

29533

İNÖNÜ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KAYISININ KÜKÜRTLENMESİNDE BAZI PARAMETRELERİN
İNCELENMESİ VE
KAYISIDAKİ AŞIRI KÜKÜRDÜN H₂O₂ YÖNTEMİYLE
GİDERİLMESİ

AHMET GÜLTEK

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KİMYA ANABİLİM DALI

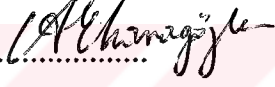
MALATYA


1993

"Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğüne"

İş bu çalışma, jürimiz tarafından Kimya Anabilim Dalında yüksek lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan.....Prof. Dr. Şeref Güçer.....


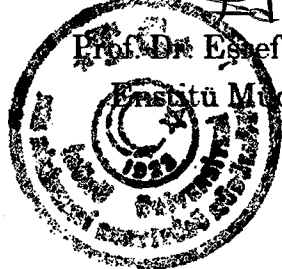
Üye.....Prof. Dr. A. Ersin Karagözler.....

Üye.....Doç Dr. Mustafa Demir..........(Danışman)

ONAY

Yukarıdaki imzaların, adı geçen öğretim üyelerine ait olduğunu onaylarım.

..17./01./1993


Prof. Dr. Esref Yüksel
Enstitü Müdürü


ÖZET

Bu çalışmada, Malatya ekonomisinde önemli yeri olan hasanbey, hacihaliloğlu ve çöloğlu türü kayısların, en uygun kükürtleme koşulları araştırılmış ve kayısı ihracatında en önemli sorunlardan biri olan, aşırı kükürdün hidrojen peroksit ile uzaklaştırılmasına çalışılmıştır.

Kayısların türlerine , kükürtleme süresine , kayısının kükürtlemeye verilmiş şekline , kayısının olgunluk derecesine ve verilen kükürt miktarına bağlı olarak beş değişik parametreye göre kükürtleme yapılmıştır. Kayısların ham olanlarının olgunlardan daha fazla kükürt dioksit absorpladığı, aynı koşullarda kükürtleme yapıldığında, en fazla kükürt dioksidi çöloğlu türü kayıslar absorplarırken en az kükürt dioksidi ise hacihaliloğlu türü kayısların absorpladığı bulgular arasındadır.

Kayıslarda bulunan kükürt dioksitin fazlasını uzaklaştırmak için ise, % 0.5' lik ve %1'lik hidrojen peroksit kullanılmıştır. % 0.5'lik peroksitle 30 dakikalık muameleden sonra kayıslardaki kükürdün % 42.7, % 1'lik peroksitle 30 dakikalık muameleden sonra ise kükürdün % 79.1 oranında uzaklaştığı görülmüştür. Ancak kayıslar, % 1'lik peroksitle 10 dakikadan daha uzun süre muamele edildiğinde hidrojen peroksidin kayısları parçaladığı görülmüştür.

Anahtar Kelimeler: Kayısı, kükürt, kükürt dioksit, hidrojen peroksit.

TEŞEKKÜR

Tez konusunun seçiminde ve çalışmalarım esnasında maddi - manevi her türlü yardım ve ilgilerini eksik etmeyen çok değerli hocam Sayın Doç. Dr. Mustafa Demir'e teşekkürlerimi sunmayı bir borç bilirim.

Projemizi destekleyerek maddi destek sağlayan Araştırma Fonu Başkanlığı'na teşekkür ederim.

Tez çalışmam sırasında maddi destek sağlayarak, model kükürtleme tesislerinin yapılmasını sağlayan "KIRICI DIŐ TİC. AŐ" 'ne teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım sırasında manevi desteğini eksik etmeyerek moral dopingi yapan niőanlım Gülay Tosun'a teşekkür ederim.

Eğitim Őhitlerine,



İÇİNDEKİLER

Sayfa

1.	Giriş	1
2.	Teorik kısım	4
2.1.	Kayısının kimyasal içeriği hakkında genel bilgiler.....	4
2.2.	Kayısı ağacının özellikleri.....	5
2.3.	Kayısının insan sağlığı açısından önemi.....	6
2.4.	Meyve ve sebzelerin bileşimi.....	7
2.5.	Meyve-sebze ve ürünlerinin bozulma nedenleri ve mikrobiyolojisi.....	8
2.5.1.	Meyve-sebze ve ürünlerinin enzimatik ve enzimatik olmayan bozulmaları.....	8
2.5.2.	Enzimatik esmerleşmeler.....	9
2.5.3.	Enzimatik olmayan esmerleşmeler.....	11
2.5.4.	Enzimatik olmayan esmerleşmeye etki eden faktörler.....	12
2.5.4.1.	Sıcaklık.....	12
2.5.4.2.	Su ve reaktant konsantrasyonu.....	12
2.5.4.3.	Reaktantların cinsi.....	13
2.6.	Kuru meyve ve sebzelerin mikrobiyolojisi.....	13
2.7.	Meyve ve sebze işlemede kullanılan başlıca katkı maddeleri.....	14
2.8.	Meyve ve sebzelerin dayandırılma yöntemleri.....	18
2.8.1.	Isıl uygulama ile muhafaza.....	19
2.8.2.	Dondurularak muhafaza.....	19
2.8.3.	Kurutarak muhafaza.....	19
2.8.4.	Asitlerle muhafaza.....	20
2.8.5.	Gaz atmosferinde muhafaza.....	20
2.8.6.	Işınlarla muhafaza.....	20
2.8.7.	Koruyucu maddelerle muhafaza.....	21
2.8.7.1.	Koruyucu maddelerin etki mekanizması.....	22
2.8.7.2.	Başlıca koruyucu maddeler ve kullanılmış alanları.....	22
2.8.8.	Meyvelerin kükürtlenmeleri.....	26
2.9.	Kükürt dioksit'in sulu çözeltisi.....	27
2.9.1.	İyonlaşma sabiti.....	28

2.9.2.	Kükürt dioksidin proteinlere etkisi.....	28
2.9.3.	Şekerlere ve karbonil bileşiklerine etkisi.....	29
2.9.4.	Kükürt dioksit'in enzimatik esmerleşmeye etkisi.....	30
2.9.5.	Gıdalardaki kükürt dioksit'in insan sağlığı ile ilişkisi.....	31
2.10.	SO ₂ analiz yöntemleri.....	32
2.10.1.	Kolorimetrik kükürt analiz yöntemleri.....	32
2.10.1.1.	Baryum sülfat türbidimetrik metod.....	32
2.10.1.2.	Baryum kloranilat-yer değiştirme metodu.....	32
2.10.1.3.	Benzidin metodu.....	33
2.10.1.4.	Metilen blue metodu.....	33
2.10.1.5.	Pararosanilin-formaldehit metodu.....	34
2.10.1.6.	Demir 1,10-fenantrolin metodu.....	34
2.10.2.	Kalıntının yakılmasıyla türbidimetrik metod.....	34
2.10.3.	İyon değiştirme kromatografisi ile sülfat tayini.....	35
2.10.4.	Atomik absorpsiyon spektrofotometresiyle indirek SO ₂ - tayini.....	36
2.11.	Ultraviyole ve görünür alan spektroskopisi.....	36
2.12.	Spektrofotometrik ölçümlerin temel ilkeleri.....	37
2.12.1.	Işının absorplanması.....	37
2.12.2.	Absorpsiyon kanunları.....	38
2.13.	UV-VIS cihazlarının başlıca kısımları.....	40
2.13.1.	Işın kaynağı.....	40
2.13.2.	Monokromatorlar.....	40
2.13.3.	Nümune kapları.....	41
2.13.4.	Dedektörler.....	42
2.14.	Türbidimetri ve nefelometri.....	42
2.14.1.	Türbidimetre.....	43
2.14.2.	Nefelometre.....	44
3.	Deneyel kısım.....	46
3.1.	Materyal ve metod.....	46
3.2.	Reaktifler ve standartların hazırlanması.....	46
3.3.	Deneyel işlemler.....	49
3.3.1.	Örnekleme, kükürtleme ve kurutma ile ilgili deneyel- işlemler	49
3.3.2.	Monier Williams yöntemiyle SO ₂ tayini.....	55
3.3.3.	H ₂ O ₂ ile kayısındaki aşırı kükürdün giderilmesi.....	55

3.3.4.	Ayarlı tiyosülfatla H ₂ O ₂ tayini.....	56
3.3.5.	Baryum sülfatla türbidimetrik sülfat tayini.....	57
3.3.6.	pH metre yardımıyla SO ₂ tayin.....	57
4.	Sonuçlar ve tartışma.....	59
4.1.	Kayısı türünün SO ₂ absorpsiyonuna etkisi	59
4.2.	Kayısının olgunluk derecesinin SO ₂ absorpsiyonuna - etkisi.....	61
4.3.	Kayısının kükürtleme odasına verilmiş şeklinin SO ₂ absorpsiyonuna etkisi.....	63
4.4.	Kükürdün verilmiş şeklinin SO ₂ absorpsiyonuna etkisi.....	65
4.5.	Kükürt miktarının SO ₂ absorpsiyonuna etkisi	67
4.6.	Standart çözeltilerle yapılan ölçümler.....	69
4.7.	Monier Williams yöntemiyle açığa çıkarılan kükürt dioksidin bromfenol blue, pH metre ve türbidimetrik olarak yapılan tayinlerin karşılaştırılması.....	71
4.8.	H ₂ O ₂ konsantrasyonu ve işlem süresinin kayısındaki aşırı kükürt miktarının giderilmesine etkisinin ince- lenmesi.....	73
5.	Sonuç.....	84
	Kaynaklar.....	85

TABLolar LİSTESİ

	Sayfa
Tablo 2.1. Kayısı Palp'ının yaş ağırlık ağırlık üzerinden bileşimi.....	4
Tablo 2.2. Kurutulmuş kayısının yenilebilen 100 g'ının besin öğeleri...	5
Tablo 2.3. Meyve ve sebze işlemede Türkiye'de kullanılmasına izin verilen maddeler.....	16
Tablo 2.4. Kükürt dioksidin su içindeki çözünürlüğü.....	27
Tablo 4.1. Kayısı türünün SO ₂ absorpsiyonuna etkisi	59
Tablo 4.2. Kayısının olgunluk derecesinin SO ₂ absorpsiyonuna etkisi.	61
Tablo 4.3. Kayısının kükürtleme odasına verilmiş şeklinin SO ₂ absorpsiyonuna etkisi.....	63
Tablo 4.4. Kükürdün verilmiş şeklinin SO ₂ absorpsiyonuna etkisi.....	65
Tablo 4.5. Kükürt miktarının SO ₂ absorpsiyonuna etkisi.....	67
Tablo 4.6. Standart çözeltilerin geçirgenlik değerleri.....	69
Tablo 4.7. Monier Williams yöntemiyle, pH metreyle ve türbidimetrik olarak yapılan SO ₂ tayinlerinden elde edilen sonuçların karşılaştırılması.....	71
Tablo 4.8. 3788 ppm SO ₂ içeren kayısının % 0.5'lik H ₂ O ₂ ile muamelesinden sonra kayısında kalan ve uzaklaşan SO ₂ miktarları..	73
Tablo 4.9. 3788 ppm içeren SO ₂ içeren kayısının % 1'lik H ₂ O ₂ ile muamelesinden sonra kayısında kalan ve uzaklaşan SO ₂ miktarı.....	75
Tablo 4.10.3788 ppm SO ₂ içeren kayısının % 0.5'lik H ₂ O ₂ ile muamelesinden sonra SO ₂ 'in durumu.....	77
Tablo 4.11. 3788 ppm SO ₂ içeren kayısının % 1'lik H ₂ O ₂ ile muamelesinden sonra SO ₂ 'in durumu.....	79
Tablo 4.12. 3788 ppm SO ₂ içeren kayısının % 0.5'lik ve % 1'lik H ₂ O ₂ ile muamelesinden sonra uzaklaşan ve kayısında kalan SO ₂ miktarları.....	81
Tablo 4.13. Kayıların %1'lik H ₂ O ₂ ile 10 dakika muamelesinden sonra H ₂ O ₂ 'in durumu.....	83

ŞEKİLLER LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1.	Tek ışın demetli Beekman DU-2 UV-VIS spektrofotometresinin şematik gösterimi.....	37
Şekil 2.2.	Bir türbidimetrenin optik sistemi.....	43
Şekil 2.3.	Bir nefelometrenin optik sistemi.....	45
Şema 3.1.	Akış şeması.....	50
Şema 3.2.	SO ₂ giderme akış şeması.....	51
Şekil 3.1.	Model kayısı kükürtleme düzeneği (klasik).....	52
Şekil 3.2.	SO ₂ gazı elde etme düzeneği.....	53
Şekil 3.3.	Model kayısı kükürtleme düzeneği (modern).....	54
Şekil 3.4.	Monier Williams SO ₂ tayin düzeneği.....	58
Şekil 4.1.	Kayısı türünün SO ₂ absorpsiyonuna etkisi.....	60
Şekil 4.2.	Kayısının olgunluk derecesinin SO ₂ absorpsiyonuna etkisi.....	62
Şekil 4.3.	Kayısının kükürtleme odasına veriliş şeklinin SO ₂ absorpsiyonuna etkisi.....	64
Şekil 4.4.	Kükürdün veriliş şeklinin SO ₂ absorpsiyonuna etkisi.....	66
Şekil 4.5.	Kükürt miktarının SO ₂ absorpsiyonuna etkisi.....	68
Şekil 4.6.	Standart çözeltilere ait kalibrasyon grafiği.....	70
Şekil 4.7.	Monier Williams yöntemiyle, pH metreyle ve türbidimetrik olarak yapılan SO ₂ tayinlerinden elde edilen sonuçlar.....	72
Şekil 4.8.	Kayısuların % 0.5'lik H ₂ O ₂ ile muamelesinden sonra kayısında kalan ve uzaklaşan SO ₂ miktarı.....	74
Şekil 4.9.	Kayısuların % 1'lik H ₂ O ₂ ile muamelesinden sonra kayısında kalan ve uzaklaşan SO ₂ miktarı.....	76
Şekil 4.10.	Kayısuların % 0.5'lik H ₂ O ₂ ile muamelesinden sonra SO ₂ 'in durumu.....	78
Şekil 4.11.	Kayısuların % 1'lik H ₂ O ₂ ile muamelesinden sonra SO ₂ 'in durumu.....	80
Şekil 4.12.	Kayısuların % 0.5'lik ve %1'lik H ₂ O ₂ ile değişik sürelerde muamelesinden sonra uzaklaşan ve kayısında kalan SO ₂ miktarları.....	82

1. GİRİŞ

Botanik adı *Prunus Armeniaca L. (Armeniaca vulgaris Lam.)* olan kayısı, Malatya ilinin ekonomisinde önemli yer tutar. Son yıllarda ihracat imkanlarının artmasından dolayı yetiştiriciliği de hızlı bir gelişme göstermektedir. 1976 yılında toplam ağaç sayısı 944 000 iken 1986 yılında 4 237 328 adet olmuştur (*Bilici 1990*). 1991 yılında 37 660 ton kuru kayısı üretilmiş ve bununun 30 056 071 kg'ı ihraç edilerek 69 231 326 dolar gelir elde edilmiştir (*Yavuz 1993*).

Gıda maddeleri zaman içerisinde mikrobiyolojik ve enzimatik olarak bozulmaya uğramaktadır. Bu tür bozulmaların önlenmesi için yani gıdaların dayanıklı hale getirilebilmesi için, gıda maddelerine birçok doğal ve yapay koruyucular katılmaktadır.

Gıdaların dayanıklı hale konmasında asıl amaç, bozulma olgusunun önlenmesi olmakla birlikte bu sırada onun beslenme değeri, renk, aroma ve fiziksel yapısına ait duyuşal niteliklerinin, kısaca kalitesinin en az düzeyde etkilenmesi esastır.

Bir kimyasal maddenin koruyucu madde olarak kullanılabilmesinin ilk koşulu, insan sağlığına herhangi bir şekilde zararlı olmamasıdır. Besinlerin biyolojik aktivite nedeniyle bozulmalarını önlemek amacıyla kullanılan koruyucu maddelerin etkinliği, bunların mutlak miktarına ve eğer dissosiasyon dengeleri önemli ise bunların dissosiyeye olmamış fraksiyonuna bağlıdır.

Kükürtlü bileşikler en eski gıda katkı maddeleridir. Kükürtlü bileşikler, esas itibariyle enzimatik ve enzimatik olmayan esmerleşmeyi kontrol etmek, antimikrobiyal etki sağlamak, antioksidan ve indirgen özelliklerinden yararlanılmak amacıyla gıdalara katılmaktadır. Çok yönlü, etkili ve ucuz oluşlarından dolayı çoğu kez alternatiftirler.

Kimyasal açıdan kükürt dioksit SO_2 molekülünü belirtmekte ise de, gıdalarla bağlantılı olarak kükürt dioksit terimi SO_2 , hidrojen bisüfit HSO_3^- , sülfat SO_4^{2-} ve disülfat $S_2O_5^{2-}$ iyonlarının karışımına ad olmaktadır. Gıdalara katılan SO_2 dışındaki değişik kükürtlü bileşikler yani potasyum bisüfit $KHSO_3$, potasyum disülfat $K_2S_2O_5$, sodyum sülfat Na_2SO_3 , sodyum bisüfit $NaHSO_3$ ve sodyum disülfat $Na_2S_2O_5$ kolayca SO_2 ye dönüşebildiğinden, kükürtleme maddeleri yasal düzenlemelerde kükürt dioksit SO_2 terimiyle ifade edilmektedir (Keleş 1989).

Malatya'da kükürt dioksit kayısının uzun süre bozulmadan saklanması ve sarı rengini koruyarak albenisini artırmak amacıyla kullanılmaktadır. Diğer taraftan kükürtleme işleminden sonra besinlerde kalmasına müsaade edilen kükürt dioksit miktarının tesbit edilmesi ve aşırısının giderilmesi, bu işlemin koruyucu özelliğine rağmen getirdiği bir sorundur.

Malatya'da, kayısılar çok ilkel yöntemlerle yetiştirilmekte, hasat edilmekte, kükürtlenmekte ve kurutulmaktadır. Bu işlemler sırasında uygulanan metod ve teknoloji tamamen görgüye dayanan, gıda tüzüklerinin gerekli kıldığı sorumluluklardan yoksun, oldukça ilkel denilebilen koşullarda ve düzeylerde gerçekleştirilmektedir.

Malatya'da üretilen kayısıların hemen hemen tamamı kurutulmaktadır. Kurutulan kayısının da % 95'i ihraç edilmektedir.

Teknolojik gelişmelerin birbirini takip ettiği gelişen dünyada, gıda tüketicileri de malın özellik ve kalitesi doğrultusunda daha titiz ve seçici bir tavır almakta, özellikle gıda maddelerindeki kimyasal atıklara karşı önemli ölçüde hassasiyet göstermektedirler. Bu durum kuru kayısı ihracatında SO_2 oranı olarak karşımıza çıkmaktadır.

Bazı ülkelerin kuru kayısı ithalatındaki kabul ettikleri SO₂ oranları aşağıdaki gibidir.

Almanya	2000 ppm
İngiltere	2000 ppm
İtalya	600 ppm
Fransa	1000 ppm
Danimarka	1000 ppm
Avusturya	300 ppm

ABD, Kanada, Yeni Zelanda ve Avusturalya ise kesin bir limit uygulamamakla birlikte, 3000 ppm'e kadar SO₂ ihtiva eden kuru kayısı ithaline izin vermektedir (Çamlıbel 1993).

Bu verilerden anlaşılacağı üzere özellikle AT ülkelerine yapılan kuru kayısı ihracatımızın temel sorunu SO₂ miktarıdır.

Bu çalışmamızda, iki tip model kükürtleme düzeneği kullanılarak kayısının en iyi şekilde kükürtlenmesi için gerekli koşullar araştırılmış ve kayısındaki aşırı SO₂ 'in giderilmesi için bir yöntem geliştirilmeye çalışılmıştır. Belirli bir düzeyde SO₂ içeren kayısılar, değişik derişimlerdeki H₂O₂ çözeltisiyle değişik sürelerde muamele edilmiş, SO₂ düzeyindeki değişmeler ve bu esnada kayısıda meydana gelen fiziksel görünüm değişmeleri incelenmiştir.

Bu amaçla, Malatya yöresinde yetiştirilen hacihaliloğlu, hasanbey ve çöloğlu türü kayısılar kullanılmıştır.

2. TEORİK KISIM

2.1. Kayısının Kimyasal İçeriği Hakkında Genel Bilgiler

Kayısı, besleyici özelliği oldukça yüksek olan bir meyvedir. Kayısının meyve kısmında insanlara faydalı olan protein, yağ, karbonhidrat, A vitamini, C vitamini, tiamin, riboflavin, niacin, folik asit ve mineral maddeler bulunmaktadır (tablo 2.1 ve 2.2).

Tablo 2.1: Kayısı palp'ının yaş ağırlık üzerinden bileşimi (Artık 1983):

Bileşim öğeleri:	
Nem	% 79.94
Protein, (N*6.25)KM'de	% 3.02
Ham yağ, KM'de	% 0.20
İnvert şeker	% 15.76
Toplam şeker	% 16.17
Sakkaroz	% 0.39
Ham selüloz	% 2.81
Total pektin	% 0.94
Total kül	% 0.50
%10 luk HCl'de çözünmeyen kül	% 0.17
Demir	(mg/kg) 2.09
Bakır	(mg/kg) 0.21
Çinko	(mg/kg) 2.51
Mangan	(mg/kg) 2.09
Mağnezyum	(mg/kg) 16.73
Fosfor	(mg/kg) 149
Potasyum	(mg/kg) 2109
Kalsiyum	(mg/kg) 283
Sodyum	(mg/kg) 23.6
Askorbik asit	(mg/100g) 7.7
Toplam karoten	(mg/100g) 1.28
Tiamin	(µg/100g) 36.1
Ribofilavin	(µg/100g) 194.1

KM : Kuru madde

Tablo 2.2: Kurutulmuş kayısının yenilebilen 100 g'nın besin öğeleri (Dien 1962, Adams ve Richardson 1981):

Su (g)	24
Protein (g)	5.2
Yağ (g)	0.4
Karbonhidrat (g)	66.9
Kalori (Kcal)	626
A vitamini (IU)	7430
B1 vitamini (mg)	0.01
B2 vitamini (mg)	0.16
Nikotin amid (mg)	3.3
C vitamini (mg)	12
Na (mg)	11
K (mg)	1700
Ca (mg)	86
Mg (mg)	65
Fe (mg)	4.9
Cu (mg)	0.4
P (mg)	119
Cl (mg)	47

2.2. Kayısı Ağacının Özellikleri

Kayısı ağaçları çeşitlerinin büyüme özelliklerine göre dik gelişimden çok yayvan gelişime kadar gelişim gösterebilirler. Kayısının gelişme gücü, dallanması meyva vermesi bir bölgeden diğerine farklılık göstermektedir. Ayrıca ağaçların gelişme durumları ve verimleri bakımından çeşitler arasında da farklılık vardır (Gülcan 1993).

İlkbaharda sürgünlerini hızlı olarak geliştirme eğiliminde olan kayısı ağaçları, bu dönemde esen kuvvetli rüzgarlardan zarar görür.

Kayısıların ilkbaharada erken uyanmaları, bademden sonra en erken çiçek açan bir meyve türü olması ve tüm çiçeklerin çok kısa bir periyotta açması ilkbahar geç donlarından diğer meyve türlerine göre daha fazla zararlanmalarına neden olmaktadır. Ayrıca, kayısı çiçeklerindeki dişi organın üst durumlu (*perigin*) olması dondan zararlanma düzeyini artırmaktadır (Kaşla 1967).

İlkbahar geç donlarından korunmak için çeşitli önlemler alınabilir. Bunlar bahçe kurulmadan önce geç çiçeklenen çeşitlerin seçimi, yön seçimi, anaç seçimi ve bahçe yerinin seçimidir. Kurulu olan bahçelerde ise yağmurlama, sisleme ve dumanlama ve havanın karıştırılması yöntemiyle dondan korunabilir (*Gülşen ve Kunter 1993*).

Ayrıca, bitkilerde büyüme ve gelişmeyi durduran absistik asit (ABA) uygulamasıyla çiçeklerin açılması geciktirilerek dondan korunabilir (*Topçuoğlu 1993*).

2.3. Kayısının İnsan Sağlığı Açısından Önemi

Organizmanın normal büyümesi ve yaşamı için karbonhidratlar, proteinler, yağlar, vitaminler ve mineraller gibi birçok besin öğelerine gereksinmesi vardır. Beslenmemizde meyvelerin genel olarak katkısı vitamin ve mineraller yönünden olmaktadır (*Yücecan 1993*).

Kayısı, üç ana besin ögesi bakımından son derece önemlidir. Bunlardan bir tanesi A vitamininin öncü maddesi olan karoten yönünden çok zengin olması, diğer önemli özelliği sodyum miktarının son derece düşük olması ve bir diğer önemli özelliği ise potasyum yönünden son derece zengin olmasıdır.

Vitamin A, vücudu ve organları saran epitel doku ve gözün sağlığı, kemiklerin ve dişlerin gelişimi ve sağlığı, endokrin bezlerinin çalışması için gereklidir. Bu görevlerinden dolayı da üreme ve büyümede, enfeksiyonlara karşı direncin sağlanmasında ve görmede büyük etkinliği olan bir vitamindir.

