

**T.C.  
BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
KİMYA ANABİLİM DALI**



**BAZI AROMATİK BİTKİLERDEN ELDE EDİLEN DOĞAL  
BOYALARIN DİATOMİT YÜZEYİNE SORPSİYON  
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**ERDAL TALAŞ**

**BALIKESİR, KASIM - 2018**

**T.C.  
BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
KİMYA ANABİLİM DALI**



**BAZI AROMATİK BİTKİLERDEN ELDE EDİLEN DOĞAL  
BOYALARIN DİATOMİT YÜZEYİNE SORPSİYON  
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**ERDAL TALAŞ**

**Jüri Üyeleri: Prof. Dr. Özkan DEMİRBAŞ (Tez Danışmanı)**

**Dr. Öğr. Üyesi Mehmet Salih NAS**

**Dr. Öğr. Üyesi Mehmet Harbi ÇALIMLI**

**BALIKESİR, KASIM - 2018**


## KABUL VE ONAY SAYFASI

ERDAL TALAŞ tarafından hazırlanan “BAZI AROMATİK BİTKİLERDEN ELDE EDİLEN DOĞAL BOYALARIN DIATOMİT YÜZEYİNE SORPSİYON ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ” adlı tez çalışmasının savunma sınavı 28.11.2018 tarihinde yapılmış olup aşağıda verilen jüri tarafından oy birliği / oy çokluğu ile Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

İmza

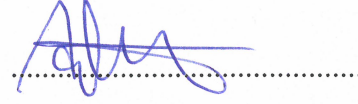
Danışman  
Prof. Dr. Özkan DEMİRBAŞ



Üye  
Dr. Öğr. Üyesi Mehmet Salih NAS



Üye  
Dr. Öğr. Üyesi Mehmet Harbi ÇALIMLI



Jüri üyeleri tarafından kabul edilmiş olan bu tez Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulunca onanmıştır.

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

Prof. Dr. Necati ÖZDEMİR



**Bu tez çalışması Balıkesir Üniversitesi Rektörlüğü Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi (BAP) tarafından 2018/154 nolu proje ile desteklenmiştir.**

## ÖZET

**BAZI AROMATİK BİTKİLERDEN ELDE EDİLEN DOĞAL BOYALARIN  
DİATOMİT YÜZEYİNE SORPSİYON ÖZELLİKLERİNİN  
İNCELENMESİ  
YÜKSEK LİSANS TEZİ  
ERDAL TALAŞ  
BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
KİMYA ANABİLİM DALI**

**(TEZ DANIŞMANI: PROF. DR. ÖZKAN DEMİRBAŞ)**

**BALIKESİR, KASIM - 2018**

Tıbbi ve aromatik bitkiler sağlık için oldukça faydalı maddeleri bünyelerinde taşımaktadırlar. Dünya genelinde 50.000-75.000 arasındaki bitki türü, geleneksel ve modern tıpta kullanılmaktadır. Türkiye sınırları içerisinde tespit edilen ve yaklaşık olarak 10.000'in üzerindeki bitki türünün 1000 kadarını tıbbi ve aromatik bitkiler oluşturmaktadır. Bu bitkiler başta ilaç sanayi olmak üzere, parfüm, kozmetik, sabun, şeker, çay, temizlik ürünü, pestisit, herbisit ve daha birçok sanayi kollarının ham maddesini oluşturmaktadırlar. Bitkilerin tedavi amaçlı olarak kullanılması ise insanlık tarihi kadar eskidir. Aromatik bitkilerde terpenler gibi birçok uçucu yağ, ekstraksiyon yöntemi ile elde edilebildiği gibi çözelti ortamında yapılarındaki doğal boyalar maddelerde kazanılmaktadır. Aromatik bitkilerdeki bu doğal boyar maddeler ilaç, kozmetik, gıda gibi birçok alanda kullanılmaktadır. Bu çalışmada aromatik bir bitki olan hibiskus çiçekleri kullanılarak hazırlanan süspansiyonların öncelikle bazı spektrofotometrik özellikleri incelendi. Süspansiyonlarda kurutulmuş hibiskus çiçekleri doğal olarak bekletilerek ve manyetik karıştırıcıda 400 rpm karıştırma hızı ile karıştırılarak renklendirilmesi sağlandı. UV-Visible cihazı ile dalga boyu taraması yapıldığında hibiskus çiçeği içeren çözeltilerin maksimum absorbansa karşılık gelen dalga boyu ( $\lambda_{max}$ ) 520 nm olarak bulundu. Bu sonuçtan, hibiskus içeren çözeltilerde çözeltiye renk veren organik maddelerin literatürde gösterildiği gibi genel olarak antosiyaninler olduğu düşünüldü. Süspansiyonlarda artan hibiskus çiçeği miktarına bağlı olarak  $\lambda_{max}$  değerleri değişmezken, absorbans miktarlarının doğru orantılı olarak değiştiği görüldü. Hibiskus çiçeklerinden süspansiyon ortamına antosiyaninlerin geçiş süresinin ise ortalama 30 dakikada gerçekleştiği absorbans ölçümlerinden bulundu. Süspansiyonların doğal pH'sı yaklaşık olarak pH 3,34 olarak ölçüldü. Bu pH değerinde süspansiyon rengi kırmızı iken, artan pH ile rengin sarıya doğru değiştiği gözlemlendi. Buna bağlı olarak da çözeltilerin  $\lambda_{max}$  değerlerinin 570 nm'ye kadar arttığı görüldü. Çalışmanın devamında süspansiyonlardaki antosiyaninlerin diatomit yüzeyine adsorpsiyonu incelendi. Bu amaçla yapılan deneylerde süspansiyonların doğal pH değerlerinde antosiyaninlerin diatomit ile etkileşimi ve giderimi daha fazlayken, artan pH ile bu etkileşimin azaldığı gözlemlendi. Deneysel sonuçlardan hibiskus çiçeklerindeki antosiyaninlerin diatomit yüzeyine adsorpsiyonunun doğal olarak gerçekleştiği, diatomitin bu amaçla kullanılabileceği sonucuna varıldı.

**ANAHTAR KELİMELER:** Aromatik bitki, sorpsiyon, diatomit, hibiskus, boyar madde, antosiyanin

## ABSTRACT

### INVESTIGATION OF SORPTION PROPERTIES OF NATURAL DYES FROM SOME AROMATIC PLANTS ON THE DIATOMITE SURFACE

MSC THESIS

ERDAL TALAŞ

BALIKESİR UNIVERSITY INSTITUTE OF SCIENCE

CHEMISTRY DEPARTMENT

(SUPERVISOR: PROF. DR. ÖZKAN DEMİRBAŞ )

BALIKESİR, OCTOBER 2018

Medicinal and aromatic plants are very useful substances for health. There are 50,000 - 75,000 plant species used in traditional and modern medicine all over the worldwide. Approximately 1000 of over 10,000 plant species, it detected inside Turkey, constitute medicinal and aromatic plants. These plants are mainly used in pharmaceutical industry, perfume, cosmetics, soap, sugar, tea, cleaning products, pesticides, herbicides and they are the raw material of many other industries. The use of plants for therapeutic purposes is as old as human history. In aromatic plants, many essential oils, such as terpenes, can be obtained by extraction method. These natural dyestuffs in aromatic plants are used in many areas such as medicine, cosmetics and food. In this study, some spectrophotometric properties of suspensions prepared by using an aromatic plant, hibiskus flowers, were investigated. The dried hibiskus flowers in suspensions were naturally suspended and mixed with a stirring speed of 400 rpm on a magnetic stirrer to ensure coloration. Wavelength scanning with UV-Visible device showed that the wavelength ( $\lambda_{max}$ ) of the solutions containing hibiskus flowers was found as 520 nm. From this result, it was thought that the organic substances that gave color to the solution in the solutions containing hibiskus were generally anthocyanins as shown in the literature. The  $\lambda_{max}$  values did not change according to the increasing amount of hibiskus flower in the suspension, but the amount of absorbance changed in direct proportion. It was found from the absorbance measurements that the transition time of the anthocyanins from the Hibiskus flowers to the suspension medium was 30 minutes. The natural pH of the suspensions was measured to be approximately 3.34. At this pH, the suspension color was red. However, with increasing pH value, it was observed that the color of the suspension changed to yellow. Accordingly, the  $\lambda_{max}$  values of the solutions increased up to 570 nm. Following the study, the adsorption of anthocyanins in the suspensions onto the diatomite surface was investigated. At the natural pH values of the suspensions, the interaction and removal of anthocyanins with diatomite was higher, but this interaction was decreased with increasing pH. From the experimental results, it was concluded that the adsorption of anthocyanins from the flowers of hibiskus on the surface of the diatomite occurs naturally and diatomite can be used for this purpose.

**KEYWORDS:** Aromatic plant, sorption, diatomite, hibiscus, dye, anthocyanin

# İÇİNDEKİLER

## Sayfa

|  |           |
|--|-----------|
| ÖZET.....  | i         |
| ABSTRACT .....   | ii        |
| İÇİNDEKİLER .....  | iii       |
| ŞEKİL LİSTESİ.....   | v         |
| TABLO LİSTESİ .....  | vii       |
| ÖNSÖZ.....   | viii      |
| <b>1. GİRİŞ.....</b>   | <b>1</b>  |
| 1.1    Tıbbi Aromatik Bitkiler .....   | 1         |
| 1.2    Bazı Tıbbi Aromatik Bitkiler.....   | 2         |
| 1.2.1    Hibiscus Sabdariffa L. ....   | 2         |
| 1.2.2    Yerel Gıda, Geleneksel Gıda ve Tıpta Kullanım .....   | 4         |
| 1.2.3 <i>Hibiscus Sabdariffa L.</i> 'nin Biyoaktif Bileşenleri ve Kimyasal<br>İçerik Çalışmaları.....    | 5         |
| 1.2.3.1    Organik Asitler.....  | 10        |
| 1.2.3.2    Antosiyaninler .....  | 11        |
| 1.2.3.3    Flavonoidler .....  | 12        |
| 1.3    Doğal Boyar Madde Kaynakları ve Kullanım Alanları.....  | 12        |
| 1.3.1    Tekstilde Doğal Boyalar .....   | 14        |
| 1.3.2    Gıdaların Renklendirilmesinde Doğal Boyalar.....  | 16        |
| 1.4    Kil Minarelleri .....   | 17        |
| 1.4.1    Diatomit .....  | 18        |
| 1.5    Adsorpsiyon.....  | 19        |
| 1.5.1    Fiziksel Adsorpsiyon .....  | 19        |
| 1.5.2    Kimyasal Adsorpsiyon.....   | 19        |
| <b>2. MATERYAL VE METOD .....</b>  | <b>21</b> |
| 2.1    Deneylerde Kullanılan Maddeler ve Cihazlar .....  | 21        |
| 2.2    Aromatik Bitki Süspansiyonlarının Hazırlanması.....   | 22        |
| 2.3    Süspansiyonların Absorbans Değerlerinin Ölçümü .....  | 22        |
| 2.3.1    Hibiskus miktarının absorbans değerleri ile değişimi.....                                       | 23        |
| 2.3.2    Karıştırma süresi ve hızının absorbans değerleriyle değişimi .....                              | 23        |
| 2.3.3    Süspansiyonların pH' ları ile absorbans değerlerinin değişimi .....                             | 23        |
| 2.3.4    Süspansiyonların sıcaklıklarıyla absorbans değerlerinin değişimi ...                            | 24        |
| 2.4    Hibiskus İçeren Süspansiyonlardan Doğal Boyar Maddenin Diatomit<br>ile Giderimi.....              | 24        |
| 2.4.1    Hibiskus içeren çözeltilerden doğal boyar maddelerin diatomit<br>ile zamana bağlı giderimi..... | 24        |
| 2.4.2    Hibiskus içeren çözeltilerden doğal boyar maddelerin diatomit<br>ile pH' a bağlı giderimi ..... | 24        |
| <b>3. BULGULAR .....</b>   | <b>25</b> |
| 3.1    Süspansiyonların Absorbans Değerlerinin Ölçümü .....  | 25        |
| 3.1.1    Süspansiyondaki hibiskus miktarının absorbans değerleri ile<br>değişimi.....                    | 26        |
| 3.1.2    Karıştırma süresi ve hızının absorbans değerleriyle değişimi .....                              | 27        |
| 3.1.3    Süspansiyonların pH' ları ile absorbans değerlerinin değişimi .....                             | 30        |
| 3.1.4    Süspansiyonların sıcaklıklarıyla absorbans değerlerinin değişimi ...                            | 31        |

|           |   |           |
|-----------|---|-----------|
| 3.2       | Hibiskus İçeren Süspansiyonlardan Doğal Boyar Maddenin Diatomit ile Giderimi .....                        | 33        |
| 3.2.1     | Hibiskus içeren çözeltilerden doğal boyar maddelerin diatomit ile pH' ya bağlı giderimi .....             | 34        |
| <b>4.</b> | <b>SONUÇ VE ÖNERİLER .....</b>  | <b>44</b> |
| 4.1       | Hibiskus Süspansiyonlarının Absorbans Değerleri .....   | 44        |
| 4.2       | Hibiskus Miktarının Absorbans Değerine Etkisi .....   | 45        |
| 4.3       | Hibiskus Süspansiyonlarının Karıştırılma Süresi ve Hızının Çözeltilerinin Absorbans Değerine Etkisi ..... | 45        |
| 4.4       | Süspansiyonların pH' larının Absorbans Değerlerine Etkisi .....   | 45        |
| 4.5       | Süspansiyonların Sıcaklıklarının Absorbans Değerlerine Etkisi .....                                       | 48        |
| 4.6       | Diatomit ile Hibiskus Çözeltilerinden Doğal Boyar Maddenin Giderimi .....                                 | 48        |
| 4.7       | Diatomit ile Hibiskus Çözeltilerinden Doğal Boyar Maddenin pH'a Bağlı Giderimi .....                      | 50        |
| <b>5.</b> | <b>KAYNAKLAR .....</b>  | <b>52</b> |



# ŞEKİL LİSTESİ

## Sayfa

|  |    |
|--|----|
| <b>Şekil 1.1:</b> <i>Hibiscus Sabdariffa L.</i> .....  | 3  |
| <b>Şekil 1.2:</b> Sitrik asit ve türevleri. ....   | 11 |
| <b>Şekil 1.3:</b> Ana antosiyaninlerin kimyasal yapıları. ....   | 12 |
| <b>Şekil 1.4:</b> Doğal boyaların çeşitli uygulamaları. ....   | 14 |
| <b>Şekil 1.5:</b> Tekstil de fonksiyonel terbiye işlemlerinde kullanılan doğal boyaların ana bileşenlerinin kimyasal yapıları. ....  | 15 |
| <b>Şekil 1.6:</b> Fiziksel ve Kimyasal adsorpsiyon etkileşimi. ....  | 20 |
| <b>Şekil 3.1:</b> Hibiskus içeren çözeltinin dalga boyu taraması. ....   | 25 |
| <b>Şekil 3.2:</b> Farklı miktarlarda hibiskus içeren çözeltilerin dalga boyu taraması. ....  | 26 |
| <b>Şekil 3.3:</b> Süspansiyonlardaki hibiskus miktarları ile absorbanslarının değişimi. ....   | 27 |
| <b>Şekil 3.4:</b> Hibiskus içeren çözeltinin dalga boyu taramalarının farklı sürelerdeki değişimi. ....                              | 28 |
| <b>Şekil 3.5:</b> Hibiskus içeren çözeltinin absorbanslarının farklı sürelerdeki değişimi. ....                                      | 28 |
| <b>Şekil 3.6:</b> 400 rpm hızında karıştırılan hibiskus içeren çözeltinin dalga boyu taramalarının farklı sürelerdeki değişimi. .... | 29 |
| <b>Şekil 3.7:</b> 400 rpm hızında karıştırılan hibiskus içeren çözeltinin absorbanslarının farklı sürelerdeki değişimi. ....         | 29 |
| <b>Şekil 3.8:</b> Farklı pH değerlerindeki hibiskus içeren çözeltilerin dalga boylarının taraması. ....                              | 30 |
| <b>Şekil 3.9:</b> Farklı pH değerlerindeki hibiskus içeren çözeltilerin absorbanslarının değişimi. ....                              | 31 |
| <b>Şekil 3.10:</b> Hibiskus içeren çözeltilerin farklı sıcaklıklardaki dalga boyu taramaları. ....                                   | 32 |
| <b>Şekil 3.11:</b> Hibiskus içeren çözeltilerin farklı sıcaklıklardaki absorbans değişimleri. ....                                   | 32 |
| <b>Şekil 3.12:</b> Diatomit ile boyar madde giderimine ait dalga boyu taraması. ....   | 33 |
| <b>Şekil 3.13:</b> Diatomit ile boyar madde giderimine ait absorbans değişimi. ....  | 34 |
| <b>Şekil 3.14:</b> pH 3,75 de diatomit kullanarak boyar madde giderimine ait dalga boyu taraması. ....                               | 34 |
| <b>Şekil 3.15:</b> pH' 3,75' de Diatomit ile boyar madde gideriminin pH'a bağlı olarak absorbans değişimi. ....                      | 35 |
| <b>Şekil 3.16:</b> pH 4,02' de diatomit kullanarak boyar madde giderimine ait dalga boyu taraması. ....                              | 35 |
| <b>Şekil 3.17:</b> pH' 4,02' de Diatomit ile boyar madde gideriminin pH'a bağlı olarak absorbans değişimi. ....                      | 36 |
| <b>Şekil 3.18:</b> pH 4,31' de diatomit kullanarak boyar madde giderimine ait dalga boyu taraması. ....                              | 36 |
| <b>Şekil 3.19:</b> pH' 4,31' de Diatomit ile boyar madde gideriminin pH'a bağlı olarak absorbans değişimi. ....                      | 37 |
| <b>Şekil 3.20:</b> pH 5,06'da Diatomit ile boyar madde gideriminin pH'a bağlı olarak absorbans değişimi. ....                        | 37 |
| <b>Şekil 3.21:</b> pH 5,06'da diatomit kullanarak boyar madde giderimine ait dalga boyu taraması. ....                               | 38 |
| <b>Şekil 3.22:</b> pH 5,55'de diatomit kullanarak boyar madde giderimine ait dalga boyu taraması. ....                               | 38 |

|   |    |
|---|----|
| <b>Şekil 3.23:</b> pH 5,55’de Diatomit ile boyar madde gideriminin pH’a bağlı olarak absorbans değişimi. ....   | 39 |
| <b>Şekil 3.24:</b> pH 6,26’da diatomit kullanarak boyar madde giderimine ait dalga boyu taraması. ....          | 39 |
| <b>Şekil 3.25:</b> pH 6,26’da Diatomit ile boyar madde gideriminin pH’a bağlı olarak absorbans değişimi. ....   | 40 |
| <b>Şekil 3.26:</b> pH 6,51’de diatomit kullanarak boyar madde giderimine ait dalga boyu taraması. ....          | 40 |
| <b>Şekil 3.27:</b> pH 6,51’de Diatomit ile boyar madde gideriminin pH’a bağlı olarak absorbans değişimi. ....   | 41 |
| <b>Şekil 3.28:</b> pH 7,00’de diatomit kullanarak boyar madde giderimine ait dalga boyu taraması. ....          | 41 |
| <b>Şekil 3.29:</b> pH 7,00’de Diatomit ile boyar madde gideriminin pH’a bağlı olarak absorbans değişimi. ....   | 42 |
| <b>Şekil 3.30:</b> pH 8,05’de diatomit kullanarak boyar madde giderimine ait dalga boyu taraması. ....          | 42 |
| <b>Şekil 3.31:</b> pH 8,05’de Diatomit ile boyar madde gideriminin pH’a bağlı olarak absorbans değişimi. ....   | 43 |
| <b>Şekil 4.1:</b> Antosiyanin molekülünün yapısı. ....  | 44 |
| <b>Şekil 4.2:</b> Farklı pH değerlerindeki hibiskus içeren çözeltiler. ....                                     | 46 |
| <b>Şekil 4.3:</b> pH’ a bağlı olarak değişen antosiyaninlerin komformasyonu. ....                               | 46 |
| <b>Şekil 4.4:</b> Artan pH ile hibiskus çözeltilerinin dalga boyu spektrumları. ....                            | 47 |
| <b>Şekil 4.5:</b> Diatomit ile antosiyanin arasındaki etkileşim. ....   | 49 |
| <b>Şekil 4.6:</b> Diatomit ile hibiskus çözeltilerinden doğal boyar maddenin pH’a bağlı giderim yüzdeleri. .... | 50 |

## TABLO LİSTESİ

### Sayfa

|   |    |
|---|----|
| <b>Tablo 1.1:</b> Hibiscus sabdariffa’da bulunan bazı bileşikler.....                               | 6  |
| <b>Tablo 1.2:</b> Literatürde farklı Hibiskus türlerinden izole edilen bazı bileşikler .....        | 8  |
| <b>Tablo 1.3:</b> Çeşitli bitkilerde bulunan boyar maddeler ve elde edilen renkler. ....            | 16 |
| <b>Tablo 1.4:</b> Doğal boyaların gıdalara sağladıkları renkler ve elde edildikleri kaynaklar. .... | 17 |
| <b>Tablo 2.1:</b> Doğal diatomitin kimyasal bileşimi.....   | 21 |

## ÖNSÖZ

Yüksek Lisans eğitimim süresince, bilgi, tecrübe, fedakarlıklarıyla büyük destek veren ve yardım sever davranışlarını esirgemeyen, bilim insanı hassasiyetiyle alanımda teknik alt yapıyı bana aşıl原因 danışman hocam Prof. Dr. Özkan DEMİRBAŞ' a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Çalışma sürecim de her talebimde yardımlarını esirgemeyen Doç. Dr. Yasemin TURHAN' a ve Yrd. Dr. M. Salih NAS' a teşekkür ederim.

Yüksek lisans eğitimim boyunca her şartta bana destek olan kıymetli destekçim Nüket ŞENER, kuzenim Birkan KURŞUN ile eşi Banu KURŞUN' a ve arkadaşlarım, Ali ARSLAN, Arif ERTÜRK, Bilal GENÇ, Demet ÖRS, Ersel ÇETİN, İ. Onur BAĞIŞ, Mahmut DURSUN, Mehmet CESUR, Oğuz ALTUN, Oğuzhan ŞAHİN, Onur KARACA, Ozan KALAYCIOĞLU, Yusuf FIRAT' a teşekkür ederim.

Bu günlere gelmem de hiçbir maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen hep yanımda olan abim Çelebi TALAŞ olmak üzere CANIM AİLEME sonsuz teşekkür ederim.

# 1. GİRİŞ

## 1.1 Tıbbi Aromatik Bitkiler

Tarihte insanlar düşünme kabiliyetleri ile çareler aramaya başlamış ve korunmayı tehlikenin kaynağında bulmuşlardır. Doğadan gelen tehlikeleri, hastalıkları yine doğadan elde edilecek çarelerle yenmenin yolunu seçmişlerdir. Tıbbi ve aromatik bitkilerle ilgili ilk kaynaklar Çinliler tarafından M.Ö. 3000’li yıllarda yazılmıştır. Ülkemizde bu bitkilerin tanındığına dair en eski kaynak; Büyük Türk-İslam Bilgini İbni Sina’nın 11.yy. da “Kanun” adlı 5 ciltlik eseridir. Bu eserin 2. cildinde çeşitli droglardan bahsedilmiştir. Daha sonraki yıllarda İbni Sina’nın eserleri Avrupa’da Tıp eğitiminde uzun yıllar kaynak olarak kullanılmıştır [1].

Günümüzde “tıbbi ve aromatik” bitkiler terimi genellikle birlikte kullanılmaktadır. Tıbbi ve aromatik bitkiler, hastalıkları önlemek, sağlığı sürdürmek veya hastalıkları iyileştirmek için ilaç olarak kullanılan bitkilerdir. Tıbbi bitkiler, beslenme, kozmetik, vücut bakımı, tütsü veya dini törenler gibi alanlarda yer alırken, aromatik bitkiler ise, güzel koku aynı zamanda da tat vermeleri için kullanılmaktadır [2].

Tıbbi aromatik bitkiler insanlığın yaşadığı tarihten bu yana sağlık için faydalı maddeleri bünyelerinde taşımaktadırlar [3]. Son yıllarda kanser gibi ölümcül birçok hastalığa sebebiyet veren ve yiyecek ve içecek endüstrisinde yaygın olarak kullanılan sentetik materyaller organik ve doğal gıdalara olan talebi artırmaktadır [4]. Dünya genelinde 50.000-75.000 arasında bitki türü geleneksel ve modern tıpta kullanılmaktadır [5]. Türkiye sınırları içerisinde tespit edilen ve bugün yaklaşık 10.000’in üzerinde bitki türünün ortalama 1000 kadarını tıbbi ve aromatik bitkiler oluşturmaktadır [3].

Tıbbi aromatik bitkilerin tüketim alanı çok değişik endüstri kollarını kapsamaktadır. Başta ilaç sanayi olmak üzere, parfüm, kozmetik, sabun, ciklet, şeker, çay, temizlik ürünü, pestisit, herbisit ve daha birçok sanayi kollarının ham maddesini

oluşturmaktadır. Günümüzde bilimsel araştırma süzgecinden geçirilen tıbbi bitkilerin insanoğluna bilinenden çok daha faydalı ve hastalıkların tedavisinde çok daha önemli oldukları anlaşılmaktadır [6].

Tıbbi bitkiler çoğunlukla çeşitli hastalıklara karşı tedavi amaçlı kullanılan ilaçları hazırlamak için kullanılmaktadır [7]. İnsanlar hayatta kalmak, hastaları tedavi etmek ve ilaçlar geliştirmek için bitkileri her zaman kullanmaya çalışmışlardır [8].

## **1.2 Bazı Tıbbi Aromatik Bitkiler**

Tıbbi aromatik bitkilerin bir kısmı doğadan toplanmasıyla ve bir kısmı da kültürü yapılarak üretimi sağlanmaktadır. Ancak ekonomik olarak dünya genelinde tıbbi aromatik bitkiler, %1'den daha azının kültürü yapılmaktadır. Doğal toplanarak ve kültürü yapılarak üretilen tıbbi aromatik bitkilere adaçayı, ardıç, meyan kökü, kekik, anason, fesleğen, safran, mahlep, hibiskus vb. örnek verilebilir [1]. Aşağıda deneylerde de kullanılan hibiskus anlatılmıştır.

