T.C.
ERCİYES ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ÇİLEK MEYVESİNDEN DOĞAL AROMA BİLEŞENLERİNİN KATI FAZ EKSTRAKSİYON (KFE) SİSTEMLERİYLE ELDE EDİLMESİ VE KARAKTERİZASYONU

Tezi Hazırlayan
Seda ÖZGEN

Tezi Yöneten
Doç. Dr. Kemal SARIOĞLU

Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı
Yüksek Lisans Tezi

Temmuz 2010
KAYSERİ

T.C.
ERCİYES ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ÇİLEK MEYVESİNDEN DOĞAL AROMA BİLEŞENLERİNİN KATI FAZ EKSTRAKSİYON (KFE) SİSTEMLERİYLE ELDE EDİLMESİ VE KARAKTERİZASYONU

Tezi Hazırlayan
Seda ÖZGEN

Tezi Yöneten
Doç. Dr. Kemal SARIOĞLU

Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı
Yüksek Lisans Tezi

Bu Çalışma, Erciyes Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi Tarafından FBY-9-1109 Kodu ile Desteklenmiştir.

Temmuz 2010
KAYSERİ

Doç. Dr. Kemal SARIOĞLU danışmanlığında **Seda ÖZGEN** tarafından hazırlanan "**Çilek Meyvesinden Doğal Aroma Bileşenlerinin Katı Faz Ekstraksiyon (KFE) Sistemleriyle Elde Edilmesi ve Karakterizasyonu**" adlı bu çalışma jürimiz tarafından Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Gıda Mühendisliği Anabilim Dalında **Yüksek Lisans** tezi olarak kabul edilmiştir.

15./07/2010

JÜRİ

Başkan : Prof. Dr. Mahir TURHAN

Üye : Doç.Dr. Kemal SARIOĞLU

Üye : Doç.Dr. Osman SAĞDIÇ

ONAY:

Bu tezin kabulü Enstitü Yönetim Kurulunun 20/07/2010 tarih ve 2010/24-05 sayılı kararı ile onaylanmıştır.

.20./07./2010

Prof. Dr. Nusret AYYILDIZ
Enstitü Müdürü

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimim boyunca danışmanlığımı yapan, tez konusunun belirlenmesinden, tezin hazırlanmasına kadar her aşamada emeği geçen Sn. Doç. Dr. Kemal SARIOĞLU'na içtenlikle teşekkürlerimi bir borç bilirim.

Ayrıca çalışmamız sırasında laboratuar imkanlarını sonuna kadar bizlere sunan Sn. Doç. Dr. Mahmut DOĞAN ve Araş. Gör. Rasim Alper ORAL'a destek ve teşviklerinden dolayı teşekkür ederim.

Çalışmamın antosiyanin tayini kısmında bilgi ve yardımlarını esirgemeyen Araş. Gör. Lütfiye DEMİREZEN EKİCİ ' ye de çok teşekkür ederim.

Koşullar ne olursa olsun, bana verdikleri maddi ve manevi desteği, sevgiyi, ilgiyi hiçbir zaman esirgemeyen, onlarsız hiç bir şey yapamayacağım, arkamdaki ebedi destek olan canımdan çok sevdiğim sevgili ailemin her ferdine de sonsuz teşekkürlerimi ve sevgilerimi sunarım.

Seda ÖZGEN
Kayseri, Temmuz 2010

ÇİLEK MEYVESİNDEN DOĞAL AROMA BİLEŞENLERİNİN KATI FAZ EKSTRAKSİYON (KFE) SİSTEMLERİYLE ELDE EDİLMESİ VE KARAKTERİZASYONU

Seda ÖZGEN
Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü
Yüksek Lisans Tezi, Temmuz 2010
Tez Danışmanı: Doç. Dr. Kemal SARIOĞLU

ÖZET

Yapılan çalışmanın amacı; doğal çilek aroması üretiminde ve çilek antosiyaninlerinin izolasyonunda kullanılmak üzere Katı Faz Ekstraksiyon uygulamalarının örnek hazırlama aşamasına yönelik ters faz polimerik sorbentlerin sentezlenmesi, karakterizasyonu ve gıda analizlerinde kullanılmasıdır. Küresel formda ve yüksek çapraz bağlanma oranına sahip adsorbanlar akrilonitril ve divinilbenzen kullanılarak serbest radikal polimerizasyonu ile polimerleştirilmiştir. Polimerik adsorban sentezinde, diluent olarak toluen ve ksilen kullanılmış; ayrıca farklı porojen/çapraz bağlayıcı ve farklı monomer/çapraz bağlayıcı oranlarında sentezler yapılmıştır.

Sentezlenen adsorbanların karakterizasyonunda; FTIR analizleri, Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) görüntüleri, şişme oranları, ortalama çap ve boy dağılımları, yüzey özellikleri, polimerleşme verimleri ve kesikli sistemlerde adsorpsiyon kapasitesi paramatreleri incelenmiştir.

En iyi performans gösteren SÖ-4 kodlu adsorban malzeme dolgulu kolon sistemlerinde çilek suyundan doğal aroma bileşenlerinin ve çilek antosiyaninlerinin izolasyonunda kullanılmıştır. Çalışmaya kolon rejenerasyonu ve tekrar kullanılabilirlik çalışmalarıyla devam edilmiştir.

Daha sonra dolgulu kolon sistemlerinden adsorpsiyon yoluyla izole edilen eluatta; çilek aroması kompozisyonu GC-MS kullanılarak belirlenmiştir. Toplam antosiyanin miktarı ise pH-diferansiyel metoduyla hesaplanmış ve sonuçlar Pg-3-glu cinsinden verilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Katı faz ekstraksiyonu, çilek aroması, adsorpsiyon, süspansiyon polimerizasyonu, ekstraksiyon

ISOLATION AND CHARACTERIZATION OF NATURAL AROMA COMPOUNDS FROM STRAWBERRY BY USING SOLID PHASE EXTRACTION (SPE) SYSTEMS

Seda ÖZGEN
Erciyes University, Graduate School of Natural and Applied Sciences
M.Sc. Thesis, July 2010
Thesis Supervisor: Assoc. Prof. Kemal SARIOĞLU

ABSTRACT

The aim of this study was to synthesize and characterize the various polymeric adsorbents which are used in production of natural strawberry flavour and recovery of strawberry anthocyanins by Solid Phase Extraction technique. The adsorbents were polymerized with free radical polymerization technique with using acrylonitrile and divinylbenzene which were spherical and had a high rate of cross-linked. In the synthesis of polymeric adsorbents, toluene and xylene were used as diluent, also different porojen/cross-linker and different monomer/cross-linker ratio were studied in the synthesis.

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. Otherwise the chemical structure of the polymeric adsorbents were determined using the FTIR.

The best performing adsorbent material coded SÖ-4 used in pack bed adsorption column systems for isolation the natural flavor components and anthocyanins from strawberry. Furthermore regeneration and reusability properties of the column were tested in the same group of the experiments. Then, strawberry flavor composition was determined using GC-MS in eluate, which isolated by adsorption in pack bed column. The amount of total anthocyanins were determined by pH-differential method and the results were given in Pg-3-glu.

Keywords: Solid phase extraction, strawberry aroma, suspension polymerization, adsorption, extraction

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR ii
ÖZET iii
ABSTRACT iv
İÇİNDEKİLER v
KISALTMA ve SİMGELER ix
TABLOLAR LİSTESİ x
ŞEKİLLER LİSTESİ xi
1. BÖLÜM 1
GİRİŞ 1
GENEL BİLGİLER 7
2.1. Gıdalarda Renk 7
2.2. Gıdalarda Aroma 8
2.2.1. Doğal aroma maddeleri 11
2.2.2. Doğala özdeş aroma maddeleri 12
2.2.3. Yapay aroma maddeleri 13
2.2.4. Aroma maddesi karışımları 13
2.2.5. Reaksiyon aroma maddeleri 14
2.2.6. Tütsü aroma maddeleri 14
2.3. Uçucu yağ elde etme yöntemleri 14
2.3.1. Destilasyon Yöntemi 15
2.3.1.1. Su Destilasyonu (Hydrodistillation - HD) 15
2.3.1.2. Buhar Destilasyonu (Steam Distillation) 15
2.3.1.3. Vakum Destilasyonu (Vacuum Distillation-VD) 16
2.3.2. Ekstraksiyon Yöntemi 16
2.3.2.1. Çözücü Ekstraksiyonu (Solvent Extraction) 16
2.3.2.2. Süperkritik Sıvı Ekstraksiyonu (Supercritical fluid extraction-SFE) 16
2.3.2.3. Mikrodalgayla Ekstraksiyonu (Microwave-assisted Extraction) 17
2.3.2.4. Sıkıştırılmış Çözücü Ekstraksiyonu (Pressurised Solvent-Extraction) 18
2.3.2.5. Çok Yönlü Ekstraksiyon Yöntemleri (Simultaneous destilasyon ekstraksiyon (SDE) 18
2.3.2.6. Mekanik Yöntem (Presleme (Pressing) 18

2.4. Adsorbsiyon 18
2.4.1. Adsorbsiyon İzotermleri 20
2.5. Polimerizasyon yöntemleri 20
2.5.1. Kondenzasyon Polimerizasyonu 20
2.5.2. Katılma Polimerizasyonu 21
2.5.2.1. Serbest Radikal Polimerizasyonu 22
2.5.2.2. Koordinasyon Polimerizasyonu 22
2.5.2.3. İyonik Polimerizasyon 23
3. BÖLÜM 24
MATERYAL VE YÖNTEMLER 24
3.1. Materyal 25
3.2. Yöntem 29
3.2.1. Malzemelerin Süspansiyon Polimerizasyonu ile Sentezlenmesi 32
3.2.2. Sentezlenen Polimerik Malzemelerin Temizlenmesi 33
3.2.3. Polimerik Malzemelerin Karakterizasyonu 35
3.2.3.1. FTIR (Fourier transform infrared spektroskopsi) Kullanılarak Polimer Örneklerinin Kimyasal Yapısının Belirlenmesi 35
3.2.3.2. Polimer Örneklerinin Boy Dağılımı 35
3.2.3.3. Polimer Örneklerinin Verimi 36
3.2.3.4. Polimer Örneklerinin Şişme Oranları 36
3.2.4. Polimer Örneklerinin SEM Görüntüleri 37
3.2.5. Polimerik Malzemelerin Test Edilmesi 37
3.2.5.1. Polimer Örneklerinin Adsorpsiyon Kapasitesi 37
3.2.5.2. Polimer Örneklerinin Kolon Denemeleri 38
3.2.6. Çilek Suyu Eldesi 39
3.2.7. Çilek Suyundan Aroma ve Antosiyaninlerin Eldesi 39
3.2.8. Kolon Yenilenmesi (Rejenerasyon) ve Tekrar Kullanılabilirliği 42
3.2.9. Kolonda Tutulan Aroma Bileşenlerinin GC-MS ile Belirlenmesi 42
3.2.10. Kolonda Tutulan Toplam Antosiyanin Miktarının Belirlenmesi 43
3.2.11. İstatistiksel Veri Analizleri 44
4. BÖLÜM 45
BULGULAR 45
4.1. Polimerik Malzemelerin Sentezi 45

4.2. Polimerik Malzemelerin Karakterizasyonu 45
4.2.1. FTIR (Fourier transform infrared spektroskopsi) Kullanılarak Polimer Örneklerinin Kimyasal Yapısının Belirlenmesi 45
4.2.2. Polimer Örneklerinin Boy Dağılımı 48
4.2.3. Polimer Örneklerinin Polimerleşme Verimi 48
4.2.4. Polimer Örneklerinin Şişme Oranları 48
4.2.4.1. Porojen Olarak Toluen Kullanıldığı Durumda Polimer Örneklerinin Alkol ve Su İçindeki Şişme Oranlarına Monomer/Çapraz Bağlayıcı Oranının Etkisi 49
4.2.4.2. Porojen Olarak Toluen Kullanıldığı Durumda Polimer Örneklerinin Alkol ve Su İçindeki Şişme Oranlarına Porojen/Çapraz Bağlayıcı Oranının Etkisi 50
4.2.4.3. Porojen Olarak Ksilen Kullanıldığı Durumda Polimer Örneklerinin Alkol ve Su İçindeki Şişme Oranlarına Monomer/Çapraz Bağlayıcı Oranının Etkisi 50
4.2.4.4. Porojen Olarak Ksilen Kullanıldığı Durumda Polimer Örneklerinin Alkol ve Su İçindeki Şişme Oranlarına Porojen/Çapraz Balayıcı Oranının Etkisi 52
4.2.4.5. Porojen Olarak Kullanılan Toluen ve Ksilenin Alkol ve Su İçindeki Şişme Oranlarının Karşılaştırılması 53
4.2.5. Polimer Örneklerinin SEM Görüntüleri 54
4.2.5.1. Monomer/Çapraz Bağlayıcı Oranının Partükül Şekilleri ve Partikül Yüzey Özellikleri Üzerine Etkisi 54
4.2.5.2. Porojen/Çapraz Bağlayıcı Oranının Partükül Şekilleri ve Partikül Yüzey Özellikleri Üzerine Etkisi 57
4.2.5.3. Dilüent Türünün Partükül Şekilleri ve Partikül Yüzey Özellikleri Üzerine Etkisi 60
4.2.6. Polimerik Malzemelerin Test Edilmesi 61
4.2.6.1. Polimer Örneklerinin Adsorpsiyon Kapasitesi 61
4.2.6.2. Polimer Örneklerinin Fenol Adsorpsiyon Kapasitesi Üzerine Monomer/Çapraz Bağlayıcı Oranının Etkisi 62
4.2.6.3. Polimer Örneklerinin Fenol Adsorpsiyon Kapasitesi Üzerine Porojen/Monomer Oranının Etkisi 63
4.2.7. Polimerik Malzemelerin Kolon denemeleri; Rejenerasyon ve Tekrar Kullanılabilirliği 64
4.2.7.1. Kolonda Tutulan Aroma Bileşenlerinin GC-MS ile Belirlenmesi 65
4.2.7.2. Kolonda Tutulan Toplam Antosiyanin Miktarının Belirlenmesi 68

5. BÖLÜM 71
SONUÇ VE YORUM 71
KAYNAKLAR 77
EKLER 82
ÖZGEÇMİŞ 100

KISALTMA ve SİMGELER

KFE	Katı Faz Ekstraksiyonu
AN	Akrilonitril
DVB	Divinilbenzen
PVA	Poli(vinil alkol)
KS	Ksilen
TOL	Toluen
BPO	Benzoil peroksit
THF	Tetrahidrofuran
A	Düzeltilerek hesaplanmış absorbans farkı
MW	Başat antosiyaninin molekül ağırlığı
Sf	Seyreltme faktörü
ε	Molar absorptivite
£	Spektrofotometrede küvet katman kalınlığı
Dn	Ortalama partikül çapı
N_i	Partikül sayısı
U	Polidispersite indeksi
D_w	Ağırlıkça ortalama çap
Wd	Polimer ağırlığı
Wm	Monomer ağırlığı
Vs	Şişmiş polimer hacmi
Vd	Kuru polimer hacmi

TABLOLAR LİSTESİ

Tablo 3.1. Polimerik adsorban sentezinde kullanılan kimyasallar 26
Tablo 3.2. Polimerik adsorbanların temizlenmesi ve karakterizasyonunda kullanılan kimyasallar 27
Tablo 3. 3. Toplam antosiyanin tayininde kullanılan kimyasallar 27
Tablo 3.4. Kullanılan cihazlar 29
Tablo 3.5. Porojen türü toluen olan; değişen monomer/dilüent oranlarında ve sabit çapraz bağlayıcı/monomer oranında sentezlenen polimer reçeteleri 34
Tablo 3.6. Porojen türü ksilen olan; değişen monomer/dilüent oranlarında ve sabit çapraz bağlayıcı/monomer oranında sentezlenen polimer reçeteleri 34
Tablo 3.7. GC kolon fırın sıcaklık programı 43
Tablo 4.1. Polimer örneklerinin boy dağılımı 48
Tablo 4.2. Çilek suyu ve toz formdaki eluat için hesaplamada kullanılan parametreler... 69
Tablo 4.3. Toz formdaki eluat ve çilek suyunda toplam antosiyanin miktarı 70

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 3.1. Tez planı ve uygulama akım şeması 32
Şekil 3.2. Kullanıma hazır halde doldurulmuş kolon 39
Şekil 3.3. Kolon adsorpsiyon düzeneği 40
Şekil 3.4. Kolona çilek suyu yükleme aşamaları 41
Şekil 3.5. Kolondan aroma ve antosiyaninlerin geri kazanımı 41
Şekil 4.1. SÖ-5 Kodlu adsorbanın FTIR spektrumu 47
Şekil 4.2. SÖ-1 Kodlu adsorbanın FTIR spektrumu 47
Şekil 4.3. Farklı monomer/çapraz bağlayıcı oranlarının alkol ve su içindeki şişme oranlarına etkisi (Toluen) 49
Şekil 4.4. Farklı porojen/çapraz bağlayıcı oranlarının alkol ve su içindeki şişme oranlarına etkisi (Toluen) 51
Şekil 4.5. Farklı monomer/çapraz bağlayıcı oranlarının alkol ve su içindeki şişme oranlarına etkisi (Ksilen) 51
Şekil 4.6. Farklı porojen/çapraz bağlayıcı oranlarının alkol ve su içindeki şişme oranlarına etkisi (Ksilen) 52
Şekil 4.7. Alkol içinde sabit porojen/çapraz bağlayıcı oranında toluen ve ksilenin şişme oranına etkisi 53
Şekil 4.8. Su içinde sabit porojen/çapraz bağlayıcı oranında toluen ve ksilenin şişme oranına etkisi 53
Şekil 4.9. Farklı monomer/çapraz bağlayıcı oranlarında sentezlenen adsorbanların genel görüntüleri (büyüme oranı 200X) 55
Şekil 4.10. Farklı monomer/çapraz bağlayıcı oranlarında sentezlenen adsorbanların yüzey görüntüleri (büyüme oranı 12.000X) 56
Şekil 4.11. Farklı porojen/çapraz bağlayıcı oranlarında sentezlenen adsorbanların genel görüntüleri (büyüme oranı 200X) 58
Şekil 4.12. Farklı porojen/çapraz bağlayıcı oranlarında sentezlenen adsorbanların yüzey görüntüleri (büyüme oranı 12.000X) 59
Şekil 4.13. Aynı porojen/çapraz bağlayıcı ve monomer/çapraz bağlayıcı oranlarında farklı dilüentlerle sentezlenen adsorbanların genel ve yüzey görüntüleri 61
Şekil 4.14. Sabit porojen/çapraz bağlayıcı oranında monomer/çapraz bağlayıcı oranının fenol adsorpsiyon kapasitesi üzerine etkisi 63

Şekil 4.15. Sabit monomer/çapraz bağlayıcı oranında, porojen/çapraz bağlayıcı oranının fenol adsorpsiyon kapasitesi üzerine etkisi 64
Şekil 4.16. Kolon adsorpsiyon denemeleri ve tekrar kullanılabilirliği 65
Şekil 4.17. Çilek meyvesi aroma bileşenleri kromotogramı 66
Şekil 4.18. GC-MS'de analizi yapılan örneklerin toplam pik alanları 67
Şekil 4.19. GC- MS'de analizi yapılan örneklerin toplam pik alanları 68

1. BÖLÜM

GİRİŞ

Modern ve endüstriyel toplumlarda tüketicilerin çoğunluğu, geniş bir yelpaze içinde değişen tada, beslenme değeri yüksek gıdalara, ekonomik fiyatlarla sahip olmak isterler. Aroma endüstrisi, toplumun geniş bir kesimine bu tür gıdaların aromatizasyonunda kullanılan maddelerin üretimini sağlamaktadır. Gıdaların tadı, aroması rengi ve lezzeti son derece önemlidir. Aroma maddeleri gıdalara; gıdanın doğal aromasında meydana gelen mevsimsel değişiklikleri düzeltmek, işlem sırasında kaybolan aromayı tekrar kazandırmak, gıdaya kendi lezzetinden farklı bir aroma sağlamak, gıdada doğal olarak bulunan ve elde edilen ürünün kalitesini olumsuz yönde etkileyebilecek aroma bileşenlerini maskelemek, gıda maddesinin zayıf olan aromasını kuvvetlendirmek, maliyeti ucuzlatmak amacıyla katılırlar [1, 2].

Aromatik bakımdan zenginleştirme işlemi genellikle ürünün işlenmesi sırasında aroma kaybının meydana geldiği durumda yapılır. Buna en tipik örnek çilekli yoğurttur. Kural olarak, ticarette çilekli yoğurt çilek meyvesinin bir türünü içerir ve çilek aroması bu işlem sırasında kısmen kaybolur. Hatta çilek tarladan işletmeye getirilinceye kadar da aroma kaybına uğrar. Meyvenin ürüne işlenmesi sırasında çilekler pastörize edilir veya bunlara dayanıklılığın artırılması amacıyla ısıl işlem uygulanır. Hatta sıcaklık çok düşük düzeyde uygulansa bile aroma kaybı önlenemez. Bütün bu kayıplar, son ürüne çilek aroması ilavesi ile giderilir ve sonuçta çilekli yoğurt tadı olur.

Hoşa giden gıdalar, her ekonomik güçteki tüketicinin kullanabileceği şekilde piyasaya arz edilmiştir. Ticari gıdalarda aroma maddelerinin kullanılması makul fiyatlarla her gruptan halkın bu gıdaları satın almasını mümkün kılmaktadır. Örneğin 25 g vanilin, 1 kg vanilya yerine kullanılırsa aynı aroma etkisi elde edilir ve maliyeti çok daha düşük olur [1, 2].

Günümüzde doğala özdeş ve yapay aroma maddeleri endüstriyel ölçekte sentezlenebilmekle birlikte, doğal aroma maddeleri de yaygın olarak kullanılmaktadır. Endüstride doğal aroma maddesi üretiminin önemli yer tutmasının nedenleri; bazı doğal maddelerin kompozisyonlarının ve duyusal özelliklerinin sentetik maddelerin karışımı ile elde edilemeyecek kadar kompleks olması, bazı aroma maddelerinin üretiminde doğal maddelerin kullanılmasının zorunlu olması ve tüketicilerin her zaman doğal olanı tüketme arzusudur [3].

Aroma maddeleri özellikle gıda endüstrisinde sıkça kullanılan katkı maddeleri arasında yer almaktadır. Dünya gıda katkı maddeleri pazarının % 25'ini oluşlturan aroma maddeleri yıllık 7 milyar dolar civarında bir pazar payına sahiptir. Aroma ve tat bileşenleri geleneksel olarak uzun yıllar bitkilerin esansiyel yağları, meyve suları, sebze ekstraktları ve hayvan orjinli ürünlerden elde edilmiştir [4].

Bitkisel kaynakların yetersiz kalması, hava şartları ve bitkisel birtakım hastalıklar insanları bu bileşenleri elde etmek için yeni yollar aramaya itmiştir. Ayrıca bu bileşenler bitkilerde düşük miktarlarda bulundukları için saflaştırılmaları zor ve pahalı olmuştur. Alternatif bir yöntem olarak, kimyasal yolla sentezlenen sentetik aroma maddelerinin üretimi bulunmuştur. Günümüzde mevcut aroma bileşenlerinin yaklaşık % 84 'ü kimyasal yolla sentezlenebilmektedir. Bu yöntem ucuzdur, ancak insan sağlığı ve çevreyi tehdit etmesi, mevzuatta kullanılmaları ile ilgili kısıtlamalar getirilmesi ve tüketicilerde doğal ürünlere olan talebin artması nedeniyle tercih edilmemektedir. Örneğin sentetik 4-dekalakton (şeftalideki baskın aroma bileşeni) 150 $/kg iken, aynı yapıdaki doğal kaynaklardan elde edilen 4-dekalaktonun fiyatı 60000 $/kg olarak belirtilmiştir. [4-6]. Bu nedenle, son dönemlerde alternatif olarak biyoteknolojik yöntemler üzerinde durulmuştur. Modern biyoteknolojide yaşanan gelişmeler sayesinde aroma maddelerinin mikroorganizmalar, enzimler, bitki ve hücre kültürleri yardımıyla üretilmesi mümkün olmuştur. Biyoteknolojik yolla aroma maddesi üretiminde iki yöntem kullanılmaktadır. Birincisi ucuz karbon ve azot kaynakları kullanılarak fermantasyon yoluyla üretimi, ikincisi ise spesifik ön bileşenlerin mikroorganizmalar ya da enzimler vasıtasıyla aroma bileşenlerine biyo dönüşümüdür [4].

Yapılan araştırmalar, aroma esterlerinin lipazlarla üretiminin de mümkün olabileceği belirtilmiştir. Genellikle farklı kaynaklardan elde edilen serbest ve immobilize lipazlarla

organik çözücüler içinde üretimleri üzerine çalışmalar yapılmıştır. *Mucor miehei*'den elde edilen serbest lipazlar kullanarak n-heptan içerisinde esterifikasyonla 37°C'de 24 saat içerisinde 26 g/L izoamil asetat elde edildiği bildirilmiştir [7]. Ucuz ve doğal tarımsal yan ürünleri değerlendirmek amacıyla yapılan bir çalışmada ferulik asit kaynağı olarak mısır kepeği kullanılmış ve vanilik asite parçalanması için *Aspergillus niger*'den faydalanılmıştır [4]. Soares ve ark. da kahve kabuğundan, *Ceratocystis fimbriata* kullanarak uçucu bileşenler elde etmişlerdir. Kültür ortamına glukoz ve lisin eklenmesinin verimi %58 artırdığını belirtmişlerdir [5]. Yine bir çalışmada olgunlaşma sürecinde Fransız peynirlerinden izole edilen 12 adet bakteri suşunun uçucu bileşen oluşturma yetenekleri incelenmiş ve en iyi performans gösteren 8 adet suş ile büyük oranda aldehitler, ketonlar ve esterler üretilmiştir. GC-MS kullanılarak 54 adet uçucu bileşen belirlenmiş ve bu bakteri suşlarının peynirin olgunlaşmasındaki tat ve aroma bileşenlerinin üretilmesinden sorumlu olduğunu belirtilmiştir [8].

Thibault ve ark. tarafından yapılan bir araştırmada ise, melas ve buğday kepeğindeki ferulik asit, spesifik ferulik asit esterazlarla takviye edilmiş enzim karışımlarıyla serbest hale getirilmiş ve *Basidiomycetes* grubundan olan *Pycnoporus cinnabarinus*'un farklı kültürleri kullanılarak, ferulik asit vaniline dönüştürülmüştür. Çalışmada 90-300 mg/l arasında değişen verimlerde vanilin üretimi gerçekleştirilmiştir [9]. Liu ve ark., süt ve süt ürünlerindeki aroma kompozisyonunu geliştirmek ve bileşenlerin konsantrasyonlarını artırmak amacıyla, bu ürünlere lipaz, etanol ve bakteri kültürleri eklemiş, depolama süresi boyunca bu bileşenlerin miktarını ve kompozisyonunu GC ve GC-MS kullanarak takip etmişlerdir. Yapılan analizler sonucunda yağ asitlerinin esterleri başta olmak üzere; süt krema ve peynirde hoş bir meyvemsi aroma oluştuğu bildirilmişlerdir [10].

Bu çalışmalara ek olarak, aroma maddesi ekstraksiyonunda membranlı bir ayırma tekniği olan pervaporasyon da kullanılmakta ve sürekli gelişme göstermektedir. Bu teknik; yüksek seçicilik, düşük enerji kullanımı, fiziksel ayırma mekanizması, orta derecede çalışma sıcaklığı, başka kimyasalların kullanılmaması gibi avantajlar sağlamaktadır. Pervaporasyon tekniğinde, sıvı karışımı seçici-geçirgen bir membranın üst yüzeyi ile doğrudan temas halinde tutulmakta ve diğer yüzeyinden ürün buhar fazında ayrılmaktadır [11].

Catarino ve ark. birada aroma optimizasyonu ve aroma eldesinde pervaporasyon tekniğini kullanılmışlardır. Çalışmada polyoctylmethylsiloxane/polyetherimide (POMS/PEI) kompozit asimetrik membran kullanılmıştır. Pervaporasyon tekniğinde membran üzerine besleme hızının ve sıcaklığın etanol, alkol ve ester konsantrasyonu üzerine etkili olduğunu bildirmişlerdir [12]. Yapılan başka bir çalışmada ise aroma kazanımı için vakum ve yoğunlaşma ünitesinden oluşan bir pervaporasyon sistemi kullanılarak hedef aroma maddeleri sıvı bir adsorbanla (polyethylene glycol) adsorbe edilmiştir. Şaraptaki aroma maddelerini temsil edecek şekilde seyreltik bir aroma karışımı hazırlanmış ve özellikle hidrofilik esterler olmak üzere 300 adet konsantre halde aroma bileşeni adsorplandığı bildirilmiştir [13].

Ayrıca yeni bir membran seperasyon yöntemi olarak kullanılan ozmotik distilasyon tekniği de, gıdalarda aroma ve renk bileşenleri eldesinde, meyve sularının konsantre edilmesinde, ürünün biyoaktif bileşenler bakımından zenginleştirilmesinde ve antioksidan aktivitelerinin artırılmasında kullanılmaktadır [14]. Günümüzde ozmotik distilasyonun en yaygın ve başarılı uygulama alanı meyve ve sebze sularının konsantrasyonu işlemidir. Avustralya'da bir pilot bölgede yürütülen bu işlemde kurulan tesis; ultrafiltrasyon (UF), ters ozmoz (RO) ve ozmotik distilasyon (OD) ünitelerinden oluşmaktadır. Bu ünite 50 L/h besleme hızıyla taze meyve suyunun briksini 65-70'lere kadar konsantre edebilmektedir [14].

Yapılan bir çalışmada; kan portakalı suyunda toplam antioksidan aktivitesini artırmak amacıyla bu membran sistemleri kullanılmıştır. Ön klarifikasyon (ultrafiltrasyon) ve ön konsantrasyon (ters ozmoz) aşamalarının ardından ozmotik membran distilasyonu ile toplam antosiyanin ve askorbik asit miktarının arttığı belirlenmiştir. Geleneksel evaporasyon yöntemleriyle karşılaştırıldığında aroma maddeleri, renk bileşenleri, çeşitli biyoaktif bileşenlerin bu yöntemle korunduğu ve daha başarılı sonuçlar elde edildiği bildirilmiştir [15].

Antosiyaninlerin elde edilmelerinde ise bilinen en yaygın yöntemin bitkisel materyalin az miktarda mineral asit içeren ve düşük kaynama noktasına sahip alkol ile ekstraksiyonu olduğu bildirilmiştir. 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 [16].

Antosiyaninlerin elde edilmesinde kullanılacak olan yöntemlerin antosiyaninlerin yapısına uygun olarak seçilmesi ve doğal hallerine mümkün olan en yakın halde elde edilmeleri ayrıca önem taşımaktadır [16].

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 [17].

Yapılan çalışmada; aroma bileşenlerinin ve antosiyaninlerin elde edilmesinde, kaynağın konsantresinin üretilmesi, bir çözücü ile ekstrakte edilmesi, kimyasal yolla sentezlenmesi, biyoteknolojik olarak üretilmesi, süperkritik akışkanlarla ekstrakte edilmesi ve osmotik distilasyon ile elde edilmesi gibi yöntemlere alternatif bir sistem olarak çilek meyvesinden aroma bileşenleri ve antosiyaninlerin katı faz ekstraksiyon (KFE) yöntemiyle elde edilmesine yönelik ters faz polimerik sorbentlerin sentezlenmesi gerçekleştirilmiştir.

Aroma bileşenleri veya antosiyaninler biyoteknolojik olarak sentezlendiğinde ya da bitkisel bir materyalden ekstrakte edildiğinde bir saflaştırma işlemi gerektirmektedir. Bunun için, kolon ya da kağıt kromatografisi gibi bir uygulamaya, uygun bir filtrasyon ya da uygun bir reçineye ihtiyaç duyulmaktadır. Ayrıca süperkritik akışkan ekstraksiyonu ve osmotik distilasyon gibi sistemler oldukça pahalı sistemlerdir. Geliştirilen bu yöntemde ise sadece dolgulu kolon sistemine ve bir pompaya ihtiyaç duyulmaktadır. Ayrıca sonrasında tekrar bir filtrasyon ya da saflaştırma işlemi gerektirmemektedir.

Ayrıca günümüzde iri taneli, oldukça kırmızı ve düzgün yapıya sahip çileklerin her zaman bir pazarda yer bulduğu, fakat en son hasat edilen çileklerde meyve iriliğinin oldukça düştüğü, dış görünüşte birtakım bozuklukların meydana geldiği, renkte kayıpların olduğu bu sebepleden dolayı da bu tip son hasat edilen çileklerin pazarda

alıcı bulmaması ve maliyetini dahi karşılayamamasından dolayı hasat edilmeden tarlada bırakıldığı görülmüştür. Bu çalışmada tarlalarda bırakılan bu tip çileklerin doğal çilek aroması ve antosiyaninleri üretiminde kullanılarak değerlendirilmesi amaçlanmıştır.

Dolgulu kolonlarda kullanılmak üzere akrilik ve metakrilik monomerlerden polimerik sorbentler sentezlenmiş, elde edilen polimerik malzemeler öncelikle model sistemlerde denenerek performansları belirlenmiştir. Daha sonra çeşitli tekniklerle elde edilen çilek sularından doğal aroma ve renk maddelerinin eldesinde kullanılmıştır. Çalışma aşamasında belirli noktalardan toplanan örneklerin aroma bileşenleri gaz kromatografisi (GC) ve gaz kromatografisi kütle dedeksiyonu (GC-MS) kullanılarak takip edilmiştir. Toplam antosiyanin miktarı ise pH diferansiyel yöntemiyle belirlenmiştir. Genel olarak çalışma aşağıdaki aşamaları içermektedir [18, 19].

1. Polimerik adsorban malzemelerin hazırlanması ve karakterize edilmesi
2. Çilek sularının üretilmesi
3. Ters faz polimerik sorbent kullanarak çileklerdeki uçucu bileşenlerin ve antosiyaninlerin alınması
4. Elde edilen aroma bileşenlerinin karakterize edilmesi

GENEL BİLGİLER

2.1. Gıdalarda Renk

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

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 [20].

