

**EGE ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
(DOKTORA TEZİ)**

**134622**

**ALTINTOP SEGMENTİ KONSERVELERİNDE İÇ  
KOROZYON SONUCU KALAY VE DEMİR  
KONTAMİNASYONUNUN  
NEDENLERİ VE ÖNLENMESİ**

**A. Zeki HEPÇİMEN**

**Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı**

**Bilim Dalı Kodu: 614.02.00**

**Sunuş Tarihi: Mayıs, 2003**

**Tez Danışmanı: Prof. Dr. Ünal YURDAGEL**

**134622**

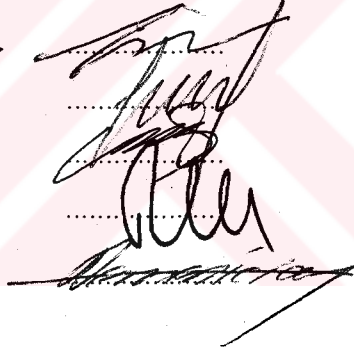
**Bornova, İZMİR T.C. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU  
DOKÜMANTASYON MERKEZİ**

A.Zeki HEPCİMEN tarafından DOKTORA TEZİ olarak sunulan “Altıntop Segmenti Konservelerinde İç Korozyon Sonucu Kalay ve Demir Kontaminasyonunun Nedenleri ve Önlenmesi” başlıklı bu çalışma E.Ü. Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliği ile E.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Eğitim ve Öğretim Yönergesi'nin ilgili hükümleri uyarınca tarafımızdan değerlendirilerek savunmaya değer bulunmuş ve 27/05/2003 tarihinde yapılan tez savunma sınavında aday oybirliği/oyçokluğu ile başarılı bulunmuştur.

Jüri Üyeleri:

İmza

Jüri Başkanı : Prof. Dr. Ünal HURDABEL  
Raportör Üye : Prof. Dr. Fikret PAZIR  
Üye : Doç. Dr. Ü. Rıza YAMAN  
Üye : Prof. Dr. Aydın URAL  
Üye : Doç. Dr. R. Yılmazoğlu



**ÖZET****ALTINTOP SEGMENTİ KONSERVELERİNDE İÇ  
KOROZYON SONUCU KALAY VE DEMİR  
KONTAMİNASYONUNUN NEDENLERİ VE ÖNLENMESİ**

HEPÇİMEN, Ahmet Zeki

Doktora Tezi, Gıda Mühendisliği Bölümü

Tez Yöneticisi: Prof. Dr. Ünal YURDAGEL

Mayıs 2003, 127 sayfa

Meyve ve sebze işleme sanayinde yurtdışı satımı önemli derecede yüksek olan altıntop segment konservelerinde depolama süresinde teneke kutularda menevişleme ve kutu içeriğinde de kutudan ürüne kalay ve demir geçişi olduğu bilinmektedir. Bu çalışmada altıntop segment konservelerinde oluşan bu kimyasal reaksiyonun oluşumu, nedenleri ve önlenmesi üzerine bir araştırma yapılmıştır.

Çalışmada, dört sezon boyunca farklı üretim yöntemleri ile üretilen konservelerde teneke tipinin, farklı orjinlerden gelen tenekelerin, laka kalay katımının, şuruba kalay, askorbik asit gibi maddelerin katımının, laklı, laksız ve yarı laklı kutu kullanımının, tepe boşluğu hacminin, kostikli kalmış altıntop dilimi katımının, şurup yerine altıntop suyu kullanmanın demir ve kalay niceliğinin artışına ve fiziksel niteliklerdeki değişimlere etkileri araştırılmıştır.

Elde edilen sonuçlar ortak özellikler bir araya getirilerek değerlendirilmiş ve en uygun işleme ve kutu tipi ile depolama koşulları önerilmiştir.

**ABSTRACT**

**THE REASONS AND PREVENTION OF TIN AND IRON  
CONTAMINATION CAUSED BY INTERNAL CORROSION IN  
GRAPEFRUIT SEGMENT CANS**

Canned grapefruit segments are one of the important products of Turkish fruit and vegetable processing industry. The major problem observed in canned grapefruit segments is the rapid corrosion occurred in cans during storage. The corrosion causes the migration of considerable amounts of tin and iron to syrup and encourages the formation of an undesirable grayish-blue discoloration at the internal can surface.

In this study the effects of different factors on corrosion were investigated and the potential of different applications to control undesirable consequences of this reaction were tested. The main factors investigated were the effects of pasteurization conditions, head space volume, can type and origin, tin addition to lacquer, using lacquered, semi-lacquered or unlacquered cans, water quality and caustic contamination from insufficiently neutralized fruit segments. The applications tested to control corrosion were canning in grapefruit juice or syrup supplementation with ascorbic acid or tin. The results of this study clearly showed the main factors effective on corrosion.

## TEŞEKKÜR

Bu alıŐma sűresince sonsuz yardımlarını gűrdűğűm Sayın Hocalarım Prof. Dr. Ŭnal YURDAGEL'e, Prof. Dr. Aydın URAL'a, Prof. Dr. Ali ŬREN'e, Prof. Dr. Fikret PAZIR'a, Doç Dr. Ŭnal Rıza YAMAN'a; bilim dalımdaki ve tűm bűlűmdeki çalıŐma arkadaŐlarım; tűm katkılarından űtűrű BOTAŐ, ŐNTAŐ, PENGUEN FIDE ve BAMEX Fabrikaları sorumlularına; sevgili ailem ve eŐime, ve bana emeđi geçen herkese sonsuz sevgi, saygı ve teŐekkűrlerimi sunmayı bir borç bilirim.

## İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET.....	V
ABSTRACT.....	VII
TEŞEKKÜR.....	IX
İÇİNDEKİLER.....	XI
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	XIV
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	XVI
1. GİRİŞ.....	1
2. LİTERATÜR ÖZETİ.....	10
2.1. Altıntop ve Konserve Üretimi.....	10
2.2. Korozyon Olgusu.....	19
2.2.1. Teneke.....	19
2.2.2. Korozyon oluşumu.....	25
2.2.3. Kalay çözünümünü etkileyen faktörler.....	29
2.2.3.1. Depolama sıcaklığı.....	29
2.2.3.2. Kalay kaplama ağırlığı ve kutu boyutu.....	29
2.2.3.3. Ürünün tipi ve bileşimi.....	30
2.2.3.4. Bazı iyonların (nitrat, sülfidler v.b.) varlığı.....	32
2.2.3.5. Proses değişkenleri.....	33

3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	40
3.1. Materyal.....	40
3.2. Yöntem.....	40
3.2.1. Altıntop segment konservesi üretimindeki aşamalar	40
3.2.2. Uygulanan deneme planları.....	43
3.2.2.1. Deneme Planı 1.....	43
3.2.2.2. Deneme Planı 2.....	45
3.2.2.3. Deneme Planı 3.....	47
3.2.2.4. Deneme Planı 4.....	48
3.3. Fiziksel ve Kimyasal Analizler .....	49
3.3.1. Tepe bşluğu.....	49
3.3.2. Vakum.....	49
3.3.3. Net, dolgu ve süzme ağrılıklar .....	49
3.3.4. pH ve asitlik.....	49
3.3.5. Hunter renk tayini.....	50
3.3.6. Soğurma (asorbans) ölçümleri.....	50
3.3.7. Metal analizleri.....	51
3.3.8. Askorbik asit tayini.....	51
3.3.9. Kutu içinin duyusal gözlemi.....	52
3.3.10. Pastörizasyon değeri.....	52
4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA.....	53
4.1. Fiziksel Analizlere İlişkin Genel Sonuçlar.....	53
4.2. Askorbik Asit Analizlerine İlişkin Genel Sonuçlar.....	54
4.3. Renk Analizlerine İlişkin Genel Sonuçlar.....	55

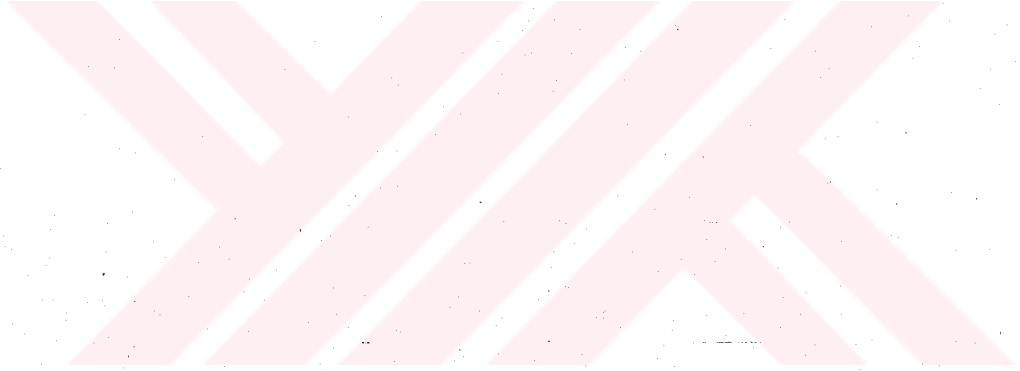
4.4. Dört Dönem Halinde Hazırlanan Örneklerin Ortak Özellikleri Bazında Bulgular Ve Bu Bulguların Tartışılması.....	56
4.4.1. Teneke orijini ve kalay kaplama ağırlığının etkileri.....	57
4.4.2. Lak kaplaması ve laka yapılan katkıların etkileri.....	62
4.4.3. Dolgu sıvısı farklılıklarının etkileri.....	67
4.4.4. Dolgu sıvısına yapılan farklı katkıların etkileri.....	71
4.4.5. Farklı tepe boşluğunun etkileri.....	77
4.4.6. Kutu kordonu etkisi.....	80
4.4.7. Şurup hazırlamada kullanılan dolgu suyunun etkileri.....	83
4.4.8. Otoklav işlem sıcaklığının etkileri.....	86
4.4.9. Askorbik asit katkısının etkileri.....	88
4.4.10. Kutu içi duyuşal gözlemi.....	92
4.4.11. Segment ve dolgu sıvısında kalay ve demir geçişinin farklılıkları.....	93
5. SONUÇ.....	96
KAYNAKLAR DİZİNİ.....	100
EKLER.....	107
EK 1.....	108
EK 2.....	119
EK 3.....	125
ÖZGEÇMİŞ.....	127



## ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. Teneke levhanın kesit görüntüsü.....	20
2.2.a. Normal elektrolitik tenekede alaşım tabakasının mikro görüntüleri.....	21
2.2.b. K Tipi elektrolitik tenekede alaşım tabakasının mikro görüntüleri.....	21
2.3. Kalay-demir hücresinin şematik diyagramı.....	25
2.4. Teneke kutu içinde korozyon reaksiyonu.....	26
2.5. Farklı nitrat konsantrasyonlarında pH'nın kalay çözünümüne etkileri.....	32
2.6. Tepe boşluğu derinliğine bağlı olarak elma konservelerinde kalay miktarı artışı arasındaki ilişki.....	34
2.7. Tepe boşluğu ve hacminin demir ve kalay birikimine etkisi.....	35
2.8. Elma püresinde konsistense bağlı olarak kalay miktarının artışı.....	36
4.1.a. Kutu tenekesi orijinin ve değişik kalay katkılandırma yöntemlerinin altıntop konservelerine geçen kalay niceliklerine etkileri.....	58
4.1.b. Kutu tenekesi orijinin ve değişik kalay katkılandırma yöntemlerinin altıntop konservelerine geçen demir niceliklerine etkileri.....	58
4.2.a. Teneke kutuların lak ile kaplaması ve laka katkı denemesi kalay sonuçları.....	64
4.2.b. Teneke kutuların lak ile kaplaması ve laka katkı denemesi demir sonuçları.....	64
4.3.a. Dolgu sıvısının farklılıkları açısından kalay analizi sonuçları.....	68
4.3.b. Dolgu sıvısının farklılıkları açısından demir analizi sonuçları.....	69
4.4.a. Dolgu sıvısına kalay ve askorbik asit katkısı denemeleri kalay sonuçları.....	73
4.4.b. Dolgu sıvısına kalay ve askorbik asit katkısı denemeleri demir sonuçları.....	73
4.5.a. Farklı tepe boşlukları ile kalay analizi sonuçları.....	78
4.5.b. Farklı tepe boşlukları ile demir analizi sonuçları.....	79
4.6.a. Kutuda kordon oluşturmadan yapılan üretimin kalay analizi sonuçları.....	81

4.6.b Kutuda kordon oluşturmadan yapılan üretimde demir analizi sonuçları.....	81
4.7.a Dolgu suyunun kalay geçişine etkileri.....	84
4.7.b. Dolgu suyunun demir geçişine etkileri.....	85
4.8. Farklı otoklav işlem sıcaklıklarında kalay ve demir korozyonu.....	87
4.9.a. Askorbik asit katılmış örneklerde kalay analizi sonuçları.....	89
4.9.b. Askorbik asit katılmış örneklerde demir analizi sonuçları.....	89
4.10.a. Katı ve sıvı fazlarda kalay analizi sonuçları.....	94
4.10.b. Katı ve sıvı fazlarda demir analizi sonuçları.....	95



## XVI

### ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Cizelge</u>	<u>Sayfa</u>
1.1. Yıllar itibariyle dünya turunçgil üretimi.....	1
1.2. Yıllar itibariyle Türkiye turunçgil üretimi.....	2
1.3. Türkiye’de meyve ve sebze konservesi üretimi.....	2
1.4. Türkiye’nin meyve ve sebze konservesi ihracatı.....	3
1.5. Türkiye’nin ülkeler itibariyle meyve ve sebze konservesi dışsatımı.....	4
1.6. Türkiye altıntop dışsatımı.....	5
2.1. Altıntopların flavonoidlerine göre sınıflandırılması.....	11
2.2. Altıntop çeşitleri.....	12
2.3. Altıntop ve altıntop suyu bileşimi.....	13
2.4. Trunçgillerin vitamin C, toplam fenol ve toplam karotenoid içerikleri.....	14
2.5. Altıntop konservesi bileşimi.....	16
2.6. Bir sandıktaki kalay miktarı, birim alandaki kalay miktarı ve kalay kaplama ağırlığı.....	22
2.7. Teneke levhalarda sertlik dereceleri.....	23
2.8. Kalay kaplama ağırlıkları.....	24
2.9. Gıda ürünleri ve önerilen çelik tipleri.....	24
2.10. Bazı korozyon artırıcı faktörler.....	28
2.11. Depolama sıcaklığı ve kutu boyutunun etkileri.....	30
2.12. Portakal suyunda çözünen kalay miktarları ve nitrat ile amonyak arası ilişki.....	33
2.13. Portakal sularında kalay ve demir oranları.....	37
3.1. Deneme planı 1.....	44
3.2. Deneme planı 2.....	45
3.3. Deneme planı 3.....	47
3.4. Deneme planı 4.....	49
4.1. Değişik orijinli tenekelerin, katkılı lakların ve dolgu sıvısına katkıların altıntop konservelerinde kalay ve demir geçişine etkileri.....	57
4.2. Çeşitli nitelikte lakların altıntop konservelerine kalay ve demir geçişine etkileri.....	63
4.3. Dolgu sıvıları farklılıkları bazında analiz sonuçları.....	67
4.4. Şuruba Sn++ ve askorbik asit katımının kalay ve demir korozyonuna etkileri.....	72

## XVII

4.5. Farklı tepe boşluklarının kalay ve demir niceliklerine etkileri.....	77
4.6. Kutu kordonunun kalay ve demir korozyonuna etkileri.....	80
4.7. Dolgu suyunun kalay ve demir geçişine etkileri.....	83
4.8. Farklı otoklav sıcaklıklarında kalay ve demir geçişi.....	86
4.9 Askorbik asit katılmış örneklerde kalay ve demir analizi sonuçları.....	88
4.10. Katı ve sıvı fazlarda kalay analizi sonuçları.....	93
4.11. Katı ve sıvı fazlarda kalay analizi sonuçları.....	93



# 1. GİRİŞ

Türkiye 40 milyon ton yaş meyve ve sebze üretimi ile dünyanın önemli üretici ülkelerinden birisi konumundadır. Ülkemiz rakamsal olarak önemli bir üretici ülke görünümünde olmakla birlikte dışsatımın üretime oranı %3.5 civarındadır. Çeşit bazına indirgediğimiz zaman da aynı yapı karşımıza çıkmaktadır. Turunçgil meyveleri, yaş meyve üretiminden %23 pay almaktadır. Dünyada üretici ülkeler sınıflandırılması içinde yer alabilmek dışsatımı ne ölçüde başarıyla gerçekleştirdiğimize bağlıdır. Bu anlamda da üretim miktarı, endüstri kalitesi, altyapı ve kullanılan girdiler, finans ve pazar şartları olarak adlandırılan, dünyada kabul görmüş rekabet kriterleri doğrultusunda ülkemiz yaş meyve ve sebze sektörünün yapılandırılması gerekmektedir. Çizelge 1.1.'de dünyada turunçgil üretim rakamları görülmektedir (Anon,2002,a).

Çizelge 1.1. Yıllar itibariyle dünya turunçgil üretimi (Miktar: 1000 Ton)  
(Anon,2002,a)

Ürünler	1995	1996	1997	1998	1999	2000	2001
Portakal	59.048	60.680	65.610	62.534	62.133	62.410	61.093
Mandarin	15.780	15.477	18.072	16.181	17.888	16.470	16.612
Limon	8.480	8.943	9.607	9.429	9.588	10.885	10.885
Altıntop	5.142	5.066	5.310	4.905	4.859	5.189	4.831

1999 yılı dünya meyve üretimi 444.651.000 ton civarında gerçekleşmektedir. Söz konusu üretimin % 2.5'i ülkemiz tarafından karşılanmaktadır. Üzüm, portakal, elma, muz, armut, şeftali-nektarin,

mandarinler, limon, erik ve altıntop en fazla üretilen meyvelerdir. Çizelge 1.2.'de Türkiye'nin turuncgil üretimi rakamları yer almaktadır (Anon,2002,a).

Çizelge 1.2. Yıllar itibariyle Türkiye turuncgil üretimi (Miktar: 1000 Ton) (Anon,2002,a)

ÜRÜNLER	1995	1996	1997	1998	1999	2000	2001
Portakal	842	890	740	970	1.100	1.070	1.250
Mandarin	453	450	365	480	500	560	580
Limon	418	401	270	390	520	460	510
Greyfurt	65	75	55	100	140	130	135

Sahip olduğu eşsiz doğal kaynaklar sonucu, dünyada üretilen 150'ye yakın meyve ve sebzenin 80'i Türkiye'de ekonomik olarak üretilmekte, bunun da 50 tanesi dışarıya konu olmaktadır. Türkiye'de meyve ve sebze işleme sanayi 1900'lü yılların başında kurulmuş olmasına rağmen ancak planlı kalkınma döneminde önemli gelişmeler gösterebilmiştir. Konserve meyve ve sebze işleme sanayi esas itibariyle turşu, geçici konserve edilmiş sebze ile konserve meyve ve sebze üretiminden oluşmaktadır. Çizelge 1.3'de yıllar itibariyle Türkiye meyve sebze konservesi üretimi görülmektedir. (Anon,2002,b).

Çizelge 1.3 Türkiye'de meyve ve sebze konservesi üretimi (Anon,2002,b)

Yıllar	Üretim (1000 ton)	Yıllar	Üretim (1000 ton)
1993	141.0	1998	210.0
1994	195.0	1999	212.0
1995	190.0	2000	220.0
1996	210.0	2001	242.0*
1997	232.0	2002	250.0**

\*: Gerçekleşme tahmini

\*\* : tahmin

Not: Bu rakamlara salamura zeytin, geçici konserve vb. ürünleri dahil değildir.

Sektörde faaliyet gösteren firmalar küçükten orta büyüklüğe kadar değişmektedir. Konserve üretim tesisleri, sanayinin ihtiyaç duyduğu hammaddelerin daha bol ve kaliteli yetişmesinden dolayı, sayı ve kapasite olarak Ege ve Marmara Bölgelerinde yoğunlaşmaktadır. Kullanılan hammaddenin aşağı yukarı tamamı yurtiçinden temin edilmektedir. Sektörde 11 adet (ABD, Fas, İsviçre, İngiltere, Kanada, Hollanda, Yunanistan, Japonya, İspanya) yabancı sermaye şirketi bulunmaktadır. Konserve sebze üreten büyüklü küçüklü 80 adet, konserve meyve imalatı yapan 50 adet işletme/tesis bulunmaktadır. Bu tesislerin 2002 yılı tahmini üretecekleri konserve miktarı Çizelge 1.3'de de görüldüğü gibi 250.000 ton civarında gerçekleşmesi beklenmektedir. Dünya tüketimi, dondurulmuş meyve ve sebzenin rekabetine karşın giderek artmaktadır. Türkiye konserve dışsatım rakamları yıllar itibariyle Çizelge 1.4.'de yer almaktadır (Anon,2002,b).

Çizelge 1.4. Türkiye'nin meyve ve sebze konservesi ihracatı (Anon,2002,b)

Yıllar	Miktar (ton)	Değer (1000 \$)
1993	108.460	123.212
1994	169.922	155.763
1995	162.018	175.191
1996	175.377	181.003
1997	198.360	192.902
1998	183.558	177.914
1999	177.932	142.213
2000	177.734	154.668
2001	208.925	151.207

En önemli pazarlarımız Almanya ve İngiltere'dir. Bu iki pazar dış satımımızın yaklaşık yarısını (%46) almaktadır. Bu ülkeleri sırasıyla Hollanda, Fransa ve ABD takip etmektedir. Romanya ve Arap Körfezinde yer alan BAE, Kuveyt, Bahreyn, Umman, Katar gibi ülkeler gelecek için ümit vermekte olup, 100 civarında ülkeye konserve sebze meyve dışsatımı yapılmaktadır (Çizelge 1.5) (Anon,2002,b).

**Çizelge 1.5.** Türkiye'nin ülkeler itibariyle meyve ve sebze konserve dışsatımı (Miktar: ton, Değer: 1000 \$)(Anon,2002,b).

ÜLKELER	1998		1999		2000		2001	
	Miktar	Değer	Miktar	Değer	Miktar	Değer	Miktar	Değer
ALMANYA	47.722	46.881	56.273	49.624	48.428	40.777	67.747	49.270
İNGİLTERE	24.163	24.377	24.056	21.452	23.509	19.547	10.134	6.954
HOLLANDA	39.054	29.399	26.658	19.469	35.104	22.765	34.741	19.491
FRANSA	14.287	15.035	13.312	11.941	13.028	9.548	14.528	10.585
ABD	9.074	10.509	9.614	10.477	9.703	10.008	13.049	13.155
ROMANYA	11.518	7.745	11.049	7.032	12.913	7.890	15.719	7.195
İTALYA	3.701	5.298	5.236	4.899	5.693	5.432	5.317	5.313
İSPANYA	2.202	3.106	2.646	3.297	3.738	4.166	3.187	3.715
BEL-LUKS	2.414	2.637	2.865	2.879	2.305	2.228	2.402	1.604
DANİMARKA	3.717	2.587	3.240	2.115	2.932	1.650	2.779	1.801
DİĞER	25.706	30.340	22.983	21.483	20.381	18.202	39.322	32.124
TOPLAM	183.558	177.914	177.932	154.668	177.734	142.213	208.925	151.207

2000 yılı itibarıyla konserve meyve ve sebze ihracatının yaklaşık %60'ı turşu ve salamura zeytin ihracatından oluşmaktadır. Konserve edilmiş sebzeler toplam konserve meyve ve sebze dışsatımından %19 pay alırken, meyve konservelerinin payı % 16 düzeyindedir. Dünya konserve meyve ve sebze ürünleri dışsatımı ortalama olarak 8 milyar dolar civarında olup genel dünya dışsatımının % 0,17'sini oluşturmaktadır. Sektör dünya dışsatımının % 2'den biraz fazla kısmı Türkiye tarafından karşılanmaktadır. Dünya konserve meyve ve sebze ithalatının yarısından



fazlası meyve konservesi ithalatından oluşmaktadır. Sektörün en önemli sorunları arasında hammadde, ambalaj ve dünyada ticareti ağırlıklı olarak yapılan çeşitlerin Türkiye’de yeterince üretilmemesi yer almaktadır. (Anon,2002,b)

**Çizelge 1.6** Türkiye altıtop dışsatımı (Anon,2002,c).

Ürün Adı	Miktar kg.	Değer \$
<b>2001 Dışsatım</b>		
Greyfurt ve pomelo (TAZE/KURUTULMUS)	73.131.415	19.209.798
Greyfurt dilimleri-ilave alkolsuz,ilave şeker içeren,ambalaj>1 kg	5.647.703	4.710.168
Greyfurt dilimleri-ilave alkolsüz,ilave şeker içeren,ambalaj=<1 kg	10.654.412	9.771.276
<b>2000 Dışsatım</b>		
Greyfurt ve pomelo (TAZE/KURUTULMUS)	85.181.436	22.744.984
Greyfurt dilimleri-ilave alkolsuz,ilave şeker içeren,ambalaj>1 kg	5.621.719	4.614.632
Greyfurt dilimleri-ilave alkolsüz,ilave şeker içeren,ambalaj=<1 kg	9.057.009	8.167.307
<b>1999 Dışsatım</b>		
Greyfurt ve pomelo (1 OCAK-30 NISAN)	34.518.687	17.537.114
Greyfurt ve pomelo (1 MAYIS-31 EKİM)	19.021.109	5.546.639
Greyfurt ve pomelo (1 KASIM-31 ARALIK)	18.943.416	5.291.603
<b>TOPLAM</b>	<b>72.483.212</b>	<b>28.375.356</b>
Greyfurt dilimleri-ilave alkolsuz,ilave şeker içeren,ambalaj>1 kg	7.071.880	6.188.711
Greyfurt dilimleri-ilave alkolsüz,ilave şeker içeren,ambalaj=<1 kg	6.489.170	6.747.870
<b>1998 Dışsatım</b>		
Greyfurt ve pomelo(1 Ocak-30 Nisan)	11.084.492	4.397.706
Greyfurt ve pomelo (1 Mayıs-31 Ekim)	14.357.656	7.616.959
Greyfurt ve pomelo(1 Kasım-31 Aralık)	16.000.844	7.334.546
<b>TOPLAM</b>	<b>41.442.992</b>	<b>19.349.211</b>
Greyfurt dilimleri-ilave alkolsuz,ilave şeker içeren,ambalaj>1 kg	6.651.045	6.281.174
Greyfurt dilimleri-ilave alkolsuz,ilave şeker içeren,ambalaj=<1 kg	5.944.567	6.561.880
<b>1997 Dışsatım</b>		
Greyfurt ve pomelo((1 Ocak-30 Nisan)	22.714.212	7.649.175
Greyfurt ve pomelo (1 Mayıs-31 Ekim)	5.509.611	2.030.568
Greyfurt ve pomelo(1 Kasım-31 Aralık)	18.187.889	7.189.939
Greyfurt dilimleri-ilave alkolsuz,ilave şeker içeren,ambalaj>1 kg	4.407.882	4.205.296
Greyfurt dilimleri-ilave alkolsüz,ilave şeker içeren,ambalaj=<1 kg	6.679.323	7.643.027
<b>1996 Dışsatım</b>		
Greyfurt ve pomelo (1 OCAK- 30 NISAN)	18.361.257	5.752.487
Greyfurt ve pomelo (1 MAYIS-31 EKİM)	12.685.164	4.794.351
Greyfurt ve pomelo (1 KASIM- 31 ARALIK)	13.924.063	5.333.944
<b>TOPLAM</b>	<b>44.970.484</b>	<b>15.880.782</b>
Greyfurt dilimleri-ilave alkolsuz,ilave şeker içeren,ambalaj>1 kg	3.615.589	3.550.775
Greyfurt dilimleri-ilave alkolsüz,ilave şeker içeren,ambalaj=<1 kg	3.925.262	4.701.121

1996-2001 yılları arası ülkemiz altıntop ve ürünleri dışsatım rakamları Çizelge 1.6'da görülmektedir. Çizelgeden de görülebileceği gibi özellikle konserve tipi dışsatım rakamları her yıl artarak 2001 yılında toplam 16.302.115 kg ve değersel olarak da 14.481.444 dolar seviyelerine ulaşmıştır (Anon,2002,c).

Meyve konservesi ile ilgili Türk Standardı TS 9975'e göre meyve konservesi "sağlam ve konserveye elverişli meyvelerin yıkanıp ayıklandıktan ve gerekli ön işlemler uygulandıktan sonra bir veya birkaç meyve çeşidi üzerine dolgu sıvısı eklemek ve hermetik olarak kapatılan kaplar içinde pastörize edilmek sureti ile hazırlanan mamüldür" olarak tanımlanmıştır. Aynı standardın 1.2.3.5'inci maddesinde açıklanan ve portakal, altıntop ve mandarin ile ilgili olan bendinde şöyle denilmektedir: "Kabuk soyulur, dilimlere ayrılır, dilim zarlari soyulur, gerektiğinde dilimler bölünür" (Anon,1992). Altıntop konservesinin Türk Standardı yoktur. Benzer bir standart olan TS 3729 Portakal Konservesi standardında portakal konservesi şöyle tanımlanmaktadır: "Portakal konservesi, *Citrus cinensis* cinsine giren konserveye uygun çeşitlerinden, kabukları soyulduktan sonra bütün dilim veya parçalı dilim halinde zarlari soyulup dolgu suyu içinde veya hermetikli kaplarda ısı uygulanarak pastörize edilmek suretiyle dayanıklı hale getirilen mamuldür" Bu standarda göre 1.2.3 maddesinde ağır metal iyonları olarak demir en çok 10 ppm ve kalay en çok 250 ppm olabilecektir hükmü yer almaktadır (Anon, 1982). 16 Kasım 1997'de 23172 Sayılı Resmi Gazetede yayımlanan 560 Sayılı Kanun Hükmünde Kararname ile yürürlüğe giren Türk Gıda Kodeksi'ne göre metal ve metaloidler ile

ilgili Ek 15’de demir konserve gıdalarda en çok 15 ppm, kalay ise yine konserve gıdalarda 250 ppm bulunabilir hükmü yer almaktadır (Anon,1997).

Amerika Birleşik Devletleri FDA (Food and Drug Administration) ‘a göre konserve altıntop özellikleri özetle şunlardır: Konserve altıntop ilgili yönetmelikte düzenlenen kullanımı opsiyonel katkılarla hazırlanmış ve yine yönetmeliğe uygun olarak dolgu sıvısı konulup ambalajlanmış bir gıdadır. Burada katkı olarak bahsedilenler tatlandırıcılar, renk maddeleri, limon suyu, sitrik asit, kalsiyum klorür, kalsiyum laktat ve dolgu sıvısı olarak bahsedilenler de altıntop suyu, şurup ve sudur. Yine ABD Standartlarına göre altıntop konserveleri fiziksel özellikleri açısından (dolgu sıvısı briksi, dolum oranı, süzme ağırlığı, bütünlük, renk, kusur ve karakter) Sınıf A, Sınıf B, Kırık ve Standart dışı olmak üzere dört kategoride sınıflandırılmaktadır (Anon,2002,d).

Uluslararası Kodeks Standartlarına göre (Codex Stan 15) konserve altıntop “yıkamış olgun *Citrus paradisi* Macfadyen türü altıntopların uygun dolgu suyu, şeker, aroma maddeleri katılmış ve ısıtılmış işlem görmüş üründür. İşleme öncesi meyve uygun bir şekilde yıkanmalı, kabuğu ve zarı soyulmalı, çekirdek veya tohumları dilimden uzaklaştırılmış olmalıdır”. Bu standardın 4. maddesi kontaminantları içermekte olup kalay için verilen limit en fazla 250 ppm’dir (Anon,1981,a). Aynı organizasyonun altıntop suyu standardında da (Codex Stan 46) kalay kontaminasyon limiti en fazla 250 ppm olarak

verilirken bu standartta demir limiti de en fazla 15 ppm olarak verilmiştir (Anon,1981,b).

İngiltere Gıda Standartları Merkezi tarafından hazırlanan Gıda Yönetmeliğine göre satılan veya ihraç edilen herhangi bir gıdanın kalay kontaminasyon oranı en fazla 200 ppm ile sınırlandırılmıştır (Anon,2001,a).

Konserve üretimi, hammaddenin yıkama, temizleme, kabuk soyma, haşlama v.b: ön işlemlerden sonra teneke kutu veya cam kavanoza doldurulmalarını, kapların sızdırmaz kapatılmaları ve ısıtılı işlemlerle bozulmaya neden olabilecek mikroorganizmaların yok edilmeleri gibi işlemleri kapsar. Ancak altıntop konservesi gibi özel konservelerde kutu içi kalay tabakasının üzerine herhangi bir laklama işlemi uygulanmadığı için zamana bağlı olarak kutu içeriği ile teneke arasında geçiş olmakta ve kutu içeriği kontaminasyon değerleri tehlikeli sınırlara ulaşmaktadır. Özellikle kalay ve demir kontaminasyonu olarak oluşan bu problem dışsatımda önemli problemler çıkarmaktadır. Birçok ülke altıntop konservelerinde bulunması gerekli kalay ve demir oranlarını sınırlamıştır. 150-200 ppm arasında değişen bu sınırlandırmalar nedeni ile kontrolsüz üretimi ve depolaması yapılan altıntop segmenti konservelerinde bu kalay korozyonu sorunu sık sık yaşanabilmektedir.

