

**ASPIR ÇİÇEĞİNDEN (*Carthamus tinctorius*) SÜPERKRİTİK  
KARBONDİOKSİT EKSTRAKSİYONU İLE DOĞAL BOYA ELDESİ  
VE UYGULANABİLİRLİĞİ**

**Durmuş Okan BOZKIRLI**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ  
İLERİ TEKNOLOJİLER**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**NİSAN 2007  
ANKARA**

Durmuş Okan BOZKIRLI tarafından hazırlanan ASPİR ÇİÇEĞİNDEN  
(*Carthamus tinctorius*) SÜPERKRİTİK KARBONDİOKSİT  
EKSTRAKSİYONU İLE DOĞAL BOYA ELDESİ VE UYGULANABİLİRLİĞİ  
adlı bu tezin Yüksek Lisans tezi olarak uygun olduğunu onaylarım.

Doç. Dr. Ayşe MURATHAN  
Tez Yöneticisi

Bu çalışma, jürimiz tarafından oy birliği ile İleri Teknolojiler Anabilim Dalında  
Yüksek lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan: : Prof. Dr. Ahmet BİÇER

Üye : Prof. Dr. Metin GÜRÜ

Üye : Prof. Dr. Erdoğan HASDEMİR

Üye : Prof. Dr. Vecihi PAMUK

Üye : Doç. Dr. Ayşe MURATHAN

Tarih : 19/04/2007

Bu tez, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kurallarına uygundur.

## **TEZ BİLDİRİMİ**

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada orijinal olmayan her türlü kaynağa eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

Durmuş Okan BOZKIRLI

**ASPIR ÇİÇEĞİNDEN (*Carthamus tinctorius*) SÜPERKRİTİK  
KARBONDİOKSİT EKSTRAKSİYONU İLE DOĞAL BOYA ELDESİ VE  
UYGULANABİLİRLİĞİ  
(Yüksek Lisans Tezi)**

**Durmuş Okan BOZKIRLI**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
Nisan 2007**

**ÖZET**

Aspir, gıda, kozmetik ve ilaç sanayinde kullanılmaktadır. Çeşitli işlemlerle aspiden boyar madde elde etme sırasında oksidasyon ve fazla sıcaklık uygulaması sonucunda ürünün karakteri bozulmakta, renk ve koku kalitesi düşmektedir. Bu çalışmada, süperkritik akışkan ekstraksiyonu kullanılarak aspir boyar maddesinin eldesinin yanı sıra gıda ve tekstil sanayiinde uygulanabilirliği araştırılmıştır. Çözücü madde olarak karbondioksit seçilmiştir. Süperkritik karbondioksit ekstraksiyonunda aspir boyar maddesi verimi üzerine, sabit sıcaklıkta, sürede ve akış hızında basınç ve madde miktarının etkisi tanımlanmıştır. Ekstraksiyon sonucu elde edilen boyar maddelerin analizi ATR/FTIR ve UV-spektrofotometre kullanılarak yapılmış ve ürünün içerdiği bileşenler ortaya çıkarılmıştır.

**Bilim Kodu** : 912.1.140  
**Anahtar Kelimeler** : Aspir, boyar madde, süperkritik akışkan ekstraksiyonu  
UV-spektrofotometre (Mor ötesi spektrofotometre)  
**Sayfa Adedi** : 65  
**Tez Yöneticisi** : Doç. Dr. Ayşe MURATHAN

**OBTAINING NATURAL DYE BY SUPERCRITICAL  
CARBONDIOXIDE EXTRACTION OF  
SAFFLOWER (*Carthamus tinctorius*) AND ITS APPLICABILITY  
(M.Sc. Thesis)**

**Durmuş Okan BOZKIRLI**

**GAZİ UNIVERSITY  
INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY**

**April 2007**

**ABSTRACT**

**Safflower is used in food, cosmetics and drugs industry. In various types of processes for getting dye from safflower, product's characteristics can be damaged and the colour and smell quality can be lowered because of oxidation and high temperature application. In this study, to produce safflower dyes by using supercritical fluid extraction and applications of these dyes in food and textile industries are studied. Carbondioxide is chosen as the solvent. The effects of change in pressure and amount of material on the yield of safflower dye at constant temperature, time and flow rate in supercritical carbondioxide extraction are defined. The dyes obtained are analyzed by using ATR/FTIR and UV-spectrophotometer and the components of the products are exposed.**

**Science Code : 912.1.140**

**Key Words : Safflower, dye, supercritical fluid extraction  
UV-spectrophotometer (Ultra violet spectrophotometer)**

**Page Number: 65**

**Adviser : Assoc. Prof. Dr. Ayşe MURATHAN**

## TEŞEKKÜR

Çalıőmalarım boyunca değerli yardım ve katkılarıyla beni yönlendiren Danıőman Hocam Doç. Dr. Ayşe MURATHAN'a, deneysel çalıőmalarım ve tez yazımı sırasında benden yardımlarını esirgemeyen ve her zaman yanımda olan biricik, sevgili, canım eőim Canan BOZKIRLI'ya ve tüm yaőamımda beni maddi, manevi hep destekleyen, her zaman başarılı olacağıma inanan, beni hiçbir zaman yalnız bırakmayan çok değerli canım aileme teőekkürü bir borç bilirim.

Üniversite laboratuvarında kullanılan cihazların temininde 2001 K 120590 numaralı "Gazi Üniversitesi İleri Araştırma ve Eğitim Programları" isimli DPT projesine de teşekkür ederim.

## İÇİNDEKİLER

	<b>Sayfa</b>
ÖZET .....	iv
ABSTRACT .....	v
TEŞEKKÜR .....	vi
İÇİNDEKİLER.....	vii
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	ix
ŞEKİLLERİN LİSTESİ .....	x
SİMGELER VE KISALTMALAR .....	xi
1. GİRİŞ.....	1
2. KURAMSAL TEMELLER.....	3
2.1. Gıda Boyaları.....	3
2.1.1. Gıda boyalarının tarihçesi.....	3
2.1.2. Doğal gıda boyaları.....	5
2.1.3. Doğal gıda boyalarının özellikleri ve kullanım alanları.....	6
2.1.4. Sentetik gıda boyaları.....	11
2.1.5. Aspir ( <i>carthamus tinctorius</i> ).....	22
2.2. Boyar Maddelerin Elde Edilmesi.....	23
2.2.1. Boyar madde ekstraksiyonu yöntemi.....	23
2.2.2. Katı-sıvı ekstraksiyon yöntemi.....	23
2.2.3. Su buharı distilasyon yöntemi.....	23
2.2.4. Süperkritik akışkan ekstraksiyonu.....	25
3. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI.....	37
4. MALZEME VE YÖNTEM.....	46

**Sayfa**

4.1. Malzeme.....	46
4.2. Deneysel Düzenek ve Yöntem.....	46
4.2.1. Süperkritik akışkan ekstraksiyonu.....	46
4.2.2. Soksile ekstraksiyonu.....	48
5. DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	49
5.1. Verim Hesaplama.....	49
5.2. Aspir Sarısının ATR/FTIR ve UV-spektrofotometre Sonuçları.....	50
5.3. Gıda Boyaması.....	51
5.4. Kumaş Boyaması.....	51
6. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	53
KAYNAKLAR.....	55
EKLER.....	58
EK-1. 75 bar basınçlı SAE sonucu elde edilen aspir sarısının ATR/FTIR spektrum değerleri .....	59
EK-2. 80 bar basınçlı SAE sonucu elde edilen aspir sarısının ATR/FTIR spektrum değerleri .....	60
EK-3. 85 bar basınçlı SAE sonucu elde edilen aspir sarısının ATR/FTIR spektrum değerleri .....	61
EK-4. Soksile cihazıyla yapılan ekstraksiyon sonucu elde edilen aspir sarısının ATR/FTIR spektrum değerleri .....	62
EK-5. 85 bar basınçlı SAE sonucu elde edilen aspir sarısının UV spektrum değerleri.....	63
EK-6. Soksile cihazıyla yapılan ekstraksiyon sonucu elde edilen aspir sarısının UV spektrum değerleri .....	64
ÖZGEÇMİŞ.....	65



## ÇİZELGELERİN LİSTESİ

<b>Çizelge</b>	<b>Sayfa</b>
Çizelge 2.1. Gıdalarda kullanılan kalıcı ve geçici sertifika verilmiş sentetik boya maddeleri.....	5
Çizelge 2.2. Doğal boyaların gıdalara sağladıkları renkler.....	6
Çizelge 2.3. Doğal gıda boyalarının elde edildikleri kaynaklar.....	6
Çizelge 2.4. Doğal gıda boyalarının numaralandırmaları ve bazı yorumlar.....	8
Çizelge 2.5. Bazı gıda ürünlerinin doğal katkı içerikleri.....	10
Çizelge 2.6. Çeşitli şekillerdeki sertifikalı boya maddelerinin kullanımındaki avantaj ve dezavantajlar.....	14
Çizelge 2.7. Sertifikalı boyalar ve lake boyalar arasındaki fiziksel farklılıklar.....	15
Çizelge 2.8. Türkiye’de kullanımına izin verilen sentetik boyalar ve kullanıldıkları gıdalar.....	18
Çizelge 2.9. Sentetik gıda boyalarının numaralandırılmaları ve bazı yorumlar.....	19
Çizelge 2.10. Bazı gıda ürünlerinin sentetik katkı içerikleri.....	21
Çizelge 2.11. Çözücü olarak kullanılan bazı süperkritik akışkanların kritik özellikleri.....	27
Çizelge 2.12. CO <sub>2</sub> ’in çözücü özellikleri.....	28

## ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. FD&C Red No.2 genel yapısı.....	11
Şekil 2.2. FD&C Blue No.1 genel yapısı.....	12
Şekil 2.3. FD&C Red No.3 genel yapısı.....	12
Şekil 2.4. FD&C Blue No.2 genel yapısı.....	13
Şekil 2.5. Aspir sarısı genel yapısı.....	22
Şekil 2.6. Saf bir maddenin faz diyagramı .....	25
Şekil 2.7. Doğal bir model ürünün apolar bileşenleri.....	29
Şekil 4.1. Süperkritik ekstraksiyon deney sistemi.....	47
Şekil 5.1. Aspir sarısıyla boyanan ekmeklerin kesit görünümleri.....	51
Şekil 5.2. Kumaş boyama prosesi.....	52

## SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılmış bazı simgeler ve kısaltmalar, açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

<b>Simgeler</b>	<b>Açıklama</b>
$\mu$	Mikron ölçü birimi ( $10^{-6}$ )
$\rho_c$	Kritik yoğunluk (g/ml)
<b>Pa</b>	Pascal (Basınç ölçü birimi $N/m^2$ )
$P_c$	Kritik basınç (atm)
$T_c$	Kritik sıcaklık ( $^{\circ}C$ )
<b>Kısaltmalar</b>	<b>Açıklama</b>
<b>SAE</b>	Süperkritik Akışkan Ekstraksiyonu

## 1. GİRİŞ

Doğal boyar maddeler gıdalarda önemli katkı maddeleri olup, ilaç, parfümeri ve kozmetik sanayinde de oldukça geniş bir kullanım alanına sahiptir. Türkiye bilindiği gibi kokulu ve tıbbi bitkiler açısından büyük doğal zenginliklere sahiptir. Bu bitkilerin hammadde olarak yurtdışına çok düşük değerler karşılığında ihracı yerine, kaliteli boyar maddelere işlenerek satılması, gerek mikro gerekse makro ekonomiye çok büyük katkı sağlayacaktır. Son yıllarda endüstriyel öneme sahip doğal ürünlerin ayırma ve saflaştırma süreçlerinin incelenmesi yoğun araştırma konuları arasındadır. Ancak yapılması gereken en önemli çalışmalardan biri dünya pazarlarında değeri çok fazla olan bu yüksek kalitedeki ürünlerin üretilmesinde üretim koşullarının optimizasyonu ve gerekli AR-GE çalışmalarının yapılmasıdır.

Bitkilerin yapısında bulunan boyar maddeler bir taraftan boya miktarına ve cinsine, diğer taraftan bitki kısmına göre değişik yöntemler ile elde edilmektedir. Günümüzde kullanılan başlıca yöntemler boyar madde ekstraksiyonu, katı-sıvı ekstraksiyonu ve distilasyon yöntemleridir. Sıkça kullanılan su buharı distilasyonu yönteminde bitkiler nispeten yüksek sıcaklıkla karşı karşıyadırlar ve bu durum ısıya-duyarlı bileşenlerden oluşan boyaların bozulmasına neden olmaktadır. Yüksek miktarda boyar madde eldesi için geleneksel yöntemlerin bu yetersizlikleri istenmeyen bir durumdur. Organik çözücülerin pahalı olması, çevresel faktörler, ilaç ve gıda endüstrilerinin saf ürün gereksinimleri yeni işlem tekniklerine olan ihtiyacı arttırmıştır. Bu sebepler sonucunda bitkilerden boyar madde ekstraksiyonu için süperkritik akışkan ekstraksiyonu (SAE) teknolojisinin araştırma çalışmalarına önem verilmiştir ve son yıllarda bu teknik yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu yöntem, yeniden kristallendirme, filtrasyon, adsorpsiyon, kromatografi, buharlaştırma, elektrodiyaliz gibi ayırma yöntemlerine göre çevre etkileri açısından en uygun ayırma işlemidir.

Süperkritik akışkan ekstraksiyonu (SAE), bir karışımdan çözünebilir bileşenleri ekstrakte etmek amacıyla, maddenin süperkritik koşullardaki bir akışkan içinde çözünmesi ve daha sonra basıncının azaltılarak ürünün akışkandan ayrılması olarak tanımlanan bir işlemdir. SAE ile yapılan çalışmaların sonucunda, yüksek verim ve iyi

kalitede ürünlerin elde edildiği görülmüştür. Süperkritik bir işlem, hammaddenin yapısına, çalışma koşullarına ve süperkritik çözücüye bağlı olarak yapılabilir [1].

Geleneksel ayırma yöntemleri ile karşılaştırıldığında SAE aslında çok yeni bir uygulama değildir. Süperkritik olayı ilk olarak 1822 yılında Baron Gagniard de la Tour tarafından tanımlanmıştır. 1879 yılında Hannay ve Hogarth sperkritik akışkanların çözücü gücüne sahip olduklarını kanıtlamışlardır [1]. Hannay ve Hogarth katıların süperkritik akışkanlarda çözünürlüklerini incelemişlerdir. NaCl ve KBr gibi bazı inorganik tuzların, etanolün kritik sıcaklığı olan 234 °C'nin üzerinde çözünmelerine dikkat çekilerek, yoğun bir şekilde araştırmalara başlanmıştır. Bu araştırmalar sonucunda basınç artışı ile tuzların çözüldüğü, basınç düşmesi ile ise çöktüğü gözlenmiştir. Yüzyıldan daha önce başlayan bu çalışmalar 1970'lerde endüstriyel uygulamalara aktarılabildiği görülmüştür.

1970'lerin sonlarından itibaren süperkritik akışkan ekstraksiyonu doğal ürünleri ayırmada kullanılmıştır. Fakat uzun bir süre sadece birkaç üründe uygulama yapılmıştır. Son 30 yıllık süreç içinde işlem ve malzemeler gelişmiş ve endüstriler yeni süperkritik teknikler ile daha çok ilgilenmeye başlamışlardır [2]. Almanya'da yapılan ilk çalışmalar yağ ve asfalt üretimi üzerinedir. 1980'den itibaren hızlanan çalışmalar, gıda endüstrisinde yoğunlaşmıştır. Standart hale gelen işlemler ve uygulama alanları araştırılmış, başta Almanya, Amerika, Kanada ve İsviçre olmak üzere, Japonya, Hindistan, Fransa ve Çin'de son 20 yıl içerisinde kurulan endüstriyel tesis sayısı 100'ü geçmiştir. Mevcut uygulamaların çoğunluğu gıda endüstrisine aittir ancak son yıllarda ilaç aktif maddelerinin üretiminde SAE teknolojisine ağırlık verilmiştir.

Bu kapsamda, Türkiye'de önemli bir ekim alanı olan aspir çiçeğinden, süperkritik ekstraksiyonla boyar madde üretimiyle gıda ve tekstil sanayinde uygulanabilirliği amacına yönelik çalışma gerçekleştirilmiştir. Kuru aspir çiçeklerinden süperkritik CO<sub>2</sub> ekstraksiyonu yöntemi kullanılarak boyar madde eldesi amaçlanmıştır. Aspirin içerdiği bileşenlerin analizi yapılmış ve elde edilen boyar maddenin gıda ve tekstil endüstrisinde uygulanabilirliği tartışılmıştır.

## **2. KURAMSAL TEMELLER**

### **2.1. Gıda Boyaları**

Gıda sanayinin hemen hemen her dalında, besinlerin çekiciliğini artırmak ve ürünün tekdüzeliğini sağlamak amacıyla gıda boyaları kullanılmaktadır. Gıda boyaları, ürüne sağladıkları renkler açısından sınıflandırılabilirler gibi elde edildikleri kaynağa göre de çok kaba bir şekilde yapay boyalar ve doğal boyalar olarak iki grupta incelenebilmektedir [3]. Boya maddeleri gıdalara çeşitli işlemler ve depolama sırasında kaybolan doğal rengi vermek, zayıf olan doğal rengi kuvvetlendirmek, gerçekte renksiz olan gıdalara renk vermek ve düşük kalitelerini gizlememek koşulu ile cazip ve kabul edilebilir ürünler elde etmek amacı ile kullanılırlar. Gıda boyaları içerisinde sentetik olanlar, doğal kaynaklardan elde edilenlere göre bir çok avantaja sahiptirler. Isıl işlemlere dayanıklı olmaları, kuvvetli renk vermeleri, parlak ve geniş renk tonları ile üreticiler tarafından tercih edilmektedir. Sentetik boyaların stabilitesini asit, tuz, ışık, ısı, koruyucular ve pH gibi bir çok faktör etkilemektedir. Gıdalarda kullanılmasına izin verilen boya maddelerinin sayısı ve çeşidi ülkelere göre değişmektedir. İzin verilen gıda boyalarının da geniş bir çeşidi için çok az bilimsel değerlendirmelerin mevcut olduğu belirtilmektedir. Gıda boyaları, şekerlemelerde, yemek arası yenen gıdalarda, alkolsüz içeceklerde, pastalarda, jelatinli tatlılar gibi birçok gıdalarda kullanılan maddelerdir [4].

#### **2.1.1. Gıda boyalarının tarihçesi**

Gıdaların boyanması tarih öncesi zamanlara kadar uzanmaktadır. Bu dönemde sadece bitki ve hayvanlardan elde edilen doğal boya maddeleri kullanılmıştır. İlk olarak M.Ö. 5000 yıllarında Mısır'da saç ve deri, M.Ö. 1500 yıllarında ise Hindistan ve Çin'de deriler baharat ve sebze özleri ile boyanmıştır. 18. yy.da tereyağı safranla boyanmış, 19. yy.da bazı boyaların kullanılması ticaret hayatına girmiştir. İlk sentetik boya Sir William Henry Perkins tarafından siyah anilinden 1856 yılında elde edilmiştir. 1857'de yiyeceklere katılan karışımlarla ilgili araştırmalarda tatlıların

kurşun kromat, civa sülfat, kurşun oksit, bakır arsenitle, şekerlemelerin ise elbise boyları ile boyandığı bulunmuştur. Gıdaların tehlikeli mineral özleri ile boyanması sonucundaki olumsuz izlenimlerden sonra gıda boylarının kömür katranından elde edilmesi durdurulmuştur. A.B.D. Tarım Dairesi boyların gıdalarla kullanımını araştırmış ve bununla ilgili ilk yönetmelik ilkelerini 1900'lerin başında oluşturmuştur. Gıda maddeleriyle ilgili ilk yönetmelik 1906'da çıkarılan "Federal Gıda ve İlaç Kanunu"dur(Federal Food and Drugs Act). Bu kanunun oluşturulmasından sonra A.B.D. Tarım Dairesi bu renklendiricilerin sadece bileşim ve saflığı bilinen 7 tanesinin dışındaki tüm boyların kullanımını yasaklamıştır. İzin verilen bu boylar Orange 1, Erythrosine, Ponceau 3R, Amaranth, Naphtol Yellow, Light Green ve Indigotin'dir. 1907 yılında kullanımına izin verilen boylar için sertifika düzenlenmiştir. 1938 yılında 1906'daki yasanın yerini "Gıda Maddeleri İlaç ve Kozmetik Yasası" almış ve sertifika verilmiş olan boya maddelerinin çeşidi artırılmıştır. Ayrıca bu kanun her gıda boyası grubundan bir örneğin tahlile verilmesini gerektiren zorunlu belgelemeyi getirmiştir. Genel isimlerle daha önce bilinen sentetik boyların hangilerinin gıdada, ilaç ve kozmetiklerde kullanılacağı belirlenmesi için spesifik isimler verilmiştir. FD&C Gıda ve Kozmetiklerde, D&C İlaç ve Kozmetiklerde, harici D ile harici C ise ilaç ve kozmetiklerde uygun olarak belirtilmiştir. 1960 yılında FD&C kanununa değişiklik getirilmiş ve iki bölümden oluşan bu değişikliğe "Delaney Koşulu" denilmiştir. Birinci koşul; insan ve hayvanlarda kanser oluşumuna yol açan boyanın gıdaya katılmasını yasaklarken, ikinci koşul; mevcut boyların emniyetinin belirlenmesine kadar geçici liste altında kullanılmasına izin vermektedir. 1963-1970 yılları arasında FAO(Food Agriculture Organization)(Gıda Tarım Örgütü) ve WHO(World Health Organization)(Dünya Sağlık Örgütü) bünyesinde JECFA(Joint Expert Committee on Food Additives)(Gıda Katkıları Ortak Ekspertler Komitesi) adı verilen bir komite oluşturulmuştur. Bu komite dünyada her çeşit katkı maddeleri üzerinde yürütülen çalışmalarını periyodik toplantılarda ele alarak değerlendirmektedir. Bu çalışmaların sonuçlarına dayanarak FD&C boyları için ADI(Acceptable Daily Intakes)(Önerilen Günlük Tüketim miktarı) değerlerini belirlemekte ve gerekli gördükleri değişiklikleri yapmaktadır [4].

