

**ELMA SUYU ÜRETİMİNDE OZMOTİK DESTİLASYON VE  
MEMBRAN DESTİLASYON UYGULAMALARININ  
ÜRÜN KALİTESİNE ETKİLERİ**

**EFFECTS OF OSMOTIC AND MEMBRANE DISTILLATION  
TREATMENTS ON THE QUALITY OF THE PRODUCT  
AT APPLE JUICE PRODUCTION**

**PELİN ONSEKİZOĞLU**

Hacettepe Üniversitesi

Lisansüstü Eğitim – Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin

GIDA Mühendisliği Anabilim Dalı İçin Öngördüğü

DOKTORA TEZİ

olarak hazırlanmıştır.

2010

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğü'ne,

Bu çalışma jürimiz tarafından **GIDA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI** 'nda **DOKTORA TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Başkan (Danışman) :..... FUS -  
Prof. Dr. Ferhunde US

Üye :..... Jale ACAR  
Prof. Dr. M. Jale ACAR

Üye :..... V. GÖKMEN  
Prof. Dr. Vural GÖKMEN

Üye :..... H. ALPAS  
Prof. Dr. Hami ALPAS

Üye :..... Ü. UYGUN  
Doç. Dr. Ümran UYGUN

ONAY

Bu tez, Hacettepe Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliği'nin ilgili maddeleri uyarınca yukarıdaki jüri üyeleri tarafından 22/11/2010 tarihinde uygun görülmüş ve Enstitü Yönetim Kurulunca .../.../2010 tarihinde kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Adil DENİZLİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRÜ

# ELMA SUYU ÜRETİMİNDE OZMOTİK DESTİLASYON VE MEMBRAN DESTİLASYON UYGULAMALARININ ÜRÜN KALİTESİNE ETKİLERİ

Pelin Onsekizoğlu

## ÖZ

Meyve sularının konsantrasyonunda uygulanan ısıl işleme dayalı geleneksel yöntemler, üründe çeşitli kalite bozulmalarını da beraberinde getirmektedir. Son yıllarda, meyve sularının atmosferik basınçta ve oda sıcaklığına yakın sıcaklıklarda uygun °Briks değerlerine konsantrasyonuna olanak sağlayan “membran destilasyon” ve “ozmotik destilasyon” prosesleri yeni alternatif membran uygulamaları olarak dikkat çekmektedir. Bu çalışma kapsamında, membran destilasyon ve ozmotik destilasyon sistemlerinin bireysel ve/veya kombine kullanımlarıyla elma suyu konsantresi üretimi üzerine araştırmalar yapılmıştır.

Ozmotik destilasyon ve membran destilasyon sistemleri için, sıcaklık, akış hızı, tuz derişimi gibi ana proses parametrelerinin sistem performansı üzerine etkileri full faktöriyel tasarım ile değerlendirilerek, optimum işlem koşulları belirlenmiştir.

Berrak elma suyu üretim prosesi sırasında, farklı yardımcı madde kombinasyonları ile uygulanan ultrafiltrasyon işlemlerinin membran konsantrasyon üzerine etkileri değerlendirilmiştir. Yeni nesil berraklaştırma yardımcı maddesinin, geleneksel bentonite kıyasla elma suyundaki kolloidal maddeleri daha iyi ölçüde adsorpladığı ve bu ürünlerde daha yüksek akı değerleri elde edildiği ortaya konulmuştur.

Berrak elma sularının, membran sistemleri veya geleneksel evaporasyon ile konsantrasyonunun kalite karakteristikleri üzerine etkisi incelenmiştir. Membran prosesleri ile konsantre edilen elma sularının özellikle renk ve aroma içeriği bakımından geleneksel yöntemlere kıyasla oldukça yüksek kalitede olduğu ortaya konulmuştur. Meyve sularına uygulanan ısıl işlem koşulları hakkında fikir veren ve meyve sularında bir kalite kriteri olarak değerlendirilen hidrosimetil furfural (HMF) ise yalnızca geleneksel yöntemlerle konsantre edilen örneklerde saptanmış olup, membran uygulamaları ile konsantre edilen örneklerde HMF tespit edilmemiştir.

İncelenen tüm işleme teknolojileri içerisinde, yeni nesil berraklaştırma yardımcı maddeleri ile ön işlem aşamasının ardından 100 kDa ultrafiltrasyon uygulaması ile berraklaştırılan elma sularının, ozmotik ve membran destilasyon sistemlerinin bir arada kullanıldığı tümleşik sistem ile üretilen konsantrelerinin, taze elma sularının özelliklerini büyük ölçüde koruduğu saptanmıştır.

**Anahtar kelimeler:** elma suyu, berraklaştırma, elma suyu konsantresi, termal evaporasyon, ozmotik destilasyon, membran destilasyon, ultrafiltrasyon

Danişman: Prof. Dr. Jale ACAR, Hacettepe Üniversitesi, Gıda Mühendisliği Bölümü, Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı

# EFFECTS OF OSMOTIC AND MEMBRANE DISTILLATION TREATMENTS ON THE QUALITY OF THE PRODUCT AT APPLE JUICE PRODUCTION

Pelin Onsekizoğlu

## ABSTRACT

Concentration of fruit juices by traditional thermal evaporation processes results in deterioration of product quality. Very recently membrane distillation and osmotic distillation have been proposed as attractive membrane processes allowing very high °Brix values to be reached under atmospheric pressure and temperatures near ambient temperature. The present work was undertaken to investigate the potential of individual and/or combined applications of membrane distillation and osmotic distillation processes for production of apple juice concentrate.

The effects of main process parameters involved in membrane distillation and osmotic distillation, like temperature, flow rate and brine concentration, on system performance have been investigated with full factorial design and the optimum operating conditions have been determined.

The effects of ultrafiltration processes combined by different fining agents, during clarified apple juice production process, on membrane concentration performance were investigated. Improved adsorption of colloidal materials have been determined by new generation fining agents in comparison with traditional ones, besides, higher flux values were reached in these products.

Concentration of clarified apple juices by membrane systems or traditional evaporation technique were evaluated taking into account the impact on the product quality. The product quality of apple juice concentrates produced by membrane concentration techniques were significantly higher especially regarding the retention of bright natural color and pleasant aroma, which are significantly lost during thermal evaporation. Furthermore, among all the concentration treatments applied, only thermally evaporated samples resulted formation of hydroxymethyl furfural (HMF), which is an indicator of thermal conditions applied to fruit juices and hence is evaluated as a quality criteria in fruit juices.

It was observed that, among all the evaluated process technologies, concentrates produced by coupled operation of membrane distillation and osmotic distillation following clarification of through 100 kDa ultrafiltration in combination with new generation fining agents preserved the natural characteristics of fresh apple juices drastically.

**Keywords:** apple juice, clarification, apple juice concentrate, thermal evaporation, osmotic distillation, membrane distillation, ultrafiltration

Advisor: Prof. Dr. Jale ACAR, Hacettepe University, Department of Food Engineering, Food Engineering Section

## **TEŞEKKÜR**

Tezimin bütün aşamalarında değerli görüş ve katkılarıyla beni yönlendiren danışmanım Sayın Prof. Dr. Jale ACAR'a,

Doktora eğitimim boyunca zengin bakış açısıyla beni aydınlatan değerli hocam Sayın Prof. Dr. Vural GÖKMEN'e,

Tez çalışmamın alt yapısını oluşturan proje çalışmam boyunca ilgi ve yardımlarını esirgemeyen Corvinus University of Budapest'den Sayın hocalarım Prof. Dr. Gyula VATAI ve Prof. Dr. Erika-Bekassy MOLNAR'a,

Çalışmanın yürütülmesindeki yardım ve katkılarından dolayı değerli arkadaşım Dr. Savaş BAHÇECİ'ye,

Her zaman yanımda olduğunu hissettiğim, desteğini, sonsuz sevgi ve ilgisini esirgemeyen canım arkadaşım Yelda ZENCİR'e

TOVAG 107 O 096 no'lu proje kapsamında sağlanan maddi katkılardan dolayı TÜBİTAK'a,

Tanıştığım ilk günden itibaren yanımda olan, her türlü yardımıyla bana destek olan sevgili arkadaşım Yrd. Doç. Hacı Ali GÜLEÇ'e,

Doktora çalışmam süresince ilgi ve yardımlarını esirgemeyen tüm bölüm hocalarıma, uzman ve araştırma görevlisi arkadaşlarıma, teknik ve idari personele,

Sevgisi, dostluğu, bitmek tükenmek bilmeyen sabrı ve desteği ile her zaman yanımda olan, onsuz hiçbir şey yapamadığım, can dostum Ufuk BAĞCI'ya,

Tüm yaşamım boyunca bana güvenen, her koşulda desteklerini ve sonsuz sevgilerini esirgemeyen mükemmel aileme sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

## İÇİNDEKİLER DİZİNİ

	<u>sayfa</u>
ÖZ .....	i
ABSTRACT .....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
İÇİNDEKİLER DİZİNİ .....	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ .....	xiv
1. GİRİŞ .....	1
2. LİTERATÜR ÖZETİ.....	4
3. MATERYAL VE METOT.....	30
3.1. Materyal .....	30
3.1.1. Hammadde.....	30
3.1.2. Kimyasallar.....	30
3.1.3. Ultrafiltrasyon sistemi .....	30
3.1.4. Membran destilasyon ve ozmotik destilasyon sistemlerinde kullanılan membran modülü .....	31
3.2. Metot.....	32
3.2.1. Membran kritik basınç değerlendirmesi ve membran konfigürasyonunun seçimi .....	32
3.2.2. Membran destilasyon ve ozmotik destilasyon proseslerinde sistem performansı üzerine sıcaklık farkı, CaCl <sub>2</sub> derişimi ve akış hızı etkilerinin 2 <sup>3</sup> faktöriyel tasarım ile modellenmesi .....	33
3.2.3. Berrak elma suyu üretimi.....	36
3.2.4. Kalite kontrol analizleri .....	41
3.2.5. İstatistiksel analizler .....	45

4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA.....	46
4.1. Membran kritik basınç değerlendirmesi ve membran konfigürasyonunun seçimi .....	46
4.2. Membran destilasyon ve ozmotik destilasyon proseslerinde sistem performansı üzerine sıcaklık farkı, CaCl <sub>2</sub> derişimi ve akış hızı etkilerinin 2 <sup>3</sup> faktöriyel tasarım ile modellenmesi .....	48
4.2.1. Ters akışlı membran sistemi .....	48
4.2.2. Paralel akışlı membran sistemi.....	56
4.3. Membran destilasyon ve ozmotik destilasyon sistemlerinde optimum çalışma koşullarının belirlenmesi .....	62
4.4. Berrak elma sularının membran destilasyon, ozmotik destilasyon ve tümleşik membran sistemleri ile konsantrasyonunda sistem performanslarının akı ve konsantrasyon derecesi bakımından incelenmesi.....	81
4.5. Berrak elma suyu üretiminde kullanılan farklı berraklaştırma yardımcı maddelerinin membran teknikleri ile konsantrasyon performansına etkilerinin akı bakımından incelenmesi .....	85
4.6. Farklı işleme yöntemleri ile berrak elma suyu konsantresi üretimi .....	89
4.6.1. Berrak elma sularının pH ve toplam asitlik değerleri .....	91
4.6.2. Berrak elma sularının renk değerleri .....	94
4.6.3. Berrak elma sularının toplam fenolik madde içerikleri .....	99
4.6.4. Berrak elma sularının fenolik madde içerikleri.....	102
4.6.5. Berrak elma sularının organik asit içerikleri.....	108
4.6.6. Berrak elma sularının bazı şeker içerikleri.....	112
4.6.7. Berrak elma sularının hidrosimetil furfural (HMF) içerikleri .....	116
4.6.8. Berrak elma sularının aroma kompozisyonları .....	120
5. SONUÇ VE ÖNERİLER .....	125
6. KAYNAKLAR .....	131

ÖZGEÇMİŞ ..... 146



## ŞEKİLLER DİZİNİ

	<u>sayfa</u>
Şekil 2.1. Membran destilasyon prosesinin şematik gösterimi.....	9
Şekil 2.2. Ters ozmoz ve membran destilasyon uygulamaları ile portakal suyu konsantresi üretimi sırasında akıda değişimin karşılaştırılması.....	10
Şekil 2.3. Membran destilasyon prosesinde ısı aktarım dirençleri.....	11
Şekil 2.4. Membran destilasyon prosesinde ortaya çıkan sıcaklık profilleri: $T_{b,y}$ : besleme yığın sıcaklığı; $T_{b,m}$ : besleme membran yüzeyindeki sıcaklık; $T_{p,y}$ : permeat yığın sıcaklığı; $T_{p,m}$ : permeat membran yüzeyindeki sıcaklık; $T_{p,m} = T_{b,m} - \Delta T_y = T_{b,y} - T_{p,y}$ .....	12
Şekil 2.5. Ozmotik destilasyon prosesinin şematik gösterimi.....	14
Şekil 2.6. Ozmotik destilasyon prosesinde ortaya çıkan konsantrasyon profilleri: $C_{b,y}$ : besleme yığın konsantrasyonu; $C_{b,m}$ : besleme membran yüzeyindeki konsantrasyon; $C_{p,y}$ : permeat yığın konsantrasyonu; $C_{p,m}$ : permeat membran yüzeyindeki konsantrasyon; $\Delta P_y =$ yığın su buharı basıncı farkı; $\Delta P_m =$ membran yüzeyindeki su buharı basıncı farkı .....	16
Şekil 2.7. Tabaka-çerçeve membran modülleri.....	23
Şekil 2.8. Spiral sarılmış membran modülü.....	23
Şekil 2.9. Tubular membran modülü.....	24
Şekil 2.10. Kapiler membran modülü.....	25
Şekil 2.11. Hollow fiber membran modülü.....	26
Şekil 2.12. Membran yüzeyinin SEM görüntüsü (2000X). [a] prosten önce, [b] membran yüzeyindeki film tabakası, [c] NaOH ile temizleme işleminin ardından membran yüzeyi .....	28
Şekil 3.1. Laboratuar koşullarında membran sistemleri ve geleneksel evaporasyonla berrak elma suyu konsantresi üretim akım şeması.....	37
Şekil 3.2. Membran destilasyon sisteminin şematik gösterimi.....	38
Şekil 3.3. Ozmotik destilasyon sisteminin şematik gösterimi.....	39

## ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

	<u>sayfa</u>
Şekil 3.4. Tümeleşik sistemin şematik gösterimi.....	40
Şekil 3.5 Gallik asit kalibrasyon eğrisi.....	45
Şekil 4.1. Ozmotik destilasyon sistemi: [1] meyve suyu, [2] peristaltik pompa, [3] membran modülü, [4] peristaltik pompa, [5] terazi, [6] CaCl <sub>2</sub> çözeltisi .....	47
Şekil 4.2. Membran destilasyon sistemi: [1] meyve suyu, [2] ısıtıcı sistem, [3] peristaltik pompa, [4] membran modülü, [5] geri soğutucu, [6] peristaltik pompa, [7] soğutucu sirkülatör sistem, [8] terazi, [9] saf su.....	47
Şekil 4.3. Ters akışlı sistem için deneysel ve teorik yanıtların karşılaştırılması : (a) akı (J), (b) suda çözünür kuru madde (°Bx).....	55
Şekil 4.4. Paralel akışlı sistem için deneysel ve teorik yanıtların karşılaştırılması : (a) akı (J), (b) suda çözünür kuru madde (°Bx).....	61
Şekil 4.5. Ters akışlı membran sistemi ile elma suyunun konsantrasyonu sırasında akı değeri üzerine sıcaklık farkı ve CaCl <sub>2</sub> derişiminin kombine etkileri (akış hızı (a) 10L/h, b: 30 L/h).....	63
Şekil 4.6. Paralel akışlı membran sistemi ile elma suyunun konsantrasyonu sırasında akı değeri üzerine sıcaklık farkı ve CaCl <sub>2</sub> derişiminin kombine etkileri (akış hızı (a) 10L/h, b: 30 L/h).....	64
Şekil 4.7. Ters akışlı membran sistemi ile elma suyunun konsantrasyonu sırasında akı değeri üzerine akış hızı ve membran giriş noktalarındaki sıcaklık farkının kombine etkileri (CaCl <sub>2</sub> derişimi: (a) %0 (m/m); b: %65 (m/m)).....	66
Şekil 4.8. Paralel akışlı membran sistemi ile elma suyunun konsantrasyonu sırasında akı değeri üzerine akış hızı ve membran giriş noktalarındaki sıcaklık farkının kombine etkileri (CaCl <sub>2</sub> derişimi: a:%0 (m/m) ; b: %65 (m/m)).....	67

## ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

### sayfa

- Şekil 4.9. Ters akışlı membran sistemi ile elma suyunun konsantrasyonu sırasında akı değeri üzerine akış hızı ve  $\text{CaCl}_2$  derişiminin kombine etkileri (membran giriş noktalarındaki sıcaklık farkı: (a)  $10^\circ\text{C}$ , b:  $30^\circ\text{C}$ ) ..... 69
- Şekil 4.10. Paralel akışlı membran sistemi ile elma suyunun konsantrasyonu sırasında akı değeri üzerine akış hızı ve  $\text{CaCl}_2$  derişiminin kombine etkileri (membran giriş noktalarındaki sıcaklık farkı: (a)  $10^\circ\text{C}$ , b:  $30^\circ\text{C}$ )..... 70
- Şekil 4.11. Ters akışlı membran sistemi ile elma suyunun konsantrasyonu sırasında suda çözüdür kuru madde sıcaklık farkı ve  $\text{CaCl}_2$  derişiminin kombine etkileri (akış hızı (a) 10L/h, b: 30 L/h)..... 72
- Şekil 4.12. Paralel akışlı membran sistemi ile elma suyunun konsantrasyonu sırasında suda çözüdür kuru madde sıcaklık farkı ve  $\text{CaCl}_2$  derişiminin kombine etkileri (akış hızı (a) 10L/h, b: 30 L/h)..... 73
- Şekil 4.13. Ters akışlı membran sistemi ile elma suyunun konsantrasyonu sırasında suda çözüdür kuru madde üzerine akış hızı ve membran giriş noktalarındaki sıcaklık farkının kombine etkileri ( $\text{CaCl}_2$  derişimi: a:%0 (m/m) ; b: %65 (m/m))..... 75
- Şekil 4.14. Paralel akışlı membran sistemi ile elma suyunun konsantrasyonu sırasında suda çözüdür kuru madde üzerine akış hızı ve membran giriş noktalarındaki sıcaklık farkının kombine etkileri ( $\text{CaCl}_2$  derişimi: a:%0 (m/m) ; b: %65 (m/m))..... 76
- Şekil 4.15. Ters akışlı membran sistemi ile elma suyunun konsantrasyonu sırasında suda çözüdür kuru madde üzerine akış hızı ve  $\text{CaCl}_2$  derişiminin kombine etkileri (membran giriş noktalarındaki sıcaklık farkı: (a)  $10^\circ\text{C}$ , b:  $30^\circ\text{C}$ )..... 78
- Şekil 4.16. Paralel akışlı membran sistemi ile elma suyunun konsantrasyonu sırasında suda çözüdür kuru madde üzerine akış hızı ve  $\text{CaCl}_2$  derişiminin kombine etkileri (membran giriş noktalarındaki sıcaklık farkı: (a)  $10^\circ\text{C}$ , b:  $30^\circ\text{C}$ )..... 79

## ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

### sayfa

- Şekil 4.17. Geleneksel berraklaştırma yardımcı maddeleri ile ön işlem aşamasının ardından uygulanan ultrafiltrasyon yöntemi ile üretilen berrak elma sularının membran destilasyon, ozmotik destilasyon ve tümleşik sistem ile konsantrasyonunda akının zamanla değişimi (Ultrafiltrasyon membran por çapı: (a) 10 kDa, (b) 100 kDa)..... 82
- Şekil 4.18. Geleneksel berraklaştırma yardımcı maddeleri ile ön işlem aşamasının ardından uygulanan ultrafiltrasyon yöntemi ile üretilen berrak elma sularının membran destilasyon, ozmotik destilasyon ve tümleşik sistem ile konsantrasyonunda konsantrasyon derecelerinin zamanla değişimi (Ultrafiltrasyon membran por çapı: (a) 10 kDa, (b) 100 kDa)..... 83
- Şekil 4.19. Geleneksel veya yeni nesil berraklaştırma yardımcı maddesi ile ön işlem aşamasının ardından uygulanan ultrafiltrasyon yöntemi ile üretilen berrak elma sularının membran destilasyon ile konsantrasyonunda akının zamanla değişimi (Ultrafiltrasyon membran por çapı: (a) 10 kDa, (b) 100 kDa)..... 86
- Şekil 4.20. Geleneksel veya yeni nesil berraklaştırma yardımcı maddesi ile ön işlem aşamasının ardından uygulanan ultrafiltrasyon yöntemi ile üretilen berrak elma sularının ozmotik destilasyon ile konsantrasyonunda akının zamanla değişimi (Ultrafiltrasyon membran por çapı: (a) 10 kDa, (b) 100 kDa)..... 87
- Şekil 4.21. Geleneksel veya yeni nesil berraklaştırma yardımcı maddesi ile ön işlem aşamasının ardından uygulanan ultrafiltrasyon yöntemi ile üretilen berrak elma sularının tümleşik membran sistemi ile konsantrasyonunda akının zamanla değişimi (Ultrafiltrasyon membran por çapı: (a) 10 kDa, (b) 100 kDa)..... 88
- Şekil 4.22. Geleneksel berraklaştırma yardımcı maddeleri ile ön işlem aşamasının ardından 10 kDa ultrafiltrasyon membranından geçirilerek berraklaştırılan elma sularının membran destilasyon [1], ozmotik destilasyon [2], tümleşik membran prosesleri [3] ve geleneksel evaporasyon [4] yöntemleri ile üretilen konsantrelerinden hazırlanan elma suları..... 98

## ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

### sayfa

Şekil 4.23.	Yeni nesil berraklaştırma yardımcı maddesiile ön işlem aşamasının ardından 10 kDa ultrafiltrasyon membranından geçirilerek berraklaştırılan elma sularının membran destilasyon [1], ozmotik destilasyon [2], tümleşik membran prosesleri [3] ve geleneksel evaporasyon [4] yöntemleri ile üretilen konsantrelerinden hazırlanan elma suları.....	98
Şekil 4.24.	Fenolik madde standartlarına ait HPLC kromatogramı. [(a) 280 nm, (b) 320 nm; 1. gallik asit, 2. protokateşuik asit, 3. kateşin, 4. klorojenik asit, 5. epikateşin, 6. p-kumarik asit, 7. ferulik asit, 8. floridzin, 9. o-kumarik asit].....	106
Şekil 4.25.	Elma suyunda fenolik bileşiklere ait HPLC kromatogramı. [(a) 280 nm, (b) 320 nm; 4. klorojenik asit, 5. epikateşin, 8. Floridzin].....	107
Şekil 4.26.	Organik asit standartlarına ait HPLC kromatogramı [1. sitrik asit, 2. galakturonik asit, 3.malik asit, 4. kuinik asit, 5. metilmalonik asit, 6. süksinik asit, 7. fumarik asit].....	109
Şekil 4.27.	Elma suyunda organik asitlere ait HPLC kromatogramı [1. sitrik asit, 2. galakturonik asit, 3.malik asit, 4. kuinik asit, 6. süksinik asit, 7. fumarik asit].....	109
Şekil 4.28.	Şeker standartlarına ait HPLC kromatogramı [1.sakkaroz, 2. glukoz, 3. fruktoz].....	114
Şekil 4.29.	Elma suyunda saptanan şekerlere ait HPLC kromatogramı [1.sakkaroz, 2. glukoz, 3. fruktoz].....	114
Şekil 4.30.	HMF standardına ait HPLC kromatogramı.....	117
Şekil 4.31.	Geleneksel evaporasyonla konsantre edilen elma suyunda HMF'ye ait HPLC kromatogramı.....	117
Şekil 4.32.	İşlem görmemiş elma suyuna ait GC kromatogramı [1.Hekzanal, 2. Trans-2-hekzenal, 3. 1-Hekzen, 4. Trans-2-Hekzene-1-ol, 5. Hekzanoik asit].....	121
Şekil 4.33.	Trans-2-hekzenal'a ait kütle spektrumu.....	122

## ÇİZELGELER DİZİNİ

	<b><u>sayfa</u></b>
Çizelge 3.1. Membran modülünün özellikleri.....	31
Çizelge 3.2. 2 <sup>3</sup> Faktöriyel tasarım için değişkenler ve seviyeleri.....	34
Çizelge 3.3. 2 <sup>3</sup> Faktöriyel tasarım için deneme planı .....	34
Çizelge 3.4. HPLC ile fenolik madde analizinde kullanılan elusyon programı.....	42
Çizelge 3.5. HPLC ile şeker analizi için kullanılan sabit ve hareketli faza ait özellikler.....	43
Çizelge 4.1. Ters akışlı sistemde 2 <sup>3</sup> Faktöriyel tasarımda kullanılan deneme planı ve yanıtlar.....	49
Çizelge 4.2. Ters akışlı sistemde regresyon katsayıları için istatistiksel önem testi (yanıt: J).....	51
Çizelge 4.3. Ters akışlı sistemde regresyon katsayıları için istatistiksel önem testi (yanıt: Bx).....	51
Çizelge 4.4. Ters akışlı sistemde model uygunluğu için kullanılan test istatistikleri.....	52
Çizelge 4.5. Paralel akışlı sistemde 2 <sup>3</sup> faktöriyel tasarımda kullanılan deneme planı ve yanıtlar.....	57
Çizelge 4.6. Paralel akışlı sistemde regresyon katsayıları için istatistiksel önem testi (yanıt: J).....	58
Çizelge 4.7. Paralel akışlı sistemde regresyon katsayıları için istatistiksel önem testi (yanıt: °Bx).....	58
Çizelge 4.8. Paralel akışlı sistemde model uygunluğu için kullanılan test istatistikleri.....	60
Çizelge 4.9. Farklı işleme yöntemleri ile üretilen elma sularının pH ve toplam asitlik değerleri.....	93
Çizelge 4.10. Farklı işleme yöntemleri ile üretilen elma sularının renk değerleri.....	97
Çizelge 4.11. Farklı işleme yöntemleri ile üretilen elma sularının toplam fenolik madde içerikleri.....	101

## ÇİZELGELER DİZİNİ (devam)

		<u>sayfa</u>
Çizelge 4.12.	Farklı işleme yöntemleri ile üretilen elma sularının fenolik madde içerikleri.....	105
Çizelge 4.13.	Farklı işleme yöntemleri ile üretilen elma sularının organik asit içerikleri.....	110
Çizelge 4.14.	Farklı işleme yöntemleri ile üretilen elma sularının şeker içerikleri.....	115
Çizelge 4.15.	Farklı işleme yöntemleri ile üretilen elma sularının HMF içerikleri .....	119
Çizelge 4.16.	Farklı işleme yöntemleri ile üretilen elma sularının trans-2-hekzenal içerikleri.....	124

## SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

CV	Varyans katsayısı (coefficient of variance)
GC-MS	Gaz Kromatografi-Kütle Spektrometre (Gas Chromatography-Mass Spectrometry)
HPLC	Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi (High Performance Liquid Chromatography)
PRESS	Kareler toplamına ait öngörülen hata (prediction error of sum of squares)
R <sup>2</sup>	Belirleme katsayısı (coefficient of determination)
rpm	Dakikada devir (revolutions per minute)
AIJN	Association of the Industry of Juices and Nectars from Fruits and Vegetables of the European Union
$\alpha$	Konsantrasyon derecesi
HMF	Hidroksimetil furfural
UF	Ultrafiltrasyon
G.B.	Geleneksel yardımcı maddesi ile ön işlem
Y.N	Yeni nesil berraklaştırma yardımcı maddesi ile ön işlem
M.D	Membran destilasyon
O.D.:	Ozmotik destilasyon
M.D.+O.D.:	Tümleşik membran sistemi
G.E.	Geleneksel evaporasyon



Bu alışma TÜBİTAK tarafından  
**TOVAG 1070096** no'lu proje ile desteklenmiştir

## 1. GİRİŞ

Meyve suları yüksek besin içeriği nedeniyle insan sağlığı açısından büyük önem taşımaktadırlar. Ülkemiz meyve suyu ve özellikle de elma suyu (ve elma suyu konsantresi) retimi ve ihracatı bakımından oldukça büyük bir potansiyele sahiptir. Yılda yıla farklılık grlmekle birlikte, Türkiye meyve suyu endüstrisinde meyve suyuna işlenen meyveler içerisinde elma, yaklaşık %50'lik bir oranla ilk sırayı almaktadır. 2007 yılında meyve suyuna işlenen 737 000 ton meyvenin 357 000 tonunu elmanın oluşturduğu bilinmektedir. Ülkemizde yaş meyve tüketiminin fazla olması meyve suyu tüketimini olumsuz yönde etkilemekle birlikte, meyve suyu tüketimi son yıllarda hızlı bir artış göstererek 2007 yılında ilk kez kişi başına 10 litre düzeyine ulaşmıştır. Buna rağmen bu rakam dünya ortalamasının oldukça altında kalmaktadır. Elma suyu ise kişi başına tüketimin ancak %0.5'ini oluşturmaktadır. Grldğu gibi ülkemizde üretilen elma suyu konsantresinin büyük bir kısmı ihraç edilmektedir.

Meyve suyu konsantresi üretiminde günümüzde geleneksel olarak çok aşamalı evaporasyon düzeneklerinden yararlanılmaktadır. Bu işlem ise sıcaklığın etkisine bağlı olarak taze meyve sularına kıyasla flavor kaybına yol açarken, aynı zamanda renk bozulmalarına ve pişmiş tat oluşumuna neden olmaktadır. Bu ürünlerde özellikle aroma bileşenlerindeki kayıpların azaltılabilmesi için konsantrasyondan önce aroma maddeleri meyve suyundan ayrılmakta, konsantre edildikten sonra bu şekilde depolanmakta ve rekonstitüsyon işlemi sırasında tekrar meyve suyuna ilave edilmektedir. Ancak aroma maddelerindeki kayıpların azaltılabilmesi için uygulanan tüm bu işlemler maliyet artışını da beraberinde getirmektedir.

Tüketiciler duysal ve besinsel özelliklerinden dolayı taze sıkılmış meyve sularını tercih ettiklerinden, meyve sularının konsantrasyonunda da ürün özelliklerinin en yüksek düzeyde korunduğu, işlem sıcaklığının yüksek değerlerde olmadığı alternatif sistemlere yönelik araştırmalar yoğun bir şekilde devam etmektedir.

Son yıllarda, meyve sularının atmosferik basınç altında ve oda sıcaklığına yakın sıcaklıklarda amaca uygun çözünür kuru madde düzeyine kadar konsantrasyonuna olanak sağlayan “membran destilasyon” ve “ozmotik destilasyon” prosesleri yeni alternatif membran uygulamaları olarak dikkat çekmektedir.

Her iki uygulamada da meyve suyu ve permeat mikroporöz hidrofobik bir membran ile birbirinden ayrılmaktadır. Membranın iki tarafındaki çözeltiler arasında su buharı basıncı farkı yaratılarak, meyve suyundan permeat kısmına doğru su aktarımı gerçekleştirilmektedir. Membranın hidrofobik karakteri sayesinde sıvı fazda kütle transferinin önüne geçilmekte ve meyve suyunun yapısındaki su, membran porları boyunca buhar fazında taşınmaktadır.

Membran destilasyon ve ozmotik destilasyon sistemleri ile meyve sularının konsantrasyonu konusunda çeşitli araştırmalar yapılmaya başlanmış olmakla birlikte, Türkiye’de bu konu üzerine herhangi bir çalışma yoktur. Ülkemizde, meyve sularının berraklaştırılması amacıyla geleneksel berraklaştırma yöntemlerinin bir alternatifi olarak hızla yaygınlaşan ultrafiltrasyon uygulamalarının, membran sistemleri ile konsantrasyon performansına ve ürün kalitesine etkilerinin belirlenmesi, bu sistemlerin endüstriye adaptasyonu açısından özellikle önem taşımaktadır.

Bu çalışma kapsamında, ülkemizde yetiştirilen ve elma suyuna fazla miktarda işlenen Golden Delicious çeşidi elma hammadde olarak kullanılarak, membran destilasyon, ozmotik destilasyon ve bu iki membran sisteminin bir arada kullanıldığı tümleşik membran prosesleri ile elma suyu konsantresi üretimi üzerine araştırmalar gerçekleştirilmiştir. Üretim prosesi sırasında uygulanan ultrafiltrasyon işlemlerinin membran konsantrasyon üzerine etkileri değerlendirilmiştir.

Çalışmanın ilk aşamasında, membran destilasyon ve ozmotik destilasyonda kullanılan membranın performansı ve denemelerde kullanılacak olan konfigürasyonun belirlenmesi için araştırmalar yapılmıştır. Membran destilasyon ve ozmotik destilasyon sistemleri ile elma sularının konsantrasyonunda sistem performansı üzerine sıcaklık farkı, tuz konsantrasyonu ve akış hızının etkileri, ticari elma suyu konsantreleri kullanılarak 2<sup>3</sup> faktöriyel tasarıma göre belirlenmiştir.

Yatay membran konfigurasyonunda ters akışlı ve paralel akışlı sistemlerde gerçekleştirilen denemelerde, akı ve belirli bir süre sonunda erişilen çözünür kuru madde miktarları değerlendirilerek ters akışlı sistemde çalışılması uygun görülmüş ve optimum çalışma koşulları belirlenmiştir.

İkinci aşamada, elma sularının membran destilasyon, ozmotik destilasyon ve tümlüşik sistem ile konsantrasyonunda akı ve konsantrasyon derecelerinin zamanla değişimi karşılaştırmalı olarak incelenmiştir.

Ayrıca elma sularının berraklaştırılmasında ultrafiltrasyon işleminin etkinliğini yükseltmek için yaygın olarak kullanılan farklı berraklaştırma yardımcı maddelerinin membran teknikleri ile konsantrasyon performansına etkileri de araştırılmıştır. Bu bağlamda, geleneksel jelatin-bentonit kombinasyonu ile bentonitin ultrafiltrasyon sistemine verdiği zararı minimuma indirdiği belirtilen yeni nesil berraklaştırma yardımcı madde kombinasyonunun, membran konsantrasyon üzerine ne şekilde katkı sağladığı belirlenmeye çalışılmıştır.

Çalışmanın son bölümünde, berrak elma suyu üretimi sırasında uygulanan farklı üretim teknolojilerinin ürün kalitesine etkilerinin incelenmesi amaçlanmıştır. Farklı berraklaştırma yardımcı maddeleri kullanılarak ön işlem aşamasından geçirilen elma suları, ultrafiltrasyon membranlarından (10kDa ve 100 kDa) geçirilerek berraklaştırılmış ve farklı tekniklerle konsantre edilmiştir. Berrak elma suyu konsantresi üretiminde tüm proses hattı boyunca alınan örneklerde pH, toplam asitlik, renk, fenolik madde, organik asit, şeker, hidrokümetil furfural (HMF) ve aroma analizleri gerçekleştirilmiştir. Berrak elma suyu üretim prosesi sırasında uygulanan farklı berraklaştırma ve konsantrasyon işlemlerinin ürün kalitesine etkileri geleneksel yöntemlerle karşılaştırmalı olarak incelenmiştir.

## 2. LİTERATÜR ÖZETİ

Ülkemiz sahip olduğu coğrafi konum ve iklim koşulları itibarıyla elma üretiminde dünyanın önde gelen ülkelerinden biri konumundadır [1]. Dünyada elma üreten ülkeler arasında Türkiye, yıllık ortalama 2.5 milyon ton ile dördüncü sırada yer almaktadır. Üretilen meyvelerin bir kısmı taze olarak tüketilmekte, önemli bir kısmı da elma suyu ve konsantresine işlenmektedir.

Türkiye meyve suyu endüstrisinde meyve suyuna işlenen meyveler içerisinde elma, yaklaşık %50'lik bir oranla ilk sırayı almaktadır. 2007 yılında meyve suyuna işlenen 737 000 ton meyvenin 357 000 tonunu elmanın oluşturduğu bilinmektedir. Aynı yıl, Türkiye'de üretilen meyve suyu konsantreleri içerisinde, elma suyu konsantresi yaklaşık % 60'lık bir oranla ilk sırayı almaktadır. Ülkemizde yaş meyve tüketiminin fazla olması meyve suyu tüketimini olumsuz yönde etkilemekte ve üretilen meyve suyu konsantrelerinin büyük bir kısmı ihraç edilmektedir. 2007 yılında, Türkiye'nin meyve suyu ihracatı 81 bin ton olup, bunun içerisinde en önemli payı %53'lük bir oranla elma suyu ve konsantresi oluşturmaktadır [2, 3].

Beslenme fiziolojisi ve duyuşal açıdan taze ürünün özelliklerinin mümkün olan en düşük düzeyde değiştirilerek, stabil ve berrak meyve suyu üretimi amacıyla durultma ve berraklaştırma işlemleri uygulanmaktadır. Meyve suyu üretiminde, mayşenin preslenmesinde meyvenin yapısında bulunan bir kısım bileşikler posada kalırken, bir kısmı da pres suyuna geçmektedir. Bu bileşiklerden bazıları meyve ham suyunda çözünmüş halde, daha büyük molekülü olan bileşikler ise kolloidal veya dispers halde dağılmış olarak bulunurlar. Meyve ham suyunda bulanıklığa neden olan bu bileşiklerin başlıcaları pektik maddeler, selüloz, nişasta, fenolik bileşikler, protein ve arabandır [4-6].

Presten alınan bulanık meyve suyunda bulunan pektinin parçalanması, meyve suyuna pektolitik enzim ilavesi ve bir süre beklenmesiyle sağlanır. Bu sırada mevcut pektinin tümü, onun yapı taşı olan galakturonik asitlere kadar parçalanır [7]. Durultmanın bu aşamasına "depektinizasyon" denir. Diğer taraftan, enzimatik degradasyon ile sağlanan durultma, berrak meyve suyu üretimi için yeterli değildir. Bu nedenle daha sonra değişik yardımcı maddelerden yararlanılarak meyve

suyunda berraklık sağlanır [8-11]. Bu konuda birçok yöntem ve yardımcı madde olmakla birlikte, bugün en yaygın kullanılan yardımcı maddeler jelatin ve bentonittir [12].

Jelatin, kollagenin bir hidroliz ürünüdür. Meyve suyu pH değerinde (+) yüklü olan jelatin, meyve suyundaki bulanıklık nedeni (-) yüklü polifenollerle suda çözünmeyen yumakçıklar oluşturarak çökerler [5, 6]. Bentonit ise büyük bir kısmı montmorillonit ve bir alüminyumhidroksisilikattan oluşan, şişme özelliğinde bir kildir. Bentonitin durultma rolü esas olarak adsorpsiyon etkisinden kaynaklanmaktadır. Bu etki daha çok proteinlerin adsorpsiyonuna yöneliktir. Bentonitin yapısındaki montmorillonit kristal tabakası üst yüzeyinde negatif, yan yüzeyinde ise pozitif yük taşımaktadır ve toplam olarak negatif yük daha ağır basmaktadır. Bentonitin durultma etkisine montmorillonit tabakasının taşıdığı negatif yükün de katkısı bulunmaktadır [10, 13]. Bu uygulama ile enzim-jelatin durultması sonunda, meyve suyunda kalan ve sonradan bulanmaya neden olan proteinler tümüyle uzaklaştırılabildiği halde, aminoasit dağılımında önemli değişim olmamaktadır. Bentonitin durultmada ikinci etkisi ise, meyve suyunda yine adsorpsiyon yolu ile polifenol miktarını azaltmasıdır. Bentonit uygulaması ile üçüncü etki olarak meyve suyunda metal iyonu, pestisit kalıntısı, biyojenik amin ve hatta elma suyunda büyük sorun olan patulin gibi mikotoksinlerin de miktarı azalmaktadır. Ayrıca meyve suyunda yabancı tat ve koku azalmakta, renk açılmaktadır [14-17].

Meyve sularının berraklaştırılması, yani durultma uygulanmış meyve suyunda süspansiyon halinde bulunan katı parçacıkların meyve suyundan mekanik olarak ayrılması, belli bir ölçüde durultma sırasında yardımcı maddeler ile sağlanırsa da, tam berraklık için bu uygulamada sağlanan sedimentasyon yetersizdir. Bu nedenle meyve sularında stabil berraklık için durultulmuş meyve sularına daha sonra filtrasyon uygulanır. Meyve suyunun filtrasyonu için çoğunlukla kaplamalı filtrasyon sistemlerinden yararlanılmaktadır [6].

