

KIRMIZI ÜZÜM CİBRESİNDEN BOYAR BİLEŞİKLERİN ELDE EDİLMESİ

THE OBTAINING OF RED COLOR PIGMENT FROM RED GRAPE POMACE

İbrahim PEKER

Fırat Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü, ELAZIĞ

ÖZET: Bu çalışmada, şarap fabrikası atığı olan kırmızı üzüm cibresinde bulunan kırmızı boyar bileşiklerin elde edilmesi ve konsantrre cibre boyasının analitik karakteri üzerine tayinler yapılmıştır.

Kullanılan kırmızı üzüm cibresindeki boya miktarı belirlenerek, verim hesaplanmıştır. Sonuçlara göre cibreden hazırlanan boya gıda sanayinde kullanılabilen, kanserojen etkisi olmayan doğal bir boyadır.

Fermentasyon atığı cibreden yılda 10.000 ton doğal boyar bileşiklerin elde edilmesi mümkündür. Bu boyar maddeler suda çözünebilen bileşikler olup, antosiyaninler olarak da bilinmektedir.

SUMMARY: In this study, production of red color pigment from the red grape pomace which is a waste of wine factories and various experiments were made on analytical properties of concentrated red grape color pigments.

The amount of pigment in red grape pomace was determined and the yield calculated. According to the results, the pigment obtained from red grape pomace can be used in food industry and it is a natural pigment having no carcinogen effect.

It is possible to produce 10.000 tons per year natural red color pigment from red grape pomace being wasted in fermentation. These pigments are soluble in water and also known as antocyanins.

GİRİŞ ve KAYNAK TARAMASI

Dünya ikibinli yıllara hızla yaklaşırken, gerek çevre kirlenmesine neden olmaları ve gerekse dünya hammadde kaynaklarının sınırlı olması sebebiyle, endüstri atıklarının çeşitli şekillerde değerlendirilmeleri bir zorunluluk olarak ortaya çıkmaktadır (KARSLI, 1983).

Günümüzde önemli bir yer tutan şarap atıkları; alkol imali, çiftlik hayvan yemi, çekirdekten yağ üretimi ve yakacak olarak değerlendirilmektedir. Cibre şarap üretimi bakiyesi altında isimlendirilir. Üzüm, sırası alındıktan sonra geriye kalan sap, deri ve çekirdekler gibi katı maddelerden oluşmaktadır. İki cins cibre vardır. Bu iki cins cibre uygulanan fermentasyon sistemine göre elde edilir. Beyaz şarap imalatı bakiyesine beyaz cibre denir. Beyaz cibre veya fermente olmamış cibre henüz şeker içermektedir. Kırmızı cibre ise evvelce fermente olmamış olduğundan alkol ile birlikte alkol mayalarını, bakterileri, organik ve madeni tuzlardan teşekkül eden tortuyu içerir.

Bilindiği gibi üzüm, dünyada geniş bir alanda yetiştirilmektedir. Dolayısıyla şarapçılık için üretilen kırmızı üzümlerin kabuklarından boyar bileşiklerin elde edilmesi akılcı bir yaklaşımdır. Türkiye 655 bin hektarlık bir alan ile dünyanın önde gelen bağcı ülkeleri arasında yer almaktadır. Üretilen üzüm miktarı 3.650.000 ton civarındadır (ANONYMOUS, 1975). Bu üretilen üzümün %38'i kurutmalık, %34'ü pekmez ve benzeri gıdaların üretimi ile bir kısmı da şaraplık olarak değerlendirilmektedir (KOCABIYIK ve YURDAGEL, 1987).

Ülkemizde üretilen damıtık alkollü içkilerin miktarı dikkate alındığında taze üzümün %14'ünün alkollü içki tüketiminde kullanıldığı görülmektedir (ARAN, 1977). Ancak kırmızı üzüm miktarının bu oran içerisindeki payı bugüne kadar belirlenememiştir.

Cibre içerdiği tartaratlar, alkol, tanen, çekirdek yağı ve renk maddeleri ile gıda sanayii bakımından oldukça zengin ve değerli bir hammadde olmasına karşın ülkemizde ekonomik yönden değerlendirilmeyip çoğunlukla yem ve gübre olarak tüketilmektedir (YURDAGEL, URAL ve AKBULUT, 1984).

Gıdaların boyanmasında doğal pigmentlerin kullanılmasının önemi büyüktür. Bu pigmentlerin çok farklı bitki kısımlarından elde edilmesi söz konusudur (MERTIVIER ve FRANCIS, 1980). Bu pigmentler bazı meyve ve sebzelerin yenilebilir organlarında oldukça yaygın olarak diğer pigmentlerle beraber bulunurlar (MARKAKIS, 1975).