Meyve ve Sebze İşleme sanayinde yurtdışı satımı önemli derecede yüksek olan altıntop segmenti konservelerinde depolama süresinde teneke kutularda menevişlenme ve kutu içeriğinde de kutudan

ürüne kalay ve demir geçişi olduğu bilinmektedir. Türkiye’de üretilen altıntopların önemli bir kısmı ise konserveye işlenerek dışsatımı yapılmaktadır. Her geçen gün artan bu dış talep nedeni ile de yurtiçi üretimi sürekli artmaktadır. Dışsatımı oldukça yüksek oranda gerçekleştirilen altıntop segmenti konervesinin ekonomik katkısı ülkemiz için büyüktür. Dışsatımı gerçekleştirilen bu ürünlerde depolama sırasında olumsuz değişiklikler oluşmaktadır. Ürün özellikleri nedeniyle laklanmadan kullanılan teneke kutuda kutu içi kalay tabakasının çeşitli koşullara bağlı olarak çözünüp ürüne geçmesi, yani korozyon olayı kontrol edilmek zorundadır. Bu ürünün dışsatımının yapıldığı ülkeler, oluşabilecek metal kontaminasyonunu, özellikle kalay niceliğini sınırlamaktadırlar. Önceleri en fazla 250 ppm olan bu değer, en fazla 150-200 ppm seviyesine indirilmiştir. Büyük oranda artı değer kaybı demek olan bu durum hem teneke kutu üreticisini hem de konserve üreticisini mağdur duruma sokmaktadır ki bu nedenle ekonomik açıdan büyük kayıplar oluşmakta, hatta malların geri iadesi söz konusu olmaktadır. Bu çalışmada altıntop segment konservelelerinde korozyon olayının nedenleri ve önlenmesi veya azaltılmasında uygulanabilecek yöntemler irdelenmeye çalışılmıştır.

## 2 LİTERATÜR ÖZETİ

### 2.1 Altıntop ve Konserve Üretimi

Konserve etmek, hermetik kapatılmış kaplarda pastörizasyon veya sterilizasyon ile gıdaların dayanıklı hale getirilmesi işlemidir. Konserve işleminde hammadde, uygun ön işlemlerden geçirilip gerekli dolgu suyu ve katkıları ile birlikte cam kavanoz veya teneke kutuya konulup kapatılır ve sonra gerekli ısı işlem uygulanır. Bu bölümde özel olarak altıntop segment konserve üretiminin akım şeması ve işlem değişkenleri kısaca açıklanmıştır.

Konserve üretiminde kullanılacak olan altıntop ağacında tam olarak olgunlaşmalıdır. Özellikle, çekirdekli olmasına rağmen "Duncan" çeşidi tercih edilmektedir. Meyve dilimleri sert ve aroması uygundur. Konserve için ideal altıntop çapı 7.5-10 cm olmalıdır. Daha küçük ya da büyükler standart dışılık yaratırlar. Önce sınıflandırılıp farklı olanlar ayrıldıktan sonra kaynar suya daldırılan altıntoplar ısıtılır ve bu yolla meyve kabuğu gevşer. Su püskürtülerek elle tutulabilir hale getirilen altıntopların daha sonra elle kabukları soyulur. Bu işlem için ya bir bıçak yardımı ile kabuk üzerine bir iki çizik atılıp ya da direk elle albedo tabakası da sıyrılarak soyulur. Soyulmuş (kabukları ve albedo tabakası) altıntoplar ardından yine elle tek tek segmentlenirler (dilimlenirler). Dilimler ardından bir alkali banyosundan geçirilip dilim üzerindeki zar soyulur. Bu işlem için belli konsantrasyonda ve sıcaklıktaki sodyum hidroksit banyosuna daldırılan dilimler belli süre bu banyoda tutulduktan sonra hemen soğuk

suyla yıkanılır. Daldırılacak çözeltinin konsantrasyonu, süre ve sıcaklık gibi değişkenleri hammadde tipine, zamana göre az ya da çok farklılıklar gösterecektir. Yıkama işlemi ardında yüzeyde kalabilecek olan bazı nötrlenmesi amacıyla dilimler bir asit banyosundan geçirilirler. Ardından yine soğuk su ile yıkanan dilimler bir seçme bandına aktarılıp seçilirler. Burada amaç kabuk, çekirdek ya da albedo kalıntısı olup olmadığı ile fazla zedelenmiş, kırılmış dilimlerin ayrılmasıdır. Kutulara doldurulan dilimlerin üzerine dolgu suyu eklenir. Dolgu suyu olarak şeker şurubu ya da altıntop suyu kullanılabilir. Sıcak dolum sonrası egzost işleminden geçirilen kutular pastörize edilirler (Cemeroğlu ve Acar, 1986).

Altıntop dilimlerinin ilk başarıyla konserve edilmesi 1918 yılında Puerto Rico'da başarılmıştır (Braverman,1949). O günden bu yana turunçgil endüstrisi hızla büyümektedir. Altıntop, bileşimi açısından insan sağlığı üzerinde olumlu etkileri olan bir meyvedir. Altıntop (*Citrus paradisi*) pomelo ve tatlı portakal hibritidir. Altıntop ve pomelo hibritleri temel olarak içerdikleri temel flavonoidlerine göre dört gruba ayrılabilir (Çizelge 2.1).

**Çizelge 2.1.** Altıntopların flavonoidlerine göre sınıflandırılması (Berhow ve ark,1998)

Grup	Çeşitler
Naringin/rhoifolin grup	Camulos, Duncan, Jochimsen, Star Ruby, White Old Line Marsh
Neohesperidin/neoeriocitrin/naringin grup	C. Rugulosa, C. Natsudaidai, Iemelo, Philippine Pomelo Hibrit, Shaddock St Michael Orange, Yuma Ponderosa Lemon Pomelo Hibrit, CRC#343 altıntop
Hesperidin grup	Hall Altıntop, Reed Aeedling Marsh Altıntop, Yelo Rind Mandarin Altıntop, C. Shunokan, C. Sulcata
Eriocitrin/narirutin/naringin grup	Red Aranyan pomelo hibriti

Altıntop türleri üzerine yapılan çalışmalar sonucunda dünya yüzeyinde saptanılan altıntop çeşitleri Çizelge 2.2.'dedir.

**Çizelge 2.2. Altıntop çeşitleri (Webber ve Batchelor, 1948).**

Grup	Alt Grup	Özellik	Çeşitler
Beyaz Altıntop Grubu (Meyve eti rengi tekdüze, açık-bal sarısı)	<i>Meyve çekirdekli, genellikle 25-60 arası</i>	Meyve büyük (standart ölçülerde), tipik altıntop acılığı, aroması güçlü	De Soto, Duncan, Excelsior, Hail, Indian River, Josselyn, Leonardy, Manville, Mays, McCarty, McKinley, Pernambuco, Walters
		Meyveler küçük tek orta boya kadar. Tipik altıntop acılığı, aroma çok belirgin değil	Aurantium, Imperial, Royal, Triumph
	<i>Çok az çekirdekli meyveler, genellikle 3-5 adet, veya çekirdeksiz</i>		Cecily, Marsh
Pembe ya da Kırmızı Altıntop Grubu (Meyve eti, kabuk, membranlar az ya da çok pembe ya da kırmızı)	<i>Açık pembe renk meyve eti veya kabukta tezdüze dağılmamış</i>	Pembe renk az ya da çok meyve etinde ve kabukta görülür, ve kabukta parlama şeklinde görülür, çekirdekli'dir.	Foster
		Pembe renk membran ya da pulpta görülür ama kabuk yüzeyinde yoktur. Neredeyse çekirdeksizdir.	Thomson
	<i>Renk kırmızı ya da yakut rengi, pulp ve membranlara dağılmıştır ve kabuk yüzeyinde parlama şeklinde görülür, neredeyse çekirdeksizdir.</i>		Ruby, Webb (Webber ve Batchelor, 1948)

Turunçgil işleyen birçok yörede olgunluğun birinci göstergesi olarak kabul edilen Briks/asit oranı üzerine yapılan bir çalışmada, altıntoplarda en iyi tat skorlarının 9-11 Briks/asit oranları arasında olduğu saptanmıştır (Chen, 1992).



Tüm turunçgil meyvelerinin fenolik bileşenleri üzerine yapılan oldukça geniş bir araştırma sonuçlarına göre altıntop çeşitlerinin bileşimi üzerine sonuçlar elde edilmiştir. Yapılan bu araştırmanın bazı sonuçları Çizelge 2.3.'dedir.

**Çizelge 2.3.** Altıntop ve altıntop suyu bileşimi (Berhow ve ark, 1998)

Altıntop Çeşitleri				Narirutin	Naringin	Neohesperidin	
Naringin Baskın Tipler	Seedy Marsh			038	2,38	3,14	
	Seedy Marsh			073	3,45	2,71	
	Hall			0,67	2,09	2,93	
	Hall			0,60	3,96	3,15	
Altıntop				Narirutin	Naringin	Neohesperidin	
Neohesperidin Baskın Tipler	Seedy Marsh			0,71	0,95	1,66	
	Seedy Marsh			0,59	1,36	6,51	
	Hall			0,91	1,12	2,43	
	Hall			0,79	1,10	3,33	
Altıntop Suyu		Briks (%)	Asit (mg/mL)	Asit/Briks	Narirutin (mg/mL)	Naringin (mg/mL)	Neohesperidin (mg/mL)
Naringin Baskın Tipler	Seedy Marsh	12,5	18,4	6,8	0,07	0,11	-
	Seedy Marsh	11,8	21,6	5,4	0,08	0,15	-
	Hall	11,1	17,0	6,5	0,10	0,24	-
	Hall	11,6	20,5	5,6	0,16	0,43	-
Altıntop Suyu		Briks (%)	Asit (mg/mL)	Asit/Briks	Narirutin	Naringin	Neohesperidin
Neohesperidin Baskın Tipler	İmperial	12,9	16,0	8,0	0,10	0,13	0,03
	İmperial	12,6	26,1	4,8	0,19	0,35	0,07
	Royal	13,1	17,3	7,6	0,05	0,08	0,03
	Royal	12,8	19,4	6,6	0,07	0,15	0,05

Turunçgillerde C vitamini, toplam fenol ve toplam karotenoid üzerine yapılan bir çalışmada altıntop suyunun vitamin C içeriği 1076 µM, toplam fenol içeriği 535 µg ml (gallik asit değeri olarak), toplam

karotenoid içeriğinin ise saptanamadığı belirtilmiştir (Çizelge 2.4.) (Gardner ve ark.,1999).

**Çizelge 2.4.** Trunçgillerin vitamin C, toplam fenol ve toplam karotenoid içerikleri (Gardner ve ark.,1999).

Meyve suyu	Vit.C $\mu$ M	Toplam Fenol (galik asit eşleniği olarak) $\mu$ g/ml	Toplam Karotenoid ( $\beta$ -karoten eşleniği olarak) $\mu$ g/ml
Portakal	1233	755	3.0
Yafa Portakalı	1385	591	3
Altıntop	1076	535	--
Pembe Altıntop	920	537	8.3
Florida portakalı	1008	504	--

Yapılan aynı araştırmada vitamin C ve toplam fenol konsantrasyonlarının her ikisinin de demir (III)'ün demir (II)'ye indirgenmesinde önemli derecede etkili olduğu saptanmıştır (Gardner ve ark.,1999).

Dolgu suyunda çözünen veya doğrudan meyveye geçen kalayın besinlerdeki kimi bileşiklerle tepkimeye girmesi söz konusudur. Bu bağlamda kalayın flavenoidlerle bileşikler oluşturduğu bilinmektedir. Altıntop gibi birçok meyvede kalayın meyve etinde dolgu sıvısına oranla daha yüksek olmasının nedenlerinden biri de bu olgudur. Genellikle flavonoidlerin C-3 halkasına bağlanan kimi asitler (örneğin, gallik) bunların metallerle tepkimelerini hızlandırmaktadır. Bu da besinlerin

içerdiği kimyasal bileşiklerin korozyonda farklı davranışlar gösterebileceğine bir kanıttır. Altıntop meyvesinin ana renk bileşenleri karotenoidlerdir. Bunlar içinde de beta karoten ve likopen en önemli yeri tutarlar. Her iki bileşiğin de korozyonla önemli bir ilişkisinin olması düşük bir olasılıktır (Ural,1997).

Altıntopların derim şeklinin limonin miktarlarındaki değişimleri üzerine etkilerini belirlemek amacıyla yapılan bir çalışmada 4°C'da depolama sırasında hem soyulmuş bütün altıntoplarda hem de çeşitli parçalara bölünmüş altıntoplarda analizler yapılmıştır. Başlangıçta bütün test gruplarında limonin seviyesi 2 mg/kg olarak bulgulanmıştır. Bu oluşum muhtemelen soyulma ve analiz arasındaki 2 saatlik işlem süresinde dilimde limonin oluşmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Soyulmuş bütün meyvelerde limonin seviyesi 1 hafta sonrasında yaklaşık 5 mg/kg'a, kesilmiş meyvelerde ise 9 mg/kg'dan fazla değere ulaşmıştır. 4°C'da saklanan ve analiz günü soyulan meyvelerin limonin seviyesi çalışma boyunca sabit kaldığı belirlenmiştir. 2. hafta sonunda bütün halindeki meyvelerin limonin seviyesi 7 mg/kg'a yükselirken kesilmiş meyveler çok küçük değişiklikler görülmüştür (Pao ve ark.,1996).

Yeni Zelanda'da yapılan bir araştırmada altıntop ve suyunun naringin, naringenin ve bergapten (5-methoxypsoralen) içeriği araştırılmış ve taze altıntop meyvesinde ortalama olarak 730 mg/litre naringin, 20 mg/litre naringenin ve 3.5 mg /litre bergapten saptanmıştır (Ho ve ark.,1999).

Duncan altıntoplarının albedolarından naringin eldesi üzerine yapılan bir çalışmada ortalama 2 kg albedodan 7 g saf naringin elde edildiği saptanmıştır (Crandall ve Kesterson, 1976).

Kimi meyve sebzelerin flavon, flavanon ve flavonol içeriği açısından yapılan bir araştırmada taze altıntop pulunun kuersetin içeriği  $0,5\pm 0,1$  (mg/100g), kaempferol içeriği  $0,4\pm 0,1$  (mg/100g), hesperetin miktarı  $1,5\pm 0,3$  (mg/100g) ve naringenin içeriği de  $53\pm 6$  (mg/100g) olarak bulgulanmıştır (Justesen ve ark.,1998).

Konserve gıdaların besin değerleri üzerine yapılan bir çalışmada altıntop dilimleri ve suyu ile ilgili bazı veriler Çizelge 2.5.'de verilmiştir (Kramer,1945).

Çizelge 2.5. Altıntop konservesi bileşimi (Kramer,1945)

Ürün	Nem (g/100 g)	Protein (g/100 g)	Yağ (g/100 g)	Lif (g/100 g)	Demir (mg/100 g)
Altıntop Suyu	88,6±1,02	0,47±0,04	0,14±0,07	0,04±0,01	0,4±0,30
Altıntop Dilimi	80,22±1,69	0,57±0,07	0,14±0,10	0,23±0,08	0,3±0,10
Ürün	Kül (g/100 g)	Karbonhidrat (g/100 g)	Kalsiyum (mg/100 g)	Fosfor (mg/100 g)	
Altıntop Suyu	0,38±0,07	10,32±1,00	8±2,00	13±2,00	
Altıntop Dilimi	0,38±0,04	18,45±1,57	13±2,00	14±3,00	

Kalayın besinlerle tüketilmesi sonucunda insan metabolizmasında çeşitli etkiler görülebilmektedir. Yapılan bir çalışmada 200 ppm seviyesinden yüksek kalay konsantrasyonlarının kısa süreli mide bozulmalarına, anormal kramplara, mide bulantısı ve ishale yol açabildiği belirtilmiştir. Bu nedenle İngiltere’de yasal limitlerin 200 ppm olarak belirlendiği 250 ppm’in üzerinde ise riskin arttığı belirtilmektedir. JECFA (Joint Expert Committee on Food Additives of the Food and Agriculture Organization) ve Dünya Sağlık Örgütü (WHO) tarafından 60 kg’lık bir insan için kalayın kronik etkilerinden korunmak amacıyla Geçici Tolere Edilebilir Haftalık Alım (PTWI) değeri olarak 14 mg/kg vücut ağırlığının limit olduğunu belirtmişlerdir. Bu çalışmada İngiltere pazarında satılan ananas konservelerinde kalay içerikleri araştırılmış ve analizi yapılan 100 kutudan hiçbirinin limitleri aşmadığını saptanmıştır. Yine aynı çalışmada kalay içeriği ile tepeboşluğu ve vakum oranı arasında bir ilişki saptanamadığı, yine aynı şekilde meyve suyunda ambalajlanan kutuların (68 ppm) şurupta ambalajlananlardan (73 ppm) çok farklı olmadığı saptanmıştır (Anon, 1999).

Gıda konusunda yasal sınırlamaları koymak, uygulamak ve halkı bu konuda korumakla görevli kuruluşlar ABD ve Avrupa’da çok güçlü ve etkin olarak çalışmaktadırlar. Örneğin 27 Kasım 2000 tarihinde İngiltere’de gıda konusunda yasal kuruluş olan Food Standards Agency kendi internet sitelerinde ve basın yoluyla bir grup konserve domatesin kullanılmadan geri iadesi amacıyla halkı uyarmışlardır. Adları ve parti kodları tek tek açıklanan bu ürünlerin kalay sınırların yasal değerleri (200 ppm) aştığı belirtilerek bu malların firmalarına geri gönderilmeleri

gerektiği söylenmekteydi (Anon,2000). Yine benzer bir şekilde bir firmanın 400 gramlık kutularda domates sosunda organik spagettileri de sınırları aşan kalay seviyeleri nedeniyle toplatılmakta ve ilanlarla halka ellerinde bu ürün varsa geri göndermeleri konusunda uyarılmaktaydılar (Anon,2002,e)



## 2.2 Korozyon Olgusu

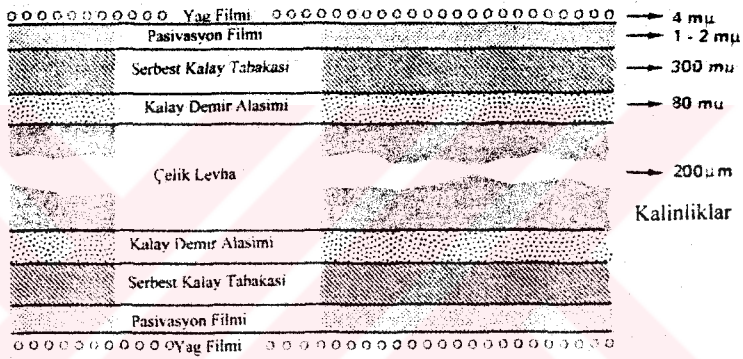
### 2.2.1 Teneke

Metal ambalajların temel amacı, içine konulan ürünü tüketilene kadar fiziksel, kimyasal ve duyuşsal olarak korumasıdır. Bunun için, bir metal ambalajdan istenilen temel özellikleri mekanik olarak dayanıklı ve hem dış, hem de iç korozyona dirençli olmasıdır.

Teneke kutunun özellikleri tanımlanmış ve ölçülebilir olmasına rağmen konserve edilen gıda maddesinin özellikleri o kadar belirgin değildir, bu nedenle pratikte kullanılacak tenekenin kalitesinin seçimi genellikle problemdir. Bu seçim üretim şartları, depolama koşulları, raf ömrü, ürünün korrozif etkisi, metalin ürüne transfer limitleri, rengin ve aromanın korunma ihtiyacı gibi birçok faktör ile ilişkilidir.

Kutu konserveçiliğinde kullanılacak kalay kaplı tenekelerde metre kare başına olması gereken kalay miktarı azaldıkça ve uygulanan kalaylama yöntemlerindeki hatalar nedeni ile genellikle gözenek diye tanımlanan demir yüzeyleri açıkta kalmaktadır. Nemli havada demir, havanın oksijeni ile birleşerek önce demir-iki-oksidi, ardından da oksidasyonun devamı ile demir-üç-oksidi oluşturur. Koyu kahverengi renkteki bu oluşum pas diye adlandırılır ve bu bileşik demir levhanın oksitlenmesini kolaylaştırdığı için demirin paslanması sürekli olarak derinlemesine ilerler ve sonuçta levha delinir. Demir ayrıca asitli gıdaların asitleri tarafından devamlı aşındırılır ve sonuçta iyon halinde

aşırı demir minerali toplanır. Benzer şekilde demir tanenli bileşiklerle reaksiyona girerek demir-tannatı oluşturur. Demir, proteinlerin parçalanması sonucu ortaya çıkan kükürtle reaksiyona girerek siyah renkli demir sülfürü (FeS) oluşturur. Demir-gıda arasındaki bu olumsuz etkileri önlemek amacıyla teneke levhaların üzeri kalay ile, kalay üzeri de lakla kaplanmaktadır. Tipik bir teneke levhanın kesit görüntüsü Şekil 2.1'de yer almaktadır (Marsal,1976).

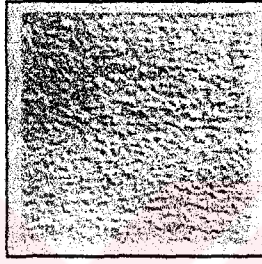


Şekil 2.1. Teneke levhanın kesit görüntüsü (Marsal,1976).

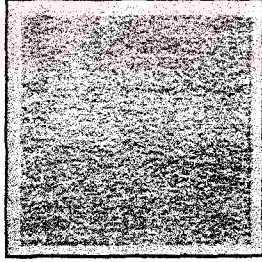
Temelde kalay tabakası, ancak bununla birlikte kalay demir alaşımı ve pasivasyon tabakası, korozyon üzerine önemli bir rol oynarlar. Çelik tabakasının sertliği ve kalınlığı korozyona dayanıklılığını önemli ölçüde etkiler. Temel olarak kimyasal analizlerle üç tip çelik tanımlanmıştır: L, MR ve MC. Tip L çelik düşük metaloit içeriği- ve kalıntı metal elementleri ile yüksek korrozif ürünlerde kullanılır. Tip MR çelikler fosfor ve bakır için düşük sertlik limitleri ve kalıntı elementlerinde



herhangi bir sınırlaması olmaması ile düşük veya orta korrozif etkileri olan gıdalar için uygundur. Tip MC çelikler sadece düşük korrozif gıdalarda eğer bir kutuda çok fazla direnç isteniyorsa kullanılabilir. Kalay demir alaşımı ( $FeSn_2$ ) elektronik teneke üretimi sırasında oluşur. Bu alaşım tabakasının sürekliliği bazı asidik gıdalarda korozyon üzerine son derece etkilidir (Marsal,1976).



**Şekil 2.2.a.** Normal elektrolitik tenekede alaşım tabakasının mikro görüntüleri (x 6000) (Marsal,1976).



**Şekil 2.2.b.** K Tipi elektrolitik tenekede alaşım tabakasının mikro görüntüleri (x 6000) (Marsal,1976).

Şekil 2.2.a'da normal elektrolitik tenekenin görüntüsü yer almaktadır. Şekil 2.2.b'de ise kontrollü bir şekilde üretilmiş ve oldukça tekdüze bir alaşım tabakası içeren özel kalite teneke levha, K Tipi yer almaktadır. K tipi tenekelerde çok daha düzgün olan bu alaşım tabakası özellikle turunçgil konservelerinde demir-kalay arasında galvanik hücre oluşumunu engellemektedir (Marsal,1976).

Konserve tenekelerindeki kalay miktarı kalınlık olarak ölçülmesi çok güç olduğu için daha çok ağırlık bazında ifade edilirler. Çizelge 2.6'da Türkiye Ereğli Demir Çelik Fabrikalarında üretilen teneke levhaların bir sandıkta (20 in. x 12 in. Boyutlarında 112 adet levha) kalay miktarı, metrekareye düşen kalay miktarı ve kalay kaplama ağırlıkları verilmiştir (Doruk, 1982).

**Çizelge 2.6.** Bir sandıktaki kalay miktarı, birim alandaki kalay miktarı ve kalay kaplama ağırlığı (Doruk, 1982).

Bir sandıktaki kalay (Lb per Base Box)	Levhanın Ticari Adı (Amerikan Normu) No:	Kaplama Kodu (yeni)	m <sup>2</sup> 'ye düşen kalay miktarı (g)	Kalay kaplama kalınlığı (mm)
0,25	25	E 2.8/2.8	5,60	0,00038
0,50	50	E 5.6/5.6	11,21	0,00077
0,75	75	E 8.4/8.4	16,81	0,00115
1,00	100	E 11.2/11.2	22,42	0,00154

Teneke kutu imalatında kullanılan levhaların sertliği temper derecesi ile belirlenmektedir. Temper numarası yükseldikçe teneke sertliği de artar (Çizelge 2.7.) (Ateş,1976).

**Çizelge 2.7. Teneke levhalarda sertlik dereceleri (Ateş,1976).**

Temper No	Çelik Levha Tipi	Kullanıldığı Yer	Tipi	Sertlik (Rockwell 20T Cerveline göre)
T-1	L ve MR	Derin çekme kutular	Yumuşak	46-52
T-1	L ve MR	Az derin çekme kutular	Az yumuşak	50-56
T-2.5	MR	Kapak halkası v.s.	Az yumuşak	52-58
T-3	L ve MR	Kutu gövde ve kapakları	Ortak yumuşak	54-60
T-4	L,MR,MC	Büyük ve dayanıklı kutu gövde ve kapakları	Orta yumuşak	58-64
T-5	MC	Büyük ve geniş kutular, vakum kapakları	Az sert	62-68
T-6	MC	Bira kutusu kapakları	Sert	67-73
T-U	MR	Çeşitli amaçlarla	Sert	53-68

Pasivasyon filmi levhanın üretimi sırasında işleme bağlı olarak farklı oranlarda kalay oksit, metalik krom veya krom oksit içerir, bu tenekenin atmosferik korozyona ve organik kaplamaların tutunmasına etki eder.

Tenekeler temel karakteristik olarak kalay kaplama ağırlığı ile sınıflandırılırlar (Çizelge 2.8.) (Marsal,1976).

**Çizelge 2.8.** Kalay kaplama ağırlıkları (Marshal,1976).

Teneke Tipi	Kalay Kaplama Ağırlığı		
Her iki yüzü de aynı olan tenekeler	E	2.8/2.8	g/m <sup>2</sup> -E 1
	E	5.6/5.6	g/m <sup>2</sup> -E 2
	E	8.4/8.4	g/m <sup>2</sup> -E 3
	E	11.2/11.2	g/m <sup>2</sup> -E 4
İki yüzeyi farklı ağırlıkta olan tenekeler	D	8.4/2.8	g/m <sup>2</sup> -E 3/1
	D	11.2/2.8	g/m <sup>2</sup> -E 4/1
	D	11.2/5.6	g/m <sup>2</sup> -E 4/2
	D	15.1/5.6	g/m <sup>2</sup> -E 5/2

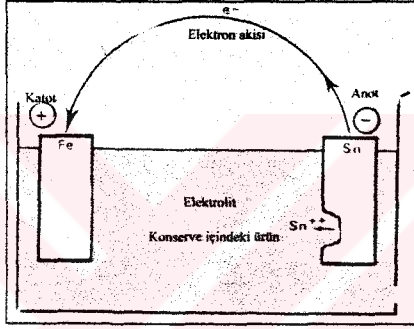
Her gıda maddesi kendine özgü nitelikleri göz önünde bulundurularak uygun konserve tenekesine konulmalıdır. Gıda maddesi korrozifliğine göre farklı çelik levha tiplerinde farklı kaplama tip ve kalınlıklarında kaplanmış kutularda ambalajlanmalıdır (Çizelge 2.9.).

**Çizelge 2.9.** Gıda ürünleri ve önerilen çelik tipleri (Jackson ve Shinn, 1979)

Gıda Sınıfı	Nitelik	Örnek	Çelik Levha Tipi
<b>Çok güçlü korrozif</b>	Yüksek veya orta asitli gıdalar, koyu renkli meyveler, turşu ve asitli sebzeler	Elma suyu, yumuşak, küçük meyveler, Kiraz, Erik, Turşu	Tip L
<b>Orta Korrozif</b>	Orta asitli meyve ürünleri	Kayısı, incir, altıntop, şeftali	Tip MR
<b>Az Korrozif</b>	Düşük asitli ürünler	Bezelye, mısır, et, balık	Tip MR
<b>Korrozif değil</b>	Kuru veya işlenmemiş ürünler	Kuru çorba, Donmuş gıdalar, yağ, ceviz, fındık	Tip MR

### 2.2.2 Korozyon oluşumu

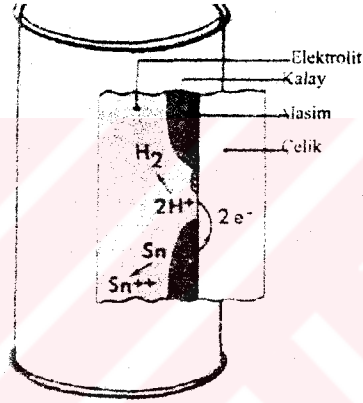
Fiziksel olarak tekdüzeliğin kaybolduğu en temel olay, iki farklı metalin aynı aşındırıcı ortama daldırılmasıyla görülür. Ardından, iki metal bir hücrenin elektrotları gibi davranır ve bir elektrot diğerini koruyarak daha önce tüketilecektir. Bu olay teneke kutuda kalay ve demir arasında da gerçekleşir (Şekil 2.3.) (Marsal, 1976).



Şekil 2.3. Kalay-demir hücrenin şematik diyagramı (Marsal, 1976).

Teneke levhanın kalay tabakası üzerindeki gözeneklerin kimyasal maddelerle görülebilir duruma gelmesi oldukça kolaydır. Gıda ile oluşan temas sonucu aşınmalar meydana gelir. Elektrolit (iletken) bir sıvıya daldırılan iki metal çubuk bir iletkenle birbirine bağlanırsa, metallere soy olanı (elektromotor gücü daha az olanı) katot (-), diğeri anot (+) olarak kutuplaşır. Elektropotansiyel farkından dolayı iki element arasında elektrik akımı doğar ve daha az soy olanı aşınarak çözeltilmeye geçmeye

başlar. Bir süre sonra soy olan element üzerinde elektrolit çözeltideki  $H^+$  iyonları toplanmaya başlar. Bu olaya *polarizasyon* denir. Soy metal üzerinde toplanan hidrojenin elektromotor gücü diğer elementten fazla ise bu kez kutupların yükü değişir ve anot olan katot, katot olan anot olarak görev yapmaya başlar. Bu durumda aşınan element üzerindeki hidrojen ile birleşerek su oluşturur ve bu durumda kutuplaşma ilk durumuna dönüşür.



Şekil 2.4. Teneke kutu içinde korozyon reaksiyonu (Marsal,1976).

Konservenin dolgu suyu elektrolit sıvıyı oluşturmakta, kalay ve demir tabakaları ise elektrotları teşkil etmektedir. Kalay demire oranla daha soy bir elementtir ve elektromotor gücü demirden daha azdır. Başlangıçta kalay katot, daha az soy olan demir anot olarak kutuplaşır, demir aşınmaya başlar. Bu sırada dolgu suyunda bulunan asitin hidrojeni soy olan kalay üzerinde toplanmaya başlar. Bu polarizasyon sonucunda bir süre sonra hidrojenin elektromotor gücü demirden fazla olduğu için

Sn anot, Fe katot olarak yüklenecektir, böylece kalay tabakası aşınacaktır. Eğer kutu içinde bir depolarizör, örneğin oksijen varsa, oksijen hidrojenle birleşip su yapacak, işlem tersine dönecektir (Şekil 2.4.) (Ekşi, 1976).

Ancak konservelerde oksijen kısa sürede harcandığı için kalay üzerinde hidrojen iyonlarının hidrojen gazına dönüştürülmesi sonucu doğan engelleme sonucunda kalay anot, demir katot olarak davranır ki eriyerek ortama geçen kalay iyonları gıda bileşenleri ile kompleks yapmaya başlar. Bunun sonucunda kalay daima erime eğilimindedir, yani demir katodik olarak korunmaktadır (Cemeroğlu ve Acar, 1986).

Çizelge 2.10.'da gıdalarda genelde bulunan korozyon hızlandırıcıların tipik korozyon reaksiyonları görülmektedir. Örneğin 70°C da 5 mm tepe boşluğu ile kapatılan 1/1'lik bir kutunun tepe boşluğu 6 ml oksijen içerir ki bu da 60-70 mg kalayın, örneğin E2 tip kutunun kalay kaplamasının neredeyse yarısı kadarının çözülmesini destekler. Nitratın oldukça fazla kalay çözücü etkisi vardır. 3-3.5 gibi yeterince düşük pH'larda 1/1'lük bir kutudaki 50 mg nitrat, örneğin 62.5 mg/kg, 475 mg/kg ürün kalayın çözünmesine yol açar. Örneğin kutu içinde oksijen varlığında 1 mol oksijen 4 mol elektron ile birleşerek 2 mol su oluşturur. Bu bağlamda 2 mol kalay için 1 mol oksijene gerek vardır. 1 ml oksijen 10.6 mg kalay çözmekte, yani bir başka deyişle; ortamda bulunan 0.09 ml oksijen 1 mg kalayın çözünümüne yol açmaktadır (Marsal, 1976).