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 [1].

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 [21].

Bitkilerde yaklaşık 200 farklı antosiyanin tanımlanmış ve bunlardan ortalama 70 tanesinin meyvelerde bulunduğu saptanmıştır. Meyvelerde antosiyanin sayısı genele 2-6 arasında değişmekle birlikte, antosiyaninlerin antosiyanidinlere bazı şekerlerin bağlanması sonucu oluştuğu bildirilmiştir. Önemli bir kalite kriteri olan renk aslında şeker türevleri olan antosiyanidinlerden kaynaklanmaktadır [21-23]. Bununla birlikte birçok gıdanın boyanmasında sentetik boyalara karşı önemli bir alternatif olarak kabul edilmektedirler [20].

2.2. Gıdalarda Aroma

Aroma kelimesi, anlamları birbirinden farklı iki sözcükten oluşur. Bu kelimeler koku ve tattır. Koku, uçucu bileşenlerin doğrudan burunla algılanması, tat ise uçucu olmayan bileşenlerin dil ile algılanmasıdır. Ayrıca her iki özelliği birlikte bulunduran bileşenler de vardır [1, 2]. Bunlar sırasıyla:

- Tat oluşturan bileşenler
    - Dil tarafından algılanırlar
    - Oda sıcaklığında genellikle uçucu değildirler
    - Polar ve dolayısıyla suda çözünürler
- Koku yayan bileşenler
    - Doğrudan burun tarafından algılanırlar
    - Oda sıcaklığında uçucudurlar

Tat duyusu üzerine gıdanın yapısal kalitesi (viskozitesi, akışkanlığı, sertliği, kırılabilirliği, yapışkanlığı, direnci) etkili olduğu gibi, kimyasal yapısı da tat olgusu üzerine ve duyunun şiddetli olmasına etki yapar. Örneğin gıda maddesinde katı veya sıvı yağın bulunması, aroma maddesinin duyu organlarına doğru difüzyon hızını etkilemesi gibi. Doğal aroma bileşenlerinin oluşumu ve üretimi sırasında bazı uçucu bileşenler kayba uğrar. Bu kayıplar yeni bileşenlerin bulunması ve uygun olanların kullanımıyla giderilir, örneğin etil vanilin, vanilya gibi.

Gıdalarda kullanılan aromalar, tüketildiği ülkenin mevzuatı ile kontrol edilir ve uygulanabilirliğin temel kriteri, ürünün emniyeti ile ilgilidir. Bugün gelişmiş birçok ülkede, aroma maddelerinin kullanılabilirliği kabul edilmiş ve sağlıklı olduğu üzerine birçok çalışma yapılmıştır [1].

Aroma maddelerinin tarihi gelişimi doğrudan gıda endüstrisinin gelişimi ve insanın aromaca zengin gıdalara daha fazla istek duymasıyla ilgilidir. İlk çağlarda insanlar et, balık, hayvansal ve bitkisel yağlar, şekerler, süt ürünleri, fermente içkiler, taze ve kuru sebze ve meyveler, ekmek ve diğer tahıl ürünleri ile benzeri temel gıdaları tüketmekle yetinmişlerdir. İnsanlar geliştikçe ve satın alma gücü arttıkça aroma maddeleri bilinmeye ve önem kazanmaya başlamıştır. Aroma maddelerinin günümüze dek gelişimleri şöyle özetlenebilir [2].

- Kokulu bitki ve baharatın gıdaya doğrudan katılması
- Etken maddenin ekstraksiyonu, konsantre edilmesi ve taklit bileşenlerin sentezlenmesi
- Bileşenlerin konsantre ve formüle edilmesi
- Doğal ekstrakt ve yapay ürünleri karıştırarak, doğal aroma maddelerinin taklitleri ve olmayan aromaların formüle edilmesi
- Doğal aroma ve ön maddelerin sentezini ve teşhisini yaparak yeniden üretilmesi

Tüketiciler bir gıdanın seçiminde, kabulünde ve hazırlanmasında onun aromasını temel kriter olarak alırlar. Uçucu yağların ve diğer koku veren kompleks maddelerin sistematik olarak araştırılması sonucunda sentetik olarak üretilen koku ve aroma maddelerinin sayısı artmıştır. Önceleri bu maddelerin ana bileşenleri izole edilebilirken, kimyasal yapıları açıklandıktan sonra sentez yolu ile üretimlerine geçilmiştir. Aroma maddelerinin kullanımları arttıkça, doğal aroma maddeleri gereksinimi karşılayamaz duruma gelmiş, böylece doğala özdeş aroma maddeleri üretimi de hızla gelişmeye başlamıştır. Günümüzde söz konusu maddelerin yapılarının aydınlatılması amacıyla gelişmiş kromatografik ve spektroskopik teknikler kullanılabildiğinden doğal ürünlere koku ve aroma veren iz miktardaki maddelerin de sentezi mümkün olmaktadır [2].

Aroma maddeleri gıdalarda çeşitli amaçlarla kullanılmaktadır. Aroma maddelerinin gıdalarda kullanım amaçları sıralanırsa;

- Gıdanın doğal aromasında meydana gelen mevsimsel değişiklikleri düzeltmek
- İşlem sırasında kaybolan aromayı tekrar kazandırmak
- Gıdaya kendi lezzetinden farklı bir aroma sağlamak

- Gıdada doğal olarak bulunan ve elde edilen ürünün kalitesini olumsuz yönde etkileyebilecek aroma bileşenlerini maskelemek
- Gıda maddesinin zayıf olan aromasını kuvvetlendirmek
- Maliyeti ucuzlatmak

Bir gıdada istenilen kalitede aromayı sağlamak için üretimde kullanılacak aroma katkı maddeleri ve miktarları tüketicilerin beğenileri doğrultusunda belirlenmelidir. Bu amaçla kullanılacak aroma maddelerinin tüketici sağlığına zararlı olmamaları, ürün içinde kolay ve tekdüze dağılabilmeleri, yönetmeliklerce izin verilen grupta yer almaları, dağıtım ve depolamadaki olumsuz koşullarca dayanıklı olmaları ve ekonomik olmaları gerekmektedir. Aroma maddeleri bir gıdanın kabul edilebilirliğini ve tüketilebilirliğini artırmak amacıyla geliştirilmiş maddeler olup, kötü kalitede hammadde veya işlem tekniği kullanımını maskelemek amacıyla uygulanmaları yasal değildir. Ancak ilaç sanayinde kullanılan acı bir eken maddenin tadını veya soyadan elde edilen ürünlerde soyanın aromasını maskelemek amacıyla aroma maddeleri kullanılabilmektedir [1,3].

Aromaların elde edildiği kaynaklar ise;

- Meyve ekstraktları ve meyve suyu konsantreleri,
- Baharatlar,
- Uçucu yağlar, oleoresinler ve esanslar,
- Proses aromaları,
- Aromatik kimyasal bileşenler,
- Sentetik aromalar ve
- Karışık aromalar

olarak sıralanabilir [2].

Gıda sanayinde kullanılan aroma maddeleri Ulusal Lezzet Endüstrisi Organizasyonu ve Avrupa Lezzet ve Esans Kuruluşu'nun katkıları ile şekillenen Avrupa Birliği Konseyi tarafından kabul edilen 88/388/EEC sayılı yönergede;

- Doğal aroma maddeleri,
- Doğala özdeş aroma maddeleri,

- Yapay aroma maddeleri,
- Aroma maddesi karışımları,
- Reaksiyon aroma maddeleri ve
- Tütsü aroma maddeleri

olarak sınıflandırılmaktadır [1].

2.2.1. Doğal aroma maddeleri

Doğal bitkisel veya hayvansal kaynaklardan destilasyon, ekstraksiyon, enzimatik veya mikrobiyolojik yöntemler kullanılarak elde edilen maddeler doğal aroma maddeleri olarak adlandırılmaktadır. Doğal aroma maddelerinin yaklaşık 500 çeşidi 45 g/kişi/yıl gibi bir oranda en çok turunçgil yağı, nane yağı ve karabiber oleoresini olarak tüketilirken, doğala özdeş ve yapay aroma 5 g/kişi/yıl gibi oldukça düşük bir oranda tüketilmektedir. Günümüzde doğala özdeş ve yapay aroma maddeleri endüstriyel ölçekte sentezlenebilmekle birlikte, doğal aroma maddeleri de yaygın olarak kullanılmaktadır. Endüstride doğal aroma maddesi üretiminin önemli yer tutmasının nedenleri; bazı doğal maddelerin kompozisyonlarının ve duyusal özelliklerinin sentetik maddelerin karışımı ile elde edilemeyecek kadar kompleks olması ve bazı aroma maddelerinin üretiminde doğal maddelerin kullanılmasının zorunlu olması olarak özetlenebilmektedir. Aroma maddeleri endüstrisinde hammadde olarak 250'den fazla bitki çeşidi kullanılırken az miktarda madde ise hayvansal kaynaklardan sağlanmaktadır. Bitkilerden aroma maddesi eldesinde, tomurcuk, meyve, tohum, yaprak, kabuk, kök veya reçine gibi değişik kısımları hammadde olarak kullanılabilmektedir. Aynı bitkinin farklı kısımlarından farklı kompozisyonlarda maddelerde elde edilebilmektedir. Örneğin tarçın ağacının kabuğundan buhar destilasyonu ile sinamaldehit içeren tarçın kabuk yağı, tarçın ağacının yapraklarından ise ana maddesi öjenol olan tarçın yaprak yağı elde edilmektedir. Doğal ürünlerin kalitesi bitkinin coğrafik orjinine bağlı olup, toprağın yapısı ve iklim gibi faktörlerden etkilenebilmektedir. Parfüm ve lezzet maddesi üretiminde 500 kadar doğal hammadde kullanılmaktadır. Günümüzde aroma maddeleri endüstrisi hızla geliştiğinden kullanılan hammaddelerin büyük ölçeklerde yetiştirilmesi ve elde edilmesi söz konusudur. Bu nedenle de örneğin Fransa'da lavanta, ABD'de ise nane plantasyonu yapılmaktadır.

Doğal lezzet maddeleri olarak baharatlar ve yabani otlar ile çeşitli bitkilerin uçucu yağları ve oleoresinleri, meyve suları ve konsantreleri kullanılmaktadır [1].

Aroma bileşenlerinin meyvede konsantrasyonları %0,001-0,01 arasında değişmesine rağmen meyve kalitesine etkileri oldukça büyüktür. Meyve ve çiçeksi koku hissi veren ester bileşikleri taze çilek meyvesinde toplam aromanın %25-90'ına karşılık gelmektedir [24].

Günümüzde çilek meyvelerine özgü aroma maddeleri tam olarak açıklanamamakla birlikte; Perez ve ark., çilek aromasının birçok ester, asit, aldehit, keton, terpen, lakton ve furanonlardan meydana geldiğini bildirmişlerdir. Larsen ve Poll, çilek genotiplerinin aroma kompozisyonları bakımından birbirinden oldukça büyük farklılıklar gösterdiğini belirtmişlerdir. Kafkas ve ark. çilek meyvesinde GC-MS kullanarak yaklaşık 50 adet uçucu bileşen belirlemişler ve tepe boşluğu ve daldırmalı katı faz mikroekstraksiyon tekniklerinin başarılı sonuçlar verdiğini bildirmişlerdir [25].

2.2.2. Doğala özdeş aroma maddeleri

Aromatik özelliğe sahip hammaddelerden kimyasal prosesle izole edilen veya sentezlenen, insan tüketimine uygun, doğal ürünlerde bulunan maddelere özdeş kimyasal yapıya sahip aroma maddeleri doğala özdeş aroma maddeleri olarak adlandırılmaktadırlar. Bu maddelerin üretiminde amaç tat ve koku olarak doğal aroma maddesine benzer maddeleri sentezlemek olup, bu işlem yaratıcı bir çalışma gerektirmektedir. İyi bir lezzet üreticisi, uygun ingredientleri duyularıyla seçebilme ve uygun formülasyonları hazırlayabilme yeteneğine sahip olmalıdır. Bu amaçla yapılan çalışmalarda, doğal aroma maddelerinde bulunan aromatik yapıdaki kimyasal maddelerin yapısı aydınlatılmakta ve aroma maddesi doğala en yakın şekliyle laboratuarda sentezlenebilmektedir.

Doğala özdeş aroma maddeleri katıldıkları gıdada yüksek dozda bulunmadıkları sürece, gıdanın kendinden daha fazla toksik değildirler. Bu düşünce, aroma maddeleri ile ilgili olarak, tüketim oranı kavramının ortaya atılmasına neden olmuştur. Tüketim Oranı (Consumption Ratio- CR) terimi ilk kez 1984'te tanımlanmıştır. Gıda Katkı Maddeleri Kodeks Komisyonunca; CR terimi, günlük tüketilen gıdanın normal bir ingrediyenti olan aroma maddesi miktarının, aynı aroma maddesinin katkı olarak kullanıldığındaki

miktarına oranı olarak tanımlanmaktadır. Bu oran 1'den büyük olduğunda maddenin gıda öncelikli, dolayısıyla gıdanın kendisinden daha fazla zararlı olmadığı kabul edilmektedir. CR değeri 1'den küçük olduğunda katkı öncelikli, diğer bir ifadeyle, lezzet maddesinin katılımıyla gıdanın doğal aroma maddesi içermesine karşın toksisitesinin artabileceği kabul edilmekte ve bu nedenle de toksisite testleri uygulanması gerektiği vurgulanmaktadır. Bu durumda, doğala özdeş aroma maddelerini tüketim oranı 1 veya daha yüksek aroma maddeleri olarak tanımlamak mümkün olmaktadır [1].

2.2.3. Yapay aroma maddeleri

Avrupa Birliği tarafından verilen tanımda " kimyasal olarak laboratuarda sentezlenen, doğal aroma maddelerine kimyasal yapı olarak benzemeyen, doğal ürünlerde bulunmayan maddeler" yapay aroma maddeleri olarak ifade edilmektedir. Yapay aroma maddelerinin ekonomik olmaları için, uygun hammaddeden kolay sentezlenebilir olmaları gerekmektedir. Yapay aroma maddelerinde karakteristik fonksiyonel grupları içeren bazı bileşiklere çok sık rastlanmaktadır. Örneğin esterler yapay meyve lezzeti veren aroma maddelerinde genellikle bulunan bileşiklerdir. Söz konusu maddeler, yapay lezzet maddesinde meyvemsi koku vermek için kullanılmaktadırlar. Ayrıca, esterler tüketici kabulünü de olumlu yönde etkilemektedirler. Aroma maddelerine, karakteristik özelliği kazandıran bileşenin düşük miktarlarda ancak kuvvetli aromatik özellikte bir veya birkaç madde olduğu bilinmektedir. Yapay aroma maddeleri, aroma maddelerinin bu özelliğinden faydalanılarak sentezlenmiş maddelerdir. Örneğin, tipik şeftali aroması veren yapay aroma maddesini γ-undekalakton (aldehit C-14) ve meyvemsi özelliği vurgulayan etil metil fenil glisidat (aldehit C-16) kullanılarak oluşturabilmektedir [1].

2.2.4. Aroma maddesi karışımları

Aroma maddesi karışımları, lezzet verici özelliği olan ve fiziksel, enzimatik veya mikrobiyolojik yollarla ham veya işlem görmüş bitkisel vaya hayvansal kaynaklardan, geleneksel gıda işleme yöntemleriyle hazırlanan ürünler olarak tanımlanmaktadır. Enzim modifikasyonu amacıyla kullanılan maddeler et ekstraktları, uçucu yağlar ve absolutler bu gruba örnek olarak verilebilmektedir [1].

2.2.5. Reaksiyon aroma maddeleri

Reaksiyon aroma maddeleri proses aroma maddeleri olarak da adlandırılmakta olup, 15 dakika süreyle 180 °C'yi geçmeyen sıcaklıklar uygulanmış, başlangıçta aroma verici özellikleri olmamakla birlikte amino grubu ve indirgen şeker içeren iki maddenin birlikte reaksiyona girmesi sonucu oluşan tat ve koku veren karışımlar olarak açıklanmaktadırlar. Bu gruba et lezzetleri örnek olarak verilebilir [1].

2.2.6. Tütsü aroma maddeleri

Tütsü aroma maddeleri geleneksel gıdaların tütsüleme işlemlerinde kullanılan tütsü ekstraktları olarak tanımlanmaktadır. Tütsü aroma maddelerinin gıdalarda kullanılmasıyla söz konusu maddelerin yapısında bulunan 3,4-benzopirenin gıdalarda bulunma miktarı 0.03 mg/kg olarak sınırlandırılmıştır [1].

2.3. Uçucu yağ elde etme yöntemleri

Uçucu yağ, bitkilerin yaprak, meyve, kabuk veya kök kısımlarından elde edilen, oda sıcaklığında sıvı halde olan, kolaylıkla kristalleşebilen genellikle renksiz veya açık sarı renkli, uçucu, kuvvetli kokulu, doğal bir üründür. Güzel kokulu olmasından dolayı esans ya da eterik yağda denilmektedir. Su ile karışmadıkları için yağ olarak tanımlansalar da sabit yağlardan farklıdırlar [26].

Kimyasal yapılarında en büyük grubu terpenler oluşturmaktadır. Bununla birlikte az miktarda alkoller, aldehitler, esterler, fenoller, azot ve kükürt içeren bileşiklerde bulunmaktadır. Terpenlerin oksitlenmesi ile meydana gelen oksijenli türevler koku, tat ve terapik özellikteki maddelerdir [27]. Sudan hafif olan uçucu yağların kırılma indeksleri genellikle yüksek olup, optikçe aktif özelliktedirler. Işık ve oksijenin etkisi ile reçineleştikleri için uzun süreli saklamalarda koyu renkli şişelerde ağzı kapalı olarak muhafaza edilmelidirler. Roma, Yunan ve özellikle Mısır medeniyetlerinde uçucu yağlar yaygın olarak kullanılmıştır. Son yıllarda alternatif tıbbın bir dalı olarak görülen aromaterapiye karşı duyulan ilgi, uçucu yağ kullanımını da artırmıştır. Bunun dışında uçucu yağlar yaygın olarak parfüm, kozmetik, gıda ve içecek sanayilerinde, ev temizlik ürünlerinde kullanılmaktadır. Bugün klasik destilasyon yöntemlerinin yanı sıra ileri teknolojiyi kullanan modern yöntemlerde uygulanmaktadır.

2.3.1. Destilasyon Yöntemi

Bilindiği gibi destilasyon, sıvıların kaynama noktalarındaki farklardan yararlanılarak gerçekleştirilen bir ayırma işlemidir. Bu yöntem ile elde edilen uçucu yağlar:

- Yüksek oranda kaynama noktası düşük bileşikler
- Az miktarda kaynama noktası yüksek ve suda çözünen bileşikler içermektedir.

Destilasyon yöntemleri, su destilasyonu, buhar destilasyonu ve vakum destilasyonu olmak üzere 3'e ayrılmaktadır:

2.3.1.1. Su Destilasyonu (Hydrodistillation - HD)

Uçucu bileşiklerin eldesinde yaygın olarak kullanılan geleneksel bir yöntemdir. Küçük ölçekli üretimlerde Clevenger tipi bir aparatla yapılan destilasyon işlemi endüstriyel uygulamalarda büyük destilasyon kazanlarında (İmbik) gerçekleştirilmektedir.

Yöntemin esası; soğutucu ile irtibatlandırılan bir cam balon içerisinde su ve bitki materyalinin 2-8 saat süre ile kaynatılarak, su buharı ile birlikte hareket eden yağ moleküllerinin soğutucuda yoğunlaştırılıp sudan ayrıştırılmasına dayanmaktadır. Elde edilen uçucu yağ miktarı volumetrik olarak ifade edilir. Su destilasyonu en iyi toz halindeki materyallerde (örneğin; kök ya da odun unu) sonuç vermektedir [16]. Elde edilen yağ miktarı çok olmakla birlikte suyun kaynatılması esnasında uygulanan yüksek sıcaklık, termal bazı reaksiyonlara neden olmaktadır. Bunun sonucu olarak artifak oluşumu, hidroliz ve isomerizasyon olayları meydana gelmektedir. Uçucu yağların bileşimi pH'a bağlı olarak değişsede su destilasyonu yönteminde genellikle sıvının pH değeri kontrol edilmemektedir [28].

2.3.1.2. Buhar Destilasyonu (Steam Distillation)

Buhar destilasyonu yönteminde cam kap içerisine yerleştirilen taze bitki materyaline basınç yardımıyla uygulanan buhar, yağ damlacıklarını da beraberinde sürükleyerek toplama kabına getirmekte ve yağ burada yoğunlaştırılarak sudan ayrıştırılmaktadır [16].

2.3.1.3. Vakum Destilasyonu (Vacuum Distillation-VD)

Bazı bileşiklerin kaynama noktaları oldukça yüksektir. Bu bileşikleri elde etmek amacıyla sıcaklığı artırmak yerine basıncı düşürmek daha etkilidir. Basınç bir kez bileşiğin buhar basıncının altına indirilirse, kaynama ve destilasyon işlemi başlamaktadır.

2.3.2. Ekstraksiyon Yöntemi

Bir başka ayrıştırma yöntemi de ekstraksiyondur. Ekstraksiyon işlemini geleneksel ve yeni metotlar olmak üzere iki gruba ayırabiliriz. Soxhlet ekstraksiyonu ve maserasyon işlemi geleneksel yöntemle arasında olup işlem süresi uzundur ve büyük miktarlarda çevreyi kirletici çözücüler kullanılmaktadır. Süperkritik sıvı ekstraksiyonu, mikrodalga ekstraksiyonu ise son yıllarda geliştirilen hızlı, etkin ve modern yöntemler arasındadır [29].

2.3.2.1. Çözücü Ekstraksiyonu (Solvent Extraction)

Geleneksel ekstraksiyon yöntemi olup bitki materyali, direkt olarak oda sıcaklığında çözücünün içerisine batırılabileceği gibi bir sokselet içerisinde organik çözücü ile kaynatılmaktadır. Endüstriyel çalışmalarda organik çözücü olarak hekzan ve etanol; analitik laboratuar çalışmalarında ise eter ve pentan-diklormetan (2:1) kullanılmaktadır. Ekstraksiyon sonunda, organik çözücü destilasyon ile ortamdan uzaklaştırılarak geri kazanılmaktadır. Kalan yağsı kısım içerisinde ise uçucu bileşikler bulunmaktadır.

2.3.2.2. Süperkritik Sıvı Ekstraksiyonu (Supercritical fluid extraction-SFE)

Doğal ürünlerin organik çözücülerle muamele edilmesi gerek çevresel gerekse sağlık açısından son yıllarda pek istenmeyen bir olgu haline gelmiştir. Bu noktada daha az çözücü harcayan, ekstraksiyon süresi daha kısa olan ve normal koşullarda yüksek sıcaklıkta çözünen bileşikleri ayrıştırma özelliği ile süperkritik sıvı ekstraksiyonu giderek büyük ilgi çekmektedir [19]. Süperkritik sıvı ekstraksiyonu (SFE), aslında bir çözücü ekstraksiyonudur. Organik çözücüler yerine, süperkritik sıvı özelliği gösteren maddeler çözücü olarak kullanılmaktadır. Bir madde, kritik msıcaklık (T_c) ve kritik basınç (P_c) noktasının üzerinde süperkritik sıvı özelliği göstermektedir. Bu noktada, süperkritik sıvı termofiziksel özellikleri bakımından sıvı ve gaz arasındadır. Sıvı çözücülerin sahip olduğu çözme gücü ile birçok maddeyi çözebilirken aynı zamanda

gazlara yakın difüzyon katsayısı özelliğiyle de çözünen maddeyi hızlı bir şekilde yaymaktadır [27]. Süper kritik akışkanlar gıda endüstrisi için oldukça önemli bir ekstraksiyon sistemini oluşturmaktadırlar;

Gıdalardan kolesterol ve yağın uzaklaştırılması, tohumlardan yağ eldesi, tütünden nikotinin uzaklaştırılması, alglerden β-karotenin ekstraksiyonu, anatto tohumları çekirdeğinde renklendirici olarak kullanılan bixin ve norbixin eldesi, aroma ve koku maddeleri eldesinde yaygın olarak kullanılmaktadırlar. Bunun yanı sıra kimya endüstrisinde küçük nanotaneciklerin üretimi, kimyasal sentezler ve polimer proseslerinde, ilaç endüstrisinde ilaç aktif maddeleri ve antibiyotiklerin üretiminde aktif olarak kullanılmaktadır [30].

Bir çalışmada süper kritik CO_2 ekstraksiyonu ile dondurulmuş böğürtlen meyvesinden doğal boyar madde elde edilmiştir. Deneylerde süper kritik akışkan olarak %99.9 saflıkta sıvı CO_2 kullanılmıştır. Yapılan denemelerde sıcaklık (35°C), ekstraksiyon süresi ve karbondioksit akış hızı (1mL/dk.) sabit tutularak basınç değiştirilmiştir. Basınç artışı (75, 85 ve 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 [21].

2.3.2.3. Mikrodalgayla Ekstraksiyonu (Microwave-assisted Extraction)

İkinci dünya savaşından beri kullanılan mikrodalga teknolojisinin, analitik laboratuarında kullanımı 1970'lerin sonunda olmuştur. Mikrodalgalar 0.3-300 GHz aralığında değişen elektromanyetik radyasyonlardır ve genellikle doğal ürünlerde 2.5-75 GHz'de ekstraksiyon gerçekleştirilmektedir. Mikrodalga yardımıyla ekstraksiyon iki farklı sistemle gerçekleştirilmektedir. En yaygın sistem, sıcaklık ve basınç kontrol edilebilen kapalı bir kap içerisinde yapılan kapalı sistem ekstraksiyonudur. Diğer yöntem ise atmosferik basınç altında açık kap içerisinde gerçekleştirilmektedir. Bu

yöntemin avantajı, ekstraksiyon süresinin ve kullanılan çözücü miktarının büyük oranda az olmasıdır [31].

2.3.2.4. Sıkıştırılmış Çözücü Ekstraksiyonu (Pressurised Solvent-Extraction)

Klasik ekstraksiyon yöntemlerine alternatif olarak geliştirilen bir yöntemdir. Bu yöntem de, çelik bir kap içerisine yerleştirilen katı yada yarı-katı örneğin çözücü ile bir fırın içerisinde 50-200°C arasında değişen sıcaklıklarda ısıtılması ile başlar ve ısıtma sırasında fırına 500-3000 psi değerleri arasında basınç uygulanır. Ekstraksiyon şlemi sırasında 5-10 dakika aralıklarla ortama yeni çözücü pompalanarak örneğin ve kabın yıkanması sağlanmaktadır. Sistem içerisindeki bütün çözücü genellikle nitrojen gazı kullanılarak bir şişe içerisinde toplanmaktadır [32].

2.3.2.5. Çok Yönlü Ekstraksiyon Yöntemleri (Simultaneous destilasyon ekstraksiyon (SDE)

1964 yılında Likens ve Nickerson tarafından ortaya konulan bu yöntemde hem zaman hem de harcanan kimyasal miktarı bakımından ciddi azalmalar söz konusudur [16]. Yöntemin çalışma prensibine göre örnek, SDE aparatının sol tarafına su dolu cam balonun içerisine konularak kaynatılmaktadır. Uçucular, buharla destile olarak sol kolondan yukarıya doğru hareket ederken aynı zamanda SDE aparatının sağ tarafındaki çözücüde buharlaştırılmaktadır. Ekstraksiyon işlemi aparatın üst kısmında yer alan soğutucunun cidarlarında su ve çözücü buharının yoğunlaşmasıyla gerçekleşmektedir. Yoğunlaşan su ve çözücü tekrar bulundukları cam balonlara dönmekte, su ve çözücü kısmı ayrı ayrı yoğunlaştırılarak uçucu bileşikler elde edilmektedir. Çok fazla kullanılmamakla birlikte çok yönlü yöntemler arasında simultaneous destilasyon-adsorpsiyon ve destilasyon-membrane ekstraksiyon yöntemi yer almaktadır [33].

2.3.2.6. Mekanik Yöntem (Presleme (Pressing)

Limon ve portakal gibi bazı turunçgillerin kabuklarındaki uçucu bileşikle, destilasyon yöntemi uygulandığında bozunmaktadır. Bu gibi meyvelerin kabukları bez bir torbaya koyularak soğuk hidrolik preslerde sıkılarak uçucu yağlar elde edilebilmektedir [33].

2.4. Adsorbsiyon

Adsorbsiyon, bir fazda bulunan iyon yada moleküllerin, katı bir fazın yüzeyinde tutulması 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 [34].

Fiziksel adsorbsiyon katı yüzey ile adsorblanan madde molekülleri arasındaki zayıf çekim kuvvetlerinin (Van der Walls 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 [35].

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 [34].

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 [34].

Bir adsorbsiyon işlemini üzerinde etkili olan birtakım faktörler vardır;

- *Sıcaklık;* Ekzotermik bir işlem olan adsorbsiyonda açığa çıkan ısının uzaklaştırılması ile adsorbsiyon verimi artar.
- *pH;* Özellikle fiziksel ve iyonik adsorbsiyon işleminde çözeltinin pH' sı 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 adsorbentin yüzey alanı adsorbsiyon miktarı ile direkt orantılıdır.
- *Çözünen maddenin cinsi ve özellikleri;* Çözünen madenin adsorbsiyon hızı ile, sıvı fazdaki çözünürlüğü arasında bir ilişki vardır. Çözünürlük arttıkça çözücü-çözünen bağı kuvvetlenir ve adsorbsiyon azalır [35].

2.4.1. Adsorbsiyon İzotermleri

Bir adsorbsiyon olayında, adsorbentin 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 [36].

Sabit sıcaklıktaki adsorban tarafından adsorblanan madde miktarı ile denge konsantrasyonu arasındaki bağıntıya adsorbsiyon izotermi adı verilir. Adsorbsiyon izotermleri; adsorbentin kapasitesi ve adsorbsiyon enerjisi, adsorbsiyonun ne türde olduğu gibi birtakım önemli bilgilerin elde edilmesini sağlar. Yapılan çalışmalar sonucunda elde edilen farklı izoterm modelleri mevcuttur [34, 35].

2.5. Polimerizasyon yöntemleri

2.5.1. Kondenzasyon Polimerizasyonu

İki veya daha fazla fonksiyonel grup içeren moleküllerin kovalent bağlarla birbirine bağlanarak basit moleküllerin ayrılması sonucunda gerçekleşen polimerleşmeye kondenzasyon polimerizasyonu adı verilir. Bu fonksiyonel gruplar taşıyan moleküller arasında –OH, -NH_3, -COOH türleri gözlenir. Kondenzasyon tepkimeleri ile polimer elde edebilmek için en az iki noktadan kondenzasyona girebilecek monomerler gereklidir. Kondenzasyon polimerizasyonu sonucunda genellikle H_2O başta olmak üzere HCl, NH_3, CH_3COOH, CO_2, NaBr gibi küçük moleküller açığa çıkar. Kondenzasyon polimerleşmesinde monomer olarak glikoller, çok fonksiyonlu asitler, dikarboksilli asitler, asit anhidritleri ve laktonlar kullanılır [37].

Bir monomerdeki iki fonksiyonel grup aynı ise, bu monomer ancak bir başka iki fonksiyonel gruplu monomerle kondenzasyon polimeri oluşturabilir. Eğer monomerin fonksiyonel grupları birbirinden farklı ise, monomer kendi kendine de polimerleşebilir. Üç ya da dört fonksiyonel gruplu monomerler kullanıldığında, çapraz bağlı polimerler veya ağlar meydana gelir. Kondenzasyon polimerizasyonunda çapraz bağlanmaya ‘jellenme’ ve jellenmenin başladığı anada ‘jellenme noktası’ denir. Bu anda çapraz bağlanma başlar. Kondenzasyon polimerizasyonunda, monomerler reaksiyonun ilk başlarında dimerler ve trimerler oluştururlar. Zamanla bu dimerler ve trimerler birleşerek daha uzun zincirler oluştururlar ve dolayısıyla zamanın uzun tutulmasıyla

oluşan polimerin molekül ağırlığı artar [38]. Reaksiyon sonucunda ortamda monomer bulunmaz. İyi bir kondenzasyon polimerizasyonu için, monomerler saf, eşit konsantrasyonda olmalı ve oluşan kondenzasyon ürünleri ortamdan iyice uzaklaştırılmalıdır [39]. Reaksiyonda bulunabilecek az miktardak safsızlık, fonksiyonel grupların stokiyometrisini bozarak zincir sonlarının fazla olan fonksiyonel gruplar ile kapanmasına yol açar ve zincir büyümesini engeller.

2.5.2. Katılma Polimerizasyonu

Zincir reaksiyonları ile monomerlerin doğrudan doğruya polimer moleküllerine girmeleri ile katılma polimerleri oluşurlar. Bu polimerizasyon türünde kullanılan başlıca monomerler vinil ve dien monomerleridir. Çok sayıda doymamış moleküller birleşerek büyük bir molekülü oluştururlar. Bu polimerizasyonda, çifte bağın açılabilmesi için bir başlatıcı katalizör kullanılmalıdır. Polimerizasyon, genellikle bu başlatıcı katalizörün oluşturduğu bir aktif merkezle başlar.

$I_2 \rightarrow R\bullet$

Burada I_2 başlatıcıyı, R• aktif merkezi göstermektedir. Kullanılan başlatıcıların dissosyasyon enerjileri genellikle 25-40 kcal/mol değerleri arasındadır. Bu aralığın altında veya üstünde dissosyasyon enerjisine sahip başlatıcılar ya çok hızlıya da çok yavaş ayrışırlar. Bu aralıkta dissosyasyon enerjisine sahip başlatıcılar O-O, S-S, N-O, N-N bağı içeren bileşiklerdir. Bu polimerizasyonda radikal kaynağı olarak çoğunlukla peroksitler kullanılır.

