

**BÖĞÜRTLEN (RUBUS SP.) MEYVESİNİN KARBON DİOKSİT İLE
SÜPER KRİTİK EKSTRAKSİYONUNDAN DOĞAL BOYAR MADDE
ELDESİ VE UYGULANABİLİRLİĞİ**

Fatma GALİP

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
İLERİ TEKNOLOJİLER**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

HAZİRAN 2007

ANKARA

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.

Fatma GALİP

Fatma GALİP tarafından hazırlanan BÖĞÜRTLEN (*Rubus Sp.*) MEYVESİNDEN SÜPERKRİTİK KARBON DİOKSİT EKSTRAKSİYONU İLE DOĞAL BOYARMADDE 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. Erdoğan HASDEMİR

Üye : Prof. Dr. Metin GÜRÜ

Üye : Prof. Dr. Atilla MURATHAN

Üye : Doç. Dr. Ayşe MURATHAN

Tarih : 28/06/2007

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

**BÖĞÜRTLEN (*RUBUS SP.*) MEYVESİNİN KARBON DİOKSİT İLE SÜPER
KRİTİK EKSTRAKSİYONUNDAN DOĞAL BOYAR MADDE ELDESİ VE
UYGULANABİLİRLİĞİ
(Yüksek Lisans Tezi)**

Fatma GALİP

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
Haziran 2007**

ÖZET

Bu çalışmada, böğürtlen meyvesinden süper kritik şartlarda karbon dioksit kullanılarak ekstraksiyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Ekstraksiyon verimi üzerinde sıcaklık, süre ve karbondioksit akış hızı sabit tutulurken basıncın etkisi araştırılmıştır. Sıcaklığın sabit tutulmasının sebebi antioksidan etkinin yitirilmemesidir. Soksile ekstraksiyonu sonucu elde edilen verim süperkritik şartlarda elde edilen verimle karşılaştırılmış ve daha düşük olduğu tespit edilmiştir. Elde edilen özütlerin maksimum absorplama dalga boyu görünür bölge spektrofotometresi ile yapılmıştır. Özütlerin uygulama safhasında ise tekstil boyamaları pamuklu ve polyester liflerde denenmiştir. Ayrıca gıdalarda kullanım amacı için fırın stabilite testi sonrası peroksit tayini ve diferansiyel taramalı kalorimetre testi yapılmıştır.

Testler sonucunda özütlerin yüksek boyama renk haslığına sahip olduğu, peroksit sayısı değerinin 15,5 meg/kg ekstrat olduğu ve DSC analizlerinde oksidatif indüksiyon sıcaklığının düzenlenmemiş halde 134,2 °C iken, doğal antioksidan olan α -tokoferol ile 146,2 °C değerine yükseldiği tespit edilmiştir.

Bilim Kodu : 912.1.140
Anahtar Kelimeler :Böğürtlen,süper kritik karbon dioksit ,
ekstraksiyonu, boyar madde,antioksidan
Sayfa adedi : 69
Tez Yöneticisi : Doç. Dr. Ayşe MURATHAN

**OBTAINING OF NATURAL DYESTUFF AND APPLICABILITY IN
SUPERCRITICAL EXTRACTION OF BLACKBERRY FRUITS
(*RUBUS SP.*) WITH CARBON DIOXIDE
(M. Sc. Thesis)**

Fatma GALİP

**GAZİ UNIVERSITY
INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY
June 2007**

ABSTRACT

In this study, it was investigated supercritic carbondioxide extraction of blackberry fruits. In this system, temperature,time and carbondioxide flow rate were constant for obtaining of extraction yield but extraction pressure was variable. The reason of constant temperature was for not loosing of antioxidant effect of extracts. Soxhlet extraction yield was compared with supercritic carbondioxide extraction yield and it has been concluded that this value was less than the other one. Maximum absorption wavelength of extracts was done with a visible spectrophotometry instrument. Applicability of extracts were investigated in the dyeing of cotton and poliester fibres. Also, for food industry it was done peroxide analysis after oven stability test and differential scanning calorimetry tests .

In the results of the tests, it has been concluded that obtaining extracts have high dyeing color fastness and peroxide value of extracts was found 15,5 meg/kg extract and in DSC analysis results oxidative induction temperature was found 134,2 °C in unmodified supercritic extracts but was found 146,2 °C in modified supercritic extracts with alpha-tocopherol.

Science Code	: 912.1.140
Key Words	: Blackberry fruits, supercritic carbondioxide extraction,dyestuff,antioxidant
Page Number	: 69
Adviser	: Assoc. Prof.Dr. Ayşe MURATHAN

TEŞEKKÜR

Çalışmalarım süresince yardım ve katkıları ile beni yönlendiren değerli hocam Doç. Dr. Ayşe MURATHAN'a, tez çalışmamın her aşamasında değerli tecrübelerinden yararlandığım hocam Prof. Dr. Atilla MURATHAN'a, laboratuarda görevli tüm çalışma arkadaşlarıma, manevi desteğini benden esirgemeyen annem ve kardeşlerime sonsuz teşekkür ederim.

Bu çalışmada Devlet Planlama Teşkilatı (DPT) (Proje No:2001K120590) ‘‘ Gazi Üniversitesi İleri Araştırma ve Eğitim Programları’’ isimli proje tarafından sağlanan mali destekle yürütülmüştür.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET.....	iv
ABSTRACT.....	vi
TEŞEKKÜR.....	vii
İÇİNDEKİLER.....	ix
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	xi
ŞEKİLLERİN LİSTESİ.....	xii
1. GİRİŞ.....	1
2. KURAMSAL TEMELLER.....	3
2.1. Boyar Maddelerin Sınıflandırılması.....	3
2.1.1. Yapay boyar maddeler.....	3
2.1.2. Doğal boyar maddeler.....	3
2.2. Boyar Maddelerin Elde Edilmesi.....	9
2.2.1. Katı-sıvı ekstraksiyon yöntemi.....	9
2.2.2. Distilasyon yöntemi.....	9
2.2.3. Süper kritik akışkan ekstraksiyonu.....	10
2.3. Antioksidan.....	22
2.3.1. Antioksidan nedir?	22
2.3.2. Doğal antioksidanlar.....	23
2.3.3. Fenolik maddeler.....	24
2.3.4. Doğal antioksidanların kaynakları.....	25
2.3.5. Antioksidan aktivitesinin saptanmasına yönelik metotlar.....	25
2.3.6. Türk gıda mevzuatında doğal antioksidanlar.....	31

	Sayfa
2.4. Reaktif Boyaların Uygulanması.....	34
2.4.1. Pamuk boyama.....	34
2.4.2. Polyesterin boyanması (Dispers boyama).....	37
3. LİTERATÜR ÇALIŞMALARI.....	41
4. MALZEME VE YÖNTEM.....	52
4.1. Malzeme.....	52
4.2. Deneysel Düzenek ve Yöntem.....	52
4.2.1. Süper kritik akışkan ekstraksiyonu.....	52
4.2.2. Soksile ekstraksiyonu.....	54
4.2.3. Kumaş boyanması.....	54
4.2.4. Fırın stabilite yöntemi.....	55
4.2.5. Peroksit tayini.....	55
4.2.6. DSC yöntemi.....	56
5.DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	57
5.1. Verim Hesaplama.....	57
5.2. Görünür Bölge Spektrofotometre Sonuçları.....	59
5.3. Renk Haslıkları.....	60
5.4. Fırın Stabilite Yöntemi Sonuçları.....	60
5.5.Peroksit Tayini Sonuçları.....	60
5.6 .DSC Yöntemi Sonuçları.....	61
6. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	63
KAYNAKLAR.....	65
ÖZGEÇMİŞ.....	69

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 2.1. Bazı bitkilerin boyamada kullanılan kısımları.....	6
Çizelge 2.2. Çözücü olarak kullanılan süper kritik akışkanların kritik özellikleri....	13
Çizelge 2.3. CO ₂ 'nin çözücü özellikleri.....	14
Çizelge 2.4. Bazı doğal antioksidanlar.....	24
Çizelge 2.5. Peroksit sayısı değerleri.....	27
Çizelge 2.6. Antioksidanlar.....	32

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. Siyanidin'in kimyasal yapısı.....	7
Şekil 2.2. Saf bir maddenin faz diyagram.....	11
Şekil 2.3. RRR α - tokoferol' ün kimyasal yapısı.....	33
Şekil 2.4. Pamuk boyama ön işlemleri.....	35
Şekil 2.5. Pamuk boyama prosesi.....	37
Şekil 2.6. Dispers boyama prosesi.....	40
Şekil 4.1. Süper kritik akışkan sistemi.....	53
Şekil 4.2. Boyama prosesi.....	55
Şekil 5.1. Süper kritik karbondioksit ekstraksiyonu deney sonuçları verim grafiği.....	58
Şekil 5.2. Süper kritik karbondioksit ekstraksiyonu ve soksile ekstraksiyonu deneylerinin verim karşılaştırılması.....	59
Şekil 5.3. 85 bar basınçlı SAE ile elde edilen böğürtlen özütünün görünür bölge spektrumu.....	59
Şekil 5.4. 85 bar basınçlı SAE sonucu elde edilen böğürtlen özütünün DSC cihazıyla grafiği.....	61
Şekil 5.5. 85 bar basınçlı SAE sonucu elde edilen böğürtlen özütünün DSC cihazıyla ölçülen türevli grafiği.....	61
Şekil 5.6. 85 bar basınçlı SAE sonucu elde edilen böğürtlen + tokoferol karışımının DSC cihazıyla ölçülen grafiği.....	62

1. GİRİŞ

Cisimlerin (kumaş,elyaf vb.) kendilerini renkli hale getirmede kullanılan uygulanan maddelere boyar madde denir. Ancak her renk veren veya renkli olan madde boyar madde değildir.

Boyar maddeler; yapay ve doğal olmak üzere ikiye ayrılmaktadır. Yapay boyar maddelerin ve pigmentlerin sentezi için yararlanılan başlıca maddeler aromatik hidrakerbonlar olarak bilinen kömür katranı bileşikleridir. Bu maddelerin sağlanmasında petrokimya endüstrisi önem kazanmaktadır. Doğal boyar maddeler ise doğada doğal olarak bulunan maddelerden elde edilmektedir. Hayvansal, madensel, bitkisel boyar madde olmak üzere üçe ayrılır. Hayvansal boyar madde olarak kullanılan hayvan türleri kabuklu deniz hayvanları ve böcekleridir. Çadırılık bezler, tenteler ve brandalıkların boyanması için elverişli olan madensel boyar maddelerden krom sarısı, Berlin mavisi elde edilmektedir. Bitkisel boyar maddeler, doğada bulunan bitkilerin birtakım işlemler sonucu renk verme özelliğine sahip oldukları bilinmektedir. Bazı bitkilerin bütün aksamı boyama için kullanılırken bazı bitkilerin belirli organları (çiçeği, yaprağı, tohumları, kökü ve kabuğu vb.) kullanılmaktadır [1].

Doğal boyar maddeler gıdalarda önemli katkı maddeleri olup, ilaç, parfümeri ve kozmetik sanayiinde 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. 1970'lerin sonlarından itibaren süper kritik 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 süper kritik teknikler ile daha çok ilgilenmeye başlamışlardır [2]. Almanya'da yapılan ilk çalışmalar yağ ve asfalt üretimi üzerinedir. 1980'den itibaren hızlanan

alışmalar, 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’nin hemen hemen her tarafında, kırsal alanlarda, tarlaların kenarında it bitkisi olarak bilinen böğürtlen meyvesinden, süper kritik ekstraksiyonla boyar madde üretimi ve uygulanabilirliği amacına yönelik çalışma gerçekleştirilmiştir.

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1. Boyar Maddelerin Sınıflandırılması

Boyar maddeler sentez maddesine göre yapay ve doğal olarak ikiye ayrılır.

2.1.1. Yapay boyar maddeler

19. yüzyılda boya üzerine yapılan araştırmaların en önemli sonucu anilin içeren boyarmaddelerin bulunması oldu. William Henry Perkin Londra’da kimya okulunun laboratuvarında rastlantı sonucu ilk olarak anilin boyayı keşfetti. 1856’da eflatun rengi anilin ticari olarak Londra’da üretilmeye başlandı. Daha sonra havagazı üretiminin bir yan ürünü olan katrandan türetilen değişik renkler üretilmeye başlandı. Prof. Hoffman 1856’da anilin kırmızısını geliştirdi. Siyah, kötü kokulu katrandan doğal kökenli boyalarla elde edilen bütün renkler yapılıyordu.

Anilin organik kimyanın en önemli maddelerinden biridir. İlk sentetik boyar maddeler anilinden elde edildiğinden anilin boyar maddeler adını almıştır. Sentetik boya yapımıcısının boyar maddelerin ve pigmentlerin sentezi için yararlandığı başlıca aromatik karbonhidratlar olarak bilinen kömür katranı bileşikleridir. Boyar madde yapımıcısı açısından yalnızca birer hammadde olan bu bileşiklerden önce ‘ara maddeler’ adı verilen maddeler, onlardan sonra da boyar madde tüketilir. Aromatik hidrokarbonların üretiminde en önemli kaynağı kömür katranının oluşturmaya rağmen bu maddelerin sağlanmasında petrokimya endüstrisi giderek önem kazanmaktadır [1].

2.1.2. Doğal boyar maddeler

Doğal boyar maddeler adından anlaşıldığı üzere tabiatta doğal olarak bulunan maddelerden elde edilmektedir.

Hayvansal boyar maddeler

Hayvansal boyar madde olarak kullanılan hayvan türleri kabuklu deniz hayvanları ve böceklerdir. Bunlar Murex ve Purpura kabuklu deniz hayvanlarıdır. Boya, bu canlıların salgı bezlerinde bulunur ve doğal halinde soluk sarı renklidir. Fakat güneş ışınlarından etkilenen fotokimyasal bir olay sonucunda sarı-yeşil, yeşil, açık kırmızı ve koyu kırmızıdan geçerek sonunda mora dönüşür.

Boyarmadde olarak böcek ise Kokinella'dır. Kokinella'dan sağlanan boyada karminik asit rol oynamaktadır. Bu böceğin boya veren kanatsız dişileri bitki yapraklarının üzerinden toplanır, sıcak suya atılarak öldürülür. Güneşte veya fırında kurutulur ve kırmızı renk elde edilir. Günümüzde kozmetik sanayiinde ve alkolsüz içki yapımında renklendirici olarak kullanılır [1].

Madensel boyar maddeler

Madensel boyar maddelere, toprak boyar maddeler ya da mineral boyar maddeler adı verilmektedir. Minerallerden elde edilen boyar maddelerden krom sarısı, doğal zencefre yeşili, ultramarin vs. pigment boyar maddeleri olarak elyafa karşı bir afinite göstermediklerinden ancak bir bağlayıcı madde yardımı ve baskı yolu ile elyafa fiske edilebiliyorlardı. Boyama amacıyla krom sarısı ve Berlin mavisi gibi mineral boyar maddeler kimyasal bir reaksiyonla elyaf üzerinde de oluşturuluyordu.

Bugün bile kahve, zeytin yeşili ve haki renk boyamalar eldesi için tekstil malzemesi krom ve demir tuzları ile emprenge edilir, buharlanır ve kalevi banyoda metal oksitleri elyaf üzerine çöktürülür. Renk tonu ise kullanılan metal tuzlarının karışım oranına bağlıdır. Çadırılık bezler, tenteneler ve brandalıkların boyanması için elverişli olabilir [1].

Bitkisel boyar maddeler

Bitkisel boyar maddeler, doğada bulunan bitkilerin birtakım işlemler sonucu renk verme özelliğine sahip oldukları bilinmektedir. Bazı bitkilerin bütün aksamı boyama için kullanılırken bazı bitkilerin belirli organları (çiçeği, yaprağı, tohumları, kabuğu, kökü) kullanılır.