Meyve suyu endüstrisinde, teğet akış membran sistemlerinin geliştirilmesiyle, meyve sularının berraklaştırılması amacıyla ultrafiltrasyon uygulamaları da geleneksel berraklaştırma yöntemlerinin bir alternatifi olarak hızla yaygınlaşmıştır [18-21].

Ultrafiltrasyon ile berraklaştırmanın en büyük avantajının, geleneksel yöntemle berraklaştırmada kullanılan yardımcı maddelere duyulan gereksinimi ortadan kaldırması ve bu şekilde işletme maliyetini düşürmesi olduğu belirtilmekle birlikte, meyve suyu işletmelerinin günlük üretim kapasiteleri dikkate alındığında, ultrafiltrasyon ile sağlanan permeat debisi yetersiz kalmaktadır [6, 22]. Pektin, protein, nişasta ve selüloz gibi yüksek molekül ağırlıklı veya kolloidal partiküllerin membran yüzeyinde birikimi filtrasyon performansını olumsuz yönde etkilemektedir [10, 11, 23]. Bazı araştırmalar, geleneksel yöntemle göre yaklaşık 1/5 oranında durultma yardımcı maddeleri kullanımı ile ultrafiltrasyon kapasitesinin önemli ölçüde yükseldiğini göstermektedir [16, 21, 24]. Son yıllarda farklı özelliklere sahip bentonit ve/veya aktif kömür gibi yeni nesil berraklaştırma yardımcı maddeleri geliştirilmiştir. Bu katkıların teğet akışta ultrafiltrasyon işleminin etkinliğini önemli ölçüde arttırdığı belirtilmektedir [25-27].

Enzimatik durultmadan sonra ultrafiltre edilen meyve suyundaki bulanıklık unsurları tamamen tutulurken, oksidasyon sonucu polimerize olmamış fenolik bileşiklerin hemen tamamı meyve suyunda kalırlar. Ultrafiltrasyon ile berraklaştırılmış meyve sularında protein-fenolik kompleksi oluşumuna dayalı bir bulanıklık görülmemektedir [6].

Meyve suları genel olarak %80-95 düzeyinde su içerirler. Bu nedenle mikrobiyolojik ve kimyasal stabiliteleri çok düşüktür. Bu ürünleri dayanıklı hale getirmek ve daha sonra depolamak ise üretim maliyetini çok arttırmaktadır. Bu nedenle meyve suları konsantre edilerek muhafaza edilir. Konsantrasyon prosesi ile meyve suyunun kuru madde miktarı %5-20'den %60-75'e çıkarılır. Böylece elde olunan meyve suyu konsantresi mikrobiyolojik ve kimyasal açıdan stabil hal alır. Aynı zamanda ürünün depolama ve taşıma hacmi 6-7 defa daha azaldığından depolama ve taşıma giderleri de düşmektedir. Depolanan meyve suyu konsantresi

yıl boyunca pazar ihtiyaçlarına göre uygun koşullarda işlenerek tüketime hazır hale getirilir [6].

Konsantrasyon işlemi genellikle çok aşamalı vakum evaporasyon düzenekleri kullanılarak gerçekleştirilmektedir. Bu işlem, sıcaklığın etkisine bağlı olarak taze meyve sularına kıyasla flavor kaybına yol açarken, aynı zamanda renk bozulmalarına ve “pişmiş” tat oluşumuna neden olmaktadır. Bu ürünlerde aroma bileşenlerindeki kayıpların azaltılabilmesi için konsantrasyondan önce aroma maddeleri meyve suyundan ayrılmakta, konsantre edildikten sonra bu Şekilde depolanmakta ve rekonstitüsyon işlemi sırasında tekrar meyve suyuna ilave edilmektedir. Ancak aroma maddelerindeki kayıpların azaltılabilmesi için uygulanan tüm bu işlemler maliyet artışını da beraberinde getirmektedir [6, 28].

Gıdaların işlenmeleri sırasında duyuasal ve besinsel özelliklerin en yüksek düzeyde korunduğu ürünlere olan talebin her geçen gün artması, geleneksel yöntemlerle konsantre edilen meyve sularının tüketiciler tarafından daha az tercih edilmesine yol açmaktadır [29].

Meyve sularının konsantrasyonunda taze sıkılmış meyve sularının karakteristiklerinin en yüksek düzeyde korunduğu alternatif sistemlere yönelik araştırmalar yoğun bir Şekilde devam etmektedir. Bu alışmalar içerisinde ise dondurarak konsantrasyon ve membran sistemlerinin kullanıldığı konsantrasyon prosesleri ön plana çıkmaktadır [30, 31]

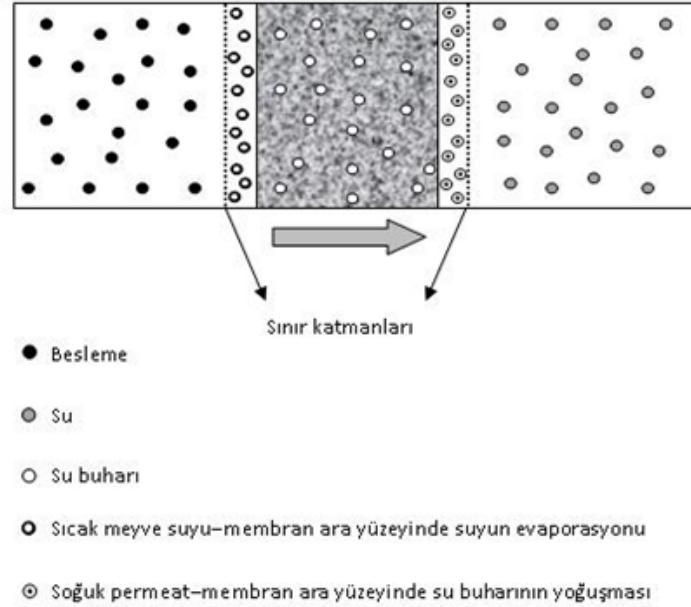
Meyve ve sebze sularının dondurarak konsantrasyonunda sulu zeltileler ötektik noktanın altına kadar soğutulmakta ve bu arada saf su, buz kristallerine dönüşmektedir. Böylece oluşan buz kristalleri ayrılınca geride konsantre meyve suyu kalmaktadır. Dondurarak konsantrasyon ile ürün özellikleri önemli lde korunabilmesine rağmen, ulaşılabilecek en yüksek konsantrasyon düzeyi ötektik noktadaki konsantrasyon ile sınırlı olduğundan, bu yöntemde 40  Briks zerine ulaşılamamaktadır. Diğer taraftan, dondurarak konsantrasyon, geleneksel evaporasyona nazaran yüksek maliyeti ve düşük kapasite gibi bazı dezavantajlara da sahiptir [6, 30, 32].



Membran proseslerinin gıda endüstrisindeki uygulamaları, özellikle 1960'ların başlarında asimetrik membranların ortaya çıkmasıyla hızlı bir artış göstermeye başlamıştır. Bunlar içerisinde ters ozmoz uygulaması ise meyve sularının konsantrasyonunda kullanılabilmesi açısından son 30 yıldır üzerinde önemle durulan bir konu haline gelmiştir [29, 33, 34]. Ters ozmoz prosesinde farklı konsantrasyonlara sahip iki çözelti, örneğin su ve meyve suyu yarı geçirgen bir membran ile birbirinden ayrılmaktadır. Ozmotik basıncın daha yüksek olduğu meyve suyu tarafına, iki çözelti arasındaki ozmotik basınç farkından daha büyük bir basınç uygulanmakta ve bu şekilde meyve suyu tarafından su tarafına doğru su aktarımı gerçekleştirilmektedir [29, 33]. Ters ozmoz işlemi boyunca, meyve suyunun yapısındaki şekerler, organik asitler ve tuzlar besleme tarafında konsantre olduğundan, ozmotik basınç sürekli olarak yükselir. Bu nedenle de sistemdeki ozmotik basınç farkı sürekli artış gösterir. Sistemde yaratılan transmembran basınç gradyeninin işlem boyunca sabit kaldığı düşünülürken, ozmotik basınç farkının giderek yükselmesi, sürücü gücün, dolayısı ile permeat debisinin sürekli azalmasına neden olmaktadır. Bu durum ters ozmoz ile meyve sularının konsantrasyonunda en önemli kısıtlamadır [6, 31]. Bu nedenle ters ozmoz ile yüksek kalitede ürün elde edilebilmekle birlikte, yüksek ozmotik basınç sınırlaması dolayısıyla 25-30°Briks seviyelerine ancak ulaşılabilir. Bu değer ise geleneksel evaporasyon yöntemi ile elde edilen ve gerçek anlamda kimyasal ve mikrobiyolojik stabilitenin sağlandığı 65-70°Briks seviyesinin oldukça altında kalmaktadır [35, 36].

Son yıllarda teknolojiye bağlı olarak, meyve sularının atmosferik basınç altında ve düşük sıcaklıklarda uygun °Briks değerlerine konsantrasyonuna olanak sağlayan “membran destilasyon” ve “ozmotik destilasyon” prosesleri üzerinde önemle durulan yeni alternatif membran uygulamaları olarak ortaya çıkmıştır [37, 38].

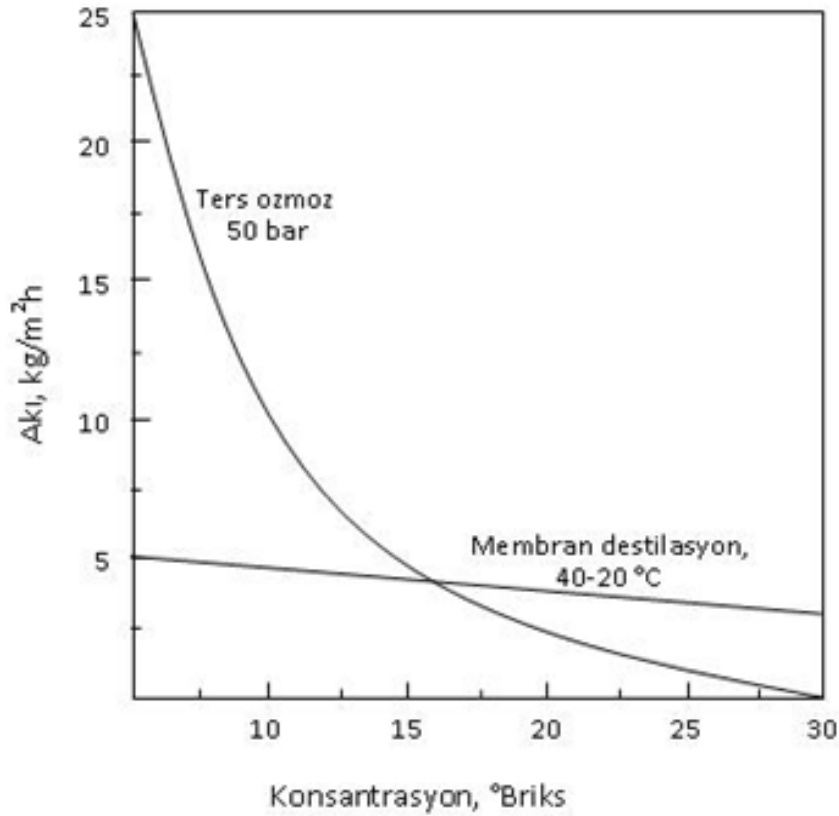
Membran destilasyon uygulaması ile konsantrasyon, atmosferik basınç altında ve oda sıcaklığına yakın sıcaklıklarda gerçekleştirilmektedir. Farklı sıcaklıklara sahip meyve suyu ile permeat (destile su) mikroporöz hidrofobik bir membran tarafından birbirinden ayrılmaktadır. Membranın hidrofobik karakteri sayesinde sıvı fazda kütle transferinin önüne geçilmekte ve membran porlarının girişinde bir buhar-sıvı faz oluşmaktadır. Bu koşullar altında sıcak taraftan soğuk tarafa doğru su buharı transferi gerçekleşmektedir. Üç aşamalı bir kütle aktarım mekanizması söz konusudur: sıcak meyve suyu–membran ara yüzeyinde suyun evaporasyonu; su buharının mikroporöz sistem boyunca taşınımı; soğuk permeat–membran ara yüzeyinde su buharının yoğuşması (Şekil 2.1) [29, 39].



**Şekil 2.1.** Membran destilasyon prosesinin şematik gösterimi

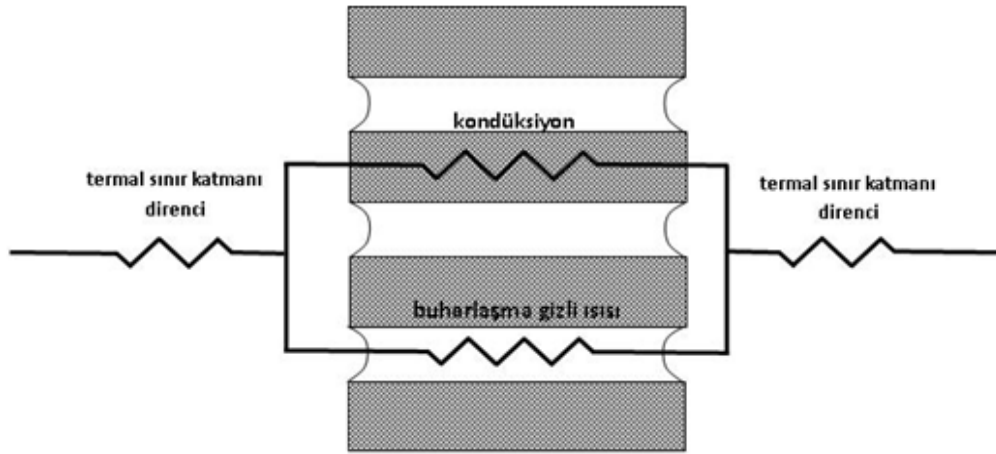
Membran destilasyon uygulamasında sürücü güç, mevcut sıcaklık gradyeni dolayısıyla iki çözelti arasında oluşan buhar basıncı farkıdır [29]. Membran destilasyon uygulaması ile meyve sularının konsantrasyonunda meyve sularının sıcaklığı, kullanılan membranın özelliklerine (membran kalınlığı, por çapı, membranın ısı direnci vs.) bağlı olarak genellikle 30-60°C arasında tutulmaktadır.

Membran destilasyon prosesi ile ters ozmoz sisteminde sistem performansını olumsuz yönde etkileyen konsantrasyon polarizasyonu sorununun önüne geçilmekte ve meyve suları düşük oranda bir akı azalması ile yüksek konsantrasyonlara (50-60 °Briks) kadar konsantre edilebilmektedir. Şekil 2.2'de portakal suyunun ters ozmoz ve membran destilasyon prosesleri ile konsantrasyonunda akıdaki değişim karşılaştırmalı olarak verilmektedir. Ters ozmoz prosesinde su akısında ozmotik basınçtaki artışa bağlı olarak hızlı bir düşüş gözlenirken, membran destilasyonda viskozitedeki artışa bağlı olarak hafif bir düşüş gözlenmektedir [39]. Diğer taraftan, 10 °Briks civarında 20-40°C'de erişilen membran destilasyon akısı 4-5 kg/m<sup>2</sup>h dolaylarında iken, aynı koşullarda ters ozmoz prosesi ile 13-14 kg/m<sup>2</sup>h değerinde akıya ulaşılabilmektedir.



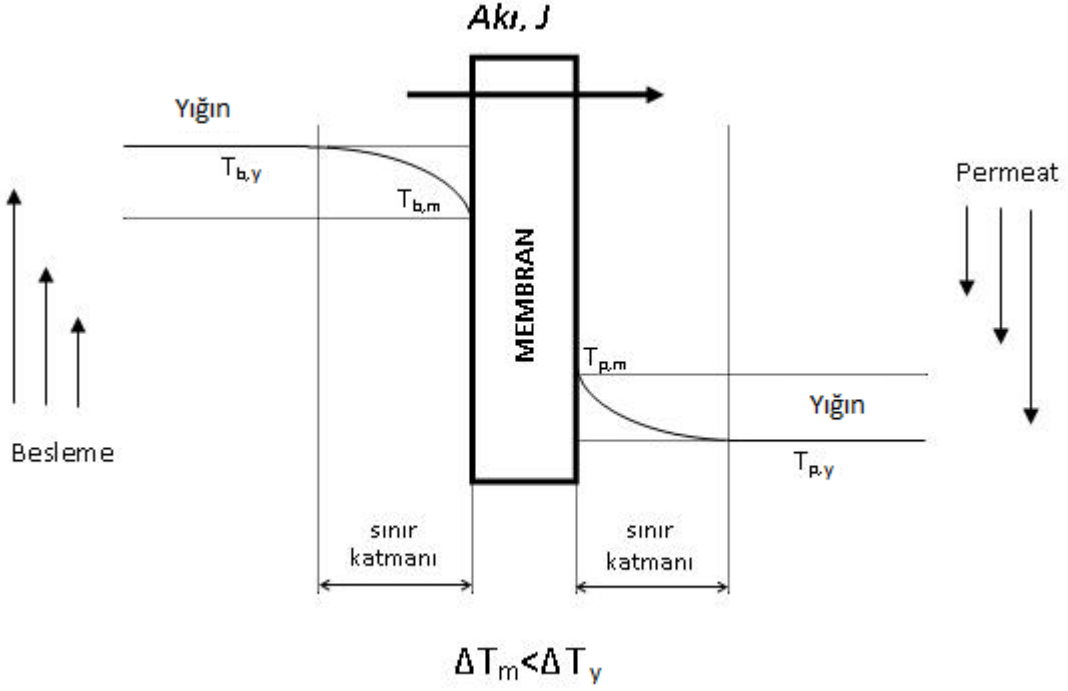
**Şekil 2.2.** Ters ozmoz ve membran destilasyon uygulamaları ile portakal suyu konsantresi üretimi sırasında akıda değişimin karşılaştırılması [39]

Membran destilasyon prosesinde kullanılan hidrofobik karakterdeki membranın mikroporöz polimerik yapısı iki faz arasında fiziksel bir bariyer gibi davranmakta ve kütle ile ısı aktarımının gerçekleştiği ara yüzeyleri veya sınır katmanlarını oluşturmaktadır [40]. Membran destilasyonda sınır katmanları içerisinde kütle aktarımı, Dusty Gas Modeli'ne göre çözücü difüzyonu ile açıklanmaktadır. Bu modele göre membran kütle transfer katsayısı membran por çapı ve porozitesi ile doğru orantılı olarak, membran kalınlığı ile ters orantılı olarak değişmektedir [39]. Membran boyunca ısı aktarımı ise temel olarak iki farklı mekanizmaya göre gerçekleşmektedir: polimerik membran materyali boyunca kondüksiyon ve uçucu bileşenlerin buharlaşması sırasında kullanılan gizli ısıları [39, 41]. Membran destilasyon prosesinde oluşan ısı aktarım dirençleri Şekil 2.3'te şematik olarak gösterilmektedir.



**Şekil 2.3.** Membran destilasyon prosesinde ısı aktarım dirençleri [39]

Membran destilasyon prosesi ile meyve sularının konsantrasyonunda sistem performansını etkileyen faktörlerin başında sıcaklık polarizasyonu gelmektedir. Termal sınır katmanı dirençleri nedeniyle, buhar-sıvı geçişinin gerçekleştiği membran-çözelti ara yüzeyindeki çözeltinin sıcaklığı, besleme yığın sıcaklığından daha düşük düzeydedir [42]. Membran destilasyon prosesinde ortaya çıkan sıcaklık polarizasyonu nedeniyle membran yüzeyinde oluşan sıcaklık profilleri Şekil 2.4'de şematik olarak gösterilmektedir.



**Şekil 2.4.** Membran destilasyon prosesinde ortaya çıkan sıcaklık profilleri:  $T_{b,y}$ : besleme yığın sıcaklığı;  $T_{b,m}$ : besleme membran yüzeyindeki sıcaklık;  $T_{p,y}$ : permeat yığın sıcaklığı;  $T_{p,m}$ : permeat membran yüzeyindeki sıcaklık;  $\Delta T_m = T_{b,m} - T_{p,m}$ ;  $\Delta T_y = T_{b,y} - T_{p,y}$  [42].

Sıcaklık polarizasyonu katsayısı, membran destilasyon prosesinin etkinliğinin bir ölçüsü olup, aşağıdaki eşitlik ile ifade edilmektedir [39, 43]:

$$\Phi = \frac{T_{b,m} - T_{p,m}}{T_{b,y} - T_{p,y}} \quad (2.1)$$

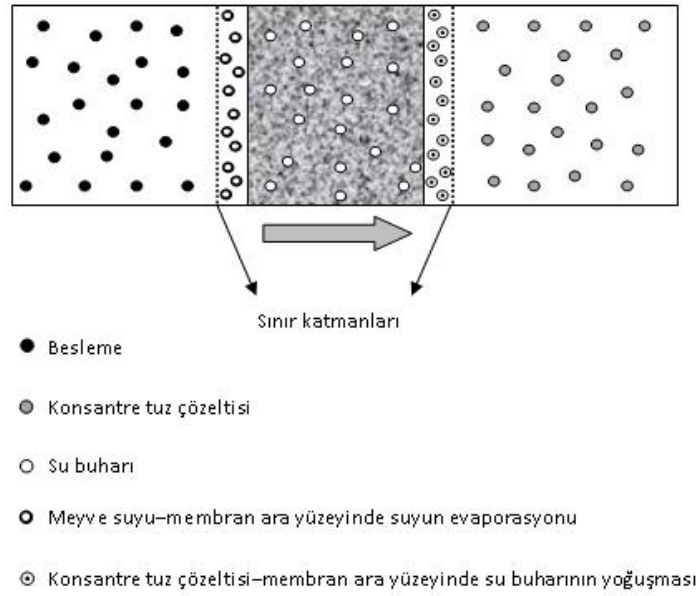
Model ortamda ozmotik destilasyon ve membran destilasyon sistemlerinde erişilen akı düzeylerinin karşılaştırıldığı bir çalışmada,  $4.4 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{m}^2\text{s}$  dolayında bir akıya sahip ozmotik destilasyonla benzer oranda sürücü güç yaratılan membran destilasyon prosesinde erişilen akının, sıcaklık polarizasyonu etkileri nedeniyle,  $2.1 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{m}^2\text{s}$  seviyelerinde kaldığı rapor edilmiştir [44].

Membran destilasyon prosesinde sistem performansını olumsuz yönde etkileyen bir diğer faktör de, konsantrasyon polarizasyonudur. Besleme içerisinde bulunan moleküllerin membran yüzeyinde konsantre olması sonucu ortaya çıkan konsantrasyon polarizasyonu etkisiyle, membran-çözelti ara yüzeyindeki konsantrasyon, çözeltinin yığın konsantrasyonundan farklılık göstermektedir. Ancak, membran destilasyon prosesinde ortaya çıkan konsantrasyon polarizasyonu nedeniyle gerçekleşen akı azalmasının, sıcaklık polarizasyonu nedeniyle gerçekleşen akı azalmasının yanında çok düşük seviyelerde kaldığı belirtilmiştir [31, 41, 43].

Membran destilasyon prosesinde, besleme ve permeat arasındaki sıcaklık farkı ile akı arasında doğrusal bir ilişki bulunmaktadır. Membranın iki ayrı yüzeyine temas eden iki çözelti arasındaki sıcaklık farkı ne kadar büyükse, kütle aktarımı için sürücü güç olan su buharı basıncı farkı da o kadar fazladır [31]. Diğer taraftan, yüksek sıcaklıklar vitamin, renk ve aroma kayıplarını da beraberinde getirmektedir. Membran destilasyon prosesi ile konsantre edilen portakal suyunun şeker ve organik asit bileşiminde bir değişim gözlenmezken, askorbik asit bileşiminde %42 oranında bir azalma saptanmıştır [29].

Membran destilasyon prosesinde, permeat akısı, akış hızı ile de ilişkilidir [29]. Yüksek akış hızında oluşan kayma kuvvetleri pektin ve selüloz gibi yüksek molekül ağırlıklı partiküllerin membran yüzeyinde birikimini engellemekte ve böylece membran yüzeyinde film tabakası (fouling) oluşumu azalmaktadır. Diğer taraftan, düşük akış hızı Reynold sayısını da düşürmekte ve yığın ile membran yüzeyi arasındaki ısı alışverişini minimize ederek, sıcaklık polarizasyonu etkilerini arttırmaktadır [29, 45]. Özellikle meyve suyunun kuru madde miktarının ve dolayısıyla viskozitesinin yükseldiği konsantrasyonun ileri aşamalarında akış hızının etkinliği de daha belirgin şekilde hissedilmektedir. Örneğin, 11 °Briks suda çözünür kuru madde miktarına sahip elma suyunun membran destilasyon ile konsantrasyonunda, akış hızının 0.37 m/s'den 0.58 m/s'e çıkarılmasının permeat akısında %12 artışla sonuçlandığı, buna karşılık, 25 °Brikse kadar konsantre edilen elma suyunun konsantrasyonunda, akış hızının aynı düzeyde yükseltilmesinin permeat akısında %23 artışa neden olduğu belirlenmiştir [31].

Ozmotik evaporasyon, izotermal membran destilasyon veya gaz membran ekstraksiyon olarak da isimlendirilen ozmotik destilasyonda ise konsantrasyon, atmosferik basınç altında ve oda sıcaklığında gerçekleştirilmektedir [29]. Bu uygulamada farklı çözünen konsantrasyonlarına sahip olan besleme (meyve suyu) ve hipertonic tuz çözeltisi mikroporöz hidrofobik bir membran kullanılarak birbirinden ayrılmaktadır. İki çözeltinin çözünen madde konsantrasyonları arasındaki buhar basıncı farkı ve bunun sonucunda oluşan su aktivitesindeki farklılık, seyreltik çözeltiden tuz çözeltisine doğru su buharı transferine yol açmaktadır. Membran destilasyonda olduğu gibi burada da üç aşamalı bir kütle aktarım mekanizması söz konusudur: seyreltik çözeltide buhar- sıvı ara yüzeyinde suyun buharlaşması; su buharın membran boyunca taşınımı; tuz çözeltisi-membran ara yüzeyinde su buharının yoğuşması (Şekil 2.5) [46, 47].



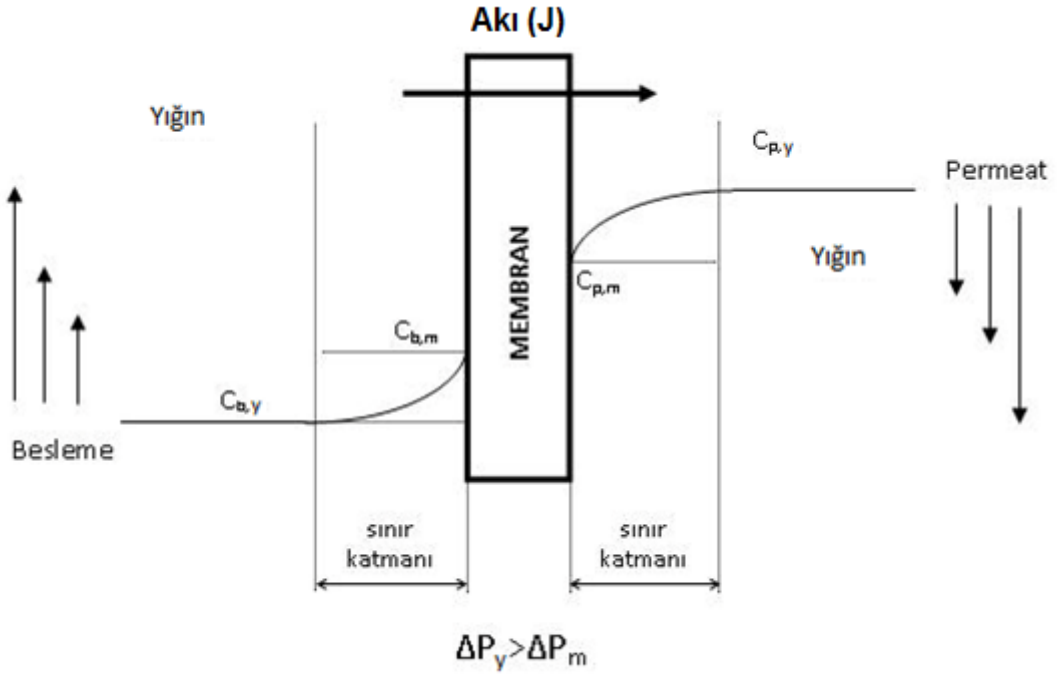
**Şekil 2.5.** Ozmotik destilasyon prosesinin şematik gösterimi

Oda sıcaklığında meyve sularının yüksek °Briks değerlerine konsantrasyonuna olanak sağlayan ozmotik destilasyon prosesi ile, ters ozmozda karşılaşılan yüksek ozmotik basınç sınırlaması ve membran destilasyonda ise uygulama sıcaklığına bağlı olarak ortaya çıkan uçucu bileşen kaybı, ısıl degradasyon gibi dezavantajların önemli ölçüde önüne geçilebilmektedir [36, 48, 49]. Ozmotik destilasyon prosesi ile meyve suları, bileşiminde önemli bir farklılık olmadan, 60°Briks ve üzerine konsantre edilebilmektedir [36, 50, 51]. Lipofilik karakterdeki aroma bileşenlerinin ozmotik çözeltide çözünürlüğü suda çözünürlüğünden daha düşük olduğundan, aynı konsantrasyonda, ozmotik çözeltideki buhar basıncı, sudaki buhar basıncından çok daha yüksek olmaktadır [52]. Bu nedenle, bu maddelerin meyve suyundan hipertonic tuz çözeltilisine buhar fazında transferi için sürücü güç, suya kıyasla çok daha düşüktür. Tüm bu faktörlerin sonucu olarak ozmotik destilasyon prosesi, özellikle yüksek oranda uçucu aroma maddeleri içeren meyve sularının konsantrasyonunda önem kazanmaktadır. Portakal suyunun karakteristik aromasını oluşturan sitral ve etil bütiratı içeren sakkaroz çözeltileri model ortam olarak kullanılarak, ozmotik destilasyon ve membran destilasyon prosesleri ile portakal sularının konsantrasyonunda uçucu madde kayıpları üzerine araştırmalar gerçekleştirilmiştir. Ozmotik destilasyon prosesinde birim zamanda transfer edilen su miktarı başına aroma kaybının, membran destilasyona kıyasla çok daha düşük seviyelerde kaldığı belirlenmiştir [53]. Diğer taraftan, ozmotik destilasyonda, meyve sularının yapısındaki su oda sıcaklığında uzaklaştırılabildiğinden, meyve sularının duyu özellikleri de önemli ölçüde korunmakta, vitamin kayıpları düşük düzeye indirilebilmektedir.

Ozmotik destilasyon prosesinde, hidrofobik karakterdeki membran sadece su buharı geçişine izin verdiği için, besleme içerisinde bulunan çözünen molekülleri besleme-membran ara yüzeyinde birikerek konsantre olmaktadır. Tuzlu çözelti-membran ara yüzeyinde ise membran boyunca taşınan su buharı yoğunlaşmakta ve ara yüzeydeki konsantrasyonu azaltmaktadır. Sonuç olarak su buharı transferinin gerçekleştiği membran ara yüzeylerindeki çözelti konsantrasyonları, hem retentat hem de permeat tarafındaki yığın konsantrasyondan farklı olmaktadır. Konsantrasyon polarizasyonu olarak isimlendirilen bu olay, ozmotik destilasyonda performansı olumsuz yönde etkileyen en önemli faktördür [46, 54, 55].



Ozmotik destilasyon prosesinde membran yüzeyinde oluşan konsantrasyon profilleri Şekil 2.6'da şematik olarak gösterilmektedir.



**Şekil 2.6.** Ozmotik destilasyon prosesinde ortaya çıkan konsantrasyon profilleri:  $C_{b,y}$ : besleme yığın konsantrasyonu;  $C_{b,m}$ : besleme membran yüzeyindeki konsantrasyon;  $C_{p,y}$ : permeat yığın konsantrasyonu;  $C_{p,m}$ : permeat membran yüzeyindeki konsantrasyon;  $\Delta P_y$ = yığın su buharı basıncı farkı;  $\Delta P_m$ = membran yüzeyindeki su buharı basıncı farkı [42].

Konsantrasyon polarizasyonu aşağıdaki eşitlik ile ifade edilmektedir [43]:

$$\partial = \frac{C_{b,m} - C_{p,m}}{C_{b,b} - C_{p,b}} \quad (2.2)$$

Ozmotik destilasyon prosesinde sınır katmanları içerisinde kütle aktarımı, membran destilasyonda olduğu gibi Dusty Gas Modeli'ne göre çözücü difüzyonu ile açıklanmaktadır. Diğer taraftan, ozmotik destilasyon prosesi yalnızca kütle transferinin gerçekleştiği bir membran prosesi değildir. Ozmotik destilasyonda, başlangıçta membranın iki yüzeyi aynı sıcaklıkta iken, besleme tarafında suyun buharlaşması sırasında kullanılan ve permeat tarafında su buharının yoğuşması esnasında açığa çıkan buharlaşma gizli ısıları, zamanla, iki yüzey arasında bir sıcaklık farkı oluşturmaktadır. Başka bir deyişle, konsantrasyon boyunca, besleme tarafında suyun buharlaşması sırasında verilen buharlaşma gizli ısı nedeniyle membran-çözelti ara yüzeyindeki meyve suyu soğumakta, permeat tarafında ise su buharının yoğuşması sırasında açığa çıkan buharlaşma gizli ısı nedeniyle permeat-membran ara yüzeyindeki konsantre tuz çözeltisi ısınmaktadır. Ozmotik destilasyon prosesinde membran ara yüzeyinde gerçekleşen bu olay nedeniyle, membranın her iki tarafındaki çözeltilerin yığın sıcaklıkları, su buharı transferinin gerçekleştiği membran ara yüzeyi sıcaklığından farklı olmaktadır. Görüldüğü gibi, membran destilasyonda sistem performansını etkileyen en önemli faktörlerden biri olan sıcaklık polarizasyonu, izotermal koşullarda gerçekleşen ozmotik destilasyon prosesinde de ortaya çıkmakta ve sistemde akı azalmasına yol açmaktadır [46]. Ancak, laboratuvar ölçekli membran modüllerinde bu etki genellikle ihmal edilebilir düzeylerde ortaya çıkmaktadır [56, 57].

Ozmotik destilasyonda suyun transfer hızı, ozmotik çözelti tarafındaki su buharı basıncı ile ters orantılı olarak değişmektedir. Bu nedenle suda çözünürlüğü yüksek olan ve düşük eşdeğer ağırlığa sahip NaCl, CaCl<sub>2</sub>, MgCl<sub>2</sub>, MgSO<sub>4</sub>, K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> ve KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> gibi tuz çözeltileri kullanılarak yüksek oranda sürücü güç (su buharı basıncı farkı) sağlanmaktadır. Ozmotik destilasyonda yaygın olarak tercih edilen tuz çözeltilerinin eşdeğer ağırlıkları ve suda çözünürlükleri arasında NaCl > CaCl<sub>2</sub> > K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> şeklinde bir ilişki bulunmaktadır. Çözünürlüğün eşdeğer ağırlığa oranı olarak tanımlanan ozmotik aktivite değerleri göz önüne alındığında, CaCl<sub>2</sub> ve K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> çözeltilerinin NaCl'den daha iyi ozmotik özellik göstereceği de açıkça görülmektedir [58, 59].

Ozmotik destilasyon prosesinde kullanılan ozmotik çözeltinin derişiminin transmembran akısı üzerine etkisi model sistemlerde incelenmiştir [53, 56, 58, 60]. Akının, ozmotik çözeltinin konsantrasyonu ile doğru orantılı olarak artış gösterdiği ve bu artışın buhar basıncı farklılığındaki artış nedeniyle oluştuğu belirlenmiştir [59, 61, 62]. Ananas suyunun ozmotik destilasyonla konsantrasyonunda, 100 mL/dak akış hızında, ozmotik çözelti derişiminin 2 mol/kg'dan 10 mol/kg'a çıkarılmasının, transmembran akısında 6 misli bir artışa neden olduğu belirlenmiştir [55, 62]. Passion suyunun konsantrasyonunda endüstriyel pilot ölçekli ozmotik destilasyon sisteminin kullanım potansiyeli araştırılmıştır. 10.2 m<sup>2</sup> yüzey alanına sahip polipropilen hollow fiber membran modülünün kullanıldığı sistemde, berrak passion suyu 30°C'de 60 °Briksin üzerine konsantre edilmiştir [50]. Ozmotik destilasyon prosesi boyunca akıda gözlenen azalmanın nedeni araştırılmış ve bu farklılığın, 40°Briksin altındaki besleme çözeltisi için ozmotik çözelti konsantrasyonundaki azalmadan kaynaklandığı, 40°Briksin üzerinde ise meyve suyu viskozitesindeki artışın akı azalmasının temel nedeni olduğu ortaya konmuştur. Diğer birçok çalışmada da bu sonucu desteleyen bulgular elde edilmiştir [51, 63].

Beslemenin veya ozmotik çözeltinin akış hızının da transmembran akısını olumlu yönde etkilediği model sistemlerde ve çeşitli meyve sularında yapılan denemelerde ortaya konmuştur. Bu farklılığın, daha önce yapılan çalışmalarda da belirtildiği gibi, akış hızındaki artışla paralel olarak, membranda proses süresince oluşan konsantrasyon polarizasyonu tabakasının azalması ile ilişkili olduğu düşünülmektedir [59-61, 64, 65]. Yüksek akış hızında membran ara yüzeyindeki çözünen konsantrasyonu ile yığın konsantrasyonu arasındaki fark azalmakta ve akı artmaktadır [55]. Thanedgunbaworn et al. [66] tarafından gerçekleştirilen bir çalışmada, besleme akış hızının 0.1 m/s'den 0.2 m/s'ye çıkarılmasının ozmotik destilasyon akısını %8.5 oranında arttırdığı belirtilmektedir.

Diğer taraftan, besleme (meyve suyu) ve ozmotik çözelti arasında bir sıcaklık farkı oluşturulduğunda konsantrasyon farkına ilave bir sürücü güç yaratılmakta ve transmembran akısında gözle görülür bir artış gözlenmektedir [62, 67, 68]. Sıcaklık artışına bağlı olarak meyve suyunun viskozitesinde meydana gelen azalma da akı artışına katkıda bulunmaktadır [62, 64, 69]. Fruktoz çözeltileri ve üzüm suyunda gerçekleştirilen ozmotik destilasyon denemelerinde, besleme çözeltisinin sıcaklığının 25°C'den 35°C'ye çıkarılması sonucu ozmotik destilasyon akısının %20 oranında artış gösterdiği bulunmuştur [66]. Diğer taraftan, sıcaklık artışı, evaporasyon hızını da arttırdığından, konsantrasyon polarizasyonu oluşumu da hızlanmaktadır. Bu nedenle ozmotik destilasyon prosesinde, besleme çözeltisinin sıcaklığı ve akış hızı için optimum koşulların belirlenmesi gereklidir. Genel bir kural olarak, ozmotik destilasyonda konsantrasyon polarizasyonunun minimize edilebilmesi için, düşük sıcaklık ve yüksek akış hızında çalışmak idealdir [55].

Ozmotik destilasyon ve membran destilasyon prosesleri ile konsantre edilen meyve sularının başlangıç kuru madde içeriği ne kadar fazlaysa, birim zamanda aynı miktarda uzaklaştırılan su, daha yüksek konsantrasyon değerlerine ulaşmaya olanak sağlayacaktır. Örneğin, teorik olarak, başlangıçta 12°Briks olan 500 g meyve suyunun yapısından 200 g su uzaklaştırıldığında, 20°Brikse ulaşılırken, 24°Briks kuru maddeye sahip meyve suyundan aynı miktarda su uzaklaştırıldığında erişilen kuru madde oranı 40 °Briks olacaktır. Ne var ki, meyve suyunun viskozitesi, kuru madde içeriği ile ekponensiyel olarak artmakta, su buharı basıncı ve sürücü güç ise azalmaktadır. Dolayısıyla meyve suyunun kuru madde içeriğindeki artış, permeat akısında azalmaya neden olmaktadır [49]. Bu konuda yapılan bir çalışmada, üzüm suyunun başlangıç kuru madde içeriği %35'den %40 (m/m)'a yükseltilmiş ve sabit Reynold sayısı koşulları altında, ozmotik destilasyon akısının %12 oranında azaldığı sonucuna varılmıştır [66]. Diğer taraftan, yüksek suda çözünür kuru madde içeriğine sahip meyve sularının membran ve ozmotik destilasyonla konsantrasyonunda, ters ozmoz prosesine göre daha yüksek permeat akısı elde edildiği belirlenmiştir [29]. Hatta, besleme çözeltisinin başlangıç kuru madde içeriğindeki artışla beraber, membran yüzeyindeki evaporasyon hızı ile birlikte, konsantrasyon ve sıcaklık polarizasyonu etkilerinin azalmaya başladığı görülmüştür [54].