Çizelge 2.10. Bazı korozyon arttırıcı faktörler (Marsal, 1976).

Korozyon Hızlandırıcılar	Hızlandırıcıların İndirgen Tepkimeleri	Eşdeğer	
		Mol	Ağırlık
Proton H <sup>+</sup>	2 H <sup>+</sup> +2e → H <sub>2</sub>	1 Sn için 2 H <sup>+</sup>	1 ml H <sup>+</sup> =5,3 mg Sn <sup>++</sup> 0,19 ml H <sub>2</sub> =1 mg Sn <sup>++</sup>
Oksijen O <sub>2</sub>	O <sub>2</sub> + 4e → 2 H <sub>2</sub> O	2 Sn için 1 O <sub>2</sub>	1 ml O <sub>2</sub> = 10,6 mg Sn <sup>++</sup> 0,09 ml O <sub>2</sub> = 1 mg Sn <sup>++</sup>
Kükürt Dioksit SO <sub>2</sub>	SO <sub>2</sub> + 6e → S H <sub>2</sub>	3 Sn için 1 S	1 mg SO <sub>2</sub> = 5,5 mg Sn <sup>++</sup> 0,18 mg SO <sub>2</sub> = 1 mg Sn <sup>++</sup>
Kükürt S	S + 2e → S H <sub>2</sub>	1 Sn için 1 S	1 mg S = 3,7 mg Sn <sup>++</sup> 0,27 mg S = 1 mg Sn <sup>++</sup>
Nitrat NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> + 8e → NH <sub>3</sub>	4 Sn için 1 NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	1 mg NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> = 7,65 mg Sn <sup>++</sup> 0,13 mg NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> = 1 mg Sn <sup>++</sup>
Trimetilamin Oksit CH <sub>3</sub> \ N → O CH <sub>3</sub> /	TMAO + 2e → TMA	1 Sn için 1 TMAO	1 mg TMAO = 1,57 mg Sn <sup>++</sup> 0,64 mg TMAO = 1 mg Sn <sup>++</sup>

Pasivasyon katmanında konserve tenekesinin üretimi sırasında oluşabilecek kırılmalar lokal korozyona yol açabilir (Marsal, 1976).

Altıntop konservelerinde korozyon sorunu üzerine çalışmalar yapan Ereğli Demir Çelik Fabrikası tarafından 1999 yılında hazırlanan raporda British Steel'e ait test tenekeleri ile kendi üretimlerini karşılaştırmışlar ve kendi teneke hatlarında altıntop v.b.ürünler için teneke üretebilmelerinin mevcut hatlarında mümkün olmadığını yeni hatlarında daha fazla ara alayım tabakası oluşturarak ancak üretim yapabileceklerini belirtmişlerdir (Aksoy ve ark.,1999).



## 2.2.3 Kalay Çözünümünü Etkileyen Faktörler:

### 2.2.3.1 Depolama Sıcaklığı

Genel bir kural olarak depolama sıcaklığındaki her 10°C'lık artış kimyasal reaksiyonları, ve kısmen korozyonu iki kat arttırmaktadır. Bu kurala göre 17°C'da depolanan kutunun raf ömrü 37°C'da depolanandan 4 kat daha fazla olmalıdır. Ancak ideal koşullarda gerçekleşen bu olay teneke kutularda ve gıda maddeleri gibi kompleks yapılarda aynen görülmemektedir. Yapılan çeşitli çalışmalar sonucunda ürün yapısına bağlı olarak 20°C ve 37°C'da depolanan kutularda oda sıcaklığında raf ömürleri arasındaki çarpım faktörleri sırasıyla 2,6 ve 4,3 olarak değişmektedir (Anon, 2001).

### 2.2.3.2 Kalay kaplama ağırlığı ve kutu boyutu

Daha ince kalay tabakaları kullanıldıkça kalayın çözünmesi hızlanacaktır. Kutu boyutuna bağlı olarak kalay çözünümü ile ilgili olarak Çizelge 2.11'de de görülebileceği gibi kutu boyutu ile kalay çözünümü direkt olarak etkili faktörlerdir. Örnekteki kutular 40 ppm nitrat içermekte olup 70°C'da 5 mm tepe boşluğu bırakılarak pH'4.5'de alt ve üstü laklı E11.5 kalay kaplamalı kutuya dolum yapılmıştır. Sonuçta 5 kg'lık (4250 ml) kutu korozyona karşı yetersiz kalay kaplaması göstermiş ve böylece tüm kalay çözünmüştür. Aynı şartlarda yarım kiloluk (425 ml) kutu 4.6 g/m<sup>2</sup> kalıntı kalay ile normal korozyona uğramıştır (Anon,2001).

**Çizelge 2.11.** Depolama sıcaklığı ve kutu boyutunun etkileri  
(Anon,2001,b)

Boyut \ Kalay	İç kaplama toplam kalay miktarı (mg)	O <sub>2</sub> tarafından çözünen kalay (mg)	NO <sub>3</sub> tarafından çözünen kalay (mg)	Toplam çözünmüş kalay (mg)	Korozyon sonrası kalan kalay kaplama
4250 ml'lik kutu 15 ml O <sub>2</sub>	1369	150	1300	1450	Tüm kalayın çözünümü
850 ml'lik kutu 6 ml O <sub>2</sub>	410	60	260	320	2,4 g/m <sup>2</sup>
425 ml'lik kutu 4 ml O <sub>2</sub>	290	40	130	170	4,6 g/m <sup>2</sup>

### 2.2.3.3 Ürünün tipi ve bileşimi

Asitlik, pH, organik asitler, doğal pigmentler gibi faktörler korozyonla direkt ilişkilidir.

Asitlik korozyona direkt etkili bir faktördür. 20°C'da 18 ay depolanan kalaylı kutularda kalay miktarı eğer dolgu suyundaki asit miktarı %0,02 ise 176 ppm, %10 ise 490 ppm seviyelerinde olduğu belirtilmektedir (Karadeniz ve Ekşi, 1993).

Okzalik asit ve nitrat korozyonun daha çok kalay çözünmesi, oksijen ve antosiyanin ise daha çok demir aşınması şeklinde gelişmesine yol açmaktadır. Demir aşınması durumunda korozyon gözenekten dışa

doğru ilerlemekte ve buna delik korozyonu denilmektedir. Kalay aşınması durumunda ise korozyon kutu yüzeyinin tümünden metal çözünmesi şeklinde olmakta ve bu da yüzey korozyonu olarak tanımlanmaktadır (Karadeniz ve Ekşi,1993).

Sitrik, malik ve tartarik asit arasında korozyonu hızlandırıcı bir etken olarak önemli bir fark bulunmamasına karşın asetik, okzalik ve malonik asit daha korrozif etkiye sahiptir. Bunun nedeni birincil gruptakilerde hidroksil grubu bulunmasına karşın ikinci gruptakilerin hidroksil grubu içermemeleridir. Kalaylı kutudaki mango nektarında ise askorbik asit miktarı arttıkça kalay çözünümü de artmaktadır (Karadeniz ve Ekşi,1993).

Mangoda bulunan galeik asitin korozyonu %25 oranında arttırdığı saptanmıştır. Bir diğer korozyon artırıcı öge olarak %0.5-%1 oranında katılan askorbik asitin içerdiği degradasyon ürünleri gösterilmektedir. Dehidro askorbik asit, diketogulonik asit ve furfuraldehitin varlığı korozyonu 37°C'da 4 aydan daha kısa bir sürede %50 gibi bir orana çıkardığı saptanmıştır. Hidroksimetil furfural varlığı ise aynı sıcaklık ve sürede korozyonun tümüyle oluşmasına neden olmuştur (Anon,1996).

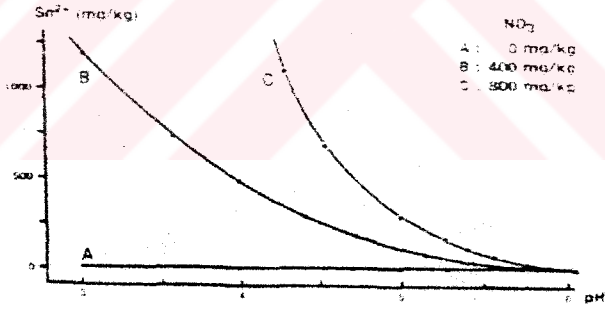
pH 4.0-4.5 arası düşük asitli gıdalara 25 ppm fosfotidil kolin (soya lesitini) katkısının korozyonu % 25 azalttığı bulgulanmıştır. pH'nın 5.0-5.5 seviyesine ulaştığı durumlarda bu teknik korozyonu %50 oranında azaltmıştır. % 2-3 oranında lahana püresi ya da lifi eklenmesi bazı

ürünlerde korozyonu %75 oranında azaltmıştır. 10 ppm limonin katkısı da korozyonu %25 oranında azaltmıştır (Anon, 1996).

#### 2.2.3.4 Bazı iyonların (nitrat, sülfidler v.b.) varlığı

Yüksek nitrat seviyeleri gibi kontrol edilmesi güç bileşikler domates ve turunçgil gibi ürünlerde büyük problemler çıkarmaktadır (Hall, 1989).

**Nitrat:** Dolgu suyu veya meyve sebzenin kendisinden gelebilen nitratın düşük pH'larda kalayı aşındırıcı etkisi daha fazladır (Şekil 2.5). Kalayın çözünme hızı kalay kaplama ağırlığı ve çeliğin bileşiminden bağımsız olarak görülmektedir.



**Şekil 2.5.** Farklı nitrat konsantrasyonlarında pH'nın kalay çözünümüne etkileri (Anon 2001,b).

Nitratın korozyonu hızlandırıcı şöyle bir etkisi vardır: İndirgen bir madde olan 2 değerlikli kalay, oksijenin etkisi ile oluşur. Bu, ortamdaki

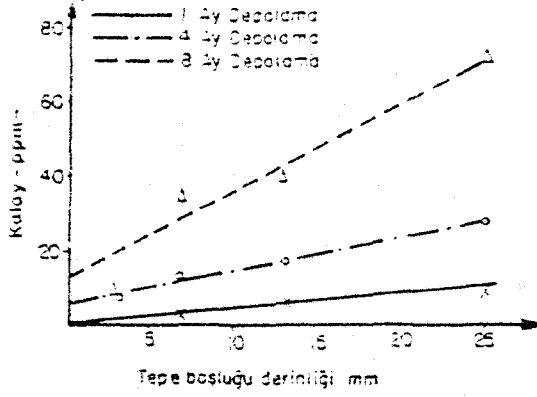
nitratı nitrite indirger. Oluşan nitrit ortamdaki diğer asitlerle birlikte metalik kalaya etki eder ve yine 2 değerlilikte kalay oluşur. Bu sırada nitrit amonyaka dönüşür. Olay nitritin tükenmesine değin devam eder. Çizelge 2.12'de portakal suyunda çözünen kalay miktarları ve nitrat ile amonyak arası ilişki görülmektedir. Çizelgede de görüldüğü gibi nitrat ve amonyak miktarları ile çözünen kalay miktarı doğrusal olarak artmaktadır.

**Çizelge 2.12.** Portakal suyunda çözünen kalay miktarları ve nitrat ile amonyak arası ilişki (Anon 2001,b).

Depolama Süresi	Sn ppm	NH <sub>4</sub> -N ppm	NO <sub>3</sub> -N ppm
35 ay	694	14,6	0,8
35 ay	588	13,3	0,5
35 ay	414	8,0	0
35 ay	294	7,6	0

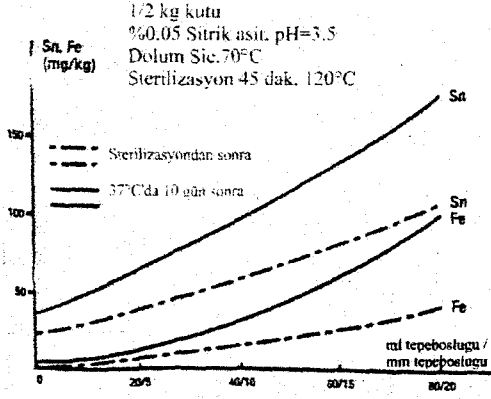
### 2.2.3.5 Proses değişkenleri

*Tepe boşluğu ve içerdiği hava miktarı* korozyon ile doğrudan ilişkilidir. Eğer tepe boşluğundaki oksijen tam olarak uzaklaştırılmamışsa, korozyon hızı tepe boşluğunun büyüklüğüne bağlı olacaktır ve tepe boşluğu derinliği arttıkça korozyon hızı ve bunun bir ölçütü olan çözünen kalay miktarı da artacaktır (Şekil 2.6) (Ekşi, 1976).



**Şekil 2.6.** Tepe boşluğu derinliğine bağlı olarak elma konservelerinde kalay miktarı artışı arasındaki ilişki (Ekşi, 1976).

*Oksijen*, kutunun ve kutu içeriğinin en önemli düşmanıdır. Şekil 2.7'de hava çıkarmanın ve tepe boşluğunun etkileri görülmektedir. Korozyon, tepe boşluğundaki oksijenin azaltılmasıyla indirgenebilir. Bir örnek olarak, 1 kg (850ml)'lik kutuda 5 ml tepe boşluğu ile 70°C'da dolium yapıldığında 60-70 mg kalayı okside edebilmektedir, bu rakam E 5.6 kalay kaplamanın neredeyse üçte biri değeridir (Anon 2001,b).

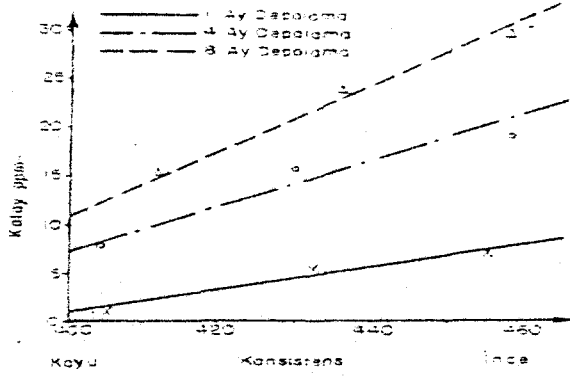


Şekil 2.7. Tepe boşluğu ve hacminin demir ve kalay birikimine etkisi (Anon 2001).

Çelik levhadaki bakır oranı arttıkça korozyon azalmaktadır. Ayrıca alaşım tabakasındaki gözenek fazla ise korozyon hızlanmaktadır (Karadeniz ve Ekşi, 1993).

Korozyon sonucu kutu içeriğine geçen kalay çoğunlukla katı kısımda toplanmaktadır. Bu olgu kalayın fenolik bileşiklerle hidroksil grubu üzerinden şelat oluşturması ile açıklanmaktadır. Ama demir sıvı ve katı faz arasında eşit dağılım göstermektedir (Karadeniz ve Ekşi, 1993).

Konsistens, korozyon üzerine etkili bir faktördür. Şekil 2.8.'de de görüldüğü gibi konsistens arttıkça, yani akışkanlık azaldıkça korozyon hızlanmakta, bunun sonucu olarak da kalay miktarı artmaktadır (Ekşi, 1976).



**Şekil 2.8.** Elma püresinde konsistense bağlı olarak kalay miktarının artışı (Ekşi, 1976).

Korozyonda etkili faktörler arasında en önemlilerinden birisi **konserve üretim yöntemidir**. Kutunun kapatma makinesine nakli, dolgu sıvısı, gıdanın cinsi, dolum yöntemi, egzost, kapatma, otoklava taşıma, ısıl işlem, soğutma, etiketleme gibi üretim aşamalarında kutuların iç ve dış korozyonuna doğrudan etki eden etmenlerdir (Yurdagel, 1996). Dolgu sıvısı iç korozyonda elektrolitik rolünü üstleneceği için besinle birlikte en önemli etkeni oluşturur. Gerek şurupların, gerekse salamuraların bu yönden irdelenmeleri gerekmektedir. Ayrıca şurup veya salamura katkısı olarak kullanılacak meyve suyu veya domates, koruk suyu gibi usarelerin korozyona ilave etkiler yapabileceği de unutulmamalıdır. Bunun temel nedeni bunların gıdalar için tartışılacak korozif etkilere sahip olmalarıdır. Salamura ve şurubun hazırlanmasında kullanılan suyun pH'ı ve içerdiği maddelerin de iç korozyona etkili olmaları bilinmektedir. Su sertliğini etkileyecek bileşiklerdeki nitrat, sülfat, klor, karbonat gibi maddelerin korozyona etkileri olabilir. Sudaki



hipoklorid kalıntısının mevcudiyeti önemli sorunlar yaratabilir. İç korozyona neden olan etmenlerin en başında konservelenen gıdanın cinsi ve bileşim özellikleri gelmektedir. Nitekim, konservelerin içerdikleri gıdanın farklılıklarına göre farklı raf ömrü gösterdikleri önceden beri bilinmekte ve buna göre besinler sınıflandırılmaktadır (Ural, 1997).

Meyve sularında yapılan bir çalışmada portakal suyu taze, şişelenmiş ve konserve edilmiş olarak analiz edilmiş ve demir ve kalay içeriklerine bakılmıştır. Taze portakal suyunda demir 0,5 ppm altında kalay ise 7,5 ppm altında saptanmıştır. Araştırma sonuçları Çizelge 2.13'de yer almaktadır. (Price ve Roos, 1969).

**Çizelge 2.13.** Portakal sularında kalay ve demir oranları (Price ve Roos, 1969).

Örnek	Kalay (ppm)	Demir (ppm)
Taze portakal suyu	<7.5	<0.5
Şişelenmiş Portakal Suyu	30	2.5
	25	2.5
	45	2.2
	50	2.0
Konserve portakal suyu	115	2.5
	120	2.5
	60	2.5
	65	2.5

Yapılan bir çalışmada altıntop dilimlerinin yapısı kalsiyum laktat ilavesi ile geliştirilmeye çalışılmıştır. %0.1-%0.5 oranlarında kalsiyum laktat eklenen meyve suyu ve şurup ile doldurulmuşlardır. Mevsime bağlı

olan yapısal değişiklikler üzerine etkili olamayan kalsiyum eklenmesi, prosese bağlı sertlik kaybını azalttığı belirtilmiştir (Baker, 1993).

Avustralya turunçgilleri üzerine yapılan bir çalışmada altıntoplardaki iz elementler araştırılmış, altıntop suyunda demir 0,69 ppm, kalay ise 0,001 ppm'den az bulunmuştur. Yine aynı çalışmada kabuk ekstarklarında demir 0,62 ppm, kalay 0,001 ppm'den az olarak saptanılmıştır (Simpkins ve ark.,2000).

Konserve meyve ve sebzelerde (kuşkonmaz, domates, kayısı, altıntop) yapılan bir çalışmada sebze konservelerinde kalay ortama 44 ppm (0,02-165 ppm aralığında), meyvelerde ise ortalama 67 ppm (7,2-242 ppm aralığında) saptanılmıştır. Aynı çalışmada daha önce yapılmış çalışmalarda sebze konserveleri için bu değerlerin 93 ppm (23-218 ppm aralığında) meyve konservelerinde de 32 ppm (7,6-86 ppm) olarak saptanıldığı belirtilmiştir. Altıntop konservelerinde yapılan analiz sonuçlarında ise ortalama 118 ppm kalay içerdiği saptanmıştır (Anon,1997).

Konserve spagetti ve domates ürünleri üzerine yapılan bir çalışmada 39 konserve spagetti ürününden 3'ü, 61 domates ürününden de 1'i hariç hepsinin yasal limitlerin (200 ppm) altında kaldığı, bu dört örneğin limitleri aşmasının nedeni olarak da domateslerin içerdiği nitrat seviyesi olduğu düşünüldüğü belirtilmiştir (Anon, 1999).

Yapılan bir çalışmaya (Luh ve ark., 1964) göre sıcak işlenmiş domates salçaları soğuk işlenmişlere göre daha az korrozif olduğu saptanmıştır. Aynı şekilde yavaş soğutulmuş ürünlerde daha fazla korozyon gözlenmiştir. Bunun nedeni olarak demetillenmiş pektin, dehidroksi askorbik asit ve diketoglukonik asitin soğuk işlemede kalay akseptörü olarak iş görmüş olabileceği öngörülmektedir. Depolama sıcaklığının iki kat artması kalay çözünümünü benzer şekilde arttırmış olduğu ve çözüm olarak sıcak işleme, son ürünün hızlı soğutulması ve 20°C'ın altında depolama önerilmiştir.



### 3. MATERYAL VE YÖNTEM

#### 3.1. Materyal

Altıntop segment konservesi üretimleri için kullanılan altıntopların ilk deneme planı üretimleri Penguen Konserve Fabrikasında ikinci deneme planı üretimleri Penguen ve Fide Konserve Fabrikalarında yapılmıştır. Diğer iki deneme üretimi ise E.Ü. Mühendislik Fakültesi Gıda Mühendisliği Bölümü Pilot Tesisinde gerçekleştirilmiştir. Üretimlerde kullanılan teneke kutuların ilk iki yılda kullanılanları BOTAS Teneke Kutu Ambalaj Sanayi'nden, son iki yıl üretimleri de ÖNTAŞ Teneke Kutu Ambalaj Sanayi'nden sağlanmıştır.

#### 3.2. Yöntem

Denemeler süresince 4 farklı deneme planı hazırlanmıştır. Bu deneme planlarında yapılan üretimler hep aynı akım şeması izlenerek hazırlanmıştır.

##### 3.2.1. Altıntop segment konservesi üretimindeki aşamalar

*Altıntop:* İlk iki yıl üretimleri Penguen Gıda Sanayi tarafından sağlanan ve normal üretimde kullanılan çeşitlerdir. 3. Yıl üretiminde kullanılan altıntoplar Mersin yöresinden, son yıl üretiminde kullanılan altıntoplar ise BAMEX firması tarafından sağlanmıştır.

*Haşlama:* Altıntoplarda dış kabuğun soyulması amacıyla bir haşlama işlemi uygulanmaktadır. Burada kaynar su içerisine daldırılan altıntoplar 5-8 dakika süreyle haşlanmışlardır. Haşlamada kriter dış kabuğun ve kabuk içinin ısınması ancak meyvenin ısınmasına izin

vermeyecek süre ve sıcaklığın uygulanması şeklindedir. Ardında soğutulan altıntopların dış kabukları elle soyulmuştur.

*Dilimleme:* Dış kabukları elle soyulan altıntoplar yine elle dilimlenmişlerdir. Bu işlem sırasında kabuk altında bulunan albedo tabakasının da alınmasına özen gösterilmiştir.

*Kostik uygulaması:* Kostik ile işleme altıntop konservelerinde dilimlerin üzerinde bulunan zarın soyulması amacıyla uygulanmaktadır. 70°-80°C civarında sıcak suya %2.5 oranında eklenen kostik ile hazırlanan çözeltiliye altıntop dilimleri 25-30 saniye gibi bir süre daldırılarak dilim üzerindeki zarın soyulması sağlanmaktadır. Burada süre/sıcaklık ve konsantrasyon parametreleri işletme koşullarına bağlı olduğu gibi hammaddeye ve sezona da bağlıdır.

*Yıkama:* Kostik uygulaması sonrası dilimler yıkanarak üzerlerindeki kostik çözeltisi uzaklaştırılmıştır.

*Nötralizasyon:* Hazırlanmış olan %1-2'lik soğuk sitrik asit çözeltisine daldırılan dilimlerde kalıntı kostik bulunması ihtimali ortadan kaldırılmıştır. Asit çözeltisi ayrıca meyvenin tatlanmasına da yardımcı olur.

*Yıkama:* Yine, bu sefer asit çözeltisini uzaklaştırmak amacıyla yıkama yapılmıştır.

*Dolum:* 80-85°C'daki sıcak şurup veya altıntop suyu dilimlerin üzerine doldurulmuştur.

*Egzost:* Kutu içindeki havanın uzaklaştırılması amacıyla egzost işlemi uygulanmıştır. İlk iki yıl işletme koşullarında sürekli egzost tüneline 80-85°C'da 3.5 dakika olarak uygulanan egzost işlemi son iki yıl üniversite bünyesinde kaynar suda ısıtılarak uygulanmıştır. Tepe boşluğunda tekdüzeliğin sağlanması amacıyla ilk iki yıl yapılan üretimlerde işletmede zaten kullanılmakta olan bir aparat kullanılmıştır. Çapı kutu iç çapı kadar ve kalınlığı istenen tepe boşluğu kadar olan silindirik biçimindeki alet dolumu yapılmış kutulara sokulup fazla sıvının akması sağlanmakta, böylece istenen tepe boşluğu elde edilmiş olmaktadır. Ege Üniversitesi Pilot Tesisinde yapılan üretimlerde ise bu aparat yerine önce ağzına kadar şurup ile doldurulan kutulardan istenen tepe boşluğunu sağlamak için hesaplanan miktarda su geri boşaltılmıştır.

*Pastörizasyon:* 90°C'da 28 dakika uygulanmıştır. Yine ilk iki yıl işletme koşullarında sürekli (tünel) pastörizasyon kullanılarak yapılan ısıtım işlemi son iki yıl üniversite işletmesinde kesikli pastörizatörde uygulanmıştır.

Bu parametrelerde yapılan üretimlerin deneme planları aşağıda açıklanmıştır:

### 3.2.2. Uygulanan deneme planları

#### 3.2.2.1. Deneme planı 1

Örnekler 10.03.1998 tarihinde PENGUEN Gıda Sanayi işletmesinde hazırlanmış ve işletme koşullarında üretim yapılmıştır. 6 adet örnek hazırlanmıştır. 1. yıl deneme planında öncelikle farklı ülkelerde (Yunanistan, İngiltere ve Türkiye) imalatı yapılan farklı kalay kaplama ağırlığındaki tenekelerden üretilen kutulara dolun yapılmıştır. Bu kutulardan bazıları (1, 4, 5 ve 6) lak ile kaplanmıştır ve 1, 4 ve 5 numaralı kutuların laklarına kalay katkısı yapılmıştır. Altıntop konservelerinde kalay, altıntop dilimlerinin renginin korunmasına yardımcı olduğu düşünüldüğü için, yüzeyi lak ile kaplı kutularda kalayın sağlayacağı renk koruması oluşamayacağından bu korumanın laka katkı olarak konulan kalay ile sağlanabileceği öngörüsü ile bu uygulama yapılmıştır. Bu amaçla kalay klorür, çözündüğünde 100 ppm kalay verebilecek oranda laka katılmıştır. Bu işlem BOTAŞ firması tarafından gerçekleştirilmiştir.

1. yıl üretimlerinin hepsinde dolgu suyu olarak "kendi suyu" altıntop suyu kullanılmıştır. Bu amaçla konsantre altıntop suyunun (58° Briks) sulandırılması ile elde edilen ve son üründe pH 2.8-3.2 olacak şekilde asitlendirilen altıntop suyu (9-12° Briks) dolgu suyu olarak katılmıştır.

Kutulara yapılan kalay klorür toplam kutu içeriğinde 50 ppm olacak şekilde katılandırılmıştır. Bu amaçla kullanılan kalay klorür çözeltisi safsızlığı ve molekül ağırlıkları dikkate alınarak yapılan hesaplama kutulara katılmıştır. Tüm çalışma boyunca aynı kimyasal aynı hesaplama ile katılmıştır. Üretilen kutular bir yıl boyunca ortam koşullarında depolanmışlardır.

Hazırlanan örnekler Çizelge 3.1.'de görülmektedir.

**Çizelge 3.1.** Deneme planı 1

Kod	Teneke Kaynağı	Teneke Özelliği	Kaplama	Dolgu Sıvısı
1	Yunanistan MR	0.25 kalay	100 ppm kalay katkılı Epoksi Fenolik Lak kaplı	Katkılı dolgu sıvısı (altıntop suyu)
2	Yunanistan MR	100 kalay	Çıplak	Altıntop suyu
3	İngiltere	100 kalay	Çıplak	Altıntop suyu
4	Yunanistan MR	0.25 kalay	100 ppm kalay katkılı Epoksi Fenolik Lak kaplı	Altıntop suyu
5	Yunanistan MR	0.50 kalay	100 ppm kalay katkılı Epoksi Fenolik Lak kaplı	Altıntop suyu
6	1/1'lik Bezelye Kutusu		Pigment laklı	Katkılı dolgu sıvısı (altıntop suyu)

*a. 1 No'lu örnek:* 25 kalaylı tenekeden üretilen kutunun lakında katkı kalay bulunmaktadır. Ayrıca şuruba kalay klorür ( $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) katkısı yapılmıştır. Burada laka yapılabilecek katkıların etkisi ile şuruba kalay katımının etkileri incelenmiştir.

*b. 2 No'lu örnek:* Bu örnekte kullanılan tenekelerin menşei Yunanistan'dır. 100 kalaylı tenekedir.

*c. 3 No'lu örnek:* Bu örnekte kullanılan tenekelerin menşei İngiltere'dir. 100 kalaylı tenekedir.

*d. 4 No'lu örnek:* Bu örnekte teneke Yunanistan menşeli olup MR tipi 25 kalaylı, üzeri katkılı lak ile kaplanmış tenekedir.



e. 5 No'lu örnek: Bu örnek de teneke menşei Yunanistan olup MR tipi teneke kullanılmıştır. 50 kalaylı üzeri katkı lak ile kaplanmış teneke dir.

f. 6 No'lu örnek: 1/1'lik pigment laklı teneke kutu kullanılmıştır. Şurup kalay katkıdır.

### 3.2.2.2. Deneme planı 2

Örnekler (Kod 7-15) 27.01.1999 tarihinde Penguen Gıda San.'nde hazırlanmış ve işletme koşullarında üretim yapılmıştır. 9 örnek hazırlanmıştır. Ayrıca FİDE Konserve Sanayinde de dört farklı örnek (Kod 16-19) hazırlanmıştır (Çizelge 3.2).

Çizelge 3.2. Deneme planı 2.

Kod	Kutu Özelliği	İşlem
7	Pigment laklı ½'lik Kutu	Dolgu sıvısı 150 ppm SnCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O katkıdır
8		Dolgu sıvısı 200 ppm SnCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O katkıdır
9		Dolgu sıvısı 250 ppm SnCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O katkıdır
10	Çıplak Teneke (100 kalay) A2 Kutu	Dolgu sıvısı memba suyu ile hazırlanmıştır
11		Dolgu sıvısı normal işletme suyu (0 Fr sertliği) ile hazırlanmış, tepe boşluğu 10 mm
12		Dolgu sıvısı normal işletme suyu (0 Fr sertliği) ile hazırlanmış, tepe boşluğu 5 mm
13		Dolgu sıvısı sert su ile hazırlanmış
14		Dolgu sıvısı kaynatılıp soğutulmuş (O <sub>2</sub> 'ni düşürülmüş) su ile hazırlanmış
15		Kutuya %10 oranında kostik bulaşık segment eklenmiş
16	A2 Kutular	Dolgu sıvısı katkısız, Fransız Teneke, Powder laklı
17		Dolgu sıvısı katkısız, Fransız Teneke, Çıplak
18		Dolgu sıvısı katkısız, Ereğli Teneke, Powder laklı
19		Dolgu sıvısı katkısız, Fransız Teneke, Şerit laklı + Powder

Bu deneme planında amaçlananlar:

1. Farklı oranlarda kalay klorür katkısı ile hazırlanan laklı kutularda kalayın etkilerinin gözlemlenmesi,
2. Farklı tepe boşluklarının korozyon olayına etkilerinin izlenmesi,
3. Suyun korozyon üzerine etkileri olup olmadığı,
4. Proseste yapılabilecek hata ile yetersiz yıkama sonucu dane yüzeyinde kostik kalıntısı kalmasının korozyon üzerine etkileri,
5. Farklı menşeli tenekelerin etkileri,
6. Powder lakın etkileri,
7. Şerit lakın etkileri incelenmeğe çalışılmıştır.

2. yıl üretimlerinde hazırlanan 7, 8 ve 9 nolu örnekler  $\frac{1}{2}$ 'lik laklı kutulardır. Bir önceki yılda da yapıldığı gibi dolgu suyuna kalay klorür katkısı (kutu içeriğinde 150, 200 ve 250 ppm olacak düzeyde) yapılmıştır. 10 ve 15 numara arasındaki örneklerde kutu laksızdır. Bu örnekler içerisinde farklı sertliklerde sularla hazırlanmış şuruplar katılmış örnekler (10, 13 ve 14 numara), farklı tepe boşluğunda hazırlanmış örnekler (11 ve 12) ve kostik kalıntısının etkilerini araştırmak amacı ile de belli oranda (toplam dane içerisinde %10 oranında ) kostik bulaşıklı segmentli örnek hazırlanmıştır.

16, 17 ve 19 numaralı örnekler Fransa menşeli tenekelerden hazırlanmış kutulara doldurulmuş; 18 numaralı örnek ise Türkiye menşeli tenekeden hazırlanmış kutuya doldurulmuştur. Bunların içindeki 16 ve 18 numaralı örneklerde dikiş yerinde powder lak, 17 numaralı örnek ise laksız ve 19 numaralı son örnek de dikiş yerinde powder laklı ve tepe boşluğunda 1 cm'lik şerit laklı kutudur.

