

TABİİ RENKLENDİRİCİ ANTOSİANLARIN ELDESİ

Murat YASA
Kimya Mühendisi

Séfcál METODU :

Şarap veya üzüm suyu endüstrisinde ele geçen küspelerdeki üzüm kabuklarından tabii kırmızı renklendirici eldesi.

GENEL BAKIŞ :

Kanunlar : Son senelerde bilhassa sanayileşmiş ülkelerde gerek kanunlar, gereksede tüketicilerin arzusu gıda maddelerine ilave edilen katkıların mümkün olduğu kadar düşük tutulması yolundadır.

Bilhassa bazı suni pigmentlerin gıda maddelerine ilavesinin yasaklanması, sanayicileri bu yasaklanan pigmentleri meyve veya sebzelerden elde etme yoluna sürüklemiştir.

Bitki Boyar Maddeleri : Bitki boyar maddelerinin içinde en önemlisi flavonoidlerdir ki bunlardan portakal, kırmızı, mor renk pigmentleri ele geçebilir.

Bu sınıfın en önemli kollarından biri antosionlardır ki, bunlardan maviden açık kırmızı renge kadar bütün renkleri elde etmek mümkündür. Zamanımızda en iyi tanınan ise üzüm antosianlarıdır.

Son senelerde, şarap endüstrisinde, renk eldesi için yeni yeni metodlar geliştirilmiştir ki bunlardan en etkin üzümlü suyunu sıcakta posalarla uzun müddet temasta bırakandır.

İşte Séfcál metodunda bu işlem sonunda küspelerde kalan pigmentlerin ekstraksiyonu düşünülmüştür.

Hammadde Üzüm Küspesi : Antosianik renklendirici eldesinde hammadde olarak üzüm küspesi seçilmiştir. Buna sebep küspelerin istenilen pigmentleri elde edecek oranda anto-

sion ihtiva etmesi ve küspelerin hali hazırda kurulu bulunan bir gıda endüstrisinin artıkları olmasıdır. Küspeler, kabuk, suyu çıkmış et, çekirdek ve bazende saplardan meydana gelmişlerdir.

Antosianlar Nerede Bulunur : Antosianlar genel olarak kabuklarda ve alt deride bulunurlar. Bazı özel yetiştirilmiş üzümlerde bu dağılım ete kadar inebilir.

Küspenin demekki, bu işlemde en işimize yarayan kısmı kabuklarıdır.

Ekonomik bir çalışma için kullanılacak küspenin özellikleri ne olmalıdır?

Seçim için 2 kriter vardır :

— Üzümün cinsi.

— Kullanılan şarapçılık metodu

Üzümün Cinsiyle İlgili Kriter : Bazı üzüm cinsleri antosianca daha zengindir. Fransa Ziraat Araştırma Enstitüsü tarafından yapılmış bir araştırma, kg üzüm başında mevcut gr antosion miktarını aşağıdaki tabloda vermektedir.

Çok zengin bağ çubukları : (+ 3 g)

SEIBEL 8357	11 g
ALICANTE - BOUCHET	5,2 g
ABOURIOU	3,9 g
Zengin bağ çubukları : (2-3 g)	
SYRAH	2,2 g

Orta zenginlikteki bağ çubukları : (1-2 g)

CABERNET - SAUVIGNON	1,7 g
LOT	1,65 g
UNOT TEINTURIER	1,5 g
MOURVEDRE	1,4 g
CARIGNAN NOIR	1,3 g
CONCORD	1,1 g
GRENAVHE NOIR	1 g

Az zengin bağ çubukları : (0,5-1 g)

CABERNET FRANC	0,9 g
PINOT NOIR	0,8
GAMAY	0,8
ARAMON	0,8
CINSAULT	0,6
MERLOT	0,53

Fakir bağ çubukları : (0,5 g'dan az)

CARIGNAN GRIS	0,36
MOCINERA	0,33

MUSCAT D'Alsace	0,29
BACCO	0,20
GRENACHE GRIS	0,11
CHASSELAS	0,4

Kg'daki antosian miktarından başka tanelerin renklerinde önemlidir.

— Hava şartları

Kuru iklimlerde yetişen cinsleri antosian pigmentlerince fakir olurlar.

— Toprak cinsi

Az kalkerli topraklarda yetişen üzümler antosianca zengin olurlar.

— Üzümlerin hastalıklı olup olmamasıda önemlidir.

Kullanılan Şarapçılık Metodu Kriteri : Şarap eldesinde üzüm suyu ne kadar çok küspelerde temasta kalırsa, ele geçen kuru küspelerdeki antosian miktarı o kadar az olur. İşte bu yüzdendir ki roze şarapların eldesinden arta kalan küspeler antosianca en zengin küspelerdir.