Çiçekler, en olgun ve büyük duruma geldikleri zaman; tohumlar, olgunlaştıktan sonra; yapraklar, bitki çiçek açmaya başladığı zaman; kabuklar, bitki yapraklarını döktükten sonraki dönemde kullanılır.

Bitkisel boyar maddeler, gerek sayılarının çokluğu gerekse renklerinin çeşitliliği ile doğal boyamacılığın vazgeçilmez bir parçasıdır.

Bitkisel doğal boyar maddelerle yapılacak olan boyama, bitkinin elde edilmesi, toplanması, kurutulması ve boyaya hazırlanması gibi aşamalardan geçtikten sonra boyarmadde işleme hazır hale gelmektedir. Çizelge 2.1 ‘de bazı bitkilerin boyamada kullanılan kısımları verilmiştir [1].

Çizelge 2.1. Bazı bitkilerin boyamada kullanılan kısımları [1]

ADI	KULLANILAN KISIMLAR
Aslan pençesi	Yaprakları
Böğürtlən	Meyveleri
Ayva	Yaprakları
Bamya	Çiçekleri
Cehri	Meyveleri
Ceviz	Yaprakları
Elma	Yaprakları
Kekik	Tamamı
Kökboya	Toprakaltı sürgünleri
Labada	Tohumları
Meryem otu	Kökleri
Meyan kökü	Kökleri
Nane	Tamamı
Nar	Dış kabuğu
Papatya	Tamamı
Sarımsak	Yumru kabuğu
Sumak	Tamamı
Yoğurt otu	Üst aksamı

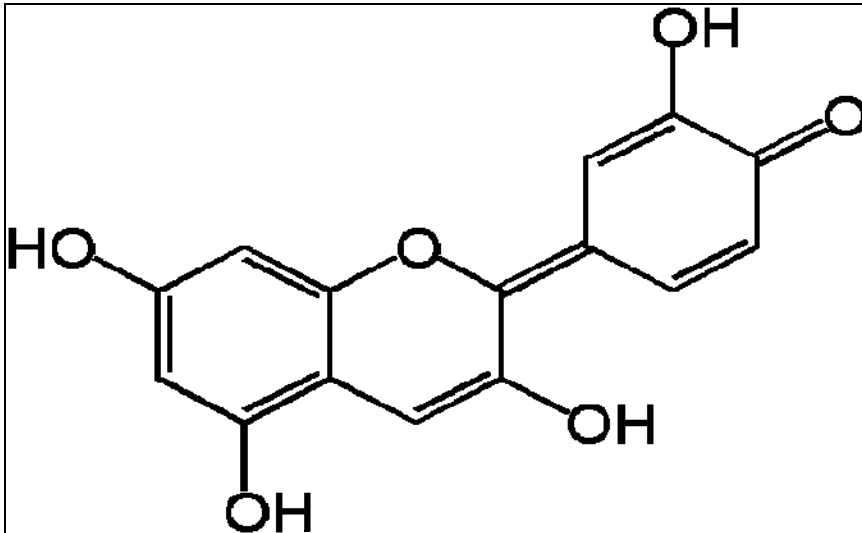
Böğürtlən (Rubus sp.)

Böğürtlənler, Rosaceae familyasının Rubus cinsine mensupturlar. Gülgiller familyasının 100 kadar cinsi ve dünyanın dört bir yanına yayılmış 2000'den fazla türü vardır. Ayrıca familyanın birkaç alt familyası vardır. Yurdumuzun hemen hemen her tarafında, kırsal alanlarda, yol kenarlarında, tarlaların kenarında çit bitkisi olarak rastlamak mümkündür.

Böğürtlenler çoğunlukla dikenli, sarılıcı veya yerde sürünen çalılar halindedir. Yapraklar kışın dökülürken belirli bir çiçeklenme zamanı yoktur. Mayıs ayından kış başlangıcına kadar çiçeklenir, bitkide çiçeği ve olgun meyveyi birlikte görmek mümkündür. Meyveler önce yeşil sonra kırmızı ve olgunlaştığında morumsu-siyah renklidir. Yaprak tanelerinde organik asitler, flavan ve az miktarda C vitamini bulunur. Olgun meyvenin özsuğu değerli meyve asitleri, mineralleri ve vitaminler içerir.

Gelişmelerini tamamlamış genç yapraklar, ilkbahar sonunda toplanıp, gölgelik bir yerde tutulur. Meyve suyu, meyveler olgunlaşıp etkin maddelerinin doruğa ulaştığında hazırlanır ve taze iken tüketilir. Boyama açısından böğürtlenin genç dalları boyama amacıyla kullanılır. Şap mordanlı yünle sarı, krom mordanlı yünle haki renk verir. Kaynatmanın sonucunda yün banyosuna yünün kilosu başına 30 gr. saçıkıbrıs eklenerek yünler yeniden kaynatılırsa gri renk alır. Önceden saçıkıbrısla mordanlanmış yünler siyaha yakın gri renkler verir. Böğürtlen meyveleri yeşilimsi siyah, kahverengi boya verir [3].

Böğürtlen suda çözüne hafif karakteristik kokulu siyanidin boyası verir. Şekil 2.1 'de genel yapısı gösterilmiştir [4].



Şekil 2.1. Siyanidin'in kimyasal yapısı

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 süper kritik 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.

Süper kritik akışkan ekstraksiyonu (SAE), bir karışımdan çözünebilir bileşenleri ekstrakte etmek amacıyla, maddenin süper kritik 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. Süper kritik bir işlem, hammaddenin yapısına, çalışma koşullarına ve süper kritik çözücüye bağlı olarak yapılabilir [5].

Geleneksel ayırma yöntemleri ile karşılaştırıldığında devrim sayılabilecek olan SAE aslında çok yeni bir uygulama değildir. Süper kritik olayı ilk olarak 1822 yılında Baron Gagniard de la Tour tarafından tanımlanmıştır. 1879 yılında Hannay ve Hogarth süper kritik akışkanların çözücü gücüne sahip olduklarını kanıtlamışlardır [8]. 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 çözündüğü, basınç ortadan kalkınca ise çöktüğü gözlenmiştir. Yüzyıldan daha önce başlayan bu çalışmalar 1970'lerde endüstriyel uygulamalara aktarılabilmektedir.

2.2. Boyar Maddelerin Elde Edilmesi

2.2.1. 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 çözünebilen 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.

2.2.2. Distilasyon yöntemi

Boyar madde boyayı taşıyan bitki kısımlarından, genellikle distilasyon 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 suyu 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.

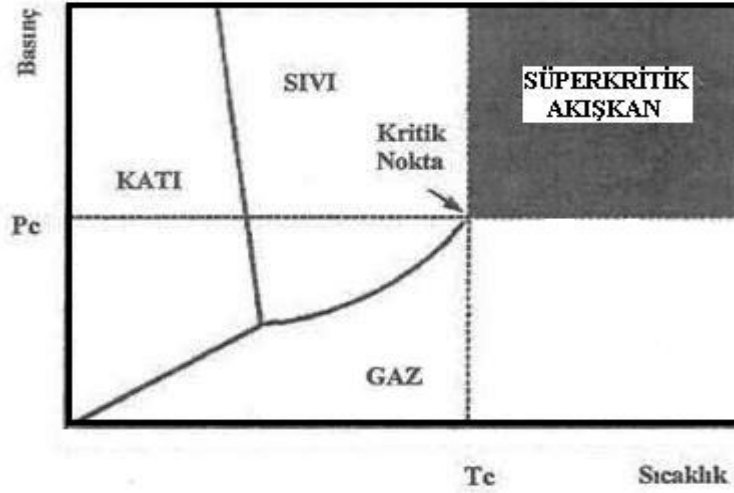
Doğrudan doğruya su buharı distilasyonu

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.

2.2.3. Süper kritik akışkan ekstraksiyonu

Süper kritik 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 “süper kritik akışkan” olarak tanımlanır. Şekil 2.2’de görüldüğü gibi süper kritik akışkan, sahip olduğu yoğunluk, viskozite ve difüzyon katsayısı gibi fiziksel özellikler açısından gaz ve sıvı özellikleri arasında yer alır [7].



Şekil 2.2. Saf bir maddenin faz diyagramı [7]

Süper kritik 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 süper kritik akışkanların ekstraksiyon ve ayırma teknikleri için uygun olmasını sağlar [2].

Süper kritik 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 süper kritik akışkan ekstraksiyonu (SAE) uygulanmaya başlanmıştır ve baharatlar ve diğer bitkilerden aktif bileşenlerin ayrılması için yaygın olarak çalışılmaktadır. Bu günlerde SAE'ü birçok alanda kullanımı kabul edilen bir ekstraksiyon tekniği olmuştur. Baharat ya da daha genel ifade ile bitki maddelerinden aktif doğal ürünlerin SAE'ü oldukça önemli uygulama alanlarından biri olmuştur [7].

Hemen hemen her çözücü süper kritik akışkan olarak bu uygulamalarda kullanılabilir. Çizelge 2.2'de görüldüğü gibi T_c ve P_c değerleri açısından çevre

koşullarına en yakın değerlere sahip olan CO₂ , 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, 8, 9].

Çizelge 2.2. Çözücü olarak kullanılan bazı süper kritik akışkanların kritik özellikleri [2]

Çözücü	Kritik Sıcaklık $T_c(^{\circ}\text{C})$	Kritik Basınç $P_c(\text{atm})$	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
Karbon dioksit	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

CO₂ çözücüsü (özellikleri ve uygulama alanları)

Çözücü olarak kullanılan karbon dioksitin tipik özellikleri Çizelge 2.3’de verilmektedir. CO₂ düşük molekül kütleli hidrokarbonlar ve oksijenli organik bileşikleri ile tamamen çözünmekte ve bundan dolayı birçok organik için iyi çözücüdür.

CO₂'nin sudaki çözünürlüğü düşük olduğundan, sulu çözeltilerden organik bileşiklerin ekstraksiyonu için CO₂ çözücü olarak kullanılmaktadır.

CO₂ hemen hemen her organik ekstrakt ile karşılaştırılacak kadar yüksek uçuculuğa sahip olduğundan dolayı ekstrakt çözeltilisinden ürünün yeniden kazanılması, CO₂'nin kolayca ayrılması mümkün olmaktadır [10].

Çizelge 2.3. CO₂'nin çözücü özellikleri [10, 11]

Faz Dengesi	• Birçok organik bileşik için iyi bir çözücüdür, • Sudaki çözünürlüğü düşüktür, • Organik ekstraktlar ile karşılaştırılacak kadar yüksek uçuculuğa sahiptir.
Taşıma Özellikleri	• Viskozitesi düşüktür, • Difüzyon katsayısı yüksektir.
Termodinamik Özellikler	• Kritik noktası kolay ulaşılabilir bir değerdir (73,8 bar ve 304,2 K), • Buharlaşma entalpisi düşüktür.
Güvenilirlik	• Zehirli değildir, • Yanıcı değildir, • Çevre kirliliği açısından herhangi bir problem oluşturmaz, • Korozyon özellik göstermez.
Ekonomi	• Ucuzdur, • Kolay bulunabilir.

Sıvı CO₂ (apolar çözücü)

İlk ekstraksiyon deneyleri sıvı CO₂ kullanılarak yapılmıştır. Kritik altı sıvı CO₂ , -55 °C ile +31°C değerleri arasındaki sıcaklık ve 5 bar ile 74 bar değerleri arasındaki basınç değerlerini kapsamaktadır. Sıvı fazda bulunan CO₂ sabit basınç altında tutulduğunda alışılmış sıvı gibi kullanılır. Bu sıcaklığın yükseltilmesi ile kaynama noktasına ulaşılır ve sonunda buharlaşır. Sıvı CO₂ , 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 CO₂'de çözünür. Sıvı CO₂, polaritesi heksanla pentan arasında değişen apolar bir çözücüdür. Sıvı CO₂'nin çözücü gücü olağan sıvı çözücülerinden daha yüksektir. Bu alışılmış sıvı çözücüler için sıcaklığın yükseltilmesi genelde çözücü gücünün yükselmesine neden olur. Bu kural CO₂ için daima geçerli olmamakla birlikte, yüksek sıcaklıklarda basınç yükselebileceğinden sıvı faza ulaşmış olur [12, 13].

Ayrımsal ekstraksiyon

Ekstraksiyonun değişen koşullarda gerçekleştirilmesi halinde en fazla çözünürlüğe sahip bileşenden başlamak üzere, bileşenlerin çözünürlüklerine göre sırasıyla maddeden çözündürülüp ayrılmasıdır. Buna göre ayrımsal ekstraksiyon, kullanılan CO₂'in çözücü gücünün kademeli olarak arttırılması 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 [12, 13].

SAE tekniğinin başlıca avantajları

Süper kritik akışkan ekstraksiyonu (SAE) farklı özelliklere sahip olmasından dolayı, geleneksel çözücü ekstraksiyon yöntemlerine alternatif olarak kabul edilmiştir. Temel avantajlarından bazıları şunlardır:

1. Süper kritik 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. Süper kritik akışkanların bu çözücü gücü, bitki maddeleri gibi kompleks numunelerin ekstraksiyonu için özellikle uygundur.
4. Süper kritik CO_2 içerisinde çözünen madde, basıncın azaltılmasıyla kolayca ayrılabilir. Bundan dolayı, SAE genelde zaman kaybına neden olan ve uçucu bileşenlerin kaybedilmesi sonucunu doğuran diğer proseslerden 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 CO₂) 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 [7].

Akışkan maddeler ve yardımcı çözücüler

Çalışılan bütün gazlar ve sıvılarda, CO₂, 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. Süper kritik CO₂ ; alkoller, esterler, aldehytler ve ketonlar gibi bazı orta polarlıktaki bileşenlerin ekstraksiyonu için iyi bir çözücü özelliği göstermezken (fazla CO₂ kullanımı ile mümkün), hidrokarbonlar gibi apolar bileşenlerin ekstraksiyonu için iyi çözücü özelliklerine sahiptir [7].

Süper kritik akışkan maddesi olan suyun genelde reaksiyon sistemlerinde kullanıldığı belirtilmiştir. Kızgın buhar (basınç altında ve 100 °C yukarısında fakat $T_c=374,2$ K’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 ortamdan oksijen

uzaklaştırılmazsa, yüksek sıcaklıklarda su korozyona yol açabilmekte ve ekstraksiyon kabına zarar verebilmektedir [7].

İstenen polarlıkta CO₂-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 [7].

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 (CO₂ 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 süper kritik ekstraksiyonunda iyi bir seçim olabilmektedir. Birçok araştırmada, bitkilerden değişik organik bileşiklerin ekstraksiyonunda yardımcı çözücü olarak etanolün kullanıldığına rastlanmıştır [8].

Numune hazırlama

Doğal ürünlerin süper kritik 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 tıkama gibi mekanik zorluklara neden olmaktadır. Bu problemin ortadan kaldırılmasındaki etkin bir yol susuz Na₂SO₄ ile numuneyi karıştırmaktır. Susuz Na₂SO₄ kullanımı, ekstraksiyonun verimini arttırmaktadır. Na₂SO₄'ün sağladığı bazı olumlu etkiler; süper kritik akışkan ve numune arasındaki teması daha iyi sağlaması, ölü hacim etkilerini azaltması, etkili bir biçimde nemi tutması olarak sayılabilir. Su, süper kritik CO₂ 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 [7].

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 süper kritik 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 [7].

