağıdaki eşitlik kullanılmıştır.

$$\text{Şişme oranı (\%)} = \{(V_s - V_d) / V_d\} \times 100$$

Yukarıdaki formülde V_s şişen polimer taneciklerinin hacmi (mL), V_d kuru polimer taneciklerinin hacmini (mL) göstermektedir.

3.2.3.4. Polimer Örneklerinin SEM Görüntüleri

Polimer örneklerin SEM görüntüleri LEO 440 Bilgisayar Kontrollü Taramalı Elektron mikroskobu kullanılarak elde edilmiştir. Farklı dilüent/monomer oranları ve farklı oranlarda kullanılarak sentezlenen polimer örneklerinin partikül ve gözenek yapıları incelenerek bulgular kısmında karşılaştırmalı olarak sunulmuştur.

3.2.4. Polimerik Malzemelerin Test Edilmesi ve Adsorpsiyon Kapasitesi

Karakterizasyonu tamamlanan polimerik adsorban malzemeler daha sonra belirli şartlarda test edilmiştir. Bu amaçla hazırlanan bütün malzemeler öncelikle kesikli sistemlerde hazırlanan model sistemlerde denenmiştir. Bu şekilde üretim parametrelerinin, adsorban malzemelerin adsorpsiyon özellikleri üzerine etkisi belirlenmiştir.

Polimer örneklerinin adsorbsiyon kapasiteleri belirlenirken temizlenmiş ve kurutulmuş polimerler, hassas terazide 0,02g tartılarak önce 2 kez etil alkolle, ardından 2 kez distile deiyonize su ile yıkanarak ıslatılmıştır. Böylece polimerik adsorbanların şartlanması gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan adsorban malzemeler 100 mL cam reaktörlere alınarak 20 mL 0,1 mM Fenol çözeltisi ilave edilerek çalkalamalı su banyosunda (Memmert, Almanya) 120 rpm hız ve 30 °C’de sıcaklıkta 4 saat bekletilmiştir. Daha sonra 5000 rpm hızında santrifüjlenerek UV Spektrometresi yardımıyla (Agilent 8453 E UV-Visible Spectroscopy System, U.S.A) 270 nm dalga boyunda ölçümleri yapılmıştır. Adsorpsiyon kapasitesi hesaplanırken aşağıdaki eşitlik kullanılmıştır.

$$\% A = (A_1 - A_2) / A_1 \times 100$$

Formülde %A yüzde adsorpsiyon kapasitesini, A_1 fenol’ün 270 nm dalga boyundaki absorbans değeri, A_2 ise polimer örneklerinin adsorpsiyon deneyinin ardından ölçülen absorbans değeridir.

3.2.4.1. Polimer Örneklerinin Kolon Denemeleri

Siyah havuç suyunda antosiyaninlerin katı faz üzerine adsorpsiyon denemeleri sürekli kolon sistemlerinde yürütülmüştür. Bu amaçla 10 cm uzunluğunda 12 mm iç çapına sahip cam kolonlar kullanılmıştır. Kolon denemeleri için önceki bölümlerde yapılan denemelerde gerçekleştirilen optimizasyon çalışmaları sonucu belirlenen yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip polimerler hazırlanarak kullanılmıştır. Hazırlanan adsorbanlar Bölüm 3.2.2’ de belirtildiği gibi temizlendikten sonra 1:4 Metanol:Su karışımı kullanılarak kuru haldeki adsorban malzemeler ıslatılmıştır. Kolonun doldurulmasında hazırlanan bu sıvı süspansiyon kullanılmıştır. Kolon doldurulmasında öncelikle kolon tamamen polimer süspansiyonu ile doldurulmuştur. Daha sonra kolon çıkışına şırınga pompa (Goldman Syringe Pump Ar01, Türkiye) kullanılarak vakum uygulanmış ve kolon içinden sıvı faz 1 mL/dk. olacak şekilde uzaklaştırılmıştır. Aynı zamanda kolonun üst tarafından eksilen süspansiyon bir pipet yardımıyla sürekli olarak tamamlanarak, kolonun tamamen polimer adsorban ile dolması sağlanmıştır. Kolon tamamen doldurulduktan sonra üst kapak kapatılarak kullanıma hazır hale getirilmiştir. Yukarıda açıklandığı gibi, hazırlanan kolondan %50 metanol/su geçirilip daha sonra kullanılıncaya kadar 4 °C’de saklanmıştır.

3.2.4.2.Siyah Havuç Suyu Eldesi

Çalışmada kullanılan siyah havuçlar Kayseri piyasasından temin edilmiştir. Etkin bir şekilde yıkanarak temizliği yapılan siyah havuçlar işleme alınıncaya kadar -22°C’ de dondurularak depolanmıştır. Siyah havuçlardan meyve suyu eldesi için dondurulmuş siyah havuçlar doğrudan katı meyve öğütücüsünden geçirilerek doku parçalanmıştır. Daha sonra elde edilen donmuş haldeki parçalanmış meyve dokusunun (mayşe) sıcaklığı su banyosunda 45°C’ye çıkartılmıştır. Mayşenin pres verimini arttırmak için Pectinex® MASH ve Pectinex® ULTRA SP-L ticari enzim preparatlarından her biri 1,5 mL/L olacak şekilde mayşeye eklenmiştir. Enzim eklenen mayşe paslanmaz çelik kaplarda 2 saat süresince 40°C’da inkübe edilmiştir. İnkübasyon sonucunda sıvılaşan mayşe paket presler kullanılarak posa ve su birbirinden ayrılmıştır. Elde edilen havuç suyu 1 gün +4°C’de bekletilerek yapıda bulunan bulanıklık ögeleri çöktürülerek uzaklaştırılmıştır.

3.2.4.3.Siyah Havuç Suyundan Antosiyaninlerin Eldesi

Bölüm 3.2.4.2’de açıklandığı gibi hazırlan kolondan öncelikle metanolün uzaklaştırılması amacıyla 1 mL/dk akış hızında %1 asetik asit çözeltisi geçirilmiştir. Daha sonra hazırlanan havuç suyu 50 mL’lik tüplerde 4200 rpm’de santrifüjlenerek yapıda bulunması muhtemel partiküller uzaklaştırılmıştır. Bu klarifikasyon işlemi kolonda adsorpsiyon işlemi sırasında kolonun tıkanmasını önlemek için yapılmıştır. Hazırlanan havuç suyu şırınga pompa aracılığı ile 2 mL/dk olacak şekilde kolona uygulanmıştır. Bu esnada 2 dakika aralıklarla kolon çıkışından örnek almaya başlanmıştır. Kolondan 80 mL siyah havuç suyu geçirildikten sonra adsorpsiyon işlemine son verilmiştir. Kolona yapılan yüklemekten sonra geri kazanım aşamasına geçilmiştir. Bu aşamada kolona tutunmuş olan antosiyaninlerin kolondan desorpsiyonu gerçekleştirilmiştir. Desorpsiyon aşamasında öncelikle kolondan 1 mL/dk. akış hızında 20 mL %1,0’lik asetik asit çözeltisi geçirilerek kolon yıkanmıştır. Böylece kolon içinde kalan ve kolona bağlanmayan bileşenler (organik asitler ve şekerler) kolondan uzaklaştırılmıştır. Daha sonra 0,5 mL/dk. akış hızında 20 mL saf metanol geçirilerek kolona tutunmuş olan antosiyaninler kolondan geri kazanılmıştır. Elde edilen eluatta bulunan metanol daha sonra distilasyon işlemiyle uzaklaştırılmıştır.

3.2.4.4. Kolon Yenilenmesi (Rejenerasyon) ve Tekrar Kullanılabilirliği

Bu aşamada, hazırlanan kolonun yenilenmesi ve yenilenen kolonun tekrar kullanılabilirliği test edilmiştir. Metanol ile elüsyon aşamasından sonra kolon saf su ile yıkanarak kolon içinde kalan metanol uzaklaştırılmıştır. Daha sonra kolona 1 mL/dk. akış hızında 20 mL %1,0'lik sodyum hipoklorit çözeltisi geçirilerek, metanol ile uzaklaştırılamayan bileşenler kolondan temizlenmiştir. Temizleme işleminden sonra kolondan 2 mL/dk. akış hızında 40 mL saf su geçirilerek kolonda bulunan hipoklorit uzaklaştırılmıştır. Temizlen kolondan kullanım öncesi %1,0'lik asetik asit çözeltisi geçirilerek bir sonraki kullanıma hazırlanmıştır. Laboratuvar şartlarımızda yukarıda açıklanan döngü altı kez tekrarlanmıştır. Her kullanımda kolon giriş ve çıkış konsantrasyonları DAD UV-Vis spektrofotometre kullanılarak izlenmiştir. Bu aşama ile ilgili sonuçlar Bölüm 4.3.2.1' de verilmiştir.

3.2.4.5. İstatistiksel Bilgilendirme

İstatistiksel değerlendirme için Windows için hazırlanmış SPSS 9,5 paket programı kullanılmıştır. Üretimler arasında farklılık ANOVA kullanılarak % 95 güven aralığında belirlenmiştir. Aynı program ile çapraz bağlayıcı molekül ağırlığı, monomer/çapraz bağlayıcı oranı, porojen/monomer oranlarının alkol ve su ortamında şişme oranları arasındaki regresyon katsayıları bulunmuştur. Yine EGDMA, Stiren/ EGDMA ve monomer/dilüent oranı ile fenol adsorbsiyon kapasitesi arasındaki regresyon bulunmuştur.

4. BÖLÜM

BULGULAR

4.1. Polimerik Malzemelerin Sentezi

Siyah havuç suyundan antosiyaninlerin KFE tekniği ile eldesinde kullanılan adsorban malzemeler, klasik süspansiyon polimerizasyonu yöntemi kullanılarak üretilmiştir. Bu amaçla dört farklı etilen glikol esaslı çapraz bağlayıcı ve stireniren monomer olarak kullanılmıştır. Ayrıca polimer sentezinde porojen bileşen olarak toluen kullanılmıştır. Çalışma kapsamında, adsorban performansı üzerine sırasıyla çapraz bağlayıcı türü, çapraz bağlayıcı/monomer oranı ve çapraz bağlayıcı/dilüent oranının etkisi incelenmiştir. Aşağıda çalışma kapsamında yapılan işlemlerin sonuçları aşamalı olarak ayrıntılı şekilde verilmektedir.