### **1.2.1 Hibiscus Sabdariffa L.**

Latince'de *Hibiscus Sabdariffa L.* olarak isimlendirilen bitkinin adı, bu çalışmada kısaca "Hibiskus" olarak kullanılacaktır. Hibiskus, geleneksel bir gıda olarak, bitkisel içeceklerde, sıcak ve soğuk içeceklerde, gıda endüstrilerinde bir tat verici madde olarak ve bitkisel ilaçlarda kullanılmıştır. Bazı klinik çalışmaların yanı sıra in vitro ve in vivo çalışmaları, çoğunlukla fitokimyasal olarak kötü karakterize edilmiş hibiskus ekstraktları için bazı kanıtlar sunmaktadır. Ekstraktlar antibakteriyel, antioksidan, nefro ve hepato koruyucu, şeker ve yüksek tansiyon üzerinde etkili olmuştur. Bu güçlü antioksidan aktiviteleri a-glukosidaz ve a-amilaz inhibisyonu, anjiyotensin dönüştürücü enzim inhibisyonu ve kalsiyum kanal modülasyonu olabilir. Fenolik asitler (özellikle protokansik asit), organik asit (hidroksisitrik asit ve hibiscus asit) ve antosiyaninler (delphinidin-3-sambubioside ve siyanidin-3-sambubioside), bildirilen etkilere katkıda bulunmaları normaldir [9].

*Hibiscus Sabdariffa L.* Şekil 1.1’ de görüldüğü gibi, “Roselle” olarak bilinen Malvaceae familyasına ait yıllık, otsu şifalı bir bitkidir [14,69]. Asya’ya özgü olmasına rağmen, Orta Amerika ve Afrika da dahil olmak üzere birçok alanda yaygın olarak yetiştirilmektedir. Bu tür üç farklı genotip içerir: yeşil, kırmızı (en yaygın kullanılanı tip) ve koyu kırmızıdır [14]. Genel olarak, kurutulmuş veya taze kalikelerin, hibiskusun bitkisel ilaçlarının, içeceklerin ve fermente içeceklerin hazırlanmasında hatta çığ olarak pişirilmesinde kullanılan tohumlar ve yaprakların tüketimiyle ilgili birkaç rapor bulunmaktadır [9]. Antioksidan, anti bakteriyel, anti-enflamatuvar, hepatoprotektif ve anti kolesterol aktivitelerinden sorumlu olan antosiyaninler ve diğer flavonoidler, organik asitler ve polisakkaritler gibi biyoaktif bileşikler açısından da zengindir [9,15]. Hibiskus kimyasal olarak etanolik ekstraktını karakterize etmekte olup, çok çeşitli fenolik bileşiklerin ve sitrik asit, hibiskus asit, hidroksisitrik asit ve protokseköoik asit gibi organik asitlerin varlığını bildirmektedir. Aksi halde, bulunan kuersetin glikozitler ve gossipetin başlıca flavonoidlerdir [16].



Şekil 1.1: *Hibiscus Sabdariffa L.*

Bitkilerin besinsel ve biyoaktif bileşimi sadece bilim adamları arasında değil aynı zamanda insanların günlük yaşamında da büyük ilgi uyandırdı. Sağlık yararları dışında bitkiler, doğal gıda renklendiriciler olarak kullanılabilir bir pigment kaynağıdır [10]. Bitkiler hipertansiyon, kardiyovasküler hastalıklar, inflamasyon ve kanser gibi kronik sağlık patolojilerinin önlenmesinden ve tedavi edilmesinden

sorumlu olduğu bildirilen birkaç biyoaktif madde sınıfının zengin kaynaklarıdır [11, 12]. Hibiskus benzeri bitkiler ayrıca, gıda renklendiriciler olarak daha güvenli, minimal toksik etkileri olan antioksidan ve antimikrobiyal aktiviteler gibi yararlı özellikler gösteren doğal pigmentlerin kaynağı olarak araştırılmaktadır. Bitkilerde bulunan ve renklendirici maddeler olarak kullanılma potansiyeline sahip bileşikler arasında, antosiyaninler umut veren moleküller olarak ortaya çıkarlar [13].

Antosiyaninler, kırmızımsı-mor bir renk arz eden çok çeşitli çiçek ve meyvelerde bulunan, gıda endüstrisinde sentetik renklendirici katkı maddelerinin yerini almak için doğal alternatifler olarak kullanılan bir grup fenolik bileşiktir. Hibiskus sabdariffa' nın kaliksinin, bitkinin kırmızı renginden sorumlu olan bu bileşikler olması halinde delfinidin-3-glukozit, siyanidin-3-glukozit, delfinidin-3-sambubiosid ve siyanidin-3-sambubiosid içerdiği bildirilmiştir [16]. Yoğun kırmızı renk ve Hibiscus sabdariffa ekstrelerinin sağlığa yararlı faydalarından bazıları, bilim adamlarının gıda endüstrisinde çok sayıda uygulama doğal renklendirme maddeleri elde etmek için bu bitkinin kullanılmasıyla daha fazla ilgilenmeye yöneltmiştir [17]. İyi raporlanmış renklendirme potansiyellerinin yanı sıra, bu bileşikler antioksidan, antibakteriyel, antitümör ve hepatoprotektif potansiyel gibi biyoaktif özellikler sergilenmiştir ve bu nedenle çok fonksiyonlu bileşenler, doğal renklendiriciler ve sağlığa yararlı maddeler olarak işlev görebilirler [18]. Böylece, hibiscus sabdariffa' nın çok işlevli özellikleri (örn; doğal bir kollozant ve biyoaktif özellikleri için) dahil edilmek üzere doğal maddeler olarak keşfedilebilir [10].

### **1.2.2 Yerel Gıda, Geleneksel Gıda ve Tıpta Kullanım**

Hibiscus Sabdariffa, yerel ilaçlarda yaygın olarak kullanılmaktadır. Hindistan, Afrika ve Meksika'da yaprakların veya kalikslerin infüzyonları geleneksel olarak diüretik, kolesektik, febrifüj ve hipotansif etkileri için kullanılır, kanın viskozitesini azaltır ve bağırsak peristaltisini uyarır. Ayrıca Senegal'de hipotansif olarak da önerilmektedir [19].

Mısır'da kalp ve sinir hastalıklarını tedavi etmek için ve ayrıca idrar (diürez) üretimini arttırmak için kaliks preparatları kullanılmıştır. Mısır ve Sudan'da da "Karkade" kalkerlerinin infüzyonu vücut ısısını düşürmek için de kullanılmaktadır



[20]. Guatemala'da sarhoşluğu tedavi etmek için kullanılır [19]. Kuzey Afrika'da boğaz ağrısı ve öksürüklerin yanı sıra genital problemleri tedavi etmek için calyces preparatları kullanılırken, yumuşatıcı yaprak posası dış yaraları ve apseleri tedavi etmek için kullanılır [21]. Hindistan'da idrar ve hazımsızlıkta ağrıyı hafifletmek için tohumlardan bir kaynatma kullanılır. Brezilya'da köklerin mide ve yumuşatıcı özelliklere sahip olduğuna inanılmaktadır. Çin halk hekimliğinde, karaciğer rahatsızlıklarını ve yüksek tansiyonu tedavi etmek için kullanılır [19]. İran'da ekşi hibiskus çayının hipertansiyon için geleneksel bir tedavi olduğu bildirilmektedir [22]. Nijerya'da tohumların kaynatılması geleneksel olarak, yetersiz süt üretimi, kötü gerileme ve anne ölümleri vakalarında laktasyonu arttırmak veya teşvik etmek için kullanılmaktadır [23]. Kozmetik olarak Malezya'da yağ, kese ve sabun üretmek için kullanılır [24].

Hibiskus çiçeği günümüzde dünya çapında yaygın olarak kullanılmakta ve endüstriyel olarak üretilen çay ve içeceklerde önemli bir bileşen olarak kullanılmaktadır. İngiltere, bitki çaylarını Almanya'dan ithal ederek tüketici taleplerinin çoğunu karşılamaktadır [25]. Bu pazarlara ithal edilen kurutulmuş hibiscusun hacmi ve değeri için istatistikler belli olmayıp, ancak ithalatçıları için ana bitkisel çaylar üretiliyor, çünkü bu bitki elma kabuğu ve portakal kabuğu ile birlikte birçok bitkisel meyve çayında baz olarak kullanılıyor [9]. Taze hibiskus sabdariffa'ların besinsel kompozisyonu, muhtemelen farklı çeşitlerden, bitkinin genetik, çevresel ve ekolojik koşullardan dolayı yapılan çalışmalara göre değişir. Bazı rapor edilen çalışmalara göre protein (1.9 g/100 g), yağ (0.1g / 100g), karbonhidratlar (12.3 g/100g) ve lif (2.3/ 100g) içerdiği tespit edilmiştir [24].

### **1.2.3 *Hibiscus Sabdariffa L.*'nin Biyoaktif Bileşenleri ve Kimyasal İçerik Çalışmaları**

Hibiskus için fitokimyasal analiz çalışması yapan Okasha ve arkadaşları hibiskusta alkaloid, saponin, tanenler, antrakinon, flavonoid, kardenolit, filobatanenler ve kardiyotonik heterozitlerin olduğunu rapor etmişlerdir. Hibiskus sabdariffa için benzer çalışma yapan Mahadevan ve arkadaşları da askorbik asit, fosfor, demir,  $\beta$ -karoten, karbonhidrat, kalsiyum, protein, niasin, tiamin, riboflavin ve yağ gibi fitokimyasal maddeler içerdiğini tespit etmişlerdir [67-69].

**Tablo 1.1:** Hibiscus sabdariffa'da bulunan bazı bileşikler.

| <b>Bileşik Grupları</b> | <b>Bileşikler</b>                            | <b>Kaynak</b> |
|-------------------------|--|---------------|
| <b>Alkoller</b>         | İzoamil-alkol                                | [70]          |
|                         | İzopropil-alkol                              | [70]          |
| <b>Aminoasitler</b>     | Alanin                                       | [70]          |
|                         | Arjinin                                      | [71]          |
|                         | Aspartik Asit                                | [71]          |
|                         | Fenilalanin                                  | [70]          |
|                         | Glisin                                       | [70]          |
|                         | Glutamik Asit                                | [71]          |
|                         | Histidin                                     | [71]          |
| <b>Benzenoitler</b>     | Anisaldehit                                  | [69]          |
|                         | Benzaldehit                                  | [70]          |
|                         | Benzil Alkol                                 | [70]          |
| <b>Flavonoitler</b>     | Antosiyaninler                               | [70]          |
|                         | Antoksanin                                   | [70]          |
|                         | Delfinin                                     |               |
|                         | Gosipetin                                    | [70]          |
|                         | Hibisetin-3-O-β-D-glukopiranozit (hibistrin) | [70]          |
|                         | Kersetin                                     | [70]          |
|                         | Malvidin-3,5-diglikozit                      | [70]          |
|                         | Siyanidin-3-glikozit (krizantemin)           | [70]          |
| <b>Karotenoidler</b>    | β-karoten                                    | [70]          |
| <b>Lipitler</b>         | Cis-linalool oksit                           | [73]          |
|                         | Z Furanik linalool oksit                     | [73]          |
|                         | Kaprilik asit                                | [69]          |
|                         | Oleik asit                                   | [70]          |
| <b>Mineraller</b>       | Alüminyum                                    | [69]          |
|                         | Bakır  | [74]          |
|                         | Çinko  | [70]          |
|                         | Demir  | [70]          |
|                         | Fosfat                                       | [70]          |
|                         | Kalay  | [70]          |

**Tablo 1.1 (devamı):** Hibiscus sabdariffa'da bulunan bazı bileşikler.

| <b>Bileşik Grupları</b> | <b>Bileşikler</b>         | <b>Kaynak</b> |
|-------------------------|---------------------------|---------------|
| <b>Organik Asit</b>     | Asetik asit               | [70]          |
|                         | Butirik asit              | [70]          |
|                         | Formik asit               | [70]          |
|                         | Glikolik asit             | [70]          |
|                         | Hibisik asit              | [70]          |
|                         | Hibiskus asit             | [70]          |
|                         | Okzalik asit              | [70]          |
| <b>Ozlar</b>            | D-ksiloz                  | [70]          |
|                         | Fruktoz                   | [70]          |
|                         | Galaktoz                  | [70]          |
|                         | Pektin                    | [70]          |
|                         | Sükroz                    | [70]          |
| <b>Proteinler</b>       | Protein                   | [70]          |
| <b>Steroidler</b>       | Ergosterol                | [78]          |
|                         | $\beta$ - Sitosterol      | [79]          |
|                         | $\alpha$ -Spinosterol     | [79]          |
|                         | $\gamma$ -Tokoferol       | [80]          |
| <b>Tanenler</b>         | Tannik asit               | [70]          |
|                         | Gallik Asit               | [70]          |
|                         | Protokateşik Asit         | [70]          |
| <b>Terpenler</b>        | $\alpha$ -terpinil-asetat | [70]          |
|                         | $\alpha$ -terpineol       | [69]          |
|                         | Sitronellik asit          | [73]          |
| <b>Vitaminler</b>       | Askorbik asit             | [70]          |
|                         | Niasin                    | [70]          |
|                         | Tiamin                    | [70]          |

**Tablo 1.2:** Literatürde farklı Hibiskus türlerinden izole edilen bazı bileşikler.

| <b>Tür Adı</b>                           | <b>İzole Edilen Bileşikler</b>                         | <b>Kaynak</b> |
|--|--|---------------|
| Abelmoschus                              | <u>Flavonoitler</u>                                    |               |
|  | Kannabistrin   | [82]          |
|  | Mirsetin   | [82]          |
|  | <u>Uçucu Yağ</u>                                       |               |
|  | 4-Tert-butil-3-metoksi-2,6-dinitrotoluen<br>(Ambrette) | [83]          |
| Cannabinus                               | <u>Yağ Asidi</u>                                       |               |
|  | Linoleik asit  | [82]          |
|  | <u>Aldehitler</u>                                      |               |
|  | Benzenasetaldehit                                      | [81]          |
|  | (E)-2-Hekzanal   | [81]          |
| Esculentus                               | <u>Lignanlar</u>                                       |               |
|  | Boehmenan H1   | [84]          |
|  | Boehmenan K2   | [84]          |
|  | <u>Terpenler</u>                                       |               |
|  | Fellendran   | [81]          |
|  | (Z)-Fitol  | [81]          |
|  | <u>Diğer Aromatik Bileşikler</u>                       |               |
| 2,5-Dimetil-3-O-β-D-glukopiranozilnaftol | [81]   |               |
| Esculentus                               | <u>Antosiyanin</u>                                     |               |
|  | Siyanidin-4-glikozit                                   | [85]          |
|  | Siyanidin-3,4-diglikozit                               | [85]          |
|  | <u>Flavonoit</u>                                       |               |
|  | (-)-Epigallokateşin                                    | [85]          |
|  | Kersetin 3-O-ksilozil-glikozit                         | [85]          |
| Esculentus                               | <u>Diğer Aromatik Bileşikler</u>                       |               |
|  | Gallik asit  | [88]          |

**Tablo 1.2 (devamı):** Literatürde farklı Hibiskus türlerinden izole edilen bazı bileşikler.

| <b>Tür Adı</b>       | <b>İzole Edilen Bileşikler</b>     | <b>Kaynak</b> |
|----------------------|------------------------------------|---------------|
| Rosa-sinensis        | <u>Antosiyaninler</u>              |               |
|                      | Siyanidin-3-soforozit-5-glikozit   | [86]          |
|                      | Siyanidin-3,5-diglikozit           | [86]          |
|                      | <u>Flavonoit</u>                   |               |
|                      | Kersetin-3,5-diglikozit            | [86]          |
|                      | Kersetin-3,7-diglikozit            | [86]          |
| Syriacus             | <u>Fitosteroller</u>               |               |
|                      | $\beta$ -sitosterol                | [86]          |
|                      | <u>Alkaloitler</u>                 |               |
|                      | Kantin-6-on                        | [81]          |
|                      | <u>Flavonoitler</u>                |               |
|                      | 6''-O-asetilaidzin                 | [81]          |
| 6''-O-asetilgenistin | [81]                               |               |
| Taiwanensis          | <u>Kumarinler</u>                  |               |
|                      | 8-Hidroksi-5,6,7-trimetoksikumarin | [81]          |
|                      | Klemikozin A                       | [81]          |
|                      | <u>Lignanlar</u>                   |               |
|                      | Hibiskuzit                         | [81]          |
|                      | Siringarezinol                     | [81]          |
| Tiliaceus            | <u>Fenilpropanoitler</u>           |               |
|                      | (7S,8S)-Demetilkarolignan E        | [87]          |
|                      | Eritro-karolignan E                | [87]          |
|                      | <u>Sekoizolarisirezinol</u>        |               |
|                      | Hibiskuvanin A                     | [87]          |
| Hibiskuvanin B       | [87]                               |               |
| Tiliaceus            | <u>Amid</u>                        |               |
|                      | Hibiskusamit                       | [87]          |
|                      | <u>Fitosterol</u>                  |               |
|                      | $\beta$ - Sitosterol               | [87]          |
| Tiliaceus            | <u>Kumarin</u>                     |               |
|                      | Hibiskusin                         | [87]          |

Tablo 1.1 ve Tablo 1.2’den de görüldüğü gibi farmakolojik açıdan Hibiscus Sabdariffa’ nın ana bileşenleri; organik asitler, antosiyaninler, polisakkaritler ve flavonoidlerdir [26-27].

### **1.2.3.1 Organik Asitler**

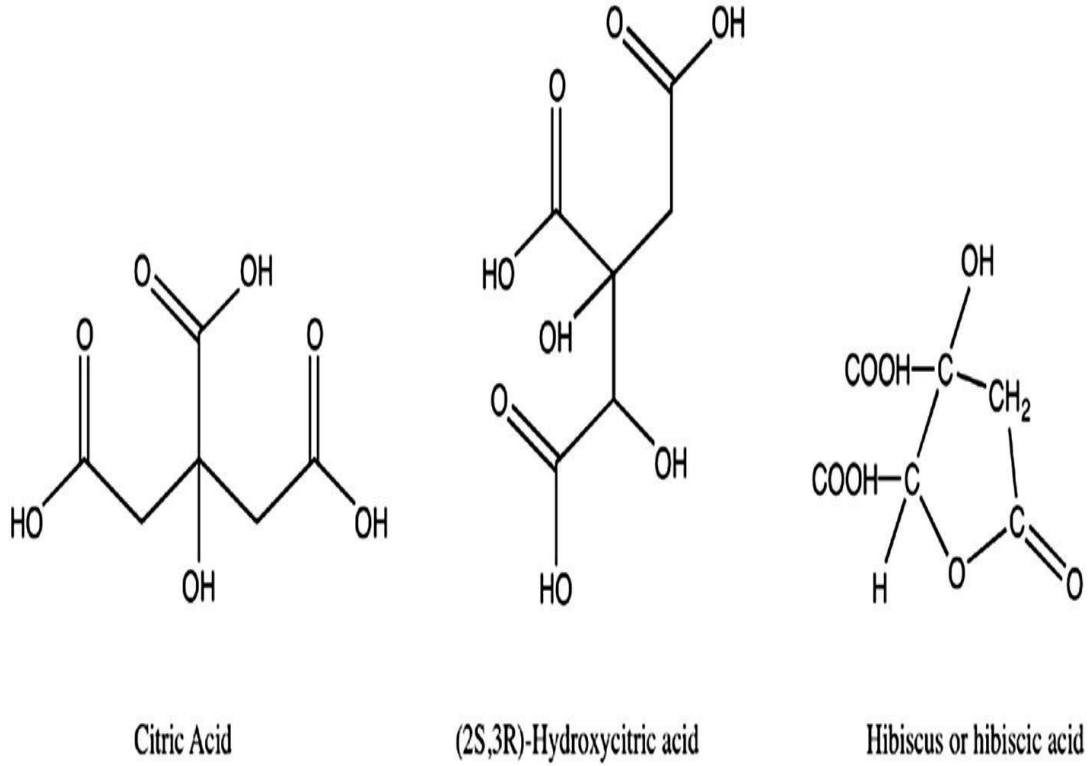
Hibiscus Sabdariffa ekstraktları, sitrik asit, hidrokisisitrik asit, hibiscus asit, maya ve tartarik asitler dahil olmak üzere yüksek oranda organik asitler ve minör bileşikler olarak oksal ve askorbik asit içerirler. Yapılan önceki çalışmalara da dayanarak organik asitlerin oranı değişmektedir; Hibiscus asit (%13-24), sitrik asit (%12–20), malik asit (%2–9), tartarik asit (%8) ve askorbik asit (C vitamini) (%0.02-0.05) şeklinde hesaplanmaktadır [26,28].

#### **1.2.3.1.1 Hidrokisisitrik Asit**

Sitrik asitin Şekil 1.2’de görüldüğü üzere ikinci karbonunda ek bir hidroksil grubuna sahiptir. Bu asidin dört stereo izomeri (2S, 3S), (2R, 3R), (2S, 3R), (2R, 3S) ve lakton formları vardır. Hibiscus Sabdariffa’da bulunan başlıca organik asit (2S, 3R) -hidrokisisitrik asittir [29]. Dikkat edilecek etmen Hibiscus Sabdariffa’dan elde edilen (2S, 3R) -hidrokisisitrik asit ve yaygın olarak bilinen (2S, 3S) -hidrokisisitrik asitten (HCA) farklıdır. Böylece her iki diastomerin aynı veya kısmen farklı farmakolojik özelliklere sahip olup olmadığı sorusu ortaya çıkmaktadır [9].

#### **1.2.3.1.1 Hibiskus Asidi**

Şekil 1.2, (+) – allo- hidrokisisitrik asitin lakton formudur. İkinci karbondan ek bir hidroksil grubuyla bir sitrik asit parçasını tehlikeye sokar ve molekülde iki kiral merkezin varlığına bağlı olarak iki diastereomer içerir [26,30-32].



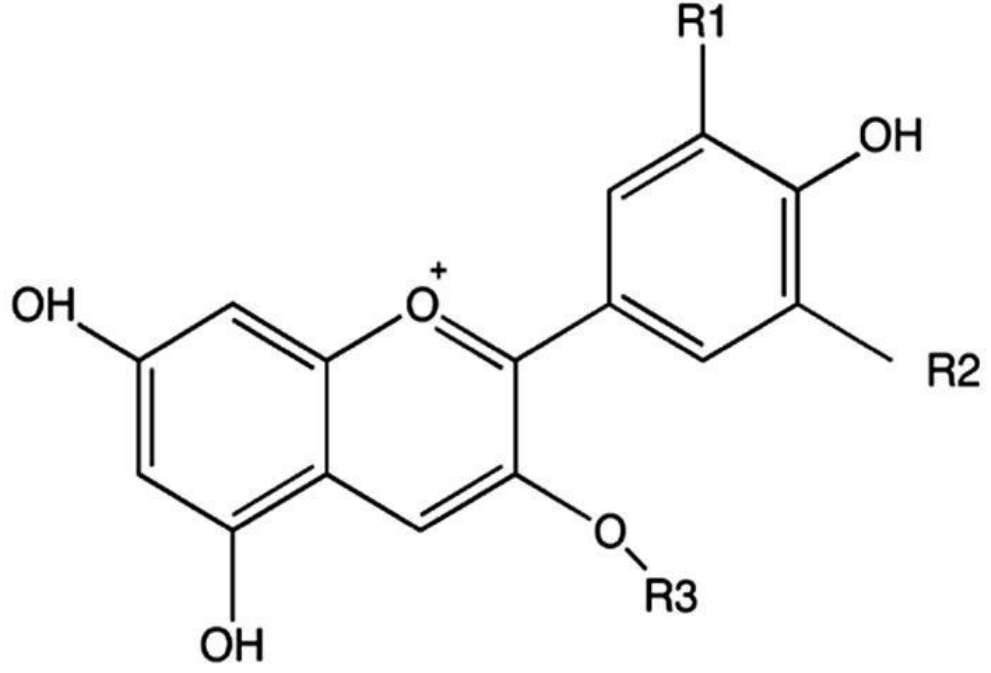
Şekil 1.2: Sitrik asit ve türevleri.

### 1.2.3.2 Antosiyaninler

Antosiyaninler, *Hibiscus Sabdariffa L.*'nin kurutulmuş çiçeklerinde bulunan bir grup flavonoid türevleri ile doğal pigmentlerdir ve bunların rengi pH ile değişir. Delfinidin ve siyanidin bazlı antosinlerin arasında delfinidin-3-sambubioside (hibiscin), siyanidin-3-sambubioside, siyanidin-3,5-diglucoside, delphinidin ve diğerleri bulunmaktadır [33].

*Hibiscus Sabdariffa L.*'nin kaliksinden izole edilen ilk antosiyanin, "hibiscin" olarak da bilinen "hiviscin", daha sonra delphinidin-3-sambubioside olarak isimlendirildi ve siyanidin-3-glukosidin yapısı tayin edildi [34]. Daha sonra delphinidin-pentoside-glukozit olarak yeniden adlandırıldı [35].

Hibiskus pigmentlerinden Tayvan ve Trinidad'dan örnekler kullanılarak üç farklı antosiyanin izole edilmiştir: delphinidin-3-sambubioside (hibiscin), delphinidin-3-glukozit ve siyanidin-3-glukozit (krizantenin) (Şekil 1.3) [36-37].



Cyanidin-3-sambubioside (R1= OH; R2= H; R3= Sambubioside)  
 Delphinidin-3-sambubioside (R1= OH; R2= OH; R3= Sambubioside)  
 Cyanidin-3-glucoside (R1= OH; R2= H; R3= Glucose)  
 Delphinidin-3-glucoside (R1= OH; R2= OH; R3= Glucose)

Şekil 1.3: Ana antosiyaninlerin kimyasal yapıları.

### 1.2.3.3 Flavonoidler

*Hibiscus Sabdariffa L.*, basit veya polimerize edilmiş formda flavonol ve flavonol benzerinde polifenoller içerir. Hibiskus ekstralarında flavonoidler şöyledir: hibiscitrin, sabdaritrin, gossipitrin, gossytrin ve diğer gossipetin glukozitleri, kuersetin ve luteolindir [33,38].