Katılma polimerizasyonunda, monomer birimleri büyüme basamağında tek tek zincire katılırlar ve yüksek molekül ağırlıklı makromolekülleri oluştururlar. Polimerleşme zamanının uzun tutulması ile oluşan polimer sayısı artar ancak polimerlerin büyüklüğü pek değişmez. Bu şekilde polimer miktarının artmasına ‘polimer verimi’ denir. Bu polimerizasyon süresi zarfında monomer konsantrasyonu giderek azalır ve monomerin polimere dönüşümü artar [40].

2.5.2.1. Serbest Radikal Polimerizasyonu

Bağımsız olarak bulunan çiftleşmemiş elektronlara serbest radikaller denir. Serbest radikal polimerizasyon, ısı veya ışık yardımıyla parçalanarak radikal üreten başlatıcılar kullanılarak gerçekleştirilir. Bu yolla genellikle doymamış monomerler polimerleştirilir.

Serbest radikal polimerizasyonları, bir serbest radikali bulunan aktif merkez uca monomerin eklenmesiyle büyür. Her yeni monomerin polimer molekülüne ilavesiyle aktif merkez yeni oluşan zincir ucuna transfer olur. Bu başlatıcıların en önemlileri; 2,2'-Azobisizobütironitril ve Benzoil peroksittir. Başlatıcıların kullanılmasındaki amaç; reaksiyonları kontrol altında tutmak içindir. Böylece hem istenen polimer oluşumu hem de polimerizasyon süresinin denetlenmesi sağlanır.

Başlama, çoğalma, sonlanma ve transfer reaksiyonları serbest radikal polimerizasyonda gerçekleşen adımlardır. Başlama adımında, başlatıcı ısı veya ışık etkisiyle radikal oluşturur. Çoğalma adımında; monomer, moleküller radikale katılır. Bir monomer radikale katıldığında monomerin ucunda radikal oluşur ve bu da bir başka monomeri kendisine katar. Zincir reaksiyonları böyle devam eder. Sonlanma adımında, polimer radikalinin uçtaki tek elektronunu vermesi nedeniyle bu sonlanma reaksiyonlarına 'transfer reaksiyonları' da denir. Zincir transferleri monomere, başlatıcıya çözücüye veya polimere olabilir.

Bazı monomerler (stiren ve metil metakrilat gibi) depolanmaları sırasında ısıya da ışık etkisiyle polimerleşirler. Bu sıvı monomerlerin içlerine polimerizasyonu engellemek için önleyici (inhibitör) adı verilen maddeler katılır. Önleyici moleküller, monomerlerin depolanmaları sırasında oluşabilecek radikalik türleri yok ederler. Hidrokinon, benzokinon gibi maddeler önleyicilere örnek verilebilir [38, 39].

2.5.2.2. Koordinasyon Polimerizasyonu

Koordinasyon polimerizasyonu, Ziegler-Natta katalizörleri olarak bilinen $TiCl_4$, VCl_4, VCl_3, $MnCl_2$, $CrCl_3$, $CuCl_2$ gibi geçişmetali klorürleri ve $Al(C_2H_5)_3$, LiC_4H_9, $Be(C_2H_5)_2$ gibi I-III. grup metal kompleksleri ile propilen, I-büten gibi α-olefinlerin polimerizasyonudur.

Bu teknikte elde edilen polimer molekülleri ‘stereospesifik’ bir düzen içerdiği için, bu polimerizasyon yöntemine ‘stereospesifik polimerizasyon’ da denir. Polimer zincirinde yer alan yan grupların, zincir üzerindeki diziliş biçimine bağlı olarak; sindiyotaktik, izotaktik ve ataktik polimerler oluşur. Polimer, ataktik olduğunda; yan grup polimer zinciri boyunca altta ve üstte gelişigüzel düzenlenmiştir. İzotaktik durumunda; yan grup hep aynı tarafta, altta ya da üstte dizilidir. Sindiyotaktik polimerlerde ise yan grup sırayla bir altta bir üstte dizilidir. Bu düzenlemeler taktisite olarak bilinir ve koordinasyon polimerizasyonu yöntemiyle taktisitesi belli polimerler (taktik polimerler) sentezlenebilir [38].

2.5.2.3. İyonik Polimerizasyon

Doymamış monomerlerin zincir polimerizasyonları, bir iyonik yük içeren aktif merkezler tarafından gerçekleştirilir. Aktif merkezler iyonik bir yüke sahip olduklarından, böyle polimerizasyonlar monomer-özellikli polimerizasyonlardır ve bu monomerler aktif merkezi kararlı kılan, yer değiştirebilen gruplara sahiptirler.

İki çeşit iyonik polimerizasyon vardır; bunlardan birincisi negatif yüklü merkezlere sahip olan anyonik polimerizasyon, diğeri ise pozitif yüklü merkeze sahip olan katyonik polimerizasyondur [39].

3. BÖLÜM

MATERYAL VE YÖNTEMLER

Sunulan çalışmada adsorpsiyon işlemiyle çilek suyundan aroma ve antosiyaninlerin izole edilmesi gerçekleştirilmiştir. Hedef bileşenlerin katı adsorban yüzeyine tutunmasında, sentezlenen malzemenin yapısı gereği ters faz mekanizma ağırlıklıdır. Polimerizasyon işleminde çapraz bağlayıcı olarak divinilbenzen, fonksiyonel özellik sağlayan katkı monomeri olarak da akrilonitril kullanılmıştır. Divinilbenzen (DVB) polimerik yapıya sağlamlık ve hidrofobik karakter kazandırmaktadır. Akrilonitrilin (AN) 20°C sıcaklığıda sudaki çözünürlüğü 70 g/L seviyesindedir. Bu nedenle akrilonitril divinilbenzene göre hidrofilik özellik göstermekte olup polimer yapının lineer kısmını oluşturur. Çalışma kapsamında kullanılan DVB-AN kopolimeri süspansiyon polimerizasyonu tekniğiyle sentezlenmiş olup metodun ayrıntıları ileriki bölümlerde açıklanmıştır. Yapılan literatür incelemesinde adsorbanın porozitesi ve por çapı dağılımı, adsorpsiyon kapasitesi üzerine etkili önemli parametrelerdendir. Sentez parametreleriyse pororozite ve por çap dağılımını ve dolayısıyla adsorpsiyon kapasitesini etkilemektedir. Bu nedenle çalışma kapsamında farklı üretim parametreleri denenerek polimer esaslı farklı adsorbanlar sentezlenmiştir. Sentez aşamasında parametre olarak öncelikle sabit AN/DVB oranı için değişen dilüent/çapraz bağlayıcı oranları denemiştir. Daha sonra elde edilen Bu grup malzemelerden kesikli sistemlerde en yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip malzeme için sabit dilüent miktarında değişen monomer/çapraz bağlayıcı oranları denerek optimum sentez parametreleri belirlenmiştir. Bu grup deneyler iki farklı dilüent için tekrarlanmıştır. Sentez aşamasından sonra elde edilen polimerik adsorban malzemelere ait çeşitli özellikler belirlenerek hazırlanan adsorbanlar tanımlanmıştır. Bu özellikler arasında, ortalama çap, boy dağılımı, adsorban malzemelerin yüzey özellikleri, polimerleşme verimleri, FTIR analizleri ve kesikli sistemlerde adsorbsiyon kapasitesi yer almaktadır. Son olarak

denemelerde elde edilen veriler değerlendirilerek en iyi adsorpsiyon özelliği gösteren üretim şarlarında sentezlenen adsorbanlar dolgulu kolonlarda çilek aroma ve atosiyaninlerinin izolasyonunda kullanılmıştır. Bu bölümde çalışma kapsamında kullanılan cihazlar, kimyasallar ve deney planları ayrıntılı olarak verilmektedir.

3.1. Materyal

Çalışma kapsamında kullanılan kimyasalların listesi Tablo 3.1'de verilmektedir. Bu tabloda yer alan kimyasallar ve kullanım amaçları aşağıda açıklanmaktadır:

Divinilbenzen: Divinilbenzen polimer esaslı reçine sentezinde yaygın olarak kullanılan bifonksiyonel monomerdir. Esas kullanım amacı polimer yapısında bulunan düz zincirleri birbirine bağlamaktır. Ayrıca divinilbenzen polimer yapıya mekanik dayanıklılık sağlamaktadır. Divinilbenzen hidrofobik bir monomer olup suda çözünmez. Bu nedenle su esaslı dağıtma fazlarında süspansiyon polimerizasonu için uygun bir monomerdir.

Akrilonitril: Akrilonitril "orlon" olarak bilinen sentetik elyafın hammaddesidir. Ayrıca akrilonitril endüstride yaygın olarak kullanılan ve ABS olarak bilinen Akrilonitril-Bütadien-Stiren kopolimerinin yapısında da %15-35 oranında kullanılan bir monomerdir.

Polivinil alkol: Vinilasetatın alkali ortamda kısmi hidrolizi ile elde edilmektedir. Dağıtma fazı olarak suyun kullanıldığı süspansiyon polimerizasyonu işlemlerinde PVA stabilizör olarak kullanılmaktadır.

Benzoil peroksit: Çalışma kapsamında polimerik adsorban malzemelerin hazırlanmasında Radikal Katılma Polimerizasyonu tekniği kullanılmıştır. Bu teknikte polimerleşme işleminin başlaması için termal olarak radikal oluşturan çeşitli organik peroksitler ve azo bileşikleri kullanılmaktadır. Benzoil peroksit termal bozunma sonucu serbest radikal oluşturan başlatıcı olarak çalışma kapsamında kullanılmıştır.

Dilüent: Süspansiyon polimerizasyonu işleminde dilüentler iki farklı amaç için kullanılmaktadır. Bunlar sırasıyla; elde edilen çapraz bağlı polimer içersinde poröz yapı oluşturmak ve suda çözünürlüğü olan katkı monomerlerinin polimer yapıya daha fazla oranda katılmasını sağlamaktır. Dilüent polimerizasyon reaksiyonuna girmez ve

polimerleşme işleminden sonra yapılan yıkama-temizleme işlemleriyle yapıdan uzaklaştırılır. Sunulan çalışmada toluen ve ksilen dilüent olarak polimerizasyon reçetelerine dahil edilmiştir.

Tablo 3.1. Polimerik adsorban sentezinde kullanılan kimyasallar

	Kimyasal	**Marka**
Çapraz bağlayıcı	Divinilbenzen	DVB, Merck, A. G., Almanya
Katkı monomeri	Akrilonitril	AN, Merck, A. G., Almanya
Stabilizör	Polivinil alkol	PVA, Aldrich Chem. Co., ABD
Başlatıcı	Benzoil peroksit	BPO, Aldrich Chem. Co., ABD
Dilüent	Toluen	J.T. Baker, ABD
Dilüent	Ksilen	KS, Merck, A. G., Almanya

Polmerizasyon işleminden sonra sentezlenen adsorbanların kullanılmadan önce bir temizlik aşaması gerekmektedir. Bu amaçla kullanılan kimyasalların listesi Tablo 3.2'de verilmektedir.

Etanol: Etanol polimer yapısında bulunan suyu ve dilüenti kısmen uzaklaştırmak için kullanılmıştır. Böylece polimer malemelerin ön temizleme işlemi gerçekleştirilmiştir.

Tetrahidrofuran: Etanol ile kısmen temizlenen polimerler daha sonra Soxhlet ekstraktöründe tetrahidrofuran kullanılarak ekstrakte edilmiştir. Böylece polimer yapısından bulunma ihtimali olan dilüent, monomer ve oligomerler temizlenmiştir. Temizleme aşaması Bölüm 3.2.2'de ayrıntılı olarak açıklanmaktadır.

Fenol: Fenol, hazırlanan adsorbanların kesikli sistemlerde adsorpsiyon kapasitelerinin belirlenmesinde model analit olarak seçilmiştir. Fenol hem suda çözünebilmekte, hemde spektrofotometre ile kolaylıkla takip edilebilmektedir. Bu nedenle model analit olarak tezin test aşamasına dahil edilmiştir. Model sistemlerle ilgi çalışmaların ayrıntıları Bölüm 3.2.5.1'de verilmektedir.

Tablo 3.2. Polimerik adsorbanların temizlenmesi ve karakterizasyonunda kullanılan kimyasallar

Kullanılan aşama	**Kimyasal**	**Marka**
Temizleme	Tetrahidrofuran	THF, Merck, A. G., Almanya
Temizleme	Etanol	C_2H_5OH, Merck, A. G.,Almanya
Adsorbsiyon kapasitesi	Fenol	C_6H_5OH, Merck, A. G., Almanya

Çalışmanın son aşamasında çilek suyundan aroma ve antosiyaninler izole edilmiştir. Sentezlenen adsorbanların gerçek çalışma şartlarında test edildiği bu aşamanın belirli bölümlerinde aroma ve antosiyanin analizi yapılması gerekmektedir. İşlemin çeşitli aşamalarından alınan örneklerde aroma analizleri Gaz kromatografisi Kütle dedektörü (GC-MS) kullanılarak yapılırken, antosiyanin analizleri pH differansiyel metodu kullanılarak spektrofotometrede yapılmıştır. Toplam antosiyanin analizinde kullanılan kimyasallar Tablo 3.3'te verilmektedir.

Tablo 3. 3. Toplam antosiyanin tayininde kullanılan kimyasallar

Kimyasal	**Marka**
Potasyum klorür	KCl, Merck, A. G., Almanya
Sodyum asetat	$NaCH_3COO$,Merck,A.G.,Almanya
Hidroklorik asit	HCl, Merck, A. G., Almanya

Sunulan tezin deneysel aşamasında kullanılan makine ve teçhizat Tablo 3.4'te verilemekte olum cihazlar ve kullanım amaçları aşağıda ayrıntılı bir şekilde açıklanmaktadır.

Sirkülasyonlu su banyosu: Sirkülasyonlu su banyosu polimerizasyon ortamının sabit sıcaklıkta tutulması için kullanılmıştır. Kullanılan termal başlatıcı için uygun kullanım sıcaklığı 60-80°C olarak verilmektedir [39]. Bu nedenle polimerizasyon ortamının uygun bir şekilde ısıtılması gerekmektedir.

Manyetik Karıştırıcı: Süspansiyon polimerizasyonu işleminde monomer fazı sürekli faz içinde dağıtılması gerekmektedir. Manyetik karıştırıcılar reaksiyon ortamının karıştırılması için gereklidir. Süspansiyon ortamının uygun bir hızda karıştırılması

damlacıklar halinde dağılan monomer fazın polimerşleşme esansında bloklaşmasını engellemekte ayrıca reaktör iç sıcaklığının tek düze artmasını sağlamaktadır.

UV-Vis Spektrofotometre: Spektrofotometre optimizasyon çalışmalarında fenol standart çözeltisi kullanılarak yapılan kesikli sistem deneylerinde, kolon denemelerinde kolon giriş ve çıkış konsantrasyonlarının ölçümünde ve toplam fenolik analizlerinde kullanılmıştır.

Hassas Terazi: Çalışma kapsamında standart çözeltilerin hazırlanmasında, adsorpsiyon denemelerinde, monomer karışımlarının hazırlanmasında, polimerleşme verimlerinin belirlenmesinde kullanılmıştır.

Santrifüj: Soğutmalı santrifüj ağırlıklı olarak polimer malzemelerin temizleme aşamasında kullanılmıştır. Ayrıca çilek suyunun bulanıklık öğelerinden arındırılmasında da kullanılmıştır.

Çalkalamalı Su Banyosu: Çalkalamalı su banyosu, sentezlenen polimerlerin adsorpsiyon kapasitelerinin belirlenmesinde, ortamın (adsorban ve fenol çözeltisi) sabit sıcaklıkta karıştırmak için kullanılmıştır.

GC-MS: Gaz kromatografsi Kütle spektrometresi, çilek suyundan aroma üretimi aşamasında sürecin belirli aşamalarında toplanan örneklerdeki aroma analizlerinde kullanılmıştır.

Etüv: Sentez ve temizleme işlemi sonrası polimer örneklerinin kurutulmasında kullanılmıştır.

Ultrasonik Su Banyosu: Ultraonik su banyosu, polimer sentezi sırasında monomer ve başlatıcı karışımının homojenizasyonunda kullanılmıştır.

Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM): Partiküllerin yüzey özelliklerinin incelenmesinde ve boy dağılımlarının belirlenmesinde kulanılmıştır.

FTIR: FTIR polimerik adsorbanların kimyasal yapısının incelenmesinde kullanılmıştır.

Şırınga Pompa: Şırınga pompa kolon deneylerinde, adsorpsiyon ve desorpsiyon işlemleri sırasında ilgili fazların kolondan sabit akış hızında geçirilmesinde kullanılmıştır.

Tablo 3.4. Kullanılan cihazlar

Cihaz	**Marka**
Sirkülasyonlu Su Banyosu	Haake DC 10, Almanya
Manyetik Karıştırıcı	Stuart CC 162, İngiltere
UV-Vis Spektrofotometre	Agilent 8453 E UV-Visible Spectroscopy System, U.S.A
Hassas Terazi	Sartorius BP 221 S, Almanya
Santrifüj	Nüve NF800 R, Türkiye
Çalkalamalı Su Banyosu	Memmert, Almanya
GC-MS	Agilent 5975 C Series VL MSD, U.S.A
Etüv	Elektro-Mag 5040 P, Türkiye
Ultrasonik Su Banyosu	Bandelin Sonore RK100H, Almanya
Taramalı Elektron Mikroskobu	LEO 440
FTIR	Perkin Elmer Spectrum 400, USA
Şırınga Pompa	Goldman Syringe Pump Ar01, Turkiye
Fiber	Carboxen-Polydimethylsiloxane, SupelcoA.B.D

3.2. Yöntem

Sunulan tez çalışması dört aşama olarak planlanmıştır. Bu aşamalar ve bu aşamaların kapsamları aşağıda maddeler halinde verilmiştir.

1. Aşama: Polimer esaslı adsorban malzemelerin sentezlenmesi ve sentez parametrelerini adsorpsiyon kapasitesi üzerine etkilerinin belirlenmesi tezin ilk aşamasını oluşturmaktadır.

Polimerik adsorbanların sentez parametreleri, adsorbanın fiziksel ve kimyasal özeliklerini etkilemektedir. Bu aşamada farklı üretim şartlarında adsorban malzemeler üretilmiştir. Sentez aşamasında belirlenen parametreler aşağıda özetlenmiştir [40, 41].

Katkı monomeri/Çapraz bağlayıcı oranı: Hazırlanan adsorban malzemeler sabit çapraz bağlayıcı ve porojene karşı artan miktarlarda akrilonitril eklenerek sentezlenmiştir. Akrilonitril/divinilbenzen oranları 0, 0,1, 0,25, 0,5 ve 1,0 olacak şekilde belirlenmiştir. Daha sonra edilen adsorban malzemelerin adsorpsiyon kapasiteleri değerlendirilmiştir.

Dilüent/Çapraz bağlayıcı oranı: Karışım içindeki dilüent miktarı arttıkça adsorbanın spesifik yüzey alanı artmaktadır. Bu nedenle sentez aşamasında monomer fazına değişen miktarlarda dilüent (toluen ve ksilen) eklenerek, porojen miktarının adsorbsiyon ve şişme kapasitesi üzerine etkileri incelenmiştir. Çalışma kapsamında her iki dilüent türü için 0,5, 1,0, 1,5, 2,0, 3,0 Dilüent/Çapraz bağlayıcı oranları belirlenmiştir.

Dilüent türü: Polimerizasyon reçetesine eklenen porojen (gözenekli yapıyı sağlayan bileşen) türü ve miktarı adsorbanın, adsorpsiyon kapasitesini ve şişme oranını etkilemektir. Bu nedenle çalışma kapsamında iki farklı porojen; toluen ve ksilen, polimerizasyon reçetelerine eklenerek dilüent türünün adsorpsiyon ve şişme kapasitesi üzerine etkisi belirlenmiştir.

2. Aşama: Sentezlenen polimerik adsorbanların fiziksel ve kimyasal özelliklerinin tanımlanması tezin ikinci aşamasında yapılmıştır.

Çalışma kapsamında sentez aşamasının yönlendirilmesi için sentez ve adsorpsiyon kapasitesi işlemlerinin eş zamanlı olarak yürütülmesi gerekmektedir. Böylece sentez aşamasında yapılması gereken deneme sayısı azaltılmaktadır. Sentezlenen polimerik adsorbanların, çalışmanın amacı açısından en önemli özelliklerinden biri adsorpsiyon kapasitesidir. Bu nedenle adsorban sentezlenirken denenen üretim parametrelerinin adsorbsiyon özelliklerine etkisi incelenerek sentez işlemlerine yön verilmiştir. Ayrıca süspansiyon polimerizasyonu ile hazırlanan adsorban malzemelerin; yüzey görüntüleri, boy dağılımları, polimerleşme verimleri ve şişme oranları gibi özelliklerde incelenmiştir. FTIR analizleri ile polimerik yapıların fonksiyonel grupları belirlenmiş ve kimyasal yapıları incelenmiştir. Hiç katkı monomeri içermeyen ve en fazla miktarda katkı monomeri içeren iki adsorban malzemenin spektrumları karşılaştırmalı olarak incelenmiş ve yorumlanmıştır [42].

3. Aşama: Belirlenen adsorban malzemelerle dolgulu kolon sistemlerinin hazırlanması ve çilek suyundan aroma ve antosiyaninlerin izole edilmesi tezin üçüncü aşamasıdır.

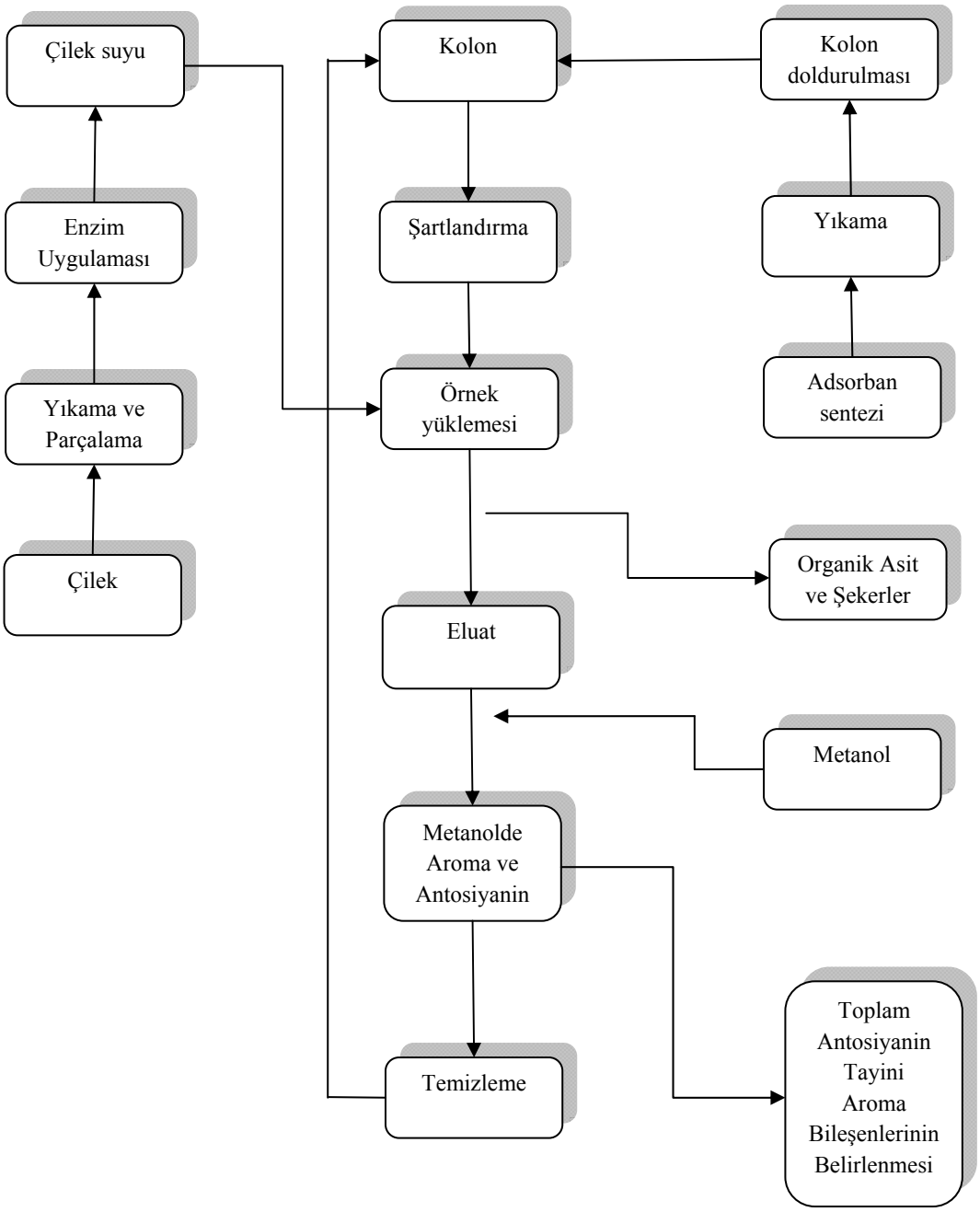
Çalışmanın bu aşamasında istenilen özelliklere sahip adsorban malzemeler kullanılarak çilekten doğal çilek aroması elde edilmiştir. 7 cm uzunluğa ve 12 mm iç çapa sahip cam kolonlar kullanılmıştır. Adsorban malzemeler, kolonlara "slurry packing" tekniği ile doldurulmuş ve hazırlanan çilek suları şırınga pompa kullanılarak kolona uygulanmıştır. Kolona yapılan yüklemeden sonra, çilek aroması ve antosiyaninleri metanol ile kolondan geri kazanılmıştır. Kolon yenilenmesi ve tekrar kullanılabilirlik işlemleriyle çalışmanın bu aşaması sonuçlandırılmıştır.

4. Aşama: Elde edilen çilek aromasındaki bileşenlerin GC-MS kullanılarak tanımlanması ve toplam antosiyanin miktarının belirlenmesidir.

Çalışmanın son kısmında prosesin çeşitli aşamalarından toplanan örneklerde aroma ve toplam atosiyanin miktarları uygun teknikler kullanılarak belirlenmiştir. Elde edilen verilerden kolon performansı değerlendirilmiştir.

Çilek suyu, kolon çıkışı ve kolondan geri kazanılan çilek aroması bileşenleri, tepe boşluğu katı faz mikro ekstraksiyon (SPME) tekniği kullanılarak GC-MS de belirlenmiştir. Çilek meyvesindeki ve kolondan geri kazanılan elüsyonda toplam monomerik antosiyanin miktarı pH-diferansiyel metoduyla tayin edilmiştir. Kolondan geri kazanılan antosiyanin miktarı ile çilek meyvesindeki toplam antosiyanin miktarları karşılaştırılmıştır. Sonuçlar çilek meyvesindeki başat antosiyanin türü olan Pelargonidin-3-glukozid cinsinden verilmiştir.

Aşağıda verilen Şekil 3.1'de, tez kapsamında gerçekleştirlen işlemler akım şeması halinde verilmektedir. Şekil 3.1'de genel olarak çalışmanın bölümleri ve bu bölümleri oluşturan proseslerin akım şemaları gösterilmektedir.



Şekil 3.1. Tez planı ve uygulama akım şeması

3.2.1. Malzemelerin Süspansiyon Polimerizasyonu ile Sentezlenmesi

Üretilen adsorbanlar klasik süspansiyon polimerizasyonu tekniği kullanılarak hazırlanmıştır. Monomerler serbest radikal polimerizasyon reaksiyonu tekniği ile polimerleştirilmiş ve stabilizör olarak polivinil alkol (PVA) kullanılmıştır. Örnek bir reçetenin hazırlanışı aşağıda ayrıntılı bir şekilde açıklanmaktadır. Dispersiyon ortamı (sürekli faz) 50 ml su içinde 0,2 g PVA'nın ısıtılıp karıştırılarak çözülmesiyle

hazırlanmıştır. Kesikli faz (monomer fazı) için ise öncelikle başlatıcı olarak 0,04 g BPO deney tüpüne alınmıştır. Daha sonra başlatıcı üzerine çapraz bağlayıcı olarak 2 mL divinilbenzen ve değişen miktarlarda (0,2 0,5 1,0 ve 2 mL) katkı monomeri olarak da akrilonitril eklenmiştir. Böylece monomer fazı oluşturulmuştur. Oluşturulan bu monomer fazına porojen olarak (3 mL) toluen eklenmiştir. Daha sonra monomer, başlatıcı ve dilüent karışımı berrak çözelti oluşturuncaya kadar ultrasonik su banyosunda (Bandelin Sonore RK100H, Almanya) karıştırılmıştır. Sentez aşamasında uygulanan reçetelerde kullanılan oranlar aşağıdaki Tablo 3.5 ve Tablo 3.6'da verilmiştir. 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 20 ºC başlayarak 60 ºC'ye ısıtılmıştır. Reaksiyon ortamı 60ºC'ye ulaşınca, bu sıcaklık değerinde 30 dakika beklenmiştir. Ardından sıcaklık 70ºC'ye çıkarılmış ve 30 dakika da bu sıcaklıkta devam edilmiştir. Son olarak sıcaklık 80ºC'ye çıkarılmış, toplamda 4 saat olacak şekilde polimerizasyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Dördüncü saatin sonunda ortam sıcaklığı düşürülerek polimerizasyon işlemine son verilmiştir.

Sentez aşamasının ilk bölümünde sabit çapraz bağlayıcı (DVB) ve porojen oranın karşı artan oranlarda akrilonitril eklenerek katkı monomeri/çapraz bağlayıcı oranı optimize edilmiştir. Daha sonra bu bölümde sentezlenen malzemeler standart fenol çözeltisi kullanılarak kesikli sistemlerde adsorpsiyon kapasitesi belirlenmiştir. Sentezin ikinci aşamasında, en iyi adsorpsiyon kapasitesine sahip monomer/çapraz bağlayıcı oranı dikkate alınarak farklı dilüent/çapraz bağlayıcı oranlarında adsorban malzemeleri sentezlenmiştir. Eş zamanlı yürütülen adsorbsiyon deneyleriyle dilüent/çapraz bağlayıcı oranı optimize edilmiştir. Bu grup denemelerle ilgili sonuçlar Bölüm 4.2.6.1'de verilmektedir. Çalışma süresince sentezlenen polimerlerin reçeteleri Tablo 3.5 ve Tablo 3.6' da gösterilmiştir.

3.2.2.Sentezlenen Polimerik Malzemelerin Temizlenmesi

Polimerizasyon işleminden sonra, polimerizasyon (polimer partiküller ve dağıtma fazı) ortamı 50 mL'lik tüplere alınarak 5000 rpm'de santrifüj cihazında (Nüve NF800 R, Türkiye) santrifüjlenerek polimer partiküller ile dağıtma fazının birbirinden ayrılması sağlanmıştır.

Tablo 3.5. Porojen türü toluen olan; değişen monomer/dilüent oranlarında ve sabit çapraz bağlayıcı/monomer oranında sentezlenen polimer reçeteleri

Polimer No	DVB (mL)	AN (mL)	TOL (mL)	BPO (g)
SÖ-1	2	0	3	0,04
SÖ-2	2	0,2	3	0,04
SÖ-3	2	0,5	3	0,04
SÖ-4	2	1	3	0,04
SÖ-5	2	2	3	0,04
SÖ-6	2	1	1	0,04
SÖ-7	2	1	2	0,04
SÖ-8	2	1	4	0,04
SÖ-9	2	1	6	0,04

Tablo 3.6. Porojen türü ksilen olan; değişen monomer/dilüent oranlarında ve sabit çapraz bağlayıcı/monomer oranında sentezlenen polimer reçeteleri

Polimer No	DVB (mL)	AN (mL)	KS (mL)	BPO (g)
SÖ-10	2	0	3	0,04
SÖ-11	2	0,2	3	0,04
SÖ-12	2	0,5	3	0,04
SÖ-13	2	1	3	0,04
SÖ-14	2	2	3	0,04
SÖ-15	2	1	1	0,04
SÖ-16	2	1	2	0,04
SÖ-17	2	1	4	0,04
SÖ-18	2	1	6	0,04

Elde edilen partiküller 5 kez saf su ile yıkanarak ortamdaki stabilizör (PVA) uzaklaştırılmış, ardından 5 kezde yapısındaki dilüent ve polimerleşmemiş monomerlerin uzaklaştırılması amacıyla etanol ile yıkanmıştır. Daha sonra yıkanan malzemeler

Soxhlet ekstraktöründe THF (Tetrahydrofuran) ile ekstrakte edilmiştir. Son aşamada kaba filtre kağıtlarına alınan malzemeler etüvde (Elektro-Mag 5040 P, Türkiye) 60ºC'de 24 saat kurutulmuş ve kullanılıncaya kadar oda sıcaklığında kapaklı tüpler içinde muhafaza edilmiştir.

3.2.3. Polimerik Malzemelerin Karakterizasyonu

Bu aşamada sentezlenen polimerik malzemelerin kimyasal ve fiziksel özelliklerinin tanımlanması amaçlanmış ve üretim parametrelerinin hazırlanan adsorban malzemelerin çeşitli özelliklerini nasıl etkilediği belirlenmiştir. Bu amaçla hazırlanan malzemelerin boy dağılımları, polimerleşme verimleri, malzemelerin su ve etanol içindeki şişme oranlar ve taramalı elektron mikroskobu ile yüzey özellikleri incelenerek karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir.

