

**ANKARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**ASİTLİĞİN AZALTILMASI YOLU İLE TÜKETİME HAZIR VIŞNE SUYU
ÜRETİM OLANAĞI**

Gülen YEŞİLÖREN

GIDA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

**ANKARA
2012**

Her hakkı saklıdır

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

ASİTLİĞİN AZALTIMASI YOLU İLE TÜKETİME HAZIR VIŞNE SUYU ÜRETİM OLANAĞI

Gülen YEŞİLÖREN

Ankara Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof.Dr. Aziz EKŞİ

Asidi yüksek olduğu için vişne suyu (%100) doğrudan tüketime uygun değildir. Bunu sağlamanın yolu asitliğin düşürülmesidir. Ancak uygulanan yöntemin vişne suyunun diğer kimyasal ve duyuşsal özelliklerini olabildiğince etkilememesi gereklidir.

Bu amaçla nötralizasyon ve iyon değıştirici olmak üzere 2 farklı yöntem uygulanmıştır. Nötralizasyon için kalsiyum karbonat, kalsiyum hidroksit ve potasyum karbonat kullanılırken iyon değıştirici olarak Lewatit S4528, Amberlite IRA67, Dowex Optipore L285 ve Purolite A133S denenmiştir. Denemeler, konsantreden hazırlanan ve başlangıç briksi 13.5, titrasyon asitliğı 1.4 g/100mL olan vişne suyu ile gerçekleştirilmiştir ve asitliğın 0.7 g/100mL'ye düşürülmesi hedeflenmiştir. Uygulanan yöntemden vişne suyunun etkilenme düzeyini belirlenmesi için çözünen katı madde(briks), titrasyon asitliğı, L-malik asit, sitrik asit, glukoz, fruktoz, sakkaroz, toplam fenolik madde, monomerik antosiyanin, polimerik renk, potasyum, sodyum, kalsiyum, magnezyum, ve fosfor miktarı belirlenmiştir. Ayrıca prosten önce ve sonra duyuşsal analiz de uygulanmıştır.

Nötralizasyon için kullanılan bileşikler; içerdikleri katyon(Ca ve K) dışında vişne suyunun kimyasal bileşiminde önemli bir değışikliğe yol açmamıştır. Ancak, Ca(OH)₂ oluşturduğu kimyasal tadı, K₂CO₃ ise tuzlu tat nedeni ile amaca uygun bulunmamıştır. İyon değıştiricilerden Amberlite IRA67, Dowex Optipore L285 ve Purolite A133S' nin vişne suyunun hem kimyasal hem de duyuşsal özelliğini önemli düzeyde ($p < 0.05$) etkilediğı saptanmıştır. Buna karşılık Lewatit S4528'in vişne suyunun glukoz, fruktoz, monomerik antosiyanin, potasyum, kalsiyum, magnezyum gibi kimyasal bileşenleri ve duyuşsal özellikleri üzerine önemli bir etkisinin olmadığı ($p < 0.05$) belirlenmiştir.

Yasal açıdan izinli olmasa da, vişne suyunda asitliğın düşürülmesi ve bu yolla içilebilir özellikte %100 vişne suyu elde edilmesi için CaCO₃ ile nötrleme ve Lewatit S4528 ile iyon değıştirmenin uygulanabilir olduğu sonucuna varılmıştır.

Aralık 2012, 80 sayfa

Anahtar Kelimeler: Vişne suyu, titrasyon asitliğı, iyon değıştirici, asitliğın azaltılması

ABSTRACT

Master Thesis

PRODUCTION POSSIBILITY OF READY TO DRINK SOUR CHERRY JUICE BY REDUCING ACIDITY

Gülen YEŞİLÖREN

Ankara University
Graduate School of Natural and Applied Science
Department of Food Engineering

Supervisor: Prof.Dr. Aziz EKSI

Sourcherry juice is not suitable for direct consumption due to its high acidity. It's necessary to reduce the acidity before consumption. However the method chosen shouldn't affect the chemical and sensorial properties of sour cherry juice. In this study two different methods were applied to reduce the acidity of sour cherry juice samples namely, neutralization (by using calcium carbonate, calcium hydroxide and potassium carbonate) and ion exchange (by using Lewatit S4528, Amberlite IRA67, Dowex Optipore L285, Purolite A133S).

The feedstock (13.5 °Bx) used in the experiments were prepared from a concentrated sour cherry juice samples was prepared from concentrate. It was aimed to reduce the titratable acidity from 1.4 g to 0,7 g as malic acid/100mL. The effects of methods on the samples were identified by determining brix degree, pH value, titratable acidity, L-malic acid, citric acid, glucose, fructose, sucrose, total phenolics, monomeric anthocyanins, color intensity, potassium, sodium, calcium, magnesium, phosphorus concentration. Sensorial properties were also analysed after the experiments.

According to the results, there wasn't a significant impact on the chemical composition (except Ca and K concentration) of sourcherry juice treated with CaCO_3 , Ca(OH)_2 , K_2CO_3 . However, Ca(OH)_2 and K_2CO_3 were not found to be acceptable due to its chemical and salty taste, respectively. Amberlite IRA67, Dowex Optipore L285, Purolite A133S ion exchange resins had significant effects on both chemical composition and sensorial properties of sour cherry juice ($p < 0.05$). On the other hand, there were no significant change in glucose, fructose, monomeric anthocyanins, potassium, calcium, magnesium content and sensorial properties of the sour cherry juice treated with Lewatit S4528.

In conclusion, the reduction of the acidity in sour cherry juice samples can be achieved by either neutralizing with CaCO_3 or using Lewatit S4528 ion exchange resin. It can be possible to produce ready to drink sour cherry juice by these methods.

December 2012, 80 pages

Key Words: Sour cherry juice, titratable acidity, ion exchanger, reducing of acidity

TEŞEKKÜR

Tez çalışmamın kurgulanmasında ve yürütülmesinde, bilgi ve tecrübeleriyle bana her zaman yol gösteren, desteğini her zaman hissettiğim, öğrenim hayatım boyunca yalnızca bilimsel anlamda değil hayat görüşü olarak da çok şey öğrendiğim değerli hocam Prof. Dr. Aziz EKŞİ' ye (Ankara Üniversitesi Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı),

Tez çalışmam süresince manevi yardımlarıyla bana destek olan, beni hiç yalnız bırakmayan başta Mehmet Emre ÇAKAN ve Cansu TUFAN olmak üzere çalışma arkadaşlarıma,

Bu araştırmayla 2210- Yurt İçi Yüksek Lisans Burs Programı kapsamında destek sağlayan ve bursiyeri olduğum Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK)' na,

Bugünlere ulaşmamın sebebi, yürüdüğüm yolda beni hep sonsuz sabır ve emek ile destekleyen anne-babam Canan ve Lütfi YEŞİLÖREN' e, varlığı hayat boyu desteğim olan ağabeyim Mehmet YEŞİLÖREN' e,

Sonsuz teşekkürler...

Gülen YEŞİLÖREN
Ankara, ARALIK 2012

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
SİMGELER DİZİNİ.....	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	viii
1. GİRİŞ.....	1
2. KAYNAK ÖZETLERİ	4
2.1 Vişne Meyvesi Ve Kimyasal Bileşimi.....	4
2.2 Vişnenin Meyve Suyuna İşlenmesi.....	8
2.3 Vişne Suyunun Kimyasal Bileşimi	9
2.4 Meyve Sularında Organik Asitler	14
2.5 Meyve Sularında Asitliğin Azaltılma Yöntemleri	16
2.5.1 Asitliğin biyolojik olarak azalması.....	16
2.5.2 Asitliğin kimyasal olarak azaltılması.....	17
2.5.3 Asitliğin fiziksel olarak azaltılması	20
2.5.3.1 Elektrodializ ile asitliğin azaltılması.....	20
2.5.3.2 İyon değiştirici ile asitliğin azaltılması	22
3. MATERYAL VE YÖNTEM	28
3.1 Materyal.....	28
3.1.1 Vişne suyu.....	28
3.1.2 Nötrleyici kimyasal.....	28
3.1.3 İyon değiştirici	28
3.2 Yöntem.....	29
3.2.1 Deneme yöntemleri.....	29
3.2.1.1 Nötralizasyon yöntemi.....	29
3.2.1.2 İyon değiştirici yöntemi.....	30
3.2.2 Analiz yöntemleri.....	32
3.2.2.1 Suda çözünen katı madde tayini	33
3.2.2.2 pH değeri ve titrasyon asitliği tayini.....	33
3.2.2.3 L-Malik asit tayini	33
3.2.2.4 Sitrik asit tayini.....	34
3.2.2.5 Sakkaroz/ D-Glukoz/ D-Fruktoz tayini	35

3.2.2.6 Toplam fenolik madde tayini.....	37
3.2.2.7 Monomerik antosiyanin tayini	38
3.2.2.8 Antosiyaninlerin renk yoğunluğu ve polimerik renk oranı.....	40
3.2.2.9 Kalsiyum, Magnezyum, Sodyum, Potasyum tayini.....	41
3.2.2.10 Fosfor tayini	42
3.2.2.11 Duyusal analiz.....	43
3.2.2.12 İstatistik değerlendirme	43
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	44
4.1 Tüketime Hazır Vişne Suyu İçin Hedef Asitliğin Belirlenmesi	44
4.2 Nötralizasyon İle Vişne Suyu Asitliğinin Azaltılması.....	44
4.2.1 CaCO ₃ ile asitliğin azaltılması	45
4.2.2 Ca(OH) ₂ ile asitliğin azaltılması.....	47
4.2.3 K ₂ CO ₃ ile asitliğin azaltılması.....	49
4.3 İyon Değiştirici İle Vişne Suyu Asitliğinin Azaltılması.....	51
4.3.1 Lewatit S4528 ile asitliğin azaltılması	52
4.3.2 Amberlite IRA67 ile asitliğin azaltılması.....	54
4.3.3 Purolite A133S ile asitliğin azaltılması.....	57
4.3.4 Dowex Optipore L285 ile asitliğin azaltılması.....	60
4.4 Farklı Yolla Asitliği Azaltılan Vişne Suyu Örneklerinin Duyusal Açidan Karşılaştırılması.....	63
5. SONUÇ.....	65
KAYNAKLAR.....	68
EKLER.....	74
ÖZGEÇMİŞ.....	80

SİMGELER DİZİNİ

AIJN	Avrupa meyve suyu birliği
AAS	Atomik absorpsiyon spektrofotometresi
BV	Reçinenin kolonda kapladığı hacim (bed volume)
BVh ⁻¹	1 saatte kolondan geçen eluatın hızı
FAO	Gıda ve Tarım Örgütü (Food and Agricultural Organisation)
HDL	Yüksek yoğunluklu lipoprotein (High density lipoprotein)
IFU	Uluslar arası meyve suyu üreticileri federasyonu (International Federation of Fruit Juice Producers)
Mmol	Milimol
NAD	Nikotinamid adenin dinükleotid
PA	Polimerik adsorblayıcı reçine
PVPP	Polivinil polypyrolidone
RDA	Tavsiye edilen günlük doz
TEAC	Trolax eşdeğer antioksidan kapasite (Trolax equivalent antioxidant capacity)
TG	Trigliserit
VLDL	Çok düşük yoğunluklu lipoprotein (Very low density lipoprotein)
WBA	Zayıf Baz anyon değiştirici reçine

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 3.1	Denemelerde kullanılan cam kolon ve Masterflex Console Driver peristaltik pompa.....	32
Şekil 3.2	Standart kateşin eğrisi	38
Şekil 3.3	Standart fosfor eğrisi	42
Şekil 4.1	Lewatit S4528 ‘den geçirilen vişne suyunda pH değeri ve titrasyon asitliği.....	52
Şekil 4.2	Amberlite IRA67‘den geçirilen vişne suyunda pH değeri ve titrasyon asitliği.....	55
Şekil 4.3	Purolite A133S‘ den geçirilen vişne suyunda pH değeri ve titrasyon asitliği değişimi	58
Şekil 4.4	Dowex Optipore L285‘den geçirilen vişne suyunda pH değeri ve titrasyon asitliği değişimi.....	61

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2. 1	Vişne 'nin genel besin ögesi dağılımı	4
Çizelge 2. 2	Vişnenin asit dağılımı	5
Çizelge 2. 3	Vişnenin vitamin içeriği	5
Çizelge 2. 4	Vişnenin aminoasit profili	6
Çizelge 2. 5	Vişnenin mineral içeriği	6
Çizelge 2. 6	Farklı vişne çeşitlerinin toplam fenolik ve antosiyanin miktarı	7
Çizelge 2. 7	Vişne'nin aroma bileşenleri	8
Çizelge 2. 8	Vişne suyu tanı değerleri	10
Çizelge 2. 9	Farklı çeşitlerden vişne sularının kimyasal bileşimi	10
Çizelge 2. 10	Farklı bölgelerden vişne sularının kimyasal bileşimi	11
Çizelge 2. 11	Macar vişnelerinden elde edilen vişne suyunun kimyasal bileşimi.	12
Çizelge 2. 12	Farklı vişne çeşitlerinden üretilen vişne sularının kimyasal bileşimi	13
Çizelge 2. 13	Vişne suyunun fenolik bileşenleri	13
Çizelge 2. 14	Vişne suyunun bazı kimyasal parametreleri.....	14
Çizelge 4.1	Asit düzeyi farklı vişne nektarı örneklerinin tat beğenilirliği	44
Çizelge 4.2	CaCO ₃ ile asitliği azaltılan vişne suyunun analitik özellikleri	45
Çizelge 4.3	Ca(OH) ₂ ile asitliği azaltılan vişne suyunun analitik özellikleri	47
Çizelge 4.4	K ₂ CO ₃ ile asitliği azaltılan vişne suyunun analitik özellikleri	49
Çizelge 4.5	Lewatit S4528 ile asitliği azaltılan vişne suyunun analitik özellikleri	53
Çizelge 4.6	Amberlite IRA67 ile asitliği azaltılan vişne suyunun analitik özellikleri	56
Çizelge 4.7	Purolite A133S ile asitliği azaltılan vişne suyunun analitik özellikleri ...	59
Çizelge 4.8	Dowex L285 kullanılarak asitliği azaltılan vişne suyunun analitik özellikleri	61
Çizelge 4.9	Denemelerden elde edilen örneklerin duyu analizi sonuçları	63

1. GİRİŞ

Vişne (*Prunus cerasus* L.) Rosaceae familyasından sert çekirdekli ve ekşi bir meyve türüdür (Ferretti vd. 2010). Anavatanının Kuzey Anadolu dağları olduğu ve adının (*Cerasus*), Giresun'nun eski adı olan “*Kerasus*” tan geldiği belirtilmektedir (Anonim 2008a).

Vişne üretimi özellikle kuzey yarımkürede yaygındır ve FAO (2010) verilerine göre dünya vişne üretimi 1 300 000 ton dolayındadır. Türkiye, öteden beri vişne üretilen başlıca ülkelerden biridir. 2000 yılında 106 000 ton olan vişne üretimi yaklaşık ikiye katlanarak 2010 yılında 195 000 tona ulaşmış ve böylece Türkiye dünya vişne üretiminde Rusya (165 000 ton) ve Ukrayna (154 500 ton) 'yı geride bırakarak birinci sıraya yükselmiştir (FAO 2010).

Vişne, yüksek antioksidan kapasitesinden dolayı sağlığa yararlı etkileri bilinen, son yıllarda özellikle melatonin içeriğine dikkat çekilen, ekşimsi tadı ve kendine özgü aroması ile gıda sanayinde kurutulmuş, dondurulmuş, konserve, reçel ve meyve suyu olarak yer bulan bir meyvedir.

Türkiye’de vişne daha çok meyve suyuna işlenerek değerlendirilmektedir. Bunun nedeni, meyve suyu vb. içecekler arasında vişnenin sevilen başlıca tatlardan birisi olmasıdır. Gerçi %100 meyve suyu grubunda vişne suyu %0.7 gibi küçük bir pay almaktadır. Bunun başlıca nedeni asitliğin fazlalığı nedeni ile vişne suyunun doğrudan tüketime uygun olmamasıdır. Buna karşılık vişne nektarı tüketimi oldukça yaygındır. Öyle ki, Türkiye’ de tüketilen bu meyve suyu vb. içeceklerin %70’ ini meyve nektarı oluşturmaktadır ve meyve nektarı tüketiminde şeftali %35.6 pay ile birinci, vişne ise %23.5 pay ile ikinci sırayı almaktadır (Ekşi ve Akdağ 2006). Bilindiği gibi vişne nektarı; en az %35 vişne suyu içeren ve şeker katkısı ile briks/asit oranı tüketime uyarlanan bir içecektir (Anonim 2008b).

Vişne suyunun titrasyon asitliği 13.5-29.2 g/L arasında değişmektedir. Baskın organik asit L-malik asittir ve miktarı 14.3-29.2 g/L dir. L-malik asidi 51.9-115.0 mg/L ile sitrik

asit izlemektedir. İzositrik asit miktarı ise 28.4-48.4 mg/L arasındadır (Ekşi vd. 1980). Ekşi vd. (1980)'nin bulgularına göre 6 farklı çeşitten elde edilen vişne suyunda briks/asit oranı 5.5- 10.6 arasındadır ve ortalama 7.1'dir. AIJN tarafından belirlenen vişne suyu tanı değerlerine göre vişne suyunda briks minimum 13.5, titrasyon asitliği 12.8-22.6 g/L, L-malik asit miktarı 15.5- 27.0 g/L arasında olmalıdır(Anonymous 1993).

Vişnenin içerdiği antosiyaninlerin yüksek antioksidan ve antiinflamatuvar etki gösterdiği (Wang vd. 1999, Traustadottir vd. 2009), ayrıca farelerde tümör gelişimini inhibe ettiği ve insanda kolon kanseri hücrelerinin çoğalmasını engellediği (Kang vd. 2003, Traustadottir vd. 2009) belirtilmektedir. Ayrıca vişne antosiyanidinlerinden siyanidinlerin aspirinden daha iyi antiinflamatuvar etki gösterdiği ve diğer kırmızı meyvelerdeki siyanidinlere göre daha etkili olduğu belirtilmiştir (Ferretti vd. 2010). Damar ve Ekşi (2012)'nin bulgularına göre vişne suyunun antioksidan kapasitesi 20.0-37.9 mmol/L arasında değişmektedir ve antioksidan kapasite ile antosiyanin miktarı arasında anlamlı bir korelasyon vardır (Damar ve Ekşi 2012).

Vişnenin ve vişne suyunun insan sağlığı üzerine yararı ile ilgili yapılan çalışmalarda vişne suyu tüketiminin uykusuzluk çeken erişkinlerde uyku kalitesinin düzenlenmesinde faydalı olabileceği (Pigeon vd. 2010), ortalama serum trigliserit miktarını düşürdüğü, VLDL miktarı ve TG/HDL oranını azalttığı ve %100 vişne suyu tüketiminin inflamasyon ve kardiyovasküler hastalıkların risk indikatörü olan serum ürik asit miktarını azaltabileceği bildirilmiştir (Martin vd. 2011). Benzer şekilde vişne suyu tüketiminin egzersiz sonucu oluşan güç kaybı ve ağrıyı önemli ölçüde azaltabileceği (Connolly vd. 2006), başka bir çalışmada ise koşucularda yarış sonrası ağrıları minimize edebileceği bulunmuştur (Kuehl vd. 2010).

Vişne sağlığa bu kadar yararlı olduğuna göre, meyve oranı daha düşük olan meyve nektarı yerine meyve oranı %100 olan vişne suyunun tüketilmesi daha akılcıdır. Öte yandan son yıllarda, yaygınlaşan obezite nedeni ile gıdalardaki katkı şekerin azaltılması için çaba harcanmaktadır. Vişne suyu bu açıdan da sağlıklı beslenme yaklaşımına ve tüketici eğilimlerine daha uygundur. Bu yaklaşımı yaşama geçirmenin önündeki tek

engel, vişne suyunun doğal özelliğinin korunarak tat dengesinin tüketime uygun duruma getirilmesidir.

Vişne suyunun içime uygun tat dengesine getirilmesi, şeker katılması söz konusu olmayacağına göre asit miktarının azaltılmasına bağlıdır. Esasen üzüm suyunda şarap taşı önlenmesi için izlenen yol da budur (Ekşi 1987). Bu amaçla teorik olarak uygulanması söz konusu olan başlıca yöntemler anyon değiştiriciden geçirme, soğukta çöktürme(kristalizasyon) ve nötralize etmedir (Kardos 1979).

Bunlardan soğukta çöktürme, üzüm suyunda tartarik asidin azaltılması için uygun olmakla birlikte başat asit farklılığından dolayı vişne suyuna uyarlanması zordur. Diğer iki yöntem hakkındaki bilgiler ise (Şimşek vd. 2011) uygulama açısından henüz yeterli değildir.

Nötralizasyon yöntemi ile asitliğinin azaltılması bazı tropikal meyvelerde (Calle vd. 2002, Vera vd. 2003b, Nur Hafıza vd. 2010) , zeytinyağında (Abd El-Salam vd. 2011), üzüm suyu ve şarapta (Munyon ve Nagel 1977), kivi suyu (Zhu vd. 2010) ve ahududu liköründe (Jie 2009) denenmiş olumlu sonuç alınmıştır. İyon değiştirici ile tropikal meyve sularının asitliğinin düşürülmesi (Vera vd. 2003a), elma sularında enzimatik olmayan esmerleşmenin kontrolü (Weinand 1993), sitrus sularında asitliğin ve acılık bileşenlerinin uzaklaştırılması (Johnson ve Chandler 1985) ve portakal suyunda limonin acılığının giderilmesi (Kola 2005) gibi farklı konularda çalışılmıştır. Ancak vişne suyunda asitliğin azaltılması hakkında herhangi bir araştırma yoktur.

Bu çalışma kapsamında; doğal asitliği nedeniyle meyve suyuna işlenemeyen vişne suyunun asitliğinin, iyon değiştirici reçineler kullanılarak ve nötralize edilerek azaltılması olanağının araştırılması ve bu işlemlerin vişne suyunun kimyasal bileşimi üzerindeki etkilerinin incelenmesi amaçlanmıştır. Vişne suyunda başat olan serbest malik asidin azaltılması için zayıf baz anyon değiştirici reçineler kullanılmıştır. Nötralizasyon işlemi ise çeşitli bazlar kullanılarak malik asidi tuza dönüştürmeye dayanmaktadır. Gerek nötralizasyon gerekse iyon değiştirici ile vişne suyunda asitliğin azaltılması için proses akışı da tanımlanmıştır.

2. KAYNAK ÖZETLERİ

2.1 Vişne Meyvesi ve Kimyasal Bileşimi

Sert çekirdekli bir meyve olan vişnenin(*Prunus cerasus L.*) başlıca karakteristik özellikleri rengi, lezzeti ve sertliğidir. Rengi antosiyaninlerden kaynaklanmaktadır. Lezzeti ve tüketici tercihini belirleyen en önemli faktör ise şeker ve asit miktarı arasındaki dengedir. Bu dengede tatlılığı sağlayan başlıca bileşikler glukoz ve fruktoz iken ekşiliğin ana kaynağı L-malik asittir (Ferretti vd. 2010).

Vişnenin genel besin ögesi tablosu (Macheix vd. 1990) Çizelge 2.1 'de verilmiştir. Görüldüğü üzere ortalama %85.3'ü sudan oluşmaktadır. Başlıca besin ögesi karbonhidrattır ve bunun başlıca bileşenleri ise glukoz ve fruktozdur. Protein ve yağ miktarı oldukça düşüktür. Kül miktarı 0.6 g/100 g düzeyindedir.

Çizelge 2.1 Vişne 'nin genel besin ögesi dağılımı (Macheix vd. 1990)

Besin Ögesi	gr / 100 g	Besin Ögesi	gr / 100gr
Toplam Protein	1.4	Glukoz	6.1
Toplam N	0.2	Sakkaroz	0.2
Toplam Yağ	0.3	Diyet Lif	1.3
Doymuş Yağ Asitleri	0.1	Kül	0.6
Karbonhidrat	12.2	Su	85.3
Fruktoz	5.4	Enerji(kJ)	231

Vişneye ekşiliğini veren asitlerin dağılımı (Fuzfai vd. 2004) ise Çizelge 2.2'de verilmiştir. Bu tablodaki verilere göre vişnenin başat asidi kuru maddede %6.4- 11.6 oranı ile L-malik asittir. Bunu glikolik asit ve fosforik asit izlemektedir. Sitrik asit miktarı (kuru maddede %0.5-1.2) ise oldukça düşüktür.

Çizelge 2.2 Vişnenin asit dağılımı (Fuzfai vd. 2004)

Asit	Kuru maddede %	Asit	Kuru maddede %
L-Malik	6.40-11.6	Fosforik	0.49-0.82
Sitrik	0.05-0.12	Kuinik	0.06-0.13
Glikolik	0.35-2.39		

Diğer meyveler gibi vişnenin kimyasal bileşimi genetik ve ekolojik faktörlere ve ayrıca olgunlaşma düzeyine göre değişmektedir. Örneğin vişnenin titrasyon asitliği genellikle 15-20 g/L arasında bulunmakla birlikte, ülkemizde titrasyon asitliği 30 g/L'ye ve kuru ağırlıktaki oranı %20'ye ulaşan vişne çeşitlerinden söz edilmektedir (Cemeroğlu 2004).

Poll ve Nielsen (2003)' in yaptığı araştırmaya göre vişnenin suda çözünen katı madde ve antosiyanin miktarı sezon boyunca birbirine paralel değişim göstermekte ve hasat sezonunun ortasında maksimum değere ulaşmaktadır. Asit içeriği ise hasat döneminin sonuna doğru azalmaktadır.