Örnekler ortam koşullarında depolanmış ve periyodik analizleri yapılmıştır.

### 3.2.2.3. Deneme planı 3

3. Deneme Planı örnekleri E.Ü. Mühendislik Fakültesi Gıda Mühendisliği Bölümü Pilot Tesisi'nde hazırlanmış ve işletme koşullarında üretim yapılmıştır. 3 adet örnek hazırlanmıştır (Çizelge 3.3).

Çizelge 3.3. Deneme planı 3.

Kod	Örnek Özelliği
20	Normal Üretim. Kontrol örneği.
21	Askorbik Asit (100 mg/kg) Katkılı Üretim
22	Kordonsuz Kutu Normal Üretim

3 numaralı deneme planı çerçevesinde hazırlanmış olan 20 numaralı örnek kontrol örneği olarak hazırlanmış ve standart üretim koşullarında üretimi gerçekleştirilmiştir. Hazırlanmış olan 21 numaralı örnek ile askorbik asitin antioksidan etkisi belirlenmeye çalışılmıştır. Bu amaçla hazırlanan örneklere 100 ppm askorbik asit katkısı yapılmıştır. 22

numaralı örneğin hazırlanmasındaki temel amaç, kutuya uygulanan işlemlerin (kıvırma, kordon açma gibi) kalay tabakası üzerinde olumsuz etkiler yapabileceği olasılığı üzerine bu etkilerin olmadığı düşünüldüğü, en azından kordon oluşturma meydana getirebileceği olumsuzlukların var olmadığı kordonsuz kutuda yapılan üretimdir. Bu örnekte kutu dışında herhangi bir değişiklik (katkı v.b.) uygulanmamıştır. Proses şartları diğer iki yıla aynı yapılmaya çalışılmıştır.

Örnekler normal ortam koşullarında depolanmışlardır. Başlangıçta (pastörizasyon sonrası) ve her dört ayda bir rutin analizler yapılarak sonuçlar irdelenmiştir.

#### **3.2.2.4. Deneme planı 4**

4. yıl örnekleri E.Ü. Mühendislik Fakültesi Gıda Mühendisliği Bölümü Pilot Tesisi'nde hazırlanmış ve işletme koşullarında üretim yapılmıştır. Bu denemelerde laklı kutular kullanılmıştır. Bu kutuların bir kısmı, altıtopların kalay gereksinimini karşılamak amacıyla kalay klorür ile katkılandırılmıştır. Yapılan kalay katkıları son üründe toplam 50 ve 100 ppm düzeyinde kalay verecek oranda hesaplanarak katılmıştır. Ayrıca askorbik asitin antioksidan etkisi ve kalay ile kutu içeriği üzerindeki etkilerini karşılaştırmak amacıyla da örnekler hazırlanmıştır. Bu amaçla da kimi kutulara 200 ve 300 ppm askorbik asit katılmıştır. Ayrıca kontrol amaçlı aksız ve katkısız bir örnek de hazırlanmıştır. Kalay ve askorbik asit katkısı ile hazırlanan örnekler Çizelge 3.4.'de görülmektedir.

Çizelge 3.4. Deneme planı 4.

Kod	Katkı Askorbik Asit (ppm)	Katkı Kalay Klorür (ppm)	Teneke Tipi
23	0	0	Laklı
24	0	50	Laklı
25	0	100	Laklı
26	200	0	Laklı
27	200	50	Laklı
28	200	100	Laklı
29	300	0	Laklı
30	300	50	Laklı
31	300	100	Laklı
32	0	0	Laksız

### 3.3. Fiziksel ve Kimyasal Analizler

#### 3.3.1. Tepe boşluğu

Tepe boşluğu ölçümleri Cemeroğlu (1992)'ye göre yapılmıştır.

#### 3.3.2. Vakum

Vakum ölçümleri Cemeroğlu (1992)'ye göre yapılmıştır.

#### 3.3.3. Net, dolgu ve süzme ağırlıkları

Analizler Cemeroğlu (1992)'ye göre yapılmıştır.

#### 3.3.4. pH ve asitlik

Analizler Cemeroğlu (1992)'ye göre WTW Inolab Level 1 marka pH metre ile yapılmıştır.

### 3.3.5. Hunter renk tayini

Analiz için Minolta marka Spektrofotometre CM- 2002 model renk tayin cihazı kullanılmıştır. Cihazın bilgisayar bağlantısı ile elde edilen değerler Hunter değerleridir. Hunter renk ölçüm sistemine göre "L" değeri "0" siyahtan "100" beyaza kadar değişen ve ölçülen nesnenin aydınlık değeri ile ilişkili skaladır. "a" değeri, "-a" ile yeşil, "+a" ile kırmızılığı gösterir. "b" değeri ise "-b" mavi ile "+b" sarılık arasındadır. Altıntop segment konservelerinde beklenti daha açık renkli (L değeri yüksek), daha sarı (b değeri yüksek) ve olabildiğince düşük +a değeri olmasıdır.

### 3.3.6. Soğurma (absorbans) ölçümleri

Ural (1977)'ye göre yapılan analizde aşağıdaki yöntem uygulanmıştır:

Örnekleri içerisinde her kutudan katı ve sıvı faz olmak üzere iki ölçüm yapılmıştır. Bu amaçla 5 ml sıvı örnek üzerine 5 ml aseton, yine aynı şekilde 5 ml katı üzerine 5 gram aseton katılarak 1/1 oranında karışım sağlanmıştır. Çalkalanan örnekler 2000 d/dk'da 10 dakika santrifüjlenmiştir. Üstteki berrak kısım mavi bantlı filtre kağıdından vakum altında süzülükten sonra Varian marka Carry 50 Scan UV-Visible Spektrometresinde 420 nm'de soğurma değerleri okunmuştur. Aletin 0 ayarı aseton ile yapılmıştır.

### 3.3.7. Metal analizleri

Kalay ve demir miktarlarının tayini için AOAC 985.16 Konserve Gıdalarda Kalay Tayini metoduna göre hazırlanan örnekler Varian Marka Atomik Absorpsiyon Spektrometresinde okunmuştur. Örneklerde fosfatların etkisi olup olmadığının araştırılması için ilk olarak lantan çözeltisi hazırlanıp örnekler bu çözelti ile denenmiş ve etkili olmadığı saptanmıştır. Örnek hazırlanmasında kullanılan yöntem kısaca şöyledir: Yaklaşık 20 gram belli ağırlıkta tartılan örnek 120°C civarında kurutulduktan sonra 30 ml konsantre nitrik asit eklenip 15 dakika içinde 7-8 ml kalana kadar kaynatıldıktan sonra 25 ml konsantre hidroklorik asit eklenmiş ve yine 15 ml kalana kadar ısıtılmıştır. Daha sonra örneğe 40 ml su eklenip 100'lük balon jøjeye aktarılmış, 1 ml KCl eklendikten sonra ortam sıcaklığına soğutulup hacme tamamlandıktan sonra beyaz bant filtre kağıdından süzülen örnekler hem demir hem de kalay tayini için alete verilmiştir (Anon,1990).

Varian Marka SpectraAA 220 Atomik Absorpsiyon Spektrometre cihazının kalay ve demir analizleri için uygulanan koşulları şöyledir:

Metod.....	Sn.....	Fe
Kalibrasyon Modu.....	Manuel .....	Manuel
Lamba akımı .....	7 mA .....	8 mA
Dalga Boyu .....	235.5 nm.....	248.3 nm
Alev Tipi.....	Hava/Asetilen .....	Hava/Asetilen
Hava Hızı.....	13.5 l/dak.....	13.5 l/dak
Asetilen Hızı .....	2.95 l/dak.....	2.00 l/dak

### 3.3.8. Askorbik asit tayini

Askorbik asit tayini Cemeroğlu (1992)'ye göre titrimetrik yöntemle yapılmıştır.

### 3.3.9. Kutu içinin duysal gözlemi

-Kutu içi, depolama ve ısıtım işlem sonrasında lak sızdırmaları ve lekelenmeler gibi nitelikler açısından gözlemlenmiştir.

### 3.3.10. Pastörizasyon değeri

Altıntop segmentleri üretimi sırasında kutu içi ve ortam sıcaklık ölçümleri ELLAB CTF 84 Model Dijital Termometre ve Fo Değeri ölçüm cihazı ile ve bakır konstantan (Cu-CuNi) ısıtım eşler kullanılarak alınmış ve sonuçlar değerlendirilmiştir.





## 4 ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

### 4.1 Fiziksel Analizlere İlişkin Genel Sonuçlar

Ek 1'de tüm örneklere ait fiziksel analiz sonuçları, ortalama, standart sapma, maksimum ve minimum değerleri olarak verilmiştir. Her örnek için bulunan fiziksel özellikler, sonuçların ortak özellikler bazında tartışıldığı bölümde ( Bölüm 4.4.) kalay ve demir değişimlerine ve korozyona bağlı olarak irdelenmiştir. Her örneğin depolama dönemleri içinde yapılan analizlerinin ortalamaları alınmış ve bu ortalamalar incelendiğinde şu bulgular elde edilmiştir:

Yapılan vakum analizlerine göre en yüksek vakum değerlerini 29 numaralı örnek (420 mmHg), 27 numaralı örnek (370 mmHg) ve 25 numaralı örnek (350mmHg) olarak sıralanmış ve bunları diğer örnekler izlemiştir. En düşük değerleri de 5 (25 mmHg) ve 11 (51 mmHg) numaralı örnekler vermiş ve diğer örnekler artarak sıralanmıştır. Tüm değerlerin ortalamaları alındığında ortalama maksimum değerler 216 mmHg, minimum değerler 126 mmHg olarak hesaplanmıştır. Ortalamalar ortalaması 173 mmHg olurken standart sapmalar ortalaması 39 olmuştur.

Yapılan tepe boşluğu ölçümlerine göre en yüksek tepe boşluğu değerini 31 numaralı örnek vermiştir. Tüm değerlerin ortalamaları alındığında ortalama maksimum değerler 15, minimum değerler 6 mm olarak hesaplanmıştır. Ortalamalar ortalaması 8 mm olurken standart sapmalar ortalaması 4 mm olmuştur.

Süzme ağırlığının net ağırlığa oranlamasında en yüksek oranların ortalaması 0,54 olmuştur. En düşük değerler ortalaması da 0,46 olarak hesaplanmıştır.

T.C. YÜKSEK İHTİSAP KURULU  
DOKÜMANTASYON MERKEZİ

## 4.2 Askorbik Asit Analizlerine İlişkin Genel Sonuçlar

Askorbik asit analizi sonuçları tüm örneklerin ortak bazı özellikleri bazında tartışıldığı 4.3. bölümünde yorumlanmıştır.

Askorbik asit sonuçlarında daha önceden de bahsedildiği gibi bir yıl önceki denemelerden elde edilen sonuçlar bir sonraki yıl deneme planına öngörü oluşturmuş, ve askorbik asit analizi yapılmasına ikinci yıl karar verilmiştir. Bu nedenle 7. örnekten itibaren sonuçlar verilmiştir. Bu sonuçlar içinde de en fazla değerler ortalaması 2,39 mg/100 olarak hesaplanırken en düşük değerler ortalaması 1,26 mg/100 g olarak hesaplanmıştır. Ortalamalar ortalaması ve buna bağlı standart sapmalar ortalaması ise  $1,86 \pm 0,59$  olarak hesaplanmıştır. Deneme planı içerisinde 200 ppm askorbik asit katkılı örnekler olan 26, 27 ve 28 kodlu örnekler ile 300 ppm askorbik asit katkılı örnekler (29, 30 ve 31 kodlu) yüksek askorbik asit sonuçları vermişlerdir. Ayrıca sadece askorbik asit katılmış örneklerde (kod 21, 24 ve 25) oldukça düşük kalay sonuçları elde edilmiştir. Askorbik asit katkısı sonuçları Bölüm 4.3.10'da ayrıntılı olarak incelenmiştir.

### 4.3 Renk Analizlerine İlişkin Genel Sonuçlar

Tüm örneklerde yapılan renk ve esmerleşme analizleri Ek 2'de verilmiştir. İlk altı örnekte Hunter L, a ve b değerleri alınmış olup daha sonraki örneklerde esmerleşme değerleri ölçülmüştür. Tüm örneklerde katı ve sıvı faz ayrı ayrı ölçülmüştür. Elde edilen değerler her örnek için fiziksel özellikler ortak özellikler bazında sonuçların irdelendiği bölümde kalay ve demir korozyonuna bağlı olarak irdelenmiştir.

Katı örneklerde renk analizi sonuçlarında her kutunun ortalaması alındığında maksimum absorbands değerleri 0. Ay için 0.224, minimum değerler 0.086 olarak hesaplanmıştır. Ortalamalar ortalaması 0,133 ve standart sapması 0.035 ( $0.1333 \pm 0.035$ ) olarak hesaplanmıştır. Bu değerler 4. Ay için maksimum 0.241, minimum 0.091 ve ortalama  $0.151 \pm 0.033$  olarak hesaplanmıştır. 8. Ay değerleri sırasıyla 0.292, 0.081 ve  $0.174 \pm 0.06$  olarak bulunmuştur. 12 ay değerleri hesaplandığında en yüksek değerler ortalaması 0.361 olurken en düşük değerler ortalaması da 0.075 olarak hesaplanmış, ortalamalar ortalaması da  $0.245 \pm 0.078$  olarak hesaplanmıştır. Tüm örnekler ortalaması bazında sonuçlar değerlendirildiğinde ortalamanın altında sadece 5 kutu (31, 29, 17, 21, 25) olmakla birlikte kontrol örneği olarak seçilen örneklerde (11, 20 ve 32 gibi) 12 ay sonuçları ortalaması sıralandığında ortalamanın üzerinde şu örnekler kalmıştır : 32, 14, 20, 23, 13 ve 11. Bu örneklerde absorbands değeri 0.2'nin altında kalmıştır. Bu değerlerle ilgili sonuçlar Ek Şekil 2.3 ve Ek Şekil 2.4'de grafiksel olarak verilmiştir.

Renk analizi sonuçları daha sonraki bölümlerde konu ile ilişkilendirilmesi gerektiğinde tekrar değinilerek ayrıntılandırılmıştır.

#### 4.4 Dört Dönem Halinde Hazırlanan Örneklerin Ortak Özellikleri Bazında Bulgular Ve Bu Bulguların Tartışılması

Dört deneme dönemi süresince bir önceki dönem bir sonraki döneme öngörü oluşturduğu ve tüm deneme deseninin bu plana oturtulduğuna daha önce de değinilmiştir. Dört dönemin bir bütün olarak ele alınıp bir arada ve bir defada irdelenme imkanı bulunmadığı ve değerlendirilmesi gereken değişkenlerin çok fazla sayıda olması nedeniyle bu dört dönem içerisinde ortak özellikleri içeren örnekler seçilmiş ve bu ortak özellikler baz alınarak sonuçlar irdelenmiştir. Bu bölümde alt başlıklar halinde incelenen ortak özellikler şunlardır:

- Teneke orijini ve kalay kaplama ağırlığı
- Lak kaplaması ve laka katkı
- Dolgu sıvısı farklılıkları
- Dolgu sıvısına katkı olanakları
- Farklı tepe boşluğu hacminin etkileri
- Kutu kordonunun etkisi
- Şurup hazırlamada kullanılan dolgu suyunun etkileri
- Kutunun farklı noktalarından alınan örnekler
- Otoklav işlem sıcaklığının etkileri
- Askorbik asit katkısı sonuçları
- Kutu içi duyuşal gözlemi
- Katı ve sıvı fazlarda kalay ve demir geçişinin farklılıkları

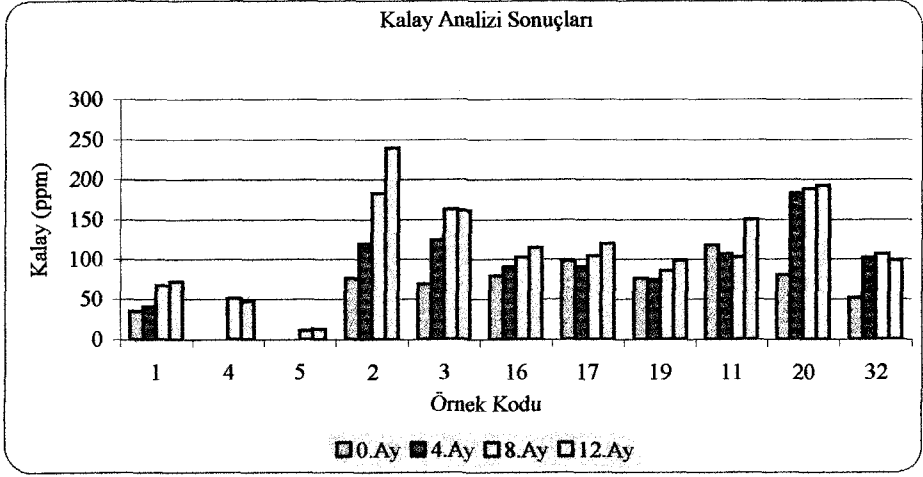
#### 4.4.1 Teneke orijini ve kalay kaplama ağırlığının etkileri

Denemede ilk ele alınan konu, kutu tenekesinin üretim orijini, laka kalay klorür katımı ve bu lakin 25 ve 50 kalaylı tenekeye uygulanması ve dolgu sıvısına katkının etkilerinin araştırılması olmuştur. Yunanistan (25, 50 ve 100 kalay), İngiltere (100 kalay), Fransa (100 kalay) ve Ereğli (100 kalay) orijinli tenekelerden üretilen örneklerde ısıl işlem ve depolama sırasında yapılan analizlerin sonuçları Çizelge 4.1’de görülmektedir.

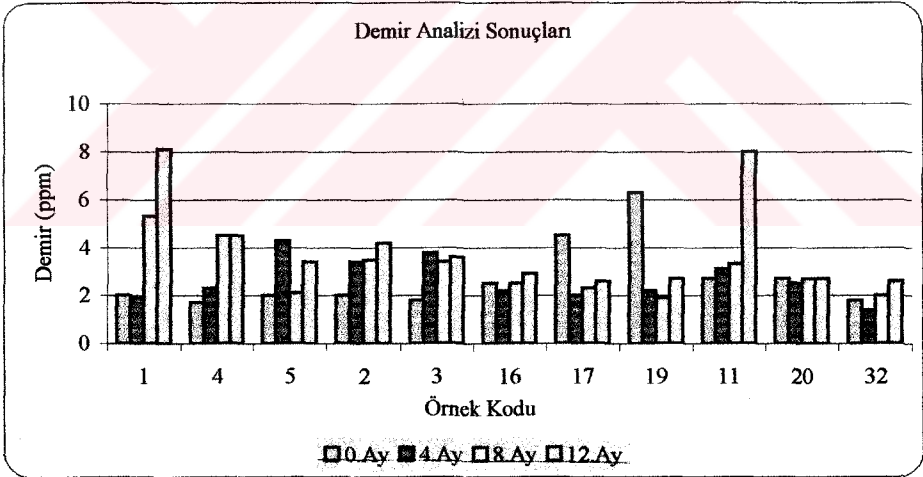
**Çizelge 4.1.** Değişik orijinli tenekelerin, katkılı lakların ve dolgu sıvısına katkıların altıtop konservelerinde kalay ve demir geçişine etkileri

Kod	Orijin	Kalay Kaplama Ağırlığı	KALAY (ppm)				DEMİR (ppm)			
			0.Ay	4.Ay	8.Ay	12.Ay	0.Ay	4.Ay	8.Ay	12.Ay
1	Yunanistan	25	35	41	67	72	2,0	1,9	5,3	8,1
4		25	0	0	51	48	1,7	2,3	4,5	4,5
5		50	0	0	11	13	2,0	4,3	2,1	3,4
2		100	76	119	183	239	2,0	3,4	3,5	4,2
3	İngiltere	100	69	124	163	161	1,8	3,8	3,4	3,6
16	Fransa	100	79	90	102	114	2,5	2,2	2,5	2,9
17		100	97	90	104	119	4,5	2,0	2,3	2,6
19		100	76	74	85	97	6,3	2,2	1,9	2,7
11	Ereğli (Türkiye)	100	117	106	102	150	2,7	3,1	3,3	8,0
20		100	80	183	188	192	2,7	2,5	2,7	2,7
32		100	52	101	106	98	1,8	1,4	2,0	2,6

Kutu tenekesi orijinin ve değişik kalay katkılandırma yöntemlerinin altıtop konservelerine geçen demir ve kalay niceliklerine etkileri sırasıyla Şekil 4.1.a ve 4.1.b’de histogramları verilerek gösterilmiştir. 1 ve 4 numaralı örnekler Yunanistan orijinli ve 25 kalay kaplamalı örnekler olup bu örneklerin konulduğu kutular 100 ppm kalay katkılı epoksi fenolik lak ile kaplanmışlardır. Dolgu sıvısı olarak 1 numaralı örnek kalay katkılı altıtop suyu, 4 numaralı örnekte kalay katkısız altıtop suyu kullanılmıştır. 1 numaralı örneğin dolgu suyuna 50 ppm düzeyinde kalay verebilecek oranda kalay klorür katılmıştır.



**Şekil 4.1.a.** Kutu tenekesi orijinin ve değişik kalay katkılandırma yöntemlerinin altıntop konservelerine geçen kalay niceliklerine etkileri.



**Şekil 4.1.b.** Kutu tenekesi orijinin ve değişik kalay katkılandırma yöntemlerinin altıntop konservelerine geçen demir niceliklerine etkileri.

Kutu içeriğindeki kalay niceliği artışı Şekil 4.1.a'da görülebileceği gibi 2 numaralı ve 20 numaralı örneklerde en fazla olmuştur. Yani bu

örneklerde kalay artış hızı yüksek olmuştur. 1 numaralı örneklerde dolgu sıvısına katılan kalayın ısıtma işlem sonrasında yalnızca %70'lik bir bölümünün belirlenmiş olması kalayın uygulanan yöntemle tayin edilemeyecek bir forma dönüşmüş olmasını veya bu işlemin türdeş bir dağılım yaratmadaki zorluklarını ortaya koyabilir. Aynı örnekte giderek artan bir kalay niceliği, yukarıda da bahsedildiği gibi laktan da kalay geçişi olabileceğini ve bu olgunun esas olarak 8. aya doğru arttığını göstermektedir. Nitekim, 4. örnekte bu durum daha açık olarak kendini göstermektedir.

Bu olgunun dikkate alınması ile 1 numaralı örnekte başlangıçta elde edilmiş olan 35 ppm'lik kalay niceliğini yıl sonunda elde edilen 72 ppm'den düşüğümüzde 37 ppm seviyelerinde kalaya ulaşılmaktadır ki bu da 4 numaralı örnekte elde edilen 48 ppm seviyelerine oldukça yakındır. Ancak 1 numaralı örnekte korozyon sonucu geçtiği varsayılan kalayın ( $72-35=37$  ppm) 4 numaradaki son değerlerden (48 ppm) daha düşük çıkması şuruba katılan kalayın korozyonu az da olsa engellediğini gösterebilir.

Yunanistan orijinli 25 kalay tenekeden yapılan kutulardan üretilmiş örnekler (4 numara) ile yine Yunanistan orijinli ancak 50 kalaylı tenekelerden yapılmış örnekler (5 numara) birbirleriyle kıyaslandığında her iki örnekte de başlangıçta hiç kalay niceliği saptanamamış ve bu olgu 4. ayda da sürmüştür. 4 numaralı örnekte 1 yıl sonunda 48 ppm, ve 5 numaralı örnekte 13 ppm kalay varlığı görülmektedir (Çizelge 4.1). Her ikisi de katkılı lak ile kaplı bu örneklerde düşük kalay niceliği ile kaplanmış tenekeden üretilen örneklerde kutu yüzeyi laklı olmasına rağmen daha fazla bir korozyon oluşması sıyrılmaların varlığı nedeniyle doğal bir sonuçtur ve kutu içinde yapılan gözlemlerle bütünleşmektedir. Düşük kalay kaplaması gözenekliliği arttıracığı için lak kaplamasına

rağmen daha yüksek sonuçlar elde edilmesine yol açmıştır. 4 numaralı örnekte başlangıçta daha düşük bir demir niceliği elde edilmiş olmasına rağmen 1 yıl sonunda daha yüksek sonuçlar alınmış olması bu olguyu desteklemektedir. Nitekim daha önce de bahsedildiği gibi kalay tabakası ve bununla birlikte kalay demir alaşımı ve pasivasyon tabakası korozyon üzerine oldukça önemli bir rol oynamaktadır (Marsal,1976).

Depolama dönemi sonucunda 100 kalaylı İngiltere (3 numara), Yunanistan (2 numara), Fransız (17 numara) ve Ereğli (11,20 ve 32) örnekler arasında en yüksek kalay niceliğini 2 numaralı örnek vermiştir. En düşük değer ise 32 numaralı örnekten elde edilmiştir. Genel olarak yüksek kalay korozyonu olgusu gözlenen 2 ve 3 numaralı örneklerde dolgu sıvısı olarak altıntop suyu kullanılmıştır ki bu olgu ilgili bölümde tartışılacaktır. Ereğli tenekeleri dışında, yabancı kaynaklı tenekelerden üretilmiş örnekler içinde en düşük kalay sonucunu Fransa orijinli kutudan üretilmiş örnek vermiştir (119 ppm). Daha sonra İngiltere (161 ppm) ve Yunanistan (239 ppm )orijinli tenekeler gelmektedir. Benzer sonuçlar demir analizlerinde de alınmıştır. Ereğli tenekeler içerisinde her üç örnek de yasal sınırlar içerisinde kalmakla beraber 11 numaralı örnekte elde edilen 8 ppm demir sonucu oldukça yüksektir.

Fransa orijinli 100 kalaylı 16, 17 ve 19 numaralı üç örnek içerisinde en düşük kalay niceliğini depolama süresi sonunda 19 numaralı örnek (97 ppm) vermiştir. Bu üç kutu kendi içerisinde laklama nitelikleriyle farklıdır. Konu ilgili bölümde tartışılacaktır.

Demir nicelikleri açısından sonuçlar incelendiğinde 1 numaralı örnek 1 yıl sonunda 8.1 ppm demir niceliği vermişken 4 numaralı örnekte 4.5 ppm gibi 1 numaraya kıyasla oldukça düşük seviyelerde demir niceliği elde edilmiştir. Bu da 1 numaralı örnekte daha fazla korozyon oluştuğunu göstermektedir. Kutu içi durumu açısından bu olgu



irdelendiğinde bu durumun nedeni açığa çıkmaktadır. Demir analizi sonuçlarında görülen ani artışların kutu içi kusurlardan kaynaklandığı düşünülmektedir. 1 numaralı örneklerde lak dökülmesi 4 numaralı örneğe göre daha fazla olmuştur. Bu nedenle 4 numaraya kıyasla, 1 numarada daha az kalay çözülümüne rağmen 25 kalaylı tenekeden üretilmiş kutu olduğu için demir korozyonu daha fazla gerçekleşmiştir. Lak altından az miktarda kalay açığa çıkmasına rağmen daha üretim başında başlayan bu olay demir çözülümünü hızlandırmıştır. 4. aya kadar elde edilen demir niceliklerinin 8. ayın sonrasında kalayla birlikte artışı lak sıyrılması ve 25'lik tenekenin kullanılmasının dezavantajının kanıtı olabilir.

Kutu içinin durumu görsel olarak incelendiğinde analizleri yapılan örneklerde kutu içerisinde çizgi şeklinde korozyon olgusuna rastlanmıştır. Genelde demir ve bazen de yüksek kalay elde edilmiş örneklerde kutu içinde rastlanan bu oluşum teneke ve kutu üretimi sırasında oluşabilen hatalardan kaynaklandığı düşünülmektedir. Kalay tabakasında oluşan en ufak bir zedelenme bile zaman içinde hızlı bir korozyona neden olmakta ve belirgin bir şekilde kutuda gözlemlenmektedir.

Elde edilen sonuçlar istatistiksel olarak değerlendirilmiştir. Yapılan varyans analizi sonuçlarına göre kutu menşei ile kalay analizi sonuçları arasındaki değişim ilişkisi önemsiz olarak saptanırken demir analizi sonuçları arasındaki farklılık önemli olarak bulgulanmıştır ( $\alpha=0.01$ ). Yani elde edilen kalay sonuçlarında diğer faktörlerin göz ardı edilmesi ile sadece kutu menşei açısından istatistiksel olarak incelendiğinde kutu menşei değişim ilişkisi önemsiz olarak bulgulanmıştır. Yine aynı şekilde demir analizi sonuçları incelendiğinde ise bu sefer farklılık önemli olarak bulgulanmıştır. Nitekim yukarıdaki açıklaması yapılan ve çeşitli

nedenlerle ortaya çıkan kimi kutulardaki ani demir miktarı artışları bu durumu ortaya koymaktadır.

#### 4.4.2 Lak kaplaması ve laka yapılan katkıların etkileri

Teneke kutuların kalay tabakası üzeri çoğu konservede ve ürün özelliklerine bağlı olarak farklı farklı tiplerde laklarla kaplanmaktadır. Ancak altıntop konservesi gibi bazı özel konservelerde daha önce de bahsedildiği gibi kutu içi laklaması uygulanmamaktadır. Bu deneme setinin hazırlanmasındaki amaç, altıntop konservelerinin içeriğinin renginin korunması amacıyla ihtiyacı olan kalayın kutu lakına bir şekilde eklenmesi ve bu katkı uygulanmış lakın kutu iç yüzeyine kaplanması ile istenilen amaca ulaşılabileceği düşüncesidir. Yapılan denemelerin sonuçları Çizelge 4.2.'de verilmiştir.

Örneklerin bir kısmında (1, 4 ve 5 numaralı) kutu iç yüzeyinde kullanılan lak içerisinde kalay klorür katılmıştır. Bu amaçla 100 ppm kalay bulunacak düzeyde kalay klorür lak solventinde çözündürülmüş ve laklama işleminde bu lak kullanılmıştır. Ancak, yapılan analizlerde açılan kutuların lak yüzeylerinde daha ilk dönemlerde dahi noktacıklar şeklinde lak dökülmelerine rastlanılmıştır. Zamanla sayısı ve boyutu artan bu dökülmeler lak-kalay klorür çözünmesinde veya laklamada problemler olabileceğini düşündürmüştür.

6 numaralı örnek laklı bezelye kutusudur. Bu örnekte dolgu sıvısı kalay klorürle katkılandırılmıştır. Yine pigment laklı 7,8 ve 9 numaralı örnekler dolgu sıvılarına 150, 200 ve 250 ppm kalay verecek oranda kalay klorür katkısı eklenmiştir.

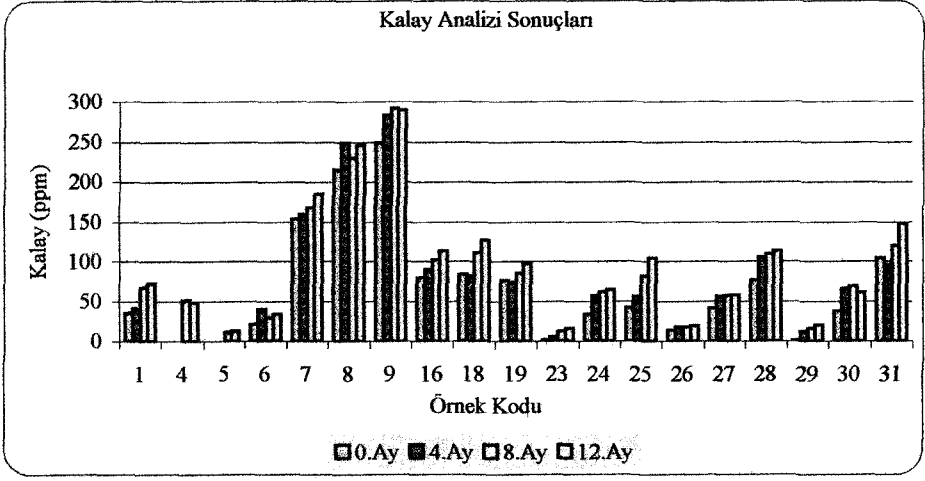
16, 18 ve 19 numaralı örneklerde dikişte powder lak bulunan gövdeleri laksız kutulardır. Ayrıca 19 numaralı kutu tepe boşluğunda 1 cm genişliğinde şerit lak ile laklanmıştır.

23 numaralı örnek ile 31 numaralı örnek arasında kalan örnekler laklı olup bu örneklerde dolgu sıvısı kalay klorür ve askorbik asit ile katkılandırılmıştır. Tüm kutular ayrıca kutu boyutlarındaki farklılıklar nedeni ile de aşağıda incelenmiştir.