Meyve suları membran destilasyon yada ozmotik destilasyon öncesinde ters ozmoz veya nanofiltrasyon gibi yöntemlerle belli bir düzeye kadar konsantre edilerek işlem süresi kısaltılmakta ve sistem performansı önemli ölçüde arttırılmaktadır [33, 39, 69]. Ters ozmoz prosesi ile ön konsantrasyon aşamasının ürünlerin biyoaktif komponentlerinde veya antioksidan aktivitelerinde de önemli bir değişime neden olmadığı bazı çalışmalarda belirtilmektedir [30].

Portakal suyu gibi yüksek kuru madde ve pektin içeren meyve sularına doğrudan ters ozmoz, membran destilasyon veya ozmotik destilasyon uygulandığında oldukça viskoz bir yapı oluşmakta ve permeat akısı düşmektedir. Konsantrasyon aşamasından önce meyve suyundaki süspanse katılar ve pektinin mikrofiltrasyon veya ultrafiltrasyon ile ayrılması sonucu ise viskozite azalmakta ve buna bağlı olarak permeat akısındaki azalmanın önüne geçilebilmektedir [70-74]. Nitekim, membran destilasyon prosesinden önce ultrafiltrasyon ile berraklaştırılan meyve sularının başlangıç kuru madde içeriğinin iki katına kadar konsantrasyonu boyunca akıda herhangi bir değişim olmadığı rapor edilmiştir [29]. Ultrafiltrasyon uygulamasının aynı zamanda, meyve suyunun yüzey gerilimini bir miktar arttırarak membranın ıslanma eğilimini düşürdüğü saptanmıştır [75].

Gordo çeşidi üzüm sularının ozmotik destilasyon uygulamasından önce 0.1 µm por çapına sahip ultrafiltrasyon membranından geçirilmesinin ozmotik destilasyon akısında gözle görülür bir artışa neden olduğu ortaya konmuştur [75]. Akıda gözlenen söz konusu artışın, temel olarak üzüm suyunun bileşimindeki proteinin ultrafiltrasyon ile ayrılmasından kaynaklandığı ileri sürülmüştür. Diğer taraftan, çözünen derişiminin en yüksek düzeyde olduğu membran sınır katmanındaki konsantre meyve suyunun viskozitesinin azaltılmasının da akıdaki artışa katkıda bulunduğu belirtilmiştir [75].

Cassano et al. [51] tarafından gerçekleştirilen araştırmalarda portakal, limon ve havuç sularının klarifikasyonu ve yüksek kalitede meyve suyu konsantresi üretimi amacıyla tümleşik membran prosesleri kullanılmıştır. Bu amaçla ilk aşamada, pilot ölçekli bir ultrafiltrasyon düzeneğinde serum ve pulp kısımları birbirinden ayrılan örneklerin serum kısmı, 15-20 °Brikse kadar ters ozmozla konsantre edilmiş,

ardından ozmotik destilasyon ile kuru madde içeriği 60°Briksin üzerine çıkarılabılmıştır. Pulp kısmı ise pastörize edildikten sonra konsantre serum ile birleştirilmiştir. Bu yönteme göre üretilen konsantrelerin toplam antioksidan aktivitelerinin, geleneksel evaporasyon tekniği ile üretilen konsantrelere kıyasla daha iyi ölçüde korunduğu belirlenmiştir.

Kompleks membran prosesleri ile yüksek kalitede konsantre ananas suyu üretimi üzerine gerçekteşirilen bir çalışmada, ultrafiltrasyon ile berraklaştırılan ananas suyu, ters ozmoz tekniği ile 25 °Brikse konsantre edilmiş, ardından, ozmotik destilasyon ile kuru madde içeriği 60 °Briksin üzerine çıkarılmıştır. Ultrafiltrasyon ile süspanse haldeki katılar ve kolloidler uzaklaştırılmış ve böylece sonraki aşamada uygulanan ters ozmoz ve ozmotik destilasyon işlemlerinde konsantrasyon polarizasyonu minimize edilerek sistem kapasitesi önemli ölçüde arttırılmıştır. Kompleks membran prosesleri ile üretilen ananas sularının duyuusal niteliklerinin taze sıkılmış ananas suyuna çok yakın olduğu, son ürünlerde gerçekteşirilen duyuusal analizlerle ortaya konmuştur [61].

Yüksek kalitede kivi suyu üretimi amacıyla tümleşik membran proseslerinin kullanıldığı bir diğer çalışmada, ilk aşamada ham kivi suyunun aroması pervaporasyon tekniği ile ayrılmıştır. Böylece durultma ve konsantrasyon sırasında ortaya çıkabilecek aroma kayıplarının önüne geçilmiştir. Daha sonra, ultrafiltrasyon ile serum ve pulp kısımları birbirinden ayrılan örneklerin serum kısmı ozmotik destilasyon ile 60 °Briks ve üzerine konsantre edilmiştir. Pulp kısmı pastörize edildikten sonra konsantre serum ve pervaporasyonla önceden ayrılan aroma ile birleştirilerek, taze kivi suyunun aroma, askorbik asit ve toplam antioksidan aktivite değerlerine çok yakın özellikte ürünler elde edilmiştir [63].

Ozmotik destilasyon ile yaklaşık 60°Briks kuru madde içeriğine sahip siyah frenk üzümü (*Ribes nigrum*) suyu konsantresi üretiminin gerçekteşirildiği bir çalışmada, mikrofiltrasyon ile klarifikasyon ve ters ozmoz aşamalarını takiben konsantrasyon işlemine geçilmiştir. Üretimin değişik aşamalarından toplanan örneklerde gerçekteşirilen aroma profili analizleri sonucunda, ters ozmoz ve ozmotik destilasyon proseslerinin ürünlerin aroma profilinde azalmalara yol açtığı

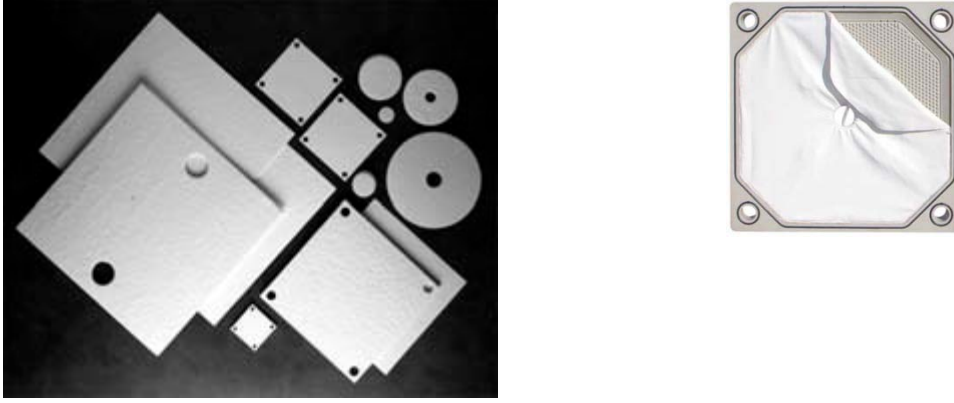
belirlenmiştir. Diğer taraftan, geleneksel yöntemle üretilen konsantrelerde tipik frenk üzümü aromasının büyük ölçüde azaldığı ve üretilen konsantrenin tatlı bir şuruptan ibaret olduğu ifade edilmiştir [65].

Tümleşik membran prosesleri ile kan portakalı suyu konsantresi üretilen bir çalışmada, başlangıçta 10-11 °Briks kuru maddeye sahip olan kan portakalı suyu, ultrafiltrasyon aşamasından sonra iki eşit hacme bölünerek, bir kısmı doğrudan ozmotik destilasyon ile konsantre edilmiş, bir kısmı ise ozmotik destilasyondan önce ters ozmoz ile 25-26°Briks kadar bir ön konsantrasyon aşamasından geçirilmiştir. Her iki yöntemde de 63-65 °Briks kuru madde içeriğine kadar konsantre edilen kan portakalı sularının antioksidan aktivite, askorbik asit ve antosiyanin içeriklerinde %13-25 düzeyinde bir azalma görülürken, flavanon ve hidroksisinamik asit içeriğinde önemli bir değişim olmamıştır. Askorbik asitte görülen azalmanın temel olarak ultrafiltrasyon prosesinde olduğu, buna karşılık antosiyanin kaybının büyük ölçüde konsantrasyon aşamasında gerçekleştiği belirtilmektedir [30].

Membran destilasyon ve ozmotik destilasyon proseslerinde yaygın olarak kullanılan hidrofobik karakterdeki membranlar polivinildiflorid (PVDF), politetrafluoetilen (PTFE) ve polipropilen (PP) yapısında olup, por çapları 0.2–1.0 µm aralığındadır. Membran porozitesi %60–80 arasında ve kalınlığı destek materyalinin varlığına bağlı olarak 80–250 µm düzeyindedir [76, 77]. Genel olarak düşük kalınlık ve yüksek poroziteye sahip membranlarda daha yüksek hızda akı elde edilmektedir. Diğer taraftan, membran destilasyon prosesinde, retentat tarafındaki suyun buharlaşması için gerekli buharlaşma gizli ısısının mümkün olduğunca düşük sıcaklık farklılığında oluşabilmesi için membranın olabildiğince yüksek ısı iletkenliğe sahip olması gereklidir.

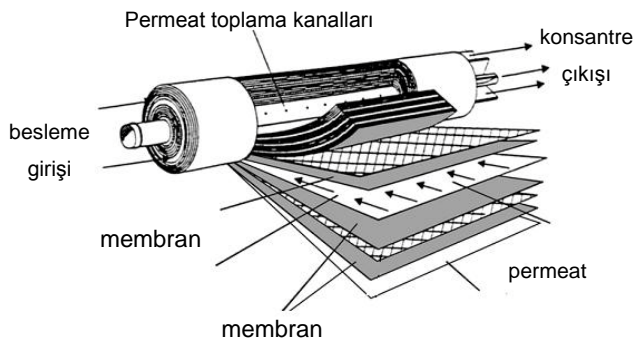
Her iki membran prosesi için de tercih edilen membran konfigürasyonları, tabaka-çerçeve (plate-frame), spiral sarılmış (spiral wound), tubular, kapiler ve hollow fiber (içi boş fiber) membranlardır [44, 61, 68].

Tabaka-çerçeve membran modülleri, dairesel veya kare levhalar ile destekleyiciler arasına sandviç şeklinde yerleştirilen düz tabaka membranlardan oluşmaktadır (Şekil 2.7). İç kısımdaki tabaka gözenekli olup, permeat için akım kanalları mevcuttur. Kullanılan membranın yapısına bağlı olarak, sıkıştırma yoğunluğu 100-400 m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup> arasındadır. Destekleyiciler, besleme için akış kanalı oluşturur. Besleme düz tabakadan akarak bir tabakadan diğerine geçer [39].



**Şekil 2.7.** Tabaka-çerçeve membran modülleri

Spiral sarılmış membran modüllerinde, besleme akış kanalı, membran ve gözenekli destekleyici zarflanarak gözenekli merkezi permeat toplama tüpü etrafına sarılmıştır. Besleme tüp boşluğunda aksenel yönde taşınmaktadır. Permeat ise merkezdeki boruya doğru radyal yönde hareket etmektedir (Şekil 2.8). Bu konfigürasyon için sıkıştırma yoğunluğu kanal uzunluğuna bağlı olarak 300-1000 m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup> arasında değişmektedir [78].



**Şekil 2.8.** Spiral sarılmış membran modülü [79]



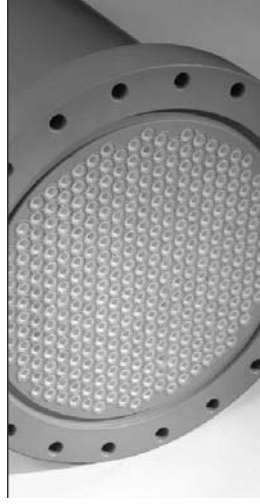
Tabaka-çerçeve (plate-frame) ve spiral sarımlı (spiral wound) gibi düz yapılı membran konfigürasyonları çok yönlü ve kolay kullanım avantajları nedeniyle laboratuvar ölçekli çalışmalarda daha çok tercih edilmektedir [47].

Tubular membranlar bir destek içine yerleştirilmiş borular veya bir destek içine yerleştirilmiş tek boru şeklinde dizayn edilmektedir (Şekil 2.9). Tubular membranların sıkıştırma yoğunlukları  $300 \text{ m}^2/\text{m}^3$  olup, çapları genellikle 1.0 cm ile 2.5 cm arasında değişir. Membran destilasyon uygulamalarında tubular membran modülleri genellikle yüksek viskoziteli akışkanlar için kullanılmaktadır. Bu tip membran modüllerinde film tabakası ve polarizasyon oluşumu düşük düzeylerde olup, yüksek akış hızlarına erişilebilmektedir [39, 80].



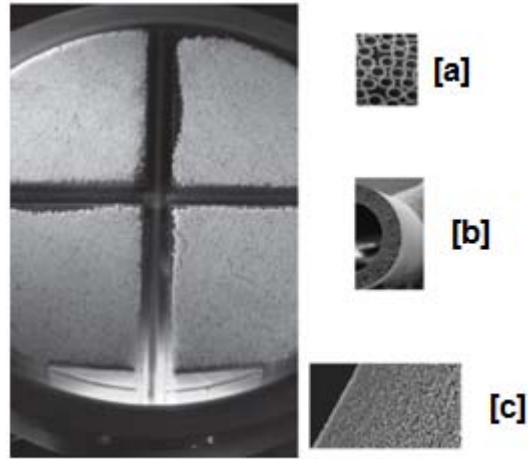
**Şekil 2.9.** Tubular membran modülü

Kapiler membran modüllerinde ise tubular membranlara kıyasla daha fazla sayıda ancak küçük membran çapına sahip olan borular paralel bir biçimde destek materyali içerisine sıralanmıştır (Şekil 2.10). Kapiler membran modülünde kullanılan boruların iç çapları 0.2-3 mm arasında değişmekte olup, sıkıştırma yoğunlukları  $600-1200 \text{ m}^2/\text{m}^3$  dolaylarındadır [39]



**Şekil 2.10.** Kapiler membran modülü

Hollow fiber membran modüllerinde de tubular ve kapiler membran modüllerine benzer bir konfigürasyon bulunmakla birlikte, membran borularının çapları farklılık göstermektedir. Hollow-fiber membran modülleri ayrı ayrı lifler halinde bir kartuşa yerleştirilmiş küçük çaplı çok sayıda membranlardan ibarettir (Şekil 2.11). Burada kullanılan membranların fiberlerinin çapları 50-100  $\mu\text{m}$  arasında değişmektedir. Tüm membran modülleri içerisinde en yüksek sıkıştırma yoğunluğuna sahip membran konfigürasyonu, yaklaşık  $3000 \text{ m}^2/\text{m}^3$  düzeyindeki değere sahip olan hollow fiber tipte membranlardır. Hollow fiber membranlar yüksek ölçekli üretim proseslerinde geniş yüzey alanı nedeniyle tercih edilmektedir [39, 81]



**Şekil 2.11.** Hollow fiber membran modülü: [a] membran fiberlerinin kesit görünümü, [b] fiberin yapısı, [c] fiberin SEM görüntüsü [82]

Membran destilasyon ve ozmotik destilasyonda kullanılan membran konfigürasyonları karşılaştırılmalı olarak Çizelge 2.2'de verilmektedir.

**Çizelge 2.2.** Membran destilasyon ve ozmotik destilasyon proseslerinde kullanılan membran modüllerinin şematik olarak karşılaştırılması [39]

	<b>Tubular</b>	<b>Tabaka- çerçeve</b>	<b>Spiral sarılmış</b>	<b>Kapiler</b>	<b>Hollow fiber</b>
Sıkıştırma yoğunluğu	Düşük	→	→	→	Çok yüksek
Film tabakası oluşturma	Düşük	→	→	→	Çok yüksek
Temizlenebilirlik	İyi	→	→	→	Zayıf
İşletme maliyeti	Yüksek	→	→	→	Düşük
Yatırım maliyeti	Yüksek	→	→	→	Düşük

Ozmotik destilasyon ve membran destilasyon sistemlerinin en önemli parçası olan hidrofobik karakterdeki membranda karşılaşılan en büyük problem “ıslanma”dır. Hidrofobik karakterdeki membranın ıslanması, membranın özelliklerinin yanı sıra membran boyunca uygulanan basınç farkı ile de yakından ilişkilidir. Membran boyunca kritik basınç değerinin üzerinde bir basınç uygulandığında porlara sıvı penetrasyonu başlamaktadır. Sıvı penetrasyonu geri dönüşsüz bir olaydır [83, 84]. Deterjan, surfaktan veya benzer özellik gösteren çözücüler de membranın yüzey gerilimini düşürerek, hidrofobik karakterdeki membranın ıslanmasına yol açmaktadır [77, 85]. Turunçgil suları gibi kabuk yağı veya yüksek miktarda lipofilik karakterde aroma bileşiği içeren bazı meyve suları membran yüzey gerilimini düşürerek hidrofobik yüzeyin ıslanmasına neden olabilmektedir [69]. Islanan membran hidrofilik özellik kazanmakta ve klasik mikrofiltrasyon membranı gibi davranmaktadır. Bu durumda membran boyunca su akışı sıvı fazda oluşmakta ve su ile birlikte suda çözünen bileşenler de taşındığından konsantrasyon gerçekleşmemektedir [84].

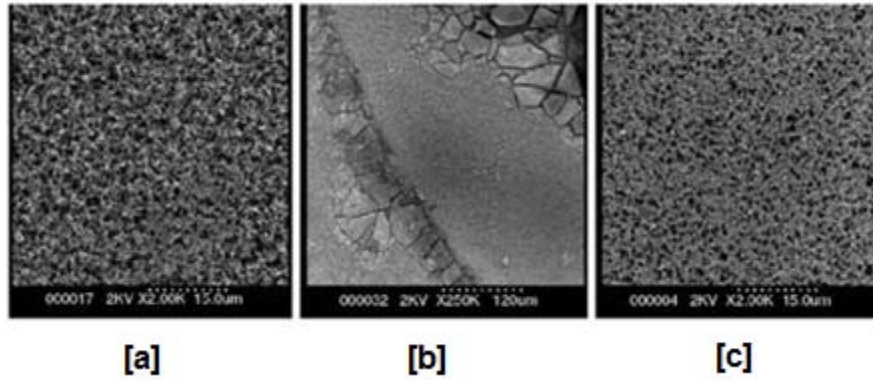
Ozmotik destilasyon ve membran destilasyon membranlarında çok uzun süreli kullanım sonucu ortaya çıkan film tabakası da akı azalmasına neden olan ve hatta ilerleyen aşamalarda ıslanmayla sonuçlanan sorunlardan birisidir. Membran yüzeyinde oluşan film tabakası giderilmediği takdirde, yüzeyde geri dönüşü olmaya tıkanıklıklar oluşabilmektedir [86].

Film tabakası, diğer tüm membran proseslerinde olduğu gibi, koloidal partiküller film veya biyofilm olmak üzere iki şekilde oluşabilmektedir [85-87].

Biyofilm tabakası, membran yüzeyinde mikroorganizmaların üremesi sonucu ortaya çıkmaktadır. Deniz sularının arıtılmasında kullanılan membran destilasyon membranlarında *Streptococcus faecalis* ve *Aspergillus* cinsi küflerin neden olduğu biyofilm tabakası rapor edilmiştir. Polipropilen tipte membran modüllerinin kullanıldığı çalışmada, küflerin yalnızca besleme tarafındaki membran porlarında gelişim gösterdiği saptanmıştır. Biyofilm tabakası oluşumunun önlenmesi amacıyla membranın her kullanımdan sonra 0.1N NaOH ile temizlenmesi önerilmektedir [87].

Kolloidal partiküller film tabakasında ise sıvı içerisindeki yüksek molekül ağırlıklı partiküller veya kolloidal parçacıklar membran-sıvı ara yüzeyinde gerilim kuvvetleri ile tutunmaktadır. Özellikle yağlı ve yüksek protein içerikli ürünler kullanıldığında bu maddeler ileri aşamalarda tıkanmalara da neden olmaktadır. Ancak besleme çözeltisine uygulanan klarifikasyon teknikleri ile bu moleküller uzaklaştırılarak kolloidal partiküller film tabakası oluşumunun önüne geçilebilmektedir. Membran yüzeyinde oluşan film tabakası çeşitli temizlik ajanları ile giderilebilmektedir [86].

Ozmotik destilasyon ve membran destilasyon proseslerinin en önemli avantajlarından biri, hidrofobik karakterdeki membranda yalnızca su buharı ve sınırlı bir düzeyde de uçucu bileşenlerin geçişine izin vermesi, suda çözünen küçük molekül ağırlıklı partiküllerin membran porlarından taşınmasının mümkün olmamasıdır. Bu sayede, mikrofiltrasyon, ultrafiltrasyon, ters ozmoz gibi diğer membran proseslerinde ortaya çıkan ve sistem performansını olumsuz yönde etkileyen film tabakası, membran destilasyon ve ozmotik destilasyon proseslerinde ancak çok uzun süreli kullanım sonrasında ortaya çıkabilmektedir. Nitekim, her kullanımdan sonra membranın etkin bir temizlik prosedürü ile temizlenmesi ve besleme çözeltisinin konsantrasyon aşamasından önce durultulması gibi önlemler alınarak film tabakası oluşumunun önüne geçilebilmektedir (Şekil 2.12) [41].



**Şekil 2.12.** Membran yüzeyinin SEM görüntüsü (2000X). [a] prosesden önce, [b] membran yüzeyindeki film tabakası, [c] NaOH ile temizleme işleminin ardından membran yüzeyi [41]

Konsantrasyon prosesinden önce ultrafiltrasyon ile klarifikasyon işlemi uygulanan ve her işlem aşamasından sonra %0.1-1 NaOH çözeltisi ile temizlenen ozmotik destilasyon pilot sisteminde, 7.5-10 saat süresince 65°Briks elma suyu konsantresi üretiminin gerçekleştirildiği ozmotik destilasyon prosesinin akısında belirgin bir değişim olmadığı ifade edilmektedir [88].

### **3. MATERYAL VE METOT**

#### **3.1. Materyal**

##### **3.1.1. Hammadde**

Laboratuvar koşullarında berrak elma suyu üretimi amacıyla kullanılan Golden Delicious çeşidi elmalar Ankara piyasasından, modelleme çalışmalarında kullanılan elma suyu konsantreleri ise Bursa civarında faaliyet gösteren büyük ölçekli bir meyve suyu işletmesinden temin edilmiştir.

##### **3.1.2. Kimyasallar**

Bu araştırmada kullanılan jelatin, bentonit, Folin–Ciocalteu fenol ajanı, fenolik madde standartları (gallik asit, protokateşuik asit, klorojenik asit, o-kumarik asit, p-kumarik asit, ferulik asit, kateşin, epikateşin ve floridzin), organik asit standartları (sitrik asit, galakturonik asit, kuinik asit, malik asit, metilmalonik asit, fumarik asit ve süksinik asit), hidrosimetil furfural (HMF), sakkaroz, glukoz, fruktoz, trans-2-hekzenal, etil-2-metil bütirat ve 1-hekzenal Sigma Aldrich (St. Louis, MO, ABD), depektinizasyon aşamasında kullanılan pektolitik enzim preparatları ve amilaz Novozymes (Kopenhag, Danimarka) firmasından, blancobent (yeni nesil berraklaştırma yardımcı maddesi) ise Erbslöh (Geisenheim, Germany) firmasından sağlanmıştır. Diğer tüm kimyasal malzemeler ise Merck (Darmstat, Almanya) firmasından sağlanmıştır.

##### **3.1.3. Ultrafiltrasyon sistemi**

Ultrafiltrasyon uygulamaları, laboratuvar ölçekli Vivaflow 200 (Sartorius AG, Goettingen, Germany) model ultrafiltrasyon cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Ultrafiltrasyon cihazının doldurma hacmi 500 mL olup, 2 bar basınç altında çalışılmıştır.

Elma sularının ultrafiltrasyonu için, polieter sülfon (PES) yapısında, efektif yüzey alanı 200 cm<sup>2</sup> olan ve 10 kDa ve 100 kDa cut-off değerine sahip teğet akış membran modülleri kullanılmıştır.

Ultrafiltrasyon membranı her uygulamanın ardından 0.5 N NaOH çözeltisi ile rejenere edilmiştir.

### 3.1.4. Membran destilasyon ve ozmotik destilasyon sistemlerinde kullanılan membran modülü

Membran destilasyon ve ozmotik destilasyon sistemleri ile elma sularının konsantrasyonunda polipropilen yapıda kapiler membran modülü kullanılmıştır (0.2 CP 2N, Microdyn). Kullanılan modülün özellikleri Çizelge 3.1’de özetlenmiştir.

Çizelge 3.1. Membran modülünün özellikleri

Konfigürasyon	Kabuk ve tüp
<i>Materyal</i>	
Housing	Polipropilen
Membran	Polipropilen
Potting	Polipropilen
<i>Membran ve modül verileri</i>	
Kapiler tüp sayısı	40
İç çap	1.8 mm
Por çapı	0.2 µm
Membran iç alanı	0.1 m <sup>2</sup>
Serbest akış alanı	1.0 cm <sup>2</sup>
Housing ölçüleri (DxL)	25x500 mm
1 m/s eksenel hızda besleme hacimsel akış hızı	360 L/h
<i>Membran operational data</i>	
Max. transmembran basıncı	1.6 bar
Operasyon sıcaklığı	5-40 °C

Her uygulamanın ardından membran modülü 5 aşamalı bir temizleme prosedürü ile temizlenmiştir: [1] deiyonize su & 10 dak, [2] %1 (m/m) NaOH çözeltisi & 1 h, [3] deiyonize su & 10 dak, [4] %1 (m/m) sitrik asit çözeltisi & 1 h, [5] deiyonize su & 10 dak.



## 3.2. Metot

### 3.2.1. Membran kritik basınç değerlendirmesi ve membran konfigürasyonunun seçimi

Ozmotik destilasyon ve membran destilasyon sistemlerinin en önemli parçası olan hidrofobik karakterdeki membranın ıslanması membran boyunca uygulanan basınç farkı ile yakından ilişkilidir. Membran boyunca kritik basınç değerinin üzerinde bir basınç uygulandığında porlara sıvı penetrasyonu başlamaktadır.

Membran destilasyon ve ozmotik destilasyon uygulamalarına başlanılmadan önce, ilk aşamada, kullanılan hidrofobik karakterdeki membranın ıslanmasının engellenmesi amacıyla sistemin kritik basınç değerlerinin tanımlanması üzerine araştırmalar gerçekleştirilmiştir.

Sistemde membran boyunca uygulanan basınç, meyve suyu ile permeatın membrana beslendiği iki adet peristaltik pompa tarafından kontrol edilmektedir. Sisteme entegre bir basınç ölçer bulunmadığından, pompa basma hattı boyunca basınç düşmeleri, sürtünme kayıpları ve hidrostatik basınç etkileri de dikkate alınarak çeşitli membran konfigürasyonları ve akış hızlarında membranın ıslanmaması için aşılmaması gereken kritik basınç değerleri üzerine denemeler gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla 10 L/h-50 L/h akış hızı aralığında, dikey ve yatay membran konfigürasyonu kullanılarak, başlangıç kuru madde konsantrasyonu 12 °Briks olan sakkaroz çözeltileri, membran destilasyon ve ozmotik destilasyon ile 50 °Brikse kadar konsantre edilmiştir. Konsantrasyon işlemi boyunca permeat tarafına aktarılan su miktarı bilgisayar kontrollü bir terazi ile zamana bağlı olarak ölçülerek akı değerleri aşağıdaki formüle göre hesaplanmıştır.

$$J = \frac{1}{A} \cdot \frac{\Delta m_{su}}{\Delta t} \quad (3.1)$$

Burada,

$\frac{\Delta m_{su}}{\Delta t}$  : permeat tarafına su transfer hızı, kg/h

$A$ : efektif membran alanı, m<sup>2</sup>

### 3.2.2. Membran destilasyon ve ozmotik destilasyon proseslerinde sistem performansı üzerine sıcaklık farkı, CaCl<sub>2</sub> derişimi ve akış hızı etkilerinin 2<sup>3</sup> faktöriyel tasarım ile modellenmesi

Sıcaklık farkı, CaCl<sub>2</sub> derişimi ve akış hızı bağımsız değişken; su akısı ( $J$ ) ve suda çözüdür kuru madde ( $Bx$ ) ise sistemin yanıtları (bağımlı değişken) olarak seçilmiştir. Deneysel veriler 2<sup>3</sup> faktöriyel tasarıma 5 adet merkez noktanın ilave edilmesiyle hazırlanan deneme planı izlenerek elde edilmiştir [89, 90]. Her faktör için iki seviye seçilmiştir. İncelenen faktörler için kodlanmış seviyeler ile deneme planı sırasıyla Çizelge 3.2 ve Çizelge 3.3.'de verilmektedir. Çevresel faktörlerin, incelenen "yanıt"lar üzerindeki etkilerinin minimize edilebilmesi amacıyla deney sıralaması rastgele olarak gerçekleştirilmiştir.

Belirlenen her bir kombinasyon için, ticari elma suyu konsantresinden hazırlanan 600 g elma suyu (12 °Briks) kullanılmıştır. Her iki sistemde de elma suyu membranın tüp kısmından (tube side), permeat ise kabuk kısmından (shell side) paralel veya ters akışlı olarak beslenmiştir. Her iki çözeltinin de membrana giriş ve çıkış sıcaklıkları sisteme yerleştirilen termocouple yardımıyla takip edilmiştir. Meyve suyundan uzaklaştırılan su, bilgisayar kontrollü bir terazi ile zamana bağlı olarak ölçülmüş olup, buna bağlı akı değerleri belirlenmiştir. °Briks değerleri ise refraktometre yardımıyla okunmuştur. Faktöriyel tasarım değerlendirmelerinde, belirli süre sonunda (180 dakika) sonunda ulaşılan akı ve °Briks yanıtları kullanılmıştır.

Çizelge 3.2.  $2^3$  Faktöriyel tasarım için değişkenler ve seviyeleri

Bağımsız Değişken	Sembol	Kodlanmış Seviyeler		
		-1	0	+1
Sıcaklık farkı ( $^{\circ}\text{C}$ )	$x_1$	10	20	30
$\text{CaCl}_2$ konsantrasyonu (%)	$x_2$	0	32.5	65
Akış hızı (L/h)	$x_3$	10	20	30

Çizelge 3.3.  $2^3$  Faktöriyel tasarım için deneme planı

Deney no	Sıcaklık farkı		CaCl <sub>2</sub> konsantrasyonu		Akış hızı	
	$\Delta T(^{\circ}\text{C})$	Seviye $x_1$	[CaCl <sub>2</sub> ] %	Seviye $x_2$	Q (L/h)	Seviye $x_3$
1	20	0	32.5	0	20	0
2	20	0	32.5	0	20	0
3	10	-1	65.0	1	30	1
4	10	-1	65.0	1	10	-1
5	30	1	65.0	1	10	-1
6	30	1	65.0	1	30	1
7	30	1	0.0	-1	10	-1
8	10	-1	0.0	-1	10	-1
9	30	1	0.0	-1	30	1
10	20	0	32.5	0	20	0
11	20	0	32.5	0	20	0
12	10	-1	0.0	-1	30	1
13	20	0	32.5	0	20	0

Tasarım modelindeki “yanıt” değişkenleri ( $Y = J$ ,  $Y = Bx$ ) ile bağımsız değişkenler ( $x_1, x_2, x_3$ ) arasındaki ilişkiler, aşağıda belirtilen birinci dereceden denklem ile verilmektedir.

$$Y = \beta_0 + \beta_1x_1 + \beta_2x_2 + \beta_3x_3 + \beta_{12}x_1x_2 + \beta_{13}x_1x_3 + \beta_{23}x_2x_3 \quad (3.2)$$

Burada  $\beta_0, \beta_1, \dots, \beta_{23}$  bağımsız değişkenlere ait tahmin edilen regresyon katsayılarını belirtmekte olup,  $\beta_0$  sabit terimi,  $\beta_1, \beta_2, \beta_3$  doğrusal etkileri ve  $\beta_{12}, \beta_{13}$  ve  $\beta_{23}$  de etkileşimleri göstermektedir.  $x_1, x_2, x_3$  şeklinde kodlanan bağımsız değişkenler ise sırasıyla membran giriş noktalarındaki sıcaklık farkı,  $\text{CaCl}_2$  derişimi ve akış hızını belirtmektedir.

Eşitlik 4’de verilen model denklemine regresyon analizi ve varyans analizi uygulanarak, model terimlerinin istatistiksel olarak önemli olup olmadığı incelenmiştir. Model uyumu ise, model analizi, uyum eksikliği (lack-of fit) testi ve belirleme katsayısı ( $R^2$ ) değerlerine bağlı olarak ortaya konmuştur.

İstatistiksel analizler ve optimizasyon Design Expert version 7.1 (Statease Inc.); yanıt yüzey grafikleri ise MathCad 2001 paket programları kullanılarak yapılmıştır.

### **3.2.3. Berrak elma suyu üretimi**

Laboratuar koşullarında, elma sularının “geleneksel berraklaştırma yardımcı maddesi ile ön işlem aşamasının ardından uygulanan ultrafiltrasyon” ya da “yeni nesil berraklaştırma yardımcı maddesi ile ön işlem aşamasının ardından uygulanan ultrafiltrasyon” uygulamalarını takiben geleneksel evaporasyon, membran destilasyon, ozmotik destilasyon sistemleri ile membran destilasyon ve ozmotik destilasyon sistemlerinin bir arada kullanıldığı tümleşik sistem ile konsantrasyonunda izlenen akım şeması Şekil 3.1’de gösterilmiştir.

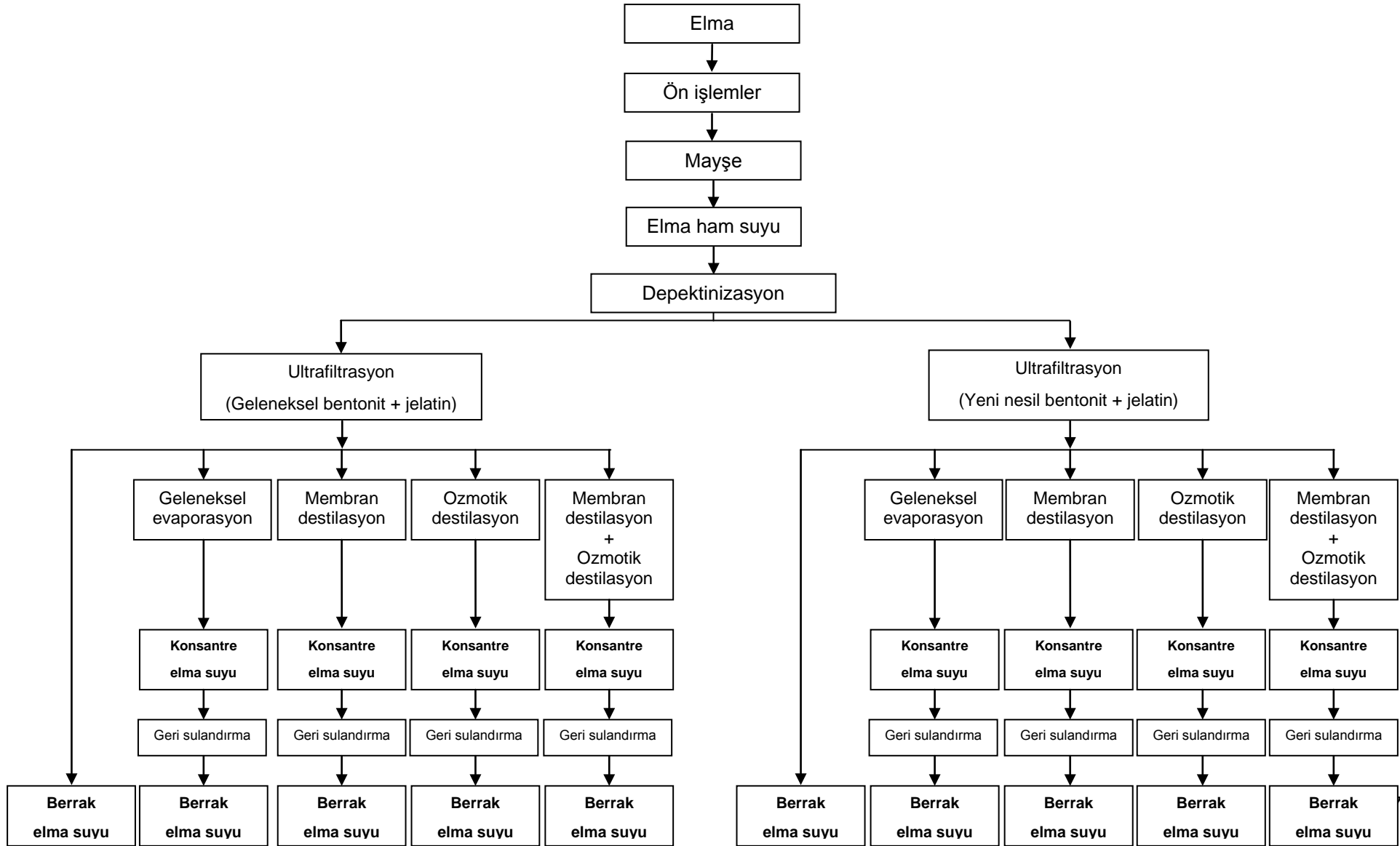
Ankara piyasasından temin edilen Golden Delicious çeşidi elmalar bol miktarda su ile yıkanarak parçalanmış ve elde olunan mayşe preslenerek elma ham suyu elde edilmiştir. Elma ham suyuna depektinizasyon işlemi uygulanmıştır. Depektinizasyon, Pectinex 5X (0.2 mL/kg elma suyu) ve Amylase (0.2 mL/kg elma suyu) enzimleri kullanılarak 50°C’de 2 saatte tamamlanmıştır. Depektinize elma suları iki eşit hacme bölünerek, geleneksel veya yeni nesil berraklaştırma yardımcı maddeleri ilave edilmiştir.

#### **3.2.3.1. Geleneksel berraklaştırma yardımcı maddesi ile ön işlem aşamasının ardından uygulanan ultrafiltrasyon yöntemi ile berrak meyve suyu üretimi**

Depektinize elma sularına jelatin (tip A, 80 Bloom) ve Na-bentonit, geleneksel uygulamanın 1/5’i oranında (0.1 g jelatin/kg elma suyu ve 0.5 g bentonit/kg elma suyu) ilave edilerek, 50 °C’de 2 saat bekletildikten sonra ultrafiltrasyon membranlarından geçirilmiş ve berraklaştırma işlemi tamamlanmıştır. Ultrafiltrasyon işlemleri 10 kDa ve 100 kDa cut-off değerine sahip membranlar kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

#### **3.2.3.2. Yeni nesil berraklaştırma yardımcı maddesi ile ön işlem aşamasının ardından uygulanan ultrafiltrasyon yöntemi ile berrak meyve suyu üretimi**

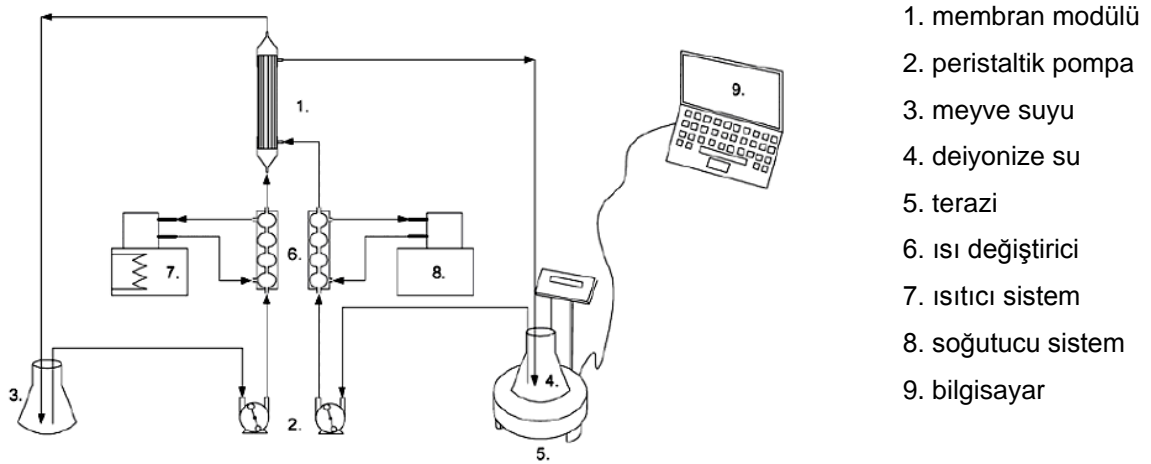
Depektinize elma sularına jelatin (0.1 g jelatin/kg elma suyu) ve Blancobent (0.8 g Blancobent/kg elma suyu) ilave edilerek 50°C’de 2 saat bekletildikten sonra 10 kDa ve 100 kDa cut-off değerine sahip ultrafiltrasyon membranlarından geçirilmiş ve berraklaştırma işlemi tamamlanmıştır.