Kırmızı şarap eldesinden geri kalan küspelerde kırmızı rengi veren pigmentler başlangıçtakilerin % 40-50'sini teşkil ederler.

SICAKTA EKSTRAKSİYON :

Üzüm Suyu eğer küspelerle sıcakta muamele edilirse renk ekstraksiyonu çabuk olmasına rağmen renk veren pigmentlerin ancak % 40'ını ekstrakte edebiliriz.

Demekki bu teknik sayesinde reaksiyon süresini kısaltırız ancak pigment miktarını arttırmak mümkün değildir.

SO₂'le EKSTRAKSİYON :

Klâsik usulde ise, küspeden renk aköz bir anhidrik sülfürik çözeltisi vasıtasıyla ekstrakte edilir. Bu metotta devamlı tazelenen SO₂ çözeltileri içine küspeler oda sıcaklığında ve muntazam aralıklarla batırılarak renk ekstraksiyonu yapılır. Ele geçen ekstraktler daha sonra boşlukta konsantre edilirler.

Bu klâsik usul, iyi kalitede bir ürün vermesine karşılık, bazı dezavantajları vardır :

- Bu usul kesikli ve çok yavaştır, dolayısıyla çok önemli miktarda depolama tankına ihtiyaç gösterir.
- Çözücü hacminin, küspeye oranı çok yüksektir. (8 civarında) Bu metod işte bu yüzden 1 kg küspede 20 gr'dan fazla antosian ihtiva eden küspelere uygulanır. Aksi takdirde ele geçen ürün antosianca çok fakirdir ve ürün kalitesi düşük olur.

Halbuki Sefcal tarafından ortaya atılan metod mal oluş fiyatı düşük, kalitesi mükemmel, ve kg'da 2-3 gr antosian ihtiva eden küspelerden ele geçebilen bir ürün vermektedir.

YENİ METOD :

Metodun Prensipleri :

- Ters akım prensibine göre ve kesiksiz ekstraksiyon (kullanılan solvan miktarı düşer).
- Pigment ekstraksiyonunu hızlandırmak için ısıtma.
- Renk muhafazası ve ekstraksiyon vasıtası olarak SO₂ kullanma.

Metodun tanımı :

Şarap fabrikasından gelen küspeler depolanır. Daha sonra posalar ters akım prensibine göre ve kesiksiz olarak çalışan bir ekstraktöre yolları ki bu ekstraktörde : temperatür, SO₂ yüzdesi, etkime müddeti solvan küspe hacim oranları ayarlanabilir.

Ele geçen ekstrakt soğutulur depolanır ve dekantasyonla tartratları alınır.

Geri kalan ince tartrat taneleri ise bir santrifüj cihazında bertaraf edilir.

Ele geçen berrak antosian çözeltileri, termosansible likitlerin buharlaştırılmasında kullanılan bir buharlaştırıcıda (yani düşük sıcaklıkta ve kısa sürede) istenilen yüzde renklendirici miktarına derişiklendirilir.

Buharlaştırıcının üst kısmından ele geçen alkol buharları ise değerlendirilmek üzere toplanırlar.

Vakumda yapılan bu konsantrasyon işlemi sırasında SO_2 'nin büyük bir kısmı bertaraf olur ki buda ürün kalitesini düzeltir, ancak oksidasyona dayanıklılığı azaltır.

İşte bu yüzdendir ki ele geçen derişik antosian çözeltilisinin soğutulduktan sonra yollanacağı depoları inert gaz atmosferine sahip olmalıdır.

Ham Madde Depolanması :

Mümkün olduğu kadar kısa süreli olmalıdır. Renk verici maddelerin bozulmasını önlemek için bu depolama : rüzgârdan, güneşten ve yağmurdan uzakta yapılmalıdır, stabilizatör katılmalıdır, ve küspeler yığınlar halinde tutulmalıdır.

Ekstraksiyon :

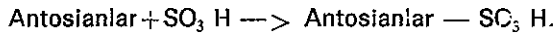
Antosianların ekstraksiyonunda rol oynayan 3 parametre vardır ki bunlar :

- SO_2
- Temperatur
- Temas müddetidir.

SO_2 :

SO_2 'nin antosianlarla birleşik verme özelliği vardır. Bu katılma reaksiyonu bir denge reaksiyonudur. SO_2 'nin ayrıca enzimatik oksidasyon reaksiyonlarını önleme yeteneği vardır. Bu oksidasyonu önleyici bir maddedir.

Aynı zamanda SO_2 ortamda anestezi bir rol oynar.