Çizelge 2.3'teki verilere göre (Macheix vd. 1990) vişne çok sayıda vitamin de içermektedir. C vitamini miktarı diğer meyvelere göre düşüktür.

Çizelge 2.3 Vişnenin vitamin içeriği (Macheix vd. 1990)

Vitamin	100 gramda	Vitamin	100 gramda
α -Tokoferol	0.2 mg	Biotin	0.4 μ g
B ₁	0.0025 mg	Folat	8 μ g
B ₂	0.03 mg	B ₁₂	0 μ g
Niasin	0.2 mg	C Vitamini	10 mg
B ₆	0.045 mg	β -Karoten	69 μ g
Pantotenik Asit	0.26 mg		

Diğer meyvelerde olduğu gibi vişnenin başat amino asitleri glutamik asit ve aspartik asittir (Macheix vd. 1990). Bunları lizin, lösin ve valin izlemektedir (Çizelge 2.4).

Çizelge 2.4 Vişnenin aminoasit profili (Macheix vd. 1990)

Aminoasit	mg /100g	Aminoasit	mg /100g
İzolösin	24	Valin	33
Lösin	35	Arjinin	20
Lisin	46	Histidin	16
Metiyonin	5	Alanin	37
Sistin	4	Aspartik Asit	740
Fenilalanin	24	Glutamik Asit	46
Tirosin	15	Glisin	29
Threonin	26	Prolin	40
Triptofan	7	Serin	40

Vişnenin mineral dağılımı (Macheix vd. 1990) Çizelge 2. 5'te verilmiştir. Verilere göre potasyum miktarı (176 mg/100 g) diğerlerine göre oldukça yüksektir. Potasyumu 27.9 mg/100 g ile fosfor ve 20.8 mg/100 g ile kalsiyum izlemektedir.

Çizelge 2.5 Vişnenin mineral içeriği (Macheix vd. 1990)

Mineral	100 gramda	Mineral	100 gramda
Sodyum, Na	2 mg	Çinko, Zn	0.1 mg
Potasyum, K	176 mg	İyon, I	0.2 mg
Kalsiyum, Ca	20.8 mg	Manganez, Mn	0.08 mg
Magnezyum, Mg	8 mg	Krom, Cr	0.3 µg
Fosfor, P	27.9 mg	Selenyum, Se	0.1 µg
Demir, Fe	0.3 mg	Nikel, Ni	1.50 µg
Bakır, Cu	0.07 mg		

Vişne fenolik ve özellikle antosiyanince zengin meyvelerden biridir. Kendine özgü rengi antosiyaninlerden kaynaklanmaktadır (Chandra vd. 1992). Gerek toplam fenolik ve gerekse toplam antosiyanin miktarı (Kim vd. 2005b) çeşide göre farklılık göstermektedir (Çizelge 2.6).

Çizelge 2.6 Farklı vişne çeşitlerinin toplam fenolik ve antosiyanin miktarı (Kim vd. 2005a).

Vişne Çeşidi	Toplam Fenolik (mg/100g)*	Toplam Antosiyanin(mg /100g)*
Balaton	146,1±20.8	49,1±0,8
Danube	161.7±1.3	65.5±3.0
Schattenmorello	295.5±3.9	72.4±5,8
Sumadinka	312.4±8.5	109.2±6.2

*Gallik asit eşdeğeri olarak

Vişne türlerinde genel olarak başat antosiyanin siyanidin-3-glukozilrutinozittir (Hong ve Wrolstad 1990,Damar 2010). Bunu siyanidin-3-rutinozit, siyanidin-3-soforosid ve peonidin-3-glukozit izlemektedir (Blando vd. 2004,Kirakosyan vd. 2009).

Vişnede fenolik içeriği sıcaklık, ışık ve meyve olgunluk düzeyi gibi faktörlerden etkilenmektedir. Özellikle yüksek yetiştirme sıcaklığı (25-30 °C) antosiyanin ve toplam fenolik içeriğini arttırmaktadır. Bu bileşenler daha çok meyvenin kabuğunda yoğunlaşmakta ve meyvenin tat ve burukluğu üzerine etkili olmaktadır (Ferretti vd. 2010). Vişnede bulunan başlıca fenolikler ise kateşin, epikateşin, kuersetin-3-glukozit, kuersetin-3-rutinozit, kamferol-3-rutinozit gibi flavanollerdir (Goncalves vd. 2004).

Vişnenin antioksidan aktivitesi hakkında farklı kaynaklardaki bulgular birbirine çok yakındır. Blando vd. (2004)'e göre 1145-2592 µmol TE/100g, Damar ve Ekşi (2012)'ye göre 20.0-37.9 mmol TE /L ve Bonerz vd. (2007)'ye göre ise 27.5-54.6 mmol TE/L arasındadır. Daha önce de değinildiği gibi vişnenin antioksidan aktivitesi ile toplam antosiyanin ve fenolik miktarı arasında doğrusal bir ilişki bulunmaktadır (Damar ve Ekşi 2012).

Vişnenin dikkat çekilen antioksidan bileşenlerinden biri de melatoninidir (Tan vd. 2002,Reiter vd. 2010). Melatonin hem lipofilik hem de hidrofilik özellik gösterdiğinden biyolojik membranlardan kolayca geçebilmekte ve hücre içine ulaşabilmektedir (Reiter ve Tan 2002). Reiter vd. (2002) nin bulguları melatoninin sadece endojen üretilen bir antioksidan olmadığını aynı zamanda diyetle de alınabileceğini göstermektedir. Kabak, domates, portakal, elma, muz gibi birçok meyvede melatonin bulunmaktadır. Vişnenin

de melatonince zengin olduğunu gösteren araştırmalar vardır (Burkhardt vd. 2001,Pigeon vd. 2010,Howatson vd. 2011).

Viřne, uçucu aroma bileşiklerince zengin olmayan bir meyvedir. Bu bileşiklerin miktarı iklim koşullarına bağlı olarak değişmektedir. Yağışlı ve soğuk yıllarda aroma konsantrasyonu dūřmektedir (Poll ve Nielsen 2003). Viřnenin başlıca aroma bileşenleri ise benzaldehit, benzil alkol, eujenol, ve vanilindir (Çizelge 2. 7).

Çizelge 2.7 Vişne'nin aroma bileşenleri (Poll ve Nielsen 2003)

Aroma Bileşeni	mg/kg
Benzaldehit	1-10
Benzil alkol	0.5-1.3
Eujenol	0.06-0.20
Vanilin	0.05-0.5

Vişnenin 10 °C ve altında depolanması önerilmektedir ve en uygun sıcaklığın 2 °C olduğu belirtilmektedir. Yüksek sıcaklıklarda çözünen katı madde ve antosiyanin miktarı azalmaktadır. Ayrıca, eujenol gibi doğal aroma bileşenleri artsa bile asetik asit ve etil alkol oluşumu nedeni ile tadı ve kokusu değişebilmektedir (Petersen ve Poll 1999).

2.2 Vişnenin Meyve Suyuna İşlenmesi

Meyve suyu için briksi ve asidi yüksek, rengi koyu ve olgun vişneler uygundur. Fabrikaya gelen vişnelere önce yıkama işlemi uygulanmakta ve bunu ham, çürük gibi işlemeye uygun olmayan meyvelerin ayıklanması izlemektedir. Daha sonra makina ile sapları ayrılan vişneler iki vals arasından geçirilerek ezilmekte ve böylece elde edilen ezmeye mayşe denilmektedir.

Elde edilen mayşe 80 °C ye kadar ısıtılmakta ve hemen 50 °C ye soğutulmaktadır. Soğutulan mayşeeye yaklaşık 2 saat enzimatik fermentasyon uygulanmaktadır. Bu işlemin amacı; kabuktan pigment ekstraksiyonunun artırılması, preslemenin kolaylaştırılması ve meyve suyu randımanının artırılmasıdır. Enzimasyon işleminde

sonra mayşe preslenmektedir. Presten alınan vişne suyu bulanıktır. Bu nedenle önce durultma ve daha sonra filtrasyon işlemi ile vişne suyunun berraklaşması sağlanmaktadır (Ekşi 1987, Cemeroğlu 2004).

Durultulan vişne suyu genellikle evaporasyonla konsantreye dönüştürülür ve daha sonra konsantreden vişne suyu veya vişne nektarı hazırlanır. Vişne suyu yüksek asit içeriği nedeniyle doğrudan tüketime uygun olmadığı için vişne nektarı üretimi ve tüketimi daha yaygındır. Bu amaçla konsantre, gıda kodeksinin izin verdiği düzeyde su ile seyreltilmekte, şeker katkısı ile tat dengesi sağlanmakta ve muhafaza için ısı işlem uygulanmaktadır (Cemeroğlu 2004).

Vişnelerde meyve suyu randımanı %65-70 arasında değişmektedir. Mayşe enzimasyonu yalnız meyve suyu randımanı artırmamakta aynı zamanda meyve suyu bileşimini de özellikle antosiyanin ve mineral bakımından zenginleştirmektedir (Karadeniz ve Eksi 1999).

Vişne suyu ne kadar berrak üretilirse üretilsin konsantreye işleme veya pastörizasyon aşamalarında antosiyanin degradasyonundan kaynaklanan bir bulanma görülebilmektedir. Bu durumda antosiyanin miktarı azalırken polimerik pigmentlerde artış görülebilmektedir. Bu etkiler sıcaklık ve süreyle bağlantılı olarak değişmektedir. Bu nedenle vişne suyu üretiminde yüksek sıcaklık uygulayan evaporatörlerin olumsuzluklara neden olabileceği belirtilmektedir (Velioglu 1994).

2.3 Vişne Suyunun Kimyasal Bileşimi

Meyve sularının kimyasal bileşimi hem besin değeri hem de gerçeklik kontrolü açısından önemlidir. Avrupa Meyve Suyu Birliği (AIJN) tarafından belirlenen vişne suyu tanı değerleri Çizelge 2.8 de verilmiştir. Bu anlamda vişne suyunun kimyasal bileşimi hakkında da çok sayıda araştırma bulunmaktadır(Ekşi vd. 1980,Toth–Markus vd. 1993,Velioglu ve Yıldız 1996,Karadeniz ve Eksi 1999,Bonerz vd. 2007).

Çizelge 2.8 Vişne suyu tanı değerleri (Anonymous 1990)

Bileşim Ögesi	Tanı Değeri
Briks*	min. 13.5
Titrasyon asitliği	12.8-22.6g/L
L-malik asit	15.5-27g/L
Sitrik asit	max.400mg/L
Sodyum	max.30mg/L
Potasyum	1600-3500mg/L
Magnezyum	80-200mg/L
Kalsiyum	80-240mg/L
Fosfor	150-280mg/L
Glukoz	35-70g/L
Fruktoz	32-60g/L

*Konsantreden hazırlanan vişne suları için.

Macar, Early Richmond, Montmerency, Stockton Morello, Kütahya ve Tekirdağ olmak üzere başlıca 6 farklı vişne varyetesinden elde edilen vişne suyu örneklerinin ayrıntılı kimyasal bileşimi Ekşi vd. (1980) tarafından araştırılmıştır (Çizelge 2. 9).

Çizelge 2.9 Farklı çeşitlerden vişne sularının kimyasal bileşimi(Ekşi vd. 1980)

Analitik özellik		Macar	E.Richmond	Montmerency	Stockton Morello	Kütahya	Tekirdağ
Kurumadde	g/L	142.5	134.5	127	131	145	184
pH		3.3	3.2	3.2	3.1	3.1	3.2
Toplam Asitlik	g/L	13.5	17.7	19.3	23.5	24.0	29.2
L-Malik Asit	g/L	14.3	19.0	19.9	23.3	23.3	29.2
Sitrik Asit	mg/L	51.9	59.3	68.5	115.0	100.1	92.7
İzositrikasit	mg/L	30.8	28.4	34.8	32.9	38.4	48.4
Toplam Şeker	g/L	127.1	113.9	108.0	110.4	120.4	146.3
Glukoz	g/L	68.1	68.5	59.0	59.4	65.0	79.3
Fruktoz	g/L	59.0	45.4	49.0	51.0	55.4	67.0
Sakaroz	g/L	0	0	0	0	0	0
Protein(Nx6.25)	g/L	3.9	4.0	3.6	2.6	3.4	2.3
Formol Sayısı		21.5	25.0	21.0	15.5	19.0	14.0

Çizelge 2.9 Farklı çeşitlerden vişne sularının kimyasal bileşimi (devam) (Ekşi vd. 1980)

Kül	g/L	4.3	4.1	4.6	4.1	4.2	6.9
Sodyum	mg/L	12	8	11	8	9	10
Potasyum	mg/L	1830	1853	1905	1973	1838	3630
Kalsiyum	mg/L	141	159	150	139	146	182
Magnezyum	mg/L	126	151	132	123	123	152
Fosfor	mg/L	158	192	158	157	153	262

Görüldüğü gibi vişne çeşidine göre kuru madde miktarı 127- 184 g/L, titrasyon asitliği 13.5- 29.2 g/L arasında değişmektedir ve titrasyon asitliği esas olarak L-malik asitten (çeşide göre 14.3- 29.2 g/L arasında) oluşmaktadır.

Velioğlu ve Yıldız (1996)' nin değişik bölgelerden sağlanan 25 vişne suyu örneğinde saptanan ve 1 g/L titrasyon asitliği üzerinden hesaplanan bileşim ögeleri de Çizelge 2. 10'da verilmiştir.

Çizelge 2.10 Farklı bölgelerden vişne sularının kimyasal bileşimi (Velioglu ve Yıldız 1996)

Analitik Özellik	Ortalama	Minimum	Maksimum
Briks	15.19	13.2	18.2
Titrasyon asitliği (pH 7.0,tartarik asit olarak)	20.8	17.5	25.5
Glukoz/ Fruktoz	1.11	0.89	1.59
Sodyum (mg/L)	22.6		
Sitrik asit (mg) ¹	4.66	20	40
D-izositrik asit (mg) ¹	2.73	0.0	9.38
L-Malik asit (g) ¹	0.97	1.86	3.55
D-sorbitol (g) ¹	1.40	0.62	1.24
Kül (g) ¹	0.27	0.84	2.28
Potasyum (mg) ¹	120.9	0.22	0.34
Magnezyum (mg) ¹	6.42	90.73	59.6
Kalsiyum (mg) ¹	4.81	5.08	8.38
Fosfat (mg) ¹	27.86	2.20	7.01

1) Tablodaki değerler meyve suyunda 1g titrasyon asitliğine(tartarik asit cinsinden) düşen miktarı göstermektedir

Başka bir çalışmada (Toth–Markus vd. 1993) Macaristan’da yetişen vişnelerden elde edilen vişne suyunun bazı bileşim öğeleri belirlenmiştir. Çizelge 2.11’ de verilen bu bulgulara göre briks derecesi 11.81-17.76 arasında değişmekte, Ekşi vd. (1980)’ nin bulgularında olduğu gibi glukoz ve fruktoz başlıca şekerleri, L-malik asit ise başlıca asidi oluşturmaktadır.

Çizelge 2.11 Macar vişnelerinden elde edilen vişne suyunun kimyasal bileşimi (Toth–Markus vd. 1993).

Analitik Özellik	Miktar
Briks	11.81-17.76
Glukoz (g/L)	47.3-72.5
Fruktoz (g/L)	34.3-55.1
Sakkaroz (g/L)	Tespit edilemedi
Glukoz/fruktoz	1.21-1.61
Sitrik asit (mg/L)	60-163
L-Malik asit (g/L)	12.2-16.2
Fosfat (mg/L)	169-722
Sülfat (mg/L)	105-230

Aroma bileşenlerini de kapsayan bu çalışmada (Toth-Markus vd 1993) başat aroma komponentleri; benzaldehit, benzil alkol, fenil-asetaldehit, linalol, α -terpineol ve trans-2-hexen-1-ol olarak saptanmıştır.

Bonerz vd. (2007) ’nin beş farklı vişne çeşidinden üretilen vişne sularının kimyasal bileşimine ait bulguları Çizelge 2.12’ de verilmiştir.

Çizelge 2.12 Farklı vişne çeşitlerinden üretilen vişne sularının kimyasal bileşimi
(Bonertz vd. 2007)

Analitik Özellik	Miktar
Briks	13.84- 17.18
Glukoz	48.7-63.4 g/L
Fruktoz	39.6-52.2 g/L
L-Malik asit	19.0-27.4 g/L
Sitrik asit	0.08-0,14 g/L
Potasyum	2140-3686mg/L
Kalsiyum	267-368 mg/L
Magnezyum	148-172 mg/L

Çalışmada (Bonertz vd. 2007) kimyasal bileşim unsurlarına ek olarak vişne suyunun fenolik madde ve antioksidan kapasitesi de araştırılmıştır. Bulgulara göre toplam fenolik miktarı 2704-4998 mg/L, antioksidan kapasite ise 27.5-54.6 mmol/L arasında değişmektedir ve antioksidan aktivite esas olarak fenolik bileşiklerden kaynaklanmaktadır. Başlıca fenoliklerin ise neoklorojenik asit,3-kumaroilkuinik asit ve klorojenik asit olduğu saptanmıştır (Çizelge 2.13).

Çizelge 2.13 Vişne suyunun fenolik bileşenleri (Bonertz vd. 2007)

Fenolik madde	mg/L
Neoklorojenik asit	212-998
3-Kumaroilkuinik Asit	191-999
Klorojenik Asit	119-268
Prosiyanidin B1	23-73
Prosiyanidin B2	0-272
Epikatesin	24-336

Damar ve Ekşi (2012) tarafından saptanan vişne suyunun antioksidan kapasitesi ile toplam fenolik ve toplam antosiyanin miktarına ilişkin bulgular Çizelge 2.14' de verilmiştir.

Çizelge 2.14 Vişne suyunun bazı kimyasal parametreleri (Damar ve Ekşi 2012)

Analitik özellik	Ortalama	Minimum	Maksimum
Briks	19.3	16.0	26.3
Antioksidan kapasite (TEAC mmol/L)	28.5	20.0	37.9
Toplam Fenolik Madde (mg/L)	1947	1510	2550
T. Monomerik Antosiyanin (mg/L)	471.5	350.0	633.5

Bu araştırmanın bulguları da vişne suyunda antioksidan kapasite ile toplam fenolik ve monomerik antosiyanin miktarı arasında doğrusal bir ilişki bulunduğunu doğrulamaktadır.

2.4 Meyve Sularında Organik Asitler

Meyvelerin başlıca bileşenlerinden biri de organik asitlerdir. Özellikle şeker/asit oranı çoğu meyvenin lezzetini ve ayrıca olgunlaşma düzeyini belirleyen en önemli kriterdir. Meyvenin hücre özsuunda genellikle serbest halde bulunan organik asitlerin bir kısmı da tuz, ester, glikozit vb. değişik bileşiklerle bağlı formda bulunmaktadır (Cemeroğlu 2004). Organik asitler meyve suyunda gerçeklik kontrolü açısından da önemlidir. Çünkü her meyvenin kendine özgü bir organik asit profili vardır hile durumunda profilden sapmalar ortaya çıkmaktadır (Ekşi 1979).

Meyveler solunum için şekerlerin yanında asitlerden de yararlanmaktadır. Bu nedenle uzun süre depolanan meyvelerde depolama sıcaklığı ve süresine bağlı olarak asit azalması görülebilmektedir (Balcı 1996).

Ova (2001)' in belirttiğine göre sitrik asit, süksinik asit, malik asit ve tartarik asit antimikrobiyal etki gösteren organik asitler grubunda yer almaktadır (Coşkun 2006). Gıdaların korunmasında asetik, propiyonik ve laktik asit gibi organik asitler de önemlidir. Gıdanın pH değerini düşüren bu asitler, hammaddede bulunan veya sonradan buluşan mikroorganizmaların çoğalmasını durdurucu etkide bulunmaktadır (Çelikyurt ve Arıcı 2008).

Organik asitlerin proses ve depolama sırasında pigment ve aroma gibi meyve bileşenlerine göre daha stabil oldukları için meyve oranı ve gerçeklik kontrolünde kriter olabilecekleri belirtilse de meyvenin çeşidi ve olgunluk düzeyine bağlı olarak miktarının değişmesi kanıtlama gücünü zayıflatmaktadır (Fügel vd. 2005). Öte yandan çoğu organik asidin gıda katkısı olarak kullanılabilmesi (Bilişli 2009) de bu açıdan başka bir olumsuzluktur.

Meyve sularında organik asit dağılımı ile saflık kontrolü açısından; üzüm dışındaki meyve sularında üzüme özgü bir asit olan tartarik asidin belirlenmesi, üzüm ürünlerinde elma ve armutta bulunan kuinik aside rastlanması, benzer şekilde turunçgil sularında sitrik asit/D-izositrik asit oranının yüksekliği ve elma sularında D-malik asidin saptanmasının tağşiş kanıtı olabileceği belirtilmektedir. Ayrıca prosese bağlı olarak yüksek sıcaklıklarda fumarik asit oluşabileceği ve bu nedenle fumarik asit yüksekliğinin tağşiş yanında aşırı ısıl uygulamadan da kaynaklanabileceği bildirilmektedir (Duru ve Karadeniz 2007).

Çeşitli meyvelerde organik asit profilinin ve miktarının belirlenmesine yönelik çok sayıda çalışma mevcuttur. Meyvelerde en çok malik asit (elma asidi), sitrik asit (limon asidi) ve tartarik asit bulunur. Malik asit elma (Mordoğan ve Ergun 2001) ve vişnede başat olan asittir ayrıca erik, armut, kayısıda da bulunmaktadır. Sitrik asit ise genel olarak turunçgil (Karadeniz 2004,Kelebek ve Selli 2011) meyvelerinin başat asididir. Çilekgillerde de başat asit sitrik asittir (Kafkas vd. 2002). Narda bulunan başlıca organik asitler ise sitrik asit, malik asit, okzalik asit ve askorbik asittir (Ekşi ve Özhamamcı 2009). Tartarik asit ise üzümde baskın olan organik asittir (Soyer vd. 2003).

Vişne suyunun titrasyon asitliği 13.5-29.2 g/L arasında değişmektedir. Baskın organik asit L-malik asittir ve miktarı 14.3-29.2 g/L dir. L-malik asidi 51.9-115.0 mg/L ile sitrik asit izlemektedir. İzositrik asit miktarı ise 28.4-48.4 mg/L arasındadır (Ekşi vd. 1980). Vişne suyu (%100) tüketimini kısıtlayan ve nektara işlenmesini zorunlu kılan en önemli etken de L-malik asit miktarının yüksekliği ve buna bağlı ekşiliğidir

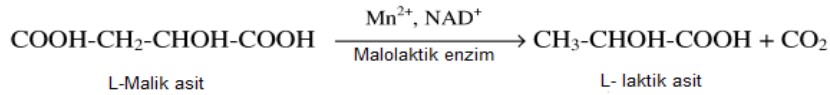
2.5 Meyve Sularında Asitliğin Azaltılma Yöntemleri

Asit yüksekliği çoğu meyve suyunun doğrudan tüketimini ve sütlü içeceklerde olduğu gibi kullanımını kısıtladığı için (Vera vd. 2007) azaltılmaya ya da giderilmeye çalışılmaktadır. Bu amaçla biyolojik, kimyasal veya fiziksel yöntemler uygulanmaktadır (Viljakainen 2003).

2.5.1 Asitliğin biyolojik olarak azalması

Bunun tipik örneği L-malik asitin laktik asit bakterileri tarafından L-laktik asit ve karbondioksit'e dönüşmesidir. Buna malolaktik fermantasyon denilmektedir. Malolaktik fermantasyon genellikle şarap üretimi sırasında üzüm suyunun asitliğinin düşürülmesinde kullanılan spesifik bir asit azaltma yöntemidir (Viljakainen 2003).

İdeal koşullarda malolaktik fermantasyon alkol fermantasyonundan sonra 1-2 gün içerisinde başlar ve malik asidin tamamı laktik aside dönüştürüldüğünde, şaraba kükürt eklenerek laktik asit bakterileri etkisiz hale getirilmekte ve fermantasyon sonuçlanmaktadır. Bu gerçek anlamda bir fermentasyon değil dekarboksilasyondur (Geredeli ve Anlı 2005).



Malolaktik fermantasyonda esas olay iki karboksilli L-malik asidin tek karboksilli L-laktik aside ve CO₂'e dönüştürülmesi ve böylece asitliğin biyolojik olarak azalmasıdır. Burada söz konusu olan asitlik azalması, yalnızca asitlik değerliğinin azalmasından değil ayrıca malik asidin kuvvetli ekşi tadının daha ılımlı olan laktik asidin tadıyla yer değiştirmesinden kaynaklanmaktadır (Geredeli ve Anlı 2005).

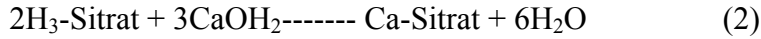
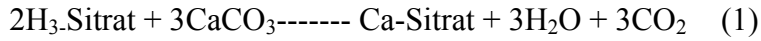
2.5.2 Asitliğin kimyasal olarak azaltılması

Kimyasal yolla asit azaltılması, meyve suyundaki asidin uygun bir bazla veya bazik bileşikle nötralize edilmesine dayanmaktadır. Nötralizasyon için CaCO_3 (kalsiyum karbonat), $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (kalsiyum hidroksit), K_2CO_3 (potasyum karbonat), KHCO_3 (potasyum bikarbonat) ve $\text{K}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$ (potasyum tartarat) gibi çok sayıda bileşiğin kullanıldığı görülmektedir (Munyon ve Nagel 1977, Calle vd. 2002, Jie 2009, Nur Hafıza vd. 2010, Zhu vd. 2010, Abd El-Salam vd. 2011). Bu yolla; çarkıfelek meyve suyunun (passion fruit), zeytinyağının, üzüm suyunun ve şarabın, kivi suyunun ve ahududu likörünün asitliğinin azaltılması için çalışılmıştır.