Sodyum ve potasyum vücut sıvılarının osmatik basıncı ve asit baz dengesi için gereklidir. Vücutta sodyum birikimi ödemlere yol açar. Potasyum yetersizliğinde glikojen deposunun azalması ile kas yorgunluğu, kalp atışında bozulma ve solunum yetersizliği görülür. Kayısı, sodyumu kısıtlanmış diyetlerde, örneğin konjestif kalp yetmezliğinde, böbrek hastalıklarında, asit toplanması gösteren hepatit sirozda, hamilelik toksemisinde ve uzun süre kortikosteroid tedavi gören kişilerde

kolaylıkla kullanılabilir. Bunun yanında kusma, böbrek túbülerinin bozukluğu, diyabetik asidoz, protein-enerji malnütrisyonu, yanıklar, diüretikler ve steroid gibi ilaçlarla tedavi sırasında görülen potasyum yetersizliği durumlarında, diyetle potasyumca zengin olan kayısı arttırılabilir (*Yücecan 1993*).

2.4. Meyve ve Sebzelerin Bileşimi

Meyve ve sebzeler ve bunlardan elde edilen ürünlerin bileşimini, nitelik ve nicelik olarak kesin değer ve sınırlarla belirleyip tanımlamak çok zor ve hatta hemen hemen imkansızdır. Meyve ve sebzelerin bileşimi türlere göre çok farklıdır. Hatta meyve ve sebzelerin aynı çeşitlerinde dahi farklılıklar bulunmaktadır. Bu farklılığı ürünün yetiştirildiği yörenin ekolojik koşulları özellikle toprak niteliği, varyete, yetiştirme tekniği ve kültürel önlemler, olgunluk düzeyi, taşıma ve depolama gibi sayısız faktörler etkili bulunmaktadır. Bütün bu nedenlerle meyve-sebze ve bunların işlenmesiyle elde edilen ürünlerin bileşimleri değişik kaynaklarda çoğu kez farklı verilmektedir. Bu farklılıklar bir yanlışlık sonucu olmayıp, doğanın kendine özgü davranışının bir sonucudur (*Cemeroğlu 1986*).

Ancak genel olarak, meyvelerde %80-85 su, %0.2-1.0 azotlu maddeler, %0.1-0.3 yağ, %3-18 karbonhidrat ve %0.3-0.8 mineral maddeler bulunduğu şeklinde bir genelleme yapılabilir. Aynı genelleme sebzeler için, %90-95 su, %1-3 azotlu maddeler, %1 den daha az yağ, %3-7 karbonhidrat ve %1-2 mineral maddeler bulunduğu şeklinde yapılabilir (*Cemeroğlu ve Acar 1986*).

2.5. Meyve-Sebze ve Ürünlerinin Bozulma Nedenleri ve Mikrobiyolojisi

2.5.1. Meyve-sebze ve ürünlerinin enzimatik ve enzimatik olmayan bozulmaları

Gıdalar genelde; mikroorganizmalar, enzimler, böcek, parazit ve benzer zararlılar, sıcaklık, nemli veya kuru koşullar, hava oksijeni, ve ışık gibi birbiriyle ilişkili veya ilişkisiz değişik faktörlerin etkisiyle bozulmaya uğramaktadırlar. Gıda muhafaza yöntemlerinde bu bozulma etmenlerinin tümü, olabildiğince ortadan kaldırılmaya çalışılır.

Yukarıda verilen değişik faktörlere karşın, gıdaların bozulmaları çoğunlukla "*mikrobiyolojik yolla bozulma*" ve "*mikrobiyolojik olmayan*" bozulma olarak başlıca iki ana grupta toplanmaktadır. Mikrobiyolojik olmayan bozulmalar ise "*enzimatik bozulmalar*" ve "*enzimatik olmayan bozulmalar*" olarak iki alt gruba ayrılmaktadır. Yapılan pek çok inceleme sonucu üç genel tip esmerleşme reaksiyonu kabul edilmiştir (*Keskin 1975, Meyer 1978*).

1. Aldehit ve ketonların, bu arada indirgen şekerlerin aminoasitler, peptidler ve proteinler gibi aminoasit bileşikleriyle reaksiyonu; Buna "*Millard*" reaksiyonu veya "*Melanoidin kodenzasyonu*" denir. Bu reaksiyon oksijen gerektirmez.

2. İndirgen şekerler ve şeker asitleri gibi polihidroksi karbonil bileşiklerinin yüksek sıcaklığa kadar ısıtılmasıyla meydana gelen karamelleşme; bu da oksijen varlığına bağlı değildir.

3. Polifenollerin di veya polikarbonil bileşiklerine oksidatif değişmesi ve askorbik asitin mümkün oksidasyonu. Bu tip reaksiyon kısmen veya tamamen enzimatik olabilir.

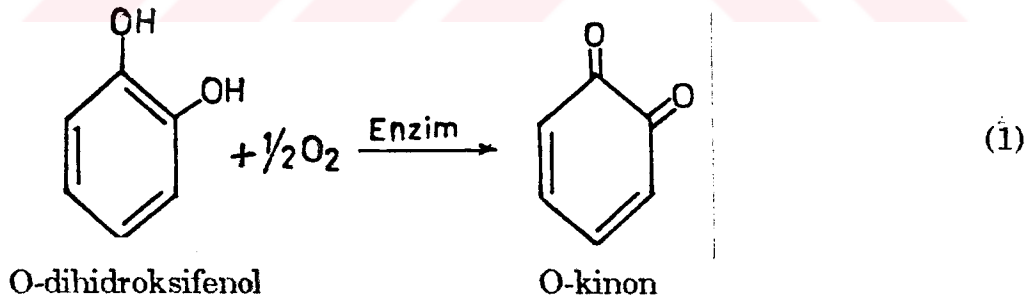
Reaksiyon nasıl olursa olsun sonuçta oluşan pigmenter, melaminler veya melanoidler teşekkül eder ve bunlar doymamış polimerlerdir (*Keskin 1975, Meyer 1978*).

Bozulma kökeni ne olursa olsun, bozulmuş ürünün rengi, aroması, besleme değeri, yapısı ve bileşimi değişir. Bazı bozulma şekillerinde gıda, insan sağlığına zararlı bir nitelik dahi kazanabilmektedir (Acar ve Cemeroglu 1986).

2.5.2. Enzimatik esmerleşmeler

Meyve ve sebzelerde, çarpma, kesme, kabuk soyma, dilimleme vb gibi mekanik zedelenmelerle bazı renk değişimleri ortaya çıkmaktadır. Pembeden, mavimsi-siyaha kadar olan farklı tondaki bu renk değişimlerine "esmerleşme" denir. Örneğin parçalanmış elmaların esmerleşmesi, hücre öz suyundaki bazı maddelerin hava oksijeninin etkisiyle, oksidasyonunun bir sonucudur. Bu oksidasyon, bazı enzimler tarafından katalize edilmektedir.

Enzimatik esmerleşme reaksiyonlarında fenolik maddeler ve spesifik oksidasyon enzimleri rol oynamaktadır. Buna göre, en basit bir fenolik madde olan O-dihidroksifenol, O-kinona dönüşmektedir (Acar ve Cemeroglu 1986).



Enzimatik esmerleşme reaksiyonlarının olduğu ortamda bulunan bazı maddeler, renk değişimlerinin kilit maddesi olan O-kinonları geriye, yani o-fenolik formlara indirgeme niteliğine sahiptirler. Böylece esmerleşme olayı o noktada durmakta ve renk bozulmamaktadır. Bu indirgen maddelerin başında askorbit asit gelmektedir. Gerçekten ortamdaki askorbik asit, oluşan o-kinonları, o-fenolik bileşiklere indirgeyerek renk bozulmasını engellemekte ve bu

sırada askorbik asit parçalanmaktadır. Böylece ortamda askorbik asit bitince kuşkusuz esmerleşme reaksiyonuna artık engel kalmamaktadır. Askorbik asit, enzimatik esmerleşme reaksiyonunda önemli rolü olan ortamdaki oksijeni de indirgeyerek, esmerleşme reaksiyonlarını ikinci bir yolla da inhibe etme özelliğine sahiptir (Acar ve Cemeroglu 1986).

Enzim aktivitesine etki eden her faktör, enzimatik esmerleşme üzerine belli bir faktör göstermektedir. Bu faktörlerin başlıcaları:

a. Sıcaklığın etkisi

Bütün enzimlerin ortak özelliklerinden birisi sıcaklığa karşı aşırı duyarlı olmalarıdır. Enzimler genellikle 75°C nin üzerindeki sıcaklıklarda kısa sürede inaktif hale gelirler. Enzimlerin ısı etkisiyle inaktive olmaları yapılarındaki azotlu maddelerin denatürasyonuna dayanmaktadır.

b. pH değerinin etkisi

Enzimatik esmerleşmeler ortamın pH değerinin 4.5'in üzerine çıkmasıyla hızla artar ve 5-7 dolaylarında maksimum hale erişir. Bu bakımdan meyve ve sebzelerin işlenmesinde enzimatik esmerleşmeleri önlemek amacıyla bazen haşlama veya yıkama suyuna %0.1 düzeyinde sitrik asit kahlmaktadır.

c. İnhibitörlerin etkisi

Genel olarak askorbik asit, sitrik asit, sistin, sistein, glutation, sülfiroz asit ve tuzları, hidroklorik asit, mutfak tuzu, sodyum sülfid, sodyumtiyosülfat, tiyoamidler, hidrokinon, difenilamin, p-aminofenol, resorsilaldehit, aromatik o-hidroksioksim, tiyo-semikarbazit gibi bileşiklerin enzimatik esmerleşmeleri önleme etkileri bulunmaktadır.

d. Meyve ve sebzelerin cins ve olgunluklarının etkileri

Meyve ve sebzelerin enzimatik yolla esmerleşmeleri, yapılarındaki enzim ve substrat (fenolik madde) derişimleri ile yakından ilgilidir. Her iki öge, meyve ve sebzelerin cinslerine ve aynı zamanda olgunluk durumlarına göre farklı derişimlerde olabilirler. Tam olgunlaşmamış ürünlerde fenol oksidaz aktivitesi yüksek olduğu gibi, kolay okside olabilen maddelerin miktarları da fazladır. Turunçgillerde ise okside olabilir nitelikte fenolik maddeler ve fenoloksidaz enzimi bulunmadığından, bu meyve ve ürünlerinde enzimatik renk esmerleşmeleri görülmemektedir (*Acar ve Cemeroglu 1986*).

2.5.3. Enzimatik olmayan esmerleşmeler

Enzimatik olmayan renk esmerleşmelerinin nedenleri konusunda birçok kuram ileri sürülmektedir. En yaygın olarak benimsenen açıklamaya göre esmerleşme, indirgen şekerlerle aminler arasında gelişen bir reaksiyonlar zinciridir. Olayın ilk aşamasında, amino grubu, şekerin indirgen hidrosil grubuna bağlanarak N-glikozitler oluşmaktadır. Bunu izleyerek gelişen karmaşık polikondensasyon olayları sonucunda, nihayet esmer renkli, "*Melanoidin*" denen bileşikler oluşmaktadır. "*Millard reaksiyonu*" da denen enzimatik olmayan renk esmerleşmesi olaylarında birçok ara ürünler oluşmaktadır. Bunlardan en önemlilerinden birisi hidrosimetilfurfuraldır (*Cemeroglu ve Acar 1986*).

Enzimatik olmayan esmerleşme (*Millard*) reaksiyonları, dehidrasyon, fragmantasyon ve polimerizasyon reaksiyonlarının değişik bir grubudur. Reaksiyonlar, azotlu bileşiklerin yokluğunda oluştukları zaman karamelizasyon reaksiyonları olarak tanımlanırlar. Azotlu bileşiklerin özellikle primer ve sekonder aminlerin varlığında oluştukları zaman ise karbonil 1-amin veya "*Millard*" reaksiyonları olarak adlandırılırlar (*Hışıl ve Börekçioğlu 1986*).

Gıdalara uygulanan ısıl işlem, depolama, pişirme sonucu oluşan ve enzimatik olmayan esmerleşme (*Millard*) reaksiyonlarının başlangıç safhasında teşekkül eden amadori bileşikleri (1-amino-1-deoksi-D-ketozar) gıdalarda renk, tat, lezzet ve aromanın önemli öncüleridir. Millard reaksiyonu, indirgen şekerlerin proteinler veya aminoasitler arasındaki reaksiyonlarının bir sonucu olarak gıda mamüllerinin beslenme değerinin azalmasından da sorumludur. (*Keshin 1975, Charalambous 1979*).

2.5.4. Enzimatik olmayan esmerleşmeye etki eden faktörler

2.5.4.1. Sıcaklık

Sıcaklık arttığında meydana gelen bileşikler ya reaksiyona girerler ya da reaksiyonu inhibe ederler. Sıcaklıktaki her 10°C'lik artış esmerleşmeyi iki üç kat artırır. Sıcaklık arttıkça esmer pigmentteki C sayısı artmakta ve CO₂'in her molü başına daha fazla pigment oluşmaktadır. (*Shallenberger ve Birch, 1975*).

2.5.4.2. Su ve Reaktant Konsantrasyonu

Su indirgen şekerlerin enolizasyonunu katalize eder ve enolik formlar hemen fragmantasyona ve dehidrasyona uğrarlar. Bu sebeple, su oranı esmerleşme hızı üzerinde etkilidir. Reaktantların konsantrasyonları da reaksiyonun gidişini değiştirir. Reaktant konsantrasyonunun iki kat artırılmasıyla melanoidin teşkili 3-5 kat artmaktadır (*Shallenberger ve Birch 1975*).

2.5.4.3. Reaktantların cinsi

a. Şekerler

Esmerleşme reaksiyonlarındaki şekerlerin relatif reaktivlikleri bazı özel şartlar altındadır. Başlangıçta früktoz ve glisin; glükoz ve glisinden daha fazla esmerleşir, fakat reaksiyonun devamına izin verilirse durum tersine döner (*Shallenberger ve Birch 1975*).

b. Aminoasitler

Bir aminoasidin esmerleşme reaksiyonlarındaki reaktivliği, reaksiyonu izleme metoduna, konsantrasyonuna ve Strecker degradasyonu olduğu zaman meydana gelen aldehitin reaktivliğine bağlıdır. Bazı aminoasitler karbonil-amin esmerleşmesinde yer alan birden fazla reaktif azot atomuna sahiptir, fakat her aminoasidin konstituent azotunun hepsi muhakkak reaktif değildir (*Shallenberger ve Birch 1975*).

Gıdalardaki enzimatik olmayan esmerleşmelerin önlenmesi için, ısı işlem ve kurutma sıcaklıklarının olabildiğince düşük ve sürenin de kısa tutulması gerekir. Ayrıca kurutmada, kükürtleme uygulaması esmerleşmelerin önlenmesine yardımcı olmaktadır. Meyve ve sebze türlerinin hava almayacak şekilde ambalajlanmaları ve dokularındaki havanın çıkarılması da bu tür esmerleşmeleri sınırlamaktadır.

2.6. Kuru Meyve ve Sebzelerin Mikrobiyolojisi

Kuru meyveler çoğu kez yaklaşık olarak % 14-15 düzeyinde su içerirler. Kurutulmuş sebzelerde su oranı % 3-5'e kadar düşebilir. Diğer taraftan meyvelerde ayrıca fazla miktarda şeker bulunduğu ve kurutma ile konsantrasyon arttığından mikrobiyolojik bozulmalar çok

seyrek görülür. Bileşimlerinde su miktarı % 22 ve daha fazla olursa kuru meyvelerde de mikrobiyolojik bozulmalar başlar. Kuru meyvelerde bozulmalara neden olan mikroorganizmalar *Saccharomyces rouxii* ve *Zygosaccharomyces barkeri* gibi mayalarla *Aspergillus glaucus*, *A. niger*, *Xermyces* ve *Pencillium* türlerinden küf mantarlarıdır. Endüstride, kurutmadan önce uygulanan yıkama, haşlama gibi işlemlerle, yüzey mikroflorasının %99'u uzaklaştırılır veya öldürülür. Ancak gerek kurutma işleminde gerek kurutmadan sonra steril koşullar sağlanmadığından tekrar bulaşma olur (Acar ve Cemeroglu 1986).

2.7. Meyve ve Sebze İşlemede Kullanılan Başlıca Katkı Maddeleri

Herhangi bir gıdanın temel bir bileşim ögesi olmadığı halde, onun hazırlanması, işlenmesi, depolanması veya ambalajlanması sırasında herhangi bir amaçla ilave edilmiş olması nedenine bağlı olarak o gıdada bulunan bileşiğe veya bileşikler karışımına *gıda katkı maddesi* (food additive) denir. Bu tanıma göre kuşkusuz, katkı maddesi gıdaya herhangi olumlu bir sonuç almak üzere eklenmektedir. Böylece katkı maddelerinin gıdaların bir veya daha fazla özelliğini korumak veya iyileştirmek amacıyla etkinliği ortaya çıkmaktadır. Buna göre katkı maddeleri; koruyucu maddeler, antioksidantlar, sekuesteranlar, yüzey aktif maddeler, stabilizatörler, koyulaştırıcılar, buffer maddeleri, asitler, alkaliler, gıda renk maddeleri, tatlandırıcılar, besleyici öğeler (vitaminler, mineraller), lezzet ve aroma verici maddeler, v.b. gibi isimler altında, kullanılış amaçlarına göre gruplandırılmaktadır.

Katkı maddelerinin sağlığa zararlı olmaması kaçınılmaz bir koşuldur. Bir katkı maddesinin, ya bilimsel incelemelerle ya da çok uzun sürelerden beri kullanılması sonunda sağlık için zararlı olmadığı belirlenmiş olmalıdır. Herhangi bir ülkede kullanılacak katkı maddesi cins ve miktarı o ülkenin gıda mevzuatında yer almaktadır (tablo 2.3).

Askorbik asit, meyve ve sebze mamüllerinde çok yaygın olarak kullanılan bir katkı maddesi olup, özellikle renk esmerleşmesinin önlenmesi veya azaltılması amacıyla kullanılmaktadır. Kullanılma miktarı çoğunlukla sınırlanmamakta ve gıda teknolojisinin gerektirdiği oranda kullanılmasına izin verilmektedir.

Sitrik asit, malik asit, tartarik asit, asetik asit gibi yemeklik asitler de birçok meyve ve sebze ürünlerinde gereğince kullanılabilen katkılarıdır. Bunlar hem asitlendirici ve hem de bazıları özellikle esmerleşme reaksiyonlarını önleyici ve sınırlayıcı olarak kullanılmaktadırlar. Birçok meyve ve sebze ürünlerinde, modifiye nişastalar, bitkisel gam maddeleri, alginatlar, propilen glikol gibi kıvam verici stabilize edici maddeler kullanılmaktadır.

Sebzelerin işlenmesinde kullanılan önemli bir katkı madde grubu ise sekuesteranolardır. *Sekuesteranol* veya diğer adıyla "çelat" yapan maddelerin özelliği, ortamdaki iz haldeki metalleri, özellikle demir ve bakır bağlayarak çözüldüğüden ayırmalarıdır. Böylece iz haldeki birçok metal iyonlarının değişik oksidasyon reaksiyonlarını katalize ederek, ürünün renk, aroma ve yapısının bozulmasına neden olması, bu katkıların yardımıyla önlenmektedir. Bu bakımdan sekuesteranol maddelere "metal yiyen bileşikler" dahi denmektedir. En yaygın olarak kullanılan sekuesteranol başında, etilendiamin tetraasetik asit (EDTA), sitratlar ve pirofosfatlar gelir. Bu maddelerin sağlığa hiçbir olumsuz etkileri yoktur (*Cemeroğlu ve Acar 1986*).

Tablo: 2.3 Meyve ve sebze işlemede Türkiye'de kullanılmasına izin verilen maddeler:

Katkı Maddeleri	Kullanılış alanları ve miktarları
1. Asitleştiriciler	
Asetik asit	-Domates konserveleri ve salçaları-GMP -Mantar ve mantar ürünleri-GMP
Sitrik asit	-Üzüm suyu ve konsantreleri-GMP -Domates konserveleri ve salçaları-GMP -Mantar ve mantar ürünleri-GMP -Kayısı,armut,şeftali nektarları-GMP
Laktik asit	-Domates konserveleri ve salçaları-GMP -Armut ve çilek konserveleri-GMP -Mayonezler-1g/kg
2. Oksitlenmeyi Önleyiciler	
Askorbik asit	-Şeftali konserveleri-550mg/kg -Kayısı, şeftali ve armut nektarları-GMP -Elma suyu konsantreleri-GMP -Üzüm suyu ve konsantreleri-400mg/kg
3. Tuzlar	
Kalsiyum karbonat	-Üzüm suyu konsantreleri-GMP -Bebek mamaları-GMP
Potasyum karbonat	-Reçel jöle ve marmelatları-GMP
4. Boyalar	
Eritrosin	-Armut konserveleri-200mg/kg -Reçel ve jöleler-20mg/kg -Erik ve çilek konserveleri-300mg/kg
5. Emülsifiye Ediciler, Stabilize Ediciler ve Kıvam Oluşturucular	
Pektin	-Bezelye ve mantar konserv-10 g/kg -Reçel, jöle ve marmelatlar-GMP

6. Aroma Vericiler

- Seftali konserveleri-GMP
- Üzüm konserveleri-GMP
- Erik konserveleri-GMP
- Armut konserveleri-GMP

7. Aroma Artırıcılar

Monosodyum glutamat

- Hazır çorbalar-3 g/lt

8. Suni Tatlandırıcılar

Ksilitol

- Diyabetik gıda ürünleri

9. Tabii Tatlandırıcılar

Fruktoz
Laktoz
Glikoz şurubu
Glikoz
Sakkaroz

10. Koruyucular

Benzoik asit

Sodyum benzoat

- Sofralık zeytinler 1 g/kg

Kükürt dioksit

- Kuru üzüm-1.5g/kg
- Portakal suyu-100mg/lt
- Kurutulmuş meyveler-1.5g/kg

GMP: "Good Manufacturing Practice" Gıda teknolojisinin gerektirdiği miktar.

(Bu tablo, 4 Temmuz 1983 tarih ve 18097 sayılı Resmi Gazete'de yayınlanmış (ve 24 Nisan 1984 tarih ve 18381 sayılı Resmi Gazete'de yeni düzenlenmiş şekli yayınlanmış) bulunan "Gıda Katkı Maddeleri Yönetmeliği'nden, kısaltılarak alınmıştır).

2.8. Meyve ve Sebzelerin Dayandırılma Yöntemleri

Gıdaların dayandırılmasında uygulanan bütün yöntemlerin amacı, mikrobiyolojik ve enzimatik değişimleri önlemek veya sınırlamaktır. Gıdalar üzerinde kısa sürede çeşitli mikroorganizmalar ürer ve bunlar bir taraftan kendileri için gerekli olan besinleri üzerinde yaşadıkları ürünlerden sağlarken, metabolizma artıklarını ortama verirler. Bu sırada aynı zamanda her gıdanın yapısında doğal olarak bulunan çeşitli enzimlerin faaliyeti de devam eder. Bütün bunların sonucunda gıdalarda köklü kimyasal değişimler belirir ve böylece gıdalar insanlar tarafından tüketilemeyecek bir niteliğe bürünebilir. Bu oluşuma *bozulma* denir (Acar ve Cemeroglu 1986).

Çeşitli dayandırılma yöntemlerinde, mikrobiyolojik bozulmalara neden olan mikroorganizmalar ya öldürülmek suretiyle etkisiz hale getirilir veya canlı kalsalar bile, ortamda çoğalma ve faaliyetlerini önleyecek koşullar yaratılır.

Gıdaların dayanıklı hale getirilmelerinde değişik yöntemler uygulanmaktadır. Her dayandırma yönteminde elde edilen ürünün nitelikleri birbirinden çok farklıdır. Örneğin dondurma, ısı uygulama ve kurutma gibi üç ayrı yolla dayanıklı hale konmuş kayıslardan, sıra ile dondurulmuş kayısı, kayısı konservesi ve kurutulmuş kayısı elde edilmektedir. Aynı maddeden elde edilmiş bu üç ürün, nitelik ve kullanış alanları bakımından çok farklıdır.

Gıdaların dayanıklı hale konmalarında asıl amaç, bozulma olgusunun önlenmesi olmakla birlikte bu sırada onun besleme değeri, renk, aroma ve fiziksel yapısına ait duyuşal niteliklerin, kısaca kalitesinin en az düzeyde etkilenmesi de esastır.

2.8.1. Isıl uygulama ile muhafaza

Bu yöntemde, hava almayacak nitelikte kapatılmış kaplarda bulunan gıdalardaki mikroorganizmaların yüksek sıcaklıklarda öldürülmeleri, temel ilkedir. Bu amaçla kap olarak; cam kavanozlar, şişeler ve uygun nitelikteki metal kutular kullanılmaktadır.

2.8.2. Dondurularak muhafaza

Bu yöntemin ilkesi, düşük sıcaklık derecelerinde gıdalarda bulunan mikroorganizmaların çoğalma ve faaliyetlerinin kesin olarak durdurulmasına ve kimyasal reaksiyonların olabildiğince yavaşlamasına dayanmaktadır (*Pala, 1988*).

2.8.3. Kuruturak muhafaza

Bütün canlılar gibi mikroorganizmalar da metabolizmaları için suya kesinlikle gereksinim göstermektedir. Ortam, Mikroorganizmalar için elverişsiz bir duruma getirilirse, diğer tüm faktörler yeterli olsa bile mikroorganizmalar çalışamazlar ve böylece gıda maddelerinin mikrobiyolojik yolla bozulmaları önlenir. Gıda maddesindeki suyun, kurutma yoluyla uzaklaştırılması en yaygın uygulama olmakla birlikte bu, tek olanak değildir. Nitekim su, bulunduğu yerden herhangi bir şekilde bağlanmak suretiyle, örneğin; tuz veya şeker ilavesiyle de, mikroorganizmalar için yararlanılmaz bir duruma getirilebilmektedir.

Su içeriği azaltılarak dayanıklı hale getirilmiş bir ürün daha sonra tekrar su alırsa yeniden bozulma eğilimi kazanır. Şu halde ürünün dayanıklılığının devamı için su aktivitesinin daima belli bir düzeyin altında kalması gerekir.