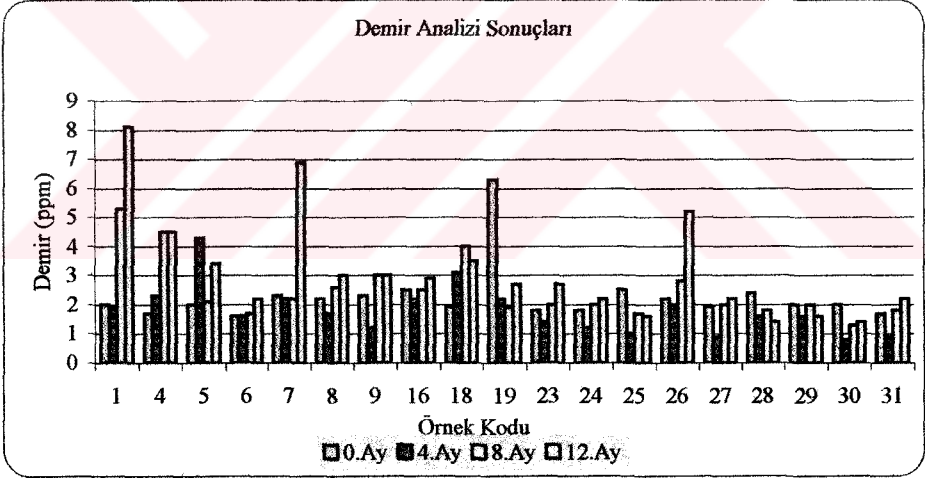
**Çizelge 4.2.** Çeşitli nitelikte lakların altıntop konservelerine kalay ve demir geçişine etkileri

Kod	Lak	Lak Katkısı	KALAY (ppm)				DEMİR (ppm)			
			0.Ay	4.Ay	8.Ay	12.Ay	0.Ay	4.Ay	8.Ay	12.Ay
1	Epoksi Fenolik	100 ppm SnCl <sub>2</sub>	35	41	67	72	2,0	1,9	5,3	8,1
4			0	0	51	48	1,7	2,3	4,5	4,5
5			0	0	11	13	2,0	4,3	2,1	3,4
6	Pigment	Yok	21	40	30	34	1,6	1,6	1,7	2,2
7			154	159	168	185	2,3	2,2	2,2	6,9
8			215	249	230	246	2,2	1,7	2,6	3,0
9			249	283	292	290	2,3	1,2	3,0	3,0
16	Powder	Yok	79	90	102	114	2,5	2,2	2,5	2,9
18	Powder		83	82	111	127	1,9	3,1	4,0	3,5
19	Powder + Şerit		76	74	85	97	6,3	2,2	1,9	2,7
23	Epoksi Fenolik		2	6	12	16	1,8	1,4	2,0	2,7
24			34	57	62	64	1,8	1,2	2,0	2,2
25			42	56	82	105	2,5	1,0	1,7	1,6
26			14	18	18	19	2,2	2,0	2,8	5,2
27			41	56	57	58	1,9	0,9	2,0	2,2
28			76	106	110	114	2,4	1,6	1,8	1,4
29			1	12	16	20	2,0	1,6	2,0	1,6
30			38	66	69	61	2,0	0,8	1,3	1,4
31	105	95	120	148	1,7	0,9	1,8	2,2		

Şekil 4.2. a ve b'de Çizelge 4.2'de elde edilmiş sonuçların histogramları görülmektedir. Kalay ve demir niceliklerindeki artış eğilimleri bu iki şekilde görülmektedir.



**Şekil 4.2.a.** Teneke kutuların lak ile kaplaması ve laka katkı denemesi kalay sonuçları



**Şekil 4.2.b.** Teneke kutuların lak ile kaplaması ve laka katkı denemesi demir sonuçları

Epoksi fenolik lalara kalay klorür katkısı yapmanın konserve içeriğinin kalay düzeyini, esmerleşmeyi engelleyecek bir etkinlikte arttırmadığı gözlenmiştir. İleriki bölümlerde verilecek olan esmerleşme

değerlerinden bu olgu izlenebilmektedir. Bu uygulamanın lakta gözenekler oluşturması sonucunda kutu tenekesinin korozyonu, tenekenin kalay niceliği ile bağlantılı olarak değişmiştir. Nitekim 25 kalaylı tenekelerden yapılmış kutuların (1 ve 4) içeriğindeki kalay ve demir niceliği 50 kalaylıya göre (5) daha yüksek çıkmıştır.

Çizelge 4.2.'de verilen kalay ve demir niceliklerine göre en düşük kalaylı tenekenin lakla kaplanmasında, laktaki dökülmelere rağmen Sn ve Fe niceliklerinin 1 yıllık sürenin sonunda bile yasal sınırların içinde kaldığı görülmektedir. Ancak, bu uygulamanın renk üzerine çok olumlu bir sonuç vermemesi ve kutu içi görüntüsünde yarattığı olumsuzluklar kullanımının önerilmesini olanaksız kılmaktadır. Ancak, kalay klorürün laka katılmasında daha uygun yöntemlerin denenmesi ile farklı sonuçlar alınabileceği düşünülmektedir. Kullanılan lak türü, laka katılış miktarları ve şekli gibi çeşitli faktörler üzerine yapılacak çalışmaların, daha iyi sonuçlar alınmasını sağlayabileceği düşünülmektedir.

7, 8 ve 9 numaralı örneklerin konulduğu kutular pigment laklıdır. Bu örneklerde dolgu sıvısına sırasıyla 150 ppm, 200 ppm ve 250 ppm kalay verecek düzeyde kalay klorür katkısı yapılmıştır. 1 yıl sonunda elde edilen kalay ve demir nicelikleri incelendiğinde kalay geçişleri 7 ve 8 numaralarda 31 ppm, 9 numarada ise 41 ppm olmuştur. Demir analizi sonuçlarında ise 7 numaralı kutuda oluşan yüksek demir niceliği kutuda görünen derin çiziklerden kaynaklanmıştır. Bu noktalarda oluşan korozyon demir çözülümünü artırmıştır. Esmerleşme değerleri açısından her üç örnekte de eklenen kalay niceliği doğrultusunda esmerleşme korunmuş olsa da yine de kabul edilebilir düzeyde bir korunma sağlanamamıştır.

16 ve 18 numaralı örneklerde dikişte powder lak uygulanmıştır. Birinci örnek Fransa, ikincisi ise Ereğli kökenlidir. Başlangıç ve son

değerleri açısından 18 numaralı örnek hem demir hem de kalay niceliği açısından yüksek değerler vermiştir. 16 numaralı örnekte 1 yıl içinde 35 ppm, 18 numaralı ise 44 ppm kalay artışı ölçülmüştür. 19 numaralı örnek ise dikişte powder uygulamasının yanı sıra tepe boşluğunda 1 cm'lik şerit lak uygulanmış örnektir. Bu örnek en düşük kalay niceliğiyle başlamış ve bir yıl sonunda yine en düşük kalay niceliğine ulaşmıştır. Örnekteki toplam kalay artışı 21 ppm düzeyinde kalmıştır. Her üç örnek de yasal sınırların altında kalmıştır ve şerit lak uygulamasının başarılı bir uygulama olduğu söylenebilir. Renk değerleri açısından da Ek Çizelge 2'den de görülebileceği gibi bu örneğin absorbans değerleri ortalamanın altında kalmaktadır. Yani kutu içi laklaması sadece dikiş ve tepe boşluğu ile sınırlı kalan bu örneklerde renk kabul edilebilir düzeyde korunmuştur.

23 numaralı örnek ile 31 numaralı örnek arasında kalan örnekler 4. deneme planı çerçevesinde yapılmış örneklerdir. Tüm örnekler laklı kutulara doldurulmuş olup dolgu sıvıları şeker şurubudur ve farklı oranlarda kalay ve askorbik asit ile katkılandırılmışlardır. Bu örnekler ait sonuçlar ilgili bölümde ayrıntısı ile tartışılmıştır.

Pigment lakla kaplanmış örnekler ile epoksi fenolik lakla kaplanmış örnekler arasında yapılan istatistiksel analiz sonuçlarına göre lak tipi kalay değerleri üzerine farklılık önemli iken ( $\alpha=0.1$ ) demir sonuçları üzerinde  $\alpha=0.05$  seviyesinde önemli olarak saptanmıştır. Yani kullanılan lak tipi kutu içerisinde kalay korozyonuna demir korozyonundan daha fazla oranda, ama sonuçta her iki metalin geçişine de etki etmektedir.

#### 4.4.3 Dolgu sıvısı farklılıklarının etkileri

Altıntop konserveleri, tüm meyve konserveleri gibi kendi suyunda veya farklı konsantrasyonlarda şeker şurubu ile hazırlanmaktadır. Dolgu sıvısındaki bu farklılık doğal olarak bileşime ve kalay-demir korozyonu sonuçlarına etki edebilmektedir. Bu amaçla farklı dolgu sıvıları kullanılarak örnekler hazırlanmıştır.

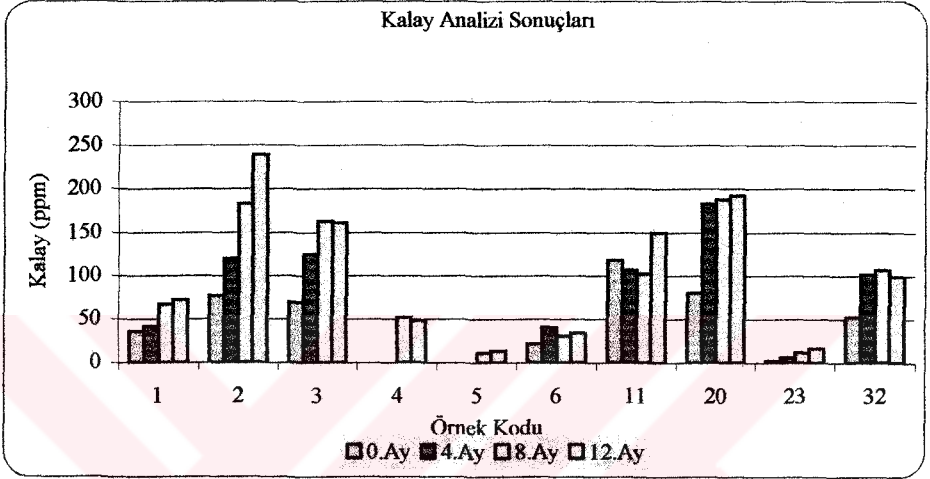
Bu denemelerde 1 ve 6 numaralı örneklerde dolgu sıvısı olarak altıntop suyu kullanılmıştır. Diğer tüm örneklerde ise şeker şurubu dolgu sıvısı olarak kullanılmıştır. Çizelge 3.'de yapılan deneme sonuçları görülmektedir.

**Çizelge 4.3.** Dolgu sıvıları farklılıkları bazında analiz sonuçları

Kod	Dolgu Sıvısı	KALAY (ppm)				DEMİR (ppm)			
		0. Ay	4. Ay	8. Ay	12. Ay	0. Ay	4. Ay	8. Ay	12. Ay
1	Altıntop Suyu	35	41	67	72	2,0	1,9	5,3	8,1
2		76	119	183	239	2,0	3,4	3,5	4,2
3		69	124	163	161	1,8	3,8	3,4	3,6
4		0	0	51	48	1,7	2,3	4,5	4,5
5		0	0	11	13	2,0	4,3	2,1	3,4
6		21	40	30	34	1,6	1,6	1,7	2,2
11	Şurup	117	106	102	150	2,7	3,1	3,3	8,0
20		80	183	188	192	2,7	2,5	2,7	2,7
23		2	6	12	16	1,8	1,4	2,0	2,7
32		52	101	106	98	1,8	1,4	2,0	2,6

Dolgu sıvısı olarak altıntop suyu kullanılmış örnekler içinde 1 ve 6 numaralı örnekler dolgu sıvısı kalay klorür (50 ppm) ile katkılandırılmışlardır. 2 ve 3 numaralar laksız ve 1,4 ve 5 numaralar kalay katkılı (100 ppm) laklı kutulardır. 1 numara gold lak, 6 numara ise beyaz laktır. Tüm kutulardaki epoksi fenolik laklarda dökülmeler olmuş olmasına rağmen 6 numaralı bezelye kutusunda hiçbir zararlanma olmamıştır. Nitekim, kalay sonuçlarında da neredeyse hiçbir artış yoktur.

1 numaralı kutuda ise neredeyse 2 katı bir artış olmuştur. 2 ve 3 numaralı laksız kutular ile 11,20 ve 32 numaralı laksız kutular arasında depolama süresi sonundaki en düşük kalay niceliğini 32 numaralı kutu vermiştir.

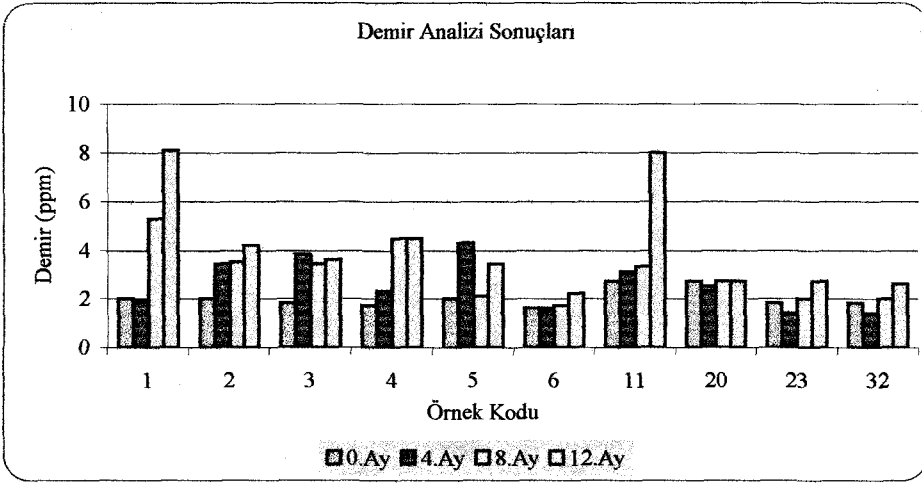


**Şekil 4.3.a.** Dolgu sıvısının farklılıkları açısından kalay analizi sonuçları

Şekil 4.3.a ve 4.3.b'de dolgu sıvısı açısından kalay ve demir niceliklerindeki artışlar verilmiştir. Artış hızının en yüksek olduğu örnek 2 numaralı örnektir. Başlangıç değerleri ile bir yıl sonunda elde edilen kalay nicelikleri açısından artışlara göre bir inceleme yapıldığı zaman, en az artışın 11 numaralı kutuda 33 ppm ile oluştuğu, daha sonra 46 ppm'lik artış ile 32 numaralı örneğin olduğu görülmektedir. Bu da korozyon oluşumunun en az bu örneklerde ilerlediğini göstermektedir.

Demir analizlerinde elde edilen aşırı sonuçlar daha önce de bahsedildiği gibi kutularda varolan kusurlardan kaynaklanmaktadır.





**Şekil 4.3.b.** Dolgu sıvısının farklılıkları açısından demir analizi sonuçları

Dolgu sıvısı olarak altıntop suyu kullanılan örneklerde 5 numaralı kutu en düşük (13 ppm) kalay sonucunu vermiştir. 239 ppm kalay sonucu elde edilen 2 numaralı kutu ile, yine 161 ppm ile yüksek bir kalay sonucu veren 3 numaralı kutular laksızdır. Bu iki kutu yine laksız, ancak şurup doldurulmuş 11, 20 ve 32 numaralı kutular ile karşılaştırılacak olursa, genel olarak altıntop suyu doldurulmuş kutularda kalay sonuçlarının daha yüksek olduğu görülmektedir. Nitekim yapılan benzer analizler ve işletmelerle yapılan görüşmelerde de konsantrelerden hazırlanan veya doğrudan katılan altıntop sularında daha yüksek kalay geçişi olduğu sonuçları alınmıştır.

Lak kaplaması yapılmış kutularda (4, 5, 23) en yüksek sonuç 4 numaralı kutuda 48 ppm olarak elde edilmiş olmakla birlikte diğer iki kutu arasında da önemli bir farklılık yoktur (13-16 ppm). Ancak demir sonuçları arasında şurup doldurulmuş kutu daha az demir geçişine maruz

kalmıştır (4,5-3,4 ve 2,7 ppm). Genel olarak yine konsantrelerden hazırlanan veya doğrudan katılan altıntop sularında korozyonun daha yüksek olduğu söylenebilir.

Konsantrelerden hazırlanan veya doğrudan katılan altıntop suları ile şurup arasındaki bu farklılık, aynen katı faz olan meyve ile sıvı (şurup) arasındaki kalay alımında görülen farklılık gibi gözükmektedir. Yapılan ön denemelerde (Bölüm 4.3.12) bulunmuş olan sonuçlara göre kutu içeriğinde katı kısım kalay birikimi her zaman sıvı kısım kalay birikiminden fazla olmaktadır. Dolgu suyu olarak altıntop suyu kullanıldığında da benzer şekilde birikim şuruba göre daha fazla olmaktadır. Bunun temel nedeni olarak altıntop suyu veya meyvenin kendisindeki kimyasal bileşenlerin kalay ve demir korozyonunu teşvik edici etkisi bulunduğu düşünülmektedir. Nitekim literatür özetinde de (sayfa 14) bu olgu açıklanmaya çalışılmıştır.

İstatistiksel olarak yapılan varyans analizi sonuçlarına göre tekerrürler arasında kalay değerleri arası fark  $\alpha=0.01$  seviyesinde, demir sonuçları arasındaki farklılık ise  $\alpha=0.05$  seviyesinde önemli olarak bulgulanmıştır.

#### 4.4.4 Dolgu sıvısına yapılan farklı katkıların etkileri

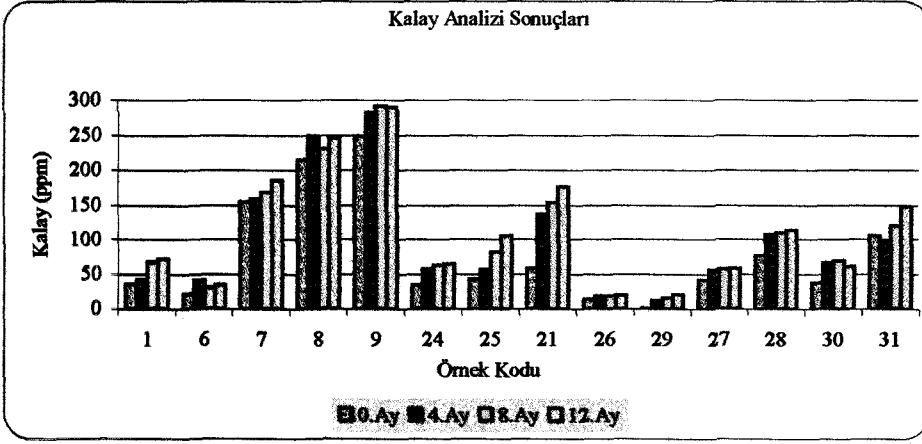
Laksız teneke kutulara konularak üretilen altıntop konserveleri teneke yüzeyindeki kalayın koruyucu etkisi ile doğal rengini korumaktadır. Çalışmanın bu bölümünde lak kaplı teneke kutulara konulan altıntopların renginin korunmasını çeşitli katkılar ile sağlamak amaçlanmıştır. Bu amaçla kalay klorür ve iyi bir antioksidan olan askorbik asit çeşitli kombinasyonlarda katılmışlardır.

Dolgu sıvısı olarak kullanılan şurup ve altıntop sularına kalay klorür ve askorbik asit katkıları yapılarak sonuçlar incelenmiştir (Çizelge 4.4). Katılan kalay klorür ve askorbik asit oranları tüm kutu içeriği baz alınarak yapılmıştır. 1 ve 6 numaralı örneklerde 50 ppm, 7 numarada 150 ppm, 8 numarada 200 ppm ve 9 numaralı örnekte 250 ppm kalay ( $\text{Sn}^{++}$ ) verecek oranda kalay klorür çözüldürülmüştür. 24 ve 25 numaralı örnekler 50 ve 100 ppm kalay katkılı ve laklı kutulardır. 21,26 ve 29 numaralı örnekler laklı kutulara askorbik asit katkısı ile hazırlanmış örnekler olup sırasıyla 100,200 ve 300 ppm askorbik asit katkısı yapılmıştır. Hem askorbik asit hem de kalay klorür katkısı yapılan örnekler ise 27, 28,30 ve 31 numaralı örneklerdir. Bu örneklere 200 ve 300 ppm askorbik asit ile 50 ve 100 ppm kalay klorürün kombinasyonları şeklinde katılmıştır. Bu kutuların da iç yüzeyleri diğerleri gibi lakla kaplıdır. Sonuçlar Çizelge 4.4'de görülmektedir.

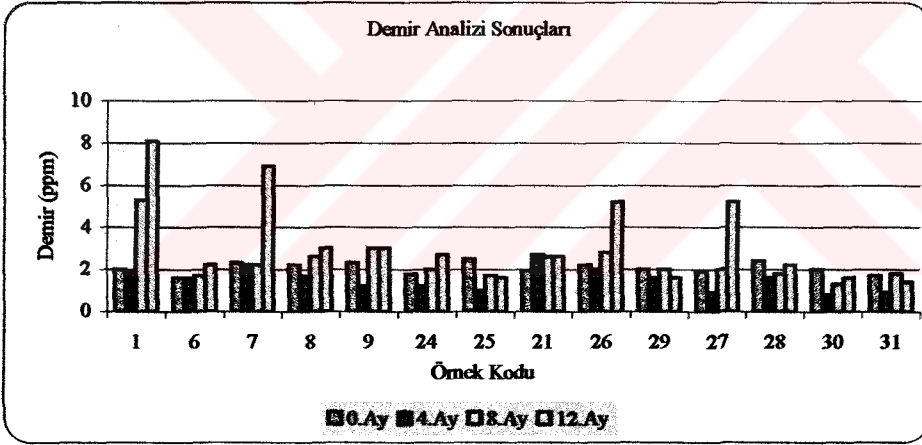
**Çizelge 4.4.** Şuruba  $\text{Sn}^{++}$  ve askorbik asit katımının kalay ve demir korozyonuna etkileri

Kod	Doğu Sıvısı Katkısı	Katkı Miktarı (ppm)	KALAY (ppm)				DEMİR (ppm)				
			0. Ay	4.Ay	8.Ay	12.Ay	0.Ay	4.Ay	8.Ay	12.Ay	
1	Kalay	50	35	41	67	72	2.0	1.9	5.3	8.1	
6		50	21	40	30	34	1.6	1.6	1.7	2.2	
7		150	154	159	168	185	2.3	2.2	2.2	6.9	
8		200	215	249	230	246	2.2	1.7	2.6	3.0	
9		250	249	283	292	290	2.3	1.2	3.0	3.0	
24		50	34	57	62	64	1.8	1.2	2.0	2.7	
25		100	42	56	82	105	2.5	1	1.7	1.6	
21		Askorbik asit	200	58	137	153	176	1.9	2.7	2.6	2.6
26	200		14	18	18	19	2.2	2.0	2.8	5.2	
29	300		1	12	16	20	2.0	1.6	2.0	1.6	
27	Askorbik Asit +Kalay	200	50	41	56	57	58	1.9	0.9	2.0	5.2
28		200	100	76	106	110	114	2.4	1.6	1.8	2.2
30		300	50	38	66	69	61	2.0	0.8	1.3	1.6
31		300	100	105	95	120	148	1.7	0.9	1.8	1.4

Örneklere ait çizelgelerin şekilsel görünüşleri Şekil 4.4.a ve Şekil 4.4.b'de yer almaktadır. Çizelgelerdeki artışlara bakıldığında kalay artışları doğrusal gibi görülmekle birlikte demir sonuçlarında görülen piklere ait kutuların iç yüzeyleri incelendiğinde, bu örneklere ait kutuların iç yüzeylerinde bölgesel lak sıyrılmalarının ve dökülmelerinin oldukça belirgin olduğu gözlenmiştir. Bunun nedenleri daha önceki bölümlerde (4.3.1.) açıklanmaya çalışılmıştır.



**Şekil 4.4.a.** Dolgu sıvısına kalay ve askorbik asit katkıları denemeleri kalay sonuçları



**Şekil 4.4.b.** Dolgu sıvısına kalay ve askorbik asit katkıları denemeleri demir sonuçları

Çizelge 4.4’de yer alan değerler diğer tüm değişkenler yok sayarak değerlendirildiğinde en düşük kalay çözünümlü 26 ve 29 numaralı örneklerde olmuştur. Sadece askorbik asit katkılı bu örneklerden 26 numaralı örnek 200 ppm askorbik asit eklenmiş 29 numaralı örnek de

300 ppm askorbik asit eklenmiş örnektir ve her iki örnek de laklı kutulara konulmuştur. Bu örneklerde kalay geçişi sırasıyla 19 ppm ve 20 ppm olarak ölçülmüştür.

Örnek kutulara katılan kalay miktarı son dönemde ulaşılan en fazla kalay miktarından çıkartılarak Çizelge 4.4. incelenecek olursa tüm örnekler 200 ppm hedef yasal sınırın altında kalmıştır. 250 ppm katkılı 9 numaralı örnek dahi eklenen kalay klorür göz önünde bulundurulduğu takdirde 40 ppm kalay çözünümü ile bir yılın sonuna ulaştığı görülmektedir. Başlangıç kalay değerleri ile en son ulaşılan kalay değerleri arasındaki fark açısından, yani bir yıllık korozyon olgusu açısından konu ele alındığında en yüksek değer 21 numaralı örnekte (118 ppm) en düşük değer de 26 numaralı (5 ppm) örnekte saptanmıştır.

Laklı olan tüm örneklerde zamana bağlı kalay artışı gözlenmesi daha önce de bahsedildiği gibi laka rağmen kalay korozyonu oluştuğunu göstermektedir. Kutu iç yüzeyinde görülen bölgesel lak dökülmeleri bunu başlıca nedenidir.

200 ve 300 ppm askorbik asit katkılı örneklerin kalay geçişi değerleri birbirine çok yakın (19 ve 20 ppm) olarak saptanmıştır. Ek Çizelge 2'deki absorbans değerleri bağlamında bu örnekler irdelenecek olursa katı fazda absorbans değerleri 21 numaralı örnekte 0.36 ile en yüksek değeri vermiştir. 21 ve 29 numaralı örneklerin başlangıç değerleri sırasıyla 0.11 ve 0.13 iken 4. ayda eşit (0.15), 8. ayda ise 26 numaralı örnek 0.19 absorbans değerini verirken 29 numaralı örnek 0.35 değerine ulaşmıştır, yani diğer örneğe kıyasla daha fazla esmerleşmiştir. Askorbik asit katkılı örnekler (21,26 ve 29 numaralı) ile kalay klorür ve askorbik asit kombinasyonlu örnekler (27,28,30 ve 31 numaralı) kendi aralarında incelendiğinde 100, 220 ve 300 ppm askorbik asit katkılı örneklerin (21,26 ve 29 numara) içinde 200 ve 300 ppm askorbik asit katkılı örneğin

100 ppm askorbik asit katkılı örnek ile farklı deneme döneminde yapıldığı göz önünde bulundurulmalıdır.

Askorbik asit ve kalay kombinasyonu denemelerinde eşit askorbik asit (200 ppm) katkılı ve 50 ve 100 ppm kalay katkılı 27 ve 28 numaralı örneklerde 12. ay sonunda 27 numaralı örnek 58 ppm kalay çözünümü gösterirken 28 numaralı örnekte 110 ppm kalay çözünmüştür. Bu iki örneğin katı fazlarındaki esmerleşme değerleri hemen hemen aynıdır (0.25 ve 0.24) (Ek Çizelge 2). 300 ppm askorbik asit katkılı 30 numaralı ve 31 numaralı örneklerde sırasıyla 50 ppm ve 100 ppm kalay katkısı yapılmıştır. Bu örneklerden 30 numaralı örnek 12. ay sonunda 61 ppm kalay çözünümü oluşmuşken 31 numaralı örnekte 148 ppm çözünmüş kalay saptanmıştır. Ancak en fazla kalay (100 ppm) ve en fazla askorbik asit (300 ppm) konulmuş 31 numaralı örnek bu dört örnek içinde en yüksek absorpsiyon değerini vermiştir (0.34). Ancak görsel olarak bu dört örnek incelendiğinde renkleri açısından birbirlerine oldukça yakın görünmüşlerdir.

Demir sonuçları açısından birbirine oldukça yakın sonuçlar elde edilmiştir. 25 kalaylı tenekeden üretilen 1 numaralı örnek lak kaplı olmasına rağmen ve en yüksek demir sonucunu vermiştir. Lakta görülen sıyrılmalar hemen hemen tüm laklı kutularda gözlenen lak sıyrılmasının sonucudur. 6.9 ppm ile ikinci en yüksek demir sonucunu veren 7 numaralı örnek yıl boyunca 2 ppm seviyesinde demir sonucu verirken son dönemde bu sonucu vermesi örnekleme hatasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

Örneklere katılan kalay klorür katkısı açısından varyans analizi sonuçlarına göre kalay değerleri  $\alpha=1\%$  seviyesinde önemli olarak bulgulanırken demir değerleri arasında fark önemsiz olarak saptanmıştır. Kalay analizi sonuçlarına Duncan çoklu testi uygulandığında 50 ve 100

ppm katkı arasında fark bulunmazken diğer katkı oranları (150, 200 ve 250 ppm) farklılık saptanmıştır.

Örneklere katılan askorbik asit katkısı açısından kalay ve demir değerlerinin her ikisi de  $\alpha=5\%$  aralığında farklı bulunmuştur. Dönemler arasında kalay değerleri açısından farklılık önemsiz olarak bulgulanırken demir değerleri açısından  $\alpha=1\%$  değerinde önemli olarak bulgulanmıştır.

Örneklere katılan kalay klorür ve askorbik asit katkısı açısından yapılan varyans analizi değerleri incelendiğinde kalay sonuçlarına göre farklılık  $\alpha=1\%$  seviyesinde önemli olarak bulgulanmıştır. Uygulanan Duncan testi sonuçlarına göre 100 ppm kalay katılan örnekler ile 50 ppm kalay katılan örnekler arasında farklılık bulgulanmış, yani farklılık askorbik asit oranları ile ortaya çıkmıştır. Demir analizi sonuçları ise önemsiz olarak bulgulanmıştır.



#### 4.4.5 Farklı tepe boşluğunun etkileri

Farklı tepe boşluğu miktarlarının, dolayısıyla farklı tepe boşluğu gazlarının özellikler oksijenin, etkileri bu bölümde irdelenmeye çalışılmıştır.

Yapılan deneme üretimlerinde standart olarak  $10 \pm 2$  mm tepe boşluğu bırakılması amaçlanmıştır. Deneme planı içerisinde yapılan analizler sonucunda elde edilmiş farklı tepe boşluklarına ait örnekler Çizelge 4.5'de görülmektedir.

**Çizelge 4.5.** Farklı tepe boşluklarının kalay ve demir niceliklerine etkileri

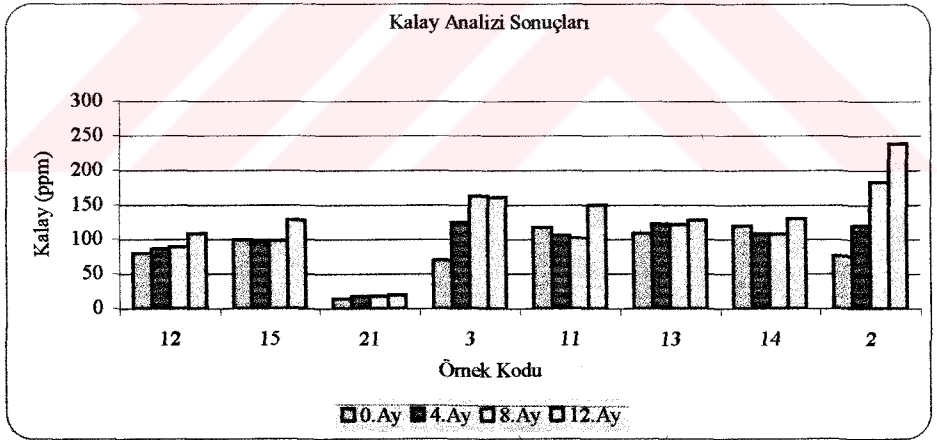
Kod	Tepe Boşluğu (mm)	KALAY (ppm)				DEMİR (ppm)			
		0.Ay	4.Ay	8.Ay	12.Ay	0.Ay	4.Ay	8.Ay	12.Ay
12	3	80	86	89	108	2,1	1,9	2,9	5,1
15	5	99	96	98	128	2,0	1,9	3,1	5,8
21	5	14	18	18	19	2,2	2,0	2,8	1,6
3	6	69	124	163	161	1,8	3,8	3,4	3,6
11	6	117	106	102	150	2,7	3,1	3,3	8,0
13	6	108	122	121	128	2,3	3,7	4,1	8,9
14	6	119	108	107	130	2,1	2,5	2,5	5,6
2	8	76	119	183	239	2,0	3,4	3,5	4,2

Ekşi, 1976'da da belirtildiği gibi tepe boşluğu miktarı ile korozyon hızı doğru orantılıdır. Farklı tepe boşlukları farklı oksijen miktarları içerecektir. Oksijenin olumsuz etkilerinden uzak kalmak için teknolojinin el verdiği ölçüde az tepe boşluğu bırakmak ve her ne ölçüde olursa olsun tepe boşluğundaki gazları uzaklaştırmak konserveciliğin temel ilkelerindendir.