Munyon ve Nagel (1977) tartarat ve malat içeriği yüksek üzümlerden üretilen şarapların asitliğini azaltmak için CaCO_3 ve K_2CO_3 'tan yararlanmışlardır. Bulgulara göre şaraba katılan CaCO_3 miktarı ile titrasyon asitliği, toplam anyon miktarı ve tartarat azalması arasında doğrusal bir ilişki vardır. Şaraba %0.1 CaCO_3 katılması tartarat ve toplam anyon miktarı ile ve titrasyon asitliğini %0.1 azaltmakta ve tartarik asit Ca-tartarat olarak çökmektedir. Buna karşılık K_2CO_3 uygulamasının, CaCO_3 kadar etkin bir nötralizasyon ve kimyasal çöktürme gerçekleştirmediği gözlenmiştir. Çalışma bulgularına göre; kontrol ile karşılaştırıldığında CaCO_3 ve K_2CO_3 ilave edilen şarap örneklerinde pH yükselirken, titrasyon asitliği ve tartarik asit miktarı azalmıştır, malik asit miktarı değişmemiştir. İki uygulama arasındaki tek fark, CaCO_3 uygulanan örneklerde beklenileceği üzere Ca miktarı, K_2CO_3 uygulanan örneklerde ise K miktarı kontrole göre oldukça yüksek bulunmasıdır.

Çalışmada dikkat çekilen bir diğer nokta ise nötralizasyon işleminde kullanılacak fazla miktarda CaCO_3 'ın Ca-tartarat haricindeki diğer anyonların da çökmesine neden olabileceğidir. Çünkü kalsiyum tartarat ayrılmasına karşın toplam anyon miktarındaki azalmanın devam ettiği gözlemlenmiştir (Munyon ve Nagel 1977). Bunlara ek olarak fazla miktarda kullanılacak CaCO_3 'ın kalsiyum tartarata çöktüreceği ancak kalsiyum-malat formunun şarapta kalarak tuzlu bir tat oluşturacağı belirtilmiştir (Viljakainen 2003).

Çarkıfelek meyvesi (Passion fruit) dışı mor renkli, içi çekirdekli egzotik bir meyvedir. Meyvenin suyu özellikle pastacılıkta, dondurma yapımında sıklıkla kullanılmaktadır. Ancak sahip olduğu yüksek asitlik, aromasını azalttığı için kullanımını sınırlandırmaktadır. Bu problemden yola çıkan araştırmacılar (Calle vd. 2002, Vera vd. 2003b) çarkıfelek meyvesi suyunun asitliğini kireç çöktürmesi yöntemi ile kalsiyum-sitrat iyonlarını ayırarak azaltmayı amaçlamışlardır. Bu amaçla Ca(OH)_2 ve CaCO_3 kullanan araştırmacılar briks, titrasyon asitliği, renk ve mineral sonuçlarını karşılaştırdıklarında, nötralizasyona dayalı kimyasal çöktürme yönteminin sitrat iyonlarını çöktürmede oldukça etkili bir yöntem olduğunu belirtmişlerdir. Çalışmada kalsiyum-sitrat çöktürmesi için gerekli Ca miktarı aşağıdaki eşitliklerden hesaplanmıştır.



Hesaplanan miktarda CaOH_2 ve CaCO_3 meyve suyuna pH 4.5 e ulaşıncaya kadar katılmıştır. Çünkü kalsiyum-sitratın pH 4.5 'tan yüksek pH değerlerinde çözündüğü belirtilmiştir. Asitliği düşürülen örnekler 4°C 'de 24 saat bekletildikten sonra kalsiyum-sitrat çökeltisi filtre edilerek uzaklaştırılmıştır.

Deneme sonuçlarına göre hem sitrat ve hem malat miktarında düşme vardır. Ca(OH)_2 'nin sitrat ve malat iyonlarını elemine etmede CaCO_3 'a göre daha etkili olduğu bildirilmiştir. CaCO_3 uygulaması sırasında meydana gelen karbondioksit çıkışı ve köpük oluşumu, bu yöntemin uygulanabilirliğini olumsuz etkilemiştir. Magnezyum ve potasyum miktarı bu uygulamadan etkilenmezken, kalsiyum miktarında dikkate değer bir artış gözlemlenmiştir. Bu artışın, etkin olarak gerçekleşmeyen ve henüz tamamlanmayan çöktürme işleminden kaynaklandığı belirtilmiştir. Yapılan duyusal analizlerde de Ca(OH)_2 kullanılarak asitliği azaltılan örnekler daha çok beğenilmiştir.

Bu çalışmalarda önerilen en önemli husus, kimyasal çöktürme yönteminde pH değerinin 4.5 'u geçmemesidir. Bu değer üzerinde kalsiyum-sitrat iyonlarının çözündüğü dolayısıyla da kimyasallar eklenirken pH değerinin düzenli olarak kontrol edilmesi gerektiği vurgulanmıştır (Vera vd. 2003b).

Noni meyvesi (*Morinda Citrifolia* L.) 2000 yıldan beri Polinezya yerlileri tarafından ilaç olarak kullanılan antibakteriyal, antiviral, antifungal, antitümör ve bağışıklığı güçlendirici özellikleri bilinen bir meyvedir (Wang vd. 2002). Ancak olgun meyvesinin sahip olduğu güçlü ransit koku kullanımını sınırlandırmaktadır. Meyvenin içerdiği asidik bileşenlerden kaynaklandığı belirtilen bu kötü aroma ve kokunun CaCO_3 ile uzaklaştırılma olasılığı çalışılmıştır (Nur Hafiza vd. 2010). Bu amaçla noni ekstraktı CaCO_3 dolgulu kolondan geçirilerek kötü tat ve kokunun uzaklaşması sağlanmıştır.

Vera vd. (2003b)' nin aksine kalsiyum karbonat (CaCO_3), potasyum karbonat (K_2CO_3) ve potasyum tartaratın ($\text{K}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$), kivi suyunun asitliğini azaltmada kullanılması üzerine yapılan bir araştırmada, CaCO_3 'ın en iyi sonucunu verdiği ve bu uygulamada orijinal kivi aromasının korunduğu belirtilmiştir (Zhu vd. 2010).

Kimyasal yolla ahududu likörünün asitliğinin düşürülmesi üzerine yapılan bir çalışmada ise, CaCO_3 , KHCO_3 ve $\text{K}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$ bileşikleri kullanılmıştır. Bulgulara göre CaCO_3 ahududu liköründe aroma ve tadı olumsuz etkilememiştir. Ancak likörün termal stabilitesinin zayıflamasına yol açabileceği için alternatif olarak karbonat uygulamasının iyon değiştirici sistemle entegre edilmesi önerilmiştir. KHCO_3 asitliğin düşürülmesinde oldukça etkili olmakla birlikte likörün tadında acılaşmaya neden olmuştur. $\text{K}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$ kullanımı ise etkisi düşük ve maliyeti yüksek olduğu için önerilmemiştir (Jie 2009).

Meyve suyu gibi zeytinyağında da asitliğin azaltılması için alternatif yöntem olarak $\text{Ca}(\text{OH})_2$ uygulaması hakkında araştırma yapılmıştır (Abd El-Salam vd. 2011).

Bu araştırmalar nötralizasyon yönteminin vişne suyunda asitliğin azaltılması amacı ile kullanılabilmesini göstermektedir. Ancak geçerli bir uygulama için; gıda mevzuatındaki kısıtların, tüketici beğenisinin ve meyve suyu bileşimindeki olası diğer değişmelerin de dikkate alınması gereklidir.

2.5.3 Asitliğin fiziksel olarak azaltılması

2.5.3.1 Elektrodializ ile asitliğin azaltılması

Elektrodializ genellikle demineralizasyon işleminde kullanılan elektrokimyasal bir prosesdir. Temelde membran ayırma proseslerinden biri olan elektrodializ; ultrafiltrasyon, ters osmoz ve nanofiltrasyon gibi diğer membran ayırma proseslerinden farklıdır. Bu prosesler partikülleri boyutlarına göre ayırırken elektrodializ elektriksel yüklerine göre ayırır. Düşük enerji tüketimleri, modüler tasarımları, etkili ve basit uygulama koşulları membran ayırma proseslerinin tercih nedenidir (Bazinet vd. 1998). Ayrıca işlemin uygulandığı üründe kalite değişimine sebep olmamaları oldukça önemlidir (Özdemir vd. 2008).

Elektrodializ üzerindeki ilk çalışmalar 2.Dünya savaşından önce, endüstriyel ve pilot fabrika uygulamaları ise 1950' den sonra başlamıştır. Bu konuda yapılan ilk uygulamanın deniz suyundan içme suyu elde etmek olduğu bildirilmektedir (Bazinet vd. 1998). Son yıllarda en önemli kullanım alanı ise acı sulardan desalinasyon (tuzunu alma) ile içme suyu elde edilmesidir. Gıda endüstrisinde genellikle konsantre etme, saflaştırma ve pH değeri gibi ürün özelliklerinin modifikasyonu için kullanılan elektrodializ (Mondor vd. 2012) aynı zamanda endüstriyel boyutta organik asit üretimi için de uygulanmaktadır. Gıda endüstrisindeki uygulamalar şeker kamışından şeker üretiminde şurubun demineralizasyonun, peynir altı suyunun desalinasyonu (Özdemir vd. 2008), şarapların stabilizasyonu (Goncalves vd. 2003), polifenol oksidaz inhibisyonu (Tronc vd. 1997), meyve sularının asitliğinin giderilmesi (Sarı 2005, Vera vd. 2007 ,Wang vd. 2008) ile çeşitlenmektedir.

Gıda endüstrisinde uygulanan daha çok bipolar-membran elektrodializ sistemlerdir. Bu sistemler bir adet anyon değiştirici katman, bir adet katyon değiştirici katman ve hidrofilik arayüz olmak üzere üç bölümden oluşur. Bir çözeltinin pH'sı, bipolar elektrodializ hücresinin H⁺ iyonlarından oluşan katyonik bölümüne gönderildiğinde düşerken, anyonik bölümünde yükselmektedir. Bipolar-membran elektrodializ, aynı zamanda çevre dostu bir teknolojidir (Bazinet vd. 1998).

Meyve suyu alanında ilk elektrodiyaliz uygulaması portakal suyundan sitrik asidin uzaklaştırılması içindir ve 1960'lı yıllara uzanmaktadır (Ashurst 2002). Diğer bir uygulama bulanık elma suyunda enzimatik esmerleşmenin önlenmesidir (Tronc vd. 1997). Bu amaçla elma suyu sistemin katyonik bölümüne sirküle edilmiş ve pH değeri 3.8' den 2.7'ye düşürülmüştür. Böylece polifenoloksidaz enzim aktivitesi %81 oranında inhibe edilmiş ve enzimatik esmerleşme yavaşlatılmıştır. İşlem süresince elma suyunun potasyum miktarının ve iletkenliğinin azaldığı tespit edilmiştir.

Sarı (2005), ananas suyunun asitliğinin azaltılmasında monopolar membranlardan oluşan elektrodiyaliz sistemini denemiş ve monopolar anyon değiştirici membran ile toplam asitliğin azalmasını sağlamıştır.

Meyve sularında elektrodiyaliz kullanımı ile asitliğin azaltılmasına ilişkin en kapsamlı çalışma Vera vd. (2007a) tarafından yapılmıştır. Çarkıfelek meyvesi, karadut, naranjilla ve araza isimli dört tropikal meyve suyunda asitliğin azaltılması için üç bölmeli homopolar-membran sistemi ve iki bölmeli bipolar-membran sistemi ayrı ayrı denenmiş ve en uygun elektrodiyaliz koşulları ile meyve suyunun kimyasal özellikleri üzerine etkileri araştırılmıştır. Meyve sularının son pH değeri 4 oluncaya kadar yürütülen çalışmada titrasyon asitliğinde %70 ve organik anyonlarda (sitrat ve malat) yaklaşık %50-60 azalma sağlanmıştır. İnorganik anyonların tümüyle elimine edildiği ancak potasyum, magnezyum, kalsiyum miktarının bu uygulamadan etkilenmediği saptanmıştır. Bunun gibi meyve suyunun fruktoz, glukoz, sakkaroz miktarlarında da bir değişiklik gözlenmemiştir. Renkte meydana gelen değişiklik ise oldukça azdır. Ayrıca duyusal özelliklerin korunduğu saptanmıştır . İki farklı elektrodiyaliz sistemi ile elde meyve sularının duyusal özellikleri arasında fark bulunmadığı görülmüştür. Dolayısı ile meydana gelen değişikliğin sadece asitlik azalması ve son pH düzeyi ile ilgili olduğu ve uygulanan elektrodiyaliz sistemine bağlı olmadığı belirtilmiştir (Vera vd. 2007).

Yöntemin uygulanmasının sınırlayan başlıca olgu elektrodiyaliz membranlarında oluşabilecek bozulmalardır. Karadut suyu örneğinde olduğu gibi bazik pH değerlerinde protein/polifenol kompleksi çökmekte ve membranda tıkanmaya neden olmaktadır.

Ancak bunun meyve suyunun yoğunluğuna ve doğal bileşenlerine bağlı spesifik bir olay olduğu belirtilmiştir (Vera vd. 2007).

Elektrodiyaliz meyve suyunda asitliğin azaltılması için ümit verici bir gelişmedir. Bu açıdan iyon değiştirici reçine ve kimyasal çöktürme uygulamasına alternatif bir yöntemdir. Bu sistemlere göre pahalı olduğu vurgulanmaktadır. Ancak asitlik giderilirken aynı anda organik asit (sitrik, malik) üretilebilmesi bu olumsuzluğu dengelemektedir (Vera vd. 2003b).

Sairi (2005), önemli bir kalite değişimine yol açmadığı için elektrodiyalizin herhangi bir tatlandırıcı ya da şeker katılmaksızın tüketime hazır doğal meyve üretimine olanak sağlayabileceğini belirtmektedir.

2.5.3.2 İyon değiştirici ile asitliğin azaltılması

İyon değişimi; katı maddede bulunan hidratize iyonların çözeltide bulunan benzer yükteki iyonlarla yer değiştirmesidir ve bu amaçla iyon değiştirici adı verilen sentetik ve doğal reçineler kullanılmaktadır.

İyon değiştirici ve adsorbe edici reçineler gıda endüstrisinde şeker şurubunda rengin giderilmesi; şeker şurubunun ve şeker alkollerin rafine edilmesi; üzüm, ananas, elma ve armut suyunun demineralizasyonu; portakal suyu acılığının giderilmesi ile elma ve üzüm suyunun berraklaştırması gibi çok sayıda amaç için kullanılabilir (Weinand 1993,Kola 2005,Anonymous 2012).

Üzüm suyunun şeker miktarı oldukça yüksektir. Bu nedenle rengi açılan ve kokusu giderilen saf üzüm suyunun içecek sanayinde tatlandırıcı olarak kamış veya pancar şekerine alternatif olarak kullanılması söz konusudur. Üzüm suyunun saflaştırılması iyon değiştirici, adsorblayıcı reçine veya aktif kömür ile sağlanabilmektedir. Elma ve armut suyunun da aynı amaç için kullanılması olasıdır (Anonymous 2002).

İyon değişimi, meyve suyunda indirgen şekerlerle reaksiyona girerek maillard tepkimesine yol açabilecek proteinlerin, amino asitlerin ve fenolik bileşenlerin uzaklaştırılmasına da yardımcı olmaktadır. Fenolik uzaklaştırma için içerdiği sitirendivinilbenzen matriksi nedeni ile zayıf bazik anyon değiştirici reçineler amaca daha uygun bulunmaktadır. Bu tip iyon değişimi işlemlerinin en büyük dezavantajı ise meyve suyunun besin oğelerinden minerallerde yol açabileceği değişmelerdir (Vivekanand ve Iyer 2003).

Meyve sularında asitliğin giderilmesinde reçinelerin kullanımı oldukça eskiye dayansa da güncelliğini korumaktadır (Vibhakar vd. 1966, Mattick ve Gogel 1980, Johnson ve Chandler 1985, Couture ve Rouseff 1992, Chung vd. 2003, Vera vd. 2003a, Vivekanand ve Iyer 2003, Lineback vd. 2006, Bussman ve Vroon 2012).

Bu amaçla kullanılan anyon değiştirici reçineler genellikle zayıf baziktir ve uygulama sırasında çeşitli anyonların hidroksil iyonları ile yer değiştirmesi nedeni ile asitlik azalmaktadır (Viljakainen 2003). Meyve suyunun asitliğinin iyon değiştirici reçinelerle azaltılması prosesinde önemli iki basamak vardır. Bunlarda birincisi tersiyer amin yapısına sahip uygun reçinenin seçilmesi, ikincisi ise meyve suyunun bu reçine ile temasını sağlayacak bir sistemle organik asitlerin ekstrakte edilmesidir.

Organik polimerler ile çapraz bağlı (polistiren divinil benzen veya poliakrilik kopolimer) veya polisakkaritlerle çapraz bağlı reçinelerin amaca daha uygun olduğu belirtilmektedir. Dolayısı ile, fonksiyonel grup olarak tersiyer amin içerdikleri ve polistiren kopolimer yapısında oldukları için zayıf bazik iyon değiştirici reçineler önerilmektedir (Bussman ve Vroon 2012).

Reçine uygulamalarında sürekli ve kesikli sistemler uygulanabilmektedir. Kesikli çalışılan sistemlerden biri olan pulpta reçine (resin in pulp) sisteminde reçine meyve suyuna ilave edilerek karıştırması sağlanmakta ve amaçlanan işlem (asitlik azaltma, renk giderme, mineral azaltma vs.) tamamlandığında reçine meyve suyundan uzaklaştırılmaktadır. Sistemin olumsuz yanı reçinenin meyve suyundan etkin bir şekilde uzaklaştırılamamasıdır. Kesikli uygulamalardan biri de kafeste reçine (resin in cage)

sistemidir. Bu uygulamada sıvıyı geçiren ancak reçineyi geçirmeyen bir kap içindeki reçinenin meyve suyu ile teması sağlanmaktadır. Sistem reçinenin meyve suyuna karışmasının önlemekle birlikte oldukça zaman alıcıdır ve etkili değildir (Weinand 1993).

Reçine uygulaması için önerilen en uygun yöntem “kolon sistemi” dir (Anonymous 2012). Bu sistemde meyve suyu, giriş ve çıkış vanası olan ve içi reçine ile doldurulan kolona bir pompa yardımı ile gönderilmekte ve reçine ile temas eden meyve suyu asitliği azaltılmış olarak kolonu terk etmektedir. Organik asit iyonlarının reçinedeki OH⁻ iyonları ile yer değiştirmesinden dolayı kolondan alınan meyve suyunda pH artışı olmaktadır (Vera vd. 2003a). Reçine doygunluğa ulaştığında yine aynı kolonda rejenere edilebilmektedir. Bulanık meyve sularının önfiltrasyondan geçirilerek ya da pulpu serumdan ayrılarak sisteme verilmesi daha ekonomiktir. Birçok kolonun kombine edilmesi ile sürekli bir sistem kurulması ve böylece sürekli üretim yapılması söz konusudur (Weinand 1993). Ayrıca uygulama aşamasında reçinenin tıkanmasını ve kirlenmesini önleme amacıyla ön işlem olarak membran filtrasyon veya ultrafiltrasyon da önerilmektedir (Vivekanand ve Iyer 2003, Bussman ve Vroon 2012).

Reçinelerin kullanımdan sonra rejenere edilme olanağı bu uygulamayı ekonomik kılmaktadır. Rejenerasyonun etkinliğinin reçinenin kullanım ömrüne de bağlı olduğu bildirilmektedir. Reçine rejenere edilirken kullanılması gereken çözeltiler ve rejenerasyon koşulları reçinelerin ürün bilgileri içerisinde yer almaktadır (Anonymous 2008).

Johnson ve Chandler (1985) tarafından turunçgil sularında acılığın ve asitliğin giderilmesinde kullanılabilecek 20 çeşit iyon değiştirici ve adsorblayıcı reçinenin özelliklerini belirlenmiş ve sonuç olarak 2 adet anyon değiştirici reçinenin (IRA-401s, A 378) asitliğin azaltılmasında kullanılabileceği belirtilmiştir (Kola 2005). Couture ve Rouseff (1992) de nötral (XAD-16) ve anyon değiştirici (IRA-93) reçineler kullanarak 4 farklı çeşit turunç suyunda acılığın ve asitliğin giderilmesi üzerinde çalışmıştır. Toplam asitlik IRA-93’ün kullanımı ile %57-87 azaltılırken, limonin acılığı %24-30 oranında giderilmiştir (Couture ve Rouseff 1992).

Weinand (1993) tarafından elma ve üzüm suyunun berraklaştırması konusunda yapılan çalışmada; iyon değiştirici reçinelerin renk bileşenlerini uzaklaştırabileceği ama bir dezavantaj olarak beraberinde mineral içeriğinde de azalmaya sebep olabileceği bildirilmiştir. Çalışmada kolon sistemi ile renk giderme işlemi uygulanan elma ve üzüm sularında oldukça etkin bir sonuca ulaşılmıştır. Hatta PVPP' nin aynı amaçla kullanımının adsorblayıcı reçineden elde edilen sonuçlar kadar başarılı olamayacağı belirtilmiştir. Ayrıca, kırmızı üzümde uzaklaştırılan renk maddelerinin çözücüler ile yıkanarak reçineden geri kazanılabileceği ve bunun doğal pigment üretimi için ilginç bir alternatif olabileceği de aynı çalışmada vurgulanmaktadır.

Çarkıfelek meyvesinin asitliğinin azaltılması için farklı 10 iyon değiştirici reçine denenmiştir (Vera vd. 2003a). Bu amaçla başat asidi sitrik asit olan meyve suyu pH4 'e yükselinceye kadar kolondan geçirilmiştir. Farklı kolonlardan geçirilen meyve sularının fizikokimyasal özellikler açısından birbirine benzer olduğu saptanmıştır. Kuru madde içeriği %20 azalmış; renkteki değişme önemsiz bulunmuş; glukoz, fruktoz, sakkaroz miktarları azalmamıştır. Duyusal analizlerde, asitliği azaltılan meyve sularının aroması ile kontrol grubunun aroması arasında büyük bir fark bulunamamıştır. Ancak bu tespitin aroma bileşenlerinin analitik olarak belirlenmesi ile doğrulanması gerektiği bildirilmiştir. Elde edilen meyve sularının fizikokimyasal özellikleri arasında fark olmadığı için uygun reçine rejenerasyon sıvısı (NaOH çözeltisi) azlığı ve verim yüksekliği kriterleri ile belirlenmiş ve bu anlamda en uygun reçinelerin Amberlite IRA67, Amberlite IRA95, Duolite A378 ve Duolite A7 olduğu saptanmıştır. Ancak jel formundaki IRA-67'nin makropor olanlara göre daha kolay bozulduğu bildirilmiştir. Aynı çalışmada (Vera vd. 2003a); asitliğin giderilmesinde düşük, rejenerasyonda ise yüksek akış hızının amaca daha uygun olduğu vurgulanmıştır.

Ultrafiltrasyon, polimerik adsorblayıcı reçine (PA) ve zayıf bazik anyon değiştirici reçine (WBA) kombinasyonu ile tasarlanan bir sistemde armut suyunun organik asit miktarında önemli bir azalma sağlanmıştır (Vivekanand ve Iyer 2003). Bu sistemde iyon değiştirici reçine olarak IRA 95 kullanılmış, yatak hacmi ve akış hızı olarak sırasıyla 350mL BV ve 30mL/dak uygulanmıştır. Sistemde kullanılan kolonların üstte giriş, altta çıkış vanası bulunmaktadır ve örnek sisteme peristaltik pompa ile

gönderilmektedir. İşlem sonunda reçine deiyonize su kullanılarak temizlenmiş ve 7 BV %4 lük NaOH çözeltisi kullanılarak geri yıkama ile sistem rejenere edilmiştir. Elde edilen örneklerin renginde ve titrasyon asitliğinde %85 azalma sağlanmış; sakkaroz, glukoz, fruktoz ve sorbitol içeriğinin değişmediği, uygulamanın mineral (Cu, Fe, Ca, Na ve K) ve askorbik asit miktarında da dikkate değer bir değişikliğe yol açmadığı saptanmıştır.

PA çıkışından alınan örneklerde herhangi bir pH ve titrasyon asitliği değişimi gözlenmezken, WBA çıkışından alınan ilk örneğin (1BV) pH değeri oldukça yüksek (pH 10.2) bulunmuş, 21BV akıştan sonra sistem çıkışında örneğin pH değeri ise 6.7 bulunmuştur. Sitrik asit ve malik asit miktarı PA reçineden etkilenmezken WBA reçineden alınan örneklerin titrasyon asitliğinde %82-86 azalma olmuştur. Ayrıca farklı sıcaklıkların reçine aktivitesini ve meyve suyunun kalite parametrelerini etkilemediği saptanmıştır. Sonuç olarak PA ve WBA reçinelerin uygulandığı bu sistemin besleyici değerini etkilemeden berrak, açık renkli ve düşük asitli armut suyu üretimine olanak sağladığı bildirilmiştir (Vivekanand ve Iyer 2003).