Ocak 1986'dan itibaren kalıcı ve geçici sertifika verilmiş sentetik gıda boyalarının listesi Çizelge 2.1'de görülmektedir.

Çizelge 2.1. Gıdalarda kullanılan kalıcı ve geçici sertifika verilmiş sentetik boya maddeleri

<b>Kalıcı Liste</b>	<b>Geçici Liste</b>
FD&C Red No.3	FD&C Yellow No.6
FD&C Blue No.2	FD&C Yellow No.6 Lake
FD&C Yellow No.5	FD&C Red No.3 Lake
FD&C Green No.3	FD&C Blue No.1 Lake
FD&C Blue No.1	FD&C Blue No.2 Lake
FD&C Red No.40	FD&C Green No.3 Lake
FD&C Red No.40 Lake	FD&C Yellow No.5 Lake
Orange B	
Citrus Red No.2	

Doğal ve sentetik boyaların gıdalarda kullanılması tartışılan bir konudur. Bu boyaların kullanımında tüketicilerin talepleri de önemlidir. Kullanımına izin verilen gıda boyaları doğal(sertifikasız-onaydan muaf) ve sentetik(sertifikalı-onaya tabi) olmak üzere iki grupta incelenmektedir.

### **2.1.2. Doğal gıda boyaları**

Doğal gıda boyaları bitkisel, hayvansal ve mineral kaynaklardan ekstraksiyon veya izolasyon işlemleriyle elde edilen ve herhangi bir gıda ürününe katıldığında, bizzat kendi varlığıyla veya bu gıda ürününün bileşimindeki diğer bazı öğelerle reaksiyona girerek ona renk veren kimyasal veya kimyasal işlemlerden geçmiş boyar maddelerdir [1]. Bu renklendiriciler sertifikasız olmalarına rağmen, saflıklarının özelliklerle uyum içinde olduğu ve düzenlemeler doğrultusunda kullanıldığının gösterilmesi için FDA(Food Drug Administration) (Gıda ve İlaç Dairesi) tarafından izlenmektedir. Bu grupta ayrıca doğal olarak görülen pigmentten özdeş sentetik



boyalar vardır ve bunlara da Doğa Özdeşli Boyalar denilmektedir. Beta-karoten, Beta-apo-8-karotenol ve canthaxantin bu gruptadır. FDA bunlardan beta karotenin herhangi bir düzeyde gıda maddelerine katılmasına izin vermekte, diğerleri için maksimum limitleri belirlemektedir [4].

Doğal boyalar gıdalara sağladıkları renkler açısından (Çizelge 2.2) gruplandırılmaktadır.

Çizelge 2.2. Doğal boyaların gıdalara sağladıkları renkler

Kırmızı ve menekşe renk verenler	Antosiyaninler, Betalin, Cochineal, Canthaxantin
Sarı ve turuncu renk verenler	Beta-Karoten, Beta-apo-8-Karotenol, Annatto, Safron, Turmeric, Paprika, Riboflavin
Yeşil renk verenler	Klorofil
Kahve renk verenler	Karamel, Kakao tanesi ekstraktı
Mavi renk verenler	Blueberriesten elde edilen pigment

Çizelge 2.3'de doğal gıda boyalarının elde edildikleri kaynaklar gösterilmiştir.

Çizelge 2.3. Doğal gıda boyalarının elde edildikleri kaynaklar

<b>Doğal Boyalar</b>	<b>Elde Edildikleri Kaynaklar</b>
Antosiyanin	Üzüm kabuğu, mürver
Betalin	Kırmızı pancar, pazı, kaktüs meyvesi
Karamel	Şeker(değiştirilmiş)
Annatto(bixin)	Bixa Orellana çekirdeği
Canthaxantin	Mantar, balık, deniz yosunu
Beta-apo-karotenol	Portakal, yeşil sebzeler
Klorofil	Yeşil sebze
Riboflavin	Süt, tereyağı, peynir
Karmine	Coccus cacti böceği
Turmeric	Zerdeçal kökü(Curcuma longa)
Crocetin, crocin	Safron

### 2.1.3. Doğal gıda boyalarının özellikleri ve kullanım alanları

Antosiyaninler pH 3.5'in altında maviden kırmızıya doğru değişen tonlarda en yoğun renklerini gösterirler. Bu nedenle sadece asidik gıdalara katılması uygundur.

Betalinler pH, ışık ve ısıya duyarlıdır. pH 4-5'te en stabil durumdadırlar ve pancar tadına sahiptirler. Yoğurt, dondurma ve şuruplarda kullanılmaktadır. Klorofil özlerinin gıda renklendiricisi olarak A.B.D.'de kullanımına izin verilmemektedir. Ancak yeşil sebze formundaki gıdalara katılabilmektedir. Avrupa'da ise klorofil-bakır kompleksleri olarak pazarlanmasına izin verilmektedir. Gıda renklendiricisi olarak en az kullanılan bir maddedir. Asit ve ışığa duyarlıdır. Turmeric hava ve pH'a duyarlılık gösterebilir, ancak yüksek boyama güçleri vardır. Hardal, baharat, çorba, salata sosu, margarin, kek, turşu, şeker ve pasta renklendirilmesinde, diğer boyalarla kombinasyonlu olarak kullanılabilir. Kobaylar üzerinde yapılan çalışmalarda olumsuz etkileri görülmemiştir. Paprika, portakal sarısı ile parlak kırmızı renkler arasında renk katmak için gıdalarla oldukça yaygın olarak kullanılır. Crocetin(crocine) safranın ana rengidir. Işık, oksidasyon ve pH'a karşı stabil olup, yüksek boyama gücüne sahiptir. Riboflavin, boyama özelliği için nadiren gıdalarda kullanılır. Daha çok vitamin özelliği nedeniyle katılır. Karamel, karbonhidratların kontrollü ısıtma işlemi sonucu oluşan koyu kahverengi sıvı veya katıdır. Büyük ölçüde alkolsüz içkilerde, şurup, reçel, şekerlemeler, sos, konserve et ürünlerinde kullanılmaktadır. Kemirgen ve diğer hayvanlar üzerinde yapılan toksisite çalışmalarında karamelin emniyeti üzerine birtakım problemler ortaya çıkmasına rağmen bugün serbestçe kullanılmaktadır. Karminik asit oldukça pahalı olduğu için kullanımı ekonomik değildir. Pembe renkli drajelerde kullanılır. Yapılan in vitro ve in vivo çalışmalarında karminik asitin mutajenik ve kanserojen etkileri görülmemiştir. Doğa özdeşli gıda boyalarından beta karoten, margarin, tereyağı, fırınlanmış gıdalar, çorba, meyve suyu ve içeceklerde, makarna türlerinde kullanılır. Fareler ve tavşanlar üzerinde yapılan çalışmalarda mutajenik ve embriyotoksik etkileri görülmemiş ve tümör oluşumuna rastlanılmamıştır. Beta-apo-8'-carotenol meyve suyu, jöle, çorba, reçel, jelatin, peynir, margarin, salata sosu, katı ve sıvı yağların renklendirilmesinde kullanılabilir. Provitamin A aktivitesine sahiptir. Annatto'nun sulandırılmış ekstraktı dondurma sanayinde, tereyağı, margarin, mısıryağı ve salatalarda kullanılır. Beta-karotene göre daha ekonomiktir. Avrupa'da kullanılan, Türkiye'de henüz izin verilmemiş doğal renkler ise şunlardır: alger, havuç yağı, kırmızı lahana ekstraktı, kırmızıbiber oleozini, safran, kadifeçiçeği unu

ve ekstraktı, monaskus, gardenya, ayçiçeği tohum kabuğu , gülhatmi, gündüzsefası, sandal, çivitotu [4].

Bu doğal boyaların Türkiye’de kullanımına izin verilmemiş olması büyük olasılıkla bu boyaların hiçbir araştırma veya üretim için kullanılmıyor olmasından, Sanayi Bakanlığı, Tarım Bakanlığı, Sağlık Bakanlığı veya TSE’ye kullanım izni için başvurulmamasından kaynaklanmaktadır. Doğal gıda boyalarının numaralandırmaları ve bazı yorumlar Çizelge 2.4’de ve bazı gıda ürünlerinin doğal katkı içerikleri Çizelge 2.5’de verilmiştir.

Çizelge2.4. Doğal gıda boyalarının numaralandırmaları ve bazı yorumlar [5]

Numara	İsim	Yorum
<b>E100@</b>	Curcumin	portakal sarısı; curcuma (turmeric) bitkisinin köklerinden elde edilir, suni olarak da üretilir; peynir, margarin ve fırın tatlılarında kullanılır
<b>E101@</b>	Riboflavin, Riboflavin-5'- phosphate	'B2 vitamini' ve renk; doğal olarak sebzelerde bulunur; yumurta, süt, karaciğer ve böbrekten de elde edilir; margarin ve peynirde kullanılır
<b>E120@</b>	Cochineal, Carminic acid, Carmines	kırmızı renk; böceklerden elde edilir; nadiren kullanılır; HACSG sakınılmasını öneriyor
<b>E140</b>	Chlorophyllis, Chlorophyllins	yeşil renk; doğal olarak tüm bitkilerde bulunur; mum ve yağların boyanmasında, eczacılık ve kozmetik ürünlerde kullanılır
<b>E141</b>	Copper complexes of chloropyll and chlorophyllins	zeytin rengi; bilinen yan etkisi yok
<b>E150(a)</b>	Plain caramel	koyu kahve renk; sakarozdan yapılır; HACSG sakınılmasını öneriyor; istiridye, soya, meyveler, konserve soslar, bira, viski, bisküvi ve turşularda kullanılır
<b>E153@</b>	Vegetable carbon	siyah renk, mangal kömürü boyası; reçel, jöle ve meyan kökünde kullanılır; Avustralya'da yalnızca bitkisel kökenli olanına izin verildi, Amerika'da yasaklandı

Çizelge2.4. (Devam) Doğal gıda boyalarının numaralandırmaları ve bazı yorumlar  
[5]









Numara	İsim	Yorum
E160(a)@	Carotene, alpha-, beta-, gamma-	portakal sarısı renk; insan vücudu onu karaciğerde 'A Vitamin'ine dönüştürür; havuçta, turunçgillerde ve sebzelerde bulunur
E160(b)@	Annatto (Arnatto, Annato), bixin, norbixin	kırmızı renk; 'Bixa orellana' ağacından elde edilir; gövde ve kumaş boyası, peynir boyası, tereyağı, margarin, tahıl, çerez, çorba, vernik üretiminde, ayrıca eczacılıkta (balgam sökücü olarak) ve tekstil sektöründe kullanılır; kurdeşene neden olduğu bilinir, HACSG sakınılmasını öneriyor
E160(c)@	Paprika extract, capsanthin, capsorubin	bazı ülkelerde yasaklandı
E160(d)@	Lycopene	domates ve pembe greyfurtta bulunan kırmızı renkli karotenoid, kanser riskini azaltabilir
E160(e)@	Beta-apo-8'-carotenal (C 30)	portakal rengi, bilinen yan etkisi yok
E161(b)	Xanthophylls - Lutein	sarı renk; doğal olarak yeşil yaprakta, kadife çiçeği ve yumurta sarısında bulunur
E161(g)@	Xanthophylls - Canthaxanthin	sarı renk; retinol; bazı mantar, kabuklu hayvan, balık ve flamingo tüyünde bulunur; görme yeteneğinde hasar oluşan bir göz retinasında, birikmiş canthaxanthin pigmenti bulunması nedeniyle, Ocak 2003'te, Avrupa Gıda Zinciri ve Hayvan Sağlığı Daimi Komisyonu, hayvan yemlerinde kullanılması onaylanan miktarının, hayvansal ürün tüketicilerinin sağlığı açısından oluşturduğu risk nedeniyle azaltılmasını oylayıp kabul etti
E162	Beetroot Red, Betanin	mor renk; pancardan elde edilir; bilinen yan etkisi yok
E163	Anthocyanins	menekşe rengi, çiçek ve bitki kaynaklı; güvenli görünüyor

Hiperaktif Çocukları Destekleme Grubu (HACSG)

**Kırmızı** E numaraları sağlık için tehlikeli katkıları gösterir.

@ Kesin veya muhtemelen hayvan (çoğunlukla domuz) kökenli katkılar

Çizelge 2.5. Bazı gıda ürünlerinin doğal katkı içerikleri [5]

	<b>Çiklet</b>
	E101@, E120@, E141
	<b>Kola</b>
	E150
	<b>Mısır Gevreği</b>
	E101
	<b>Jöle</b>
	E100, E162
	E160a@
	<b>Toz Meyve İçecekleri</b>
	E101@
	<b>Puding</b>
	E160a@
	<b>Hazır Çorba</b>
	E100, E150
	<b>Krem Şanti</b>
	E160@

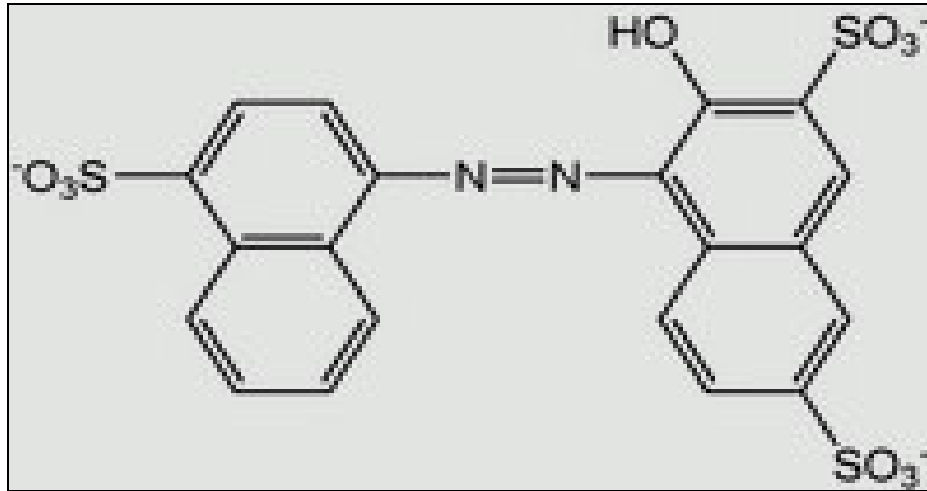
#### 2.1.4. Sentetik gıda boyaları

Bunlar doğada bulunmayan renklendiricilerdir ve kimyasal sentez yolu ile üretilirler. Örneğin; gün batımı sarısı, karmosin ve tartrazin [3]. Bu boya maddelerinin hepsi sertifikalıdır. İki grupta incelenirler.

##### FD&C boyalar

Bu grup azo, triphenylmethane, fluoressin(xanthrene) ve indigoid olmak üzere dört kimyasal sınıfta incelenmektedir.

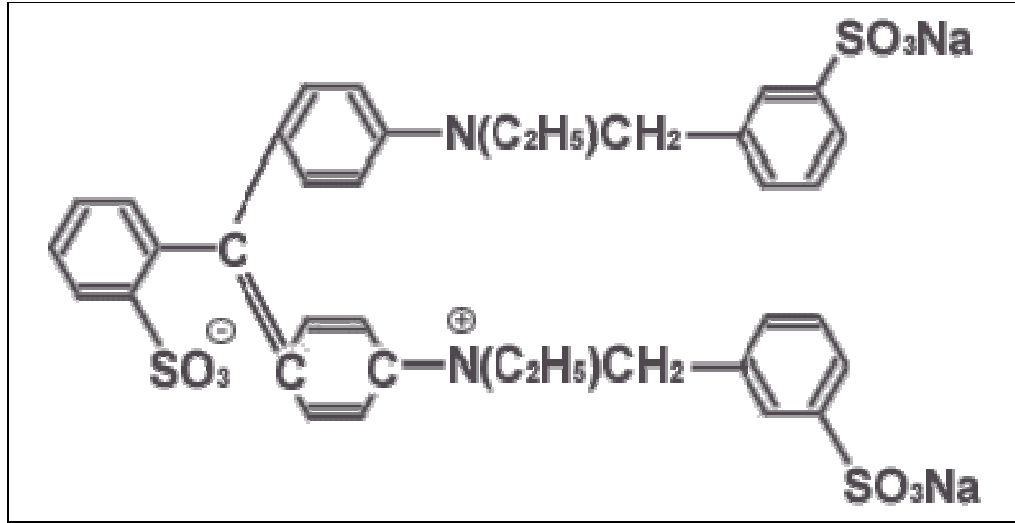
*Azo boyalar:* En büyük grup olan azo boyaları azot-azot bağı (N=N) içerir. Metalik iyon veya sülfür dioksitle kolayca indirgenirler. Ultraviyole ışınları bu bileşiklerin oksidasyonuna neden olabilir. Azo boyalarının asidikhidroksil grubu içerenlerine asidik azo, bazik amin veya dialkil amin içerenlerine ise, bazik azo boya maddeleri denilmektedir. Şekil 2.1’de azo boyalara örnek olarak FD&C Red No.2’nin genel yapısı gösterilmiştir.



Şekil 2.1. FD&C Red No.2 genel yapısı

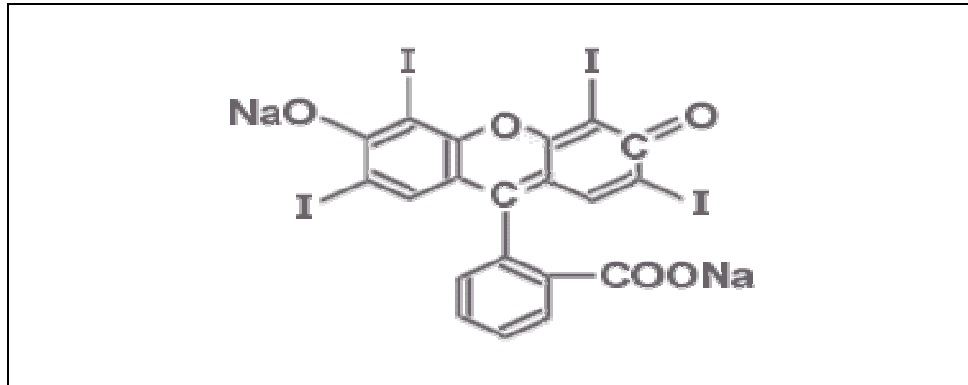
Azo boyalar; FD&C RED No.2, FD&C Yellow No.5, FD&C Yellow No.6, FD&C Red No.4 ve Orange B’den oluşur.

*Triphenylmethane boyalar:* Bu grup boyalar sülfonik asit grubu içerirler ve suda iyi çözünürler. Bu boyalar FD&C Blue No.1, FD&C Green No.3 ve FD&C Violet No.1'den oluşur. Şekil 2.2'de triphenylmethane boyalara örnek olarak FD&C Blue No.1'in genel yapısı gösterilmiştir.



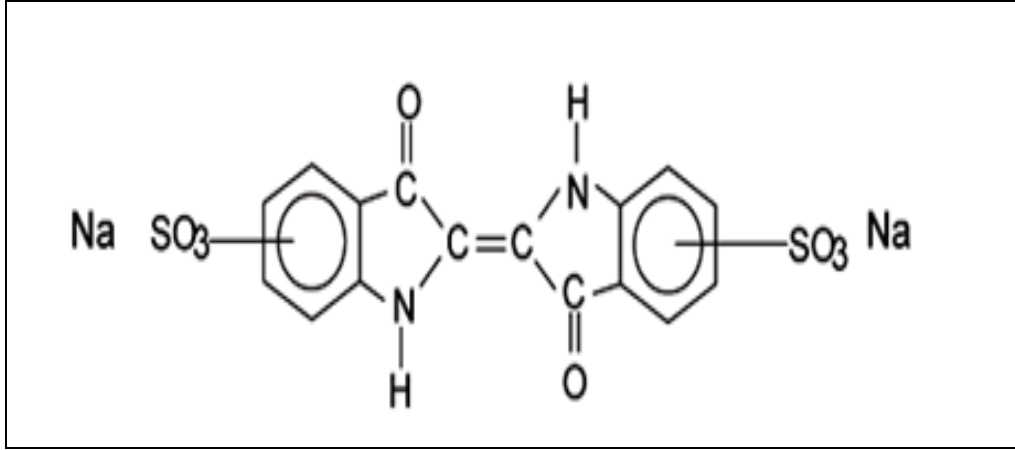
Şekil 2.2. FD&C Blue No.1 genel yapısı

*Fluorescein(Xanthrene) boyalar:* Fitalik asit ile resorsinin ısıtılması sonucunda elde edilir. Kırmızı-kahverengi arasında değişen renkler oluştururlar. Şekil 2.3'de Fluorescein(Xanthrene) boyalara örnek olarak FD&C Red No.3'ün genel yapısı gösterilmiştir.