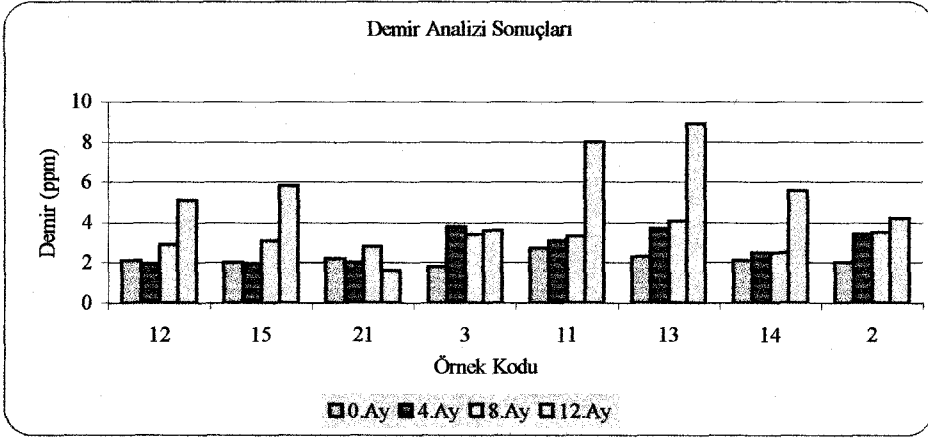
Isıl işlem sonrası, depolama başlangıcında kalay sonuçları açısından elde edilen sonuçlar incelendiğinde en düşük kalay değerini 21

numaralı (5 mm tepe boşluğu) örnek vermiştir. Bunu 3 numaralı örnek izlemiştir. En yüksek kalay değerini ise 14 numaralı örnek (6 mm tepe boşluğu) vermiştir. Demir değerleri açısından da 3 ve 15 numaralı örnekler en düşük demir sonuçlarını vermişken en yüksek demir değeri 11 numaralı örnekte elde edilmiştir.

Diğer tüm değişkenleri ihmal ederek sadece tepe boşluğundaki farklılıklar bağlamında Çizelge 4.5'i incelediğimizde depolama dönemi sonunda en düşük kalay geçişi 5 mm tepe boşluğu bırakılan 21 numaralı örnekte 19 ppm ile görülmektedir. Genel olarak düşük tepe boşluğu düşük kalay sonuçları vermiştir. Demir oranları açısından durum incelendiğinde en düşük demir sonucu yine 21 numaralı örnekte elde edilmiştir. Ardından 3 ve 2 numaralı örnekler gelmektedir. Bu durum Şekil 4.5.a ve 4.5.b.'de histogramları ile görülmektedir.



**Şekil 4.5.a.** Farklı tepe boşlukları ile kalay analizi sonuçları



**Şekil 4.5.b.** Farklı tepe boşlukları ile demir analizi sonuçları

#### 4.4.6 Kutu kordonu etkisi

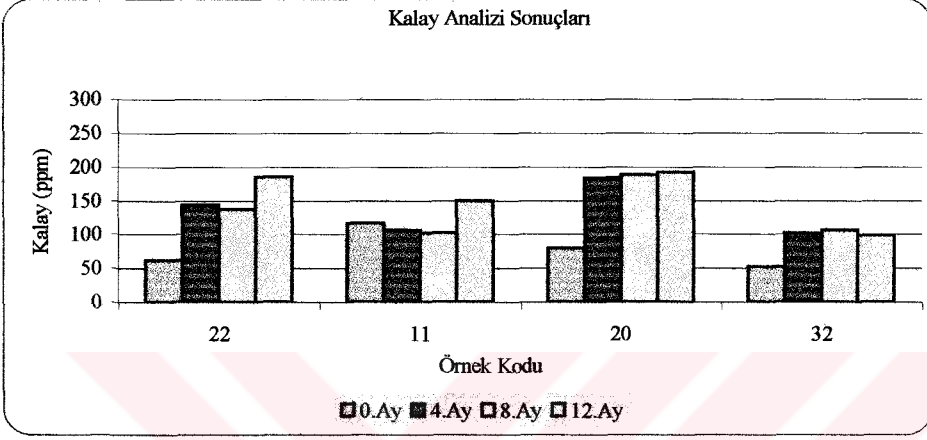
Teneke levha üzerindeki kalay tabakası dış etkenlerle kolaylıkla zedelenebilecek bir yapıdadır. Tenekeden kutu oluşturmada uygulanan işlemler (kıvrırma, kordon oluşturulması v.b.) bu kalay tabakasını zedeleyebilmektedir. Yapılan denemelerde siyanür testi sonuçlarından gözlemlenen özellikle kordon tepelerinde kalay azalması ve demir açığa çıkması oldukça yoğun olarak bulgulanmıştır. Altıntop gibi laklama işlemi uygulanmayan kutular da bu zedelenmeler kalay altındaki demir tabakasının kolaylıkla açığa çıkmasına yol açabilmektedir. Özellikle kalay-demir alaşım tabakasında olabilecek problemler bu kutularda korozyonu hızlandırabilecektir. Bu deneme planı içinde kordon oluşturulmamış kutularla kıyaslamalar yapılarak korozyon olgusu incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar Çizelge 4.6.'da görülmektedir.

**Çizelge 4.6.** Kutu kordonunun kalay ve demir korozyonuna etkileri

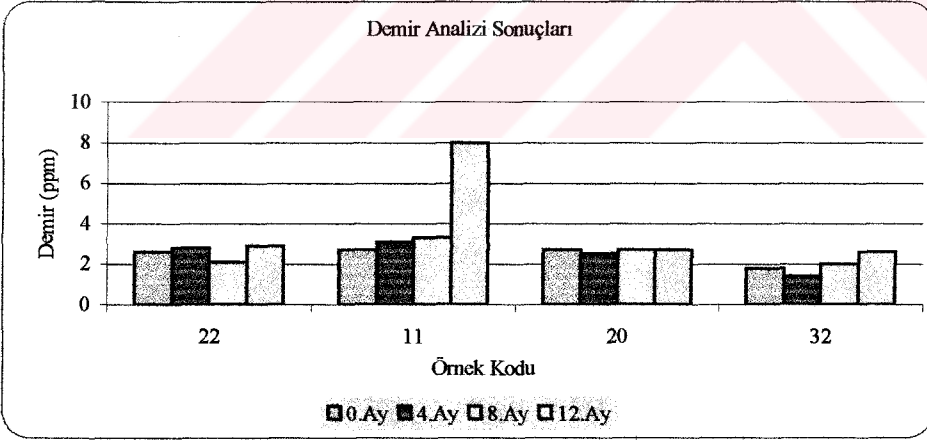
Kod	Kordon	KALAY (ppm)				DEMİR (ppm)			
		0.Ay	4.Ay	8.Ay	12.Ay	0.Ay	4.Ay	8.Ay	12.Ay
22	Yok	62	144	137	185	2,6	2,8	2,1	2,9
11	Var	117	106	102	150	2,7	3,1	3,3	8,0
20		80	183	188	192	2,7	2,5	2,7	2,7
32		52	101	106	98	1,8	1,4	2,0	2,6

Kutuda kordon bırakılmadan hazırlanan tek örnek olan 22 numaralı örnekte başlangıçta 62 ppm kalay seviyesi saptanmışken, bir yıl sonunda 185 ppm kalay sonucu elde edilmiştir. Başlangıçtaki yüksek kalay seviyesini göz önünde bulundurursak, zaman içinde yaklaşık 120 ppm kalay geçişi oluşmuştur. Bu değer, kıyaslama yapılan 11 ve 20 numaralı örneklerin altında, 32 numaralı örneğin de az üzerindedir. 22 numaralı örnek demir analizi sonuçları açısından da 2.9 ppm ile standartların

altında bir sonuç vermiştir. Elde edilen sonuçlar şekilsel olarak Şekil 4.6.a ve b’de gösterilmiştir.



**Şekil 4.6.a.** Kutuda kordon oluşturmadan yapılan üretimin kalay analizi sonuçları



**Şekil 4.6.b** Kutuda kordon oluşturmadan yapılan üretimin demir analizi sonuçları

Yapılan varyans analizi sonuçlarına göre kutu kordonunun var olup olmamasının kalay analizi sonuçlarına göre de, demir analizi sonuçlarına göre de farklılık önemsiz olarak bulgulanmıştır. Tekerrürler arasında ise kalay değerleri arasında yine farklılık bulunmazken demir değerleri açısından farklı ( $\alpha=0.01$ ) olduğu bulgulanmıştır. Kutuda kordon bırakmamak, tahmin edildiğinin tersine önemli bir farklılık göstermemiş olmakla birlikte genel olarak kutunun daha az zedelenmesini sağladığı için özellikle küçük boy kutularda önerilebilir.



#### 4.4.7 Şurup hazırlamada kullanılan dolgu suyunun etkileri

Şurup hazırlamada kullanılan dolgu sularının farklı sertliklerde olması, suyun iyon dengesinin farklı olması kutu içi yapısını değiştirebilmektedir. Nitekim Ural, 1977'de belirtildiği gibi dolgu sıvısı iç korozyonda elektrolitik rolünü üstleneceği için korozyon üzerilde besinle birlikte en önemli etkeni oluşturur. İşletmelerde yapılan sözlü görüşmelerde farklı sertliklerdeki sulardan yapılan altıntop kutularında farklı korozyon olgularına rastlanıldığının belirtilmesi üzerine bu konu deneme planı içerisine alınmıştır. Özellikle 2. deneme planı içerisinde bu konuda örnekler hazırlanmış ve sonuçları Çizelge 4.7.'de verilmiştir.

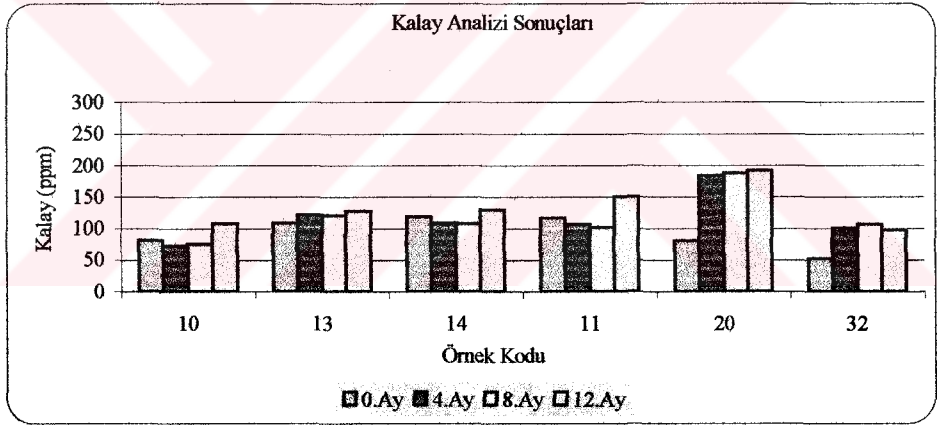
Çizelge 4.7.'de görülen sonuçlar, altıntop üretimi sırasında farklı dolgu suları kullanımı ile elde edilmiş sonuçlardır. İşletmenin işlenmiş suyunun sertliği 8°d (Alman Sertliği), memba suyu olarak piyasadan sağlanan suyun sertliği 10°d, kaynatılıp kullanılan su 7°d ve sert su olarak yine işletmenin ancak işlenmemiş suyunun sertliği 15°d olarak bulgulanmıştır.

**Çizelge 4.7.** Dolgu suyunun kalay ve demir geçişine etkileri

Kod	Su	KALAY (ppm)				DEMİR (ppm)			
		0.Ay	4.Ay	8.Ay	12.Ay	0.Ay	4.Ay	8.Ay	12.Ay
10	Memba Suyu	81	72	75	107	2,8	3,5	3,7	8,4
13	Sert	108	122	121	128	2,3	3,7	4,1	8,9
14	Kaynamış	119	108	107	130	2,1	2,5	2,5	5,6
11	Normal İşletme Suyu	117	106	102	150	2,7	3,1	3,3	8,0
20		80	183	188	192	2,7	2,5	2,7	2,7
32		52	101	106	98	1,8	1,4	2,0	2,6

Çizelge 4.7'de de görüldüğü gibi örnekler içerisinde en az kalay geçişi 32 numaralı örnekte oluşmuştur. En yüksek kalay çözünümü ise 20

numaralı örnekte elde edilmiştir. Bu değerler, başlangıç değerleri göz önüne alınarak değerlendirildiğinde, 14 numaralı örnekte başlangıçtan depolama süresi sonuna kadar 11 ppm'lik bir kalay geçişi gözlenmiştir. Sonuçlar benzer şekilde değerlendirilecek olursa, 10 numaralı örnek 26 ppm'lik artışla 2. sırada yer almaktadır. 14 numaralı örnekte kullanılan dolgu suyunun kaynatılmasındaki amaç su içinde bulunan çözünmüş oksijeni uzaklaştırmaktır. Bu bağlamda bu örnek amacına ulaşmış örnekler arasında alınabilir. Ayrıca sert olarak adlandırabileceğimiz sudan yapılan örnek olan 13 numaralı örnekte de 28 ppm'lik bir artış gözlenmiş olup bu değer de çok yüksek bir değer değildir. Örneklere ait kalay sonuçları Şekil 4.7.a'da görülmektedir.

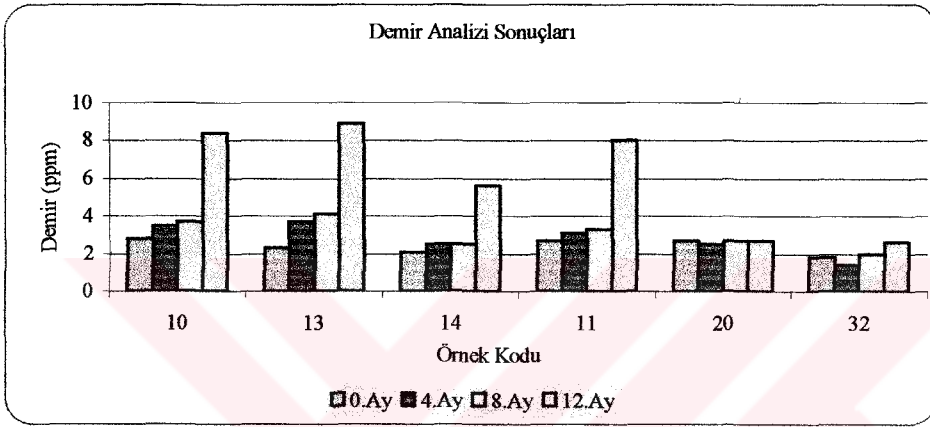


**Şekil 4.7.a** Dolgu suyunun kalay geçişine etkileri

Demir analizi sonuçları açısından örnekler incelendiğinde normal işletme suyuyla hazırlanan 20 ve 32 numaralı örnekler en düşük demir değerlerini vermişlerdir. En yüksek değer ise sert suyla hazırlanan 13 numaralı örnekte elde edilmiştir. Kalay sonuçlarıyla paralel sonuçlar elde edilmiş ve kaynamış ve memba suyu olarak adlandırılan suların



kalay ve demir sonuçları en az olarak bulgulanmıştır. Genel olarak sert su kullanımı tüm konservelerde olduğu gibi, özel durumlar hariç, önerilmemektedir. Örneklere ait demir sonuçları Şekil 4.7.b'de görülmektedir.



**Şekil 4.7.b.** Dolgu suyunun demir geçişine etkileri

#### 4.4.8 Otoklav işlem sıcaklığının etkileri

Bu bölümde 95°C, 100°C ve 110°C olmak üzere üç farklı otoklav işlem sıcaklığında işlem sıcaklığının korozyon üzerine etkileri araştırılmıştır. İşlem sıcaklıkları ve kalay ve demir korozyonu sonuçları Çizelge 4.8.'de görülmektedir.

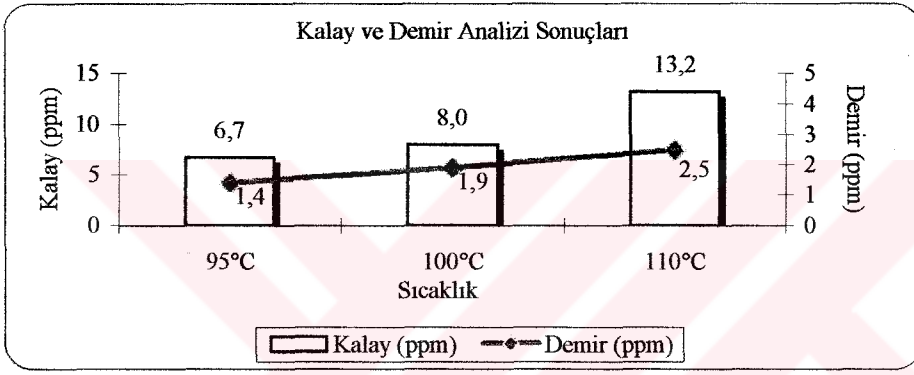
**Çizelge 4.8.** Farklı otoklav sıcaklıklarında kalay ve demir geçişi

Sıcaklık	Deneme	Kalay (ppm)		Demir (ppm)	
		Ortalama		Ortalama	
95°C	1	6,6	6,7	1,9	1,4
95°C	2	6,4		0,1	
95°C	3	7,2		2,2	
100°C	1	8,5	8,0	2,2	1,9
100°C	2	7,6		2	
100°C	3	7,9		1,6	
110°C	1	13,8	13,2	2,3	2,5
110°C	2	13,2		2,5	
110°C	3	12,7		2,6	

Bu deneme sırasında aynı ısıl işlem değeri (Fo) elde edebilmek amacıyla kutular belirlenen işlem sıcaklıklarında farklı sürelerde tutulmuşlardır. Standart üretimde yöntem kısmında da verildiği gibi 90°C'da 28 dakikalık ısıl işlem uygulanmıştır. Bu deneme planında ise aynı ısıl işlem değerlerini elde edebilmek amacıyla kutu içi sıcaklıkları ölçülmüş ve kutular aynı toplam Fo değeri elde edilince soğutmaya alınmışlardır. Isıl işlem sonrası kutular hemen açılarak analizleri yapılmıştır.

Yurdagel 1996'da belirttiği gibi ısıl işlem kutu iç ve dış korozyonuna doğrudan etki eden bir etmendir. Nitekim Çizelge 4.8.'de görüldüğü gibi otoklav işlem sıcaklığı arttıkça kalay geçiş miktarları da artmakta, 95°C'da ortalama 6.7 ppm kalay geçişi olmuşken 110°C'da

13.2 ppm kalay kutu içeriğine çözünmüştür. Artan sıcaklıkla kalay ve demir geçişinin arttığı bu deneme sonucunda görülmüştür. Bu deneme ile otoklav sıcaklığının ne kadar düşük olursa o derecede daha az çıkış kalay ve demir sonuçları alınabileceği görülmüştür. Elde edilen sonuçlarından yüksek sıcaklıkta işlemin, daha fazla kalay ve demir çözünmesine neden olduğu sonucu ortaya çıkmaktadır.



**Şekil 4.8.** Farklı otoklav işlem sıcaklıklarında kalay ve demir korozyonu

Elde edilen sonuçların istatistiksel değerlendirilmesinde ise tekerrürler arasında kalay değerleri istatistiksel olarak farklı ( $\alpha=0.01$ ) olarak saptanırken demir değerleri arası farklılık önemsiz olarak bulgulanmıştır. Sıcaklıklar arasında hem kalay hem de demir analizi değerleri açısından istatistiksel olarak farkın önemli olmadığı saptanmıştır.

#### 4.4.9 Askorbik asit katkısının etkileri

Kutu içeriğine bir antioksidan olan askorbik asitin katımının etkileri bu bölümde incelenmeye çalışılmıştır.

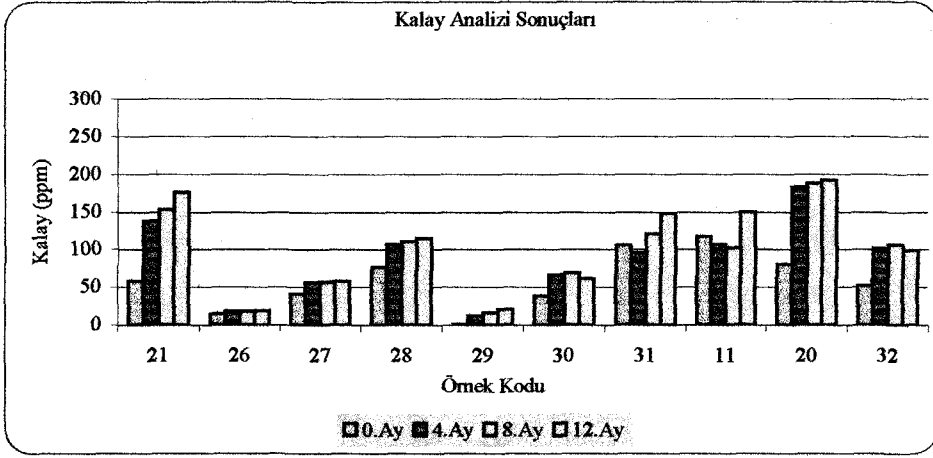
Bir antioksidan olan askorbik asit, bulunduğu ortamda oksijen ile reaksiyona girerek parçalanmakta, böylece koruyucu etki göstermektedir. Altıntop konservelerinde tepe boşluğunda bulunan gazların içerdiği oksijen, altıntop tanelerinin kararmasına yol açmaktadır. Bu oksidatif bozulmada askorbik asitin antioksidan etkisinden faydalanarak önlenileceği düşünülerek bu deneme seti hazırlanmıştır.

**Çizelge 4.9** Askorbik asit katılmış örneklerde kalay ve demir analizi sonuçları

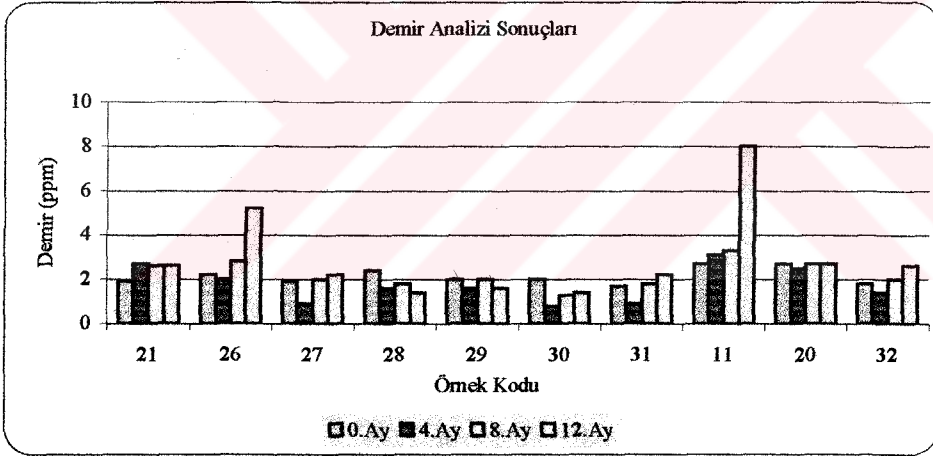
	Katılan Askorbik Asit Miktarı (ppm)	Kalay (ppm)				Demir (ppm)			
		0.Ay	4.Ay	8.Ay	12.Ay	0.Ay	4.Ay	8.Ay	12.Ay
21	100	58	137	153	176	1,9	2,7	2,6	2,6
26	200	14	18	18	19	2,2	2,0	2,8	5,2
27	200	41	56	57	58	1,9	0,9	2,0	2,2
28	200	76	106	110	114	2,4	1,6	1,8	1,4
29	300	1	12	16	20	2,0	1,6	2,0	1,6
30	300	38	66	69	61	2,0	0,8	1,3	1,4
31	300	105	95	120	148	1,7	0,9	1,8	2,2
11	-	117	106	102	150	2,7	3,1	3,3	8,0
20	-	80	183	188	192	2,7	2,5	2,7	2,7
32	-	52	101	106	98	1,8	1,4	2,0	2,6

100 ppm askorbik asit katkılı 21 numaralı örnekte analiz dönemi sonunda 176 ppm kalay, 2.6 ppm demir sonuçları elde edilmiştir. Bir yıl içinde 122 ppm'lik kalay geçişinin gözlemlendiği bu örnekte demir geçişi de sadece 0.7 ppm olmuştur.

200 ppm askorbik asit katılan 26 numaralı örnekte dönemler sonunda 19 ppm kalay sonucu elde edilmişken 300 ppm kalay katılmış örnekler 20 ppm kalay sonucu elde edilmiştir.



**Şekil 4.9.a.** Askorbik asit katılmış örneklerde kalay analizi sonuçları



**Şekil 4.9.b.** Askorbik asit katılmış örneklerde demir analizi sonuçları

27 ve 30 numaralı örneklere 200 ve 300 ppm'lik askorbik asit katılımı yanında 50 ppm kalay verecek oranda kalay klorür de eklenmiştir. 27 numaralı örnekte 41 ppm ile başlayan kalay sonuçları 58 ppm düzeyine ulaşmıştır. Bir yıl içinde kalay geçişi 17 ppm olarak

saptanmıştır. 30 numaralı örnekte ise 300 ppm askorbik asitin yanı sıra yine 300 ppm kalay eklenmiştir. Bu örnekte de yıl sonunda 23 ppm'lik kalay geçişi saptanmıştır. Her iki örnekte de oldukça düşük demir sonuçları elde edilmiştir.

28 ve 31 numaralı örneklerde yine 27 ve 30 numaralı örneklerde olduğu gibi kalay klorür katılmıştır. Ancak bu örneklerle katılan kalay klorür oranı, son üründe 100 ppm kalay verecek orandadır. 28 numaralı örnek 200 ppm askorbik asit ve 31 numaralı örnek de 300 ppm askorbik asit katkılı örnektir. Yıl sonunda örneklerde yapılan kalay analizi sonucunda 28 numaralı örnekte 38 ppm, 31 numaralı örnekte de 43 ppm kalay birikimi saptanmıştır.

Hiçbir katkı yapılmamış kontrol örneği olarak alınan 11, 20 ve 32 numaralı örneklerde de bir yıl sonunda sırasıyla 33, 112 ve 46 ppm kalay çözülmüştür. Bu örneklerde yıl sonunda ulaşılan maksimum kalay oranı da sırasıyla 150, 192 ve 98 ppm olarak saptanmıştır.

Örneklerde esmerleşmenin gözlenebilmesi amacıyla absorbans değerleri ölçülmüştür. Ölçümlenen absorbans değerinin artması, örneğin daha koyu renkte olduğunu göstermektedir. Örneklerin absorbans değerleri açısından birbirleriyle karşılaştırmalarında şu sonuçlar elde edilmiştir: Absorbans değeri en düşük örnek 0,147 değeri ile 20 numaralı olmuştur. Bunu sırasıyla 32 ve 11 numaralı örnekler izlemiştir. Bu örnekler yukarıda da bahsedildiği gibi kontrol örnekleridir. Katkılı örnekler ise absorbans değerleri açısından, yani en açık renkten en koyusunda doğru şu şekilde sıralanmışlardır: 26, 27, 28, 30, 31, 29 ve 21. Ancak, elde edilen absorbans değerleri Ek çizelge 2.3'de verilen ortalama ve standart sapma değeri olan  $0,245 \pm 0,078$  değeri ile kıyaslandığında 26, 27, 28 ve 30 numaralı örnekler ortalamasının altında kalırken, yani daha açık bir renk verirken, diğerleri ortalamasının üzerine

çıkılmış, yani daha koyu olarak gözlenmiştir. Yapılan tüm analizlerden kontrol örneği olarak alınan örneklerin ortalamaları açısından ( $0,178 \pm 0,073$ ) durum incelendiğinde 26, 27 ve 28 numaralı örnekler ortalamanın üzerinde kalmışlardır. Kontrol örneği olarak alınan örnekler görsel olarak kabul edilebilir bir renge sahip oldukları için, yani dilim renkleri parlak sarı renklerini nispeten korudukları için, ortalamanın üzerinde kalan örneklerin renkleri de kabul görebilir olarak değerlendirilebilir.

Yapılan istatistiksel analiz sonuçlarına göre kalay analizi değerleri açısından farklılık önemli ( $\alpha = \%1$ ) olarak bulgulanmıştır. Duncan testi uygulandığında ise bu farklılığın özellikle 300 ppm'lik katkı örnekte olduğu ortaya çıkmıştır. Demir analizi sonuçlarına göre ise farklılık yine önemli ( $\alpha = \%5$ ) olarak bulgulanmıştır. Yine Duncan çoklu testi sonuçlarına göre 200 ve 300 ppm katkı örneklerde farklılık ortaya çıkmıştır. Depolama süresi boyunca kalay ve demir analizi sonuçlarında ise istatistiksel olarak farkın önemli olmadığı saptanmıştır.

#### 4.4.10 Kutu içi duyusal gözlemi

Yapılan tüm örneklerde kutular açılıp içi boşaltıldıktan sonra yıkanmış ve kurutulduktan sonra kutu iinin durumu gözlenmiştir. Yapılan gözlemler sonucu aşağıdaki bulgular saptanmıştır:

Laksız kutularda oluşan kimyasal reaksiyon bariz bir şekilde görülmektedir. Başlangıçta pürüzsüz ve parlak olan i yüzey, zamanla matlaşmakta ve dalgalı açık gri bir renk almaktadır. Kutu içinde daha önce bahsedilen çeşitli kusurlar işte bu sırada belirgin bir şekilde görülmektedir. Kutu i yüzeyindeki çizikler koyu gri-siyah renkte bir oluşum göstermekte, kutu açıldıktan sonra da hızla paslanmaktadır. Kutu içi tepe boşluğu bölgesinde bu olgu çok daha belirgin bir koyulaşma olarak, bazen de bariz bir siyah çizgi şeklinde gözlenmiştir. Bütün bu oluşumların gözlendiği bu tip kutularda kalay oranı diğer kutulara oranla daha yüksek olmuştur. Ayrıca kutu içinde kimi yerlerde altıntop segmenti şeklinde lekelenmeler gözlenmiştir. Bu oluşumların yüzeye değen katı parçacıklardan oluştuğu düşünülmektedir.

Katkı laklı kutularda ilk zamanlarda kk kk, zamanla gittikçe büyüyen nokta şeklinde siyahlıklar gözlenmiştir. Bir yılın sonlarına doğru bu kutularda oluşan bu noktacıklar oldukça çoğalmış ve büyümüş, hatta bazı yerlerde lak dökülmeleri oluşmuştur. Laka katkı denemesinde katılan kalay klorür ya laka iyi karışmamış ya da lakla uyumsuz bir kimyasal reaksiyon göstermiş ve bu sonucu vermiştir. Bu tip kutularda da renk korunması yeterince sağlanamamıştır.

Katkısız olarak laklanmış tüm kutularda, dolgu sıvısına katkı yapılmış olsun veya olmasın, lakta herhangi bir soruna rastlanmamıştır. Kutu i yüzeyinde kutu imalatına bağlı bir kusur olmadığı sürece lak kutu i yüzeyini korumuştur. Ancak kutu i yüzeyinde kutu üretimi sırasında veya daha sonra oluşan herhangi bir kusur hızla bariz bir şekilde kendini göstermiştir. Noktacıklar veya çizgiler şeklinde oluşan bu olgu, kutu içeriğinde yapılan kalay ve demir analizlerinde de ortaya çıkmıştır.



#### 4.4.11 Segment ve dolgu sıvısında kalay ve demir geçişinin farklılıkları

İlk yıl yapılan ön denemelerde altıntop ile şurupta kalay ve demir analizler ayrı ayrı yapılmış ve Çizelge 4.10'daki sonuçlar elde edilmiştir.

Çizelge 4.10 Katı ve sıvı fazlarda kalay analizi sonuçları

KOD	0. Ay		3. Ay		6. Ay		9. Ay		12. Ay	
	KATI	SIVI	KATI	SIVI	KATI	SIVI	KATI	SIVI	KATI	SIVI
1	37,67	33,05	38,8	44,2	46,91	45,41	75,1	57,54	74,23	70,05
2	78,02	74,49	140,84	94,18	184,19	132,83	196,5	166,25	261,66	214,74
3	74,11	62,57	148,12	94,11	192,14	134,87	179,51	142,61	216,96	100,47
4	0,00	0,00	0,00	0,00	19,91	20,59	57,71	41,18	54,28	41,38
5	0,00	0,00	0,00	0,00	7,61	11,74	12,59	8,85	15,84	8,69
6	22,4	19,6	38,85	40,46	37,15	31,92	33,87	22,78	43,54	25,84

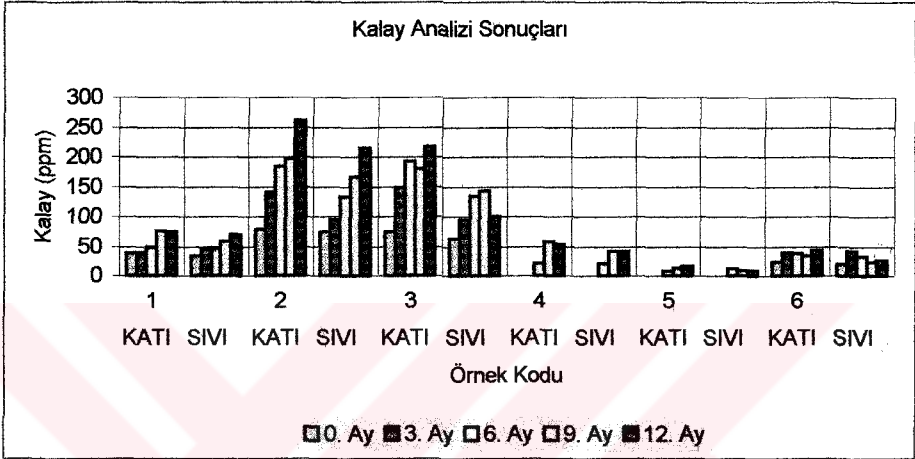
Çizelge 4.10'da da görülebileceği gibi kalay birikimi genellikle katı fazda daha fazla olmaktadır. Örneğin 1 numaralı örnekte başlangıçta katı fazda 37.67 ppm kalay birikimi saptanmışken sıvı fazda 33.05 ppm kalay sonucu saptanmıştır. Kaynakça bölümünde bahsedildiği gibi (Ural,1997, Karadeniz ve Ekşi,1993) bu olgu kalayın fenolik bileşiklerle hidroksil grubu üzerinden şelat oluşturması ile açıklanmaktadır ve özellikle altıntop suyunun dolgu sıvısı olarak kullanıldığı konservelerde elde edilen sonuçlar ile bu durum örtüşmektedir.