Kola (2005) Amberlite XAD-16HP ve Dowex Optipore L285 reçinelerini navel portakal suyundaki limonin acılığının giderilmesi amacıyla kullanmış ve Dowex Optipore L285 reçinesinin, acılığın giderilmesi yanında titrasyon asitliğinde de %26.0-31.5 (0.2-0.5 g/100 mL) azalma sağladığını saptamıştır. Uygulanan işlemlerin portakal suyunun renk değerleri üzerinde herhangi bir olumsuz etkiye neden olmadığı belirlenmiştir. Ancak, organik asit azalmasına bağlı olarak çözünen katı madde miktarının azaldığı görülmüştür. Öte yandan, ilk kez kullanılan reçineler ile rejenere edilen reçinelerin etkinlikleri arasında belirgin bir farklılık bulunmamıştır.

Chung vd. (2007) turunçgil sularında iyon değiştirici reçine ile asitliğin azaltılmasına ilişkin patent (US 7,264,837 B2) almıştır. Bu çalışmada, uygulamanın başlangıç aşamasında asitliğin oldukça hızlı düşmesi ve pH'nın fazla yükselmesi nedeniyle reçinenin önceden koşullandırılması ve bu amaçla reçineden sitrik asit çözeltisi geçirilmesi önerilmiştir.

Bu konudaki son patent (WO 2012/00830 A1) de, iyon değiştirici reçine-kolon sistemi ile elma, kayısı, armut, üzüm, mango, ilek, vişne, muz gibi çok çeşitli meyve sularında asitliğin giderilebileceğine ilişkindir (Bussman ve Vroon 2012). Pek çok meyve suyuna uygulanabileceği belirtilen sistem için portakal suyunun asitliğinin azaltılması örnek olarak verilmiştir. Ancak vişne suyuna yönelik spesifik bir örnekleme söz konusu değildir. Dowex 77 reçinesinin kullanıldığı uygulamada akış hızı 3.5ml/dak olarak seçilmiş ve pH 4.3 oluncaya kadar işleme devam edilmiştir. Sitrik asit %67 oranında azalırken, malik asit miktarı %9.3 azalmıştır. şeker ve katyonların ise reçine tarafından tutulmadığı belirlenmiştir.

Görüldüğü gibi asitliğin azaltılması birçok meyve suyu için gerekli olabilmektedir. Bunlardan biri de kuşkusuz vişne suyudur. Bu amaçla kimyasal nötrleme, elektrodiyaliz ve iyon değiştirici reçine gibi farklı yöntemler denenmekte ve uygulanmaktadır. Ancak, uygun yöntemin belirlenmesinde dikkate alınması gereken faktörlerden birisi de söz konusu meyve suyunun kimyasal bileşimidir. Asit fazlalığı nedeni ile tüketimi kısıtlı olan vişne suyu hakkında asitliğin azaltılmasına ilişkin bir araştırma bulunmamaktadır. Bu araştırmanın amacı vişne suyunda asitliğin azaltılması için bir yöntem ve proses akışı tanımlanmasıdır.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1 Materyal

Araştırma materyali vişne suyu, nötrleyici kimyasal ve iyon değiştiriciden oluşmaktadır.

3.1.1 Vişne suyu

Asitliğin azaltılması denemeleri için gerekli vişne suyu materyali vişne suyu konsantresinden hazırlanmıştır. Vişne suyunun hazırlanması için konsantre, deiyonize su ile AIJN tarafından konsantreden hazırlanan vişne suları için belirlenen briks olan 13,5 °Bx' e seyreltilmiştir.

3.1.2 Nötrleyici kimyasal

Asitliğin nötralizasyon yolu (kimyasal olarak) azaltılması denemelerinde nötrleyici olarak kalsiyum hidroksit ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), kalsiyum karbonat (CaCO_3) ve potasyum karbonat (K_2CO_3) kullanılmıştır. Denemelerde kullanılan kimyasallar analitik saflıktadır. Nötralizasyon yönteminin teorik temeli bölüm 3.2.1.1' de uygulama ayrıntıları ise bölüm 4.2' de tanımlanmıştır.

3.1.3 İyon değiştirici

Asitliğin iyon değiştirici ile azaltılması denemelerinde literatür bilgilerine dayanılarak zayıf bazik iyon değiştirici reçineler tercih edilmiştir. Bunun birinci nedeni vişne suyu asitliğinin esas olarak L-malik asitten oluşması ve L-malik asitin zayıf bir organik asit olmasıdır. İkinci nedeni ise bu reçinelerin iyon değiştirme kapasitesinin yüksek, rejenerasyon için gerekli sıvı gereksinimlerinin düşük olmasıdır (Vera vd. 2003a). Belirtilen amaçla “Amberlite IRA67”, “Lewatit S4528”, “Dowex Optipore L285” ve “Purolite A133S” olmak üzere 4 farklı iyon değiştirici reçine denenmiştir. Bu reçinelerden “Lewatit S4528”, “Dowex Optipore L285” ve “Purolite A133S” makropor

yapıda, “Amberlite IRA67” ise jel-tipi reçinedir. Reçinelerin ürün özelliklerini içeren belgeler “Ekler” bölümünde verilmiştir.

Yöntemin teorik temeli bölüm 3.2.1.2’ de, uygulama ayrıntıları ise bölüm 4.3’ de tanımlanmıştır.

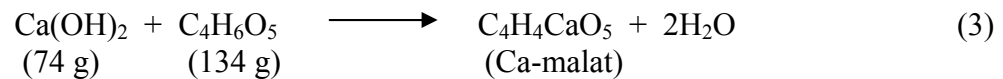
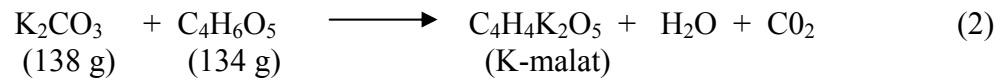
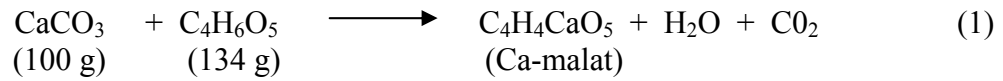
3.2 Yöntem

3.2.1 Deneme yöntemleri

Vişne suyunda asitliğin azaltılması için nötralizasyon ve iyon değiştirici olmak üzere iki farklı yöntem denenmiştir.

3.2.1.1 Nötralizasyon yöntemi

Bu yöntemin esası vişne suyundaki asitliğin bir baz ile tepkimeye sokularak nötrlenmesidir. Vişne suyunun asitliği esas olarak iki karboksil (COOH) grubu içeren malik asitten kaynaklanmaktadır. Nötrleyici baz olarak Ca(OH)_2 , CaCO_3 , K_2CO_3 denenmiştir. Bu bazların L-malik asit ile girdiği tepkimeler aşağıdaki gibidir ve kullanılacak kimyasal miktarları bu reaksiyonlar kullanılarak hesaplanmıştır.



(1)Numaralı tepkimeye göre kalsiyum karbonat ve malik asit birebir oranında tepkimeye girmektedir. Buna göre molekül ağırlığı 134g olan malik asidin 1 gramını

nötrlemek için molekül ağırlığı 100g olan kalsiyum karbonattan 0,746 gram gerekmektedir.

(2)Numaralı tepkimeye göre potasyum karbonat ve malik asit birebir oranında tepkimeye girmektedir. Buna göre molekül ağırlığı 134g olan malik asidin 1 gramını nötrlemek için molekül ağırlığı 138g olan potasyum karbonattan 1,029 gram gerekmektedir.

(3)Numaralı tepkimeye göre kalsiyum hidroksit ve malik asit birebir oranında tepkimeye girmektedir. Buna göre molekül ağırlığı 134g olan malik asidin 1 gramını nötrlemek için molekül ağırlığı 74g olan kalsiyum hidroksitten 0,552 gram gerekmektedir.

Vişne suyunun asitliğinin azaltılmasına yönelik kullanılan nötralizasyon uygulamalarına ait çalışmalar 2'şer kez aynı koşullarda tekrarlanmış her bir tekrara ait örneklerin gerek asitlik gerekse diğer kimyasal bileşim analizleri 2'şer paralelli olarak yapılmıştır.

3.2.1.2 İyon değiştirici yöntemi

Bu yöntemin temeli vişne suyundaki asit iyonlarının reçinedeki OH⁻ iyonları ile yer değiştirmesidir. Reçine tipi aside bağlı olarak değişmektedir ve zayıf organik asitler için zayıf bazik anyon değiştirici reçineler uygundur.

Reçine ile iyon değiştirme için en yaygın uygulama kolon sistemidir (Anonymous 2012). Bu sistemde giriş ve çıkış vanası bulunan uygun bir kolonda iyon değiştiricinin bulunduğu bir yatak oluşturulmakta ve bir pompa yardımıyla kolona gönderilen vişne suyunun asitliği reçine yatağını geğerken azalmaktadır.

Yöntemin uygulaması sırasında en önemli basamaklardan birisi reçinenin kolona doldurulmasıdır. Reçinenin kolona doldurulması sırasında kolonda hava boşlukları kalmamasına dikkat edilmelidir. İşlem başlangıcında kolonun bir miktar su ile dolu olması reçinenin kolon içinde hareketine olanak sağlayacağı için faydalı olacaktır. Bir

beherde gereken miktarda hazırlanan reçine-su karışımı kolona dökülür. Bu aşamada kullanılacak reçine miktarı, çalışılması belirlenen yatak hacmine göre değişecektir. Dikkat edilmesi gereken nokta ise kolonun tamamının doldurulmamasıdır. Kuru iyon değiştirici reçinelerin uygulamadan önce yaklaşık 30 dakika deiyonize su ile muamele edilmesi gerekir. Bunun sebebi reçinenin suyu emerek yaratacağı şişme basıncının cam kolona zarar vermesini önlemektir (Anonymous 2008). Bu şekilde kolona doldurulan reçine-su karışımından bir miktar su kolonun alt vanasından boşaltılabilir ancak reçinenin kurumaması için su seviyesinin reçine seviyesinin altına düşmemesine özen gösterilmelidir.

İşleme başlamadan önce reçineye kolonun alt vanasından peristaltik pompa yardımı ile oldukça düşük bir hızda uygulanacak bir akış ile deiyonize su ile geri yıkama işlemi uygulanmalıdır. Reçine partikülleri eşit büyüklükte olmadığı için bu işlem hem partikülleri büyüklüklerine göre sınıflandıracak hem de reçine dolum aşamasında meydana gelen hava kabarcıklarını uzaklaştıracaktır (Anonymous 2008). Bu işlem süresince reçine partikülleri yukarı doğru hareket edecektir. Reçine partikülleri kolonun üst kısmına yaklaşmaya başladığında akış hızı artırılmalı ve bütün hava kabarcıklarının uzaklaşması sağlanmalıdır. Bu işlem yaklaşık 30-45 dakika sürmektedir. Ancak doğru yapıldığı takdirde reçine partikülleri, küçük partiküller üstte büyük partiküller altta olmak üzere homojen bir şekilde sınıflanacaktır. Bütün hava kabarcıklarının uzaklaştığından emin olduktan sonra akış kesilmeli ve partiküllerin kolona yerleşmesi için bir süre beklenmelidir.

İyon değiştirici kullanılarak vişne suyunda asitliğin azaltılması işlemlerinde Şekil 3.1' de verilen 3.5 cm çapında 25 cm uzunluğunda cam kolon kullanılmıştır. Kolondan geçirilecek vişne suyunun akış hızı peristaltik pompa (Masterflex Console Driver 7518-10) ile kontrol edilmiştir (Şekil 3.1). Meyve suyu akışının sağlanacağı bağlantılarda ise ürün kalitesine olumsuz etki etmeyecek silikon hortumlar kullanılmıştır.



Şekil 3.1 Denemelerde kullanılan cam kolon ve Masterflex Console Driver peristaltik pompa

Vişne suyunun asitliğinin azaltılmasına yönelik kullanılan iyon değiştirici reçine uygulamalarına ait çalışmalar 2'şer kez aynı koşullarda tekrarlanmış ve reçine doyma kapasitesinin tekrarlanabilirliği araştırılmıştır. Her bir tekrara ait örneklerin gerek asitlik gerekse diğer kimyasal bileşim analizleri 2'şer paralelli olarak yapılmıştır.

3.2.2 Analiz yöntemleri

Asitliğin giderilme işlemleri öncesi ve sonrasında vişne suyu örneklerine suda çözünen katı madde miktarı , pH ve titrasyon asitliği, L-malik asit ve sitrik asit miktarı, glukoz/ fruktoz/sakkaroz miktarı, toplam fenolik madde miktarı, monomerik antosiyanin miktarı ve polimerik renk oranı ile potasyum, sodyum, kalsiyum, magnezyum, fosforu kapsayan mineral analizleri yapılmıştır. Bu analizlerden briks, pH, titrasyon asitliği ölçümleri asitliğin giderilme işlemlerinde sonra derhal yapılmış, L-malik asit ve sitrik asit, sakkaroz, glukoz, fruktoz, mineral, monomerik antosiyanin, polimerik renk ve toplam fenolik madde analizleri için örnekler -20°C 'de depolanmıştır. Uygulanan yöntemler aşağıda özetlenmiştir.

3.2.2.1 Suda çözünen katı madde tayini

Örneklerin suda çözünen katı madde miktarları refraktometrik olarak belirlenmiş bu amaçla Atago RX5000α marka refraktometre kullanılmıştır (Anonymous 1991).

3.2.2.2 pH değeri ve titrasyon asitliği tayini

Örneklerin pH değeri pH-metre (WTW - inoLab pH 720) ile doğrudan ölçülmüş, titrasyon asitliği ise potansiyometrik titrasyon ile belirlenmiştir (Anonymous 1996). Bu amaçla 5mL örnek, pH 8.1 değerine ulaşmaya kadar 0.1N NaOH ile titre edilmiş ve harcanan baz çözeltisi miktarından titrasyon asitliği malik asit cinsinden hesaplanmış ve g/100mL olarak verilmiştir.

3.2.2.3 L-Malik asit tayini

L-malik asit miktarı Uluslararası Meyve Suyu Federasyonu (IFU)'nun tanımladığı enzimatik yöntemle belirlenmiştir (Anonymous 1985c). Bu amaçla R-Biopharm AG. firmasının 10 139 068 035 katalog numaralı test kombinasyonu kullanılmıştır.

Yönteme uygun olarak vişne suyu örnekleri çift distile su ile 100 kat seyreltilmiş ve seyreltme oranının fazlalığı nedeni ile PVPP ile renk açma işlemi uygulanmamıştır. Enzim pipetlemesinden sonra küvet içeriğinin karıştırılması sırasında örnek kaybı olmamasına dikkat edilmesi ve belirtilen reaksiyon sürelerine uyulması, paralellerin tutarlılığı açısından oldukça önemlidir. Örneklerin absorbans okumaları 1cm ışık yollu küvetler kullanılarak 340nm'de yapılmıştır. Absorbans ölçümleri için Shimadzu marka UV-1601 model spektrofotometre kullanılmıştır. Hesaplama belirtilen aşağıdaki eşitlikten yararlanılmıştır:

$$C = \frac{(V) (MW)}{(\epsilon) (d) (v) (1000)} \Delta A, \text{ g/L}$$

C : Analitin örnek çözeltisindeki miktarı, g/L
V : Küvetin son hacmi, mL
v : Örnek çözeltisi hacmi, mL
MW : Analitin molekül ağırlığı, g/mol
d : Işık yolu uzunluğu, cm
 ϵ : NADH'in ekstinksiyon katsayısı (340nm = 6,30 (L) (mmol)⁻¹ (cm)⁻¹)

Bu genel eşitlik L-malik aside uyarlanınca;

$$C = \frac{(2.220) (134.09)}{\epsilon (1.0) (0.100) 1000} \Delta A, \text{ g/L}$$

$$C = \frac{2.977}{\epsilon} \Delta A, \text{ g/L}$$

Bu eşitliklerden hesaplanan konsantrasyon (C) ayrıca seyreltme faktörü ile çarpılmıştır.

3.2.2.4 Sitrik asit tayini

Sitrik asit miktarı Uluslararası Meyve Suyu Federasyonu (IFU)' nun tanımladığı enzimatik yöntemle belirlenmiştir (Anonymous 1985a). Bu amaçla R-Biopharm AG. firmasının 10 139 076 035 katalog numaralı test kombinasyonu kullanılmıştır.

Yönteme göre sitrik asit içeriği 0.4g/L' nin altında olan örnekler için seyreltme tavsiye edilmemektedir. Vişne suyunun sitrik asit içeriği 51.9-115.0 mg/L arasında (Ekşi vd. 1980) olduğu için örneklere seyreltme uygulanmamıştır. Yüksek asitli ve koyu renkli örnekler için öngörülen NaOH ile asit azaltılması ve PVPP ile renk açma işlemi uygulanmıştır. Bu amaçla elde edilen örneklerden 5 ml alınarak pH' sı 2N NaOH ile pH7-8 aralığına getirilmiş ve 15 dakika beklendikten sonra çift-destile su ile 10' mL'ye tamamlanmıştır. Elde edilen bu 10 mL örnek 0,1 g PVPP (1g/100ml) ile karıştırılarak 1 dakika beklenmiş ve Whatman-42 filtre kağıdından filtre edilmiştir.

Enzim pipetlemesinden sonra küvet içeriğinin karıştırılması sırasında örnek kaybı olmamasına dikkat edilmesi ve belirtilen reaksiyon sürelerine uyulması, paralellerin tutarlılığı açısından oldukça önemlidir. Örneklerin absorbans okumaları 1cm ışık yollu küvetler kullanılarak 340nm'de yapılmıştır. Ölçümlerde Shimadzu UV-1601 marka

spektrofotometre kullanılmıştır. Sonucun hesaplanmasında aşağıdaki eşitlikten yararlanılmıştır:

$$C = \frac{(V) (MW)}{(\epsilon) (d) (v) (1000)} \Delta A, \text{ g/L}$$

C : Analitin örnek çözeltisindeki miktarı, g/L
V : Küvetin son hacmi, mL
v : Örnek çözeltisi hacmi, mL
MW : Analitin molekül ağırlığı, g/mol
d : Işık yolu uzunluğu, cm
 ϵ : NADH'in ekstinksiyon katsayısı (340nm = 6,30 (L) (mmol)⁻¹ (cm)⁻¹)

Bu genel eşitlik sitrik aside uyarlanınca;

$$C = \frac{(3.020) (192.1)}{\epsilon (1.0)(0.2)1000} \Delta A, \text{ g/L}$$

$$C = \frac{2.900}{\epsilon} \Delta A, \text{ g/L}$$

Vişne suyunda sitrik asit miktarının hesaplanması için bulunan konsantrasyon ayrıca seyreltme faktörü ile çarpılmıştır.

3.2.2.5 Sakkaroz/ D-Glukoz/ D-Fruktoz tayini

D-glukoz, D-fruktoz ve sakkaroz miktarları Uluslararası Meyve Suyu Federasyonu (IFU)'nun tanımladığı enzimatik yöntemle belirlenmiştir (Anonymous 1985b). Bu amaçla R-Biopharm AG. firmasının 10 716 260 035 katalog numaralı test kombinasyonu kullanılmıştır.

Vişne suyunda glukoz miktarı 59-79.3g/L, fruktoz 45.4-67.0g/L arasında değişmekte sakkaroz ise genellikle bulunamamaktadır (Ekşi vd. 1980). Yönteme uygun olarak örnekler (8-80 g/L arasında şeker içerdiği için) çift-destile su ile 100 kat seyreltilmiş ve

seyreltme işlemi uygulandığı için PVPP ile renk açma işlemine gerek duyulmamıştır. Enzimin pipetlenmesinden sonra küvet içeriğinin karıştırılması sırasında örnek kaybı olmaması ve protokolda belirtilen reaksiyon sürelerine uyulması, paralellerin tutarlılığı açısından oldukça önemlidir. Örneklerin absorban okumaları 1cm ışık yollu küvetler kullanılarak 340nm’de yapılmıştır. Ölçümlerde Shimadzu marka UV-1601 model spektrofotometre kullanılmıştır. Sonucun hesaplanmasında aşağıdaki eşitlikten yararlanılmıştır:

$$C = \frac{(V) (MW)}{(\epsilon) (d) (v) (1000)} \Delta A, \text{ g/L}$$

- C : Analitin örnek çözeltisindeki miktarı, g/L
V : Küvetin son hacmi, mL
v : Örnek çözeltisi hacmi, mL
MW : Analitin molekül ağırlığı, g/mol
d : Işık yolu uzunluğu, cm
ε : NADH’in ekstinksiyon katsayısı (340nm = 6,30 (L) (mmol)⁻¹ (cm)⁻¹)

$$C = \frac{(3.020)(180.16)}{\epsilon(1.0)(0.100)1000} \times \Delta A_{\text{D-glukoz}}, \text{ g/L}$$

$$C = \frac{(3.020) 342.3}{\epsilon(1.0)(0.100)1000} \times \Delta A_{\text{sakkaroz}}, \text{ g/L}$$

$$C = \frac{5.441}{\epsilon} \times \Delta A_{\text{D-glukoz}}, \text{ g/L}$$

$$C = \frac{10.34}{\epsilon} \times \Delta A_{\text{sakkaroz}}, \text{ g/L}$$

$$C = \frac{5.477}{\epsilon} \times \Delta A_{\text{D-fruktoz}}, \text{ g/L}$$

Bu eşitliklerden bulunan konsantrasyon seyreltme faktörü ile çarpılarak sonuç hesaplanmıştır.

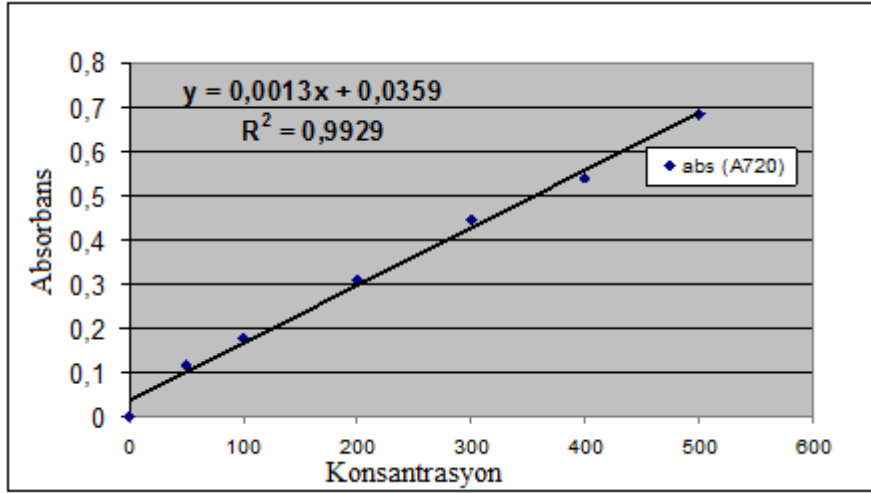
3.2.2.6 Toplam fenolik madde tayini

Toplam fenolik madde tayini için Rentschler ve Tanner (1976) tarafından tanımlanan yöntem kullanılmıştır. Yöntemin ilkesi, fenolik bileşenlerin bazik ortamda Folin-Ciocalteu ayracını indirgediği bir redoks reaksiyonuna dayanır. Yöntemde Folin-Ciocalteu ayracı oksitleyici görev alır. Reaksiyon sonucu indirgenen ayracın oluşturduğu mavi rengin fotometrik olarak ölçülmesi ile örnekteki fenolik bileşenlerin toplam miktarı hesaplanır.

Yöntemde kullanılan Folin-Ciocalteu ayracı Merck firmasından hazır olarak temin edilmiştir. Yöntemde bazik ortamı sağlayacak doymuş sodyum karbonat çözeltisi, 35g Na_2CO_3 ' ın üzerine 100mL su ilave edilip sıcaklık yardımıyla ($70-80\text{ }^\circ\text{C}$) çözüldürüldükten sonra soğutulması ve bu şekilde aşırı doyurulmuş çözeltiliye birkaç $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ kristali ilave edilip kristalizasyon sonunda cam yününden süzülmesi ile elde edilmiştir.

Analize alınacak vişne suyu örneklerinden seyrelme amacıyla 5mL alınarak 25mL' lik ölçülü balona aktarılmış ve balon saf su ile çizgisine tamamlanmıştır. 50mL'lik ölçü balonuna 0.5mL örnek, 35mL saf su, 2.5mL Folin-Ciocalteu ayracı konulmuş ve vortex ile karıştırılmıştır. Balon içeriği dengeye ulaşması için 3 dakika bekletilmiştir ve üzerine 5mL doymuş sodyum karbonat çözeltisi eklenerek saf su ile çizgisine tamamlanmıştır. Vortexle homojen bir karışım elde edilinceye kadar karıştırıldıktan sonra reaksiyonun tamamlanması için oda sıcaklığında 1saat bekletilmiştir. Süre sonunda örneklerin ve aynı şekilde hazırlanmış tanık çözeltilinin havaya karşı verdiği absorbanslar, UNİCAM UV2/UV VIS marka spektrofotometre kullanılarak 720nm dalga boyunda okunmuştur.

Hesaplamada Şekil 3.1' de bulunan standart kateşin eğrisi kullanılmıştır. Örneklerin verdiği absorbans ile tanık çözeltilinin absorbans farkı, standart kateşin çözeltisi kullanılarak hazırlanan ve Şekil 3.1' de verilen eğri kullanılarak, örneklerdeki fenolik bileşenlerin toplamı hesaplanmış ve seyreltme faktörü de dikkate alınarak sonuç mg kateşin/kg olarak ifade edilmiştir.