2.8.4. Asitlerle muhafaza

Gıdaların bu yöntemle muhafazası gıdaya devamlı ve kesin bir dayanıklılık sağlamamaktadır. Bu yöntem en yaygın örnek, birçok sebze ve meyveden üretilen turşulardır. Bu gıdalara ilave edilen mutfak tuzu (%4-6), bunlarda öncelikle laktik asit fermantasyonuna olanak sağlar. Böylece oluşan laktik asit, ortamın pH derecesinin düşmesine ve bu yolla diğer birçok mikroorganizmanın faaliyetinin durmasına neden olur. Ancak bir süre sonra ürün, oluşmuş asidin harcanması suretiyle bazı mayalar ve küfler tarafından bozulmaya başlar (*Acar ve Cemeroglu 1986*).

2.8.5. Gaz atmosferinde muhafaza

Birçok mikroorganizma, faaliyeti için oksijene gereksinim duyduğundan, ortam atmosferindeki oksijenin uzaklaştırılması mikroorganizmaların yaşamasını engellemektedir. Oksijenin uzaklaştırılması dışında, ortam atmosferinde herhangi bir gazın kullanılma olanağı da vardır. Bu amaçla CO₂ ve N₂ kullanılmaktadır.

2.8.6. Işınlarla muhafaza

Gıdaların ışınla muhafazasında, sızma gücü yüksek olan ve böylece sadece yüzeyde değil daha derinlerde bulunan mikroorganizma ve enzimleri inaktif hale getirebilen ışınlar kullanılır. Nötronların sızma gücü yüksek olmasına karşın, gıda maddesini de radyoaktif hale getirmesi nedeniyle gıda muhafazasında bunların uygulama olanağı yoktur. Belli dalga boyundaki ultraviyole ışığın kesin bir bakterisid etkisi vardır. Nitekim, 200-280 nm dalga boyundaki ultraviyole ışın gıdaların üzerinde bulunan mikroorganizmaları öldürme amacıyla kullanılmaktadır.

2.8.7. Koruyucu maddelerle muhafaza

Mikroorganizmaların ölmesine neden olan veya onların çoğalması, gelişmesi ve faaliyetini önleyen birçok kimyasal madde vardır. Bu maddelerin insan sağlığına zararlı olmayanların belli düzeylerde ilavesiyle gıdaların, mikrobiyolojik yolla bozulmasının önlenmesi yöntemine *koruyucu maddelerle muhafaza* denir. Bu amaçla kullanılan maddelere ise *koruyucu maddeler (preservatif)* denir.

Geniş anlamıyla koruyucu maddeler; mikrobiyolojik bozulmaları önlemek için gıdalara ilave edilen her türlü bileşikler olup; tuz, şeker ve sirke gibi maddeler dahi bu anlamda koruyucu maddeler grubuna girmektedir. Halbuki adı geçen bu maddeler, bizzat gıda öğeleridir ve kullanılma miktarları sınırlı değildir. Buna karşın dar anlamda koruyucu maddeler; gıda öğesi olmayan yani, genellikle gıdaya yabancı olan bazı kimyasal bileşikler olup bunların kullanılma miktarları daima sınırlıdır ve bu sınır %0.5 den daha düşüktür. Koruyucu maddeler denince genellikle, tanımlanan bu dar anlamdaki maddeler anlaşılır.

Bir kimyasal maddenin koruyucu madde olarak kullanılabilmesinin ilk koşulu, insan sağlığına herhangi bir şekilde zararlı olmamasıdır. Bir bileşiğin insan sağlığına etkisi, şu kriterlerle belirlenmektedir (*Acar ve Cemeroglu, 1986*):

Akut toksik etki: LD50 olarak belirtilen bu etki, kaba bir toksik etki ölçüsüdür.

Subkronik toksik etki: 90 gün sonunda ne oranda etkili olduğu

Kronik toksik etki: Uzun süreli tüketim sonunda etkidir.

Kanserojen etki: Uzun süreli tüketim sonucunda tümör oluşumu.

Mutagen etki: Kromozomların değişimi sonucunda oluşan doğrudan veya dolaylı etki.

Teratogen etki: Embiryo veya cenin üzerinde etki.

Biyokimyasal etki: Vücut tarafından absorbe edilip edilmediğinin belirlenmesi.

2.8.7.1. Koruyucu maddelerin etki mekanizması

Koruyucu maddeler, küf mantarlarını, bakterileri ve mayaları ya öldürmekte veya bunların faaliyetlerini engellemektedir. Herhangi bir koruyucu madde bu mikroorganizmaların birine, ikisine veya seyrek olarak hepsine aynı düzeyde etkili olabilir.

Küf mantarları üzerine yapılan öldürücü etkiye fungusid, bakteriler üzerine yapılan öldürücü etkiye ise bakterisid etki denir. Eğer bu iki etki sadece faaliyeti engelleme düzeyinde ise, sıra ile, fungustatik ve bakteristatik etki denmektedir. Ancak bir kimyasal maddenin etkisini öldürücü veya engelleyici olarak ayırmak olanaksızdır. Çünkü bir maddenin mikroorganizmalar üzerindeki öldürücü veya engelleyici etkisi, onun konsantrasyonu ile ilgili bir husustur.

Koruyucu maddeler mikroorganizmalar üzerine, genellikle hücre duvarı veya membranın yapısını bozarak veya hücrenin metabolizma faaliyetlerinde rol oynayan önemli enzimlerin örneğin, protein veya nükleik asit sentezini sağlayan enzimlerin aktivitelerini engelleyerek etki etmektedirler.

2.8.7.2. Başlıca koruyucu maddeler ve kullanılış alanları

a. Benzoik asit

Hemen her ülkede koruyucu madde olarak kullanılan benzoik asit (C_6H_5COOH), beyaz renkli iğne veya yaprakçık görünümünde bir maddedir. Suda %0.34 düzeyinde, düşük miktarda ve zor çözünmesinden dolayı koruyucu olarak daha çok tuları kullanılır. Koruyucu olarak benzoik asit genellikle %0.1-0.2 düzeyinde kullanılmaktadır. Ülkemizde ise en çok %0.1 oranında kullanılmasına izin verilmektedir.

Benzoik asitin mikroorganizmalar üzerindeki etkisi hücredeki bazı enzimleri inaktive etmesinden kaynaklanmakla birlikte ayrıca hücre duvarına da etkili bulunmaktadır. Benzoik asit, hücre duvarlarını disosiyeye olmamış moleküller halinde aşmaktadır. Buna göre bu koruyucu maddenin antimikrobiyel etkisi sadece dissosiyeye olmamış moleküllerden kaynaklanmaktadır.

Küf mantarları ve mayalar, benzoik asite karşı bakterilerden daha duyrılı olduklarından bu madde, genel olarak küf mantarları ve mayalara karşı kullanılmaktadır.

b. Sorbik asit

Sorbik asit ($\text{CH}_3\text{-CH=CH-CH=CH-COOH}$), kendine özgü hafif kokusu olan, ekşimsi tatda beyaz renkli bir tozdur. Suda az çözünmesi nedeniyle daha çok, kalsiyum, sodyum ve potasyum tuzları kullanılmaktadır.

Gıdalara sorbik asit en çok %0.1-0.2 ilave edilmektedir. Sorbik asitin mikroorganizmalar üzerine etkisi, onun bazı enzimleri inaktive etmesinden kaynaklanır.

c. Formik asit

Formik asit (HCOOH), su berraklığında, su ile her oranda karışabilen, iğneleyici kokulu sıvı bir maddedir. Özellikle bakterilere ve mayalara karşı etkisi nedeniyle meyve ürünlerinin muhafazasında bir çok ülkede yaygın olarak kullanılmışsa da fareler üzerinde yapılan testlerle akut ve kronik toksik etkileri belirlendiğinden birçok ülkede ve Türkiye'de kullanılması yasaklamıştır.

Formik asit ve tuzlarının antimikrobiyel etkisi, dekarboksilaz ve katalaz enzimlerini inaktive etme özelliğine dayanmaktadır.

d. Salisilik asit

Salisilik asit ($C_6H_4OHCOOH$), önceleri bira ve etin korunmasında, daha sonraları ev konserveçiliğinde yaygın olarak kullanılmıştır. Ancak bazı zararlı etkileri saptandığından kullanılması birçok ülkede ve Türkiye'de yasaktır.

e. Nisin

Nisin, polipeptip tipinde bir antibiyotik olup, *Streptococcus Lactis*' den elde edilmektedir. 1950 yıllarından beri koruyucu madde olarak kullanılan nisin, mikroorganizmaları, hücrenin stoplazma membranına etki etmek suretiyle etkilemektedir.

f. Borik asit

1950 yılından sonra bazı gıdalarda koruyucu olarak kullanılmış olan bu madde, ya doğrudan borik asit (H_3BO_3) olarak veya boraks olarak ($Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$) uygulanmaktadır.

Borik asitin mikroorganizmalar üzerine etkisi, onların fosfat metabolizmalarında rol alan enzimleri engellemesine dayanmaktadır. Meyveler, %5-8 düzeyinde boraks içeren çözeltiyle yıkanarak küf mantarlarının zararları önlenmektedir.

g. O-Fenilfenol

Turunçgil meyvelerinin küflenmesine karşı yaygın olarak kullanılmaktadır. Turunçgil meyveleri 30-35°C deki, O-fenilfenol çözeltisine 30-60 saniye süreyle daldırılır. Sonra meyveler su ile yıkanır. Bu şekilde muamele edilmiş meyvelerde en çok 12 mg/kg düzeyinde O-fenilfenol kalıntısına müsaade edilir.

h. Difenil

Difenilin tek kullanma alanı, turunçgil meyvelerinin küflere karşı korunmasıdır. Bu amaçla difenil, doğrudan meyveye değil ambalajına uygulanır.

i. Kükürt dioksit

Kükürt dioksit, meyvelerden elde edilen çeşitli ürünlerin muhafazasında yaygın olarak kullanılan ve ilk çağlardan beri tanınan en eski koruyucu madde olup halen de yaygın olarak kullanılmaktadır.

Koruyucu olarak ya doğrudan doğruya SO_2 gazı veya parçalandığı zaman SO_2 veren çeşitli kükürt tuzları (sülfidler) kullanılmaktadır.

Kükürt dioksit, hücredeki bazı enzimlerin, özellikle oksidasyon enzimlerinin inaktive edilmesi ve ayrıca ortam pH derecesinin düşürülmesi yoluyla mikroorganizmalar üzerine etki etmektedir. Kükürt enzimatik olmayan esmerleşmeyi, karbonil grubu ara ürünleriyle reaksiyona girmek ve bunların esmer pigmentlere dönüşümünü bloke etmek suretiyle önlemektedir (*McWeeny 1974*).

Kükürt dioksit suda eriyince sülfüroz asit (H_2SO_3) oluşur. buna göre sülfüroz asit, SO_2 gazının sulu bir formudur. Kükürt dioksidin sulu çözeltilerdeki stabilitesi sıcaklık derecesine bağlıdır. Nitekim sülfüroz asit içeren bir çözelti hafifçe ısıtılınca SO_2 gazı süratle uzaklaşmaktadır. Şu halde gıdalara ilave edilen SO_2 gazı suda çözünerek H_2SO_3 oluşur. Sülfüroz asit, hidrojen sülfid (HSO_3^-) ve sülfid (SO_3^{2-}) iyonları oluşturarak iki ayrı disosiasyon basamağında bulunur. Buna göre kükürt dioksit ilave edilmiş bir ortamda, H_2SO_3 ve bunun disosiasyon ürünleri olan SO_3^{2-} ve HSO_3^- gibi üç ayrı öge denge halinde bulunmaktadır (*Acar 1986*).

Kükürt dioksit ve diğer sülfidler, polifenol oksidaz, askorbat oksidaz, lipoksigenez, peroksidaz ve kotaktörü tiamin olan enzimlerin başlattığı reaksiyonların inhibitörüdürler. Mekanizma bütünüyle

aydınlatılmamışsa da etki doğrudan enzimleri inhibe etmek, ara ürünlerin esmer pigmentlere dönüşümünü bloke etmek, ya da askorbik asite benzer biçimde bir indirgen olarak ara ürünleri geri başlangıçdaki formlarına indirmek şeklinde olmaktadır. Etkinin sürekliliği için kükürt dioksit konsantrasyonu yeterli düzeyde olmalıdır (Taylor 1986).

Kükürt dioksit, kuru meyveler, meyve suları ve papları ile reçel ve marmelat gibi meyve ürünlerinde başarı ile kullanılan en önemli koruyucu maddedir. Kullanılan miktar genellikle %0.01-0.2 SO₂ düzeyinde olup, bu uygulandığı ürüne göre değişmektedir. Gerçekte kullanılan miktardan çok, kalıntı SO₂ miktarı daha önemlidir. Çünkü ilave edilmiş SO₂ zamanla uzaklaşarak, geride belli bir miktar kalıntı bırakır. SO₂ ilave edilmiş gıdaların ısıtılmasıyla SO₂ süratle uzaklaşır ve geride ya hiç veya sadece çok düşük düzeyde SO₂ kalır (Cemeroğlu ve Acar 1986).

Diğer taraftan kükürt dioksit aynı zamanda antioksidant özelliğe sahip bir maddedir, yani bir oksijen akseptörüdür. Ayrıca SO₂, şekerlerin aldehit grupları ile reaksiyona girerek onların amino asitlerle birleşme olanağını ortadan kaldırarak, "Millard" tipi esmerleşme reaksiyonlarını da önlemektedir. Ayrıca askorbik asitin parçalanması da SO₂ ile önlenmekte veya sınırlandırılabilir. Bütün bu özellikleri nedeniyle SO₂, birçok meyve ve sebze ürünlerinde değişik amaçlarla kullanılmaktadır. Bütün bu olumlu yönlerine karşın SO₂'nin, tiamini (B1 vitamini) süratle parçalaması en önemli olumsuzluğudur. Hatta bu nedenle tiamince zengin gıdaların SO₂ ile muhafaza edilmemesi gerekir (Cemeroğlu ve Acar 1986).

2.8.8. Meyvaların kükürtlenmeleri

Kükürtlenmiş kuru meyvalardaki kükürt dioksit miktarı kükürtleme zamanına ve sıcaklığa bağlıdır. Optimum kükürtleme sıcaklığı 40-50°C dir. Meyvanın rengini koruması sülfid içeriği ile ilgilidir. Kükürt dioksit tutulmasını artırmak için çeşitli ön işlemler uygulanmaktadır. Kayısılar kükürtleme işleminden önce %5 lik sodyum

sitrat çözeltisiyle ıslatılırsa ön işlem görmemiş kayıslara oranla daha fazla kükürt dioksit içermektedir (Karakaplan 1988).

Kükürtleme işlemi genelde kapalı bir odada, tavada yakılan kükürtden elde edilen kükürt dioksit gazıyla yapılmaktadır. Kayıslar, bu oda içerisine, üst üste yerleştirilmiş kerevetler içerisinde konur. Kükürtleme işleminden sonra kayıslar kükürtleme odasından çıkarılarak kurutulur.

2.9. Kükürt Dioksidin Sulu Çözeltisi

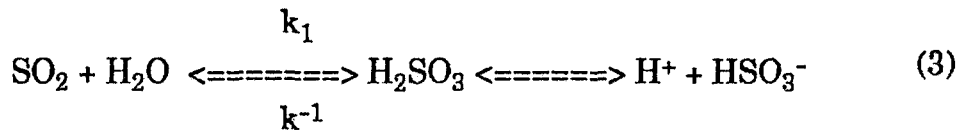
Tablo 2.4: Kükürt dioksidin su içindeki çözünürlüğü

Sıcaklık(°C)	g SO ₂ /100 g H ₂ O
0	22.8
5	19.3
10	16.2
15	13.5
20	11.3
25	9.4
30	7.8
35	6.5
40	5.4

SO₂ 'in sudaki çözünürlüğü şu şekildedir:



SO₂ nin suda çözünme mekanizması aşağıdaki şekilde verilebilir.

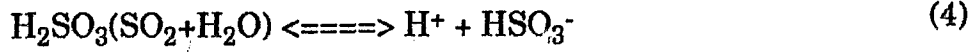


$$k_1 = 3.4 * 10^6 \text{ sn}^{-1}, k^{-1} = 2 * 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ sn}^{-1}$$

2.9.1. İyonlaşma sabiti

SO₂'in sudaki çözeltisi (H₂O + SO₂) sülfüroz asit gibi düşümlülebilir.

Sülfüroz asitin 25⁰C de birinci iyonlaşması



$$k_1 = \frac{a_{\text{H}^+} a_{\text{HSO}_3^-}}{a_{\text{SO}_2}} = 1.72 * 10^{-2} \quad (5)$$

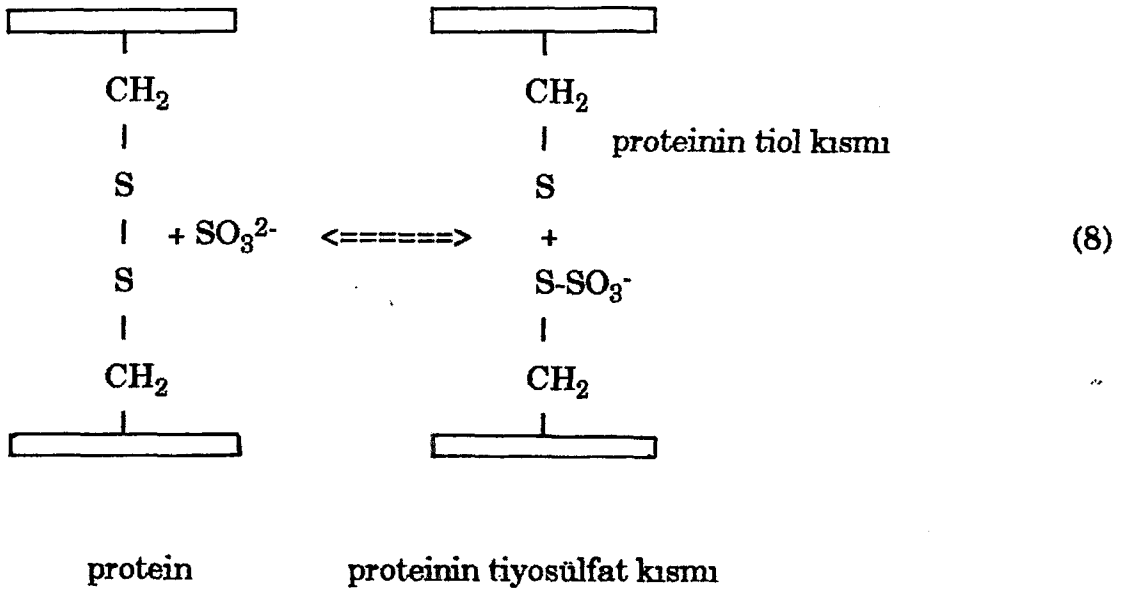
ikinci iyonlaşma;



$$k_2 = \frac{a_{\text{H}^+} a_{\text{SO}_3^{2-}}}{a_{\text{HSO}_3^-}} = 6.24 * 10^{-8} \quad (7)$$

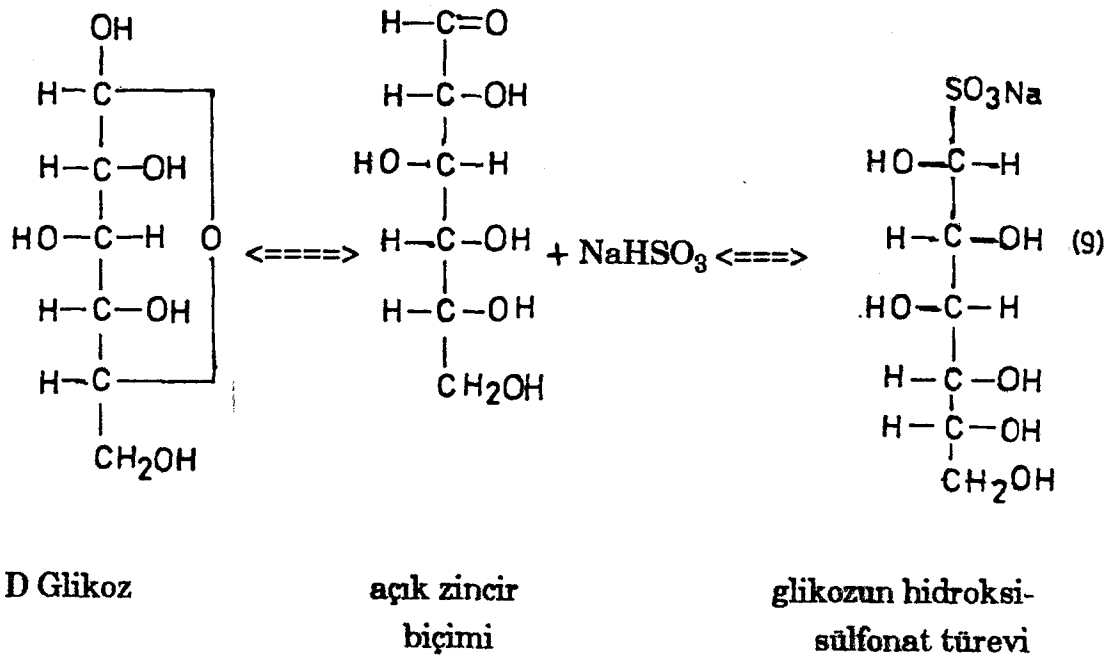
2.9.2. Kükürt dioksidin proteinlere etkisi

Sülfüroz asit tuzları proteindeki sistin (cysteine)' in disülfid bağlarıyla etkileşerek tersinir bir reaksiyonla orjinal proteini kısımlara ayırır (*Karakaplan 1988*).



2.9.3. Şekerlere ve karbonil bileşiklerine etkisi

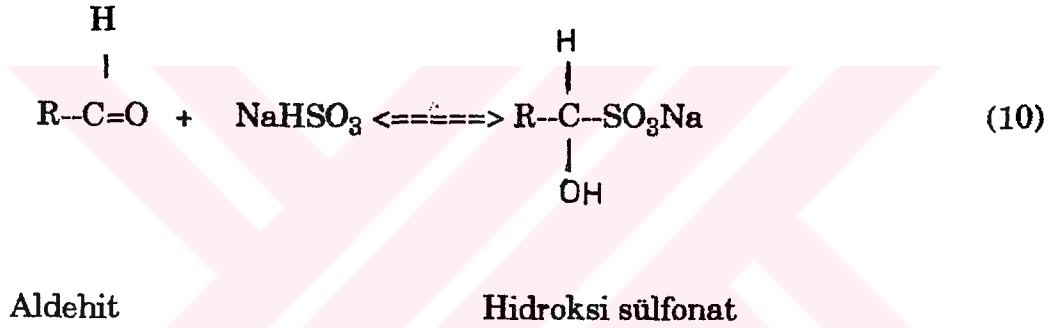
Sülfüroz asit tuzları, şekerlerin aldehidik açık zincir şekilleri ile şekere kimyasal bağ sülfit ürünleri vererek reaksiyona girer.



Gıdaların içerdiği glikoz veya diğer şekerlere bağlanan sülfitin koruyucu özelliği kaybolmaktadır. Bu nedenle gıdanın serbest kükürt dioksit veya sülfid miktarı ile toplam kükürt dioksit miktarı çok önemlidir (Karakaplan 1988).

Kükürt dioksidin çeşitli şekerler ile bağlanması için denge sabiti sistemin hidrojen konsantrasyonuna bağlıdır. Örneğin sülfüroz asit ile glikoz arasındaki reaksiyonun denge sabiti pH 3.0 ile 5.5 arasında en düşüktür. Asitliğin ve bazlığın artmasıyla denge sabiti büyür (Karakaplan 1988).

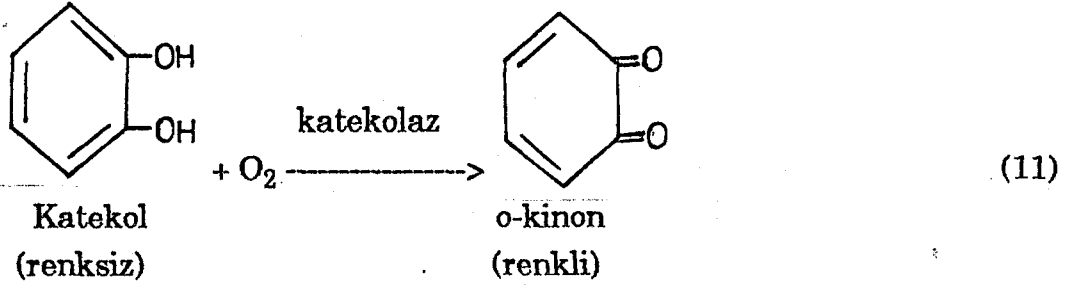
Kükürt dioksidin aldehitlere bağlanması hidroksi sülfonat oluşturur (İkizler 1988).



Gıdalardaki bağlı kükürt dioksidin toplam miktarı; eklenen sülfid miktarına, sistemin pH'ına, bisülfitle reaksiyona giren bileşenlerin (şekerler, aldehitler, v.b.) konsantrasyonuna ve bu bileşenlere bağlanma kuvvetlerine bağlıdır.

2.9.4. Kükürt dioksidin enzimatik esmerleşmeye etkisi

Enzimatik kararmaya, kesilmiş bir elmanın hızlı bir şekilde kararması iyi bir örnektir. Aynı olay patates ve muzda da görülebilir. Bu oksidatif reaksiyona sebep olan enzimlere fenolaz adı verilir. Bunlar renksiz fenolik bileşiklerin oldukça renkli kinonlara dönüşmelerini kolaylaştırır.