Şekil 2.3. FD&C Red No.3 genel yapısı

*İndigoid Boyalar:* Temelde indigodan türeyen bileşiklerdir. İndigo doğal boyama maddesidir ve bazı bitkilerde glikozit olarak bulunmaktadır. Bu boyalar ışığa, yıkamaya, baz ve asitlere karşı dayanıklı olup, mavi renkli boyama maddelerinin en önemli grubunu oluşturur. Şekil 2.4’de İndigoid boyalara örnek olarak FD&C Blue No.2’nin genel yapısı gösterilmiştir.



Şekil 2.4. FD&C Blue No.2 genel yapısı

FD&C boyları suda çözüldükleri halde organik çözücülerde zor çözümler. Suda çözümlülükleri çok yüksek olduğu için gıda sanayinde kullanımları çok kolaydır ve kullanımında da sorun çıkarmamaktadır. Bu boylardan sadece FD&C Blue No.2 (indigotin) ayrıcalıklı bir boyadır. Triphenylmethane, indigo ve fluoressein boyları kimyasal reaksiyonlara daha dirençlidir. FD&C Blue No.2 ve FD&C Red No.3 ultraviyole ışık ile kolayca okside edilir ve rengi çabuk kaybolur. FD&C boylarının minimum %85 saf boya içermesi gerekir, genellikle %90-93 saf boya içerirler [4].

Bu boylar toz, taneli, sürülebilir, macunsu, kuru-yaş, likid gibi değişik şekillerde bulunurlar. Bu nedenle boya maddesinin bulunduğu durum kullanılma hacim ve miktarını etkiler. Bu özellik nedeniyle kullanılan boyanın şekli dikkat edilmesi gereken önemli bir noktadır. FD&C boylarının kullanımları sırasında görülen avantaj ve dezavantajları vardır (Çizelge 2.6).



Çizelge 2.6. Çeşitli şekillerdeki sertifikalı boya maddelerinin kullanımındaki avantaj ve dezavantajlar

Boyannın Şekli	Saf Boya %	Avantajlar	Dezavantajlar
Toz boyalar (Powder)	88-93	Kolay çözünür ve kuru karışımlar için uygundur	Tozlu
Taneli boyalar (Granular)	88-93	Tozsuz ve akışkan değildir	Daha yavaş çözünür
Kuru-yaş karışım boyalar (Wet dry blends)	90	Nemli olduğu zaman kuru karışımda yayılmaz	-
Sulandırılmış likid boyalar (Aqueous liquid)	1-6	Kullanıma hazır, doğru ölçümü yapılır ve kolaylık sağlar	Kuru boyadan pahalıdır
Kırıklı karışım boyalar (Cut blends)	22-85	Az miktarda kullanılmış olsa bile hassas olarak doğru ölçümü ve tartımı yapılır	Çok pahalıdır
Sulandırılmamış boyalar (Nonaqueous liquid)	1-8	Yağlı materyallerde kullanılabilir	Çok pahalıdır
Macun boyalar (Paste)	4-10	Su içeriği sınırlanmış ürünlerde kullanılabilir	Pahalıdır
Sürülebilen boyalar (Plating)	88-93	Kuru karışımlarda iyi sonuç verir	Esas boyamalar için uygun değildir

#### FD&C lake boyalar

Bu boyalar 1959 yılında sertifikalı gıda boyaları olarak kabul edilmiştir. FD&C Lakeler FD&C boyalarına karşılık gelen alüminyum tuzlarıdır. Alüminyum hidratın hazırlama yönetim ve boyanın emilişi, boyama gücünü, tonunu, partikül

büyükliğini ve dağılımı belirler. Lakeler %1-45 saf boya içeriği ile hazırlanabilir. Ancak bu oran genellikle %10-40'tır. Lakelerin boyama güçleri boya içeriği ile orantılı değildir. Boyalardan daha iyi ışık, kimyasal yapı ile termal stabiliteye sahiptir ve boyalardan daha pahalıdır. Daha çok yağlı ve FD&C boya için uygun olmayan düşük nemli ürünler için uygundur. Şeffaflık açısından da boyalardan daha üstündür. FD&C No.40 lakeri hariç bütün lakeler FDA tarafından geçici olarak belirlenmiştir. Sertifikalı boyalar ile lake boyalar arasındaki farklılıklar Çizelge 2.7'de gösterilmiştir [4].

Çizelge 2.7. Sertifikalı boyalar ve lake boyalar arasındaki fiziksel farklılıklar

Özellikler	Lake Boyalar	Boyalalar
Çözünürlük	Tüm çözücülerde çözünmez	Suda, propilen glikol ve gliserinde çözünür
Renk verme yöntemi	Dispersiyon ile	Çözünerek
Saf boya içeriği	Genellikle %10-40	%90-93
Kullanılma oranı	%0.1-0.3	%0.01-0.03
Partikül büyüklüğü	Ortalama 5µm	12-200 mesh(aralık)
Işığa dayanıklılık	Daha iyi	İyi
Isıya dayanıklılık	Daha iyi	İyi
Renk verme gücü	Saf boya içeriği ile orantılı değil	Direkt saf boya içeriği ile orantılı
Renk tonu	Saf boya içeriğine göre değişken	Sabit

#### Sentetik gıda boyalarının metabolizması

Deney hayvanları ile yapılan çalışmalarda, boyaların sindirim sistemi, karaciğer ve kanda metabolik değişikliğe uğradığı gözlenmiştir. Bağırsağa alınan boya maddeleri sindirim sistemi enzimleri ve bağırsak florasının etkisi altında kalırlar. Suda çözünen boyaların azo bağlarının redüktif bölünmesi ile aminler ortaya çıkmakta absorbe edilmekte, metabolize olmakta ve aynı şekilde atılmaktadır. Bu yolla ortaya çıkan

diğer bir grup sulfonilik asittir. Absorbe edilir ve idrarda serbest asit N-asetil türevleri halinde atılır. Örneğin; tartrazin ağız yoluyla alındığında sulfonilik açığa çıkar, fakat serbest halde boya idrar ve fecesle atılmaz [4].

Araştırmacıların yaptığı çalışmaya göre, bazı suda çözünür azo boyalarının büyük bir kısmı safrayla atılmaktadır. Yağda çözünen azo boya ları bağırsakta parçalanmazlar, fakat karaciğer azo redüktaz enzimleri ile primer amin haline dönüşür ve absorbe olurlar. Bazı asetillenmiş aminler ve hidroksi aminlerin kanda methemoglobinemi yi artırdığı bilinmektedir.

Bazı çalışmalar sonunda sulfonlanmış naftelen azo boyalarının etkilerinin onların indirgenme ürünlerinden (bağırsakta bakteriyel flora yardımı) meydana geldiği ileri sürülmüştür. Bu boyaların sadece küçük bir oranı emilmektedir.

Azo boyası bir memeliye ağızdan verildiğinde boya metabolizmasındaki ilk aşama bağırsaktaki bakterilerle oluşan azo indirgemesidir. İncelemeler sonunda azo bileşiklerinin hepsinin memelilerin bağırsak sisteminde yeterince azaldığı bulunmuştur [4].

#### Sentetik gıda boyalarının toksik etkileri

Sentetik gıda boyalarının toksisitesi uzun yıllardan beri tartışılmaktadır. İnsanlar üzerinde iki toksisite olayının görüldüğü 1950'lerin başlarına kadar gıdalarda kullanılan boya maddelerinin güvenliği üzerinde pek durulmamıştır. Siyah ve portakal renkli şekerlemelerin yenilmesi sonucu görülen diyare ile patlamış mısır yiyenlerde görülen katartik etki sonucunda FDA toksikoloji laboratuvarlarında önemli ölçüde kronik toksisite testleri uygulanmaya başlamıştır. İnsanların kullanımı için yiyeceklere katılan boyaların güvenliğinin saptanması genellikle hayvanlar üzerinde yapılan ve bu çalışmalardan elde edilen toksisite bilgilerine dayandırılmaktadır.

Herhangi bir boyanın insanlar tarafından tüketilen gıdalara katılan düzeyinin, o boya ile yürütülen farmakolojik deneylerde, en hassas laboratuvar hayvanında hiçbir toksik etki gözlenmeyen en yüksek doz olan NOEL (No Effect Level)'in 1/100' ünün, hatta

1/200' ünün altında olması istenmektedir. Bu nedenle boyaların en az biri memeli olmak üzere fare dışında iki değişik laboratuvar hayvanı üzerinde yapılan çalışmalarla yasal statü kazanması gerekmektedir.

Deney hayvanları ile yapılan çalışmalarda boyaların sindirim sistemi, karaciğer ve kanda metabolik değişikliğe uğradığı gözlenmiş ve bunların sistemik toksisitesi ve karsinojeniteleri üzerine ilgi duyulmuştur. Bunların subkütan enjeksiyonu ile tümör oluşumu özel ilgi çekmiştir. Sonuçta doz-etki bağlantısı olduğu düşünülmüştür.

Bir boyanın kullanılmasında, önceleri tek ölçüt toksikolojik deneyler olarak düşünülmüştür. Fakat tereyağlarında kullanılan bir boyanın sıçanlarda karaciğer kanserine neden olduğu ortaya çıkınca, boyaların kanserojen özellikleri üzerine araştırmalara yönelinmiştir. Bu araştırmalar sonunda bazı boyalarda karsinojenik, mutajenik ve teratojenik etkiler gözlenmiştir [4].

#### Sentetik gıda boyalarının kullanıldığı gıdalar

Gıda işlemlerinde sentetik gıda boyalarının kullanılması birçok faktörlere de dikkat etmeyi gerektirmektedir. Şekerleme ürünlerinde ve fırında yüksek ısıda pişen yiyeceklerde bazı problemler çıkabilmektedir. İngiltere et, balık, kümes hayvanları, meyve ve sebzeler, çay kahve, şarap, süt, bal gibi çiğ veya işleminden geçirilmemiş yiyeceklere herhangi bir renk eklenmesini yasaklamıştır.

Alkolsüz içeceklerde, tatlı ve dondurmalarda, reçel ve marmelatlarında, konserve meyvelerde, sütlerde, şekerlemelerde ve unlu gıdalarda sentetik boyalar kullanılmaktadır. Süt endüstrisinde aromalı sütler ve dondurmalarda kullanılır. Dondurma külahlarında ise sertifikalı boyalar kullanılmaktadır. Peynir endüstrisinde sertifikalı renk maddelerinin kullanımı uygun değildir ve boyanın stabilitesi korunamamaktadır. Bu nedenle peynirlerde doğal boyalar tercih edilir. Margarin ve tereyağında da doğal boyalar tercih edilmektedir. Şekerleme endüstrisinde daha çok macun ve sulandırılmış formda olanlar kullanılmaktadır. Fırıncılık ürünlerinde

sertifikalı ve sertifikasız boyalar kullanılır. Çizelge 2.8’de Türkiye’de kullanımına izin verilen boyalar ve kullanıldıkları gıdalar verilmiştir.

Çizelge 2.8. Türkiye’de kullanımına izin verilen sentetik boyalar ve kullanıldıkları gıdalar

<b>Sentetik Boyalar</b>	<b>Kullanıldıkları Gıdalar</b>	<b>Maksimum Miktar (mg/kg)</b>
İndigotin	Buz ürünleri	100
	Şekerlemeler	200
	Çikletler	200
	İçecek tozları	300
Sunset Yellow	İçecek tozları	200
F.C.F.	Çerezler	50
	Hazır jöle karışımları	200
	Karides konserveleri	10
	Şekerlemeler	100
	Çikletler	100
	Aromalı bisküvi, gofret kremleri	50
Tartrazin	Karides konserveleri	30
	Hazır jöle karışımları	200
	Şekerlemeler	100
	Çikletler	100
	İçecek tozları	200
Patent Blue V	Şekerlemeler	90
	Çikletler	90
Ponceau 4R	Şekerlemeler	100
	Çikletler	100
	Hazır jöle karışımları	200
	İçecek tozları	200
Karmoisin	Şekerlemeler	300
	İçecek tozları	300

Sentetik gıda boyalarının numaralandırmaları ve bazı yorumlar Çizelge 2.9’da gösterilmiştir.

Çizelge 2.9. Sentetik gıda boyalarının numaralandırılmaları ve bazı yorumlar [5]

Numara	İsim	Yorum
<b>E102</b>	Tartrazine	FD&C Sarı No.5; astım krizine (FDA bunu onaylamasa da) ve çocuklarda kurdeşene (FDA'nın tahmini 1/10 000) neden olduğu bilinir; ayrıca tiroid tümörü, kromozom hasarı, kurdeşen, hiperaktivite ve aspirin duyarlılığı ile de ilişkilendirilir; renkli içecek, tatlı, reçel, tahıl, çerez, konserve balık ve hazır çorbalarda kullanılır; <b>Norveç ve Avusturya'da yasaklandı</b>
<b>E104</b>	Quinoline Yellow	FD&C Sarı No.10; ruj, saç bakım ürünleri, kolonya üretimi ve eczacılıkta kullanılır; deri yangısına neden olur; <b>Avustralya, Amerika ve Norveç'te yasaklandı</b>
<b>E107</b>	Yellow 7G	sarı renk; astımlılarda alerjik reaksiyon görülebilir; tipik ürünler hafif içeceklerdir; <b>HACSG sakınılmasını öneriyor; Avustralya ve Amerika'da yasaklandı</b>
<b>E110@</b>	Sunset Yellow FCF, Orange Yellow S	FD&C Sarı No.6; sentetiktir; tahıl, pasta, tatlı, çerez, dondurma, içecek ve konserve balık ayrıca Berocca, Polaramine ve Ventolin şurup gibi ilaçların üretiminde kullanılır; yan etkileri kurdeşen, rinit (burun akması), burun tıkanıklığı, alerji, hiperaktivite, böbrek tümörü, kromozom hasarı, karın ağrısı, bulantı ve kusma, hazımsızlık ve iştahsızlıktır; hayvanlarda tümöre neden olduğu görülmüştür; <b>Norveç'te yasaklandı</b>
<b>E122</b>	Azorubine, Carmoisine	kırmızı renk; kömür katranı türevidir; astımlılar ve aspirin alerjisi olanlarda kötü reaksiyonlar yapabilir; tipik ürünler şekerleme, marzipan ve jölelerdir; <b>İsveç, Amerika, Avusturya ve Norveç'te yasaklandı</b>
<b>E123</b>	Amaranth	FD&C Kırmızı No.2; aynı ismi taşıyan bir ottan üretilir; kek, meyve tatlı dolgular ve jölelerde kullanılır; astım, egzama ve hiperaktiviteye neden olur; bazı hayvanlara yapılan testlerde doğum kusurları ve cenin ölümleri görülmüştür, kanserojen olabilir; <b>Avusturya, Amerika, Rusya, Norveç ve diğer bazı ülkelerde yasaklandı</b>
<b>E124</b>	Ponceau 4R, Cochineal Red A	FD&C Kırmızı No.4; sentetik kömür katranı; hayvanlarda kanserojen, astımlılar ve aspirin alerjisi olanlarda kötü reaksiyonlar yapabilir; <b>Amerika ve Norveç'te yasaklandı</b>

Çizelge 2.9. (Devam) Sentetik gıda boyalarının numaralandırılmaları ve bazı Yorumlar [5]

Numara	İsim	Yorum
<b>E127</b>	Erythrosine	FD&C Kırmızı No.3; kiraz ve vişne, konserve sebze, muhallebi, tatlı, pasta ve çerezlerde kullanılır; ışığa karşı duyarlılığa ve thyroid hormonu seviyesini artırıp hyperthyroidism'e neden olabilir; 1990'da farelerde yapılan çalışmada thyroid kanserine neden olduğu saptanmıştır; Avustralya, Amerika ve Norveç'te yasaklandı
<b>E128</b>	Red 2G	Avustralya ve İngiltere dışındaki diğer bazı ülkelerde yasaklandı
<b>E129</b>	Allura red AC	FD&C Kırmızı No.40, sentetiktir; tatlılar, içecek ve garnitürlerde, eczacılık ve kozmetik ürünlerinde kullanılır; farelerde kanser ile ilişkilendirildi; Danimarka, Belçika, Fransa, Almanya, İsviçre, İsveç, Avusturya ve Norveç'te yasaklandı
<b>E131</b>	Patent blue V	Avustralya, Amerika ve Norveç'te yasaklandı
<b>E132@</b>	Indigotine, Indigo carmine	FD&C Mavi No.2, sentetik kömür katranı türevi; yaygın olarak tablet ve kapsüllere eklenir; ayrıca dondurma, tatlı, fırınlı mamuller, şekerleme ve bisküvilerde kullanılır; bulantı, kusma, yüksek tansiyon, deri döküntüsü, solunum sorunları ve diğer alerjik reaksiyonlara neden olur. Norveç'te yasaklandı
<b>E133</b>	Brilliant blue FCF	FD&C Mavi No.1; mandıra ürünleri, tatlılar ve içeceklerde kullanılır, Belçika, Fransa, Almanya, İsviçre, İsveç, Avusturya ve Norveç'te yasaklandı
<b>E142</b>	Green S	yeşil renk; sentetik kömür katranı türevi; konserve bezelye, nane jöle ve soslarda, paketlenmiş ekmek kırıntısı ve kek karışımlarında kullanılır; İsveç, Amerika ve Norveç'te yasaklandı
<b>E151</b>	Brilliant Black BN, Black PN	siyah renk; kömür katranı türevi; kahverengi soslar ve kuşüzümü keklerde kullanılır; Danimarka, Belçika, Fransa, Almanya, İsviçre, İsveç, Avusturya, Avustralya, Amerika ve Norveç'te yasaklandı

Çizelge 2.9. (Devam) Sentetik gıda boyalarının numaralandırılmaları ve bazı yorumlar [5]

Numara	İsim	Yorum
<b>E155</b>	Brown HT (Chocolate)	kahve renk, kömür katranı; çikolatalı keklerde kullanılır; astımlılar ve aspirin alerjisi olanlarda kötü reaksiyonlar yapabilir; deri duyarlılığına neden olduğu bilinir; Danimarka, Belçika, Fransa, Almanya, İsviçre, İsveç, Avusturya, Amerika ve Norveç'te yasaklandı

Hiperaktif Çocukları Destekleme Grubu (HACSG)

**Kırmızı** E numaraları sağlık için tehlikeli katkıları gösterir.

@ Kesin veya muhtemelen hayvan (çoğunlukla domuz) kökenli katkıları

Çizelge 2.10'da bazı gıda ürünlerinin sentetik katkı içerikleri verilmiştir.

Çizelge 2.10. Bazı gıda ürünlerinin sentetik katkı içerikleri [5]

	<b>Çiklet</b>
	<b>E102</b>
	<b>Toz Meyve İçecekleri</b>
	<b>E102, E110@, E129</b>
	<b>Puding</b>
	<b>E102, E110@</b>
	<b>Lokum</b>
	<b>E102, E110@, E124, E132@</b>



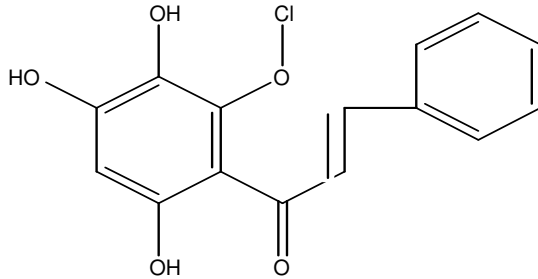
### 2.1.5. Aspir (*carthamus tinctorius*)

Bir veya iki yıllık olan türleri vardır. Tarımı yapılan bir kültür bitkisi olduğundan Anadolu'da ve dünyanın birçok yerinde yetiştirilir. İç Anadolu ve Trakya'nın yanı sıra en yaygın Güney Anadolu'da yetiştirilir.

Kurutulan yaprakları yemeklerde, resim boyalarında, makyaj malzemelerinde ve likörlerde renklendirici olarak kullanılır. Boya yapmak amacıyla yünün kilosu başına 1 kg aspir kullanılır. Kurutulmuş yapraklar bir gece önceden suda ıslatılır. Ertesi gün önceden mordanlanmış ve iyice su emdirilmiş yünle birlikte hafif ateşte 1 saat kaynatılır. Yüne karışmalarını önlemek için yaprakları bir tülbent torba içine konularak kullanılabilir. Aspir şap mordanlı yün ile sarı renk verir. Yünler sadece aspir çiçekleri ile kaynatılınca sarı bir renk alır. Aspir ile elde edilen renklerin haslık dereceleri yüksektir.

Çiçekleri kimyasal olarak, üç nevi boyarmadde içerir. Bu maddeler suda kolayca çözünen aspir sarısı, suda güçlkle çözünen carthamin ve ancak bazik çözeltilerde çözünen diğer bir sarı boyarmadde dir.