Fermentasyon artığı cibreden her yıl onbin ton boyar doğal bileşiklerin elde edilmesinin olası olduğu ileri sürülmüştür (COUNSELL ve Diğerleri, 1981). Cibreden hazırlanan boyar maddeler suda çözünebilen boyar bileşikler olup antosiyanin olarak da bilinmektedir. Bu kırmızı doğal boyar bileşikler en çok üzüm kabuğunda bulunmakta ve kırmızı şarabın doğal rengini oluşturmaktadır. Bu boyar bileşikler suda

çözündükleri için kolayca özütlenebilirler. Fizikokimyasal tepkimeleri bilindiği için de stabilizesinin sağlanması kolay olup asidik pH değerlerinde, diğer doğal boyalara nazaran daha fazla kullanılırlar (TIMBERLAKE ve BRIDLE, 1975).

Üzüm cibresinin %0,025'ini antosiyanin pigmentleri oluşturmaktadır. Suda çözünen boyalardan olan antosiyaninler doğada her türlü bitkilerin çiçek, meyve ve yapraklarında kırmızıdan viyole ve mavi renge kadar nüans gösterirler. Doğadaki zenginliği nedeniyle kültür bitkilerinde de bulunurlar. Ancak en fazla dağılımı üzümdeydir. Bu nedenle de fermentasyon atıklarından elde edilmesi diğer meyvelere göre üstünlük sağlar. Bu bileşiğin kolay özütlenmesi, çeşitlerinin bilinmesi, fizikokimyasal etkilerle stabilitesinin sağlanması nedeniyle diğer boyalara göre avantajlıdır.

Antosiyanin tipleri kapalı halkada bağlanan glikozidlere ayrıcalık gösteren C₁₅ gurubu bileşiklerdir. Glikozidlerin veya kapalı halkadaki gurubların (OH) veya (H) alması nedeniyle farklı isimler alırlar. Antosiyaninler şeker ve asitlenmiş şekerler içerirler. Bu şekerler 5 monosid ve biosiddir. Trösidler doğrusal bir zincir oluştururlar. Genellikle fenolik asitlerle esterleşirler.

Antosiyaninler kuvvetli asidik ortamlarda derişimi on kez arttığından absorbansı yirmi kez artış göstermektedir. Bu durumda kuvvetli bir boyama özelliği ortaya çıkmaktadır. Ancak ortamın pH'sının farklılaşması moleküler yapıdaki değışmeleri etkileyerek renk dönmelerini oluşturur.

MATERYAL ve YÖNTEM

100 gr cibre alınır, iyice ufalandıktan sonra emülsiyon meydana gelecek şekilde kaynar su ilave edilir. Bir gece bekletildikten sonra karışımdaki çözülmüş tartarik asidin çökmesi için %40'lık KOH'den 20 ml ilave edilir. İki saat bekletilir ve vakum altında süzülür. Sıvı karışımın su banyosunda kuruluğa kadar suyu uçurular ve daha sonra verim hesaplanır.

Konsantre cibre boyasının analitik karakterini belirlemek için; toplam kuru madde, refraktometre ile 20°C'de suda çözünür kuru madde tayinleri yapılır. Ayrıca, sıcak suda çözünmeyen kuru madde miktarı belirlenir.

Toplam şeker tayini için; Lane-Eynon metodu uygulanır. Bunun için çeşitli çözeltiler hazırlanmalıdır (TEKELİ ve CEMEROĞLU, 1965).

Fehling A: 34,64 gr CuSO₄.5H₂O distile suda çözülür. 500 ml'ye tamamlanarak süzülür. Süzüntü renkli bir şişede saklanır.

Fehling B: 173 gr sodyum-potasyum tartarat (senyet tuzu) ve 50 gr NaOH distile suda çözülür ve 500 ml'ye tamamlanır. İki gün kendi haline bırakılarak dinlendirilir, sonra süzülür, süzüntü saklanır.

Stok İvert Şeker Çözeltisi: 9,5 gr saf sakkaroz 1 l'lik balonda yaklaşık 80 ml distile suda çözülür, üzerine 5 ml derişik HCl ilave edilir, bir gün kendi haline bırakılır.

Standart İvert Şeker Çözeltisi: Stok çözeltiden 50 ml alınır. 5N NaOH ile nötralleştirilir. Distile su ile 200 ml'ye tamamlanır. Bu çözeltinin 1 ml'sinde 2,5 mg invert şeker vardır.