Fenolaz grubu enzimlere katekolazla birlikte tirozinaz ve askorbinaz enzimleri dahildir. Fenolazlar genellikle meyve ve sebzelerde bulunmaktadır. Kükürt dioksit fenolazları inaktive ederek enzimatik kararmayı önler (*Karakaplan 1988*).

2.9.5. Gıdalardaki kükürt dioksidin insan sağlığı ile ilişkisi

Kükürt dioksit az miktarda dahi keskin kokusuyla hissedilen bir maddedir. İnsanların SO_2 ' e tepkisi farklıdır. Bazı insanlar günde 4 g SO_2 ye karşı (yaklaşık 50 mg/kg vücut ağırlığı) herhangi bir tepki göstermedikleri halde bazılarında çok düşük dozlarda dahi, baş ağrısı, mide bulantısı ve ishal gibi tipik zehirlenme belirtileri görülmektedir.

Gönüllü insanlarla yapılan denemeler 13-14 mg/kg dan fazla alınan sülfitin boğaz ve mide yanmaları, baş ağrısı ve hatta kusma gibi toksik belirtiler meydana getirdiğini göstermiştir. Laboratuvar uygulamaları ile birçok çalışma yapılmış ancak çelişkili sonuçlar bulunmuştur. Bu çalışmalardan birinde etkisiz seviyenin 72 mg/kg SO_2 /gün olduğu tesbit edilmiş ve buna dayanarak FAO/WHO gıda katkı maddeleri eksper komitesi 100 kat güvenirlilik üst sınırını belirlemiştir (*Taylor 1986, Ekşi 1988*).

Kükürt dioksit, gıdalar dışında kalabalık yerleşim birimlerindeki kirli hava, sanayi bölgeleri ve yanar dağlar çevresindeki atmosferin tenefüsü ve kükürt içeren ilaçlarla da alınabilmektedir (*Keleş 1989*).

2.10. SO₂ Analiz Yöntemleri

2.10.1. Kolorimetrik kükürt analiz yöntemleri

2.10.1.1. Baryum sülfat-türbidimetrik metod

Türbidimetrik sülfat tayin metodunun ana prensibi, kontrollü koşullar altında ortamdaki SO₄²⁻ 'ı BaCl₂ ile BaSO₄ şeklinde çöktürmek ve oluşturulan bu seyreltik süspansiyonun eçirgenliğini ölçmek esasına dayanır. Oluşturulan BaSO₄ partiküllerinin belli bir büyüklükte kalmasını sağlamak, çökeltinin çözünmesini ve BaCl₂ 'ün çökmesini engellemek maksadıyla ortama NaCl eklenir. Homojen bir süspansiyon elde etmek maksadıyla da ortama polarlığı az olan gliserol ve etanol eklenir (*Patterson 1978*).

2.10.1.2. Baryum kloranilat-yer değiştirme metodu

Sülfat içeren bir çözeltiye katı baryum kloranilat eklendiğine BaSO₄ çöker ve eşdeğer miktarda hidrojen kloranilat iyonu açığa çıkar. Açığa çıkan mor renkli kloranilat iyonu ultraviyole ve görünür bölgede maksimum absorbands yapar.

Ölçüm yapmadan önce baryum kloranilatın aşırısı ve baryum sülfat santrifüjlenerek çözeltiden ayrılmalıdır. Çözelti pH 4 ' e ayarlanarak spektrumları alınır.

Ca²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺, Pb²⁺, Fe³⁺ ve Al³⁺ gibi kationlar kloranilatla çözünmeyen kompleksler oluşturduklarından girişim yaparlar. Bu iyonların güçlü bir kation değiştiricisiyle ortamdan uzaklaştırılmaları gerekir (*Carlson 1969*).

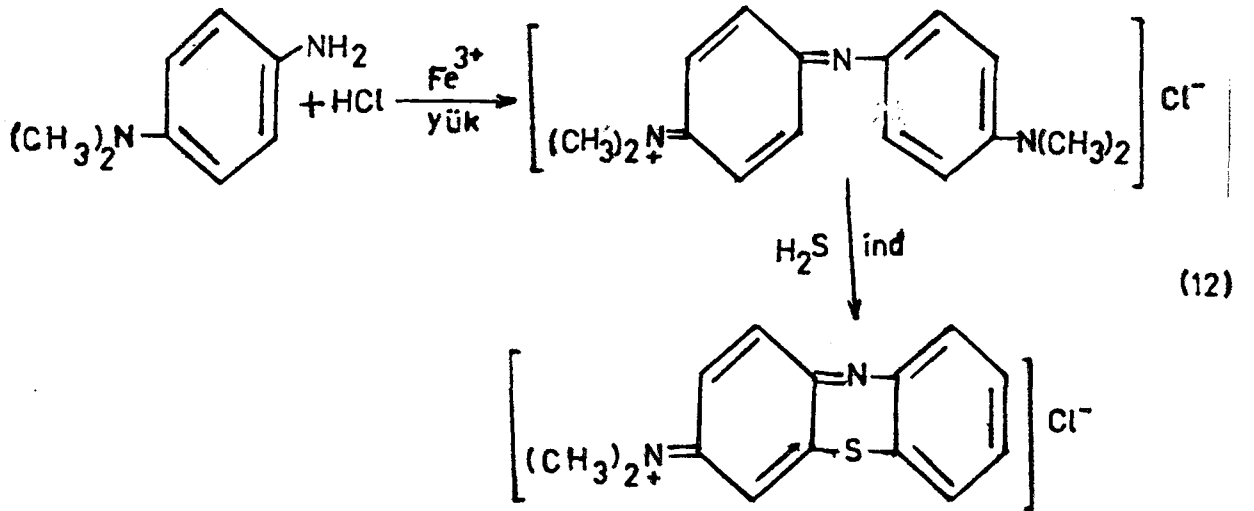
2.10.1.3. Benzidin metodu

Bu yöntem kolorimetrik sülfat tayinleri için oldukça uygundur. Bu yöntemin esası, sülfatı benzidin sülfat halinde çöktürme esnasında stokiyometrik olarak meydana gelen diazotasyon bileşiklerinin kolorimetrik olarak tayini prensibine dayanır.

Bu işlem için N-(1-Naftil) etilendiamin kullanıldığında maksimum %2 hatayla 0.05-0.15 ng düzeyinde sülfat tayin edilebilmektedir (Klein 1944).

2.10.1.4. Metilen blue metodu

Metodun esası Fe^{3+} ve asitli ortamda sülfitin p-amino-N,N-dimetilanilin ile reaksiyona girmesi ve metilen mavisi oluşturma esasına dayanır. Yöntem kolorimetrik metodların en duyarlısıdır (Johnson 1952). Metilen blue metoduyla 100 ng sülfür tayin edilebilmektedir (Watson 1978).



2.10.1.5. Pararosanilin-formaldehit metodu

Pararosanilin, formaldehit ve SO_2 asidik ortamda mor renkli bir reaksiyon verir. Reaksiyon, formaldehitin SO_2 ile verdiği bir ara ürün (CH_2OSO_2) üzerinden yürüyerek pararosanilin ile mor renkli sülfonik asit türevlerini oluşturur ve oluşan renkli türevin 560 nm de absorbanası ölçülür. Bu metod yaygın olarak atmosferik SO_2 tayini için kullanılmaktadır (*Gordon 1978*).

2.10.1.6. Demir 1,10-fenantrolin metodu

SO_2 , Fe(III) 'ü Fe(II) 'ye indirger. Fe(II) 1.10-fenantrolin ile reaksiyona girerek portakal renkli tris(1.10-fenantrolin)-demir(II) kompleksini verir. Oluşan renkli kompleksin 510 nm de absorbanası ölçülür. Demir(III)'ün hidrolizini önlemek amacıyla ortama florid eklenir.

Bu idirekt spektrofotometrik metod 75 mikrolitre SO_2 'in üzerindeki örnekler için uygundur (*Stepenes 1694*).

2.10.2. Kalıntının yakılmasıyla gravimetrik metod

Sülfat iyonu zayıf hidroklorik asitli ortamda baryum klorür ile baryum sülfat halinde çöktürülür. Çökelek süzülür, klorürler tamamen uzaklaşınca kadar saf suyla yıkanır, yakılır ve BaSO_4 olarak tartılır (*Demir 1984*).

Gravimetrik sülfat tayininde, hem pozitif hem de negatif olmak üzere birçok hata vardır. Ortamda bulunan süspansiyon maddeler pozitif hataya neden olurken alkali metal sülfatları negatif hataya sebep olurlar (*Küçükbay 1990*).

2.10.3. İyon değiştirme kromatografisi ile slfat tayini

İyon değiştirme kromatografisinde kolon, bir czeltideki katyon ve anyonları tersinir olarak değiştirebilen iyon gruplarını içeren cznmeyen bir katı faz ile doldurulur. Kolondan geçirilen numune karışımında bulunan iyonlar elektrostatik kuvvetle sabit faz tarafından ckilir ve tampon czelti içerisindeki aynı ykl iyonlarla yer değiştirirler. Bu ckilme kuvvetlerindeki farklılıklara bağlı olarak kolon boyunca farklı hızlarda hareket ederek ayrılırlar (*Şenlet 1987*).

1-10 g arasında alınan gıda rneği, bir distilasyon balonuna konularak 10 N fosforik asit czeltisiyle sıcakta ekstrakte edilir. Açığa ıkan SO₂, azot gazı ile srklenerek 0.04 N NaOH ve % 0.1 lik formaldehit içeren czeltide ykseltgenir. Buradan alınan 50 mikrolitrelik rnek, iyon kromatografisine enjekte edilerek kromatogramı alınır (*Sullivan ve Smith 1985*).

2.10.4. Atomik absorpsiyon spektrofotometresiyle indirek SO₂ tayini

Civa (II) oksit sspansiyonuna SO₄²⁻ içeren czelti eklendiğinde kararlılığa yksek olan [Hg(SO₄)₂]²⁻ kompleksi oluşur ve bu kompleks czeltiye geçer. Stokiyometrik olarak oluşan bu kompleksdeki Hg AAS de tayin edilerek SO₄²⁻ miktarı indirekt olarak tayin edilebilir (*Jungreis ve Anavi 1969*).

2.10.5. İyodometrik titrasyon

SO₄²⁻ içeren czelti standart iyot czeltisine eklenir ve iyotun aşırısı ayarlı tiyoslfatla geri titre edilir (*Hanson 1973*).

2.10.6. Monier Willams yöntemiyle kayısıda SO₂ tayini

Yöntemin ana prensibi asidik ortamda, gıda maddelerinde bulunan H₂SO₃'i parçalayarak SO₂ haline dönüştürmek ve açığa çıkan SO₂'i H₂O₂ çözeltisinden geçirerek H₂SO₄ 'e dönüştürme ve bromfenolblue indikatörlüğünde NaOH ile titre etme prensibine dayanmaktadır (T.S.E. 1992).

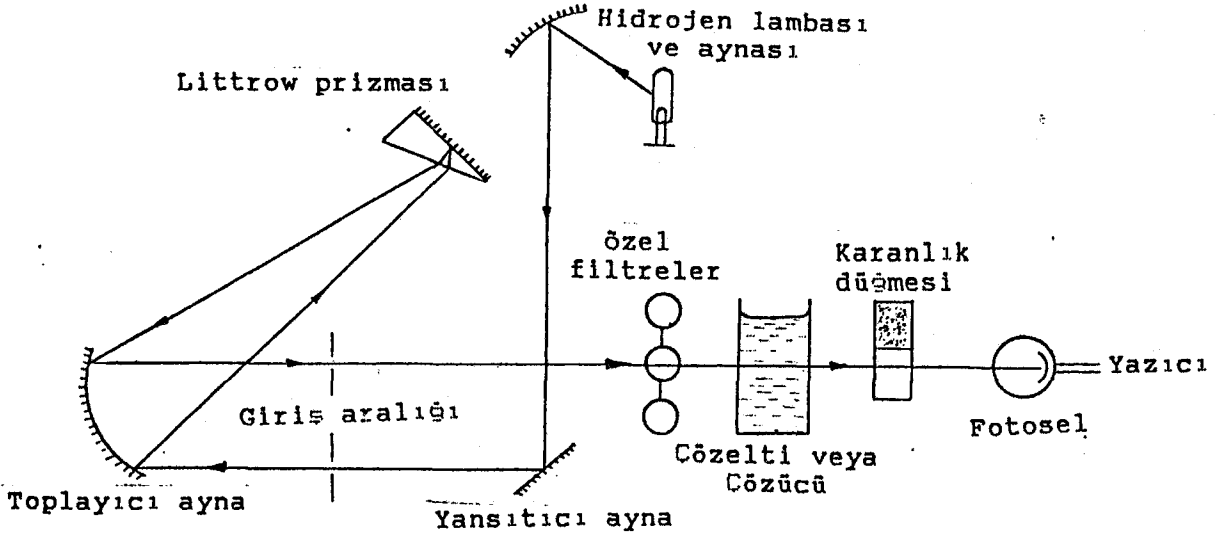
2.11. Ultraviyole ve Görünür Alan Spektroskopisi

Elektromanyetik dalgayla, maddenin etkileşmesini inceleyen bilim dalına spektroskopi denir. Söz konusu madde çekirdek, atom veya molekül olabilir.

Bir madde, üzerine düşürülen çeşitli dalga boylarındaki ışıklardan ancak bazılarını absorplarlar. Maddenin bu özelliğinden yararlanılarak yapısı, konsantrasyonu vs tayin edilebilir. Bunun için madde üzerine dalga boyu 110 nm den 3000 nm ye kadar değişen ışıklar düşürülür.

110-1000 nm dalga boylarındaki ışıklarla çalışan cihazlara ultraviyole ve görünür alan, 2500-25000 nm dalga boylarında çalışan cihazlara infrared ve dalga boyları yüzlerce metreye kadar değişen radyo dalgalarıyla çalışan cihazlara da nükleer magnetik rezonans cihazları denir.

Hem organik, hem de inorganik maddeler UV ve görünür alanda absorpsiyon yaparlar. Her iki grup madde de elektron geçişinin temeli aynı olmakla birlikte açıklama metodu farklıdır. Organik maddelerin absorpsiyonları molekül orbital teorisine göre, inorganik maddelerinkiyse kristal alan teorisine göre yapılır.



Şekil 2.1: Tek ışın demetli Beckman DU-2 UV-VIS spektrofotometresinin sematik gösterimi.

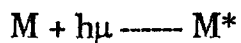
2.12. Spektrofotometrik Ölçümlerin Temel İlkeleri

2.12.1. Işının absorplanması

Çeşitli dalga boylarında ışın içeren bir demet, şeffaf bir ortamdan geçirilirse, içinden bazı daga boylarının kaybolduğu görülür. Buna ışının absorplanması denir.

Bir maddenin ışın veya elektromanyetik enerji absorplaması olayı iki basamaklıdır.

Birinci basamağı,



(13)

dir. M^* ışın absorplayarak uyarılmış olan bir atom, iyon veya moleküldür. Absorpsiyonla uyarılmış olan böyle bir taneciğin ömrü 10^{-8} saniye kadardır.

İkinci basamakta,



olayı meydana gelir.

2.12.2. Absorpsiyon kanunları

Beer Kanunu: Beer'e göre aynı derinlikte bir çözülden geçen ve çözelti tarafından absorplanan monokromatik bir ışın demetinin şiddeti çözeltinin konsantrasyonuyla logaritmik veya üstel veya geometrik olarak azalır. Bu gerçek logaritmik olarak,

$$I = I_0 * e^{-bc} \quad (15)$$

veya

$$I = I_0 * 10^{-ac} \quad (a = b/2.303) \quad (16)$$

şeklinde verilir.

I. Çözeltiden geçen ışının şiddeti.

a. Çözeltinin türüne ve monokromatik ışının dalga boyuna bağlı bir sabit.

c. Çözeltinin konsantrasyonu

Lambert Kanunu: Lambert'e göre bir çözülden geçen monokromatik bir ışın demetinin şiddeti, çözelti içinde aldığı yolla logaritmik veya üstel veya geometrik olarak azalır. Bu gerçek logaritmik olarak,

$$I = I_0 * e^{-bl} \quad (17)$$

veya

$$I = I_0 * 10^{-al} \quad (a = b/2.303) \quad (18)$$

şeklinde gösterilir.

I_0 . Gelen ışın demetinin şiddeti.

a. Çözeltiden geçen ışın demetinin dalga boyuna bağlı bir sabit.

l. Çözeltinin derinliği.

Yukarıda açıklanan iki kanun birleştirilerek,

$$I = I_0 * 10^{-\epsilon lc} \quad (19)$$

şeklinde bir kanun olarak verilebilir. Bu kanuna Lambert-Bouger- Beer kanunu denir. Ama çoğu kez Beer kanunu olarak bilinir.

Eşitlikte,

I_0 . Gelen ışın demetini şiddeti

l. Çözeltiden çıkan ışın demetinin şiddeti

ϵ . Çözeltinin absorplama katsayısı

l. Işın demetinin içinden geçtiği çözeltinin kalınlığı

c. Çözeltinin konsantrasyonu

Eşitliğin eksi logaritması alınırsa,

$$\log I_0/I = \epsilon lc \quad (20)$$

olur. $\log I_0/I$ ye absorbans denir ve A ile gösterilir.

$$\log I_0/I = A \quad (21)$$

$$A = \epsilon lc \quad (22)$$

şeklinde yazılır.

2.13. UV-VIS Cihazlarının Başlıca kısımları

2.13.1. Işın kaynağı

Bu amaçla kullanılan ışın kaynağının şu şartları taşıması gerekir.

- a: Enerjisi büyük olmalı
- b: Sürekli bir spektrum vermeli
- c: Enerjisi sabit olmalı

Ultraviyole alanda yapılacak çalışmalar için genellikle düşük basınçlı hidrojen ve döteryum lambaları kullanılır. Bu tüpler 180-375 nm dalgaboylarındaki bütün ışınları verir. Kuvars UV ışınlarını absorplamadığından bu lambaların pencereleri kuvarstan yapılır.

Görünür alanda yapılacak çalışmalar için genellikle volfram lambaları kullanılır. Bu lambalardaki volfram filamanı 2870 °K ye kadar ısındığından, dalga boyları 320-2500 nm arasında olan bütün ışınları verir.

2.13.2. Monokromatorlar

Işın kaynağından gelen ışın demetini dalga boylarına göre ayıran cihazlara monokromatorlar denir. Bir monokromatör başlıca üç kısımdan meydana gelir.

- a: Işın demetinin giriş ve çıkış aralıkları
- b: Mercek sistemi
- c: Gelen ışını tek dalga boylu demetlere ayırmaya yarayan prizma veya optik ağı

İçlerinde bulunan prizma türüne göre monokromatorlar ikiye ayrılır.

1. Bunsen Monokromatorları:

Bunsen monokromatorları tepe açısı 60^0 olan bir prizma ihtiva ederler.

2. Littrow Monokromatoru:

Littrow monokromatoru düşey kenarı gümüşle bağlanmış 30^0 tepe açısı olan dik açılı bir prizma ihtiva eder. Böyle bir prizma 60^0 lik bir prizmanın ayırma gücüne sahiptir. Littrow prizmaları cihaz yapımında daha az yere ihtiyaç gösterdiğinden ve ışın demetini geri döndürerek bazı optik hataları bertaraf ettiğinden, spektrofotometrelerin yapımında çok kullanılır.

Monokromatorun en önemli kısımlarından birisi de slitlerdir. Slit, ışın demetine yol veren ve ayarlanabilir aralıktır. Bir monokromatorda giriş ve çıkış olmak üzere iki tane slit vardır. Bunlar uyumlu olarak çalışırlar. Işın demetinin çıkış slitine girmesi ve terketmesi arasındaki ışının dalga boyu birimi cinsinden monokromator ayarlanmasına etkin band genişliği denir. Etkin band genişliği ışın demetinin yarısının slit aralığına girmesiyle yarısının slit aralığını terketmesi arasındaki dalga boyu birimi cinsinden monokromator ayarlamasıdır.

Bir monokromatorun etkin band genişliği, prizma veya gratingin dispersiyon gücüne ve giriş çıkış slit aralığına bağlıdır. Dar ve ayrıntılı absorpsiyon bandı elde edebilmek için minimum slit aralığı kullanılır.

2.13.3. Nümune kapları

Spektrofotometrede nümune kapları (seller) cam, silis, plastik ve silikatlardan yapılırlar. Cam kaplar ultraviyole alanında (350 nm'nin altında) absorpsiyon yaptıklarından görünür alanda, silis kaplar ultraviyole, görünür ve infrared alanlarda silikat kaplar (350-2000 nm aralığında), plastik kaplar ise görünür alanda kullanılır.

Çözücü ve çözeltilerin kondukları kapların her bakımından birbirlerinin aynı olması gerekir. Aksi halde büyük hatalar meydana gelir. Bu amaçla kullanılan kaplar genellikle 1 cm genişliğindedir.

Kaplar neden yapılmış olurlarsa olsunlar üzerlerinde kir, leke, çizik, çatlak bulunmamalıdır. Kaplar zaman zaman bir çözücü kullanılarak birbirlerine karşı ayarlanmalıdırlar.

2.13.4. Dedektörler

Işın enerjisini elektrik enerjisine dönüştüren cihazlara dedektörler denir. İyi bir dedektörde aranan başlıca özellikler şunlardır.

- a. Bütün dalga boylarına aynı derecede hassas olmalı
- b. Düşük enerjili ışın demetine bile hassas olmalı
- c. Üzerine düşen ışın enerjisini hemen elektrik sinyaline çevirmeli ve çevirme esnasında titreşim olmamalı
- d. Sinyaller dedektör üzerine düşen ışın demetinin şiddetiye orantılı olmalı

2. 14. Türbidimetri ve Nefelometri

Türbidimetri ve nefelometri, birbirine benzer iki tayin metodudur. Her ikisi de maddenin bulanıklığını ölçme üzerine kurulmuştur (*Gündüz 1988*). Spektrofotometride kullanılan birçok teori ve ekipman küçük bir değişiklikle türbidimetri ve nefelometriye uygulanmaktadır (*Robinson 1982*).

Her iki yöntemle de çalışırken önceden konsantrasyonu bilinen bir dizi standart çözelti hazırlanır ve kalibrasyon eğrisi çizilir. Işığın saçılması konsantrasyona olduğu kadar partikül büyüklüğü ve sayısına da bağlı olduğundan çökeltme kontrollü koşullar altında yapılmalıdır.

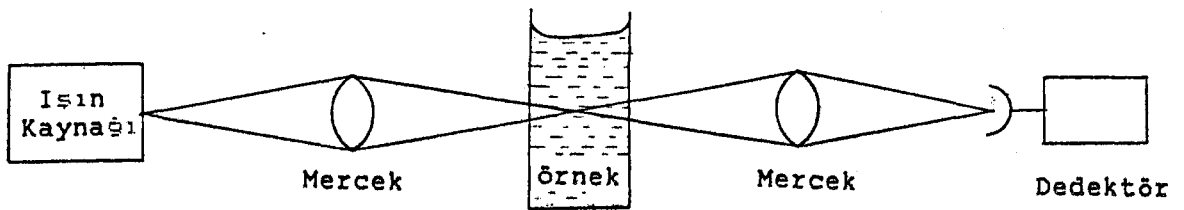
Işığın saçılma derecesinin anlamlı olabilmesi için standart çözeltideki ve analizlenecek çözeltideki partiküllerin büyüklüğünün ve sayısının aynı olması gerekir. Ayrıca ışığın dalga boyu da saçılmada etkin olduğundan uygun bir dalga boyu seçilmelidir.

2.14.1. Türbidimetre

Bir ışın demetinin bulanık bir çözeltiden geçmesi sonucu şiddetindeki azalmadan yararlanan metoda türbidimetri denir.

Türbidimetrik ölçümlerde herhangi bir fotometre veya spektrofotometre filtresi kullanılabilir, fakat bu, yöntemin doğruluğunu ve seçiciliğini azaltır. Türbidimetrik analizlerden iyi sonuç alabilmek için kolorimetrelerde olduğu gibi Nessler tüpleri kullanılmalıdır. Bunlar çapları ve et kalınlıkları aynı, altları düz ve yuvarlak tüplerdir. Eğer renksiz bir çözgen ve disperse olmuş partiküllerle çalışılıyorsa, o zaman maksimum seçicilik için dalga boyu, mavi veya ultraviyoleye yakın bir bölgede seçilmelidir (Ewing 1969).

Bir türbidimetrede; bir ışın kaynağı, iki mercek ve dedektör bulunur. Işın kaynağından çıkan belli dalga boylarındaki ışınlar bir mercekten geçirilerek örnek tüpüne odaklanır. Işın örnek içerisinden geçerken, ortamda bulunan partiküller tarafından ışının bir kısmı saçılır. Örnek içerisinden saçılmadan geçen ışınlar ikinci bir mercekte toplanarak dedektör üzerine düşürülür ve ışındaki azalma miktarı ölçülerek konsantrasyon belirlenir (şekil 2.2).



Şekil 2.2. Bir türbidimetrenin optik sistemi

Türbidimetreyle suda 300 milyonda 1 fosfat sitrikininle, 160 milyonda 1 amonyak nesler ayıracıyla, milyonda 1 sülfat, klorür iyonu yanında baryum klorürle tayin edilebilir. Metod çok hassastır ama doğruluk derecesi düşüktür.

Türbidimetreden kolesterol tayini, tütünde nikotin tayini, organik maddelerde kükürt tayini, suda fosfat ve amonyak tayini gibi birçok alanda yararlanılmaktadır.