4.2. Polimerik Malzemelerin Karakterizasyonu

4.2.1. Polimer Örneklerinin Boy Dağılımı

SEM görüntüleri çekilmiş polimer örneklerinin partikül çapları ölçülerek boy dağılımları hesaplanmıştır. Hesaplama yapılırken en az 100 partikül içerecek şekilde 3 görüntü alınmıştır. Tablo 4.1’de D_n ortalama çapı, U polidispersite indeksi, D_w ortalama boyut ağırlığı gösterilmiştir.

Tablo 4.1. Polimer örneklerinin boy dağılımı

Polimer No	D _n	D _w	U
TS-5	81,237	92,456	1,138
TS-6	78,616	106,520	1,355
TS-7	99,623	110,138	1,106
TS-8	91,057	103,852	1,141
TS-9	80,660	91,684	1,137
TS-10	205,337	247,891	1,207
TS-11	69,630	81,343	1,168
TS-12	121,779	143,240	1,176
TS-13	74,281	89,905	1,210
TS-14	98,785	119,359	1,208
TS-15	83,733	99,546	1,189
TS-16	88,909	104,702	1,178

4.2.2. Polimer Örneklerinin Polimerleşme Verimi

Farklı çapraz bağlayıcı ve porojen/monomer oranları kullanılarak sentezlenen polimer örneklerinin, bu iki parametrenin etkisiyle polimerleşme verimlerinin nasıl etkilendiği incelenmiştir. Çalışma kapsamında sentezlenen polimerlerde yapılan gravimetrik analiz sonucu polimerleşme oranlarının ortalama değeri % $97 \pm 1,5$ olacak şekilde belirlenmiştir. Bu sonuç da reaktöre giren monomerlerin büyük oranda polimerleştiğini göstermektedir.

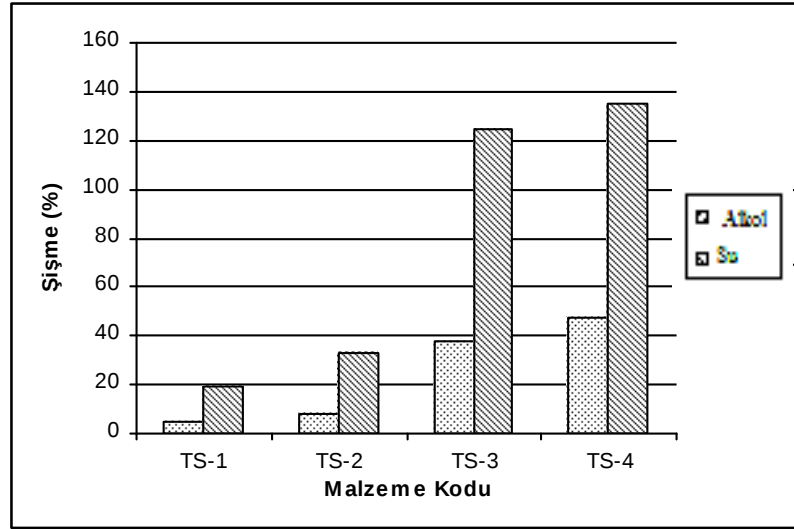
4.2.3. Polimer Örneklerinin Şişme Oranları

Polimer adsorban sentezinde belirlenen parametreler (monomer/dilüent oranı ve çapraz bağlayıcı/monomer oranı) sonuçta elde edilen adsorbanların suda ve organik çözücüler içindeki şişme oranlarını yakından etkilemektedir. Bu kısımda yapılan denemelerin ayrıntıları Bölüm 3.2.3.3'de verilmiştir. Polimerin şişme özellikleri, kolon uygulamalarında kullanılan önemli bir veridir. Sabit hacim içine sıkıştırılan dolgu

malzemesinin aşırı şişme özelliği taşıması uygulamada tıkanma gibi problemlere neden olmaktadır. Süspansiyon polimerizasyonu tekniği ile çapraz bağlı küresel malzeme sentezinde genel kural olarak, polimer karışımında dilüent ve lineer monomer miktarı arttıkça polimerin şişme oranı artmaktadır. Bu amaçla çalışma kapsamında kullanılan iki tip çözücü içinde (su ve etanol) sentezlenen adsorbanların şişme oranları belirlenmiştir.

4.2.3.1. Farklı Molekül Ağırlığına Sahip Çapraz Bağlayıcılar İle Sentezlenen Polimerin Alkol ve Su Ortamında Şişme Oranları

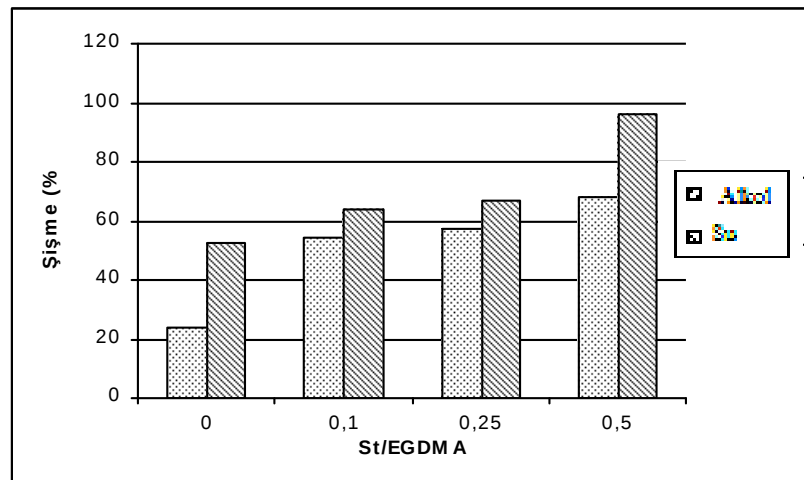
Çalışma kapsamında sentezlenen bütün polimer malzemelerin şişme oranları belirlenmiştir. Böylece üretim parametrelerinin sentezlenen adsorbanların şişme oranları üzerine etkisi incelenmiştir. Çalışmanın ilk aşamasında farklı molekül ağırlığına sahip çapraz bağlayıcılar kullanılarak polimer sentezlenmiştir. Bu grup malzemeler sırasıyla TS-1 (198), TS-2 (330), TS-3 (550) ve TS-4 (700) kodlu malzemelerdir. Bu malzemeler, artan molekül ağırlığına sahip çapraz bağlayıcılar ve sabit stiren/çapraz bağlayıcı (1:4) oranında ve sabit monomer porojen (1:2) oranında sentezlenmiştir. Bu malzemelerin su ve etanol içindeki şişme oranları Şekil 4.1’de verilmiştir. Şekilden görüleceği üzere çapraz bağlayıcının molekül ağırlığı arttıkça şişme oranı her iki çözücü için artmaktadır. Ayrıca etanol içindeki şişme oranı su içindeki şişme oranından daha fazla bulunmuştur. Sonuç olarak su içinde polimerlerin şişme oranı %4,8 ile %47,1 oranında değişmektedir. Polimerlerin etanol içindeki şişme oranları sudakinden daha fazla olup %19,0 ile %135,3 arasında değişmektedir.



Şekil 4.1. Polimer molekül ağırlığının şişme oranı üzerine etkisi

4.2.3.2. Monomer/Çapraz Bağlayıcı Oranının Alkolde ve Su İçinde Şişme Oranı

İleriki aşamalarda ayrıntılı bir şekilde açıklanacağı üzere, sentezlenen adsorbanlarda en iyi performans gösteren EGDMA olduğu için çalışmanın ilerleyen bölümlerinde çapraz bağlayıcı olarak bu monomer seçilmiştir. Çalışmanın bunda sonraki aşamasında monomer/çapraz bağlayıcı oranın polimerlerin şişme özellikleri üzerine etkisi incelenmiştir. Çalışma kapsamında Stiren/EGDMA oranı sırasıyla 0, 0,10, 0,25 ve 0,50 olacak şekilde değiştirilmiştir. Sonuçta elde edilen polimerlerin su ve alkol içindeki şişme oranları Şekil 4.2’de verilmektedir.

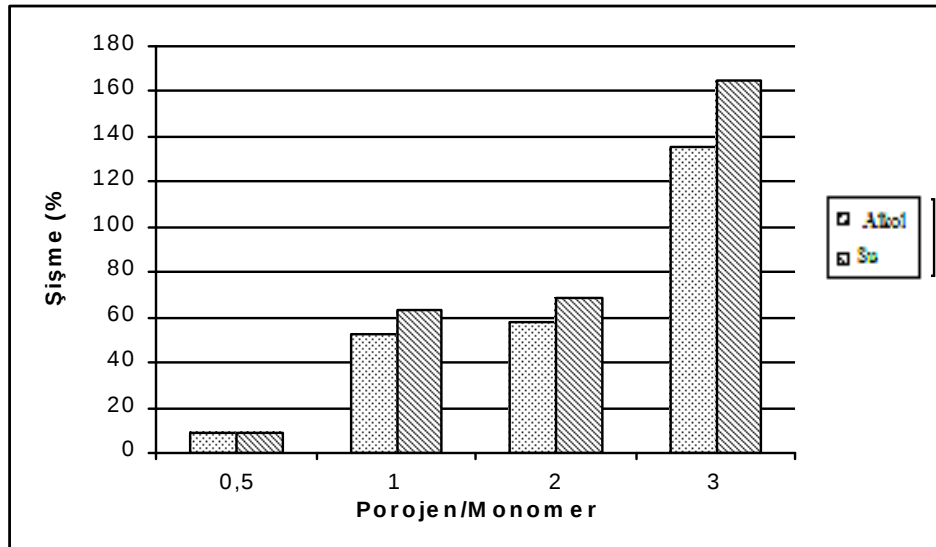


Şekil 4.2. Stiren/EGDMA oranına bağlı olarak polimer şişme Oranlarının değişimi

Şekilde görüldüğü üzere polimer yapısındaki stiren oranı arttıkça polimerin su ve metanol içindeki şişme oranı artmaktadır.

4.2.3.3. Polimerlerin Şişme Oranı Üzerine Dilüent/Monomer Oranının Etkisi

Sentez aşamasının son bölümünde polimer adsorban performansı üzerine porojen/monomer oranı incelenmiştir. İkinci aşamada belirlenen optimum Stiren/EGDMA oranı olan 1:4 temel alınarak 0,5; 1,0; 2,0 ve 3,0 porojen/monomer oranında adsorban malzemeler sentezlenmiştir. Bu malzemelerin metanol ve su içindeki şişme oranları belirlenerek sonuçlar Şekil 4.3’de verilmiştir.



Şekil 4.3. Farklı porojen/monomer oranında sentezlenen adsorbanların su ve metanol içinde şişme oranları.