3.2.3.1. FTIR (Fourier transform infrared spektroskopsi) Kullanılarak Polimer Örneklerinin Kimyasal Yapısının Belirlenmesi

IR spektroskopisi polimer malzemelerin kimyasal yapılarının karakterizasyonunda yaygın olarak kullanılmaktadır. IR spektroskopisi, temel olarak sentezlenen polimer yapıdaki fonksiyonel grupların tanımlanarak genel kimyasal yapısı hakkında yorum yapabilmemizi sağlamaktadır [42]. Tez kapsamında yapılan çalışmalarda sentezlenen polimer esaslı adsorban malzemelerin kimyasal yapılarının incelenmesinde IR spektroskopisinin özel bir uygulaması olan Fourier Transform İnfrared Spektrometresi (FTIR) kullanılmıştır. Bu aşamada hiç katkı monomeri içermeyen ve en fazla miktarda katkı monomeri içeren iki adsorban malzemenin FTIR spektrumları karşılaştırmalı olarak incelenmiş ve yorumlanmıştır. Sadece DVB içeren SÖ-1 kodlu ve 2/2 oranında AN/DVB monomer karışımından oluşan polimerler incelenmiştir. Sentez aşamasında kullanılan katkı monomerlerinin polimer yapısına girip girmediği veya ne ölçüde girdiği FTIR analiziyle belirlenebilmektedir. FTIR analizi için toz formdaki polimer numuneler, hiçbir işlem uygulanmadan direk FTIR cihazının ATR aksesuarıyla incelenmiştir. FTIR analizleri PERKIN ELMER Spectrum 400 marka cihaz ile gerçekleştirilmiştir.

3.2.3.2. 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 kullanılarak partikül çapları ölçülmüş, boy dağılımları hesaplanmıştır. Boy dağılımı hesaplanırken aşağıdaki eşitliklerden faydalanılmıştır.

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

Ağırlıkça ortalama çap: $$D_w = \sqrt{\frac{\sum N_i D_i^6}{\sum N_i D_i^3}}$$

Polidispertise indeksi: $$U = \frac{D_w}{D_N}$$

Formülde; D_n ortalama partikül çapını (μm), N_i partikül sayısını, D_w ağırlıkça ortalama çapı (μm) ve D_i partikülün çapını (μm) göstermektedir.

3.2.3.3. Polimer Örneklerinin Verimi

Polimerleşme verimi reaktöre giren monomerlerin hangi oranda polimerleştiğinin belirlenmesi işlemidir. Öncelikle polimerizasyon işlemi öncesi reçetede yer alan polimerleşebilir bileşenlerin ağırlığı belirlenmiştir. Polimerizasyon işlemi sonrasında, yıkama ve kurutma işlemi gerçekleştirilerek polimer örneklerinin ağırlığı hassas tartıda (Sartorius BP 221 S, Almanya) tartılmıştır. Polimer verimini hesaplamada aşağıdaki eşitlik kullanılmıştır.

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

W_d: Temiz ve kuru polimer ağırlığı (g)

W_m: Reaktöre başlangıçta konulan monomer ağırlığı (g)

3.2.3.4. Polimer Örneklerinin Şişme Oranları

Polimerik adsorbanların şişme özellikleri kolon uygulamaları için oldukça önemli bir parametredir. Bu yüzden polimerlerin farklı ortamlardaki şişme kapasiteleri belirlenmiştir. 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 bekletmiş ve şişen polimerlerin hacimleri ölçülmüştür. Aynı işlemler su için de tekrarlanarak polimerlerin su ve alkol içindeki şişme oranları hesaplanmıştır. Şişme oranı hesaplanırken aşağıdaki eşitlik kullanılmıştır.

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

Eşitlikte; V_s şişen polimer taneciklerinin hacmi (mL), V_d kuru polimer taneciklerinin hacmini (mL) göstermektedir.

3.2.4. Polimer Örneklerinin SEM Görüntüleri

Polimer örneklerin SEM görüntüleri LEO 440 Bilgisayar Kontrollü Taramalı Elektron mikroskobu kullanılarak elde edilmiştir. Farklı katkı monomeri/çapraz bağlayıcı oranı, farklı diluent/çapraz bağlayıcı oranı ve farklı porojenler kullanılarak sentezlenen polimer örneklerinin partikül ve gözenek yapıları incelenerek bulgular kısmında karşılaştırmalı olarak sunulmuştur. SEM görüntüleri her malzeme için sırasıyla 200X, 600X ve 12.000X büyütme oranlarında kaydedilmiştir.

3.2.5. Polimerik Malzemelerin Test Edilmesi

Karakterizasyonu tamamlanan polimerik adsorban malzemeler kesikli sistemlerde hazırlanan model sistemlerde denenmiştir. Bu şekilde üretim parametrelerinin, adsorban malzemelerin adsorpsiyon özellikleri üzerine etkisi belirlenmiştir.

3.2.5.1. Polimer Örneklerinin Adsorpsiyon Kapasitesi

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 çalkalama hızında ve 30 ºC'de sıcaklıkta 4 saat bekletilmiştir. Dört saat sonunda, adsorpsiyon ortamından örnekler alınmış ve şırınga filtreden süzülerek spektrofotometre ölçümü için hazırlanmıştır. Spektrofotometre ölçümleri 270 nm dalga boyu ve 1 cm ışık yolu olan kuartz küvetlerde geçekleştirilmiştir. Adsorpsiyon

kapasitesi hesaplanırken aşağıdaki eşitlik kullanılmıştır.

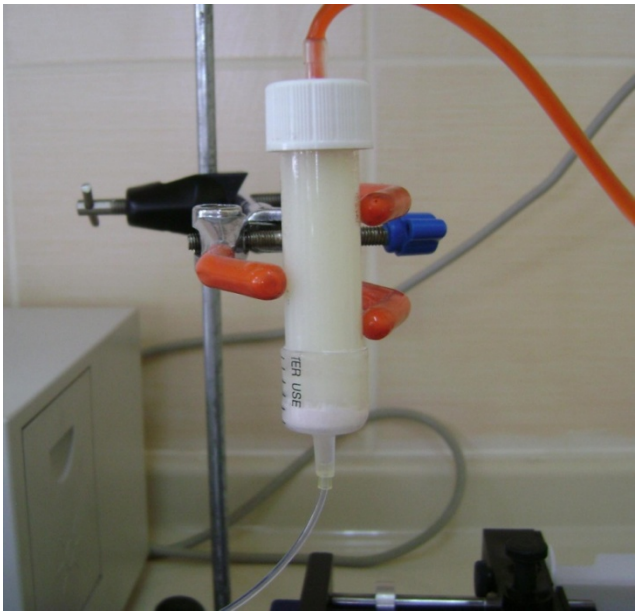
$$\%A = (A_1 - A_2)/A_1 x100$$

Formülde *%A* yüzde adsorpsiyon kapasitesini, A_1 fenol stok çözeltisinin (0,1 mM) 270 nm dalga boyundaki absorbans değeri, A_2 ise polimer örneklerinin adsorpsiyon deneyinin ardından ölçülen çözelti absorbans değeridir.

3.2.5.2. Polimer Örneklerinin Kolon Denemeleri

Polimerik adsorbanların karakterizasyonu ve test işlemlerinden sonra elde edilen verilere göre en iyi performans gösteren adsorban olarak SÖ-4 kodlu malzeme seçilmiş ve kolon denemelerinde kullanılmıştır. Doğal çilek aromasının katı faz üzerine adsorpsiyon denemeleri sürekli kolon sistemlerinde yürütülmüştür. Bu amaçla 7 cm uzunluğunda 12 mm iç çapına sahip cam kolon kullanılmıştır. Hazırlanan adsorban Bölüm 3.2.2'de belirtildiği gibi temizlendikten sonra metanol kullanılarak kuru haldeki adsorban malzeme ıslatılmıştır. Kolonun doldurulmasında, hazırlanan bu sıvı süspansiyon kullanılmıştır. Kolon atmosfer basıncı altında tamamen bu süspansiyon ile doldurulmuştur. Eksilen kısım bir pipet yardımıyla sürekli olarak tamamlanarak, kolonun tamamen polimer adsorban ile dolması sağlanmıştır. Kolon tamamen doldurulduktan sonra üst kapak kapatılarak kullanıma hazır hale getirilmiştir. Dolum işleminden sonra, kolondan 40 mL deiyonize su 1,0 mL/dak. akış hızında geçirilerek kolon için deki metanol uzaklaştırılmıştır. Böylece kolon kullanıma hazır hale getirilmiştir. Adsorpsiyon işlemini için kullanıma hazır, doldurulmuş ve şartlanmış kolon Şekil 3.2'de gösterilmektedir.

Şekil 3.2.'de hiç kullanılmamış bir kolon fotoğrafı verilmektedir. Kolon girişine şırınga pompa ile çilek suyu beslenmektedir. Şekilde üst tarafta bulunan kırmızı rekli plastik hortum çilek suyu beslemesidir. Alt tarafta bulunan kolon çıkışı ise spektrofotometreye bağlanmıştır. Böylece kolon çıkışından düzenli olarak veri toplanabilmektedir. Elde edilen bu veriler kolon kapasitesinin belirlenmesinde kulanılmıştır.



Şekil 3.2. Kullanıma hazır halde doldurulmuş kolon

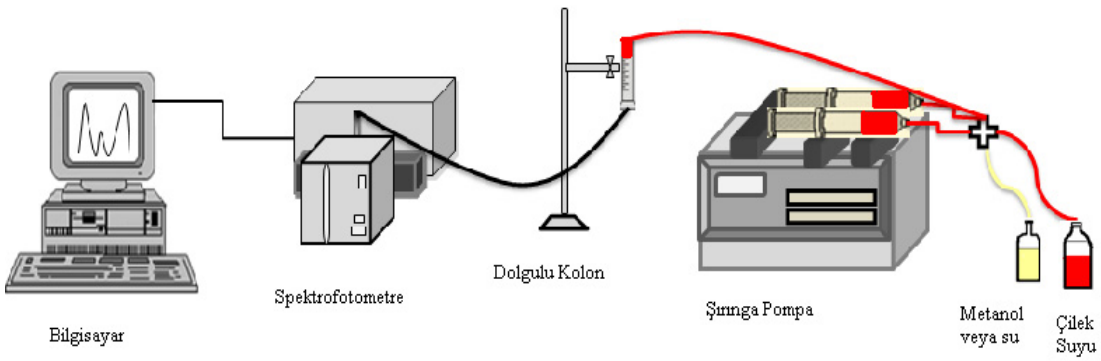
3.2.6. Çilek Suyu Eldesi

Çalışmada kullanılan çilekler mevsiminde Kayseri piyasasından temin edilmiştir. Temizlenen çilekler kullanılıncaya kadar -22°C'de dondurularak depolanmıştır. Çilek suyu elde etmek için donmuş haldeki çilekler doğrudan katı meyve öğütücüsünden geçirilerek parçalanmıştır. Donmuş haldeki parçalanmış meyve dokusunun üzerine mayşenin pres verimini arttırmak için Pectinex® ULTRA SP-L ticari enzim preparatından 2 mL/L olacak şekilde eklenmiştir. Enzim eklenen mayşe 12-18 saat süreyle kapalı bir kap içinde oda sıcaklığında inkübasyona bırakılmıştır. İnkübasyon sonunda sıvılaşan mayşe paket preslerden geçirilmiştir. Posa ve su birbirinden ayrılmıştır. Elde edilen çilek suyu 4100 rpm hızında 20 dakika 4°C'ta soğutmalı sanrifüjle santrifüjlenmiş ve bulanıklık öğeleri çöktürülerek uzaklaştırılmıştır. Aroma kaybı olmaması için çilek suyu hiç bekletilmeden çalışmalarda kullanılmıştır.

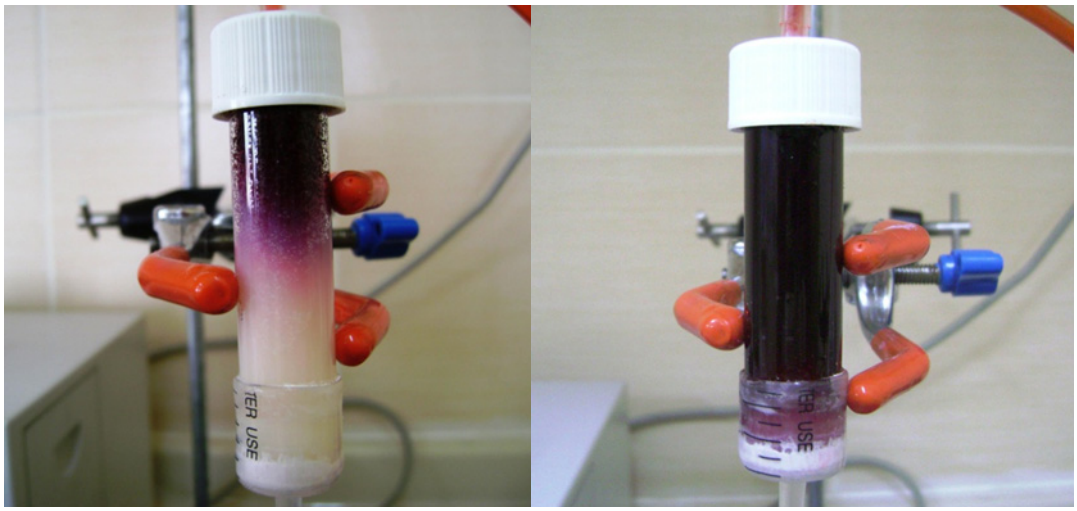
3.2.7. Çilek Suyundan Aroma ve Antosiyaninlerin Eldesi

En iyi performans gösteren adsorban malzemeyle hazırlanan kolon, çilek meyvesindeki aroma bileşenlerinin ve antosiyanin geri kazanılması amacıyla kullanılmıştır. Bölüm 3.2.5.2' de açıklandığı şekilde hazırlanan kolondan 1 mL/dk akış hızında saf su

geçirilmiştir. Daha sonra paket preslerden geçirilmiş ve santrifüjlenerek bulanıklık öğelerinden arındırılmış olan çilek suyu, şırınga pompa aracılığı ile 2 mL/dk olacak şekilde kolona uygulanmıştır. Bu sırada akış hücreli kuartz spektofotometre küveti ile 502 nm dalga boyunda yapılan bölümlerle kolon çıkış konsantrasyonu sürekli olarak izlenmiştir. Genel dolgulu kolon uygulamalarında, kolona C_0 başlangıç derişiminde sürekli besleme yapılmaktadır. Prosesin ilk aşamalarında kolon çıkışı konsantrasyonunun, belirli bir süre sıfır veya sıfıra çok yakın bir değerde olduğu görülür. İlerleyen aşamalarda kolon, beslenen akım içinde çözünmüş olan bileşenleri adsorpladıkça kolon çıkış konsantrasyonu buna bağlı olarak yükselmeye başlar. Sabit akış hızında kolonun çıkış konsatrasyon değeri kolon giriş konsatrasyon değerinin %5 veya %10'na ulaşması için gerekli olan süre kırılma noktası "break-point" olarak adlandırılır ve kolonun adsorpsiyon kapasitesinin bir göstergesidir. Çalışmanın bu aşamasında hazırlanan kolon için kırılma noktası %5 çıkış konsantrasyon değeri temel alınarak belirlenmiştir. Spektrofotometrenin kinetik ölçüm yazılımı, her 10 saniyede bir örnekleme yapacak şekilde ayarlanarak kolon çıkışı konsantrasyonu takip edilmiştir. Kolondan toplam 240 mL çilek suyu geçirildikten sonra kolona yapılan yükleme işlemine son verilmiştir. Adsorbsiyon işleminin ardından kolonda tutulan aroma bileşenlerinin ve antosiyaninlerin geri kazanımı için desorpsiyon işlemine geçilmiştir. Kolon denemeleri sırasında kullanılan deney düzeneği Şekil 3.3'te gösterilmekte olup Şekil 3.4 ve Şekil 3.5'te sırasıyla adsorpsiyon ve desorpsiyon aşamalarındaki kolonlar gösterilmektedir.

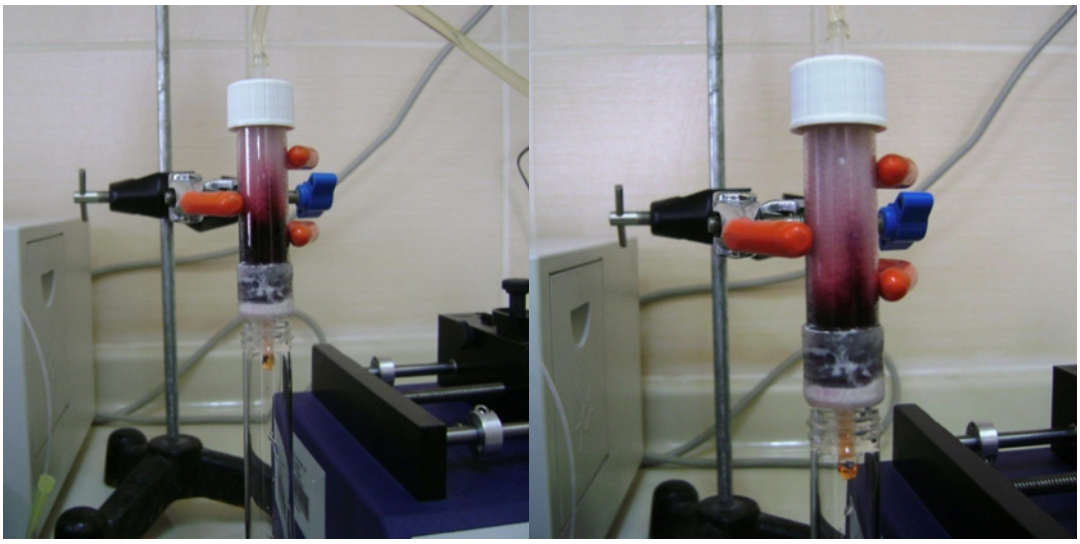


Şekil 3.3. Kolon adsorpsiyon düzeneği



Şekil 3.4. Kolona çilek suyu yükleme aşamaları

Desopsiyon işlemine başlamadan önce kolondan 1 mL/dk. akış hızında 20 mL saf su geçirilerek kolonun içindeki boşluklarda kalan çilek suyu temizleniştir. Desorpsiyon işlemi için kolondan 1 mL/dk. akış hızında 20 mL saf metanol geçirilmiştir. Böylece kolonda tutunmuş olan aroma bileşenleri ve antosiyaninler kolondan geri kazanılmıştır. Daha sonra kolondan 1 mL/dk akış hızında metanol ve ardından aynı şekilde saf su geçirilerek kolon tekrar kullanım için hazırlanmıştır. Elde edilen eluatta bulunan metanol daha sonra distilasyon işlemiyle uzaklaştırılmıştır.



Şekil 3.5. Kolondan aroma ve antosiyaninlerin geri kazanımı

3.2.8. Kolon Yenilenmesi (Rejenerasyon) ve Tekrar Kullanılabilirliği

Bu aşamada, hazırlanan kolonun yenilenmesi ve yenilenen kolonun tekrar kullanılabilirliği test edilmiştir. Metanol ile elüsyon aşamasından sonra, kolon tekrar metanol ile yıkanmıştır. Ardından kolondan saf su geçirilerek kolon metanolden arındırılmıştır. Elüsyon aşamasında kolondan ayrılmayan bileşenler bu şekilde kolondan uzaklaştırılmış ve kolon bir sonraki kullanım için hazırlanmıştır. Laboratuar şartlarında bu döngü 6 kez tekrar edilmiştir. Her kullanım öncesinde kolona aynı işlemler uygulanarak temizlenmiş, tekrar kullanılabilirliği test edilmiştir. Ayrıca her kullanımda sabit besleme konsantrasyonuna karşı çıkış konsantrasyonları DAD UV-Vis spektrofotometre kullanılarak izlenmiştir. Bu bölümle ilgili sonuçlar Bölüm 4.2.7'de verilmiştir.

3.2.9. Kolonda Tutulan Aroma Bileşenlerinin GC-MS ile Belirlenmesi

Dolgulu kolonda tutulan aroma maddelerinin tanımlanması ve aktif bileşenlerin belirlenmesi "Agilent, 7890A" marka gaz kromatografisi ve buna bağlı "Agilent, 5975C VL MSD" marka kütle spektrometresi ile gerçekleştirilmiştir.

Kolon çıkışından 20 dakika aralıklarla toplanan 6 adet kolon çıkış örneklerinde, kulanılmış olan kolonun rejenerasyon işlemi sonrasında elde edilen elüatta ve kolona beslenen çilek suyunda bileşen analizleri yapılıp aroma kompozisyonları karşılaştırılmıştır. Toplanan örneklerde aroma bileşenleri analizinde, örnek hazırlama tekniği olarak Tepe Boşluğu (HS) Katı Faz Mikroekstraksiyon (SPME) sistemlerinde yararlanılmıştır. Bu amaçla 30 mL hacmindeki hermetik kapatılabilen özel vialler kullanılmıştır. Aroma analizi için öncelikler vial içine 0,5 g NaCl tartılmıştır. Daha sonra viale 5 mL örnek eklenerek vial kapağı sıkıca kapatılmıştır. Yukarıda açıklandığı gibi hazırlanan vialler, manyetik karıştırıcı yardımıyla karıştırılarak 40 ^{o}C'de 30 dakika süreyle tutulmuştur. Daha sonra kauçuk septum HS-SPME fiber taşıyıcısı ile delinerek fiber tepe boşluğuna yerleştirilmiştir. Bu şekilde fiber aynı sıcaklıkta 15 dakika vial içinde tutulmuş ve aroma bileşenlerinin fiber üzerine adsorpsiyonu sağlanmıştır. 15 dakikalık süre sonunda fiber 250 °C sıcaklığındaki GC girişine verilerek aroma analizine başlanmıştır. Aroma analizlerinde çilek meyvesi ve kolon çıkışları doğrudan işleme alınırken dolgulu kolondan 20 ml metanol içinde alınan çilek aroması 1/6 oranında saf suyla seyreltilerek analiz edilmiştir. Örnekteki metanol miktarı bütün

uçucu bileşenlerin absorbe edilmesini engellediğinden, örnek seyreltilerek analiz edilmiştir. Araştırmanın bu bölümüyle ilgili sonuçlar Bölüm 4.2.7.1'de verilmiştir.

GC-MS Koşulları:

Örneklerdeki aroma maddeleri viallerin tepe boşluğundan "Carboxen-Polydimethylsiloxane" (Supelco A.B.D) esaslı 10 mm uzunluğunda 70 μm çapında uygun taşıyıcı aparata yerleştirilmiş polimerik fiber kullanılarak alınmıştır [3,24,25] Daha sonra fiber doğrudan GC-MS cihazının giriş portuna yerleştirilerek analize başlanmıştır. GC-MS şartları ve aroma bileşenlerinin seperasyon için kullanılan kolon aşağıda verilmiştir. GC analizlerinde kolon olarak aroma bileşenlerinin analizinde yaygın olarak kullanılan "wax" kolon tercih edilmiştir. Tez kapsamında kullandığımız kolon J&W Scientific DB-Wax marka ve model olup kolon uzunluğu 60 m, kolon çapı 0,25 mm ve film kalınlığı 0,4 μm'dir. Kolonda taşıyıcı gaz olarak Helyum kullanılmıştır. Kolon içindeki çizgisel akış hızı 35 cm/s olacak şekilde ayarlanmıştır. GC enjeksiyon bloğu sıcaklığı 250 °C olarak ayarlanmıştır. GC fırını sıcaklık programı aşağıdaki Tablo 3.7'de verilmiştir.

Tablo 3.7. GC kolon fırın sıcaklık programı

Sıcaklık artış hızı (°C/dk)	Sıcaklık (°C)	Kalma süresi (dk)
	40	5
3	110	0
4	150	0
10	210	15

GC çıkışında dedektör olarak kuadropol kütle spektroskopisi kullanılmıştır. Çalışma kapsamında MS kaynağı sıcaklığı 230°C, kuadropol sıcaklığı 150°C olarak belirlenmiştir. MS dedektörü "scan mod" çalıştırılmış olup m/z oranı 30-400 arsı olan kütleler taranmıştır. Analiz sonunda data tanımlama işlemleri ise; " Wiley 7.0, NIST-05, ve Flavor.2.L kütüphane tarama yazılımları kullanılarak yapılmıştır.

3.2.10. Kolonda Tutulan Toplam Antosiyanin Miktarının Belirlenmesi

Antosiyanin içeren birçok meyve sebze için renk önemli bir kalite kriteridir. Antosiyaninler, oratmın pH derecesine göre renk değiştiren bileşenlerdir.

Antosiyaninler pH 1.0 ’de renkli oksonium formuna, pH 4.5’de renksiz hemiketal formuna dönüşür. Toplam monomerik antosiyanin tayininde bu ilkeye dayanan pH diferansiyel metodu kullanılmıştır [43]. Kolondan geri kazanılan aroma bielşenleri ve antosiyanin içeren 20 mL metanol içersindeki eluat, rotary evaporatörde evapore edilerek toz formda antosiyanin elde edilmiştir. Toz formdaki ve Bölüm 3.2.6.1’ de açıklandığı şekilde elde edilmiş direk çilek suyundaki toplam antosiyanin miktarları belirlenmiş ve karşılaştırılmıştır.

Yöntemde pH 1.0 ’de potasyum klorür (KCl), pH 4.5’de sodyum asetat ($CH_3CO_2Na.3H_2O$) tampon çözeltileri kullanılmıştır. 502 ve 700 nm dalga boyunda absorbansları ölçülmüştür. Absorbanslar ((A_{510}–A_{700})pH1.0–(A_{510}–A_{700})pH4.5) kullanılarak hesaplanmıştır. Toplam antosiyanin miktarı ise aşağıdaki formül kullanılarak hesaplanmıştır.

$$Toplam\ antosiyanin = \frac{A \cdot MW \cdot SF \cdot 1000}{\varepsilon \cdot L}$$

Formülde verilen parametreler sırasıyla A düzeltilerek hesaplanmış absorbans farkı, MW başat antosiyaninin molekül ağırlığı, S_f Seyreltme faktörü, ε molar absorptivite ve L spektrofotometrede küvet ışık yolu uzunluğu olarak verilmektedir. Toplam monomerik antosiyanin miktarı çilekteki başat antosiyanin türü olan pelargonidin-3-glukozid cinsinden mg/kg meyve olarak verilmiştir. Değerlendirme işlemide kolondan geri kazanılan antosiyanin miktarıyla hammaddenin antosiyanin miktarının karşılaştırılmasıyla yapılmıştır.

3.2.11. İstatistiksel Veri Analizleri

İstatistiksel değerlendirme için SAS 8 paket programı kullanılmıştır. Polimerik adsorban üretiminde gruplar arasında farklılık %95 güven aralığında belirlenmiştir. İstatistiksel analiz kapsamında sentez parametrelerinin, adsorbsiyon kapasitesi ve alkol ve su içersindeki şişme oranları üzerine etkisi incelenmiştir. Porojen olarak toluen ve ksilen kullanıldığı durumlarda, katkı monomeri/çapraz bağlayıcı oranının ve dilüent/çapraz bağlayıcı oranının etkisi araştırılmış ve gruplar arasındaki farklılıklar yorumlanmıştır.

4. BÖLÜM

BULGULAR

4.1. Polimerik Malzemelerin Sentezi

Çilek meyvesinden aroma ve antosiyanin izolasyonunda kullanılan küresel formdaki yüksek çapraz bağlanma oranına sahip gözenekli adsorban malzemeler klasik süspansiyon polimerizasyonu tekniği kullanılarak serbest radikal polimerizasyonu ile polimerleştirilmiştir. Farklı üretim parametreleri denenerek farklı yapılarda adsorbanlar sentezlenmiştir. İki farklı diluent türü kullanılmış ve farklı monomer/çapraz bağlayıcı ile porojen/çapraz bağlayıcı oranlarında sentezler yapılmıştır. Ayrıca farklı üretim parametrelerinin boy dağılımı, ortalama çap, adsorban malzemelerin yüzey özellikleri, polimerleşme verimleri, şişme kapasiteleri ve kesikli sistemlerde adsorbsiyon kapasitesi üzerine etkisi incelenmiş ve yorumlanmıştır. Polimer adsorbanların kimyasal yapısı FTIR analizleri ile incelenmiştir.

4.2. Polimerik Malzemelerin Karakterizasyonu

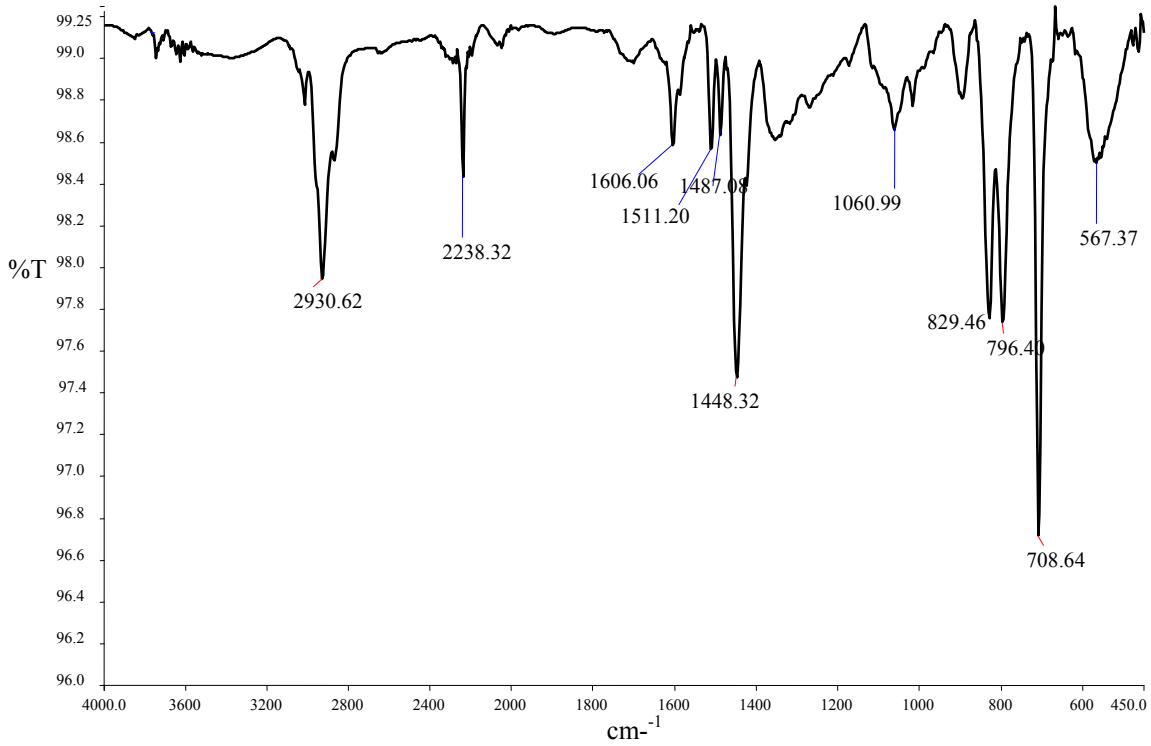
Çalışmanın bu aşamasında sentezlenen polimerik malzemelerin tanımlanmasına yönelik çalışmalar gerçekleştirlmiştir. Ayrıca elde edilen verilerden üretim parametrelerinin adsorbanların çeşitli özelliklerini nasıl etkilediği belirlenmiştir.

4.2.1. FTIR (Fourier transform infrared spektroskopsi) Kullanılarak Polimer Örneklerinin Kimyasal Yapısının Belirlenmesi

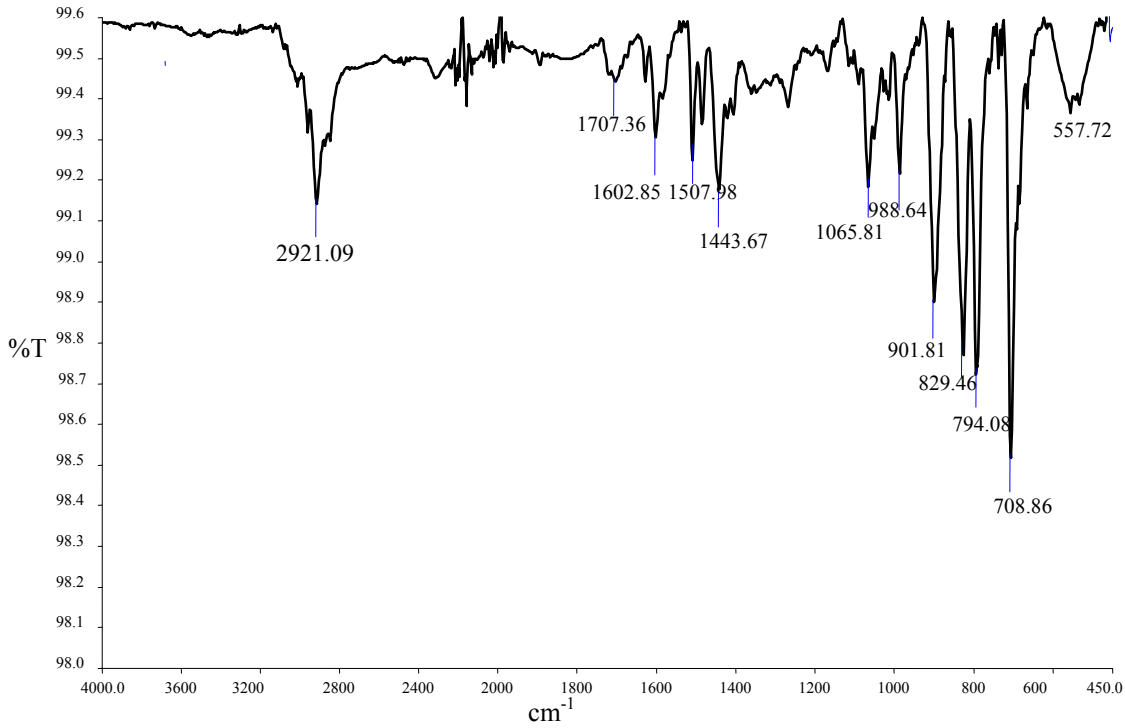
İnfrared (IR) spektroskopisi, spektroskopinin bir alt dalı olup elektromanyetik ışımanın infrared bölgesini kullanır. IR spektroskopisi, absorpsiyon spektroskopisi ile beraber birkaç farklı tekniği bünyesinde barındırmaktadır. IR spektroskopisi organik bileşiklerin

yapısının incelenmesinde yaygın olarak kullanılmaktadır. İzomerler dışında hiçbir bileşiğin IR spektrumu birbirinin eşdeğeri değildir [42].