Şekil 3.2 Standart kateşin eğrisi

3.2.2.7 Monomerik antosiyanin tayini

Toplam monomerik antosiyanin tayini için Giusti ve Wrolstad (2001) tarafından tanımlanan pH diferansiyel yöntemi uygulanmıştır.

Yöntem antosiyaninlerin pH'ya bağlı olarak renk değiştirmesi esasına dayanmaktadır. pH 1.0 'da antosiyaninler oksonium yada flavilium formu adı verilen renkli karaktere sahip olurken, pH 4.5'da renksiz karbinol formunda bulunurlar (Damar 2010). Örneklerin, pH 1.0 ve pH 4.5'a ayarlanarak spektrofotometrik olarak ölçülen absorbans değerleri arasındaki fark ile antosiyanin miktarı arasında doğru orantı vardır.

Bu analizde pH1.0 ve pH4.5 arasındaki farkı gözlemleyebilmek için bu pH değerlerinde tamponlar hazırlanmıştır. Bu amaçla 1.86g KCl' nin yaklaşık 980mL saf suda çözündürülmesi ve pH değerinin HCl ile 1.0'e ayarlanmasından sonra 1 litrelik ölçülü balonda çizgisine tamamlanması ile elde edilen 0.025 M potasyumklorit tamponu örnekleri pH 1.0'e ayarlama da kullanılmıştır. Benzer şekilde 54.43g CH₃CO₂Na.3H₂O' ın yaklaşık 960mL saf suda çözündürüldükten sonra HCl kullanılarak pH4.5 değerine ayarlanması ve sonrasında 1 litrelik ölçülü balonda saf su ile çizgisine tamamlanması ile hazırlanan 0.4 M sodyum asetat tamponu ise örnekleri pH4.5'a ayarlama da kullanılmıştır.

Vişne suyu için tespit edilen maksimum dalga boyunda (516nm) 0.4-0.8 aralığında absorbans ölçümü alabilmek amacıyla örneklerden 0.7mL alınıp 25mL'lik ölçülü balona aktarılmış ve pH1.0' e ayarlamak amacıyla potasyum klorit tampon ile balon çizgisine tamamlanmıştır. Aynı şekilde yine 0.7mL örnek 25mL'lik başka bir ölçülü balonda pH4.5 'a ayarlanmak amacıyla sodyum asetat tamponu ile çizgisine tamamlanmıştır. Hazırlanan örneklerin konulduğu ölçülü balonlar derhal karıştırılarak 15 dakika karışımın dengeye gelmesi için beklenmiştir. Bu sırada analizde kullanılacak UNİCAM UV2/UV VIS marka spektrofotometre 516nm ve 700nm' de saf suya karşı sıfırlanmıştır. Örnekler dengeye ulaştıktan sonra hazırlanan iki dilüsyon için de 516nm ve 700nm'de absorbans ölçümü yapılmıştır.

Bu şekilde pH1.0 için ölçülen absorbans ile pH4.5 için ölçülen absorbans değerlerinin aşağıdaki formül kullanılarak farkı alınmış ve gerçek absorbans değeri (A) bulunmuştur.

$$\text{Absorbans}(A) = (A_{516} - A_{700})_{\text{pH1.0}} - (A_{516} - A_{700})_{\text{pH4.5}}$$

Bulunan gerçek absorbans değeri kullanılarak toplam monomerik antosiyanin konsantrasyonu aşağıdaki bağıntı ile hesaplanmıştır. Örnekte bulunan antosiyanin miktarı o örnekteki baskın antosiyanin cinsinden hesaplanır. Toplam antosiyanin miktarının farklı örneklerle karşılaştırılmasını kolaylaştırmak için örneklerde molekül ağırlığı 449.2, molar absorbansı 26 900 olan siyanidin-3-glukozit üzerinden hesaplama yapılmıştır.

$$\text{Toplam antosiyanin, mg/L} = \frac{(A) (10^3) \text{ MW (DF)}}{(E) (L)}$$

A : Absorbans

MW : Pigmentlerin molekül ağırlığı

DF : Seyreltme faktörü

E : Molar Absorbans

L : Küvetin optik yolu(1cm)

Analizde dikkat edilecek en önemli nokta dilüsyonlar hazırlandıktan sonra okumaların 15dakika-1 saat aralığında gerçekleştirilmesidir. Uzun süren bekleme süreleri örneğin sahip olduğu absorbans değerlerinden daha yüksek ölçümlere yol açmaktadır. Ayrıca

toplam monomerik antosiyanin tayini için hazırlanan tampon çözeltilerin pH dereceleri kullanmadan hemen önce kontrol edilmeli ve gerekirse yeniden ayarlanmalıdır.

3.2.2.8 Antosiyaninlerin renk yoğunluğu ve polimerik renk oranı

Yöntemin ilkesi, doğal haldeki monomerik antosiyaninlerin ortama sodyum bisülfite eklenmesi ile reaksiyona girerek renksiz bileşikler oluşturması esasına dayanır (Giusti ve Wrolstad 2001). Buna karşın “polimerik antosiyanin - tanen” kompleksleri ve melanoidin pigmentleri bisüfitlerin ağartma etkisine rağmen renklerini korurlar. Böylece bisüfite uygulanmaksızın maksimum dalga boyunda ve bisüfite uygulandıktan sonra 420nm’de yapılacak iki absorbans okuması ile “renk yoğunluğu”, “polimerik renk” ve bu iki ölçüt kullanılarak “polimerik renk yüzdesi” hesaplanabilmektedir.

Bu amaçla kullanılacak bisüfite çözeltisi 1g potasyum metabisüfitin ($K_2S_2O_5$) 5mL saf suda çözündürülmesi ile elde edilir. Bu çözelti analizin yapılacağı her gün günlük olarak hazırlanmalıdır. Aksi takdirde bekleyen çözeltide oluşan sarı renk analizin duyarlılığını olumsuz etkilemektedir.

Örnekler vişne suyu için tespit edilen maksimum dalga boyunda (516nm) 0.4-0.8 aralığında absorbans ölçümü alabilmek amacıyla seyreltilir. Burada dikkat edilecek nokta seyreltme faktörü hesaplanırken, seyreltmede potasyum klorür kullanılarak hazırlanan (pH1.0) tampon çözeltinin kullanılması gerektiğidir. Ancak analize alınacak örneğin seyreltilmesi sırasında saf su kullanılmalıdır. Bunun amacı örneğin doğal pH değerinde kalmasını sağlamaktır. Bu amaçla örneklerden 0.7mL alınıp 25mL’lik ölçülü balona aktarılmış ve saf su ile balon çizgisine tamamlanmıştır. Işık yolu 1cm olan iki ayrı spektrofotometre küvetine seyreltilmiş örnekten 2.8mL alınmıştır. Küvetlerin birine 0.2mL bisüfite çözeltisi, diğerine 0.2mL damıtık su ilave edilip plastik baget yardımıyla karıştırılarak 15 dakika süreyle dengelenmeye bırakılmıştır. Denge gerçekleştikten sonra her iki küvetteki örneklerin absorbansı 420 nm, 516nm ve 700nm dalga boylarında ölçülmüştür. Ölçümler damıtık suya karşı yapılmıştır. Hesaplamalarda yöntemde belirtilen aşağıdaki eşitliklerden yararlanılmıştır.

Renk yoğunluğu= Bisülfıt uygulanmamış küvetteki örneğin 516nm ve 420nm dalga boylarındaki absorbanlarının toplamıdır. Aşağıdaki eşitlik ile hesaplanır.

$$\text{Renk yoğunluğu} = [(A_{516} - A_{700}) + (A_{420} - A_{700})] \times Sf$$

Polimerik renk = Bislfıt uygulanmış küvetteki örneğin 516nm ve 420nm dalga boylarındaki absorbanlarının toplamıdır. Aşağıdaki eşitlik ile hesaplanır.

$$\text{Polimerik renk} = [(A_{516} - A_{700}) + (A_{420} - A_{700})] \times Sf$$

Polimerik renk yüzdesi = Polimerik rengin, renk yoğunluğuna oranı olarak tanımlanır. Aşağıdaki eşitlik ile hesaplanır.

$$\text{Polimerik renk oranı} = \frac{\text{Polimerik renk}}{\text{Renk yoğunluğu}} \times 100$$

Polimerik renk ve polimerik renk oranının yükselmesi doğal rengin bozulduğunun bir göstergesidir. Hiğbir işlem görmemiş taze meyve sularında polimerik renk yüzdesi genellikle %10'un altındadır.

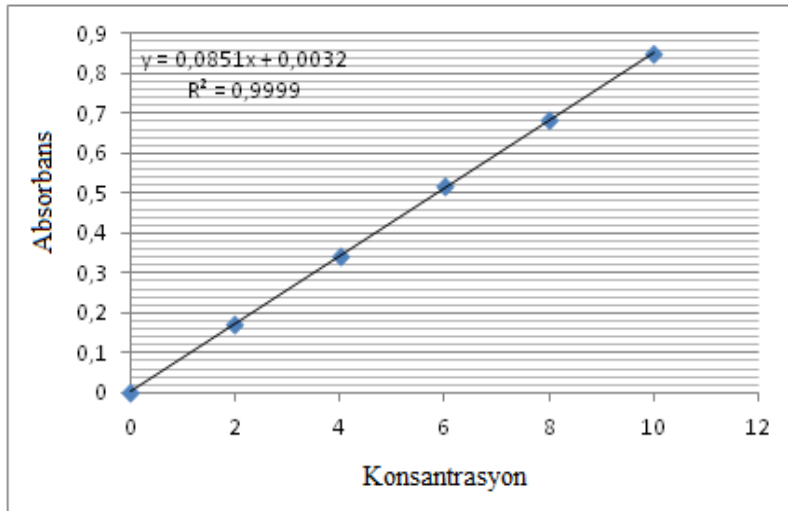
3.2.2.9 Kalsiyum, Magnezyum, Sodyum, Potasyum tayini

Vişne suyunun iğerdiği başlıca mineral bileşiklerin (Ca, Mg, K, Na) miktarları hava asetilen alevli atomik absorpsiyon spektrofotometresi (Shimadzu AA-7000) ile belirlenmiştir (Anonymous 1984). Analizler yapılmadan önce örnekler her mineral için optimum okuma aralığına ultra saf su ile seyreltilmiştir. Seyreltme faktörü, iyon değiştirici ile asitliği azaltılan vişne suyu örneklerinde Ca için 50, Na için 50, Mg için 200, K için 2000, nötralizasyon uygulanarak asitliği azaltılan örneklerde ise Ca için 200, Na için 50, Mg için 200, K için 2000'dir. Örneklerle yöntemde önerildiği şekilde, AAS'nde okunmadan önce Ca ve Mg okumaları için lantanyum zltisi (La₂O₃, 50g/L), K ve Na okumaları için sezyumklorr (CsCl, 40g/L) ilave edilmiştir.

Vişne suyu örneklerinde mineral madde konsantrasyonları, okunan absorbands değeri ile her minerale ilişkin standart kurve faktörü ile seyreltme oranı dikkate alınarak hesaplanmıştır.

3.2.2.10 Fosfor tayini

Fosfor analizi için Uluslararası Meyve Suyu Federasyonu (IFU)' nun önerdiği molibdat-vanadat çözeltisi ile renk oluşturma esasına dayanan spektrofotometrik yöntem uygulanmıştır (Anonymous 1965). Bu amaçla yaş yakma tüplerine konulan 2ml örnek üzerine 1mL perklorik asit, 1.5mL nitrik asit ilave edilerek yaş yakma işlemi yapılmıştır. Yakma işlemi 150⁰C' de başlatılmış ve kademeli olarak 180 ⁰C' ye kadar ulaştırılmıştır. Yaklaşık 2 saat süren yakma işleminden sonra oluşan berrak kalıntı 50mL'lik ölçü balonuna örnek kaybına yol açmayacak şekilde saf su ile yıkanarak aktarılmış üzerine 10mL molibdat-vanadat çözeltisi eklenerek balon saf su ile çizgisine tamamlanmıştır. 10 dakika bekleme süresinden sonra örneklerin absorbandsı 1cm ışık yollu küvetler kullanılarak 400nm dalga boyunda ölçülmüştür. Absorbans ölçümünde UNİCAM UV2/UV VIS marka spektrofotometre kullanılmıştır. Sonuç ölçülen absorbands değeri, Şekil3.3' de verilen standart eğri ve seyreltme faktörü dikkate alınarak hesaplanmıştır (Şekil3.3).



Şekil 3.3 Standart fosfor eğrisi

3.2.2.11 Duyusal analiz

Asitliği azaltılan vişne suyu örneklerinin beğenilirliğinin değerlendirilmesi için duyusal analiz uygulanmıştır. Analiz 5 puanlı hedonik skalaya göre yapılmıştır. Bu skalada 5 en iyi, 1 ise en kötüyü göstermektedir. Değerlendirme tat, renk, koku, berraklık ve genel beğeni kriterleri üzerinde yapılmış ve 20 kişilik panelist grubu tarafından gerçekleştirilmiştir.

3.2.2.12 İstatistik değerlendirme

Kontrol grubu ile asitliği azaltılan grup arasındaki farkların istatistik olarak önemli olup olmadığı MINITAB 15.1.1.0 paket programı kullanılarak t-testi ile belirlenmiştir. Değerlendirme sonucu kontrolden farkı istatistik açıdan önemli bulunan değerler ($p < 0,05$) ilgili çizelgelerde işaretlenmiştir.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1 Tüketime Hazır Vişne Suyu İçin Hedef Asitliğin Belirlenmesi

Vişne suyunda düşülmesi gereken asitlik düzeyinin belirlenmesi için duyu analizi uygulanmıştır. Bu amaçla, briksi aynı ancak asitlik düzeyi farklı vişne suyu nektarları hazırlanmış, örneklerin hazırlanması için vişne suyu konsantresi ve şeker şurubu kullanılmıştır. Briks derecesi olarak AIJN tarafından vişne suyu için öngörülen limit (minimum 13.5 °Bx) esas alınmıştır. Titrasyon asitliği (L-malik asit cinsinden) açısından ise %0.5, %0.6, %0.7 ve %0.8 olmak üzere 4 farklı konsantrasyon seçilmiştir.

Daha sonra örnekler, tat beğenilirliği açısından 20 panelist tarafından 5 puanlı şemaya (5 çok iyi, 1 çok kötü) göre değerlendirilmiştir. Panelde örneklerin aldığı ortalama tat puanı Çizelge 4.1’de verilmiştir.

Çizelge 4.1 Asit düzeyi farklı vişne nektarı örneklerinin tat beğenilirliği

Briks	Titrasyon Asitliği (%)	Tat Puanı
13.5	0.5	3.2
13.5	0.6	3.6
13.5	0.7	3.9
13.5	0.8	3.4

Çizelge 3.1’deki verilere göre en yüksek puanı briksi 13.5 ve titrasyon asitliği %0.7 olan örnek almıştır. Bu nedenle vişne suyunda asitliğin azaltılması denemelerinde %0.7 titrasyon asitliği hedef alınmıştır.

4.2 Nötralizasyon ile Vişne Suyu Asitliğinin Azaltılması

Nötralizasyonla asitliğin azaltılması CaCO_3 , K_2CO_3 , Ca(OH)_2 olmak üzere 3 farklı kimyasal madde kullanılmıştır. Her deneme için vişne suyunun nötralizasyondan önceki (kontrol) ve sonraki (işlemli) kimyasal bileşimi belirlenmiştir.

4.2.1 CaCO₃ ile asitliğin azaltılması

Denemede kullanılan vişne suyu konsantreden hazırlanmıştır. Bu amaçla konsantre 13.5 °Bx'e kadar demineralize su ile seyreltilmiştir. Bundan 200 mL kontrol olarak ayrılmıştır. Daha sonra titrasyon asitliği belirlenmiş ve 1.4 g/100mL olarak bulunmuştur. Bu değer ile hedef titrasyon asitliği (0.7 g/100mL) arasındaki farkın nötrlenmesi için gerekli CaCO₃ miktarı hesaplanmış (5.25 gram/litre) ve bu miktar vişne suyuna katılarak 1 saat magnetik karıştırıcı üzerinde tutularak tepkimenin tamamlanması sağlanmıştır. Tepkime denklemi gereğince CO₂ oluşumuna bağlı köpüklenme gözlemlenmiştir. Oluşan tuzların olası çökmesini sağlamak için örnekler 4 °C de 24 saat süre ile beklemeye bırakılmıştır. Herhangi bir çökme olgusu ortaya çıkmaması nötralizasyonda oluşan tuzların (esas olarak Ca-malat) vişne suyunda çözündüğünü göstermektedir. Oysa Vera vd. (2003b), Ca-sitratın ancak pH 4.5' in üzerinde çözündüğünü belirtmektedir.

CaCO₃ ile asitliği azaltılan vişne suyunun analitik özellikleri, kontrol ile karşılaştırmalı olarak Çizelge 4.2 'de verilmiştir.

Çizelge 4.2 CaCO₃ ile asitliği azaltılan vişne suyunun analitik özellikleri

Analitik özellik	Kontrol	CaCO ₃	Fark	Değişim (%)
Briks	13,5±0,0	14,7±0,04	1,2*	9
pH	3,3±0,03	4,2±0,01	0,9*	26
Titrasyon asitliği (g/100mL)	1,4±0,0	0,7±0,02	0,7*	47
L-malik asit (g/L)	16±0,3	16±0,3	0	0
Sitrik asit (mg/L)	146±11,7	142±11,3	4	3
Glukoz (g/L)	49±0,4	49±0,6	0	0
Fruktoz (g/L)	42±0,8	42±0,8	0	0
Sakkaroz	0	0	-	-
Toplam fenolik madde (mg/L)	2077±21,4	1968±22,8	109*	5
Monomerik antosiyanin (mg/L)	264±8,4	256±3,3	8	3
Polimerik renk	3,2±0,08	3,1±0,2	0,1	4
Renk yoğunluğu	12±0,3	7,8±0,3	4,2*	36
Potasyum (mg/L)	1630±29,9	1623±23,5	7	0

Çizelge 4.2 CaCO₃ ile asitliği azaltılan vişne suyunun analitik özellikleri (devam)

Sodyum (mg/L)	26±0,4	25±0,9	1	4
Magnezyum (mg/L)	105±4,1	111±3,0	6	6
Kalsiyum (mg/L)	91±9,0	1130±104	1038,7*	1144
Fosfor (mg/L)	168±2,1	165±2,0	3	1

* p<0.05 düzeyinde önemli

Çizelge 4.2 'de görüleceği gibi; CaCO₃ uygulaması ile vişne suyunun L-malik asit, sitrik asit, glukoz, fruktoz, monomerik antosiyanin, potasyum, sodyum, magnezyum, fosfor gibi başlıca bileşenleri arasında istatistik olarak önemli bir fark bulunmamaktadır (p<0.05). Bu olgu yöntemin uygulanabilirliği açısından olumludur.

İki grup arasındaki titrasyon asitliği ve pH açısından istatistik olarak önemli (p<0.05). fark bulunması hedeflenen bir değişmedir. Bunun gibi, nötrleme için CaCO₃ kullanıldığından kalsiyum miktarında ortaya çıkan farkın önemli (p<0.05) olması da doğaldır.

Ancak, kontrol ve nötrlenen grup arasındaki titrasyon asitliği farkı önemli iken L-malik asit ve sitrik asit miktarı arasındaki farkların önemli olmadığı (p>0.05) görülmektedir. Çelişkili gibi gözükse de bu durumun nedeni, L-malik ve sitrik asidin enzimatik yöntemle belirlenmesi ve bu yöntemle yapılan analizin serbest asit yanında bu asitlerin malat ve sitrat olarak bağlı formlarını da kapsamasından ileri gelmektedir(Wallrauch 1975).

Briks açısından ortaya çıkan ve istatistik olarak önemli bulunan (p<0.05) farkın olası nedeni ise tepkime sırasında bir miktar buharlaşma olması ve ayrıca oluşan Ca tuzlarının vişne suyunda çözünmesidir. Renk yoğunluğunda ortaya çıkan farkın olası nedeni ise antosiyaninlerin pH'ya bağlı renk değişmesidir (Giusti ve Wrolstad 2001).

Öte yandan, AIJN tanı değerlerine (Anonymous 1990) göre asidi düşürülen vişne suyunda yalnızca titrasyon asitliği (7 g/L) daha düşük (minimum 12,8 g/L olmalı) ve kalsiyum miktarı (1130 mg/L) daha yüksek (maksimum 240mg/L) bulunmuştur. Kalsiyum temel bir besin ögesidir ve RDA değeri günde kişi başına 800mg 'dır

(Anonim 2012). Kalsiyum artışı sağlıklı beslenme açısından olumludur. Buna karşılık diğer özelliklerin tümünün AIJN tanı değerlerine uygun olduğu görülmektedir.

4.2.2 Ca(OH)₂ ile asitliğin azaltılması

Bu amaçla konsantre 13.5 °Bx'e kadar demineralize su ile seyreltilmiştir. Bundan 200 mL kontrol olarak ayrılmıştır. Daha sonra titrasyon asitliği belirlenmiş ve 1,4 g/100mL olarak bulunmuştur. Bu değer ile hedef titrasyon asitliği (0,7 g/100mL) arasındaki farkın nötrlenmesi için gerekli Ca(OH)₂ miktarı hesaplanmış (3,88 gram/litre) ve bu miktar vişne suyuna katılarak 1 saat magnetik karıştırıcı üzerinde tutularak tepkimenin tamamlanması sağlanmıştır. CaCO₃ denemesinde gözlenen CO₂ oluşumuna bağlı köpüklenme bu denemede ortaya çıkmamıştır. Oluşan tuzların olası çökmesini sağlamak için örnekler 4 °C de 24 saat süre ile beklemeye bırakılmıştır. Herhangi bir çökme olgusu ortaya çıkmaması nötralizasyonda oluşan tuzların (esas olarak Ca-malat) vişne suyunda çözüldüğünü göstermektedir. Oysa Vera vd. (2003b), Ca-sitratın ancak pH 4.5' in üzerinde çözüldüğünü belirtmektedir.

Ca(OH)₂ ile asitliği azaltılan vişne suyunun analitik özellikleri, kontrol ile karşılaştırmalı olarak Çizelge 4.3 'de verilmiştir.

Çizelge 4.3 Ca(OH)₂ ile asitliği azaltılan vişne suyunun analitik özellikleri

Analitik özellik	Kontrol	Ca(OH) ₂	Fark	Değişim (%)
Briks	13,5±0,0	14,7±0,03	1,2*	9
pH	3,3±0,03	4,2±0,01	0,9*	26
Titrasyon asitliği (g/100mL)	1,4±0,0	0,7±0,02	0,7*	48
L-malik asit (g/L)	16,2±0,3	15,8±1,1	0,4	3
Sitrik asit (mg/L)	146,1±11,7	143,6±10,6	2,4	2
Glukoz (g/L)	48,9±0,4	48,3±0,9	0,6	1
Fruktoz (g/L)	42,1±0,8	41,8±0,9	0,3	1
Sakkaroz	0	0	-	-

Çizelge 4.3 Ca(OH)₂ ile asitliği azaltılan vişne suyunun analitik özellikleri (devam)

Toplam fenolik madde (mg/L)	2077,3±21,4	2065,8±11,3	11,5	1
Monomerik antosiyanin (mg/L)	263,7±8,4	258,5±3,8	5,2	2
Polimerik renk	3,2±0,08	3,1±0,2	0,1	4
Renk yoğunluğu	12,2±0,3	7,7±0,3	4,5*	37
Potasyum (mg/L)	1630,1±29,9	1617,2±45,5	12,9	1
Sodyum (mg/L)	26,2±0,4	24,5±1,9	1,8	7
Magnezyum (mg/L)	104,8±4,1	107,9±6,6	3,0	3
Kalsiyum (mg/L)	90,8±9,0	1169,3±33,5	1078,5*	1188
Fosfor (mg/L)	167,5±2,1	175,2±10,7	7,6	5

* p<0.05 düzeyinde önemli

Çizelge 4.3 'de görüleceği gibi; Ca(OH)₂ uygulaması ile CaCO₃ uygulamasının bulguları paraleldir. Ca(OH)₂ uygulaması ile vişne suyunun L-malik asit, sitrik asit, glukoz, fruktoz, monomerik antosiyanin, potasyum, sodyum, magnezyum, fosfor gibi başlıca bileşenleri arasında istatistik olarak önemli bir fark (p<0.05) bulunmamaktadır.

İki grup arasındaki titrasyon asitliği ve pH açısından istatistik olarak önemli (p<0.05) fark bulunması beklenen bir değişimdir. Nötrleme için Ca(OH)₂ kullanıldığı için kalsiyum miktarında ortaya çıkan farkın önemli (p<0.05) olması da doğaldır.

Ancak, kontrol ve nötrlenen grup arasındaki titrasyon asitliği farkı önemli iken L-malik asit ve sitrik asit miktarı arasındaki farkların önemli olmadığı (p>0.05) görülmektedir. Çelişkili gibi gözükse de bu durumun nedeni, L-malik ve sitrik asidin enzimatik yöntemle belirlenmesi ve bu yöntemle yapılan analizin serbest asit yanında bu asitlerin malat ve sitrat olarak bağlı formları da kapsamasıdır (Wallrauch 1975)

Briks açısından ortaya çıkan ve istatistik olarak önemli bulunan (p<0.05) farkın olası nedeni ise daha önce değinildiği gibi tepkime sırasında bir miktar buharlaşma olması ve ayrıca oluşan Ca tuzlarının vişne suyunda çözünmesidir. Renk yoğunluğunda ortaya çıkan farkın olası nedeni ise antosiyaninlerin pH'ya bağlı renk değişmesidir (Giusti ve Wrolstad 2001).