Şekil 4.3’den görüleceği üzere polimer yapısındaki stiren miktarı arttıkça polimerin su ve metanol içindeki şişme oranı artmaktadır.

4.3. Polimerik Malzemelerin Test Edilmesi

Önceki bölümlerde açıklandığı üzere çalışma kapsamında sentez aşaması ve test aşaması eş zamanlı yürütülmüştür. Farklı parametrelerde sentezlenen adsorban malzemeler daha sonra kesikli model sistemlerde denerek adsorpsiyon kapasiteleri belirlenerek bir sonraki sentez aşaması şekillendirilmiştir.

4.3.1. Polimerik Malzemelerin Adsorpsiyon Kapasiteleri

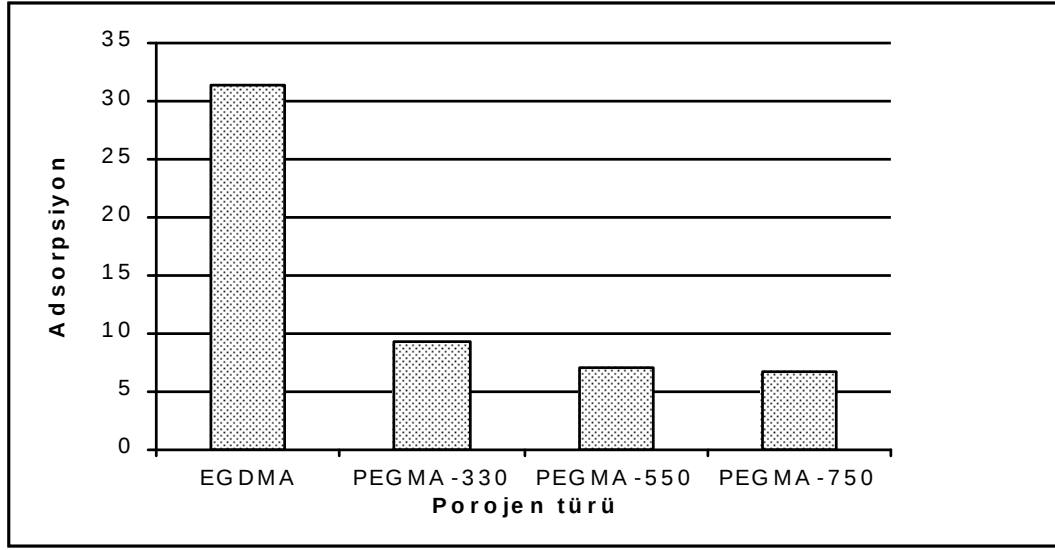
Çalışmanın sentez aşamasında öncelikle farklı sabit stiren oranında farklı molekül ağırlığına sahip çapraz bağlayıcılar kullanılmıştır. Böylece çapraz bağlayıcının molekül ağırlığı ile adsorbsiyon kapasitesi arasındaki ilişki belirlenmiştir. Bu amaçla TS-1, TS-2 TS-3 ve TS-4 numaralı malzemeler sentezlenmiştir. Bu malzemelerin bileşimi ile ilgili bilgi Tablo 4.2.'de verilmektedir. Bu grup denemeden elde edilen en iyi çapraz bağlayıcı belirlendikten sonra katı monomeri optimize edilmiştir. Bu amaçla sabit çapraz bağlayıcı miktarına karşı artan oranlarda stiren eklenerek malzeme sentezlenmiştir. Sentezlenen bu adsorbanlar test edildikten sonra son aşamada porojen miktarı optimize edilmiştir. Bu amaçla ikinci aşamada belirlenen optimum monomer/çapraz bağlayıcı oranına artan miktarlarda porojen eklenerek sentezlenen adsorbanların adsorpsiyon kapasiteleri incelenmiştir. Çalışma kapsamında sentezlenen adsorbanlar ve bunlara ait adsorpsiyon kapasiteleri aşağıdaki tabloda verilmektedir.

Tablo 4.2. Polimerik Malzemelerin Fenol Adsorpsiyon Kapasiteleri

Polimer No	Çapraz Bağlayıcı	St/Çapraz Bağlayıcı	Monomer/ Porojen	Adsorpsiyon kapasitesi (%)
TS-1	EGDMA	1:4	1:2	31,41±0,1
TS-2	PEGMA (330)	1:4	1:2	9,28±0,36
TS-3	PEGMA (550)	1:4	1:2	7,04±0,14
TS-4	PEGMA (770)	1:4	1:2	6,81±0,12
TS-5	EGDMA	0	1:2	20,28±0,46
TS-6	EGDMA	0,1:1	1:2	24,96±0,09
TS-7	EGDMA	0,25:1	1:2	27,06±0,9
TS-8	EGDMA	0,5:1	1:2	28,3±0,35
TS-9	EGDMA	0	1:2	13,62±0,32
TS-10	EGDMA	0,1:1	1,1:2	16,4±2,53
TS-11	EGDMA	0,25:1	1,25:2	21,63±1,07
TS-12	EGDMA	0,5:1	1,5:2	16,62±1,05
TS-13	EGDMA	0,25:1	5:2	19,49±5,08
TS-14	EGDMA	0,25:1	2,5:2	26,15±0,69
TS-15	EGDMA	0,25:1	1,25:2	27,72±0,98
TS-16	EGDMA	0,25:1	0,83:2	21,37±2,36

4.3.1.1. Polimerik Malzemelerin Fenol Adsorpsiyon Kapasitelerine Çapraz Bağlayıcı Molekül Ağırlığının Etkisi

Önceki bölümde değinildiği üzere sentez aşamasında, adsorban malzemelerin performansları üzerine etkisi incelenmiştir. Şekil 4.4’de adsorban malzemelerin performansları üzerine çapraz bağlayıcı molekül ağırlığının etkisi verilmektedir. Grafikten açıkça görüldüğü üzere EGDMA/Stiren kullanılarak hazırlanan adsorban malzemenin kesikli sistemlerde diğer oligometrik çapraz bağlayıcılara göre 3 kat daha yüksek performans göstermektedir.

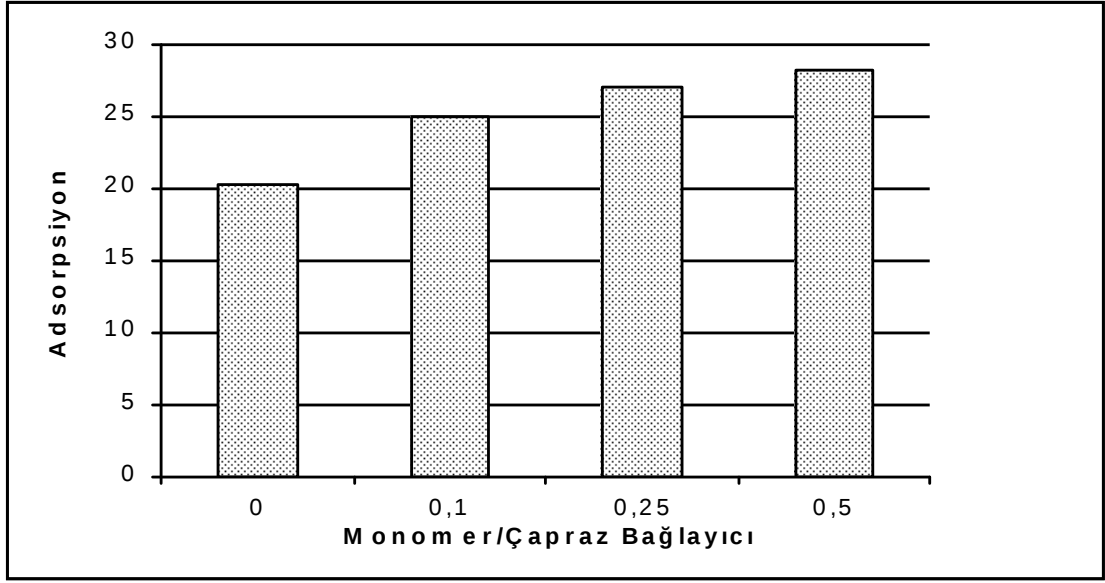


Şekil 4.4. Farklı çapraz bağlayıcı moleküllerin fenol adsorpsiyon kapasitesine etkisi

Çalışmanın bu aşamasından sonra hidrofobik katkı monomerinin adsorpsiyon kapasitesi üzerine etkisi incelenmiştir. Şekil 4.4.'de görüleceği üzere EGDMA ile sentezlenen adsorbanlar daha iyi performans göstermiştir. Bu nedenle çalışmanın bundan sonraki aşamalarında çapraz bağlayıcı olarak EGDMA kullanılmıştır.

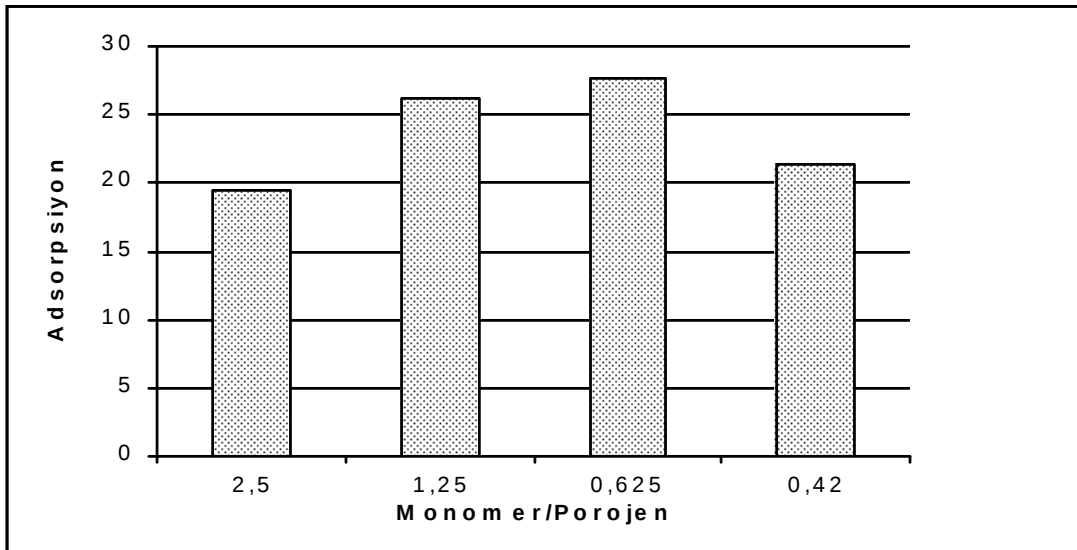
4.3.1.2 Polimerik Malzemelerin Fenol Adsorpsiyon Kapasitelerine St/EGDMA Oranının Etkisi

Çalışmanın önceki aşamasında çapraz bağlayıcı optimize edildikten sonra polimer yapısına eklenen hidrofobik katkı monomeri optimize edilmiştir. Bu amaçla sabit EGDMA ve porojen miktarına artan oranlarda stiren eklenmiştir. Elde edilen polimerik adsorbanlar yıkama işleminden sonra yukarıda açıklandığı üzere kesikli sistemlerde test edilmiştir. Bu grup deneme ile üretilen adsorban malzemelere ait adsorpsiyon verileri Şekil 4.5'de verilmektedir.