IR spektroskopisi polimer malzemelerin kimyasal yapılarının karakterizasyonunda yaygın olarak kullanılmaktadır. Tez kapsamında yapılan çalışmalarda sentezlenen polimer esaslı adsorban malzemelerin kimyasal yapılarının incelenmesinde IR spektroskopisinin özel bir uygulaması olan Fourier Transform İnfrared Spektrometresi (FTIR) kullanılmıştır. Çalışma kapsamında sentezlenen üç boyutlu polimerik adsorban reçine iki bileşenden oluşmaktadır. Polimer yapısında çapraz bağlayıcı olarak divinilbenzen (DVB), yapıya fonksiyonel özellik kazandırmak için de akrilonitril (AN) kullanılmıştır. Polimerizasyon işlemi sırasında ko-monomer olan akrilonitrilin polimer yapısına hangi oranda katıldığı FTIR spektrumları aracılığıyla belirlenmiştir. Bu amaçla sadece DVB içeren ve farklı AN/DVB oranlarında (0,1, 0,25, 0,5 ve 1) monomer karışımlarından polimerler sentezlenmiştir. Çalışma sonucunda DVB ve 2/2 AN/DVB oranına sahip polimer malzemelerin FTIR spektrumları Bölüm 3.2.3.1.'de açıklandığı üzere alınmıştır. Her iki örneğin spektrumları karşılaştırmalı olarak incelenerek yorumlanmıştır. Öncelikle spekturumlarda 1300-4000 cm^{-1} arasındaki bölge incelenmiştir. Bu amaçla öncelikle DVB-AN ko-polimerine ait polimerik adsorbanın IR spektrumu değerlendirilmiştir. Yapılan literatür incelemesinde 2235-2260 cm^{-1} dalga sayısı aralığında nitrillerin keskin bir pik verdiği belirlenmiştir. Şekil 4.1'de görüldüğü üzere 2238.32 cm^{-1} dalga sayısında akrilonitril yapısında bulunan -C≡N grubuna ait keskin bir pik görülmektedir. Şekil 4.2'den görüleceği üzere DVB' ne ait IR spektrumunda bu bölgede herhangi bir absorpsiyon bantı görülmemektedir. Sadece DVB kullanılarak hazırlanan malzemelere ait IR spektrumu Şekil 4.2' de verilmektedir. Aromatik yapılara ait olan C=C için absorpsiyon bantları 1575-1600 ve 1450-1500 cm^{-1} dalga sayısı aralıklarında bulunmakta olup her aralık için iki adet pikin olduğu yapılan literatür incelemesinde belirlenmiş. Şekil 4.2 incelendiğinde 1602.85, 1507.98 ve 1443.67 cm^{-1} bantları aromatik yapı içinde bulunan C-C gerilmesine karşılık gelmektedir. 2930 cm^{-1} bantı aromatik bileşikler için karakteristik olan C-H gerilmesine karşılık gelmektedir. [42,44-47]. Sonuç olarak AN-DVB ve DVB kullanılarak hazırlanan polimerlere ait IR spektrumları karşılaştırmalı olarak incelendiğinde AN monomerinin polimer yapı içinde yer aldığı açıkça görülmüştür. Böylece bu sonuçlarla polimerleşme verimi denemelerinde elde edilen sonuçlar desteklenmiştir.



Şekil 4.1. SÖ-5 Kodlu adsorbanın FTIR spektrumu



Şekil 4.2. SÖ-1 Kodlu adsorbanın FTIR spektrumu

4.2.2. 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
SÖ-1	73,828	85,47	1,158
SÖ-2	22,653	35	1,566
SÖ-3	71,544	88,972	1,244
SÖ-4	33,860	47,543	1,404
SÖ-5	54,358	176,514	3,247
SÖ-6	81,726	106,818	1,307
SÖ-7	66,933	83,099	1,242
SÖ-8	82,935	491,316	5,9241
SÖ-9	84,433	101,085	1,197
SÖ-13	104,035	4234,454	40,702

4.2.3. Polimer Örneklerinin Polimerleşme Verimi

Çalışma kapsamında beş farklı monomer/çapraz bağlayıcı ve porojen/çapraz bağlayıcı oranlarında malzemeler sentezlenmiştir. Ayrıca sentez aşamasında iki farklı porojen kullanılmıştır. Bu aşamada, çalışmada kullanılan porojen türünün, monomer/çapraz bağlayıcı ve porojen/çapraz bağlayıcı oranının polimerleşme verimi üzerine etkisi incelenmiştir. Sentezlenen polimerlerde yapılan gravimetrik analiz sonucu polimerleşme yüzdelerinin ortalama değeri %90±1,5 olacak şekilde belirlenmiştir. Bu sonuç da reaktöre giren monomerlerin %90 oranında polimerleştiğini göstermektedir.

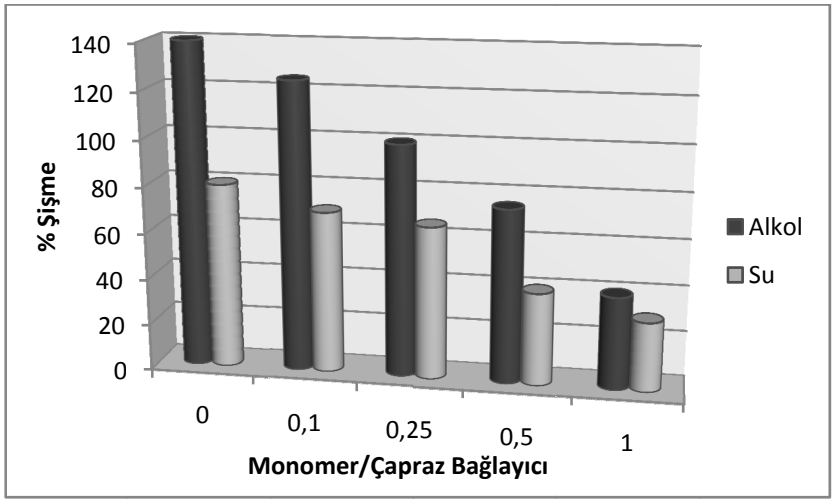
4.2.4. Polimer Örneklerinin Şişme Oranları

Polimer adsorban sentezinde belirlenen parametreler (dilüent türü, porojen/çapraz bağlayıcı ve monomer/çapraz bağlayıcı oranı) sonuçta elde edilen adsorbanların suda ve organik çözücüler içindeki şişme oranlarını yakından etkilemektedir. Bu kısımda

yapılan denemelerin ayrıntıları Bölüm 3.2.3.4'te 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.

4.2.4.1. Porojen Olarak Toluen Kullanıldığı Durumda Polimer Örneklerinin Alkol ve Su İçindeki Şişme Oranlarına Monomer/Çapraz Bağlayıcı Oranının Etkisi

Porojen olarak sabit miktarda toluen kullanımına karşın, artan monomer/çapraz bağlayıcı oranlarında sentezlenen adsorban malzemelere ait su ve alkol içersindeki şişme oranları Şekil 4.3'de verilmiştir.



Şekil 4.3. Farklı monomer/çapraz bağlayıcı oranlarının alkol ve su içindeki şişme oranlarına etkisi (Toluen)

Şekilden de görüldüğü üzere monomer çapraz bağlayıcı oranı 0, 0,10, 0,25, 0,50 ve 1,0 olan polimerik adsorbanlar sentezlenmiştir. Polimer yapısındaki monomer çapraz bağlayıcı oranı arttıkça su ve etanol içindeki şişme oranı azalmaktadır. Fakat klasik süspansiyon polimerizasyonu tekniğinde genel olarak; dilüent ve monomer miktarı arttıkça adsorbanın şişme oranı da artmaktadır. Bu durumda elde edilen veriler

incelendiğinde sentezlenen adsorbanlarda artan akrilonitril miktarının alkol ve su içersindeki şişmeyi engellediği görülmektedir. Ayrıca beklenen bir sonuç olarak; polimer adsorbanların etanol içindeki şişme oranlarının su içindeki şişme oranlarından daha fazla olduğu da görülmektedir.

İstatistiksel olarak değerlendirilirse; sabit porojen/çapraz bağlayıcı oranında artan monomer/çapraz bağlayıcı oranının alkol ve su içindeki şişme kapasitesi üzerine etkisi vardır. $P<0.05$ olduğu için % 95 güven aralığında gruplar arası fark istatistiksel olarak önemlidir.

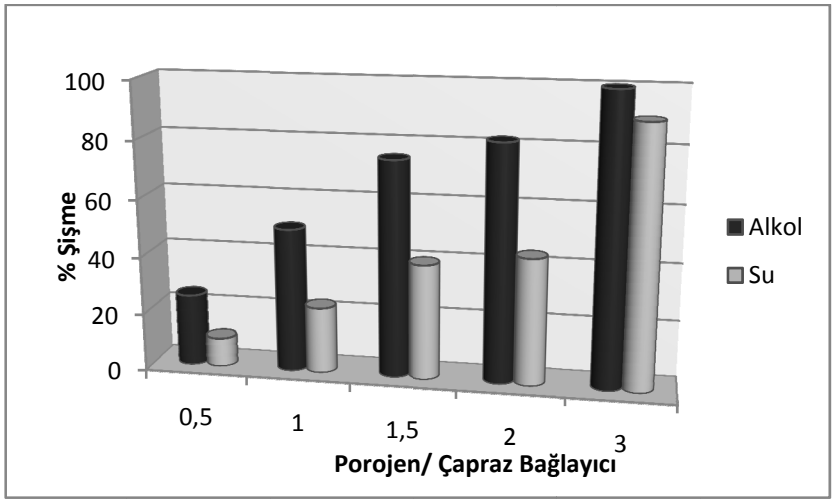
4.2.4.2. Porojen Olarak Toluen Kullanıldığı Durumda Polimer Örneklerinin Alkol ve Su İçindeki Şişme Oranlarına Porojen/Çapraz Bağlayıcı Oranının Etkisi

Sabit miktarlarda çapraz bağlayıcı ve katkı monomeri kullanımına karşın artan porojen/çapraz bağlayıcı oranlarında sentezlenen adsorbanların etanol ve su içindeki şişme oranları Şekil 4.4'de verilmiştir. Daha önceki aşamada sentezlenen polimerlerden, en iyi performans gösteren AN/DVB oranı 0.5 olan malzeme seçilmiş ve bu aşamada bu oran üzerinden porojen miktarı değiştirilerek farklı porojen/çapraz bağlayıcı oranlarında (0,5, 1,0, 1.5, 2,0 ve 3,0) sentezler yapılmış ve malzemeler karakterize edilmiştir. Bu kısımda adsorban üretiminde porojen/çapraz bağlayıcı oranı arttıkça etanol ve su içindeki şişme oranının da arttığı görülmektedir. Bu aşamada da polimerin etanol içindeki şişme oranı su içindeki şişme oranından daha fazladır.

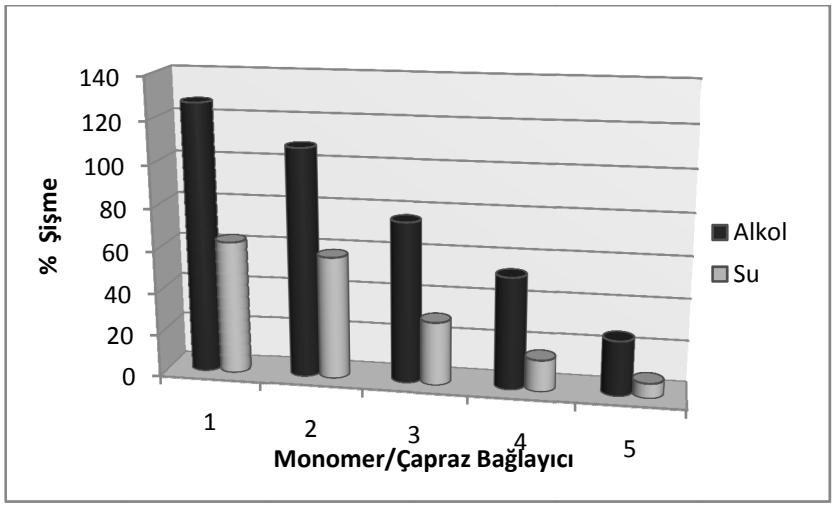
İstatistiksel olarak değerlendirilirse; sabit monomer/çapraz bağlayıcı oranında artan porojen/çapraz bağlayıcı oranının alkol ve su içindeki şişme kapasitesi üzerine etkisi vardır. $P<0.05$ olduğu için % 95 güven aralığında gruplar arası fark istatistiksel olarak önemlidir.

4.2.4.3. Porojen Olarak Ksilen Kullanıldığı Durumda Polimer Örneklerinin Alkol ve Su İçindeki Şişme Oranlarına Monomer/Çapraz Bağlayıcı Oranının Etkisi

Şekil 4.5'de porojen olarak sabit miktarda ksilen kullanımına karşın, artan monomer/çapraz bağlayıcı oranlarında sentezlenen adsorban malzemelere ait su ve alkol içersindeki şişme oranları verilmiştir. Monomer çapraz bağlayıcı oranı 0, 0,10, 0,25, 0,50 ve 1,0 olan polimerik adsorbanlar sentezlenmiştir.



Şekil 4.4. Farklı porojen/çapraz bağlayıcı oranlarının alkol ve su içindeki şişme oranlarına etkisi (toluen)



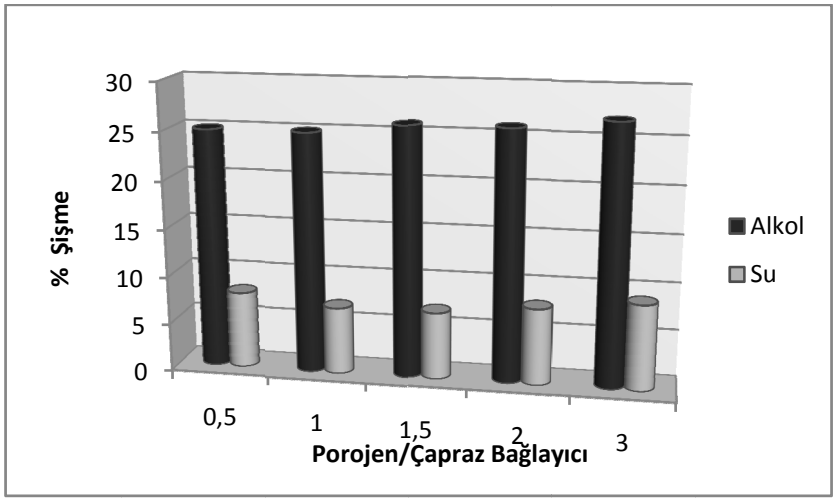
Şekil 4.5. Farklı monomer/çapraz bağlayıcı oranlarının alkol ve su içindeki şişme oranlarına etkisi (ksilen)

Porojen olarak ksilen kullanıldığı durumda da toluen deki gibi polimer yapısındaki monomer çapraz bağlayıcı oranı arttıkça, alışılagelmiş kuralın aksine su ve etanol içindeki şişme oranı azalmaktadır. Bu durumda da sentezlenen adsorbanlarda artan akrilonitril miktarının alkol ve su içersindeki şişmeyi engellediği görülmektedir. Polimer adsorbanların etanol içindeki şişme oranları ise su içindeki şişme oranlarından daha fazladır. İstatistiksel olarak değerlendirilecek olursa; sabit porojen/çapraz

bağlayıcı oranında artan monomer/çapraz bağlayıcı oranının alkol ve su içindeki şişme kapasitesi üzerine etkisi vardır. P<0.05 olduğu için % 95 güven aralığında gruplar arası fark istatistiksel olarak önemlidir.

4.2.4.4. Porojen Olarak Ksilen Kullanıldığı Durumda Polimer Örneklerinin Alkol ve Su İçindeki Şişme Oranlarına Porojen/Çapraz Balayıcı Oranının Etkisi

Sabit miktarlarda çapraz bağlayıcı ve katkı monomeri kullanımına karşın artan porojen/çapraz bağlayıcı oranlarında sentezlenen adsorbanların etanol ve su içindeki şişme oranları Şekil 4.6'da verilmiştir. Çalışmada öncelikle monomer/çapraz bağlayıcı oranı optimize edilip daha sonra porojen/çapraz bağlayıcı oranına geçildiği için, porojen olarak ksilen kullanımında en iyi performans gösteren AN/DVB oranı 1 olan malzeme seçilmiş ve bu aşamada bu oran üzerinden porojen miktarı değiştirilerek farklı porojen/çapraz bağlayıcı oranlarında (0,5, 1,0, 1,5, 2,0 ve 3,0) adsorbanlar sentezlenmiştir.

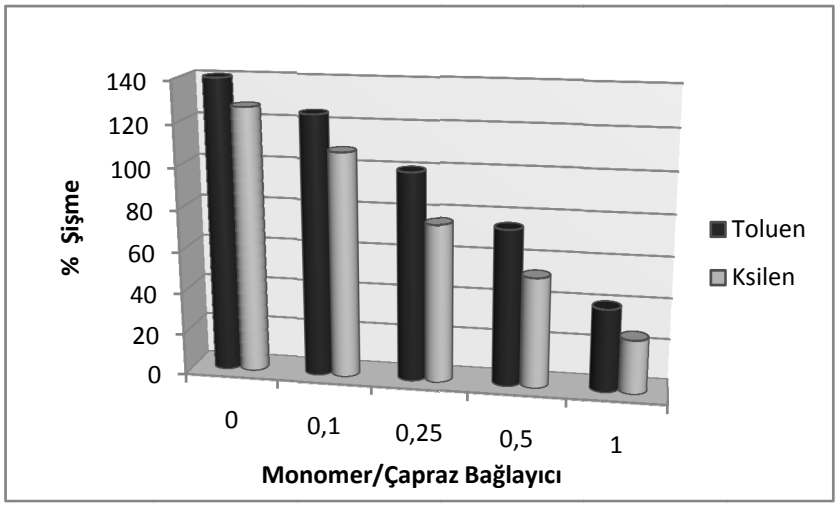


Şekil 4.6. Farklı porojen/çapraz bağlayıcı oranlarının alkol ve su içindeki şişme oranlarına etkisi (Ksilen)

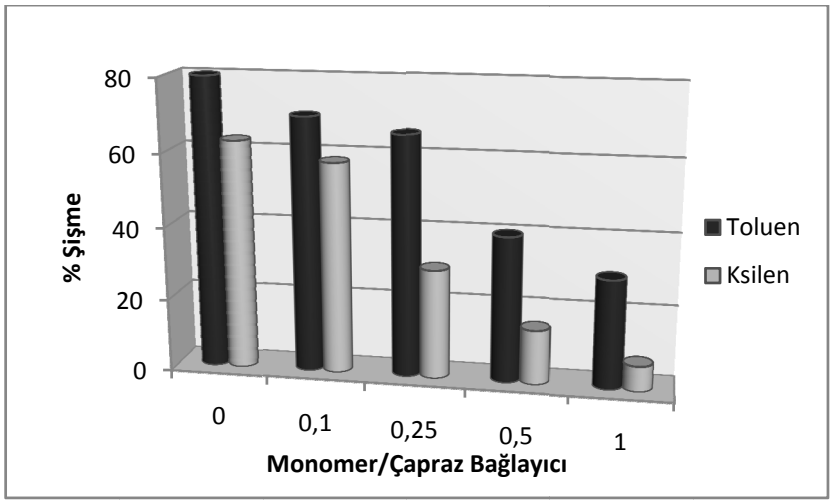
Bu kısımda adsorban üretiminde porojen/çapraz bağlayıcı oranı arttıkça etanol ve su içindeki şişme oranının da az miktarda arttığı görülmektedir. Bu aşamada da polimerin etanol içindeki şişme oranı su içindeki şişme oranından çok daha fazladır. İstatistiksel olarak değerlendirilirse; sabit monomer/çapraz bağlayıcı oranında artan porojen/çapraz bağlayıcı oranının alkol ve su içindeki şişme kapasitesi üzerine etkisi vardır. P<0.05 olduğu için % 95 güven aralığında gruplar arası fark istatistiksel olarak önemlidir.

4.2.4.5. Porojen Olarak Kullanılan Toluen ve Ksilenin Alkol ve Su İçindeki Şişme Oranlarının Karşılaştırılması

Şekil 4.7 ve Şekil 4.8'den de görüleceği üzere porojen olarak toluen kullanıldığında, ksilen kullanıldığı duruma göre şişme kapasitesi daha yüksek bir değerdir. Bu da toluenin oluşturduğu gözenek yapısından kaynaklanmaktadır.



Şekil 4.7. Alkol içinde sabit porojen/çapraz bağlayıcı oranında toluen ve ksilenin şişme oranına etkisi



Şekil 4.8. Su içinde sabit porojen/çapraz bağlayıcı oranında toluen ve ksilenin şişme oranına etkisi

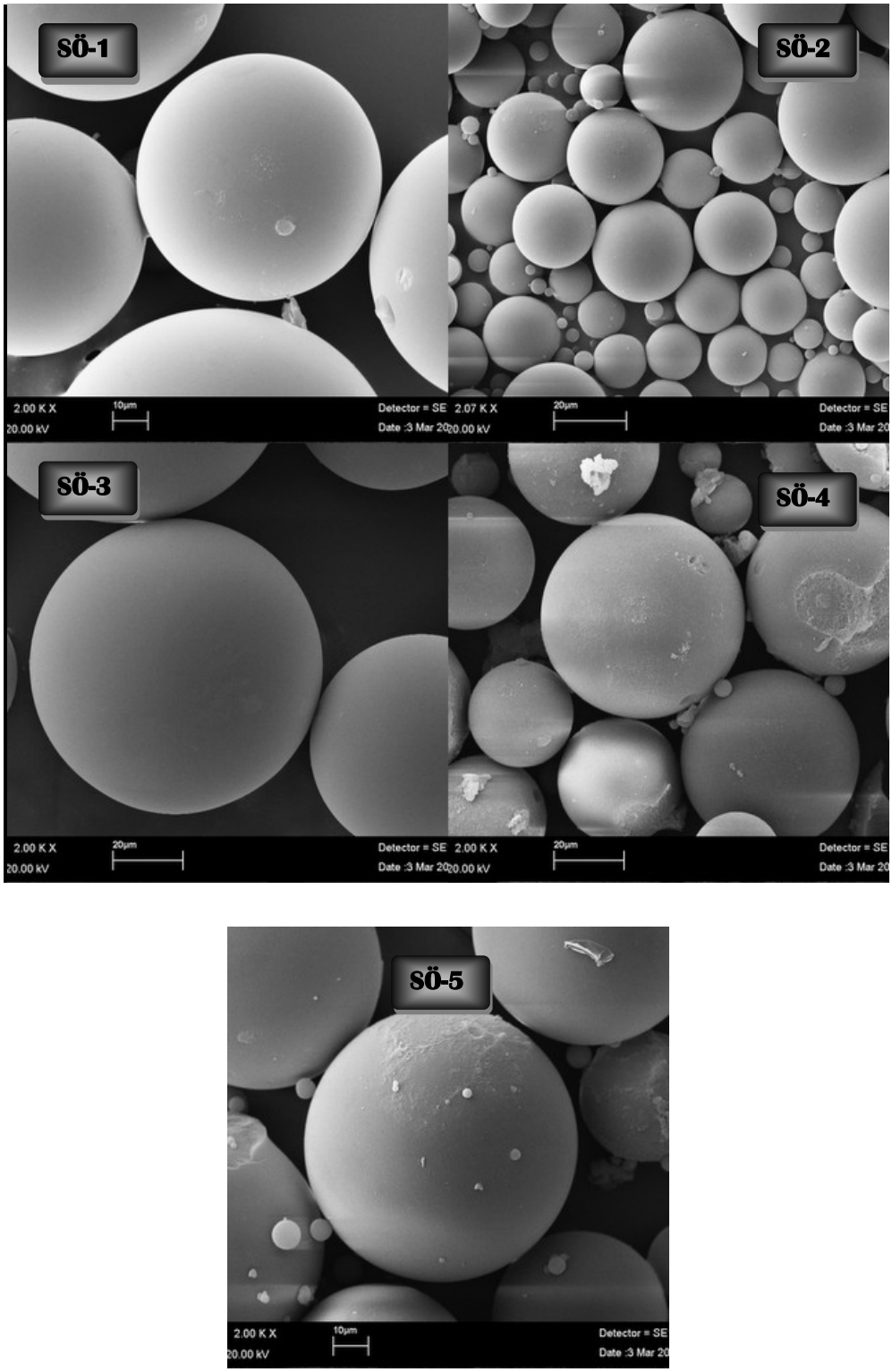
4.2.5. Polimer Örneklerinin SEM Görüntüleri

Çalışma kapsamında üç farklı parametrede toplam 18 farklı türde polimerik adsorban sentezlenmiştir. Bu kısımda hazırlanan 10 adet polimerik adsorbanın taramalı elektron mikroskobu kullanılarak farklı büyütme oranlarında (200X, 600X ve 12.000X) görüntüleri alınmıştır. Böylece malzemelerin üretim parametrelerinin partikül şekli ve gözenek yapısı üzerine etkisi incelenmiştir. Önceki bölümlerde ayrıntılı olarak açıklandığı üzere polimer sentezinde üretim parametresi olarak sırasıyla, porojen türü, monomer/çapraz bağlayıcı oranı ve porojen/çapraz bağlayıcı oranları denenmiştir. Porojen türü olarak toluenin kullanıldığı 9 adsorban malzemenin farklı monomer/çapraz bağlayıcı oranı ve farklı porojen/çapraz bağlayıcı oranlarında şekil ve yüzey yapısına etkisi incelenmiş ve yorumlanmıştır. Toluen-ksilen karşılaştırılmasında, toluen kullanılarak hazırlanan SÖ-4 nolu malzemenin ksilen ile sentezlenmiş muadili olan SÖ-13 kodlu malzeme kullanılmıştır. Porojen olarak ksilenin kullanıldığı, porojen/çapraz bağlayıcı oranı 1,5 ve monomer/çapraz bağlayıcı oranı 0,5 olan SÖ-13 kodlu adsorban ile SÖ-4 kodlu adsorbanın SEM görüntüleri karşılaştırmalı olarak değerlendirilmiştir. Hazırlanan malzemelerin sırasıyla 200X ve 12.000X büyütme oranında görüntüleri alınmış ve incelenmiştir.

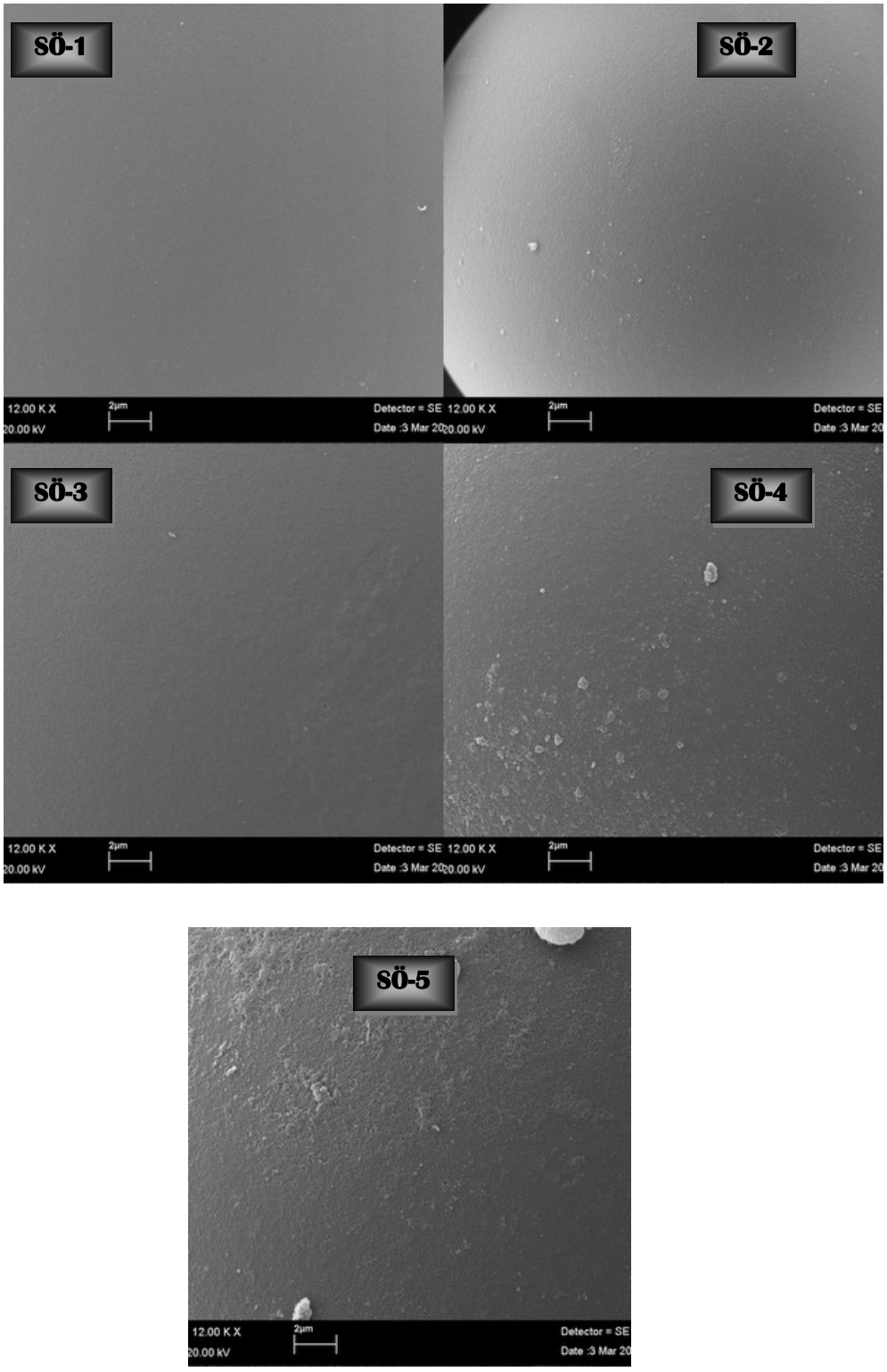
4.2.5.1. Monomer/Çapraz Bağlayıcı Oranının Partükül Şekilleri ve Partikül Yüzey Özellikleri Üzerine Etkisi

Şekil 4.9'da sabit porojen/çapraz bağlayıcı oranına karşın artan miktarlarda monomer/çapraz bağlayıcı oranlarında sentezlenen adsorbanların 200X büyütmede SEM görüntüleri verilmiştir. Monomer/çapraz bağlayıcı oranının partikül morfolojisi üzerine etkisi incelenmiştir. Genel olarak bakıldığında morfolojisi oldukça düzgün küresel adsorbanlar sentezlenmiştir. Polimer reçetesinde monomer/çapraz bağlayıcı oranı arttıkça az da olsa morfolojisinde bozulmalar ve kırılmalar gözlemlenmiştir.

Şekil 4.10'daki 12.000X büyütmedeki yüzey görüntüleri incelenecek olursa monomer/çapraz bağlayıcı oranı arttıkça polimer gözenekliliği de artmaktadır. Polimer reçetesinde monomer/çapraz bağlayıcı oranı arttıkça daha geniş por çapına sahip gözeneklerin oluştuğu görüntülerden de açıkça görülmektedir.