## 1.3 Doğal Boyar Madde Kaynakları ve Kullanım Alanları

Doğal boya maddeleri, bitkilerden, hayvanlardan, minerallerden ve mikrobik kökenlerden türetilen veya doğadan elde edilen tüm renklendirici materyalleri, çeşitli

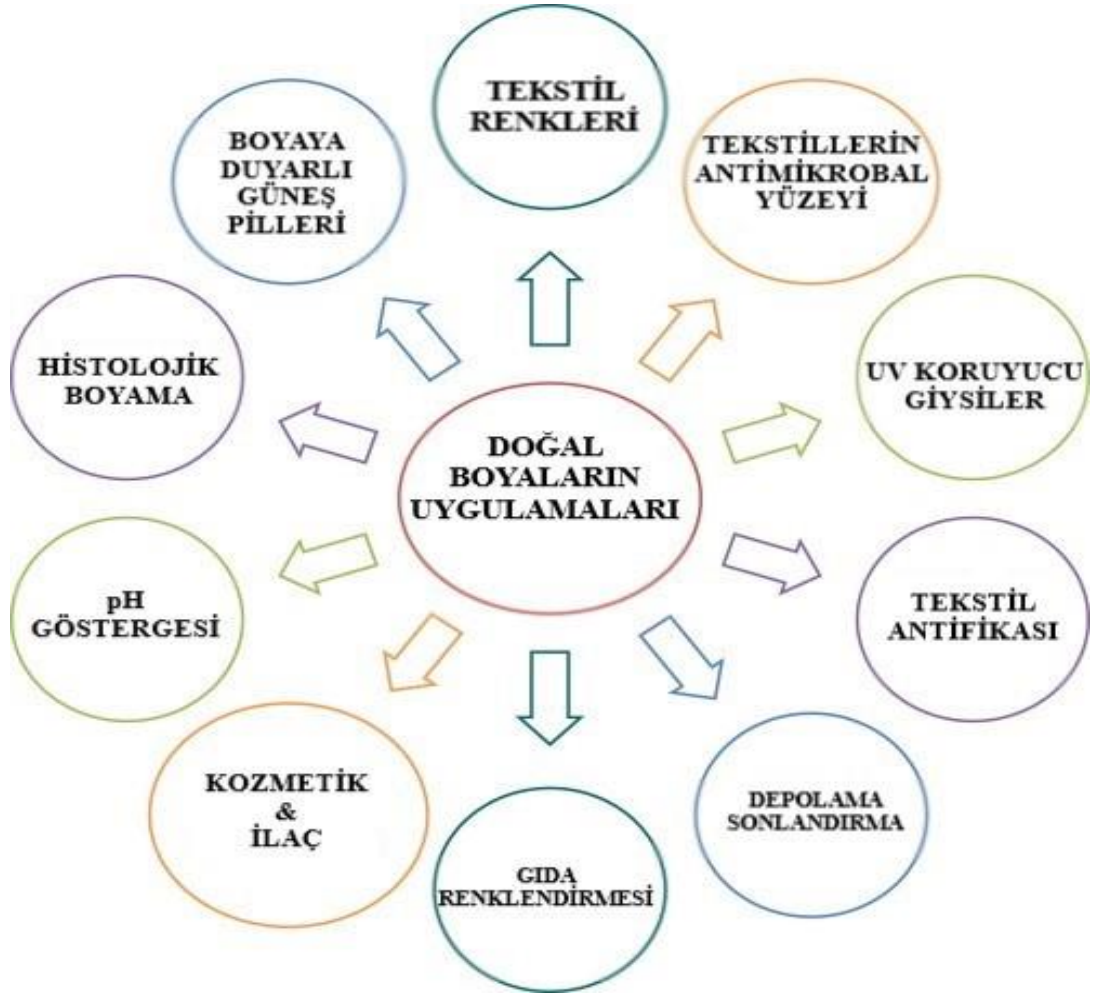


tekstil malzemelerinin renklendirilmesinde kullanılır [39]. Bu boyalar tekstil malzemelerinin boyanmasında ve eski zamanlardan beri insan yaşamının düzenli bir ritüeli haline gelmiştir [40]. Bununla birlikte, sentetik boyarmaddeler alanında kapsamlı bir araştırmanın yanı sıra, ondokuzuncu yüzyılın ikinci yarısında sentetik boyaların ortaya çıkmasıyla, sınırlı renk yelpazesi, tekrarlanabilirlik ve eşit olmayan renk tonları, zayıf renk verimi ve zayıf ila orta dereceli renk haslığı özelliklerine ilişkin bilgilerin yetersizliği nedeniyle tekstillerde doğal boyaların kullanımında büyük bir düşüş yaşanmıştır [41]. Diğer yandan sentetik boyalar, kullanılabilirliklerinden, ekonomik, parlak renk tonlarından ve mükemmel renk haslığı özelliklerinden dolayı tekstil renklendiricileri olarak caziptirler [42]. Fakat ne yazık ki bu sentetik renklendiricilerin bazılarının alerjik, karsinojenik, insan sağlığına ve çevreye zararlı oldukları bulunmuştur [43]. Bu nedenle; Çevreye olan yüksek uyumlulukları ve çeşitli canlı doğal renklendirme kaynaklarının mevcudiyeti nedeniyle tekstil liflerinde alerjik olmayan, toksik olmayan ve çevre dostu doğal boyaların uygulanmasına ilgi duyulmaktadır [44].

Doğal boya üretimine ve uygulamasına yönelik yeni araştırma ve geliştirmelerdeki yeniden canlanma, doğal olarak sürdürülebilirlik mallara dayalı daha doğal yaşam tarzının artan popülaritesine bağlı olarak gözlenmektedir [45]. Doğal bitki örtüsü, büyüleyici ve etkileyici bir portföy yelpazesine doğru insanı çeken enfes renklerle doludur [46].

Renk çıkarımı için çok sayıda bitki ve hayvan/böcek kaynağı tespit edilmiştir [47-48]. Son birkaç yıl boyunca, araştırmacılar tarafından doğal boya uygulamalarının çeşitli yönlerine artan ilgi Şekil 1.4' de gösterilmiştir ve bu alandaki kapsamlı Ar-Ge çalışmaları dünya çapında devam etmektedir [49].

Büyük miktarda doğal boya üretimi için büyük miktarda biyomateryal gereklidir. Doğal boya üreten bitkilerin düşük boya içeriğinden dolayı, doğal boya ekstraksiyonundan sonra oluşan büyük miktarda atık, ek bir atık bertaraf yükü yaratır [50].



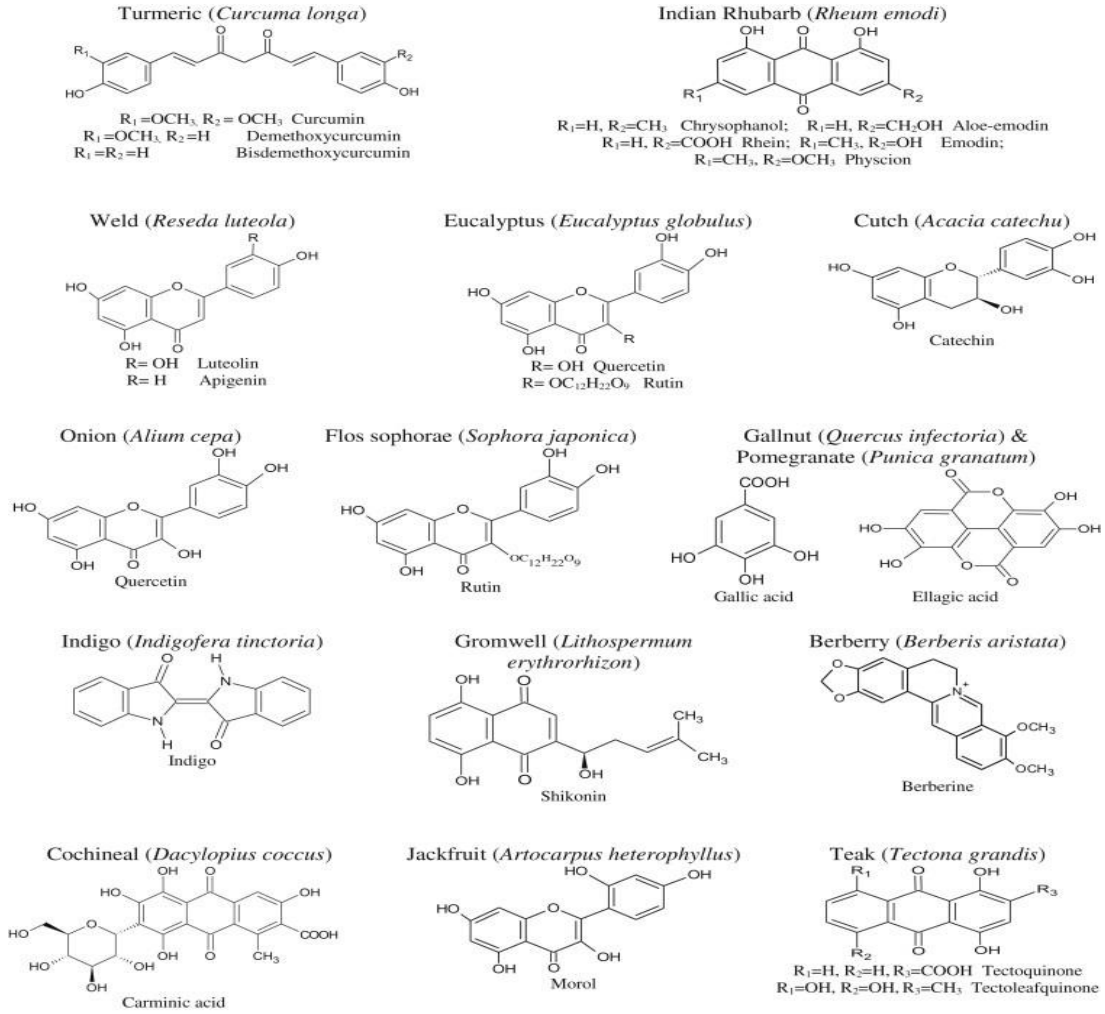
Şekil 1.4: Doğal boyaların çeşitli uygulamaları.

Aşağıda doğal boyar maddelerin uygulama alanlarından bazıları açıklanmıştır.

### 1.3.1 Tekstilde Doğal Boyalar

Doğal tekstil boyamasında teknolojik gelişmeye ve fonksiyonel olarak işlenmesinde doğal boyaların kullanımına özel bir önem verilmiştir. Doğal boyalar tekstil renklendirmede, birçok kimyasal madde türünün ve fiziko-kimyasal işlemlerin kullanılmasını içeren, tekstil endüstrisinin kimyasal işlemlerinin sürekli genişlemesinin ayrılmaz bir parçasıdır. Su kirliliğinin, hammaddelerin ve işlenmiş ürünlerin sürdürülebilirliğinin, biyobozunabilirliğin ve çevre dostu özelliklerin giderek daha fazla dikkat çekmesi nedeniyle tekstil endüstrisinde doğal boyamalar büyük önem arz etmektedir [90]. Boyama teknikleri ile ilgili çalışmalar hem

geleneksel metod hem de ultrasonic olmayan, mikrodalga, ped boyama gibi konvansiyonel olmayan yöntemler kullanılarak denenmiştir [91].



**Şekil 1.5:** Tekstil de fonksiyonel terbiye işlemlerinde kullanılan doğal boyaların ana bileşenlerinin kimyasal yapıları.

Tekstilde ürünlerin istenilen özelliklere sahip olmalarını sağlamak için kullanılan uygulama süreçleri arasında dikkatli bir denge kurulmasını gerektirmektedir. Yenilikçi yöntemlerin araştırılması, hijyenik tekstil ürünlerinin geliştirilmesi, tekstil terbiye işlemlerinde ve bu alandaki mevcut uygulama ve problemlerin araştırılması, zamansal ihtiyacı doğurur. Antimikrobiyal gibi tekstillere çok işlevli özellikler kazandırmak için doğal renklendiricilerde koku giderici ve UV-koruyucu özellikler gibi bazı raporlar mevcuttur [51-53]. Tekstillerdeki fonksiyonel terbiye işlemlerinde kullanılan bazı önemli doğal boyaların kimyasal bileşenleri Şekil 1.5'te verilmiştir [49].

### 1.3.2 Gıdaların Renklendirilmesinde Doğal Boyalar

Dünya çapında gıda kalitesi ve güvenliği konusundaki kaygının bir sonucu olarak, farklı hükümetler tarafından bir dizi standart getirilmiştir. Mevzuattaki değişikliklerden ve tüketici tercihlerinden kaynaklanan piyasa baskısı, gıdaların daha doğal içeriklerle formüle edilmesini gerektirmiştir. Gıda boyaması için doğal pigmentlerin kullanımı hem gıda üreticilerinin hem de tüketicilerin artan ilgisini çekmektedir ve doğal ürünler ile ilişkili olduğu için sentetik gıda boyalarının sürekli olarak değiştirilmesinde gıda endüstrisinde kullanılmak üzere yeni doğal renklendiricilerin geliştirilmesinde çok fazla ilgi olmuştur [54-56]. Doğal boyar madde içeren birçok bitki aynı zamanda antioksidan ve anti bakteriyel etken maddelere de sahip olan bazı bitkiler Tablo 1.3’de gösterilmiştir [92-94].

Genel adlarla bilinen sentetik boyaların hangi yönde (gıda, ilaç ve kozmetik vb.) kullanılması gerektiğinin belirlenmesi adına özellikli adlar verilmiştir. FD&C Gıda ve Kozmetikler, D&C İlaç ve Kozmetikler, harici D ile harici C ise ilaç ve kozmetiklerde uygun olarak belirtilmiştir [59].

**Tablo 1.3:** Çeşitli bitkilerde bulunan boyar maddeler ve elde edilen renkler.

| <b>Bitki</b>                      | <b>Renk maddesi</b>           | <b>Rengi</b>                                     |
|-----------------------------------|-------------------------------|--|
| Anthemis sp. (Papatya)            | Luteolin, apigenin, quercetin | Zeytin yeşili, Sarı, Hâkî                        |
| Carthamus tinctorius L. (Aspir)   | Carthamin, corocetin          | Sarı, Parlak sarı, Kırmızı, Hâkî, Yeşilimsi sarı |
| Crocus sativus L. (Safran)        | Crocin, crocetin              | Sarı-Kahverengi, Sarı, Parlak sarı               |
| Curcuma longa L. (Zerdeçal)       | Curcumin                      | Sarı   |
| Euphorbia sp (Sütleg en)          | Quercetin                     | Turuncu-Sarı, Sarı, Kahverengi, Hâkî             |
| Hibiscus Sabdariffa L. (Hibiskus) | Antosiyanin                   | Koyu kırmızı, Kırmızı, Turuncu                   |
| Isatis tinctoria L. (Çivit otu)   | Indikan, isatin               | Lacivert, Mavi, Yeşil                            |

Ülkelerin çoğunda renklendiriciler de dahil olmak üzere gıda katkı maddelerinin kullanımı ile ilgili düzenlemeler formüle edilmiştir. Yıllar içinde onaylanmış sentetik renklerin azalmasıyla, araştırmacılar genel olarak uluslararası kabul edilen doğal gıda renklerinin gelişimine daha fazla önem vermişlerdir [58]. Tablo 1.4’da gıda boyamasında kullanılmak üzere AB, ABD ve Japonya tarafından onaylanmış doğal olarak türetilmiş renklendiricileri listelemektedir [49,59].

**Tablo 1.4:** Doğal boyaların gıdalara sağladıkları renkler ve elde edildikleri kaynaklar.

| <b>Kırmızı ve Menekşe Renk Verenler</b> | <b>Antosiyaninler, Betalin, Cochincal, Canthaxantin</b>                            |
|---|--|
| Sarı ve turuncu renk verenler           | Beta-Karoten, Beta-apo-8-Karotenol, Annatto, Safron, Turmeric, Paprika, Riboflavin |
| Yeşil renk verenler                     | Klorofil   |
| Kahve renk verenler                     | Karamel, Kakao tanesi ekstraktı  |
| Mavi renk verenler                      | Blueberriesten elde edilen pigment   |
|   |  |
| <b>Doğal Boyalar</b>                    | <b>Elde Edildikleri Kaynaklar</b>  |
| Antosiyanin                             | Üzüm kabuğu, mürver  |
| Betalin                                 | Kırmızı pancar, pazı, kaktüs meyvesi   |
| Annatto (bixin)                         | Bixa orellana çekirdeği  |
| Canthaxantin                            | Mantar, balık. deniz yosunu  |
| Beta-apo-Karotenol                      | Portakal, yeşil sebzeler   |
| Klorofil                                | Yeşil sebze  |
| Riboflavin                              | Süt, tereyağı, peynir  |
| Karmine                                 | Coccus cacti böceği  |

#### 1.4 Kil Minarelleri

Kil mineralleri, oktahedral levhalar ile birleştirilmiş silika tetrahedranın polimerik tabakalarından oluşan katmanlı yapıları ile karakterize edilen minerallerin fillosilikat ailesine aittir. Kil mineralleri üzerinde yapılan araştırmalar, doğal

prevalansı, reaktivitesi, düşük maliyetli, kullanımda tehlikeli olmayan doğal, vb. nedeniyle büyük ilgi görmüştür [95].

Kil mineralleri doğal ve endüstriyel proseslerde katı-sıvı veya katı-gaz arayüzlerinde organik ve inorganik moleküller alabildikleri için önemli bir rol oynarlar. Yüzeysel özellikleri arasında, belirli yüzey alanı (SSA) yüzey reaksiyonları için mevcut alanların niceliksel değerlendirmesini sağladığı için çok önemli bir parametredir. [96]

Kil mineralleri, çevre uygulamaları için bol miktarda, ucuz ve genellikle güvenli malzemelerdir. Büyük özgül yüzey alanı, yüksek gözeneklilik, yüzey yükü ve yüzey fonksiyonel grupları nedeniyle, kil mineralleri adsorban, filtre, floküle ve karbon stabilizatörü olarak işlev görür. Ayrıca, kil minerallerinin yüzeyleri, örneğin, iyi adsorbanlar ve iyonik olmayan organik bileşiklerin taşıyıcıları haline getirerek, hidrofiliten hidrofobik hale dönüştürülebilir [97].

#### **1.4.1 Diatomit**

Diatomit ( $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ), esas olarak suda yaşayan tek hücreli alglerin silika mikrofosillerinden oluşan soluk renkli ve hafif tortul bir kayadır. Diatomit, %80-90 oranında boşluk içeren bir yapıdaki çok çeşitli şekil ve büyüklükte diatomlardan oluşur [60].

Diatomitin yüksek gözenekli yapısı, düşük yoğunluğu ve yüksek yüzey alanı, çeşitli inorganik ve organik kimyasallar, emici, katalizör taşıyıcı, dolgu maddesi ve benzeri için filtrasyon ortamı gibi birçok endüstriyel uygulama ile sonuçlanır [61-64].

Sulu çözelti içinde diatomit parçaları negatif yüklüdür ve pozitif yüklü türler için güçlü bir çekilebilirliğe sahiptir. Diatomit dünya çapında büyük yataklarda bulunur ve çeşitli endüstriyel süreçlerde diatomit uygulamak için geniş bir geleceğe sahiptir [65]. Doğal Kaynaklar Kurumu, diatomitin X-ışını kırınımı kimyasal analizini sağlamıştır. Tablo 2.1, doğal diatomiti oluşturan ana oksitleri özetlemektedir. Analiz,  $\text{SiO}_2$ ' nin ana bileşen olduğunu (72.5) ve metal oksitlerin ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$  ve  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) ana minör bileşenleri olduğunu göstermektedir [66].

## 1.5 Adsorpsiyon

Fontana tarafından 1777 yılında odun kömürünün kalsine edilmiş halinin, kendi hacminden birkaç kat kadarında bazı gazları adsorpladığını gözlemlemiştir. Yine aynı yıllar da Scheele ısıtılması durumunda odun kömürünün havayı açığa çıkardığını, soğutulması durumunda ise tekrar adsorpladığını deneysel olarak gözlemlemiştir. Adsorpsiyon olayının odun kömürünün gözeneklerinde büyük bir rolü olduğunu Hittscherlich 1843 yılında net olarak açıklamış ve 1881 yılında ise adsorpsiyon terimi Kaiser tarafından önerilmiştir [99,100].

Bir katı ara yüzeyi ile sıvı ara yüzeyinde veya katı ara yüzeyi ile gaz ara yüzeyindeki konsantrasyon değişimine adsorpsiyon denir. Katı madde içindeki statik olarak farklı çekim kuvvetleri etkinliği ile denge de bulunan iyonların hareketidir.

Konsantrasyon artması durumuna pozitif adsorpsiyon, azalması durumuna ise negatif adsorpsiyon adı verilir. Ara yüzey konsantrasyonu artmış olan cisme adsorplanmış madde, adsorplayıcı maddeye ise adsorban denir [98-100].

Adsorplanan madde yüzeyi ve adsorplayan madde yüzeyi arasındaki çekim kuvvetlerine bağlı gerçekleşen iki tür adsorpsiyon çeşidi aşağıda tanımlanılmaktadır.

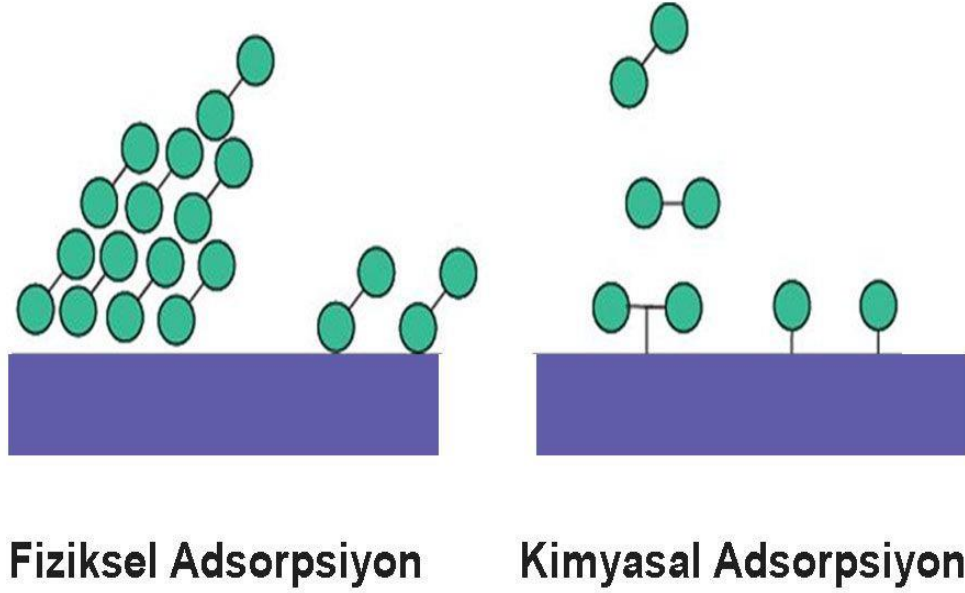
### 1.5.1 Fiziksel Adsorpsiyon

Bir yüzeydeki zayıf, dengelenmemiş Van Der Waals kuvvetleri yardımıyla gerçekleşmesidir. Fiziksel adsorpsiyon sıcaklık arttıkça genellikle azalır, düşük sıcaklıklarda gerçekleşir ve genellikle tersinirdir. Adsorplanan moleküller birden çok tabaka oluşturabilir ve birden fazla molekül kalınlığında bulunabilir [99,100].

### 1.5.2 Kimyasal Adsorpsiyon

Kimyasal bağların oluşmasını içerir veya katı yüzey ile adsorplanan madde arasında bulunan fonksiyonel grupların kimyasal etkileşimi ile oluşan adsorpsiyon olarak tanımlanabilir. Kimyasal adsorpsiyon tek tabakalıdır. Çok nadir geri dönüşümlü olduğu için tersinmez. Sıcaklık arttıkça adsorpsiyon hızında artar. Kimyasal

adsorpsiyon yüksek sıcaklıklara kadar ısıtılması durumunda adsorbe edilen madde uzaklaştırılabilir [99,100].



Şekil 1.6: Fiziksel ve Kimyasal adsorpsiyon etkileşimi [101].



## 2. MATERYAL VE METOD

### 2.1 Deneylerde Kullanılan Maddeler ve Cihazlar

Bu tezde, çözeltilere doğal olarak renk verici; *hibiscus sabdariffa* aromatik bitkisi seçildi. Deneylerde bu bitkinin kurutulmuş çiçekli kısımları kullanıldı. Doğal boyar maddelerin giderimi için kullanılan diatomit minareli ve hibiskus bitkisi ticari olarak satışı yapılan firmalardan hazır olarak satın alındı. Diatomitin doğal kimyasal bileşimi Tablo 2.1 de gösterildi. Deneylerde kullanılan örnekler çeşitli tane boyutlarına getirilmek için Alveo bıçaklı değirmende öğütülmüştür. Öğütülen örnekler nem içeriği düşünüldüğünden FCE-3000 Serials 101-0AB etüvünde 45 °C'de 3 saat süre ile kurutularak desikatörde saklandı.

**Tablo 2.1:** Doğal diatomitin kimyasal bileşimi.

| Oksit                          | Bileşen (%) |
|--------------------------------|-------------|
| SiO <sub>2</sub>               | 72.50       |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 11.42       |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 5.81        |
| MgO                            | 0.25        |
| CaO                            | 1.48        |
| Na <sub>2</sub> O              | 7.21        |
| K <sub>2</sub> O               | 0.69        |

Öğütülen bitki örnekleri 45-109 micrometre aralığında Loyka Test Sieve markalı elekleri ile Loyka ESM-200 elek sarsma cihazı ile elenerek deneylerde kullanılmak için hazır hale getirildi.

Deneylerdeki çözelti ve süspansiyonların pH ayarlamaları analitik saflıktaki NaOH ve HCl çözeltileri kullanılarak yapıldı. pH ölçümlerinde XS Instruments pH8 Ph/mV/Temp model pH metre ve kombine cam elektrotu kullanıldı. Ölçümler öncesinde cihaz, Thermo standart pH (4, 7, 10) tamponları kullanılarak kalibre edildi.

Deneylerde kullanılan çözelti ve süspansiyonlar JKI Jk-Msh-Pro Markalı termostatlı manyetik karıştırıcı ile karıştırıldı ve süspansiyonlardan katı partiküllerin uzaklaştırılması için General Purpose Laboratory Centrifuge M 615M Santrifüj cihazı kullanıldı.

Çözeltilerin absorbans ölçümleri UVWin5 Software Marka UV-Vis cihazında yapıldı. IR spektrum analizleri ise Perkin Elver FTIR-ATR cihazında yapıldı.

Deneylerde seçilen bazı örneklerin morfolojik görüntülemelerinde ise SEM cihazı kullanıldı.

## **2.2 Aromatik Bitki Süspansiyonlarının Hazırlanması**

Deneylerde kullanılan aromatik bitki çözeltilerinin hazırlanması şu şekilde gerçekleştirildi:

Öncelikle öğütülmüş ve elenerek 45-105µm aralığındaki tane boyutuna getirilen aromatik bitki örnekleri farklı pH ve sıcaklıklardaki 100-600 mL aralıklarındaki saf su örneklerine 0,1-3,0 g aralığında eklenerek süspansiyonlar hazırlandı. Süspansiyonların pH' ları doğal (pH 3,34) – pH 12,00 aralığında olacak şekilde ayarlandı. Hazırlanan süspansiyonlar termostatlı manyetik karıştırıcı ile 400-500 rpm karıştırma hızında 0-24 saat aralığında karıştırıldı. Belirli bir süre sonunda karıştırılan süspansiyonlar katı partiküllerinden ayrılması için süzme ve santrifüj işlemlerinden geçirildi. Böylece deneysel çalışmalarda kullanılacak süspansiyonlar hazırlandı.