Şekil 4.5 Polimerlerin adsorpsiyon kapasitesi üzerine Monomer/Çapraz bağlayıcı oranının etkisi

Şekil 4.5’den görüleceği üzere polimer bileşiminde stiren oranı arttıkça polimerin kesikli sistemde fenol adsorbsiyon kapasitesi artmaktadır. Buna paralel olarak polimerin şişme oranı da artmaktadır. Şişme oranının artması, malzemenin kolon dolgusu olarak kullanımını sınırlamaktadır. Bu nedenlerle bu çalışma sonucunda monomer/çapraz bağlayıcı oranı 0,25 değeri optimum olarak kabul edilmiş olup dilüent oranının optimizasyon aşamasına geçilmiştir.



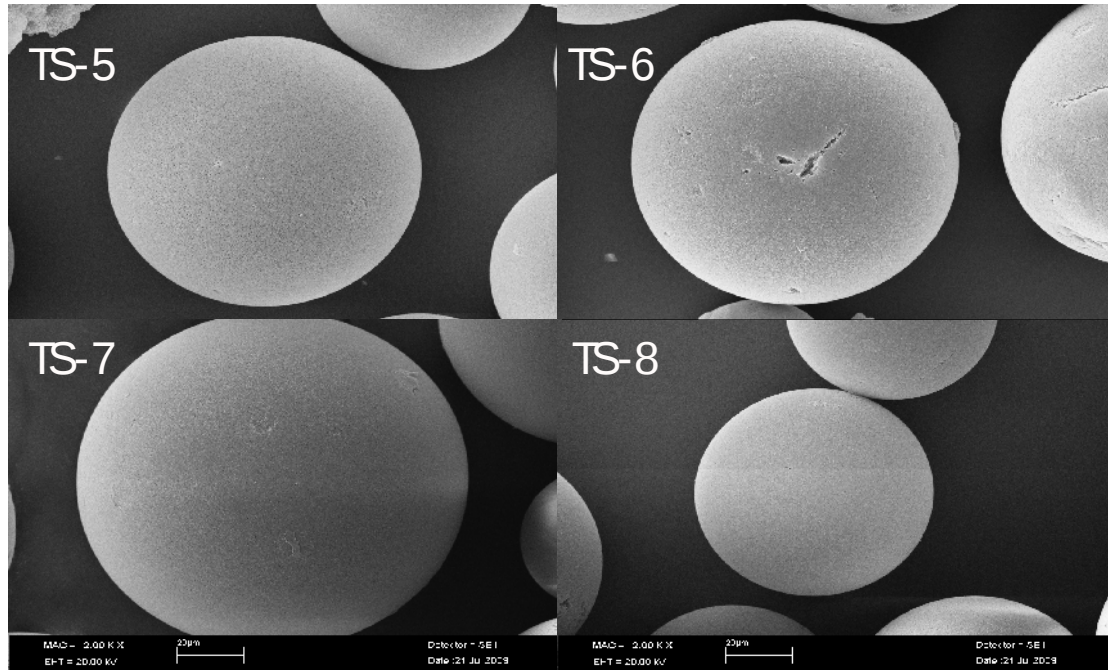
Şekil 4.6. Farklı monomer/ porojen oranlarının fenol adsorpsiyon kapasitesine etkisi

Şekil 4.6.'dan açıkça görüleceği üzere monomer/porojen oranı optimum 0,625 değerindedir. Önceki bölümlerde değinildiği üzere porojen miktarının artması genel olarak polimer malzemelerin su ve organik çözücülerdeki şişme oranlarını arttırmaktadır. Çalışmanın kolon aşamasında kullanılmak üzere sentezlenecek malzemelerde monomer/porojen oranı 1,25 olarak seçilmiştir.

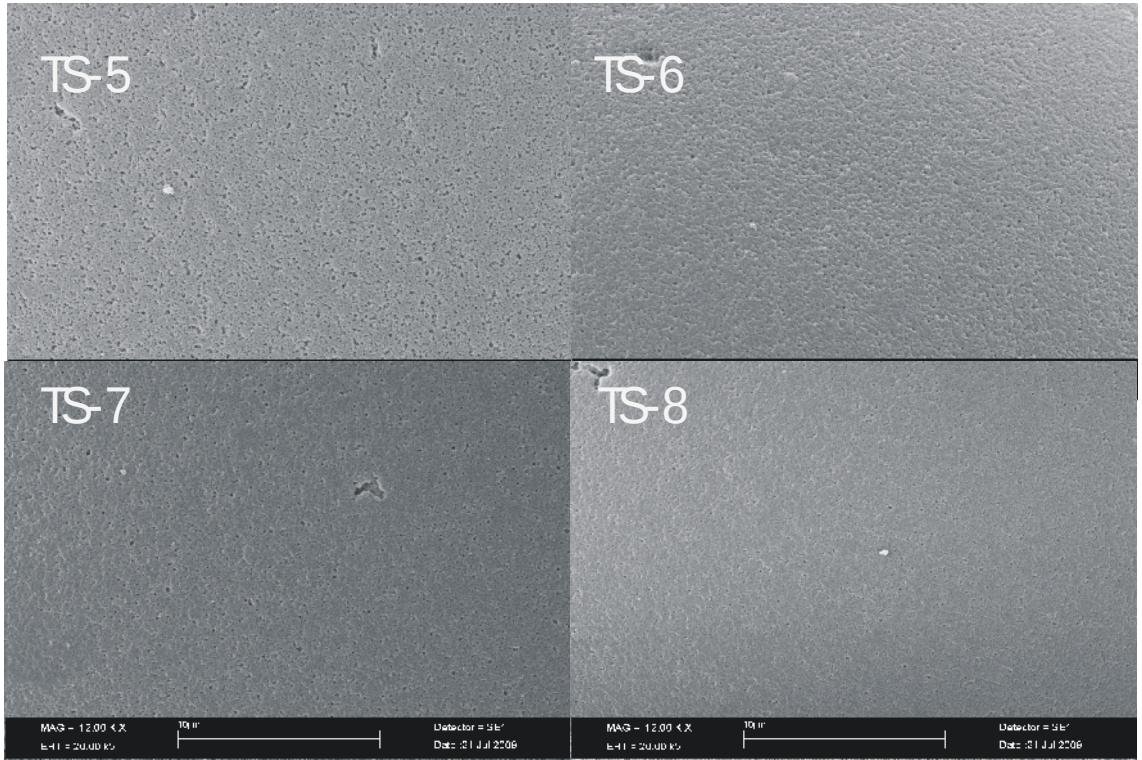
Sonuç olarak çalışmanın son aşamasında adsorpsiyon işleminde TS-14 kodlu malzemenin kullanılmasına karar verilmiştir.

4.3.1.3. Polimer Örneklerinin SEM Görüntüleri

Çalışma kapsamında sentezlenen adsorban malzemelerin boy dağılımlarının hesaplamasında ve yüzey yapısının incelenmesinde Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) kullanılmıştır. Çalışma kapsamında üretilen TS-2, TS-3 ve TS-4 haricindeki tüm materyallerin SEM görüntüleri alınmıştır. Yukarıda kodu verilen denemelerde elde edilen adsorban malzemeler kuru haldeyken bloklaşmış halde olduğu için SEM görüntüleri alınamamıştır. Şekil 4.7. ve Şekil 4.8. de seçilmiş olan adsorbanlara ait genel ve yüzey SEM görüntüleri verilmektedir.

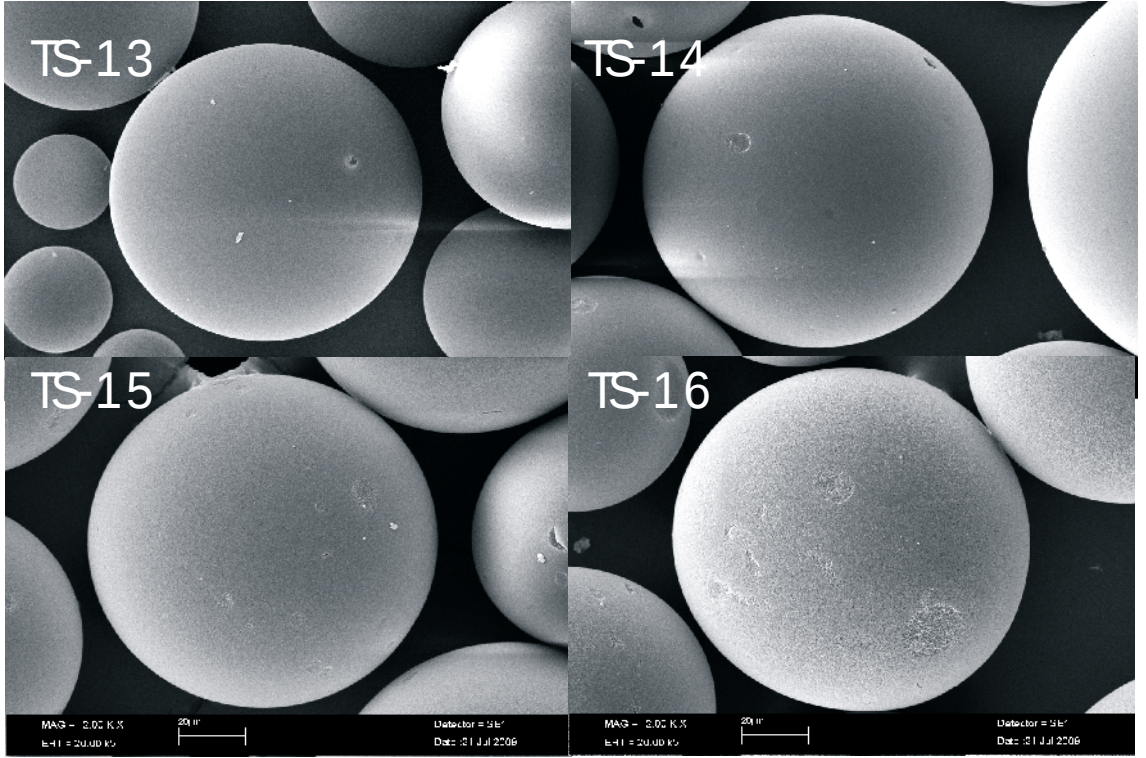


Şekil 4.7. Farklı monomer/çapraz bağlayıcı oranlarında sentezlenen adsorbanların genel görüntüleri (büyüme oranı 2000X)