Şekil 3.1. Membran sistemlerinden yararlanılarak elma suyu konsantresi üretim akım şeması

### 3.2.3.3. Berrak elma sularının membran destilasyon yöntemi ile konsantrasyonu

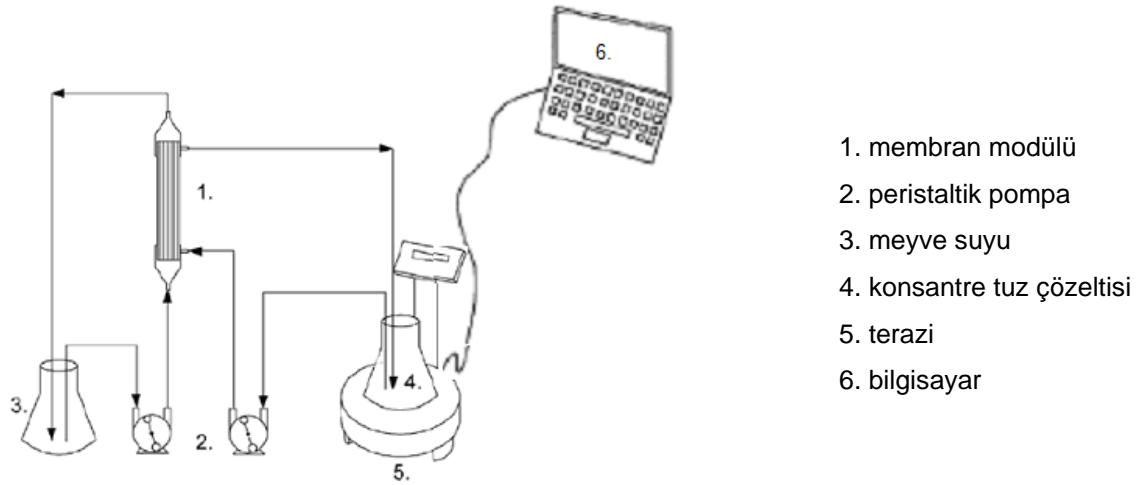
Membran destilasyon işlemi, membran giriş sıcaklıkları arasındaki fark 20°C olacak şekilde (meyve suyu sıcaklığı: 30°C, destile su sıcaklığı: 10°C), polipropilen yapıda kapiler membran modülü kullanılarak gerçekleştirilmiştir (0.2 CP 2N, Microdyn). Her iki çözeltinin de membrana giriş ve çıkış sıcaklıkları sisteme yerleştirilen termocouplelar yardımıyla takip edilmiştir. Elma suyu ile destile su membrana ters akışlı olarak 20 L/h akış hızında beslenmiştir. Başlangıçta yaklaşık 600 g ve 12 °Briks kuru madde içeriğine sahip elma sularının 60-65 °Briks düzeyine konsantrasyonu 600-650 dakika içerisinde tamamlanmıştır. Meyve suyundan uzaklaştırılan su, bilgisayar kontrollü bir terazi ile zamana bağlı olarak ölçülmüş olup, buna bağlı akı değerleri belirlenmiştir. °Briks değerleri ise refraktometre yardımıyla okunmuştur. Elma sularının konsantrasyonunda kullanılan membran destilasyon sistemi şematik olarak Şekil 3.2'de verilmektedir.



Şekil 3.2. Membran destilasyon sisteminin şematik gösterimi [74]

### 3.2.3.4. Berrak elma sularının ozmotik destilasyon yöntemi ile konsantrasyonu

Ozmotik destilasyon işlemi, 25°C' de, polipropilen yapıda kapiler membran modülü kullanılarak gerçekleştirilmiştir (0.2 CP 2N, Microdyn). Çözeltilerin membrana giriş ve çıkış sıcaklıkları sisteme yerleştirilen termocouplelar yardımıyla takip edilmiştir. Sistemde, hipertonik tuz çözeltisi olarak 25°C' de %65 (m/m) CaCl<sub>2</sub> çözeltisi kullanılmıştır. Elma suyu ile CaCl<sub>2</sub> çözeltisi membrana ters akışlı olarak 20 L/h akış hızında beslenmiştir. Başlangıçta yaklaşık 600 g ve 12 °Briks kuru madde içeriğine sahip elma sularının 60-65 °Briks düzeyine konsantrasyonu 400-450 dakika içerisinde tamamlanmıştır. Elma suyundan uzaklaştırılan su, bilgisayar kontrollü bir terazi ile zamana bağlı olarak ölçülmüş olup, buna bağlı akı değerleri belirlenmiştir. °Briks değerleri ise refraktometre yardımıyla okunmuştur. Elma sularının konsantrasyonunda kullanılan membran destilasyon sistemi şematik olarak Şekil 3.3'de verilmektedir.

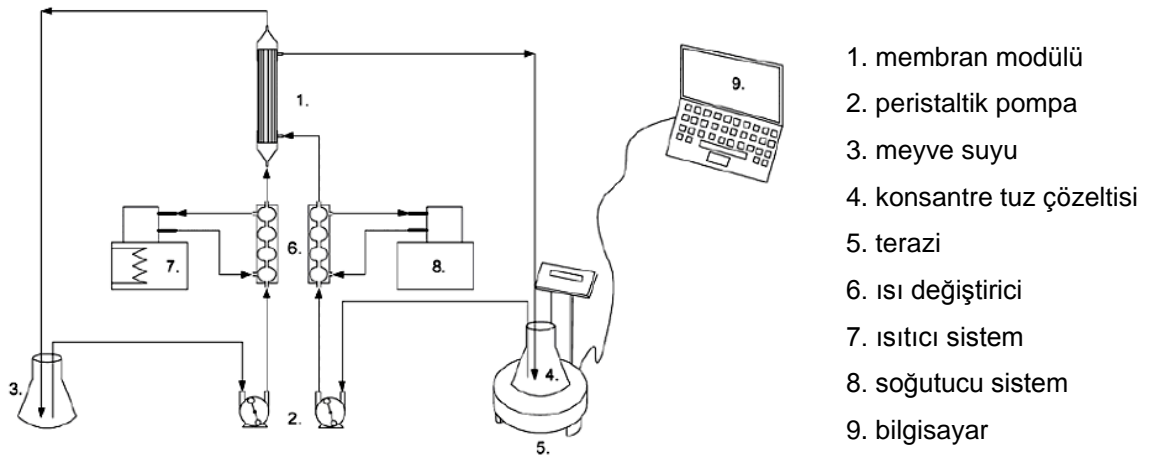


Şekil 3.3. Ozmotik destilasyon sisteminin şematik gösterimi [74]



### 3.2.3.5. Berrak elma sularının membran destilasyon ve ozmotik destilasyon sistemlerinin bir arada kullanıldığı tümleşik sistem ile konsantrasyonu

Ozmotik destilasyon ve membran destilasyon işlemlerinin bir arada kullanıldığı tümleşik uygulamada, membran destilasyon sisteminde kullanılan destile su, hipertonic  $\text{CaCl}_2$  çözeltisi ile yer değiştirmektedir. Böylece membran destilasyon sistemindeki mevcut sıcaklık gradyene, çözünen madde konsantrasyonları arasındaki fark da eklenerek buhar basıncı farkı sürücü gücüne katkıda bulunarak, meyve suyundan tuz çözeltisine doğru daha fazla oranda su buharı transferine yol açmaktadır. Tümleşik uygulamada, membran giriş sıcaklıkları arasındaki fark  $20^\circ\text{C}$  olacak şekilde (meyve suyu sıcaklığı:  $30^\circ\text{C}$ ,  $\text{CaCl}_2$  sıcaklığı:  $10^\circ\text{C}$ ), polipropilen yapıda kapiler membran modülü kullanılarak gerçekleştirilmiştir (0.2 CP 2N, Microdyn). Her iki çözeltinin de membrana giriş ve çıkış sıcaklıkları sisteme yerleştirilen termocouplelar yardımıyla takip edilmiştir. Elma suyu ile  $\text{CaCl}_2$  çözeltisi membrana ters akışlı olarak 20 L/h akış hızında beslenmiştir. Başlangıçta yaklaşık 600 g ve 12 °Briks kuru madde içeriğine sahip elma sularının 60-65 °Briks düzeyine konsantrasyonu 250-300 dakika içerisinde tamamlanmıştır. Meyve suyundan uzaklaştırılan su, bilgisayar kontrollü bir terazi ile zamana bağlı olarak ölçülmüş olup, buna bağlı akı değerleri belirlenmiştir. °Briks değerleri ise refraktometre yardımıyla okunmuştur. Elma sularının konsantrasyonunda kullanılan membran destilasyon sistemi şematik olarak Şekil 3.4'de verilmektedir.



Şekil 3.4. Tümleşik sistemin şematik gösterimi [74]

### **3.2.3.5. Berrak elma sularının geleneksel evaporasyon ile konsantrasyonu**

Geleneksel evaporasyon işlemi, rotary evaporatör (Heidolph, Germany) kullanılarak vakum altında 80°C'deki su banyosunda gerçekleştirilmiştir. Evaporasyon sırasında elma suyunun sıcaklığı ise 70°C olarak ölçülmüş ve 60-65 °Briks düzeyine kadar 2 saat içerisinde konsantre edilmiştir.

### **3.2.4. Kalite kontrol analizleri**

#### **3.2.4.1. pH analizi**

Elma suyu konsantreleri 12 °Brikse kadar seyreltilmiş ve berrak elma sularının pH değerleri dijital pH-metre (Suntex, Japonya) yardımı ile doğrudan ölçülmüştür.

#### **3.2.4.2. Toplam asitlik tayini**

Toplam asitlik, dijital pH-metre (Suntex, Japonya) kullanılarak potansiyometrik yöntemle belirlenmiştir. Toplam asitlik, malik asit cinsinden pH 8.1'e göre ifade edilmiştir [6].

#### **3.2.4.3. Renk analizi**

Ozmotik, membran destilasyon ve geleneksel evaporasyon yöntemleri ile elde edilen elma suyu konsantreleri, 12°Brikse seyreltilerek Minolta CM-3600d model (Konica Minolta, Japan) renk ölçüm cihazıyla renk analizleri gerçekleştirilmiştir.

CIE (Commision Internationale del'Eclairage) renk değerlerine göre L\* değeri parlaklığın göstergesi olup 0 (siyah) ile 100 (beyaz) aralığında değer almaktadır. a\* değeri kırmızı-yeşil ve b\* değeri ise sarı-mavi skalayı göstermektedir. Bu renk değerleri ile ilgili delta değerleri de mevcuttur  $\Delta L^*$ ,  $\Delta a^*$  ve  $\Delta b^*$  değerleri referans olarak kullanılan örnek ile incelenen örneğin L\*, a\* ve b\* değerleri arasındaki farkları göstermektedir. Bunun dışında, örnekler arasındaki toplam renk farkını ifade eden  $\Delta E^*$  değeri ise diğer delta değerlerinden matematiksel olarak  $[(\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2 + (\Delta L^*)^2]^{1/2}$  formülü yardımıyla hesaplanabilmektedir[91].  $\Delta E^*$  ne kadar büyükse karşılaştırılan renklerin arasındaki fark da o kadar büyüktür [92].

#### 3.2.4.4. HPLC ile fenolik madde analizi

Elma suyundaki fenolik maddelerin HPLC ile analizinde Hewlett Packard model HP 1100 UV-photodiode array dedektör (UV-DAD) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Elma suları ve konsantreler 5 °Brikse seyreltilip 10000 rpm'de 10 dak süresince santrifüj edildikten sonra (NF 1215, Nüve) Rheodyne altı yollu enjeksiyon bloğu (model 7725i) üzerinden HPLC sistemine enjekte edilmiştir. Mobil faz olarak metanol (solvent A) ve formik asit-su (5:95) (solvent B) karışımı kullanılmıştır. Kromatografik seperasyon Inertsil C<sub>18</sub> (5 µm, 250x4.6mm) kolon kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Mobil faz akış hızı 1 mL/dak olarak ayarlanmıştır. 25°C'de gerçekleştirilen elusyon programı Çizelge 3.4'de verilmektedir [17]. Kromatogramlar 280 ve 320 nm dalga boyunda kaydedilmiştir.

**Çizelge 3.4.** HPLC ile fenolik madde analizinde kullanılan elusyon programı

t, dak	Solvent A, %	Solvent B, %
0	85	15
5	85	15
20	70	30
30	50	50
40	50	50
50	85	15

#### 3.2.4.5. HPLC ile organik asit analizi

Elma suyundaki organik asitlerin HPLC ile analizinde Miguel et al. [93] tarafından verilen yöntem modifiye edilerek ve Hewlett Packard model HP 1100 UV-photodiode array dedektör (UV-DAD) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Elma suları ve konsantreler 5 °Brikse seyreltilip Oasis HLB SPE (Waters, Milford, ABD) kartuştan geçirildikten sonra Rheodyne altı yollu enjeksiyon bloğu (model 7725i) üzerinden HPLC sistemine enjekte edilmiştir. Mobil faz olarak 0.01 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> kullanılmıştır. Kromatografik seperasyon Rezex COA C18 (5 µm, 250x4.6 mm) kolon kullanılarak ve 60°C'de gerçekleştirilmiştir. Mobil faz akış hızı 0.5 mL/dak olarak ayarlanmıştır. Kromatogram 210 nm dalga boyunda kaydedilmiştir.

### 3.2.4.6. HPLC ile şeker analizi

Elma suyunda HPLC ile şeker analizinde Sturm et al. [94] tarafından verilen yöntem modifiye edilerek kullanılmıştır. Şeker analizinde Thermo Finnigan SpectraSystem HPLC sistemine ek olarak SpektraSystem RI-150 refraktif indeks dedektörden yararlanılmıştır. Elma suları ve konsantreler 5°Brikse seyreltilip 10000 rpm'de 10 dak süresince santrifüj edildikten sonra (NF 1215, Nüve) HPLC sistemine enjekte edilmiştir. Ayırım izokratik gerçekleştirilmiş olup analiz koşulları Çizelge 3.5' de verilmektedir.

**Çizelge 3.5.** HPLC ile şeker analizi için kullanılan sabit ve hareketli faza ait özellikler

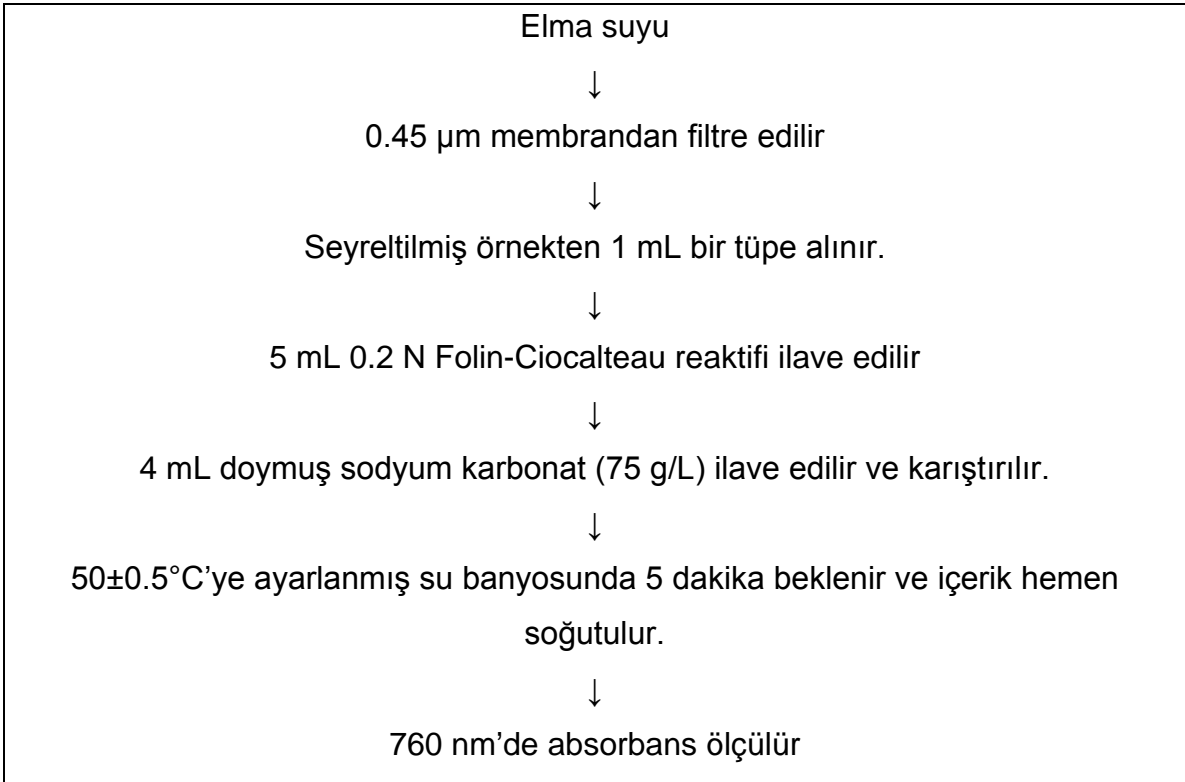
Kolon	Rezex RCM-Monosakkarit (Ca <sup>+2</sup> , 300x7.8)
Kolon sıcaklığı	80°C
Mobil faz	Deiyonize su (%100)
Akış hızı	0.6 mL/dak
Dedektör	Refraktif index (RI), 16X

### 3.2.4.7. HPLC ile HMF analizi

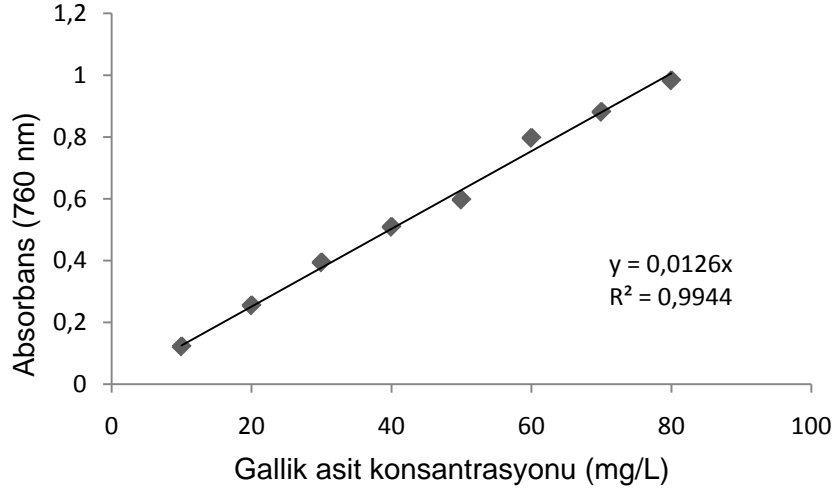
Elma suyundaki HMF'nin HPLC ile analizinde Gökmen and Şenyuva [95] tarafından verilen yöntem modifiye edilerek ve Hewlett Packard model HP 1100 UV-photodiode array dedektör (UV-DAD) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Elma suları ve konsantreler 5°Brikse seyreltilip 10000 rpm'de 10 dak süresince santrifüj edildikten sonra (NF 1215, Nüve) HPLC sistemine enjekte edilmiştir. Kromatografik seperasyon Inertsil C<sub>18</sub> (5 µm, 250x4.6 mm) kolon kullanılarak 25°C'de gerçekleştirilmiştir. Mobil faz olarak 10 mM formik asit ve asetronitril karışımı (90:10, v/v) kullanılmıştır. Mobil faz akış hızı 1 mL/dak olarak ayarlanmıştır. Kromatogram 285 nm dalga boyunda kaydedilmiştir.

### 3.2.4.8. Toplam fenolik madde analizi

Toplam fenolik madde analizleri Spanos ve Wrolstad [96] tarafından önerilen yöntem esas alınarak gerçekleştirilmiştir. Yöntemin ilkesi örnekteki fenolik maddelerin Folin-Ciocalteu çözeltisinin fosfomolibik-fosfotungustik çözeltisini indirgeyerek mavi renkli bir kompleks oluşturması ve oluşan mavi rengin kolorimetrik olarak ölçülmesidir. Uygun toplam fenolik madde içeriğine belli oranda seyreltilerek (örnek 760 nm dalga boyunda 0.5 veya daha az absorbans gösterecek şekilde) analize hazırlanmıştır. Analiz aşağıda belirtildiği şekilde gerçekleştirilmiştir:



Absorbansı ölçülen elma suyu örneklerinde bulunan toplam fenolik madde miktarı, daha önce farklı konsantrasyonlarda hazırlanan gallik asit çözeltilerinin (10, 20, 30, 40, 50, 60, 70 ve 80 mg/L) absorbans değerlerinden elde edilen standart eğri yardımıyla hesaplanmıştır (Şekil 3.5).



Şekil 3.5. Gallik asit kalibrasyon eğrisi

### 3.2.4.8. Headspace GC-MS ile aroma analizi

Elma suları ve konsantrelerinin aroma kompozisyonlarının analizinde, HP Agilent 7694E model Headspace sampler, HP Agilent 5973 model GC ile HP Agilent 6890 model MS kullanılmıştır. Taşıyıcı gaz olarak 2 mL/dak akış hızında helyum ve DBWAX (30m x 0.25 mm x 0.5 µm) tipi kolon kullanılan çalışma da, kolon sıcaklığı 80-200°C'ye programlı olarak 10°C/dak uygulanmış ve 200°C'de 18 dak. sabit tutulmuştur. Split oranı 1/10, enjeksiyon hacmi 1µl olup, 70 eV elektron enerjisi ve 45-250 m/z kütle aralığında çalışılmıştır. Piklerin tanısı HPCH1607 kütüphane tarama yazılımı kullanılarak yapılmıştır.

### 3.2.5. İstatistiksel analizler

Berrak elma suyu konsantresi üretiminde kullanılan farklı işleme yöntemlerinin elma sularının analitik bileşenleri üzerine etkileri SPSS 16.0 for Windows programı kullanılarak tek yönlü varyans analizi (ANOVA) ile değerlendirilmiştir. Farklar önemli bulunduğunda ortalamalar Duncan testi kullanılarak karşılaştırılmıştır.

## 4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

### 4.1. Membran kritik basınç değerlendirmesi ve membran konfigürasyonunun seçimi

Poröz yapıdaki membranlarda sıvının porlara penetrasyonu sonucu ortaya çıkan ıslanma, “Laplace-Young” eşitliği ile açıklanabilmektedir [84]:

$$\Delta P = -\frac{4\beta\gamma_1}{d_p} \cos\theta \quad (4.1)$$

Burada,

$\Delta P$  = membran boyunca uygulanan basınç farkı

$\gamma$  = sıvının yüzey gerilimi

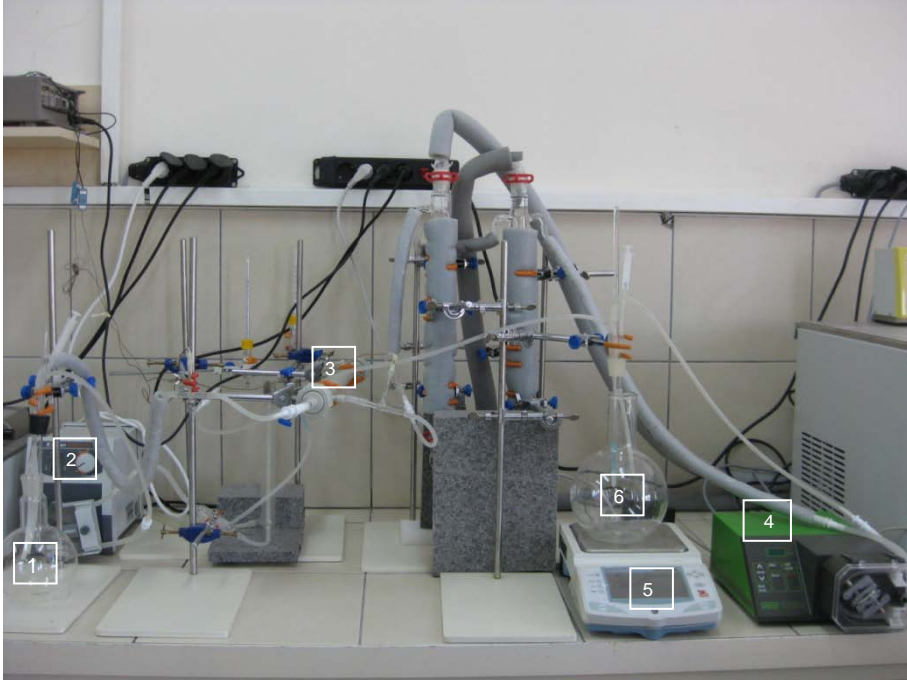
$\beta$  = por geometrisi katsayısı (silindirik porlar için  $\beta=1$ )

$\theta$  = membran materyalinin efektif temas açısı

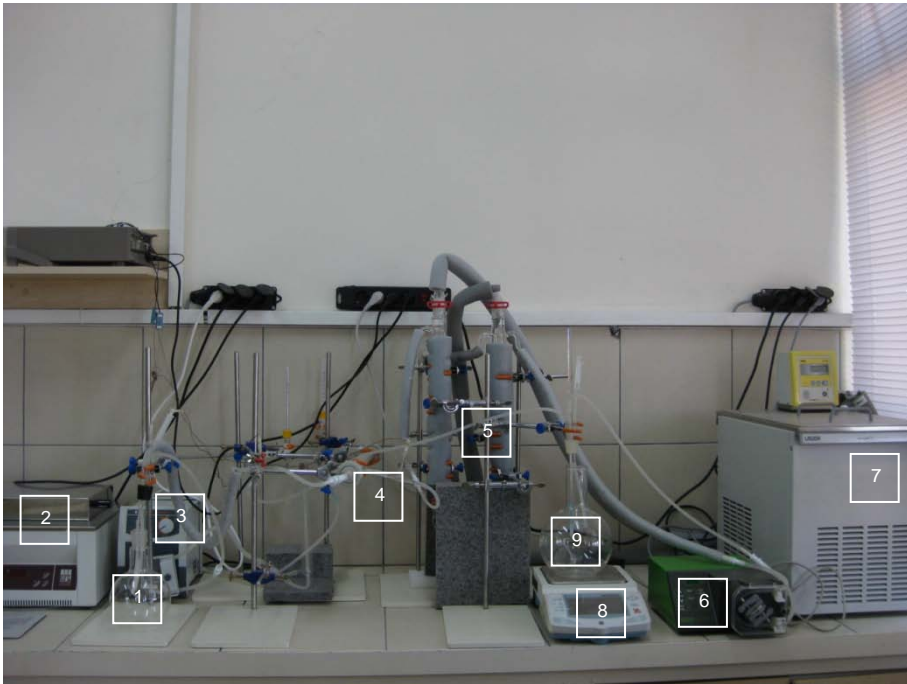
$d_p$  = por çapı

Sistemde kullanılan polipropilen yapıdaki membranın temas açısının  $93.5^\circ$  ve por çapının  $0.2 \mu\text{m}$  olduğu göz önüne alındığında,  $72.8 \times 10^{-3} \text{ N/m}$  değerinde yüzey gerilimine sahip suyun mikroporöz membrandan penetrasyonu için gerekli kritik basınç değeri  $0.89 \text{ bar}$  olarak hesaplanmaktadır.

$10 \text{ L/h}$ - $50 \text{ L/h}$  akış hızı aralığında, başlangıç suda çözünür kuru madde miktarı  $12^\circ\text{Briks}$  olan sakkaroz çözeltileri ile gerçekleştirilen konsantrasyon denemelerinde,  $40 \text{ L/h}$  ve  $50 \text{ L/h}$  akış hızında membranın ıslanma eğiliminin daha yüksek olduğu, aynı zamanda yüksek akış hızında peristaltik pompada kullanılan hortumlarda da deformasyonların olduğu gözlenmiştir. Bu nedenle elma suları ile gerçekleştirilecek olan membran uygulamalarında  $30 \text{ L/h}$  akış hızının üzerine çıkılmaması uygun görülmüştür. Diğer taraftan, kritik basıncın aşılması ve membranın ıslanmasının engellenmesi amacıyla hidrostatik basınç etkilerinin minimuma indirildiği yatay membran konfigürasyonunda çalışılması kararlaştırılmıştır (Şekil 4.1 ve Şekil 4.2).



Şekil 4.1. Ozmotik destilasyon sistemi: [1] meyve suyu, [2] peristaltik pompa, [3] membran modülü, [4] peristaltik pompa, [5] terazi, [6] CaCl<sub>2</sub> çözeltisi



Şekil 4.2. Membran destilasyon sistemi: [1] meyve suyu, [2] ısıtıcı sistem, [3] peristaltik pompa, [4] membran modülü, [5] geri soğutucu, [6] peristaltik pompa, [7] soğutucu sirkülasyon sistemi, [8] terazi, [9] saf su



## **4.2. Membran destilasyon ve ozmotik destilasyon proseslerinde sistem performansı üzerine sıcaklık farkı, CaCl<sub>2</sub> derişimi ve akış hızı etkilerinin 2<sup>3</sup> faktöriyel tasarım ile modellenmesi**

### **4.2.1. Ters akışlı membran sistemi**

Sıcaklık farkı, CaCl<sub>2</sub> derişimi ve akış hızının sistemin yanıtları olarak seçilen su akısı (J) ve suda çözüdür kuru madde (Bx) üzerine etkileri 2<sup>3</sup> faktöriyel tasarıma göre belirlenmiştir. Bölüm 3.2.'de ve Çizelge 3.3'de verilen faktöriyel tasarım deneme planına göre ters akışlı membran sisteminde elde edilen yanıtlar Çizelge 4.1'de gösterilmiştir.

Ters akışlı membran sistemleri ile elde edilen sonuçlara göre, akı değerlerinin 0.064-1.462 kg/m<sup>2</sup>h arasında değiştii ve 180 dakika süresince gerçekleştirilen konsantrasyon işlemleri sonunda, başlangıçta 12 °Briks olan elma sularının 12.8-44.1°Briks arasında suda çözüdür kuru madde değerlerine kadar konsantre edilebildiği görölmektedir.

Çizelge 4.1. Ters akışlı sistemde 2<sup>3</sup> Faktöriyel tasarımda kullanılan deneme planı ve yanıtlar

Deney no	Sıcaklık farkı		CaCl <sub>2</sub> konsantrasyonu		Akış hızı		Yanıtlar	
	$\Delta T(^{\circ}C)$	Seviye x <sub>1</sub>	[CaCl <sub>2</sub> ] %	Seviye x <sub>2</sub>	Q (L/h)	Seviye x <sub>3</sub>	J (kg/m <sup>2</sup> .h)	<sup>o</sup> Bx
1	20	0	32.5	0	20	0	0.669	17.76
2	20	0	32.5	0	20	0	0.619	17.37
3	10	-1	65.0	1	30	1	1.110	27.00
4	10	-1	65.0	1	10	-1	0.764	18.00
5	30	1	65.0	1	10	-1	1.164	28.69
6	30	1	65.0	1	30	1	1.462	44.11
7	30	1	0.0	-1	10	-1	0.723	17.44
8	10	-1	0.0	-1	10	-1	0.064	12.80
9	30	1	0.0	-1	30	1	1.074	24.97
10	20	0	32.5	0	20	0	0.671	18.06
11	20	0	32.5	0	20	0	0.585	16.85
12	10	-1	0.0	-1	30	1	0.266	13.84
13	20	0	32.5	0	20	0	0.642	16.96

Bölüm 3.2’de ve Eşitlik 3.1 ile verilen model denkleminin Design Expert yardımıyla değerlendirilmesi ve yapılan regresyon analizi sonucu elde edilen katsayılar Çizelge 4.2 ve 4.3’de özetlenmiştir.

$p$  değerleri, değişkenler arasındaki etkileşimleri gösteren katsayıların istatistiksel olarak önemli olup olmadığının belirlenmesi amacıyla kullanılmaktadır.  $p$  değeri küçüldükçe, ilgili katsayının istatistiksel önemi artmaktadır.

Çizelge 4.2’den görüldüğü gibi ters akışlı sistemde, “yanıt” değişkeninin “akı” (J) olması durumunda, ana terimlerin ( $x_1, x_2, x_3$ ) ve  $x_1x_2$  ikili etkileşiminin istatistiksel olarak önemli olduğu ortaya konmuştur ( $p<0.01$ ).  $x_1x_3$  ve  $x_2x_3$  etkileşimleri ise %90 güven aralığında istatistiksel olarak önemli değildir ( $p<0.1$ ).

“Yanıt” değişkeni, “suda çözünür kuru madde” ( $^{\circ}Bx$ ) olduğunda ise, ana terimler ve tüm ikili etkileşimler istatistiksel olarak önemli bulunmuştur ( $p<0.01$ ) (Çizelge 4.3).

Çizelge 4.2. Ters akışlı sistemde regresyon katsayıları için istatistiksel önem testi (yanıt: J)

Model terimi	Katsayı	sd <sup>1</sup>	Standart hata	95% güven aralığı alt limit	95% güven aralığı üst limit	F - değeri	p>F
x <sub>1</sub> , ΔT	0.280	1	0.016	0.24	0.32	305.19	< 0.0001
x <sub>2</sub> , C	0.300	1	0.016	0.26	0.34	349.02	< 0.0001
x <sub>3</sub> , Q	0.150	1	0.016	0.11	0.19	88.81	0.0002
x <sub>1</sub> x <sub>2</sub>	-0.089	1	0.016	-0.13	-0.049	31.69	0.0025
x <sub>1</sub> x <sub>3</sub>	0.013	1	0.016	-0.028	0.053	0.63	0.4626*
x <sub>2</sub> x <sub>3</sub>	0.011	1	0.016	-0.029	0.052	0.51	0.5058*

Çizelge 4.3. Ters akışlı sistemde regresyon katsayıları için istatistiksel önem testi (yanıt: Bx)

Model terimi	Katsayı	sd <sup>1</sup>	Standart hata	95% güven aralığı alt limit	95% güven aralığı üst limit	F - değeri	p>F
x <sub>1</sub> , ΔT	5.45	1	0.16	5.03	5.87	1111.67	< 0.0001
x <sub>2</sub> , C	6.09	1	0.16	5.67	6.51	1391.25	< 0.0001
x <sub>3</sub> , Q	4.12	1	0.16	3.70	4.54	637.46	< 0.0001
x <sub>1</sub> x <sub>2</sub>	1.51	1	0.16	1.09	1.93	84.95	0.0003
x <sub>1</sub> x <sub>3</sub>	1.62	1	0.16	1.20	2.04	97.79	0.0002
x <sub>2</sub> x <sub>3</sub>	1.98	1	0.16	1.56	2.40	146.90	< 0.0001

Modelin iyileştirilmesi amacıyla, p-değeri 0.05'ten büyük olan etkiler istatistiksel olarak önemsiz kabul edilmiş ve bu terimler model hiyerarşisine zarar vermeden modelden çıkarılmıştır. Sistemin yanıtları aşağıdaki eşitlikler elde edilmiştir.

$$J = -0.501 + (0.0367 \times \Delta T) + (0.0146 \times C) + (0.0150 \times Q) - (0.0003 \times C \times \Delta T) \quad (4.2)$$

$$\begin{aligned} \text{°Bx} = & 11.555 + (0.0710 \times \Delta T) - (0.027 \times C) - (0.1086 \times Q) + (0.0046 \times \Delta T \times C) \\ & + (0.0162 \times \Delta T \times Q) + (0.0061 \times C \times Q) \end{aligned} \quad (4.3)$$

Modelin uygunluğu ise model önemi (model significance), uyum eksikliği (lack of fit), determinasyon katsayısı (coefficient of determination,  $R^2$ ), uyarlanmış (adjusted)- $R^2$ , tahmini (predicted)- $R^2$ , yeterli hassaslık (adequate precision), ön tahmin hata kareler toplamı (prediction residual error sum of squares, PRESS) ve varyans katsayısı (coefficient of variance, CV) ile değerlendirilmiştir. Çizelge 4.4'de ters akışlı sistem için yanıt değişkeni olarak akı ve suda çözünür kuru maddenin ele alındığı modellerin uyumuna ait kullanılan test istatistikleri özetlenmektedir.

Çizelge 4.4. Ters akışlı sistemde model uygunluğu için kullanılan test istatistikleri

	J	°Bx
Model önemi için p değeri	<0.0001	<0.0001
Uyum eksikliği için p değeri	0.2826	0.9612
$R^2$	0.9921	0.9986
Uyarlanmış $R^2$	0.9876	0.9968
Tahmini $R^2$	0.9625	0.9977
Yeterli hassaslık	50.627	86.433
PRESS	0.059	1.71
Varyans katsayısı (CV)	5.57	2.19

J: akı ( $\text{kg/m}^2\text{h}$ ), °Bx: suda çözünür kuru madde

Çizelge 4.4'deki model uyumu için verilen  $p$  değerleri, öngörülen modellerin istatistiksel olarak önemini ve model terimlerinin incelenen "yanıt" üzerine etki düzeylerini göstermektedir. Çizelge 4.4'te ayrıca deneysel dizaynın merkez noktasında yapılan gözlemlerin tekrarlanmasıyla elde edilen "lack of fit" değerleri verilmektedir. "Lack of fit" testi, elde edilen modelin matematiksel formunun deneysel veriyi temsil etmek için uygun olup olmadığını belirler. İyi bir model-veri uyumundan bahsedilmek için, model uygunluğu için hesaplanan  $p$  değerinin 0'a yakın olması, "uyum eksikliği" için hesaplanan  $p$  değerinin ise 1'e yakın olması gerekir. Tüm faktöriyel modeller için lack of fit değeri, saf deneysel hataya göre, %99 seviyesinde önemsiz çıkmıştır. Model uyumu için hesaplanan  $p$  değerleri ise öngörülen modelin %99 seviyesinde önemli olduğunu ortaya koymaktadır.