Temperatur ve Temas Müddeti :

Küçük bir sıcaklık artışı bile antosianların hücrelerden dışarıya diffüzyonunu büyük ölçüde hızlandırır.

Ortamda SO_2 olmadığı zaman ve eğer daha önce şaraphanede posalar ve üzüm suyu sıcakta muamele edilmişlerse ekstraksiyon ancak $40^\circ C$ 'de başlar. Temperatur artışıyla ekstraksiyon miktarı orantılı olarak $70^\circ C$ 'ye kadar hızla artar. Bu temperaturün üstünde artık büyük temperatur artışlarına düşük ekstraksiyon oranları tekabül eder.

Temas müddeti ise, ne kadar düşük temperaturde çalışılıyorsa o kadar çok önem kazanır.

Kalmış Şekerlerin Ekstraksiyonu :

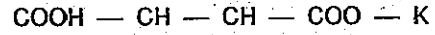
Bu metod sayesinde, küspede kalmış olan artık şekerlerde ele geçer.

Kalmış Alkolün Ekstraksiyonu :

Posalarda kalmış olan alkolde bu metod sayesinde ele geçebilir.

Kalmış Bitartratların Ekstraksiyonu :

SO_2 ve sıcaklık, küspede kalmış olan bitartratların çözündürülmesine çok büyük ölçüde yardımcı olurlar. Dolayısıyla bu metod sayesinde küspede kalmış artık bitartratların çok yüksek bir randımanla eldeleri mümkündür.



Asidik potasyum tartrat

Bu metod sayesinde küspede dört madde kesiksiz olarak aynı operasyon esnasında ele geçebilir.

● Dekantasyon :

Ele geçen ekstrakt tartratça çok zengindir. Eğer bu ekstraktın temperaturünü düşürürsek, Potasyum bitartrat kolaylıkla çökebilir.

Dekantasyon 2 adımda meydana gelir :

- dekantasyon kabininde meydana gelen statik bir etap,
- ince tanelerin uzaklaştırıldığı ve santrifüjlemeyle yapılan ikinci etap.

Ele geçen berrak likit buharlaştırıcıya yollanır.

● Konsantrasyon :

Bu işlem vakumda çalışan ve antosianlar gibi termosansible maddelerin bozulmasına fırsat vermeyen buharlaştırıcılarda yapılır.

Küspede kalmış alkol bu işlem esnasında kondensatların içinde geri kazanılır.

SO_2 bu işlem esnasında bertaraf edilir ve

bozunmada geri kalan miktarlar otomatik olarak kontrol edilebilir.

SO₂'nin mevcudiyetinin potasyum bitartratın çözünürlüğü'nü, arttırıcı bir etken olduğunu görmüştük. dolayısıyla SO₂ bozdukça antosianik çözelti içinde bir bitartrat deposu meydana gelir.

● Fermentasyon :

Eğer hammadde olarak kullanılacak küspeler tam fermente olmamışlarsa, yani içlerinde bir miktar şeker mevcutsa, ve elde edilecek üründede az miktarda şeker bulunması isteniyorsa bu fermentasyon kademesinin prosese ilâvesi gerekir.

Ancak bazı hallerde ürünün içinde, tatlılık verme oranları çok yüksek olan, glükoz ve früktoz gibi üzüm şekerlerinin kalmaları istenir, bu durumda fermentasyondan kaçınılmalıdır.

● Ele geçen Konsantrenin depolanması ve muhafazası :

Bu depolama, oksidasyonun önüne geçebilmek için inert gaz atmosferi altında yapılır.

Ayrıca temperaturünde fazla yüksek olması ürün kalitesi bakımından gereklidir.

BU METODUN AVANTAJLARI :

Üzüm posalarının içinde kalmış olan 4 değerli maddenin (antosian, şeker, alkol ve bitartrat) gibi ele geçmesi.

Metodun Avantajları :

● Bu metotta hiçbir şekilde çevre kirlenmesi sorunu yoktur, zira geriye hiç bir artık madde kalmaz. Geriye kalmış olan içinden değerli maddeleri alınmış posalar tamamen inerttir ve kanalizasyona atılabilirler.

● Hattı meydana getiren aletlerin hepsi klâsiktir ve başka işlerde de kullanılabilirler.

Örneğin, ekstraktör başka sebzelerin ekstraksiyonundada kullanılabilir; klarifikatör başka likitlerin berraklaştırılmasında kullanılabilir; buharlaştırıcı diğer termosansible meyva suyu veya sebze sularının derişiklendirilmesinde kullanılabilir.