## **2.3 Süspansiyonların Absorbans Değerlerinin Ölçümü**

Deneylerde hazırlanan aromatik bitki süspansiyonlarının yukarıda açıklandığı şekilde süzme ve santrifüj işlemleri sonucunda doğal, renkli çözeltileri elde edilmiştir.

Manyetik karıştırıcı ile karıştırma süresinin, hızının, aromatik bitki miktarının, süspansiyonun pH ve sıcaklığının optimizasyonları için UV-Visible cihazı ile çözeltilerin en yüksek absorbanların da ki dalga boyu ( $\lambda_{\max}$ ) taramaları yapıldı.

### **2.3.1 Hibiskus miktarının absorbens değerleri ile değişimi**

Deneylerde 0,1-0,6 g hibiskus miktarlarının 400 rpm karıştırma hızında ve karıştırma hızı uygulamadan absorbens değeri belirlenmiştir. İlk olarak süspansiyonun herhangi bir karıştırma veya çalkalama hızı olmaksızın; 45-105  $\mu\text{m}$  tane boyutunda 0,1 ile 0,6 g aralığında seçilen hibiskus tanecikleri, oda sıcaklığında (20<sup>0</sup> C) doğal pH' daki (pH 3,34), 100 mL saf su içerisine eklendi. 30 dakika sonra süspansiyonlardan belirli hacimlerde örnekler alınarak sanrifüj işlemi sonunda absorbens değerleri ölçüldü.

### **2.3.2 Karıştırma süresi ve hızının absorbens değerleriyle değişimi**

Süspansiyonların  $\lambda_{\max}$ 'larının belirlenmesi ve deneylerin gerçekleştirilme sürelerinin belirlenmesi için çeşitli parametrelerde absorbens ölçümleri yapılmıştır. İlk olarak süspansiyonun herhangi bir karıştırma ve çalkalama hızı olmaksızın; 45-105  $\mu\text{m}$  tane boyutu aralığında 0,5 g hibiskus, oda sıcaklığında (26 °C) doğal pH'daki 100 mL saf su içerisine eklendi. Süspansiyondan 0-60 dakika arasında belirli hacimlerde örnekler alınarak sanrifüj işlemi sonunda absorbanları ölçüldü. Sonrasında ise aynı parametrelerde süspansiyon 400 rpm karıştırma hızında karıştırılarak  $\lambda_{\max}$  değerinde absorbens ölçümleri yapıldı.

### **2.3.3 Süspansiyonların pH' ları ile absorbens değerlerinin değişimi**

Deneysel çalışmalarda, 45-105  $\mu\text{m}$  tane boyutundaki 0,5 g hibiskus, 36,5 °C' deki 100 mL saf su içerisine eklenerek 30 dakika süre ile 400 rpm karıştırma hızında karıştırılarak farklı absorbens değerleri belirlenmiştir. Süspansiyonların pH değerleri 3,34-12,00 aralığında olacak şekilde ayarlanmıştır.

### **2.3.4 Süspansiyonların sıcaklıklarıyla absorbands değerlerinin değişimi**

Deneysel çalışmalarda, 45-105 µm tane boyutundaki 0,5 g hibiskus, doğal pH' da (pH 3,34) 100 mL saf su içerisine eklenerek 30 dakika süre ile herhangi bir karıştırma işlemi yapılmadan absorbands değerleri belirlenmiştir. Süspansiyonların sıcaklıkları değerleri 26, 36,5, 60, 80 ve 100 °C olacak şekilde ayarlandı.

## **2.4 Hibiskus İçeren Süspansiyonlardan Doğal Boyar Maddenin Diatomit ile Giderimi**

Deneysel çalışmalarda 36,5 °C'de 100 mL saf su içerisine 45-105 µm tane boyutu aralığında 0,5 g hibiskus konularak 30 dakika boyunca 400 rpm karıştırma hızında çalkalanarak süspansiyonlar elde edildi. Daha sonra mavi bantlı süzgeç kağıdından süspansiyonlar süzülerek doğal renkdeki boyar madde çözeltileri elde edildi.

### **2.4.1 Hibiskus içeren çözeltilerden doğal boyar maddelerin diatomit ile zamana bağlı giderimi**

Hibiskus süspansiyonlarından elde edilen 100 mL çözeltilere 0,5 g ve 45-105 µm, tane boyutunda diatomit eklenerek, oda sıcaklığında (25,5 °C), 400 rpm karıştırma hızında, çözeltinin doğal pH' sını da ve 0-90 dakika zaman aralığında absorbands değerleri ölçüldü.

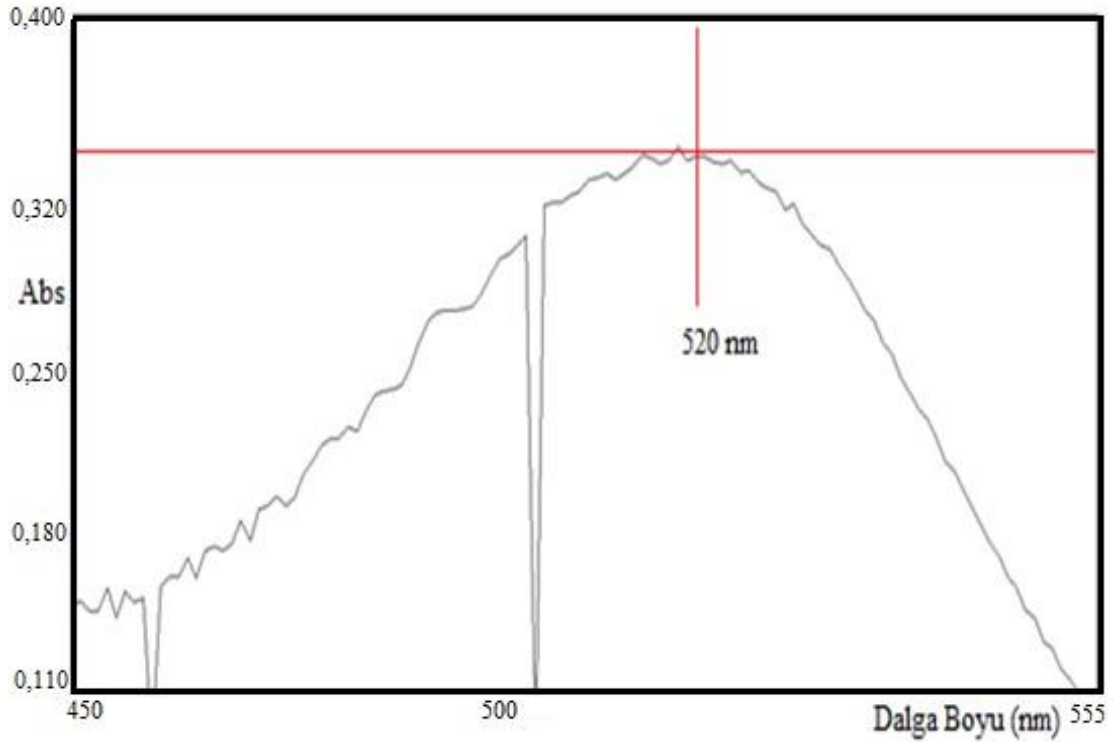
### **2.4.2 Hibiskus içeren çözeltilerden doğal boyar maddelerin diatomit ile pH' a bağlı giderimi**

Hibiskus süspansiyonlarından elde edilen 100 mL çözeltilere 0,5 g ve 45-105 µm, tane boyutunda diatomit eklenerek, oda sıcaklığında (25,5 °C), 400 rpm karıştırma hızında, pH 3,34 – 8,05 aralıklarında absorbands değerleri ölçüldü.

### 3. BULGULAR

#### 3.1 Süspansiyonların Absorbans Değerlerinin Ölçümü

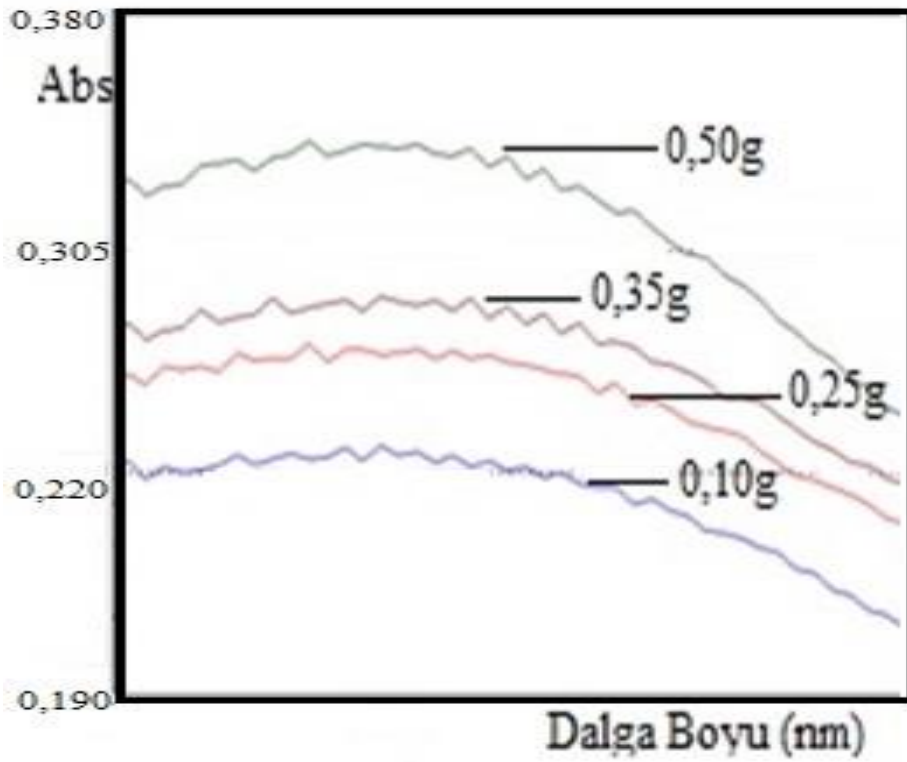
100 °C’de kaynayan 100 mL saf su içerisinde, 45-105 µm aralığındaki tane boyutuna getirilen 0,5 g hibiskus eklenerek 30 dakika boyunca doğal pH’da (pH 3,34), oda sıcaklığında bekletildi. Süspansiyondan 5 mL santrifüj tüplerine alınarak 2000 rpm hızında 5 dakika santrifüj edildi. Katı partikül içermeyen süspansiyonun üst kısmından 3 mL örnek alınarak UV-Visible cihazında absorbans ölçümleri yapıldı. Elde edilen hibiskus çözeltisinin dalga boyu taraması Şekil 3.1’de verildi. Şekil 3.1’e göre hibiskus çözeltisinin maksimum absorbansının gözlemlendiği dalga boyu ( $\lambda_{max}$ ) 520 nm olarak bulundu.



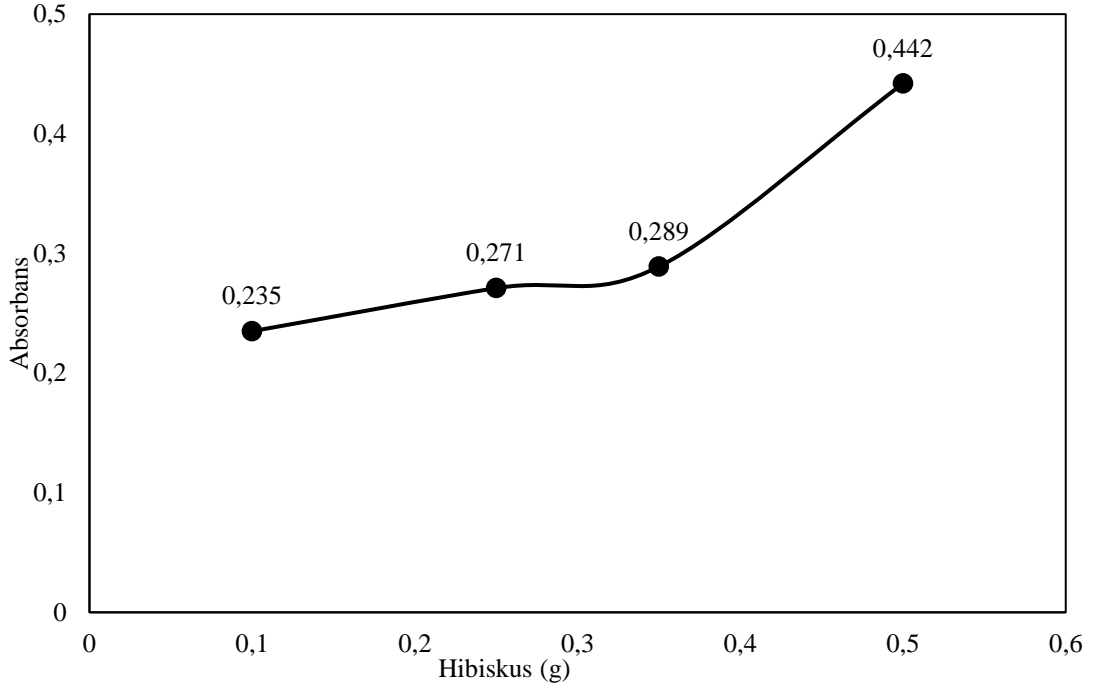
Şekil 3.1: Hibiskus içeren çözeltinin dalga boyu taraması.

### 3.1.1 Süspansiyondaki hibiskus miktarının absorbans değerleri ile değişimi

Oda sıcaklığında (20 °C), 100mL saf su içerisine tanecik boyutu 45-105 µm olan doğal pH' da hibiskudan 0,10 -0,25 -0,35 -0,50 -0,60 g eklenerek oluşturulan süspansiyonlar 30 dakika bekletme süresi sonunda UV-Visible cihazı ile çözeltilerinin absorbansları ölçüldü. Deneysel sonuçlar Şekil 3.2 ve 3.3' de gösterildi. Şekillere göre süspansiyonlardaki artan hibiskus miktarları ile absorbansların arttığı görüldü.



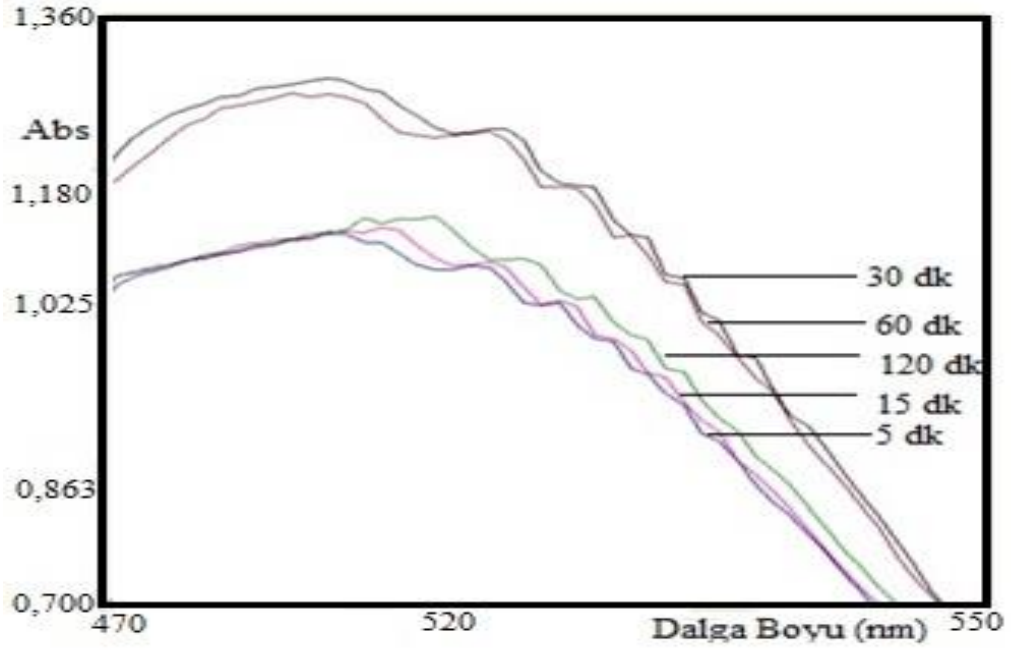
Şekil 3.2: Farklı miktarlarda hibiskus içeren çözeltilerin dalga boyu taraması.



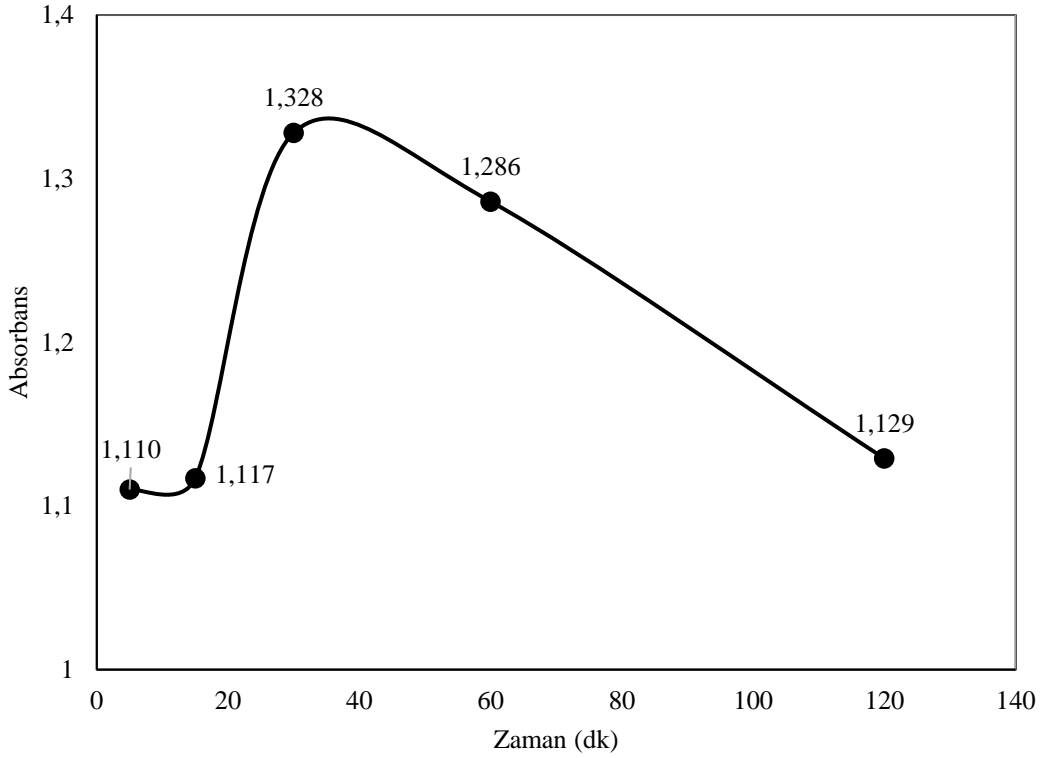
Şekil 3.3: Süspansiyonlardaki hibiskus miktarları ile absorbanslarının değişimi.

### 3.1.2 Karıştırma süresi ve hızının absorbans değerleriyle değişimi

36,5 °C’de, 100mL saf su içerisine tanecik boyutu 45-105 µm olan doğal pH’ da hibiskusdan 0,5 g eklenerek karıştırma işlemi yapmadan elde edilen süspansiyonlar 5-120 dakikadaki süreleri sonunda UV-Visible cihazı ile çözeltilerinin absorbansları ölçüldü. Deneysel sonuçlar Şekil 3.4 ve 3.5’de gösterildi. Şekil 3.4’e göre hibiskusun süspansiyonlardaki artan bekleme süresi ile çözeltilerinin absorbanslarının 30. dakikaya kadar arttığı daha sonra bir miktar azaldığı görüldü.



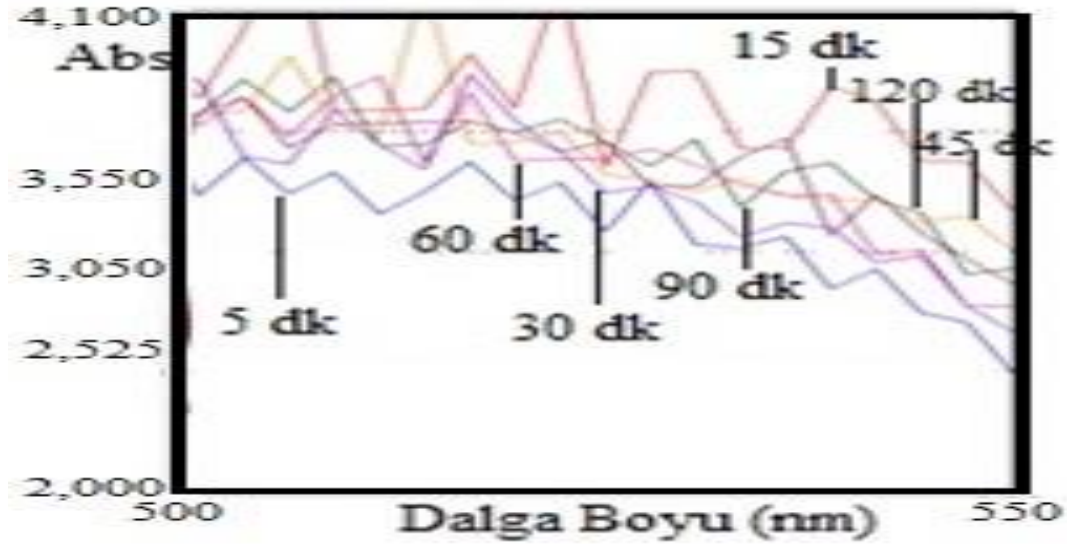
Şekil 3.4: Hibiskus içeren çözeltinin dalga boyu taramalarının farklı sürelerdeki değişimi.



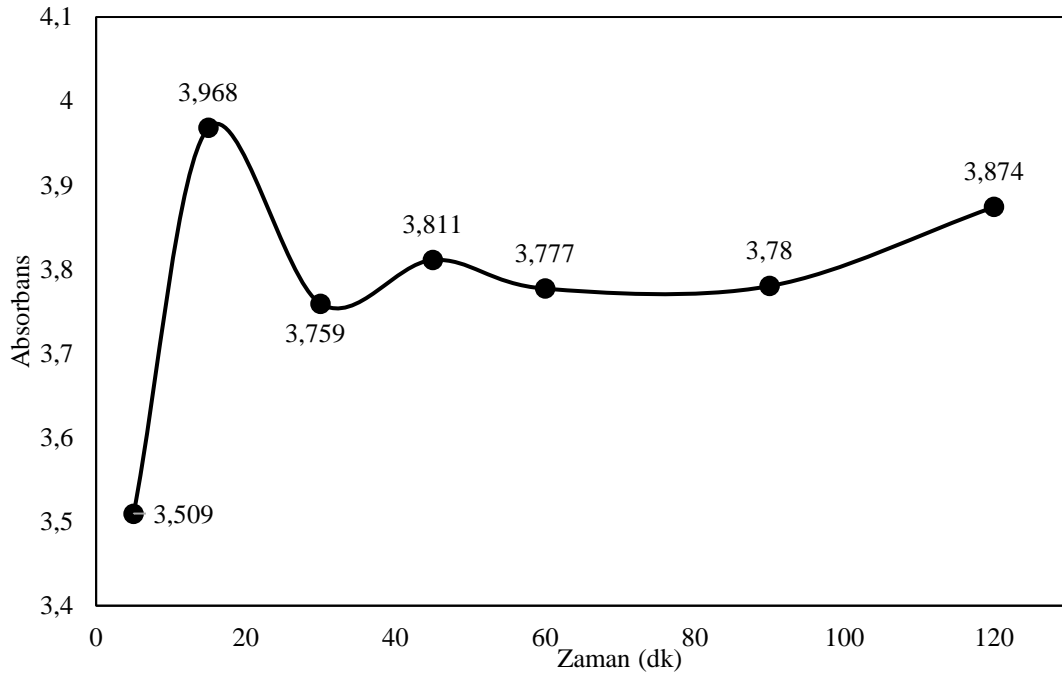
Şekil 3.5: Hibiskus içeren çözeltinin absorbanslarının farklı sürelerdeki değişimi.



Şekil 3.6, oda sıcaklığında (24 °C), 100mL saf su içerisine tanecik boyutu 45-105 µm olan doğal pH' da hibiskudan 0,5 g eklenerek 400 rpm de karıştırılarak oluşturulan süspansiyonların 5-120 dakika sonundaki absorbansları ölçüldü. Deneysel sonuçlar Şekil 3.6 ve 3.7'de gösterildi. Şekil 3.6'ya göre hibiskusun süspansiyonlardaki artan bekleme süresi ile çözeltilerinin absorbanslarının yaklaşık olarak birbirine yakın olduğu görüldü.



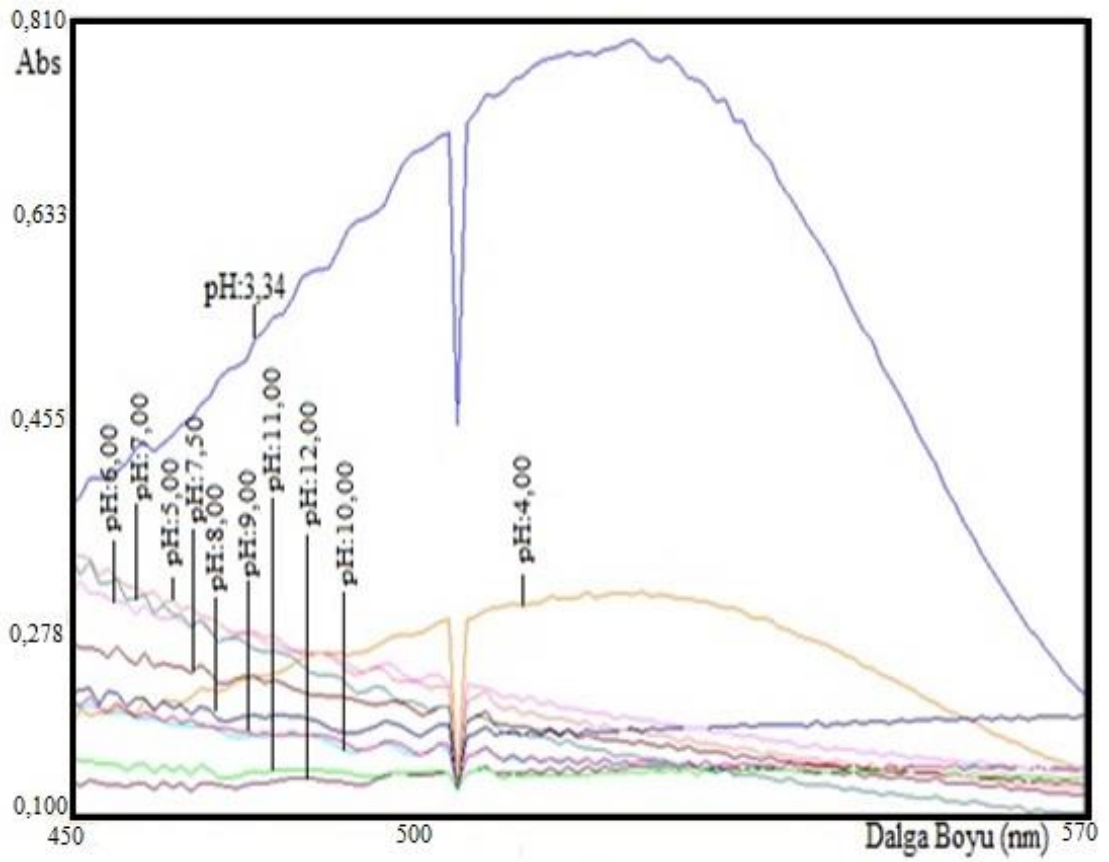
Şekil 3.6: 400 rpm hızında karıştırılan hibiskus içeren çözeltinin dalga boyu taramalarının farklı sürelerdeki değişimi.