Suda kolayca çözünen aspir sarısı %10 oranında ve bazik ortamda çözünen aspir sarısı ise %2-6 oranındadır. Şekil 2.5'de aspir sarısının genel yapısı gösterilmiştir [6].



kartamin  
(sarı)

Şekil 2.5. Aspir sarısı genel yapısı

## **2.2. Boyar Maddelerin Elde Edilmesi**

### **2.2.1. Boyar madde ekstraksiyonu yöntemi**

Bu yöntem genellikle içindeki boyar madde miktarı çok az fakat kıymetli olan taze bitkiler için geleneksel yöntemlerle ekstraktın elde edilmesi uygun olmadığı durumlarda kullanılmaktadır.

### **2.2.2. Katı-sıvı ekstraksiyon yöntemi**

Bitkilerdeki kokulu maddeleri ayırmak için kullanılan katı-sıvı ekstraksiyon yöntemi, petrol eteri, benzen, hekzan gibi uçucu olan çözücülerle ekstraksiyon esasına dayanmaktadır. Bu yöntemin en belirgin üstünlüğü işlem sırasında sıcaklığın belli bir derecede (genel olarak 50 °C) sabit tutulmasıdır. Malzeme boyar maddeyi çözebilen bir organik çözücü ile (hekzan, alkol, eter) kısa bir müddet temasta bırakılır. Bu esnada uçucu yağ, sabit yağ, mum, boya maddeleri vs. gibi organik çözücüde çözünebilir maddeler organik çözücüye geçer. Süzülerek alınan çözücü vakumda tamamen uçurulur. Sabit boyar maddeleri taşıyan bu renkli maddeye, eğer taze malzemeden hareket edilmişse “konkret”, kurutulmuş malzemeden hareket edilmişse “rezinoit” adı verilmektedir.

### **2.2.3. Su buharı distilasyon yöntemi**

Boyar madde boyayı taşıyan bitki kısımlarından, genellikle su buharı distilasyonu yoluyla kazanılır. Uygulanan yöntem, bitkinin durumuyla ve çeşitli koşullarla bağlantılıdır. Endüstride başlıca 3 şekilde su buharı distilasyonu uygulanır.

#### Kesikli su buharı distilasyonu

Kesikli su buharı distilasyonu, kurutulmuş olan ve kaynatılmakla bozulmayan bitkisel madde ile çalışılıyorsa seçilir. Terementi (terebentin) esansı bu yolla elde edilir. Çam yaprakları, ağaç parçacıkları, bitkiye ait diğer salgı maddeleri ve yağmur

suyla ile karışık halde bulunan ham terebentin, distilasyon aygıtına yerleştirilir ve bütün uçucu kısımlar, yani boyar madde ve su, toplama kabında yoğunlaşana kadar ısıtılır, distile edilir. Terebentin esansı tamamen terpenik maddelerden oluştuğu için, uygulanmış olan bu ısıdan etkilenmez, bozulmaz.

### Su buharı distilasyonu

Su buharı distilasyonu, ister kuru ister taze bitki olsun, ısıdan bozulan maddeler varsa uygulanır. Kuru malzemeden hareket ediliyorsa (örneğin tarçın kabuğu), bitki önce toz haline getirilir sonra üzerine su ilave edilir. Daha sonra su buharı geçirilmek suretiyle uçucu kısımlar ayrılır. Taze malzemeden hareket ediliyorsa uzun süre su ile bekletmeye gerek yoktur. Su buharı genellikle başka bir yerde elde edilir ve bir boru aracılığı ile su-bitki karışımı içine gönderilir. Distilattaki boyar madde sulu tabakadan ayrıldıktan sonra, olduğu gibi ya da temizlendikten sonra satışa çıkarılır.

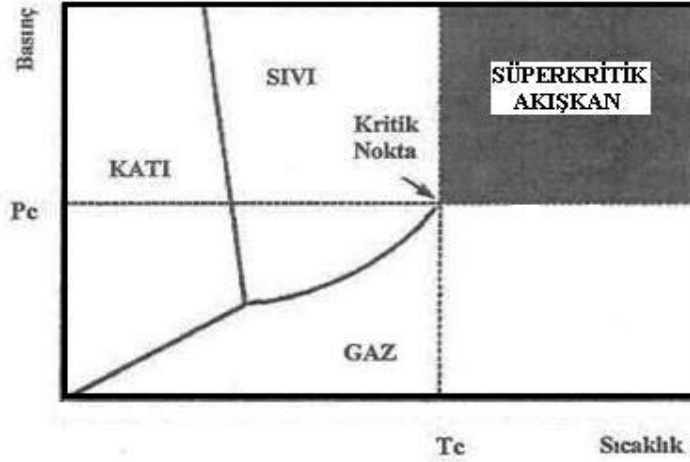
### Doğrudan doğruya su buharı distilasyonu

Doğrudan doğruya buhar distilasyonu ise taze malzemeye uygulanan bir yöntemdir. Bitki taze olduğundan ve yeterince su içerdiğinden bu yöntemde su ile bekletmeye gerek yoktur. Bitkisel malzeme toplanır, kesilir, tel sepet ya da benzeri kaplar içine konularak distilasyon kazanına yerleştirilir. Basınç ile taze bitki parçalarına yöneltilen buhar, boya damlacıklarını da beraber sürükleyerek toplama kabına getirir. Buhar distilasyonu sırasında bazı maddeler dayanıklılıklarını sürdürdükleri halde, bazıları bu sıcaklıkta hidrolize olurlar, işte bu hidrolize engel olmak ya da hidrolizi en düşük düzeye indirebilmek için hücre zarından su ve buharın difüzyon hızını çok iyi ayarlamak ve distilasyonu olabildiği kadar hızlı yapmak gerekir.

## 2.2.4. Süperkritik akışkan ekstraksiyonu

### Süperkritik akışkanlar

Saf bir maddenin sıcaklık (T) ve basıncının (P), kendi kritik sıcaklığından ( $T_c$ ) ve kritik basıncından ( $P_c$ ) büyük veya eşit olması halinde o madde “süperkritik akışkan” olarak tanımlanır. Şekil 2.6’da görüldüğü gibi süperkritik akışkan, sahip olduğu yoğunluk, viskozite ve difüzyon katsayısı gibi fiziksel özellikler açısından gaz ve sıvı özellikleri arasında yer alır, ama ne tam bir gaz gibi, ne de bir sıvı gibi davranır [7].



Şekil 2.6. Saf bir maddenin faz diyagramı [7]

Süperkritik bir akışkanın sıvıya göre difüzyon katsayısı daha yüksek, viskozite ve yüzey gerilimi daha düşüktür. Bu da daha iyi bir kütle transferi sağlamaktadır. Akışkanın yoğunluğu, çözücü gücü ve onun daha uygun kütle transferi özellikleri arasındaki yakın ilişki süperkritik akışkanların ekstraksiyon ve ayırma teknikleri için uygun olmasını sağlar [2].

Süperkritik akışkanlarla çalışmak uygulamada büyük esneklik sağlar. Buhar distilasyonu ve çözücü ekstraksiyonu gibi geleneksel ekstraksiyon yöntemlerinde, ekstraksiyon işlemlerinin seçiciliğini kontrol etmek için birkaç ayarlanabilir parametre bulunmaktadır. Bundan dolayı, daha seçici ve etkili alternatif ekstraksiyon

teknikleri geliştirmek oldukça caziptir. Dolayısıyla, katı maddeler için çevresel olarak güvenli ve verimli ekstraksiyon tekniği olan süperkritik akışkan ekstraksiyonu (SAE) uygulanmaya başlanmıştır ve baharatlar ve diğer bitkilerden aktif bileşenlerin ayrılması için yaygın olarak çalışılmaktadır. Bu günlerde SAE’u birçok alanda kullanımı kabul edilen bir ekstraksiyon tekniği olmuştur. Baharat ya da daha genel ifade ile bitki maddelerinden aktif doğal ürünlerin SAE’u oldukça önemli uygulama alanlarından biri olmuştur [8].

Hemen hemen her çözücü süperkritik akışkan olarak bu uygulamalarda kullanılabilir. Çizelge 2.12’de görüldüğü gibi  $T_c$  ve  $P_c$  değerleri açısından evre koşullarına en yakın değerlere sahip olan  $CO_2$ , uygulamalarda en çok adı geçen çözücüdür. İlaç ve gıda uygulamalarına bakılırsa zehirli, yanıcı ve pahalı olmadığından, üründen ayrılması kolay ve düşük kritik sıcaklık ve basınç değerlerine sahip olduğundan ( $T_c=31,1$  °C;  $P_c=72,8$  atm) iyi bir çözücüdür. Bu özellikler onu ekstraksiyon için uygun kılar; örneğin ısıl olarak kararsız ve apolar biyoaktif bileşenler için uygundur. Ancak apolar özelliğinden dolayı polar molekülleri çözmede kullanılmaz. Polar bileşiklerin çözünürlüğü ve prosesin seçiciliği akışkana az miktarda (max. %5) diğer çözücülerden (etanol, metil asetat, metanol vb.) ilave edilerek sağlanabilir [2, 9,10].

Çizelge 2.11. Çözücü olarak kullanılan bazı süperkritik akışkanların kritik özellikleri [1]

Çözücü	Kritik Sıcaklık $T_c(^{\circ}\text{C})$	Kritik Basıncı $P_c(\text{atm})$	Kritik Yoğunluk $\rho_c (\text{g/cm}^3)$
Metan	-83,2	45,40	0,162
Etilen	9,3	49,64	0,218
Ksenon	16,6	57,63	1,113
Kloroflorometan	28,9	38,68	0,579
Karbondioksit	31,06	72,83	0,468
Etan	32,3	48,16	0,203
Propilen	91,9	45,59	0,233
Propan	96,7	41,84	0,217
Amonyak	132,5	111,52	0,235
Dietileter	194,6	35,92	0,265
n-Pentan	196,5	33,26	0,237
Aseton	235,0	46,40	0,278
Metanol	239,5	79,84	0,272
Benzen	289,0	48,26	0,302
Toluen	318,6	40,56	0,292
Pridin	346,9	55,56	0,312
Su	374,2	217,11	0,322

#### CO<sub>2</sub> çözücüsü: özellikleri ve uygulama alanları

Çözücü olarak kullanılan karbon dioksitin tipik özellikleri Çizelge 2.13’de verilmektedir. CO<sub>2</sub>, düşük molekül kütleli hidrokarbonlar ve oksijenli organik bileşikler ile tamamen çözünmekte ve bundan dolayı birçok organik madde için iyi çözücüdür. CO<sub>2</sub>’nin sudaki çözünürlüğü düşük olduğundan, sulu çözeltilerden organik bileşiklerin ekstraksiyonu için CO<sub>2</sub> çözücü olarak kullanılmaktadır. CO<sub>2</sub> hemen hemen her organik ekstrakt ile karşılaştırılacak kadar yüksek uçuculuğa sahip

olduğundan dolayı ekstrakt çözeltilisinden ürünün yeniden kazanılması, CO<sub>2</sub>'nin kolayca ayrılması mümkün olmaktadır [11].

Çizelge 2.12. CO<sub>2</sub>'nin çözücü özellikleri [11, 12]

Faz Dengesi	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Birçok organik bileşik için iyi bir çözücüdür,</li> <li>• Sudaki çözünürlüğü düşüktür,</li> <li>• Organik ekstraktlar ile karşılaştırılacak kadar yüksek uçuculuğa sahiptir.</li> </ul>
Taşınım Özellikleri	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Viskozitesi düşüktür,</li> <li>• Difüzyon katsayısı yüksektir.</li> </ul>
Termodinamik Özellikler	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Kritik noktası kolay ulaşılabilir bir değerdir (73,8 bar ve 304,2 K),</li> <li>• Buharlaşma entalpisi düşüktür.</li> </ul>
Güvenilirlik	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Zehirli değildir,</li> <li>• Yanıcı değildir,</li> <li>• Çevre kirliliği açısından herhangi bir problem oluşturmaz,</li> <li>• Korozif özellik göstermez</li> </ul>
Ekonomi	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Ucuzdur</li> <li>• Kolay bulunabilir</li> </ul>

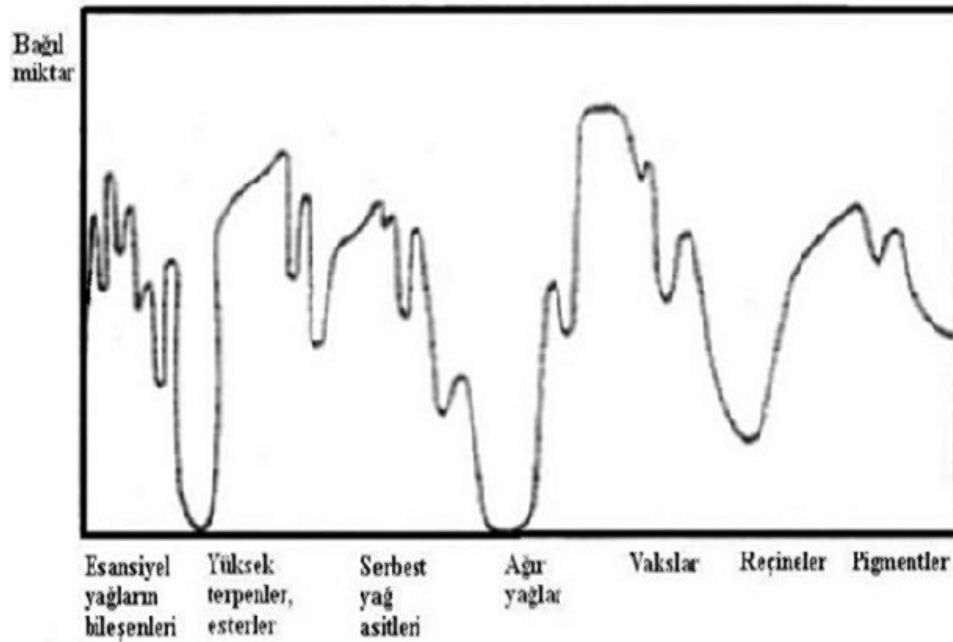
*Sıvı CO<sub>2</sub>: apolar çözücü*

İlk ekstraksiyon deneyleri sıvı CO<sub>2</sub> kullanılarak yapılmıştır. Subkritik sıvı CO<sub>2</sub>, -55 °C ile +31°C değerleri arasındaki sıcaklık ve 5 bar ile 74 bar değerleri arasındaki basınç değerlerini kapsamaktadır. Sıvı fazda bulunan CO<sub>2</sub> sabit basınç altında tutulduğunda alışılmış sıvı gibi kullanılır. Bu sıcaklığın yükseltilmesi ile kaynama noktasına ulaşılır ve sonunda buharlaşır. Sıvı CO<sub>2</sub>, metanolden pentana kadar yaygın çözücüler ve saf hidrokarbon monoterpenler, aldehit ve keton monoterpenler ve

bütün sıvı karbonik asitler ile karışabilir. %0,1 çözünürlük ile su sıvı CO<sub>2</sub>'de çözünür. Sıvı CO<sub>2</sub>, polaritesi heksanla pentan arasında değişen apolar bir çözücüdür. Sıvı CO<sub>2</sub>'nin çözücü gücü olağan sıvı çözücülerinden daha yüksektir. Bu alışılmış sıvı çözücüler için sıcaklığın yükseltilmesi genelde çözücü gücünün yükselmesine neden olur. Bu kural CO<sub>2</sub> için daima geçerli olmamakla birlikte, yüksek sıcaklıklarda basınç yükselebileceğinden sıvı faza ulaşılmış olur [13, 14].

#### *Doğal ürünlerin ekstraksiyonu*

Doğal ürünler genelde farklı kimyasal molekülü yapılar içerir. Aynı ürünün değişik çözücüler ile elde edilen ekstraktları asla aynı değildir. Bir ekstrakt bileşiminin kullanılan ekstraksiyon prosesine göre değişimlerini bilmek için bir model geliştirilmiştir. Bu model sisteminde çözücü ekstraksiyonu, buhar distilasyonu ve CO<sub>2</sub> ekstraksiyonu karşılaştırılmıştır. Şekil 2.7'de model sisteminde doğal bir ürünün bütün apolar bileşenleri görülmektedir. Ordinatta bileşenlerin miktarları, apsiste ise gaz kromatografisinde kolonda alıkonma zamanı ile karşılaştırılan molekül kütle, uçuculuk, polarlık gibi kimyasal karakterlerden oluşmaktadır [13, 14].



Şekil 2.7. Doğal bir model ürünün apolar bileşenleri [13]



Grafiğin en sol tarafı çok fazla uçucu olan bileşenleri örneğin uçucu yağların bileşenlerini içermektedir. Sağ tarafa doğru ise ağır terpenler, yağ asitleri, ağır yağlar, vaksalar, reçineler ve en sağda pigmentler bulunmaktadır.

### *Ayrımsal ekstraksiyon*

Ekstraksiyonun değişen koşullarda gerçekleştirilmesi halinde en fazla çözünürlüğe sahip bileşenden başlamak üzere, bileşenlerin çözünürlüklerine göre sırasıyla maddeden çözümlenip ayrılmasıdır. Buna göre ayrımsal ekstraksiyon, kullanılan CO<sub>2</sub>'in çözücü gücünün kademeli olarak artırılması ile farklı miktarlarda ekstraktlar elde etmek şeklinde tanımlanabilir. Bu da kritik nokta civarındaki gaz fazından başlayarak ekstrakte edilebilecek madde de en az çözünürlüğe sahip bileşenin çözünürlüğünün sağlandığı, daha yüksek sıcaklık ve basınç değerlerine kadar çalışılması ile olmaktadır. Ayrımsal ekstraksiyon; uçucu yağ ve lezzet kısımlarının ayrılmasında kullanıldığı gibi, yağ asitlerinin aroma ve serbest yağ asitlerince, sonra gliserinlerce, son olarak da vaks ve pigmentlerce zengin kısımlara ayrılmasında kullanılmaktadır [13, 14].

### SAE tekniğinin başlıca avantajları

Süperkritik Akışkan Ekstraksiyonu (SAE) farklı özelliklere sahip olmasından dolayı, geleneksel çözücü ekstraksiyon yöntemlerine alternatif olarak kabul edilmiştir. Temel avantajlarından bazıları şunlardır:

1. Süperkritik akışkanlar nispeten düşük viskozite ve yüksek difüzyona sahiptir. (SA'ın difüzyonu  $\sim 10^{-4} \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$  ve sıvı çözücülerin  $\sim 10^{-5} \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ 'dir. Bu sebeple gözenekli katı maddelerin içerisine girmesi sıvı çözücülerinkinden daha etkilidir ve hızlı ekstraksiyon sağlayabilmektedir.
2. SAE'de, çözücünün numuneler üzerine akışı sürekli olarak sağlanmaktadır, böylece ekstraksiyon tam olarak gerçekleştirilebilmektedir.

3. SAE'de akışkanın çözücü gücü basınç (P) ve/veya sıcaklık (T) değişimleri ile ayarlanabilmektedir, bu yüzden yüksek seçicilik sağlanabilmektedir. Süperkritik akışkanların bu çözücü gücü, bitki maddeleri gibi kompleks numunelerin ekstraksiyonu için özellikle uygundur. *Catharanthus* yapraklarından 100'den fazla alkaloid bileşenleri içerisinde bir vindolin (*vindoline*) bileşeninin seçici ekstraksiyonu bu duruma güzel bir örnektir.

4. Süperkritik CO<sub>2</sub> içerisinde çözünen madde, basıncın azaltılmasıyla kolayca ayrılabilir. Bundan dolayı, SAE genelde zaman kaybına neden olan ve uçucu bileşenlerin kaybedilmesi sonucunu doğuran örnek konsantrasyon prosesinden ayrılmaktadır.

5. SAE genellikle düşük sıcaklıklarda gerçekleştirilmektedir, bunun sonucunda ısıya duyarlı (hassas) bileşenlerin ekstraksiyonu için ideal bir teknik olabilmekte ve ekstraksiyon esnasında istenmeyen yan ürünlerin oluşması önlenmektedir.

6. Katı-sıvı ekstraksiyon yöntemlerinde tipik olarak minimum 20-100 g numune ile çalışılırken, SAE yöntemlerinde 0,5-1,5 g kadar az miktarlarda numune ile çalışılabilmektedir.

7. SAE'de oldukça az miktarlarda çevreye zararlı organik çözücü kullanılmaktadır. Tipik bir katı-sıvı ekstraksiyon yöntemi 10 mL'den 100 mL'ye kadar değişen miktarlarda organik çözücülere ihtiyaç duyarken, bir SAE yöntemi hiç ya da oldukça az miktarlarda ihtiyaç duyabilmektedir. SAE yönteminde kimyasal çözücüler kullanılmaktadır. Çözücü olarak karbon dioksit, azot vs. gibi gazlar kullanılmaktadır. Bu gazlar yanıcı, patlayıcı gazlar olmadığı gibi kimyasal reaksiyona da yol açmazlar. Sistemde oksijen bulunmadığı için oksidasyon da gerçekleşmez.

8. SAE işlemlerinin büyük kısmında kullanılan akışkanın (genelde CO<sub>2</sub>) geri kazanılması yoluyla yeniden kullanımı sonucunda atık üretimi minimum yapılmaktadır.

9. SAE farklı ölçekli sistemlere uygulanabilmektedir. Örneğin; analitik ölçek (birkaç gramdan daha az numune)' den, pilot fabrika ölçeğe (kilogram örnekler) ve daha büyük endüstriyel ölçekli (tonlarca hammadde, örneğin kahve tohumlarının SAE gibi) sistemlere kadar uygulanabilmektedir [8].