BİR ANTOSIAN HATTININ TASVİRİ VE İŞLEME PRENSİPLERİ

Ekstraktör : Kontinü çalışan bir ekstraktör

Bu üzüm posalarından antosian elde etmek için özel hazırlanmış bir diffüzördür.

Günlük çalışma kapasiteleri 20 ton - 200 ton arasında değişebilir.

Ürünle temasta olan bütün kısımlar NSMC paslanmaz çeliğinden imal edilmiştir.

Bu aletin başlıca parçaları şunlardır :

- posaların düzenli dağılımlarını temin eden elekli bir dozöz sistem.
- paslanmaz çelikten yapılmış bir diffüzöz sistemi.
- içlerinden yararlı maddeleri çıkmış posaları dışarı çıkaran bir sistem.
- otomatik temperatur kontrolü yapan bir sistem.
- çözücü ilâve etmeye yarayan otomatik bir sistem.

Eşanjör : Plâkalı bir APV ısı değiştiricisi

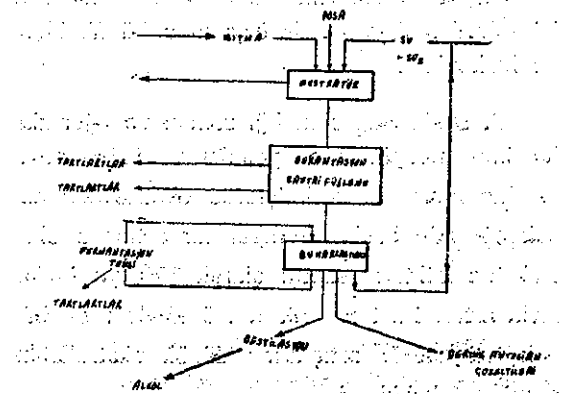
Çıkan ekstraktın ısını giren sıvıyı ısıtarak geri kazanmaya yarar.

Tortuların çöktürülmesi :

Dekantasyonu sağlayacak tanklar'dan ve bir santrifüjözden meydana gelmiştir.

Ayrıca tartrat çamurlarının depolandığı bir depo.

TABLO - 1-



Konsantrasyon :

Bu özel bir plâkalı APV Buharlaştırıcısıdır.

Bunun çıkışında ayrıca geri kazanılmış alkolün depolandığı bir tank vardır.

Fermantasyon :

Çok kademeli bir cihazdır.

Depolama :

50 günlük bir çalışmayı garantileyecek biçimde yapılmış bir depolama tesisidir.

Kontrol :

2 adet kontrol paneli vardır.

Yardımcı Üniteler :

Eğer günde 100 ton posa işleneceğini ve 24 saat çalışacağını düşünürsek gerekli olan yardımcı hizmetler aşağıdaki gibi olacaktır.

Düşük basınçlı buhar
maximum 5 bar 100 t/gün

25°C'de girip 40°C'de çıkan soğuk su
140 m³/h 3400 m³/gün

Elektrik :

Döşenmesi gerekli 160 v
Net gerekli 110 v.

Gerekli Personel :

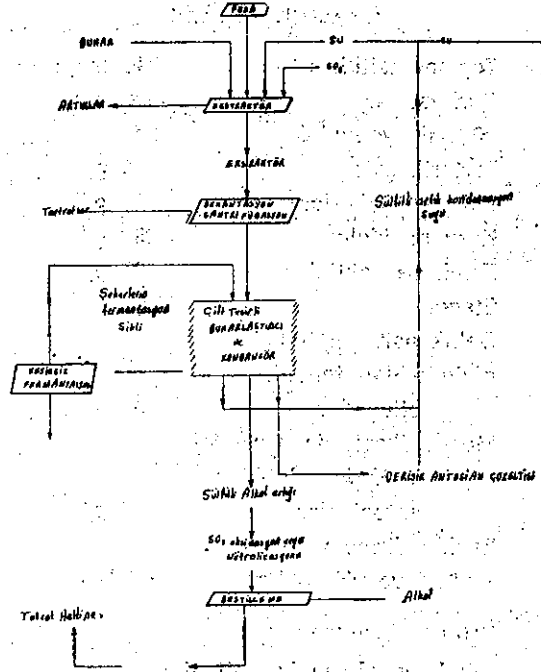
Vardiya başına : 3 işçi, 1 laborant, 1 usta başı.

Aletler için gerekli saha :

- Ekstraktör, santrifüjöz ve buharlaştırıcı için 500 m² olan ve 6 m yükseklik.
- Posaların kabulü için 200 m²'lik bir hangar.
- Hurda posalar için çimento bir saha.
- Dekantasyon ve fermantasyon tankları için bir park (300 m²).