Süper kritik akışkan ekstraksiyonu uygulama alanları

- *Baharatlar, Aromatikler (Oleoresin, uçucu yağlar)*: Gül, nane, anason, karaman kimyonu, kereviz, tarçın, karanfil, mürver, rezene, sarımsak, soğan, kızıbiber (tatlı), beyaz biber, vanilya, kedi otu kökü, zencefil, kırmızı biber, hindistan cevizi, zerdeçal, hardal, biberiye, adaçayı, kekik, mercan köşk, fındık, fıstık, defne yaprağı, ıhlamur, lavanta, şerbetçi otu.....vs.
- *Tıbbi bitkiler(Aktif maddeler)*: Papatya çiçeği, okaliptüs, nane, maydanoz, kuşburnu, ginseng, krizantem, dağ tütünü, saman tohumu, civan perçemi yaprağı, sarı kantaron, eğer köküvs.
- *Meyveler (Uçucu yağlar)*: Çilek, kiraz, elma, limon, portakal, şeftali, armut.....vs.
- *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.
- *Katrardan 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 üretim
- *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 [14]

2.3. Antioksidan

2.3.1. Antioksidan nedir?

Vücudun ürettiği serbest radikallere (oksidanlara) karşı savunma mekanizması anlamında bir enzim sistemi vardır. İşte bu enzimlerin etkinliğini artıran maddelere antioksidan denir ve antioksidanlar vücut hücreleri tarafından üretildiği gibi, gıdalarla da alınan bir grup kimyasal maddedir. En iyi antioksidan kaynağı doğal besinlerdir. Antioksidan en çok sebze, meyve, kuru baklagil, soğan, sarımsak ve kuruyemişlerde bulunur. Çaydaki polifenoller, soya ve turuncgillerdeki flavonoidler, kakaodaki siyanidin, kanserden koruyucu etkisi olan ve antioksidan etkili maddelere örnektirler.

Besinlerdeki vitamin A, vitamin C, vitamin E, vitamin B₂, vitamin B₆ gibi vitaminler ve de folik asit, selenyum, çinko gibi mineraller antioksidan özelliklere sahiptirler. Örneğin; E vitamini ve beta-karoten hücre membranlarını korumada, C vitamini serbest radikallerin hücre içinden uzaklaştırılmasında rol oynamaktadır.

Bitkiler de güneşin zararlı etkilerinden korunmak için içlerindeki pigmentlerini (bitkiye renk veren kısmı) artırabildiği gibi antioksidan özellikleri pigment kısmında bulunmaktadır. Rengi ne kadar parlak ve koyu ise o bitki o kadar çok antioksidan materyal içermektedir. Araştırmalarda Arjantin ve Şili şaraplarında, Fransız ve İtalyan şaraplarına göre antioksidan gücün çok daha fazla olduğu saptanmıştır. Bunun nedeni ise çorak ve kurak yerlerde, asmaların, güneşin zararlı etkilerine karşı daha çok tepki geliştirmesidir. Oksitlenme, oksijen temasının önlenmesi, düşük sıcaklığın kullanımı, enzimlerin okside olmasının durdurulması, oksijen basıncının indirimi, uygun ambalajın kullanımı ve özel katkı maddeleri (antioksidan) kullanımı gibi çeşitli metotlar tarafından önlenabilir.

Antioksidanlar gıdalarda; onları dengelemek, oksitlenmeyi kontrol ederek ürün kalitesini artırmak, tatsızlık gelişimini engellemek ve önemli ölçüde terapik ajan olarak potansiyellerini ortaya çıkarmak için kullanılırlar. Gıdaların oksidasyonu sonucu, istenmeyen kahverengi renk, kötü koku, kötü tat (acılık), duysal kalitede ve vitamin miktarında azalmalar gibi sorunlar oluşur. Gıdalarda kullanılan antioksidanlara örnek olarak C vitamini (E300) ve E vitamini (E308) verilebilir.

Antioksidan aktivitesi birçok faktöre bağlıdır, örneğin lipid bileşikler, antioksidan konsantrasyonu, sıcaklık, oksijen basıncı ve diğer antioksidanla ve birçok ortak gıdadaki bileşikler örneğin protein ve suyun bulunmasıdır. İlk olarak antioksidanlar 2. dünya savaşında gıdaların korunması için kullanılmıştır. Bu ilk antioksidanlar doğal maddelerdir [15].

2.3.2. Doğal antioksidanlar

Doğal antioksidan kaynakları; baharatlar, şifalı bitkiler, çaylar, yağlar, tohumlar, tahıllar, kakao kabuğu, hububatlar, meyveler, sebzeler, enzimler, proteinlerdir. Araştırmacılar flavonoidler (quercetin, kaemferol, myricetin), kateşinler veya fenoller (carnosol, rosmanol, rosmaridiphenol) ve fenolik asit (carnosic asit, rosmarinic asit) gibi çeşitli kişisel antioksidanları kapsayan bitki özleri kadar iyi olan C vitamini tokoferoller ve karotenoidlerde yoğunlaşırlar. Askorbil palmitat doğal

antioksidan sayılır, çünkü vücutta askorbik ve palmitik asitlere hidrolize olur. Lamiaceae ailesinin şifalı bitkileri arasında en çok çalışılan biberiyedir ve özleri ilk pazarlanan doğal antioksidanlardandır. Aynı aileye ait olan keklikotu (oregano) lipit sistemlerinde kuvvetli antioksidan olarak birçok araştırma gruplarının ilgisini çekmiştir [15].

Gıdalarda herhangi bir antioksidan preparatını kullanmak için aranılan özellikler; etkin olmalı, birleşimi kolay olmalı, düşük konsantrasyonlarda etkin olmalı, rahatsız edici kokusu olmamalı, tat veya renk, sıcaklık dengesi, buharlaşmayan ve özelliklerini iyi taşımali ve çok pahalı olmamalıdır. İlaveten, muhaliflerinin bulunması ve pozitif etkileri (miktarı belli olmayan moleküllerin bulunmasında antioksidanın prooksidan olarak bulunabileceği) dikkatlice düşünülmelidir. Bir örnek olarak; klorofiller fotosentez oksidasyonu nedeniyle fenoliklerin antioksidan etkilerini etkileyebilir ve demir ile bakır gibi metal iyonlarının yer değişikliği tat oksidasyonu koşullarını icra edebilir. Sinerji, farklı fenolik antioksidanlar arasında ve fenolikler ile fenolik olmayanlar arasında bütün uygulama alanlarında düşünülmelidir. Çizelge 2.4’de doğal antioksidanlara bazı örnekler verilmiştir [15].

Çizelge 2.4. Bazı doğal antioksidanlar [15]

Kaynak Materyal	Örnek	Antioksidan
Sebze Yağları	Soya Yağı	Tokoferoller
Tropikal Yağlar	Hurma Yağı	Tokoferoller
Bitkisel Yağlar	Hurma Yağı	Karotenoitler
Şifalı Bitkiler ve Baharatlar	Biberiye ve Adaçayı	Kompleks fenolikler
Tahıllar	Buğday ve Karabuğday	Flavonoidler
Baklagiller	Soya	İzoflavonlar
Çekirdek yağları	Kanola ve Hardal	Fenolik asit&Fenilpropanoitler
Çaylar	Yeşil Çay	Kateşinler ve Polifenoller
Meyve Kabukları ve Çekirdekler	Üzüm Çekirdeği ve Kabuğu	Polifenoller ve Taninler

2.3.3. Fenolik maddeler

Fenolik maddeler doğal antioksidanların en önemli gruplarını oluştururlar. Bunlar bitkilerin tüm kısımlarında görülen polifenolik komponentlerdir. En yaygın bitkisel fenolik antioksidanlar flavonoitler, sinamik asit türevleri, kumarinler, tokoferoller ve fenolik asitlerdir. Bunların besinlerde bulunan ve kolaylıkla oksitlenebilen maddeleri oksidasyondan korudukları bilinmektedir.

Flavonoitler pek çok bitkide ve yiyecekte bulunan, bitkiye sarı, kırmızı ve mavi tonlarında renk veren pigmentlerin başlıca kaynağını oluşturan kuvvetli antioksidan özelliğe sahip polifenollerdir. Meyve kabuklarında yoğun miktarda bulunur. Flavonoidler çok sayıda meyveler, sebzeler ve içeceklerde (kırmızı şarap, üzüm suyu ve çay) bulunur.

1990 yılına kadar 5000'den fazla flavonoid alt grubu saptanmıştır. Flavonodiler içerdikleri C halkasındaki değişimlere göre altı ana alt gruba ayrılabilir.

Proantosiyanidin; çok özel bir bioflavonoidtir. Keşfedilen en kuvvetli doğal antioksidanlardan biridir. Fenolik bileşikler ve onların bazı türleri otooksidasyonun önlenmesinde çok etkilidirler [15].

2.3.4. Doğal antioksidanların kaynakları

Doğal antioksidanların ana kaynağı olarak bitki özleri ve baharatlar ortaya çıkar, ürün geliştiriciler sentetik antioksidanlara alternatif olarak bitki özlerini değerlendirdiler. Yine de; tohum yağları, fındık/ceviz yağı, tahıl hububat yağları, baklagiller, hayvani ürünler ve mikrobiyel kaynaklar doğal antioksidanların ana kaynaklarıdır. Buna rağmen anılan doğal ürünler antioksidanların saf kaynakları olarak nitelendirilemezler, ancak üreticiler bu kaynakları doğal antioksidanların elde edilmesi için kullanırlar [15].

mahsüllerini muhafaza etme kalitesini geliştirmek gibi diğer yararlı etkileri olabilir. Doğal antioksidanların gıdalardaki rolünün gelecek yıllarda artması bekleniyor [15].

2.3.5. Antioksidan aktivitesinin saptanmasına yönelik metotlar

Doğal ve sentetik antioksidanların aktivitesinin belirlenmesi amacı ile pek çok yöntemden yararlanılmaktadır. Bunlar arasında, yağlar ve yağlı maddeler için oksidasyona karşı stabilitenin saptanması kullanım alanı en geniş olanıdır.

Stabilite;bitkisel, hayvansal yağlarda ve yağlı ürünlerde, taze tat ve kokunun depolama ve kullanım süresince kalıcılığını koruma kapasitesidir. Doğal sistem üzerindeki stres, ortamda prooksidan ya da antioksidan maddelerin bulunup bulunmaması ve ambalajlama yöntemi, stabilite düzeyi ile doğrudan ilişkilidir. Hayvansal yağlarda doymamış yağ asidi içeriği düşüktür. Dolayısı ile, kararsız yapı oluşumu kendiliğinden ortaya çıkar. Gıda maddelerinin üretiminde hayvansal yağ

kullanımı sonucunda kararsızlık ürüne doğal olarak yansımaktadır. Bitkisel yağlarda ise durum farklıdır. Doymamış yağ asitleri miktarının yüksek olması nedeni ile oksidasyona karşı gösterilen direnç hayvansal yağlara oranla çok daha yüksektir. Ayrıca bitkisel yağların yapısında doğal olarak bulunabilen antioksidanlar nedeni ile daha kararlı yapı görülmektedir. Örneğin zeytinyağında doğal antioksidanlardan tokoferoller bulunması, dayanım süresine olumlu etki edebilmektedir [39].

Yapılan araştırmalar sonucunda stabilitenin belirlenmesi amacı ile pek çok test metodu geliştirilmiştir. Bunlardan bazıları,örneklerin, belirli bir sıcaklıkta oksijenli ya da oksijensiz ortamlarda bekletilmesi, uygun hesaplama yöntemlerinin kullanılması ya da son yıllarda geçerliliği gittikçe artma eğilimi gösteren termal analiz metotlarıdır.

Aktif oksijen metodu

Aktif oksijen metodu (AOM) kontrollu akış hızında hava kabarcıklarının, 100 °C 'deki yağ tüpleri içerisine nüfuz ettirilmesi şeklinde tanımlanabilir. Periyodik olarak üflenen havanın neden olduğu acılaşma ölçülür. Peroksit gelişimi ile ilk tipik ransit kokunun oluşumu arasında ilişki vardır. Yağdaki ransidite peroksit değeri 20 dolayında iken saptanabilmektedir. Bu değer hidrojene olmuş yağlar için 70' iken, bitkisel yağlarda örneğin pamuk yağı ve soya yağında 100 ' civarındadır. Saatler süren çalışmalar sonucunda peroksit değerinin bitiş noktası kaydedilir. Bu metod yaygın olarak bitkisel yağ ve hayvanlarda başlangıç stabilite değerinin antioksidan katılarak ya da katılmadan hesaplanmasında kullanılır. Ancak AOM değerleri arasındaki korelasyon yağların yada gıdaların normal depolama koşullarında tutulması sonucu tutarsızlık gösterebilmektedir.

Yapılan çalışmalara dayanarak uçucu antioksidantların (BHA,BHT) belirli bir sıcaklıkta test edildiği zaman, AOM ve otomatik ransimat metodu kullanılması önerilmektedir. Çünkü sürekli hava akışı ve havanın yağ içerisine girişi bu tip metotlarda uçucu potansiyeli olan anti ve prooksidant bileşenlerin distilasyonuna neden olabilmektedir [39].

Fırın stabilite metodu

Fırın stabilite metodu , sıklıkla '' Schaal fırın testi '' olarak tanımlanır. Yağlar ya da gıdalar temiz cam şişeler içerisinde 65°C fırın sıcaklığında tutulur. Örnekler belirli aralıklarla duyuşal olarak kontrol edilir.. Genellikle bu işlem günlerce sürer. Sonradan acılaşmanın başladığı nokta hesaplanır. Bitkisel ve hayvansal yağlarda bu anda peroksit testi de yapılabilir [39].

Çizelge 2.5’de Türk Standartlarına göre çeşitli yağlarda en çok bulunması gereken peroksit sayısı değerleri verilmiştir [42].

Çizelge 2.5. Peroksit sayısı değerleri

	En çok meg /kg
<u>Tereyağı</u>	10
<u>Zeytinyağı</u>	
Naturel	20
Rafine	10
Naturel+Rafine	12
<u>Diğer Bitkisel Yağlar</u>	10
<u>Margarinler</u>	9

Oksijen bomba testi

Oksijen bomba testi, örneklerin bomba şeklindeki bir alete yerleştirilmesinden sonra sabit miktarda oksijenin ayarlanarak, sabit sıcaklıkta deneyin devamını sağlamaktır. Oksijen basıncı monitörden izlenebilir. Oksijen alımı hızlandığı noktada basınçtaki düşüş belirlenir, örnek stabilitesi ile ilişkilendirilir. Bu metot antioksidanların uzun

sürelî etkilerinin patates cipsi gibi gıdalarda gözlenmesi gerektiğinde kullanılmaktadır [39].

Karbonil belirleme testi

Lipidlerin ekstraksiyonu ve karbonil bileşenlerin ölçümü hayvansal yağlarda ve bazı gıdalarda stabilite göstergesidir. Bağımsız olarak aldehitlerle reaksiyona girebilen bileşenleri içermektedir. Peroksin yanı sıra doymuş tek veya iki çifte bağlı aldehitlerin ölçümü, lipidlerin ve gıdaların, oksidasyona karşı eğilimini açıklamaktadır.

Malonaldehit miktarı tayini, lipid peroksidasyon ürünü olan, tiyobarbütirik asit reaksiyonu ile elde edilen tiyobarbütirik asit reaktif maddelerinin spektrofotometrik olarak belirlenmesi esasına dayanmaktadır .

Malonaldehitin, tiyobarbütirik asit reaksiyonu sonucunda karakteristik pembe renk elde edilmektedir. Malonaldehit ölçümü et ve balık gibi bazı sistemlerde gelişme göstererek acılaşma ve ransit koku oluşumuna neden olmaktadır. Malonaldehitin aynı zamanda, serbest amino grupları ile enzimatik olmayan esmerleşme reaksiyonlarına girmesi bu yöntemde hatalara neden olabilmektedir [39].

Ransimat yöntemi

Ransimat yöntemi, yağlarda stabilitenin belirlenmesi amacı ile kullanılmaktadır. Cihazın çalışma prensibi, iletkenlikteki değişimin belirlenmesi sonucunda elde edilen derecelerin, sıcaklığa karşı logaritma (raf ömrü sonu) grafiğinde gösterilerek yorumlanması esasına dayanmaktadır [39].