Öte yandan, AIJN tanı değerlerine (Anonymous 1990) göre asidi düşürülen vişne suyunda yalnızca titrasyon asitliği (7 g/L) daha düşük (minimum 12,8 g/L olmalı) ve kalsiyum miktarı (1169 mg/L) daha yüksek (maksimum 240mg/L) bulunmuştur. Kalsiyum temel bir besin ögesi olduğu için vişne suyundaki artışı olumlu sayılabilir. Buna karşılık diğer özelliklerin tümünün AIJN tanı değerlerine uygun olduğu görülmektedir.

4.2.3 K₂CO₃ ile asitliğin azaltılması

Konsantrenin 13.5 °Bx'e kadar demineralize su ile seyreltilmesi ile hazırlanan vişne suyundan 200 mL kontrol olarak ayrılmıştır. Daha sonra titrasyon asitliği belirlenmiş ve 1,4 g/100mL olarak bulunmuştur. Bu değer ile hedef titrasyon asitliği (0.7 g/100mL) arasındaki farkın nötrlenmesi için gerekli K₂CO₃ miktarı hesaplanmış (7,2 gram/litre) ve bu miktar vişne suyuna katılarak 1 saat magnetik karıştırıcı üzerinde tutularak tepkimenin tamamlanması sağlanmıştır. Tepkime denklemi gereğince CO₂ oluşumuna bağlı köpüklenme gözlenmiştir. Oluşan tuzların olası çökmesini sağlamak için örnekler 4 °C de 24 saat süre ile beklemeye bırakılmış ancak herhangi bir çökme olgusu görülmemiştir. Bu durum nötralizasyonda oluşan tuzların (esas olarak K-malat) vişne suyunda çözüldüğünü göstermektedir.

K₂CO₃ ile asitliği azaltılan vişne suyunun analitik özellikleri, kontrol ile karşılaştırmalı olarak Çizelge 4.4 'de verilmiştir.

Çizelge 4.4 K₂CO₃ ile asitliği azaltılan vişne suyunun analitik özellikleri

Analitik özellik	Kontrol	K ₂ CO ₃	Fark	Değişim (%)
Briks	13,5±0,0	14,7±0,02	1,2*	9
pH	3,3±0,03	4,5±0,01	1,1*	34
Titrasyon asitliği (g/100mL)	1,4±0,0	0,7±0,01	0,7*	47
L-malik asit (g/L)	16,2±0,3	16,5±0,2	0,3	1
Sitrik asit (mg/L)	146,1±11,7	144,1±9,2	2,0	1
Glukoz (g/L)	48,9±0,4	47,9±0,6	1,0	2
Fruktoz (g/L)	42,1±0,8	42±0,8	0,1	0

Çizelge 4.4 K₂CO₃ ile asitliği azaltılan vişne suyunun analitik özellikleri (devam)

Toplam fenolik madde (mg/L)	2077,3±21,4	2038,8±4,4	38,5*	2
Monomerik antosiyanin (mg/L)	263,7±8,4	256,2±4,9	7,6	3
Polimerik renk	3,2±0,08	3,1±0,1	0,1	4
Renk yoğunluğu	12,2±0,3	7,7±0,2	4,5*	36
Potasyum (mg/L)	1630,1±29,9	4520±159	2890,2*	177
Sodyum (mg/L)	26,2±0,4	25,9±1,4	0,3	1
Magnezyum (mg/L)	104,8±4,1	97,7±3,9	7,2	7
Kalsiyum (mg/L)	90,8±9,0	90,8±7,8	0	0
Fosfor (mg/L)	167,5±2,1	167,7±1,7	0,2	0

* p<0.05 düzeyinde önemli

Çizelge 4.4 'de görüleceği gibi; K₂CO₃ uygulaması ile diğer nötralizasyon uygulamalarının bulguları paraleldir. K₂CO₃ uygulaması ile vişne suyunun L-malik asit, sitrik asit, glukoz, fruktoz, monomerik antosiyanin, kalsiyum, sodyum, magnezyum, fosfor gibi başlıca bileşenleri arasında istatistik olarak önemli bir fark (p<0.05) bulunmamaktadır. Bu yöntemin uygulanabilirliği açısından olumludur.

İki grup arasındaki titrasyon asitliği ve pH açısından istatistik olarak önemli (p<0.05) fark bulunması beklenen bir değişimdir. Bunun gibi, nötrleme için K₂CO₃ kullanıldığından potasyum miktarında ortaya çıkan farkın önemli (p<0.05) olması da doğaldır.

Ancak, kontrol ve nötrlenen grup arasındaki titrasyon asitliği farkı önemli iken L-malik asit ve sitrik asit miktarı arasındaki farkların önemli olmadığı (p>0.05) görülmektedir. Bu durumun nedeni, L-malik ve sitrik asidin enzimatik yöntemle belirlenmesi ve bu yöntemle yapılan analizin serbest asit yanında bu asitlerin malat ve sitrat olarak bağlı formları da kapsamasıdır (Wallrauch 1975)

Briks açısından ortaya çıkan ve istatistik olarak önemli bulunan (p<0.05) farkın olası nedeni ise tepkime sırasında bir miktar buharlaşma olması ve ayrıca oluşan potasyum tuzlarının vişne suyunda çözünmesidir. Renk yoğunluğunda ortaya çıkan farkın olası nedeni ise antosiyaninlerin pH'ya bağlı renk değişmesidir(Giusti ve Wrolstad 2001).

Öte yandan, AIJN tanı değerlerine (Anonymous 1990) göre asidi düşürülen vişne suyunda yalnızca titrasyon asitliği (7 g/L) daha düşük (minimum 12,8 g/L olmalı) ve potasyum miktarı (4520 mg/L) daha yüksek (maksimum 3500 mg/L) bulunmuştur . Potasyum miktarı sağlıklı beslenme açısından olumludur. Çünkü potasyum temel bir besin ögesidir ve RDA değeri kişi başına 2000mg ‘dır (Anonim 2012). Buna karşılık diğer özelliklerin tümünün AIJN tanı değerlerine uygun olduğu görülmektedir.

4.3 İyon Değiştirici ile Vişne Suyu Asitliğinin Azaltılması

Bu amaçla “Lewatit S4528”, “Amberlite IRA67”, “Dowex Optipore L285” ve “Purolite A133S” olmak üzere 4 farklı iyon değiştirici reçine denenmiştir.

Vişne suyu asitliğinin iyon değiştirici reçineler kullanılarak azaltılması denemelerinde reçinenin kolon içindeki yüksekliği, hacim genişmesi göz önünde bulundurularak 12 cm olarak belirlenmiştir. Reçinenin kolonda kapladığı hacim yatak hacmi (Bed Volume=BV) olarak ifade edilmektedir. Yatak hacminin hesaplanmasında silindirin hacmini ifade eden aşağıdaki formül kullanılmıştır.

$$\text{Yatak hacmi} = (\pi) \times r^2 \times h$$

r = Kolonun yarıçapı

h = Reçinenin yüksekliği

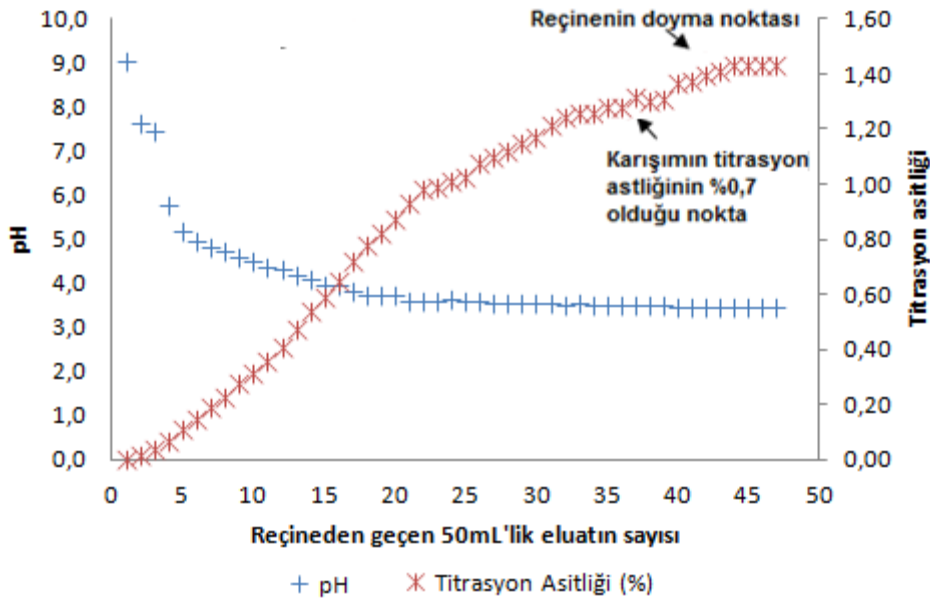
Denemelerde kullanılan 3,5 cm çapında 25 cm uzunluğundaki kolonda 50g reçine kullanıldığında oluşan yükseklik 12cm, yatak hacmi ise (BV) 115 mL’dir.

Reçinenin kolona doldurulmasında reçine tanecikleri arasında hava kalmamasına dikkat edilmiştir. Reçinenin dolumundan sonra peristaltik pompa yardımıyla deiyonize su kullanılarak kolonun alt vanasından yukarıya doğru 2BVh^{-1} akış hızında geri yıkama yapılmıştır. Geri yıkama işlemi tamamlandığında, $13,5^0\text{Bx}$ ’e ayarlanan vişne suyu yine peristaltik pompa kullanılarak 8BVh^{-1} (920ml/h) akış hızı ile yukarıdan aşağıya doğru geçirilmiş ve asitliğin azalması sağlanmıştır. Vera vd. (2003a) ‘nin yaptıkları çalışmaya göre düşük akış hızı (10BVh^{-1}) seçilmesi elde edilecek asitliği azaltılmış meyve suyu miktarını arttırması bakımından önemlidir.

Denemede kullanılan dört reçine de işlem sonunda belirli oranda hacim genişlemesine uğramıştır.

4.3.1 Lewatit S4528 ile asitliğin azaltılması

Denemede kullanılan vişne suyu konsantreden konsantrenin 13.5 °Bx'e kadar demineralize su ile seyreltilmesi ile hazırlanmıştır. Bundan 200 mL kontrol olarak ayrılmıştır. Daha sonra titrasyon asitliği belirlenmiş ve 1,4 g/100mL olarak bulunmuştur. Kolona doldurulan 50g Lewatit S4528 reçinesine, partiküllerin homojen dağılması ve kolondaki hava kabarcıklarının uzaklaştırılması için saf su ile geri yıkama uygulandıktan sonra hazırlanan vişne suyu peristaltik pompa ile 8 BVh⁻¹ (920ml/h) akış hızı sağlanarak yukarıdan aşağıya doğru geçirilmiştir. İşlem süresince kolondan alınan her 50mL örneğe pH ölçümü ve titrasyon asitliği tayini yapılmış sonuçlara ilişkin veriler Şekil 4.1' de verilmiştir.



Şekil 4.1 Lewatit S4528 'den geçirilen vişne suyunda pH değeri ve titrasyon asitliği

Şekil 4.1 'de görüldüğü gibi titrasyon asitliği 1.4g/100mL olan vişne suyunda hedeflenen asitliğe (0,7g/100mL) 50g Lewatit S4528 reçinesi bulunan kolondan, 8 BVh⁻¹ (920ml/h) akış hızı ile 1850mL (16BV) vişne suyu geçtiğinde ulaşılmaktadır.

İşlem bu aşamadan sonra reçinenin doyma noktasını belirlemek amacıyla devam ettirilmiş ve bu deneme koşullarında Lewatit S4528'in, 2200mL (19BV) vişne suyu elde edildikten sonra doyma noktasına ulaştığı bulunmuştur. Bu noktadan sonra denemeden alınan her 50mL örneğin titrasyon asitliği başlangıç örneği ile aynıdır. Asitliği azaltılan vişne suyunun analitik özellikleri, kontrol ile karşılaştırmalı olarak Çizelge 4.5 'de verilmiştir.

Çizelge 4.5 Lewatit S4528 ile asitliği azaltılan vişne suyunun analitik özellikleri

Analitik özellik	Kontrol	Lewatit S4528	Fark	Değişim (%)
Briks	13,5±0,0	13±0,0	0,5*	4
pH	3,4±0,01	3,9±0,1	0,5*	15
Titrasyon asitliği (g/100mL)	1,4±0,01	0,7±0,0	0,7*	49
L-malik asit (g/L)	16±0,13	9,4±0,1	6,6*	40
Sitrik asit (mg/L)	140±3,3	20±0,5	120*	86
Glukoz (g/L)	49±0,2	47±0,7	2	3
Fruktoz (g/L)	42±0,9	41±0,3	1	1
Toplam fenolik madde (mg/L)	2029±8	1290±15	739*	36
Monomerik antosiyanin	247±2	239±8	8	3
Polimerik renk	4,8±0,1	3,1±0,2	1,7*	35
Renk yoğunluğu	14±0,06	8,8±0,6	5,2*	36
Potasyum (mg/L)	1539±24	1516±28	23	1
Sodyum (mg/L)	30±0,2	25±0,8	5*	16
Magnezyum (mg/L)	117±3	116±2	1	1
Kalsiyum (mg/L)	83±2	82±4	1	2
Fosfor (mg/L)	170±1	99±5	71*	42

* p<0.05 düzeyinde önemli

Çizelge 4.5 'de görüleceği gibi; Lewatit S4528 ile vişne suyunun glukoz, fruktoz, monomerik antosiyanin, potasyum, kalsiyum, magnezyum gibi başlıca bileşenleri arasında istatistik olarak önemli bir fark (p<0.05) bulunmamaktadır. Bu yöntemin uygulanabilirliği açısından olumludur.

İki grup arasındaki titrasyon asitliği ve pH açısından istatistik olarak önemli ($p < 0.05$) fark bulunması hedeflenen bir değişimdir. Asitliği azaltılmış örneklerle vişne suyunun L-malik asit ve sitrik asit miktarları arasındaki farkın istatistik olarak anlamlı olması ($p < 0.05$) ise beklenen bir sonuçtur. Bu fark vişne suyundaki asit iyonlarının reçinedeki OH⁻ iyonları ile yer değiştirmesinden kaynaklanmaktadır.

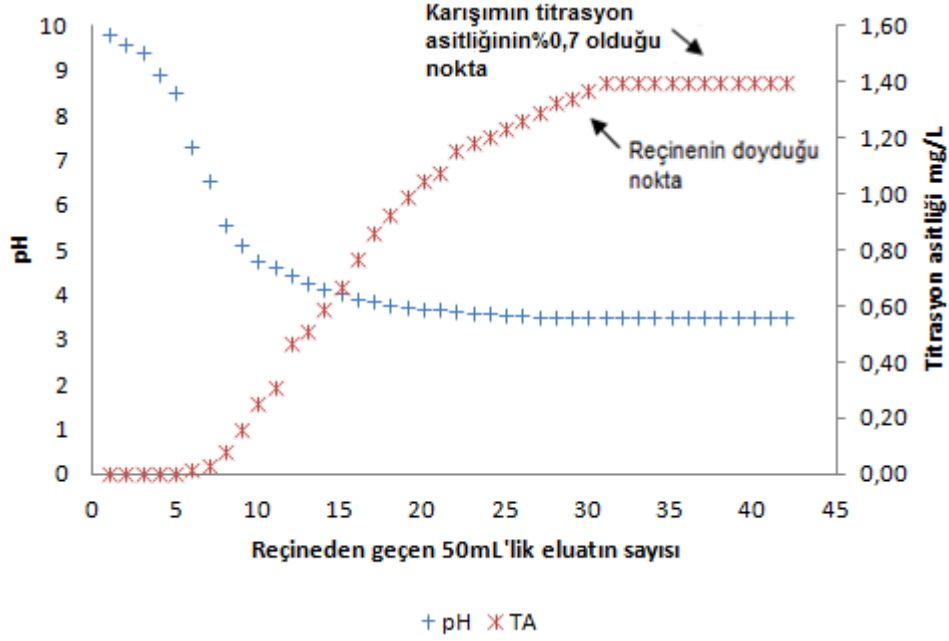
Briks açısından ortaya çıkan ve istatistik olarak önemli bulunan ($p < 0.05$) farkın olası nedeni ise vişne suyundaki organik asitlerin azalması olabilir. Renk yoğunluğunda ve polimerik renk de ortaya çıkan fark ise antosiyaninlerin pH'ya bağlı renk değişimine bağlı olabilir.

Çizelge 4.5' de görüldüğü üzere Lewatit S4528 uygulaması vişne suyunun sodyum ve fosfor miktarını azaltmıştır ($p < 0,05$). Potasyum ve magnezyum miktarında gözlenen %1'lik ve kalsiyumda gözlenen %2'lik azalma ise istatistik olarak anlamlı bulunmamıştır ($p > 0,05$).

Bu yolla elde edilen düşük asitli vişne suyunda glukoz, fruktoz, sitrik asit, potasyum sodyum, magnezyum, kalsiyum miktarı AIJN tanı değerlerine uygundur. Buna karşılık titrasyon asitliği ve L-malik asit AIJN değerlerine göre düşüktür.

4.3.2 Amberlite IRA67 ile asitliğin azaltılması

Denemede kullanılan vişne suyu konsantreden konsantrenin 13.5 °Bx'e kadar demineralize su ile seyreltilmesi ile hazırlanmıştır. Bundan 200 mL kontrol olarak ayrılmıştır. Daha sonra titrasyon asitliği belirlenmiş ve 1,4 g/100mL olarak bulunmuştur. Kolona doldurulan 50g Amberlite IRA67 reçinesine, partiküllerin homojen dağılması ve kolondaki hava kabarcıklarının uzaklaştırılması için saf su ile geri yıkama uygulandıktan sonra hazırlanan vişne suyu peristaltik pompa ile 8 BVh⁻¹ (920ml/h) akış hızı sağlanarak yukarıdan aşağıya doğru geçirilmiştir. İşlem süresince kolondan alınan her 50mL örneğe pH ölçümü ve titrasyon asitliği tayini yapılmış sonuçlara ilişkin veriler Şekil 4.2' de verilmiştir.



Şekil 4.2 Amberlite IRA67'den geçirilen vişne suyunda pH değeri ve titrasyon asitliği

Şekil 4.2 'den görüldüğü gibi kolona doldurulan 50g Amberlite IRA67 reçinesi ile yapılan denemede, 8 BVh^{-1} (920 ml/h) akış hızı kullanıldığında reçinenin doyduğu nokta ile hedeflenen titrasyon asitliğine ($0,7 \text{ g/100 mL}$) ulaşılan nokta birbirine çok yakındır. Reçine doyuma 1550 mL ($13,5 \text{ BV}$) vişne suyu elde edildiği anda ulaşmıştır. İşleme devam edilip 100 mL ($14,3 \text{ BV}$) daha akış sağlandıktan sonra elde edilen vişne suyunda titrasyon asitliği $\%0,7$ bulunmuştur. Doyma noktasından sonra denemeden alınan her 50 mL örneğin titrasyon asitliği başlangıç örneği ile aynıdır. Asitliği azaltılan vişne suyunun analitik özellikleri, kontrol ile karşılaştırmalı olarak Çizelge 4.6 'da verilmiştir.

Çizelge 4.6 Amberlite IRA67 ile asitliği azaltılan vişne suyunun analitik özellikleri

Analitik özellik	Kontrol	Amberlite IRA67	Fark	Değişim(%)
Briks	13,5±0	13±0	0,5*	4
pH	3,4±0	4±0	0,6*	26
Titrasyon asitliği (g/100mL)	1,4±0	0,7±0	0,7*	49
L-malik asit (g/L)	16±0,1	9,3±1	6,7*	41
Sitrik asit (mg/L)	129±3	75±2	54*	42
Glukoz (g/L)	45±0,1	42±3	3	5
Fruktoz (g/L)	39±0,1	37±3	2	5
Toplam fenolik madde (mg/L)	1908±0,2	1162±10	746*	39
Monomerik antosiyanin	248±1	216±2	32*	13
Polimerik renk	3,6±0,1	2,5±0	1*	31
Renk yoğunluğu	10±0,1	7±0	3*	31
Potasyum (mg/L)	1605±12	1575±11	30*	2
Sodyum (mg/L)	23±0	21±1	2*	10
Magnezyum (mg/L)	150±3	152±6	2	1
Kalsiyum (mg/L)	24±0,2	54±3	30*	129
Fosfor (mg/L)	183±0,2	82±3	101*	55

* $p < 0.05$ düzeyinde önemli

Çizelge 4.6 'da görüleceği gibi; Amberlite IRA67 uygulaması, vişne suyunun glukoz, fruktoz ve magnezyum miktarları hariç diğer bileşenlerinde önemli değişikliğe yol açmıştır ($p < 0,05$). Bu yöntemin uygulanabilirliği açısından olumsuz bir durumdur. Aynı reçine ile yapılan diğer araştırmalarda da reçinenin meyve suyunun şeker içeriğini değiştirmedeği bildirilmiştir (Vera vd. 2003a, Vivekanand ve Iyer 2003).

İki grup arasındaki titrasyon asitliği ve pH açısından istatistik olarak önemli ($p < 0.05$) fark bulunması hedeflenen bir değişimdir. Asitliği azaltılmış örneklerle vişne suyunun L-malik asit ve sitrik asit miktarları arasındaki farkın istatistik olarak anlamlı olması ($p < 0.05$) ise beklenen bir sonuçtur. Bu fark vişne suyundaki asit iyonlarının reçinedeki OH^- iyonları ile yer değiştirmesinden kaynaklanmaktadır.

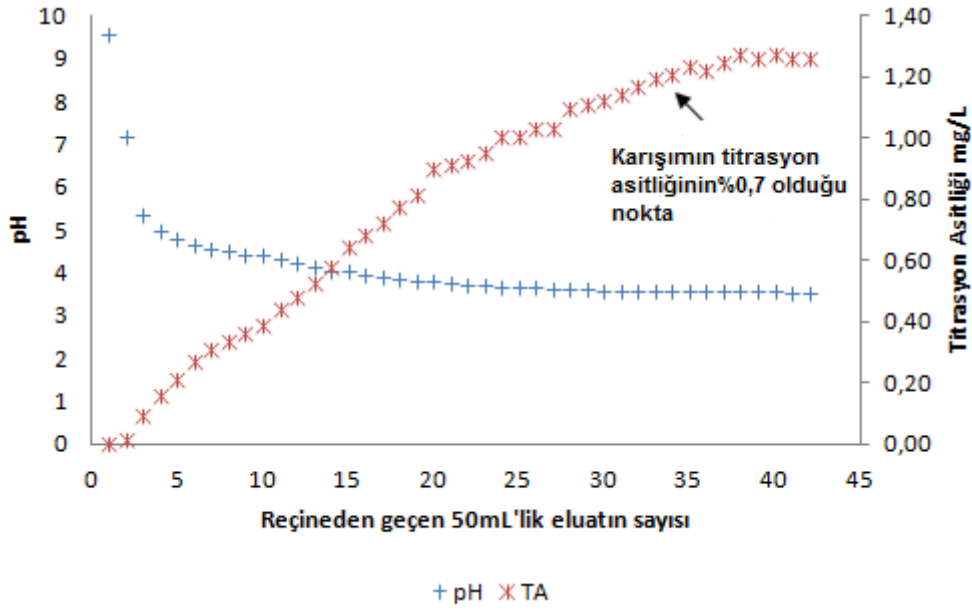
Briks açısından ortaya çıkan ve istatistik olarak önemli bulunan ($p<0.05$) farkın olası nedeni ise vişne suyundaki organik asitlerin azalması olabilir. Vişne suyunun monomerik antosiyanin ve toplam fenolik madde miktarındaki azalmalar da istatistik olarak anlamlıdır ($p<0,05$). Vera vd. (2003) Amberlite IRA67 'nin duyuşsal olarak algılanan aromayı değiştirmediğini ancak aroma bileşenlerinin analitik olarak belirlenmesi gerektiğini bildirmiştir. Renk yoğunluğunda ve polimerik renk de ortaya çıkan fark ise antosiyaninlerin pH'ya bağlı renk değişimine bağlı olabilir.

Amberlite IRA67 uygulaması vişne suyunun mineral bileşiminde önemli değişikliklere sebep olmuştur. Kalsiyum miktarında meydana gelen artışın olası sebebi yorumlanamamıştır. Fosfor, sodyum ve potasyum miktarındaki azalmalar sırasıyla %55, %10 ve %2'dir ve bu azalmalar istatistik olarak anlamlıdır ($p<0,05$). Deneme magnezyum miktarını değiştirmemiştir ($p>0,05$).

Bu yolla elde edilen dūřuk asitli vişne suyunda glukoz, fruktoz sitrik asit, sodyum ve magnezyum miktarları AIJN tanı değerlerine uygundur. Buna karşılık titrasyon asitliği ve L-malik asit miktarına ek olarak potasyum, kalsiyum ve fosfor miktarı da AIJN limitleri dışına çıkmaktadır.