ÜRÜNÜN KARAKTERİSTİKLERİ VE ÜRETİM RANDIMANI

Üründe, başlıca üzümü meydana getiren bileşikler çeşitli yüzdelerde bulunurlar.

**Başlıca bileşenler şunlardır :****Organik Asitler :**

Ayrıca organik asit tartarik asittir.

Ayrıca mantar ve mayaların çeşitli fonksiyonlarından üründe «laktik asit» meydana gelebilir. Bundan başka malik asit ve sitrik asit-te üründe bulunabilir.

Şekerler :

- 6 C'lu şekerler : Glükoz ve fruktoz.
- 5 C'lu şekerler : Arabinoz, ramnoz, riboz, ksiloz (az miktarda)

Zamk ve Pektinler :

Zamklar başlıca arabon şeklinde bulunur. Kabukların hidrolizinden meydana gelen pektinik asitlerdir.

Polifenoller :

Çok yüksek bir polifenoller dizisi mevcuttur.

Mineral maddeler :

anyonlar (SO₄²⁻, PO₄³⁻...)

Mineral Maddeler :

Katyonlar : (K⁺, Fe⁺⁺, Mg⁺⁺, Mn⁺⁺ ve oligoelementler)

Azotlu bileşikler : Az miktarda.

ANALİTİK VERİLER

Toplam asitlik	940 mg/l
Serbest SO ₂	320 mg/l
20°C'de yoğunluk	1,1
Tartarik asit	12 g/l
İndirgen şekerler	27 g/l
Kuru maddeler	290 g/l
Zamk ve pektinler	35 g/l
Etanol	Yok
Gallik asit şeklinde ifade edilen fenolik bileşikler	30 g/l
Monoglükozit de malvidol şeklinde ifade edilebilir antosianlar	15 g/l
Renklendirme yeteneği (E % 1 ve pH = 3'te)	2,5 UC

Üretim Randımanı :**Gündelik işleme kapasitesi :**

Bu terim ekstraktörün absorpsiyon yeteneği ile ölçülebilir.

Antosianların ekstraksiyonu :

Gelen posadaki antosianların % 80'i ekstrakte edilebilir.

Şekerin ekstraksiyonu :

Posadaki mevcut bütün şekerler kazanılabilir.

Alkolün ekstraksiyonu :

Ekstraksiyondan sonra posada kalan alkol derecesi 0°15'tir.

Tartarik ürünlerin ekstraksiyonu :

Bu oran % 75'e kadar ulaşabilir.

Ürün Randımanı :

Eğer ele 3 kg antosian havi 1 ton posa alırsak, 75,60 - 83,40 litre 2,5 UC'luk ürün elde edebiliriz.

Rantabilite - Bilanço :

Baz olarak 50 gün çalışacak ve günde 100 ton işleyecek bir tesisi göz önüne alalım.

Her ton posa :

— 40 litre saf alkol

— 28 kg bitartrat

verir.

Ayrıca, kg'da 3 g antosian ihtiva eden 5000 ton posa 378.000 litre antosian çözeltisi verir.

Yaptığımız araştırmalar neticesi ise antosian çözeltisinin 3,78 litresinin Newyork Borsasında 7 - 13 dolar arasında değerlendirilmiştir.

SONUÇ OLARAK :

Sefcal'in geliştirdiği bu yeni metodun klâsik metoda oranla daha avantajlı olduğu görülebilir.

Diğer taraftan, kaydedilecek diğer önemli bir hususta, bu metodla elde edilen ürünün, gıda maddelerine sunî renklendiriciler ilâvesini yasaklayan FOOD and DRUG ADMINISTRATION tarafından kabul edilmiş olmasıdır. Zira ele geçen ürüne, nasıl üzüm suyuna SO₂ ilâve edilince onun tabiiliğini bozmuyorsa, SO₂'dan başka bir yabancı madde veya organik çözücü kullanılmadığına göre aynı durum mevzuu bahistir.

Ve dünya piyasasında bu metodla ele geçen ürün için daima büyük bir pazar olduğuna inanıyoruz.

ANTOSİANLARIN KULLANILDIĞI ALANLAR

- Gıda Endüstrisi :
 - İçeceklerin renklendirilmesi
 - şarap
 - sirke
 - alkolsüz içkiler
 - şuruplar
 - Reçelciler
 - Şekerciler
 - Pastacılar
 - Dondurma ve Şerbetçiler
- Hayvanların beslenmesinde :
- Eczacılıkta :
 - pastillerin, kapsüllerin renklendirilmesinde
 - öksürük şuruplarının renklendirilmesinde
 - kozmetik sanayiinde.