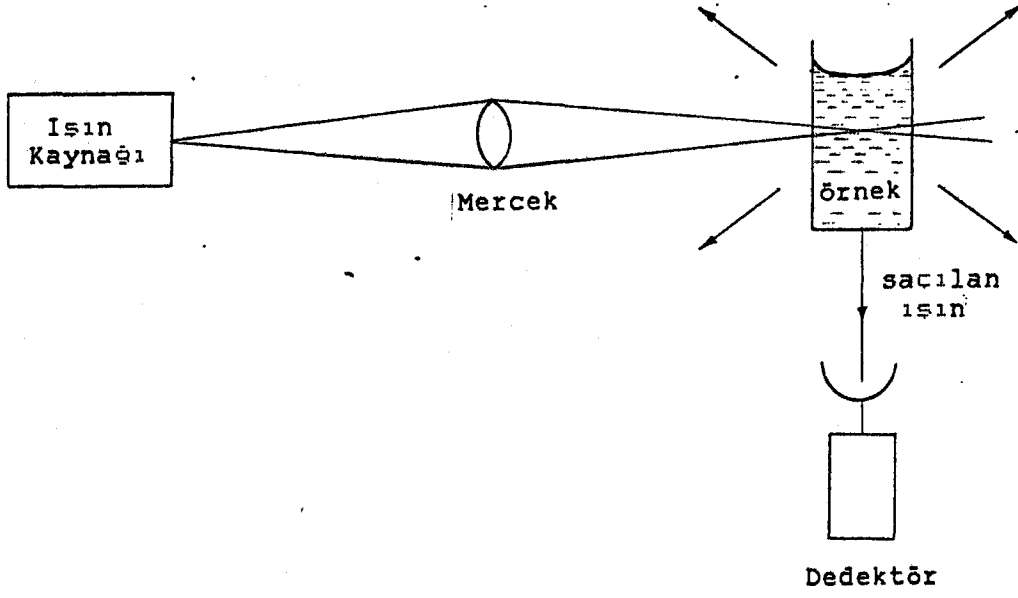
2.14.2. Nefelometre

Bir ışın demetinin, bulanık bir çözülden geçirilmesi sonucu, ışın demetinin geliş doğrultusuna dik olan yönde, dağıtılan ışın miktarının belirlenmesinden yararlanan metoda nefelometri denir (*Gündüz 1988*).

Nefelometride kolayca anlaşılabilen enstrümental problemler vardır. Bu yüzden kesin ölçüm yapmak güçtür. Nefelometrede kullanılan küvetler ışığın saçılmasını etkilemektedir. Eğer silindirik bir küvet kullanılıyorsa eğri yüzey bir mercekle gibi davranarak ışığın paralellliğini bozacak ve saçılma açısını 90^0 den biraz saptıracaktır. Türbidimetrelerde genellikle dört köşe veya çok yüzlü küvetler kullanılmaktadır (*Robinson 1982*).

Nefelometride, ışığın saçılma açısı önemli olduğundan tayinler belirli bir açı altında yapılmalıdır.

Bir nefelometrede ışın kaynağı, bir mercekle ve dedektör bulunur. Işın kaynağından çıkan ışınlar mercekten geçirilerek örnek küvetine odaklanır. Işın küvette bulunan partiküller tarafından çeşitli yönlerde saçılır. Işığın geliş doğrultusuna dik olarak saçılan ışık miktarı dedektörde ölçülerek konsantrasyon belirlenir (şekil 2.3).



Şekil 2.3: Bir nefelometrenin optik sistemi

Nefelometre ile türbidimetrede yapılan tayinlerin hepsi yapılabilir ama genelde nefelometre ile sularda sülfat tayini yapılmaktadır.

3. DENEYSEL KISIM

3.1. Materyal Ve Metod

Çalışmamızda; TS 485'de belirtilen Monier Williams destilasyon (Şekil 3.4) cihazı, Shimadzu UV-1201 UV-VIS Spektrofotometresi, HI 8314 membrane pH meter, Sartorius terazi, Elektro-mag mantolu ısıtıcı, Mertaş saf su cihazı ve kıyma makinası kullanıldı.

TS 485'de verilen Monier Williams yöntemiyle açığa çıkarılan SO_2 miktarı titrimetrik olarak tayin edilirken dönüm noktasını belirlemek amacıyla bromfenol blue indikatör çözeltisi ve pH metreden de yararlanıldı. Yine aynı yöntemle açığa çıkarılan SO_2 türbidimetrik olarak da tayin edildi.

Kayısdaki aşırı kükürdün fazlası, hidrojen peroksit çözeltisiyle giderildi ve kalan kükürt yukarıdaki yöntemle tayin edildi. Peroksit çözeltisine ve bunun yanı sıra yıkama çözeltisine geçen kükürt miktarı türbidimetrik olarak, bu işlem sırasında kayısı yüzeyinde kalan hidrojen peroksit miktarı da iyodomterik titrasyonla tayin edildi.

3.2.1. Reaktifler ve standartların hazırlanması

% 15'lik HCl Çözeltisi: % 37'lik $d=1.19$ g/ml (Merck 314) HCl'den 405.5 ml alınıp 1000 ml'ye seyretildi.

% 3'lük H_2O_2 Çözeltisi: % 30'luk (Merck 8597) H_2O_2 den 100 ml alınıp 1000 ml'ye seyretildi.

0.1 N NaOH Çözeltisi: 4 g NaOH (Merck 6482) tartılarak bir miktar saf suda çözüldü ve 1000 ml'ye tamamlandı.

0.05 N NaOH Çözeltisi: 0.1 N NaOH çözeltisinden hazırlandı.

0.05 N NaOH Çözeltisinin Ayarlanması: Bu işlem için ikincil standart olarak ayarlı HCl kullanıldı.

Ayarlı HCl Çözeltisinin Hazırlanması: % 37'lik $d=1.19$ olan HCl'den (Merck 314) 8.4 ml alınarak saf suyla 1000 ml ye seyreltildi ve birincil standart Na_2CO_3 ile ayarlandı.

İndikatör Çözeltisi: 0.1 g bromfenol mavisi (Merck 3022) % 20 lik 100 ml etanolde çözüldü.

Karbondioksit: Bir karbondioksit tüpünden sağlandı.

H_2O_2 Çözeltilerinin Hazırlanması: % 30'luk H_2O_2 (Merck 8597) den % 0.5 lik ve %1 lik çözelti hazırlandı.

H_2O_2 'nin Ayarlanması: H_2O_2 çözeltisi H_2SO_4 (Merck No: 748) ve $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Merck 1181)' lı ortamda KI (Merck 5040) idikatörlüğünde ayarlı $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ile ayarlandı.

0.1 N $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ Çözeltisinin Hazırlanması: 24.819 g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (Merck 6509) alınarak kaynatılıp soğutulmuş saf su ile 1000 ml lik çözeltisi hazırlandı ve ayarlı KMnO_4 ile ayarlandı.

0.1 N KMnO_4 Çözeltisinin Hazırlanması: 3.161 g KMnO_4 (Merck 5082) tartılarak 200 ml saf suda çözüldü ve yaklaşık 950 ml'ye seyreltildi. Bir beher içerisinde 1 saat boyunca düşük bek alevinde kaynatıldı. Kaynatılıp soğutulan bu çözelti cam pamuğundan süzülerek litrelik bir balonjojeye alındı ve kaynatılıp soğutulmuş su ile litreye tamamlandı.

Bu şekilde hazırlanan KMnO_4 çözeltisi, saf $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (Merck 6565) ile ayarlandı.

1000 ppm sülfat çözeltisi: 0.1479 g susuz Na_2SO_4 (Merck 6649) saf suda çözülerek 1000 ml ye seyreltildi.

Stablizeleştirme çözeltisi: 333.3 ml gliserin (Merck 4092) ile 666.7 ml etanol (Merck 971) karıştırıldı.

Elektrolit çözelti: 200 g NaCl (Merck 6404) 900 ml saf suda çözüldü, 20 ml derişik HCl eklendi ve saf suyla litreye tamamlandı.

Baryum klorür: 30 g BaCl₂ 2H₂O (Merck 1717) alınarak bir havanda iyice öğütüldü, 20 ve 30 mesh'lik eleklerden elendi ve arada kalan baryum klorür deneylerde kullanıldı.

Kalibrasyon Grafiği İçin Standart Çözeltilerin Analize Hazırlanması: 1000 ppm lik stok sodyum sülfat çözeltisinden 0, 2.5, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 55, 60, 65 ve 70 ml alınarak 100 ml'lik balonjojelere konuldu, üzerlerine 10 ml elektrolit çözelti ve 20 ml stabilizeleştirme çözeltisi konarak saf suyla 100 ml'ye tamamlandı ve herbir balonjojeye 0.3 g baryum klorür kristali eklendi.

pH Metre Kalibrasyonu İçin Tampon Çözeltilerin Hazırlanması:

pH 4 Tamponu: HOAC/NaOAC, 41.1 ml 0.2 M HOAC ve 9 ml 0.2 M NaOAC alınarak iyice karıştırıldı ve saf suyla 100 ml'ye seyreltildi.

pH 7 Tamponu: KH₂PO₄/NaOH, 50 ml 0.1 M KH₂PO₄ (13.6 g/l) ve 29.1 ml 0.1 M NaOH alınarak iyice karıştırıldı ve saf suyla 100 ml'ye seyreltildi.

pH 10 Tamponu: H₃BO₃/NaOH , 50 ml 0.1 M H₃BO₃ , 0.1 M KCl karışımı (6.184 g H₃BO₃ ve 7.455 g KCl 1 litre saf suda çözümlenerek hazırlandı) ve 43.7 ml 0.1 M NaOH alınarak karıştırıldı ve saf suyla 100 ml'ye seyreltildi.

3.3. Deneysel İşlemler

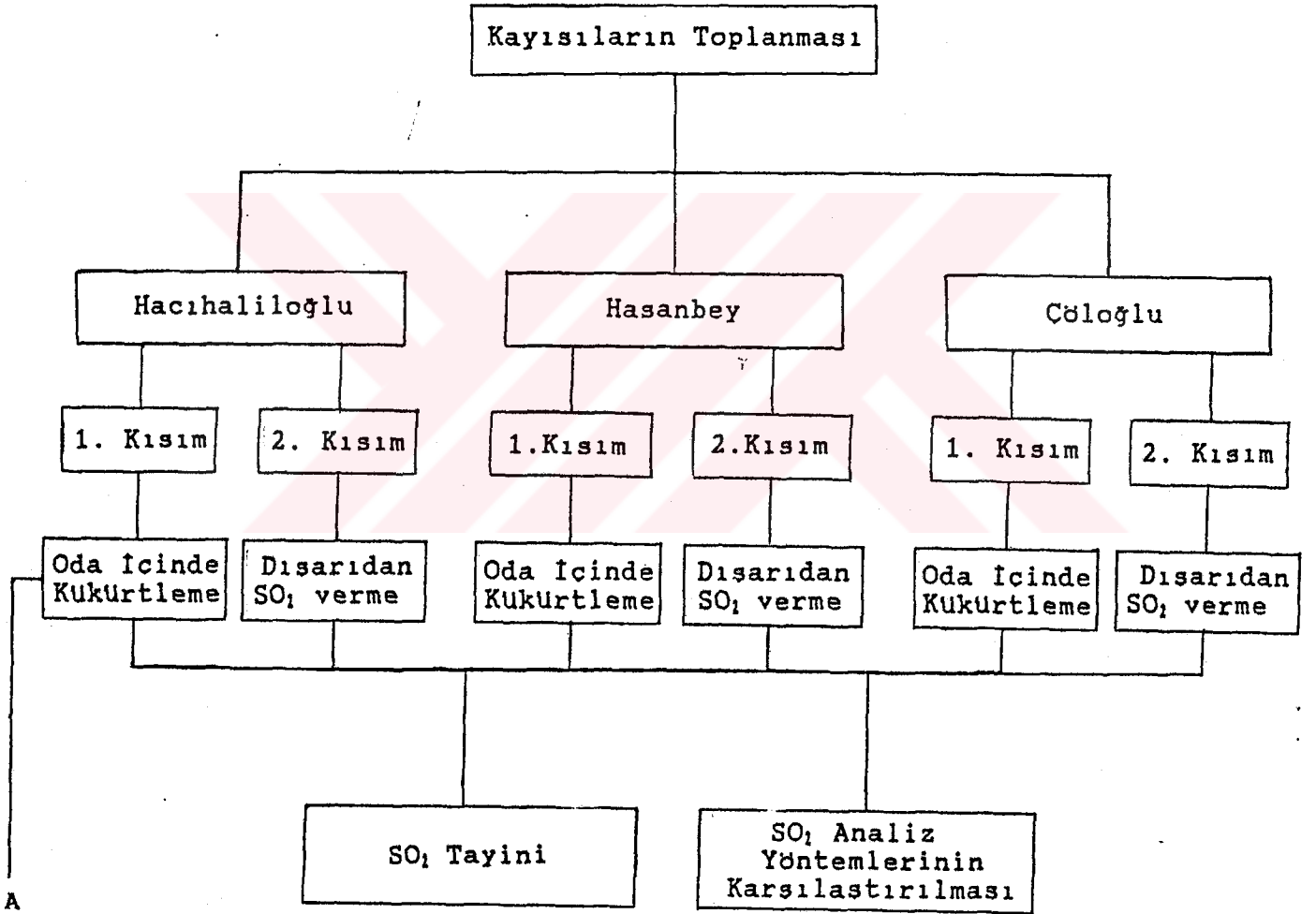
3.3.1. Örneklemeye, kükürtleme ve kurutma ile ilgili deneysel işlemler

Örneklemeye aynı ağaçlardan rasgele örneklemeye yapıldı. hacihaliloğlu, hasanbey ve çöloğlu ağaçlarından değişik zamanlarda (1 ila 2 hafta içerisinde) ham ve olgunlaştıktan sonra 100-200 kg arasında kayısı toplandı (Şema 3.1). Toplanan kayısılar laboratuvarında bulunan biri klasik sisteme göre yani halkın kullandığı kükürtleme odasına uygun, kükürdü oda içerisinde yakmaya göre dizayn edilmiş bir pilot tesiste (Şekil 3.1) ve diğeri kükürdü dışarıda yakarak odaya SO₂ verilmesine göre dizayn edilmiş ve camdan yapılmış (Şekil 3.3) pilot tesislerde kükürtlendi. Kurutma işlemi kampüs bahçesinde güneşte yapıldı. Üç ila dört gün arasında kuruyan kayısılardaki SO₂ Monier Williams yöntemiyle ağaçta çıkarılarak bromfenol blue indikatörlüğünde ve pH metre kontrolünde NaOH ile titrasyonla ve UV-VIS spektrofotometresiyle türbidimetrik olarak tayin edildi.

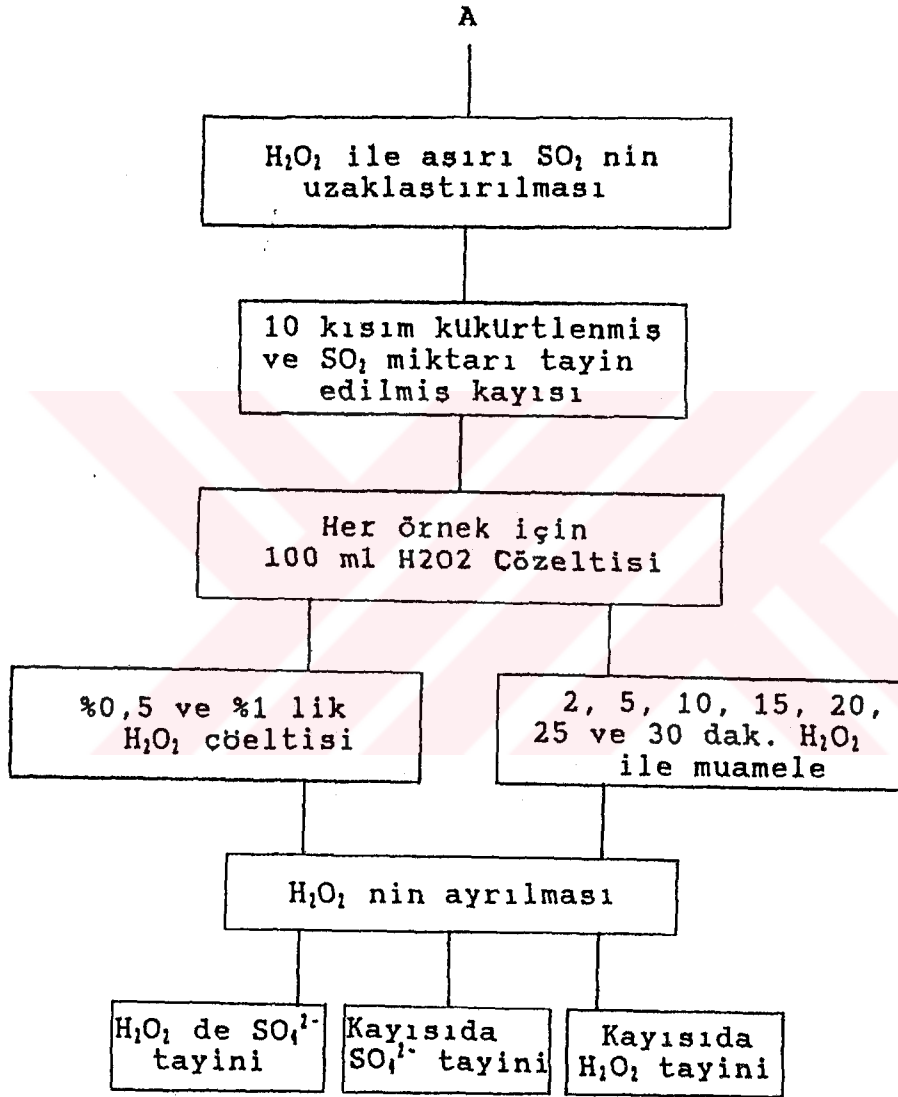
Şekil 3.1' de görülen model tesiste, alt kısmında kükürt yakma tavası, oda içi sıcaklığını ölçmek amacıyla bir termometre ve kerevetleri yerleştirmek için raflar bulunmaktadır.

Kerevetlere konulan kayısılar, oda içerisindeki raflara yerleştirildi. Kükürt yakma tavasına her kg kayısıya 2500 ppm SO₂ olacak şekilde kükürt konularak alttan bek aleviyle ısıtıldı. Kükürt yanmaya başlar başlamaz odanın kapısı kapatıldı ve termometreden oda içi sıcaklığı okundu. Her defasında ısıtma işlemi 30 dakika süreyle yapıldı.

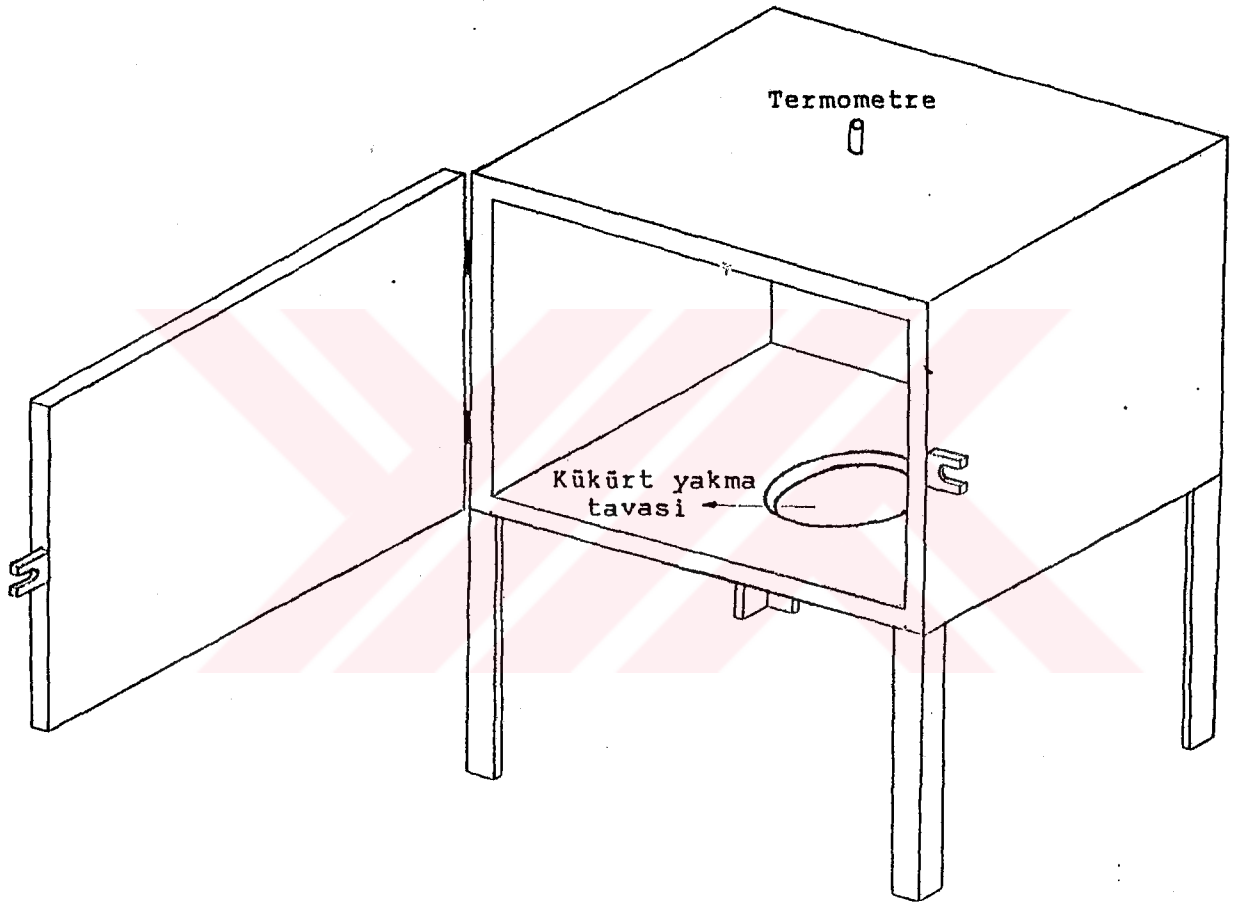
İkinci kısma ayrılan kayısılar, dışarıdan SO₂ vermeye göre dizayn edilmiş ve camdan yapılmış olan model kükürtleme tesisinde yapıldı.



Şema 3.1: Akış Şeması



Şema 3.2: SO₂ Giderme Akım Şeması

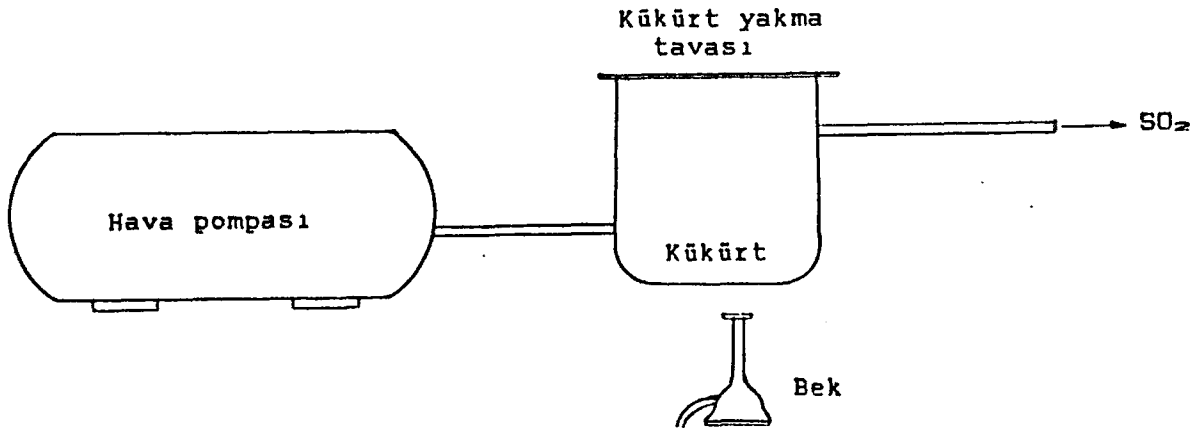


Şekil 3.1: Model Kayısı Kükürtleme Düzeneği (klasik)

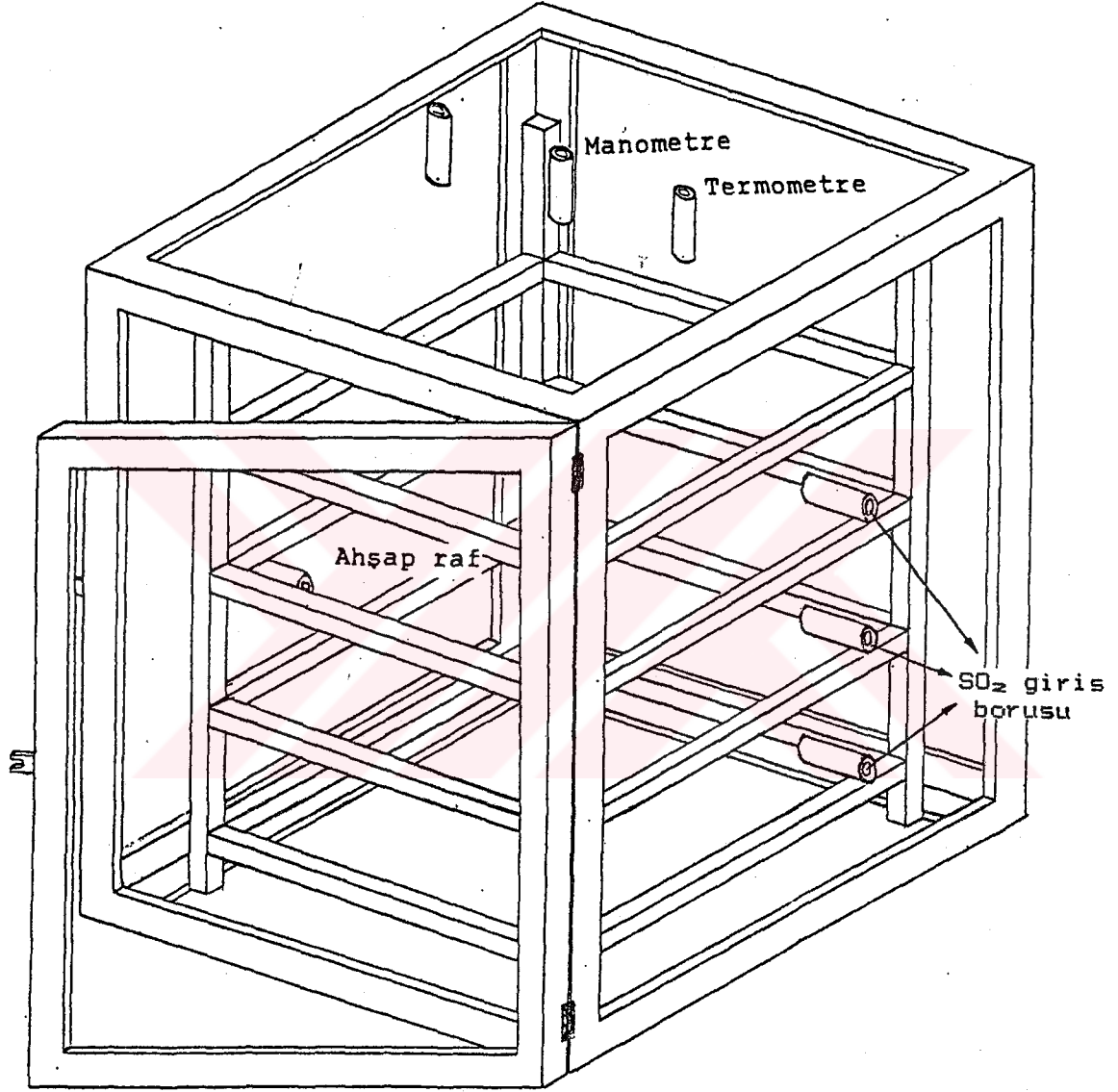
Şekil 3.3' de görülen model tesiste, 6 adet SO₂ gazı giriş borusu, kerevetlerin konulacağı ahşap raf, üst kısmında bir tahliye borusu, bir termometre ve bir manometre bulunmaktadır.