Şekil 4.9. Farklı monomer/çapraz bağlayıcı oranlarında sentezlenen adsorbanların genel görüntüleri (büyüme oranı 200X)

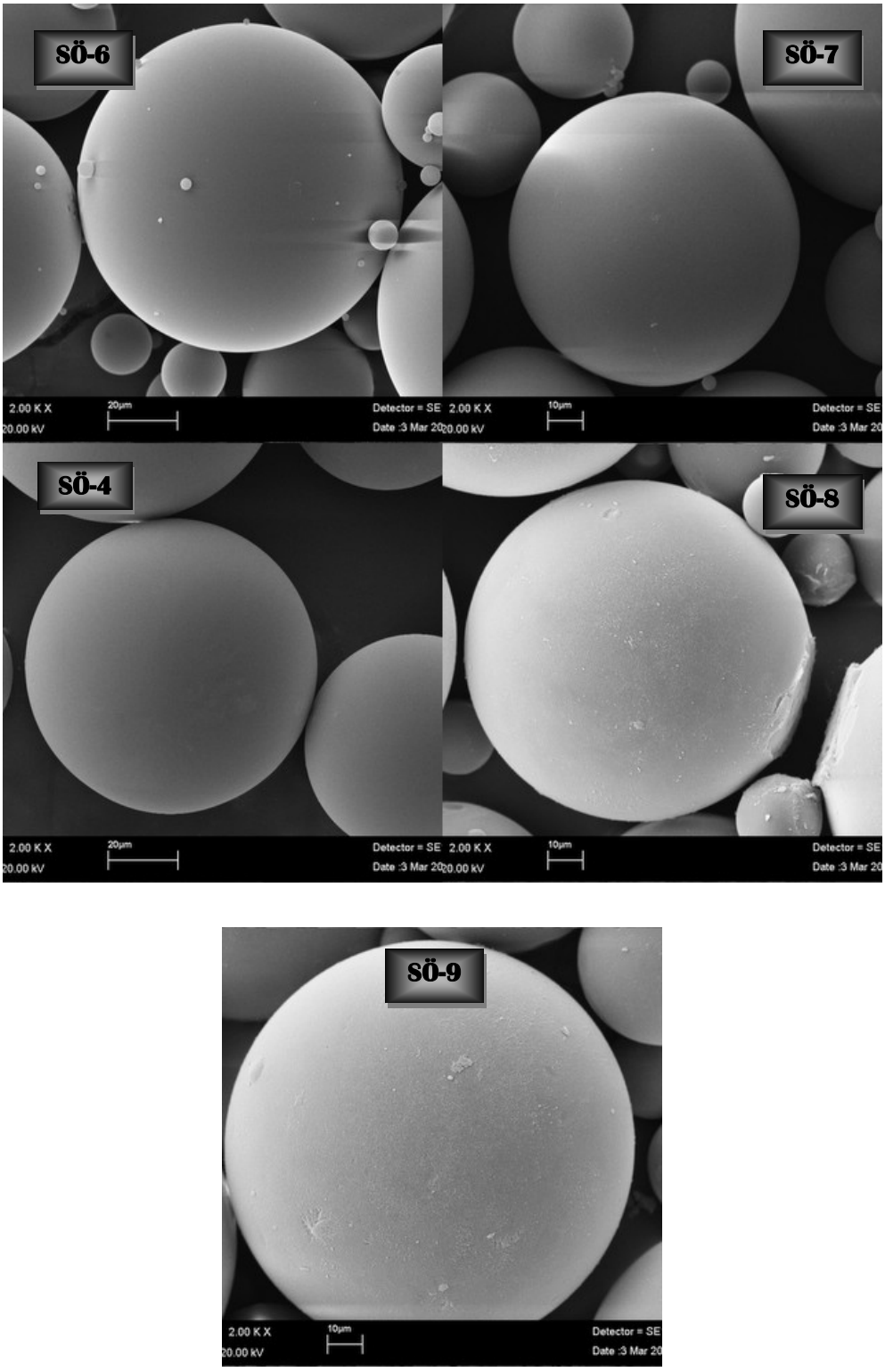


Şekil 4.10. Farklı monomer/çapraz bağlayıcı oranlarında sentezlenen adsorbanların yüzey görüntüleri (büyüme oranı 12.000X)

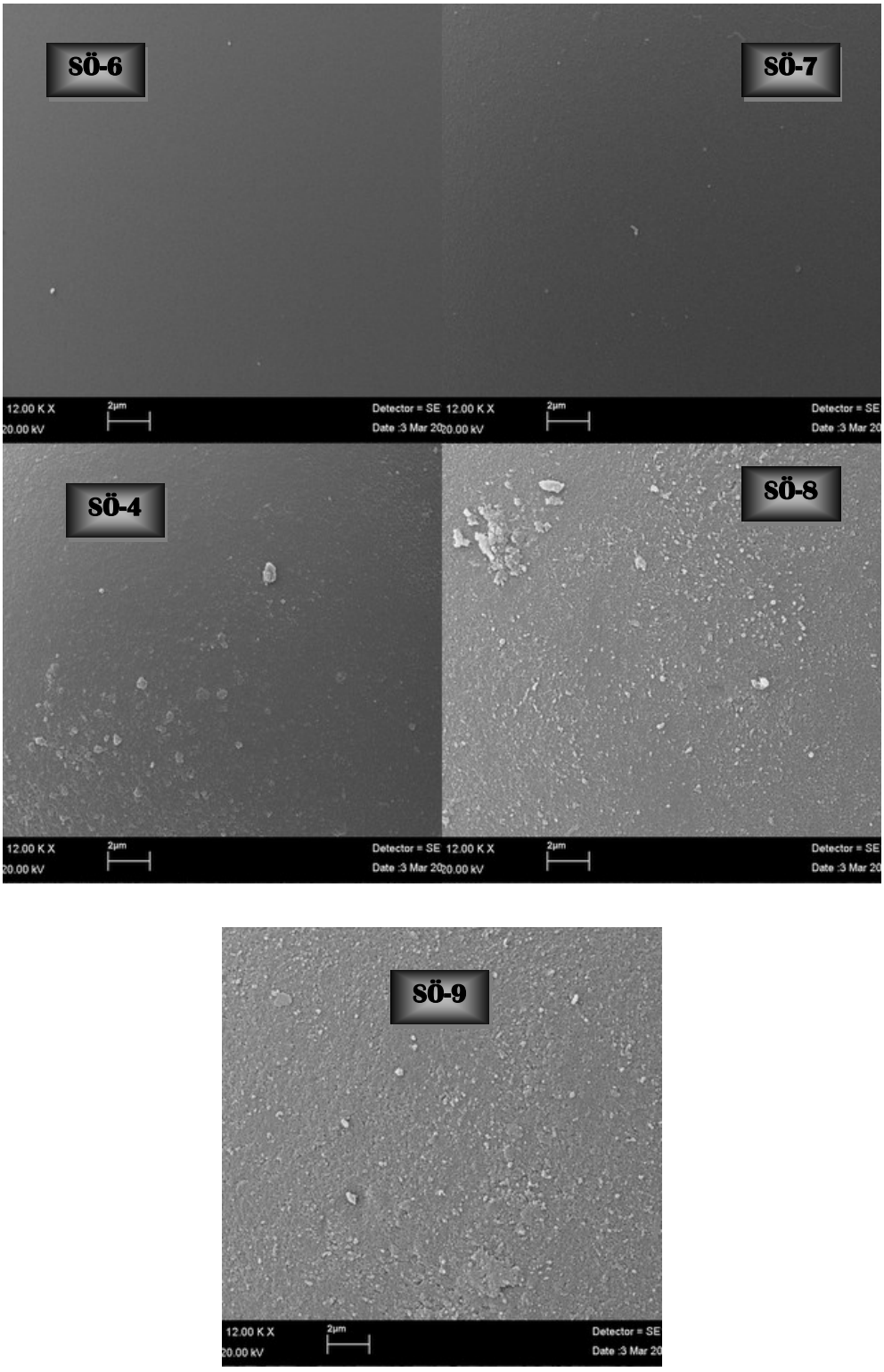
4.2.5.2. Porojen/Çapraz Bağlayıcı Oranının Partükül Şekilleri ve Partikül Yüzey Özellikleri Üzerine Etkisi

Porojen/çapraz bağlayıcı oranının partikül şekli ve yüzey özellikleri üzerine etkisini incelemek üzere 200X ve 12.000X büyütmede sırasıyla SÖ-6, SÖ-7, SÖ-4, SÖ-8 ve SÖ-9 kodlu malzemelerin SEM görüntüleri alınmış ve yorumlanmıştır. Dilüent miktarının artması polimer yapıyı daha gözenekli hale getirmektedir. Bu da mekanik dayanımın düşmesine sebep olmaktadır. Bu nedenle de yüksek dilüent miktarlarında sentezlenen partiküllerin yapısında kırılma ve çatlamaların oluşması literatürde de karşılaşılan bir olgudur. Literatür bilgisinde de belirtildiği üzere partikül yapısındaki por yapısı üçe ayrılmaktadır. Bunlar sırasıyla makro, mezo ve mikro, porozitedir. Makro porozite gözenek çapı 500 Å'dan büyük olan porozite türüdür. Mikro porozite ise gözenek çapı 2 Å'dan küçük olan porozite çeşididir. Adsorpsiyon olayında baskın olarak rol oynayan ise mezo por yapısıdır (2-50 Å). Porozite porojen miktarıyla doğru orantılı olarak artmaktadır [40].

Şekil 4.11 ve Şekil 4.12'deki SEM fotoğraflarından da görüldüğü gibi morfolojisi çok düzgün küreler halinde adsorbanlar sentezlenmiştir. Yüksek dilüent miktarında ise az da olsa çatlamaların ve kırılmaların olduğu gözlemlenmiştir. Literatürde de yüksek dilüent miktarlarında sentezlenen adsorbanların morfolojisinde bozulmalar meydana geldiği bildirilmiştir. Yüzey görüntülerini inceleyecek olursak porojen/çapraz bağlayıcı oranının partikül şeklinden çok yüzey yapısına etki ettiğini görüyoruz. SÖ-6'dan SÖ-9'a doğru gidildikçe yani; porojen/çapraz bağlayıcı oranı 0,5 değerinden 3,0 değerine doğru arttıkça, yüzey belirgin bir şekilde daha gözenekli bir hal almaktadır. Böylece porojen miktarıyla gözenekli yapının arttığı şekillerle de doğrulanmıştır.



Şekil 4.11. Farklı porojen/çapraz bağlayıcı oranlarında sentezlenen adsorbanların genel görüntüleri (büyüme oranı 200X)



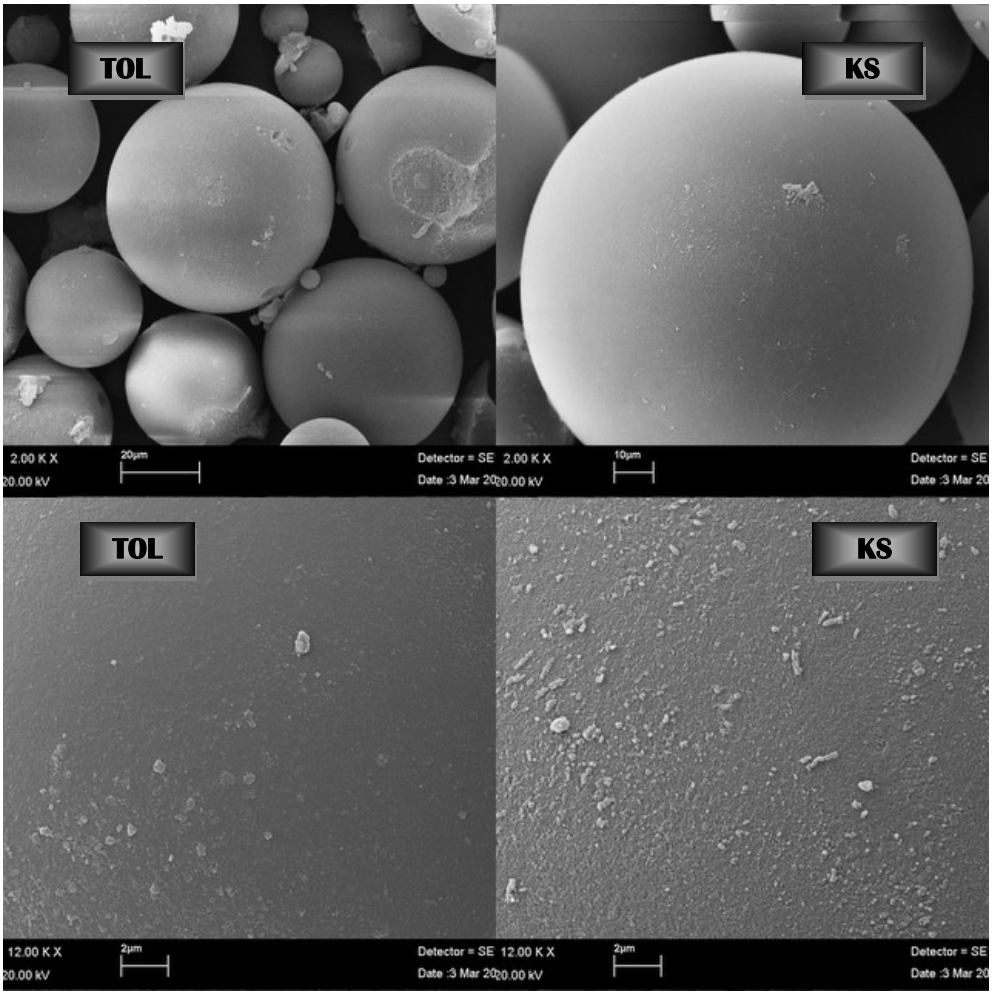
Şekil 4.12. Farklı porojen/çapraz bağlayıcı oranlarında sentezlenen adsorbanların yüzey görüntüleri (büyüme oranı 12.000X)

4.2.5.3. Dilüent Türünün Partükül Şekilleri ve Partikül Yüzey Özellikleri Üzerine Etkisi

Polimer sentezinde kullanılan dilüent türü de polimerin morfolojik ve yüzey yapısı üzerinde oldukça etkili bir parametredir. Diluent türü karşılaştırılmasında (toluen-ksilen), toluen kulanılarak hazırlanan SÖ-4 kodlu polimerik malzemenin ksilen ile sentezlenmiş muadili olan SÖ-13 kodlu malzme kullanılmıştır. Porojen/çapraz bağlayıcı oranı 1,5 ve monomer/çapraz bağlayıcı oranı 0,5 olan SÖ-13 kodlu adsorban ile SÖ-4 kodlu adsorbanın SEM görüntüleri karşılaştırmalı olarak değerlendirilmiştir. Hazırlanan malzemelerin sırasıyla 200X ve 12.000X büyütme oranında görüntüleri alınmış ve incelenmiştir

Toluen ve ksilen kullanıldığı durumları karşılaştıracak olursak her ikisinde de morfolojik olarark düzgün polimerler elde edildiği görülmektedir. Yüzey özellikleri bakımından karşılaştırırsak; porojen olarak ksilen kullanıldığı durumda toluene göre daha geniş por çapına sahip gözenekler oluştuğu Şekil 4.13'ten görülmektedir.

Elde edilen tüm verilere göre; kolon denemelerinde kullanılmak üzere kesikli adsorpsiyon sistemlerinde en yüksek performans gösteren adsorban seçilmiştir. Malzemelerin optimizasyonunda adsorpsiyon kapasitesi kadar gözeneklilik ve gözenek yapısı da önemli bir parametredir. Toluen kullanılarak hazırlanan adsorban malzemelerin gözenek yapıları ve adsorpsiyon kapasitesi performansları daha iyi olduğu için kolon denemelerinde ve çilekten aroma ve antosiyanin eldesinde toluen kullanılarak hazırlanan SÖ-4 kodlu adsorban kullanılmştır.



Şekil 4.13. Aynı porojen/çapraz bağlayıcı ve monomer/çapraz bağlayıcı oranlarında farklı dilüentlerle sentezlenen adsorbanların genel ve yüzey görüntüleri

4.2.6. Polimerik Malzemelerin Test Edilmesi

Karakterizasyonu tamamlanan polimerik adsorban malzemeler kesikli sistemlerde hazırlanan model sistemlerde denenmiştir. Bu şekilde üretim parametrelerinin, adsorban malzemelerin adsorpsiyon özellikleri üzerine etkisi belirlenmiştir.

4.2.6.1. Polimer Örneklerinin Adsorpsiyon Kapasitesi

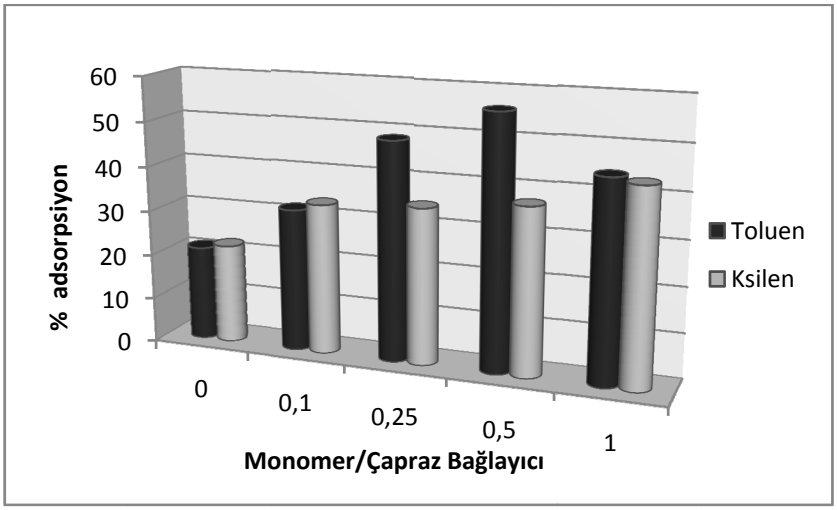
Çalışmanın sentez aşamasında öncelikle, sabit porojen/çapraz bağlayıcı oranına karşın artan monomer/çapraz bağlayıcı oranlarında diluent olarak toluen kullanılan bir grup adsorban malzeme sentezlenmiştir. Sentezlenen bu adsorbanlardan en iyi performans gösteren monomer/çapraz bağlayıcı oranı 0,5 olarak belirlenmiştir. Daha sonra bu oran üzerinden porojen/çapraz bağlayıcı oranı optimizasyonuna geçilmiştir. Belirlenen

monomer/çapraz bağlayıcı oranında, artan porojen/çapraz bağlayıcı oranlarında bir grup sentez daha yapılarak adsorpsiyon kapasitesi üzerine etkileri incelenmiştir. Bu iki grup sentez işlemi porojen türü değiştirilerek yani ksilen kullanılarak tekrar edilmiştir. Burada da iki grup paratmetrenin adsorpsiyon kapasitesi üzerine etkisi incelenmiş ve yorumlanmıştır. Ksilen kullanımında en iyi performans gösteren monomer/çapraz bağlayıcı oranı 1 olarak belirlenmiş ve bu değer üzerinden porojen/çapraz bağlayıcı oranı denemeleri gerçekleştirlmiştir. Ksilen kullanılarak hazırlanan adsorbanlar için de kesikli sistemlerde adsorpsiyon denemeleri yapılarak adsorpsiyon kapasiteleri belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar, toluen ve ksilen için kendi içlerinde ve birbirleriyle karşılaştırılmalı olarak değerlendirilmiştir. Sonuç olrak her iki kısımdan da elde edilen veriler incelendiğinde en iyi performans gösteren polimerik adsorban olarak SÖ-4 kodlu malzeme seçilerek; kolon denemeleri ve çilekten aroma eldesi ve antosiyanin izolasyonu işlemleri için kullanılmıştır.

4.2.6.2. Polimer Örneklerinin Fenol Adsorpsiyon Kapasitesi Üzerine Monomer/Çapraz Bağlayıcı Oranının Etkisi

Şekil 4.14 incelendiğinde diluent toluen iken; polimer reçetesine sabit porojen miktarında artan katkı monomeri eklendiğinde adsorpsiyon kapasitesinin belli bir değere kadar arttığı sonra azaldığı açıkça görülmektedir. Monomer/çapraz bağlayıcı oranı 0,5 ’e kadar adsorpsiyon kapasitesi artmaktadır. Bu veriler istatistiksel olarak incelendiğinde $P<0,05$ olduğu için gruplararası fark istatistiksel olarak önemlidir. Porojen türü toluen iken monomer/çapraz bağlayıcı oranı 0,5 olarak optimize edilmiş ve bir sonraki grup sentez için (porojen/çapraz bağlayıcı oranı optimizasyonu) bu değer kullanılmıştır.

Diluent türü ksilen iken; polimer reçetesine sabit porojen miktarına karşın artan oranlarda katkı monomeri eklendiğinde adsorpsiyon kapasitesinin arttığı görülmektedir. Porojen türü ksilen iken artan oranlarda eklenen katkı monomerine karşın malzemelerin adsorpsiyon kapasiteleri incelendiğinde gruplararası fark istatistiksel olarak önemli bulunmuştur. Bu grup sentezde ksilen kullanıldığında en yüksek adsorpsiyon kapasitesi monomer/çapraz bağlayıcı oranının 1 olduğu değerde gözlenmiştir ve diluent oranı optimizasyonuna geçilmiştir. Ayrıca Şekil 4.14’de toluen kullanıldığı durumda adsorpsiyon kapasitesi değerlerinin ksilen kullanıldığı duruma göre daha yüksek olduğu görülmektedir.



Şekil 4.14. Sabit porojen/çapraz bağlayıcı oranında monomer/çapraz bağlayıcı oranının fenol adsorpsiyon kapasitesi üzerine etkisi

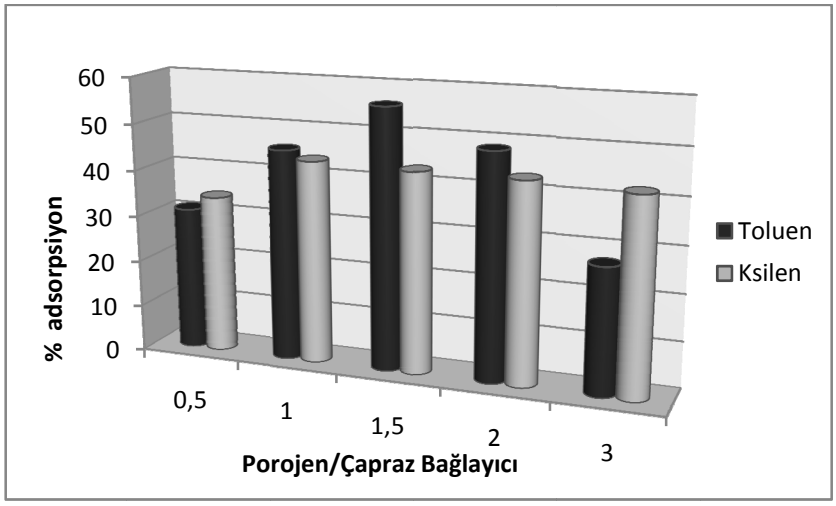
4.2.6.3. Polimer Örneklerinin Fenol Adsorpsiyon Kapasitesi Üzerine Porojen/Monomer Oranının Etkisi

Şekil 4.15 incelenecek olursa sabit monomer/çapraz bağlayıcı oranında toluen kullanılarak artan miktarlarda porojen eklenerek sentezlenen adsorbanların adsorpsiyon kapasitesinin porojen/çapraz bağlayıcı oranı 1,5 değerine kadar arttığı daha sonra azaldığı görülmektedir. Bu veriler arasında istatistiksel olarak önemli düzeyde fark bulunmuştur ($p<0,05$).

Porojen türü ksilen iken; adsorpsiyon kapasitesi değerlerinin birbirine yakın değerler olduğu görülmektedir. Fakat bu değerler genel olarak değerlendirilirse ksilen kullanılan adsorbanların adsorpsiyon kapasitesi değerlerinin, toluen kullanılan adsorbanların adsorpsiyon kapasitesi değerlerinden daha düşük olduğu belirlenmiştir.

Polimer reçetesinde ksilen kullanılan adsorbanlar arasındaki fark önemsizdir ($p>0,05$). Gruplar arası fark istatistiksel olarak önemli değildir, yani gruplar arası fark yoktur.

Diluent türü ve diğer parametreler denenerek elde edilen verilerin tümü değerlendirilmiş ve en iyi performans gösteren malzeme olarak SÖ-4 kodlu malzeme seçilmiştir. Daha sonraki aşamalarda SÖ-4 kodlu malzeme toplu olarak sentezlenip, kolon denemeleriyle çilekten aroma eldesi ve antosiyanin izolasyonunda kullanılmıştır.

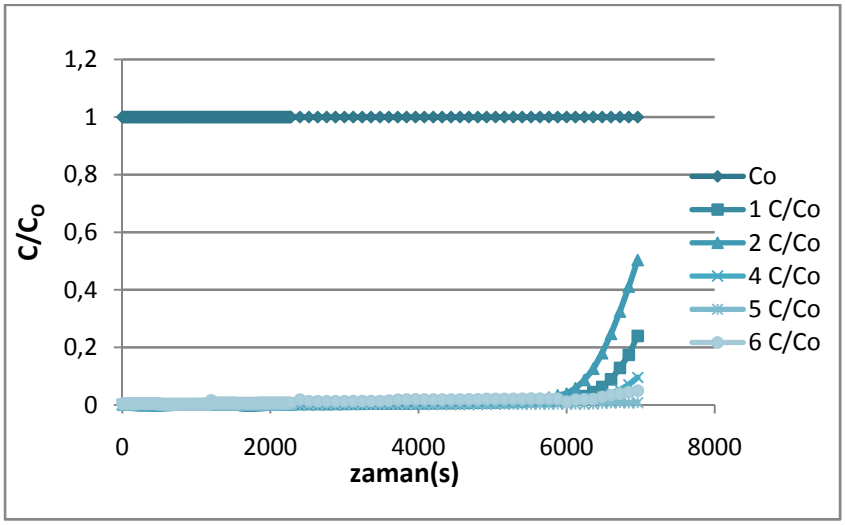


Şekil 4.15. Sabit monomer/çapraz bağlayıcı oranında, porojen/çapraz bağlayıcı oranının fenol adsorpsiyon kapasitesi üzerine etkisi

4.2.7. Polimerik Malzemelerin Kolon denemeleri; Rejenerasyon ve Tekrar Kullanılabilirliği

Sentezlenen polimerik adsorbanlar arasından test aşamaları sonucunda seçilen SÖ-4 kodlu malzeme kullanılarak kolon uygulamaları gerçekleştirilmiştir. Bölüm 3.2.5.2'de ayrıntılı olarak açıklandığı gibi seçilen malzeme ile, 7 cm uzunluğunda 12 mm iç çapa sahip cam kolona doldurulmuştur. Çilek meyvesindeki aroma bileşenlerinin ve antosiyaninlerin izolasyonu için, ön hazırlık işlemlerinden geçirilmiş çilek suyu şırınga pompa aracılığı ile hacimsel akış hızı 2 mL/dk. olacak şekilde kolona uygulanmıştır. Bu sırada akış hücreli spektofotometre küveti ile kolon çıkışından 10 saniye aralıklarla örnekleme yapılarak absorbans değerleri ölçülmüştür. Kolondan 240 mL çilek suyu geçirildikten sonra kolon kapasitesi maksimum değerine ulaştığı için kolona yapılan yükleme işlemine son verilmiştir. Sabit konsantrasyonda yapılan beslemeye karşın kolon çıkış konsantrasyonları zamana bağlı olarak grafiğe geçirilmiştir.

Bölüm 3.2.6.2'de açıklandığı üzere kolon, kolona tutunmuş olan aroma bileşenleri ve antosiyaninler 20 mL hacmindeki metanol ile geri kazanılmıştır. Kolona uygulanan yıkama ve koşulama işleminden sonra tekrar çilek suyu sabit akış hızında uygulanmıştır. Bu işlem 6 kez tekrarlanarak kolon rejenerasyonu ve tekrar kullanılabilirlik özellikleri incelenmiştir. Her rejenerasyona ait giriş çıkış konsantrasyonlarının zamana bağlı değişimi de Şekil 4.16' da verilmiştir.



Şekil 4.16. Kolon adsorpsiyon denemeleri ve tekrar kullanılabilirliği

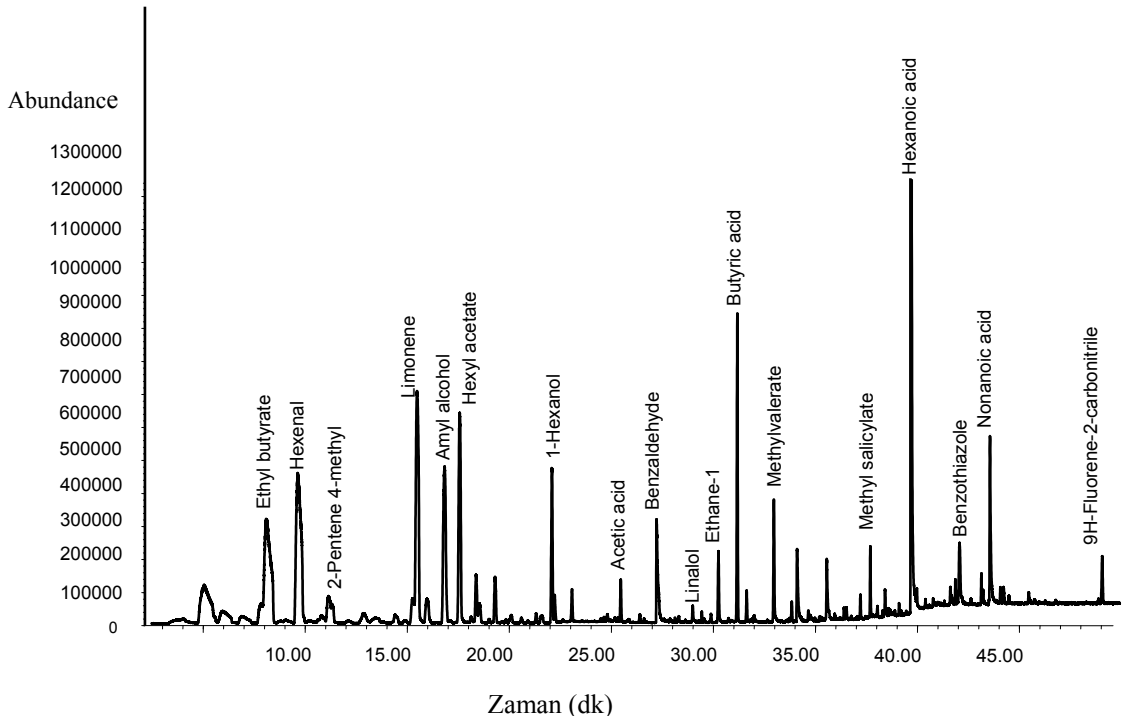
Kolon çıkış konsantrasyonunun giriş konsatrasyon değerinini %5'ine ulaştığı nokta kırılma noktası olarak tanımlanmakta olup kolonun adsorpsiyon kapasitesinin bir göstergesidir. Sunulan çalışmada, tanımlanan kolon ve akış hızı için kırılma noktası 6480 saniye olarak belirlenmiştir. Kolondan geri kazanılan metanol içersindeki aroma bileşenleri de analiz edildiğinde çilek meyvesindeki bileşenlerle örtüştüğü görülmektedir. 240 mL çilek suyu 20 mL metanol içinde alındığı için oldukça konsantre bir aroma elde edilmiştir. Ayrıca kolondan geri kazanılan 20 mL metanol içindeki aroma 1'e 6 oranında seyreltilip analiz edilmiştir. Yapılan çalışmada 120 dakikalık işlem sırasında aroma bileşenlerinin %85 oranında kolonda tutulduğu belirlenmiştir. Tanımlanan kolon sisteminde kırılma noktası 6480 saniye (108 dakika) olarak belirlenmiştir. Kırılma noktasına kadar olan süreç incelendiğinde, %90 oranında aroma bileşeninin kolona tutunduğu belirlenmiştir.

4.2.7.1. Kolonda Tutulan Aroma Bileşenlerinin GC-MS ile Belirlenmesi

Kolon denemeleri sırasında prosesin çeşitli aşamalarından toplanan örneklerde aroma analizleri Bölüm 3.2.6.4'te açıklandığı üzere gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla kolona beslenen çilek suyunda, kolon çıkışından toplananan örneklerde ve metanol ile geri kazanılan eluatta aroma analizleri GS-MS kullanılarak yapılmıştır. Günümüzde çilek meyvelerine özgü aroma maddeleri tam olarak açıklanamamakla birlikte; çilek aromasının birçok ester, asit, aldehit, keton, terpen, lakton ve furanonlardan meydana geldiğini bildirilmiştir. Larsen ve Poll, çilek genotiplerinin aroma kompozisyonları

bakımından birbirinden oldukça büyük farklılıklar gösterdiğini belirtmişlerdir. Bu yüzden birçok çilek genotipi üzerine farklı ekstraksiyon teknikleri ve farklı analiz yöntemleri ile yapılan çalışmalara ve bunların karşılaştırılmasına literatürde rastlamaktayız [4]. Yapılan çalışmada uçucu bileşenler ve antosiyaninler dolgulu kolonda tutulurken; meyvenin tatlılık yada ekşiliğinden sorumlu bileşenler yani organik asitler ve şekerler kolona tutunmadan geçmektedir.

Şekil 4.17'de çilek meyvesinde analizi yapılan başlıca aroma bileşenleri kromotogram üzerinde verilmiştir. Toplamda ise 53 adet uçucu bileşen belirlenmiştir. Belirlenen bütün bileşenler Ek-10'da verilmiştir.

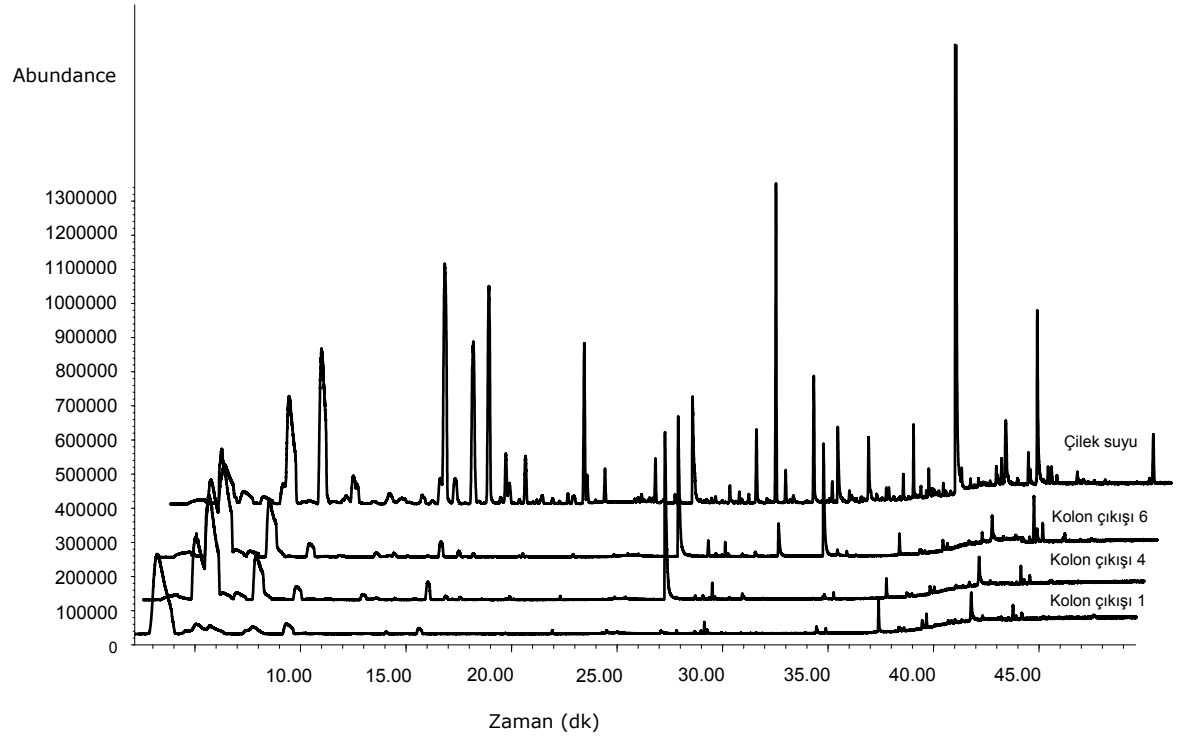


Şekil 4.17. Çilek meyvesi aroma bileşenleri kromotogramı

Ek-8'de ise dolgulu kolonda tutulan çilek aroma bileşenleri verilmiştir. 20 ml metanol içinde kolondan alınmış olan aroma 1/6 oranında saf suyla seyreltilerek analiz edilmiştir. Kolondan alınan aromada ise 40 adet bileşen analiz edilmiştir. Ekler incelendiğinde çilek meyvesindeki ve kolonda tutulan aroma maddesindeki uçucu bileşenlerin büyük oranda benzerlik gösterdiği görülmektedir. Ayrıca aroma maddesi 1/6 oranında seyreltik olduğu için 6 kat daha konsantre uçucu bileşen içermektedir. Kolonda aroma bileşenleri ve antosiyaninler tutulurken; bir taraftanda her 20 dakikalık

kolon çıkışları viallere toplanarak bunlarda da uçucu bileşen analizi yapılmıştır. Sentezlenen adsorban malzemeler hidrofobik karakterlidir. Bu nedenle kolon, çilek suyunda görce hidrofobik karakterde olan bileşenlere karşı seçici davranmaktadır. Çilek suyu içindeki aroma bileşenleriyle antosiyaninler kolonda tutulurken, sudaki çözünürlükleri yüksek olan organik asitler ve şekerler kolona tutunmadan su fazıyla beraber çıkmaktadır. Çilek meyvesine ve kolon çıkışlarından toplanan örneklere ait aroma kromotogramları üst üste çakıştırılarak Şekil 4.18'de verilmiştir. Şekilden de açıkça görüleceği üzere kolon çıkış kromatogramları, çilek suyu kromatogramlarına göre daha az sayıda pik içermektrir. Çilek suyu, kolon çıkışları ve metanol ile kolondan alınan aroma örneklerine ait kromatogramlardan elde edilen verilere ait toplam pik alanları Şekil 4.19'da karşılaştırmalı olarak gösterilmektedir.