Diğer yöntemler

Hayvansal ve bitkisel yağlarda, oksijen ve reaksiyonu sonucu ağırlık artışının ölçülmesi stabilite belirlenmesinde kullanılan diğer bir yöntemdir. Oksijen ölçümüne yönelik manometrik teknikler vardır. Ayrıca absorplanan oksijen miktarının, peroksit değeri, çift bağ konjugasyonunu ve karbonil bileşenleri miktarı ile de ilişkisi vardır. Spektrofotometrik analiz sonucunda konjuge çift bağlar yapısında ve diğer doymamış yağ asitlerinin oksidasyonu sırasında oluşan değişimleri yansıtmaktadır.

Bitkisel ve hayvansal yağlar kimyasal yapıları gereği oksidasyona karşı dayanım gösterirler. Yağların oksidasyona karşı gösterdiği dayanım süresine ''oksidatif indüksiyon süresi (OIS)'' denir. Antioksidan etkisini belirlemek amacı kullanılmaktadır. Hızlandırılmış oksidasyon sonucunda ''Başlangıç noktası (onset)'' çoğunlukla belirlidir. OIS'deki artış antioksidan katkısı ve antioksidan etkisi ile ilişkilidir. Bu da bazen antioksidan gücü ya da indeksi koruma faktörü olarak adlandırılır [43-45].

Antioksidan gücünün tayini için basitleştirilen prosedüre göre karotenin renk kaybına dayanan metodu Marco tarafından geliştirilmiş, Miller tarafından açıklanmıştır. Antioksidanların sıvı emülsiyonlarındaki karoten renginin açılması, spektrometre tüplerinde oksidasyonun olduğu ortamda dalga boyu 470 nm' de kolometriik olarak ölçülmüştür. Son zamanlarda Taga ve arkadaşları karoten ağartma ölçümleri tanımlayarak, antioksidan gücünü saptamak amacı ile kullanmışlardır.

Castro-Martinez ve arkadaşları antioksidan aktivitesinin saptanmasında difüzyon metodundan yararlanmışlardır. Agar kapları kullanılarak oda sıcaklığında inkübasyon yapılmıştır. Antioksidan aktivitesinin yoğunluk ve karoten renginin kalıcılığı ile ilişkili olduğu anlaşılmıştır.

Son zamanlarda antioksidan aktivitesinin belirlenmesinde basit ve hızlı metodlar arasında yer alan oksijen elektrodu yöntemi ile de, harcanan oksijen miktarı otomatik olarak kayıt edilmektedir. Tüketime dayalı olarak dayanım ömrü hesaplanmaktadır.

Doğal antioksidanları tanımlamada kullanılan tiyosiyanat yöntemi ile ökaliptüs yaprakları ile yapılan çalışmada Osawa ve Namiki tarafından tanımlanmıştır. Linoleik asit, etanol karışımı 0.2 M fosfat tamponu ve antioksidan 40 °C’de inkube edilerek peroksit değeri FeCl₂ ve tiyosiyanatla reaksiyon sonrası absorbans değerine bağlı olarak hesaplanan peroksit değeri elde edilmiştir [46].

CUVELIER’in yapmış olduğu antioksidan gücünün saptanmasına yönelik çalışmada ,adaçayı yapraklarında bulunan fenolik antioksidanların yağ içerisine katılmasıyla bozunmayı geciktirdiği ortaya konmuştur [47].

Günümüzde termal analiz tekniklerindeki gelişmeler sonucu,hızlı sonuç verebilmesi, örnek hazırlama kolaylığı, kullanılacak örnek miktarının azlığı, sonuçların güvenilirliği ve bilgisayar uyumlu olması nedenleri ile bazı klasik kimyasal analizlere tercih edilir hale gelmiştir. Son yıllarda stabilitenin belirlenmesi amacı Termal Analiz cihazları yaygın olarak kullanılmaktadır.

Örneğin yağların indüksiyon sıcaklığı,ağırlık artışı ve 233 nm dalga boyunda UV absorbsiyonu ile orantılıdır. Absorbsiyon doymamış yağ asitlerinin yoğunluğu ile ilişkili olup peroksit değerinin ölçümü ile de paralellik göstermektedir. İndüksiyon sıcaklığının tespiti, UV absorbans değerinin ölçümüne göre daha duyarlı ve daha hızlıdır. Bu yöntem 40 dakika içerisinde sonuç verirken aktif oksijen metodu yöntemi ile yağda stabilite tayini 75 saat sürmektedir [39].

2.3.6. Türk gıda mevzuatında doğal antioksidanlar

Antioksidanlar: Yağların acılaşması ve renk değişikliği gibi oksidasyonun neden olduğu bozulmaları önleyerek, gıdaların raf ömürlerinin uzatılmasını sağlayan maddelerdir.

Doğal antioksidanlar

Askorbik asit ve tuzları (C vitamini)

Tokoferoller (Trimetil tokol: E vitamini)

Askorbil palmitat ce stearat

Glikoz oksidaz : unda kullanılır

Sülfidler : Kükürt dioksit ve tuzları olarak aşağıdaki maddeler kullanılabilir.

E 220 Kükürt dioksit

E 221 Sodyum sülfid

E 222 Sodyum hidrojen sülfid

E 223 Sodyum metabisülfid

E 224 Potasyum metabisülfid

E 226 Kalsiyum sülfid

E 227 Kalsiyum hidrojen sülfid

E 228 Potasyum hidrojen sülfid

Sülfidler (Sülfür dioksit, Sodyum sülfid, Sodyum bisülfid, Potasyum bisülfid and Potasyum metasülfid).

Gıdaların tazeliğini ve rengini korur, renk değişikliğini önler. Soğuk içeceklerde ve meyve suyu konsantrelerinde sıklıkla kullanılır. Ayrıca şaraplar, fırınlanmış gıdalar, dondurulmuş gıdalar, deniz ürünleri, reçeller, jöleler, kurutulmuş meyveler ve salatalarda bulunur.

Yapay antioksidanlar

BHA = Butillenmiş Hidroksi Anisol

BHT = Butillenmiş Hidroksi Toluen

Eritrobik asit ve sodyum eritrobat

Gallatlar (PG = Propil Gallat)

Tersiyer butilhidrokinon (TBHQ)

Nondihidroguairatik asit (NDGH – ülkemizde yasak)

Çizelge 2.6. Antioksidanlar [39]

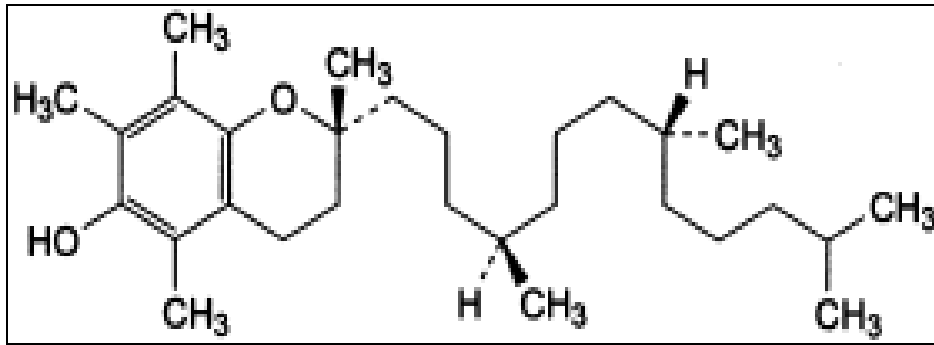
Numara	İsim	Yorum
E300	Askorbik asit	Antioksidan 'C vitamini'; sentetik sağlanabilir, doğal olarak sebze ve meyvelerde bulunur; et, unlu ürünler, dondurulmuş balık ürünlerinde kullanılır.
E301	Sodyum askorbat	Antioksidan. C vitamini'nin sodyum tuzu
E302	Kalsiyum askorbat	Antioksidan. C vitamini'nin kalsiyum tuzu, 'kalsiyum oksalat' taşlarının oluşumunu hızlandırabilir.
E303	Potasyum askorbat	Antioksidan. C vitamini'nin potasyum tuzu
E304*	Askorbil palmitat	Antioksidan. Askorbik asitin yağlı esteri
E306*, E307*, E308*, E309*	Tokoferoller	Antioksidan. 'E vitamini'; soya, buğday, pirinç, pamuk tohumu, mısır gibi birçok sebzenin hayvanların yağında bulunur; margarin ve salata soslarında kullanılır.

α - tokoferol (E Vitamini)

E vitamini içinde alfa, beta, gama ve delta tokoferolleri bulunur. Bunların içinden özellikle Alfa tokoferol önemli bir antioksidandır(Şekil 2.3). Özellikle buğday, mısır, darı, pirinç gibi tahıllarda çok bulunur. Bunun dışında ayçiçek yağı, mısırözü yağı, pamukyağı gibi yağlarda, ceviz, badem ve yerfıstığı gibi kuru yemişlerde ve yeşil sebzelerde bulunur. E vitamini aynı zamanda pişirmeye ve ısıya dayanıklıdır, böylece pişirilme esnasında tahrip olmazlar. E vitamini dışında farklı maddelerde bulunan tokoferoller ise rahatça tahrip olabilir. Fakat, yağda kızartma ve tahılların

öğütülmesi esnasında E vitaminleri de tahrip olur, ve çoğu bozunur. E vitamini, biyolojik bir antioksidan olup, atardamar hastalıklarının ve kanserin önlenmesi için gerekli olan bir antioksidandır.

E vitamini yağda çözünen vitaminlerdendir. Bu yüzden hücre zarında bol miktarda bulunur. E vitamininin etkilerini gösteren 8 tokoferol ve tokotrienol vardır. Oksijensiz ortamda 200°C'ye kadar dayanır. Organik asitlerden 100°C'ye kadar müteessir olmazlar. Alkaliler etki eder. Oksidasyonla biyolojik etkisini hızla kaybeder. Acılaşmış yağda E vitamini bulunmaz. Işık ve bilhassa ultraviyole (morötesi) ışınlar karşı dayanıksızdır. Onun için E vitamini ihtiva eden gıdalar güneşe maruz bırakılmamalıdır. E vitamini antioksidan olduğundan yağlara katılarak yağın dayanıklılığı artırılır. Şekil 2.3'de RRR alfa tokoferolün yapısı gösterilmiştir.



Şekil 2.3. RRR- α – tokoferol' ün kimyasal yapısı

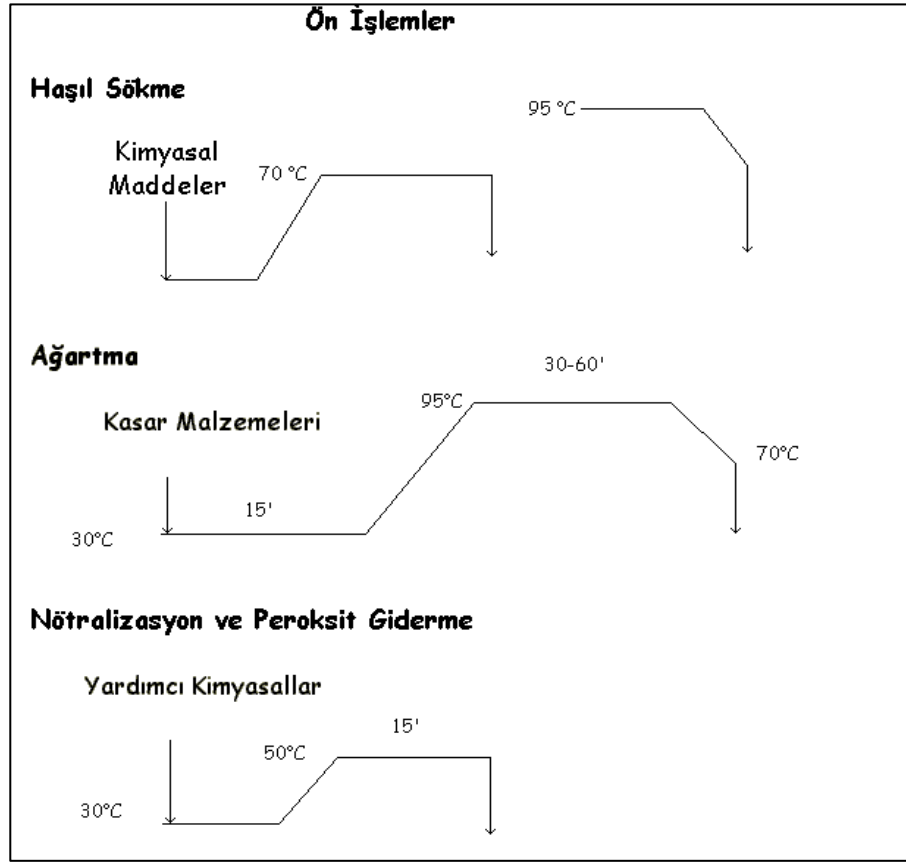
2.4. Reaktif Boyaların Uygulanması

2.4.1. Pamuk boyama

Örmeden gelen ham pamuklu kumaşların doğrudan boyanmaları zordur. Düzgün ve hatasız bir boyama yapmak için ön terbiyenin kumaşın her noktasında eşit ve düzenli bir şekilde ve yeteri kadar yapılması gerekir. Kumaşın boyanacağı rengin koyuluk derecesine göre ağartmanın miktarı belirlenir. Eğer koyu renk boyama yapılacaksa şeker kasar (yarım kasar) yapmak yeterli gelecektir. Bu amaçla önce haşıl sökme işlemi yapılır. Haşıl sökme işleminin ardından kasar işlemine geçilir. Ağartmadan sonra banyoda ve kumaş üzerinde kalan peroksitin giderilmesi işlemine geçilir. Aynı

zamanda nötralizasyon işlemi de yapılır. Nötralizasyon işlemi, boyamaya geçişte boyanın selülozla hemen kimyasal reaksiyona girmemesi için çok önemlidir. Ön işlemler sonunda hidrofilite, haşıl ve peroksit kontrollerinin mutlaka yapılması gerekmektedir.

Boyama ve baskıda, parlak renkler eldesi için yeterli bir beyazlık derecesi oluşturmak şarttır. Burada istenilen beyazlık, optik kasarda istenilenden daha az ve renk boyamalarda istenilen beyazdan daha fazladır. Bu amaçla şeker kasar yaparken, normal boyama (koyu renklerde) yapılmadan önce yapılan kasar işleminde kullanılan kostik ve peroksit miktarından daha fazlası kullanılır. Yapılan işlemler sonunda ebru bir renk elde edilir. Koyu boyanacak mamullerde ya hiç ağartma yapılmaz ya da hafif bir ağartma yapılır. Bu tür boyamalarda önemli olan bitlerin ölmesi, iyi ve düzgün hidrofilite ve kumaş temizliğinin sağlanmasıdır (Şekil 2.4.). Ancak orta veya açık renk bir boyama yapılacaksa ve rengin daha parlak-canlı olması isteniyorsa şeker kasar yapılır [16].



Şekil 2.4. Pamuk boyama ön işlemleri [16]

Peroksitin stabil olarak parçalanmasını sağlamak amacıyla peroksit stabilizatörü kullanmak gerekir. Aşağıda örnek olabilecek bir şeker kasar reçetesi basit olarak verilmiştir. Reçetede belirtilen yağ sökücü, gerekli ise kullanılır.