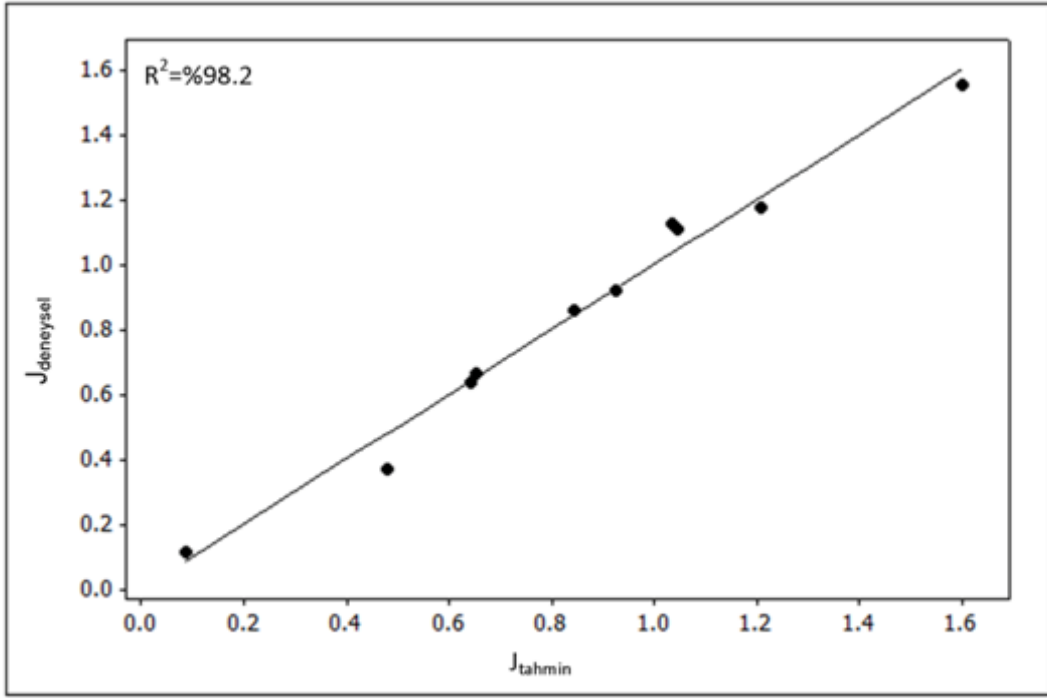
Determinasyon katsayısı ( $R^2$ ) terimi, bağımsız değişkenlerden türetilen bağımlı değişkendeki değişim oranıdır. 0 ve 1 aralığında değerler alabilen  $R^2$  değerinin 1'e yakın olması, bağımlı değişkenlerle bağımsız değişkenler arasında kuvvetli bir ilişki olduğunu ifade etmektedir. Diğer taraftan,  $R^2$  değerinin yüksek olması, her zaman için modelin iyi olduğu anlamına gelmez. İstatistiksel olarak önemli olup olmadığına bakılmaksızın modele eklenen her bir değişken  $R^2$  değerinin artmasına yol açar. Dolayısıyla  $R^2$  değeri yerine, uyarlanmış  $R^2$  değerinin kullanılması tercih edilmektedir ki bu değer de genel olarak %90'ın üzerinde olmalıdır.  $R^2_{\text{uyarlanmış}}$  değerlerinin (akı için 0.9876 ve suda çözünür kuru madde için 0.9968) 1'e oldukça yakın olması elde edilen ve öngörülen değerler arasında yüksek bir korelasyon olduğunu göstermektedir.

Yeterli hassaslık testi ise sinyal/gürültü oranı olarak ifade edilmekte olup, 4'den büyük olması istenilmektedir. Çalışmada her iki yanıt için öngörülen modellerin yeterli hassaslık değerleri 4'ten büyüktür.

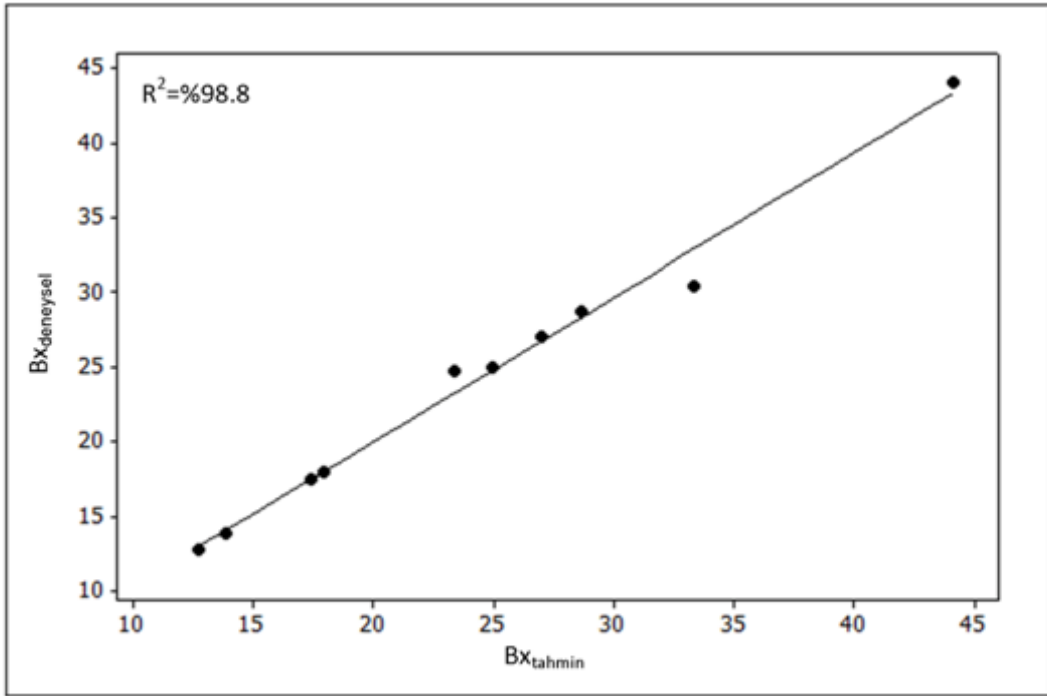
Ön tahmin hata kareler toplamı (PRESS) istatistiği, deneysel veriler ile tahmin edilen model arasındaki tutarsızlık derecesinin bir ölçüsüdür. Tutarsızlık derecesi, istatistiksel modeldeki artıkların karelerinin toplamı ile hesaplanmaktadır. PRESS değeri ne kadar küçükse, seçilen model ile veriler arasındaki tutarlılık da o derece fazladır. Dolayısıyla, en iyi modelin seçimi için küçük değerli PRESS tercih edilir.

Varyasyon katsayısı (CV), deneysel olarak elde edilen noktaların öngörülenlerden nispi dağılımını göstermekte olup genel bir kural olarak %10'dan büyük olmamalıdır. Bu çalışmada da elde edilen CV değerleri de %10'un altındadır.

Akı ve suda çözünür kuru maddenin tanımlanmasında öngörülen modeller için incelenen ve Çizelge 4.4'de özetlenen test istatistiklerinin tamamı, matematiksel modellerin deneysel verileri uygun bir şekilde temsil ettiğini (yüksek düzeyde uyum sağladığını) göstermektedir. Matematiksel modellerle hesaplanan yanıtların deneysel verilerle sağladığı uyumu test etmek amacıyla, faktöriyel tasarım planının dışında 10 adet deneme gerçekleştirilmiştir. Test edilen model denklemleri ile hesaplanan teorik akı ve suda çözünür kuru madde değerleri ile deneysel sonuçlar karşılaştırmalı olarak Şekil 4.3'de verilmektedir. İncelenen her iki yanıt için de öngörülen model denklemleri ile hesaplanan teorik verilerin deneysel veriler ile yüksek oranda uyum sağladığı görülmektedir ( $R^2 > 0.98$ ).



(a)



(b)

Şekil 4.3. Ters akışlı sistem için deneysel ve teorik yanıtların karşılaştırılması : (a) akı (J), (b) suda çözümlü kuru madde ( $^{\circ}Bx$ )



#### **4.2.2. Paralel akışlı membran sistemi**

Paralel akışlı membran sisteminde Bölüm 3.2.'de ve Çizelge 3.3'de verilen faktöriyel tasarım deneme planına göre elde edilen su akısı (J) ve suda çözüner kuru madde (Bx) yanıtları Çizelge 4.5'de gösterilmiştir.

Paralel akışlı membran sistemleri ile elde edilen sonuçlara göre, akı değerlerinin 0.058-1.325 kg/m<sup>2</sup>.h arasında değiştii ve 180 dakika süresince gerçekleştirilen konsantrasyon işlemleri sonunda, başlangıçta 12 °Briks olan elma sularının 12.4-42.2°Briks arasında suda çözüner kuru madde değerlerine kadar konsantre edilebildiği görölmektedir.

Çizelge 4.5. Paralel akışlı sistemde 2<sup>3</sup> faktöriyel tasarımda kullanılan deneme planı ve yanıtlar

Deney no	Sıcaklık farkı		CaCl <sub>2</sub> derişimi		Akış hızı		Yanıtlar (Paralel akış)	
	$\Delta T(^{\circ}C)$	Seviye x <sub>1</sub>	[CaCl <sub>2</sub> ] %	Seviye x <sub>2</sub>	Q (L/h)	Seviye x <sub>3</sub>	J (kg/m <sup>2</sup> .h)	$^{\circ}Bx$
1	20	0	32.5	0	20	0	0.624	17.1
2	20	0	32.5	0	20	0	0.718	17.0
3	10	-1	65.0	1	30	1	1.010	26.2
4	10	-1	65.0	1	10	-1	0.693	17.3
5	30	1	65.0	1	10	-1	1.054	27.8
6	30	1	65.0	1	30	1	1.325	42.2
7	30	1	0.0	-1	10	-1	0.654	16.9
8	10	-1	0.0	-1	10	-1	0.058	12.4
9	30	1	0.0	-1	30	1	0.974	24.0
10	20	0	32.5	0	20	0	0.684	17.4
11	20	0	32.5	0	20	0	0.634	16.8
12	10	-1	0.0	-1	30	1	0.241	13.4
13	20	0	32.5	0	20	0	0.712	16.5

Paralel akışlı sistem için Bölüm 3.2’de ve Eşitlik 3.1 ile verilen model denkleminin Design Expert yardımıyla değerlendirilmesi ve yapılan regresyon analizi sonucu elde edilen katsayılar Çizelge 4.6 ve 4.7’de özetlenmiştir.

Çizelge 4.6. Paralel akışlı sistemde regresyon katsayıları için istatistiksel önem testi (yanıt: J)

Model terimi	Katsayı	sd <sup>1</sup>	Standart hata	95% güven aralığı alt limit	95% güven aralığı üst limit	F -değeri	p>F
x <sub>1</sub> , ΔT	0.250	1	0.017	0.21	0.29	216.71	< 0.0001
x <sub>2</sub> , C	0.270	1	0.017	0.23	0.31	250.34	< 0.0001
x <sub>3</sub> , Q	0.140	1	0.017	0.093	0.18	64.16	0.0005
x <sub>1</sub> x <sub>2</sub>	-0.082	1	0.017	-0.13	-0.038	22.99	0.0049
x <sub>1</sub> x <sub>3</sub>	0.011	1	0.017	-0.032	0.055	0.45	0.5336
x <sub>2</sub> x <sub>3</sub>	0.011	1	0.017	-0.033	0.054	0.39	0.5549

Çizelge 4.7. Paralel akışlı sistemde regresyon katsayıları için istatistiksel önem testi (yanıt: °Bx)

Model terimi	Katsayı	sd <sup>1</sup>	Standart hata	95% güven aralığı alt limit	95% güven aralığı üst limit	F -değeri	p>F
x <sub>1</sub> , ΔT	5.20	1	0.011	4.91	5.49	2176.26	< 0.0001
x <sub>2</sub> , C	5.85	1	0.011	5.56	6.14	2754.33	< 0.0001
x <sub>3</sub> , Q	3.92	1	0.011	3.64	4.21	1239.89	< 0.0001
x <sub>1</sub> x <sub>2</sub>	1.43	1	0.011	1.14	1.71	163.43	< 0.0001
x <sub>1</sub> x <sub>3</sub>	1.45	1	0.011	1.16	1.74	169.22	< 0.0001
x <sub>2</sub> x <sub>3</sub>	1.90	1	0.011	1.61	2.19	290.54	< 0.0001

Çizelge 4.6'dan görüldüğü gibi paralel akışlı sistemde de ters akışlı sistemde olduğu gibi, “yanıt” değişkeninin “akı” (J) olması durumunda, ana terimlerin ( $x_1, x_2, x_3$ ) ve  $x_1x_2$  ikili etkileşiminin istatistiksel olarak önemli olduğu ortaya konmuştur ( $p<0.01$ ).  $x_1x_3$  ve  $x_2x_3$  etkileşimleri ise %90 güven aralığında istatistiksel olarak önemli değildir ( $p<0.1$ ).

“Yanıt” değişkeni, “suda çözünür kuru madde” ( $^{\circ}Bx$ ) olduğunda ise, ana terimler ve tüm ikili etkileşimler istatistiksel olarak önemli bulunmuştur ( $p<0.01$ ) (Çizelge 4.7).

İstatistiksel olarak önemsiz olan terimler model hiyerarşisine zarar vermeden modelden çıkarılarak aşağıdaki eşitlikler elde edilmiştir:

$$J = -0.456 + (0.0332 \times \Delta T) + (0.0133 \times C) + (0.0136 \times Q) - (0.0003 \times C \times \Delta T) \quad (4.4)$$

$$^{\circ}Bx = 10.875 + (0.0875 \times \Delta T) - (0.0246 \times C) - (0.0875 \times Q) + (0.0044 \times \Delta T \times C) + (0.0145 \times \Delta T \times Q) + (0.0058 \times C \times Q) \quad (4.5)$$

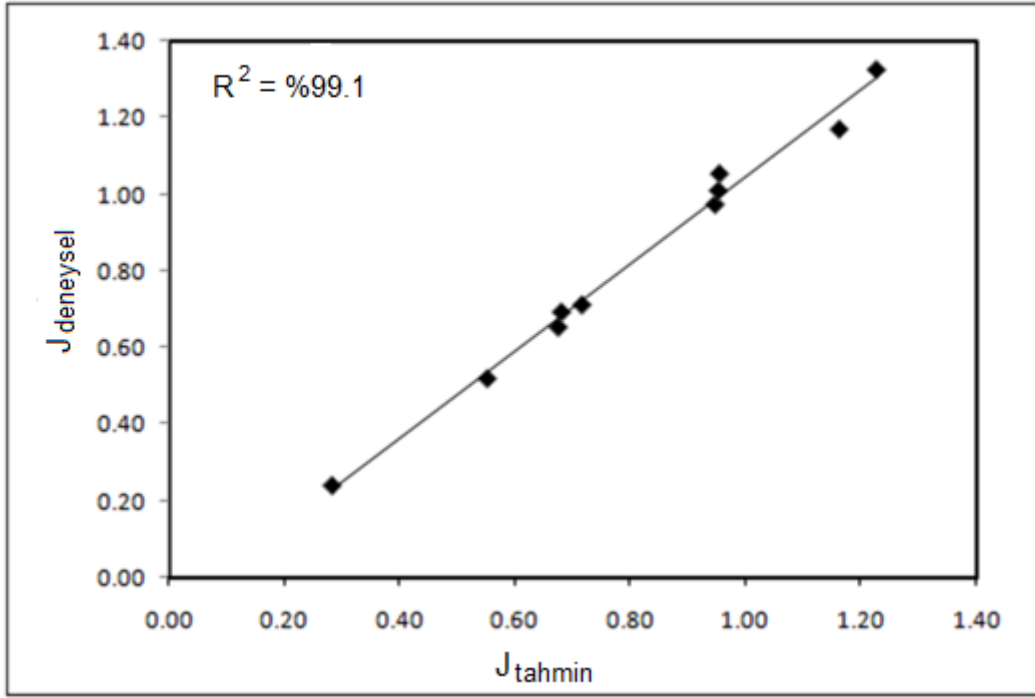
Modellerin uygunluğu, model önemi (model significance), uyum eksikliği (lack of fit), determinasyon katsayısı (coefficient of determination,  $R^2$ ), uyarlanmış (adjusted)- $R^2$ , tahmini (predicted)- $R^2$ , yeterli hassaslık (adequate precision), ön tahmin hata kareler toplamı (prediction residual error sum of squares, PRESS) ve varyans katsayısı (coefficient of variance, CV) ile değerlendirilmiştir. Çizelge 4.8’de paralel akışlı sistem için yanıt değişkeni olarak akı ve suda çözünür kuru maddenin ele alındığı modellerin uyumuna ait kullanılan test istatistikleri özetlenmektedir.

Çizelge 4.8. Paralel akışlı sistemde model uygunluğu için kullanılan test istatistikleri

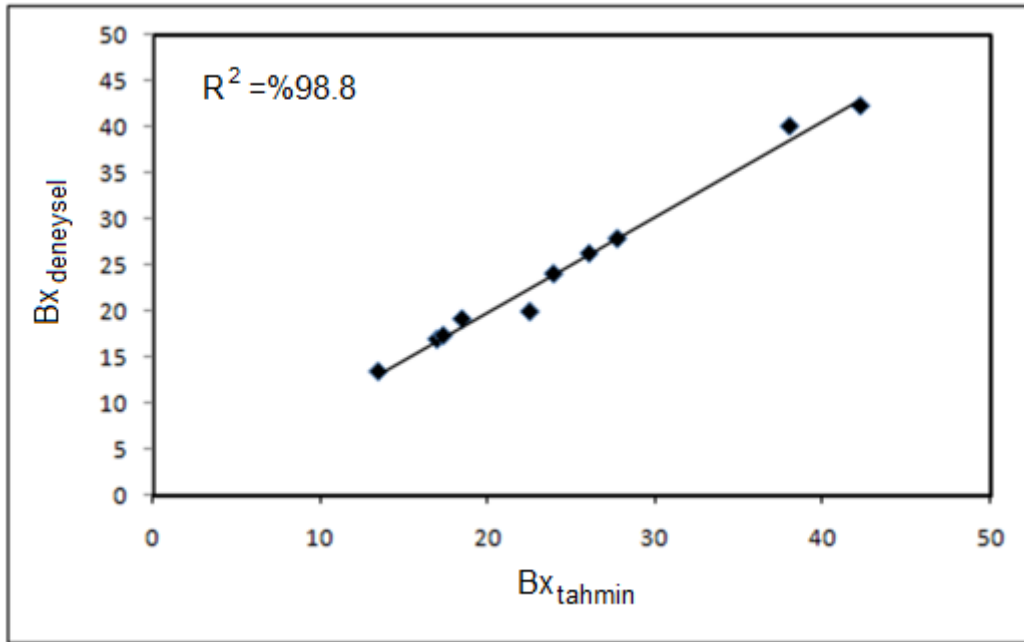
	J	°Bx
Model önemi için $p$ değeri	<0.0001	<0.0001
Uyum eksikliği için $p$ değeri	0.4455	0.5623
$R^2$	0.9896	0.9993
Uyarlanmış $R^2$	0.9836	0.9984
Tahmini $R^2$	0.9576	0.9947
Yeterli hassaslık	43.948	121.10
PRESS	0.055	3.59
Varyans katsayısı (CV)	6.09	1.55

J: akı ( $\text{kg/m}^2\text{h}$ ), °Bx: suda çözünür kuru madde

Bölüm 4.2.1’de ayrıntılı olarak açıklanan test istatistikleri sonuçlarına göre, paralel akışlı sistem için öngörülen modeller deneysel verileri uygun bir şekilde temsil etmektedir. Faktöriyel tasarım deneme planı dışında gerçekleştirilen 10 adet denemede elde edilen akı ve suda çözünür kuru madde deneysel sonuçları ile matematiksel modellerle hesaplanan teorik veriler karşılaştırmalı olarak Şekil 4.4’de verilmektedir. İncelenen her iki yanıt için de öngörülen model denklemleri ile hesaplanan teorik verilerin, deneysel veriler ile yüksek oranda uyum sağladığı görülmektedir ( $R^2 > 0.98$ ).



(a)



(b)

Şekil 4.4. Paralel akışlı sistem için deneysel ve teorik yanıtların karşılaştırılması:  
(a) akı (J), (b) suda çözünür kuru madde ( $^{\circ}Bx$ )

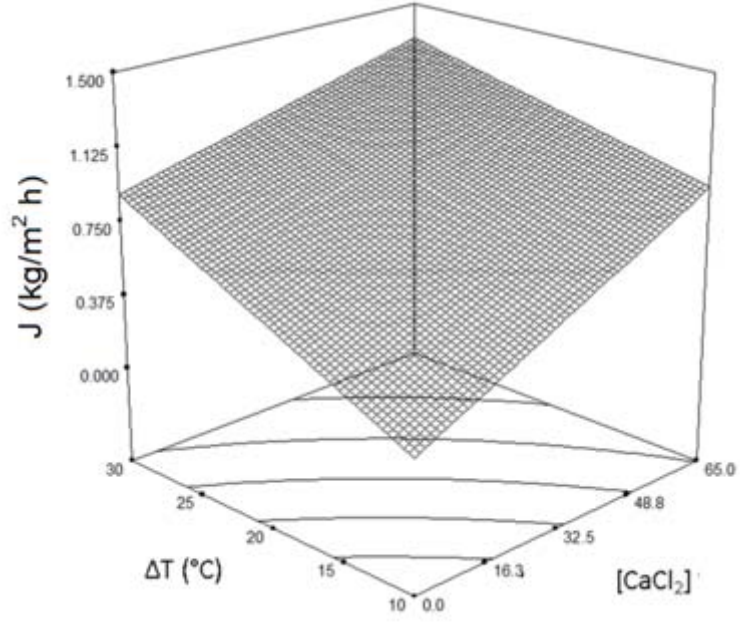
### 4.3. Membran destilasyon ve ozmotik destilasyon sistemlerinde optimum çalışma koşullarının belirlenmesi

Ters akışlı ve paralel akışlı sistemlerde akı için öngörülen model denklemlerinin (Eşitlik 4.2 ve Eşitlik 4.4) Design Expert kullanılarak elde edilen grafiksel gösterimi Şekil 4.5-4.10'da verilmiştir.

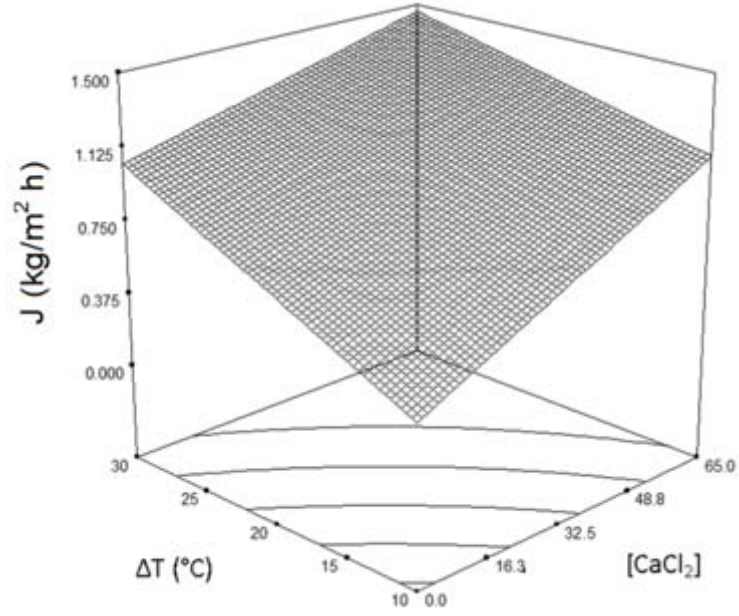
Şekil 4.5 ve Şekil 4.6'da sırasıyla ters akışlı ve paralel akışlı membran sistemlerinde, sabit akış hızında (10 L/h ve 30 L/h), farklı  $\text{CaCl}_2$  derişimi ve sıcaklık farkı değerlerinin akı üzerine etkileri 3 boyutlu grafik ile gösterilmektedir. Beklendiği üzere gerek membran boyunca sıcaklık farkının ve gerekse kullanılan tuz çözeltisinin derişiminin artırılması, akı değerinin de artmasına yol açmaktadır. Membranın iki yüzeyi arasındaki sıcaklık farkının ya da  $\text{CaCl}_2$  derişimi farkının artması, bu noktalardaki buhar basınç farkının da artmasına sebep olmakta, bunun sonucunda daha yüksek akı değerleri elde edilmektedir. Nitekim en yüksek akı değeri, sıcaklık farkının ve tuz derişiminin maksimum değerlerinde elde edilmiştir.

Ters akışlı sistem için, sıcaklık farkı ve  $\text{CaCl}_2$  derişiminin maksimum noktalarında elde edilen akı değerleri, akış hızının 30 L/h olması durumunda  $1.463 \text{ kg/m}^2\text{h}$  seviyesinde iken, 10 L/h akış hızında  $1.163 \text{ kg/m}^2\text{h}$  düzeyine gerilemektedir.

Paralel akışlı sistemde, 30 L/h akış hızında  $1.326 \text{ kg/m}^2\text{h}$  değerindeki akı, 10 L/h'de  $1.053 \text{ kg/m}^2\text{h}$  seviyesine düşmektedir.



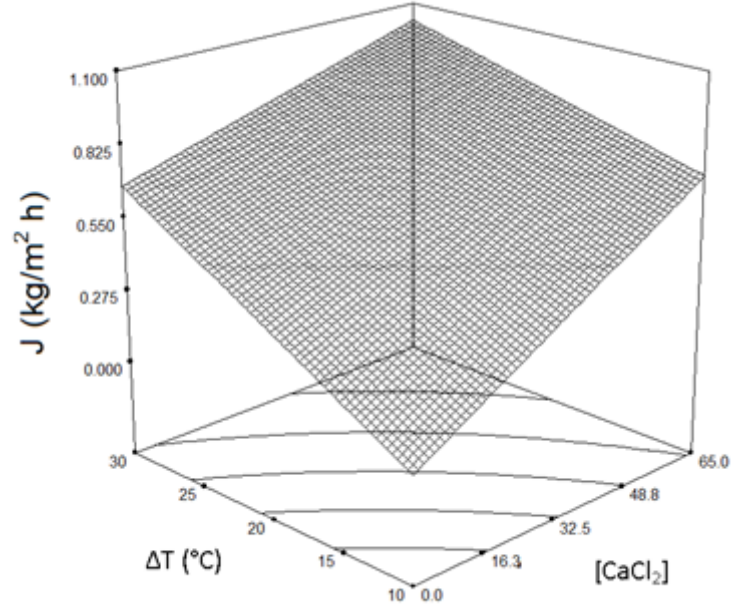
(a)



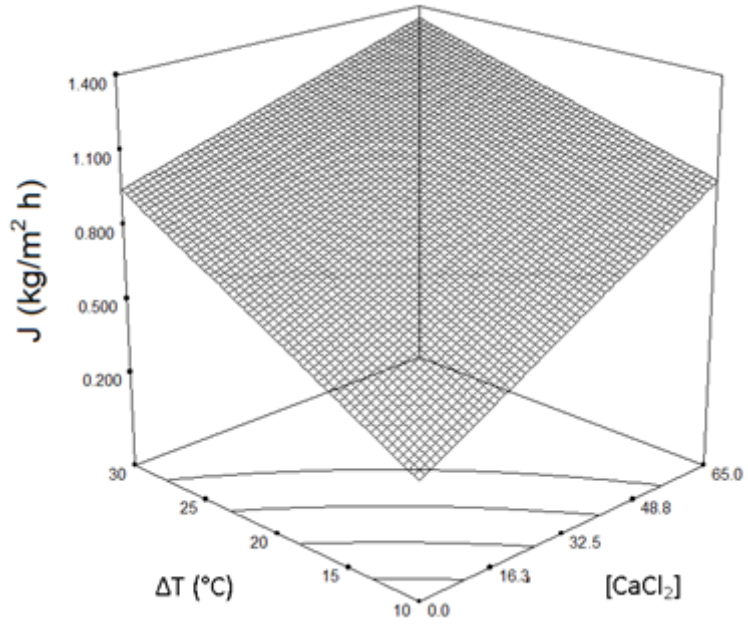
(b)

Şekil 4.5. Ters akışlı membran sistemi ile elma suyunun konsantrasyonu sırasında akı değeri üzerine sıcaklık farkı ve  $\text{CaCl}_2$  derişiminin kombine etkileri (akış hızı a: 10L/h, b: 30 L/h)





(a)



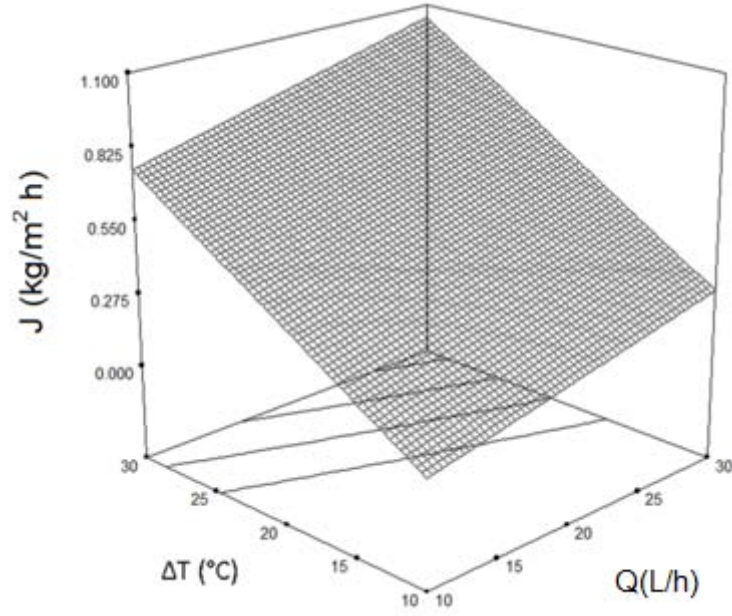
(b)

Şekil 4.6. Paralel akışlı membran sistemi ile elma suyunun konsantrasyonu sırasında akı değeri üzerine sıcaklık farkı ve  $\text{CaCl}_2$  derişiminin kombine etkileri (akış hızı a: 10L/h, b: 30 L/h)

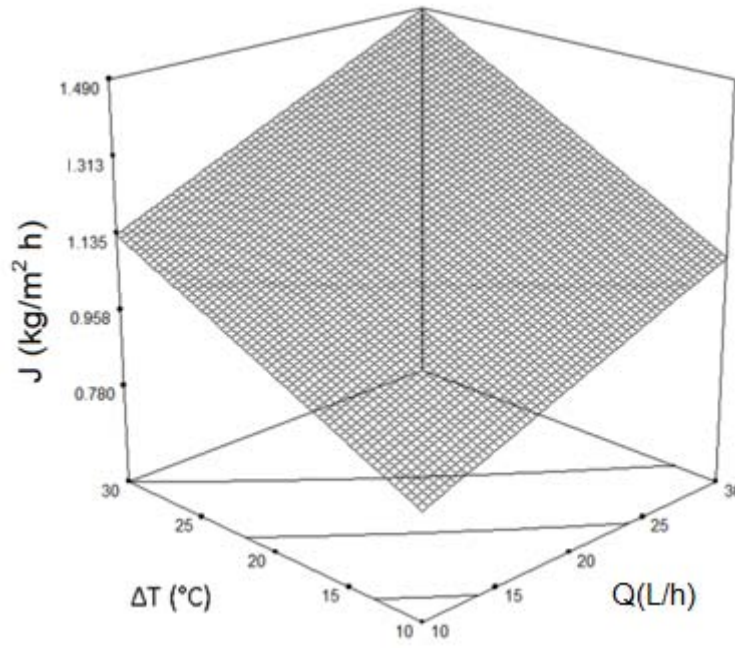
Sabit  $\text{CaCl}_2$  derişiminde (%0 (m/m) ve %65 (m/m)) sıcaklık farkı ve akış hızının akı üzerine etkileri Şekil 4.7 ve Şekil 4.8'de görölmektedir. Akı değerlerinin sıcaklık farkı ve akış hızı ile doğru orantılı olarak arttığı görölmekle birlikte, sıcaklık farkının akış hızından daha önemli bir etki olduğu belirlenmiştir. Akış hızındaki artış, membran yüzeyindeki sıcaklık polarizasyonu ve/veya konsantrasyon polarizasyonu etkilerini azaltmakta, bunun sonucunda da daha yüksek akı değerleri elde edilmektedir. Ancak, sıcaklık farkı artışı, sistemin sürücü gücü olan su buharı basıncı üzerine doğrudan etki etmektedir [55].

Ters akışlı sistem için, 30 °C sıcaklık farkı ve 30 L/h akış hızı değerlerinde  $\text{CaCl}_2$  derişimi %0 (m/m) iken 1.048  $\text{kg/m}^2\text{h}$  seviyesinde olan akı değeri, %65 (m/m)  $\text{CaCl}_2$  derişiminde 1.463  $\text{kg/m}^2\text{h}$  değerine yükselmektedir.

Paralel akışlı sistemde,  $\text{CaCl}_2$  derişiminin %0'dan (m/m) %65'e (m/m) çıkarılması durumunda akı değeri, 0.950  $\text{kg/m}^2\text{h}$ 'den, 1.326  $\text{kg/m}^2\text{h}$ 'e kadar çıkmaktadır.

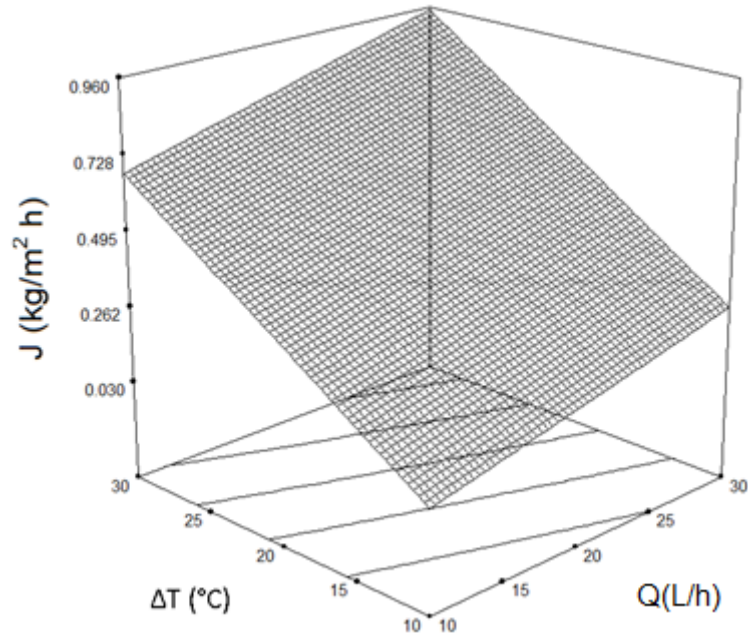


(a)

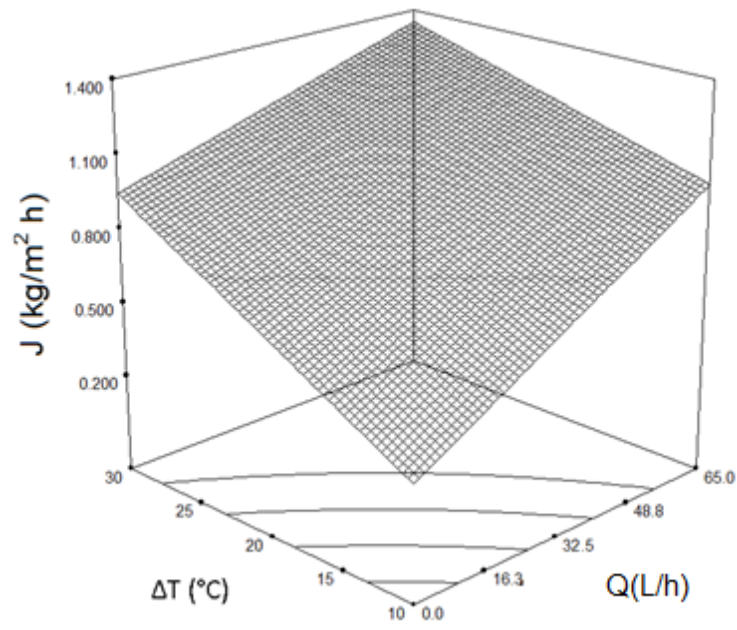


(b)

Şekil 4.7. Ters akışlı membran sistemi ile elma suyunun konsantrasyonu sırasında akı değeri üzerine akış hızı ve membran giriş noktalarındaki sıcaklık farkının kombine etkileri (CaCl<sub>2</sub> derişimi: a:%0 (m/m); b: %65 (m/m))



(a)



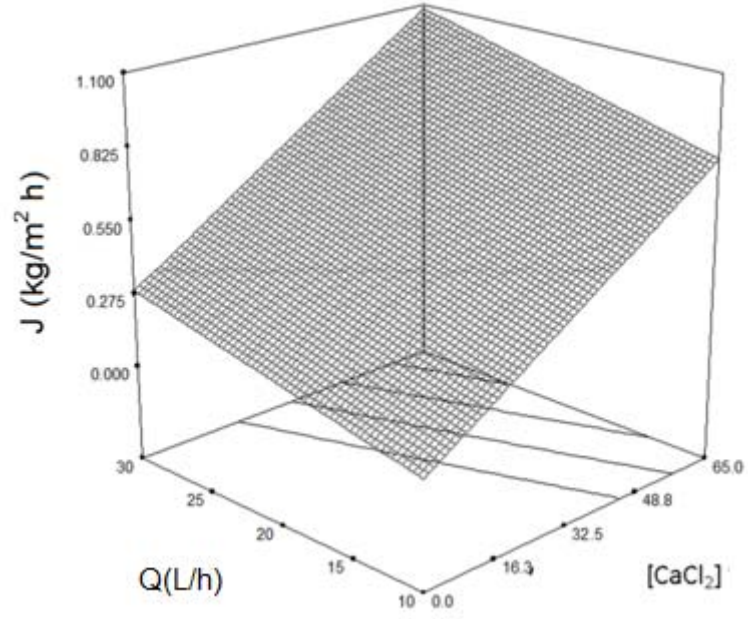
(b)

Şekil 4.8. Paralel akışlı membran sistemi ile elma suyunun konsantrasyonu sırasında akı değeri üzerine akış hızı ve membran giriş noktalarındaki sıcaklık farkının kombine etkileri ( $\text{CaCl}_2$  derişimi: a:%0 (m/m) ; b: %65 (m/m))

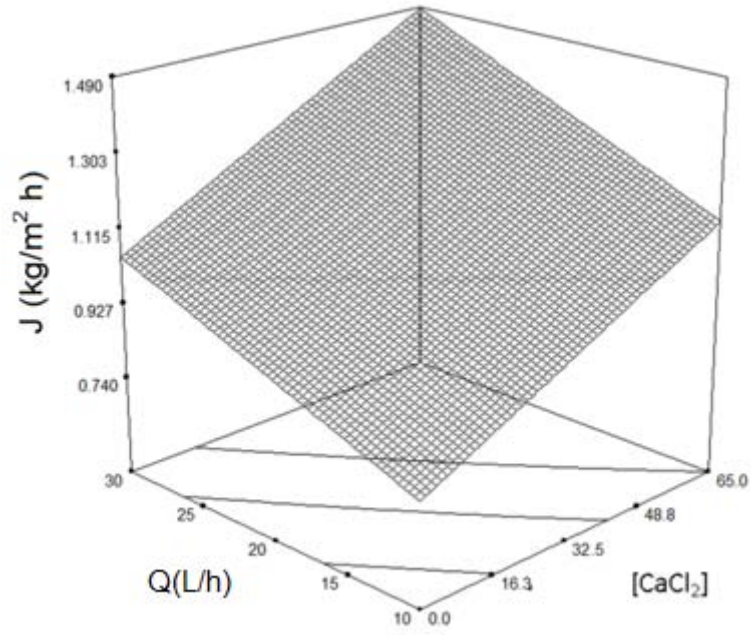
Sıcaklık farkı sabit tutulduğunda ise,  $\text{CaCl}_2$  derişimi ve akış hızının artmasıyla beraber akı değerlerinin de artış gösterdiği belirlenmiştir (Şekil 4.9 ve Şekil 4.10).  $\text{CaCl}_2$  derişiminin akı üzerine etkileri, akış hızından daha önemli olmaktadır.  $\text{CaCl}_2$  derişimindeki artış, doğrudan sistemin sürücü gücü olan buhar basıncı farkına etki etmekte, akış hızındaki artış ise membran yüzeyindeki sıcaklık polarizasyonu ve/veya konsantrasyon polarizasyonu etkilerinin azaltmasına yol açmaktadır [59, 97].

Ters akışlı sistem için, akış hızı ve  $\text{CaCl}_2$  derişiminin maksimum noktalarında elde edilen akı değerleri, sıcaklık farkının  $30\text{ }^\circ\text{C}$  olması durumunda  $1.463\text{ kg/m}^2\text{h}$  seviyesinde iken,  $10\text{ }^\circ\text{C}$  sıcaklık farkında  $1.087\text{ kg/m}^2\text{h}$  düzeyine gerilemektedir.

Paralel akışlı sistemde,  $30\text{ }^\circ\text{C}$  sıcaklık farkında  $1.326\text{ kg/m}^2\text{h}$  değerindeki akı,  $10\text{ }^\circ\text{C}$ 'de  $0.988\text{ kg/m}^2\text{h}$  seviyesine düşmektedir.