Kolon denemeleri sırasında toplanan örneklerdeki aroma bileşenlerine ait toplam pik alanları karşılaştırılacak olursa çilek aroması ve çilek meyvesinin toplam pik alanlarının oldukça yüksek olduğu, kolon çıkışı pik alanlarınınsa düşük olduğu ve kolona yükleme yapıldıkça bu pik alanlarının arttığı görülmektedir. Şekil 4.19 'da da bu veriler daha net görülmek üzere grafikte gösterilmiştir.



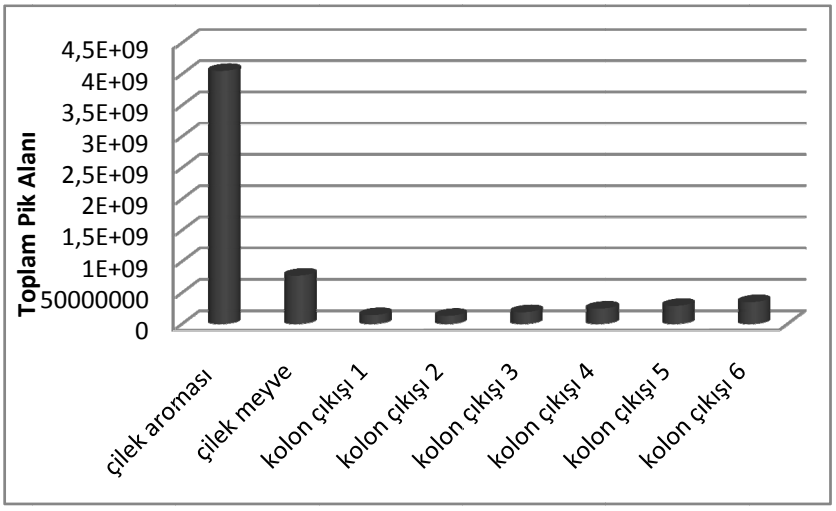
Şekil 4.18. GC-MS'de analizi yapılan örneklerin toplam pik alanları

Kolon çıkışı 1: İlk 40 mL çilek suyu geçtiğinde toplanan kolon çıkış örneği (ilk 20 dakika)

Kolon çıkışı 4: 120 mL'den 160 mL'ye kadar çilek suyu geçerken toplanan kolon çıkış örneği (60- 80 dakika arası)

Kolon çıkışı 6: 200 mL'den 240 mL'ye kadar çilek suyu geçerken toplanan kolon çıkış örneği (100- 120 dakika arası) kolon çıkışlarını göstermektedir.

Kromotogramlardan açıkça görüleceği üzere neredeyse bütün aroma bileşenlerinin kolonda tutulmuştur. Kolona yükleme yapıldıkça kolon çıkış örneklerindeki beklenen bir sonuç olarak toplam pik alanının arttığı da şekilden görülmektedir.



Şekil 4.19. GC- MS'de analizi yapılan örneklerin toplam pik alanları

4.2.7.2. Kolonda Tutulan Toplam Antosiyanin Miktarının Belirlenmesi

Toz formdaki ve Bölüm 3.2.6.1'de açıklandığı şekilde elde edilmiş direk çilek suyundaki toplam antosiyanin miktarları pH diferansiyel metodu kullanılarak hesaplanmıştır. Bu aşamada pH 1.0 'de potasyum klorür (KCl), pH 4.5'de sodyum asetat ($CH_3CO_2Na.3H_2O$) tampon çözeltileri hazırlanmıştır. Seyreltme işlemleri yapıldıktan sonra 502 ve 700 nm dalga boyunda absorbansları ölçülmüştür.

$$Toplam\ antosiyanin = \frac{A \cdot MW \cdot SF \cdot 1000}{\varepsilon \cdot L}$$

Formülde verilen parametreler A düzeltilerek hesaplanmış absorbans farkı, M_W başat antosiyaninin molekül ağırlığı, S_f Seyreltme faktörü, ε molar absorptivite ve L spektrofotometrede küvet ışık yolu uzunluğudur [41,47].

Tablo 4.2. Çilek suyu ve toz formdaki eluat için hesaplamada kullanılan parametreler

	Çilek Suyu	**Toz Formdaki Eluat**
$\boldsymbol{A}$	0,5076	0,6187
$\boldsymbol{S_f}$	33,333	8333,333
$\boldsymbol{M_W}$	433,2	433,2
$\boldsymbol{\varepsilon}$	22400	22400
$\boldsymbol{L}$	1	1

Çilek Suyu:

$$Toplam\ antosiyanin = \frac{0{,}5076 \cdot 433{,}2 \cdot 33{,}333 \cdot 1000}{22400 \cdot 1}$$

= 327,220 mg antosiyanin/kg

Toz Formdaki Eluat:

$$Toplam\ antosiyanin = \frac{0{,}6187 \cdot 433{,}2 \cdot 8333{,}333 \cdot 1000}{22400 \cdot 1}$$

= 99709,735 mg antosiyanin/kg

Yukarıdaki formül ve gerekli veriler kullanılarak çilekteki başat antosiyanin türü olan pelargonidin-3-glukozid cinsinden mg/kg meyve olarak sonuçlar hesaplanmıştır. Bu sonuçlarla çilek suyundan çilek meyvesine geçilerek, yapılan seyreltmeler de göz önüne alınarak sonuçlar verilmiştir.

Kolondan geçirilmeden önceki formuyla çilek suyu kullanılarak yapılan analizde toplam antosiyanin miktarı 279,5 mg pelargonidin-3-glukozid/kg çilek olarak hesaplanmıştır.

Çilek suyu kolondan geçirildikten sonra elde edilen toz formda yapılan analizde ise toplam antosiyanin miktarı 256,58 mg pelargonidin-3-glukozid/kg çilek olarak bulunmuştur. Yani 1 kg çilekte bulunan toplam antosiyanin miktarının % 92±1 oranı kolonda tutularak izole edilmiştir.

Tablo 4.3. Toz formdaki eluat ve çilek suyunda toplam antosiyanin miktarı

	Toplam Antosiyanin Miktarı
Çilek Suyu	279,5 mg Pg-3-glu / kg çilek
Toz Formdaki Eluat	256,58 mg Pg-3-glu/ kg çilek

5. BÖLÜM

SONUÇ VE YORUM

Yapılan çalışmada doğal çilek aroması üretiminde ve çilek antosiyaninlerinin izolasyonunda kullanılmak üzere, küresel formda yüksek çapraz bağlama oranına sahip gözenekli adsorban malzemeler klasik süspansiyon polimerizasyonu ile sentezlenmiştir. Sentez aşamasında, malzemenin gözenekliliği, yapısı ve adsorpsiyon kapasitesi üzerine etki eden parametreler belirlenmiştir. Bu amaçla da iki farklı diluent kullanılmış ve farklı porojen/çapraz bağlayıcı ile monomer/çapraz bağlayıcı oranlarında sentezler gerçekleştirilmiştir. Polimer yapısında çapraz bağlayıcı olarak divinilbenzen (DVB), yapıya fonksiyonel özellik kazandırmak için de akrilonitril (AN) kullanılmıştır. Ayrıca monomer fazda gözenekli yapıyı oluşturan porojen olarak da toluen ve ksilen kullanılmıştır. Farklı üretim parametrelerinin boy dağılımı, ortalama çap, yüzey özellikleri, şişme kapasiteleri, polimerleşme verimleri ve kesikli sistemlerde adsorbsiyon kapasitesi üzerine etkisileri incelenmiş ve polimerik sorbentler karakterize edilmiştir. Buna ek olarak FTIR analizleriyle hazırlanan polimerik adsorbanların kimyasal yapısı incelenmiştir. Böylece en iyi özellikleri sağlayan malzeme seçilmiş ve dolgulu kolon uygulamaları için kullanılmıştır. Daha sonra bu adsorban malzeme ile hazırlanan dolgulu kolon sistemlerinde çilek suyundan doğal aroma bileşenleri ve çilek antosiyaninleri elde edilmiştir. Sonuçta edilen eluatta aroma kompozisyonu belirlenmiş ve toplam monomerik antosiyanin miktarı hesaplanmıştır.

Polimerik Adsorban Sentezi

Çalışma kapsamında ilk önce porojen olarak toluen kullanıldığı durumda sabit porojen/çapraz bağlayıcı oranlarında polimer reçetesine artan miktarda katkı monomeri eklenerek sentezler gerçekleştirilmiştir. Bu sentezler sırasında en iyi adsorpsiyon özelliği gösteren AN/DVB oranı 0,5 olarak belirlenmiş ve porojen/çapraz

bağlayıcı optimizasyonuna geçilmiştir. Sabit AN/DVB oranında artan porojen miktarında yapılan sentezlerde de en iyi sonuç Tol/DVB oranının 2 olduğu malzemede alınmıştır.

Her iki grup parametre de denendikten sonra aynı şartlar altında porojen türü optimizasyonuna geçilmiştir. Ksilen kullanılarak yapılan 2 grup denemelerde ise; sabit porojen ve çapraz bağlayıcı oranlarında en iyi sonuç veren AN/DVB oranı 1 ve sabit AN/DVB oranında en iyi sonuç veren KS/DVB oranı ise 1 olarak belirlenmiştir.

Çalışma kapsamında sentezlenen polimerik sorbentler adsorpsiyon kapasitesi ve şişme özellikleri göz önüne alınarak incelendiğinde en iyi performansı porojen olarak toluenin kullanıldığı, AN/DVB oranı 0,5 ve Tol/DVB oranı 1,5 olan SÖ-4 kodlu malzemenin gösterdiği bulunmuştur.

FTIR Kullanılarak Kimyasal Yapının Belirlenmesi

IR spektroskopisi polimer malzemelerin kimyasal yapılarının karakterizasyonunda yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir. Çalışma kapsamında sentezlenen üç boyutlu polimerik adsorban reçine iki bileşenden oluşmaktadır. Polimer yapısında çapraz bağlayıcı olarak divinilbenzen (DVB), yapıya fonksiyonel özellik kazandırmak için de akrilonitril (AN) kullanılmıştır. Polimerizasyon işlemi sırasında akrilonitrilin polimer yapısına hangi oranda katıldığı FTIR spektrumları aracığıyla belirlenmiştir.

Sadece DVB içeren (SÖ-1) ve AN/DVB oranı 1 olan (SÖ-5) polimer malzemelerin FTIR spektrumları karşılaştırmalı olarak incelendiğinde SÖ-5 kodlu adsorbanın spektrumundan 2238.32 cm^{-1} dalga sayısında akrilonitril yapısında bulunan -C≡N grubuna ait keskin bir pik görülmektedir. SÖ-1 kodlu adsorbanın IR spektrumunda ise bu bölgede herhangi bir absorpsiyon batı görülmemektedir. Sonuçta AN monomerinin polimer yapı içinde yer aldığı açıkça görülmüştür. Böylece bu sonuçlarla polimerleşme verimi denemelerinde elde edilen sonuçlarda desteklenmiştir.

Şişme Oranı

Polimerik adsorban karakterizasyonunda şişme oranı özellikle dolgulu kolon uygulamalarında oldukça önemli bir parametredir. Çünkü kolon uygulamalarında fazla şişme tıkanmalara sebep olabilir.

Porojen olarak toluen kullanılırken; öncelikle monomer/çapraz bağlayıcı oranı 0, 0,10, 0,25, 0,5 ve 1 olan polimerik adsorbanlar sentezlenmiştir. Klasik süspansiyon polimerizasyonu tekniğinde genel olarak; dilüent ve monomer miktarı arttıkça adsorbanın şişme oranınında artması beklenmektedir. Fakat polimer yapısındaki monomer çapraz bağlayıcı oranı arttıkça su ve etanol içindeki şişme oranı azalmıştır. Akrilonitrildeki nitril grupları, kutupsal olarak yan moleküllerdeki zincirleri çekip bağlayarak yalnız divinilbenzen kullanılarak sentezlenen polimerlerden daha dayanıklı bir yapı oluşturmaktadır. Bu durumda elde edilen veriler incelendiğinde sentezlenen adsorbanlarda artan akrilonitril miktarının alkol ve su içersindeki şişmeyi engellediğini söyleyebiliriz. En yüksek şişme kapasitesi değeri monomer/çapraz bağlayıcı oranının 0 (sıfır) olduğu durumda elde edilmiştir. İstatistiksel olarak da gruplar arası fark önemli bulunmuştur.

Monomer/çapraz bağlayıcı oranı belirlendikten sonra porojen/çapraz bağlayıcı oranı farklı polimerler sentezlenmiştir. Porojen/çapraz bağlayıcı oranı arttıkça etanol ve su içindeki şişme oranının da arttığı görülmektedir. En yüksek şişme kapasitesi değeri porojen/çapraz bağlayıcı oranının 3 olduğu durumda elde edilmiştir. Burada da istatistiksel olarak gruplar arası fark önemli bulunmuştur.

Porojen olarak ksilen kullanıldığı durumda da toluendeki gibi polimer yapısındaki monomer/çapraz bağlayıcı oranı arttıkça, alışılagelmiş kuralın aksine su ve etanol içindeki şişme oranı azalmıştır. Bu durumda da sentezlenen adsorbanlarda artan akrilonitril miktarının alkol ve su içersindeki şişmeyi engellediği görülmektedir. Bu kısımda sabit monomer/çapraz bağlayıcı oranında porojen/çapraz bağlayıcı oranı arttıkça etanol ve su içindeki şişme oranının da az miktarda arttığı görülmektedir.

Her iki durumda da değişen parametrelerin şişme kapasitesiyle arasında önemli bir korelasyon olduğu bulunmuştur. Gruplar arası farkın istatistiksel olarak önemli olduğu görülmüştür.

Partikül Şekli ve Gözenek Yapısı

Monomer/çapraz bağlayıcı oranının partikül şekli ve yüzey özellikleri üzerine etkisi incelenecek olursa; polimer reçetesinde monomer/çapraz bağlayıcı oranı arttıkça az da olsa morfolojisinde bozulmalar ve kırılmalar gözlemlenmiştir ve daha geniş por çapına sahip gözeneklerin oluştuğu SEM fotoğraflarında görülmüştür.

Porojen/çapraz bağlayıcı oranının partikül şekli ve yüzey özellikleri üzerine etkisini incelersek de morfolojisi oldukça düzgün küreler elde edildiğini görüyoruz. Diluent miktarı çok yüksek olduğu durumda az da olsa çatlamaların ve kırılmaların olduğu gözlemlenmiştir. Literatürde de yüksek dilüent miktarlarında sentezlenen adsorbanların morfolojisinde bozulmalar meydana geldiği bildirilmiştir. Porojen/çapraz bağlayıcı oranının yüzey yapısına çok daha fazla etki ettiğini görülmüştür. Porojen/çapraz bağlayıcı oranı arttıkça yüzey belirgin bir şekilde daha gözenekli hal almıştır.

Toluen ve ksilen kullanılan adsorbanlar karşılaştırıldığında ise ksilenin daha geniş por çapına sahip gözenekler oluşturduğu görülmüştür.

Adsorpsiyon Kapasitesi

Yukarıda açıklanan sentez parametrelerinde hazırlanan absorbanların adsorpsiyon kapasiteleri, fenol kullanılarak hazırlanan kesikli model sistemlerde denenerek belirlenmiştir. Monomer/çapraz bağlayıcı oranı 0,5 olan SÖ-4 kodlu adsorbanın fenolü % 54 oranında adsorpladığı görülmüştür. Farklı porojen türü karşılaştırıldığında ise toluenin daha iyi sonuç verdiği bulunmuştur. Monomer/çapraz bağlayıcı oranının ve porojen/çapraz bağlayıcı oranının adsorpsiyon kapasitesi üstüne etkisi incelendiğinde ise belirli bir orana kadar arttığı görülmektedir. Arttığı kısma kadar gruplar arası fark istatistiksel olarak önemli bulunmuştur.

Çilekte Aroma Bileşenleri

Aroma bileşiklerinin meyvede konsantrasyonları % 0,001-0,01 arasında değişmesine rağmen meyve kalitesine etkisi oldukça büyüktür. Çilek aroması çok sayıda uçucu ve uçucu olmayan bileşiklerin etkileşimi sonucunda ortaya çıkmaktadır. Çok sayıda ester, alkol, aldehit ve sülfür bileşikleri başta olmak üzere çileğin aroma kompozisyonu olgunlaşma dönemi boyunca da değişim göstermektedir. Gaz kromatografisi tekniği ile çilek meyvelerinde Tressl ve ark. 200'den fazla aroma maddesi belirlemişlerdir Taze çilek meyvelerinde, meyve ve çiçeksi koku hissi veren ester bileşikleri toplam aroma bileşenlerinin % 25-90'ını oluşturmaktadır [4].

Yapılan çalışmada çilek meyvesinde GC-MS'de 53 adet uçucu bileşen analiz edilmiştir. Başlıca bileşenler; hegzanoik asit, linalol, metil kaproat, etil oktanoat nonanoik asit ve

etil bütirat olarak belirlenmiştir. Çalışma kapsamında belirlediğimiz aroma bileşeni profili, Kafkas ve ark.'nın yapmış olduğu çalışmalara paralellik göstermiştir [48, 49].

Kolondan geri kazanılan metanol içersindeki aroma bileşenleri de analiz edildiğinde çilek meyvesindeki bileşenlerle örtüştüğü görülmektedir. 240 mL çilek suyu 20 mL metanol içinde alındığı için oldukça konsantre bir aroma elde edilmiştir. Ayrıca kolondan geri kazanılan 20 mL metanol içindeki aroma 1'e 6 oranında seyreltilip analiz edilmiştir. Yapılan çalışmada 120 dakikalık işlem sırasında aroma bileşenlerinin %85 oranında kolonda tutulduğu görülmektedir. Tanımlanan kolon sisteminde kırılma noktası 6480 saniye (108 dakika) olarak belirlenmiştir. Kırılma noktasına kadar olan süreç incelendiğinde, %90 oranında aroma bileşeninin kolona tutunduğu belirlenmiştir. Ayrıca çilek meyvesindeki aroma bileşenlerinin belirlenmesinde tepe boşluğu katı faz mikro ekstraksiyon tekniğinin başarılı sonuçlar verdiği belirlenmiştir.

Çalışma kapsamında adsorban malzemelerle, hazırlanan kolon sisteminin tekrar kullanılabilirliği test edilmiştir. Laboratuvar şartlarında hazırlanan sistem 6 kez rejenere edilerek kullanılmış ve her kullanımda aynı performansı sağladığı belirlenmiştir.

Çilekte Toplam Antosiyanin Miktarı

Çilek meyvesinde ve kolondan geri kazanılan eluatta pH-diferansiyel yöntemiyle toplam antosiyanin tayini yapılmıştır. Çilek suyunda toplam antosiyanin miktarı, 279,5 mg Pg-3-glu/kg çilek olarak bulunmuştur. Toz haline getirilen eluatta ise 256,58 mg Pg-3-glu/kg çilek olarak bulunmuştur. Buradan, 1 kg çilekteki toplam antosiyanin miktarının % 92'sinin kolonda tutularak izole edildiği görülmektedir. Antosiyaninler 240 mL çilek suyundan 20 mL metanol içinde alındığı için elde edilen eluatta 12 kat konsantre antosiyanin bulunmaktadır.

Ayrıca, toplam antosiyanin tayininde literatürde bizim sonuçlarımızla benzerlik gösteren sonuçlara rastlanmaktadır. Pilando ve ark.'ı tarafından çilek üzerinde yapılan bir çalışmada, toplam antosiyanin içeriği de 32.7 mg/100 g olarak belirlenmiştir [50]. Silva ve ark. da farklı çilek türlerinde toplam antosiyanin miktarını 160-400 mg Pgn-3-glu/ kg olarak bulmuşlardır [51].

Ayrıca genel yöntemlerle elde edilen konsantrat içinde antosiyanin ve uçucu

bileşenlerin yanı sıra organik asitler ve şekerlerde bulunmaktadır. Çalışmada kullanılan dolgulu kolon sistemlerinde suda çözünürlüğü yüksek olan şekerler, organik asitler gibi bileşenler kolonda tutunmamaktadır. Böylece elde edilen üründe sadece uçucu bileşenler ve antosiyaninler bulunmaktadır.

Sonuç olarak yapılan çalışmadan elde edilen çıkarımlar aşağıda maddeler halinde verilmektedir.

- Yapılan literatür incelemesinde, çalışma kapsamında geliştirilen teknikle aroma üretilmesiyle ilgili bir çalışmaya rastlanmamıştır.
- Yapılan literatür incelemesinde aroma ve antosiyanin eldesi için, çalışma kapsamında sentezlenen akrilonitril-divinilbenzen ko-polimeriyle ilgili bir çalışmaya rastlanmamıştır.
- Dolgulu kolonlarda katı faz ekstraksiyon prosesinin hiçbir aşamasında ısıl işlem bulunmamaktadır. Bu da hammaddedeki aroma kayıplarını ve oksidasyonu minimize etmektedir.
- Hazırlanan kolonlar tekrar kullanılabilir nitelikte olduğu için işletme maliyetleri üzerine katkısı bulunmamaktadır.
- Kolon rejenerasyonu, yaklaşık olarak kolon yükleme hacminin 1:10 oranında ki bir çözücü hacmiyle gerçekleştirildiği için elde edilen nihai ürün küçük hacimde ve konsantre bir üründür. Böylece ileri saflaştırma ve evaporasyon aşamaları daha rahat yürütülebilmektedir. Standart çözücü ekstraksiyonlarında ise bu çözücü hacmi çok daha fazla olmaktadır.
- Çalışma kapsamında önerilen teknik sürekli üretim proseslerine uygundur.
- Kolon uygulamalarıyla elde edilen son ürün, organik asit ve şekerlerden arındırıldığı için sadece aroma bileşenleri ve antosyanin içermektedir.
- Prosesin yürütüldüğü düzeneğin kurulum ve işletme maliyeti makul seviyelerdedir.

KAYNAKLAR

1. Altuğ, T., .Gıda Katkı Maddeleri. 2.baskı İzmir.,139-157, 175-201, 2007.
2. Bayrak, A., Gıda Aromaları. Gıda Teknolojisi Derneği. Yayın no:32. Ankara.211-220, 2-9, 79-84, 2006.
3. E.Kafkas, M.Kürkçüoğlu, B.Demirci, K.H.C.Başer, S.Paydaş, "Osmanlı Çileğinin Taze ve Dondurulmuş Meyvelerinde Aroma Bileşiklerinin Belirlenmesi" 14. Bitkisel İlaç Hammaddeleri Toplantısı (14. BİHAT), 29-31 Mayıs 2002, Eskişehir.
4. Yılmaztekin M., Cabaroğlu T., ErtenH., "Biyoteknolojik Yollarla Aroma Maddelerinin Üretimi" Gıda, 33(1):35-41, 2008.
5. Soares M., Christien P., Pandey A., Raimbault M., "A Novel approach For The Production of Natural Aroma Compounds Using Agro-industrial Residue" Bioprocess Engineering, 23(6):695-699, 2000.
6. Berger R.G., "Biotechnology of Flavours-The Next Generation" Biotechnol Lett, 31:1651-1659, 2009.
7. Güvenç A. Kapucu N. Mehmetoğlu U., "The Production of Isoamyl Acetate Using Immobilized Lipases in a Solvent Free System. Process Biochemistry", 38: 379-386, 2002.
8. Deetae P., Bonnarme P., Spinnler H.E., Helinck S., "Production of volatile aroma compounds by bacterial strains isolated from different surface-ripened French cheeses" Applied Microbial and Cell Physiology, 76(5):1161–1171, 2007.
9. Thibault J. F., Asther M., Ceccaldi B. C., Couteau D., Delattre M., Duarte J. C., Faulds C., Heldt-Hansen H. P., Kroon P., Lesage-Meessen L., Micard V. M. G. C., Renard C., Tuohy M., Van Hulle S., Williamson G., "Fungal Bioconversion of Agricultural By-Products to Vanillin" Lebensm.-Wiss. und Technol., 1998, 31: 530-536.
10. Liu S-Q.,. Crow W.L., Holland R., "Production of Natural Fruity Flavour in Dairy Foods", Nutrition & Food Science, 39:483-489, 2009.
11. Temiz H., Okumuş E., "Pervaporasyon ile Aroma Elde Edilmesi", Türkiye 9. Gıda Kongresi; 24-26 Mayıs 2006, Bolu

12. Catarinoa M., Ferreirab A., Mendesa A.,"Study And Optimization Of Aroma Recovery From Beer By Pervaporation", Journal of Membran Science, 341(1):51-59, 2009.
13. Brazinha C., Alves V.D., Viegas M.C., Crespo J.G., "Aroma Recovery By İntegration Of Sweeping Gas Pervaporation And Liquid Absorption İn Membrane Contactors" Separation and Purification Technology, 70(1):103–111, 2009.
14. Hogan P.A., Canning R.P., Peterson P.A., Johnson R.A., "A New Option: Osmotic Distillation Chemical Engineering Progress ,6:49, 1998.
15. Galaverna G., Silvestro G.D., Cassano A., Sforza S., Dossena A., Drioli E, Marchelli R., "A New Integrated Membrane Process For The Production Of Concentrated Blood Orange Juice: Effect On Bioactive Compounds And Antioxidant Activity", Food Chemistry, 106:1021–1030, 2008.
16. Uçar, M., Nitrofenollerin Alkali Blue 6B Takılı Polimeri Mikroküreler Kullanılarak Sulu Ortamdan Uzaklaştırılması. Ankara Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri, Ankara, 2003.
17. Uysal, V., Kara Havuçtaki Renk Maddelerinin (Antosiyaninlerin) Ekstraksiyonu ve Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Ege Üniversitesi, İzmir, 2001.
18. 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.
19. Erdem, T., Lipofilik Özellikte Polimerik Adsorban Malzemelerin Sentezlenmesi, Tanımlanması Ve Siyah Havuç (*Daucus Carota L.*) Suyundan Antosiyaninlerin İzolasyonunda Kullanımı, Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi , Kayseri, 2009.
20. Kırca, A., Siyah Havuç Antosiyaninlerinin Bazı Meyve Ürünlerinde Isıl Stabilitesi. Doktora Tezi, Ankara Üniversitesi, Ankara, 2004.
21. Galip, F., Böğürtlen (*Rubus sp*.) Meyvesinin Karbondioksit ile Süper Kritik Ekstraksiyonundan Doğal Boyar Madde Eldesi ve Uygulanabilirliği, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Ankara, 2007.
22. Kafkas, E., Bozdoğan, A., Burgut, A., Türemiş, N., P.Kargi, S., Cabaroğlu, T., "Bazı Üzümsü Meyvelerde Fenol ve Antosiyanin İçerikleri" II. Ulusal Üzümsü Meyveler Sempozyumu, 14-15 Eylül 2006, Tokat.

23. Lee J., Rennaker C., Wrolstad R.E., "Correlation of Two Anthocyanin Quantification Methods: HPLC And Spectrophotometric Methods" Food Chemistry ,110:782–786, 2008.
24. Bozdoğan, A. ve A. Canbaş, "Üzümlerin Antosiyan Bileşiminin Şarapçılık Açısından Önemi", Dünya Gıda Dergisi, 7:63-672, 2006.
25. Kafkas E, Kürkçüoğlu M, Paydaş, Başer KHC, "Bazı Çilek Genotiplerinde Organik Çözücü: t-Butil Metil Eter Kullanılarak GC/MS ile Belirlenen Aroma Bileşikleri", II. National Soft Fruits Symposium. 14-16 September 2006. Tokat. pp. 304-308, 2006.
26. Kafkas, E., Kafkas S., Koch-Dean M., Schwab W., Larkov O., Lavid N, "Comparison of Methodologies for the Identification of Aroma Compounds in Strawberry", Turkısh Journal of Agriculture And Forestry, 29:283-390, 2005
27. Ceylan, A. Tıbbi Bitkiler-II. Ege Üniversitesi Ziraat Fakültesi Yayını, Bornova-İzmir, 481:1983.
28. Linskens, H. F., Jackson, J.F, "Modern Methods of Plant Analysis, Essential Oils and Waxes", Springer, Germany, 12:383-390, 1997.
29. Fakhari, A. R., Salehi, P., Heydari, R., Ebrahimi, S. N., Haddad, P. R., "Hydrodistillation-Headspace Solvent Microextracti On, A New Method For Analysis Of The Essential Oil Components of *Lavandula angustifolia* Mill", J.of Chromatography A, 1098:14-18, 2005.
30. Moyler, D. A., "Extraction Of Essential Oils With Carbon Dioxide. Flavour and Fragrance", 8: 235-247, 1993.
31. Şensoy, N. D., "Adaçayı (Salvia officinalis) Yapraklarında Süperkritik Karbondioksit Ekstraksiyonu ile Doğal Antioksidan Eldesi ve Tayini", Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Ankara, 2007.
32. Kaufmann, B., Christen, P., "Recent Extraction Techniques For Natural Products: Microwave-Assisted Extraction And Pressurised Solvent Extraction", Phytochemical Analysis, 13, 105-113, 2002.
33. Kılıç A. "Uçucu yağ elde Etme Yöntemleri".,Bartın Orman Fakültesi Dergisi.,13:37-45, 2008.

34. 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.
35. 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.
36. 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.
37. Öztürk, T., Polietilen Glikol İhtiva Eden Makrofotobaşlatıcılar ile Poli (Stiren-Blok-Etilen Glikol-Blok-Stiren) ve Poli (Metil Metakrilat-Blok-Etilen Glikol-Blok-Metil Metakrilat) Triblok Kopolimerlerin Sentezi, Yüksek Lisans Tezi, K.A.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Kars, 2002.
38. Allcock, H. R. Ve Lampe, F. W., Contemporary Polymer Chemistry, Prentice-Hall Inc., New Jersey, 1981.
39. Baysal B., Polimer Kimyası, İkinci Baskı, O.D.T.Ü. Basımevi, Ankara, 1994.
40. Mishra, G.S. ve Bajpai, U.D.N., Redoks Polymerization, Prog. Polym. Sci., 8, 61-131, 1982.
41. Saçak M., "Polimer Kimyası", 4. Baskı, Ankara, 398-400, 2008.
42. Yıldız A.,Genç Ö., Bektaş S.,"Enstrümantal Analiz Yöntemleri", Hacettepe Üniversitesi Yayını, A-64, Ankara, 189-190,1997.
43. Wrolstad, R.E., Color and Pigment Analysis in Fruit Products. Oregon Agric. Expt. Stn. Bull., Corvallis, OR, 624:1976.
44. Riqueza, E., Aguiar, A., Aguiar, M., Maria, L., "Synthesis of Crosslinked Copolymers Based on Acrylonitrile Containing Carboxyl and Amidrazone Groups" Polymer Bulletin, 55:31-40, 2005
45. Riqueza, E., Aguiar, A., Aguiar, M., Maria, L., "Thermogravimetrik Study of Some Crosslinked Copolymers Based on Poly(acrylonitrile-co-divinylbenzene)", Thermochimica Acta, 456: 128-33, 2007.

46. Riqueza, E., Aguiar, A., Aguiar, M., Maria, L., "Modification of Porous Copolymers Network Based on Acrylonitrile" Polymer Bulletin, 48:407-414, 2002.
47. Cemeroğlu B., "Gıda Analizler", Gıda Teknolojisi Derneği, Ankara 34:150-155, 2007.
48. Kafkas, E., Kafkas S., Koch-Dean M., Schwab W., Larkov O., Lavid N, "Comparison of Methodologies for the Identification of Aroma Compounds in Strawberry", Turkish Journal of Agriculture And Forestry, 29:283-390, 2005.
49. E.Kafkas, S.Paydaş, "Evaluation and İdentification of Volatile Compounds of Some Promising Strawberry Genotypes Using HS-SPME Technique by GC-MS" World Journal Of Agricultural Sciences 3(2) 191-195, 2007.
50. Pilando, L.S., Wrolstad, R.E., Heatherbell, D.A., Influence of Fruit Composition, Maturity and Mold Contamination on the Color and Appearence of Strawberry Wine. Journal of Food Science, 5: 1121-1125, 1985.
51. Silva F., -Bailon M., Alonso J.J.P., Rivas-Gonzalo J., Santos-Buelga C., "Anthocyanin Pigments İn Strawberry" LWT, 40(2):374–382, 2007.