Çinko Asetat Çözeltisi: 21,9 gr çinko asetat distile suda çözülür. Üzerine 3 ml buzlu asetik asit ilave edilir, distile su ile 100 ml'ye tamamlanır.

Potasyum Ferrosiyaniür Çözeltisi: 10,6 gr potasyum ferrosiyaniür distile suda çözüldürülür ve 100 ml'ye tamamlanır.

Bertrand Yıkama Çözeltisi: 50 gr ferrisülfat bir litrelik balonda bir miktar saf suda çözülür. Üzerine 200 ml derişik H₂SO₄ yavaş yavaş ilave edilir. Balon çizgisine kadar distile su ile tamamlanır. Titrasyonda erlendeki kırmızı tortu bu çözelti ile yıkanarak giderilir. Aksi halde titrasyonun bitim noktasını görmek mümkün olmaz.

Invert şeker miktarını belirlemek için, sıcak suda çözülmüş ve miktarı belirli boyadan 10 ml alınarak 200 ml'lik balona konur. Balonun yarısına kadar distile su ilave edilir. Süzülür ve süzüntü bürete alınır. Bir erlene 5 ml fehling A ve 5 ml fehling B çözeltisi konular ve kaynatılır. Kaynama başlayınca iki dakika içerisinde 2-3 damla metilen mavisi damlatılır. Büretten bir miktar çözelti eklenir ve titrasyon sonuna doğru büretten tek tek damlatılır. Rengin maviden kırmızıya döndüğü an titrasyon bitirilerek invert şeker miktarı hesaplanır.

Toplam şeker miktarını belirlemek için de, invert şeker için hazırlanan süzütüden 50 ml alınır ve 100 ml'lik balona konular. Üzerine 5 ml derişik HCl dökülür ve soğutulur. Balonun kapağı kapatılır. Su banyosunda 65-67°C'de 5 dakika tutulur, hızlıca soğutulur (inversiyon işlemi tamamlanır). 5N NaOH ile nötrleştirilir. Çizgiye kadar balona distile su ilave edilir ve bu çözelti bürete alınır. Bir erlene 5'er ml fehling A ve fehling B çözeltisi konur ve kaynatılır, titrasyon sonuna doğru büretten tek tek damlatılır, rengin maviden kırmızıya döndüğü an işleme son verilerek toplam şeker miktarı belirlenir.

Toplam şeker ve invert şeker miktarları belirlendikten sonra her ikisinin ağırlıkça yüzdeleri farkı alınarak 0,95 ile çarpılır ve ağırlıkça yüzde olarak sakkaroz miktarı belirlenmiş olur.

Bu tayinlerden başka toplam asid ve pH tayinleri yapılır.

ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

Çizelge 1'de konsantre cibre boyasının elde edilen analiz sonuçları ile literatür değerleri karşılaştırılmalı olarak verilmiştir. Çizelge 2'de ise bulunan verim yine literatür sonuçları ile karşılaştırılarak verilmiştir.

Çizelge 1. Konsantre Cibre Boyasının Analiz Sonuçları

Tayin Cinsi	Literatür Sonuçları %	Deneyisel Sonuçlar %
Toplam kuru madde	72,58	70,79
Suda çözünür kuru madde	64,00	62,18
Sıcak suda çözünmeyen kuru madde	0,98	1,18
Toplam şeker	44,49	42,17
Invert şeker	43,40	40,50
Sakkaroz	1,09	1,67
Asitlik/Tartarik asit	37,90	33,30
pH	2,80	3,53
Antosiyenin	15,00	-

Çizelge 2. Cibreden Boya Eldesi Verim Sonuçları

Numunenin Adı	Çözücü Cinsi	Literatür Sonuçları %	Deneyisel Sonuçlar %
Üzüm Cibresi	Organik çözücü (Petrol eteri)	12	11,70
	Sıcak Su	-	13,39

Yapılan deneysel çalışmalarda elde edilen sonuçlar literatür değerlerine yakın olmakla beraber %0,2-5 arasındaki fark, literatürde herhangi bir organik çözücü kullanılarak cibrenin çözündürülmesinden ileri gelebilir. Deney sırasında petrol eteri, benzen, metil alkol kullanılarak cibreden boya elde edilmiş ve verim %11,7 bulunmuş olmasına rağmen, boya suda çözünmemiş ve bu nedenle bu yöntemden vazgeçilmiştir. Tartarik asit miktarındaki yaklaşık %4'lük bir fark su ile çözünen tartarik asidin çökmesini sağlamak için ilave edilen KOH'in cibre boyası içerisindeki tartarik asidin bir kısmını çöktürmesinden kaynaklanabilir.