Kerevetlere konulan kayısılar kükürtleme odasına yerleştirildikten sonra, gaz sızdırmayacak şekilde yapılmış olan kapısı sıkıca kapatıldı. Şekil 3.2'de görülen kükürt yakma düzeneğindeki kabın içerisine her kg yaş kayısıya 2500 ppm SO₂ olacak şekilde kükürt konularak alttan bek aleviyle ısıtmaya başlandı. Aynı zamanda hava pompası çalıştırılarak, kükürt yakma kabına sürekli taze hava verildi ve bu sayede kaptaki oluşan SO₂ sürüklenerek kükürtleme odasına verildi.

Kükürtleme işlemi hacihaliloğlu, hasanbey ve çöloğlu türü kayısıların olgunluk derecelerine, kükürdün verilmiş şekline, kayısının kükürtleme odasına verilmiş şekline, kükürt miktarına ve kükürtleme süresine bağlı olarak beş parametreye göre yapıldı ve türlere göre uygun kükürtleme koşulları araştırıldı.



Şekil 3.2: SO₂ Gazı Elde Etme Düzeneği



Şekil 3.3: Model Kayısı Kükürtleme Düzenegi (modern)

3.3.2. Monier Williams yöntemiyle SO₂ tayini

Analizlenecek olan kayısılar, bir kıyma makinasından üç kez geçirildikten sonra şekil 3.4'de görülen distilasyon balonuna 150 ml saf su konularak balondan 15 dakika boyunca dakikada 30 kabarcık olacak şekilde CO₂ geçirildi. Toplama kabına 10 ml % 3 lük H₂O₂ çözeltisi ve distilasyon balonuna ise 5 gr civarında kayısı, 130 ml saf su ve 40 ml % 15 lik HCl konularak bir saat kaynatıldı. Bu kaynatma sonucunda hidrojen peroksit çözeltisinde sülfata yükseltgenen SO₂ 0.05 N NaOH ile titre edildi. Kaynatma boyunca açığa çıkan SO₂ 'i sürüklemek için ise CO₂ gazı kullanıldı. Örneklerdeki SO₂ miktarı 23 nolu eşitlik yardımıyla hesaplandı.

$$\text{SO}_2 \text{ (ppm)} = \frac{N * V * EA}{m \text{ (g)}} * 1000 \quad (23)$$

Eşitlikte;

N Sodyum hidroksitin derişimi (normalite)

V Sodyum hidroksitin hacmi (ml)

EA Kükürt dioksit'in eşdeğer ağırlığı

m Deneyde kullanılan örnek miktarı

3.3.3. H₂O₂ ile kayısındaki aşırı kükürdün giderilmesi

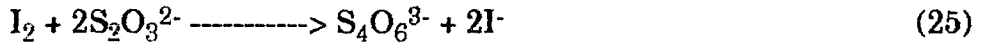
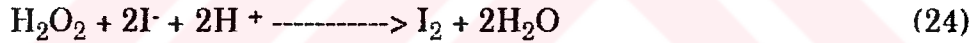
Bu işlem için, oda içinde kükürtlenmiş hacihaliloğlu kayısılarından 1500 g alınarak SO₂ miktarı tayin edildi. Daha sonra bu kayısılar, 14 eşit parçaya ayrıldı (100'er g). Bunlardan ilk 7'si % 0.5 lik, ikinci 7'si ise % 1 lik 100'er ml H₂O₂ ile 2.5, 5, 10, 15, 20, 25 ve 30 dakika muamele edildi.

Kayıslarla hidrojen peroksit çözeltisi birbirinden ayrılarak peroksitte türbidimetrik olarak SO_4^{2-} tayini yapıldı. Kayıslar 3'er defa 100'er ml saf su ile yıkandıktan sonra, kayısıda Monier Williams yöntemiyle SO_2 tayini yapıldı. Yıkama çözeltileri iki kısma ayrıldı, ilk kısmında yıkama çözeltisine geçen H_2O_2 ayarlı tiyosülfatla, ikinci kısmında ise yıkama çözeltisine geçen SO_4^{2-} miktarı türbidimetrik olarak tayin edildi (şema 3.2).

3.3.4. Ayarlı tiyosülfat ile H_2O_2 tayini

Kayısların bünyesinde kalan H_2O_2 üçer defa 100 ml saf su ile yıkanarak uzaklaştırılmaya çalışıldı. Bu şekilde uzaklaştırılan H_2O_2 ; süfürik asit, potasyum iyodür ve amonyum molibdatlı ortamda ayarlı tiyosülfatla titre edildi (şema 3.2).

Ayarlı tiyosülfat ile H_2O_2 tayini 24 nolu tepkimede görüldüğü gibi, H_2O_2 'in yükseltgediği iyot'un ayarlı tiyosülfat ile titre edilmesi ile yapıldı ve örneklerdeki H_2O_2 miktarı 26 nolu eşitlik yardımıyla hesaplandı.



$$H_2O_2 \text{ (ppm)} = \frac{N * V * EA}{m \text{ (g)}} * 1000 \quad (26)$$

Eşitlikte;

- N Ayarlı tiyosülfat çözeltisinin derişimi (normalite)
- V Ayarlı tiyosülfat çözeltisinin hacmi (ml)
- EA Hidrojen peroksit'in eşdeğer ağırlığı
- m Örnek miktarı (g)

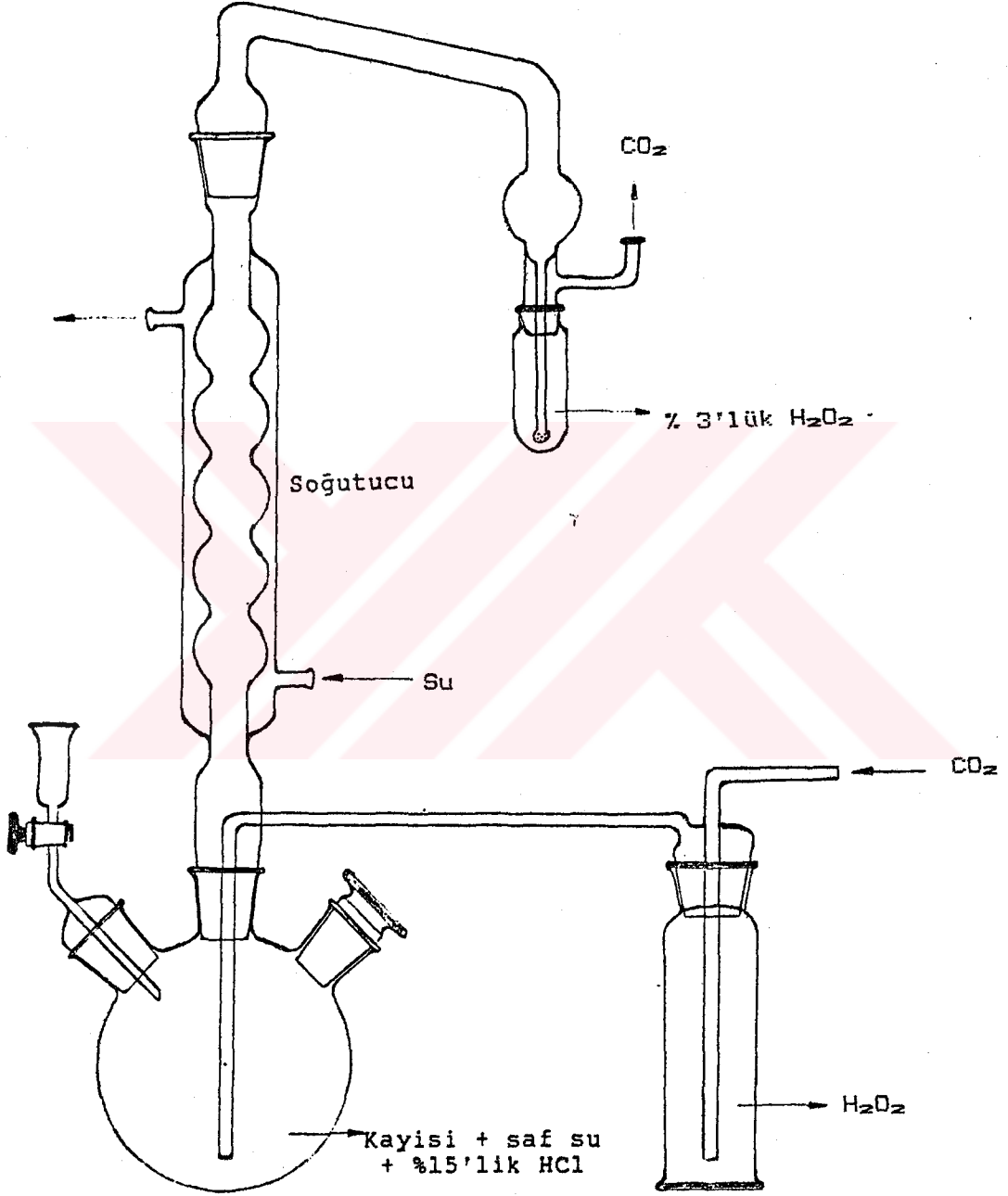
3.3.5. Baryum sülfatla türbidimetrik sülfat tayini

Sülfat içeren örnek çözeltilerinden 50'er ml alınarak 100 ml' lik balonjölere konuldu. Üzerlerine 10 ml elektrolit çözelti ve 20 ml stabilizeleme çözeltisi eklendikten sonra 100 ml'ye tamamlandı. Her bir balonjojeye 0.3 g baryum klorür kristali eklenerek 2 dakika boyunca sürekli olarak çalkalandı ve 5 dakika dinlendirildikten sonra plastik küvetlere konularak, sülfat içermeyen 1 nolu standart çözeltisine karşı 420' nm de geçirgenlikleri okundu (tablo 4.6).

Okunan değerler çalışma grafiğinde yerine konularak örneklerin derişimleri bulundu.

3.3.6. pH metre yardımıyla SO₂ tayini

pH metre, tampon çözeltilerle kalibre edildikten sonra 3.3.2. de anlatıldığı gibi, hidrojen peroksitle sülfata yükseltgenen SO₂, 0.05 N NaOH ile titre edildi. Dönüm noktasını belirlemek amacıyla indikatör yerine pH metre kullanıldı. Bu şekilde indikatörden gelecek titrasyon hataları giderilmeye çalışıldı (tablo4.2).



Şekil 3.4: Monier Williams SO_2 Tayin Düzeneği

4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

4.1. Kayısı Türünün SO₂ Absorpsiyonuna Etkisi

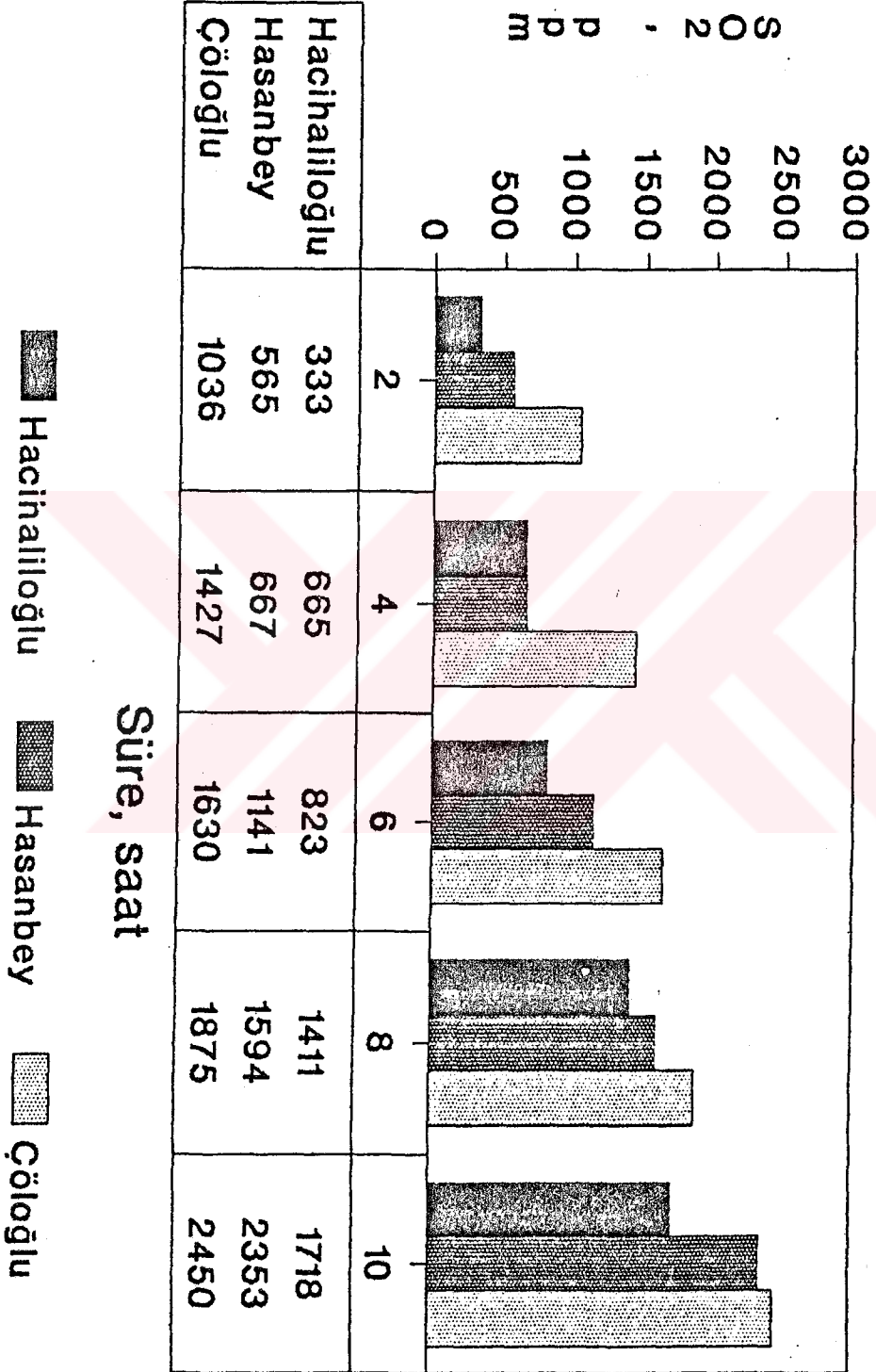
Hasanbey, hacihaliloğlu ve çöloğlu kayısılarından 5'er kg alınarak şekil 3.3 'de görülen düzenekte, SO₂ miktarı maksimum 2500 ppm olacak şekilde değişik sürelerde kükürtlendi ve tablo 4.1 'deki değerler bulundu (şekil 4.1).

Tablo 4.1 : Kayısı Türünün SO₂ absorpsiyonuna Etkisi:

Kayısı Türüne göre absorplanan SO ₂ (ppm)			
Kükürtleme süresi	Hasanbey	Hacihaliloğlu	Çöloğlu
2 saat	565 ± 8	333 ± 5	1036 ± 62
4 saat	667 ± 48	665 ± 5	1427 ± 71
6 saat	1141 ± 54	823 ± 24	1630 ± 94
8 saat	1594 ± 41	1411 ± 19	1875 ± 88
10 saat	2353 ± 14	1718 ± 30	2450 ± 29

Yukarıdaki tabloda ve şekil 4.1'de görüldüğü gibi kükürtleme süresinin artmasıyla kayısının absorplamış olduğu SO₂ miktarı artmaktadır. Aynı koşullarda yapılan kükürtlemede en az kükürdü hacihaliloğlu, en fazla kükürdü ise çöloğlu türü kayısının aldığı görülmektedir.

Şekil 4.1: Kayısı Türünün SO₂ Absorpsiyonuna Etkisi.



4.2. Kayısının Olgunluk Derecesinin SO₂ Absorpsiyonuna Etkisi

Hasanbey türü kayısından ham ve olgun olmak üzere 5'er kg alınarak şekil 3.3 'de görülen model kükürtleme odasında, maksimum SO₂ miktarı 2500 ppm olacak şekilde değişik sürelerde kükürtlendi (şekil 4.2) ve tablo 4.2 'deki değerler bulundu.

Tablo 4.2 : Kayısının olgunluk derecesinin SO₂ absorpsiyonuna etkisi:

Kayısının olgunluk derecesine göre absorplanan SO ₂ miktarı (ppm)		
Kükürtleme süresi	Ham	Hasanbey Olgun
2 saat	731 ± 20	565 ± 8
4 saat	822 ± 9	667 ± 48
6 saat	1373 ± 11	1141 ± 54
8 saat	1722 ± 38	1594 ± 41
10 saat	2486 ± 43	2353 ± 14

Yukarıdaki tabloda ve şekil 4.2'de görüldüğü gibi aynı koşullarda kükürtlenen hasanbey türü kayılarından, ham olarak kükürtlenenler olgunlara göre daha fazla SO₂ absorplamaktadırlar. Bunun sebebinin, henüz tam olarak olgunlaşmamış olan kayılarda solunumun daha hızlı olmasından kaynaklandığı zannedilmektedir.



(Hasanbey Türü)

Şekil 4.2: Kayısının Olgunluk Derecesinin SO₂ Absorpsiyonuna Etkisi

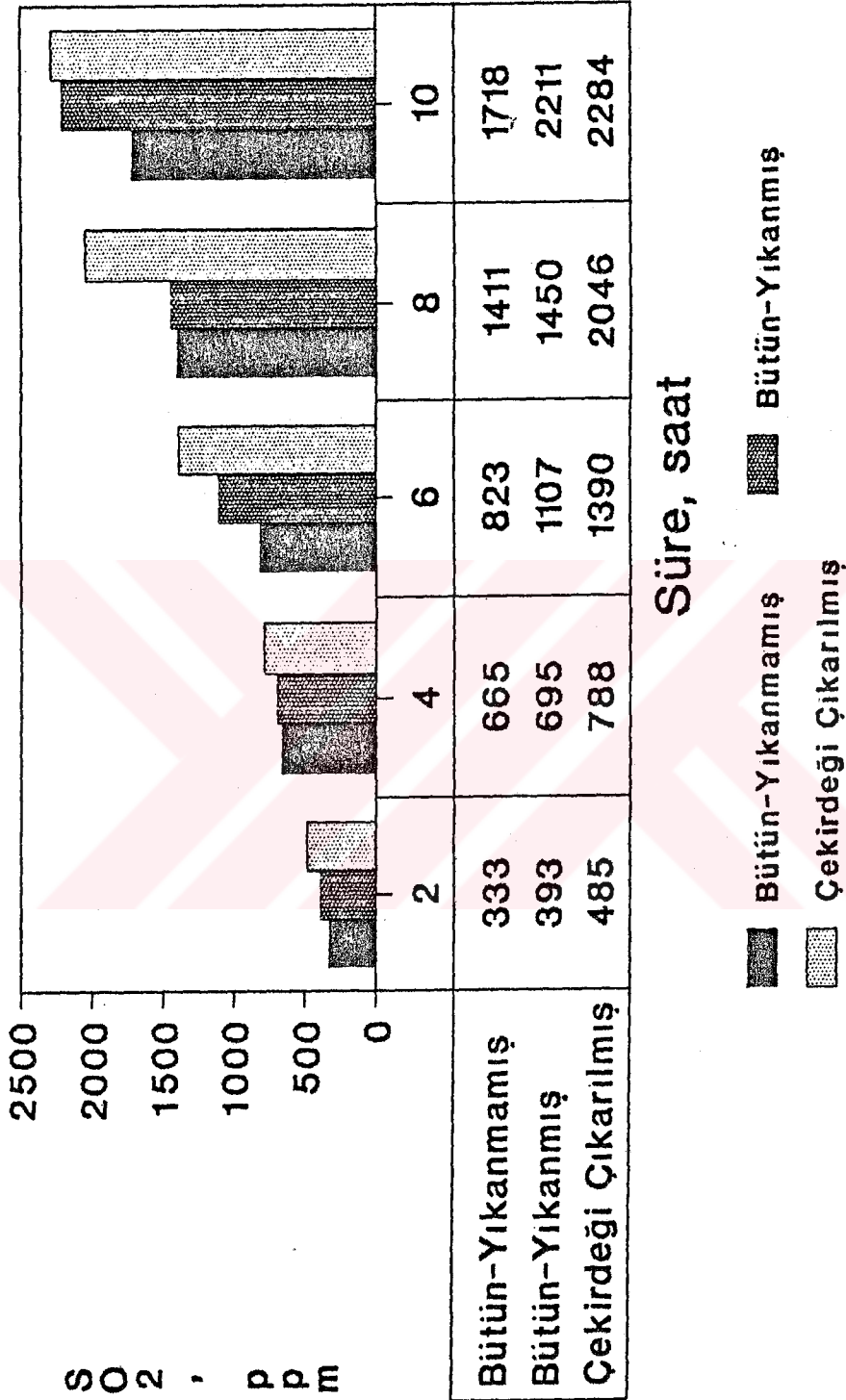
4.3. Kayısının Kükürtleme Odasına Veriliş Şeklinin SO₂ Absorpsiyonuna Etkisi

Olgun hacihaliloğlu türü kayısılarından 15 kg alınarak üçe bölündü. Bunlardan ilk 5 kg'lık bölümü bütün-yıkanmamış, ikinci 5 kg'lık bölümü bütün-yıkanmış ve üçüncü 5 kg'lık bölümü ise çekirdeği çıkarılarak, SO₂ düzeyi maksimum 2500 ppm olacak şekilde, şekil 3.3 'de görülen model kükürtleme odasında değişik sürelerde kükürtlendi (şekil 4.3) ve tablo 4.3 'deki değerler bulundu.

Tablo 4.3: Kayısının kükürtleme odasına veriliş şeklinin SO₂ absorpsiyonuna etkisi:

Kayısının kükürtleme odasına veriliş şekline göre absorplanan SO ₂ miktarı (ppm)			
(Hacihaliloğlu)			
Kükürtleme süresi	Bütün-Yıkanmamış	Bütün-Yıkanmış	Çekirdeği çıkarılmış
2 saat	333 ± 5	393 ± 65	485 ± 49
4 saat	665 ± 5	695 ± 12	788 ± 36
6 saat	823 ± 24	1107 ± 7	1390 ± 42
8 saat	1411 ± 19	1450 ± 1	2046 ± 53
10 saat	1718 ± 30	2211 ± 38	2284 ± 28

Yukarıdaki tabloda ve şekil 4.3'de görüldüğü gibi, çekirdeği çıkarılmış olan kayısılar yıkanmış ve yıkanmamış olarak kükürtlönelere nazaran daha fazla SO₂ absorplamaktadır. Bunun nedeni, kayısının yarılmasından dolayı SO₂ nin temas ettiği yüzeyin artmasıdır. Yıkanarak kükürtlönelen kayısıların yıkanmayanlara göre daha fazla SO₂ absorplamalarının nedeni ise kayısı yüzeyinin temizlenmesinden dolayı gözeneklerin açılması ve solunumun hızlanmasından kaynaklanmaktadır.