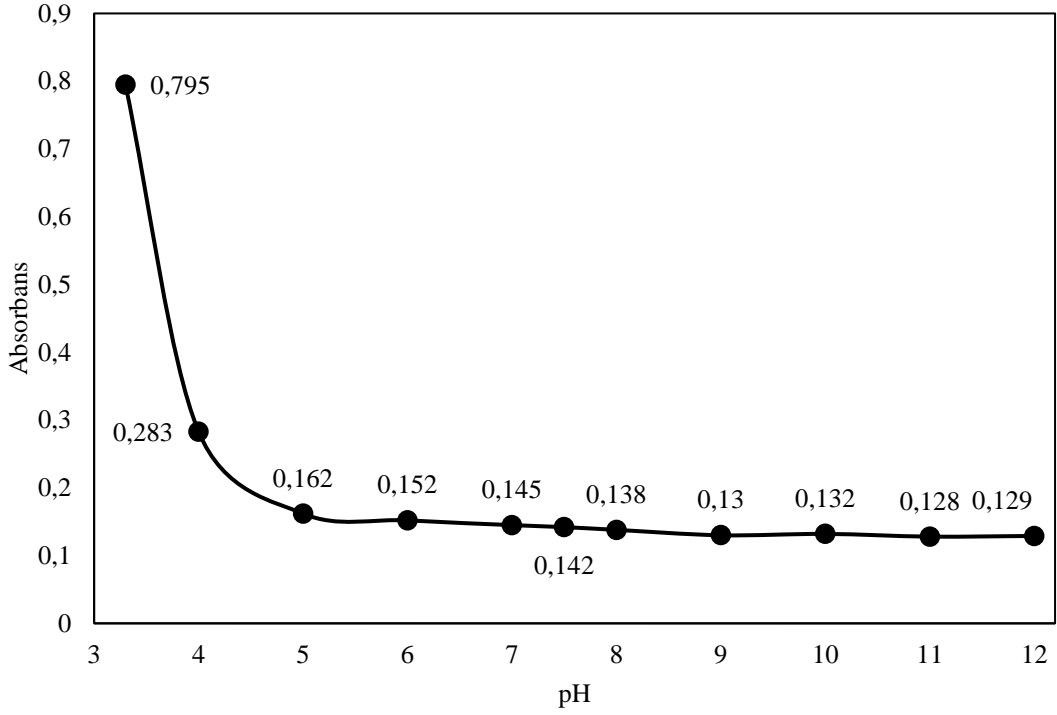
Şekil 3.7: 400 rpm hızında karıştırılan hibiskus içeren çözeltinin absorbanslarının farklı sürelerdeki değişimi.

### 3.1.3 Süspansiyonların pH' ları ile absorbands değerlerinin değişimi

36,5 °C'de tanecik boyutu 45-105 µm olan 0,5 g hibiskus 100 mL saf su içerisine eklendi. 30 dakika süreyle 400 rpm karıştırma hızında süspansiyon karıştırıldı. Süspansiyondan katı partiküller süzgeç kâğıdı ile ayrıldıktan sonra çözeltisinin pH değerleri 0,1M NaOH ile pH 4,00, 5,00, 6,00, 7,00, 7,50, 8,00, 9,00, 10,00, 11,00, 12,00 olacak şekilde ayarlandı. Şekil 3.8 ve 3.9'da bu çözeltilerin dalga boyu taramaları ve absorbandslarının değişimi gösterildi.



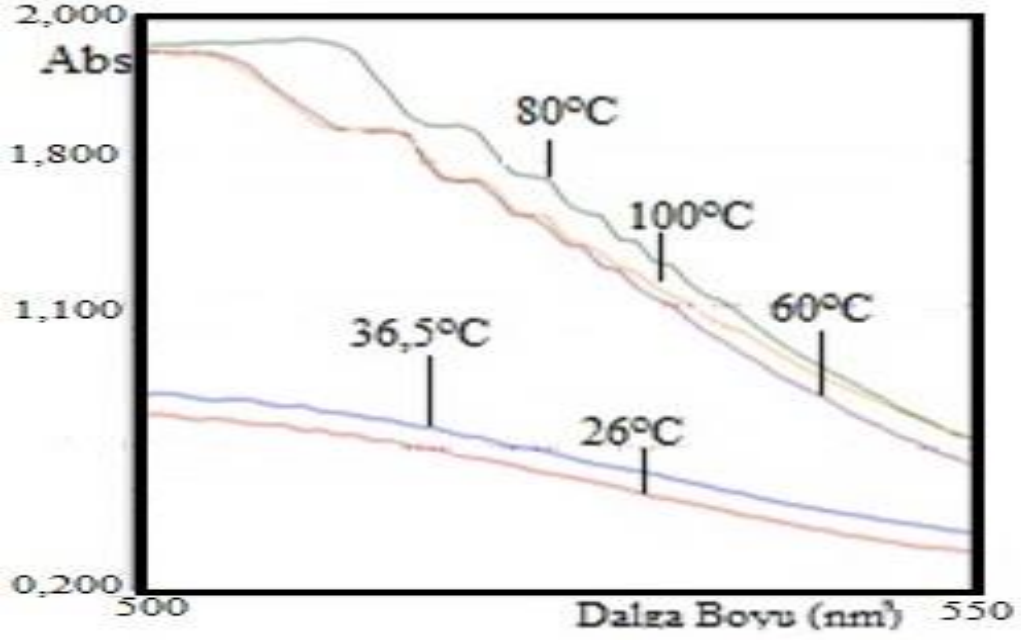
Şekil 3.8: Farklı pH değerlerindeki hibiskus içeren çözeltilerin dalga boylarının taraması.



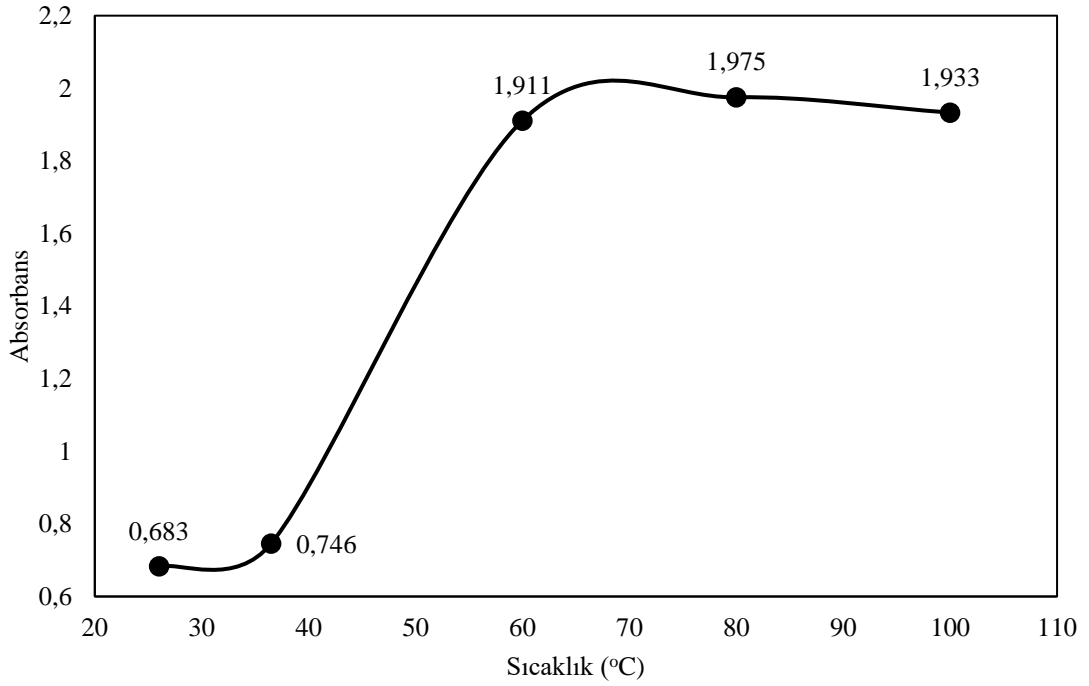
**Şekil 3.9:** Farklı pH değerlerindeki hibiskus içeren çözeltilerin absorbanslarının değişimi.

### 3.1.4 Süspansiyonların sıcaklıklarıyla absorbans değerlerinin değişimi

25, 36.5, 60, 80 ve 100 °C sabit sıcaklıklardaki 100'er mL saf su içerisine, tanecik boyutu 45-105 µm olan hibiskustan 0,5 g alınarak 30 dk. süreyle bekletildi. Bu süre sonunda katı partiküller çözeltilerden ayrılarak çözeltilerin dalga boyu taramaları ve absorbans değişimleri Şekil 3.10 ile Şekil 3.11'de gösterildi.



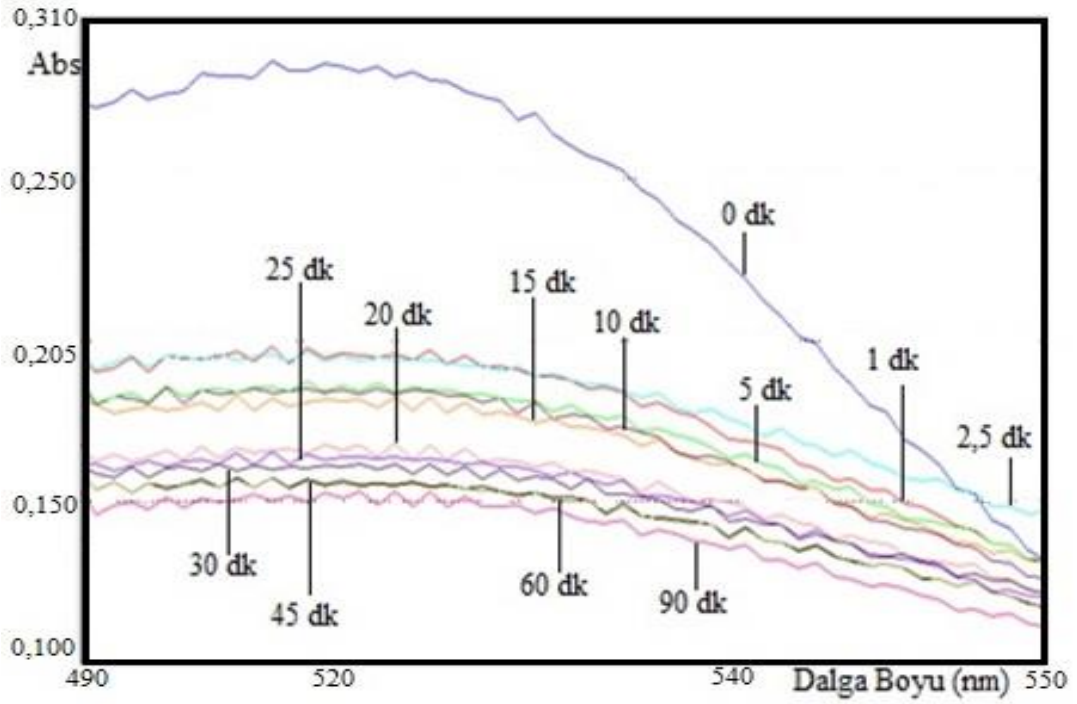
Şekil 3.10: Hibiskus içeren çözeltilerin farklı sıcaklıklardaki dalga boyu taramaları.



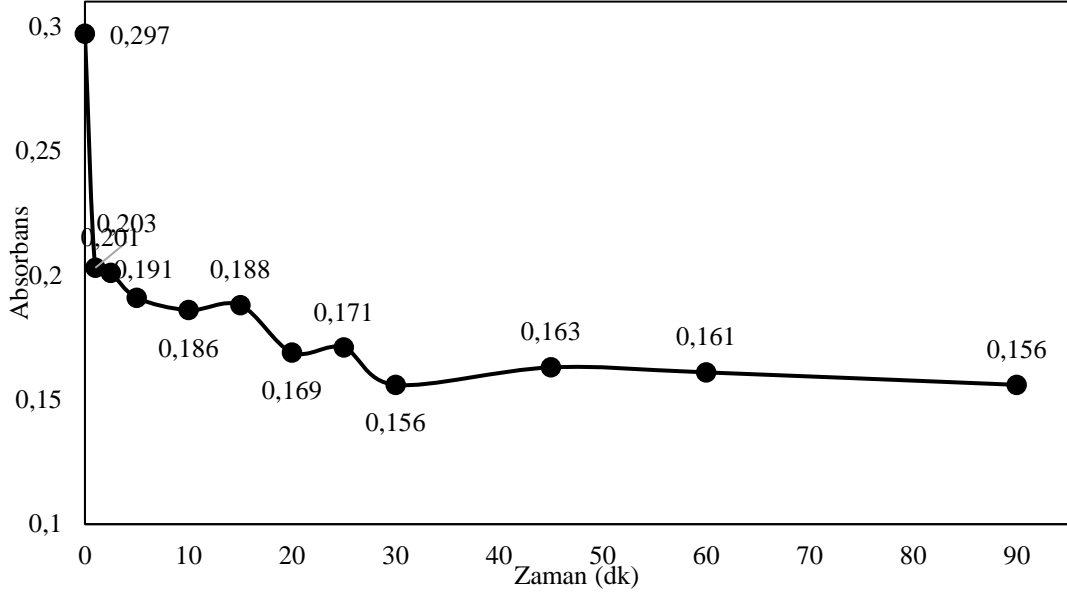
Şekil 3.11: Hibiskus içeren çözeltilerin farklı sıcaklıklardaki absorbans değişimleri.

### 3.2 Hibiskus İçeren Süspansiyonlardan Doğal Boyar Maddenin Diatomit ile Giderimi

Hibiskus süspansiyonlarından elde edilen 100 mL çözeltiliye 0,5 g ve 45-105  $\mu\text{m}$ , tane boyutunda diatomit eklenerek, oda sıcaklığında (25,5  $^{\circ}\text{C}$ ), 400 rpm karıştırma hızında, çözeltinin doğal pH'sın da ve 0-90 dakika zaman aralığında absorbans değerleri ölçüldü. Deneysel sonuçlar Şekil 3.12 ve Şekil 3.13'de gösterildi.



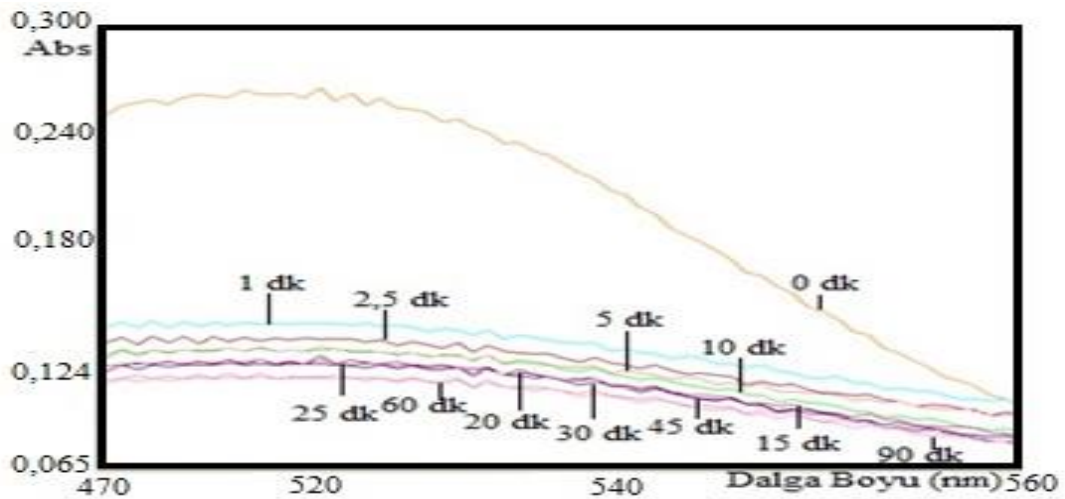
Şekil 3.12: Diatomit ile boyar madde giderimine ait dalga boyu taraması.



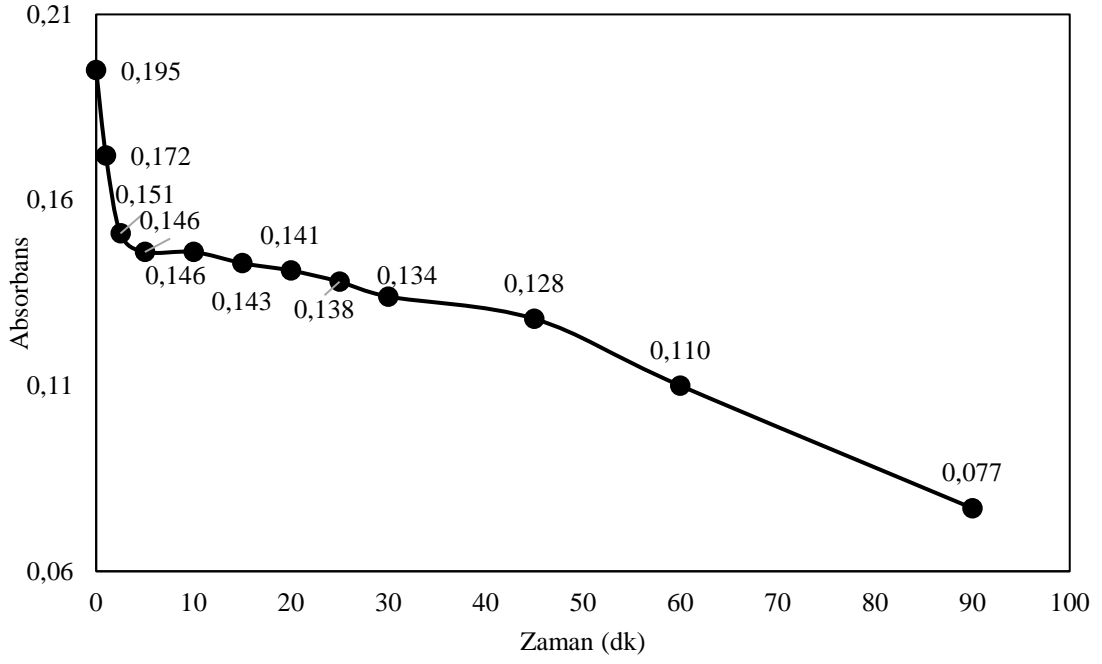
Şekil 3.13: Diatomit ile boyar madde giderimine ait absorbans değişimi.

### 3.2.1 Hibiskus içeren çözeltilerden doğal boyar maddelerin diatomit ile pH' ya bağlı giderimi

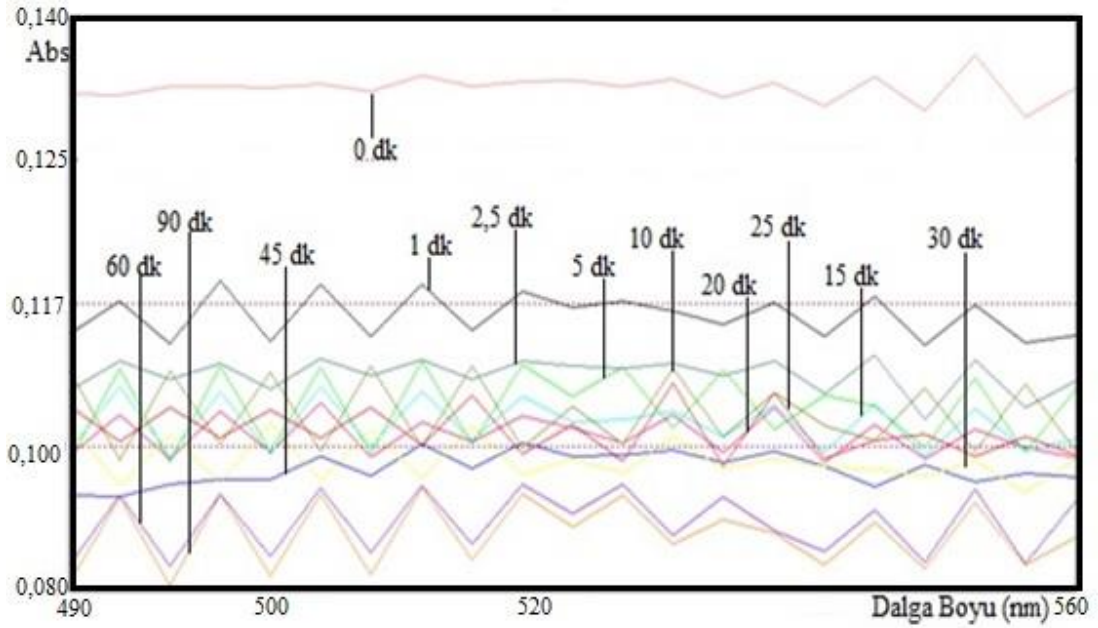
Hibiskus süspansiyonlarından elde edilen 100mL çözeltiye 0,5 g ve 45-105 µm, tane boyutunda diatomit eklenerek, oda sıcaklığında (25,5 °C), 400 rpm karıştırma hızında, pH 3,75 – 8,05 aralıklarında absorbans değerleri ölçüldü. Deneysel sonuçlar Şekil 3.14 ve Şekil 3.15'de gösterildi.



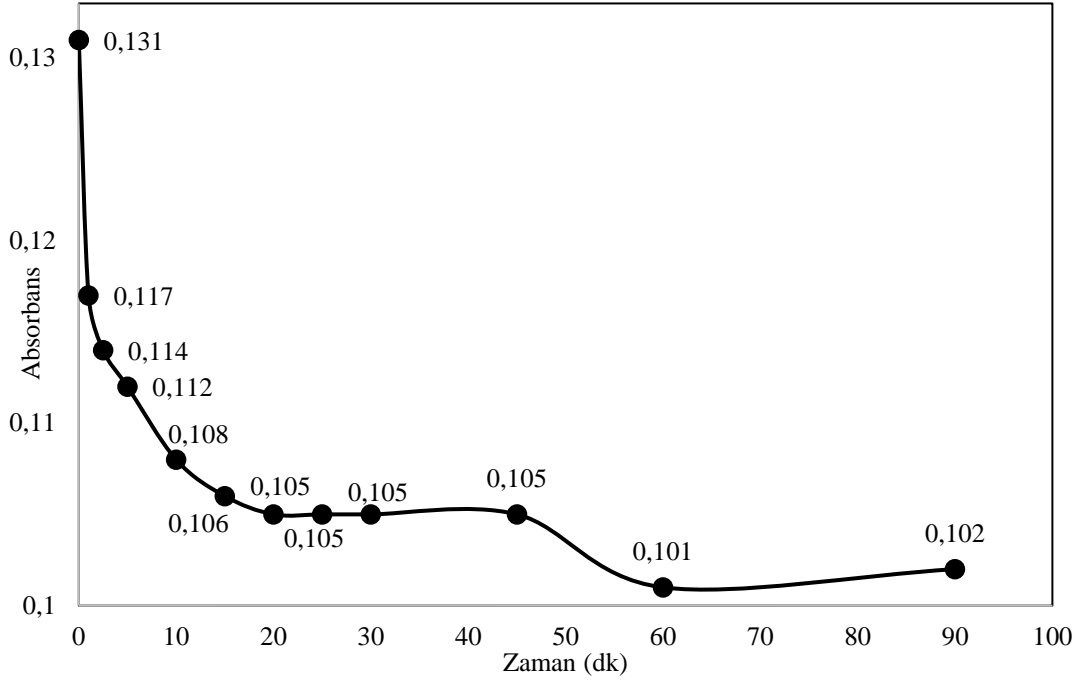
Şekil 3.14: pH 3,75 de diatomit kullanarak boyar madde giderimine ait dalga boyu taraması.



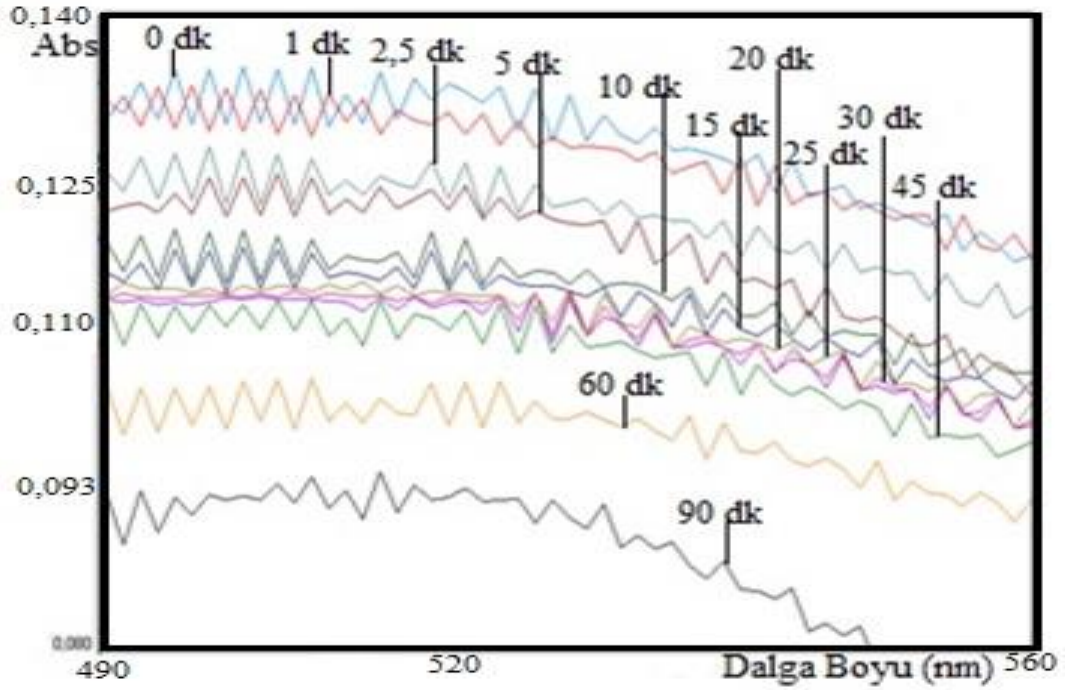
Şekil 3.15: pH' 3,75' de Diatomit ile boyar madde gideriminin pH'a bağlı olarak absorbans değişimi.