1. Bazık İşlem + Ağartma
2. Islatıcı 0,5 g/L
3. Yağ sökücü 1 g/L
4. İyon tutucu 0,5 g/L
5. Kostik (NaOH) 3 g/L
6. Peroksit (H₂O₂) 2 g/L
7. Peroksit stabilizatörü
8. 2. Peroksit giderme ve nötralizasyon
9. Haşıl sökme
10. Asit

11. Yumuşatma

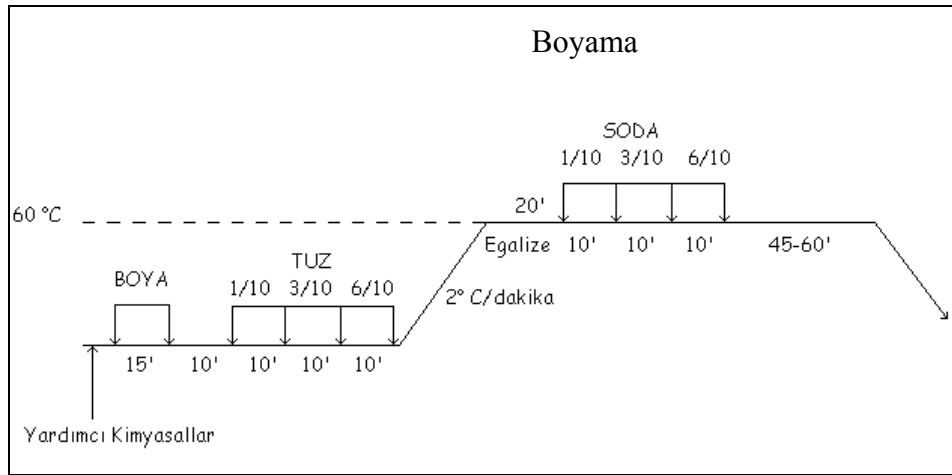
12. Yumuşatıcı

Yukarıda tanımlanan işlemler her pamuk boyama işleminde kesinlikle yapılan işlemlerdir. Ancak kumaş üzerinde belirgin bir şekilde yağ lekeleri varsa ve yağ sökümü işlemi yapılması gerekmektedir.

Hidrofilite, haşıl ve peroksit kontrolleri olumlu çıkan kumaş için boyama işlemine başlanabilir. Pamuğu boyamak için en çok kullanılan boyalar reaktif boyarmaddeler grubudur. Reaktif boyama işlemi boyarmadde moleküllerinin selüloz ile reaksiyona girmesi sonucu meydana gelen renklenmedir. Pamuk boyamada başka yöntemler de vardır ancak birçok olumsuz özelliklerinden dolayı pek kullanılmazlar ve reaktif boyama tercih edilir. Reaktif boyamada selüloz ve boyarmadde molekülleri arasında kimyasal reaksiyon oluşumunda tuz ve sodanın etkileri oldukça önemlidir. Tuz elektrolitik ortam sağlayarak boyanın elyafa olan ilgisini (süstantivite) artırır. Soda da elyafa birleşmeyi (reaktivite) sağlar. Ancak boyamada kullanılan boyarmaddelerin alkali stabilitesi, süstantivitesi, hassasiyeti ve klor stabilitesi birbirinden farklıdır. Bu nedenle tuz seçimi, tuz ve soda transferleri çok dikkatli yapılmalıdır.

Selülozun (OH^-) grupları su içine girdiği zaman kutup oluşturup vibrasyona (titreşim) neden olurlar. Aynı ortama tuz ilavesiyle (OH^-) iyonlarının çevresi kaplanıp pozitif yük oluşur. Boya ilavesiyle birlikte boyarmadde molekülleri gelip bu kısımdan selüloza bağlanır. Ancak elyafa ilgisi yüksek olan boyarmaddeler diğer boyarmaddelerden önce buralara bağlanır ve elyaf bu boyar madde ile doyar. Diğer boyarmaddeler ise selüloz ile reaksiyona giremez ve hidroliz olup boya banyosunda kalır. Bu durumu engellemenin yolu tuz kullanımı ve seçimini çok iyi yapmak ve renk yakalamak için kullanılan boya grubunu çok dikkatli belirlemekle olur. Bu nedenle tuz olarak NaCl yüksek elektrolitik ortam istendiğinde, Na_2SO_4 ise düşük elektrolitik ortam sağlanmak istendiğinde kullanılır. Bu seçim iyi yapılmazsa yüksek süstantiviteli boyarmadde elyafa aniden bağlanarak egalize boyamayı bozar. Bu nedenle boya miktarı çok az olan açık renk boyamalarda ve yüksek süstantiviteli

hassas boyarmadde içeren bütün tonların boyanmasında sülfat tercih edilir. Diğer tonlarda ve özellikle koyu renklerde boya çekimini artırmak için NaCl kullanılır. Ayrıca ilk verilen tuz partisi çok önemlidir. 1/10 oranında ve yavaş yavaş verilir (15 dakikada). Diğer partiler 3/10 ve kalan 6/10 oranlarında ilave edilir. Otomatik dozajlamalarda parabolik eğri kullanılır. Tuz ve soda ilavelerinin arasında geçen egalize süresi de son derece önemlidir. Homojen bir boyama olması için bu sürenin kısa olmaması gerekir. Tuz ilavelerinin bitiminden yaklaşık 35-40 dakika sonra sırasıyla ve 10'ar dakikada, 1/10 oranında, 3/10 oranında ve 6/10 oranında soda ilaveleri yapılır. Sodayın verilmesindeki amaç reaktiviteyi sağlamaktır. Yani pH:10.5-11 olacak ortamı oluşturmak ve boya moleküllerinin selüloza bağlanmasını sağlamaktır. Şekil 2.5’de pamuk boyama ile ilgili basit ve genel bir proses verilmiştir [17].



Şekil 2.5. Pamuk boyama prosesi

2.4.2. Polyesterin boyanması (Dispers boyama)

Polyester liflerinin oldukça temiz olması ve haşıl olarak suda çözünen haşıl kullanılması nedeniyle açık renk boyamalar haricinde ılıman bir yıkama ve ağartma yeterlidir. Beyaz ya da açık renk boyalı kumaşlar dışında kalan polyester kumaşlar için ağartma da gereksizdir. Diğer sentetik liflerde de olduğu gibi polyesterde de lif eldesi ve germe sırasında oluşan iç gerilimi yok etmek için termofiksaj işlemi yapılır.

Bu ön terbiyenin en önemli adımıdır. Polyesteri boyamak için dispers boyarmaddeler grubu kullanılır. Dispers boyama şu işlemlerden oluşur.

1. Ön İşlem ve termofikse
2. Boyama
3. Durulama
4. Redüktif Yıkama

Ön işlem ve termofikse

Boyamaya veya baskıya girmeden önce polyester elyafa bir ön işlem uygulanması gerekmektedir. Bu ön işlem, yıkama ve termofikse'dir. Yıkama işleminde, yağ, haşıl, v.b. gibi maddeler ve kumaşın üzerine çeşitli şekillerde bulaşmış kirler kumaş üzerinden uzaklaştırılır. Kumaşın üzerinde bulunan bütün yağlar baskıdan ve boyadan önce kumaşın üzerinden mutlaka uzaklaştırılmalıdır. Yağları uzaklaştırılmamış kumaşlara uygulanan ısıl işlemlerle, yağ tanecikleri elyafın içerisine geri dönüşümsüz olarak fikse edilir. Bu da baskı ve boya sonrasında istenmeyen görünümlere neden olur. Termofikse işlemi, kumaşın boyut stabilitesinin sağlanması ve sonraki ısıl ve ıslak işlemlerde korunması amacıyla yapılır. Termofikse işlemi görmemiş polyester kumaşı ıslak veya kuru ısıtıldığı zaman çeker. Islak ısıtmada çekme daha fazla olur.

Boyama

Polyester boyama mekanizması, mekanik olarak 1 mikronun altına öğütülmüş olan dispers boya taneciklerinin yüksek sıcaklıkta, suda moleküler çözünmesi ve aynı sıcaklıkta polyesterin sıvı özelliği gösteren amorf bölgesine emilmesi ile olur. Bu emilme solvent ekstraksiyonu şeklinde olur. Boyamaya 50 °C'de başlanır. Egalizatör malzeme kullanılması önemlidir. Aynı zamanda sıcaklık 80 °C'ye kadar normal ancak 80 °C'den sonra 1 °C/dakika hızla artırılmalıdır. İstenilen rengin koyuluğuna göre 40-60 dakika 130 °C'de bekletildikten sonra soğutmaya geçilir. Kırık oluşumunu engellemek amacıyla 70 °C'ye kadar soğutma 1 °C/dakika hızda yapılır. 70 °C'de banyo boşaltılır. Boşaltmadan sonra durulama ve redüktif yıkama yapılır.

Boya önce polyesterin yüzeyine yapışır, sonra çok yüksek viskoziteli bir sıvı gibi düşünebileceğimiz polyesterin içine yavaş bir şekilde nüfuz eder.

Boyama süresinin sonunda bile elyaf yüzeyindeki boya konsantrasyonu elyafın içindeki boya konsantrasyonunun üzerindedir. Hemen yüzeye yapışık duran "ölü boya" diye tabir edilen bu boyanın renk verimine katkısı çok azdır. Ölü boya, tekrar suya geçip haslığı bozmaya çok müsait bir konumdadır.

Polyesterin bir özelliği olan kapalı ve hidrofob yapısından dolayı inorganik maddeler yüzeyinden içeriye işleyemez. Bu özellikten faydalanarak polyesterin yüzeyindeki "ölü boya" elyafın içine nüfuz etmiş boyaya zarar vermeden uzaklaştırılabilir.

Bu işlem genellikle 70 °C'de 2 g/L kostik ve 2 g/L sodyum hidrosülfid ile yapılır. Kostik, sodyum hidrosülfidi stabilize etmek için kullanılır. Kostik yerine soda kullanılması veya 70 °C'nin üzerine çıkılması halinde sodyum hidrosülfid hızla bozunarak etkisini kaybeder.

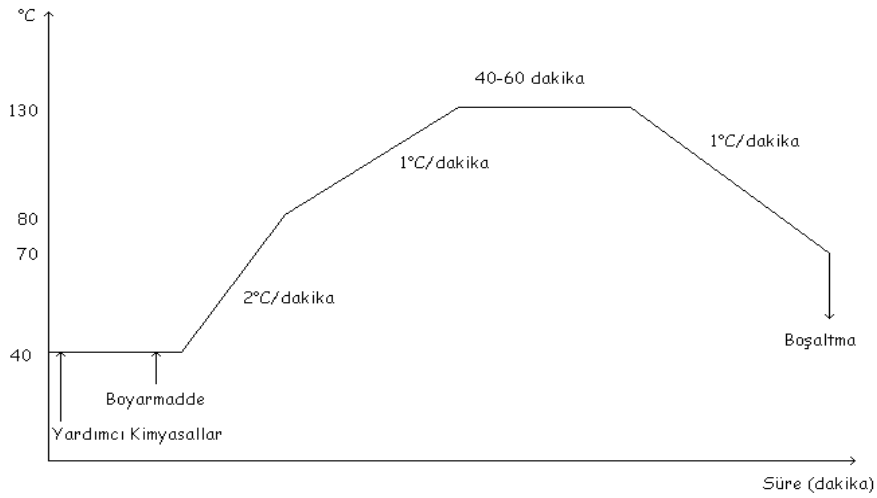
Redüksiyon banyosunun sıcaklığının kademeli olarak yükseltilmesi gerekmektedir. Redüktif yıkama banyosuna ilave edilecek çok yönlü yıkama maddeleri kullanarak da çok olumlu neticeler elde edilebilir. Ayrıca oligomerlerin kristalizasyonunun engellenmesi için boya sonrası mümkün olduğunca sıcak bir durulama yapılması doğrudur.

Polyester boyamalardan sonra yapılan redüktif yıkamalarda indirgen olarak en yaygın şekilde kullanılan kimyasallar, sodyum hidrosülfid, sodyum bisülfid, tioüredioksit ve glikoz türevleridir.

Yapılan çalışmalarda oligomer probleminin engellenmesi ve azaltılması için aşağıdaki adımlar önerilir;

1. Mümkün olduğunca sınırlı boyama süresi
2. Taşıyıcı ilave etmek
3. Yüksek dispergatör ilave etmek

4. Banyonun sıcak boşaltılması
 5. Boyama sonrasında yapılacak sıcak durulama
 6. Yoğun redüktif yıkama
 7. Boya makinelerini sık sık yıkamak oldukça faydalı olduğu belirlenmiştir.
- Şekil 2.6' da dispers boyama prosesi verilmiştir.



Şekil 2.6. Dispers boyama prosesi [16]

Isı fiksajı, sentetik liflerin elde edilmeleri ve diğer işlemler sırasında oluşan iç gerilimlerinin, kaynar su içinde çekme ve kalıcı kırık oluşumuna sebep olmaması için yapılan bir ısıl işlemdir. Yani bir ön terbiye işlemi olarak, sonraki işlemlerde oluşabilecek büzülmelere, kırıklara ve çekmelere karşı bir önlemdir. Isı fiksajı yapılan kumaş, daha sonraki işlemlerde kullanım sırasında çekmez, büzülmez ve örgü yapısında karışıklıklar oluşmaz. Kontrollü koşullarda uygulanan ısıl işlemler, elyafa, dolayısıyla kumaşa oluşabilecek boyutsal değişikliklere karşı direnç gösterme kabiliyeti kazandırılır. Termofiksaj işlemi boyamadan önce ya da boyamadan sonra yapılabilir [16].

3. LİTERATÜR ÇALIŞMALARI

Demirbaş ve arkadaşları (1991) çalışmalarında, taze olarak alınıp kesilmiş doğu kayın ağacı (*fagus orientalis*)nı aseton kullanımı ile süper kritik ve soksile ekstraksiyonlarında gerçekleştirmişlerdir. Soksile ekstraksiyonunda verim % 2, 54 iken, süperkritik aseton ekstraksiyonunda 240 °C sıcaklıkta 6,0-6,5 MPa basınç aralığında verim %95 tir. Deney çalışmaları sonucunda elde edilen üründen kimyasal ve kromatografik yöntemlerle ayrılan yağlı asitler birleştirilmiş gaz kromatografisi ve kütle spektrometresi ile analiz sonucunda tespit edilmiştir. Her iki ekstraksiyonda elde edilen en önemli yağlı asit linoleik asit olarak bulunmuştur [18].

Goto ve arkadaşları (1993) çalışmalarında, süper kritik karbon dioksit 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. Temel bileşenlerinin 1-mentol ve menton olduğunu bulunurken diğer bileşenlerinin içeriğinin %10'dan daha az olduğunu tespit etmişlerdir. Çıkış konsantrasyonu, diğer bir deyişle ekstraksiyon hızı, düşük sıcaklıklarda ve yüksek basınçlarda yüksektir. 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 çalışılmıştır. Öğütülmüş ve öğütülmemiş numunelerin ekstraksiyonu eğrilerini kıyaslamışlardır. Öğütme prosesinde bazı ekstrakte edilebilir bileşiklerin yapraklardan yok olduğunu ve bu durumun son ürün ile uyuşmazlığa 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 hesaplamıştır [19].

Simandi 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 karbon dioksit ile ekstrakte etmişlerdir. Ayrımsal ekstraksiyonu, uçucu yağca zengin sıvı ve atık ürünler içindeki ekstraktları ayırmak için ekstraksiyon basıncının kademeli arttırılması 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 ısı bozulmasından dolayı distile yağ sonuçları içinde α -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 [20].

Adaşoğlu ve arkadaşları (1994), süper kritik CO₂ 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 arttırılması ve partikül boyutunun 2500 µm'den 140 µm'ye düşürülmesiyle azaldığını bulmuşlardır. Bununla birlikte basınç ve CO₂ akış hızı için önemli etkilerin gözlenmediğini söylemişlerdir. Toplam bağıl verim üzerine süper kritik 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 [21].