Literatürde taze üzüm, yaş ve kuru cibre üzerinde antosiyenin tayini yapılmış ve taze üzümde antosiyenin bulunamamıştır. Yine literatürde yaş cibrede 4,7 gr/100 gr, kuru cibrede 12 gr/100gr miktarlarında antosiyenin bulunmuştur. Antosiyenin tayin yönteminin belirlenememesinden bu tayin çalışmada yapılamamıştır. Literatür sonuçlarına göre %25 kuru madde içeren boya konsant-

resinde kuru maddenin %5-10'unun renk maddesinden ileri geldiği tespit edilmiştir. Deneysel çalışma esnasında kullanılan cibrenin %70,79 toplam kuru madde içerdiği göz önüne alınırsa, %13,39'luk verimin literatür sonuçları ile uyumlu olduğu söylenebilir. Ayrıca, antosiyenin tanınması amacıyla ortam asidik, bazik ve nötr hale getirilmiş olup, çözelti asidik ortamda koyu kırmızı, nötr ortamda mor ve bazik ortamda ise koyu mavi renk almıştır. Bu analiz sonuçları da literatür ile uyduğuna göre elde edilen maddenin antosiyenin olduğu kuşkusuzdur.

Üzüm cibresi boyar bileşiklerin daha çok pH değeri 4,5'un altındaki gıdaların kendileri ile yüzeylerinin boyanmasında kullanılabileceği belirtilmiştir. Bu durumda sitrik asitle katılanmış şekerli mamüllerde, badem şekeri, sakız, ciklet, sert şekerler, jölelere, yenilebilir buza, kremalara, alkollü içkilere, gazlı içkilere katılabileceği belirlenmiştir (COUNSELL ve Diğerleri, 1981). Aynı araştırmacı, farmakolojik amaçlı üretimde antibiyotik şurupların boyanmasında kullanılabileceği gibi doğrudan kendisinin kılcal damar

direncini artırıcı olarak da kullanılabileceğini belirtmiştir. Bugüne kadar gıdalara katılanmış doğal boyar bileşiklerin yapay boyalar gibi kanserojen etkileri saptanılmamıştır.

Dünyada olduğu gibi ülkemizde de gıda maddeleri yönetmeliğinde bazı doğal ve yapay boyaların öngörülen sınırlar içinde katkı maddesi olarak kullanımına izin verilmiştir.

KAYNAKLAR

- ANONYMOUS, 1975. Official Methods of the AOAC, 20th edition. AOAC Washington.
- ARAN, N., 1977. Kuru Üzüm İspirtoculuğu Küspesinden Tek Hücre Proteini Üretimi Üzerinde Çalışmalar, TÜBİTAK-MAE, Beslenme ve Gıda Teknolojisi Yayın No: 25, Gebze.
- COUNSELL, J. ve Diğerleri., 1981. Natural Colors for Food and Other Uses. Tech. Centre, Roche Products Ltd., Dunstable, U.K.
- KARSLI, T., 1983. Şarap Artıklarının Değerlendirilmesi, Dip. Tezi. E.Ü.Z.F., Tarım Ürünleri Teknolojisi Bölümü, Bornova-İzmir.
- KOCABIYIK, S., Ü., YURDAGEL, 1987. Kırmızı Üzüm Cibresinden Boyar Bileşiklerin Eldesi ve Gıda Sanayinde Kullanım Olanakları Üzerinde Araştırma. Gıda 12 (1) 47-53.
- MARKAKIS, P., 1975. Anthocyanin Pigments in Foods. Postharvest Biology and Handling of Fruits and Vegetables. Chap. 7, 62-67.
- MERTIVIER, R.P., F.J., FRANCIS, 1980. Solvent Extraction of Anthocyanins from Wine Pomace. Journal of Food Science, Vol. 45, 1099-1100.
- TEKELİ, S.T., B., CEMEROĞLU., 1965. Oralet ve Benzerleri Üzerine Teknik Araştırmalar. A.Ü. Ziraat Fakültesi Yılıhı, Fasikül 2, 11-16.
- TIMBERLAKE, C.F., P., BRIDLE., 1975. The Flavonoids Edited by Horbonne, J.B. Chapman and Hall Ltd. London.
- TIMBERLAKE, C.F., P., BRIDLE., 1975. Development in Food Colors-I Edited by John Walford. Applied Science Publ., Ltd. Essex-London.
- YURDAGEL, Ü., A., URAL ve N., AKBULUT, 1984. Üzüm Artıklarının Değerlendirilmesi. Tokat Bağcılığı Sempozyumu. Tekel İşl. Genel Müdürlüğü-Cumhuriyet Üniversitesi, Tokat Ziraat Fakültesi.