#### Akışkan maddeler ve yardımcı çözücüler

Çalışılan bütün gazlar ve sıvılarda, CO<sub>2</sub>, düşük kritik sabitlere sahip olması ( $T_c=31,1$  °C ve  $P_c=73,8$  bar), zehirli olmaması, yanıcı özellik göstermemesi ve düşük fiyat ile yüksek saflık göstermesinden dolayı, SAE çalışmaları için en çok kullanılan akışkandır. Süperkritik CO<sub>2</sub> ; alkoller, esterler, aldehitler ve ketonlar gibi bazı orta polarlıktaki bileşenlerin ekstraksiyonu için iyi bir çözücü özelliği göstermezken (fazla CO<sub>2</sub> kullanımı ile mümkün), hidrokarbonlar gibi apolar bileşenlerin ekstraksiyonu için iyi çözücü özelliklerine sahiptir [8].

Süperkritik akışkan maddesi olan suyun genelde reaksiyon sistemlerinde kullanıldığı belirtilmiştir. Kızgın buhar (basınç altında ve 100 °C yukarısında fakat  $T_c=374,2$  °C'un altındaki su) baharat numunelerinin ekstraksiyonu için kullanılmaktadır. Kızgın buhar polar bileşenler için yüksek ekstraksiyon özelliği gibi kesin avantajları olmasına rağmen, ısıya duyarlı bileşenler için uygun değildir. Eğer ortamdaki oksijen uzaklaştırılmazsa, yüksek sıcaklıklarda su korozyona yol açabilmekte ve ekstraksiyon kabına zarar verebilmektedir [8].

İstenen polarlıkta CO<sub>2</sub>-temelli akışkanları sağlamak için daha basit ve etkin bir yol yardımcı çözücülere başvurmaktır. Yardımcı bir çözücü seçimiyle ya da yardımcı çözücünün sadece mol oranının değişmesiyle akışkanın özellikleri kolaylıkla ayarlanabilmektedir. Genellikle, sıvı bir çözücünün az miktarlarda ilavesi ile verim yükseltilebilmekte ve ekstraksiyon zamanı azaltılabilmektedir [8].

Doğal ürünlerin SAE için en az 17 yardımcı çözücü ile çalışılmaktadır. Bütün bu yardımcı çözücüler içerisinde metanol en çok kullanılanıdır çünkü etkili bir polar çözücüdür (CO<sub>2</sub> ile %20'nin üzerinde çözünmektedir). Yüksek yüzdelerdeki

metanolün, çözünen ve bitki matrisleri arasındaki ilişkiyi bozabileceğine inanılmaktadır. Etanol, metanol kadar polar olmasa da, düşük zehirleyici özelliğinden dolayı doğal ürünlerin süperkritik ekstraksiyonunda iyi bir seçim olabilmektedir. Birçok araştırmada, bitkilerden değişik organik bileşiklerin ekstraksiyonunda yardımcı çözücü olarak etanolün kullanıldığına rastlanmıştır [8].

### Numune hazırlama

Doğal ürünlerin süperkritik akışkan ekstraksiyonunda, eğer istenilen bileşenler uçucu ya da duyarlı ise genellikle taze bitki maddeleri kullanılmaktadır. Taze bir numune ekstrakte edildiği zaman, onun yüksek nem içeriği, buz oluşumundan dolayı tıkağa gibi mekanik zorluklara neden olmaktadır. Bu problemin ortadan kaldırılmasındaki etkin bir yol susuz  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ile numuneyi karıştırmaktır. Susuz  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  kullanımı, ekstraksiyonun verimini arttırmaktadır.  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 'ün sağladığı bazı olumlu etkiler; süperkritik akışkan ve numune arasındaki teması daha iyi sağlaması, ölü hacim etkilerini azaltması, etkili bir biçimde nemi tutması olarak sayılabilir. Su, süperkritik  $\text{CO}_2$  içinde yaklaşık %0,3 çözünmesine rağmen ekstraksiyonda önemli bir rol oynayabilir. Eğer ekstraksiyon kabında fazla su kalırsa, suda fazla çözünen maddeler sulu faz içerisinde ayrılabilirler, bu yüzden, SAE'nin geri kazanımı düşük olabilir. SAE işlemleri için önemli bir parametre numune partikül boyutudur. Büyük partiküller ekstraksiyonun uzamasına sebep olabilir çünkü işlem difüzyon kontrolü ile gerçekleşmektedir. Partikül boyutu küçültülen bir numune ekstraksiyonu hızlandırır ancak bu uygun bir akış hızını sürdürmekte zorluklara neden olmaktadır. Akış hızı problemlerinin üstesinden gelmenin etkili bir yolu da numuneyi cam boncuklar ya da deniz kumu gibi inert katı maddeler ile karıştırmaktır. SAE hücresinin giriş kısmına bir metal filtre konulması düz bir akış hızı sağlanmasına yardımcı olur ve akışkanın kanallaşması önlenir [8].

### Ekstraksiyon şartları

Başarılı bir SAE için, birçok faktör hesabı katılmalıdır. Bu faktörler; numunenin tipi, numune hazırlama yöntemi, akışkanın tipi, yardımcı çözücünün seçimi, akışkan beslemenin yöntemi, basınç, sıcaklık, akış hızı ve ekstraksiyon zamanını içeren ekstraksiyon şartlarını içermektedir. SAE şartlarını optimize etmek için, Adaşoğlu ve arkadaşları (1994) tarafından anlatılan “ikinci dereceden merkezi bileşen tasarımına” dayanan bir istatistiksel deneysel tasarım kullanılmıştır. Bitki ekstraksiyonunun birçok durumunda, genellikle matrisin dışında çözünen difüzyonu sınırlayıcı basamaktır. Numune matrisinden bir bileşenin difüzyon hızı aşağıda anlatılan üç faktör tarafından etkilenebilmektedir.

1. Çözünen matrisin etkinliğini azaltabilen SA molekülleri ile matris sitelerinin uyuşması
2. Akışkan yoğunluğu ile doğrudan ilişkili olan SA içinde çözünmesi
3. Özellikle yüksek kaynama noktalı bileşenlerin uçuculuklarına etki eden sıcaklık etkileri

Bir süperkritik akışkan içindeki hedef bir bileşenin çözünürlüğü, ekstraksiyon verimini hesaplamada temel faktördür. Çözünürlük iki faktörün toplamıyla kontrol edilmektedir; ki bunlar maddenin uçuculuğu ve akışkanın yoğunluğu olarak belirtilmiştir [8].

### Süperkritik akışkan ekstraksiyonu uygulama alanları

- Baharatlar, Aromatikler (Oleoresin, uçucu yağlar): Gül, nane, anason, karaman kimyonu, kereviz, tarçın, karanfil, mürver, rezene, sarımsak, soğan, kırmızı biber (tatlı), beyaz biber, vanilya, kedi otu kökü, zencefil, kırmızı biber, hindistan cevizi, zerdeçal, hardal, biberiye, adaçayı, kekik, mercan köşk, fındık, fıstık, defne yaprağı, ihlamur, lavanta, şerbetçi otu.

- Tıbbi bitkiler(Aktif maddeler): Papatya çiçeği, okaliptüs, nane, maydanoz, kuşburnu, ginseng, krizantem, dağ tütünü, saman tohumu, civan perçemi yaprağı, sarı kantaron, eğir kökü.
- Meyveler (Uçucu yağlar): Çilek, kiraz, elma, limon, portakal, şeftali, armut.
- İstenmeyen bileşenlerin uzaklaştırılması: Pirinç, buğday gibi tahıllardan insektisit ve pestisitlerin uzaklaştırılması için Çin’de tesis kurulmuştur. Kafeinsiz kahve ve çay üretimi diğer bir örnektir.
- Bitkisel ve hayvansal protein üretimi: Soya proteinleri üretilirken soya yağı son ürün olarak elde edilir. Kırmızı etlerden hayvansal yağların ve kolesterolün tamamen uzaklaştırılması mümkündür.
- Mineral yağ üretimi: Kaya ve kumlardan mineral yağ üretimi uygulanmaktadır.
- Katrandan yağ üretimi: 1970’te gerçekleştirilen ilk uygulamalardan bir tanesidir.
- Tütün şişirme ve tütün aroması üretimi: İngiltere’de alkolsüz bira üretimi ve şerbetçi otu ekstraksiyonunun SAE teknolojisi ile yapıldığı bilinmektedir. Standart bir şerbetçiotu ekstraktı kaynatma prosesinin kontrolünü kolaylaştırarak, daha standart organoleptik özelliklere yardımcı olur, kaynatma işlemini kısaltır, ekonomik hale getirir.
- Doğal boya üretimi: Karotin ve biksin üretimi
- Bitkisel yağ üretimi: Soya yağı, susam yağı, fındık yağı, fıstık yağı, mısır özü ve buğday yağları
- Yağ uzaklaştırma: Nişasta, lesitin, pankreas, hayvansal proteinler

- Deodorasyon: Yağlar (serbest yağ asitlerinin ekstraksiyonu)
- Rejenerasyon: Filtreler, katalizörler, aktif kömür [15].

### 3. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

Skerget M. (2003) ve arkadaşları yaptıkları çalışmada, süperkritik CO<sub>2</sub> ile acı biber ekstraksiyonunu basınç ve sıcaklık parametrelerinde yaptıkları değişikliklerle gerçekleştirmişlerdir. Basınç ve sıcaklık parametrelerindeki değişimin (Basınç: 100-400 bar, sıcaklık: 40,60 ve 80 °C) acı biber ekstraksiyonu sonucundaki renk bileşenleri ve kapasiyonidin üzerindeki etkilerini incelemişlerdir. Hammaddedeki kapasiyonit içerik ve renk değerleri ile ekstraksiyon sonrası artık maddedeki kapasiyonit içerik ve renk değerlerini belirlemişlerdir. Artık maddedeki renk yoğunluğu ve elde edilen ekstrakt değerleri sırasıyla ASTA (Amerika Biber Ticareti Birliği) ve CU (Renk Birimi) ile verilmiştir. Toplam ekstraksiyon ve kapasiyonit ekstraksiyonunun veriminin sabit sıcaklıkta basınç artışıyla ve sabit basınçta sıcaklık artışıyla arttığını gözlemlemişlerdir. En yüksek ekstraksiyon verimi katılar için %12.8 olarak 400 bar basınçta ve 40 °C'de elde edilirken kapasiyonitin %96'sı renk bileşenlerinden, %80'i hammaddeden ayrılmıştır. En yüksek renk birim değerini 15 000 CU olarak 40 °C sıcaklıkta ve 400 bar basınçta elde etmişlerdir. 40-80 °C aralığındaki acı biber ekstraksiyonunda hesaplanan kütle transfer katsayıları  $2 \times 10^7$  ile  $11 \times 10^7$  m<sup>2</sup>/s aralığında bulunmuştur. Uygulanan işlem koşullarında kütle transfer katsayısının karbondioksit yoğunluğu ile doğru orantılı olarak değiştiği gözlenmiştir [16].

Ergen A. (2003) lavanta ve gül uçucu yağlarının süperkritik CO<sub>2</sub> ekstraksiyonu için uygun sıcaklık, basınç ve CO<sub>2</sub> akış hızını incelemiştir. Lavanta çiçeği için en iyi ekstraksiyon şartlarını 105 bar basınç, 45 °C sıcaklık ve 1,0 mL/dakika akış hızı olarak tespit etmiştir. 4 saatlik sürede 55,99 g yağ/kg kuru numune verimi elde edilmiştir. Gül çiçeği için ise en uygun şartların 95 bar basınç ve 35 °C sıcaklık değerinde 3,498 g yağ/kg taze numune olduğunu belirtmiştir [17].

Tonthubthimthong ve arkadaşları (2001) çalışmalarında, CO<sub>2</sub> süperkritik akışkan ekstraksiyonu (SAE) kullanarak neem tohumlarından nimbin ekstraksiyonunun deneysel çalışmalarını sunmuşlardır. Ekstraksiyon deneylerini 10 MPa'dan 26 MPa'a kadar değişen basınçlarda, 308 K'den 333 K'e kadar değişen sıcaklıklarda ve 0,24



mL/dakika'dan 1,24 mL/dakika'ya kadar değişen CO<sub>2</sub> akış hızlarında gerçekleştirmişlerdir. Optimum ekstraksiyon şartları 2 g neem örneği için 23 MPa basıncında, 308 K sıcaklığında ve 1,24 mL/dakika CO<sub>2</sub> akış hızında bulunmuşlardır. Ekstraksiyon verimini yaklaşık 1 saatlik çalışma ile 0,18 mg nimbin/g neem tohumu yani neem tohumları içerisinde bulunan kg nimbin başına yaklaşık 0,18 g nimbin ekstraktı olarak bulmuşlardır..Ekstraksiyon hızı üzerine CO<sub>2</sub> akış hızının, basıncın ve sıcaklığın etkilerini incelemişlerdir.Akış hızı ve basıncın artmasıyla ekstraksiyon hızının arttığını, sıcaklığın artmasıyla ise azaldığını bulmuşlardır. Son deneyleri 20 MPa basınç, 328 K sıcaklık, 0,62 mL/dakika akış hızında süperkritik karbondioksit ve 1 g'dan 2,5g'a kadar değişen ağırlıklarda neem tohumları kullanarak yapmışlardır. Numune boyutunun artmasının spesifik ekstraksiyon verimi üzerine az bir etkisi olduğunu görmüşlerdir [18].

Akgün ve arkadaşları (2000) süperkritik CO<sub>2</sub> kullanarak lavanta çiçeklerinden yarı sürekli sistemde uçucu yağların ekstraksiyonunu gerçekleştirmişlerdir. Ekstraksiyon deneyleri; 8-14 MPa arasında değişen basınçlarda, 308-323 K arasında değişen sıcaklıklarda ve 1,2-2,5 mL/dakika arasında değişen CO<sub>2</sub> akış hızlarında yapılmıştır. Deneylerde çözücü akış hızının, sıcaklığın, basıncın ve ekstraksiyon zamanının, ekstraksiyon hızına olan etkilerini incelemişlerdir. Yarı-kararlı-hal kütle aktarım modeli temelinde ekstraksiyon işleminin kütle aktarım modelini prosese ait verilerden yararlanarak kurmuşlardır. Kütle aktarım modeli çözümünde düzeltme parametresi olarak sadece tanecik içi difüzyon katsayısını kullanmışlardır. İlk önce lavanta uçucu yağının ekstraksiyon verimi üzerine CO<sub>2</sub> akış hızının etkilerini incelemişlerdir. Sıcaklığın artmasıyla ekstraksiyon hızının arttığını bulmuşlardır. Daha sonra 10 MPa basınç ve 1,7 mL/dakika akış hızında sıcaklığın etkisini incelemişlerdir. Sıcaklığın artmasıyla ekstraksiyon hızının arttığını bulmuşlardır. Son olarak 323 K ve 1,7 mL/ dakika akış hızında ekstraksiyon verimi üzerine basıncın etkilerini incelemişlerdir. Ekstraksiyon hızının, uçucu yağ bileşenlerinin çözünürlüğünün artmasından dolayı artan basınç ile birlikte arttığını belirlemişlerdir. Ayrıca ekstraksiyon prosesi için yarı kararlı hal kütle aktarım modeli temelinde dayanarak difüzyon sabitini  $D_e=1,2 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$  olarak hesaplamışlardır [19].

Reverchon ve arkadaşları (1996) gül konketri işlemleri için süperkritik CO<sub>2</sub> ekstraksiyonu ve kademeli ayırma tekniklerini kullanmışlardır. Sistematik SAE testlerini, 80-120 bar arasında değişen basınçlarda; 40-45 °C arasında değişen sıcaklıklarda; 0,55, 1,08 ve 1,50 kg/saat CO<sub>2</sub> akış hızlarında yürütmüşlerdir. İkinci seperatörde biriken uçucu gül yağlarında, koku bileşimlerinin maksimum bulunduğu şartları optimum işletme şartları olarak varsaymışlardır. Bu şartlar, 80 bar ve 40 °C'de üretilen toplam gül yağının %50 2-fenil etanol içermesiyle bulunmuştur. Ayırma işlemi ise iki kademe gerçeleşmiş olup bunları; 80 bar, -16 °C ve 15 bar, 0 °C basınç ve sıcaklık değerleri olarak bulmuşlardır. Ekstraksiyon/ayırma yöntemi, ekstraksiyon ve ayırma için optimum basınç ve sıcaklıkları tayin etmek için GC-MS ile analiz edilmiştir. Süperkritik ekstraksiyon ile üretilen 2-fenil etanol, buhar distilasyonu ile üretilen değer ile karşılaştırıldığında SAE yönteminin daha iyi sonuç verdiğini gözlemişlerdir. SAE'de %50 2-fenil etanol elde edilirken, buhar distilasyonunda bu değeri %10,4 olarak bulmuşlardır. Gül konketri analizleri gösteriyor ki; başlangıç maddesi içindeki temel bileşenleri 2-fenil etanol, sitronellol ve 2-feniletıl asetat olarak bulmuşlardır. Ayrıca gül koku formunda bulunmayan başka bileşikleri de içermektedir, bunlar parafinler gibi gül konketrinin %57,4 (alan olarak)'ünü oluşturduğunu söylemişlerdir. İki uzun zincirli alkoller de (tetradekan-1-ol ve hegzadekan-1-ol) bulmuşlardır [20].

Özer ve arkadaşları (1996) pseudo-sürekli-dengeye gelmemiş bir ekstraktör içinde süperkritik CO<sub>2</sub> çözücüsü kullanılarak değişik çalışma şartlarında (sıcaklık, basınç ve ekstraksiyon zamanı) Türk nane bitkisi yapraklarından nane yağın ektrakte etmişlerdir. Bu çalışmada, nane yağı ekstraktlarının verimi ve çalışma şartlarının etkilerini göstermişler ve süperkritik CO<sub>2</sub> ekstraksiyonu ve klasik su buharı distilasyonu yöntemleri ile sağlanan uçucu yağların bileşenlerini karşılaştırmışlardır. Uçucu yağ bileşenleri içerisinde monoterpen hidrokarbonlar, oksijenli monoterpenler ve seskiterpen hidrokarbonlarının bulunduğunu belirtmişlerdir. Çalışmanın sonucunda, nane yapraklarından nane yağının tek-döngülü süperkritik ekstraksiyonu için optimum çalışma şartlarını 40 °C/8 MPa/4saat olarak bulmuşlardır. Bununla birlikte nane yapraklarının iki-döngülü süperkritik ekstraksiyonunun daha uygun olabileceğini belirterek: önce 60 °C/8 MPa/2 saat çalışma şartlarında süperkritik

ekstraksiyon ile bitkiden istenmeyen monoterpen hidrokarbonlarını uzaklaştırmayı, daha sonra 40 °C/8 MPa/4saat ekstraksiyon şartlarında serbest monoterpen hidrokarbonlarının ekstraktını elde etmeyi amaçlamışlardır [21].

Simandı ve arkadaşları (1993) nane (*mentha piperita*, *Lamiaceae*)'nin yapraklarını ve lavanta (*lavandula intermedia*, *Lamiaceae*)'nin çiçeklerini, 5 litre hacimli ekstraktör kabı kullanarak yüksek basınç düzeneğinde karbondioksit ile ekstrakte etmişleridir. Ayrımsal ekstraksiyonu, uçucu yağca zengin sıvı ve atık ürünler içindeki ekstraktları ayırmak için ekstraksiyon basıncının kademeli artırılması ile başarmışlardır. Uçucu yağca zengin ekstraktların gaz kromatografisi ile analizlerini yapmışlardır ve geleneksel buhar distilasyonu ile sağlanan yağlar ile karşılaştırmışlardır. Nane yağının temel bileşenlerini mentol ve menton olarak bulmuşlardır. SAE ürünlerinin distile yağdan daha fazla mentol içerdiğini söylemişlerdir. SAE ile elde edilen üründe %58,9 mentol bulunurken, buhar distilasyonunda %50,6 mentol bulmuşlardır. Lavanta yağının temel bileşenlerini linanol ve linil asetat olarak bulmuşlardır. Lavanta çiçeklerinde buhar distilasyonu sonucunda doğal yapının ısıl bozulmasından dolayı distile yağ sonuçları içinde  $\alpha$ -terpineol ve yüksek seviyede linanol bulunduğu söylemişlerdir. SAE ile sağlanan ve yağın niteliğine önemli şekilde katkıda bulunan linil asetat konsantrasyonunu (%39,0), buhar distilasyonu ile sağlanandan (%20,4) daha fazla miktarda bulmuşlardır [22].