Inahata ve arkadaşları (1996) tekrarlı ekstraksiyon, buharlaştırma, saflaştırma ve ayrıştırma prosedürleri ile biberiyeden kokusuz ve güvenilir antioksidan üretiminin patentini aldılar. Daha güncel olarak biberiye ve adaçayı ekstrelerinin üretiminde diğer bir teknik, süper kritik karbon dioksit ekstraksiyonu kullanıldı. Biberiyenin antioksidan özellikleri yeterince belgelendirilmiştir. Biberiyenin hem lipit antioksidanı hem de metal şelatörü olduğu düşünüldüğü gibi, ayrıca süper oksit radikallerini yakaladıkları da bulunmuştur. Biberiye ekstrelerinin gıdalarda kullanımı çeşitli sonuçlar doğurmuştur ve bu sonuçlar kullanılan test modeline bağlıdır. Antioksidatif bileşiklerin ekstraksiyonunda çeşitli farklı çözücüler kullanılmıştır [22].

Roy ve arkadaşları (1996), nane yapraklarından uçucu yağları yarı-sürekli bir akış ekstraktöründe süper kritik CO₂ ile ekstrakte etmişlerdir. Ekstrakte edilen maddenin maksimum verimini kuru kütle temeli alınarak yaklaşık %3,5 (kütle/kütle) olarak bulmuşlardır. Ekstraksiyon verimi üzerine CO₂ akış hızı ve basıncın etkilerini (4,1-9,8)x10⁻⁵ kg/s akış hızı aralığında ve 10-30 MPa basınç aralığında incelemişlerdir. Uçucu yağların ısısal bozunmasından dolayı, 313 K yukarıdaki sıcaklıkları kullanmamışlardır. 313 K (40 °C) sıcaklık ve 10 MPa basınç değerlerinde çözücü akış hızının artması ile ekstraksiyon hızının arttığını söylemişlerdir. Daha sonra 6,3x10⁻⁵ kg/s akış hızı ve 313 K (40 °C) sıcaklık değerlerinde uçucu yağların ekstraksiyon verimi üzerine basıncın etkilerini incelemişlerdir. Uçucu yağların ekstraksiyon veriminin hemen hemen basınçtan bağımsız olduğunu belirtmişlerdir. Bu durumun bileşenlerin çözünürlüğe etkisi nedeniyle olabileceğini söylemişlerdir [23].

Özer ve arkadaşları (1996) yarı-sürekli bir sistemde süper kritik CO₂ çözücüsü kullanılarak değişik çalışma şartlarında (sıcaklık, basınç ve ekstraksiyon zamanı) Türk nane bitkisi yapraklarından nane yağını ekstrakte etmişlerdir. Bu çalışmada, nane yağı ekstraktlarının verimi ve çalışma şartlarının etkilerini göstermişler ve

süperkritik CO₂ 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 [24].

Reverchon ve arkadaşları (1996) gül konkriti işlemi için süper kritik CO₂ 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 CO₂ 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 kademede gerçekleşmiş 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. Süper kritik 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 [25].

Reverchon ve arkadaşları (1996) çalışmalarında, gül ve tuberoze konkritlerinin ayırımını süper kritik CO₂ 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 temelin, kütle denkliklerinin integrasyonunu sayısal yöntemler içinde yapmak olduğunu belirtmişlerdir. Gül ve tuberoze konkritlerini 80 bar basınç ve 40 °C sıcaklıkta süper kritik karbon dioksit 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 konkriti ekstraksiyonu için CO₂ akış hızlarının 0,55, 1,08 ve 1,50 kg/saat, tuberoze ekstraksiyonu için ise 0,80, 1,20 ve 1,60 kg/saat olduğunu belirtmişlerdir [26].

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 süper kritik karbon dioksit ile nane yapraklarından kutikuler vakslar ve uçucu yağların ekstraksiyonu için deneysel verileri analiz etmişlerdir. Bu bileşenlerin ekstraksiyon davranışını süper kritik CO₂ ile yarı-sürekli bir akış ekstraktöründe ölçmüşlerdir. Uçucu yağların ekstrakte edilen konsantrasyonu çözünürlük değerinden %5 daha az iken, kutikuler vakslarının çözünürlük değerine yakın olduğunu belirtmişlerdir. Hesaplanan adsorpsiyon denge sabitlerini, K, kutikuler vakslar 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

vakslar için çözünürlüğe daha yakın iken, uçucu yağlar için çözünürlükten daha küçük olduğunu belirtmişlerdir [27].

Simandi 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, CO₂ ekstraksiyonunu bilinen buhar distilasyonu ve hekzan ile yapılan soksile ekstraksiyonu ile karşılaştırmışlardır. Türkiye'den alınan kekikotu yapraklarının ekstraksiyonunu, CO₂ 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 [28].

Enzo ve arkadaşları (2000) süper kritik CO₂ kullanarak domates kabuk ve sebze etinden tanımlanan bazı etkili parametrelerle β -karoten ve likopen izolasyonunu gerçekleştirmişlerdir. Ekstraksiyon deneyleri; 2500-4000 psi arasında değişen basınçlarda, 40-80 °C arasında değişen sıcaklıklarda yürütülmüştür. Ekstrakte edilen ürünlerde 4000 psi basınçta ve 80 °C sıcaklıkta %65 likopen ve %35 β -karoten bulunmuştur. Likopen ve β -karoten verimleri hekzan ya da kloroform varlığında HPLC analizi ile incelenmiştir. Süperkritik sıvılara bağlı olan yöntem parametrelerinde likopen ve β -karoten farklı çözünürlük göstermişlerdir. Kloroform varlığında likopen verimleri daha iyi olduğu bulunmuştur. Hekzanda likopen verimi 2,35 iken kloroformda 14,92, β -karoten verimi ise hekzanda da 0,31 iken kloroformda 1,94 bulunmuştur. En etkili parametrelerin seçimi ile birlikte üründe % 87 likopen % 13 β -karoten saptanmıştır [29].

Akgün ve arkadaşları (2000) süper kritik CO₂ 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 CO₂ 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 CO₂ 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 temeline dayanarak difüzyon sabitini $D_e=1,2 \times 10^{-11}$ m²/s olarak hesaplamışlardır [30].

Küçük ve arkadaşları (2000) sığırkuyruğu ve ay çiçeği sapları metanol, etanol ve aseton gibi organik çözücüler yardımı ile ve %10'luk NaOH katalizörlü yada katalizörsüz verbascum için; 533 K ve 573 K sıcaklığında, ay çiçeği için 523 K ve 563 K sıcaklığında otoklavda sıvı ürünlere dönüştürülmüştür. Sıvı ürünler sıvı-sıvı ekstraksiyonu (benzen ve dietileter) ile ekstrakte edilmiştir. Süperkritik metanol, etanol ve aseton dönüşümlerinden verbascum için 573 K sırasıyla %44,4, %43,3, %60,5 ve ay çiçeği için 563 K %40,0 , %45,6, %47,8 bulunmuştur. Katalizörlü metanol ve etanol ile birlikte çalışılanlarda verbascum için 533 K verim %52,4 ve %44,8 ve ay çiçeği için 563 K verim %58,5 ve %54,2 bulunmuştur. Katalizörlü verimin daha yüksek olduğu gösterilmiştir [31].

Simon ve arkadaşları (2000) yenir yağların oksidasyonunun indüksiyon sürelerini diferansiyel taramalı kalorimetre incelemişlerdir. Ay çiçeği ve kolza çekirdeği

izotermal olmayan şartlar altında ve oksidografik izotermal şartlarda değişik sıcaklıklarda diferansiyel taramalı kalorimetre ile çalışmışlardır. İndüksiyon süresinin sıcaklığa bağlılığı Arrhenius denkleminde tanımlanan parametrelerle elde edilmiştir. İzotermal olmayanın diferansiyel taramalı kalorimetrenin ölçümlerinden parametrelerinin değerlendirmesi için yeni bir metot, ısıtma hızında oksidasyon piklerinin sıcaklığa bağlılığı gösterilmiştir. Oksidasyon yöntemi oksijen difüzyonun etkileri, ısı transferi, ekzotermik reaksiyonun değerlendirmesi kesin olarak kolay anlaşılmayan modellerde kullanılabilir. Sonuçlar oksidografik ölçümleri ile birlikte karşılaştırılmış diferansiyel taramalı kalorimetre ile elde edilmiştir. İki metotta aynı örneklerle oksijen difüzyonu hesaplandığı metinde yapılan değişiklikler arasında sonuçlar tespit edilmiştir [32].

Tonthubthimthong ve arkadaşları (2001) çalışmalarında, CO₂ süper kritik akışkan ekstraksiyonu (SAE) kullanarak neem tohumlarından nimbin ekstraksiyonun 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 CO₂ akış hızlarında gerçekleştirmişlerdir. Optimum ekstraksiyon şartları 2 g neem örneği için 23 MPa basıncında, 308 K sıcaklığında ve 1,24 mL/dakika CO₂ 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 CO₂ 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 süper kritik 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 [33].

Diaz-Maroto ve arkadaşları (2002) çalışmalarında, süper kritik akışkan ekstraksiyonunu (SAE) ve eşzamanlı distilasyon-ekstraksiyonunu (SDE), üç farklı bitkiden (defne, fesleğen ve nane) uçucu yağların ekstraksiyonu için kullanmışlardır.

Uçucu yağların süper kritik akışkan ekstraksiyonunun ilk basamağında, vakslar 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, CO₂ 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) CO₂ 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’unda yüksek miktarda terpen hidrokarbon ekstraktları mevcuttur. SAE ile elde edilen ekstraktlar karakteristik niteliklerini SDE ile elde edilen ekstraktlardan daha fazla korumuşlardır [34].

Ergen A. (2003) lavanta ve gül uçucu yağlarının süper kritik CO₂ ekstraksiyonu için uygun sıcaklık, basınç ve CO₂ 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 [35].

Skerget M. (2003) ve arkadaşları yaptıkları çalışmada, süper kritik CO₂ 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 incelemiştir. 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 2×10^7 ile 11×10^7 m²/s aralığında bulunmuştur. Uygulanan işlem koşullarında kütle transfer katsayısının karbondioksit yoğunluğu ile doğru orantılı olarak değiştiği gözlenmiştir [36].

Pandjaitan ve arkadaşları (2004) süper kritik karbon dioksit ekstraksiyonu ile dondurulmuş ıspanaktan karoten elde edilmiştir. Deney çalışmaları 30, 40 ve 50 MPa basınçta, sıcaklık 40, 55 ve 70°C ‘de ve etanol konsantrasyonu %0,7, %5, %15 olarak üç basamakta yürütülmüştür. Ekstratlarda β -karoten ve lutein içerdiği HPLC ile incelenmiştir. Optimum şartlarda incelenmek için yüzey modelleri kullanılmıştır. Son modellerden anlamsız sonuç verenler hariç bırakılmıştır. İçerdiği luteinin maksimum ekstraksiyon verimliliğini ($R^2=0,90$) belirleyen etanol konsantrasyonu ve basıncının en yüksek seviyeleri en önemli iki faktör olarak bulunmuştur [37].

Dunn (2001) soya fasulyesi yağının oksidatif kararlılığını diferansiyel taramalı kalorimetre ile analiz etmiştir. Biodizel, soya fasulyesi yağından türetilen alternatif bir dizel yakıt, doymuş uzun zincirli ve doymamış yağlı alkil ester asit karıştırılmıştır. Geniş oksidatif bozunmasının, viskozite, asit değeri, peroksit değeri ve güncel ASTM biodiesel yakıt esas noktasında diğer parametrelerle uzlaşabilir. Isıtma seansları, dakikada 5°C aralıklarla statik hava-atmosferin altında yürütülmüştür. 1000'den 5000 kPa’a basıncı artırmak önemli şekilde, sonuçları etkilememiştir ve 2000 kPa bu çalışmanın kalanı için seçilmiştir. DSC analizi sonunda düzenlenmemiş metil soyatta bulunan oksidatif indüksiyon sıcaklığı 108.4-127.2°C iken, t-bütillhidrokinon sentetik antioksidan ve α -tokoferol doğal antioksidan

katılmış metilsoyat numunelerinde oksidatif indüksiyon sıcaklığı 137.2-163.4°C'ye yükselmiştir. Bu sebeple DSC analizinin antioksidanların bozunma sıcaklığını tespit etmede önemli sonuçlar verdiği ortaya konmuştur [40].

4.MALZEME VE YÖNTEM

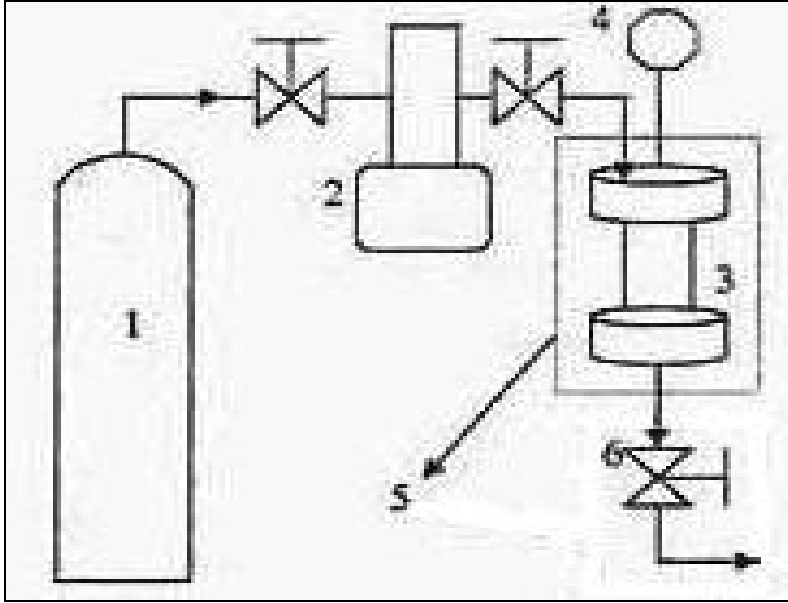
4.1. Malzeme

Süper kritik akışkan ekstraksiyonu yöntemi ile boyar madde elde etmek için, hammadde olarak dondurulmuş böğürtlen kullanılmıştır. Deneylerde 50 gram dondurulmuş böğürtlen önce oda sıcaklığında 1 saat çözündürüldükten sonra ortalama 1mm. partikül büyüklüğünde olacak şekilde sisteme beslenmiştir. Deneylerde süper kritik akışkan olarak %99,9 saflıkta sıvı CO₂ kullanılmıştır. [8].

4.2. Deneysel Düzenek ve Yöntem

4.2.1. Süperkritik akışkan ekstraksiyonu

Bitkisel maddelerden süper kritik ekstraksiyon yöntemiyle boyar madde elde etmek için kurulan deneysel düzeneğin şematik gösterimi Şekil 4.1.'de verilmiştir. Süperkritik akışkan ekstraksiyon deneyleri, maksimum basıncı 517,1 bar ve maksimum CO₂ akış hızı 107 mL/dakika olan yüksek basınçlı bir pompa (ISCO, model 260D şırıngalı pompa), iç hacmi 188 cm³ 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. Süper kritik akışkan ekstraksiyonu sistemi

1.CO₂ silindiri 2. Şırınga pompası 3. Ekstraktör 4. Manometre 5. Isıtma sistemleri (Su Banyosu) 6. Çek vana

Süper kritik akışkan ekstraksiyonu deneylerinde, sıcaklık, ekstraksiyon süresi ve karbon dioksit akış hızı sabit tutulmuş; basınç parametresi değiştirilmiştir. Yaklaşık olarak 1mm boyutundaki partiküller ekstraktöre yerleştirilmiştir. 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 termostatl su banyosu içinde tutularak $35(\pm 0,1) ^\circ\text{C}$ sıcaklığa getirildikten sonra 30 dakika kadar beklenmiş ve homojen sıcaklık dağılımı sağlanmıştır. 35°C sabit sıcaklık seçilmesinin nedeni de, boyar madde ve diğer okside olabilecek fenolik antioksidanların bozunmasını önleyebilmektir [23, 36].