4.3.3 Purolite A133S ile asitliğin azaltılması

Denemede kullanılan vişne suyu konsantreden konsantrenin 13.5 °Bx'e kadar demineralize su ile seyreltilmesi ile hazırlanmıştır. Bundan 200 mL kontrol olarak ayrılmıştır. Daha sonra titrasyon asitliği belirlenmiş ve 1,4 g/100mL olarak bulunmuştur. Kolona doldurulan 50g Purolite A133S reğinesine, partiküllerin homojen dağılması ve kolondaki hava kabarcıklarının uzaklaştırılması ięin saf su ile geri yıkama uygulandıktan sonra hazırlanan vişne suyu peristaltik pompa ile 8 BVh⁻¹ (920ml/h) akış hızı sağlanarak yukarıdan aşağıya doğru geğirilmiştir. İşlem sūresince kolondan alınan her 50mL örneğe pH ölçümü ve titrasyon asitliği tayini yapılmış sonuğlara ilişkin veriler Őekil 4.3' de verilmiştir.



Şekil 4.3 Purolite A133S'den geçirilen vişne suyunda pH değeri ve titrasyon asitliği

Şekil 4.3 'de görüleceği üzere kolona doldurulan 50g Purolite A133s reçinesi ile yapılan denemede, 8 BVh^{-1} (920 ml/h) akış hızı kullanıldığında kolonun alt vanasından alınan 1700mL ($14,8 \text{ BV}$) vişne suyunda titrasyon asitliği hedeflenen değere ($0,7 \text{ g/100mL}$) ulaşmıştır. İşlem bu aşamadan sonra reçinenin doyma noktasını belirlemek amacıyla devam ettirilmiştir. Ancak kolondan 18BV örnek geçtikten sonra cam kolon basınç etkisi ile kırıldığı için reçinenin doyma noktası gözlenememiştir. Kırılmanın olası nedeninin zamanla kolonda oluşan karşı basınç olabileceği düşünülmektedir. Kullanılan reçineler içinde en çok genişlemeye uğrayan Purolite A133S reçinesidir. Reçinenin doyma noktasının gözlemlenebilmesi amacıyla deneme yatak hacmi 10cm 'e ($1 \text{ BV}=96 \text{ mL}$) düşürülerek tekrarlanmıştır. Ancak aynı problem oluşmuş ve reçinede meydana gelen genişleme kolonu kırmıştır.

Bu noktadan sonra Purolite A133S ile yapılan denemelere son verilmiş, reçinenin doyma noktası belirlenmemiştir. Analizlerde 115mL yatak hacmi ile yapılan denemelerden elde edilen örnekler kullanılmıştır. Asitliği azaltılan vişne suyunun analitik özellikleri, kontrol ile karşılaştırmalı olarak Çizelge 4.7 'de verilmiştir.

Çizelge 4.7 Purolite A133S ile asitliği azaltılan vişne suyunun analitik özellikleri

Analitik özellik	Kontrol	PuroliteA133S	Fark	Değişim(%)
Briks	13,5±0	13±0	0,5*	5
pH	3,4±0	4±0	0,6*	17
Titrasyon asitliği (g/100mL)	1,4±0	0,7±0	0,7*	50
L-malik asit (g/L)	16±0,1	10±0	6*	38
Sitrik asit (mg/L)	129±3	47±2	82*	64
Glukoz (g/L)	45±0,1	43±0	2*	4
Fruktoz (g/L)	39±0,1	37±0	2*	4
Toplam fenolik madde (mg/L)	1908±0,2	1111±17	797*	42
Monomerik antosiyanin	248±1	241±3	7*	3
Polimerik renk	3,6±0,1	2±0,1	2*	44
Renk yoğunluğu	10±0,1	7±0,1	3*	30
Potasyum (mg/L)	1605±12	1554±16	51*	3
Sodyum (mg/L)	23±0	21±1	2*	11
Magnezyum (mg/L)	150±3	147±1	3	1
Kalsiyum (mg/L)	24±0,2	27±0,4	3*	13
Fosfor (mg/L)	183±0,2	112±3	71*	39

* p<0.05 düzeyinde önemli

Çizelge 4.7 'de görüleceği gibi; Purolite A133S uygulaması, vişne suyunun magnezyum miktarı hariç diğer bileşenlerinde önemli değişikliklere yol açmıştır (p<0,05). Bu yöntemin uygulanabilirliği açısından olumsuz bir durumdur.

İki grup arasındaki titrasyon asitliği ve pH açısından istatistik olarak önemli (p<0.05) fark bulunması hedeflenen bir değişimdir. Asitliği azaltılmış örneklerle vişne suyunun L-malik asit ve sitrik asit miktarları arasındaki farkın istatistik olarak anlamlı olması (p<0.05) ise beklenen bir sonuçtur. Bu fark vişne suyundaki asit iyonlarının reçinedeki OH⁻ iyonları ile yer değiştirmesinden kaynaklanmaktadır.

Briks açısından ortaya çıkan ve istatistik olarak önemli bulunan (p<0.05) farkın olası nedeni ise vişne suyundaki organik asitlerin azalması olabilir. Vişne suyunun monomerik antosiyanin ve toplam fenolik madde miktarındaki azalmalar da istatistik

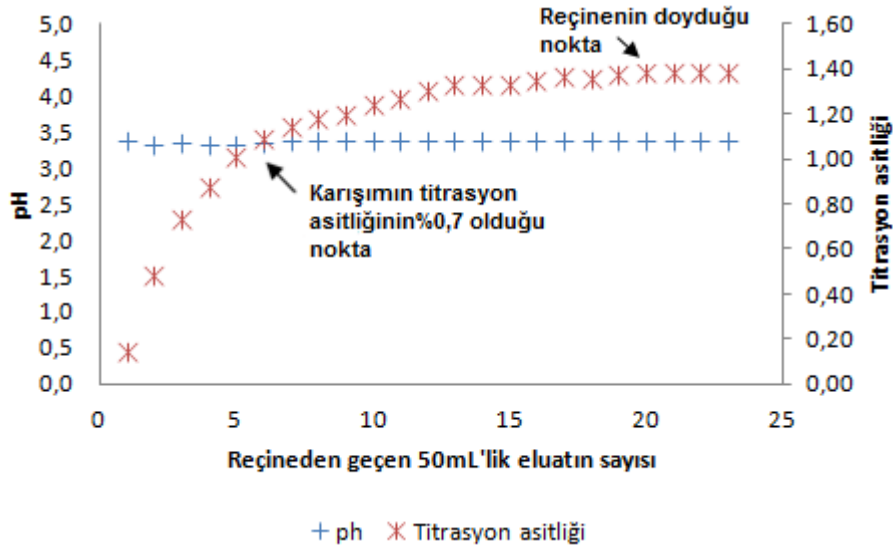
olarak anlamlıdır($p<0,05$). Renk yoğunluğunda ve polimerik renk de ortaya çıkan fark ise antosiyaninlerin pH'ya bağlı renk değişimine bağlı olabilir.

Çizelge 4.7' de görüldüğü üzere Purolite A133S uygulaması vişne suyunun mineral bileşiminde önemli değişikliklere yol açmıştır. Fosfor, sodyum ve potasyum miktarındaki azalmalar sırasıyla %39, %11 ve %3' tür ve bu azalmalar istatistik olarak anlamlıdır ($p<0,05$). Mineral bileşiminde meydana gelen azalmaların Purolite A133S 'nin demineralizasyon amacıyla da kullanılmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Ancak kalsiyum miktarında oluşan artış yorumlanamamıştır. Deneme magnezyum miktarını değiştirmemiştir ($p>0,05$). Bu değişiklikler Amberlite IRA67 reçinesi ile paralellik göstermektedir.

Bu yolla elde edilen düşük asitli vişne suyunda glukoz, fruktoz sitrik asit, sodyum ve magnezyum miktarları AIJN tanı değerlerine uygundur. Buna karşılık titrasyon asitliği ve L-malik asit miktarına ek olarak potasyum, kalsiyum ve fosfor miktarı da AIJN limitleri dışına çıkmaktadır.

4.3.4 Dowex Optipore L285 ile asitliğin azaltılması

Denemede kullanılan vişne suyu konsantreden konsantrenin 13.5 °Bx'e kadar demineralize su ile seyreltilmesi ile hazırlanmıştır. Bundan 200 mL kontrol olarak ayrılmıştır. Daha sonra titrasyon asitliği belirlenmiş ve 1,4 g/100mL olarak bulunmuştur. Kolona doldurulan 50g Dowex Optipore L285 reçinesine, partiküllerin homojen dağılması ve kolondaki hava kabarcıklarının uzaklaştırılması için saf su ile geri yıkama uygulandıktan sonra hazırlanan vişne suyu peristaltik pompa ile 8 BVh⁻¹ (920ml/h) akış hızı sağlanarak yukarıdan aşağıya doğru geçirilmiştir. İşlem süresince kolondan alınan her 50mL örneğe pH ölçümü ve titrasyon asitliği tayini yapılmış sonuçlara ilişkin veriler Şekil 4.4' de verilmiştir.



Şekil 4.4 Dowex L285'den geçirilen vişne suyunda pH değeri ve titrasyon asitliği

Şekil 4.4 'de görüleceği üzere kolona doldurulan 50g Dowex Optipore L285 reçinesi ile yapılan denemede, 8 BVh⁻¹ (920ml/h) akış hızı kullanıldığında kolonun alt vanasından alınan 300mL (2,6BV) vişne suyunda titrasyon asitliği hedeflenen değere (0,7g/100mL) ulaşmıştır. İşlem bu aşamadan sonra reçinenin doyma noktasını belirlemek amacıyla devam ettirilmiş ve bu deneme koşullarında Dowex Optipore L285' in, 1100mL (9,5 BV) vişne suyu elde edildikten sonra doyma noktasına ulaştığı bulunmuştur. Bu noktadan sonra denemeden alınan her 50mL örneğin titrasyon asitliği başlangıç örneği ile aynıdır. Denenen reçineler içinde en düşük miktarda vişne suyu Dowex Optipore L285' den elde edilmiştir. Deneme sonucu elde edilen asitliği azaltılmış vişne suyuna uygulanan analizlere ait veriler Çizelge 4.8 'de belirtildiği gibidir.

Çizelge 4.8 Dowex L285 kullanılarak asitliği azaltılan vişne suyunun analitik özellikleri

Analitik özellik	Kontrol	Dowex L285	Fark	Değişim (%)
Briks	13,5±0	11,5±0,2	2*	15
pH	3,4±0	3,4±0	0,03*	1
Titrasyon asitliği (g/100mL)	1,4±0	0,7±0	0,7*	49
L-malik asit (g/L)	16±0	8±0,4	8*	51
Sitrik asit (mg/L)	129±3	24±2	105*	81

Çizelge 4.8 Dowex L285 kullanılarak asitliği azaltılan vişne suyunun analitik özellikleri (devam)

Glukoz (g/L)	45±0	39±2	6*	14
Fruktoz (g/L)	39±0	33±1	6*	14
Toplam fenolik madde (mg/L)	1908±0	448±7	1460*	76
Monomerik antosiyanin	248±1	70±4	178*	72
Polimerik renk	3,6±0,1	0,8±0	3*	79
Renk yoğunluğu	10±0,1	3,3±0,1	7*	68
Potasyum (mg/L)	1605±12	1526±37	79	5
Sodyum (mg/L)	23±0	22±0,2	1*	6
Magnezyum (mg/L)	150±3	137±2	13*	8
Kalsiyum (mg/L)	24±0,2	26±5	2	7
Fosfor (mg/L)	183±0,2	150±5	33*	18

* p<0.05 düzeyinde önemli

Çizelge 4.8 'de görüleceği gibi; Dowex Optipore L285 uygulaması, vişne suyunun potasyum ve kalsiyum miktarı hariç diğer bileşenlerinde önemli değişikliklere yol açmıştır (p<0,05). Bu yöntemin uygulanabilirliği açısından olumsuz bir durumdur.

İki grup arasındaki titrasyon asitliği ve pH açısından istatistik olarak önemli (p<0.05) fark bulunması hedeflenen bir değişimdir. Asitliği azaltılmış örneklerle vişne suyunun L-malik asit ve sitrik asit miktarları arasındaki farkın istatistik olarak anlamlı olması (p<0.05) ise beklenen bir sonuçtur. Bu fark vişne suyundaki asit iyonlarının reçinedeki OH⁻ iyonları ile yer değiştirmesinden kaynaklanmaktadır.

Briks açısından ortaya çıkan ve istatistik olarak önemli bulunan (p<0.05) farkın esas olarak organik asit ve fenolik madde miktarındaki değişmeye bağlı olduğu görülmektedir. Bu bulgular Kola vd. (2010)' Dowex Optipore L285'e ile yaptıkları çalışmanın bulgularıyla paraleldir. Vişne suyunun monomerik antosiyanin ve toplam fenolik madde miktarındaki azalmalar da istatistik olarak anlamlıdır(p<0,05). Renk yoğunluğunda ve polimerik renk de ortaya çıkan fark ise antosiyaninlerin pH'ya bağlı renk değişimine bağlı olabilir (Giusti ve Wrolstad 2001)

Çizelge 4.8’ de görüldüğü üzere Dowex Optipore L285 uygulaması vişne suyunun mineral bileşiminde önemli değişikliklere yol açmıştır. Fosfor, sodyum ve magnezyum miktarındaki azalmalar sırasıyla %33, %13 ve %1’ dir ve bu azalmalar istatistik olarak anlamlıdır ($p<0,05$).

Bu yolla elde edilen düşük asitli vişne suyunda glukoz, fruktoz sitrik asit, sodyum, magnezyum ve fosfor miktarları AIJN tanı değerlerine uygundur. Buna karşılık titrasyon asitliği ve L-malik asit miktarına ek olarak potasyum ve kalsiyum miktarı da AIJN limitleri dışına çıkmaktadır(Anonymous 1990).

4.4 Farklı Yolla Asitliği Azaltılan Vişne Suyu Örneklerinin Duyusal Açından Karşılaştırılması

CaCO₃, Ca(OH)₂ ve K₂CO₃ bazları ve “Lewatit S4528”, “Amberlite IRA67”, “Dowex Optipore L285”, “Purolite A133S” reçineleri kullanılarak asitliği azaltılan vişne sularına uygulanan duyusal analiz sonuçları Çizelge 4.9’ da verildiği gibidir.

Çizelge 4.9 Denemelerden elde edilen örneklerin duyusal analiz sonuçları

Uygulanan Yöntem		Duyusal Özellik				
		Tat	Renk	Koku	Berraklık	Genel Beğeni
Nötralizasyon	CaCO ₃	3,95 ±0,9	3,74 ±0,7	4,3 ±0,6	4,21 ±0,9	3,71 ±0,7
	K ₂ CO ₃	2,29 ±0,8	3,82 ±0,8	3,84 ±0,9	4,0 ±0,9	2,84 ±0,6
	Ca(OH) ₂	1,26 ±0,6	3,50 ±1,0	1,45 ±0,6	3,63 ±1,2	1,74 ±0,7
İyon değişirme	Lewatit S4528	4,21 ±0,5	4,26 ±0,6	4,05 ±0,9	4,55 ±0,5	4,13 ±0,5
	Amberlite IRA67	3,71 ±0,8	4,21 ±0,7	3,84 ±0,9	4,32 ±0,7	3,82 ±0,9
	Purolite A133	2,18 ±0,8	4,45 ±0,8	2,68 ±0,9	4,39 ±0,7	2,55 ±0,8
	Dowex L285	2,26 ±0,9	2,32 ±0,6	2,63 ±1,0	4,32 ±0,9	2,58 ±0,5

Çizelge 4.9 ‘da görüleceği üzere nötralizasyon yolu ile asitliği azaltılan örneklerin içinde panelistler tarafından genel beğeni puanı en yüksek deneme CaCO₃ olmuştur. Nötralize edilen örnekler içinde CaCO₃ uygulaması tat, koku ve berraklık özelliklerinden en yüksek puanı alırken, K₂CO₃ ‘un renk puanı diğerlerinden daha

yüksektir. Ca(OH)_2 'de hissedilen baskın kimyasal madde kokusu en düşük genel beğeni puanını almasına sebep olmuştur.

Reçineler kullanılarak asitliği azaltılan örnekler içinde panelistler tarafından genel beğeni puanı en yüksek deneme Lewatit S4528 olmuştur. Lewatit S4528 uygulaması ile elde edilen örneklerin tüm duyuşsal özelliklerde beğeni puanı 4'ün üzerindedir. Amberlite IRA67 denemesi örnekte bıraktığı yabancı koku nedeniyle düşük puan alırken, Purolite A133S yabancı aroma nedeniyle beğenilmemiştir. Dowex Optipore L285 ise çok açık renkli bulunmuş ve vişne suyuna özgü aromayı içermediği gerekçesiyle beğenilmemiştir.

5. SONUÇ

Bu çalışma asitliğin azaltılması yolu ile tüketime hazır vişne suyu (%100) elde edilebilirliğinin araştırılması amacı ile kurgulanmıştır. Bu amaçla 3 farklı nötralizasyon yöntemi (CaCO_3 , Ca(OH)_2 , K_2CO_3) ve 4 farklı iyon değiştirici (Lewatit S4528, Amberlite IRA67, Dowex Optipore L285, Purolite A133S) denenmiştir.

Amaca uygun yöntemin, asitliği azaltması dışında vişne suyunun kimyasal bileşimini olabildiğince az etkilemesi ve duyuşal özelliklerini de kabul edilebilir düzeyde koruması gereklidir. Uygulanan yöntemlerin bu açıdan durumu aşağıdaki gibidir:

- (1) CaCO_3 vişne suyunun L-malik asit, sitrik asit, glukoz, fruktoz, monomerik antosiyanin, potasyum, sodyum, magnezyum, fosfor miktarı gibi başlıca kimyasal bileşim öğelerini değiştirmemiştir. Kalsiyum miktarında gözlenen artış CaCO_3 ' tan kaynaklanmaktadır. Bu artışın sağlık üzerine ve duyuşal özelliklere olumsuz bir etkisi bulunmamaktadır. Uygulamanın bütün duyuşal kriterlerden aldığı puan 3.7' nin üzerindedir.
- (2) Ca(OH)_2 uygulaması sonuçları CaCO_3 ile paraleldir. L-malik asit, sitrik asit, glukoz, fruktoz, monomerik antosiyanin, potasyum, sodyum, magnezyum, fosfor miktarı gibi başlıca kimyasal bileşim öğeleri değişmezken kalsiyum miktarı artmıştır. Kimyasal bileşim üzerine etkisi az olan uygulama vişne suyunun duyuşal özelliklerinde önemli değişikliklere yol açmıştır. Meydana gelen kimyasal tadı ve kokusundan dolayı, bu kriterlerden aldığı puan 5 üzerinden 1.5' in altında kalmıştır.
- (3) K_2CO_3 uygulaması sonuçları diğer nötralizasyon uygulamalarına paralel bulunmuştur. L-malik asit, sitrik asit, glukoz, fruktoz, monomerik antosiyanin, kalsiyum, sodyum, magnezyum, fosfor gibi başlıca kimyasal bileşim öğeleri değişmezken potasyum miktarı artmıştır. Uygulama vişne suyunda yol açtığı tuzlu tat nedeniyle panelistler tarafından tercih edilmemiştir.

- (4) Lewatit S4528, vişne suyunun glukoz, fruktoz, monomerik antosiyanin, potasyum, kalsiyum, magnezyum gibi başlıca bileşenlerini değiştirmemiştir. L-malik asit ve sitrik asitte meydana gelen azalmalar uygulamadan beklenen sonuçlardır. Yapılan duyuşsal analiz sonuçlarına göre tüm kriterlerden 4 puanın üzerinde alarak diğer reçinelerden daha çok beğenilmiştir.
- (5) Amberlite IRA67, vişne suyunun glukoz, fruktoz ve magnezyum miktarları hariç diğer bileşenlerinde önemli değişikliğe yol açmıştır. Bu yöntemin uygulanabilirliği açısından olumsuz bir durumdur. Ancak duyuşsal analiz sonuçlarına göre tüm kriterlerden 3.5 'in üzerinde puan alarak panelistler tarafından beğenilmiştir.
- (6) Purolite A133S uygulaması, vişne suyunun magnezyum miktarı hariç diğer bileşenlerinde önemli değişikliklere yol açtığı gibi vişne suyunun tadında meydana getirdiği yabancı aroma nedeniyle tercih edilmemiştir.
- (7) Dowex Optipore L285 uygulaması, vişne suyunun potasyum ve kalsiyum miktarı hariç diğer bileşenlerinde önemli değişikliklere yol açmıştır. Özellikle fenolik bileşenlerde yol açtığı azalma vişne suyuna özgü aromanın kaybolmasına sebep olmuştur.

Bu bulgular ışığında nötralizasyon yöntemlerinden CaCO_3 'ın ve iyon değiştiricilerden Lewatit S4528'in vişne suyunun asitliğinin azaltılması için teknik açıdan uygulanabilir olduğu anlaşılmaktadır.

Yöntemlerin uygulanabilirliğinin teknik açıdan olduğu kadar mevzuat, sağlık ve maliyet açısından da değerlendirilmesi gereklidir.

Gıda mevzuatına göre meyve suyu üretiminde asit nötrleyici ve iyon değiştirici kullanılması izinli değildir. Ancak açık bir yasaklama da söz konusu değildir. Örneğin üzüm suyunda şarap taşı oluşumunun önlenmesi için uygulanan yöntemlerden biri de CaCO_3 tartarik asit miktarının azaltılmasıdır (Ekşi 1987). Teknik açıdan uygunluğu gibi

sağlık açısından sakıncasızlığı da kanıtlanarak bu uygulama için yasal izin sureci başlatılabilir.

Sağlık açısından gerek CaCO_3 gerek iyon değiştirici uygulamasının meyve suyunda zararlı bileşik oluşumuna yol açtığına ilişkin bir bilgi bulunmamaktadır. Tersine, meyve suyunda kalsiyum artışı beslenme açısından olumlu olmalıdır. Ancak konunun daha ayrıntılı olarak araştırılması gereklidir.

İyon değiştirici reçinelerin rejenere edilerek birçok kez kullanılabilir olması nedeniyle ekonomik olduğunu gösteren çok sayıda çalışma vardır(Vera vd. 2003a,Kola 2005). Ancak maliyet artışının yalnız laboratuvar ölçeğindeki verilerle değerlendirilmesi doğru olmaz. Bu nedenle konunun ayrıca araştırılması gereklidir.

KAYNAKLAR

- Abd El-Salam, A. S. M., Doheim, M. A., Sitohy, M. Z., and Ramadan, M. F. 2011. Deacidification of high-acid olive oil. *J Food Process Technol*, S5-001.
- Anonim 2008a. Girasun'dan çıktık yola. *Dört Mevsim Meyve Suyu*, 6, 8-9.
- Anonim 2008b. Vişne nektarı standardı, TS 11914. Türk Standartları Enstitüsü, Ankara.
- Anonim 2012. Türk gıda kodeksi etiketleme yönetmeliği. Gıda, Tarım ve Hayvancılık Bakanlığı. Yetki Kanunu:5996.
- Anonymous 1965. Determination of total phosphorus IFJP-Analysis Nr. 35 International Federation of Fruit Juice Produces. (I.F.J.P.) Paris.
- Anonymous 1984. Determination of sodium, potassium, calcium and magnesium. IFJP-Analysis Nr. 33. International Federation of Fruit Juice Produces. (I.F.J.P.) Paris.
- Anonymous 1985a. Determination of citric acid (Enzymatic). IFJP-Analysis Nr. 22. International Federation of Fruit Juice Produces. (I.F.J.P.) Paris.
- Anonymous 1985b. Determination of glucose and fructose (Enzymatic). IFJP-Analysis Nr. 55. International Federation of Fruit Juice Produces. (I.F.J.P.) Paris.
- Anonymous 1985c. Determination of L-malic acid (Enzymatic). IFJP-Analysis Nr. 21. International Federation of Fruit Juice Produces. (I.F.J.P.) Paris.
- Anonymous 1990. Code of practice for evaluation of fruit and vegetable juices, AIJN, Brussels.
- Anonymous 1991. Determination of soluble solids (indirect method by refractometry). IFJP-Analysis Nr. 8. International Federation of Fruit Juice Produces. (I.F.J.P.) Paris.
- Anonymous 1993. Code of practice for evaluation of fruit and vegetables juice. . European Fruit Juice Association (A.I.J.N), Brussels.
- Anonymous 1996. Determination of titratable acidity. IFJP-Analysis Nr. 3. International Federation of Fruit Juice Produces. (I.F.J.P.) Paris.
- Anonymous 2002. DOWEX Ion exchange resins, Juice enhancement by ion exchange and adsorbent technologies dowex ion exchange resins. (P. R. Ashurst, ed.)s. Dow Chemical Company, Midland, USA.
- Anonymous 2008. AMBERLITE FP Ion exchange resins for decolorization. "Advanced Biosciences", 1-11 s. Rohm and Haas Company, France.
- Anonymous 2012. LEWATIT Ion exchange resins in food application. Lanxess Energizing Chemistry, Leverkusen, Deutschland.
- Ashurst, P. R. 2002. Juice enhancement by ion exchange and adsorbent technologies. *Dowex Ion Exchange Resins*, 1-7.
- Balcı, N. 1996. Meyve sularında organik asit dağılımı. Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı Yüksek Lisans Semineri, 31s., Ankara.
- Bazinet, L., Lamarchey, F., and Ippersiel, D. 1998. Bipolar-membrane electro dialysis: Applications of electro dialysis in the food industry. *Trends in Food Science & Technology*, 9, 107-113.
- Bilişli, A. 2009. "Gıda Kimyası," Sidas Medya Ltd. Şti., 355. İzmir.
- Blando, F., Gerardi, C., and Nicoletti, I. 2004. Sour cherry (*Prunus cerasus* L) anthocyanins as ingredients for functional foods. *J Biomed Biotechnol*, 253-258.