Çizelge 4.11 Katı ve sıvı fazlarda demir analizi sonuçları

KOD	0. Ay		3. Ay		6. Ay		9. Ay		12. Ay	
	KATI	SIVI	KATI	SIVI	KATI	SIVI	KATI	SIVI	KATI	SIVI
1	2,15	1,83	2,14	1,63	2,58	2,41	6,87	3,32	9,29	6,85
2	1,81	2,23	3,3	3,62	3,96	3,13	3,82	3	4,46	3,82
3	1,84	1,85	4,52	2,9	2,66	3,1	3,73	3,07	3,91	3,22
4	1,41	2,08	1,79	2,79	4,83	4,39	5	3,82	6,75	2,14
5	2,16	1,71	6,31	1,75	1,09	1,04	2,29	1,97	3,49	3,24
6	1,41	1,8	1,44	1,74	1,22	1,09	1,84	2,07	1,14	1,09

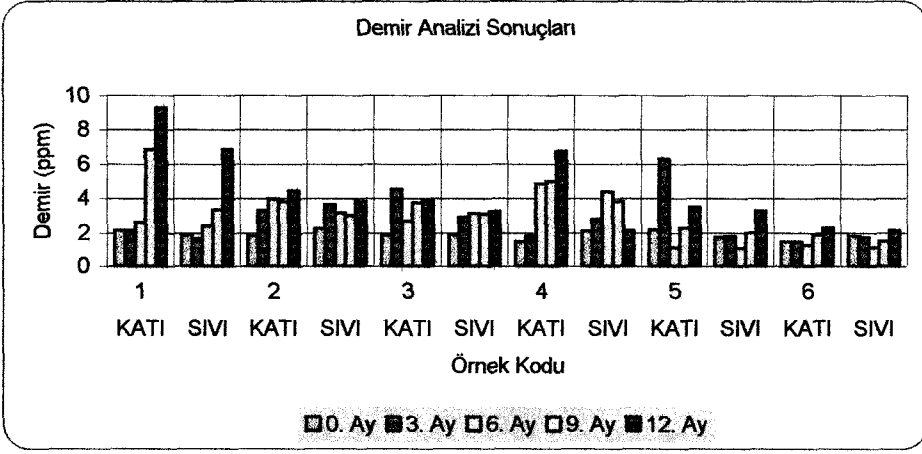
T.C. YÜKSEKÖĞRETİM BAKANLIĞI  
DOKÜMANTASYON MERKEZİ

Çizelge 4.11.'de elde edilen demir sonuçları gösterilmiştir. Kalay sonuçları ile benzerlikler gösteren bu sonuçlarda da katı fazda demir birikiminin sıvı faza kıyasla daha fazla olmaktadır.



**Şekil 4.10.a.** Katı ve sıvı fazlarda kalay analizi sonuçları

Şekil 4.10.a.'da katı ve sıvı fazda kalay ve demir analizi sonuçlarının farkları şekilsel görünümü olarak yer almaktadır. Buna göre 2. ve 3. aylarda özellikle fark büyümekte, daha sonra ise dengeye gelmektedir. Ancak demir sonuçlarında başlangıçta fazla olan bu fark daha dengesiz bir dağılım göstermekte ve benzer bir korelasyon yapılamamaktadır (Şekil 4.10.b).



**Şekil 4.10.b.** Katı ve sıvı fazlarda demir analizi sonuçları

## 5. SONUÇ

Bu çalışmada, sanayiden gelen bir sorunun giderilmesi amaçlanmıştır. Bu durum göz önüne alınarak, sorunu yaşayan firmalarla sık sık yapılan toplantılar sonrasında her bir deneme planı, bir sonraki deneme planına öngörü olarak yürütülmüştür. Bu anlamda yapılan denemelerin sonuçları kısaca özetlenecek olursa;

Konserve kutusunun yapımında kullanılan tenekenin orijini, teneke kutu yapısını az ya da çok etkilemektedir. Doğal olarak uygulanan teknolojinin gelişmiş olması, daha kaliteli ürün eldesini sağlamaktadır. Ancak yapılan denemeler göstermiştir ki incelenen dört ülke tenekesinden elde edilen kutularda önemli bir farklılık bulunmamaktadır. Ayrıca teneke yüzeyine uygulanan kalay kaplama ağırlığı da korozyon üzerine doğrudan etkili bir faktör olarak ortaya çıkmıştır.

Altıntop segment konservelerinin kutu iç yüzeylerinde kalay tabakası üzerine herhangi bir lak kaplaması uygulanmamaktadır. Deneme planı içerisinde lak içerisine kalay klorür katılarak yapılan katkılar beklenen sonuçları vermemiştir. İstenilen düzeyde olumlu sonuç alınmamasında ya lak uygulamasında problemler oluşmuş ve lak kutu yüzeyine iyi yapışmamış, ya da yapılan katkı kalay lak ile iyi uyuşmamıştır. Bu denemenin ileride yapılacak çalışmalarında farklı laktara uygulanarak ya da kalayın farklı bileşikleri denenerek daha iyi sonuçlar almak olasıdır. Ayrıca kısmi lak uygulamalarında da özellikle tepe boşluğuna lak uygulaması nispeten olumlu sonuçlar vermiştir.

Farklı tipte dolgu suyu kullanımı denemelerinde altıntop suyu ile doldurulan örneklerde şeker şurubu ile doldurulmuşlara göre ortalama daha yüksek kalay geçişine rastlanmıştır. Bunun nedeni olarak ilgili bölümde de daha önceden bahsedildiği gibi kalayın, meyvenin bileşenlerini içeren dolgu sıvısının, bunlarla şuruptaki şekerlerden daha fazla tepkimeye girmesinin söz konusu olduğu söylenebilir. Nitekim yapılmış ön denemelerde aynı kutu içeriğinin katı kısmında, yani altıntoplarda, sıvı kısmına, yani dolgu suyuna oranla yüksek oranlarda kalay ve demir sonuçları alınmıştır.

Deneme planları içerisinde dolgu suyuna katkı katılarak laklı kutulara dolum yapılması önemli bir kısmı teşkil etmektedir. Bu denemeler içerisinde özellikle düşük oranda kalay klorür katımı sonuçlarında renk korunması istenilen düzeyde oluşmamıştır. Ayrıca kutu içerisinde bölgesel lak zedelenmeleri de oluşmuştur. Bu oluşumun standart üretim kutularında da rastlanması altıntop ve dolgu sıvısının korozifliğinin gold laka aşırı olumsuz etkisi olduğunu düşündürmektedir. Bu durum da laka rağmen kalay oranlarında zamana bağlı artışlarla ortaya çıkmaktadır. Askorbik asit katkısı da renk üzerinde istenilen oranda başarılı olmamıştır. Genel olarak askorbik asitin kalay klorür ile olan kombinasyonlarında daha iyi sonuç vermiş olmakla birlikte renkteki esmerleşme bağlamında altı aydan sonra kontrol örneklerine göre daha koyu renkli örnekler oluşmuştur. Tüm örneklerde bir yıl sonunda kalay geçişi oldukça düşük seviyelerde kalmıştır.

Farklı düzeylerde tepe boşluğu bırakılmasının kalay geçişine doğrudan etkisi vardır. Düşük tepe boşluğu bırakılmış örneklerde daha az kalay geçişi oluşmuştur.

Kordon oluşturulmadan hazırlanan kutulara dolum yapılan örneklerde 1 yıl sonunda sınır değerlerin altında kalan 120 ppm kalay ve 0,3 ppm demir geçişi ölçülmekle birlikte, bu geçiş oranları diğer örneklerle kıyaslandığında net bir farklılık bulgulanmadığı söylenebilir. Siyanür testi ile kutu iç yüzeyleri incelendiğinde kutu içi kordon tepe kısımlarında diğer bölgelere, özellikle kordonsuz bölgelere kıyasla daha fazla demir açığa çıktığı saptanmasına rağmen bu deneme kordonlu kutularla kordonsuzlarda çok büyük bir farklılık olmadığını göstermiştir.

Dolgu suyunun sert ya da yumuşak, kaynatılarak oksijeni nispeten uzaklaştırılmış ya da normal olmasının incelendiği deneme setinde yumuşak suyun, özellikle de kaynatılarak oksijeni azaltılmaya çalışılıp kullanılan suyun olumlu etki yaptığı saptanmıştır. İşletmede kullanılan suların, altıntop konservesi gibi özel ürünlerle çalışılırken çok daha hassas olarak hazırlanması ve devamlı kontrol edilmesi korozyon üzerine olumlu etki yapacaktır.

Otoklav işlem sıcaklığı ve kutunun sıcak kaldığı süre de korozyonu doğrudan etkileyen bir faktör olarak ortaya çıkmıştır. Uygulanan işlem sıcaklığı ne kadar arttırılırsa kutu içi başlangıç kalay ve demir oranları da o oranda yüksek olmaktadır. Sıcaklığın 5 derece artışı kalay oranını 1.2-1.7 kat, demir oranını da 1.3-1.4 kat arttırmıştır. Uygulanan ısıl işlemde olabildiğince dikkatli davranılmalı, otoklav iç sıcaklığının hedef işlem

Askorbik asit katkısı ile yapılan denemelerde elde edilen kalay ve demir sonuçları kutuda oluşan hasarlanmalar göz önüne alınmazsa yine düşük kalmış olmakla birlikte renk korunması beklenin altında olmuş, ve yine altıncı aydan sonra renk kontrol örneklerinden daha esmer olmuştur.

Yapılan denemelerde korozyona etkiyen etmenler ortaya çıkmıştır. Yapılan denemelerin bir kısmında istenilen renk düzeyinde örnekler elde edilmiş olmakla birlikte müdahale edilemeyen etkilerin (kutu imalatı gibi) diğer örneklerde olumsuz etkileri olmuştur. Sonraki çalışmaların bu çalışma ışığı altında değerlendirilme olasılığı düşünüldüğünde, örneğin laka yapılacak katkılar ile dolgu sıvısına yapılacak katkıların çeşitlendirilmesiyle yapılacak çalışmaların başarıya ulaşma ihtimalinin yüksek olduğu düşünülmektedir.

**KAYNAKLAR DİZİNİ**

**Aksoy, İ., Göney, S., Günay, M., Erdem, G., Mahmutoğlu, Z., Baydar, Ö., Keskin, O.,** 1999, Erdemir'de white fruits tipi teneke imalatına yönelik komisyon raporu, 1-6.

**Anonymous,** 1976, Konserve kutularında korozyon olayı nedenleri sonuçları azaltılma olanakları. Bursa Gıda Kontrol, Eğitim ve Araştırma Enstitüsü Yayınları No. 6, 5-43.

**Anonymous,** 1981,a, Codex standart for canned grapefruit. Codex Stan 15-1981.

**Anonymous,** 1981,b, Codex standart grapefruit juice preserved exclusively by physical means. Codex Stan 46-1981.

**Anonymous,** 1982, Türk Standartları, 3729. Portakal konservesi., TSE, Necatibey Cad. 112 Bakanlıklar Ankara.

**Anonymous,** 1990, AOAC Official Methods of Analysis Metals and Other Elements. p.270-271.

**Anonymous,** 1992, Türk Standartları, 9975. Meyve konservesi yapım kuralları. TSE, Necatibey Cad. 112 Bakanlıklar Ankara.

**Anonymous,** 1996, The danger within. The Canmaker, September,1996. p:32-36



**KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)**

**Anonymous, 1997,** 16 Kasım 1997 tarih ve 23172 Sayılı Resmi Gazete 560 Sayılı Kanun Hükmünde Kararname ile yayımlanan Türk Gıda Kodeksi Yönetmeliği, Ek-15 Metal ve Metaloidler.

**Anonymous, 1999,** Tin in canned pineapples. Number 182, 1999. web page archive.fod.gov.uk/maff/archive/food/infsheet/1999/nol82\*182tin.htm

**Anonymous, 2000,** Product recall of canned tomato soup. Web page: [www.food.gov.uk/news/pressreleases/tomatosouprecall](http://www.food.gov.uk/news/pressreleases/tomatosouprecall). Food Standards Agency, №:496, FSA, Contamination Division, Branch F, Room 707 Aviation House, 125 Kingsway, Lndon WC2B 6NH England.

**Anonymous, 2001,a,** Food law guide. Fod Standards Agency, №:496, FSA, Contamination Division, Branch F, Room 707 Aviation House, 125 Kingsway, Lndon WC2B 6NH England.

**Anonymous, 2001.b,** To coat or not to coat. The Canmaker, July 2001 p:44-47.

**Anonymous, 2002,a,** [www.igeme.org.tr](http://www.igeme.org.tr) İGEME İhracatı Geliştirme Merkezi Web Sayfası, İgeme Faaliyetler, Sektör Raporları, Yaş Meyve Sebze Sektörü.

**Anonymous, 2002,b,** [www.igeme.org.tr](http://www.igeme.org.tr) İGEME İhracatı Geliştirme Merkezi Web Sayfası, İgeme Faaliyetler, Sektör Raporları, Konserve Meyve Sebze Sektörü.

**Anonymous, 2002,c,** DPT, Uzman Taylan Kıymaz ile özel görüşme.

**KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)**

**Anonymous, 2002,d**, Canned grapefruit. Food and Drug Administration, Department of Health and Human Services, Title 21, Volume 2. Pg.415-418.

**Anonymous, 2002,e**, Product Recall of Heinz Organic Spagetti in Tomato Sauce in 400 g web page: [www.food.gov.uk/news/pressreleases/tomatosouprecall](http://www.food.gov.uk/news/pressreleases/tomatosouprecall). Fod Standards Agency, №:496, FSA, Contamination Division, Branch F, Room 707 Aviation House, 125 Kingsway, Lndon WC2B 6NH England.

**Ateş, N., 1976**, Konserve tenekesi ve kutusu teknolojisi, Bursa Gıda Kontrol, eğitim ve araştırma Enstitüsü Yayınları, №:7.

**Baker, R.A., 1993**, Firmness of canned grapefruit sections improved with calcium lactate, J. Food Sci., 58 (5), 1107-1110.

**Berhow,M., Tisserat,B.,Kanes,K., ve Vandercook,C., 1998**, Survey of phenolic compounds produced in citrus. US Department of Agriculture, Agricultural Research Service, Technical Bulletin Number 1856, 1998.

**Braverman, Joseph B.S., 1949**, Citrus products. Interscience Publishers New York. P:326-333.

**Cemeroğlu B.,1992**, Meyve ve sebze işleme endüstrisinde temel analiz metodları. Biltav Yayınları, Ankara, 381s.

**KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)**

- Cemeroğlu,B., Acar, J.,** 1986, Meyve sebze işleme teknolojisi, Gıda Teknolojisi Derneği, Yayın №: 6.,512s.
- Chen C.S.,** 1992, Brix-acid ratio as an indicator for flavor quality in grapefruit and processed Juice – A Review for Juice Blending. Lebensmittel-Wiss. U-Technol. 25,399-403.
- Crandall, P.G. and Kesterson, J.W.,** 1976, Recovery of naringin and pectin from grapefruit albedo, Proc. Fla. State Hort. Soc. 89, 189-191.
- Doruk,M.,**1982, Korozyon ve Önlenmesi. ODTÜ Yayın №:70 Ankara.
- Ekşi,A.,** 1976, Konserve Kutularında Korozyon Olayı Nedenleri Sonuçları Azaltılma Olanakları. Bursa Gıda Kontrol, Eğitim ve Araştırma Enstitüsü Yayınları №:6 Bursa, 43s.
- Ellis, R. F.,** 1979, Rigid metal containers, 95-121. Fundamentals of Food Canning Technology, Jackson,J.M., Shinn,B.M. (Eds.), AVI Pub.Co.
- Gardner, P.T, White, T.A.C., McPhail, D.B. and Duthie, G.G.,** 1999., The relative contribution of vitamin C, carotenoids and phenolics to the antioxidant potential of fruit juices, Food Chemistry, 68, 471-474.

**KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)**

**Hall, M., 1989,** Why is There Tin in Canned Foods. Campden and Chorleywood Food Research Association, Chipping Campden, Glos, GL55 6DL.

**Ho, P.C., Saville, D.J., Coville, P.F. and Wanwimolruk, S., 1999,** Content of CYP3A4 inhibitors, naringin, naringenin and bergapten in grape fruit and grapefruit juice products, *Pharmaceutica acta Helvetiae*, 74, 379-385.

**Jackson, J.M., and Shinn, B.M., 1979,** Fundamentals of Food Canning Technology. Westport, Conn. Avi Publishing Co., 95-121.

**Justesen, U., Knuthsen, P. and Leth, T., 1998,** Quantitative analyses of flavones, and flavanones in fruits, vegetables and beverages by high performance liquid chromatography with photo-diode array and mass spectrometric detection, *J. Chromatography A*, 799, 101-110.

**Karadeniz, F. ve Ekşi, A., 1993,** Konserve kutusunda korozyon olayı ve sülfür kararması, *Gıda Teknolojisi Derneği*, 18, 1-16.

**Kramer, A., 1945,** Nutritive value of canned foods. XVI. Proximate and Mineral Composition, *Scientific Journal Article*, A102, 391-398.

**Luh, B.S., Chichester, C.O., Henry, C.O. and Leonard, S.J., 1964,** Storage stability of tomato paste, *Food Technology*, 159-162.

**KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)**

- Marsal, P.**, 1976, Matching tinplate cans to their contents. 4th international meeting of canning industry, Varna(Bulgaria). Centre De Recherches Du Fer-Blanc, 2-12.
- Miller,P.**, 1999, Tin in canned tomato products. Joint Food Safety and Standarts Group, MAFF Food Contaminants Division London. web page: <http://archive.food.gov.uk/maff/archive/food/infosheet/1999/no179/179tom.htm>
- Pao, S., Widmer, W.W. and Petracek, P.D.**, 1996, Effects of cutting on juice leakage, microbiological stability and bitter substances of peeled citrus, Lebensm.-Wiss. U-Technol., 30 (7), 670-675.
- Price, W.J. and Roos, J.T.H.**, 1969, Analyses of fruit juice by atomic absorbtion spectrophotometry I.- The Determination of Iron and Tin in Canned Juice, J. Sci. and Food Agric., 20, 437-439.
- Simpkins, W.A., Louie, H., Wu, M., Harrison, M. and Goldberg, D.**, 2000, Trace elements in australian, orange juice and other products, Food Chemistry, 71, 423-433.
- Ural,A.**, 1977, Portakal şıralarında enzimatik olmayan esmerleşme. Doktora Tezi. E.Ü. Ziraat Fakültesi Gıda ve Fermentasyon Teknolojisi, Bornova İzmir. P:8-9
- Ural,A.**, 1997, Teneke kutu konservelerinde (altıntop segmenti özelinde) iç ve dış korozyon etmenleri. Özel Rapor,

**KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)**

**Webber,H.J. and Batchelor, L.D., 1948,** The citrus industry. Berkeley and Los Angeles, Unv. Of California Pres.

**Yurdagel,Ü,** Kutu konserveçiliğinde korozyon. 18-19 Ocak 1996 BOTAS Tarafından hazırlanan seminer sunuşu, Bornova.



EGE ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
(DOKTORA TEZİ)

**ALTINTOP SEGMENTİ KONSERVELERİNDE İÇ  
KOROZYON SONUCU KALAY VE DEMİR  
KONTAMİNASYONUNUN NEDENLERİ VE ÖNLENMESİ**

A.Zeki HEPÇİMEN

**EKLER**

**EK 1. Fiziksel ve Kimyasal Analiz Sonuçları**

**Ek 2. Renk Analizi Sonuçları**

**Ek. 3. Tüm Örneklerin Kalay ve Demir Analizi Sonuçları**

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Ünal YURDAGEL  
**Bornova, İZMİR**

## EK 1

Ek Çizelge 1.1. 1. Numaralı örnek fiziksel ve kimyasal analiz sonuçları

Dönem	Vakum (mmhg)	Tepe Boşluğu (mm)	Net Ağır. (g)	Dolgu Sıvısı (g)	Süzme Ağırlığı (g)
0. Ay	152	8.06	541	269	272
3. Ay	64	8.15	544	256	287
6. Ay	64	9.36	539	238	301
9. Ay	140	8.73	544	238	306
12. Ay	229	9.98	519	247	273
<i>Ortalama</i>	<i>130</i>	<i>9</i>	<i>537</i>	<i>249</i>	<i>288</i>
<i>Stn.Spm.</i>	<i>69</i>	<i>1</i>	<i>11</i>	<i>13</i>	<i>16</i>
<i>Max.</i>	<i>229</i>	<i>10</i>	<i>544</i>	<i>269</i>	<i>306</i>
<i>Min</i>	<i>64</i>	<i>8</i>	<i>519</i>	<i>238</i>	<i>272</i>

Ek Çizelge 1.2. 2. Numaralı örnek fiziksel ve kimyasal analiz sonuçları

Dönem	Vakum (mmhg)	Tepe Boşluğu (mm)	Net Ağır. (g)	Dolgu Sıvısı (g)	Süzme Ağırlığı (g)
0. Ay	216	8.78	540	267	273
3. Ay	152	9.85	534	249	285
6. Ay	127	9.45	545	248	297
9. Ay	254	9.39	541	229	311
12. Ay	184	17.11	532	255	277
<i>Ortalama</i>	<i>187</i>	<i>10.91</i>	<i>538</i>	<i>250</i>	<i>289</i>
<i>Stn.Spm.</i>	<i>50</i>	<i>3.48</i>	<i>5</i>	<i>14</i>	<i>16</i>
<i>Max.</i>	<i>254</i>	<i>17.11</i>	<i>545</i>	<i>267</i>	<i>311</i>
<i>Min</i>	<i>127</i>	<i>8.78</i>	<i>532</i>	<i>229</i>	<i>273</i>

Ek Çizelge 1.3. 3. Numaralı örnek fiziksel ve kimyasal analiz sonuçları

Dönem	Vakum (mmhg)	Tepe Boşluğu (mm)	Net Ağır. (g)	Dolgu Sıvısı (g)	Süzme Ağırlığı (g)
0. Ay	203	7.56	541	254	287
3. Ay	178	10.18	535	238	297
6. Ay	0	10.32	537	238	299
9. Ay	254	8.62	547	245	302
12. Ay	203	9.58	537	258	279
<i>Ortalama</i>	<i>168</i>	<i>9.25</i>	<i>539</i>	<i>246</i>	<i>293</i>
<i>Stn.Spm.</i>	<i>98</i>	<i>1.16</i>	<i>5</i>	<i>9</i>	<i>10</i>
<i>Max.</i>	<i>254</i>	<i>10.32</i>	<i>547</i>	<i>258</i>	<i>302</i>
<i>Min</i>	<i>0</i>	<i>7.56</i>	<i>535</i>	<i>238</i>	<i>279</i>



Ek Çizelge 1.4. 4. Numaralı örnek fiziksel ve kimyasal analiz sonuçları

Dönem	Vakum (mmhg)	Tepe Boşluğu (mm)	Net Ağır. (g)	Dolgu Sıvısı (g)	Süzme Ağırlığı (g)
0, Ay	127	10,27	526	262	265
3, Ay	140	13,06	519	239	280
6, Ay	178	10,33	537	239	298
9, Ay	254	10,98	532	223	309
12, Ay	0	11,30	525	256	270
<i>Ortalama</i>	<i>140</i>	<i>11,19</i>	<i>528</i>	<i>244</i>	<i>284</i>
<i>Stm.Spm.</i>	<i>92</i>	<i>1,13</i>	<i>7</i>	<i>15</i>	<i>19</i>
<i>Max.</i>	<i>254</i>	<i>13,06</i>	<i>537</i>	<i>262</i>	<i>309</i>
<i>Min</i>	<i>0</i>	<i>10,27</i>	<i>519</i>	<i>223</i>	<i>265</i>

Ek Çizelge 1.5. 5. Numaralı örnek fiziksel ve kimyasal analiz sonuçları

Dönem	Vakum (mmhg)	Tepe Boşluğu (mm)	Net Ağır. (g)	Dolgu Sıvısı (g)	Süzme Ağırlığı (g)
0, Ay	25	8,82	543	253	290
3, Ay	114	12,75	538	241	297
6, Ay	89	9,24	538	256	291
9, Ay	191	9,33	544	243	301
12, Ay	152	9,02	550	250	300
<i>Ortalama</i>	<i>114</i>	<i>9,83</i>	<i>543</i>	<i>249</i>	<i>296</i>
<i>Stm.Spm.</i>	<i>63</i>	<i>1,64</i>	<i>5</i>	<i>6</i>	<i>5</i>
<i>Max.</i>	<i>191</i>	<i>12,75</i>	<i>550</i>	<i>256</i>	<i>301</i>
<i>Min</i>	<i>25</i>	<i>8,82</i>	<i>538</i>	<i>241</i>	<i>290</i>

Ek Çizelge 1.6. 6. Numaralı örnek fiziksel ve kimyasal analiz sonuçları

Dönem	Vakum (mmhg)	Tepe Boşluğu (mm)	Net Ağır. (g)	Dolgu Sıvısı (g)	Süzme Ağırlığı (g)
0, Ay	89	7,85	823	378	445
3, Ay	114	7,53	827	369	458
6, Ay	229	9,93	814	354	460
9, Ay	216	8,37	825	311	514
12, Ay	216	8,43	916	475	441
<i>Ortalama</i>	<i>173</i>	<i>8,42</i>	<i>841</i>	<i>377</i>	<i>464</i>
<i>Stm.Spm.</i>	<i>66</i>	<i>0,92</i>	<i>42</i>	<i>60</i>	<i>29</i>
<i>Max.</i>	<i>229</i>	<i>9,93</i>	<i>916</i>	<i>475</i>	<i>514</i>
<i>Min</i>	<i>89</i>	<i>7,53</i>	<i>814</i>	<i>311</i>	<i>441</i>

Ek Çizelge 1.7. 7. Numaralı örnek fiziksel ve kimyasal analiz sonuçları

Dönem	Vakum (mmhg)	Tepe Boşluğu (mm)	Net Ağırlık (g)	Dolgu Sıvısı (g)	Süzme Ağırlığı (g)	Askorbik asit (mg/100 g)
0. Ay	102	6	429	216	213	1,60
4. Ay	51	9	428	207	221	1,35
8. Ay	76	8	428	203	225	1,66
12. Ay	76	6	430	200	230	2,15
Ortlama	76	7	429	207	222	1,69
Stn.Spm	21	1	1	7	7	0,33
Max.	102	9	430	216	230	2,15
Min.	51	6	428	200	213	1,35

Ek Çizelge 1.8. 8. Numaralı örnek fiziksel ve kimyasal analiz sonuçları

Dönem	Vakum (mmhg)	Tepe Boşluğu (mm)	Net Ağır. (g)	Dolgu Sıvısı (g)	Süzme Ağırlığı (g)	Askorbik asit (mg/100g)
0. Ay	152	8	426	216	210	1,85
4. Ay	127	9	426	210	216	1,42
8. Ay	127	8	426	205	221	1,72
12. Ay	152	8	320	210	216	1,66
Ortlama	140	8	399	210	216	1,66
Stn.Spm.	15	0	53	4	4	0,18
Max.	152	9	426	216	221	1,85
Min.	127	8	320	205	210	1,42

Ek Çizelge 1.9. 9. Numaralı örnek fiziksel ve kimyasal analiz sonuçları

Dönem	Vakum (mmhg)	Tepe Boşluğu (mm)	Net Ağır. (g)	Dolgu Sıvısı (g)	Süzme Ağırlığı (g)	Askorbik asit (mg/100g)
0. Ay	127	8	422	208	214	1,85
4. Ay	152	6	423	208	215	1,48
8. Ay	102	6	434	214	220	1,72
12. Ay	102	7	320	210	216	1,68
Ortlama	121	7	400	210	216	1,68
Stn.Spm.	24	1	54	3	3	0,15
Max.	152	8	434	214	220	1,85
Min.	102	6	320	208	214	1,48

Ek Çizelge 1.10. 10. Numaralı örnek fiziksel ve kimyasal analiz sonuçları

Dönem	Vakum (mmhg)	Tepe Boşluğu (mm)	Net Ağır. (g)	Dolgu Sıvısı (g)	Süzme Ağırlığı (g)	Askorbik asit (mg/100g)
0. Ay	64	5	585	276	309	1,84
4. Ay	64	5	585	270	315	0,65
8. Ay	147	6	583	250	333	2,17
12. Ay	127	6	586	331	255	2,18
Ortlama	100	5	585	282	303	1,71
Stn.Spm	43	0	1	35	34	0,72
Max.	147	6	586	331	333	2,18
Min.	64	5	583	250	255	0,65

Ek Çizelge 1.11. 11. Numaralı örnek fiziksel ve kimyasal analiz sonuçları

Dönem	Vakum (mmhg)	Tepe Boşluğu (mm)	Net Ağır. (g)	Dolgu Sıvısı (g)	Süzme Ağırlığı (g)	Askorbik asit (mg/100g)
0. Ay	69	6	585	276	309	1,92
4. Ay	51	5	590	275	315	0,83
8. Ay	76	5	596	275	321	2,15
12. Ay	140	9	570	248	322	2,49
Ortlama	84	6	585	269	317	1,84
Stn.Spm.	39	2	11	14	6	0,71
Max.	140	9	596	276	322	2,49
Min.	51	5	570	248	309	0,83

Ek Çizelge 1.12. 12. Numaralı örnek fiziksel ve kimyasal analiz sonuçları

Dönem	Vakum (mmhg)	Tepe Boşluğu (mm)	Net Ağır. (g)	Dolgu Sıvısı (g)	Süzme Ağırlığı (g)	Askorbik asit (mg/100g)
0. Ay	51	3	604	293	311	1,63
4. Ay	0	3	602	288	314	1,56
8. Ay	25	3	604	274	330	2,27
12. Ay	76	4	604	288	316	2,32
Ortlama	38	3	604	286	318	1,94
Stn.Spm.	33	0	1	8	8	0,40
Max.	76	4	604	293	330	2,32
Min.	0	3	602	274	311	1,56

Ek Çizelge 1.13. 13. Numaralı örnek fiziksel ve kimyasal analiz sonuçları

Dönem	Vakum (mmhg)	Tepe Boşluğu (mm)	Net Ağır. (g)	Dolgu Sıvısı (g)	Süzme Ağırlığı (g)	Askorbik asit (mg/100g)
0. Ay	69	6	585	273	312	1,71
4. Ay	58	6	589	271	318	0,54
8. Ay	58	7	601	287	314	1,73
12. Ay	102	6	583	258	325	2,38
Ortlama	72	6	590	272	317	1,59
Stn.Spm.	20	1	8	12	6	0,76
Max.	102	7	601	287	325	2,38
Min.	58	6	583	258	312	0,54

Ek Çizelge 1.14. 14. Numaralı örnek fiziksel ve kimyasal analiz sonuçları

Dönem	Vakum (mmhg)	Tepe Boşluğu (mm)	Net Ağır. (g)	Dolgu Sıvısı (g)	Süzme Ağırlığı (g)	Askorbik asit (mg/100g)
0. Ay	69	5	587	272	315	1,80
4. Ay	102	5	586	264	322	0,55
8. Ay	102	6	589	262	327	1,92
12. Ay	102	5	588	262	326	2,17
Ortlama	93	5	588	265	323	1,61
Stn.Spm.	17	0	1	5	5	0,72
Max.	102	6	589	272	327	2,17
Min.	69	5	586	262	315	0,55

Ek Çizelge 1.15. 15. Numaralı örnek fiziksel ve kimyasal analiz sonuçları

Dönem	Vakum (mmhg)	Tepe Boşluğu (mm)	Net Ağır. (g)	Dolgu Sıvısı (g)	Süzme Ağırlığı (g)	Askorbik asit (mg/100g)
0. Ay	69	4	592	282	310	1,76
4. Ay	147	4	583	266	317	0,60
8. Ay	191	5	597	282	315	1,85
12. Ay	229	7	578	258	320	2,42
Ortlama	159	5	588	272	316	1,65
Stn.Spm.	69	1	9	12	4	0,76
Max.	229	7	597	282	320	2,42
Min.	69	4	578	258	310	0,60