Simandı ve arkadaşları (1998) çalışmalarında, değişik ülkelerde yetişen kekikotu (*Origanum vulgare*, *Lamiaceae*) yapraklarını, 5 litre hacime sahip ekstraktör ile yüksek basınç altında karbon dioksit ile ekstrakte etmişlerdir. Uçucu yağ ve artık ürünleri elde etmek için ekstraktların kademeli çöktürülmesi ile toplam ekstraksiyonu başarmışlardır. Sırasıyla uçucu yağları ve oleoresin ürünlerini sağlamak amacıyla, CO<sub>2</sub> ekstraksiyonunu bilinen buhar distilasyonu ve hekzan ile yapılan soklet ekstraksiyonu ile karşılaştırmışlardır. Türkiye'den alınan kekikotu yapraklarının ekstraksiyonunu, CO<sub>2</sub> tüketimi ve ekstraksiyon verimi üzerine partikül boyutunun etkilerini test etmek için öğütülmüş ve öğütülmemiş bitkilerde gerçekleştirmişler. Ekstraksiyon hızının partikül boyutunun azalmasıyla önemli miktarda arttığını

bulmuşlardır. Bütün ekstraksiyon deneylerini ısıya duyarlı bileşenleri korumak için 40 °C'da gerçekleştirmişlerdir. Basıncın kademeli artırılması ile (80, 120, 200 ve 300 bar) ayırmalı ekstraksiyonu gerçekleştirmişlerdir. Ayırma işlemini yapmak için en iyi çalışma parametreleri: birinci seperatör için 33-37 °C ve P=80 bar, ikinci seperatör için 20-25 °C ve P=20 bar olarak bulunmuştur. Birinci seperatörde kutikuler vaksların seçici olarak çöktüğü ve ikincisinde uçucu yağca zengin kısımların kazanıldığı bulunmuştur. Kekikotu uçucu yağlarının temel bileşenleri p-simen,  $\gamma$ -terpinen, linanol, borneol, timol ve karvakroldur. Distilasyon yağının karvakrol içeriği (%83,8), SAE ürünlerindeki ile (%81,1-86,1) benzer, p-simen içeriğinin ise düşük (%4,5-5,9'un yerine % 3,9) olduğunu söylemişlerdir. Karvakrol'un Türk defne bitkisinin temel bileşeni olduğunu bulmuşlardır. Macaristan'ın üç farklı bölgesinden alınan kekikotu örnekleri için SAE ile Türk kekikotu yapraklarından sağlanan en iyi çalışma şartlarını kullanarak bütün ekstraksiyon ve ayırma işlemlerini kademeli çöktürme ile gerçekleştirmişlerdir. Birinci örneğin temel bileşeni karvakrol olup yağ bileşiminin % 67-86'sını oluşturduğunu bulmuşlardır. İkinci örneğin uçucu yağ içindeki temel bileşenlerinin  $\beta$ -pinen, p-simen,  $\gamma$ -terpinen, timol,  $\gamma$ -muurolene ve karyofillenol olduğunu söylemişlerdir. Üçüncü kekikotu örneğinin temel bileşenlerinin ise  $\beta$ -pinen, p-simen, kafur, timol,  $\gamma$ -muurolene ve karyofillenol olduğunu söylemişlerdir [23].

Goto ve arkadaşları (1998), farklı maddelerin ekstraksiyon davranışını analiz etmek için çok yönlü bir model geliştirmişlerdir. Bu çalışmanın amacının kütle transfer işlemi, akışkan faz içerisindeki çözünürlük ve akışkan ve katı faz arasındaki etkileşim ile ekstraksiyonu kontrol etmek için uygun bir model geliştirmek olduğunu söylemişlerdir. Bu modele nane yapraklarından uçucu yağ ve kutikuler vaksların ekstraksiyon davranışını açıklamak için başvurmuşlardır. Akışkan faz içinde çözünen maksimum konsantrasyonun çözünürlükten daha az ya da eşit olabildiğini söylemişlerdir. Çözünürlüğün kontrolde olduğu durumda, ekstraksiyon konsantrasyonunun çözünürlüğü hemen hemen eşit olduğunu belirtmişlerdir. Kullanılan model tarafından süperkritik karbondioksit ile nane yapraklarından kutikuler vakslar ve uçucu yağların ekstraksiyonu için deneysel verileri analiz etmişlerdir. Bu bileşenlerin ekstraksiyon davranışını süperkritik CO<sub>2</sub> ile yarı-sürekli

bir akış ekstraktöründe ölçmüşlerdir. Uçucu yağların ekstrakte edilen konsantrasyonu çözünürlük değerinden %5 daha az iken, kutikuler vaksarının çözünürlük değerine yakın olduğunu belirtmişlerdir. Hesaplanan adsorpsiyon denge sabitlerini, K, kutikuler vaksar için 1 ve uçucu yağlar için 15 olarak bulmuşlardır. Bu durumu, matris ve uçucu yağ arasındaki etkileşimin, matris ve kutikuler vaks arasındaki etkileşimden daha büyük olması ile açıklamışlardır. Bundan dolayı özellikle başlangıç bölgelerinde ekstraktörü terk eden çözünen konsantrasyonu kutikuler vaksar için çözünürlüğe daha yakın iken, uçucu yağlar için çözünürlükten daha küçük olduğunu belirtmişlerdir [24].

Diaz-Maroto ve arkadaşları (2002) çalışmalarında, süperkritik akışkan ekstraksiyonunu (SAE) ve eşzamanlı distilasyon-ekstraksiyonunu (SDE), üç farklı bitkiden (defne, fesleğen ve nane) uçucu yağların ekstraksiyonu için kullanmışlardır. Uçucu yağların süperkritik akışkan ekstraksiyonunun ilk basamağında, vaksar ve yüksek molekül kütleli bileşenler gibi istenmeyen maddelerin yan ekstraksiyonundan sakınılarak uçucu maddelerin maksimum kazanımını sağlamak için sıcaklık ve basınç parametrelerini optimize etmişlerdir. Optimizasyonu defne kullanarak, CO<sub>2</sub> yoğunluklarını 0,25 ve 0,90 g/mL aralıklarında ve sıcaklıkları 40 ve 60 °C aralıklarında gerçekleştirmişlerdir. Uçucu yağların optimum verimleri 40 °C sıcaklığında ve 0,72 g/mL (basınç:120 bar) CO<sub>2</sub> yoğunluğunda sağlanmışlardır. Defne, fesleğen ve nane numunelerini yukarıda anlatılan optimum şartların kullanılmasıyla SAE ve SDE ile ekstrakte edilmişler ve sonra ekstraktların analizlerini yapmışlardır. Defne ekstraktının temel bileşenlerini linalol ve timol; fesleğen ekstraktının temel bileşenlerini linalol ve estragol; nane ekstraktının temel bileşenini karvon (%75-80) olarak bulmuşlardır. Sonuç olarak, SAE ekstraktları yüksek miktarda oksijenli terpenler ve yüksek kaynama noktalı bileşenleri (seskiterpenler) içerirken, SDE'nunda yüksek miktarda terpen hidrokarbon ekstraktları mevcuttur. SAE ile elde edilen ekstraktlar karakteristik niteliklerini SDE ile elde edilen ekstraktlardan daha fazla korumuşlardır [25].

Reverchon ve arkadaşları (1996) çalışmalarında, gül ve tuberose konkretlerinin ayrımını süperkritik CO<sub>2</sub> ekstraksiyonu ile gerçekleştirmişlerdir. Ekstraktların çöktürülmesini, kokulu çiçeklerden istenmeyen bileşenleri yok etmek için seri olarak bağlanmış iki seperatör ile başarmışlardır. SAE işleminin matematiksel modellemesini, ekstraksiyon yatak uzunluğu boyunca yazılan diferansiyel kütle denkliklerinin integrasyonu ile önermişlerdir. SAE işleminin ilk kademelerinin katı ile akışkan faz arasındaki denge ile kontrol edildiğini varsaymışlardır. Gözenekli yapının sonraki oluşumunun ve konkret tabakasının ilerleyen aşınmasının ya sabit ya da değişken (artan) kütle transferi direncine bağlı olduğunu söylemişlerdir. İki kontrol mekanizması arasındaki temel, kütle denkliklerinin integrasyonunu sayısal yöntemler içinde yapmak olduğunu belirtmişlerdir. Gül ve tuberose konkretlerini 80 bar basınç ve 40 °C sıcaklıkta süperkritik karbondioksit ile ekstrakte etmişlerdir. Ayırma şartlarının; birinci seperatör için 80 bar ve -16 °C (vakslar toplanır), ikinci seperatör için 17 bar ve 0 °C (uçucu yağ toplanır) olduğunu söylemişlerdir. Gül konketri ekstraksiyonu için CO<sub>2</sub> akış hızlarının 0,55, 1,08 ve 1,50 kg/h, tuberose ekstraksiyonu için ise 0,80, 1,20 ve 1,60 kg/h olduğunu belirtmişlerdir. Gül ve tuberose vakslarının pentakosan, heptakosan ve trikosan içerdiğini, diğer bütün vaks bileşenleri olan parafinlerin C<sub>15</sub>'den C<sub>31</sub>'e kadar değişen aralıkta olduğunu bulmuşlardır. Gül yağının süperkritik ekstraktının temel bileşenlerini; feniletıl alkol, PEA (%50,01), sitronellol (%11,49) ve feniletıl asetat (%7,53) olarak bulmuşlardır. Tuberose yağının süperkritik akışkan ekstraktının temel bileşenlerini ise; 1,8 sineol (%13), metil benzoat (%16), salisilat (%7), trans-metil ojenol (%31) ve benzil benzoat (%8) olarak bulmuşlardır [26].

Roy ve arkadaşları (1996), nane yapraklarından uçucu yağları ve kutikuler vaksları yarı-sürekli bir akış ekstraktöründe süperkritik CO<sub>2</sub> ile ekstrakte etmişlerdir. Ekstrakte edilen maddenin maksimum verimini kuru kütle temeli alınarak yaklaşık %3,5 (kütle/kütle) olarak bulmuşlardır. Ekstraksiyon verimi üzerine CO<sub>2</sub> akış hızı ve basıncın etkilerini (4,1-9,8)x10<sup>-5</sup> kg/s akış hızı aralığında ve 10-30 MPa basınç aralığında incelemişlerdir. Uçucu yağların ısısız bozunmasından dolayı, 313 K yukarısındaki sıcaklıkları kullanmamışlardır. 313 K (40 °C) sıcaklık ve 10 MPa basınç değerlerinde çözücü akış hızının artması ile ekstraksiyon hızının arttığını

söylemişlerdir. Daha sonra  $6,3 \times 10^{-5}$  kg/s akış hızı ve 313 K (40 °C) sıcaklık değerlerinde uçucu yağların ve kutikuler vaksların ekstraksiyon verimi üzerine basıncın etkilerini incelemişlerdir. Uçucu yağların ekstraksiyon veriminin hemen hemen basınçtan bağımsız olduğunu, kutikuler vakslarının ise basıncın artması ile birlikte arttığını belirtmişlerdir. Bu durumun bileşenlerin çözünürlüğe etkisi nedeniyle olabileceğini söylemişlerdir. Uçucu yağlar ve kutikuler vaksların gözlenen çıkış konsantrasyonlarını, 1-mentolün ve trikontanın çözünürlüğü ile karşılaştırmışlardır. L-mentolün ve trikontanın, uçucu yağlar ve kutikuler vaksların temel bileşenleri olduğunu söylemişlerdir [27].

Adaşoğlu ve arkadaşları (1994), süperkritik CO<sub>2</sub> ile Türk lavanta çiçeklerinden uçucu yağları ekstrakte etmişlerdir. "İkinci Dereceden Temel Bileşen Tasarımına" dayanan bir istatistiksel deneysel tasarımı, 4 saatte sabitleşen ekstraksiyon periyoduyla tasarlamışlardır. Basınç, sıcaklık, karbon dioksit akış hızı ve partikül boyutu gibi parametreleri inceleyerek optimum şartları belirlemişlerdir. Toplam uçucu yağ veriminin sıcaklığın 30 °C'den 50 °C'ye artırılması ve partikül boyutunun -2500 µm'den +140 µm'ye düşürülmesiyle azaldığını bulmuşlardır. Bununla birlikte basınç ve CO<sub>2</sub> akış hızı için önemli etkilerin gözlenmediğini söylemişlerdir. Toplam bağıl verim üzerine süperkritik akışkan ekstraksiyonunun çalışma şartlarının etkilerini buhar distilasyonuna bağlı olarak hesaplamışlardır. Sonuç olarak maksimum bağıl uçucu yağ verimini, optimum çalışma şartlarında; 85,77 bar basınç, 36,58 °C sıcaklık, 10,11 L/saat akış hızı ve -2143 µm partikül boyutu değerlerinde %82,74 olarak bulmuşlardır. Lavanta uçucu yağının bileşenlerini; fenkon, kafur, linalol, linil asetat ve cadinene olarak GC-MS ile tespit etmişlerdir. Fenkonu ve kafuru uçucu yağların temel bileşenleri olarak bulmuşlardır [28].

Goto ve arkadaşları (1993) çalışmalarında, süperkritik karbondioksit ile nane yapraklarından uçucu yağın ekstraksiyonunu yarı kesikli akış ekstraksiyon düzeneğinde gerçekleştirmişlerdir. Ekstraksiyon çalışmaları, 293-353 K arasında değişen sıcaklıklarda, 8,82-19,6 MPa arasında değişen basınçlarda ve  $(3,2-12,8) \times 10^{-5}$  kg/s akış hızlarında gerçekleştirmişlerdir. Nane yağının; 1-mentol, menton, mentil asetat, mentafuran, pinen, 1,8-sineol gibi değişik bileşenleri içerdiğini söylemişlerdir.

Temel bileşenlerinin 1-mentol ve menton olduğunu bulmuşlardır. Diğer bileşenlerinin içeriğinin %10'dan daha az olduğunu söylemişlerdir. Nane yapraklarından ekstrakte edilen 1-mentolün çıkış konsantrasyonlarını çözünürlük ile karşılaştırmışlardır. Çıkış konsantrasyonu, diğer bir deyişle ekstraksiyon hızı, düşük sıcaklıklarda ve yüksek basınçlarda yüksektir. Buna rağmen çıkış konsantrasyonları çözünürlükten oldukça küçüktür. 333 K (60 °C) ve 8,83 MPa'da 1-mentolün ekstraksiyonu üzerine akış hızının etkisini incelemişlerdir. Ekstraksiyon hızı, büyük akış hızları için yüksektir. Ekstraksiyon deneylerinin diğer bir aşaması porselen havan içinde dövülmüş nane yaprağı tozu ile yapmışlardır. Öğütülmüş ve öğütülmemiş numunelerin ekstraksiyonu eğrilerini kıyaslamışlardır. Öğütme prosesinde bazı ekstrakte edilebilir bileşikler yapraklardan yok olduğunve bu durumun son ürün ile uyumsuzluğa neden olduğunu belirtmişlerdir. Son olarak yardımcı çözücünün başlangıç ekstraksiyon hızına etkilerini incelemişlerdir. Yardımcı çözücü olarak karbon dioksit içeriğine ağırlıkça %2'lik etanol kullanıldığında, 1-mentolün ekstraksiyon hızının üç kat arttığını mentonun ise etkilenmediğini belirtmişlerdir. Matematiksel modelin yapraklarda uçucu yağın adsorpsiyon dengesine dayandığını söylemişlerdir. Adsorpsiyon denge sabitini, azalan basınç ve artan sıcaklık ile deneysel verilerden teorik ekstraksiyon eğrisinin oluşturulması ile bulmuşlardır [29].



## **4. MALZEME VE YÖNTEM**

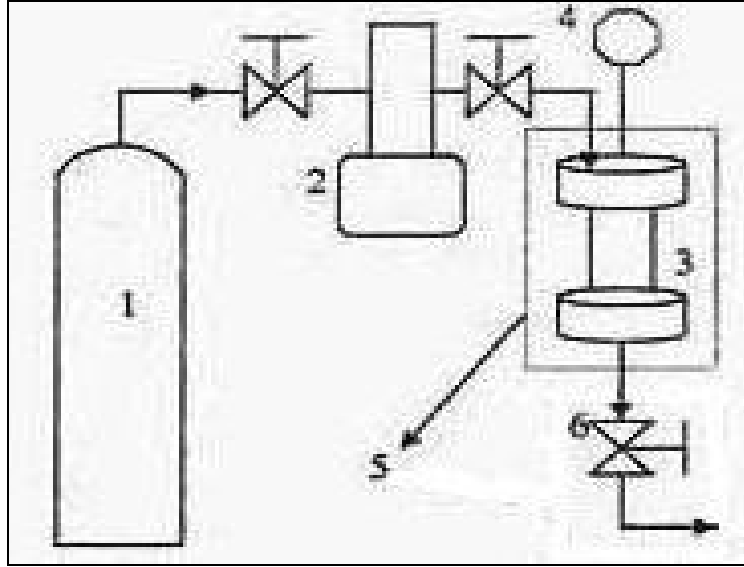
### **4.1. Malzeme**

Süperkritik akışkan ekstraksiyonu yöntemi ile boyar madde elde etmek için, hammadde olarak kurutulmuş aspir çiçeği kullanılmıştır. Aspir çiçekleri Ankara yöresine aittir. Deneylerde 15 gram kurutulmuş aspir çiçeği porselen havanda elle ezilerek ortalama 0,5 mm. partikül büyüklüğünde olacak şekilde 1-2 saat suda bekletildikten sonra 24 saat doğal süzölmeye bırakılmış ve daha sonra sisteme beslenmiştir. Deneylerde süperkritik akışkan olarak %99,9 saflıkta sıvı CO<sub>2</sub> kullanılmıştır. Yardımcı çözücü olarak suyun kullanılmasındaki amaç, ekstraksiyon verimini yükseltmek ve süreyi azaltabilmektir [8].

### **4.2. Deneysel Düzenek ve Yöntem**

#### **4.2.1. Süperkritik akışkan ekstraksiyonu**

Bitkisel maddelerden süperkritik ekstraksiyon yöntemiyle boyar madde elde etmek için kurulan deneysel düzeneğin şematik gösterimi Şekil 4.1'de verilmiştir. Süperkritik akışkan ekstraksiyon deneyleri, maksimum basıncı 571,1 bar ve maksimum CO<sub>2</sub> akış hızı 107 mL/dakika olan yüksek basınçlı bir pompa (ISCO, model 260D şırıngalı pompa), iç hacmi 188 cm<sup>3</sup> olan yüksek basınca dayanıklı paslanmaz çelikten yapılmış bir ekstraktör (L=15 cm; D=4 cm), ısıtıcı ve su banyosu olmak üzere 4 ana kısımdan oluşturulmuştur. Deney sisteminde 1/8 ve 1/16 inch'lik paslanmaz çelik borular kullanılmıştır.



Şekil 4.1. Süperkritik ekstraksiyon deney sistemi : 1. CO<sub>2</sub> silindiri, 2. şırınga pompası, 3. ekstraktör, 4. termostatlı ısıtıcı, 5. su banyosu, 6. vana

Ekstraktör üst kapağı iç tarafına vanadaki tıkanmaları önlemek amacıyla delik açıklığı 0,1 mm. olan poliamid elek yerleştirilmiştir. Ön denemeler ışığında; numunesiz çalışma ortamında sistemin 60 dakika civarında yatışkın duruma geldiği tespit edilmiş ayrıca sistemde daha önce çalışılmış bulunan safsızlıklar uzaklaştırılmıştır. Deneye başlamadan önce ekstraktör ve bağlantı elemanları termostatlı su banyosu içinde tutularak  $35(\pm 0,1)$  °C sıcaklığa getirildikten sonra 30 dakika kadar beklenmiş ve homojen sıcaklık dağılımı sağlanmıştır.

Deneyel düzende kullanılan CO<sub>2</sub> tüpünde, karbondioksit iki faz halinde bulunmaktadır. Üst fazı gaz, alt fazı ise sıvıdır. Sıvı karbondioksit alabilmek için CO<sub>2</sub> tüpü içerisine sifon yerleştirilmiştir. Pompa giriş vanası açılarak sıvı CO<sub>2</sub> şırıngalı pompa içerisine beslenmiştir. Sıvı CO<sub>2</sub> istenilen basınç değerine pompa vasıtasıyla getirilmiştir. Kritik basıncın üzerine çıkıldıktan sonra CO<sub>2</sub>, ekstraktör içerisine şırıngalı pompa ile sıkıştırılmıştır. Sistemin yatışkın duruma gelmesi için yaklaşık 60 dakika beklenmiştir. Daha sonra kontrol vanası açılarak ekstraksiyon işlemi başlatılmıştır. Daha önce yapılmış çalışma sonuçlarından hareket ederek pompa şartlarında CO<sub>2</sub> akış hızı 1,0 mL/dakika olarak belirlenmiştir [17]. Deney süresi 150 dakikada sonlanacak şekilde ayarlanmıştır. Sürenin sabit tutulmasındaki

amaç, boyarmadde örneklerinin okside olmaması ve bozunmamasıdır [4]. Sistem basıncının bir seperatör aracılığıyla 1-2 bar civarına düşürülmesi sonunda ekstraktör çıkışındaki iğne vanadan boyarmadde örnekleri alınarak deneyler tamamlanmıştır. Alınan örnekler ATR/FTIR ve UV-spektrofotometre ile analiz edilmiştir.

#### **4.2.2. Soksile ekstraksiyonu**

Kurutulmuş aspir çiçeklerinden 15 gram tartılarak kartuş içine sarılı olacak şekilde soksile cihazına yerleştirilmiştir. Soksile balonuna 200 mL saf su ve kaynama taşı konularak kaynama sıcaklığında 150 dakika süreyle ekstraksiyon gerçekleştirilmiştir. 3 sifon sonunda elde edilen çözelti oda sıcaklığında soğumaya bırakılmış ve balondan ağzı kapatılabilen bir şişeye aktarılmıştır.