- Bonerz, D., Würth, K., Dietrich, H., and Will, F. 2007. Analytical characterization and the impact of ageing on anthocyanin composition and degradation in juices from five sour cherry cultivars. *European Food Research and Technology*, 224, 355–364.
- Burkhardt, S., Tan, D. X., Manchester, L. C., Hardeland, R., and Reiter, R. J. 2001. Detection and quantification of the antioxidant melatonin in Montmorency and Balaton tart cherries (*Prunus cerasus*). *J Agric Food Chem*, 49, 4898-4902.
- Bussman, P. J. T., and Vroon, R. C. (2012). WO 2012/00830 A1.
- Calle, E. V., Ruales, J., Dornier, M., Sandeaux, J., Sandeaux, R., and Pourcelly, G. 2002. Deacidification of the clarified passion fruit juice (*P. edulis f. jbvicarpa*). *Desalination*, 149, 357-361.
- Cemeroğlu, B. 2004. Meyve ve sebze işleme teknolojisi. Gıda teknolojisi Derneği Yayınları, 35, 670s., Ankara.
- Chandra, A., Nair, M. G., and Lezzoni, A. 1992. Evaluation and characterization of the anthocyanin pigments in tart cherries (*Prunus Cerasus L.*). *J. Agrlc. Food Chem.*, 967-969.
- Chung, Y., Chu, O., Lineback, D., Pepper, M. A., and Alvarez, P. M. (2003). WO 03/028485 A1.
- Connolly, D. A., McHugh, M. P., Padilla-Zakour, O. I., Carlson, L., and Sayers, S. P. 2006. Efficacy of a tart cherry juice blend in preventing the symptoms of muscle damage. *Br J Sports Med*, 40, 679-83; discussion 683.
- Coşkun, F. 2006. Gıdalarda bulunan doğal koruyucular. *Gıda Teknolojileri Elektronik Dergisi*, 2, 27-33.
- Couture, R., and Rouseff, R. 1992. Debitting and deacidifying sour orange (*Citrus aurantium*) juice using neutral and anion exchange resins *Journal of food science*, 57, 380-384.
- Çelikyurt, G., and Arıcı, M. 2008. Gıda koruyucusu olarak mikrobiyal kaynaklı organik asitler ve önemi. In "Türkiye 10. Gıda Kongresi", s. 1023-1026, Erzurum.
- Damar, İ. 2010. Vişne suyunun antosiyanin profili ve antioksidan kapasitesi. Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi, 72s., Ankara.
- Damar, İ., and Ekşi, A. 2012. Antioxidant capacity and anthocyanin profile of sour cherry (*Prunus cerasus L.*) juice. *Food Chemistry*, 135, 2910-1914.
- Ekşi, A. 1979. Meyve sularında olası taşıyıcılar ve kanıtlanma olanakları. *Gıda*, 4, 153-161.
- Ekşi, A. 1987. "Meyve suyu durultma tekniği," Gıda Teknolojisi Derneği Yayını. 127p., Ankara.
- Ekşi, A., and Akdağ, N. 2006. Türkiye'de meyve suyu üretimi ve tüketimi. *Dört Mevsim Meyve Suyu*, 4, 2-4.
- Ekşi, A., and Özhamamcı, İ. 2009. Chemical composition and guide values of pomegranate juice. *Gıda Teknolojisi Derneği Dergisi*, 34, 265-270.
- Ekşi, A., Reicheneder, E., and Kieninger, H. 1980. Über die chemische Zusammensetzung der Sauerkirschmutterssäfte aus verschiedenen Sorten. *Flüssiges Obst*, 47, 494-496.
- FAO 2010. Food and Agriculture Organization of the United Nations., Vol. 2012, Web sitesi.
- Ferretti, G., Bacchetti, T., Belleggia, A., and Neri, D. 2010. Cherry antioxidants: from farm to table. *Molecules*, 15, 6993-7005.

- Fuzfai, Z., Katona, Z. F., Kovacs, E., and Molnar-Perl, I. 2004. Simultaneous identification and quantification of the sugar, sugar alcohol, and carboxylic acid contents of sour cherry, apple, and berry fruits, as their trimethylsilyl derivatives, by gas chromatography-mass spectrometry. *J Agric Food Chem*, 52, 7444-52.
- Fügel, R., Carle, R., and Schieber, A. 2005. Quality and authenticity control of fruit purees, fruit preparations and jams—a review. *Trends in Food Science & Technology* 16, 433–441.
- Geredeli, S., and Anlı, E. 2005. Şaraptaki laktik asit bakterilerinin malolaktik fermantasyondaki önemleri. *Orlab On-Line Mikrobiyoloji Dergisi* 3, 1-14.
- Giusti, M. M., and Wrolstad, R. E. 2001. Characterization and measurement of anthocyanins by UV-visible spectroscopy. *Current Protocols in Food Analytical Chemistry*, F1.2.1-F1.2.13.
- Goncalves, B., Landbo, A. K., Knudsen, D., Silva, A. P., Moutinho-Pereira, J., Rosa, E., and Meyer, A. S. 2004. Effect of ripeness and postharvest storage on the phenolic profiles of Cherries (*Prunus avium* L.). *J Agric Food Chem*, 52, 523-30.
- Goncalves, F., Fernandes, C., Santos, P. C., and Pinho, M. N. 2003. Wine tartaric stabilization by electro dialysis and its assessment by the saturation temperature. *Journal of Food Engineering* 59, 229–235.
- Hong, V., and Wrolstad, R. E. 1990. Use of HPLC separation/photodiode array detection for characterization of anthocyanins. *J. Agric. Food Chem.*, 38, 708–715.
- Howatson, G., Bell, P. G., Tallent, J., Middleton, B., McHugh, M. P., and Ellis, J. 2011. Effect of tart cherry juice (*Prunus cerasus*) on melatonin levels and enhanced sleep quality. *Eur J Nutr*.
- Jie, D. 2009. Study on different deacidification process for raspberry liquor. *Anhui Agricultural Science Bulletin*, 17.
- Johnson, R. L., and Chandler, B. V. 1985. Ion exchange and adsorbent resins for removal of acids and bitter principles from citrus juices. *J. Sci. Food Agric.*, 36, 480-484.
- Kafkas, E., Koşar, M., Paydaş, S., and Başer, K. H. C. 2002. Çilek meyvelerinde olgunlaşma dönemi boyunca şeker ve organik asit içerikleri. In "14. Bitkisel İlaç Hammaddeleri Toplantısı", s. 212-219, Eskişehir.
- Kang, S. Y., Seeram, N. P., Nair, M. G., and Bourquin, L. D. 2003. Tart cherry anthocyanins inhibit tumor development in Apc(Min) mice and reduce proliferation of human colon cancer cells. *Cancer Lett*, 194, 13-9.
- Karadeniz, F. 2004. Main organic acid distribution of authentic citrus juices in Turkey. *Turk J Agric For*, 28, 267-271.
- Karadeniz, F., and Eksi, A. 1999. Mayse enzimasyonunun vişne suyu randımanı ve kimyasal bileşimi üzerine etkisi. *Tr. J. of Agriculture and Forestry*, 23, 347–353.
- Kardos, E. 1979. "Obst und Gemüsesäfte.." VEB Fachbuch Verlag. .
- Kelebek, H., and Selli, S. 2011. Determination of volatile, phenolic, organic acid and sugar components in a Turkish cv. Dortyol (*Citrus sinensis* L. Osbeck) orange juice. *J Sci Food Agric*, 91, 1855-62.
- Kim, D. O., Heo, H. J., Kim, Y. J., Yang, H. S., and Lee, C. Y. 2005a. Sweet and sour cherry phenolics and their protective effects on neuronal cells. *J Agric Food Chem*, 53, 9921-7.

- Kim, D. O., Heo, H. J., Kim, Y. J., Yang, H. S., and Lee, C. Y. 2005b. Sweet and sour cherry phenolics and their protective effects on neuronal cells. *J Agric Food Chem*, 53, 9921-9927.
- Kirakosyan, A., Seymour, E. M., Llanes, D. E. U., Kaufman, P. B., and Bolling, S. F. 2009. Chemical profile and antioxidant capacities of tart cherry products. *Food Chem* 20-25.
- Kola, O. 2005. "Washington" portakal sularındaki limonin acılığının bazı reçineler kullanılarak giderilmesi. Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı, Doktora Tezi, 202s., Adana.
- Kuehl, K. S., Perrier, E. T., Elliot, D. L., and Chesnutt, J. C. 2010. Efficacy of tart cherry juice in reducing muscle pain during running: a randomized controlled trial. *J Int Soc Sports Nutr*, 7, 17.
- Lineback, D., Chu, O. A., Chung, Y., Pepper, M. A., and Alvarez, P. M. (2006). US 7,074,448 B2.
- Macheix, J. J., Fleuriet, A., and Billot, J. 1990. "Fruit phenolics," CRC Press, Inc., Florida.
- Martin, R. K., Bopp, J., Burrell, L., and Hook, G. 2011. The effect of 100% tart cherry juice on serum uric acid levels, biomarkers of inflammation and cardiovascular disease risk factors *The FASEB Journal*, 25.
- Mattick, L. R., and Gogel, E. V. (1980). US 4,205,092.
- Mondor, M., Ippersiel, D., and Lamarche, F. 2012. Electrodialysis in food processing. "Green Technologies in Food Production and Processing /Food Engineering Series" (J. I. Boye and Y. Arcand, eds.), 295-326 s.
- Mordoğan, N., and Ergun, S. 2001. Elma meyvesinin organik asit içerikleri ile bitki besin elementleri arasındaki ilişkiler. *Ege Üniv. Ziraat Fak. Derg.*, 38, 111-118.
- Munyon, J. R., and Nagel, C. W. 1977. Comparison of methods of deacidification of musts and wines. *Am. J. Enol. Vitic.*, 28, 79-87.
- Nur Hafiza, Z., Maskat, M. Y., Wan Aida, W. M., and Osman, H. 2010. Optimization of deacidification process for *Morinda citrifolia* extracts using packed column of calcium carbonate. *International Food Research Journal*, 17, 1051-1066.
- Özdemir, S., Özdemir, C., Yangılar, F., and Yılmaz, M. 2008. Süt sanayiinde elektrodializinin kullanımı. In "Türkiye 10. Gıda Kongresi", s. 661-664, Erzurum.
- Petersen, M. B., and Poll, L. 1999. The influence of storage on aroma, soluble solids, acid and colour of sour cherries (*Prunus cerasus* L.) cv. Stevnsbær. *Eur Food Res Technol*, 251–256.
- Pigeon, W. R., Carr, M., Gorman, C., and Perlis, M. L. 2010. Effects of a tart cherry juice beverage on the sleep of older adults with insomnia: a pilot study. *J Med Food*, 13, 579-83.
- Poll, L., Petersen, M.B., and Nielsen, G. S. 2003. Influence of harvest year and harvest time on soluble solids, titrateable acid, anthocyanin content and aroma components in sour cherry (*Prunus cerasus* L. cv. "Stevnsbær". *European Food Research and Technology*, 212-216.
- Reiter, R. J., Manchester, L. C., and Tan, D. X. 2010. Neurotoxins: free radical mechanisms and melatonin protection. *Current Neuropharmacology*, , 194-210.
- Reiter, R. J., and Tan, D. X. 2002. Melatonin an antioxidant in edible plants. *Ann. N.Y. Acad. Sci.*, 341–344.

- Sarı, M. B. 2005. The deacidification of pineapple juice using electro dialysis with monopolar ion exchange membranes, *Universiti Teknologi Malaysia*, 165s.
- Soyer, Y., Koca, N., and Karadeniz, F. 2003. Organic acid profile of Turkish white grapes and grape juices. *Journal of Food Composition and Analysis*, 16, 629–636.
- Şimşek, K., Özbay, R., Akıncı, Ö., and Ekşi, A. 2011. Asidi düşük yüzde yüz vişne suyu için proses geliştirilmesi. *Gıda Mühendisliği Tasarım Uygulamaları Projesi. Ankara Üniversitesi.*, 51s. Ankara.
- Tan, D. X., Reiter, R. J., Manchester, L. C., Yan, M. T., El-Sawi, M., Sainz, R. M., Mayo, J. C., Kohen, R., Allegra, M., and Hardeland, R. 2002. Chemical and physical properties and potential mechanisms: melatonin as a broad spectrum antioxidant and free radical scavenger. *Curr Top Med Chem*, 2, 181-97.
- Toth–Markus, M., Boross, F., and Molnar, P. 1993. Characterisation of hungarian sourcherry fruit juices and juice products. *International Federation of Fruit Juice Producers. XXI Symposium.*, 4–7 May. Budapest, 329-334.
- Traustadottir, T., Davies, S. S., Stock, A. A., Su, Y., Heward, C. B., Roberts, L. J., 2nd, and Harman, S. M. 2009. Tart cherry juice decreases oxidative stress in healthy older men and women. *J Nutr*, 139, 1896-900.
- Tronc, J.-S., Lamarche, F., and Makhlof, J. 1997. Enzymatic browning inhibition in cloudy apple juice by electro dialysis. *J. Food Sci*, 1, 75-78.
- Velioglu, S. 1994. Vişne suyu konsantratlarında renk ve bulanıklık stabilitesi üzerine sıcaklığın etkisi. *Gıda Teknolojisi Derneği*, 19, 11-15.
- Velioglu, S., and Yıldız, A. 1996. Türk vişne sularının kimyasal bileşimi. *Gıda Teknolojisi Derneği* 21, 103-107.
- Vera, E., Dornier, M., Ruales, J., Vaillant, F., and Reynes, M. 2003a. Comparison between different ion exchange resins for the deacidification of passion fruit juice. *Journal of Food Engineering*, 57, 199-207.
- Vera, E., Ruales, J., Dornier, M., Sandeaux, J., Persin, F., Pourcelly, G., Vaillant, F., and Reynes, M. 2003b. Comparison of different methods for deacidification of clarified passion fruit juice. *Journal of Food Engineering*, 59, 361–367.
- Vera, E., Sandeaux, J., Persin, F., Pourcelly, G., Dornier, M., and Ruales, J. 2007. Deacidification of clarified tropical fruit juices by electro dialysis. Part I. Influence of operating conditions on the process performances. *Journal of Food Engineering*, 78 1427–1438.
- Vibhakar, S., Prabhakar, J. V., and Bhatnagar, H. C. 1966. The clarification and deacidification of grape juice by ion-exchange resins. *J Sci Food Agric*, 17, 488-90.
- Viljakainen, S. 2003. Reduction of acidity in northern region berry juice, Helsinki University of Technology, 76s.
- Vivekanand, A. S., and Iyer, M. 2003. Quality enhancement of UF-clarified pear juice using adsorbent and weakbase resins at different temperatures. *Journal of Food Science*, 68, 333-338.
- Wallrauch, S. 1975. Gesamtseure- Fruchtsaeuren. *Flüssiges Obst*, 42.
- Wang, H., Nair, M. G., Strasburg, G. M., Booren, A. M., and Gray, J. I. 1999. Antioxidant polyphenols from tart cherries (*Prunus cerasus*). *J Agric Food Chem*, 47, 840-4.

- Wang, H., Yang, W., Wu, H., Huang, X., Sun, Z., and Liu, S. 2008. Study on optimization of conditions for orange juice deacidification by electro dialysis *Food Science*, 29, 175-178.
- Wang, M. Y., West, B. J., Jensen, C. J., Nowicki, D., Su, C., Palu, A. K., and Anderson, G. 2002. *Morinda citrifolia* (Noni): a literature review and recent advances in Noni research. *Acta Pharmacol Sin*, 23, 1127-41.
- Weinand, R. 1993. Adsorber resins - a new tool in fruit juice processing. International Federation of Fruit Juice Producers. XXI Symposium., 4-7 May, 147-158., Budapest.
- Zhu, J., Zhong, R., and Mai, Q. 2010. Preparation of a low-acid high-quality kiwifruit juice drink *Modern Food Science and Technology*, 6.

EKLER

- EK 1 Lewatit S4528 Ürün Özellikleri
- EK 2 Amberlite IRA67 Ürün Özellikleri
- EK 3 Purolite A133S Ürün Özellikleri

EK 1a : Lewatit S4528 Ürün Özellikleri

PRODUCT INFORMATION
LEWATIT® S 4528

LEWATIT®
THE BETTER CHANGE

LEWATIT® S 4528 is a weak basic macroporous anion exchange resin (tertiary and very low level of quaternary amino groups) based on polystyrene. It is bead-shaped and has a special bead size distribution for use in the following processes:

- » Lewatit® WS system (fluidized bed)
- » Lewatit® VWS system (compound fluidized bed)
- » Standard co current regenerated system

On account of its high total capacity, good chemical stability and osmotic properties, **Lewatit® S 4528** is suitable in the free base form for:

- » acid removal and simultaneous decolorization of solutions of organic products such as sugar, gelatine, glycerin, grape must, whey, fruit concentrates, etc.

Its macroporous structure ensures very good adsorption of both acid and organic substances (e.g. colorants). These are desorbed by regeneration with caustic soda solution. On account of its low basicity, **Lewatit® S 4528** can be used in the treatment of products sensitive to alkali. The partial isomerisation resulting from contact with the ion exchange resin (e.g. conversion of glucose to fructose and mannose) is negligible.

Lewatit® S 4528 complies with current German legislation on food and food-contact uses and is chemically in compliance with the FDA regulations FCN 55.

Lewatit® S 4528 is in compliance with the European Resolution ResAP (2004)3 (superseding the former Resolution AP (97)1) with regard to Total Organic Carbon (TOC) release according the AFNOR test T 90-601.

When using **Lewatit® S 4528** to treat drinking water and the aqueous solutions listed above, special care should be given to the initial cycles of the new resin. Please refer to the recommended start-up conditions in this data sheet.

The special properties of this product can only be fully utilized if the technology and process used correspond to the current state-of-the-art. Further advice in this matter can be obtained from Lanxess, Business Unit Ion Exchange Resins.


Edition: 2005-10-19
Previous Edition: 2005-09-28

1/4

LANXESS
Emerging Chemicals

EK 1b : Lewatit S4528 Ürün Özellikleri

PRODUCT INFORMATION
LEWATIT® S 4528



LEWATIT
THE BETTER CHANGE

General Description

Ionic form as shipped	free base
Functional group	tertiary amine
Matrix	crosslinked polystyrene
Structure	macroporous
Appearance	beige, opaque

Physical and Chemical Properties

	metric units	
Uniformity coefficient*	max.	1.6
Bead size*	> 90 % mm	0.4 - 1.25
Effective size*	mm	0.55 (+/- 0.05)
Bulk density (+/- 5 %)	g/l	620
Density	approx. g/ml	1.02
Water retention	wt. %	50 - 55
Total capacity*	min. eq/l	1.7
Volume change	free base --> Cl ⁻ max. vol. %	45
Stability	at pH-range	0 - 14
Storability	of the product max. years	2
Storability	temperature range °C	-20 - 40

* Specification values subjected to continuous monitoring.


Recommended Start-up Conditions*

(in drinking water and food applications only)

Linear velocity	approx. m/h	5
Rinse water requirement	approx. BV	20

Edition: 2005-10-19
Previous Edition: 2005-09-28


2/4



LANXESS
Empowering Chemistry

EK 1c : Lewatit S4528 Ürün Özellikleri

PRODUCT INFORMATION
LEWATIT® S 4528




LEWATIT
THE BETTER CHANGE

Recommended Operating Conditions*

		metric units	
Operating temperature		max. °C	80
Operating pH-range			0 - 8
Bed depth		min. mm	800
Specific pressure loss	(15 °C)	approx. kPa*h/m ²	1.1
Pressure loss		max. kPa	250
Linear velocity	exhaustion	max. m/h	-
Linear velocity	backwash (20 °C)	approx. m/h	2 - 3
Bed expansion	(20 °C, per m/h)	approx. vol. %	30
Freeboard	backwash (extern / intern)	vol. %	80 - 100
Regenerant			NaOH
Counter current regeneration	level	approx. g/l	50 - 80
Counter current regeneration	concentration	wt. %	2 - 4
Co current regeneration	level	approx. g/l	50 - 80
Co current regeneration	concentration	approx. wt. %	2 - 4
Linear velocity	regeneration	approx. m/h	5
Linear velocity	rinsing	approx. m/h	5 - 8
Rinse water requirement	slow / fast	approx. BV	6

* The recommended operating conditions refer to the use of the product under normal operating conditions. It is based on tests in pilot plants and data obtained from industrial applications. However, additional data are needed to calculate the resin volumes required for ion exchange units. These are to be found in our Technical Information Sheets.

EK 2 : Amberlite IRA67 Ürün Özellikleri



AMBERLITE® IRA67
Industrial Grade Weak Base Anion Exchanger

PRODUCT DATA SHEET

AMBERLITE IRA67 is a weak base anion exchange resin with a gel-type acrylic matrix. It has a high capacity, excellent physical stability, fast kinetics, outstanding resistance to organic fouling and a basicity higher than that of polystyrenic weak base resins.

Due to its excellent organic reversibility, AMBERLITE IRA67 is successfully used to demineralise surface waters containing high amounts of organic matter. It is also used in many other applications including deionization of citric acid, whey, gelatine, acid removal from formaldehyde, purification of antibiotics, etc.

PROPERTIES

Matrix _____	Crosslinked acrylic gel structure
Functional groups _____	Tertiary amines
Physical form _____	Transparent white beads
Ionic form as shipped _____	Free Base (FB)
Total exchange capacity ^[1] _____	≥ 1.6 eq/L (FB form)
Moisture holding capacity ^[1] _____	56 to 64 % (FB form)
Specific gravity _____	1.030 to 1.090 (FB form)
Shipping weight _____	700 g/L
Particle size _____	
Uniformity coefficient _____	≤ 1.80
Harmonic mean size _____	500 - 750 µm
Fine contents ^[1] _____	< 0.300 mm : 3.0 % max
Coarse beads _____	> 1.180 mm : 5.0 % max
Maximum reversible swelling _____	FB → CT : 30 %
Chemical resistance _____	Insoluble in dilute solutions of acids or bases and common solvents

^[1] Contractual value
Test methods are available on request.


SUGGESTED OPERATING CONDITIONS (WATER TREATMENT)

Minimum bed depth _____	700 mm
Service flow rate _____	5 to 40 BV* /h
Regenerant _____	NaOH
Flow rate _____	2 to 8 BV/h
Concentration _____	2 to 4 %
Level _____	130 % of ionic load
Minimum contact time _____	30 minutes
Slow rinse _____	2 BV at regeneration flow rate
Fast rinse _____	8 to 16 BV at 10 BV/h

* 1 BV (Bed Volume) = 1 m³ solution per m³ resin

©2007 Rohm and Haas Company

EK 3 : Purolite A133S Ürün Özellikleri



Product Data Sheet

PUROLITE® A133S
Weak Base Anion Macroporous

LENTECH
info@lennotech.com
www.lennotech.com
Tel. +31-15-261.09.00
Fax. +31-15-261.62.69

Macroporous Weak Base Anion Exchange Resin

Purolite® A133S has been developed to provide 20-25% more throughput per cycle than current commercial weak base anion resins using the same regeneration procedure - resulting in savings which EXCEED the cost of the resin itself.

Purolite® A133S has excellent color removal and osmotic shock resistance and gives superior performance in demineralization of glucose, dextrose, fructose, polyols, maltodextrin and other hydrolyzate syrups.

Basic Features:

Application	Demineralization / Decolorization of Glucose Solutions
Polymer Structure	Macroporous Polystyrene Crosslinked with Divinylbenzene
Appearance	Spherical Beads
Functional Group	Tertiary Amine
Ionic form as shipped	Free Base

Typical Physical and Chemical Characteristics:

Total Capacity (min.)	Free Base	1.80 eq/l
Total Capacity (min.)	Free-Base	39.30 kGr/l ³
Moisture Retention	CF	46 - 51 %
SBC		10 - 20 %
Mean Size Typical		0.6 - 0.7 mm
Uniformity Coefficient (max.)		1.40
Reversible Swelling (max.)	FB → CF	25 %
Specific Gravity		1.04 g/ml
Shipping Weight (approx.)		655 - 685 g/l
Shipping Weight (approx.)		40.9 - 42.8 lbs/ft ³
Temp Limit	OH	60 °C
Temp Limit	OH	140 °F
Temp Limit	CF	100 °C
Temp Limit	CF	212 °F

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Gülen YEŞİLÖREN

Doğum Yeri : Ankara

Doğum Tarihi: 01.01.1987

Medeni Hali : Bekar

Yabancı Dili : İngilizce

Eğitim Durumu :

Lise : Yavuz Sultan Selim Anadolu Lisesi (2000-2005)

Lisans : Ankara Üniversitesi Müh. Fak. Gıda Mühendisliği Bölümü (2005-2010)

Yük. Lisans : Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Gıda Mühendisliği
Anabilim Dalı (2010-2012)

Çalıştığı Kurumlar

Arçelik A.Ş. (Farklı Depolama Sıcaklıkları ve Nem Koşullarının Pirinç Kalitesi ve Besin Değeri Üzerine Etkisinin Araştırılması- Ar-Ge Projesi), Araştırmacı, 09/2012 - ...

Arçelik A.Ş. (Farklı Buzdolaplarında Gıda Kalite Değişiminin / Raf Ömrünün Belirlenmesi – Ar- Ge projesi), Araştırmacı, 12/2010 - 06/2011

Tat Konserve Sanayi A.Ş, Stajyer, 08/2009 - 09/2009

Stiftung Tierärztliche Hochschule Hannover/Institut für Physiologische Chemie, Stajyer,
06/2008 - 09/2008