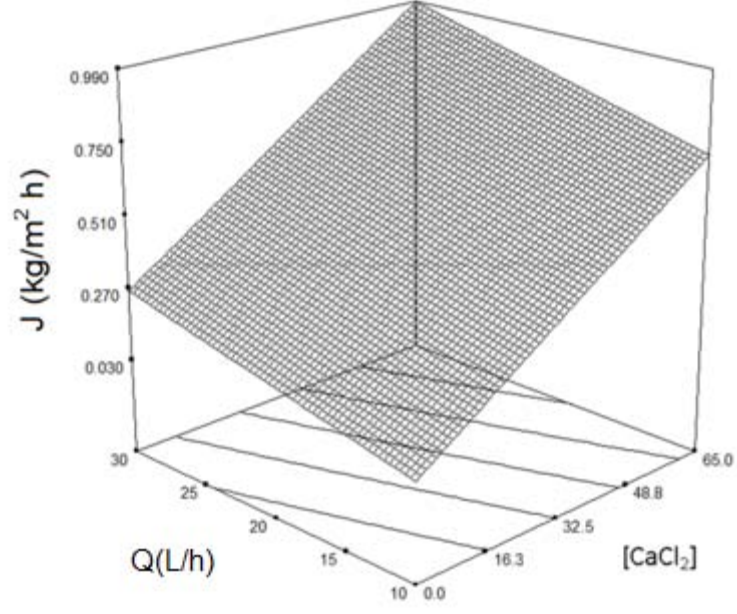


(a)

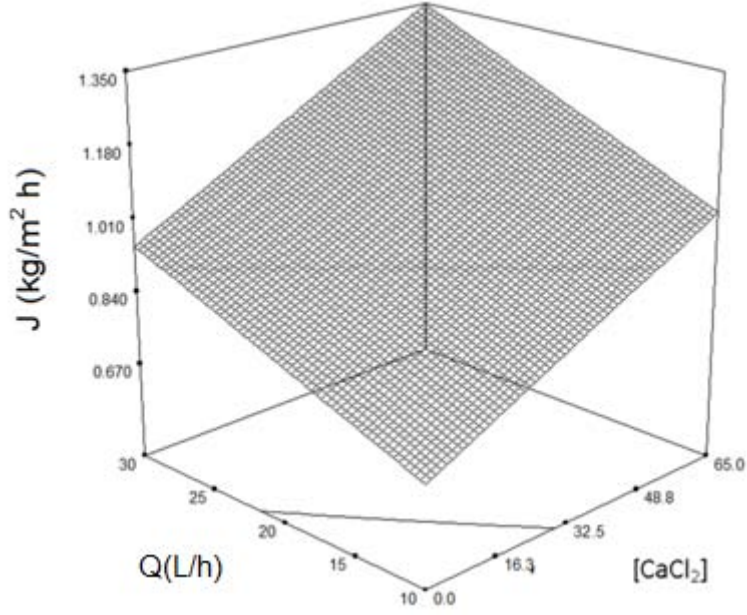


(b)

Şekil 4.9. Ters akışlı membran sistemi ile elma suyunun konsantrasyonu sırasında akı değeri üzerine akış hızı ve  $\text{CaCl}_2$  derişiminin kombine etkileri (membran giriş noktalarındaki sıcaklık farkı: a:  $10^\circ\text{C}$ , b:  $30^\circ\text{C}$ )



(a)



(b)

Şekil 4.10. Paralel akışlı membran sistemi ile elma suyunun konsantrasyonu sırasında akı değeri üzerine akış hızı ve  $\text{CaCl}_2$  derişiminin kombine etkileri (membran giriş noktalarındaki sıcaklık farkı: a:  $10^\circ\text{C}$ , b:  $30^\circ\text{C}$ )

Ters akışlı ve paralel akışlı sistemlerde suda çözünür kuru madde için öngörülen model denklemlerinin (Eşitlik 4.3 ve Eşitlik 4.5) Design Expert kullanılarak elde edilen grafiksel gösterimi Şekil 4.11-4.16'da verilmiştir.

Başlangıç suda çözünür kuru madde miktarı 12 °Briks olan elma sularının, ters akışlı ve paralel akışlı membran sistemleri ile konsantrasyonunda, sabit akış hızında uygulanan farklı  $\text{CaCl}_2$  derişimi ve sıcaklık farkı değerlerinin, 180 dakika sonunda erişilen suda çözünen kuru madde değerleri üzerine etkileri 3 boyutlu grafik ile gösterilmektedir (Şekil 4.11 ve Şekil 4.12). Uygulanan faktörlerin büyüklüklerinin artması, akıya olduğu gibi, 180 dakika sonunda ulaşılan suda çözünür kuru madde değerlerine de olumlu yönde yansımaktadır.

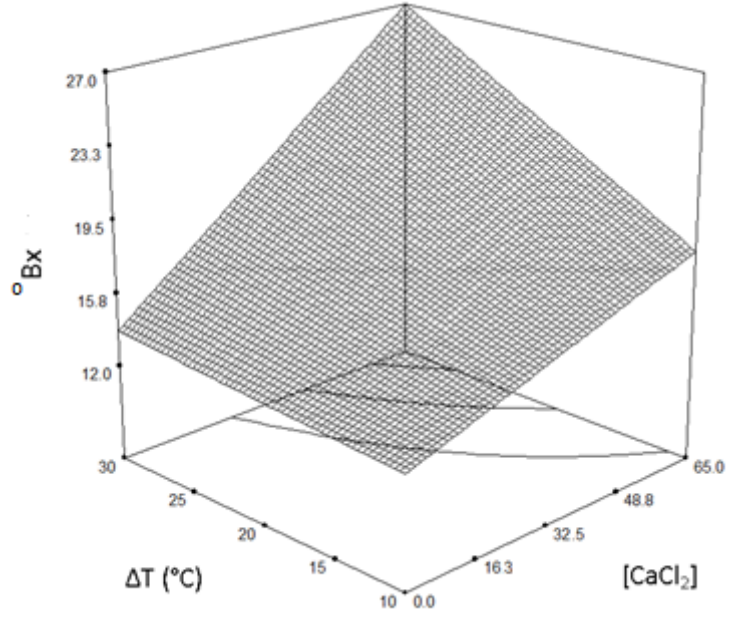
Membran boyunca sıcaklık farkının ve kullanılan tuz çözeltilisinin derişiminin artırılması, akı değerinin de artmasına yol açmaktadır. Membranın iki yüzeyi arasındaki sıcaklık farkının ya da  $\text{CaCl}_2$  derişimi farkının artması, bu noktalardaki buhar basınç farkının da artmasına neden olmakta, bunun sonucunda daha yüksek °Briks değerleri elde edilmektedir [55].

Ters akışlı sistem için, sıcaklık farkı ve  $\text{CaCl}_2$  derişiminin maksimum noktalarında elde edilen suda çözünür kuru madde miktarı, akış hızının 30 L/h olması durumunda 44.1 °Briks seviyesinde iken, 10 L/h akış hızında 28.7 °Briks düzeyine gerilemektedir.

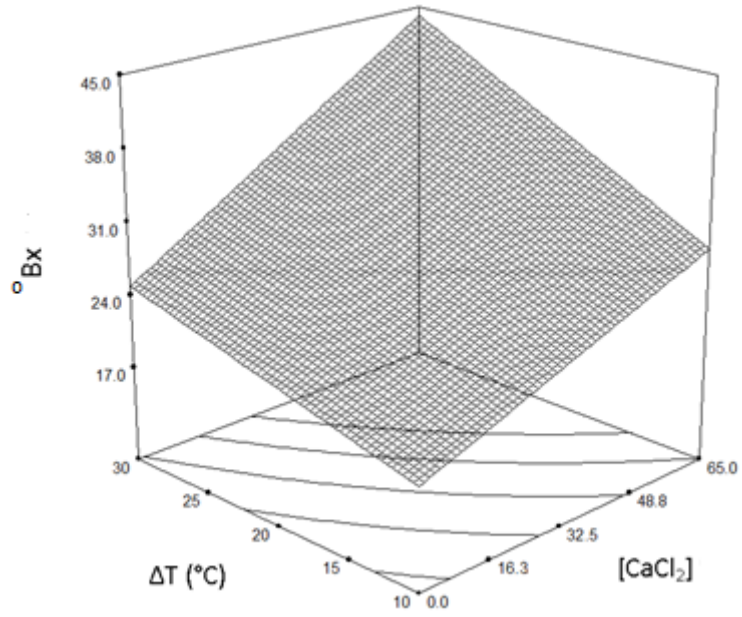
Paralel akışlı sistemde 30 L/h akış hızında 42.3 °Briks değerindeki akı, 10 L/h'de 27.7 °Briks seviyesine düşmektedir.

Başlangıç suda çözünür kuru madde miktarı 12 °Briks olan elma sularının konsantrasyon değerlerinin, sıcaklık farkı ve  $\text{CaCl}_2$  derişimindeki artışla paralel olarak önemli düzeyde artış göstermesi, ozmotik destilasyon ile membran destilasyon sistemlerinin bir arada kullanıldığı "tümleşik membran prosesleri"nin önemini de açıkça ortaya koymaktadır.



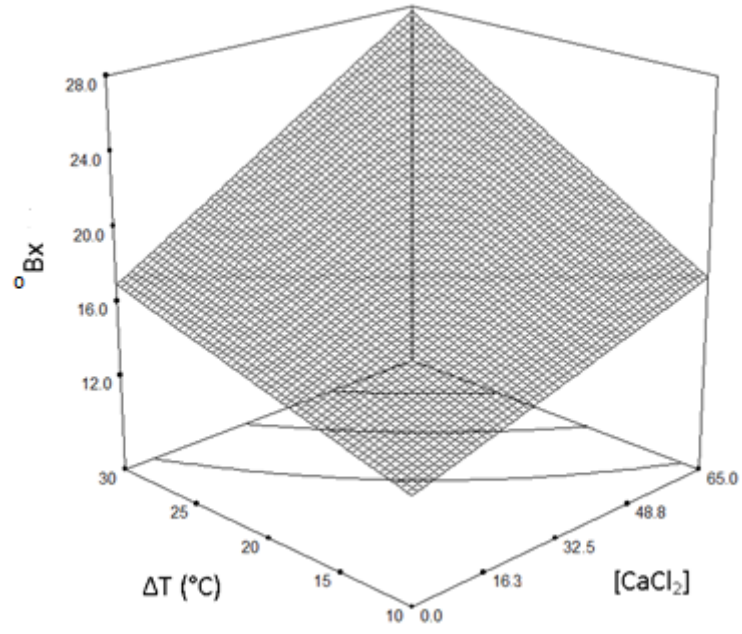


(a)

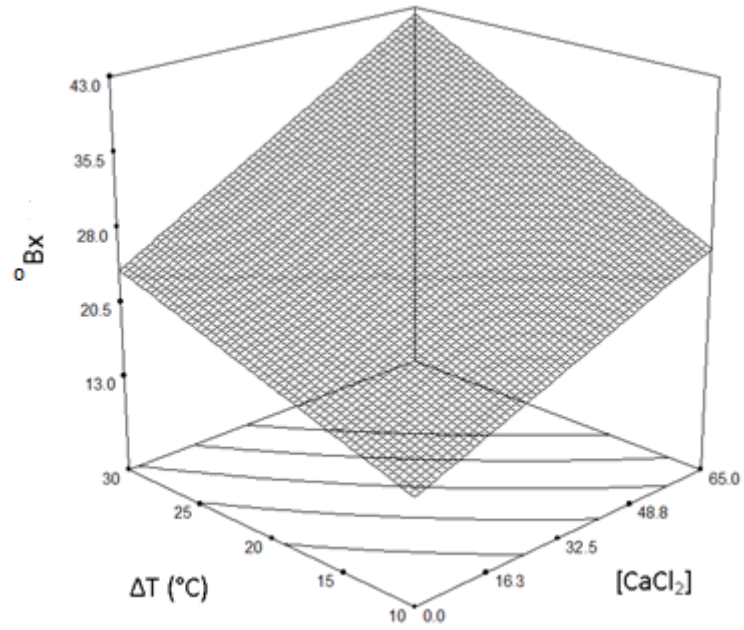


(b)

Şekil 4.11. Ters akışlı membran sistemi ile elma suyunun konsantrasyonu sırasında suda çözümlü kuru madde sıcaklık farkı ve  $\text{CaCl}_2$  derişiminin kombine etkileri (akış hızı a: 10L/h, b: 30 L/h)



(a)



(b)

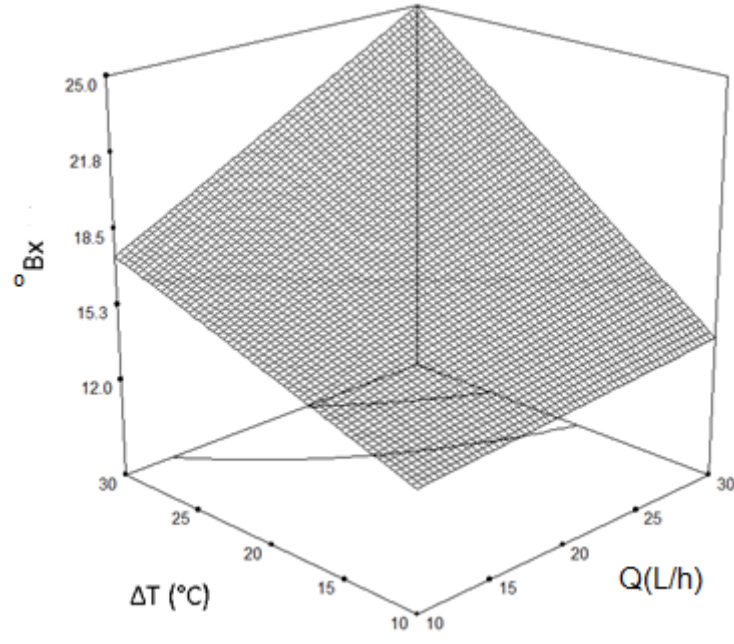
Şekil 4.12. Paralel akışlı membran sistemi ile elma suyunun konsantrasyonu sırasında suda çözümlü kuru madde sıcaklık farkı ve  $\text{CaCl}_2$  derişiminin kombine etkileri (akış hızı a: 10L/h, b: 30 L/h)

Sabit  $\text{CaCl}_2$  derişiminde (%0 (m/m) ve %65 (m/m)) sıcaklık farkı ve akış hızının suda çözüner kuru madde miktarı üzerine etkileri Şekil 4.13 ve Şekil 4.14'de görölmektedir.

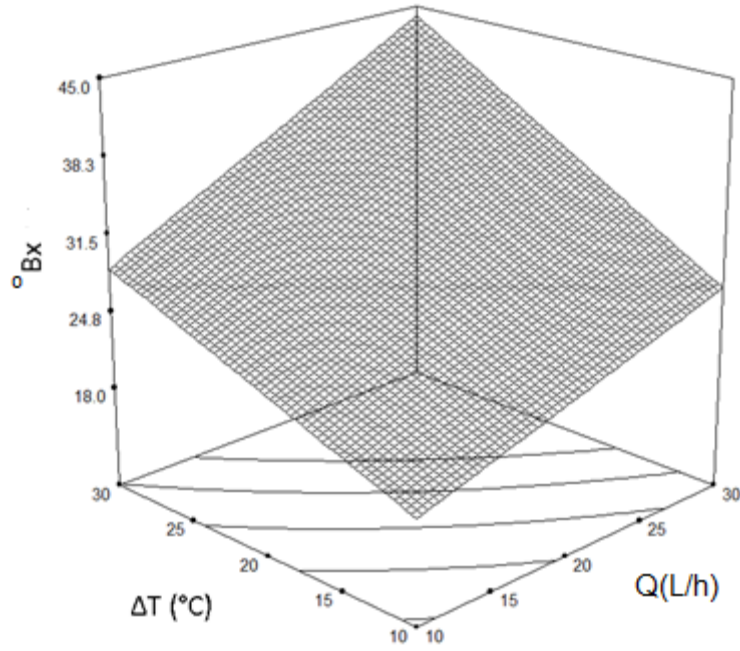
Akı değerlerinde de olduğu gibi, suda çözüner kuru madde miktarının, sıcaklık farkı ve akış hızı ile doğru orantılı olarak artış gösterdiği görölmüştür. Bununla beraber, sıcaklık farkının akış hızından daha etkili olduğu belirlenmiştir. Akış hızındaki artış, membran yüzeyindeki sıcaklık polarizasyonu ve/veya konsantrasyon polarizasyonu etkilerini azaltmaktadır [55, 68]. Sıcaklık farkı artışı, sistemin sürücü gücü olan su buharı basıncı üzerine doğrudan etki etmektedir. Sıcaklık farkındaki artış aynı zamanda, özellikle yüksek konsantrasyonlarda meyve sularının viskozitesini düşürmekte ve su aktarım hızını arttırmaktadır [59, 62].

İncelenen tüm faktörler içerisinde,  $\text{CaCl}_2$  derişiminin 180 dakika sonunda erişilen suda çözüner kuru madde miktarı üzerine en önemli etkiye sahip olduğu belirlenmiştir.

Şekil 4.13'deki grafik incelendiğinde, ters akışlı sistemde konsantrasyon sırasında  $\text{CaCl}_2$  kullanılmadığı, dolayısıyla membran destilasyon uygulaması gerçekleştirildiği görölmektedir. %0 (m/m)  $\text{CaCl}_2$  derişiminde, membran giriş noktalarındaki sıcaklık farkının  $30^\circ\text{C}$  olması durumunda, 30 L/h akış hızında, suda çözüner kuru madde miktarı 180 dakika sonunda  $25^\circ\text{Briks}$  düzeyine çıkmaktadır. Buna karşılık  $\text{CaCl}_2$  derişiminin %65'e (m/m) çıkarılması, suda çözüner kuru madde miktarının da  $44.1^\circ\text{Brikse}$  çıkmasına yol açmıştır. Paralel akışlı sistemde ise, aynı sıcaklık farkı ve akış hızı değerlerinde,  $\text{CaCl}_2$  derişiminin %0'dan (m/m) %65'e (m/m) çıkarılması sonucu suda çözüner kuru madde miktarı da  $23.9^\circ\text{Briks}$ den  $42.3^\circ\text{Brikse}$  kadar artış göstermektedir (Şekil 4.14).

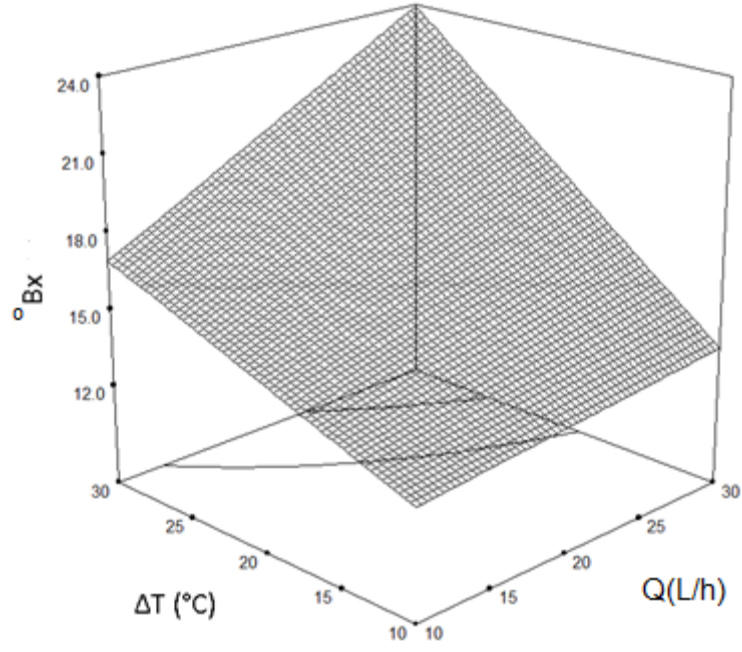


(a)

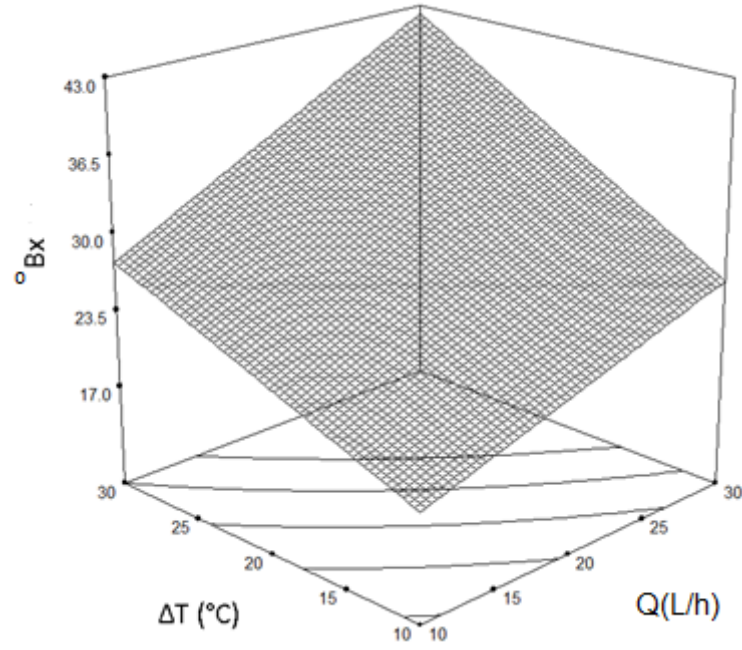


(b)

Şekil 4.13. Ters akışlı membran sistemi ile elma suyunun konsantrasyonu sırasında suda çözünür kuru madde üzerine akış hızı ve membran giriş noktalarındaki sıcaklık farkının kombine etkileri ( $\text{CaCl}_2$  derişimi: a: %0 (m/m); b: %65 (m/m))



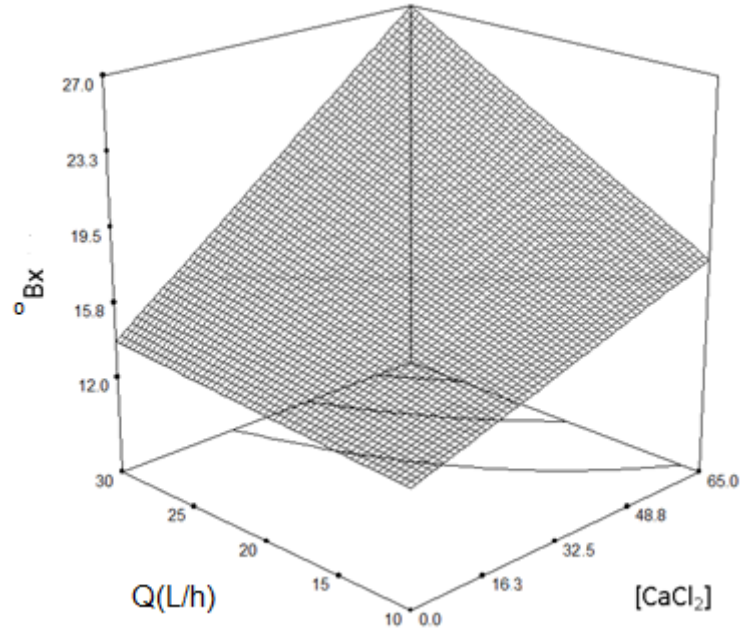
(a)



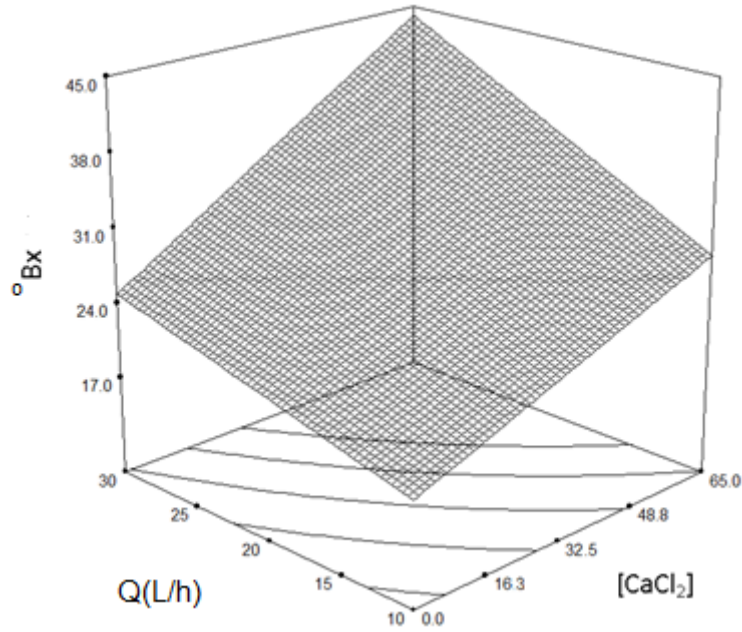
(b)

Şekil 4.14. Paralel akışlı membran sistemi ile elma suyunun konsantrasyonu sırasında suda çözünür kuru madde üzerine akış hızı ve membran giriş noktalarındaki sıcaklık farkının kombine etkileri ( $\text{CaCl}_2$  derişimi: a: %0 (m/m); b: %65 (m/m))

Membran giriş noktalarındaki sıcaklık farkı sabit tutulduğunda,  $\text{CaCl}_2$  derişimi ve akış hızının artmasıyla beraber suda çözüdür kuru madde miktarlarının da artış gösterdiği belirlenmiştir (Şekil 4.15 ve Şekil 4.16). Tüm koşullar için uygulanan bu parametrelerin üst limitlerinde daha yüksek suda çözüdür kuru madde değerleri elde edilmiştir. Örneğın, ters akışlı membran destilasyon sisteminde,  $10^\circ\text{C}$  sıcaklık farkı uygulandığında, 10 L/h akış hızında 180 dakika sonunda suda çözüdür kuru madde miktarı ancak 1.1 birim artmakta ve  $12.8^\circ\text{Briks}$  düzeyine çıkmaktadır. Buna karşılık akış hızının 30 L/h'e ve  $\text{CaCl}_2$  derişiminin ise %65'e (m/m) çıkartılması sonucu suda çözüdür kuru madde miktarı da  $27^\circ\text{Brikse}$  yükselmiştir (Şekil 4.15). Paralel akışlı sistemde ise, aynı koşullar altında suda çözüdür kuru madde miktarı  $12.3^\circ\text{Briksden}$ ,  $26.1^\circ\text{Briks}$  seviyelerine kadar artış göstermiştir.

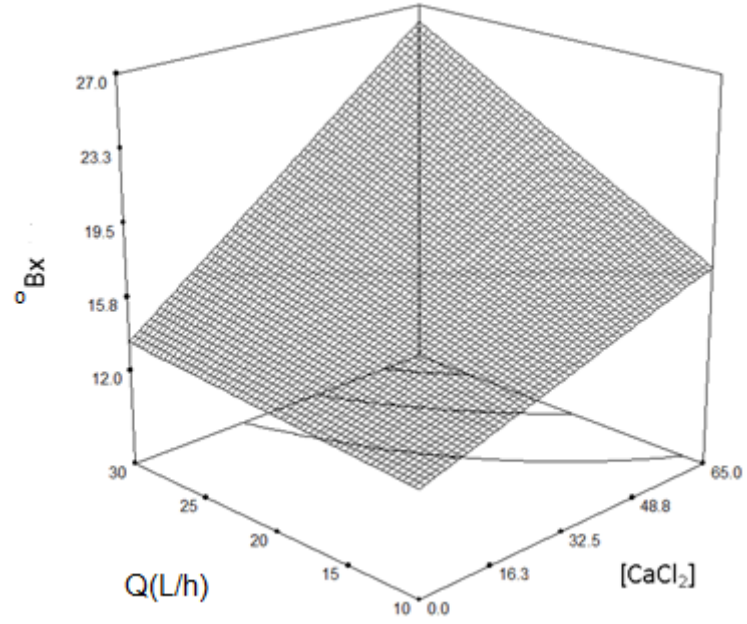


(a)

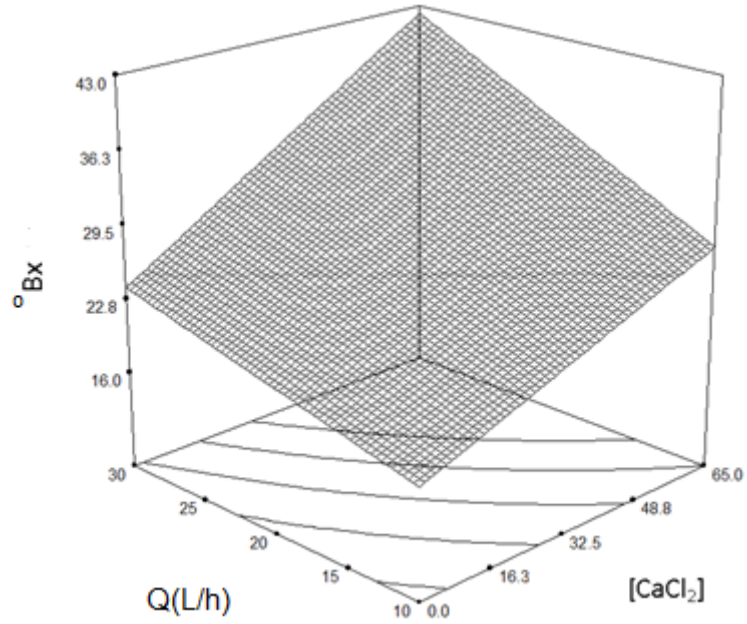


(b)

Şekil 4.15. Ters akışlı membran sistemi ile elma suyunun konsantrasyonu sırasında suda çözümlü kuru madde üzerine akış hızı ve CaCl<sub>2</sub> derişiminin kombine etkileri (membran giriş noktalarındaki sıcaklık farkı a: 10°C, b: 30°C)



(a)



(b)

Şekil 4.16. Paralel akışlı membran sistemi ile elma suyunun konsantrasyonu sırasında suda çözünen kuru madde üzerine akış hızı ve CaCl<sub>2</sub> derişiminin kombine etkileri (membran giriş noktalarındaki sıcaklık farkı a: 10°C, b: 30°C)



Faktöriyel tasarım denemelerinde elde edilen sonuçlar toplu olarak değerlendirildiğinde, gerek ters akışlı gerekse paralel akışlı membran sistemlerinde yanıt değişkenlerinin, incelenen faktörlerin seviyelerindeki artışla paralel olarak artış gösterdiği belirlenmiştir. Diğer bir deyişle, tüm koşullar için uygulanan parametrelerin üst limitlerinde daha yüksek akı ve suda çözünür kuru madde değerleri elde edilmiştir. Buna göre, ozmotik destilasyon için optimum işlem koşulları, %65 (m/m)  $\text{CaCl}_2$  derişimi ve 30 L/h akış hızı; membran destilasyon için  $30^\circ\text{C}$  sıcaklık farkı ve 30 L/h akış hızı olarak belirlenmiştir. Membran destilasyon ve ozmotik destilasyon proseslerinin bir arada kullanıldığı tümleşik sistem için optimum parametreler ise 30 L/h akış hızı, %65 (m/m)  $\text{CaCl}_2$  derişimi ve  $30^\circ\text{C}$  sıcaklık farkı olarak belirlenmiştir. Ancak, faktöriyel tasarım için gerçekleştirilen denemeler sırasında, 30 L/h akış hızında çalışmanın peristaltik pompada kullanılan hortumlarda deformasyonlara neden olduğu gözlenmiştir. Ayrıca membran destilasyon denemelerinde,  $30^\circ\text{C}$  sıcaklık farkı, sisteme yerleştirilen ve izolasyon materyali ile kaplanan iki adet geri soğutucu ile başlangıçta kolaylıkla sağlanabildiği halde, konsantrasyonun ileri aşamalarında, viskozitedeki artış ile beraber bu farkın korunması gittikçe zorlaşmıştır. Bu nedenle laboratuvar koşullarında üretilecek olan elma sularına uygulanacak olan membran destilasyon ve ozmotik destilasyon işlemlerinin 20 L/h akış hızı,  $20^\circ\text{C}$  sıcaklık farkı ve %65 (m/m)  $\text{CaCl}_2$  derişiminde gerçekleştirilmesi uygun görülmüştür.

Diğer taraftan, incelenen tüm bağımsız değişken kombinasyonlarında, aynı koşullar altında, ters akışlı sistemde paralel akışlı sisteme göre daha yüksek akı ve suda çözünür kuru madde değerlerine ulaşılmıştır. Dolayısıyla, elma sularının konsantrasyonunda gerçekleştirilecek olan membran destilasyon, ozmotik destilasyon ve tümleşik membran prosesinde ters akışlı membran sisteminde çalışılması uygun görülmüştür.

#### 4.4. Berrak elma sularının membran destilasyon, ozmotik destilasyon ve tümleşik membran sistemleri ile konsantrasyonunda sistem performanslarının akı ve konsantrasyon derecesi bakımından incelenmesi

Bölüm 3.2.3 ve Şekil 3.1’de verilen akım şemasına göre üretilen ve başlangıçta 12°Briks kuru madde içeriğine sahip berrak elma suları farklı membran uygulamaları ile 60-65°Briks seviyesine kadar konsantre edilmiştir. Konsantrasyon işlemleri boyunca, meyve suyundan uzaklaştırılan su miktarı ölçülerek akı değerleri Bölüm 3.2.1 ve Eşitlik 3.1’e göre hesaplanmıştır. Konsantrasyon derecesi değerlerinin hesaplanmasında ise aşağıdaki formül kullanılmıştır:

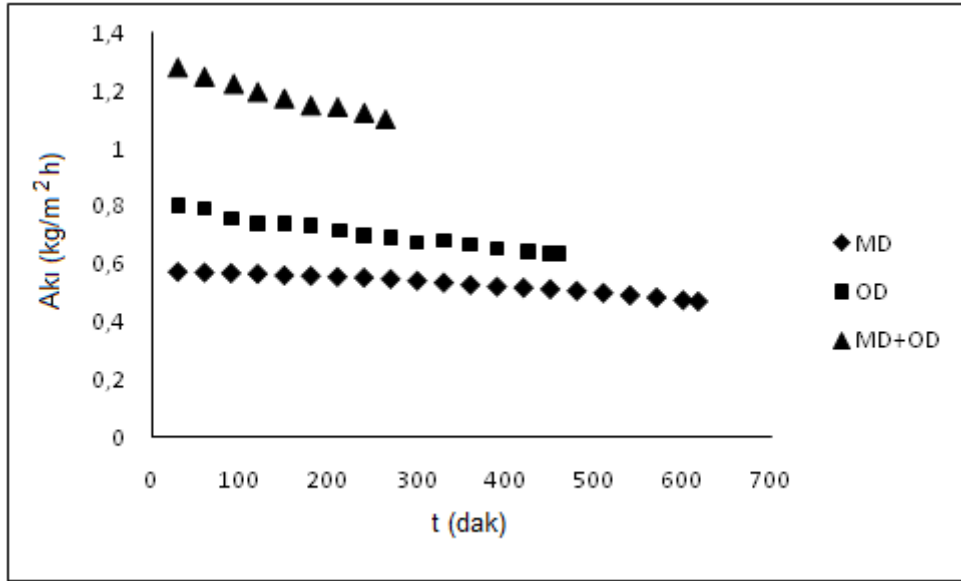
$$\alpha = \frac{^{\circ}Briks_{son}}{^{\circ}Briks_{başlangıç}} \quad (4.6)$$

Burada,

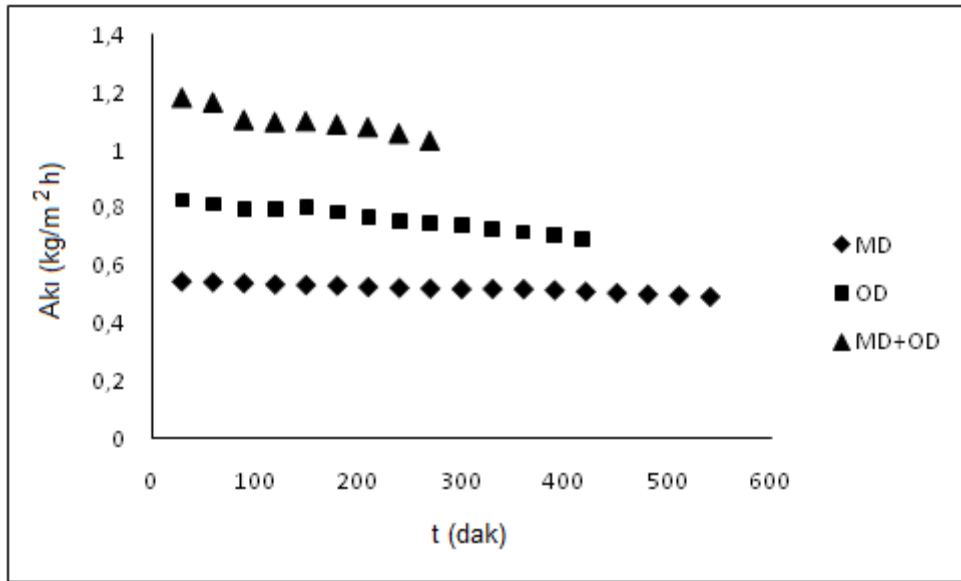
$^{\circ}Briks_{son}$ : elma suyu konsantresinin suda çözünür kuru madde miktarı

$^{\circ}Briks_{başlangıç}$ : elma suyunun başlangıç suda çözünür kuru madde miktarı

Geleneksel berraklaştırma yardımcı maddesi ile ön işlem aşamasının ardından uygulanan ultrafiltrasyon yöntemi ile üretilen berrak elma sularının membran destilasyon, ozmotik destilasyon ve tümleşik sistem ile konsantrasyonu süresince akıdaki ve konsantrasyon derecesindeki değişim karşılaştırmalı olarak sırasıyla Şekil 4.17 ve Şekil 4.18’de verilmektedir.

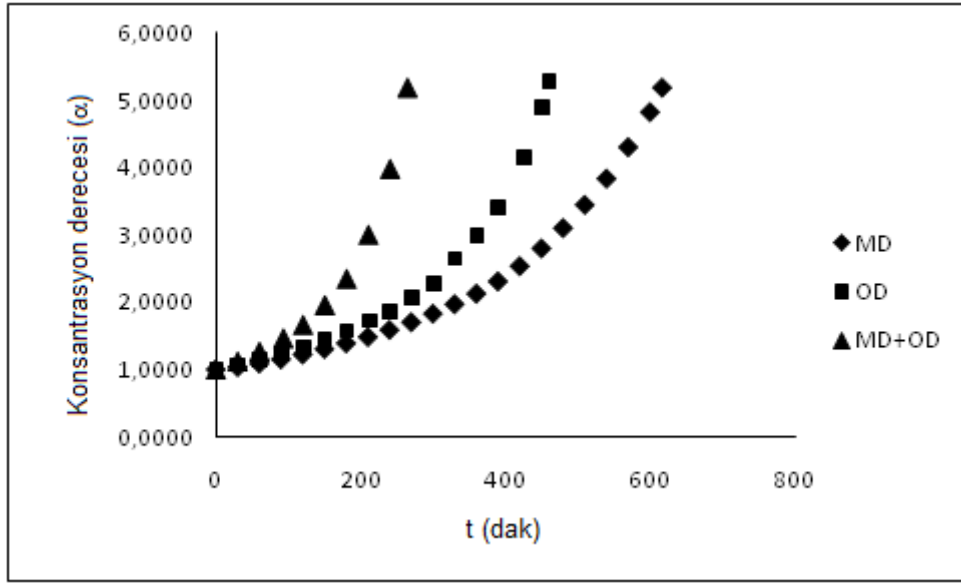


(a)

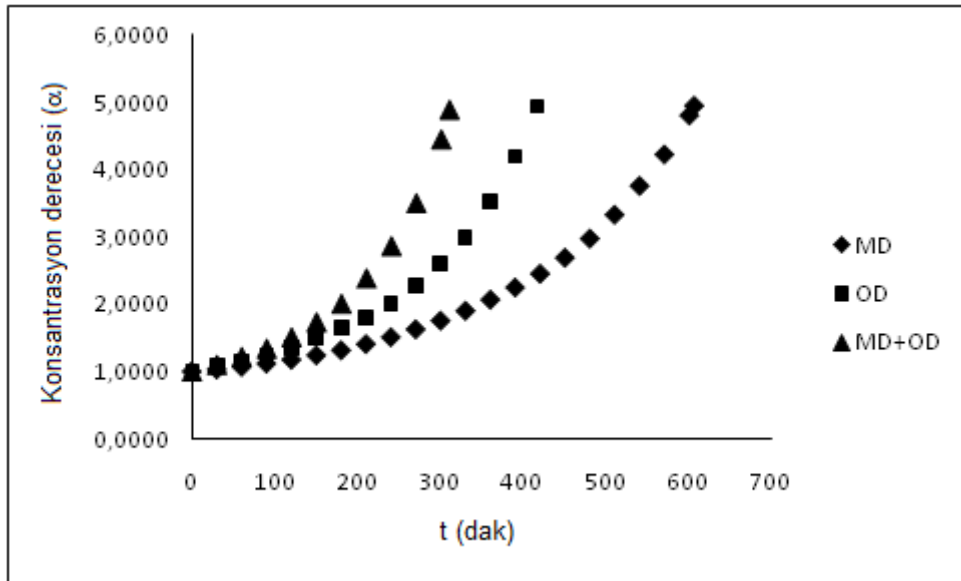


(b)

Şekil 4.17. Geleneksel berraklaştırma yardımcı maddesi ile ön işlem aşamasının ardından uygulanan ultrafiltrasyon yöntemi ile üretilen berrak elma sularının membran destilasyon (MD), ozmotik destilasyon (OD) ve tümleşik sistem (MD + OD) ile konsantrasyonunda akının zamanla değişimi (Ultrafiltrasyon membran por çapı: (a) 10 kDa, (b) 100 kDa



(a)



(b)

Şekil 4.18. Geleneksel berraklaştırma yardımcı maddesi ile ön işlem aşamasının ardından uygulanan ultrafiltrasyon yöntemi ile üretilen berrak elma sularının membran destilasyon (MD), ozmotik destilasyon (OD) ve tümleşik sistem (MD + OD) ile konsantrasyonunda konsantrasyon derecesinin zamanla değişimi (Ultrafiltrasyon membran por çapı: (a) 10 kDa, (b) 100 kDa)

Membran destilasyon prosesinde başlangıç akısı 0.55-0.60 kg/m<sup>2</sup>h düzeyinde iken, 600-650 dakika sonunda %12-18 oranında azalarak 0.47-0.49 kg/m<sup>2</sup>h olmaktadır. Ozmotik destilasyon prosesinde, 0.80-0.82 kg/m<sup>2</sup>h düzeyindeki başlangıç akısı, 400-450 dakika sonunda yaklaşık 0.64-0.68 kg/m<sup>2</sup>h seviyelerine kadar düşmektedir. Membran destilasyon ve ozmotik destilasyon sistemlerinin bir arada kullanıldığı tümleşik membran sisteminde ise başlangıç akı değeri 1.18-1.28 kg/m<sup>2</sup>h seviyelerinde iken, 250-300 dakika sonunda %15 oranında azalarak 1.00-1.08 kg/m<sup>2</sup>h düzeyine kadar düşmektedir.