Şekil 4.3: Kayısının Kükürtleme Odasına Veriliş Şeklinin SO₂ Absorpsiyonuna Etkisi

4.4. Kükürdün Veriliş Şeklinin SO₂ Absorpsiyonuna Etkisi

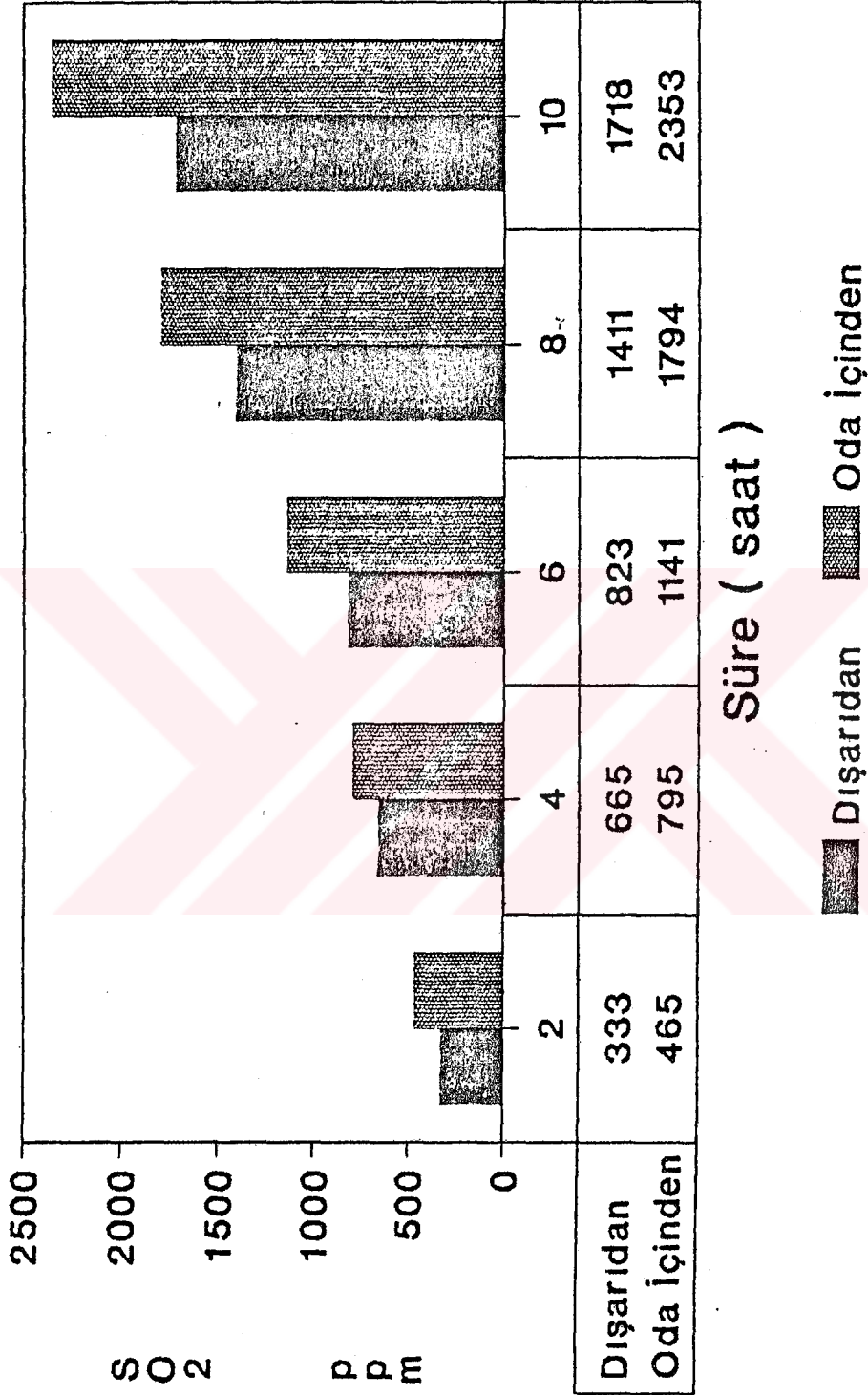
Olgun hacihaliloğlu türü kayısılarından 10 kg alınarak ikiye ayrıldı. İlk 5 kg'lık kısım şekil 3.1 'de görülen kükürdü oda içinde yakmaya göre dizayn edilmiş, model kükürtleme odasında, ikinci 5 kg'lık kısmı ise şekil 3.3 'de görülen dışarıdan SO₂ vermeye göre dizayn edilmiş olan model kükürtleme düzeneklerinde, maksimum kükürt miktarı 2500 ppm olacak şekilde, değişik sürelerde kükürtlendi (şekil 4.4) ve tablo 4.4'deki sonuçlar bulundu.

Tablo 4.4 : Kükürdün Veriliş Şeklinin SO₂ Absorpsiyonuna Etkisi:

Kükürdün veriliş şekline göre kayısının absorpladığı SO ₂ miktarı (ppm)		
Kükürtleme süresi	(Hacihaliloğlu)	
	Dışarıdan	Oda İçinden
2 saat	333 ± 5	465 ± 8
4 saat	665 ± 5	795 ± 12
6 saat	823 ± 24	1141 ± 25
8 saat	1411 ± 19	1794 ± 18
10 saat	1718 ± 30	2353 ± 35

Yukarıdaki tabloda görüldüğü gibi, kükürt oda içerisinde yakıldığı zaman, dışarıdan SO₂ vermeye göre daha fazla SO₂ absorpladığı görülmektedir.

Kayısındaki kükürdün aşırısı sorun olduğundan, kükürdün dışarıda yakılarak oda içerisine gönderilmesinin daha sağlıklı olacağı aşikardır.



(Hacihaliloğlu Türü)

Şekil 4.4: Kükürdün Veriliş Şeklinin SO₂ Absorpsiyonuna Etkisi

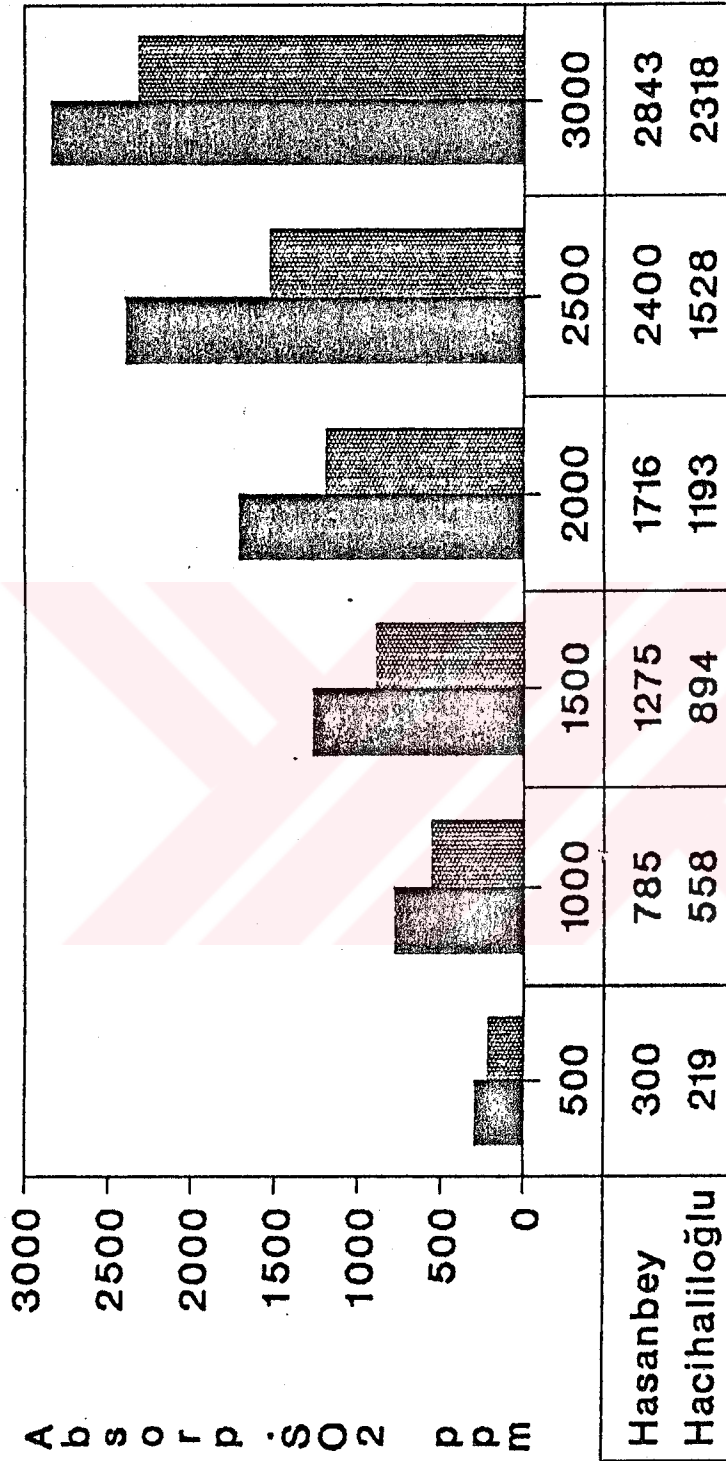
4.5. Kükürt Miktarının SO₂ Absorpsiyonuna Etkisi

Olgun hasanbey ve çöloğlu türü kayisularından 5'er kg alınarak, maksimum kükürt miktarı 3000 ppm olacak şekilde, şekil 3.3'deki model kükürtleme düzeneğinde 8 saat boyunca kükürtlendi (şekil 4.5) ve tablo 4.5 'deki sonuçlar bulundu.

Tablo 4.5 : Kükürt miktarının SO₂ absorpsiyonuna etkisi

Absorplanan SO ₂ miktarı (ppm)			
Kükürtleme süresi	Verilen SO ₂ miktarı, ppm	Hasanbey	Hacihaliloğlu
8 saat	500	300 ± 7	219 ± 11
8 saat	1000	785 ± 13	558 ± 18
8 saat	1500	1275 ± 25	894 ± 15
8 saat	2000	1716 ± 14	1193 ± 40
8 saat	2500	2400 ± 28	1528 ± 22
8 saat	3000	2843 ± 36	2318 ± 20

Yukarıdaki tabloda ve şekil 4.5' de görüldüğü gibi aynı kükürtleme süresinde, verilen kükürt miktarının artırılmasıyla absorplanan SO₂ miktarı da artmaktadır.



Verilen kükürt mik. ppm

Hasanbey Hacıhaliloğlu

(Kükürtleme süresi: 8 Saat)

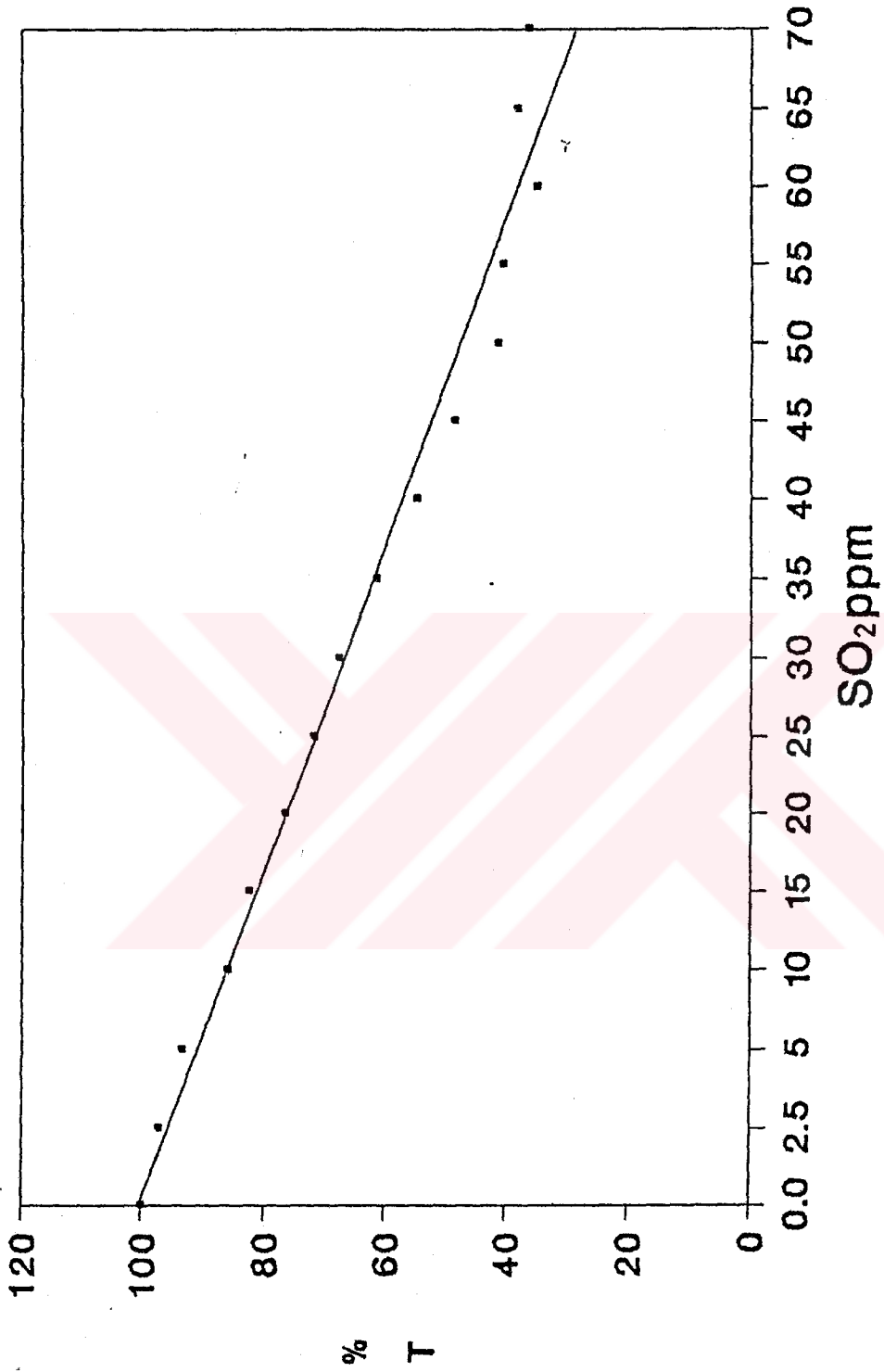
Şekil 4.5: Kükürt Miktarının SO₂ Absorpsiyonuna Etkisi

4.6. Standart çözeltilerle yapılan ölçümler

Hazırlanan standart çözeltiler 2 dakika boyunca sürekli çalkalandı ve 5 dakika dinlendirildikten sonra UV-VIS spektrofotometresinde 420 nm'de, sülfat içermeyen 1 nolu standart çözeltiliye karşı geçirgenlikleri okundu (Tablo 4.6) ve kalibrasyon grafiği çizildi (şekil 4.6).

Tablo 4.6: Standart Çözeltilerin Geçirgenlik Değerleri

Standartlar (ppm SO ₄ ²⁻)	% Geçirgenlik (% T)
0.0	100.0
2.5	97.2
5.0	93.4
10.0	86.0
15.0	82.5
20.0	76.7
25.0	72.0
30.0	67.8
35.0	61.6
40.0	55.0
45.0	48.7
50.0	41.5
55.0	40.7
60.0	35.0
65.0	38.2
70.0	36.4



Şekil 4.6: Standart Çözeltilere Ait Kalibrasyon Grafiği

4.7. Monier Williams yöntemiyle açığa çıkarılan kükürt dioksit'in bromfenol blue, pH metre ve türbidimetrik olarak tayinlerinin karşılaştırılması

Beş farklı kayısı örneğinden 100'er g alınarak Monier Williams yöntemiyle açığa çıkarılarak SO_4^{2-} 'a yükseltgenen SO_2 , üç farklı yöntemle tayin edildi (tablo 4.7 ve şekil 4.7).

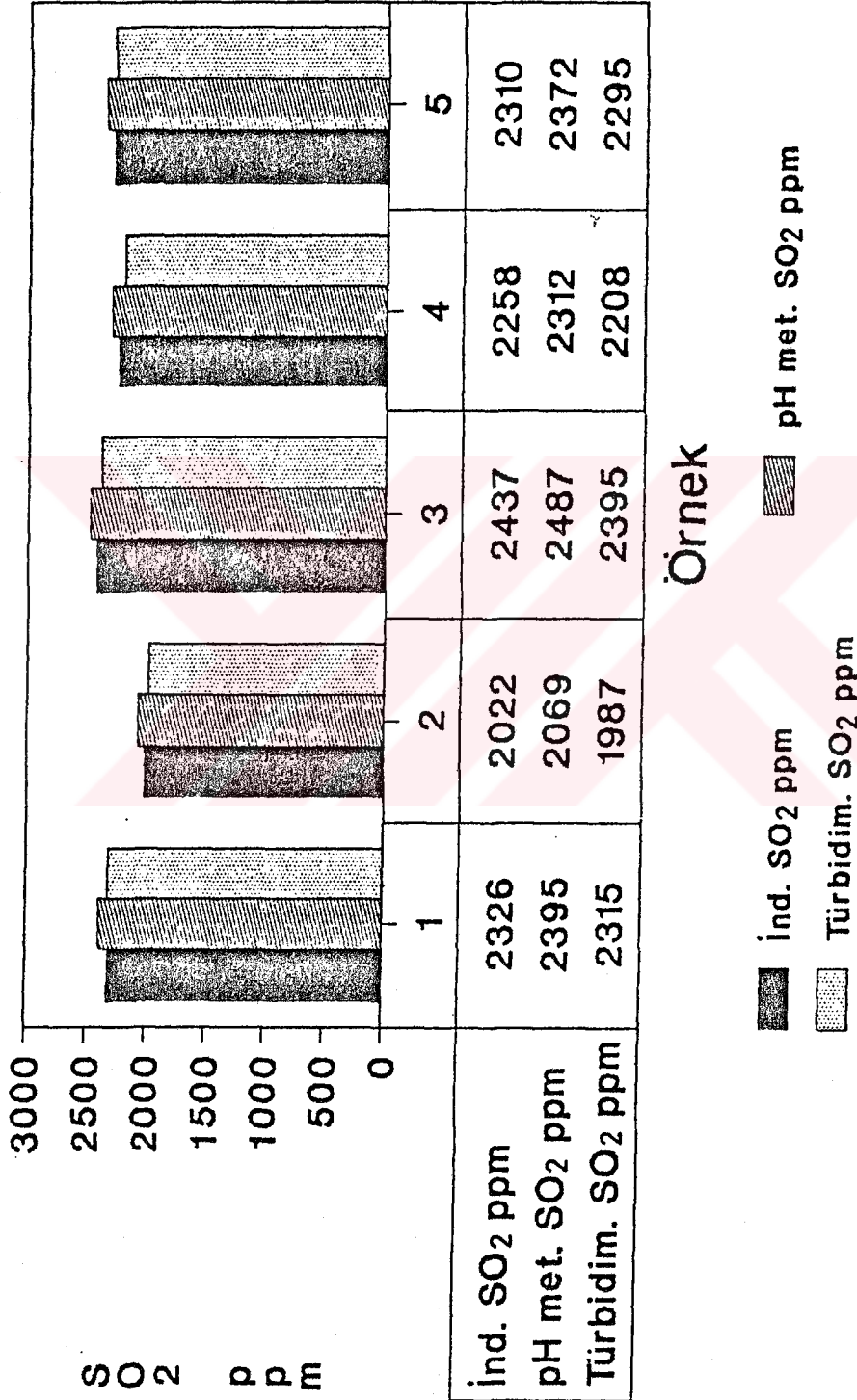
Tablo 4.7: Monier Williams yöntemiyle, pH metreyle ve türbidimetrik olarak yapılan SO_2 tayinlerinden elde edilen sonuçların karşılaştırılması:

Örnek No	İndikatörle yapılan SO_2 tayini (ppm)	pH metreyle yapılan SO_2 tayini (ppm)	Türbidimetrik olarak yapılan SO_2 tayini (ppm)
1	2326 ± 17	2395 ± 5	2315 ± 2
2	2022 ± 15	2069 ± 7	1987 ± 1
3	2437 ± 22	2487 ± 9	2395 ± 1
4	2258 ± 23	2312 ± 8	2208 ± 3
5	2310 ± 14	2372 ± 7	2295 ± 2

Tablo 4.7 'de de görüldüğü gibi indikatörle yapılan tayinler, pH metre ile yapılan tayinlerden daha düşük çıkmaktadır. Bu, bromfenol blue'nun dönüm noktasından kaynaklanmaktadır. Bromfenol blue pH 3.0-4.6 arasında renk değiştirmektedir.

pH metreyle yapılan tayinlerde ise tam eşdeğerlik noktasında (pH 7) titrasyona son verildiğinden sonuçlar indikatörle yapılan tayinlere göre biraz yüksek çıkmaktadır.

Türbidimetrik olarak yapılan tayinlerde ise, sonuçlar hem indikatörle, hem de pH metreyle yapılan tayinlerden daha düşük çıkmaktadır. Bunun sebebi ise, bu yöntemde sadece ortamdaki sülfat iyonları tayin edilirken, diğer yöntemlerde ortamın asitliği tayin edilmektedir.



Örnek

Şekil 4.7: Monier Williams Yöntemiyle, pH Metreyile ve Türbidimetrik olarak Yapılan SO₂ Tayinlerinden Elde Edilen Sonuçlar

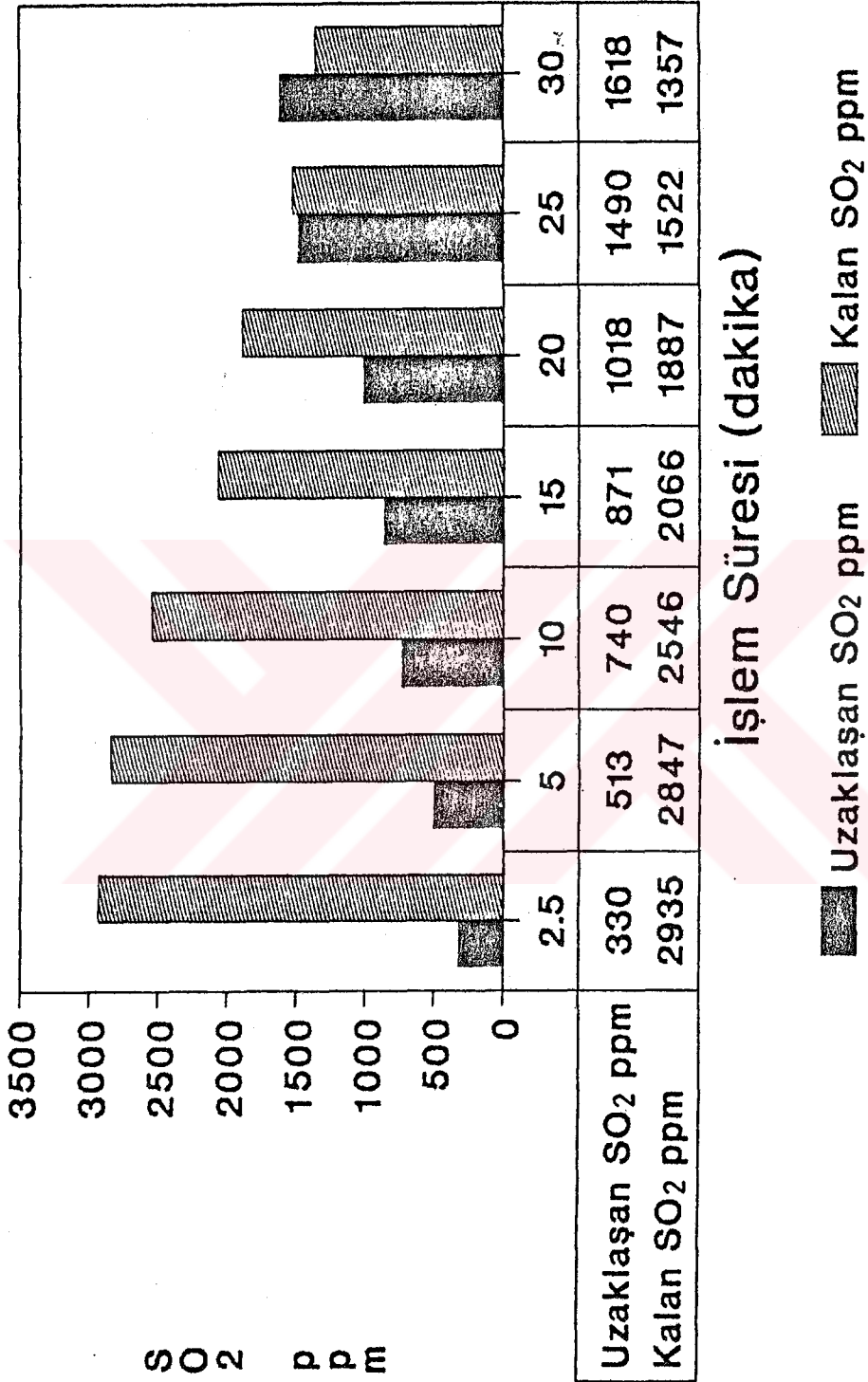
4.8. H₂O₂ Konsantrasyonunu ve İşlem Süresinin Kayısındaki Aşırı Kükürt Miktarının Giderilmesine Etkisinin İncelenmesi

Bu deneylerde, bölüm 3.3.3'te anlatıldığı gibi işlem gören kayıslardan uzaklaşan SO₂, kayısıda kalan SO₂, kayısının bünyesinde SO₄²⁻ halinde kalan SO₂ miktarları ve H₂O₂'in durumu incelenmiş ve sonuçlar aşağıdaki tablo ve şekillerde gösterilmiştir.

Tablo 4.8: 3788 ppm SO₂ içeren kayısının % 0.5 lik H₂O₂ ile muamelesinden sonra kayısıda kalan ve uzaklaşan SO₂ miktarı

H ₂ O ₂ ile muamele süresi (dakika)	H ₂ O ₂ ile uzaklaşan SO ₂ miktarı (ppm)	Kayısıda kalan SO ₂ miktarı (ppm)
2.5	330	2935
5	513	2847
10	740	2546
15	871	2066
20	1018	1887
25	1490	1522
30	1618	1357

Tablo 4.8 ve şekil 4.8' de görüldüğü gibi H₂O₂ derişiminin sabit tutulup işlem süresinin uzatılmasıyla kayıslardan uzaklaşan SO₂ miktarı artmaktadır.