Ek Çizelge 1.16. 16. Numaralı örnek fiziksel ve kimyasal analiz sonuçları

Dönem	Vakum (mmhg)	Tepe Boşluğu (mm)	Net Ağır. (g)	Dolgu Sıvısı (g)	Süzme Ağırlığı (g)	Askorbik asit (mg/100g)
0. Ay	127	3	593	286	307	1,82
4. Ay	127	5	590	280	310	0,44
8. Ay	126	4	591	282	309	0,32
12. Ay	128	5	589	285	304	0,44
Ortlama	127	4	591	283	308	0,76
Stn.Spm.	0,82	0,96	1,71	2,75	2,65	0,71
Max.	128	5	593	286	310	1,82
Min.	126	3	589	280	304	0,32

Ek Çizelge 1. 17. Numaralı örnek fiziksel ve kimyasal analiz sonuçları

Dönem	Vakum (mmhg)	Tepe Boşluğu (mm)	Net Ağır. (g)	Dolgu Sıvısı (g)	Süzme Ağırlığı (g)	Askorbik asit (mg/100g)
0. Ay	178	4	593	287	306	1,77
4. Ay	135	5	591	286	305	0,49
8. Ay	142	6	596	288	308	0,57
12. Ay	155	5	585	281	304	0,51
Ortlama	153	5	591	286	305,75	0,84
Stn.Spm.	19	1	5	3	1,71	0,62
Max.	178	6	596	288	308	1,77
Min.	135	4	585	281	304	0,49

Ek Çizelge 1. 18. Numaralı örnek fiziksel ve kimyasal analiz sonuçları

Dönem	Vakum (mmhg)	Tepe Boşluğu (mm)	Net Ağır. (g)	Dolgu Sıvısı (g)	Süzme Ağırlığı (g)	Askorbik asit (mg/100g)
0. Ay	178	4	589	278	311	1,74
4. Ay	102	4	595	287	308	4,87
8. Ay	155	5	597	288	309	2,25
12. Ay	121	8	590	280	310	0,87
Ortlama	139	5	593	283	310	2,43
Stn.Spm.	34	2	4	5	1	1,72
Max.	178	8	597	288	311	4,87
Min.	102	4	589	278	308	0,87

Ek Çizelge 1. 19. 19. Numaralı örnek fiziksel ve kimyasal analiz sonuçları

Dönem	Vakum (mmhg)	Tepe Boşluğu (mm)	Net Ağır. (g)	Dolgu Sıvısı (g)	Süzme Ağırlığı (g)	Askorbik asit (mg/100g)
0. Ay	203	4	590	277	313	1,67
4. Ay	152	4	591	277	314	4,17
8. Ay	168	8	585	265	320	3,11
12. Ay	172	3	596	288	308	2,09
Ortlama	174	5	591	277	314	2,76
Stn.Spm.	21	2	5	9	5	1,12
Max.	203	8	596	288	320	4,17
Min.	152	3	585	265	308	1,67

Ek Çizelge 1. 20. 20. Numaralı örnek fiziksel ve kimyasal analiz sonuçları

Dönem	Vakum (mmhg)	Tepe Boşluğu (mm)	Net Ağır. (g)	Dolgu Sıvısı (g)	Süzme Ağırlığı (g)	Askorbik asit (mg/100g)
0. Ay	127	8,4	550	268	282	1,111
4. Ay	59	6,3	566	287	280	0,899
8. Ay	169	1	556	254	302	0,821
12. Ay	65	1	573	278	295	0,654
Ortalama	105	4,2	561	272	290	0,871
Stnd.Spm.	53	3,8	10	14	11	0,190
Max.	169	8,4	573	287	302	1,111
Min.	59	1,0	550	254	280	0,654

Ek Çizelge 1. 21. 21. Numaralı örnek fiziksel ve kimyasal analiz sonuçları

Dönem	Vakum (mmhg)	Tepe Boşluğu (mm)	Net Ağır. (g)	Dolgu Sıvısı (g)	Süzme Ağırlığı (g)	Askorbik asit (mg/100g)
0. Ay	171	4,7	574	296	278	1,226
4. Ay	119	4,9	574	288	286	1,077
8. Ay	161	6	559	274	284	0,934
12. Ay	130	5,4	570	281	290	0,728
Ortalama	145	5,3	569	285	285	0,991
Stnd.Spm.	25	0,6	7	9	5	0,212
Max.	171	6,0	574	296	290	1,226
Min.	119	4,7	559	274	278	0,728

Ek Çizelge 1. 22. 22. Numaralı örnek fiziksel ve kimyasal analiz sonuçları

Dönem	Vakum (mmhg)	Tepe Boşluğu (mm)	Net Ağır. (g)	Dolgu Sıvısı (g)	Süzme Ağırlığı (g)	Askorbik asit (mg/100g)
0. Ay	102	8	564	289	275	1,022
4. Ay	131	5,1	579	304	275	0,916
8. Ay	178	6,7	575	340	235	0,678
12. Ay	205	5,4	583	293	290	0,584
Ortalama	154	6,3	575	307	269	0,800
Stnd.Spm.	46	1,3	8	23	24	0,204
Max.	205	8,0	583	340	290	1,022
Min.	102	5,1	564	289	235	0,584

Ek Çizelge 1. 23. 23. Numaralı örnek fiziksel ve kimyasal analiz sonuçları

Dönem	Vakum (mmhg)	Tepe Boşluğu (mm)	Net Ağır. (g)	Dolgu Sıvısı (g)	Süzme Ağırlığı (g)	Askorbik asit (mg/100g)
0. Ay	290	9	1290	692	598	2,033
4. Ay	210	9	1354	675	679	2,311
8. Ay	255	7	1290	680	620	1,857
12. Ay	270	10	1288	660	629	1,601
Ortlama	256	9	1305	677	631	1,950
Stn.Spm.	34	1	32	13	34	0,299
Max.	290	10	1354	692	679	2,311
Min.	210	7	1288	660	598	1,601

Ek Çizelge 1. 24. 24. Numaralı örnek fiziksel ve kimyasal analiz sonuçları

Dönem	Vakum (mmhg)	Tepe Boşluğu (mm)	Net Ağır. (g)	Dolgu Sıvısı (g)	Süzme Ağırlığı (g)	Askorbik asit (mg/100g)
0. Ay	240	12	1263	634	629	2,135
4. Ay	215	11	1279	599	41	2,239
8. Ay	232	7	1270	615	655	2,025
12. Ay	280	9	1279	610	669	1,491
Ortlama	242	10	1273	615	498	1,973
Stn.Spm.	28	2	8	15	306	0,333
Max.	280	12	1279	634	669	2,239
Min.	215	7	1263	599	41	1,491

Ek Çizelge 1. 25. 25. Numaralı örnek fiziksel ve kimyasal analiz sonuçları

Dönem	Vakum (mmhg)	Tepe Boşluğu (mm)	Net Ağır. (g)	Dolgu Sıvısı (g)	Süzme Ağırlığı (g)	Askorbik asit (mg/100g)
0. Ay	350	10	1263	663	601	2,223
4. Ay	255	9	1279	641	638	2,254
8. Ay	286	7	1272	620	652	1,380
12. Ay	330	10	1270	614	656	1,309
Ortlama	305	9	1271	634	636	1,792
Stn.Spm.	43	2	6	22	25	0,517
Max.	350	10	1279	663	656	2,254
Min.	255	7	1263	614	601	1,309

Ek Çizelge 1. 26. 26. Numaralı örnek fiziksel ve kimyasal analiz sonuçları

Dönem	Vakum (mmhg)	Tepe Boşluğu (mm)	Net Ağır. (g)	Dolgu Sıvısı (g)	Süzme Ağırlığı (g)	Askorbik asit (mg/100g)
0. Ay	200	9	1286	682	604	2,839
4. Ay	165	10	1270	599	671	2,805
8. Ay	180	7	1272	670	602	2,051
12. Ay	210	9	1288	676	613	1,917
Ortlama	189	9	1279	657	622	2,403
Stn.Spm.	20	2	9	39	33	0,487
Max.	210	10	1288	682	671	2,839
Min.	165	7	1270	599	602	1,917

Ek Çizelge 1. 27. 27. Numaralı örnek fiziksel ve kimyasal analiz sonuçları

Dönem	Vakum (mmhg)	Tepe Boşluğu (mm)	Net Ağır. (g)	Dolgu Sıvısı (g)	Süzme Ağırlığı (g)	Askorbik asit (mg/100g)
0. Ay	330	8	1278	717	561	2,791
4. Ay	265	11	1271	699	572	2,977
8. Ay	300	7,50	1270	700	570	1,9556
12. Ay	370	10	1271	690	581	1,828
Ortlama	316	9	1273	702	571	2,388
Stn.Spm.	45	1	4	11	8	0,580
Max.	370	11	1273	717	581	2,977
Min.	265	8	1270	690	561	1,828



Ek Çizelge 1. 28. 28. Numaralı örnek fiziksel ve kimyasal analiz sonuçları

Dönem	Vakum (mmhg)	Tepe Boşluğu (mm)	Net Ağır. (g)	Dolgu Sıvısı (g)	Süzme Ağırlığı (g)	Askorbik asit (mg/100g)
0. Ay	340	10	1273	660	613	2,788
4. Ay	317,5	11	1269	667	602	2,232
8. Ay	335	7,50	1270	655	615	1,9552
12. Ay	340	10	1262	684	578	1,794
Ortlama	333	9	1268	667	602	2,192
Stn.Spm.	11	1	5	13	17	0,437
Max.	340	11	1273	684	615	2,788
Min.	318	8	1262	655	578	1,794

Ek Çizelge 1. 29. 29. Numaralı örnek fiziksel ve kimyasal analiz sonuçları

Dönem	Vakum (mmhg)	Tepe Boşluğu (mm)	Net Ağır. (g)	Dolgu Sıvısı (g)	Süzme Ağırlığı (g)	Askorbik asit (mg/100g)
0. Ay	410	11	1257	710	547	3,171
4. Ay	340	15	1233	653	581	2,825
8. Ay	400	7,50	1250	650	600	2,6653
12. Ay	420	12	1254	702	553	2,212
Ortlama	393	12	1248	678	570	2,718
Stn.Spm.	36	3	11	32	25	0,398
Max.	420	15	1257	710	600	3,171
Min.	340	8	1233	650	547	2,212

Ek Çizelge 1. 30. 30. Numaralı örnek fiziksel ve kimyasal analiz sonuçları

Dönem	Vakum (mmhg)	Tepe Boşluğu (mm)	Net Ağır. (g)	Dolgu Sıvısı (g)	Süzme Ağırlığı (g)	Askorbik asit (mg/100g)
0. Ay	220	11	1271	665	607	3,243
4. Ay	280	10	1284	761	523	2,903
8. Ay	275	7,50	1275	690	585	2,8769
12. Ay	340	10	1274	577	61	1,959
Ortlama	279	10	1276	673	444	2,746
Stn.Spm.	49	1	5	76	258	0,550
Max.	340	11	1284	761	607	3,243
Min.	220	8	1271	577	61	1,959

Ek Çizelge 1. 31. 31. Numaralı örnek fiziksel ve kimyasal analiz sonuçları

Dönem	Vakum (mmhg)	Tepe Boşluğu (mm)	Net Ağır. (g)	Dolgu Sıvısı (g)	Süzme Ağırlığı (g)	Askorbik asit (mg/100g)
0. Ay	300	11	1265	658	607	3.191
4. Ay	240	8	1274	684	591	2.904
8. Ay	250	7,50	1265	650	615	2.5563
12. Ay	295	218	1257	615	642	2.056
Ortlama	271	61	1265	652	614	2,677
Stn.Spm.	31	105	7	28	21	0,489
Max.	300	218	1274	684	642	3,191
Min.	240	8	1257	615	591	2,056

Ek Çizelge 1. 32. 32. Numaralı örnek fiziksel ve kimyasal analiz sonuçları

Dönem	Vakum (mmhg)	Tepe Boşluğu (mm)	Net Ağır. (g)	Dolgu Sıvısı (g)	Süzme Ağırlığı (g)	Askorbik asit (mg/100g)
0. Ay	310	10	1347	663	684	1,999
4. Ay	225	9	1286	654	561	2,581
8. Ay	250	7	1354	675	679	1,854
12. Ay	290	10	1270	643	627	1,546
Ortlama	269	9	1314	659	637	1,995
Stn.Spm.	38	2	42	14	57	0,434
Max.	310	10	1354	675	684	2,581
Min.	225	7	1270	643	561	1,546

## EK 2

Ek Çizelge 2.1 İlk altı örnekte katı fazda L,a ve b değerleri

KATI	0. Ay			3. Ay			6. Ay			9. Ay			12. Ay		
	Örnek	L	a	b	L	a	b	L	a	b	L	a	b	L	a
1	52,94	-1,99	11,75	47,34	1,22	11,71	46,20	2,70	13,54	45,56	2,84	14,54	45,88	2,51	13,76
2	55,57	-2,16	14,67	51,38	-1,18	13,58	50,49	-0,25	15,11	49,04	0,34	14,99	49,78	0,55	14,64
3	55,27	-1,94	14,70	53,18	-1,02	15,29	51,45	-0,54	13,57	49,13	0,12	12,59	51,17	1,60	15,26
4	53,98	-1,77	12,51	48,38	2,23	13,88	48,67	1,75	14,44	45,55	1,64	11,97	50,56	0,18	15,05
5	53,64	-1,70	12,65	46,96	2,16	13,46	47,05	3,29	14,01	44,27	3,47	13,23	43,22	2,62	11,88
6	53,64	-1,05	14,92	47,71	1,32	12,65	46,36	2,66	13,58	43,56	3,00	11,82	43,47	12,15	12,58

Ek Çizelge 2.2 İlk altı örnekte sıvı fazda L,a ve b değerleri

SIVI	0. Ay			3. Ay			6. Ay			9. Ay			12. Ay		
	Örnek	L	a	b	L	a	b	L	a	b	L	a	b	L	a
1	18,54	10,63	21,85	16,12	10,16	20,22	19,42	13,16	28,04	7,94	8,83	11,44	7,07	6,84	9,91
2	23,60	11,91	26,70	24,62	11,79	28,03	21,21	11,84	27,53	12,25	9,24	16,49	10,32	8,06	13,77
3	21,58	11,54	25,11	26,63	11,84	29,04	20,34	11,90	25,82	9,96	8,22	13,08	10,25	8,05	13,63
4	21,23	11,11	23,87	24,34	12,59	29,34	21,57	13,37	29,12	8,50	8,97	12,26	7,50	8,09	10,86
5	20,23	10,76	21,92	22,88	12,72	28,64	18,25	13,61	25,90	6,71	8,55	9,80	6,70	7,55	9,88
6	27,05	11,89	28,33	18,26	11,42	21,06	16,73	13,17	23,82	9,22	9,94	13,36	6,23	7,72	9,05

Ek Çizelge 2. 3, 7 ve 32 numaralı örneklerde katı fazda absorpsiyon değerleri

katı	0. Ay	4. Ay	8. Ay	12. Ay
7	0,213	0,123	0,105	0,308
8	0,162	0,130	0,092	0,234
9	0,182	0,123	0,098	0,248
10	0,224	0,169	0,084	0,221
11	0,198	0,129	0,149	0,196
12	0,086	0,091	0,107	0,287
13	0,133	0,100	0,100	0,171
14	0,137	0,117	0,094	0,143
15	0,133	0,102	0,081	0,213
16	0,112	0,154	0,197	0,205
17	0,108	0,154	0,200	0,361
18	0,112	0,154	0,197	0,205
19	0,108	0,154	0,200	0,210
20	0,110	0,169	0,228	0,147
21	0,108	0,154	0,200	0,361
22	0,112	0,154	0,197	0,205
23	0,110	0,169	0,228	0,147
24	0,123	0,188	0,253	0,319
25	0,108	0,154	0,200	0,361
26	0,112	0,154	0,197	0,205
27	0,105	0,211	0,250	0,225
28	0,150	0,169	0,187	0,247
29	0,140	0,151	0,162	0,351
30	0,159	0,148	0,200	0,318
31	0,117	0,241	0,292	0,341
32	0,116	0,135	0,153	0,075

Ek Çizelge 2.4 7 ve 32 numaralı örneklerde katı fazda absorpsiyon değerleri maksimum, minimum, ortalama ve standart sapma değerleri

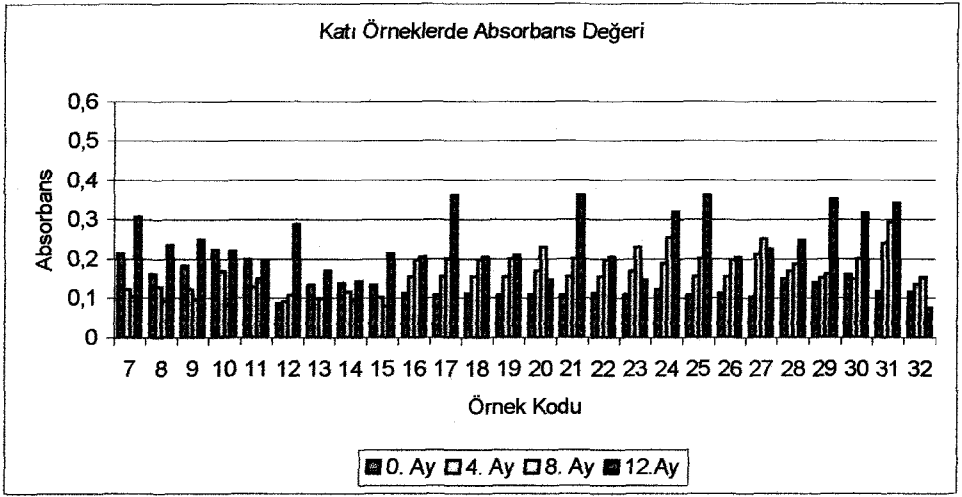
Katı	0. Ay	4. Ay	8. Ay	12. Ay
Max	0,224	0,241	0,292	0,361
Min	0,086	0,091	0,081	0,075
Ort	0,133	0,151	0,174	0,245
Std.Spm.	0,035	0,033	0,060	0,078

**Ek Çizelge 2.5** 7. ve 33 numaralı örneklerde sıvı fazda absorbands değerleri

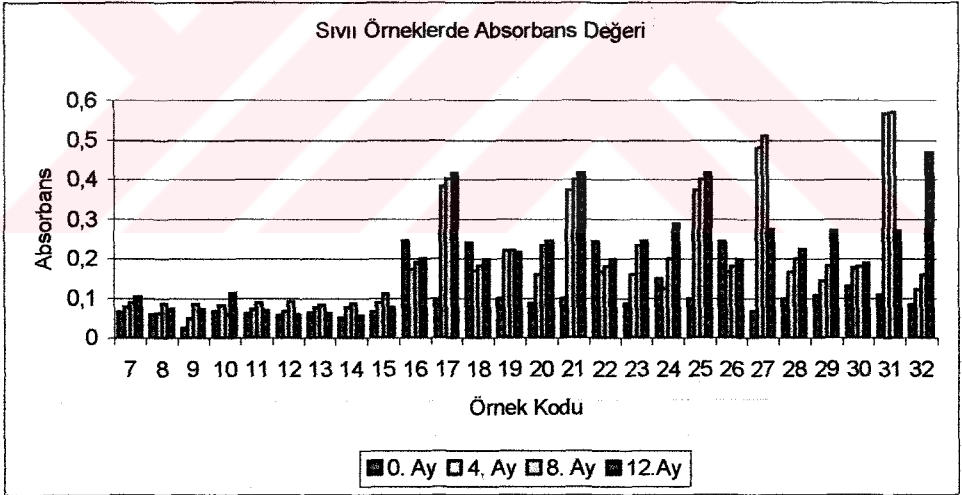
<b>sıvı</b>	<b>0. Ay</b>	<b>4. Ay</b>	<b>8. Ay</b>	<b>12. Ay</b>
7	0,066	0,078	0,088	0,104
8	0,058	0,063	0,086	0,074
9	0,026	0,049	0,084	0,073
10	0,067	0,080	0,060	0,113
11	0,060	0,073	0,088	0,069
12	0,057	0,068	0,090	0,058
13	0,064	0,075	0,083	0,063
14	0,050	0,076	0,085	0,055
15	0,065	0,087	0,111	0,075
16	0,245	0,172	0,190	0,200
17	0,096	0,382	0,401	0,416
18	0,241	0,168	0,181	0,199
19	0,099	0,221	0,221	0,215
20	0,086	0,160	0,234	0,246
21	0,100	0,373	0,400	0,416
22	0,243	0,167	0,180	0,198
23	0,086	0,160	0,234	0,246
24	0,150	0,122	0,200	0,289
25	0,100	0,373	0,400	0,416
26	0,243	0,167	0,180	0,198
27	0,068	0,479	0,510	0,274
28	0,097	0,165	0,200	0,224
29	0,108	0,145	0,182	0,271
30	0,130	0,176	0,180	0,189
31	0,107	0,567	0,570	0,271
32	0,082	0,121	0,160	0,468

**Ek Çizelge 2.6** 7 ve 32 numaralı örneklerde sıvı fazda absorbands değerleri maksimum, minimum, ortalama ve standart sapma değerleri

<b>Sıvı</b>	<b>0. Ay</b>	<b>4. Ay</b>	<b>8. Ay</b>	<b>12. Ay</b>
<b>Max</b>	0,245	0,567	0,570	0,468
<b>Min</b>	0,026	0,049	0,060	0,055
<b>Ort</b>	0,109	0,181	0,207	0,211
<b>Std.Spm.</b>	0,064	0,135	0,135	0,122

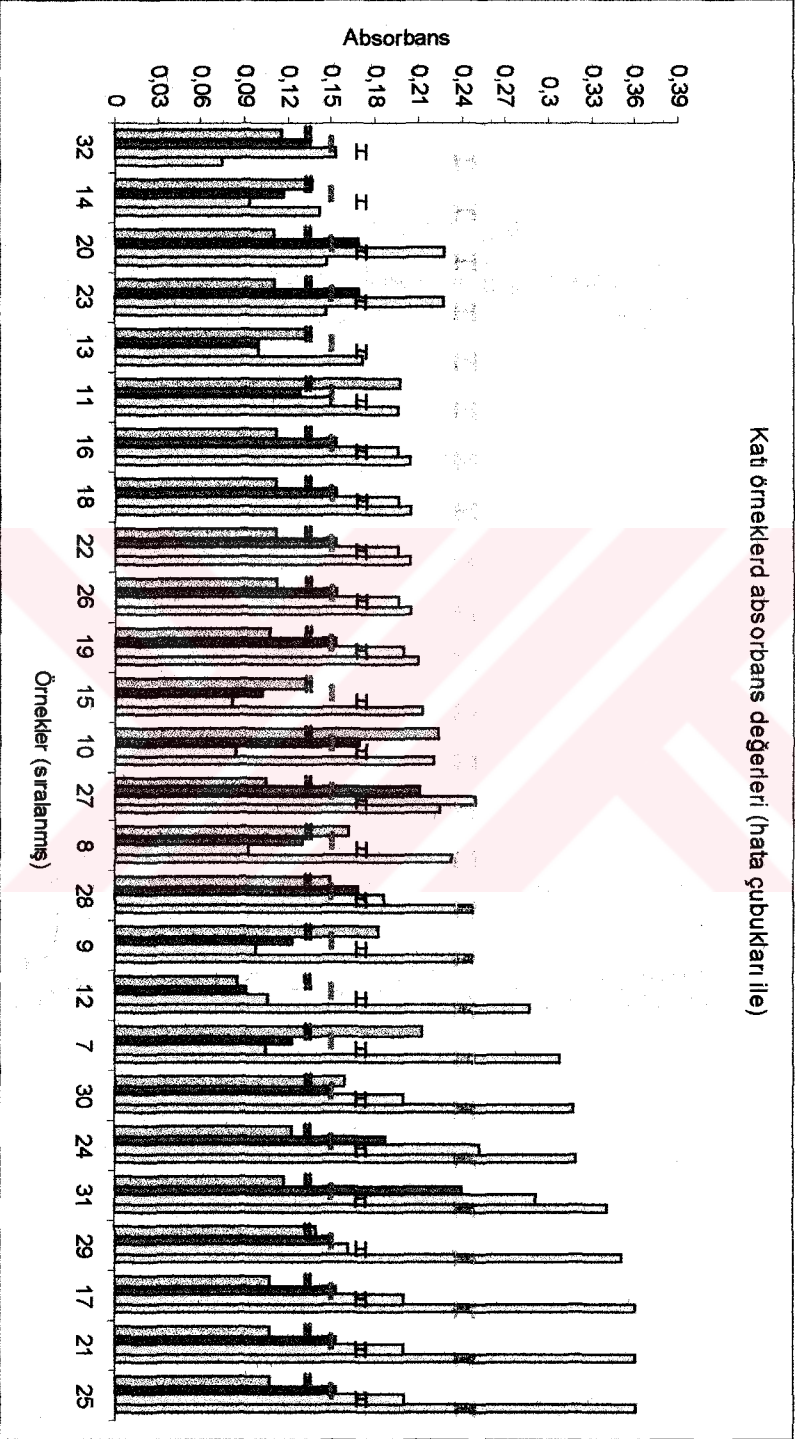


**Ek Şekil 2.1.** Katı örneklerde absorbans değerleri

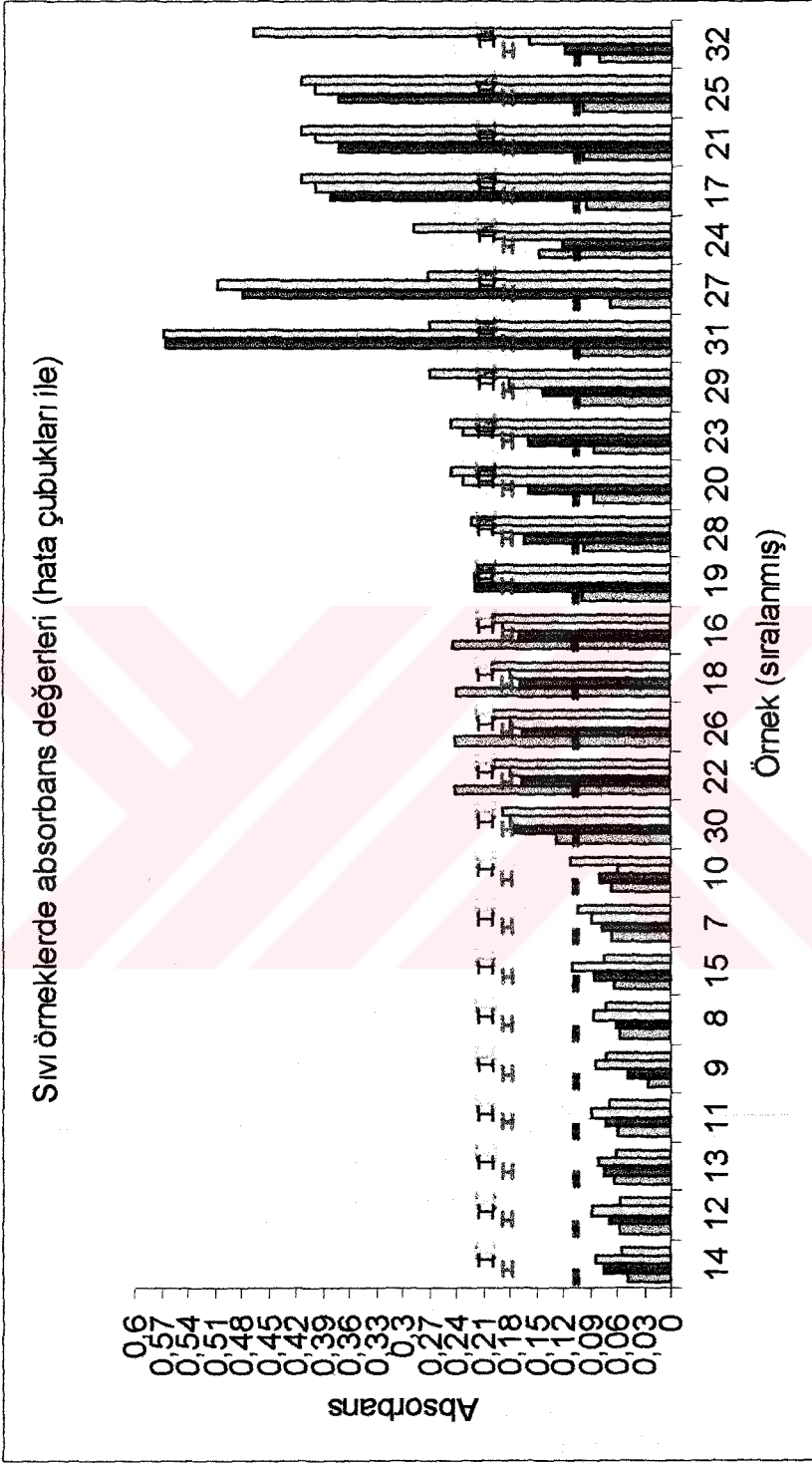


**Ek Şekil 2.2.** Sıvı örneklerde absorbans değerleri

Katı örneklerd absorbans değerleri (hata çubukları ile)



**Ek Şekil 2.3.** Katı örneklerde standart sapmaları ile hesaplanan hata çubukları verilmiş esmerleşme değerleri (mavi 0. Ay, yeşil 4. Ay, siyah 8. Ay ve sarı 12. Ay)



**Ek Şekil 2.4.** Sıvı örneklerde standart sapmaları ile hesaplanan hata çubukları verilmiş esmerleşme değerleri (mavi 0. Ay, yeşil 4. Ay, siyah 8. Ay ve sarı 12. Ay)



## EK 3

**Ek Çizelge 3.1.** Tüm örneklere ait kalay analizi sonuçları ile başlangıç değeri ile 12. Ayda ulaşılan değer arasındaki fark değerleri

Örnek	Sn (ppm)				FARK
	0.Ay	4.Ay	8.Ay	12.Ay	
1	35	41	67	72	37
2	76	119	183	239	163
3	69	124	163	161	92
4	0	0	51	48	48
5	0	0	11	13	13
6	21	40	30	34	13
7	154	159	168	185	31
8	215	249	230	246	31
9	249	283	292	290	41
10	81	72	75	107	26
11	117	106	102	150	33
12	80	86	89	108	28
13	108	122	121	128	20
14	119	108	107	130	11
15	99	96	98	128	29
16	79	90	102	114	35
17	97	90	104	119	22
18	83	82	111	127	44
19	76	74	85	97	21
20	80	183	188	192	112
21	58	137	153	176	118
22	62	144	137	185	123
23	2	6	12	16	14
24	34	57	62	64	30
25	42	56	82	105	63
26	14	18	18	19	5
27	41	56	57	58	17
28	76	106	110	114	38
29	1	12	16	20	19
30	38	66	69	61	23
31	105	95	120	148	43
32	52	101	106	98	46

**Ek Cizelge 3.2.** Tüm örneklere ait demir analizi sonuçları ile başlangıç değeri ile 12. Ayda ulaşılan değer arasındaki fark değerleri

Örnek	Fe (ppm)				FARK
	0.Ay	4.Ay	8.Ay	12.Ay	
1	2,0	1,9	5,3	8,1	6,1
2	2,0	3,4	3,5	4,2	2,2
3	1,8	3,8	3,4	3,6	1,8
4	1,7	2,3	4,5	4,5	2,8
5	2,0	4,3	2,1	3,4	1,4
6	1,6	1,6	1,7	2,2	0,6
7	2,3	2,2	2,2	6,9	4,6
8	2,2	1,7	2,5	3,0	0,8
9	2,3	1,2	3,0	3,0	0,7
10	2,8	3,5	3,7	8,4	5,6
11	2,7	3,1	3,3	8,0	5,3
12	2,1	1,9	2,9	5,1	3,0
13	2,3	3,7	4,1	8,9	6,6
14	2,1	2,5	2,5	5,6	3,5
15	2,0	1,9	3,1	5,8	3,8
16	2,5	2,2	2,5	2,9	0,4
17	4,5	2,0	2,3	2,6	-1,9
18	1,9	3,1	4,0	3,5	1,6
19	6,3	2,2	1,9	2,7	-3,6
20	2,7	2,5	2,7	2,7	0,0
21	1,9	2,7	2,6	2,6	0,7
22	2,6	2,8	2,1	2,9	0,3
23	1,8	1,4	2,0	2,7	0,9
24	1,8	1,2	2,0	2,2	0,4
25	2,5	1,0	1,7	1,6	-0,9
26	2,2	2,0	2,8	5,2	3,0
27	1,9	0,9	2,0	2,2	0,3
28	2,4	1,6	1,3	1,4	-1,0
29	2,0	1,6	2,0	1,6	-0,4
30	2,0	0,8	1,3	1,4	-0,6
31	1,7	0,9	1,8	2,2	0,5
32	1,8	1,4	2,0	2,6	0,8

## ÖZGEÇMİŞ

İzmir, 04.01.1969 doğumlu olan A.Zeki Hepçimen, İzmir Atatürk Lisesi'ni bitirdikten sonra girdiği E.Ü. Mühendislik Fakültesi Gıda Mühendisliği Bölümünden 1993 yılında mezun oldu. Aynı yıl E.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı Meyve Sebze İşleme Teknolojisi Bilim Dalı'nda yüksek lisans eğitimine başladı. 1996 yılında yüksek lisans eğitimini tamamlayarak aynı bölümde doktora eğitimine başladı. Bu süreç içerisinde Araştırma Görevlisi olarak görev alan A.Zeki Hepçimen evlidir.