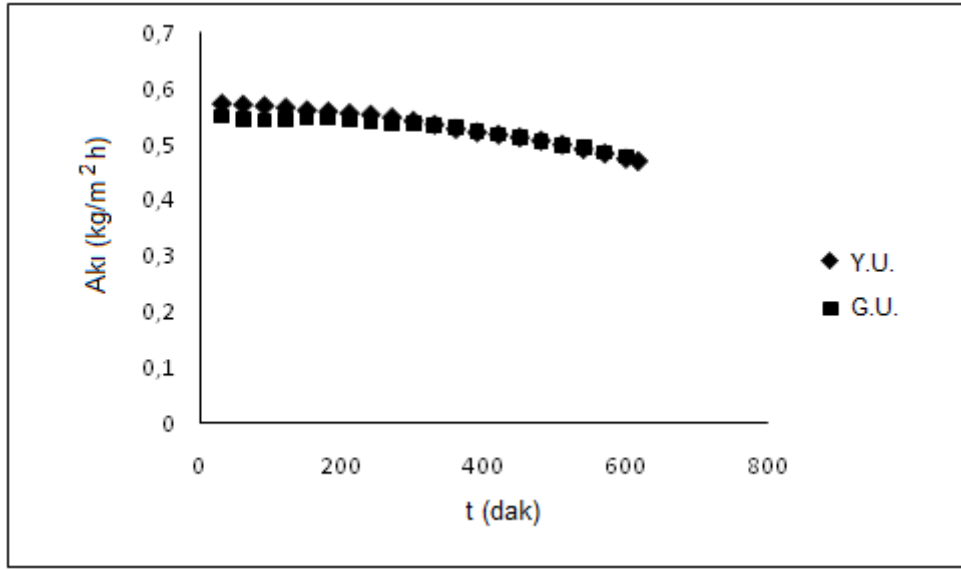
Görüldüğü gibi, ozmotik destilasyon prosesi ile membran destilasyon prosesine kıyasla daha hızlı bir su aktarımı sağlanırken, konsantrasyon polarizasyonu etkilerinin yanı sıra meyve suyundan tuz çözeltilisine aktarılan su miktarına bağlı olarak sürücü gücün azalması nedeniyle, konsantrasyon işlemi boyunca, akı daha yüksek oranda bir azalma göstermektedir. Ancak, ozmotik destilasyonla konsantrasyon işleminin son aşamasında bile, membran destilasyonun başlangıç anına kıyasla daha yüksek akı seviyeleri elde edilmektedir. Tümleşik membran destilasyon sisteminde ise, membran destilasyon sistemindeki mevcut sıcaklık gradyenine, suda çözünen madde miktarları arasındaki fark da eklenerek, buhar basıncı farkı sürücü gücüne katkıda bulunmaktadır. Bunun sonucunda, meyve suyundan tuz çözeltilisine doğru su buharı transferi de hızlanmaktadır. Nitekim, başlangıçta yaklaşık 12 °Brikse sahip elma sularınının 60-65°Brikse konsantrasyonu en hızlı şekilde, en yüksek akı değerlerine sahip olan tümleşik membran sistemi ile sağlanmıştır (Şekil 4.18). Ozmotik destilasyon ve membran destilasyon sistemlerinin bir arada kullanıldığı tümleşik membran sistem performansının incelendiği diğer çalışmalarda da benzer bulgular elde edilmiştir [67, 72, 98].

Tüm membran konsantrasyon sistemlerinde, ultrafiltrasyon işleminde kullanılan membranın por çapının, su transfer hızına önemli bir etkisi olmadığı sonucuna varılmıştır. Bailey et al. [75], ultrafiltrasyon ile ön işlem aşamasından geçirilerek berraklaştırılan Gordo çeşidi üzüm sularınının ozmotik destilasyonla konsantrasyonunda, akının ancak 0.1 µm ve altındaki por çapına sahip ultrafiltrasyon membran modülleri kullanılması durumunda etkilenebileceğini bildirmiştir.

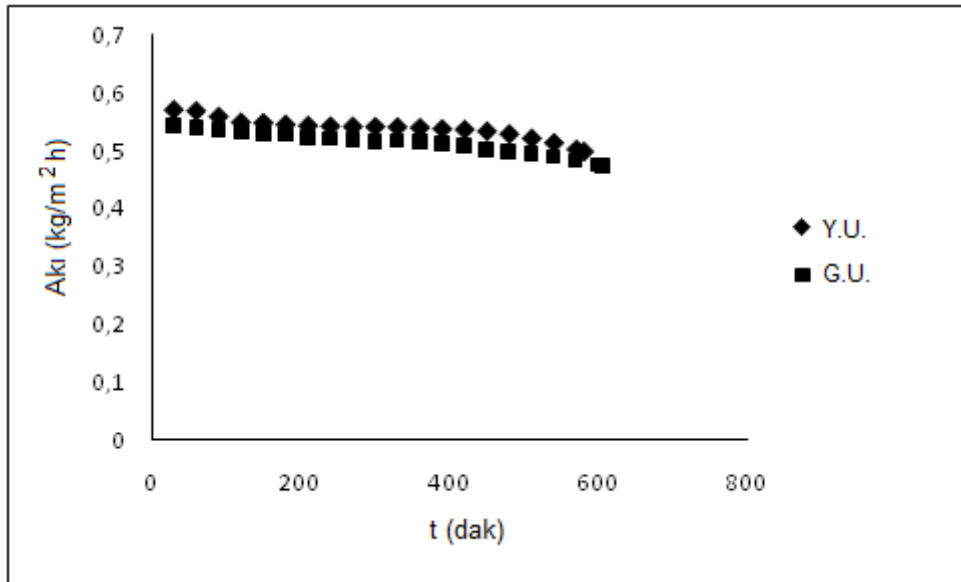
#### **4.5. Berrak elma suyu üretiminde kullanılan farklı berraklaştırma yardımcı maddelerinin membran teknikleri ile konsantrasyon performansına etkilerinin akı bakımından incelenmesi**

Geleneksel veya yeni nesil berraklaştırma yardımcı maddeleri ile ön işlem aşamasının ardından uygulanan ultrafiltrasyon yöntemi ile üretilen berrak elma sularının membran destilasyon, ozmotik destilasyon ve tümleşik membran sistemi ile konsantrasyonu süresince akının zamanla değişimi sırasıyla Şekil 4.19, Şekil 4.20 ve Şekil 4.21’de verilmektedir.

Meyve sularının yapısındaki kolloidal veya süspanse maddeler, konsantrasyonun ilerleyen aşamalarında viskozitenin artmasına ve permeat akısının düşmesine neden olmaktadır [73, 86]. Çalışmamızda, yeni nesil berraklaştırma yardımcı maddesi ile ön işlem aşamasından geçirilerek ultrafiltrasyon yöntemi ile berraklaştırılan elma sularında, membran destilasyon, ozmotik destilasyon ve tümleşik membran sistemleri ile konsantrasyon boyunca, birim alandan su transfer hızının, geleneksel yardımcı maddesine kıyasla daha yüksek seviyelerde olduğu ortaya konmuştur. Ultrafiltrasyon sistem performansında gözlenen bu farklılıklar, yeni nesil berraklaştırma yardımcı maddesinin, geleneksel bentonite kıyasla elma suyundaki kolloidal maddelerin daha iyi ölçüde adsorpladığının bir göstergesidir. İleri aşamalarda ürünlerin analitik özelliklerinde yapılan incelemeler de bu bulguları doğrulamaktadır (Bölüm 4.6).

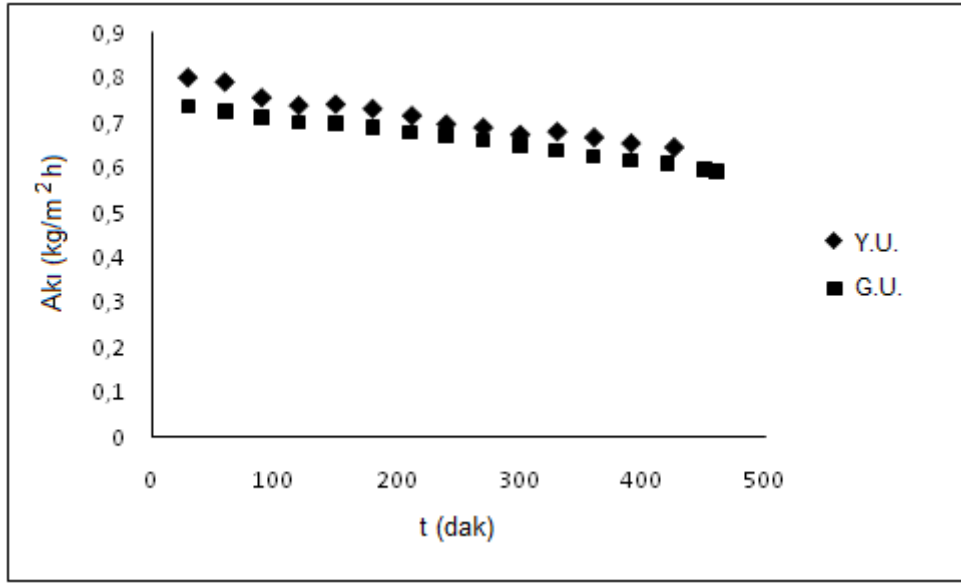


(a)

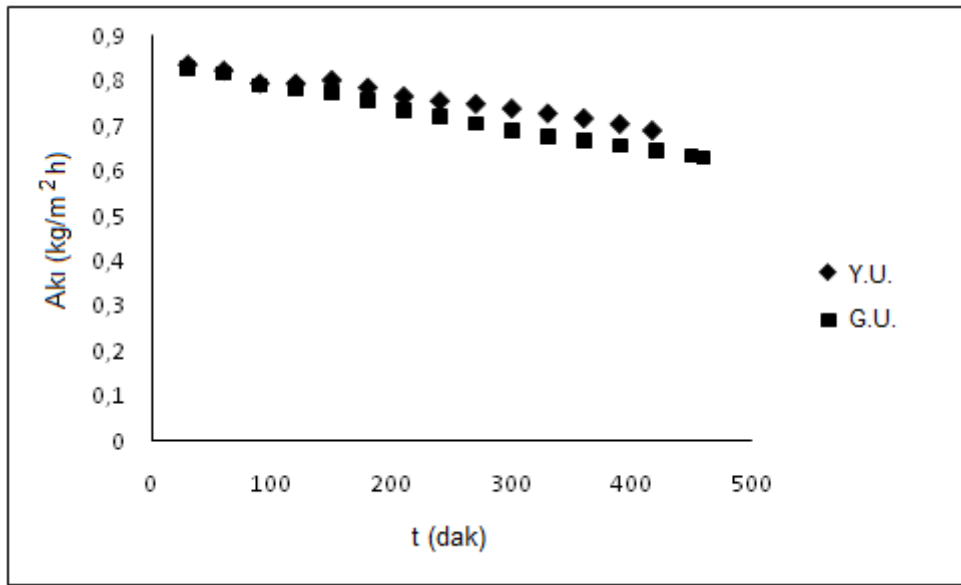


(b)

Şekil 4.19. Geleneksel berraklaştırma yardımcı maddesi ile ön işlem aşamasının ardından uygulanan ultrafiltrasyon (G.U.) veya yeni nesil berraklaştırma yardımcı maddesi ile ön işlem aşamasının ardından uygulanan ultrafiltrasyon (Y.U.) uygulamaları ile üretilen berrak elma sularının membran destilasyon ile konsantrasyonunda akının zamanla değişimi (Ultrafiltrasyon membran por çapı: (a) 10 kDa, (b) 100 kDa)



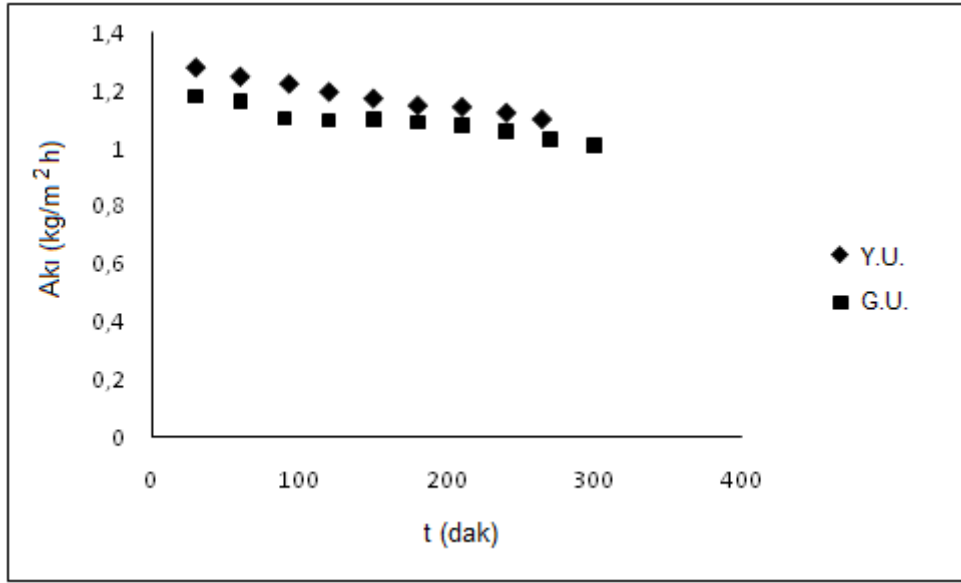
(a)



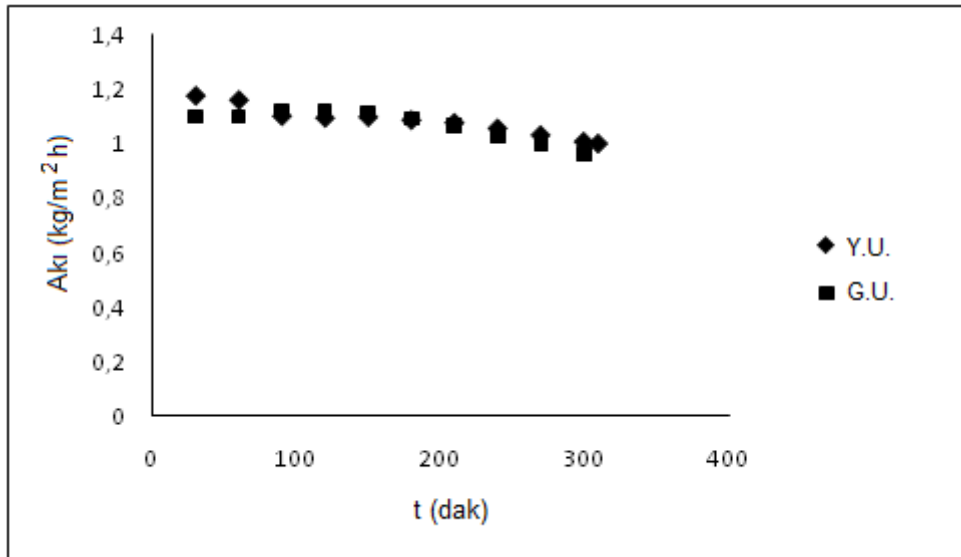
(b)

Şekil 4.20. Geleneksel berraklaştırma yardımcı maddesi ile ön işlem aşamasının ardından uygulanan ultrafiltrasyon (G.U.) veya yeni nesil berraklaştırma yardımcı maddesi ile ön işlem aşamasının ardından uygulanan ultrafiltrasyon (Y.U.) uygulamaları ile üretilen berrak elma sularının ozmotik destilasyon ile konsantrasyonunda akının zamanla değişimi (Ultrafiltrasyon membran por çapı: (a) 10 kDa, (b) 100 kDa)





(a)



(b)

Şekil 4.21. Geleneksel berraklaştırma yardımcı maddesi ile ön işlem aşamasının ardından uygulanan ultrafiltrasyon (G.U.) veya yeni nesil berraklaştırma yardımcı maddesi ile ön işlem aşamasının ardından uygulanan ultrafiltrasyon (Y.U.) ile üretilen berrak elma sularının tümleşik membran sistemi ile konsantrasyonunda akının zamanla değişimi (Ultrafiltrasyon membran por çapı: (a) 10 kDa, (b) 100 kDa)

#### **4.6. Farklı işleme yöntemleri ile berrak elma suyu konsantresi üretimi**

Çalışmanın bu bölümünde, berrak elma suyu konsantresi üretim prosesi sırasında uygulanan farklı üretim teknolojilerinin, elma sularının bazı analitik özellikleri üzerine etkileri incelenmiştir.

Ülkemizde berrak elma suyu üretiminde genellikle ana işlem aşamaları aynı olmakla birlikte, durultma aşamasında geleneksel durultma veya ultrafiltrasyon yöntemi kullanılmaktadır.

Berrak elma suyu üretiminde yaygın olarak kullanılan geleneksel uygulamada, parçalanarak mayşe haline getirilen ürünün preslenmesi sonucu elde olunan elma ham suyu enzimatik olarak depektinize edilmekte, ardından jelatin ve bentonit gibi berraklaştırma yardımcı maddeleri ilave edilerek flokülasyon sağlanmaktadır. Flokülasyon sonucu çöken tortu, kaba filtrasyon ve ince filtrasyon yoluyla uzaklaştırılarak berrak meyve suyu elde edilebilmektedir.

Meyve sularının berraklaştırılması amacıyla ultrafiltrasyon uygulamaları da geleneksel berraklaştırma yöntemlerinin bir alternatifi olarak hızla yaygınlaşmıştır. Ultrafiltrasyon ile berraklaştırmanın avantajları, berraklaştırma yardımcı maddelerine duyulan gereksinimi ortadan kaldırması, randıman artışı, tortunun daha küçük hacimlerde ayrılması ve flokülasyon, kaba filtrasyon ile ince filtrasyon aşamalarının tek seferde yapılarak proses süresinin kısaltılması olarak sıralanabilir. Ancak meyve suyunda bulunan yüksek molekül ağırlıklı kolloidal maddelerin membran yüzeyinde birikimi filtrasyon performansını olumsuz yönde etkilemektedir [11]. Bu nedenle geleneksel yöntemlere göre yaklaşık 1/5 oranında berraklaştırma yardımcı maddeleri kullanılarak ultrafiltrasyon kapasitesi önemli ölçüde arttırılmaktadır. Son yıllarda farklı özelliklere sahip bentonit ve/veya aktif kömür gibi yeni nesil berraklaştırma yardımcı maddeleri geliştirilmiştir. Bu katkıların teğet akışta ultrafiltrasyon işleminin etkinliğini önemli ölçüde arttırdığı belirtilmektedir.

Meyve suyu konsantresi üretiminde ise günümüzde geleneksel olarak çok aşamalı vakum evaporasyon düzeneklerinden yararlanılmaktadır. Bu işlem, sıcaklığın etkisine bağlı olarak, ürünün duyuusal ve besinsel özelliklerini olumsuz yönde etkileyerek, ürün kalitesinin düşmesine yol açmaktadır. Son zamanlarda meyve suyunun konsantrasyonunda, geleneksel yöntemlere alternatif olarak ortaya çıkan membran prosesleri üzerinde önemle durulmaya başlanmıştır. Bunlar içerisinde, meyve sularının yapısındaki suyun atmosferik basınç altında ve düşük sıcaklıklarda uzaklaştırılmasına olanak sağlayan membran destilasyon, ozmotik destilasyon veya tümleşik membran prosesleri ön plana çıkmaktadır.

Bu amaçla, ilk aşamada, farklı por çapına sahip membranlar (10 kDa ve 100 kDa) kullanılarak teğet akış ultrafiltrasyon ile berraklaştırma işlemi gerçekleştirilmiştir. Ultrafiltrasyon uygulamalarından önce kullanılan geleneksel berraklaştırma yardımcı maddeleri (jelatin ve bentonit) ile ülkemizde meyve suyu endüstrisinde kullanımı gittikçe artan ve teğet akış ultrafiltrasyon sistemlerinin etkililiğini önemli ölçüde arttırdığı belirtilen yeni nesil bentonit ve jelatin uygulamasının da son ürün özelliklerine etkileri araştırılmıştır.

İkinci aşamada ise, laboratuvar koşullarında farklı ön işlem aşamalarından geçirilerek berraklaştırılan elma sularının, membran destilasyon, ozmotik destilasyon, tümleşik membran sistemi ve geleneksel evaporasyon ile elde olunan elma suyu konsantreleri 12°Brix kadar seyreltilerek, incelenen konsantrasyon yöntemlerinin son ürün üzerindeki etkileri karşılaştırmalı olarak değerlendirilmiştir.

#### 4.6.1. Berrak elma sularının pH ve toplam asitlik değerleri

Laboratuar koşullarında berrak elma suyu üretiminde uygulanan enzimatik durultma, berraklaştırma ve konsantrasyon işlemleri etkisiyle elma sularının pH ve toplam asitlik değerlerindeki değişimler Çizelge 4.9'da verilmektedir.

Çalışmamızda, incelenen elma ham suyunun pH değeri  $3.65\pm 0.02$  ve toplam asitlik ise malik asit cinsinden  $4.30\pm 0.03$  g/L olarak bulunmuştur. Eisele ve Drake [99], 175 çeşit elma türünden üretilen elma sularının pH değerlerini 3.37-4.24 ve toplam asitlik değerlerini ise malik asit cinsinden 2.3-18.2 g/L aralığında rapor etmiştir. Tüfekçi [100] elma suyuna ait pH değerinin 3.49-4.01 arasında ve toplam asitlik değerinin de malik asit cinsinden 3.65-5.66 g/L aralığında değiştiğini bildirmiştir. Bahçeci [101], Golden Delicious çeşidi elmalarda üretilen elma sularının pH değerini 3.68 olarak bulmuştur. Çalışmamızda incelediğimiz elma suyu örneklerine ait pH ve toplam asitlik değerlerinin, daha önce yapılan çalışmalarda bulunan değerlerle uyum gösterdiği görölmektedir.

Elma ham suyu ve depektinize elma suyunun asitliğinde, yeni nesil berraklaştırma yardımcı maddesi ile ön işlem aşamasının ardından uygulanan ultrafiltrasyon işlemlerini takiben, hafif bir artış görölmektedir. Geleneksel berraklaştırma yardımcı maddesi kullanıldığında ise pH ve toplam asitlik değerleri değişim göstermemektedir. Bu farklılığın, yeni nesil bentonitin geleneksel sodyum bentonite kıyasla daha düşük oranda Na içermesinden kaynaklanabileceği düşünölmektedir [102]. pH değerleri 3.5'in üzerinde olan meyve sularında, geleneksel bentonitin şişme kapasitesi ve dolayısıyla adsorpsiyon yeteneğinin düşük olduğu bilinmektedir. Yeni nesil bentonitin ise yüksek pH değerlerinde de iyi bir şişme kapasitesine sahip olduğu ve meyve sularında etkin bir protein adsorpsiyonu sağladığı ileri sürölmektedir [13]. Çalışmamızda, berraklaştırma aşamasından önce depektinize elma sularının pH değerleri  $3.66\pm 0.03$  olarak belirlenmiştir. Dolayısıyla, meyve sularında tamponlama kapasitesine sahip olan proteinlerin adsorpsiyonunun, geleneksel bentonit kullanılarak berraklaştırma işlemi gerçekteştirilen elma sularında, yeni nesil bentonite kıyasla daha düşük seviyelerde olduğu sonucuna varılabilmektedir. Nitekim elma ham suları ve depektinize elma sularının asitliğinin, geleneksel bentonit-jelatin kombinasyonu

kullanılarak gerçekleştirilen berraklaştırma aşamasında değişime uğramadığı belirlenmiştir. Aynı yardımcı maddeler kullanılarak berraklaştırılan meyve sularının asitlik değerlerinde de benzer sonuçlar rapor edilmiştir [9, 103]. Buna karşın, yeni nesil bentonit-jelatin kombinasyonu uygulaması sonrasında elma sularının asitliğinde hafif bir artış görülmektedir. Bu bağlamda, yeni nesil bentonitin sahip olduğu ileri sürülen yüksek oranda protein adsorpsiyonunun da elma sularının asitliğinde görülen söz konusu artışa katkısı olduğu düşünülmektedir.

Aynı berraklaştırma yardımcı maddeleri ile ön işlem aşamasının ardından uygulanan ultrafiltrasyon işleminde kullanılan membranın por çapının ise pH ve toplam asitlik üzerine etkisi %95 güven aralığında önemli bulunmamıştır. Bruijn et al. [24], enzimatik durultma aşamasının ardından 15 kDa veya 50 kDa por çapına sahip seramik ultrafiltrasyon membranlarından geçirilerek berraklaştırılan elma sularının pH ve toplam asitlik değerlerinde bir farklılık olmadığını belirtmişlerdir. Benzer şekilde, depektinize mosambi (*Citrus sinensis*) suyunun 10, 20, 30, 50 ve 100 kDa por çapına sahip selüloz asetat ultrafiltrasyon membran modüllerinden geçirilerek berraklaştırılması aşamasında da meyve sularının pH ve toplam asitlik değerlerinde belirgin bir farklılık olmadığı rapor edilmiştir [10].

Aynı ön işlem aşamalarından geçirilerek berraklaştırılan elma sularının membran uygulamaları veya geleneksel evaporasyon ile konsantrasyonunun, ürünlerin pH ve toplam asitlik değerlerinde belirgin bir farklılığa neden olmadığı belirlenmiştir ( $p < 0.05$ ). Çalışmamız çerçevesinde elma sularının konsantrasyonunda kullanılan ozmotik destilasyon, membran destilasyon, tümleşik membran uygulaması ve geleneksel evaporasyon yöntemlerinde elma suyu sıcaklıkları sırasıyla, 25°C, 30°C, 30°C ve 70°C düzeylerinde tutulmuştur. Niu et al. [104], elma dilimlerine 65°C'ye kadar uygulanan ılımlı ısı işlemlerin pH değerine bir etkisi olmadığını belirtmektedir. Hongvaleerat et al. [49], ananas suyunun 20°C'de ozmotik destilasyonla konsantrasyonu boyunca pH değerlerinde bir değişim olmadığını rapor etmişlerdir. Meyve sularının membran destilasyon ve ozmotik destilasyonla konsantrasyonunun, pH ve asitlik değerlerinde önemli bir değişime neden olmadığı diğer bazı çalışmalarla da desteklenmektedir [49, 50, 71].

Çizelge 4.9. Farklı işleme yöntemleri ile üretilen elma sularının pH ve toplam asitlik değerleri

			pH	Toplam asitlik (g/L)*
		Elma ham suyu	3.65±0.02 <sup>a</sup>	4.30±0.03 <sup>a</sup>
		Enzimatik durultma sonrası	3.66±0.03 <sup>a</sup>	4.35±0.05 <sup>a</sup>
G.B.	10 kDa	U.F.	3.65±0.01 <sup>a</sup>	4.24±0.06 <sup>a</sup>
		O.D.	3.65±0.01 <sup>a</sup>	4.38±0.06 <sup>a</sup>
		M.D.	3.66±0.01 <sup>a</sup>	4.28±0.07 <sup>a</sup>
		M.D.+O.D.	3.64±0.01 <sup>a</sup>	4.22±0.06 <sup>a</sup>
		G.E.	3.67±0.02 <sup>a</sup>	4.25±0.04 <sup>a</sup>
	100 kDa	U.F.	3.64±0.01 <sup>a</sup>	4.20±0.05 <sup>a</sup>
		O.D.	3.63±0.01 <sup>a</sup>	4.33±0.12 <sup>a</sup>
		M.D.	3.65±0.01 <sup>a</sup>	4.23±0.11 <sup>a</sup>
		M.D.+O.D.	3.64±0.01 <sup>a</sup>	4.17±0.05 <sup>a</sup>
		G.E.	3.65±0.01 <sup>a</sup>	4.28±0.15 <sup>a</sup>
Y.N.	10 kDa	U.F.	3.63±0.02 <sup>b</sup>	4.63±0.11 <sup>b</sup>
		O.D.	3.60±0.02 <sup>b</sup>	4.84±0.10 <sup>b</sup>
		M.D.	3.61±0.01 <sup>b</sup>	4.70±0.02 <sup>b</sup>
		M.D.+O.D.	3.59±0.01 <sup>b</sup>	4.75±0.14 <sup>b</sup>
		G.E.	3.63±0.02 <sup>b</sup>	4.83±0.12 <sup>b</sup>
	100 kDa	U.F.	3.61±0.01 <sup>b</sup>	4.80±0.08 <sup>b</sup>
		O.D.	3.59±0.02 <sup>b</sup>	4.78±0.09 <sup>b</sup>
		M.D.	3.62±0.01 <sup>ab</sup>	4.61±0.07 <sup>b</sup>
		M.D.+O.D.	3.60±0.02 <sup>b</sup>	4.58±0.02 <sup>b</sup>
		G.E.	3.61±0.01 <sup>b</sup>	4.69±0.02 <sup>b</sup>

G.B.: geleneksel berraklaştırma yardımcı maddesi ile ön işlem; Y.N.: yeni nesil berraklaştırma yardımcı maddesi ile ön işlem; U.F.: ultrafiltrasyon; O.D.: ozmotik destilasyon; M.D.: membran destilasyon; M.D.+O.D.: tümleşik membran sistemi; G.E.: geleneksel evaporasyon

\* Toplam asitlik pH 8.1'e göre malik asit cinsinden verilmiştir

Aynı sütunda aynı harfi kapsayan değerler istatistiksel olarak birbirinden farklı değildir ( $p>0.05$ )

#### 4.6.2. Berrak elma sularının renk değerleri

Bölüm 3.2.3 ve Şekil 3.1'deki akım şemasında belirtilen farklı teknikler kullanılarak üretilen berrak elma sularının tüm proses hattı boyunca renk değerlerindeki değişimleri Çizelge 4.10'da verilmektedir. Elma ham suyu bulanık ve dolayısıyla yarı saydam özellik gösterdiği için Minolta spektrofotometresi ile yanıltıcı sonuçlar vereceği düşünülerek analize alınmamıştır.

Pektolitik enzimlerle durultma aşamasının ardından elma sularının parlaklık ( $L^*$ ) değeri  $41.11 \pm 0.13$  olarak saptanmıştır. Özoğlu ve Bayındırlı [105], Golden Delicious çeşidi elmalardan elde ettikleri bulanık elma sularının parlaklık değerlerini  $41.06 \pm 0.11$  olarak belirtmişlerdir. Bir diğer çalışmada da, farklı pektolitik enzim preparatları kullanılarak depektinizasyon işlemi gerçekleştirilen elma sularının  $L^*$  değerlerinin 42.4-47.6 aralığında değiştiği rapor edilmektedir [5].

Geleneksel berraklaştırma yardımcı maddesi ile ön işlem aşamasının ardından 100 kDa por çapına sahip ultrafiltrasyon membranı ile gerçekleştirilen berraklaştırma işleminin, depektinize elma sularının parlaklık değerleri üzerine istatistiksel olarak önemli bir etkisinin olmadığı görülmektedir ( $p > 0.05$ ). Yeni nesil berraklaştırma yardımcı maddesi ile ön işlem aşamasının ardından 100 kDa cut-off ultrafiltrasyon membranı ile berraklaştırılan elma sularının parlaklık ( $L^*$ ) değerlerinin ise, depektinize örneklerle kıyasla daha yüksek olduğu görülmektedir. Örneklerin parlaklık değerlerinde görülen bu farklılık, yeni nesil bentonitin daha yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğu görüşünü desteklemektedir. Yeni nesil bentonit, geleneksel Na-bentonite göre daha yüksek oranda fenolik madde ve protein adsorpsiyonu sağlayarak, daha iyi bir berraklık elde olmaktadır. Yeni nesil berraklaştırma yardımcı maddesi kullanılması durumunda, ultrafiltrasyon membran por çapının elma sularının parlaklık değerleri üzerine etkisi de istatistiksel olarak önemli bulunmamıştır ( $p > 0.05$ ).

Geleneksel berraklaştırma yardımcı maddesi ile ön işlem aşamasının ardından 10 kDa por çapına sahip ultrafiltrasyon membranından geçirilen ve yeni nesil berraklaştırma yardımcı maddesi ile ön işlem aşamasının ardından 100 kDa por çapına sahip ultrafiltrasyon membranından geçirilen elma sularının, depektinize elma suları ile arasındaki toplam renk farkını ifade eden  $\Delta E^*$  değerleri arasındaki

farklılık istatistiksel olarak önemli bulunmamıştır. Bir başka deyişle, depektinize elma suları ile kıyaslandığında, toplam renk farklılığı bakımından, geleneksel berraklaştırma yardımcı maddesinin kullanılması durumunda, 10 kDa por çapına sahip ultrafiltrasyon membranından geçirilerek sağlanan berraklaştırma etkisinin, yeni nesil berraklaştırma yardımcı maddesinin kullanımı ile 100 kDa por çapına sahip membranla sağlanabildiği gözlenmiştir. Dolayısıyla, yeni nesil berraklaştırma yardımcı maddesi ile gerçekleştirilen ön flokülasyon uygulaması, ultrafiltrasyonda daha büyük por çapına sahip membranlarla stabil berraklık sağlanmasına ve ultrafiltrasyon kapasitesinin önemli ölçüde yükselmesine yardımcı olacaktır.

İncelenen her iki yöntemde de, membranın cut-off değeri arttıkça elma sularının L\* değerleri azalmakta, buna karşın b\* değerleri artmaktadır. a\* değerlerindeki farklılık ise istatistiksel olarak önemli bulunmamıştır ( $p>0.05$ ). Bruijn et al. [24] da 15 kDa cut-off değerine sahip seramik membranlardan geçirilerek berraklaştırılan elma sularının parlaklığında ( $A_{420}$ ) önemli oranda bir gelişme gözlemlemişlerdir.

Aynı ön işlem aşamalarından geçirilerek berraklaştırılan elma sularının membran uygulamaları veya geleneksel evaporasyon uygulamaları ile konsantrasyonu sırasında parlaklık değerlerinde önemli bir değişim olmamakla beraber, tüm berrak elma suyu üretim proseslerinde, geleneksel evaporasyonla konsantre edilen elma sularının renk değerlerinde, a\* değerinde belirgin bir artış ve b\* değerinde ise belirgin bir düşüş göze çarpmaktadır. Membran destilasyon, ozmotik destilasyon veya tümleşik membran sistemi ile konsantrasyonun elma sularının a\* ve b\* değerlerine etkisi arasında ise önemli bir fark gözlenmemiştir ( $p>0.05$ ). Cisse et al. [106], portakal sularının 28°C'de ozmotik evaporasyonla konsantrasyonunun, L\* değerine bir etkisinin olmadığını rapor etmiştir. Benzer şekilde, Rodriguez et al. [36], camu-camu (*Myrciaria dubia*) suyunun ozmotik evaporasyonla konsantrasyonu sırasında L\*, a\* ve b\* değerlerinde bir değişim olmadığını belirtmiştir. Meyve sularının membran destilasyon ve ozmotik destilasyonla konsantrasyonu üzerine yapılan diğer çalışmalarda da benzer bulgular elde edilmiştir [49, 71]. Garza et al. [107] Suda çözünür kuru madde değeri 11 °Briks olan şeftali püresini 80, 85, 90, 95 ve 98°C'de 480 dakikaya kadar ısıtmış ve ürünlerin kolorimetrik parametrelerini (L\*, a\*, b\* ~~ve~~ E), şeker içeriğini ve HMF içeriğini incelemiştir. Uygulanan sıcaklık arttıkça, şeftali püresinin b\* değerinin



düştüğü,  $a^*$  değerinin ise arttığı görülmüştür. Renk değerlerinde görülen bu farklılıkların, sıcaklık artışı ile ilgili olarak HMF miktarı ve esmerleşme derecesindeki artıştan kaynaklanabileceği belirtilmiştir. Nitekim, ananas sularında ısıtma işlemleri öncesinde 87 mg/L düzeyinde saptanan HMF miktarı, 300 dakika sonunda, uygulanan sıcaklığa bağlı olarak, yaklaşık %20-100 oranında artış göstermiştir. Ananas suyuna uygulanan farklı ısıtma işlem normlarının ürünün renk parametrelerine etkisi ve HMF miktarı ile esmer renk pigmenti oluşum düzeyinin araştırıldığı bir diğer çalışmada da benzer sonuçlar elde edilmiştir. 55-95°C arasında değişen sıcaklıklarda 80 dakika süresince uygulanan ısıtma işlemleri sonucunda, HMF miktarının, sıcaklığın bir fonksiyonu olarak, sıfırıncı dereceden kinetik modele göre yaklaşık %30-70 arasında bir artış gösterdiği ve bunun sonucu olarak,  $L^*$  ve  $b^*$  değerlerinin düştüğü,  $a^*$  değerlerinin ise yükseldiği belirlenmiştir [108].  $a^*$  ve  $b^*$  değerlerinde görülen söz konusu değişim ile HMF miktarı arasında bir korelasyon olduğu diğer bazı çalışmalarla da desteklenmektedir [109]. Bizim çalışmamızda da benzer sonuçlar elde edilmiştir. İncelenen tüm konsantrasyon teknikleri arasında, yalnızca en büyük renk farklılığının görüldüğü geleneksel evaporasyonla konsantre edilen elma sularında HMF oluşumu saptanmıştır (Bölüm 4.6.7).

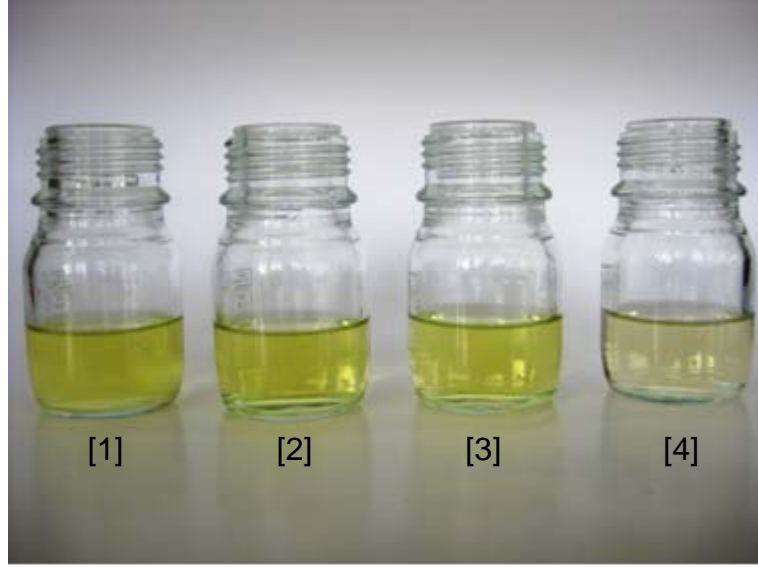
Farklı yöntemlerle üretilen konsantrasyonlarının 12 °Brix'e seyreltilmesinden sonra görünüşleri de geleneksel evaporasyonla elde edilen elma sularının renk farklılığını açıkça ortaya koymaktadır (Şekil 4.22 ve Şekil 4.23).