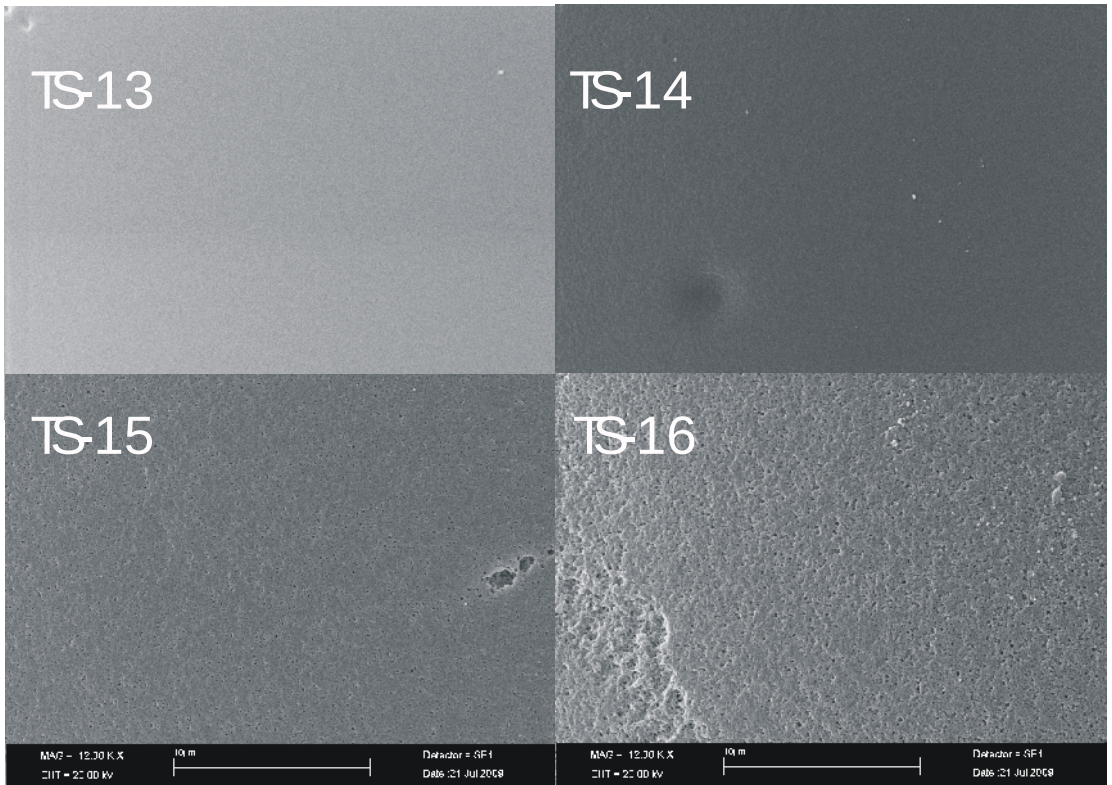


Şekil 4.8. Farklı monomer/çapraz bağlayıcı oranlarında sentezlenen adsorbanların yüzey görüntüleri (büyüme oranı 12.000X)

Genel olarak polimer bileşiminde çapraz bağlayıcı oranı arttıkça polimer gözenekliliği artmaktadır. Buna ters şekilde bileşimde doğrusal fraksiyonu oluşturan bileşen arttıkça polimer gözenekliliği azalmaktadır. Yukarıda verilen Şekil 4.8.'da polimer yapısındaki porojen oranı TS-5 den TS-8'e doğru azalmaktadır. Şekilden de açıkça görüleceği üzere polimer yüzey gözenek yapısında belirgin bir azalma söz konusudur.



Şekil 4.9. Farklı monomer/çapraz bağlayıcı oranlarında sentezlenen adsorbanların genel görüntüleri (Büyüme oranı 2000X)

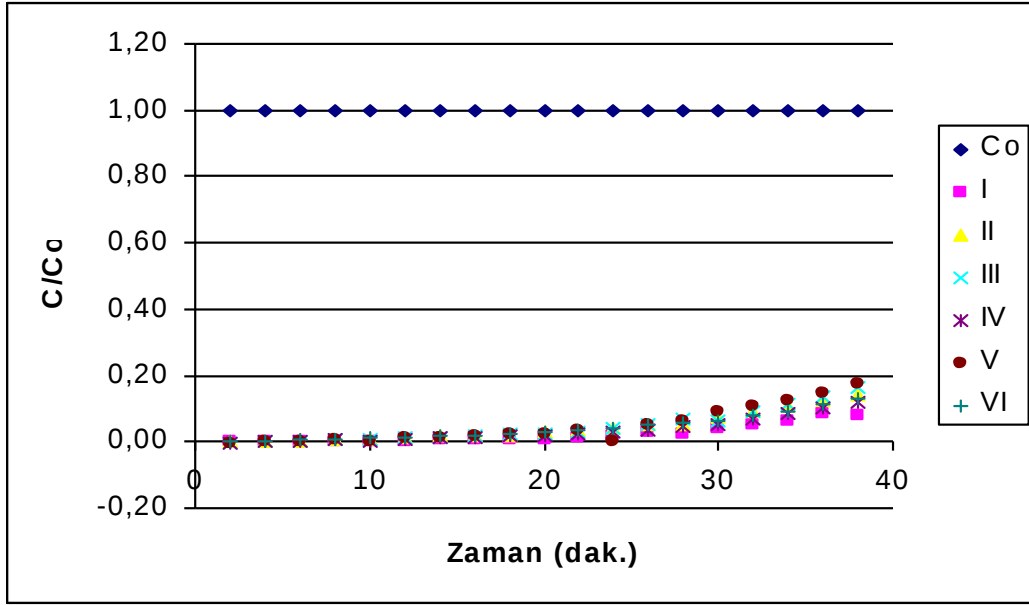


Şekil 4.10. Farklı monomer/porojen oranlarında sentezlenen adsorbanların yüzey görüntüleri (Büyüme oranı 12.000X)

Malzeme optimizasyon aşamasında monomer/porojen oranı da optimize edilmiştir. Genel olarak polimer sentez aşamasında reçetede yer alan porojen (Tolüen) oranı arttıkça sentezlenen adsorban malzemenin gözenekliliği artmaktadır. Şekil 4.10'da gösterildiği üzere reçete yapısındaki porojen oranı arttıkça polimerin gözenekliliği de artmaktadır.

4.3.2. Polimerik Malzemelerin Kolon Denemeleri ve Tekrar Kullanılabilirliği

Çalışmanın bu bölümünde sentez ve test aşamaları sonucunda belirlenen TS-14 kodlu adsorbanın kolon uygulamaları gerçekleştirilmiştir. Kolon uygulamalarının ayrıntıları Bölüm 3.2.4.4'de verilmiştir. Bu bölümde ayrıntılı olarak açıklandığı üzere sentezlenen ve temizlenen adsorban malzemeler cam kolona doldurulmuştur. Daha sonra hazırlanan 80 mL hacmindeki siyah havuç suyu kolona 2 mL/dk. akış hızında kolona şırınga pompa aracılığıyla uygulanmıştır. Aynı zamanda kolon çıkışından 2 dakika aralıklarla örnekleme yapılarak kolon çıkış konsantrasyonu takip edilmiştir. Sabit konsantrasyonda yapılan beslemeye karşı kolon çıkış konsantrasyonu zamana bağlı olarak grafiğe geçirilerek Şekil 4.11'de verilmektedir. Çalışmanın bu bölümünde kolonun tekrar kullanılabilirliği de çalışılmıştır. Bu amaçla kolon Bölüm 3.2.4.4' de belirtildiği gibi rejenere edilerek altı kez kullanılmıştır. Giriş konsantrasyonuna karşı çıkış konsantrasyonlarının zamanla değişimi Şekil 4.11'de verilmektedir.



Şekil 4.11. Kolon adsorpsiyon denemeleri ve tekrar kullanılabilirliği

4.3.3. Siyah Havuç Antosiyaninlerinin Geri Kazanımı ve Kurutulması

Kolonun her kullanımdan sonra metanol kullanılarak kolonda bulunan antosiyaninler geri kazanılmıştır. Bu amaçla 20 mL hacminde metanol 1,0 mL/dk akış hızında kolondan geçirilerek kolona tutunmuş olan antosiyaninler geri kazanılmıştır. Daha sonra metanol belirli oranda çözünür nişasta ile karıştırılmıştır. Metanol nişasta karışımı vakum evaporatör kullanılarak kurutulmuştur. Kurutma işleminden sonra antosiyaninler nişasta üzerine yüklenerek toz şeklinde elde edilmiştir. Çalışma kapsamında 1 L kırmızı havuç suyundan 3,01 g renkli bileşen elde edilmiştir.

5. BÖLÜM

SONUÇ VE YORUM

Yapılan çalışmada klasik süspansiyon polimerizasyonu ile polimerik adsorbanlar sentezlenmiş ve bu adsorbanlar kullanılarak siyah havuç sularından renkli bileşenlerin adsorpsiyon yoluyla izolasyonu gerçekleştirilmiştir. Çalışma kapsamında dört farklı çapraz bağlayıcı denenmiştir. Polimerik adsorban yapısında katkı monomeri olarak stiren kullanılmıştır. Ayrıca monomer fazda tolüen gözenekli yapıyı oluşturan porojen olarak kullanılmıştır. Çalışma kapsamında sentezlenen adsorbanlar çeşitli özellikleri bakımından karakterize edilerek tanımlanmışlardır. Böylece en iyi özellikleri sağlayan sentez şartları belirlenmiştir. Daha sonra bu şartlarda sentezlenen adsorban malzemeler kullanılarak kolon sistemlerinde siyah havuçtan antosiyanin renk maddelerinin izolasyonu gerçekleştirilmiştir. Çalışmanın genel aşamaları ve bu aşamalarda elde edilen sonuçlar aşağıda maddeler halinde verilmektedir.