## 5. DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA

### 5.1. Verim Hesaplama

Aspir çiçeği örnekleriyle yapılan SAE ve soksile deneylerinde boyarmadde verimi üzerinde basıncın ve kullanılan yöntemin etkisini görebilmek amacıyla 110 °C’de sabit tartıma getirilmiş porselen numune kaplarında toplanan ekstraksiyon ürünleri, 90 °C sıcaklığa getirilmiş etüvde kurutulmuş ve gram kuru madde başına gram boyar madde ayrı ayrı hesaplanmıştır. Hesaplama sonuçları aşağıda verilmiştir:

75 bar basınç deney sonucu : 92,27 g boş kap ağırlığı, 15 g kuru aspir  
 93,47 g etüvde kurutulmuş numune + kap  
 $93,47 - 92,27 = 1,2$  g boyar madde

Verim =  $1,2/15 = 0,08$  g boyar madde/g kuru aspir

80 bar basınç deney sonucu : 92,27 g boş kap ağırlığı, 15 g kuru aspir  
 93,78 g etüvde kurutulmuş numune + kap  
 $93,78 - 92,27 = 1,51$  g boyar madde

Verim =  $1,51/15 = 0,1$  g boyar madde/g kuru aspir

85 bar basınç deney sonucu : 92,27 g boş kap ağırlığı, 15 g kuru aspir  
 93,88 g etüvde kurutulmuş numune + kap  
 $93,88 - 92,27 = 1,61$  g boyar madde

Verim =  $1,61/15 = 0,11$  g boyar madde/g kuru aspir

Soksile deney sonucu : 92,27 g boş kap ağırlığı, 15 g kuru aspir  
 93,41 g etüvde kurutulmuş numune + kap  
 $93,41 - 92,27 = 1,14$  g boyar madde

Verim =  $1,14/15 = 0,076$  g boyar madde/g kuru aspir

Görüldüğü gibi basınç arttıkça ekstraksiyon verimi artmaktadır. Ayrıca sıcaklığın 35 °C’de tutulması; antioksidan özellik ve enzimatik aktiviteyi bozmaması sebebiyle,

elde edilen boyarmaddenin gıda boyamalarında doğrudan doğruya kullanımını sağlayacak önemli bir özellik oluşturmaktadır. Soksile ekstraksiyonunda verim süperkritik akışkan ekstraksiyonun veriminden daha düşük bulunmuş, ayrıca yüksek sıcaklıktan dolayı ürünün yapısında bozulma gerçekleşmiştir.

## 5.2. Aspir Sarısının ATR/FTIR ve UV-spektrofotometre Sonuçları

ATR/FTIR(Attenuated Total Reflectance/Fourier Transform Infrared) analizi Digilab Merlin markalı cihazda süperkritik ekstraksiyon deneyinde 75, 80, 85 atm basınç değerlerinde ve soksile deneyinde elde edilen aspir sarısıyla yapılmış ve spektrumlar ayrı ayrı olmak üzere EK-1’de, EK-2’de, EK-3’te ve EK-4’te sunulmuştur.

Verimin en yüksek olduğu 85 atm basınçta yapılan süperkritik akışkan ekstraksiyonu sonucunda elde edilen aspir sarısının ATR/FTIR analizi neticesinde 3400 nm civarında oluşan geniş band fenolik ve alkolik gruplarına benzer OH gerilmesi, 2880 nm civarında gözlenen pikler aromatik halkada alifatik C-H zincir grupları, 1800 nm civarındaki band C=O titreşimi ve 1600-1400 nm aralığı da C=C grupları ve kinon piki olarak yorumlanmıştır. FTIR spektrum sonuçlarında elde edilen band ve piklerin aspir çiçeği yapısında bulunan organik yapıyı destekler nitelikte olduğu sonucuna varılmıştır. [30].

UV spektrumu 200-3600 nm dalga boyu aralığında çalışabilen Perkin Elmer Lambda 900 UV/VIS/NIR(Ultraviolet/Visible/Near Infrared) cihazında alınmıştır. UV spektrum sonuçlarında boyarmaddenin maksimum absorblama dalga boyu 400 nm civarında tespit edilirken, literatüre göre aspir sarısı için maksimum absorblama dalga boyunun 403 nm olduğu belirtilmiştir [31].

Elde edilen ürünün karakterizasyon çalışmalarında, her iki ekstraksiyon ürününün de literatürdeki özellikleri göstermesiyle çalışmaların tutarlılığı desteklenmiştir. Bulunan sonuca göre elde edilen ürünün aspir sarısı olduğu sonucuna varılmıştır. UV spektrum değerleri EK-5’te ve EK-6’da verilmiştir.

### 5.3. Gıda Boyaması

Gıda boyama işlemi süperkritik CO<sub>2</sub> ekstraksiyonu işleminden elde edilen çözeltiyle yapılmıştır. Hazırlanan 250 gr ekmek hamuru 50 gramlık beş parçaya ayrılmıştır. Hamur parçalarından biri boyanmazken diğer parçalar sırasıyla 1 ml, 2 ml, 3 ml ve 4 ml çözelti ile karıştırılarak, 15 dakikalık mayalanma işlemine bırakılmıştır. Mayalanan ekmek hamurları önceden 170 derecede 10 dakika ısıtılmış fırında 30 dakika pişirilmiştir. Aspir sarısı ile boyanmış ekmeklerin kesit görünümleri Şekil 5.1’de verilmiştir.

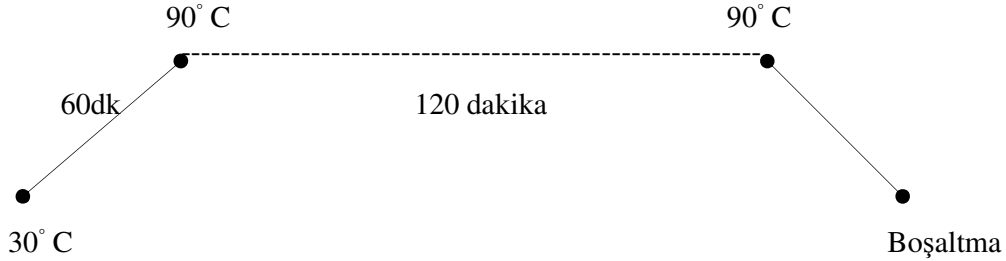


Şekil 5.1. Aspir sarısıyla boyanan ekmeklerin kesit görünümleri

### 5.4. Kumaş Boyaması

Boyama işlemleri süperkritik CO<sub>2</sub> ekstraksiyonu işleminden elde edilen çözeltiyle yapılmıştır. Elde edilen çözülden 25 ml alınıp 1'er g önceden ıslatılmış %100 pamuklu örülmüş kumaşa (130 g/m<sup>2</sup>) ve %100 polyester kumaşa (114 g/m<sup>2</sup>) uygulanmıştır. Bu amaçla TERMAL marka boyama cihazı kullanılmıştır. Ağzı sıkıca

kapatılan paslanmaz çelik tüpler ile boyama işlemi başlatılmıştır. Programın çalışma diyagramı Şekil 5.2’de verilmiştir.



Şekil 5.2. Kumaş boyama prosesi

Programın 1. adımında cihaz 60 dakika süreyle 90°C’ye ısıtılmıştır. 2. adımda 120 dakika süreyle çalıştırılmıştır. Sürenin sonunda tüpler boşaltılarak boyanmış kumaşlar alınmıştır. Oda sıcaklığında 24 saat süreyle kurutulmuştur. Daha sonra 5 dakika akmakta olan şebeke suyu altında yıkanmıştır. Yıkama işlemi yüksek reaktivliğe sahip tekstil boyamalarında sık rastlanan bir durum olmasına ve ortamda herhangi bir alkali bulunmamasına rağmen zorlayıcı şart olarak kullanılmıştır [32].

### Renk haslıkları

Kuru ve yaş sürtünme haslıkları TS 717 EN ISO 105- X12 / Şubat 2000 standardına göre krokmetre cihazında 10 kez sürtme sonucunda yapılarak sonuçlar gri skalaya (TS 423-2 EN 20105-A02) göre değerlendirilmiştir. Ayrıca yıkama haslığı TS EN ISO 105-C06 / Şubat 2000 standardına göre yapılarak gri skalaya göre değerlendirilmiştir.

Buna göre; yıkama haslıkları her iki kumaş(pamuklu ve polyester) için en iyi sonuç olan 5 üzerinden 5 ile sonuçlanırken, kuru sürtme haslık değeri her iki kumaşta da 5 üzerinden 4 olurken, yaş sürtme haslığı ise her iki kumaş için 5 üzerinden 3 olmuştur.

## 6. SONUÇ VE ÖNERİLER

Yapılan bu çalışmada süperkritik CO<sub>2</sub> ekstraksiyonu yöntemiyle kurutulmuş aspir çiçeklerinden doğal boyar madde elde edilmiştir. Sabit gaz akış hızında ve sabit sıcaklıkta ekstraksiyon basıncının artırılmasıyla ürün veriminin arttığı gözlenmiştir. Sıcaklığın 35°C'de tutulmasının sebebi; aspir çiçeğinde bulunan aspir sarısının antioksidan özelliğini yitirmemek ve enzimatik yapısını bozmamaktır. Çözücü olarak özellikle suyun kullanılması yöntemin doğallığını artırmıştır. CO<sub>2</sub>'nin yüksek difüzyon katsayısına sahip olması ekstraksiyon verimini etkilemiş, ucuz ve kolay bulunabilir olması da deneylere ekonomik olarak katkı sağlamıştır. Süperkritik CO<sub>2</sub> ekstraksiyonu süresinin toplamda 4 saat civarında tutulmasının aspir sarısı boyar madde eldesinde yeterli olduğu düşünülmektedir. Soksile cihazıyla yapılan ekstraksiyonda elde edilen boyar maddenin veriminde bir miktar azalma tespit edilmiştir.

ATR/FTIR ve UV spektrum analiz sonuçlarına göre de elde edilen aspir sarısının literatürle uyumlu olduğu görülmüştür. Elde edilen aspir sarısının uygulama kısmında; gıda boyamasında ekmek hamurunda aspir sarısı miktarı arttıkça boyamanın daha belirgin olduğu gözlenmiştir. Bu çalışmanın diğer bir önemli sonucu da elde edilen ürünün doğal gıda boyası olması ve hiçbir katkı maddesi içermemesi sebebiyle gıda ürünlerine doğrudan doğruya uygulanabileceğidir.

Reaktif ve diğer tür boyalarla yapılan boyamalarda kimyasal madde, enerji ve su sarfiyatı fazla miktardadır. Aspir sarısıyla yapılan pamuklu ve polyester kumaş boyamalarında ise hiçbir kimyasal madde kullanılmadığı gibi boyama süresi de 120 dakika ile sınırlandırılmıştır. Aspir sarısının kuvvetli boyama özelliğine sahip reaktif ve diğer tür solvent boyalarla aynı boyama kapasitesinde olduğu görülmüştür ve renk haslıkları da oldukça yüksek derecede elde edilmiştir.

Aspir sarısının diğer doğal sarı gıda renklendiricilerine oranla daha ucuz ve kolay temin edilebilir olması ve yüksek kapasitede boyama özelliği sebebiyle Türk Gıda Kodeksinde hak ettiği yeri alması gerekmektedir. Aspir sarısının verdiği rengi elde



etmek için kullanılan sentetik boyaların kanser gibi birçok tehlikelerinin bilindiği günümüzde, bu çalışma sonucu elde edilen aspir sarısının ilerideki araştırmalar ve ticari üretim çalışmalarına ışık tutması en büyük arzumuzdur. İlerideki çalışmalarda ekstraksiyon parametreleri değiştirilerek optimum verim de sağlanabilir.

## KAYNAKLAR

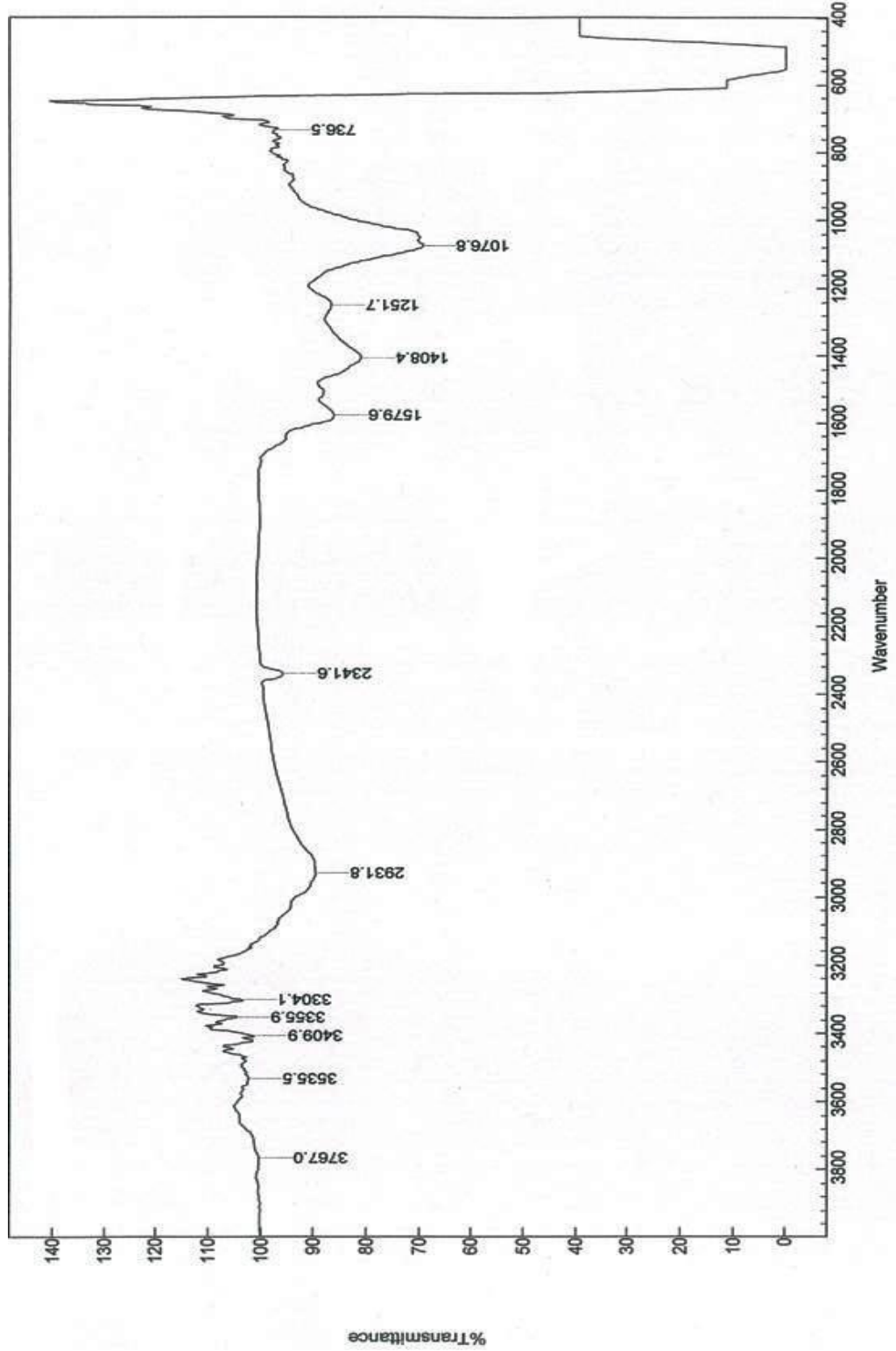
1. Rizvi S. H., Daniels, J. A., Benado, A. L., Zollweg, J. A., "Supercritical fluid extraction: operating principles and food applications", *Food Technology*, 6, 57-64 (1986).
2. Sihvonen, M., Jarvenpaa, E., Hietaniemi, V., Huopalahti, R., "Advances in supercritical carbon dioxide technologies", *Trends in Food Science & Technology*, 10, 217-222 (1999).
3. Oben Ö., "Türkiye Kökenli Kırmızı Lahanadan Boyar Madde Eldesi Üzerine Bir Çalışma", Yüksek Lisans Tezi, *İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul, 17 (1999).
4. Yaman M., "Bazı Gıda Maddelerine Katılan Sentetik Boyaların Miktarlarının Araştırılması", Doktora Tezi, *Gazi Üniversitesi Sosyal Bilimler Enstitüsü*, Ankara, 1-21 (1996).
5. İnternet: "Food Additives Guide (Gıda Katkıları Rehberi)", <http://www.foodag.com>, (2004).
6. T.C. Sanayi ve Ticaret Bakanlığı Küçük Sanatlar ve Sanayi Bölgeleri ve Siteleri Genel Müdürlüğü, "Bitkilerden Elde Edilen Boyalarla Yün Liflerinin Boyanması", Ankara, 27-29, 117-123 (1991).
7. McHugh, M. A., Krukonis, V. J., "Supercritical Fluid Extraction", *Butterworths*, Boston, 5-18 (1986).
8. Lang, Q., Wai, M. C., "Supercritical fluid extraction in herbal and natural product studies- a practical review", *Talanta*, 53: 771-782 (2001).
9. Akgün, M., Akgün, N. A., Baran, N., Deniz, S., Dinger, S., "Süperkritik akışkanlar ve uygulama alanları", *Kimya Teknolojileri*, 3: 58-67 (2001).
10. Reverchon, E., "Supercritical fluid extraction and fractionation of essential oils and related products", *Journal of Supercritical Fluids*, 10: 1-37 (1997).
11. Filippi, R. P., "CO<sub>2</sub> as a solvent: application to fats, oils and other materials", *Chemistry and Industry*, 390-394 (1982).
12. Ünal, M., "Gıda Sanayiinde Süperkritik Ekstraksiyon ve Uygulama Alanları", Yüksek Lisans Tezi, *Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul, 1-5 (1995).
13. Brogle, H., "CO<sub>2</sub> as a solvent: its properties and applications", *Chemistry and Industry*, 385-390 (1982).

14. Başoğlu, F. N., “Süperkritik Karbondioksit Ekstraksiyonuyla Anason Esansiyel Yağı Eldesinde Tepki-Yüzey Yönteminden Yararlanılarak Optimum Koşulların Belirlenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, ***İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü***, İstanbul, 1-15 (1998).
15. Sulu, M., “Süperkritik akışkan ekstraksiyonu”, ***Kimya Teknolojileri***, 5: 52-55 (2001).
16. Skerget, M., Uzunalic, A. P., Weinreich, B., Knez, Z., “Extraction of Chilli Pepper with Supercritical CO<sub>2</sub>”, ***Food Chemistry***, 87: 51-58 (2004).
17. Ergen, A., “Lavanta ve Gül Uçucu Yağlarının Karbon Dioksit ile Süperkritik Ekstraksiyonu”, Yüksek Lisans Tezi, ***Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü***, Ankara, 1-50 (2003).
18. Tonthubthimthong, P., Chuaprasert, S., Douglas, P., Luewisutthichat, W., “Supercritical CO<sub>2</sub> extraction of nimbin from neem seeds-an experimental study”, ***Journal of Food Engineering***, 47: 289-293 (2001).
19. Akgün, M., Akgün, N. A., Dinçer, S., “Extraction and modeling of lavender flower essential oil using supercritical carbondioxide”, ***Industry Engineering Chemistry Research***, 39: 473-477 (2000).
20. Reverchon, E., Porta, G. D., “Rose concrete fractionation by supercritical CO<sub>2</sub>”, ***The Journal of Supercritical Fluids***, 9: 199-204 (1996).
21. Özer, E. Ö., Platin, S., Akman, U., Hortaçsu, Ö., “Supercritical carbondioxide extraction of spearmint oil from mint-plant leaves”, ***The Canadian Journal of Chemical Engineering***, 74: 920-928 (1996).
22. Simandi, B., Kery, A., Lemberkovics, E., Oszagyan, M., Hethelyi, E., “Supercritical fluid extraction of essential oils from *mentha piperita* and *lavandula intermedia*”, ***Planta Medical***, 59: A626 (1993).
23. Simandi, B., Oszagyan, M., Lemberkovics, E., Kery, A., Thyron, F., Matyas, T., “Supercritical carbondioxide extraction and fractionation of oregano oleoresin”, ***Food Research International***, 31: 723-728 (1998).
24. Goto, M., Roy, B.C., Kodama, A., Hirose, T., “Modeling supercritical extraction process involving solute-solid interaction”, ***Journal of Chemical Engineering of Japan***, 31 (2): 171-177 (1998).
25. Diaz-Maroto, M. C., Perez-Coello, M. S., Cabezudo, M. D., “Supercritical carbondioxide extraction of volatiles from spices comparison with simultaneous distillation-extraction”, ***Journal of Chromatography A***, 947: 23-29 (2002).