Şekil 3.16: pH 4,02' de diatomit kullanarak boyar madde giderimine ait dalga boyu taraması.

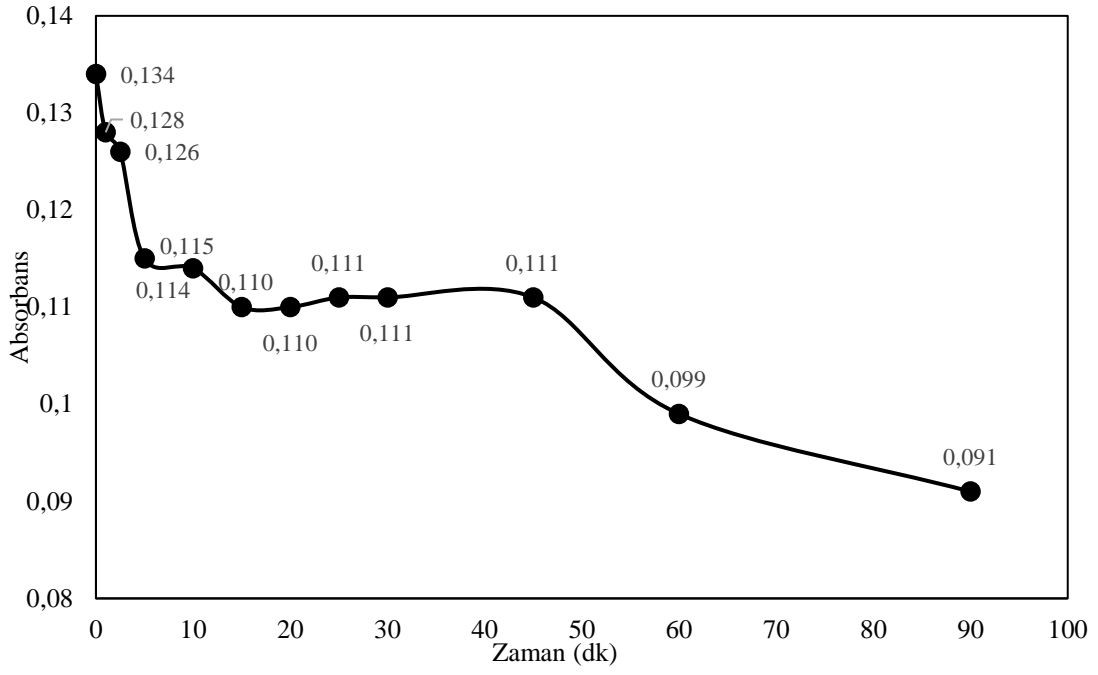


Şekil 3.17: pH' 4,02' de Diatomit ile boyar madde gideriminin pH'a bağlı olarak absorbans değişimi.

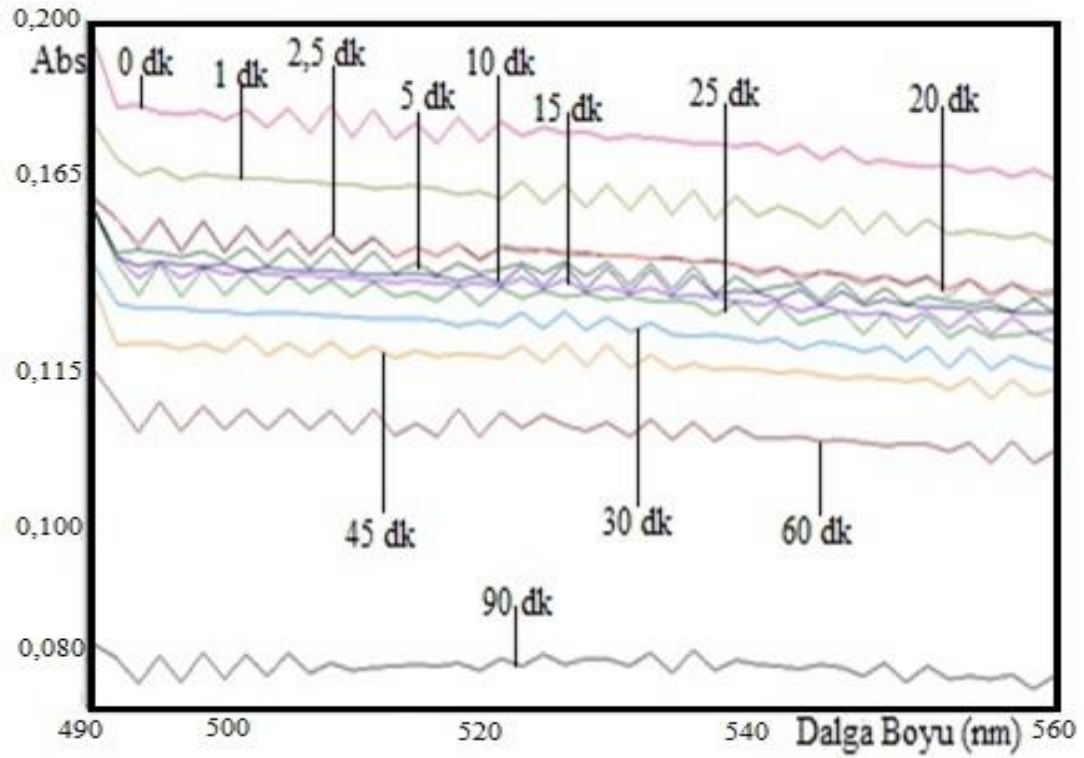


Şekil 3.18: pH 4,31' de diatomit kullanarak boyar madde giderimine ait dalga boyu taraması.

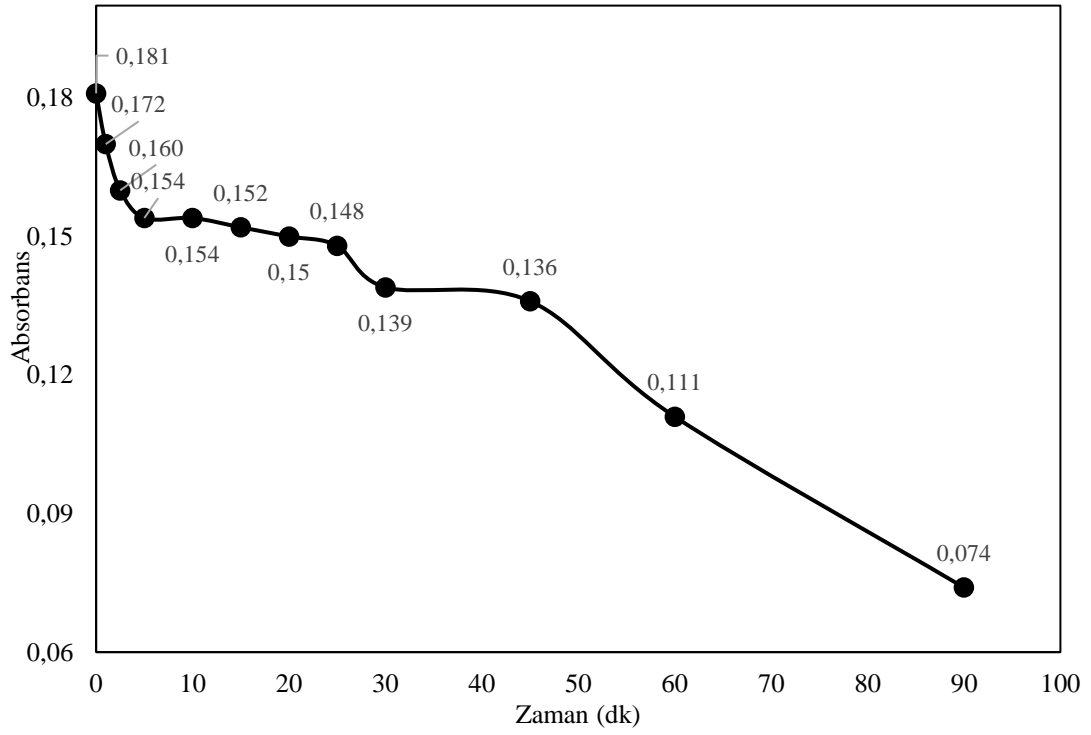




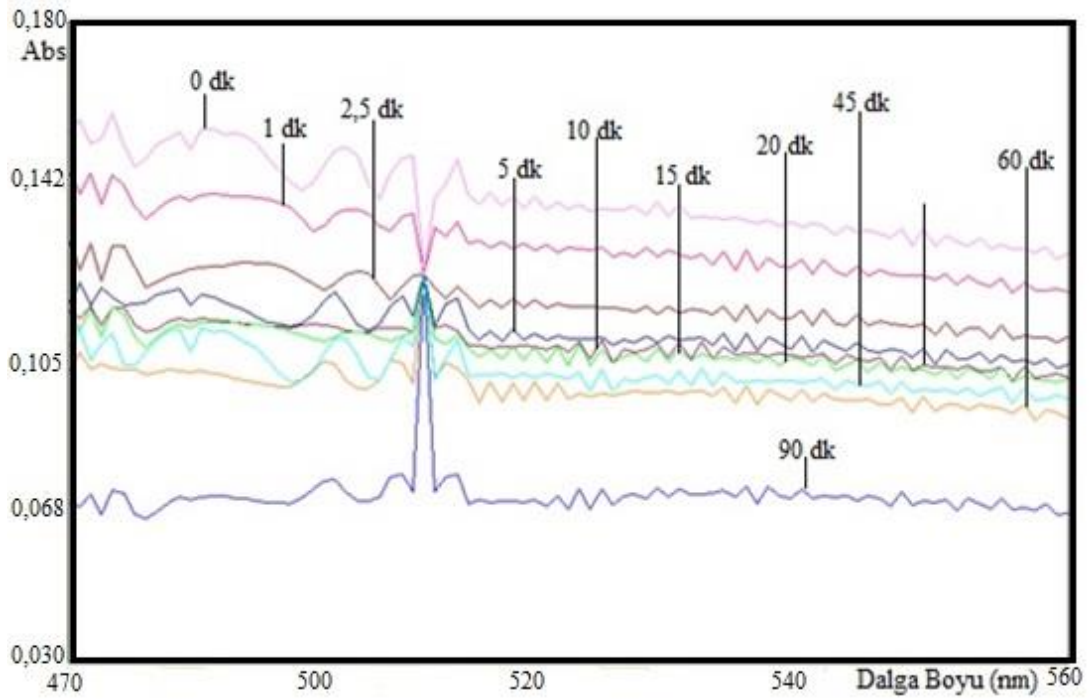
Şekil 3.19: pH' 4,31' de Diatomit ile boyar madde gideriminin pH'a bağlı olarak absorbans değişimi.



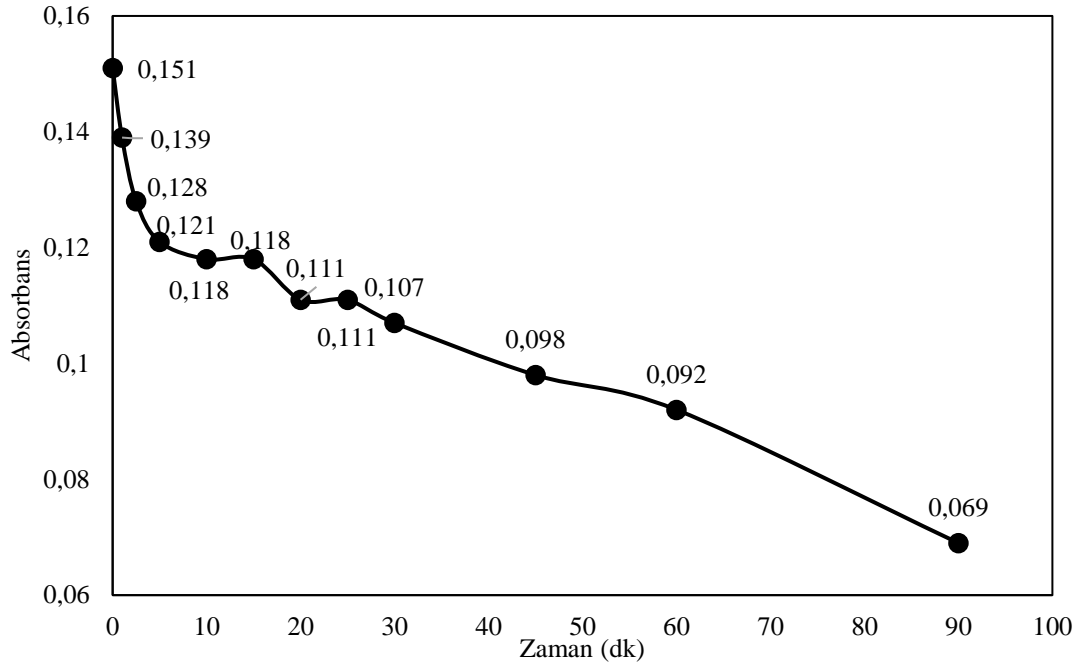
Şekil 3.20: pH 5,06'da Diatomit ile boyar madde gideriminin pH'a bağlı olarak absorbans değişimi.



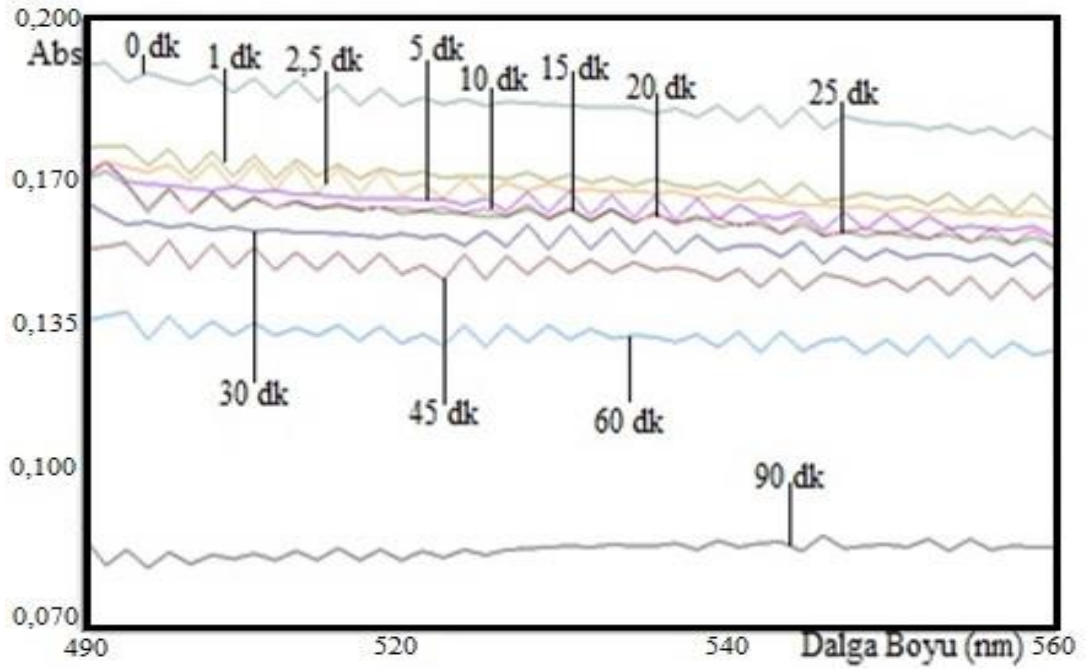
Şekil 3.21: pH 5,06'da diatomit kullanarak boyar madde giderimine ait dalga boyu taraması.



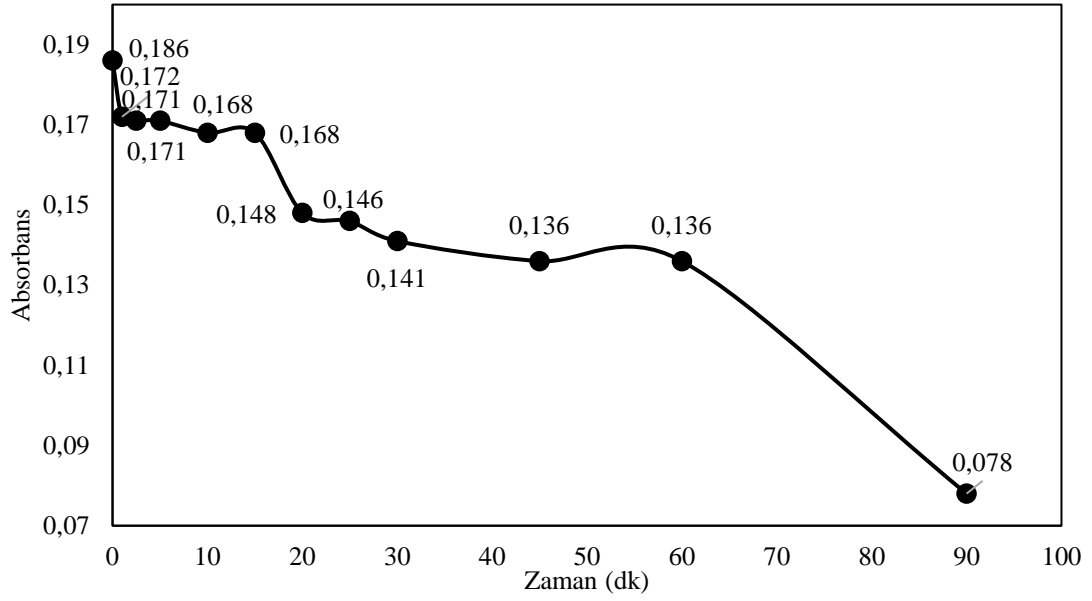
Şekil 3.22: pH 5,55'de diatomit kullanarak boyar madde giderimine ait dalga boyu taraması.



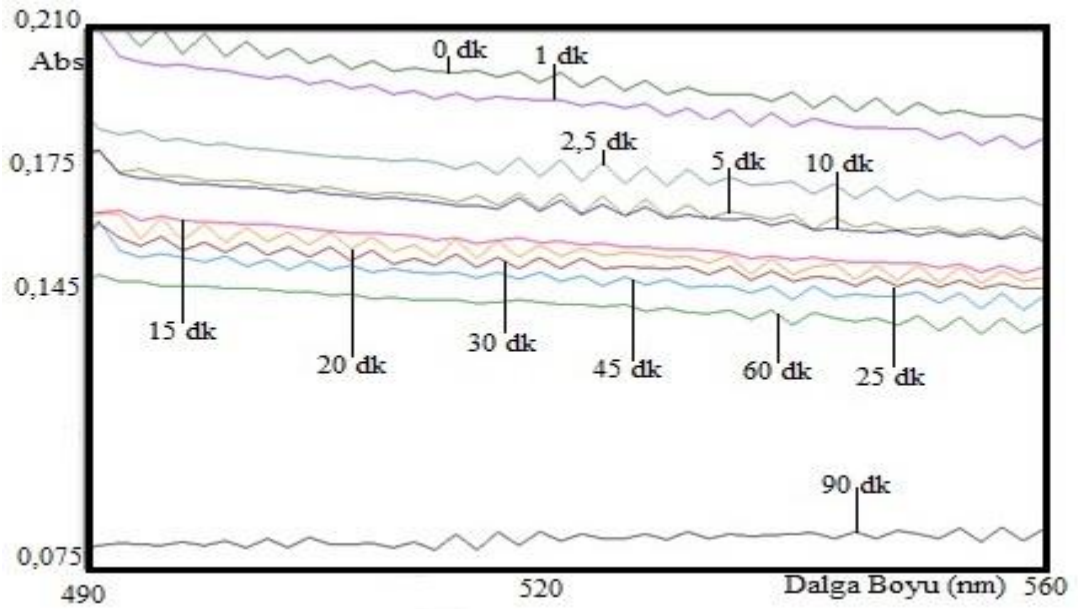
Şekil 3.23: pH 5,55'de Diatomit ile boyar madde gideriminin pH'a bağlı olarak absorbans değişimi.



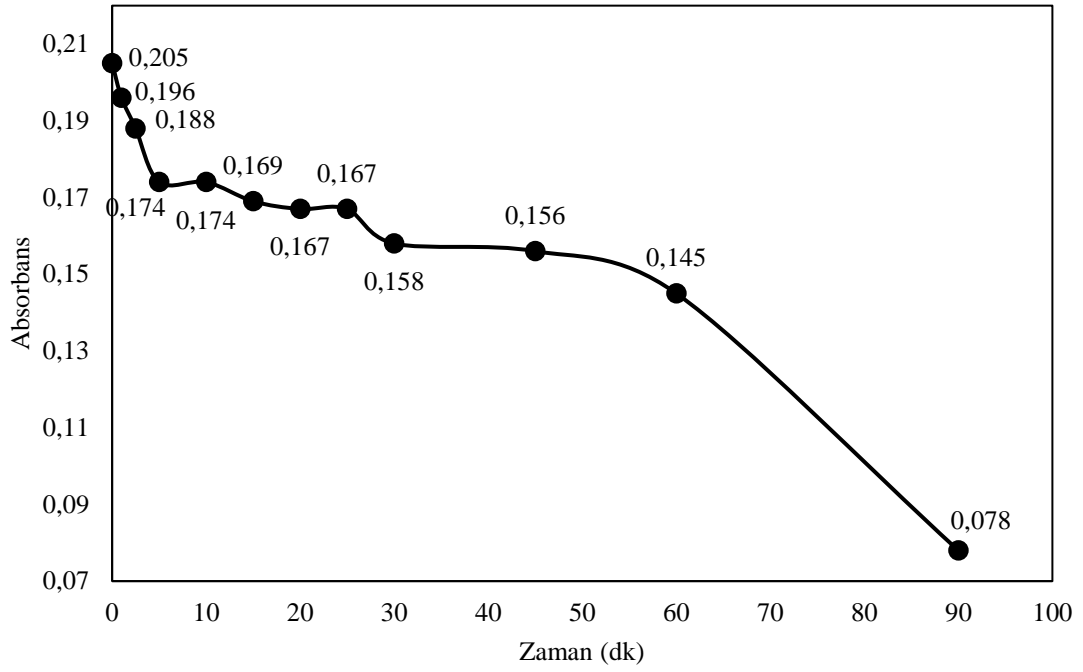
Şekil 3.24: pH 6,26'da diatomit kullanarak boyar madde giderimine ait dalga boyu taraması.



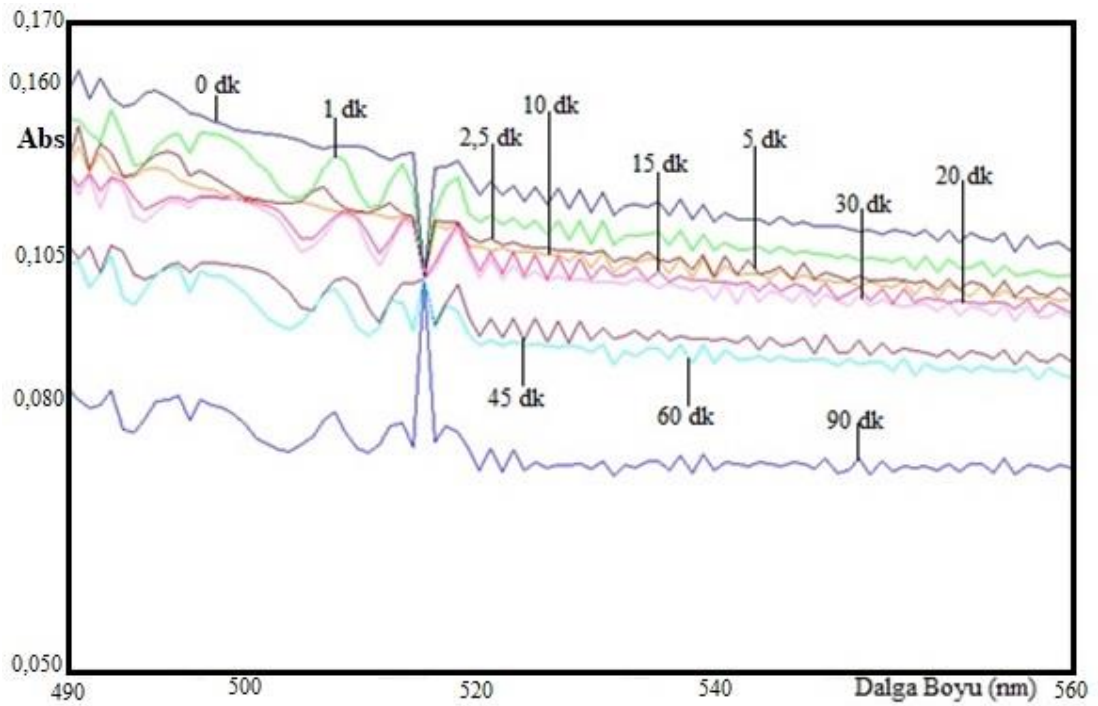
Şekil 3.25: pH 6,26'da Diatomit ile boyar madde gideriminin pH'a bağlı olarak absorbans değişimi.



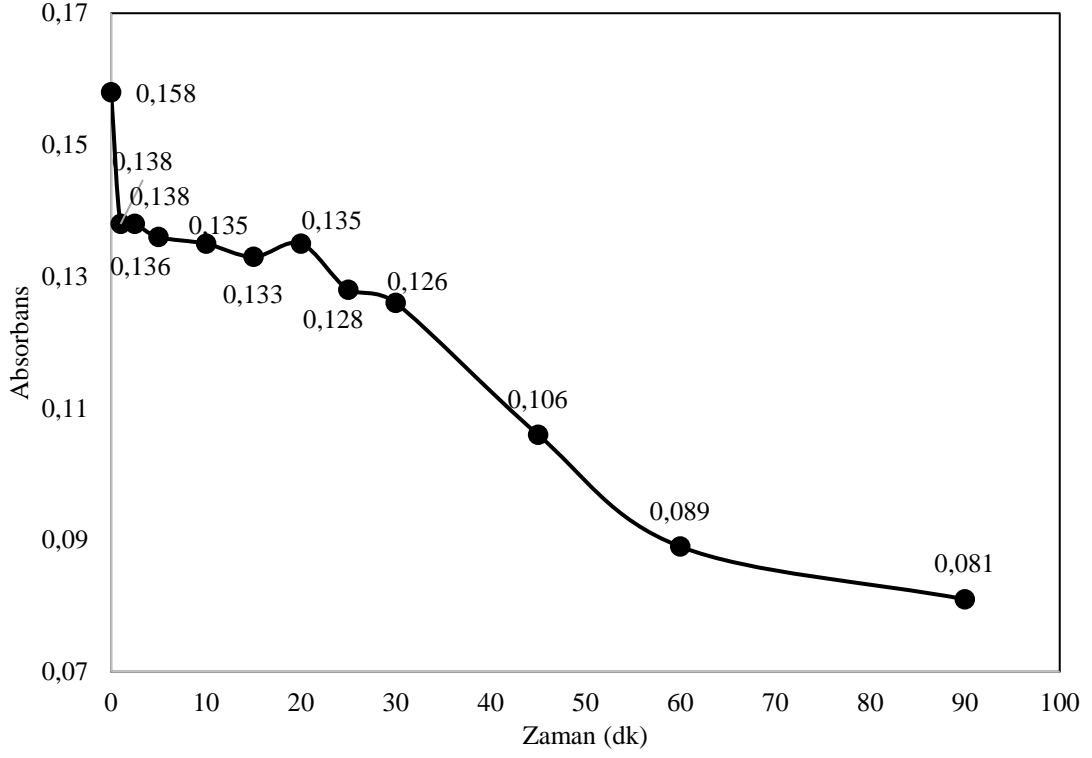
Şekil 3.26: pH 6,51'de diatomit kullanarak boyar madde giderimine ait dalga boyu taraması.