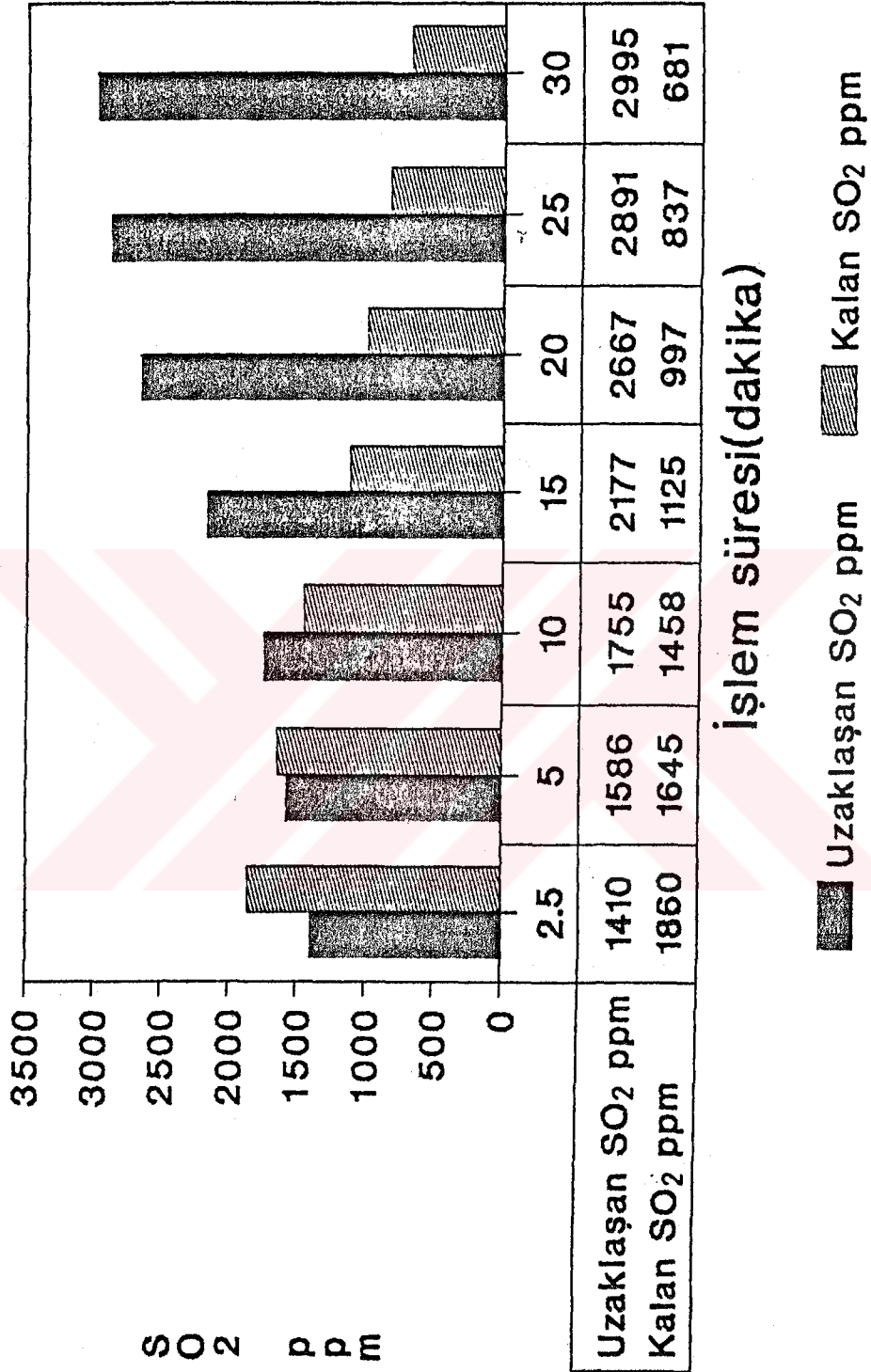
İşlem Süresi (dakika)

Uzaklaşan SO₂ ppm Kalan SO₂ ppm

Şekil 4.8: Kayıların % 0.5'lik H₂O₂ İle Muamelesinden Sonra Kayıda Kalan ve Uzaklaşan SO₂ Miktarları

Tablo 4.9: 3788 ppm SO₂ içeren kayısının % 1 lik H₂O₂ ile muamelesinden sonra kayısında kalan ve uzaklaşan SO₂ miktarı

H ₂ O ₂ ile muamele süresi (dakika)	H ₂ O ₂ ile uzaklaşan SO ₂ miktarı (ppm)	Kayısında kalan SO ₂ miktarı (ppm)
2.5	1410	1860
5	1586	1645
10	1755	1458
15	2177	1125
20	2667	997
25	2891	837
30	2995	681

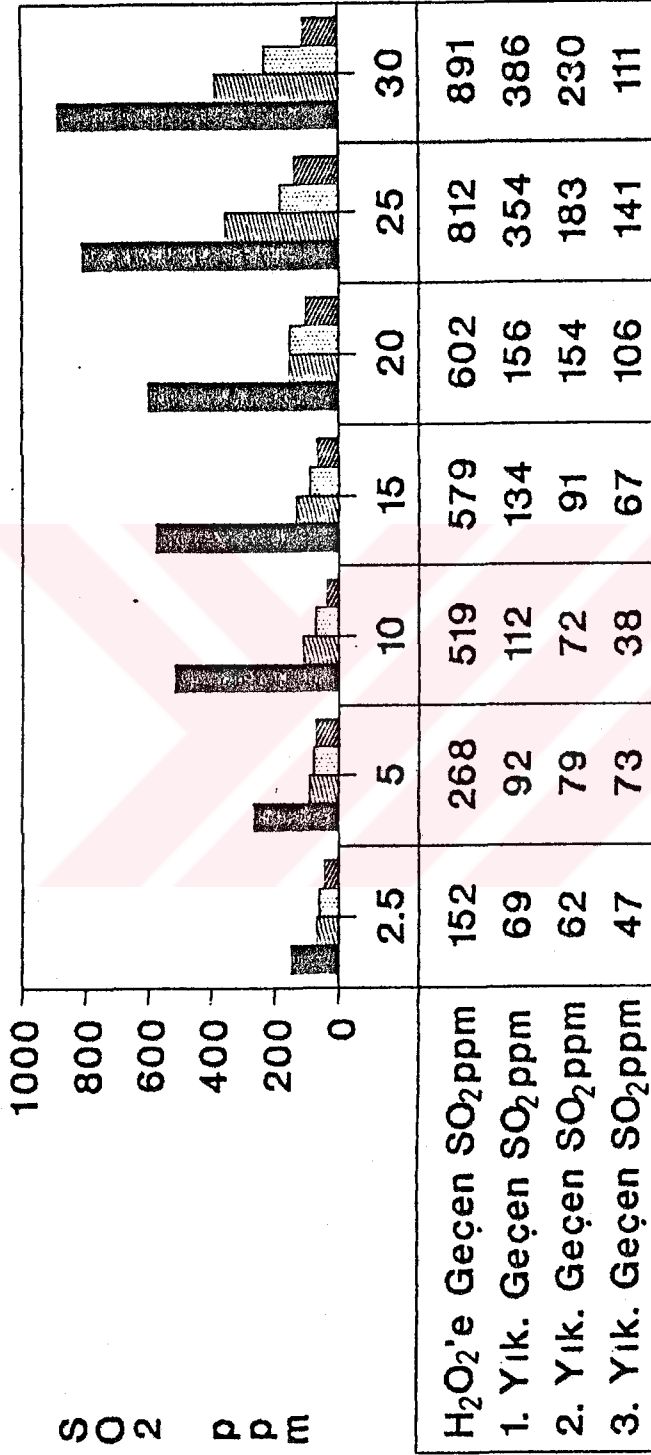


Şekil 4.9: Kayısların % 1'lik H₂O₂ ile Muamelesinden Sonra Kayısta Kalan ve Uzaklaşan SO₂ Miktarları

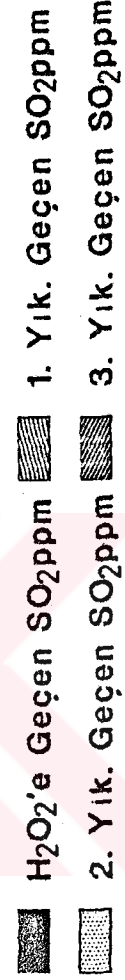
Tablo 4.10: 3788 ppm SO₂ içeren kayısının % 0.5 lik H₂O₂ ile muamelesinden sonra SO₂'in durumu

H ₂ O ₂ ile muamele süresi	H ₂ O ₂ e geçen SO ₂ miktarı (ppm)	1.yık. geçen SO ₂ miktarı (ppm)	2.yık. geçen SO ₂ miktarı (ppm)	3.yık. geçen SO ₂ miktarı (ppm)
2.5 dak.	152	69	62	47
5 "	268	92	79	73
10 "	519	112	72	38
15 "	579	134	91	67
20 "	602	156	154	106
25 "	812	354	183	141
30 "	891	386	230	111

Tablo 4.10 - 4.11 ve şekil 4.10 - 4.11'de görüldüğü gibi kayısların H₂O₂ ile etkileştirilme süresinin artırılmasıyla H₂O₂ çözeltilisine ve yıkama çözeltilerine SO₄²⁻ halinde geçen SO₂ miktarları artmaktadır. En fazla SO₂ ,H₂O₂ çözeltilisine geçmekte, en az 3. yıkama çözeltilisine geçmektedir. Bu da SO₂'in aşırısının büyük ölçüde uzaklaştığını göstermektedir.



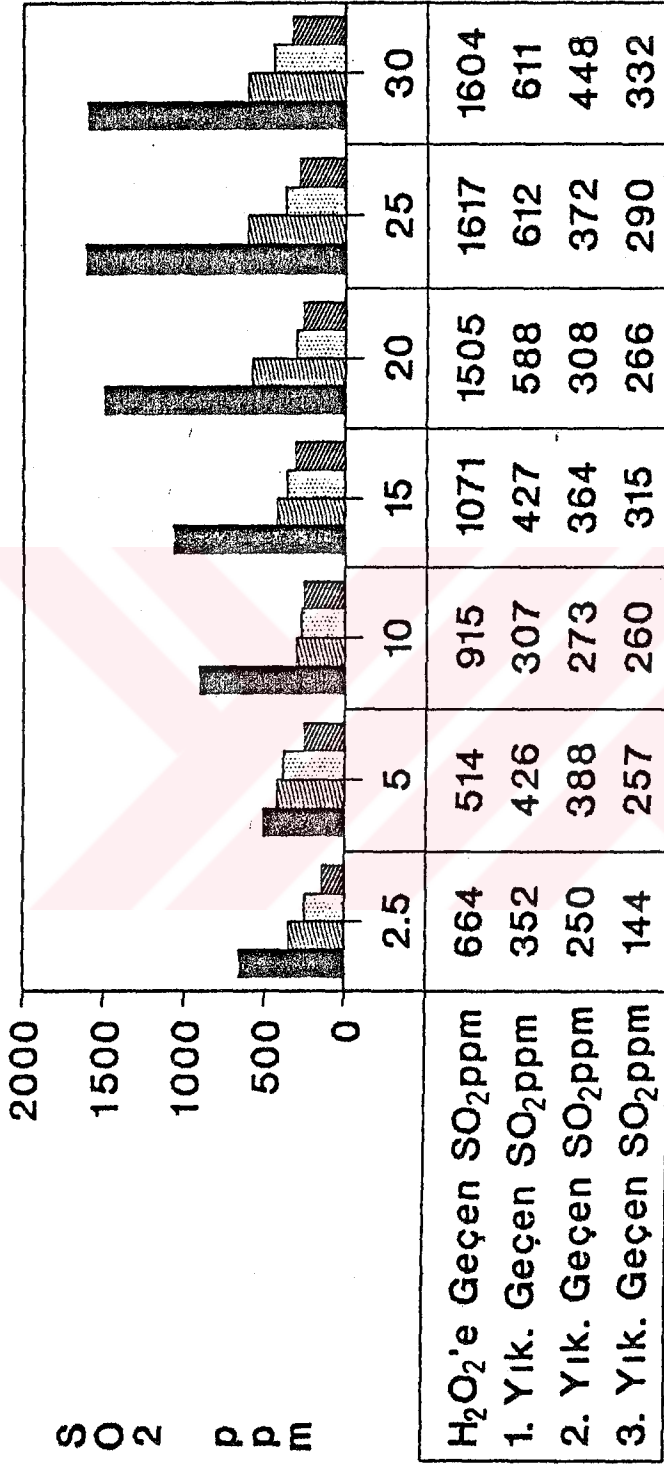
İşlem süresi (dakika)



Şekil 4.10: Kayısların % 0.5'lik H₂O₂ İle Muamelesinden Sonra SO₂'in Durumu

Tablo 4.11: 3788 ppm SO₂ içeren kayısının % 1 lik H₂O₂ ile muaelesinden sonra SO₂ in durumu

H ₂ O ₂ ile muamele süresi	H ₂ O ₂ e geçen SO ₂ miktarı (ppm)	1.yık. geçen SO ₂ miktarı (ppm)	2.yık. geçen SO ₂ miktarı (ppm)	3.yık. geçen SO ₂ miktarı (ppm)
2.5 dak.	664	352	250	144
5 "	514	426	388	257
10 "	915	307	273	260
15 "	1071	427	364	315
20 "	1505	588	308	266
25 "	1617	612	372	290
30 "	1604	611	448	332



İşlem süresi (dakika)

 H₂O₂'e Geçen SO₂ppm
  1. Yık. Geçen SO₂ppm
 2. Yık. Geçen SO₂ppm
  3. Yık. Geçen SO₂ppm

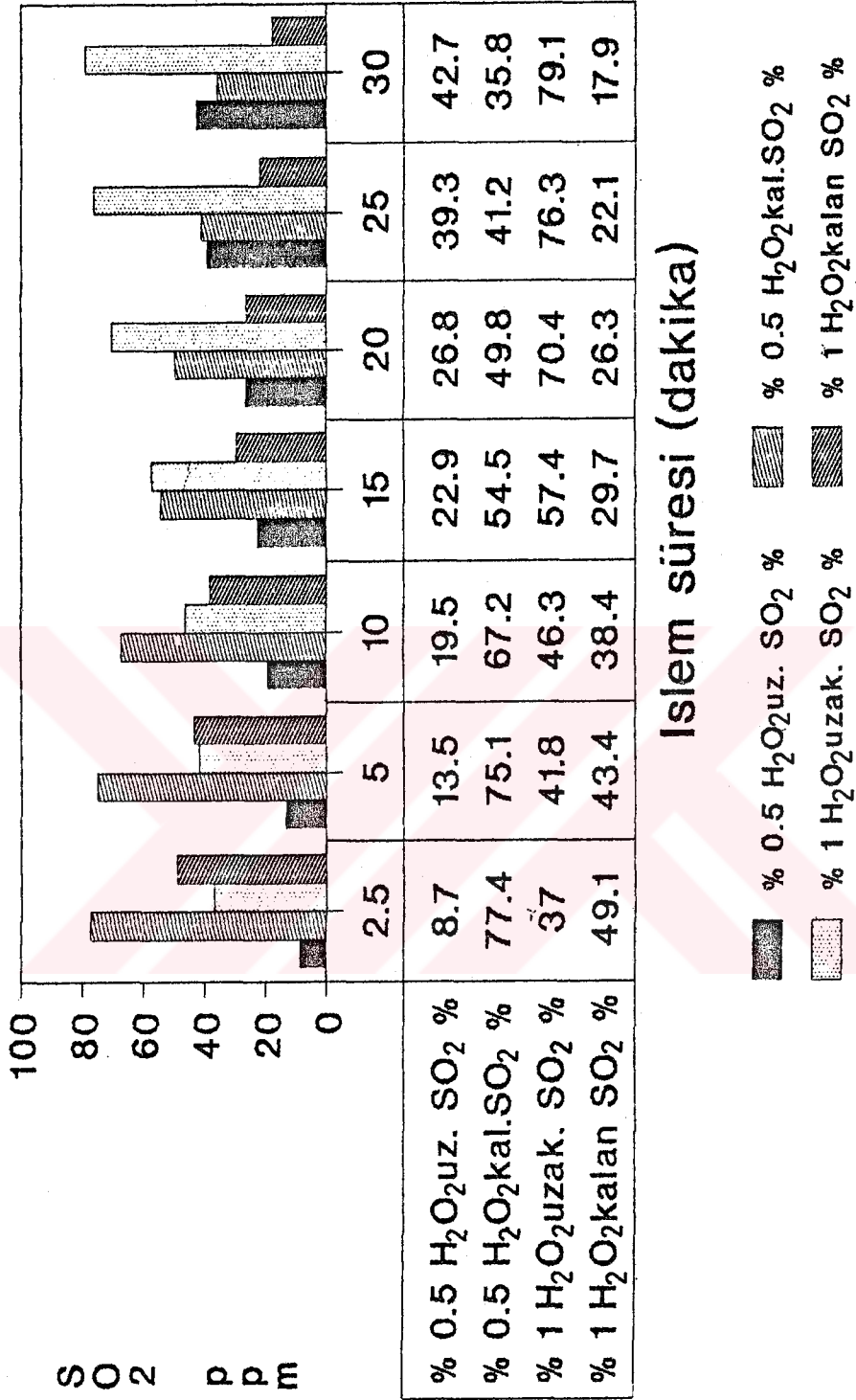
Şekil 4.11: Kayıların % 1'lik H₂O₂ İle Muamelesinden Sonra SO₂'in Durumu

Tablo 4.12: 3788 ppm SO₂ içeren kayısının %0.5'lik ve % 1'lik H₂O₂ ile değişik sürelerde muamelesinden sonra uzaklaşan ve kayısında kalan SO₂ miktarı

H ₂ O ₂ ile muamele süresi (dakika)	% 0.5'lik H ₂ O ₂ ile muameleden sonra		% 1'lik H ₂ O ₂ ile muameleden sonra	
	Uzaklaşan SO ₂ (%)	Kalan SO ₂ (%)	Uzaklaşan SO ₂ (%)	Kalan SO ₂ (%)
2.5	8.7	77.4	37.0	49.1
5	13.5	75.1	41.8	43.4
10	19.5	67.2	46.3	38.4
15	22.9	54.5	57.4	29.7
20	26.8	49.8	70.4	26.3
25	39.3	41.2	76.3	22.1
30	42.7	35.8	79.1	17.9

Tablo 4.12 ve şekil 4.12'de görüldüğü gibi kayısların H₂O₂ ile muamele süresinin ve H₂O₂ derişiminin artmasıyla uzaklaşan SO₂ miktarı da artmaktadır.

%1'lik H₂O₂ ile 30 dakika muamele edilen kayıslardaki aşırı SO₂'in % 79.1'nin uzaklaştığı görülmektedir. Ancak, %1'lik H₂O₂ ile 10 dakikadan fazla muamele edilen kayısların fiziksel görünümü bozulmakta ve albenisini yitirmektedir. 10. dakikada ise SO₂'in %46.3'ünün uzaklaştığı görülmektedir.



Şekil 4.12: Kayısların % 0.5'lik ve % 1'lik H₂O₂ İle Değişik Sürelerde Muamelesinden Sonra Uzaklaşan ve Kayısında Kalan SO₂ Miktarları

Tablo 4.13: Kayıların % 1'lik H₂O₂ ile 10 dakika muamelesinden sonra H₂O₂'in durumu

	% H ₂ O ₂
Kullanılan H ₂ O ₂	100
Artakalan H ₂ O ₂	93.6
1. Yıkama çöz. geçen H ₂ O ₂	3.7
2. Yıkama çöz. geçen H ₂ O ₂	0.3
3. Yıkama çöz. geçen H ₂ O ₂	0.1
Kayıda kalan H ₂ O ₂	1.2

Yukarıdaki tabloda , kullanılan % 1'lik H₂O₂ çözeltisinin derişimi 100 birim alınmış ve işlem süresi sonunda, yıkama çözeltilerine geçen ve kayıda kalan peroksit miktarları gösterilmektedir.

H₂O₂ çözeltisinin % 93.6 'sı tepkimeye girmemiş, % 3.7'si 1. yıkama çözeltisine geçmiş, % 0.3'ü ikinci ve % 0.1'i ise 3. yıkama çözeltilerine geçmiştir. % 1.2'lik kısmı ise üç kez yıkamaya rağmen uzaklaştırılmamış kayısının bünyesinde kalmıştır.

KAYNAKLAR:

Adams, C.F.; Richardson, M.: Nutritive value of foods. US department of agriculture. Home end garden bulletin No:72.

Artık, N.: Kayısı ve şeftali palper posasının bileşimi ve gıda katkısı olarak değerlendirme olanağı. Doktora tezi (1983).

Bilici, M.; Uslu, S.; ve ark.: Malatya yöresi kayısı bahçelerinde bitki besin maddelerinin belirlenmesi üzerine araştırmalar. (Malatya Meyvecilik Araştırma Enstitüsü Sonuç Raporu, 1990).

Cemeroğlu, B.; Acar, J.: Meyve ve sebze işleme teknolojisi. (Dıda Teknolojisi Derneği. 1986, Yayın No:6.)

Charalambous, C.: Liquid chromatographic analysis of food and beverages. 1, 179-209 (Academic Press New York).

Çamlıbel, M.L.: Kuru kayısı ihracatında darboğazlar ve çözüm önerileri. Malatya Kayısı Fuarı 3. Kayısı ve Kayısı Sorunları Paneli (Tebliğler). Malatya (1993).

Demir, M.: Analitik ve sınai kimya laboratuvarı. M.E.B. Yayınları. (1984) S:28-30.

Ekşi, A.: Gıda muhafazası için kimyasal madde uygulamaları. Gıda sanayii. (1988)5. 25-31 .

Ewgin, G.W.: Instrumental methods of chemical analysis. (1969) P: 152-156.

Gündüz, T.: İnrümental analiz. Ankara Üniversitesi Fen fak yayınları (1988) No: 147 .

Gülcan, R.: Kayısı yetiştiriciliğinde karşılaşılan sorunlar ve çözüm yolları. Malatya kayısı fuarı 3. kayısı ve kayısı sorunları paneli. Tebliğler.(1993).

Gülşen, Y.; Kunter, B.: Kayısıda ilbahar geç donları ve koruma yöntemleri. Malatya kayısı fuarı 3. kayısı ve kayısı sorunları paneli. Tebliğler. (1993).

Hışıl, Y.; Börekçiöğlü, N.: Gıdalarda Millard esmerleşme reaksiyonlarının önemi ve önlenmesi. Ege Üniv. Mühendislik fak. dergisi. (1986) Seri:B Gıda Müh. 4, 2 .

İkizler, A.: Organik kimyaya giriş. Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen fak. yayınları. (1985) No:4 S:132-234. .

Jungreis, E. W.; Anavi, Z.: Determinaton of sülfite ion (or sülfür dioxide) by AAS. Anal. Chem. Acta (1969) 45: 190 .

Karakaplan, M.: Doğal ve yapay kurutma ile kükürtleme işlemleri sırasında kayısının organik içeriğindeki değişimlerin araştırılması. Yüksek lisans tezi. (Malatya 1988).

Kaşla, N.; Kışın yapraklarını döken bazı meyve türlerinde çiçek ve yaprak tomurcuklarının yaz, kış ve ilkbahar dinlenmeleri üzerine araştırmalar. T.C. Tarım Bakanlığı, teknik kitaplar. (1967) D-416 .

Keleş, F. Kükürt dioksit ve gıdalarda kullanılması. Gıda, (1989) 14 (3) 159-164.

Keskin, H.: Gıda kimyası. İstanbul üniversitesi yayınları (1980).

Kim, J. Et al.: Determinaton of sulfur dioksit in grapes: Comparison of the Monier-Williams method and two ion exclusion chromatographic methods. Anal. Chem.(1990) 73; 6, .

Küçükbay, Z. F.:Sularda bazı anyon düzeylerinin iyon seçici elektrotlar ve iyon kromatografisi ile tayinleri. (1990, Yüksek lisans tezi).

Mc Weeny, D.J. and et al. The chemistry of non-enzymic browning in foods and its control by sulphites. J. Sci. Fd. Agric. (1974) 25: 735-746 .

Meyer, L.H.: Food chemistry. The AVI publishing company.

Pala, M.: Değişik soğuk tekniği yöntemleriyle kayısının muhafazası ve kalite değişimlerinin belirlenmesi. TÜBİTAK. (1988) No: 118.

Perrin, D.D.; Dempsey, B.J.: Buffers for pH and metal ion control. Chapman and Hall ltd (1973).

Robinson, J. W.: Undergraduate instrumental analysis. P:240- 241. (New York, 1982).

Shallenberger, R.S. ; Birch, G.G.: Sugar chemistry and biochemistry. 1, 899-921 (Academic Press New York).

Sullivan, D.M.; Smith, R.L.: Determination of sulfite in foods by ion chromatography. Food technology. (1985) 39 (1): 45-48, 53.

Şenlet, S. Gıda kalite kontrolünde uygulanan başlıca kromatografik yöntemler. Türk Hij. Den. Biyol derg. (1987) 45 (2)

Taylor, S. L.; Higley, N. A.; and et al.: Sulfites in foods: Uses, analytical methods, residues, fate, exposure assessment, metabolism, toxicity and hypersensitivity. Adv. Food Res. (1986) 30. 1-76

Topçuoğlu, Ş. F.: Şlempe ortamında üretilen funguslardan elde edilen absistik asit (ABA)'in kayıslarda çiçek açılmasının geciktirilmesinde kullanılması üzerine görüşler. Malatya kayısı fuarı 3. kayısı ve kayısı sorunları paneli. Tebliğler. (1993).

T.S.E. UDK. 634.21 TS 485/Temmuz 1992 Sayfa 7-8

Yavuz, A.: Malatya kayısı fuarı 3. kayısı ve kayısı sorunları paneli. (Tebliğler s.65, 1993).

Yücecan, S.: Kayısının beslenme açısından önemi. Malatya kayısı fuarı 3. kayısı ve kayısı sorunları paneli. Tebliğler. (1993).