EKLER

EK-1

Polimer Örneklerinin Fenol Adsorpsiyonu

Polimer No	Monomer/çapraz bağlayıcı	Porojen/çapraz bağlayıcı	Fenol adsorbsiyonu
SÖ-1	0	1,5	0,11685
SÖ-2	0,1	1,5	0,101209
SÖ-3	0,25	1,5	0,076357
SÖ-4	0,5	1,5	0,065092
SÖ-5	1	1,5	0,082594
SÖ-6	0,5	0,5	0,10215
SÖ-7	0,5	1	0,080595
SÖ-8	0,5	2	0,076331
SÖ-9	0,5	3	0,107788
SÖ-10	0	1,5	0,11536
SÖ-11	0,1	1,5	0,098706
SÖ-12	0,25	1,5	0,096753
SÖ-13	0,5	1,5	0,09325
SÖ-14	1	1,5	0,08426
SÖ-15	1	0,5	0,097531
SÖ-16	1	1	0,083435
SÖ-17	1	2	0,084324
SÖ-18	1	3	0,085635

EK-2

Polimer Örneklerinin % Fenol Adsorpsiyon Kapasitesi

Polimer No	Monomer/çapraz bağlayıcı	Porojen/çapraz bağlayıcı	% adsorpsiyon
SÖ-1	0	1,5	21,159
SÖ-2	0,1	1,5	31,713
SÖ-3	0,25	1,5	48,480
SÖ-4	0,5	1,5	56,081
SÖ-5	1	1,5	44,272
SÖ-6	0,5	0,5	31,078
SÖ-7	0,5	1	45,621
SÖ-8	0,5	2	48,498
SÖ-9	0,5	3	27,274
SÖ-10	0	1,5	22,164
SÖ-11	0,1	1,5	33,401
SÖ-12	0,25	1,5	34,719
SÖ-13	0,5	1,5	37,083
SÖ-14	1	1,5	43,148
SÖ-15	1	0,5	34,194
SÖ-16	1	1	43,705
SÖ-17	1	2	39,731
SÖ-18	1	3	42,221

EK-3

Polimer Örneklerinin Alkolde şişme değerleri

Polimer No	Monomer/çapraz bağlayıcı	Porojen/çapraz bağlayıcı	% Şişme
SÖ-1	0	1,5	140
SÖ-2	0,1	1,5	125
SÖ-3	0,25	1,5	100
SÖ-4	0,5	1,5	75
SÖ-5	1	1,5	40
SÖ-6	0,5	0,5	25
SÖ-7	0,5	1	50
SÖ-8	0,5	2	82
SÖ-9	0,5	3	100
SÖ-10	0	1,5	127
SÖ-11	0,1	1,5	108
SÖ-12	0,25	1,5	76
SÖ-13	0,5	1,5	53
SÖ-14	1	1,5	26
SÖ-15	1	0,5	25
SÖ-16	1	1	25
SÖ-17	1	2	26
SÖ-18	1	3	27

EK-4

Polimer Örneklerinin Suda Şişme değerleri

Polimer No	Monomer/çapraz bağlayıcı	Porojen/çapraz bağlayıcı	% Şişme
SÖ-1	0	1,5	80
SÖ-2	0,1	1,5	70
SÖ-3	0,25	1,5	66
SÖ-4	0,5	1,5	40
SÖ-5	1	1,5	30
SÖ-6	0,5	0,5	10
SÖ-7	0,5	1	23
SÖ-8	0,5	2	44
SÖ-9	0,5	3	90
SÖ-10	0	1,5	63
SÖ-11	0,1	1,5	58
SÖ-12	0,25	1,5	30
SÖ-13	0,5	1,5	15
SÖ-14	1	1,5	7
SÖ-15	1	0,5	8
SÖ-16	1	1	7
SÖ-17	1	2	8
SÖ-18	1	3	9

EK-5

Toz Haldeki Antosiyaninin Tampon Çözeltilerde Absorbans Değerleri

pH 1.0 Tampon Çözelti İçindeki	pH 4.5 Tampon Çözeltideki İçindeki
0,6693	0,0504
0,6646	0,0460
0,6689	0,0490
0,6697	0,0505
0,6700	0,0503
0,6657	0,0498

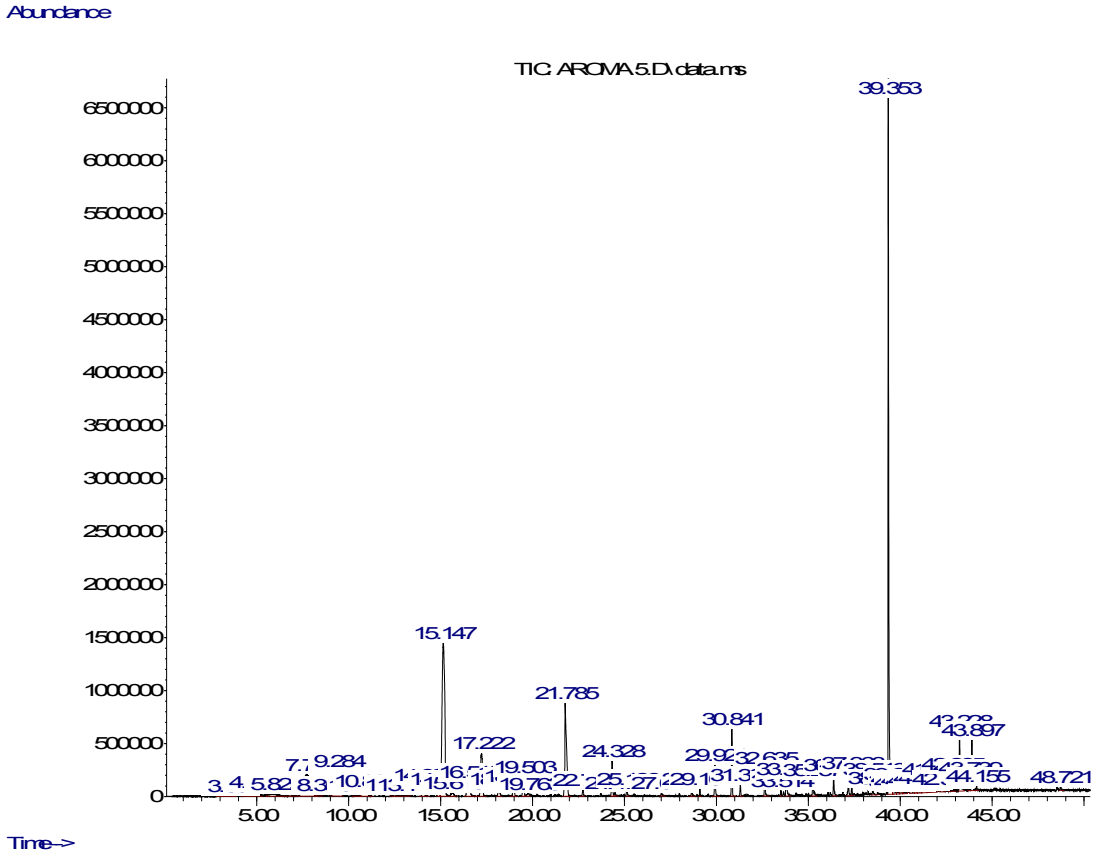
EK-6

Çilek Suyunun Tampon Çözeltilerde Absorbans Değerleri

pH 1.0 Tampon Çözeltideki Absorbans	pH 4.5 Tampon Çözeltideki Absorbans
0,5482	0,0328
0,5423	0,0332
0,5419	0,0334
0,5354	0,0326
0,5374	0,0389
0,5441	0,0329

EK-7

Çilek Aromaları GC-MS Kromotogramı



EK-8

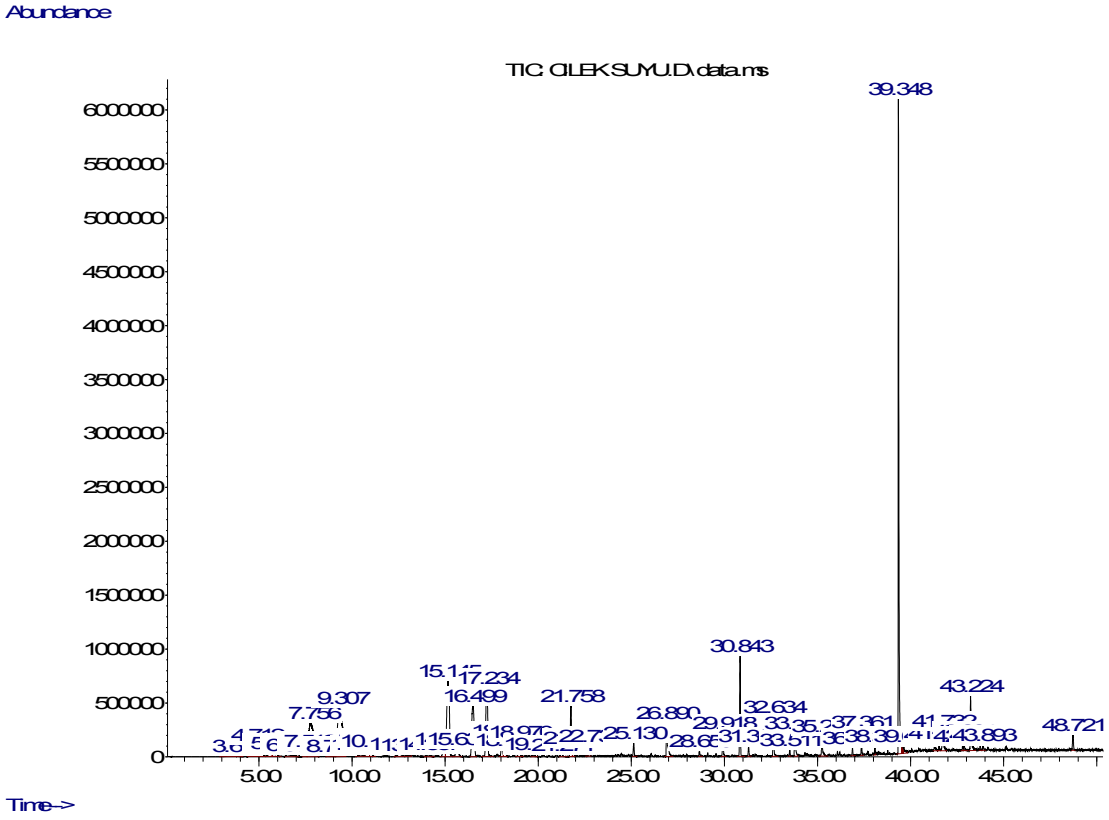
GC-MS ile Belirlenen Dolgulu Kolonda Tutulan Çilek Aroma Bileşenleri

	Bileşen	Alıkonma Süresi (dk)	Pik alanı
1	2-Propanamine (CAS)	3,501	3171283
2	Acetic acid, methyl ester	4,689	14102780
3	Oxirane, (propoxymethyl)	5,829	7970009
4	Methyl butyrate	7,717	52523689
5	Butanoic acid, 2-methyl-, methyl ester	8,358	1745761
6	Ethyl butyrate	9,284	47352991
7	Acetic acid, butyl ester	10,484	1739798
8	Hexenal	10,826	9020333
9	3-Penten-2-one	12,5	2833458
10	p-Xylene	13,146	2098667
11	Cyclopropane, 2-methylene-1-pentyl-1-trimethyl	14,03	7019759
12	Bilinmeyen	14,92	5263310
13	Methyl caproate; methyl hexanoate	15,147	148278307
14	Limonene	15,618	3508145
15	Butyl butyrate	16,515	14394598
16	Ethyl octanoate	17,223	30920567
17	Hydrazinecarbothioamide	18,164	5006813
18	Hexyl acetate	18,964	6264779
19	Nonane, 2,2,4,4,6,8,8-heptamethyl	19,503	9189484
20	2-Hexenoic acid, methyl ester	19,762	2345873
21	3-Phenyl-3-trimethylsilyloxypropanoic acid,	21,784	56265082
22	1-Hexanol	22,738	2561514
23	2-Methylheptanoic acid	24,328	13212667
24	Nonanal	24,479	2093511
25	2-Hexen-1-ol (trans)	25,131	2915047
26	Acetic acid	27,01	1827091

27	2-Ethyl-1-hexanol	28,661	2546517
28	1,2-Bis(trimethylsiloxy)ethane	29,103	1777095
29	Benzaldehyde	29,921	11127306
30	Linalol	30,84	17834641
31	Nonanol	31,303	3189425
32	3(2H)-Furanone, 4-methoxy-2,5-dimethyl	32,636	8982997
33	Butanoic acid, 2,2-dimethyl-	33,514	1616776
34	Butyric acid	33,791	7835552
35	Methylvalerate	35,243	7364774
36	2,4-Dimethylbenzaldehyde	36,38	6252020
37	2,4-Dimethylbenzaldehyde	37,183	5395326
38	Butylbutyryllactate	37,363	5173944
39	2-Methylheptanoic acid	38,513	3896356
40	1,4 Benzodioxan-6-amine	38,777	1542727

EK-9

Çilek Suyu GC-MS Kromotogramı



EK-10

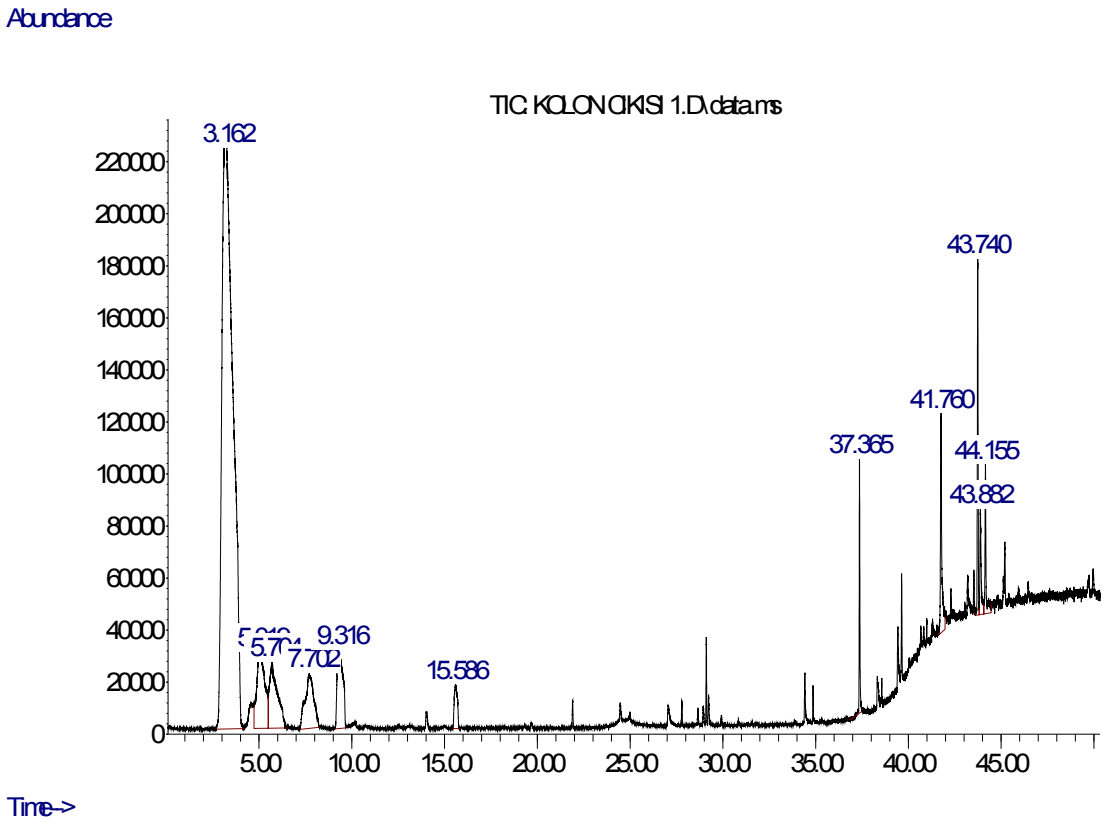
Çilek Meyvesinde GC-MS ile Belirlenen Aroma Bileşenleri

	Bileşen	Alıkonma Süresi (dk)	Pik Alanı
1	2-Propanamine	3,67	4614803
2	1-Propanol, 2-methyl	4,712	35153744
3	Ethyl acetate	5,621	4778344
4	Ethyl acetate	5,73	4873905
5	Ethyl alcohol	6,564	5225148
6	2,3-Butanedione	7,511	6566678
7	Methyl butyrate	7,756	65606052
8	Cyclopentanone	8,72	1873736
9	Ethyl butyrate	9,307	74511668
10	n-Butyl acetate	10,47	3136940
11	Hexenal	10,818	8765138
12	3-Methylbutyraldehyde; isovaleraldehyde	10,983	4363574
13	2-Pentene, 4-methyl-	12,511	4624006
14	p-Xylene	13,12	1914497
15	Ethylcrotonate; ethyl-trans-2-butenoate	14,067	2974175
16	Bilinmeyen	14,935	6650467
17	Methyl caproate; methyl hexanoate	15,144	66548864
18	Limonene	15,63	8061063
19	trans-2-Hexenal	16,498	41772984
20	Ethyl octanoate	17,233	44959246
21	Amyl alcohol	18,038	7918714
22	Styrene	18,206	4155840
23	Hexyl acetate	18,97	7755302
24	2-Hexenoic acid, methyl ester	19,762	1858725
25	trans-2-Heptenal	21,271	1961914
26	trans-2-Hexen-1-yl-acetate	21,757	19790377

27	Silane, trimethyl[4-(trimethylsilyl)butoxy]	21,893	3018974
28	1-Hexanol	22,738	3644894
29	2-Hexen-1-ol (trans)	25,131	4431317
30	Acetic acid	26,891	17362297
31	2-Ethyl-1-hexanol	28,659	1867318
32	Benzaldehyde	29,918	7639351
33	Linalol	30,842	26703041
34	Nonanol	31,301	2808841
35	3(2H)-Furanone, 4-methoxy-2,5-dimethyl	32,634	12503888
36	Ethane-1,1-diol dibutanoate	33,51	1882262
37	Butyric acid	33,772	9568955
38	Methylvalerate	35,228	8332368
39	Benzyl acetate	36,877	2000670
40	Butylbutyryllactate	37,361	5081436
41	Methylsalicylate	38,086	2253345
42	Hexanoic acid	39,347	169415022
43	Hexanoic acid	39,557	2060455
44	Methyl-gamma-Ionone (isomer 1) (E)	39,638	3800056
45	1,2-Dimethoxy-ethene	41,283	2785697
46	1-Decanol	41,531	1973819
47	Benzothiazole	41,732	10786629
48	Nerolidol, (E-); nerolidol, (trans-)	42,804	2277241
49	15-Crown-5	42,886	1673230
50	Nonanoic acid	43,224	19830642
51	Acetamide, 2-(2-hydroxyethoxy)	43,737	1518368
52	Methyl cinnamate	43,892	1921423
53	9H-Fluorene-2-carbonitrile	48,722	5195513

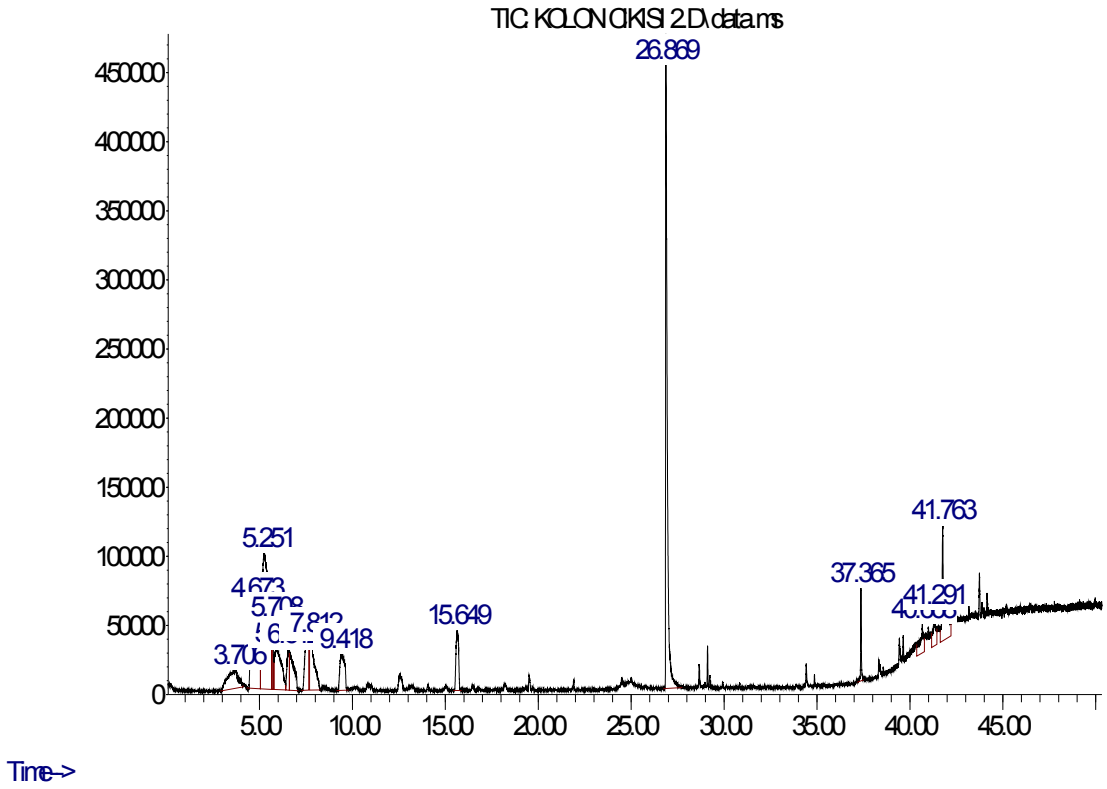
EK-11

Kolon Çıkışı-1 GC-MS Kromotogramı



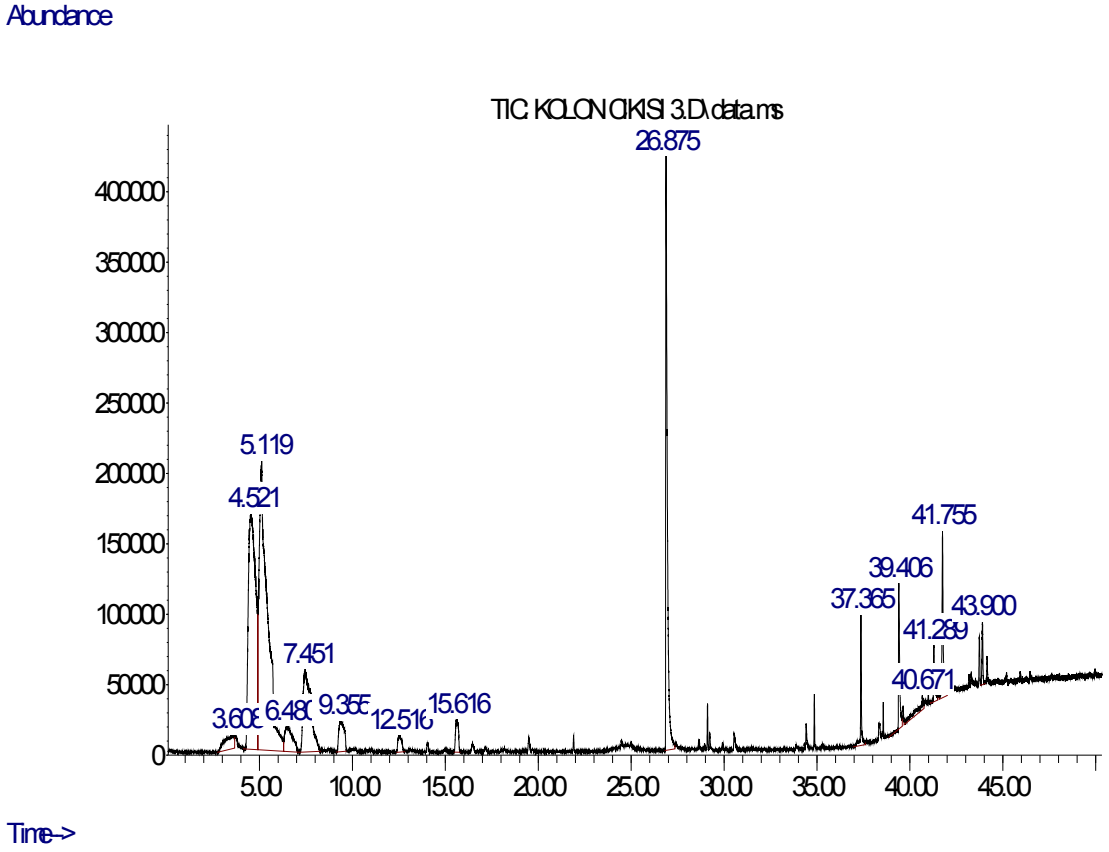
EK-12

Kolon Çıkışı-2 GC-MS Kromotogramı



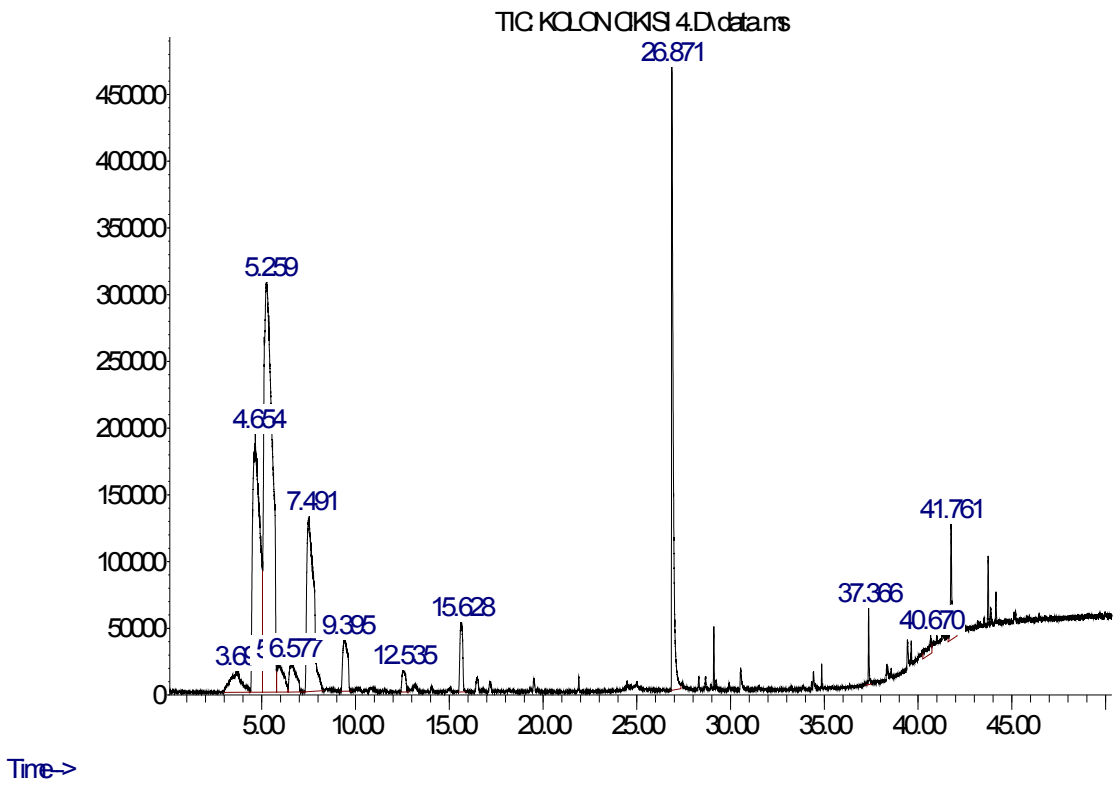
EK-13

Kolon Çıkışı-3 GC-MS Kromotogramı



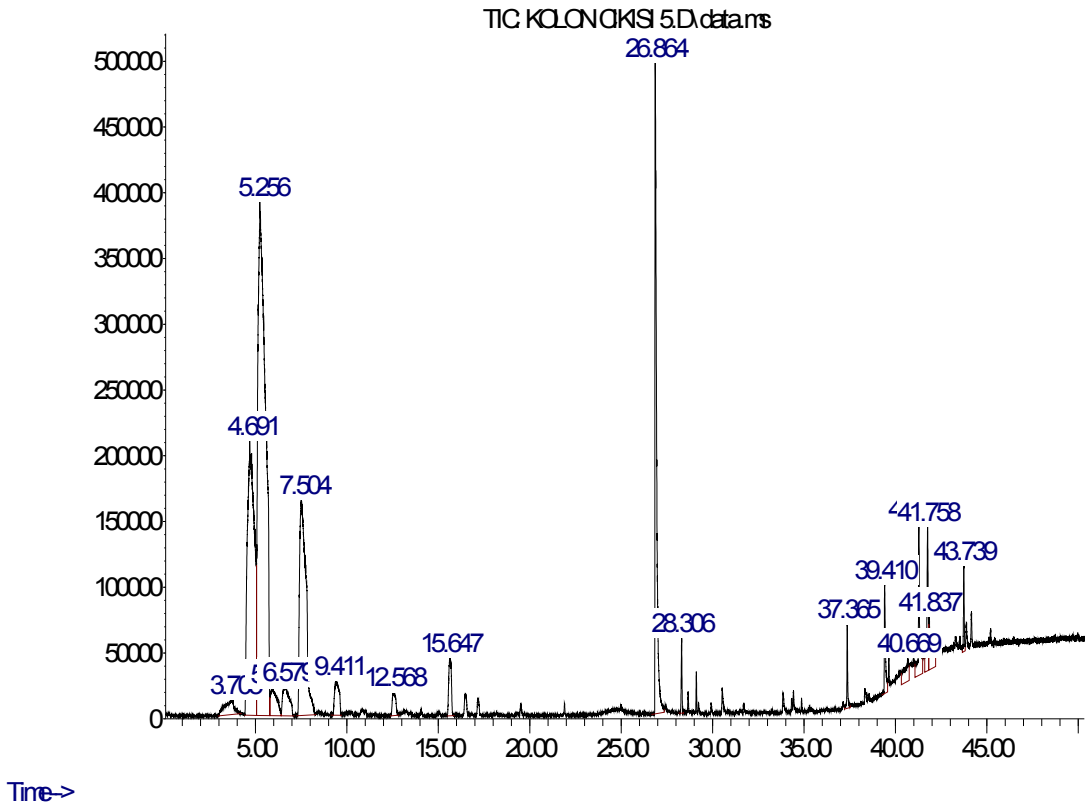
EK-14

Kolon Çıkışı-4 GC-MS Kromotogramı



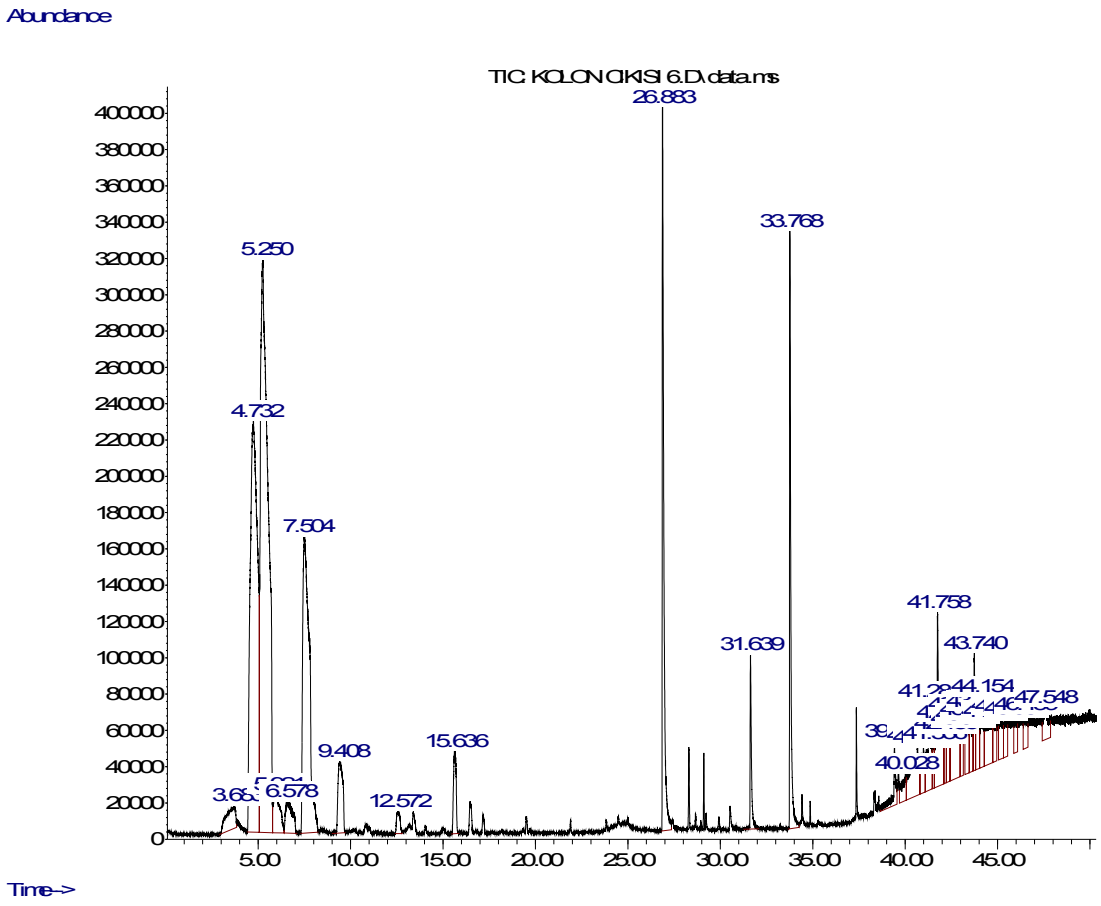
EK-15

Kolon Çıkışı-5 GC-MS Kromotogramı



EK-16

Kolon Çıkışı-6 GC-MS Kromotogramı



ÖZGEÇMİŞ

Adı	Seda
Soyadı	Özgen
Doğum Yeri, Yılı	Kayseri, 1985
Baba Adı	Ali İhsan
Ana Adı	Fatma

1996 yılında Kayseri Alpaslan İlkokulundan mezun oldu. Aynı yıl Nuh Mehmet Böldöktü Andolu Lisesi'ne başladı ortaöğretim ve lise eğitimini burada tamamladı. 2003 yılında mezun olup, aynı yıl Mersin Üniversitesi Gıda Mühendisliği bölümüne kayıt yaptırdı. 2008 yılında lisans öğrenimini tamamlayarak Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Gıda Mühendisliği Bölümü'nde yüksek lisans öğrenimine başladı.

İletişimBilgileri:

Tel: 0536 495 82 76

e-posta: seda_ozgen04@hotmail.com