1. Çapraz bağlayıcı türünün belirlenmesi

Çalışma kapsamında dört farklı çapraz bağlayıcı denenmiştir. Bunlar sırasıyla EGDMA, PEGMA-330, PEGMA-550 ve PEGMA-700'dir. Bu çapraz bağlayıcılar kullanılarak sabit monomer/çapraz bağlayıcı ve sabit monomer/dilüent oranlarında adsorbanlar hazırlanarak test edilmiştir. Bu grup denemelerde en iyi sonucu EGDMA vermiştir.

2. Monomer/Çapraz bağlayıcı oranının belirlenmesi

Tez kapsamında ikinci aşamada monomer/çapraz bağlayıcı oranı (Stiren/EGDMA) optimize edilmiştir. Yapılan denemeler sonucunda EGDMA yapısındaki stiren oranı arttıkça adsorban malzemenin adsorpsiyon kapasitesi artmaktadır. Ancak bununla beraber şişme oranı da arttığı için bu aşamada 0,25 monomer/çapraz bağlayıcı oranı seçilmiştir.

3. Monomer/porojen oranının belirlenmesi

Çalışmanın üçüncü aşamasında sabit monomere artan oranda porojen (toluen) eklenerek adsorpsiyon kapasiteleri belirlenmiştir. Bu aşamada monomer/porojen oranı 1,25 ve 0,625 optimum olarak belirlenmiştir. Ancak sentez aşamasında monomer karışımı içindeki porojen miktarının artması malzemenin şişme oranını arttırmakta aynı zamanda adsorbanın sentez sonrası temizlenmesini güçleştirmektedir. Bu nedenle 1,25'lik oran bundan sonraki aşamalar için kullanılmıştır.

4. Şişme oranları

Çalışma kapsamında sentez aşamasında uygulanan üretim parametrelerinin adsorban malzemelerinin fiziksel özellikleri üzerine etkisi incelenmiştir. Bunlar şişme oranı ve yüzey özellikleridir. Daha önceki bölümlerde değinildiği üzere şişme oranı özellikle dolgu kolon uygulamalarında oldukça önemli bir parametredir. Bu amaçla öncelikle çapraz bağlayıcı molekül ağırlığı ile şişme oranı arasındaki korelasyon istatistiksel olarak incelenmiştir. Çapraz bağlayıcı molekül ağırlığı ile şişme oranı ($p < 0.05$), doğrusal regresyon analiz ile analiz edildiğinde hem su için hem alkol için $r = 0.9200$ olarak bulunmuştur. Benzer şekilde sentez sırasında Stiren/EGDMA oranının şişme üzerine etkisi doğrusal regresyon yöntemi ile analiz edildiğinde, şişme oranının monomer/çapraz bağlayıcı oranı ile yüksek korelasyona sahip olduğu görülmüştür. Alkol ve su ortamında elde edilen korelasyon katsayıları sırasıyla 0,9074 ve 0,7201 olarak belirlenmiştir. Son olarak değişen porojen/monomer oranlarının şişme oranları üzerine etkisi incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar ($p < 0.05$) doğrusal regresyon analiz edildiğinde belirlenen regresyon katsayıları su ve alkol için sırasıyla 0,8892 ve 0,8843'dür.

5. Adsorpsiyon kapasiteleri

Yukarıda açıklanan sentez parametrelerinde hazırlanan adsorbanların adsorpsiyon kapasiteleri, fenol kullanılarak hazırlanan kesikli model sistirenemlerde denenerek belirlenmiştir. Bu amaçla öncelikle çapraz bağlayıcı molekül ağırlığının fenol adsorpsiyonu üzerine yapılan incelemede EGDMA ile hazırlanan adsorbanın %31 düzeyinde fenolü adsorbladığı görülmüştür. Stiren/EGDMA oranının fenol adsorpsiyonu üzerine etkisi incelendiğinde istatistiksel olarak ($p < 0.05$) önemli olduğu

belirlenmiştir. Yapılan doğrusal renresyon analizinde korelasyon katsayısı $r = 0,7818$ olarak bulunmuştur. Son olarak yapılan monomer/dilüent oranı denemelerinde fenol adsorpsiyonu üzerine monomer/dilüent oranının ($p < 0.05$) istirenatiksel olarak önemli olduğu belirlenmiş olup yapılan doğrusal regresyon analizi sonucu regresyon katsayısı $r = 0.5753$ olarak belirlenmiştir. Denemeler sonucunda TS-14 kodlu adsorban malzeme kolon uygulamaları için seçilmiştir.

Sonuç olarak sunulan çalışmada elde edilen çıkarımlar aşağıda maddeler halinde sıralanmaktadır.

- Antosiyanin içeriği yüksek olan bitkisel gıda ve gıda endüstriyel atıklarında doğal renlendirici üretimi konusunda birçok çalışma bulunmaktadır [1]. Bu çalışmalarda kullanılan teknikler arasında, belirlenen kaynağın konsantrasyonunun üretilmesi, kaynaktan organik çözücü ile ekstirenakte edilmesi veya süperkritik akış kan ekstraksiyonu gibi teknikler kullanılmaktadır. Sunulan tezde bu yöntemlere alternatif, uygulaması basit bir teknik önerilmektedir. Ayrıca hazırladığımız labaratuar ölçekli sistirenemde başarı ile uygulanmıştır.
- Genel yöntemlerde elde edilen konsantrat sıvı haldedir. Ayrıca konsantrat içinde antosiyaninler yanında organik asitler, şekerler ve diğer bileşenleri içermektedir. Bizim geliştirdiğimiz adsorbsiyon kolonunda suda çözünürlüğü yüksek olan şeker ve organik asitler kolona tutunmamaktadır. Böylece elde edilen ürün antosiyaninler açısından daha zengin olmaktadır.
- Kolon uygulaması sonrasında 80 mL hacmindeki siyah havuç suyu sonuçta 20 mL hacimde metanol fazına alınmaktadır. Böylece renk maddeleri 4 kat konsantre edilerek daha sonra işlenecek olan ürün miktarı azalmaktadır.
- Diğer tekniklerde genelde üründen gelen veya ekstraksiyon çözücüsüne eklenen su bulunmaktadır. Suyun ekstirenaktan uzaklaştırılması genelde problem olamakta ve toz ürün üretiminde evaporasyon süresini uzatmaktadır. Geliştirdiğimiz Katı Faz Ekstraksiyon sistirenemiyle kolondan elüsyonla alınan ürün içinde çok az miktarda su bulunduğu için kurutma aşaması düşük sıcaklıklarda kısa süre içinde yapılabilir.

KAYNAKLAR

1. Uyan, S. E., Siyah havuç (*Daucus carota* L.) Antosiyanin Ekstraktının Püskürtmeli Kurutucu Kullanılarak Mikroenkapsülasyonu, Doktora Tezi, Ege Üniversitesi, İzmir, 2004.
2. Uçar, M., Nitrofenollerin Alkali Blue 6B Takılı Polimerik Mikroküreler Kullanılarak Sulu Ortamdan Uzaklaştırılması. Ankara Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri, Ankara, 2003.
3. Jackman, R.L., Yada R.Y., Tung, M.A. and Speers, R.A., Anthocyanins as Food Colorants- A Review, Journal of Food Biochem., 11: 201-247p, 1987.
4. Uysal, V., Kara Havuçtaki Renk Maddelerinin (Antosiyaninlerin) Ekstraksiyonu ve Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Ege Üniversitesi, İzmir, 2001.
5. Metivier, R.P., Francis, F.J. and Clydesdale, F.M., Journal of Food Science, 45:1099-1100, 1980.
6. Galip, F., Böğürtlen (*Rubus* sp.) Meyvesinin Karbondioksit ile Süper Kritik Ekstraksiyonundan Doğal Boyar Madde Eldesi ve Uygulanabilirliği, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Ankara, 2007.
7. Şener, A., ve Arısoy, K., Katı Faz Ekstraksiyonu, Ekoloji, 12, 16-20, 1994.
8. Altuğ, T., Gıda Katkı Maddeleri, s.175-201, Ege Üniversitesi, İzmir, 2001.
9. Kırca, A., Siyah Havuç Antosiyaninlerinin Bazı Meyve Ürünlerinde Isıl Stabilitesi. Doktora Tezi, Ankara Üniversitesi, Ankara, 2004.
10. Saldamlı, İ., Gıda Kimyası. S. 485-492, Hacettepe Üniversitesi, Ankara, 2005.
11. Karaali, A., ve Özçelik, B., Gıda Katkısı Olarak Doğal ve Sentetik Boyalar. Gıda, 18(6), 389-396, 1993.

12. TGKY, 2002. Türk Gıda Kodeksi Yönetmeliği. T.C. Resmi Gazete. 25 Ağustos 2002. Sayı:24857, Ankara.
13. CAC, Codex Class Names and the International Numbering System for Food Additives. Rome 4-6, 1989.
14. Gülbaran, E., Kimya Mühendisliği Unit Operasyonları Kütle İletimi ve Uygulamaları, İTÜ Mühendislik Mimarlık Fakültesi Yayınları, 137, İstanbul, 1981.
15. Banchero, J.T., and Badger W.L., Kimya Mühendisliğine Giriş (Çataltaş, İ.), İnkılap Yayınevi, İstanbul, 1986.
16. Yavuz, O., Aksoy, A., Örnek Hazırlamada Katı Faz Ekstraksiyon Metodu, Fırat Üniversitesi Sağlık Bilimleri Dergisi, 20(3), 259-269, 2006.
17. Güvenç, A., Oleyil Oleatın Süperkritik CO₂ Ortamında Enzimatik Üretimi, Bilimsel Araştırma Projesi Kesin Raporu, Ankara Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri, Ankara, 2004.
18. Şensoy, N. D., Adaçayı (*Salvia officinalis*) Yapraklarından Süperkritik Karbondioksit Ekstraksiyonu ile Doğal Antioksidan Eldesi ve Tayini, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Ankara, 2007.
19. Çalımlı, A., Kayısı ve Vişne Suyu Üretimindeki Atıkların Değerlendirilmesi, Ankara Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri, Ankara, 2003.
20. Bülbül, Y., Kireç Koagülasyon Yöntemi Kullanılarak Elde Edilen Proses Sularının Hazırlanması Sonucu Ortaya Çıkan Atık Çamurun Bazı Boyar Maddelerin Adsorbsiyonunda Kullanılması, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi, Adana, 2005.
21. Demircan, Z., Adsorbsiyon Kolonlarında “Break-Through” Eğrilerinin Sayısal Çözüm Teknikleri İle Tahmin Edilmesi. Manyetik Olarak Stabilize Edilmiş Akışkan Yataklardaki Uygulamalar ve Deneysel Veriler İle Karşılaştırılması:

- Ağır Metal İyonlarının Sorbsiyonu, Doktora Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Ankara, 2001.
22. Kertmen, M., Fabrika Atıklarının Neden Olduğu Boyar Madde Kirliliklerinin Biyolojik Adsorbent Kullanılarak Sulu Ortamdan Adsorbsiyon Tekniği İle Uzaklaştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Kahramanmaraş, 2006.
23. Gökmen, V., Ataç, B., ve Serpen, A., Adsorption of Maillard Reaction Products, From Aqueous Solutions and Sugar Syrups using Adsorbent Resin. *Journal of Food Engineering*, 82, 342-350, 2007.
24. Sarıkaya Y., Fizikokimya, s.633-659, Ankara Üniversitesi, Ankara, 1993.
25. Anonymous. Food colours. *Food Technology*, 40 (7), 49-56, 1986.
26. Bacon, By J. S. D., McDonald I.R., Knight, A. H., The Development of Invertase Activity in Slices of the Root of Beta Vulgaris L. Washed Under Aseptic Conditions, *Biochem. J.* 94,175, 1965.
27. Sarıoğlu, K., Synthesis of Octadecyl Acrylate-Co-Ethylene Glycol Dimethacrylate Resin for Removal of Dark-Colored Compound from Apple Juice and Comparison with Polyvinylpyrrolidone (PVPP). *Eur Food Res. Technol* 225, 443-449, 2007.
28. Gökmen, V., and Serpen, A., Equilibrium and Kinetic Stirenudies on the Adsorption of Dark Colored Compounds From Apple Juice Using Adsorbent Resin. *Journal of Food Engineering* 53, 221-227, 2002.
29. Demirkan, İ., Kromotografik Gıda Analizlerinde Örnek Hazırlama Aşamasına Yönelik Ters Faz Polimerik Katı Faz Ekstraksiyon Malzemelerinin Geliştirilmesi ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi , Kayseri, 2007.

30. Escobar, M. P., Galindo, F. G., Wadsö L., Nájera, J. R., Sjöholm, I., Effect of Long-Term Stirenorage and Blanching Pre-Treatments on the Osmotic Dehydration Kinetics of Carrots (*Daucus carota* L.). Journal of Food Engineering, 81(2), 313-317, 2007.
31. Türker, N., Erdoğan, F., Effects of pH and Temperature of Extraction Medium on Effective Diffusion Coefficient of Antocyanin Pigments of Black Carrot (*Daucus carota* var. L.). Journal of Food Engineering, 76(4), 579-583, 2006.
32. Mert, H.H., Doğan, Y., Başlar, S., Doğal Boya Eldesinde Kullanılan Bazı Bitkiler, Ekoloji Çevre Dergisi 5, 14-17, 1992.
33. Şener, A., Arısoy, K., Katı Faz Ekstraksiyonu, Ekoloji, 12, 16-20, 1994.
34. İbrahim, M. A., Nissinen, A., Prozherina, N., Oksanen, E.J., Holopainen, J.K., The Influence of Exogenous Monoterpene Treatment And Elevated Temperature on Growth, Physiology, Chemical Content And Headspace Volatiles of Two Carrot Cultivars (*Daucus carota* L.). Environmental and Experimental Botany, 56 (1), 95- 107, 2006.
35. Türkkan, Esra., *Rhodotorula glutinis*'den Elde Edilen Karotenoidlerin Bazı Gıda Patojenleri Üzerine Antibakteriyal Etkisi, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi, Adana, 2007.
36. Kınalı, S., Bazı 4-(Sübstirenitüe Fenilazo)-3,5- Diasetamido-1H-Pirazol Türevlerinin Sentezi ve Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Ankara, 2007.
37. Rudrappa, T., Lakshmanan V., Singara, M., Neelwarne B., Purification and Characterization of an Intracellular Peroxidase from Genetically Transformed Roots Of Red Beet (*Beta Vulgaris* L.). Food Chemistry 105 (3): 1312-1320, 2007.
38. Kılıç, Ayben., Uçucu Yağ Elde Etme Yöntemleri. Bartın Orman Fakültesi Dergisi. 10(13), 37- 45, 2008.

39. Özcan, M., ve Akgül, A., Gıdalar İçin Doğal Renk Maddeleri. Gıda, 20(4), 209-213, 1995 .
40. Ravindra, P.V., and Narayan, M. S., Antioksidant Activity of The Anthocyanin From Carrot (*Daucus carota* L.) Callus Culture. Journal of Food Sciences and Nutrition 54(5), 349 – 355, 2003.

EKLER

Ek-1. Piyasada Yaygın Olarak Kullanılan Organik Doğal Renklendiriciler [4, 23].

Renklendirici	Elde Edildiği Kaynak	Renk Tonu	Bulunduğu Form	Çözünürlük
Anatto	Bixa orellana L. Ağacının tohumlarından ekstrakte edilir	Turuncu-sarı	Toz	Yağda çözünür
Antosiyaninler	Meyve ve sebzelerin sülfittenmiş su, asitlendirilmiş su, karbondioksit, metanol veya etanol ile ekstraksiyonu ile antosiyaninleri elde edilir.	Mavi-mor-kırmızı	Sıvı / Toz	Suda çözünür
β – Apo 8 ¹ karotenol	Karotenoid sınıfından bir renklendiricidir.	Koyu menekşe	Kristal / Toz	Suda çözünmez, etanol ve kloroformda iyi derecede çözünür. Bitkisel yağlarda oldukça az çözünür.
β – Apo 8 ¹ - karotenoik asit etil esteri	Karotenoid sınıfından bir renklendiricidir.	Kırmızı menekşe	Kristal / Toz	Suda çözünmez. Etanolde ve bitkisel yağlarda oldukça az miktarda çözünür. Kloroformda iyi derecede çözünür.
Bitkisel Karbon	Bitkisel hammaddenin karbonizasyonu sonucu elde edilir.	Siyah	Toz	Suda ve organik çözücülerde çözünmez.
Sade Karamel	Karbonhidratların yüksek sıcaklıklarda ısıtılması yolu ile meydana gelen karamelizasyon ile elde edilir	Koyu kahverengi - siyah	Sıvı / Toz	Suda çözünür.

Amonyum Karamel	Ortamda amonyum hidroksit ,amonyum karbonat, amonyum hidrojen karbonat ve amonyum fosfat gibi amonyum bileşikleri varlığında karbonhidratların kontrollü ısıl işlemiyle elde edilirler.	Koyu kahverengi - siyah	Sıvı / Toz	Suda çözünür
Sülfite – Amonyum Karamel	Karbonhidratların sülfite ve amonyum bileşikleri varlığında kontrollü ısıl işlemiyle elde edilirler.	Koyu kahverengi - siyah	Sıvı / Toz	Suda çözünür
Karotenler	Havuç, palm yağı gibi karoten içeren farklı bitkisel kaynaklardan ve yenilebilir yağlardan çözgen ekstraksiyonu yöntemi ile elde edilirler	Turuncu	Toz	Suda çözünmez. Yağda çözünürler.
Kantaksantin	Karotenoid sınıfından bir renklendiricidir.	Koyu menekşe	Kristal / Toz	Suda ve etanolde çözünmez. Bitkisel yağlarda çözünürlüğü oldukça azdır. Kloroformda oldukça iyi çözünmektedir.
Klorofiller	Çimen, ısırgan otu gibi yeşil bitkilerden çözgen ekstraksiyonu ile elde edilirler.	Zeytin yeşilinden koyu yeşile kadar farklı tonlarda renk elde edilir	Toz	Suda çözünmezler. Yağ, etanol, eter, kloroform ve benzende çözünürler.
Koşinal	Koşinalin sıvı – alkolik ekstraktından alkolün uzaklaştırılması ile elde edilir	Koyu kırmızı	Sıvı	Suda çözünür.
Kurkumin	Hint safranının aktif bileşimini oluşturan doğal bir kaynaktır.	Turuncu-sarı	Toz	Su ve asitte çözünmez. Etanol, yağ ve asetik asitte çözünür.

Likopen	Kırmızı domatesteki bazı bileşenlerin çözgenle ekstraksiyonu ile elde edilir.	Koyu kırmızı	Sıvı	Yağda ve suda çözünür.
Lutein	Karotenoid sınıfından bir renklendiricidir.	Sarı	Toz	Suda çözünmez. Yağda çözünür.
Pancar Kökü Kırmızısı	Kırmızı pancar köklerinden pres suyu olarak veya parçalanmış pancar köklerinin sıvı ekstraksiyonu ile elde edilir.	Kırmızı	Sıvı/Toz /Kati	Suda çözünmez.
Paprika ekstraktı	Paprikadan çözgen ekstraksiyonu ile elde edilir.	Koyu kırmızı	Sıvı	Su ve gliserinde çözünmez. Etanolde kısmen çözünür.
Riboflavin	İzoalloksazin türevidir.	Sarı-turuncu	Toz	Alkol, kloroform, aseton ve eterde çözünmez. Suda çok az çözünür, seyreltik alkali çözeltilerde ise çözünürlüğü çok yüksektir

Ek-2. Gıdalarda Yaygın Olarak Kullanılan Suda Çözünen Yapay Renklendiriciler [4,23].

Suda Çözünen Yapay Renklendirici	Renk Tonu	Bulunduğu Form	Çözünürlük
Allura Red	Koyu kırmızı	Toz / granül	Suda çözünürken etanolde çözünmemektedir
Amarant	Kırmızımsı kahverengi	Toz / granül	Suda çözünürken etanolde çok az çözünmektedir
Azorubin (Karmoisin)	Kırmızı	Toz / granül	Suda çözünürken etanolde çok az çözünmektedir
Brilliant Black	Siyah	Toz / granül	Suda çözünürken etanolde çok az çözünmektedir
Brilliant Blue	Mavi	Toz / granül	Suda çözünürken etanolde az çözünmektedir
Brown FK	Kırmızımsı kahverengi	Toz / granül	Suda çözünürken etanolde az çözünmektedir

Eritrosin	Kırmızı	Toz / granül	Suda ve etanolde çözünmektedir
Green S	Koyu yeşil	Toz / granül	Suda çözünürken etanolde az çözünmektedir
İndigotin (İndigo Karmin)	Mavi	Toz / granül	Suda çözünürken etanolde çok az çözünmektedir
Kinolin sarısı	Sarı	Toz / granül	Suda çözünürken etanolde çok az çözünmektedir
Litolrubin BK	Kırmızı	Toz	Sıcak suda (90°C) az çözünmekte, soğuk suda ve etanolde çözünmemektedir
Patent Blue V	Mavi	Toz / granül	Suda çözünürken etanolde az çözünmektedir
Ponso 4R (Koşineal Red A)	Kırmızı	Toz / granül	Suda çözünürken etanolde çok az çözünmektedir

Sunset Yellow FCF	Turuncu-kırmızı	Toz / granül	Suda çözünürken etanolde çok az çözünmektedir
Tartrazin	Açık turuncu	Toz / granül	Suda çözünürken etanolde çok az çözünmektedir

Ek-3. TGKY' ye Göre Gıdalarda Kullanımına İzin Verilen Renklendiriciler [3].