Deneysel düzende kullanılan CO₂ tüpünde, karbondioksit iki faz halinde bulunmaktadır. Üst fazı gaz, alt fazı ise sıvıdır. Sıvı karbondioksit alabilmek için CO₂ tüpü içerisine sifon yerleştirilmiştir. Pompa giriş vanası açılarak sıvı CO₂ şırıngalı pompa içerisine beslenmiştir. Sıvı CO₂ istenilen basınç değerine pompa vasıtasıyla getirilmiştir. Deney sırasında çalışılan basınç değerleri 75, 85 ve 90

bardır. Kritik basıncın üzerine çıkıldıktan sonra CO₂, 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 CO₂ akış hızı 1,0 mL/dakika olarak belirlenmiştir [35]. Deney süresi 150 dakikada sonlanacak şekilde ayarlanmıştır. Sürenin sabit tutulmasındaki amaç, boyarmadde örneklerinin okside olmaması ve bozunmamasıdır [15,41]. Sistem basıncının bir seperatör aracılığıyla 1-2 bar civarına düşürülmesi sonunda ekstraktör çıkışındaki iğne vanadan boyarmadde örnekleri alınarak deneyler tamamlanmıştır. Alınan örnekler Görünür Bölge spektrofotometresi ile analiz edilmiştir.

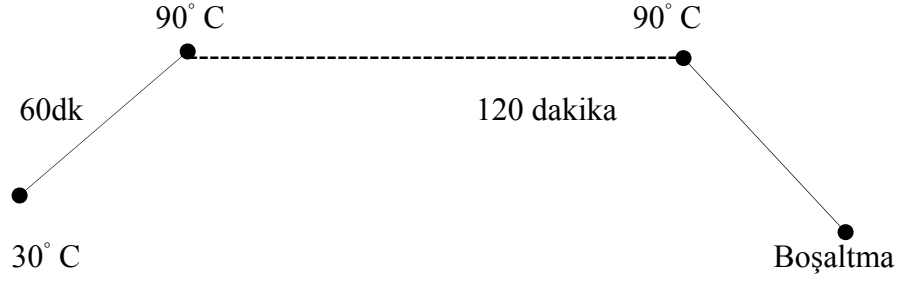
4.2.2. Soksile ekstraksiyonu

Dondurulmuş ve daha sonra oda sıcaklığında çözündürülmüş böğürtlen 5 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 bırakıldıktan sonra süzgeç kağıdı yardımıyla süzölmüş ve balondan ağzı kapatılabilen bir şişeye aktarılarak analizler için karanlık bir yerde korunmuştur. Bu işlemin sebebi hem süper kritik ekstratlarda hem de soksile ekstratında boyar madde ve diğer okside olabilecek maddelerin bozunmasını önlemektir.

4.2.3. Kumaş boyanması

Boyama işlemleri süperkritik CO₂ ekstraksiyonu işleminden elde edilen çözeltiyle yapılmıştır. Elde edilen çözeltiden 25 ml alınıp 1'er g önceden ısıtılmış %100 pamuklu örölmüş kumaşa (130 g/m²) ve %100 polyester kumaşa (114 g/m²) uygulanmıştır. Bu amaçla TERMAL marka boyama cihazı kullanılmıştır. Ağzı sıkıca kapatılan paslanmaz çelik tüpler ile boyama işlemi başlatılmıştır. Programın çalışma diyagramı Şekil 4.2'de verilmiştir.



Şekil 4.2. 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 reaktifliğe sahip tekstil boyamalarında sık rastlanan bir durum olmasına ve ortamda herhangi bir alkali bulunmamasına rağmen zorlayıcı şart olarak kullanılmıştır [38].

4.2.4. Fırın stabilite yöntemi

Fırın stabilite metodu , elde edilen ekstrakt temiz cam şişeler içerisinde 65°C fırın sıcaklığında tutulmuştur. Örnek, belirli aralıklarla duyuşal olarak kontrol edilmiştir.. Sonradan acılaşmanın başladığı an numuneye peroksit testi yapılmıştır [39].

4.2.5. Peroksit tayini

Süper kritik karbondioksit ekstraksiyonu ile yapılan böğürtlen özütünden 2 gr alınarak bir erlen içine tartılmıştır.Üzerine 30 mL (3:2) asetik asit-kloroform karışımı eklenmiştir.Karıştırıldıktan sonra 0,5 gr KI eklenerek daha sonra 5 dk karanlıkta bekletilmiştir.Karanlıktan çıkarılan erlene 30 mL saf su eklenerek önce sarı renge kadar, sonra 0,5 mL nişasta çözeltisi katılıp mavi renk kayboluncaya kadar 0,002 N sodyum tiyosülfat çözeltisi ile titre edilmiştir. 15,5 mL sodyum tiyosülfat harcanmıştır. Aynı zamanda örnek kullanılmaksızın yapılan deney içinde eser miktarda serbest iyot miktarı bulunmamıştır [42].

4.2.6. DSC yöntemi

PERKİN ELMER markalı Diferansiyel taramalı kalorimetre(Differential scanning calorimetry) cihaz içerisine ekstrakt, alüminyum kaplar içerisine konularak analitik terazide tartılır.Tartım miktarı 18,9 mg alınmıştır. Pens yardımı ile cihazın fırın kısmına yerleştirmiştir. Aynı şekilde içerisine herhangi bir örnek konulmamış alüminyum kap ise fırının referans bölümüne konulmuştur.

Cihaz açıldıktan sonra inert gaz olan azot atmosferi altında çalıştırılır.Azot gaz akış hızı 20 ml/dk alınıp,sıcaklık aralığı 40-160° C tutulup,sıcaklık artış derecesi 40° C/dak alınmıştır. 160⁰C' ye ulaştığı andan itibaren ortama oksijen girişi sağlanır. Oksijen akış hızı 2 ml/min.Süre 20 dakika'dır. Bu noktada, süreye karşı akış hızını gösteren grafik çizimi başlar. Ekzotermik reaksiyonun başlaması ile stabil devam eden eğrideki değişim noktaları hesaplanır. Bu işlemlerde en önemli nokta stabilitenin devam ettiği süreçte oksidasyonun başladığı noktanın yakalanmasıdır.

İkinci adım DSC analizine geçilmeden önce Ankara Üniversitesi Tıp Fakültesi Biyokimya Anabilim dalından temin edilen ve doğal antioksidan olan α – tokoferol standardı 10 ml kloroformda çözündürüldükten sonra ayırma hunisinde faz ayırımına bırakılmış ve faz ayırımı sonunda alttaki α – tokoferol fazı 1:1 (v/v) oranında süper kritik şartlarda elde edilen özüte ilave edilerek DSC analizi yapılarak pik değişiklikleri gözlenmiştir [48].

5. DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA

5.1. Verim Hesaplama

Dondurulmuş böğürtlen meyvesi örnekleriyle yapılan SAE ve soksile deneylerinde boyar madde 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, 50 g böğürtlen
 92,77 g etüvde kurutulmuş numune + kap
 $92,77 - 92,27 = 0,5$ g özüt

Verim = $0,5/50 = 0,010$ g özüt/g böğürtlen

85 bar basınç deney sonucu : 92,27 g boş kap ağırlığı, 50 g böğürtlen
 92,96 g etüvde kurutulmuş numune + kap
 $92,96 - 92,27 = 0,69$ g özüt

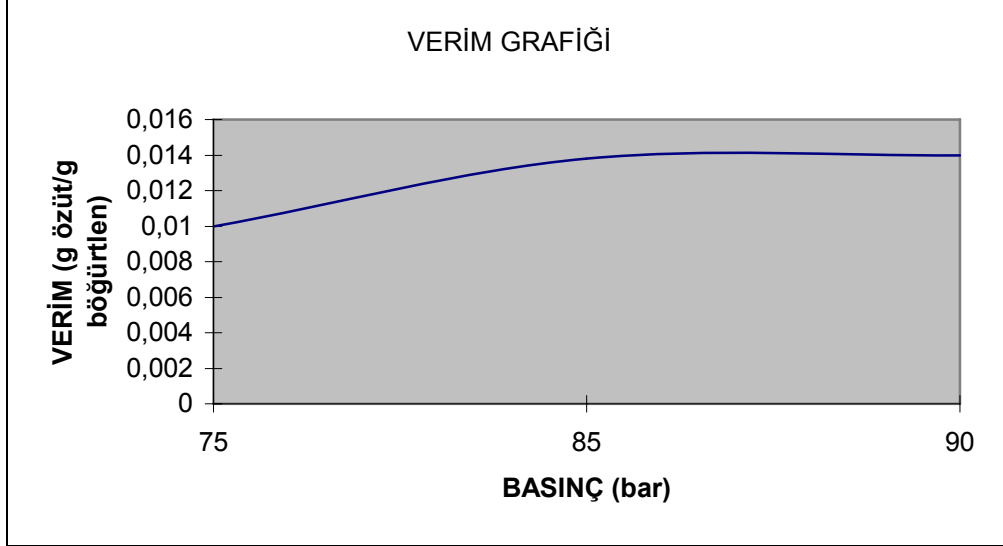
Verim = $0,69/50 = 0,0138$ g özüt/g böğürtlen

90 bar basınç deney sonucu : 92,27 g boş kap ağırlığı, 50 g böğürtlen
 93,0 g etüvde kurutulmuş numune + kap
 $93,0 - 92,27 = 0,73$ g özüt

Verim = $0,73/50 = 0,014$ g özüt /g böğürtlen

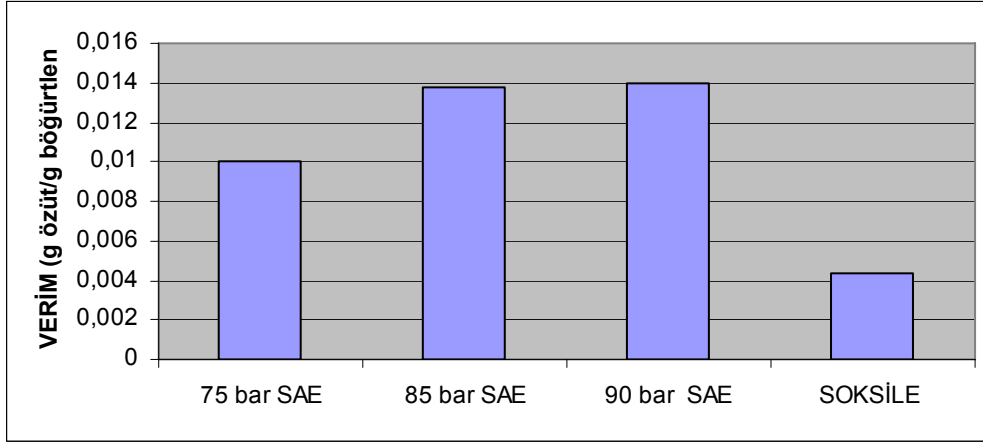
Soksile deney sonucu : 92,27 g boş kap ağırlığı, 5g böğürtlen
 92,314 g etüvde kurutulmuş numune + kap
 $92,292 - 92,27 = 0,022$ g özüt

$$\text{Verim} = 0,022/5 = 0,0044 \text{ g özüt/g böğürtlen}$$



Şekil 5.1. Süper kritik karbon dioksit ekstraksiyonu deney sonuçları verim grafiği

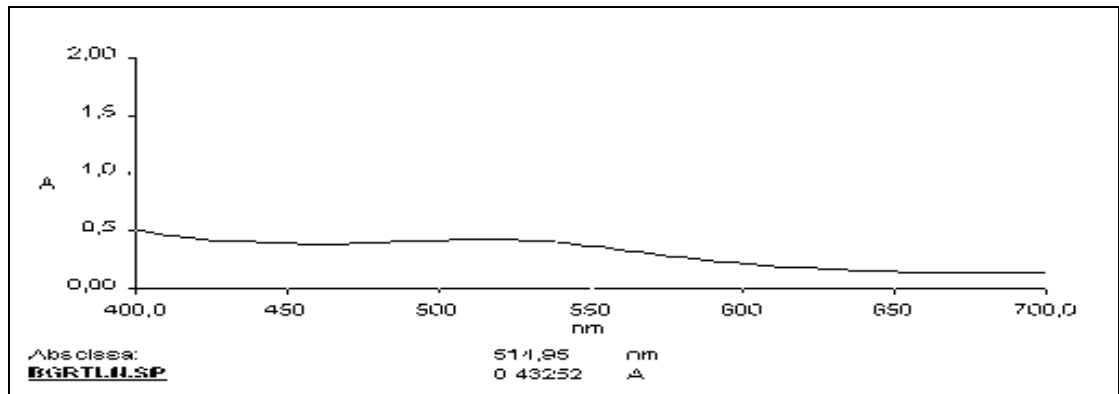
Görüldüğü gibi basınç arttıkça ekstraksiyon verimi artmaktadır. Süper kritik ekstraksiyon ile yapılan deneylerdeki verim soksile ekstraksiyonu veriminden daha yüksek bulunmuştur. Şekil 5.1'den görüldüğü üzere 85 bar'dan sonra verim fazla değişmediğinden bu değer üzerinde basınçlarda çalışmanın ekonomik olmayacağı sonucuna varılmıştır. Süper kritik karbon dioksit ekstraksiyonu ve soksile ekstraksiyonu verimlerinin grafik olarak karşılaştırması Şekil 5.2'de verilmiştir. Şekilden görüldüğü gibi soksile ekstraksiyonu verimi süper kritik şartlara göre oldukça düşüktür [18, 20, 36]. 4 saatlik süper kritik ekstraksiyon süresinin genelde yeterli olduğu verim karşılaştırmalarında ortaya çıkmıştır [21, 35].



Şekil 5.2. Süper kritik karbon dioksit ekstraksiyonu ve soksile ekstraksiyonu deneylerinin verim karşılaştırılması

5.2. Görünür Bölge Spektrofotometre Sonuçları

Görünür Bölge spektrumu 200-3600 nm dalga boyu aralığında çalışabilen Perkin Elmer Lambda 900 UV/VIS/NIR(Ultraviyole/Görünür/Yakın Kızılötesi) cihazında alınmıştır. Görünür bölge spektrum (400-700 nm) alınmasının sebebi ;böğürtlenedeki ana boyar madde olan siyanidinin maksimum absorplama boyunun 535 nm olmasıdır. Şekil 5.3'den görüldüğü gibi oldukça geniş bir bant elde edilmiştir [5].



Şekil 5.3. 85 bar basınçlı SAE ile elde edilen böğürtlen özütünün görünür bölge spektrumu

5.3. Renk Haslıkları

Kuru ve yaş sürtünme haslıkları TS 717 EN ISO 105- X12 / Şubat 2000 standardına göre krokmetre cihazında 10 kez sürtme 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 5 olurken, yaş sürtme haslığı ise her iki kumaş için 5 üzerinden 4 olmuştur.

5.4. Fırın Stabilité Yöntemi Sonuçları

Fırın stabilite metodu , uygulanan ekstrat duysal olarak kontrol edilerek bir buçuk ayın sonunda acılaşmanın başladığı an tespit edilmiştir.