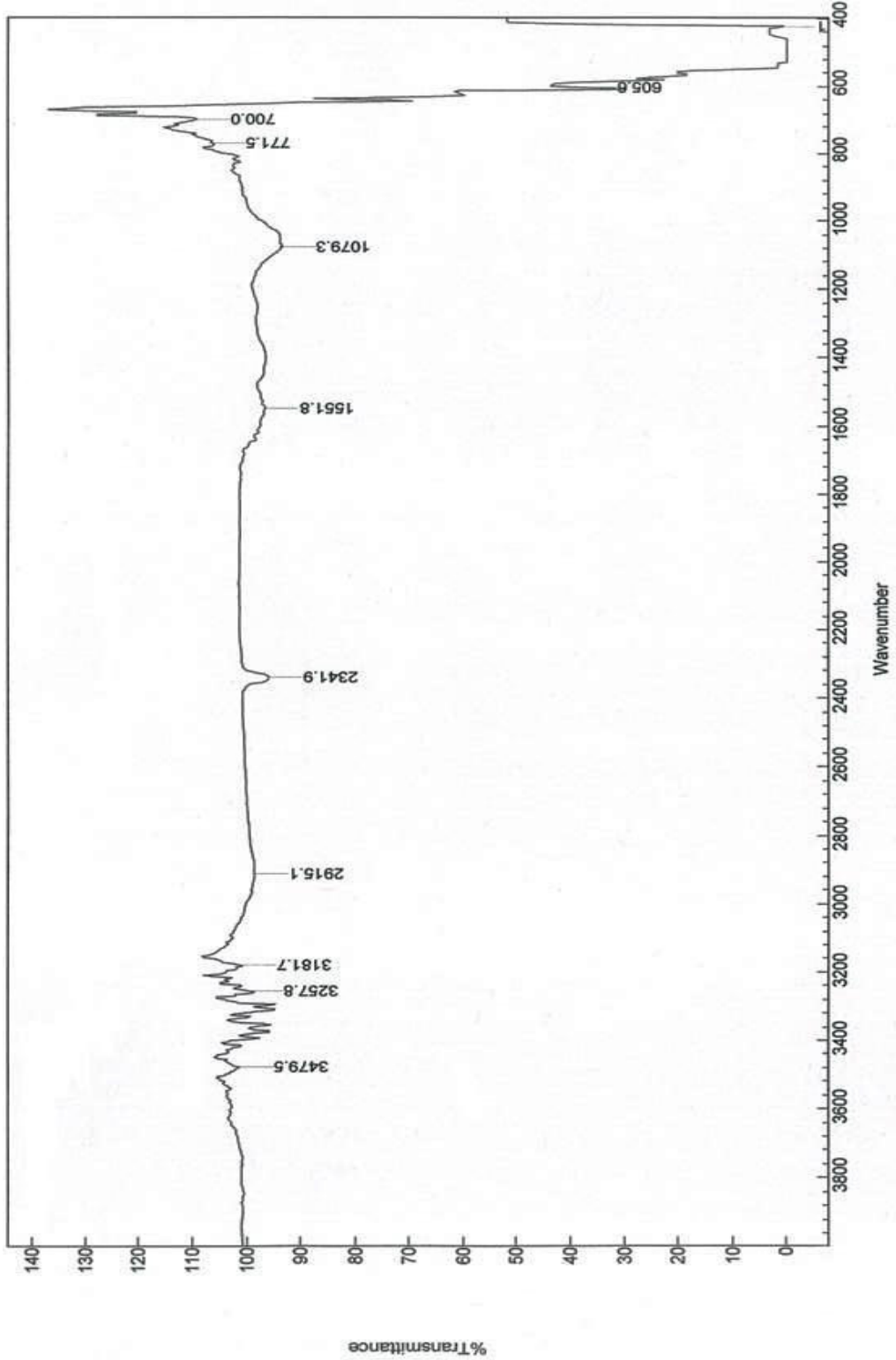
26. Reverchon, E., Poletto, M., “Mathematical modeling of supercritical CO<sub>2</sub> fractionation of flower concretes”, *Chemical Engineering Science*, 51 (15): 3741-3753 (1996).
27. Roy, B. C., Goto, M., Kodama, A., Hirose, T., “Supercritical CO<sub>2</sub> extraction of essential oils and cuticular waxes from peppermint leaves, *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, 67: 21-26 (1996).
28. Adaşoğlu, N., Dinçer, S., Bolat, E., “Supercritical-fluid extraction of essential oil from Turkish lavender flowers”, *The Journal of Supercritical Fluids*, 7: 93-99 (1994).
29. Goto, M., Sato, M., Hirose, T., “Extraction of peppermint oil by supercritical carbondioxide”, *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 26: 401-407 (1993).
30. Slawinska, D., “Effect of oxygen on UV-induced photodegradation of humic acid obtained from composted hulls of *Juglans regia* walnut”, *Int. Agrophysics*, 18: 159-166 (2004).
31. İnternet: “Safflower Pigment Institute of Tianjin” (Tianjin Aspir Pigmenti Enstitüsü), <http://carthamin.diytrade.com>, (2006).
32. Burkinshaw, S.M., Katsarelias, D., “The wash-off reactive dyes on cellulosic fibres. Part 4: The use of different alkalis with monochlorotriazinyl dyes on cotton”, *Dyes and Pigments*, 35: 3, 249-259 (1997).

**EKLER**

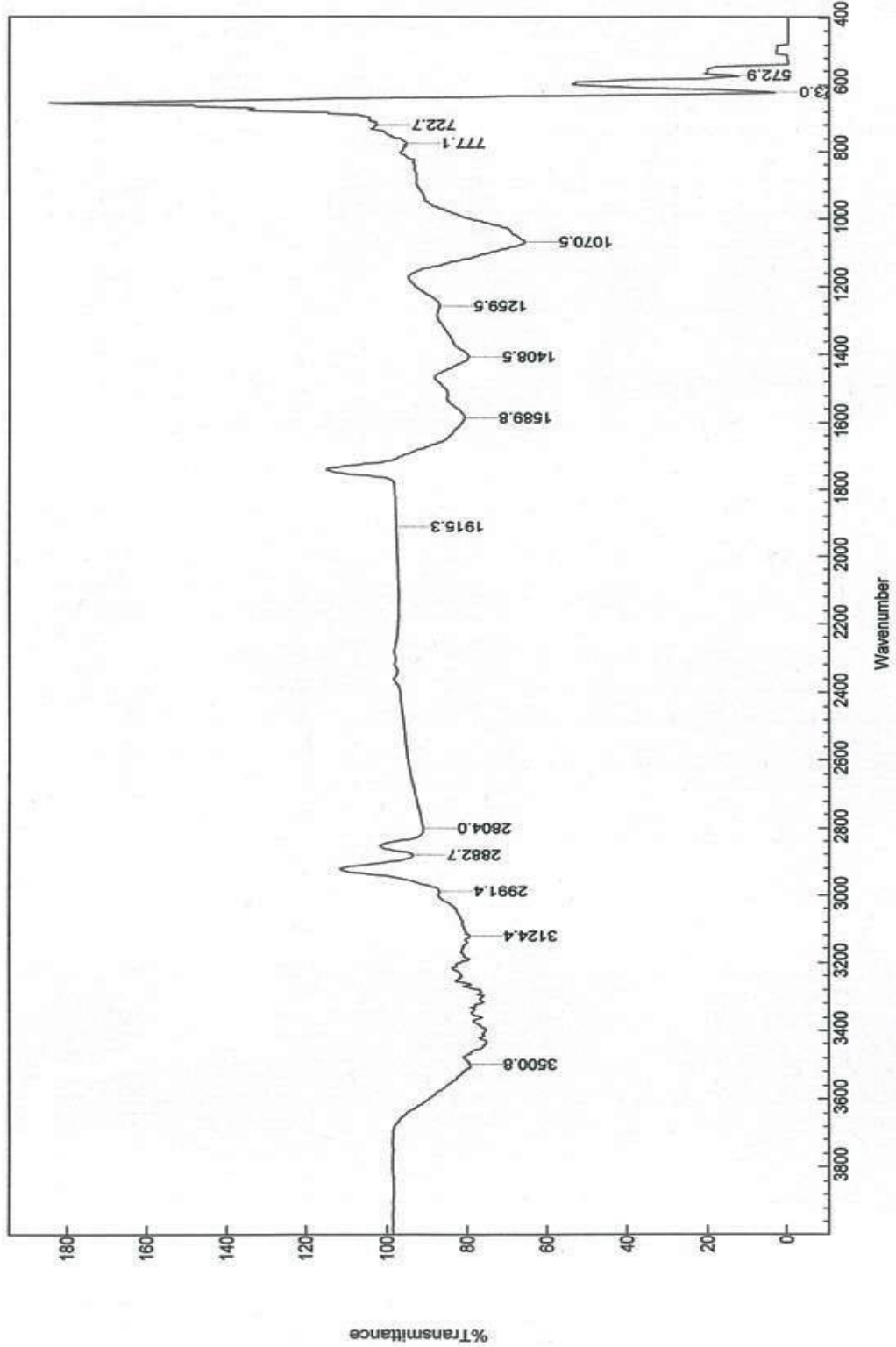
EK-1. 75 bar basınçlı SAE sonucu elde edilen aspir sarısının ATR/FTIR spektrum değerleri



EK-2. 80 bar basınçlı SAE sonucu elde edilen aspir sarısının ATR/FTIR spektrum değerleri

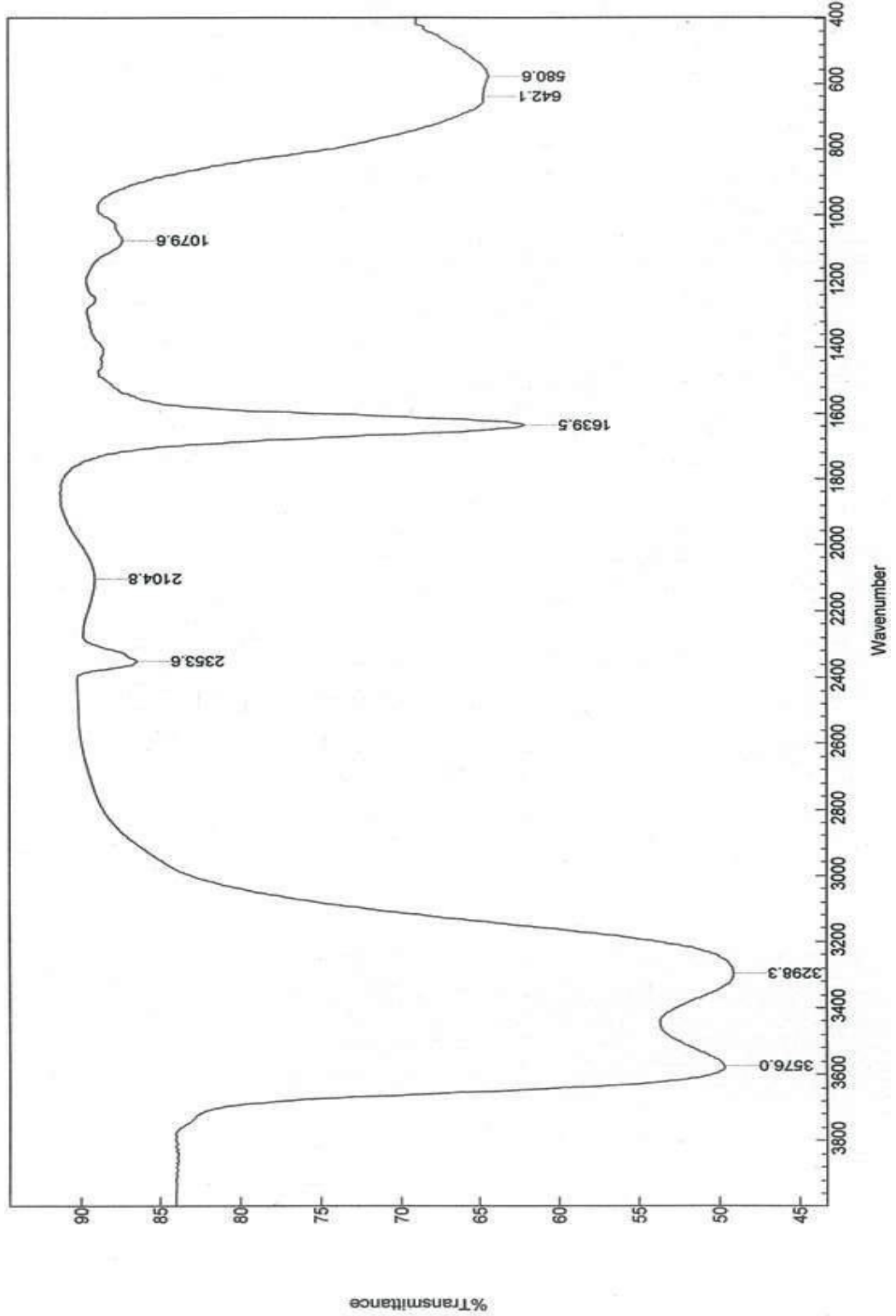


EK-3. 85 bar basınçlı SAE sonucu elde edilen aspir sarısının ATR/FTIR spektrum değerleri

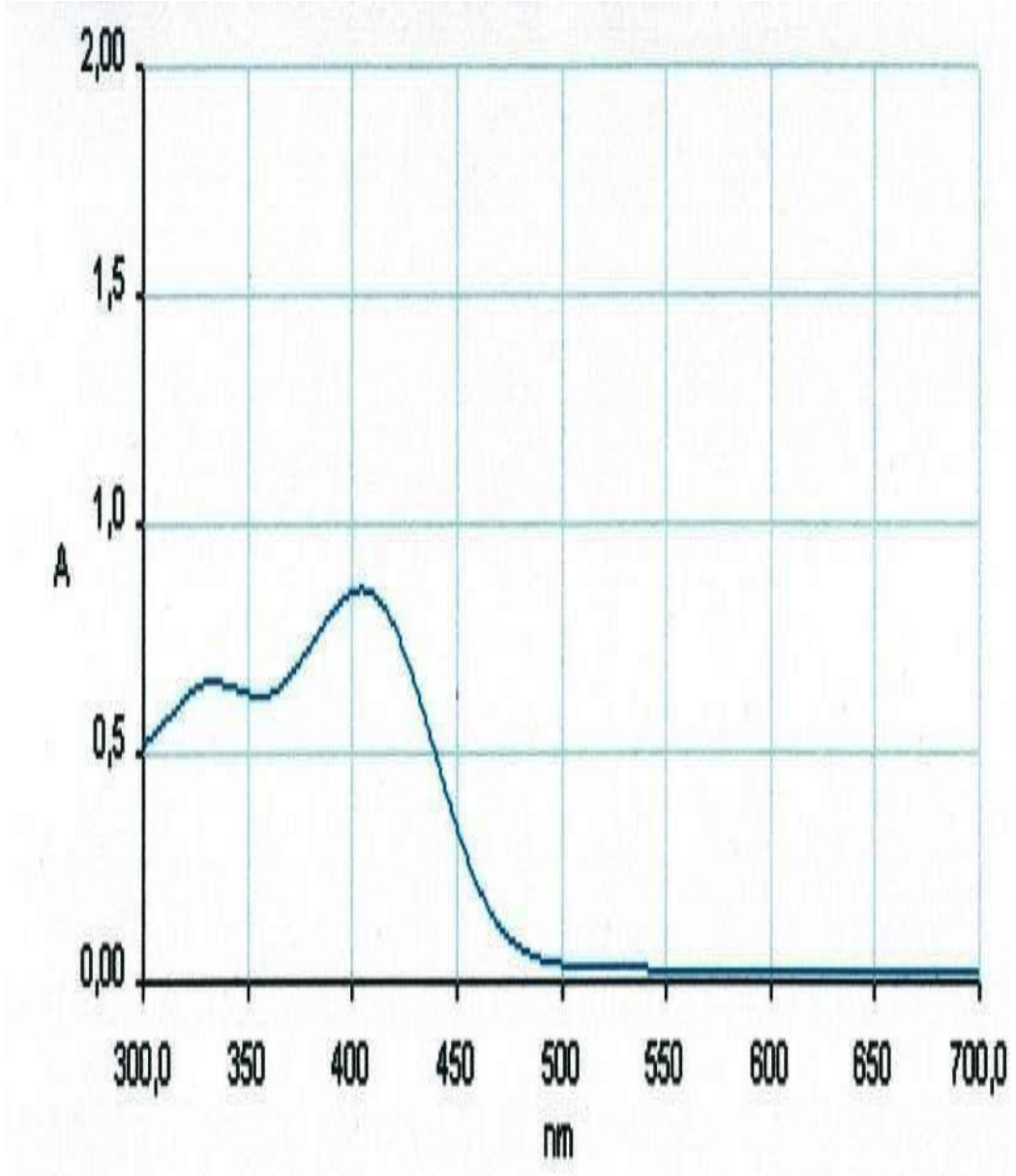




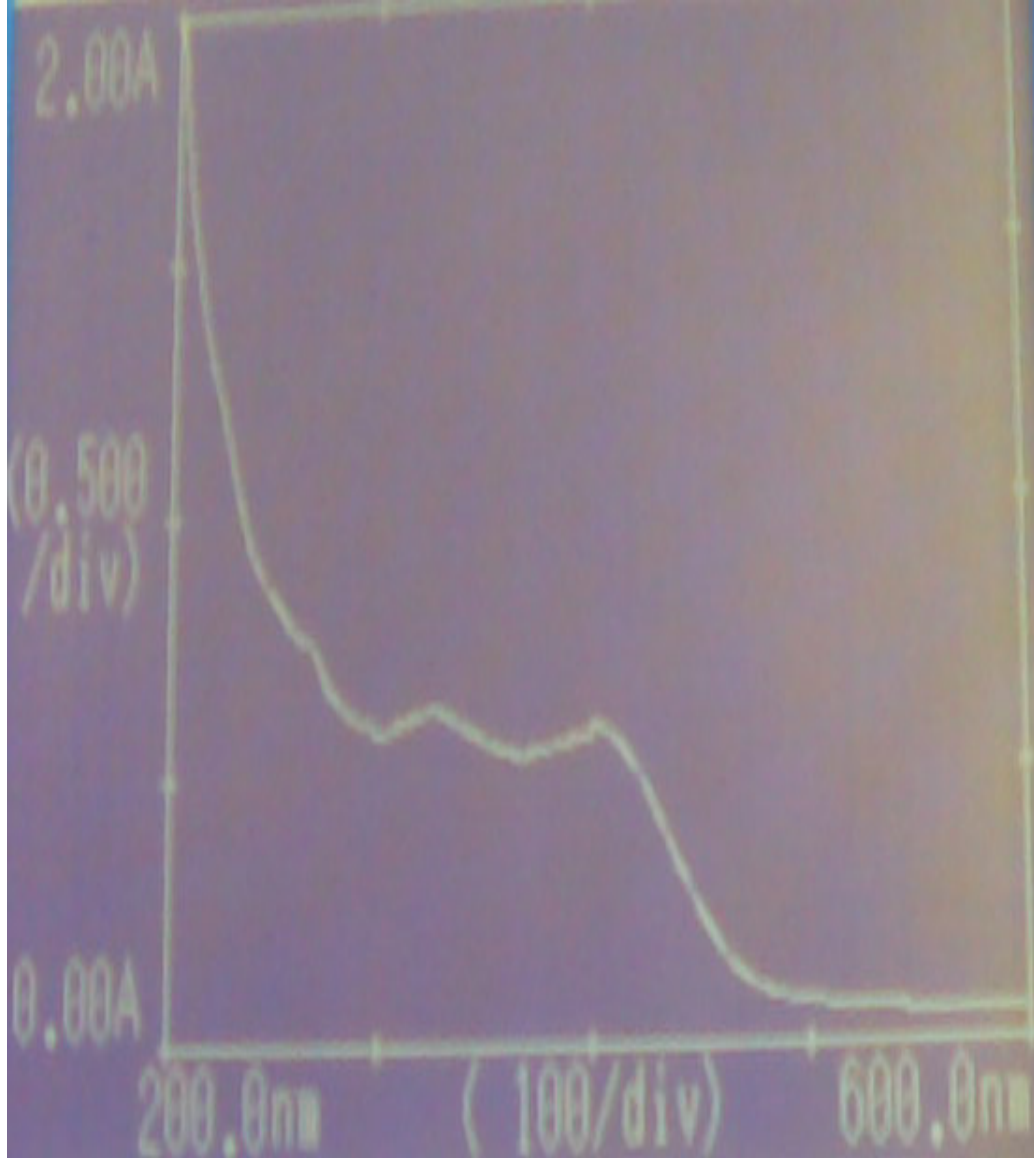
EK-4. Soksile cihazıyla yapılan ekstraksiyon sonucu elde edilen aspir sarısının ATR/FTIR spektrum değerleri



EK-5. 85 bar basınçlı SAE sonucu elde edilen aspir sarısının UV spektrum değerleri



EK-6. Soksile cihazıyla yapılan ekstraksiyon sonucu elde edilen aspir sarısının UV spektrum değerleri



## ÖZGEÇMİŞ

### Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : BOZKIRLI, Durmuş Okan  
Uyruğu : T.C.  
Doğum tarihi ve yeri : 06.08.1976 Mersin  
Medeni hali : Evli  
Telefon : 0 (505) 3752757  
e-mail : [okan@gumruk.gov.tr](mailto:okan@gumruk.gov.tr)

### Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet tarihi
Lisans	ODTÜ/ Gıda Mühendisliği	1998
Lise	Tarsus Amerikan Koleji	1994

### İş Deneyimi

Yıl	Yer	Görev
2001- .....	Gümrük Müsteşarlığı	Bilgisayar Programcısı

### Yabancı Dil

İngilizce

### Hobiler

Futbol, yüzme, satranç