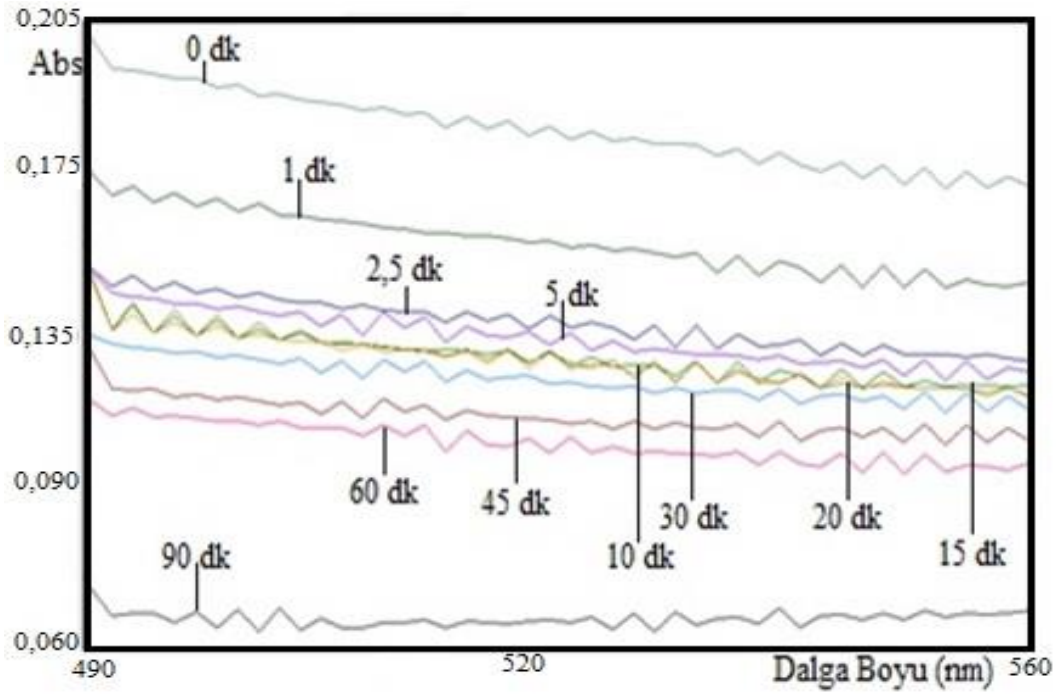
Şekil 3.27: pH 6,51’de Diatomit ile boyar madde gideriminin pH’a bağlı olarak absorbans değişimi.



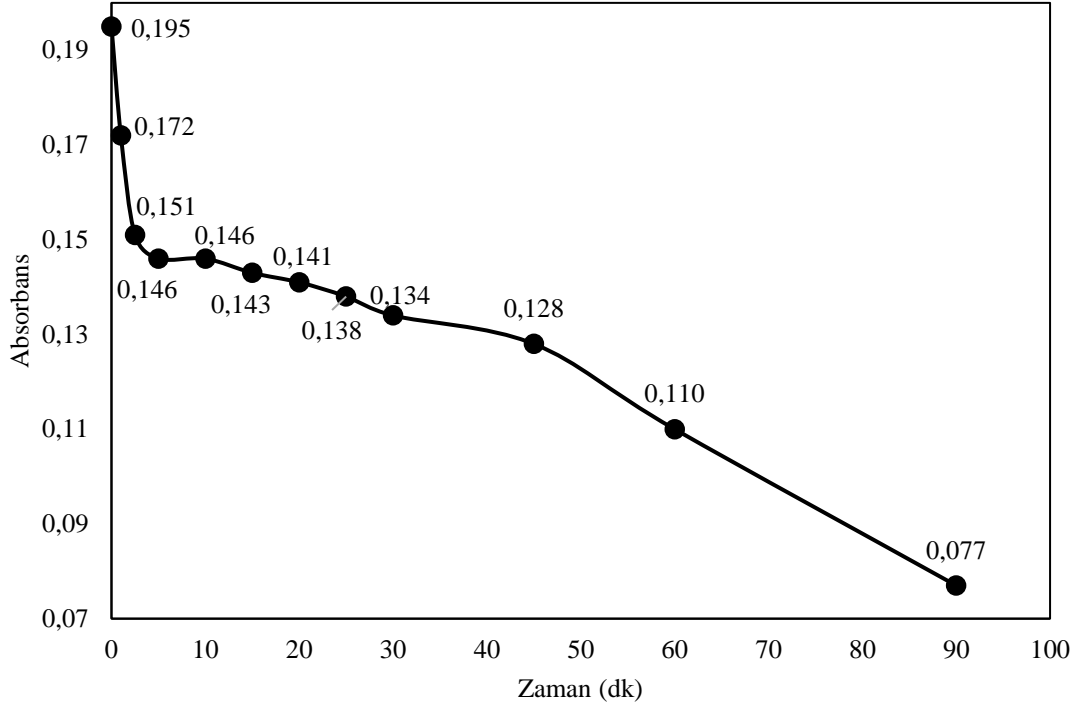
Şekil 3.28: pH 7,00’de diatomit kullanarak boyar madde giderimine ait dalga boyu taraması.



Şekil 3.29: pH 7,00'de Diatomit ile boyar madde gideriminin pH'a bağlı olarak absorbans değişimi.



Şekil 3.30: pH 8,05'de diatomit kullanarak boyar madde giderimine ait dalga boyu taraması.

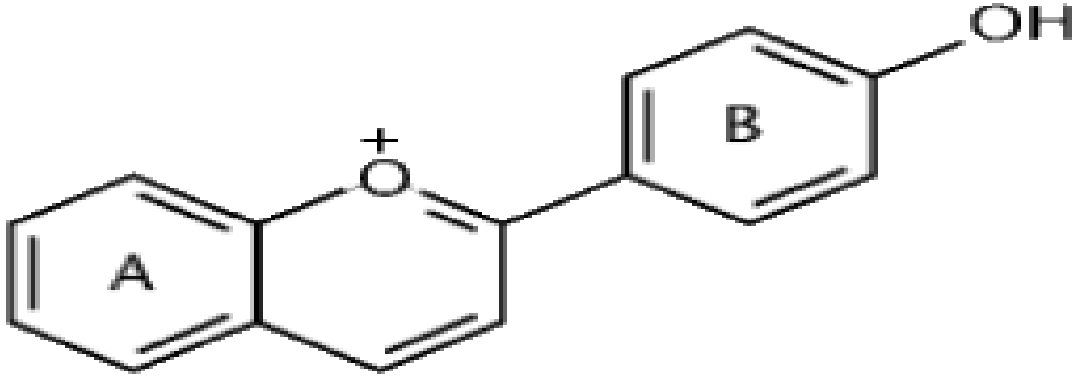


**Şekil 3.31:** pH 8,05'de Diatomit ile boyar madde gideriminin pH'a bağlı olarak absorbans değişimi.

## 4. SONUÇ VE ÖNERİLER

### 4.1 Hibiskus Süspansiyonlarının Absorbans Değerleri

Şekil 3.1’de hibiskus çiçekleri kullanılarak oluşturulan süspansiyonlar Bölüm 3.1’de anlatıldığı parametrelerde UV-Visible cihazı ile dalga boyu taraması yapıldığında maksimum absorbansa karşılık gelen dalga boyu ( $\lambda_{max}$ ) 520 nm olarak bulundu. Hibiskus içeren çözeltilerde çözeltiye renk veren organik maddeler genel olarak antosiyaninlerdir. Antosiyaninlerin temel kimyasal yapısı aşağıda Şekil 4.1’de gösterildi.



Şekil 4.1: Antosiyanin molekülünün yapısı.

Doğal pH’da antosiyanin molekülleri içeren çözeltiler kırmızı renklidir ve yukarıdaki molekül yapısındaki gibi katyonik formdadır. Bu katyonik form flavilyum katyonu şeklinde isimlendirilir. Yapıda konjüge pi bağları içeren aromatik halkalar bulunduğundan  $\lambda_{max}$  değeri görünür bölge olan 520 nm civarında çıkmaktadır. Benzer durumlar Fernando ve Senadeera ile Vankar ve Shukla tarafından da gözlenmiştir [89].



#### **4.2 Hibiskus Miktarının Absorbans Değerine Etkisi**

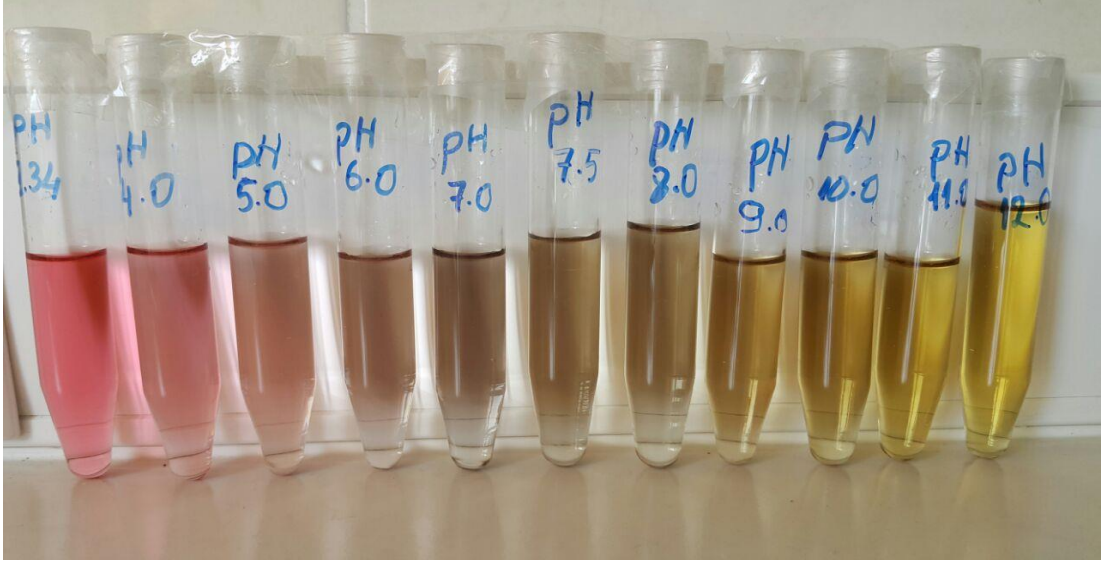
Şekil 3.2’de görüldüğü gibi 0,10- 0,25- 0,35- 0,50 g hibiskus içeren çözeltilerin dalga boyu taramasında  $\lambda_{\max}$  değerleri değişmezken absorbans değerleri artan hibiskus miktarına bağlı olarak arttı. Bu durum çözeltide antosiyanin moleküllerinin derişimlerdeki artmaya bağlı olarak açıklandı. Farklı miktarlarda hibiskus içeren çözeltilerin absorbanslarındaki artış Şekil 3.3’de gösterildi.

#### **4.3 Hibiskus Süspansiyonlarının Karıştırılma Süresi ve Hızının Çözeltilerinin Absorbans Değerine Etkisi**

Şekil 3.4 ve 3.5’den görüldüğü gibi, 5, 15, 30, 60 ve 120. dakikalarda süspansiyonlardan alınan çözelti örneklerinin absorbanslarının değişimi 30. dakikaya kadar artmaktadır. Bu deneysel parametrelerde 30. dakikaya kadar hibiskusun yapısındaki antosiyaninlerin çözelti ortamına geçtiği düşünöldü. 30. dakikadan sonra absorbansta artış gözlenmemektedir. Dolayısıyla süspansiyonların hazırlanması ve çözelti formuna getirilmesi için yeterli olan süre 30 dakika olarak düşünöldü. Şekil 3.6 ve 3.7’de farklı olarak süspansiyon 400 rpm hızında karıştırılmıştır. Karıştırmanın etkisiyle tüm zaman parametrelerinde çözeltilerin absorbans değerleri yaklaşık olarak birbirine yakın çıkmıştır. Sonuç olarak bu karıştırma hızında absorbansın zamanla olan değişiminde anlamlı bir farklılık gözlenmedi.

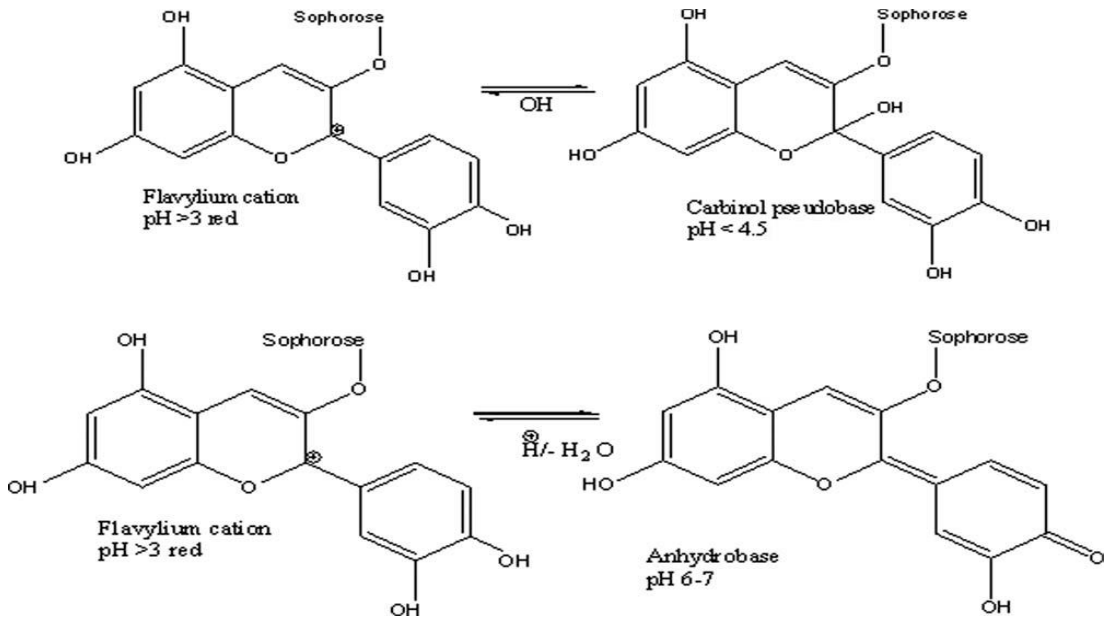
#### **4.4 Süspansiyonların pH’larının Absorbans Değerlerine Etkisi**

Şekil 4.2’de hibiskus çözeltilerinin doğal pH’dan başlayarak pH 12,00’ye kadar olan renk değişimleri görölmektedir.



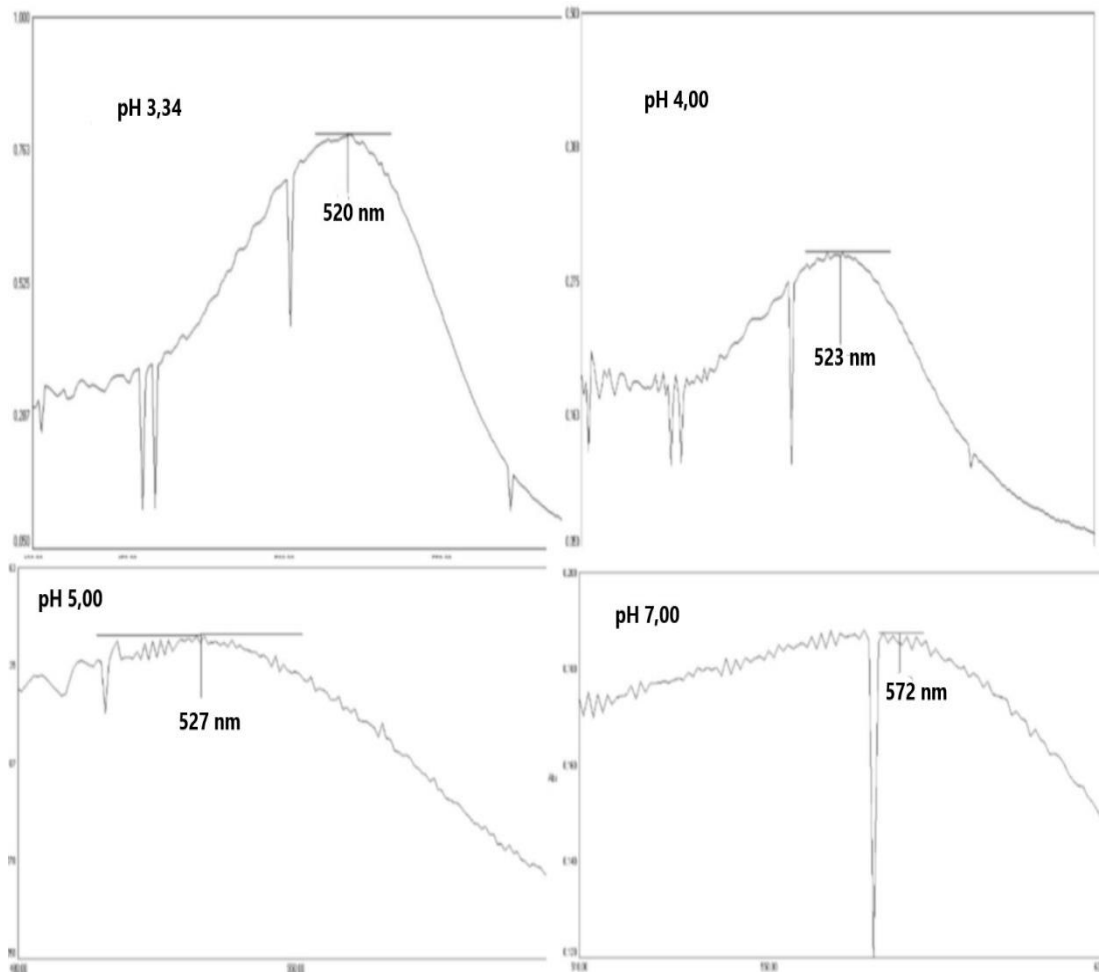
Şekil 4.2: Farklı pH değerlerindeki hibiskus içeren çözeltiler.

Süspansiyonların doğal pH değerleri yaklaşık olarak 3.34 civarında değişmektedir. Bu pH değeri civarında hibiskus çözeltilerinin rengi kırmızı iken eklenen hidroksil iyonu ile renk sarıya doğru değişmektedir. Bu değişim çözelti içerisindeki antosiyaninlerin  $\text{OH}^-$  iyonu varlığında konjuge çift bağlarındaki elektron geçişleri ve yapıdaki konformasyonel değişiklikten olduğu söylenebilir. Şekil 4.3’de, antosiyaninlerin  $\text{H}^+$  ve  $\text{OH}^-$  iyonu varlığındaki denge durumu aşağıda gösterilmiştir.



Şekil 4.3: pH' a bağlı olarak değişen antosiyaninlerin komformasyonu.

Şekil 4.3’de pH >3 olduğunda antosiyaninler flavilyum katyonu şeklindedir ve çözelti kırmızı renklidir. Eklenen OH<sup>-</sup> iyonu ile pH 4,5 civarına kadar çözeltinin pH değeri yükseltildiğinde flavilyum katyonu karbinol bazına dönüşmektedir. Flavilyum katyonu içeren çözeltinin pH’ı 6-7 civarına getirildiğinde molekülden su çıkışıyla anhidro bazı oluşmaktadır. Sonuç olarak hibiskus çözeltisindeki pH değişimleri molekülün komformasyonel değişmelerine neden olmakta buna bağlı olarak da çözeltinin görünür bölgedeki rengi, absorbans değeri ve  $\lambda_{\max}$  büyüklükleri değişmektedir. Şekil 4.4’de hibiskus çözeltilerinin artan pH ile dalga boyu değişim spektrumları görülmektedir. Doğal pH’da  $\lambda_{\max}$  520 nm iken pH 4,00, 5,00 ve 7,00’de sırasıyla 523,527 ve 572 nm olmaktadır.



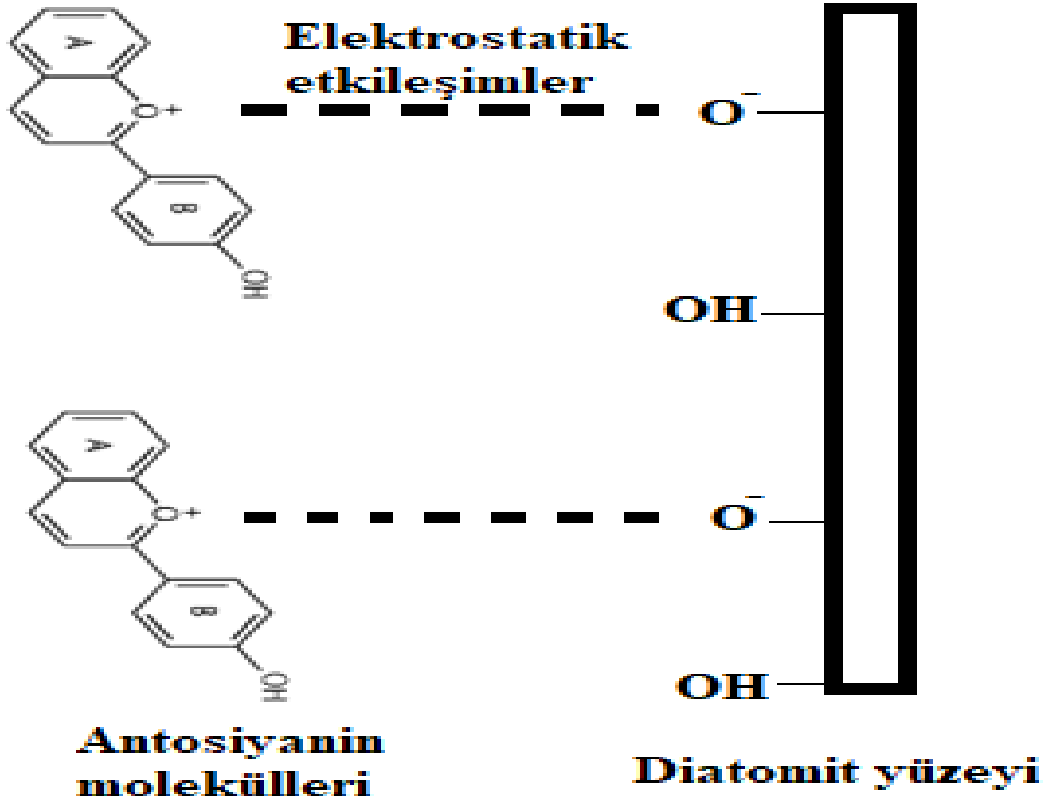
Şekil 4.4: Artan pH ile hibiskus çözeltilerinin dalga boyu spektrumları.

#### 4.5 Süspansiyonların Sıcaklıklarının Absorbans Değerlerine Etkisi

Şekil 3.10'de görüldüğü gibi süspansiyonların sıcaklığı 26 °C'den 100 °C'ye kadar arttırıldı. Çözelti ortamına geçen antosiyanin miktarları 26 ve 36,5 °C'de birbirine yakinken 60,80 ve 100 °C'lerde de birbirlerine yakın olduğu görüldü. Şekilden sıcaklığın artmasıyla çözelti ortamına geçen antosiyanin miktarının arttığı söylenebilir. Ancak 60 °C'den sonra önemli bir artış gözlenmedi. Tüm sıcaklık değerlerinde çözeltilerin  $\lambda_{max}$  büyüklükleride yaklaşık olarak birbirine eşit olduğu bulundu.

#### 4.6 Diatomit ile Hibiskus Çözeltilerinden Doğal Boyar Maddenin Giderimi

Hibiskus çözeltilerinde çözeltiye rengini veren doğal boyar madde yukarıda anlatıldığı gibi antosiyanin bileşikleridir. Şekil 4.1'de bu antosiyanin molekülünün temel yapı formülü gösterildi. Şekle göre doğal pH'da antosiyaninler katyonik formda bulunmaktadır. Doğal pH'da olan hibiskus çözeltisine Şekil 3.12'deki deneysel parametrelerde diatomit eklendiğinde zamana bağlı olarak çözeltinin absorbasındaki değişim Şekil 3.13'de gösterildi. Şekil 3.13'e göre çözeltilerin absorbanslarındaki değişim 15. dakikaya kadar hızlı bir şekilde artarken 15. dakikadan sonra absorbansta değişimler önemli ölçüde gözlenmedi. Şekle göre 15. dakikadan sonra antosiyanin ile diatomit arasındaki etkileşimin dengeye yaklaştığı görüldü. Aşağıdaki Şekil 4.5'de antosiyanin ile diatomit arasındaki etkileşimin mekanizması gösterilmeye çalışıldı.



Şekil 4.5: Diatomit ile antosiyenin arasındaki etkileşim.

Şekil 4.5’de doğal pH’da olan hibiskus çözeltisi içerisindeki katyonik formdaki flavilyum molekülü ile diatomit yüzeyinde doğal olarak bulunan negatif yüklü oksit yüzeyleri arasında elektrostatik bir etkileşimin olduğu söylenebilir. Bu etkileşim sayesinde flavilyum molekülleri diatomit yüzeyine tutunmakta yani adsorbe olmaktadır. Bu sayede çözelti ortamında flavilyum molekülleri diatomit ile giderilmekte ve buna bağlı olarakta çözeltinin 520 nm’deki absorbans değeri düşmektedir. Şekil 3.13’e göre 15. dakikadan sonra diatomit yüzeyindeki aktif oksit grupları çözeltideki flavinyum katyonlarıyla tamamına yakını etkileşime girerek adsorpsiyonun denge durumuna ulaştığı söylenebilir.