5.5. Peroksit Testi Sonuçları

Peroksit sayısı= $VXN / m \times 1000$

V : Harcanan tiyosülfat çözeltisi, 15,5 mL

N : Sodyum tiyosülfat çözeltisinin gerçek normalitesi, 0,002N

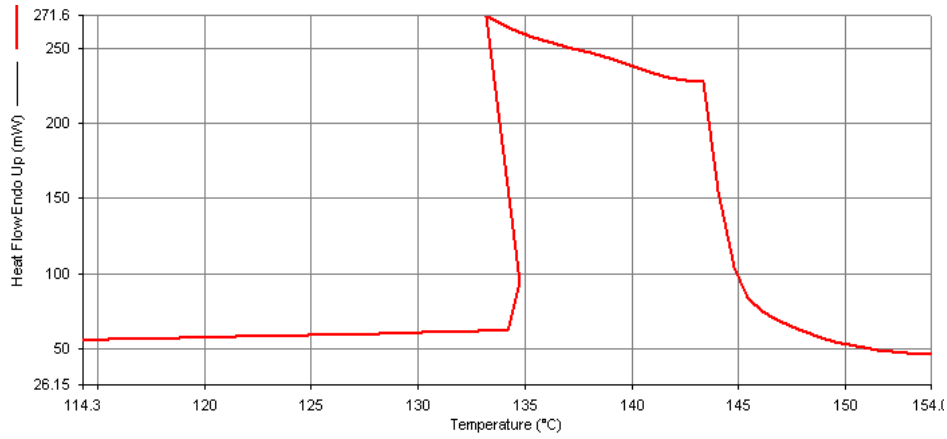
m : Örneğin Kütlesi, 2g

Peroksit sayısı 15,5 meg/kg ekstrakt bulunmuştur.

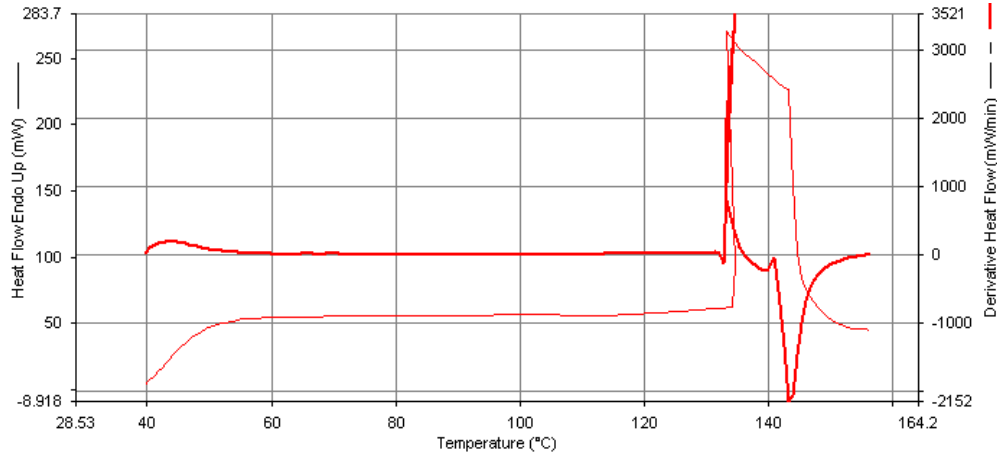
Peroksit testi sonucunda elde edilen peroksit sayısı değeri, Türk Standartlarına göre muhtelif yağlarla karşılaştırıldığında naturel ve rafine zeytinyağı için belirlenen değerlerin arasında yer almaktadır. Bu sonuç; böğürtlen meyvesinin süper kritik karbon dioksit ekstraksiyonunda kullanılan karbon dioksitin toksik olmaması, çözücü özelliğinin yüksek olması sebebiyle uygun bir sistem olduğunu ortaya çıkarmıştır. Kullanılan tiyosiyanat yönteminin doğal antioksidanları tanımlamada başarılı olduğu literatürde vurgulanmıştır [46].

5.6. DSC Yöntemi Sonuçları

Şekil 5.4 ve Şekil 5.5 'de görüldüğü gibi süper kritik karbon dioksit ekstraksiyonu ile elde edilen böğürtlen özütünün 134,2 °C değerinde oksidatif indüksiyon sıcaklığı tespit edilmiştir.

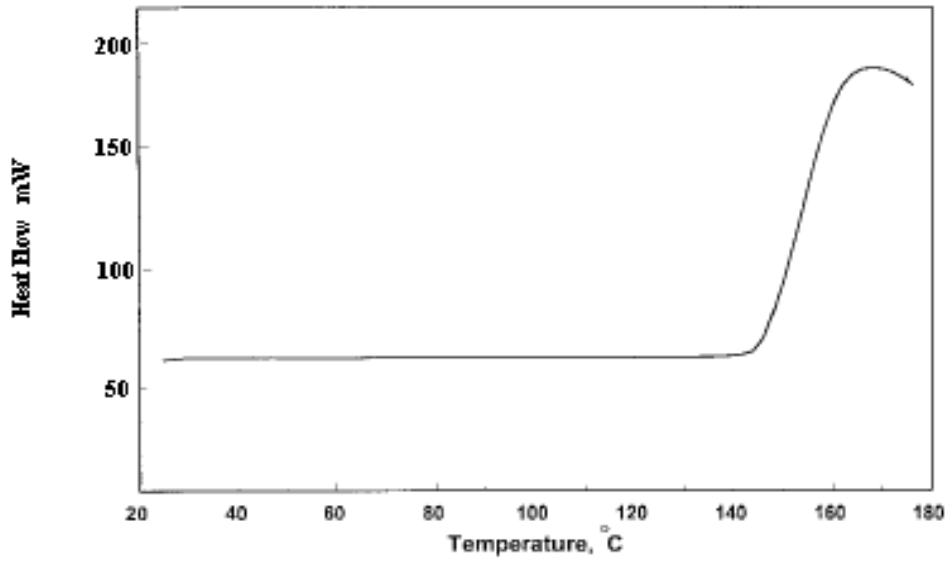


Şekil 5.4. 85 bar basınçlı SAE sonucu elde edilen böğürtlen özütünün DSC cihazıyla ölçülen grafiği



Şekil 5.5. 85 bar basınçlı SAE sonucu elde edilen böğürtlen özütünün DSC cihazıyla ölçülen türevli grafiği

Şekil 5.6'dan görüldüğü gibi düzenlenmiş haldeki (85 bar basınçlı SAE sonucu elde edilen Böğürtlen + tokoferol karışımının) DSC grafiğinde oksidatif indüksiyon sıcaklığı 146,2 °C 'ye yükselmiştir. Bozunma sıcaklığındaki bu artış ; elde edilen süperkritik ekstraktların ekzotermik reaksiyonlarda bozunma sıcaklığını daha yüksek seviyede tutmada etkili olacağını göstermektedir [40, 43-45].



Şekil 5.6. 85 bar basınçlı SAE sonucu elde edilen böğürtlen + tokoferol karışımının DSC cihazıyla ölçülen grafiği

6. SONUÇ VE ÖNERİLER

Yapılan bu çalışmada süper kritik CO₂ ekstraksiyonu ile dondurulmuş böğürtlen meyvesinden 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; böğürtlen meyvesinde bulunan siyanidin boyar maddesinin antioksidan ve vitamin özelliğini yitirmemek, enzimatik yapısını bozmamaktır.

CO₂’nin apolar yapıda ve kararlı olması ekstraksiyon verimini etkilemiş, ucuz ve kolay bulunabilir olması da deneylere ekonomik olarak katkı sağlamıştır. Süperkritik CO₂ ekstraksiyonu süresinin toplamda 4 saat civarında tutulmasının böğürtlen boyar madde eldesinde yeterli olduğu verim hesaplamalarında ortaya konmuştur [21,35]. Soksile cihazıyla yapılan ekstraksiyonda elde edilen ekstrakt veriminde oldukça azalma tespit edilmiştir [18,20,36]. Verimin 85 bardan sonra fazla değişmediği tespit edildiğinden ekonomik açıdan 90 bar’ın üzerindeki basınçlarda çalışılmamıştır.

Görünür bölge spektrum analiz sonuçlarına göre elde edilen böğürtlen ekstraktının maksimum dalga boyu, spektrum geniş bir bant aralığında olduğundan kesin olarak tespit edilememiştir.

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

Ayrıca peroksit testi sonucunda elde edilen böğürtlen özütlerinin naturel ve rafine zeytinyağı peroksit sayısı arasında değer aldığı; bu nedenle zeytinyağındaki alfa

tokoferol doğal antioksidanı değerine oldukça yakınlık gösterdiği tespit edilmiştir [46].

DSC testleri sonucunda da süper kritik ekstraksiyon ekstraktının alfa tokoferol ile birlikte oksidatif indüksiyon sıcaklığı 134,2°C'den 146,2°C'ye yükseltip bozunmayı geciktirici etki yaptığı gözlenmiştir. Bu sonuçlara göre süperkritik karbondioksit ekstraksiyonu ile elde edilen böğürtlen özütlerinin boyar madde içeriği sebebiyle gıda, tekstil ve ilaç endüstrisinde kullanılabilirliği ortaya konmuştur.

KAYNAKLAR

1. Önal A., "Doğal Boyarmaddeler", *Gaziosmanpaşa Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Yayınları*, No:07 Araş. Seri No:01, 32-37 (2000).
2. 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).
3. T.C. Sanayi ve Ticaret Bakanlığı Küçük Sanatlar ve Sanayi Bölgeleri ve Siteleri Genel Müdürlüğü, *Bitkilerden Elde Edilen Boyalarla Yün Liflerinin Boyanması*, Ankara, 33-34, 117-123 (1991).
4. Palamidis N., Grape color extract, C.I.656824, *FDA(Food Drug Administration)*, 9:187 (1989).
5. Sihvonen, M., Jarvenpaa, E., Hietaniemi, V., Huopalahti, R., "Advances in supercritical carbondioxide technologies", *Trends in Food Science & Technology*, 10: 217-222 (1999).
6. Pala, M., Saygı, Y.B., "Süperkritik Akışkanlarla Ekstraksiyon ve Gıda Sanayinde Kullanım Alanları", *Gıda Sanayi*, 5: 9-14 (1988).
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., Dinçer, S., "Süperkritik akışkanlar ve uygulama alanları", *Kimya Teknolojileri*, 3: 58-67 (2001).
10. Reverchon, E., " Supercritical fluid extraction and farctionation of essential oils and related products", *Journal of Supercritical Fluids*, 10: 1-37 (1997).
11. Filippi, R. P., "CO₂ 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, 73-76 (1995).
13. Brogle, H., "CO₂ 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, 54-55 (1998).
15. Gökalp, N. ,Doğal Antioksidanlar,**Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, Ankara, 5-15 (2006).
16. M.Mijumoto,R.Parham,(G.A.Gamlen,C.Morris,D.F.Scott,J.Twicett)’’ICI,GB Patent,**AATCC Int. Conf.Exhib.**,384-387(1986)
17. D. Waring’’ICI,DE-OS’’2244537,**AATC Int. Conf.Exhib.**,221-229(1973).
18. Demirbaş, A., Analysis of beech wood fatty acids by supercritical acetone extraction, **Wood Science and Technology**,25(5): 365 - 370 (1991).
19. Goto, M., Sato, M., Hirose, T., “Extraction of peppermint oil by supercritical carbondioxide”, **Journal of Chemical Engineering of Japan**, 26: 401-407 (1993).
20. 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).
21. 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).
22. Mehmetoğlu, İ., Ünlü,C., Kurban S.,**Biyokimya Anabilim Dalı Yayınları,Selçuk Üniversitesi Meram Tıp Fakültesi**, Konya, Çay,baharat ve bitki kaynaklı bazı gıda maddelerinin flavonoid içerikleri ve antioksidan özellikleri,25(3):255 (2005).
23. Roy, B. C., Goto, M., Kodama, A., Hirose, T., “Supercritical CO₂ extraction of essential oils and cuticular waxes from peppermint leaves, **J. Chem. Tech. Biotechnol.**, 67: 21-26 (1996).
24. 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).
25. Reverchon, E., Poletto, M., “Mathematical modeling of supercritical CO₂ fractionation of flower concretes”, **Chemical Engineering Science**, 51 (15): 3741-3753 (1996).
26. Reverchon, E., Porta, G. D., “Rose concrete fractionation by supercritical CO₂”, **The Journal of Supercritical Fluids**, 9: 199-204 (1996).

27. 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).
28. 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).
29. Enzo C., M. Rita De G., Elena M., Gianluca P. "Supercritical carbondioxide extraction of lycopene and β -carotene from ripe tomatoes", *Dyes and Pigments*, 44: 27-32 (2000).
30. 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).
31. Küçük M., M. Liquefaction of Biomass by Supercritical Gas Extraction, *Energy Sources*, 25(5): 363-368 (2001).
32. P. Simon, Í. Kolman, I. Niklová, S. Schmidt "Analysis of the induction period of oxidation of edible oils by differential scanning calorimetry " *Journal of the American oil Chemists' Society*, 77(6): 639-642 (2000).
33. Tonthubthimthong, P., Chuaprasert, S., Douglas, P., Luewisutthichat, W., "Supercritical CO₂ extraction of nimbin from neem seeds-an experimental study", *Journal of Food Engineering*, 47: 289-293 (2001).
34. 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).
35. Ergen, A., "Lavanta ve Gül Uçucu Yağlarının Karbon Dioksit ile Süperkritik Ekstraksiyonu", Yüksek Lisans Tezi, *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, 75-76 (2003).
36. Skerget, M., Uzunali, A. P., Weinreich, B., Knez, Z., "Extraction of Chilli Pepper with Supercritical CO₂", 353-358 (2003).
37. N. Panjaitan and L. R. Howard "Supercritical carbon dioxide extraction efficiency of lutein and β -carotene from spinach , *IFT Annual Meeting*, Las Vegas, July 12-16 (2004).
38. 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).

39. Özdayan, N., “Süperkritik Akışkan Ekstraksiyon Yöntemi ile Elde Olunan Adaçayı Ekstratının Antioksidan Özellikleri Üzerine Bir Çalışma” , Yüksek Lisans Tezi, **İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, İstanbul, 29-35,53-55 (1998).
40. Dunn R. O. ,” Analysis of oxidative stability of methyl soyate by pressurized-differential scanning calorimetry” **American Society of Agricultural Engineers** ,43(5): 1203-1208 (2001).
41. Bozkırlı O.,”Aspir çiçeklerinden süperkritik karbondioksit yöntemi ile doğal boyarmadde eldesi ve uygulanabilirliği”, **Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**,54-55 (2007).
42. TS 341 (Yemeklik zeytin yağı; 2004), TS 886 (Yemeklik ayçiçek yağı; 2005), TS 888 (Yemeklik mısır yağı; 2003), TS 890 (Yemeklik soya yağı; 2003), TS 1331 (Tereyağı; 1995), TS 2812 (Bitkisel margarin; 1991) uyulması gereken peroksit sayısı standartları,**Türk Standartları Enstitüsü**
43. Harwalker, V. R. , Thermal Analysis of Foods, **Elsevier-Applied Food Science Series**,1-65 (1990).
44. Clansari, A. M. ,Similtaneous Determination of Thermal Diffusivity and Conductivity using a Modified Differential Scanning Calorimeter, **IFT Annual Meeting**, 261 (1995).
45. Privalov, Precise Scanning Calorimeter for Studying Thermal Properties of Biological Macromolecules in Dulite Solutions, **Analytical Biochemistry**, 232(1): 79-85 (1995).
46. Hudson,B. J. ,Food Antioxidants, **Elsevier Science** , 5: 1-65 (1990).
47. Cuvelier, M. E. ,Antioxidant Constituents in Sage, **Journal of Agricultural Food Chemistry**, 42: 665-669 (1994).
48. Wada, S., Fang, X., “ The Synergistic Antioxidant Effect of Rosemary Extract and Tocoferol in Sardine Oil Model System and Frozen Fish Meat “ , **Journal of Food Process Preservation**, 16: 263-274 (1992).

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : GALİP, Fatma
Uyruğu : T.C.
Doğum tarihi ve yeri : 14.07.1981 ANKARA
Medeni hali : Bekar
Telefon : 0 (543) 724 33 23
e-mail : fatma.galip@hotmail.com

Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet tarihi
Lisans	Kırıkkale Üniversitesi	2004
Lise	Kalaba Lisesi	1999

İş Deneyimi

Yıl	Yer	Görev
07/10-2005	Polsaş Makine ve Kimya A.Ş	Kimyager

Yabancı Dil

İngilizce

Hobiler

Kitap okuma,bowling