EC Kodu	Genel Adı	Renk İndeks Numarası
E 100	Kurkumin	75300
E 101	Riboflavin	
	Riboflavin-5'-fosfat	
E 102	Tartrazin	19140
E 104	Kinolin Sarısı	47005
E 110	Sunset Yellow FCF	15985
	Orange Yellow S	
E 120	Koşineal, Karminik Asit, Karminler	75470
E 122	Azorubin, Karmoisin	14720
E 123	Amarant	16185
E 124	Ponso(Ponceau) 4 R,	16255
	Koşineal Red A	
E127	Eritrosin	45430
E 128	Red 2G	18050
E 129	Allura Red AC	16035
E 131	Patent Blue V	42051
E 132	İndigotin (İndigo Karmin)	73015
E 133	Brillant Blue FCF	42090
E 140	Klorofiller ve Klorofilinler	75810
	(i)Klorofiller	75815
	(ii) Klorofilinler	
E 141	Klorofiller ve Klorofilinlerin	75815
E 142	Green S	44090
E 150 a	Sade Karamel(1)	
E 150 b	Kostirenik Sülfid Karamel	
E150 c	Amonyum Karamel	

E 150 d	Amonyum Sülfid Karamel	
E 151	Brillant Black BN, Black PN	28440
E 153	Bitkisel Karbon	
E 154	Brown FK	
E 155	Brown HT	20285
E 160 a	Karotenler	
	(i) Karışım halindeki karotenler	
	(ii) Beta karoten	75130
E160 b	Anatto, Biksin, Norbiksin	40800
E 160 c	Paprika Ekstraktı	
	Kapsantin, Kapsorubin	
E 160 d	Likopen	
E 160 e	Beta-apo-8'karotenol(C 30)	40820
E 161 b	Lutein	
E 161 g	Kantaksantin	
E 162	Pancar Kökü Kırmızısı, Betanin	
E 163	Antosiyaninler	77220
E 170	Kalsiyum Karbonat	77891
E 171	Titanyum dioksit	77491
E 172	Demir oksit ve hidroksitler	77492
E 173	Alüminyum	77499
E 174	Gümüş	
E 175	Altın	
E 180	Litolrubin BK	

Ek-4. TGKY' ye Göre Gıdalarda Kullanım Alanına Göre Renklendiriciler [3, 11].

EC Kodu	İsim	Renk tonu	Kullanım Alanı
E 100 E 100 (i)	Kurkumin Turmerik	Turuncu- Sarı renklendirici	Konserve içecekler, pişirilmiş ürünler, süt ve süt ürünleri, dondurma, yoğurt, margarin, pasta kreması, bisküvi, patlamış mısır, şekerli yiyecekler, hububatlar, bitter soda, reçel,jöle ve marmelatlar, salam, sosis, pastırma çemeni
E 101 E101(ii)	Riboflavin Riboflavin-5'-fosfat	Sarı renklendirici	Bitter soda, pastırma çemeni
E 102	Tartrazin	Sarı renklendirici	Bitter soda, bezelye konservesi, alkolsüz kutulanmış içecekler
E 104	Kinolin Sarısı	Yeşil-sarı renklendirici	Bitter soda, reçel,jöle ve marmelatlar, alkolsüz içecekler
E 107	Yellow 2G	Sarı renklendirici	Mayonez
E 110	Sunset Yellow FCF	Sarı renklendirici	Bitter soda, reçel,jöle ve marmelatlar, alkolsüz kutulanmış içecekler
E 120	Karmin, Koşinel	Kırmızı renklendirici	Kek, bisküvi, içecekler, reçel, dondurma, sucuk, börek, kurutulmuş balık, yoğurt, elma şarabı, maraska kirazı, meyve aromalı kahvaltılık tahıllar , domates ürünleri, bitter soda, reçel,jöle ve marmelatlar, salam, sosis, burger köfte, pastırma çemeni

E 122	Azorubin, Karmoisin	Kırmızı renklendirici	Şekerlemeler, marzipan, jöleler
E 123	Amarant	Kırmızı renklendirici	Alkolsüz kutulanmış içecekler
E 124	Ponso 4R	Kırmızı renklendirici	Bitter soda, reçel,jöle ve marmelatlar, alkolsüz içecekler
E 127	Eritrosin	Kırmızı renklendirici	Kokteyl kirazları, kiraz şekerlemeleri,
E 128	Red 2G	Kırmızı renklendirici	Şekerlemeler, et ürünleri, kahvaltılık sosisler, burger köfteler
E 129	Allura Red AC	Kırmızı renklendirici	Şekerlemeler, et ürünleri, bitter soda, kahvaltılık sosis, burger köfte, alkolsüz kutulanmış içecekler,
E 131	Patent Blue V	Mavi renklendirici	Şekerleme, toz içecekler
E 132	İndigotin	Mavi renklendirici	alkolsüz içecekler
E 133	Brillant Blue FCF	Mavi renklendirici	Dondurma, bezelye konservesi, alkolsüz içecekler
E 140	Klorofiller	Yeşil renklendirici	reçel,jöle ve marmelatlar
E 141	Klorofil Bakır Kompleksleri	Yeşil renklendirici	reçel,jöle ve marmelatlar
E 142	Gren S	Yeşil renklendirici	reçel,jöle ve marmelatlar, bezelye konservesi, alkolsüz içecekler
E 150 a-d	Karamel	Kahverengi renklendirici	Malt ekmeği, bira, sirke, şarap, viski, bitter soda, kahvaltılık gevrekler, reçel,jöle ve marmelatlar, salam, sosis, burger köfte,
E 151	Black PN	Siyah renklendirici	Kahverengi soslar, kuş üzümü kekler

E 153	Karbon	Doğal siyah renklendirici	Reçel, jöle, meyan kökü
E 154	Brown FK	Kahverengi renklendirici	Balık ürünleri
E 155	Brown HT	Kahverengi renklendirici	Şekerlemeler, fırın ürünleri, alkolsüz içecekler
E 160a	Alfa-Beta-Gama Karoten	Doğal turuncu-sarı renklendirici	Tereyağı, margarin, peynir, kahvaltılık tahıllar, reçel,jöle ve marmelatlar, salam, sosis
E 160b	Anatto, Biksin, Norbiksin	Doğal sarı renklendirici	Margarin, peynir, kahvaltılık tahıllar
E 160c	Paprika ekstraktı	Doğal turuncu renklendirici	Peynir, kahvaltılık tahıllar, reçel,jöle ve marmelatlar, salam, sosis
E 160d	Likopen	Doğal kırmızı renklendirici	Reçel,jöle ve marmelatlar
E 160e	Beta-apo-8'-karotenol	Doğal turuncu-sarı renklendirici	Dilimlenmiş peynirler, jelatinle karışık bulunabilir
E 160f	Etil esteri Beta-apo-8'-karotenoik asit	Doğal turuncu-sarı renklendirici	Alkolle muamele edilmiş olabilir
E 161a	Flavoksantin	Doğal sarı renklendirici	Bisküvi çeşitleri
E 161b	Lutein	Doğal sarı renklendirici	Reçel,jöle ve marmelatlar
E161c	Kriptoksantin	Doğal sarı renklendirici	Şekerlemeler
E 161d	Rubiksantin	Doğal sarı renklendirici	Şekerlemeler
E 161e	Violaksantin	Doğal sarı renklendirici	Şekerlemeler

E 161f	Rodoksantin	Doğal sarı renklendirici	Şekerlemeler
E 161g	Santhaksantin	Doğal turuncu renklendirici	Şekerlemeler
E 161h	Sitranaksantin	Doğal sarı renklendirici	Şekerlemeler
E 162	Pancar kökü kırmızısı	Doğal kırmızı Renklendirici	Meyve aromalı kahvaltılık tahıllar, salam, sosis
E 163	Antosiyaninler	Doğal kırmızı-mor renklendirici	Meyve aromalı kahvaltılık tahıllar, reçel,jöle ve marmelatlar
E 170	Kalsiyum karbonat	Beyaz renklendirici	Konserve meyveler
E 171	Titanyum dioksit	Beyaz renklendirici	Sakızlar, kahve kremaları
E 172	Demir oksitleri	Doğal kırmızı-kahverengi renklendirici	Som balığı , karides ezmesi
E 173	Alüminyum	Metal renklendirici	Pastirena ve fırıncılık ürünlerin süslenmesinde kullanılan şekerlemelerin dış kaplamaları
E 174	Gümüş	Metal renklendirici	Şekerlemelerin dış kaplama maddesi, çikolataların süslemeleri, likörler
E 175	Altın	Metal renklendirici	Şekerlemelerin dış kaplama maddesi, çikolataların süslemeleri, likörler
E 180	Lithol Rubin BK	Kırmızı renklendirici	Peynirler
E 181	Tanenler	Sarı-beyaz renklendirici	Soslar, şekerlemeler

ÖZGEÇMİŞ

1984 yılında Malatya’ da doğdu. Orta ve lise öğrenimine Kocaeli- Oruç Reis Anadolu Lisesinde başladı, 2002 yılında Malatya Anadolu Lisesi’nden mezun oldu. Aynı yıl Yüzüncü Yıl Üniversitesi Ziraat Fakültesi Gıda Mühendisliği Bölümü’ne kayıt yaptırdı. 2006 yılında lisans öğrenimini tamamlayarak Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Gıda Mühendisliği Bölümü’nde yüksek lisans öğrenimine başladı. 2007 yılından itibaren Kayseri-Özselamoğlu Gıda San. ve Tic. unvanlı firmada Gıda mühendisi olarak görevine devam etmektedir.

İletişim Bilgileri

Adres : Özselamoğlu Gıda San. ve Tic.
Argıncık, Fevzioğlu Mah. 41. Sok No:90
Kocasinan / KAYSERİ

Tel : 0544 327 38 24

e-posta : tkarabekmez@hotmail.com