#### 4.7 Diatomit ile Hibiskus Çözeltilerinden Doğal Boyar Maddenin pH'a Bağlı Giderimi

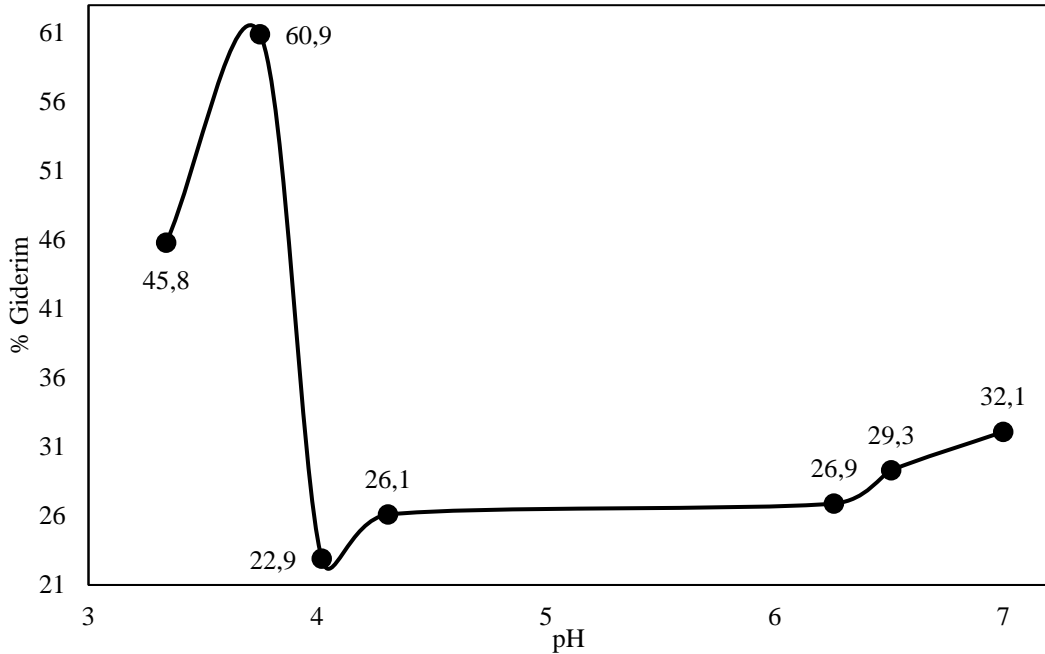
Şekil 4.6'da diatomit kullanılarak hibiskus çözeltilerinden doğal boyar maddelerin giderim yüzdesi pH'a bağlı olarak gösterildi. Boyar maddelerin giderim yüzdeleri aşağıdaki Denklem 4.1 ile hesaplandı:

$$\% \text{ Giderim} = \frac{A_o - A_{son}}{A_o} \times 100 \quad (4.1)$$

$A_o$ : Çözeltinin başlangıçtaki absorbans değeri

$A_{son}$ : Çözeltinin dangedeki absorbans değeri

% Giderim: Çözeltiden diatomit yüzeyine tutunan doğal boyar maddenin kütlece yüzde miktarı



Şekil 4.6: Diatomit ile hibiskus çözeltilerinden doğal boyar maddenin pH'a bağlı giderim yüzdeleri.

Şekil 4.6'dan görüldüğü gibi hibiskus çözeltilerinin doğal pH'ına yakın pH değerlerinde diatomit ile giderim yüzdeleri %60,9 oranlarına kadar çıkarken çözeltinin pH değeri yükseldikçe bu giderim yüzdeleri de azalmaktadır. Bu durum yüksek pH'larda çözeltilerdeki antosiyanin moleküllerini konformasyon değişikliklerine bağlanabilir. Yüksek pH'larda çözeltilerdeki flavilyum katyonu Bölüm 4.4'de açıklandığı gibi katyonik formdan karbinol ve anhidro baza dönüşmektedir. Dolayısıyla diatomit yüzeyi ile elektrostatik olarak etkileşime girecek katyonik moleküller azalmaktadır. Bunun sonucu olarakta çözeltiden diatomit ile giderilen doğal boyar madde miktarında da azalma gözlenmektedir. Yüksek pH'larda doğal boyar maddenin diatomit ile etkileşiminin yapısındaki hidroksil grupları ile olduğu söylenebilir.

## 5. KAYNAKLAR

- [1] Karaçelebi, A., “Tıbbi ve aromatik bitkiler[online]”, (24.02.2018), <http://www.sorhocam.com/konu.asp?sid=1103&tibbi-ve-aromatik-bitkiler.html>, (2016).
- [2] Anonim, Medicinal and Aromatic Plants Working Group-ECP/GR, (2005).
- [3] Schippmann, U., Leaman, J. D. and Cunningham, A. B., “Impact of Cultivation and Gathering of Medicinal Plants on Biodiversity: Global Trends and Issues”, Inter- Departmental Working Group on Biological Diversity for Food and Agriculture, Rome, (2002).
- [4] Akbulut, S. and Bayramoğlu, M. M., “Reflections of Socio-Economic and Demographic Structure of Urban and Rural on the Use of Medicinal and Aromatic Plants: The Sample of Trabzon”, Studies on Ethno-Medicine, (2014).
- [5] Schippmann, U., Leaman, J. D. and Cunningham A.B., “A Comparison of Cultivation and Wild Collection of Medicinal and Aromatic Plants Under Sustainability Aspects”, In: R J Bogers (Ed.): Medicinal and Aromatic Plants. Dordrecht: Springer. Wageningen, UR Frontis, 17, 75-95, (2006).
- [6] Hakverdi, A. E., “Akdağmadeni yöresi bazı tıbbi aromatik bitkileri”, Yüksek Lisans Tezi, *Kastamonu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Orman Mühendisliği Anabilim Dalı, Kastamonu, (2016).
- [7] Lardos, A., “Arabian drugs in early medieval mediterranean medicine”, *Edinburgh Studies in Classical Islamic History and Culture*, *Zohar Amar Efraim Lev. Edinburgh University Press J. Ethnopharmacol.*, 203, 212-213, (2017).
- [8] Aiyeloja, A. A. and Bello O. A., “Ethnobotanical potentials of common herbs in Nigeria: a case study of enugu state”, *Educ. Res. Rev.*, 16-22, (2006).



- [9] Costa-Rocha, I. D., Bonnlaender, B., Sievers, H., Pischel, I. and Heinrich, M., “Hibiscus sabdariffa L. – A phytochemical and pharmacological review”, *Food Chemistry*, 165, 424-443, (2014).
- [10] Jabeur, I., Pereira, E., Barros, L., Calhelha, R. C. and Sokovic, M., “Hibiscus sabdariffa L. as a source of nutrients, bioactive compounds and colouring agents”, *Food Research International*, 717-723, (2017).
- [11] Barata, A. M., Rocha, F. and Lopes, V., “Carvalho Conservation and sustainable uses of medicinal and aromatic plants genetic resources on the worldwide for human welfare”, *Industrial Crops and Products*, 88, 8-11, (2016).
- [12] Bresciani, L., Calani, L., Cossu, M., Mena, P., Sayegh, M., Ray, S. and Del Rio, D., “(Poly) phenolic characterization of three food supplements containing 36 different fruits, vegetables and berries”, *Pharma Nutrition*, 3, 11-19, (2015).
- [13] Martins N., Roriz, C. L., Morales, P., Barros, L. and Ferreira, L. C. F. R., “Food colorants: Challenges, opportunities and current desires of agroindustries to ensure consumer expectations and regulatory practices”, *Trends in Food Science & Technology*, 52, 1-15, (2016).
- [14] Barhé, T. A. and Tchouya, G. R. F., “Comparative study of the antioxidant activity of the total polyphenols extracted from Hibiscus Sabdariffa L., Glycine max L. Merr., yellow tea and red wine through reaction with DPPH free radicals”, *Arabian Journal of Chemistry*, 9, 1-8, (2015).
- [15] Formagio, A., Ramos, D., Vieira, M., Ramalho, S. R., Silva, M. M., Zárata, N. A. H. and Carvalho, J. E., “Phenolic compounds of Hibiscus sabdariffa and influence of organic residues on its antioxidant and antitumoral properties”, *Brazilian Journal of Biology*, 75, 69-75, (2015).

- [16] Borrás-Linares, I., Fernández-Arroyo, S., Arráez-Roman, D., Palmeros-Suárez, P. A., DelVal-Díaz, R., Andrade-González, I. and Segura, C. A., “Characterization of phenolic compounds, anthocyanidin, antioxidant and antimicrobial activity of 25 varieties of Mexican Roselle (*Hibiscus sabdariffa*)”, *Industrial Crops and Products*, 69, 385-394, (2015).
- [17] Frimpong, G., Adotey, J., Ofori-Kwakye, K., Lugrie-Kipo, S. and Dwomo-Fokuo, Y., “Potential of aqueous extract of *Hibiscus sabdariffa* calyces as coloring agent in three pediatric oral pharmaceutical formulations”, *Journal of Applied Pharmaceutical Science*, 4, 1-7, (2014).
- [18] Liu, S., Chang, X., Liu, X. and Shen, X., “Effects of pretreatments on anthocyanin composition, phenolics contents and antioxidant capacities during fermentation of hawthorn (*Crataegus pinnatifida*) drink”, *Food Chemistry*, 212, 87-95, (2016).
- [19] Morton, J. F., “Fruits of warm climates”, *Florida Flair Books*, (1987).
- [20] Leung, A. Y. and Foster S., “Encyclopedia of common natural ingredients used in food, drugs, and cosmetics”, *John Wiley and Sons*, New York, 2, (1996).
- [21] Neuwinger, H., “African traditional medicine”, *Medpharm Scientific Publication*, Stuttgart, (2000).
- [22] Burnham, T., Wickersham, R. and Novak, K., “The review of natural products”, *Facts and Comparisons*, St. Louis, MO, 3, (2002).
- [23] Gaya, I. B., Mohammad, O. M. A., Suleiman, A. M., Maje, M. I. and Adekunle, A. B., “Toxicological and lactogenic studies on the seeds of *Hibiscus Sabdariffa* Linn (Malvaceae) extract on serum prolactin levels of albino wistar rats”, *The Internet Journal of Endocrinology*, 5, (2009).

- [24] Ismail, A., Ikram, E. H. K. and Nazri, H. S. M., “Roselle (*Hibiscus sabdariffa* L.) seeds nutritional composition protein quality and health benefits”, *Food*, 2, 1-16, (2008).
- [25] Plotto, A., “Hibiscus: post-production management for improved market access”, *In: Food and Agriculture Organization of the UN (FAO)*, (2004).
- [26] Eggensperger, H. and Wilker, M., “Hibiscus-Extrakt – Ein hautverträglicher Wirkstoffkomplex aus AHA’ a und polysacchariden”, *Parfumerie und Kosmetik*, 9, 540-543, (1996).
- [27] Müller, V. B. M. and Franz, G., “Hibiscusblüten – eine Schleimdroge”, *Deutsche Apotheker Zeitung*, 130, 299-333, (1990).
- [28] Schilcher, H., *Deutsch Apoth. Ztg.* (116), 1155, *In: Franz, M. and Regensburg, G. Franz. 1988. Hibiscus sabdariffa – Hibiscusblüten. Zeitschrift für Phytotherapie*, 1159, 1163–1166, (1976).
- [29] Hida, H., Yamada, T. and Yamada, Y., “Genome, *Streptomyces* sp. Hidroksisitrik asitin daha iyi üretimi için U121”, *Uygulamalı Mikrobiyoloji ve Biyoteknoloji*, 73, 1387 – 1393, (2007).
- [30] Boll, P. M., Sørensen, E. and Balieu, E., “Naturally occurring lactones and lactames. III. The absolute configuration of the hydroxycitric acid lactones: Hibiscus acid and garcinia acid”, *Acta Chemica Scandinavica*, 23, 286-293, (1969).
- [31] Griebel, C. and Lebensm, Z., “Hibiscus “flowers”, a drug used in the preparation of food and drinks, its principal component a new acid of fruit and character (hibiscus acid)”, *Untersuch Lebensm*, 77, 561-571, (1939).
- [32] Griebel, C. and Lebensm, Z., “The constitution and detection of hibiscus acid ((+)-allohydroxycitric acid lactone)”, *Untersuch Lebensm*, 83, 481-486, (1942).

- [33] Williamson, E. M., Driver, S. B. and Baxter, K., “Stockley’s herbal medicines interactions: a guide to the interactions of herbal medicines, dietary supplements and nutraceuticals with conventional medicines”, *Pharmaceutical Press*, London, (2013).
- [34] Yamamoto, R. and Osima, Y., “On the red colouring matter of Hibiscus sabdariffa L. (A new glycoside hiviscin)”, *Science Paper Institute of Physics Chemical Research*, Tokyo, 8, (1932).
- [35] Yamamoto, R. and Osima, Y., “On the colouring matter of “Hibiscus sabdariffa” L.(Hiviscin) II”, *The Institute of Physical and Chemical Research*, Tokyo, 30, (1936).
- [36] Du C. T. and Francis, F. J., “Anthocyanins (Hibiscus sabdariffa L. Roselle)”, *Gıda Bilimi Dergisi*, 38, 810 – 812, (1973).
- [37] Shibata, M. and Furukawa, M., “Reexamination of the structure of the so-called hiviscin”, *Botanical magazine*, Tokyo, 82, 341-347, (1969).
- [38] McKay, D., “Can hibiscus tea lower blood pressure?”, *AfroFood Industry Hi-Tech*, 20, 40-42, (2009).
- [39] Saxena, S. and Raja, A. S. M., “Natural dyes: sources, chemistry, application and sustainability issues”, *Roadmap to Sustainable Textiles and Clothing*, Springer, Singapore, 37-80, (2014).
- [40] Alam, M., Rahman, M. and Haque, M., “Extraction of henna leaf dye and its dyeing effects on textile fibre”, Bangladesh, *J. Sci. Ind. Res.*, 42, 217-222, (2007).
- [41] Samanta, A. K., Agarwal, P. and Datta, S., “Dyeing of jute and cotton fabrics using Jackfruit wood extract: Part I-Effects of mordanting and dyeing process variables on colour yield and colour fastness properties”, *Indian J. Fibre Text. Res.*, 32, 466, (2007).

- [42] Bhuiyan, M. R., Shaid, A., Bashar, M., Haque, P. and Hannan, M., "A novel approach of dyeing jute fiber with reactive dye after treating with chitosan", *Open J. Org. Polym. Mater.*, 3, 87-91, (2013).
- [43] Siva, R., "Status of natural dyes and dye-yielding plants in India *Curr. Sci*" Bangalore, 92, 916-925, (2007).
- [44] Bhuiyan, M. A. R., Islam, A., Islam, S., Hossain, A. and Nahar K., "Improving dyeability and antibacterial activity of *Lawsonia inermis* L on jute fabrics by chitosan pretreatment", *Text. Cloth. Sustain.*, 3, 1-10, (2017).
- [45] Grifoni, D., Bacci, L., Zipoli, G., Carreras, G., Baronti, S., Sabatini, G., "Laboratory and outdoor assessment of UV protection offered by flax and hemp fabrics dyed with natural dyes", *Photochem Photobiol.*, 85, 313-320, (2009).
- [46] Dawson T. L., "Biosynthesis and synthesis of natural colours", *Color. Technol.*, 125, 61-73, (2009).
- [47] Guinot, P., Roge, A., Gargadennec, A., Garcia, M., Dupont, D. and Lecoœur, E., Candelier, L. and Andary, C., "Dyeing plants screening: an approach to combine past heritage and present development", *Color. Technol.*, 122, 93-101, (2006).
- [48] Kumar, J. K. and Sinha, A. K., "Resurgence of natural colourants: a holistic view", *Nat. Prod. Res.*, 18, 59-84, (2004).
- [49] Shahid, M., Islam, S.U., and Mohammad, F., "Recent advancements in natural dye applications: a review", *Journal of Cleaner Production*, 53, 310-331, (2013).
- [50] Vankar, P. S., Sarswat, R. and Dwivedi, A.K., "An assessment and characterization for biosorption efficiency of natural dye waste", *J. Clean. Prod.*, (2011).

- [51] Hwang, E. K., Lee, Y. H. and Kim Dyeing, H. D., "Fastness and deodorizing properties of cotton, silk, and wool fabrics dyed with gardenia, coffee sludge", *Cassia tora* L. and pomegranate extracts *Fiber. Polym.*, 9, 334-340, (2008).
- [52] Lee, Y. H., Hwang, E. K., Jung, Y. J., Do, S.K. and Kim, H.D., "Dyeing and deodorizing properties of cotton, silk, wool fabrics dyed with Amur Corktree, *Dryopteris crassirhizoma*, *Chrysanthemum boreale*, *Artemisia* extracts", *J. Appl. Polym. Sci.*, 115, 2246-2253, (2008).
- [53] Sarkar, A.K., "An evaluation of UV protection imparted by cotton fabrics dyed with natural colorant", *BMC Dermatol.*, 4, 15, (2004).
- [54] Dawson, T.L., "It must be green: meeting society's environmental concerns", *Color. Technol.*, 124, 67-78, (2008).
- [55] Downham, A. and Collins, P., "Colouring our foods in the last and next millennium", *Int. J. Food Sci. Technol.*, 35, 5-22, (2000).
- [56] Henry, B.S., "Health aspects of natural colors" G.J. Lauro, F.J. Francis (Eds.), *Natural Food Colorants*, Mark Dekker Inc., New York., USA, 315-327, (2000).
- [57] Yaman M., "Bazı Gıda Maddelerine Katılan Sentetik Boyaların Miktarlarının Araştırılması", Doktora Tezi, *Gazi Üniversitesi Sosyal Bilimler Enstitüsü*, Ankara, 1-21, (1996).
- [58] Burrows, J. D., "Palette of our palates: a brief history of food coloring and its regulation", *Compr. Rev. Food Sci. Food Saf.*, 8, 394-408, (2009).
- [59] Bozkırlı D.O., "Aspir Çiçeğinden (*Carthamus tinctorius*) Süperkritik Karbondioksit Ekstraksiyonu ile Doğal Boya Eldesi ve Uygulanabilirliği", Yüksek Lisans Tezi, *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, İleri Teknolojiler Anabilim dalı, Ankara, (2007).
- [60] Lemonas, J. F., *Am. Ceram. Soc. Boğa*, 76 , 92, (1997).

- [61] MAM Khraisheh, YS Al- degs, WAM Mcminn *J. Chem. Müh.*, 99, 177, (2004).
- [62] P. Huttenloch, KE Roehl, K. CZURDA *J. Environ. Sci. Technol.*, 35, 4260, (2001).
- [63] Gu, J., Liu, Y. and Zhang, Y., *Çin. J. Met Met. Madenler*, 26, 46, (2003).
- [64] Weng, H., Shen, Z., Zhang, X. and Chin, J., *Ceram. Soc.*, 30, 366, (2002).
- [65] Amara, M. and Kerdjoudj, H., *J. Talanta*, 60, 991, (2003).
- [66] Semushin, A. M. and Belov, B. A., I.V. Stepchenko *J. Appl. Chem.*, 57, 2411, (1984).
- [67] Okasha MAM, Abukar MS and Bako IG, “Study of the effect of aqueous Hibiscus sabdariffa Linn seed on serum prolactin level of lactating female albino rats” *Eur J Sci Res; et al.*, 22, 575-583, (2008).
- [68] Mahadevan N, Kamboj S, Kamboj P, et al. Hibiscus Sabdariffa Linn.-An overview. *Natural Product Radiance*, 8, 77- 83, (2009).
- [69] Özdoğan F.P., “Hibiscus Sabdariffa’ nın Fitoterapi Açısından Değerlendirilmesi”, Yüksek Lisans Tezi, *Gazi Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü Farmakognozi Anabilim Dalı Fitoterapi Programı*, Ankara, (2011).
- [70] Sukwattanasinit T., “Application of chemometrics for quality control of Hibiscus sabdariffa L.”, Doctoral Thesis, Silkaporn University, Tayland, (2008).
- [71] Yagoub AA, Mohammed MA, Abu Baker AA, et al. Effect of soaking, sprouting and cooking on chemical composition, bioavailability of minerals and in vitro protein digestibility of Roselle (Hibiscus sabdariffa L.) seed. *Pakistan J Nutr.*, 7, 50-56, (2008).
- [72] Biliaderis CG, Gradinaru G, Kallithraka S, Kefalas P, Garcia-Viguera C, et al. Thermal stability of Hibiscus sabdariffa L. anthocyanins in solution

and in solid state: Effects of copigmentation and glass transition. *Food Chem.*, 83, 423–436, (2003).

- [73] Gonzalez-Palomares S, Estarrón-Espinosa M, Gómez-Leyva JF, Andrade-González I, et al. Effect of the temperature on the spray drying of Roselle extracts (*Hibiscus sabdariffa* L.). *Plant Foods Hum Nutr.*, 64, 62–67, (2009).
- [74] Amin, I., Hainida KIE, Normah H, Mohd.-Esa N, et al. Nutritional and amino acid contents of differently treated Roselle (*Hibiscus sabdariffa* L.) seeds. *Food Chem*, 111, 906–911, (2008).
- [75] Al-Wandawi H, Al-Shaikhly K, Abdul-Rahman M, et al. Roselle Seeds: A New Protein Source. *J Agric Food Chem.*, 32, 510-512, (1984).
- [76] Sandeep G, Raghuveer I, Prabodh CS, Suresh T, Atin K, Aakash D, Tilak RB, et al. Hypolipidemic effect of ethanolic extract from the leaves of *Hibiscus sabdariffa* L. in hyperlipidemic rats. *Acta Pol Pharm*, 67, 179-184, (2010).
- [77] Zhang YN, Wang ZZ, et al. Essential oil composition of *Hibiscus sabdariffa* from Yunan, China. *Chem Nat Compd*, 43, 714- 715, (2007).
- [78] Tan CP, Nyam KL, Lai OM, Long K, Che Man YB, et al. Optimization of supercritical fluid extraction of phytosterol from roselle seeds with a central composite design model. *Food Bioprod Process*, 88, 239–246, (2010).
- [79] Blunden G, Ali BH, Al Wabel N, et al. Phytochemical, pharmacological and toxicological aspects of *Hibiscus sabdariffa* L.: A review. *Phytother Res.*, 19, 369–375, (2005).
- [80] Mohamed R, Fernández J, Pineda M, Aguilar M, et al. Roselle (*Hibiscus sabdariffa*) seed oil is a rich source of  $\gamma$ -tocopherol. *J Food Sci.*, 72, 207-211, (2007).



- [81] Maganha EG, Halmenschlager RC, Rosa RM, Pegas Henriques JA, Ramos AP, Saffi J, et al. Pharmacological evidences for the extracts and secondary metabolites from plants of the genus *Hibiscus*. *Food Chemistry*, 118,1-10, (2010).
- [82] Kapoor L.D. CRC Handbook of Ayurvedic Medicinal Plants. Florida: CRC Press, (2000).
- [83] Thomas Y. N, Stephen C, Michael R.P, et al. Seed coat components of *Hibiscus abelmoschus*. *Phytochemistry*, 25, 2157-216, (1986).
- [84] Seca A.M.L, Silva A.M.S, Silvestre A.J.D, Cavaleiro J.A.S, Domingues FMJ, Pascoal-Neto C, et al. Phenolic constituents from the core of Kenaf (*Hibiscus cannabinus*). *Phytochemistry*, 56, 759-767, (2001).
- [85] Atawodi S.E, Atawodi J.C, Idakwo G.A, Pfundstein B, Haubner R, Wurtele G, Spiegelhalder B, Bartsch H, Owen RW, et al. Polyphenol composition and antioxidant potential of *Hibiscus esculentus* L. Fruit cultivated in Nigeria, *J Med Food*, 12, 1316–1320, (2009).
- [86] Jadhav V.M, Thorat<sup>1</sup> R.M, Kadam V.J, Sahte N.S, et al. *Hibiscus rosa sinensis* Linn., “Rudrapuspa”: A review, *J Pharm Res.* ,2, 1168-1173, (2009).
- [87] Wu P.L., Wu T.S, He C.X, Su, C.H, Lee K.H, et al. Constituents from the stems of *Hibiscus taiwanensis*, *Chem Pharm Bull*, 53, 56-59, (2005).
- [88] Ebrahimzadeh, M.A., Nabavi S.F., Nabavi S.M., Eslami B. et al. Antihypoxic and antioxidant activity of *Hibiscus esculentus* seeds, *Grasas Y Aceites*, 30-36, (2010).
- [89] Vankar, P.S. and Shukla D., “Natural dyeing with anthocyanins from *hibiscus rosa sinensis* flowers”, Facility for Ecological and Analytical Testing, *Institute of Technology*, Kampur, 208-016, (2011).

- [90] Bechtold, T., Mahmud-Ali, Y., Komboonchoo, S. Sustainable dyes from agri-food chain co-products K.W. Walden, G.K. Moates, C.B. Faulds (Eds.), Total Food, RSC Publishing, Cambridge, UK, 211-218, (2009).
- [91] Mongkholrattanasit, R., Krystufek, J., Wiener Dyeing, J. fastness properties of natural dyes extracted from eucalyptus leaves using padding techniques Fiber. Polym., 346-350, (2010).
- [92] Karadağ, R., Doğal Boyamacılık, T.C. Kültür ve Turizm Bakanlığı, Geleneksel el sanatları Döner Sermaye İşletmesi Merkez Müdürlüğü, Ankara, (2007).
- [93] Mert, H., Doğan Y. ve Başlar, S., Doğal boya eldesinde kullanılan bazı bitkiler., Ekoloji, 5,14-17, (1992).
- [94] Güngörmez, H., Doğal Boyalar ve Tuz., Derleme Makalesi, Iğdır Üni. Fen Bilimleri Enst. Der., 5, 57-63, (2015).
- [95] Bibi, I., Icenhower, J., Niazi, N.K., Naz, T., Shahid, M. and Bashir, S., “Chapter 21- Clay Minerals: Structure, Chemistry, and Significance in Contaminated Environments and Geological CO2 Sequestration”, *Environmental Materials and Waste, Resource Recovery and Pollution Prevention*, 543-567, (2016).
- [96] Michot, L.J. and Villieras, F., “Chapter 2.10- Surface Area and Porosity” *Developments in Clay Science*, 5, 319-332, (2013).
- [97] Yuan, G.D., Thenga, B.K.G., Churchman, G.J. and Gatesc, W.P., “Chapter 5.1- Clays and Clay Minerals for Pollution Control”, *Developments in Clay Science*, 5, 587-644, (2013).
- [98] Demirbaş, Ö., “Kil mineralleri yüzeyine bazı biyomoleküllerin immobilizasyonu ve elektrokinetik özellikleri”, Doktora Tezi, *Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kimya Anabilim Dalı, Balıkesir, (2006).

- [99] Özdemir, Z. ve Akköse, S., “Adsorpsiyon tanımı ve çeşitleri [online]”, (12.10.2018), <https://slideplayer.biz.tr/slide/2305261/#>, (2014).
- [100] Gürsel, Ö., “Adsorpsiyon teorisi ve adsorbent çeşitleri [online]”, (14.10.2018), <https://slideplayer.biz.tr/slide/9161959/#>, (2016).
- [101] Aslan, Y., “Adsorpsiyon nedir [online]”, (14.10.2018), <https://www.cevreportal.com/adsorpsiyon-nedir/>, (2017).