Çizelge 4.10. Farklı işleme yöntemleri ile üretilen elma sularının renk değerleri

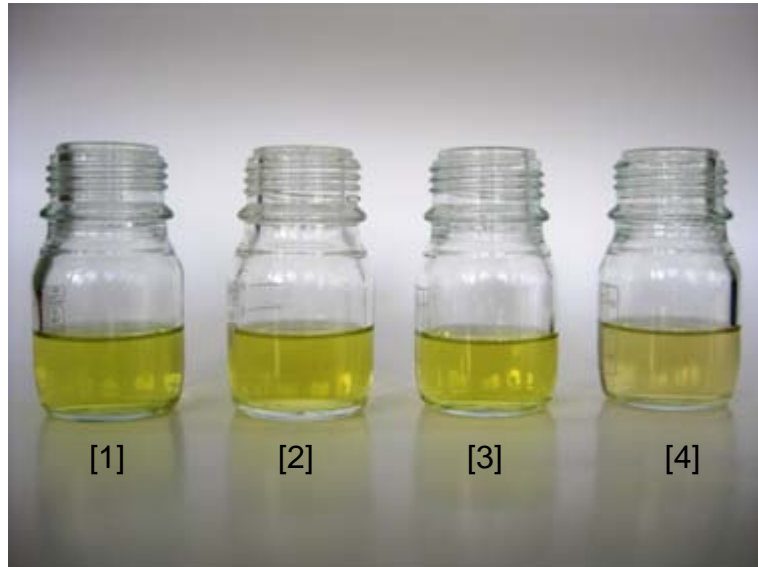
			<u>L*</u>	<u>a*</u>	<u>b*</u>	<u>ΔE*</u>
Enzimatik durultma sonrası			41.11±0.13 <sup>a</sup>	-2.27±0.36 <sup>a</sup>	11,06±0.68 <sup>a</sup>	-
G.B.	10 kDa	U.F.	42.11±0.28 <sup>c</sup>	-2.68±0.07 <sup>b</sup>	8.40±0.05 <sup>b</sup>	2.98±0.01 <sup>a</sup>
		O.D.	42.13±0.21 <sup>c</sup>	-2.63±0.03 <sup>b</sup>	8.29±0.03 <sup>b</sup>	2.98±0.04 <sup>a</sup>
		M.D.	42.10±0.20 <sup>c</sup>	-2.62±0.07 <sup>b</sup>	8.32±0.12 <sup>b</sup>	3.02±0.10 <sup>a</sup>
		M.D.+O.D.	42.18±0.21 <sup>c</sup>	-2.59±0.03 <sup>b</sup>	8.02±0.23 <sup>b</sup>	3.29±0.06 <sup>a</sup>
		G.E.	42.20±0.20 <sup>c</sup>	-0.49±0.03 <sup>d</sup>	2.76±0.07 <sup>e</sup>	8.60±0.05 <sup>a</sup>
	100 kDa	U.F.	41.56±0.23 <sup>ab</sup>	-2.64±0.03 <sup>b</sup>	11.20±0.15 <sup>a</sup>	0.77±0.18 <sup>b</sup>
		O.D.	41.63±0.19 <sup>ab</sup>	-2.65±0.02 <sup>b</sup>	10.62±0.04 <sup>a</sup>	0.87±0.14 <sup>b</sup>
		M.D.	41.66±0.21 <sup>ab</sup>	-2.62±0.03 <sup>b</sup>	10.54±0.01 <sup>a</sup>	0.81±0.16 <sup>b</sup>
		M.D.+O.D.	41.62±0.21 <sup>ab</sup>	-2.67±0.05 <sup>b</sup>	10.86±0.07 <sup>a</sup>	0.70±0.15 <sup>b</sup>
		G.E.	41.68±0.16 <sup>ab</sup>	-1.23±0.02 <sup>c</sup>	6.49±0.11 <sup>c</sup>	4.76±0.09 <sup>c</sup>
Y.N.	10 kDa	U.F.	42.10±0.13 <sup>c</sup>	-2.03±0.02 <sup>a</sup>	6.16±0.02 <sup>c</sup>	5.06±0.01 <sup>cd</sup>
		O.D.	42.22±0.15 <sup>c</sup>	-2.05±0.0 <sup>a</sup>	6.19±0.03 <sup>c</sup>	5.12±0.07 <sup>d</sup>
		M.D.	42.33±0.20 <sup>c</sup>	-2.06±0.01 <sup>a</sup>	5.66±0.01 <sup>c</sup>	5.05±0.07 <sup>cd</sup>
		M.D.+O.D.	42.25±0.18 <sup>c</sup>	-2.05±0.02 <sup>a</sup>	6.06±0.03 <sup>c</sup>	5.17±0.07 <sup>d</sup>
		G.E.	42.12±0.18 <sup>c</sup>	-0.45±0.02 <sup>d</sup>	4.06±0.09 <sup>e</sup>	8.44±0.04 <sup>a</sup>
	100 kDa	U.F.	41.96±0.20 <sup>c</sup>	-2.23±0.08 <sup>a</sup>	8.32±0.23 <sup>b</sup>	2.97±0.15 <sup>a</sup>
		O.D.	41.91±0.22 <sup>c</sup>	-2.18±0.03 <sup>a</sup>	7.92±0.07 <sup>b</sup>	3.32±0.18 <sup>a</sup>
		M.D.	41.90±0.25 <sup>c</sup>	-2.15±0.02 <sup>a</sup>	7.89±0.12 <sup>b</sup>	3.29±0.12 <sup>a</sup>
		M.D.+O.D.	41.92±0.20 <sup>c</sup>	-2.18±0.03 <sup>a</sup>	8.10±0.05 <sup>b</sup>	3.11±0.01 <sup>a</sup>
		G.E.	41.82±0.07 <sup>c</sup>	-0.68±0.04 <sup>d</sup>	4.71±0.15 <sup>d</sup>	6.63±0.14 <sup>d</sup>

G.B.: geleneksel berraklaştırma yardımcı maddesi ile ön işlem; Y.N.: yeni nesil berraklaştırma yardımcı maddesi ile ön işlem; U.F.: ultrafiltrasyon; O.D.: ozmotik destilasyon; M.D.: membran destilasyon; M.D.+O.D.: tümleşik membran sistemi; G.E.: geleneksel evaporasyon

Aynı sütunda aynı harfi kapsayan değerler istatistiksel olarak birbirinden farklı değildir ( $p>0.05$ )



Şekil 4.22. Geleneksel berraklaştırma yardımcı maddesi ile ön işlem aşamasının ardından 10 kDa ultrafiltrasyon membranından geçirilerek berraklaştırılan elma sularının membran destilasyon [1], ozmotik destilasyon [2], tümleşik membran prosesleri [3] ve geleneksel evaporasyon [4] yöntemleri ile üretilen konsantrelerinden 12°Brikse seyreltilerek hazırlanan elma suları



Şekil 4.23. Yeni nesil berraklaştırma yardımcı maddesi ile ön işlem aşamasının ardından 10 kDa ultrafiltrasyon membranından geçirilerek berraklaştırılan elma sularının membran destilasyon [1], ozmotik destilasyon [2], tümleşik membran prosesleri [3] ve geleneksel evaporasyon [4] yöntemleri ile üretilen konsantrelerinden 12°Brikse seyreltilerek hazırlanan elma suları

#### 4.6.3. Berrak elma sularının toplam fenolik madde içerikleri

Fenolik bileşiklerin elma suyundaki konsantrasyonu üzerine, mayşe enzimasyonu, durultma ve konsantrasyon prosesleri ile depolama koşullarının da etkisi bulunmaktadır [96, 110].

Farklı üretim teknolojileri ile hazırlanan berrak elma suyu konsantrelerinde üretim hattı boyunca toplam fenolik madde miktarındaki değişim Çizelge 4.11'de özetlenmektedir.

Enzimatik durultma aşamasından sonra elma suyunda elma ham suyuna göre toplam fenolik madde miktarı  $163.54 \pm 2.25$  mg/L'den  $145.84 \pm 3.34$  mg/L seviyesine kadar düşmekte ve yaklaşık %10 oranında bir kayıp ortaya çıkmaktadır. Bu farklılığın, daha önce yapılan çalışmalarda da belirtildiği gibi, enzimatik durultma süresince polifenol oksidaz enzimleri etkisiyle gerçekleşen enzimatik esmerleşme reaksiyonlarından kaynaklandığı düşünülmektedir [8, 12]. Nitekim, elma suyunda, toplam fenolik madde miktarındaki azalma oranı ile enzimatik esmerleşme derecesi arasındaki korelasyon %99.9 güven aralığında önemli bulunmuştur [111].

Depektinizasyonu takiben uygulanan berraklaştırma aşamalarında da toplam fenolik madde miktarı elma ham suyuna göre önemli ölçüde azalmaktadır. Elma ham suyunda  $163.54 \pm 2.25$  mg/L düzeyindeki toplam fenolik madde miktarı, geleneksel berraklaştırma yardımcı maddesi ile ön işlem aşamasının ardından 10 kDa ve 100 kDa cut-off değerine sahip membranlardan geçirilerek uygulanan ultrafiltrasyon işlemleri sonunda, sırasıyla  $88.39 \pm 2.22$  mg/L (elma ham suyuna göre % 46 azalma) ve  $112.93 \pm 5.76$  mg/L (elma ham suyuna göre % 31 azalma) düzeyine kadar düşmektedir. Yeni nesil berraklaştırma yardımcı maddesi ile ön işlem aşamasının ardından ultrafiltrasyon uygulamasıyla berraklaştırılan elma sularının toplam fenolik madde miktarları ise 10 kDa ve 100 kDa por çapına sahip membranlar için sırasıyla  $88.24 \pm 5.01$  mg/L (elma ham suyuna göre % 46 azalma) ve  $114.63 \pm 2.97$  mg/L (elma ham suyuna göre % 30 azalma) olarak belirlenmiştir. Karadeniz [111] elma suyunda geleneksel jelatin-bentonit uygulaması ile gerçekleştirilen berraklaştırma işleminde elma ham suyuna göre %11.1 oranında bir kayıp rapor etmiştir. Şarap üretiminde de kullanılan jelatin-bentonit yardımcı madde kombinasyonunun önemli oranda fenolik madde azalmasına neden olduğu

belirtilmiştir [112]. Çalışmada, üzüm sularında saptanan 1222.5 mg/L düzeyindeki toplam fenolik madde miktarının jelatin-bentonit uygulaması sonrasında %7.8 oranında azalarak 1147.5 mg/L'ye düştüğü gözlenmiştir. Ultrafiltrasyon işleminden önce kullanılan ve meyve suyu pH'ında pozitif (+) yüklü olan jelatin, negatif (-) yüklü fenolik bileşiklerle flok oluşturarak durultmada etkili olmaktadır. Çalışmamızda kullanılan Na-bentonit ve yeni nesil bentonitin de polifenollerini adsorplama kapasitesi olduğu ilgili kaynaklarda belirtilmektedir [25, 113].

Geleneksel ve yeni nesil berraklaştırma yardımcı madde kombinasyonları ile gerçekleştirilen ultrafiltrasyon uygulamaları karşılaştırıldığında, incelenen iki yöntemin toplam fenolik madde miktarındaki azalma üzerine etkileri arasındaki farklılık istatistiksel olarak önemli bulunmamıştır ( $p>0.05$ ). Diğer taraftan, ultrafiltrasyonda kullanılan membranın cut-off değerinin, elma sularının toplam fenolik madde miktarını önemli oranda etkilediği görülmüştür. Çizelge 4.11'de de görüldüğü gibi, 10 kDa cut-off değerine sahip ultrafiltrasyon membranından geçirilerek berraklaştırılan elma sularının toplam fenolik madde miktarında depektinize elma suyuna kıyasla yaklaşık %40 oranında bir azalma gözlenirken, 100 kDa cut-off değerine sahip membran kullanıldığında bu oran yaklaşık %23'e kadar gerilemektedir. Bu farklılığın, bu konuda yapılan çalışmalarda da saptandığı gibi, düşük molekül ağırlığına sahip fenollerin 100 kDa por çapına sahip ultrafiltrasyon membranından permeata geçişinden kaynaklandığı düşünülmektedir [9, 23]. Bölüm 4.6.2'de ayrıntılı olarak değinildiği gibi, 10 kDa cut off değerine sahip membrandan geçirilen elma sularının  $L^*$  değerlerinin daha yüksek olması da bu görüşü desteklemektedir.

Aynı ön işlem aşamalarından geçirilerek berraklaştırılan elma sularının membran destilasyon, ozmotik destilasyon, tümleşik membran sistemi veya geleneksel evaporasyonla konsantrasyonunun berrak elma sularının toplam fenolik madde içerikleri üzerine önemli bir etkisinin olmadığı belirlenmiştir ( $p>0.05$ ).

Çizelge 4.11. Farklı işleme yöntemleri ile üretilen elma sularının toplam fenolik madde içerikleri

		<u>Toplam fenolik madde miktarı (mg/L)</u>	
Elma ham suyu		163.54±2.25 <sup>a</sup>	
Enzimatik durultma sonrası		145.84±3.34 <sup>b</sup>	
G.B.	10 kDa	U.F.	88.39 ±2.22 <sup>c</sup>
		O.D.	95.09±8.47 <sup>c</sup>
		M.D.	85.94±9.05 <sup>c</sup>
		M.D.+O.D.	86.67±0.40 <sup>c</sup>
		G.E.	87.11±6.22 <sup>c</sup>
	100 kDa	U.F.	112.93±5.76 <sup>d</sup>
		O.D.	116.07±9.85 <sup>d</sup>
		M.D.	107.11±0.44 <sup>d</sup>
		M.D.+O.D.	124.10±7.90 <sup>d</sup>
		G.E.	117.23±1.33 <sup>d</sup>
Y.N.	10 kDa	U.F.	88.24±5.01 <sup>c</sup>
		O.D.	83.81±2.03 <sup>c</sup>
		M.D.	78.77±0.10 <sup>c</sup>
		M.D.+O.D.	81.94±0.46 <sup>c</sup>
		G.E.	80.61±8.28 <sup>c</sup>
	100 kDa	U.F.	114.63±2.97 <sup>d</sup>
		O.D.	111.84±7.27 <sup>d</sup>
		M.D.	108.02±1.35 <sup>d</sup>
		M.D.+O.D.	108.97±6.93 <sup>d</sup>
		G.E.	114.45±0.17 <sup>d</sup>

G.B.: geleneksel berraklaştırma yardımcı maddesi ile ön işlem; Y.N.: yeni nesil berraklaştırma yardımcı maddesi ile ön işlem; U.F.: ultrafiltrasyon; O.D.: ozmotik destilasyon; M.D.: membran destilasyon; M.D.+O.D.: tümleşik membran sistemi; G.E.: geleneksel evaporasyon

Aynı sütunda aynı harfi kapsayan değerler istatistiksel olarak birbirinden farklı değildir ( $p>0.05$ )

#### 4.6.4. Berrak elma sularının fenolik madde içerikleri

Elma sularındaki fenolik bileşiklerin kompozisyonu ve proses sırasında bu bileşiklerin miktarında meydana gelen değişimler, özellikle renk değişimi ve sonradan bulanma açısından, ürün kalitesine belirgin şekilde yansımaktadır [8, 114]. Elma sularının durultulmasında fenolik bileşikler meyve suyundan tümüyle uzaklaştırılmaz. Ancak stabil berraklık açısından, elma suyundaki fenolik bileşiklerin miktarının belirli bir düzeyin altına düşürülmesi gerekmektedir [6, 111]. Bu nedenle berrak elma suyu üretim prosesinde, fenolik maddelerin stabilizasyonda, geleneksel yöntemlere alternatif yaklaşımlar üzerine çalışmalar yoğun bir şekilde devam etmektedir [27, 113, 115-117].

Çalışmamızda, Bölüm 3.2.3 ve Şekil 3.1'deki akım şemasına göre farklı işleme yöntemleri ile üretilen berrak elma sularının fenolik madde içeriklerinde meydana gelen değişimler Çizelge 4.12'de verilmektedir.

Fenolik madde standartlarına ait kromatogramlar Şekil 4.24'de, elma suyuna ait örnek HPLC kromatogramları ise Şekil 4.25'de verilmektedir. Örneklerdeki fenolik maddeler kromatogramda görülen piklerin spektrumları ve alıkonma süreleri ile standartların spektrumları ve alıkonma süreleri karşılaştırılarak tanımlanmıştır.

Şekil 4.25'de elma suyu örneğindeki fenolik bileşiklere ait HPLC kromatogramı incelendiğinde görüleceği gibi, elma suyunda temel olarak klorojenik asit, epikateşin ve floridzin varlığı tespit edilmiştir. Bunların arasında en fazla miktarda bulunan fenolik bileşik klorojenik asit olarak belirlenmiştir. Elma suyundaki başat fenolik bileşiğin klorojenik asit olduğu daha önceki çalışmalarda da doğrulanmıştır [8, 111, 118]. Elmada fenolik madde dağılımı, çeşide, hasat zamanına, olgunlaşma derecesine göre önemli farklılıklar göstermektedir [111]. Shampion çeşidi elmalardan hazırlanan bulanık elma sularının kompozisyonları üzerine yapılan bir çalışmada, elma sularındaki baskın hidroksisiamik asitin klorojenik asit olduğu ve bu fenolik asidin elmalarda büyük oranda meyve etinde ve çekirdek evinde lokalize olduğu belirtilmiştir [119]. Çalışmamızda, epikateşin ve floridzinin ise elma suyunda çok az miktarda bulunduğu saptanmıştır. Elma suyunda klorojenik asitin yanı sıra epikateşin, floridzin ve prosiyanidin B2 varlığına daha önceki çalışmalarda da değinilmiştir [111]. Bunlardan prosiyanidin B2

çalışmamızda uygulanan yöntemle belirlenememiştir. Schols et al [120] ve Karadeniz [111] tarafından değişik yöntemlerle analiz edilen elma sularında belirlenen fenolikler arasında da prosiyanidin B2 bulunmamaktadır.

Lee and Wrolstad [121], Spanos et al. [96] ve Schols et al. [120] tarafından elma suyunda fenolik madde miktarına ilişkin bulgular; klorojenik asidin 1.5-228 mg/L, epikateşinin 0-65 mg/L, floridzinin 2-67 mg/L arasında değiştiğini göstermektedir [111]. Çalışmamızda tespit ettiğimiz fenolik madde miktarları bu çalışmalarda elde edilen sonuçlarla uyum içerisindedir (Çizelge 4.12).

Çalışmamızda, elma ham suyunda  $43.12 \pm 0.14$  mg/L düzeyindeki klorojenik asit miktarının, enzimatik durultma aşamasından sonra  $32.85 \pm \text{mg/L}$ 'ye düştüğü saptanmıştır. Durultma aşamasından sonra, geleneksel berraklaştırma yardımcı maddesi ile ön işlem aşamasını takiben 10 kDa ve 100 kDa cut off değerine sahip ultrafiltrasyon membranlarından geçirilerek berraklaştırılan elma sularının klorojenik asit miktarları ise  $22.68 \pm 0.17$  mg/L ve  $24.99 \pm 0.47$  mg/L olarak belirlenmiştir. Geleneksel berraklaştırma yardımcı maddesi ile ön işlem aşamasının ardından 10 kDa ve 100 kDa por çapına sahip ultrafiltrasyon membranlarından geçirilen elma sularının klorojenik asit miktarında, depektinize elma sularına kıyasla, sırasıyla yaklaşık %31 ve %18 oranında bir azalma görülmektedir. Durultma aşamasından sonra, yeni nesil berraklaştırma yardımcı maddesi ile ön işlem aşamasını takiben 10 kDa ve 100 kDa ultrafiltrasyon uygulamasıyla berraklaştırılan elma sularının klorojenik asit miktarları sırasıyla  $20.38 \pm 0.22$  mg/L ve  $21.28 \pm 0.46$  mg/L düzeyindedir. Yeni nesil berraklaştırma yardımcı maddesi kullanıldığında ise, klorojenik asit miktarındaki azalma oranı 10 kDa ve 100 kDa cut-off değerine sahip membranlar için sırasıyla %47 ve %35 olarak belirlenmiştir. Görüldüğü gibi, yeni nesil berraklaştırma yardımcı maddesi kullanımı, geleneksel uygulamaya göre klorojenik asit miktarında daha yüksek oranda azalmaya neden olmaktadır. Epikateşin ve floridzin içerikleri için de benzer bulgular saptanmıştır. Diğer taraftan, yeni nesil bentonit ile durultulan üzüm şaraplarının epikateşin içeriğinde %7-33 arasında bir azalma gözlemlendiği de bildirilmektedir [122].



Toplam fenolik madde analizinde elde edilen bulgularla benzer şekilde, incelenen tüm fenolik bileşiklerin miktarlarının 100 kDa por çapına sahip ultrafiltrasyon membranından geçirilerek konsantrasyon işlemleri uygulanan örneklerde 10 kDa por çapına sahip membranlardan geçirilerek konsantre edilenlere göre daha yüksek olduğu görülmektedir. Söz konusu farklılığın, çalışılan elma suyu örneklerinde tespit edilen ve düşük molekül ağırlığına sahip olan klorojenik asit, epikateşin ve floridzin moleküllerinin 100 kDa por çapına sahip UF membranından permeata geçişinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Aynı saptama Fang et al. tarafından da belirtilmektedir [9].

Farklı üretim teknikleri ile üretilen elma sularının konsantrasyonunda uygulanan ozmotik destilasyon, membran destilasyon, tümleşik sistem ve geleneksel evaporasyon tekniklerinin, elma sularının fenolik madde içerikleri üzerinde belirgin bir etkisi olmadığı belirlenmiştir ( $p>0.05$ ). Elma sularının geleneksel yöntemlerle evaporasyonunda, fenolik madde kayıpların önemli düzeyde olmadığı, esas kayıpların elma suyu konsantresinin depolanması sırasında ortaya çıktığı ileri sürülmektedir [96]. Galaverna et al. [30], kan portakalı suyunun ozmotik destilasyon prosesi ile konsantrasyonun, başlangıç hidrokşisinamik asit ve flavanon bileşimine bir etkisi olmadığını rapor etmiştir.

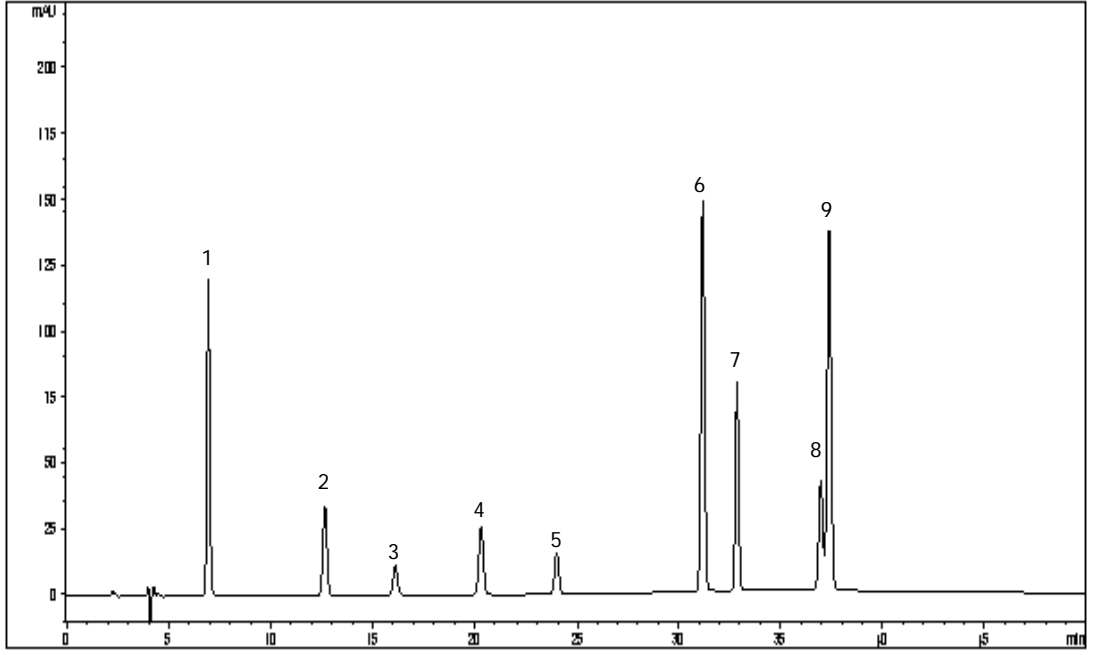
Folin-ciocalteu ayırıcı ile spektrofotometrik olarak belirlenen toplam fenolik madde miktarının (Çizelge 4.11) HPLC yöntemi ile kromatografik olarak belirlenen fenolik maddelerin miktarının (Çizelge 4.12) toplamından yüksek olduğu saptanmıştır. Bu durum, Fang et al. [9] ve Escarpa et al. [123] tarafından da belirtildiği gibi, meyve suyundaki fenolik bileşiklerin dışındaki bazı indirgen maddelerin Folin-ciocalteu ile girişim yapmasından kaynaklanmaktadır.

Çizelge 4.12. Farklı işleme yöntemleri ile üretilen elma sularının fenolik madde içerikleri

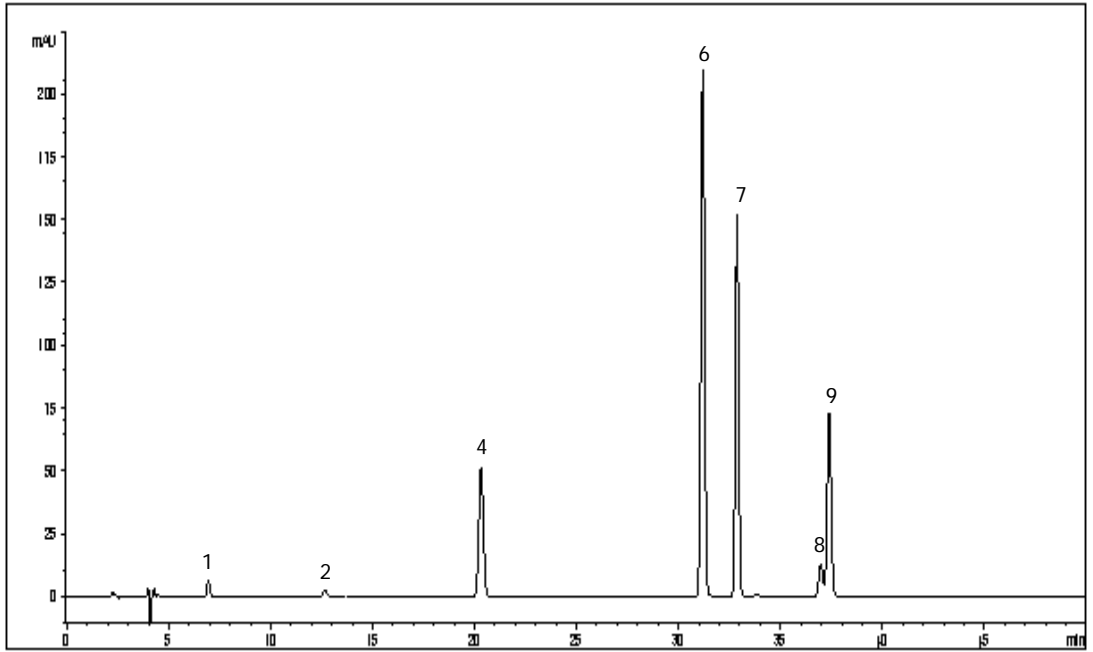
		Klorojenik asit (mg/L)	Epikateşin (mg/L)	Floridzin (mg/L)	
Elma ham suyu		43.12±0.14 <sup>a</sup>	5.64±0.09 <sup>a</sup>	4.44±0.04 <sup>a</sup>	
Enzimatik durultma sonrası		32.85±0.05 <sup>b</sup>	4.44±0.02 <sup>b</sup>	3.63±0.11 <sup>b</sup>	
G.B.	10 kDa	U.F.	22.68±0.17 <sup>c</sup>	1.71±0.02 <sup>c</sup>	0.80±0.02 <sup>c</sup>
		O.D.	22.34±0.17 <sup>c</sup>	1.69±0.07 <sup>c</sup>	0.78±0.03 <sup>c</sup>
		M.D.	22.65±0.07 <sup>c</sup>	1.69±0.01 <sup>c</sup>	0.93±0.16 <sup>c</sup>
		M.D.+O.D.	22.54±0.38 <sup>c</sup>	1.78±0.12 <sup>c,d</sup>	0.77±0.01 <sup>c</sup>
		G.E.	22.16±0.10 <sup>ab</sup>	1.63±0.09 <sup>c</sup>	0.71±0.06 <sup>c</sup>
	100 kDa	U.F.	24.99±0.47 <sup>d</sup>	2.36±0.13 <sup>d,f</sup>	2.28±0.03 <sup>d</sup>
		O.D.	24.20±0.47 <sup>d</sup>	2.25±0.08 <sup>d,f</sup>	2.40±0.15 <sup>d</sup>
		M.D.	24.39±0.39 <sup>d</sup>	2.25±0.19 <sup>d,f</sup>	2.28±0.03 <sup>d</sup>
		M.D.+O.D.	24.43±0.03 <sup>d</sup>	2.35±0.11 <sup>d,f</sup>	2.33±0.11 <sup>d</sup>
		G.E.	24.29±0.32 <sup>d</sup>	2.20±0.08 <sup>d</sup>	2.28±0.12 <sup>d</sup>
Y.N.	10 kDa	U.F.	20.38±0.22 <sup>g</sup>	2.06±0.06 <sup>e*</sup>	0.43±0.01 <sup>a</sup>
		O.D.	19.90±0.17 <sup>g</sup>	2.08±0.09 <sup>e*</sup>	0.33±0.09 <sup>a</sup>
		M.D.	19.84±0.47 <sup>g</sup>	2.06±0.13 <sup>e*</sup>	0.32±0.10 <sup>a</sup>
		M.D.+O.D.	20.37±0.40 <sup>g</sup>	2.07±0.04 <sup>e*</sup>	0.44±0.02 <sup>a</sup>
		G.E.	19.83±0.12 <sup>g</sup>	2.00±0.10 <sup>e*</sup>	0.40±0.02 <sup>a</sup>
	100 kDa	U.F.	21.28±0.46 <sup>h</sup>	2.64±0.09 <sup>g</sup>	1.78±0.12 <sup>f</sup>
		O.D.	20.63±0.08 <sup>g</sup>	2.63±0.12 <sup>g</sup>	1.65±0.01 <sup>f</sup>
		M.D.	20.76±0.19 <sup>g</sup>	2.53±0.15 <sup>g</sup>	1.72±0.07 <sup>f</sup>
		M.D.+O.D.	20.56±0.12 <sup>g</sup>	2.57±0.08 <sup>g</sup>	1.61±0.05 <sup>f</sup>
		G.E.	20.87±0.10 <sup>g</sup>	2.56±0.10 <sup>g</sup>	1.64±0.07 <sup>f</sup>

G.B.: geleneksel berraklaştırma yardımcı maddesi ile ön işlem; Y.N.: yeni nesil berraklaştırma yardımcı maddesi ile ön işlem; U.F.: ultrafiltrasyon; O.D.: ozmotik destilasyon; M.D.: membran destilasyon; M.D.+O.D.: tümleşik membran sistemi; G.E.: geleneksel evaporasyon

Aynı sütunda aynı harfi kapsayan değerler istatistiksel olarak birbirinden farklı değildir ( $p>0.05$ )

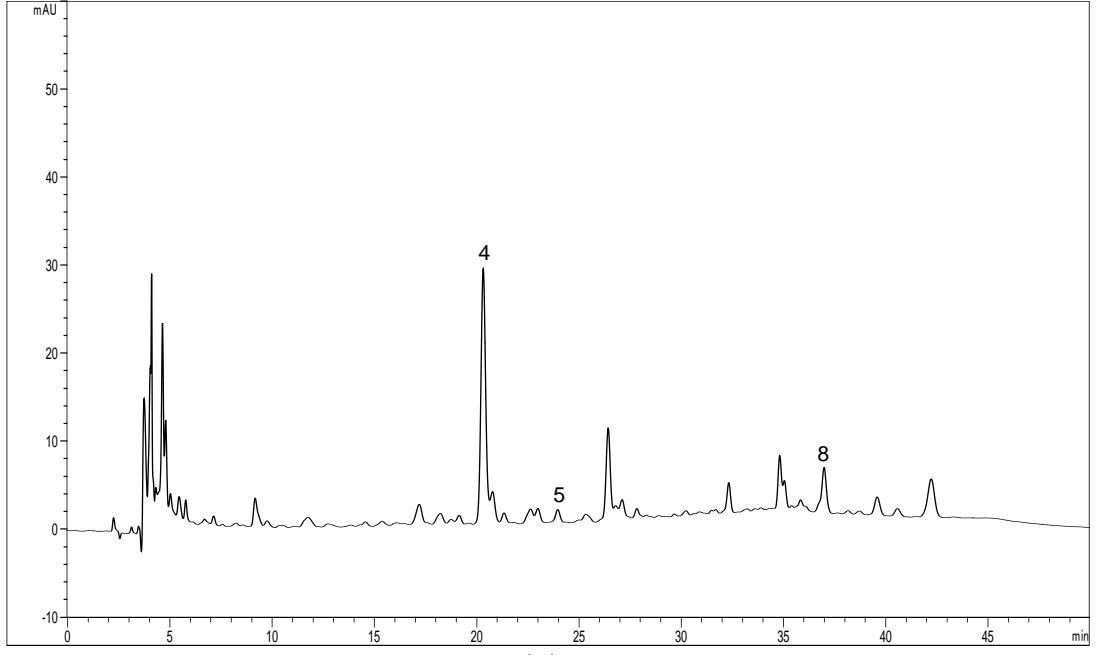


(a)

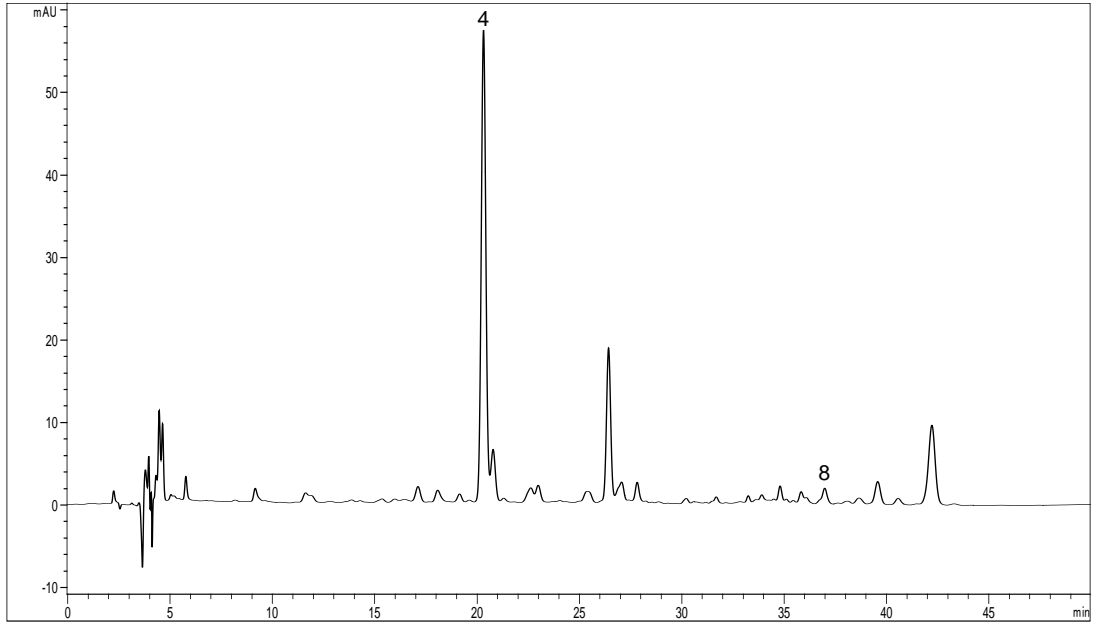


(b)

Şekil 4.24. Fenolik madde standartlarına ait HPLC kromatogramı. [(a) 280 nm, (b) 320 nm; 1. gallik asit, 2. protokateşuik asit, 3. kateşin, 4. klorojenik asit, 5. epikateşin, 6. p-kumarik asit, 7. ferulik asit, 8. floridzin, 9. o-kumarik asit]



(a)



(b)

Şekil 4.25. Elma suyunda fenolik bileşiklere ait HPLC kromatogramı.  
[(a) 280 nm, (b) 320 nm; 4. klorojenik asit, 5. epikateşin, 8. Floridzin]

#### 4.6.5. Berrak elma sularının organik asit içerikleri

Şekil 4.26'da organik asit standartlarına ait HPLC kromatogramı verilmiştir. Şekil 4.27'de ise elma suyunun organik asit dağılımları görülmektedir. Kromatogramda görülen piklerin spektrumları ve alıkonma süreleri ile standartların spektrumları ve alıkonma süreleri karşılaştırılarak tanımlamaya gidilmiştir.

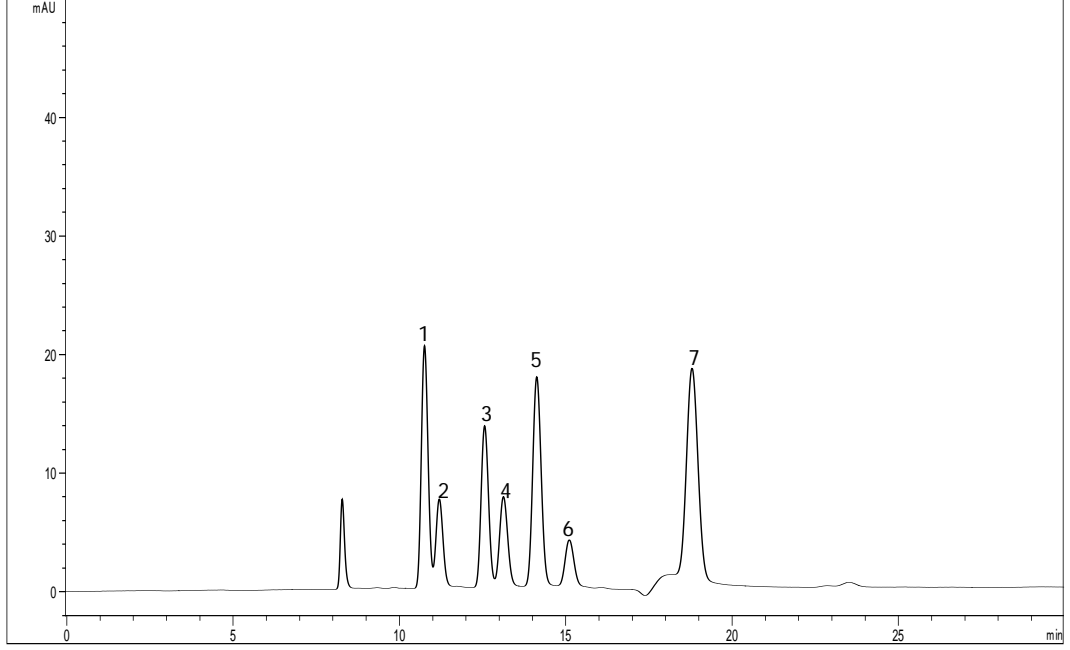
Şekil 4.27'de verilen elma suyunda organik asitlere ait HPLC kromatogramında yapılan incelemelerde, çalışılan elma suyu örneklerinde en yüksek miktardaki organik asidin beklendiği gibi, malik asit olduğu görülmüştür. Elma ham suyundaki malik asit miktarı  $8995.54 \pm 92.56$  mg/L olarak belirlenmiştir. Malik asidi sırasıyla süksinik asit, kuinik asit ve sitrik asit takip etmektedir. Fumarik asit miktarı ise çok az düzeydedir. Eisele ve Drake [99]175 elma çeşidinden elde ettikleri elma sularındaki malik asit miktarını  $8477 \pm 2807$  mg/L olarak belirlemiştir.

Depektinizasyonu takiben farklı berraklaştırma yardımcı madde kombinasyonları ile gerçekleştirilen ultrafiltrasyon uygulamaları ile berraklaştırılan elma sularının membran teknikleri ve geleneksel evaporasyonla konsantrasyonu boyunca organik asit miktarında meydana gelen değişimler Çizelge 4.13'de verilmektedir.

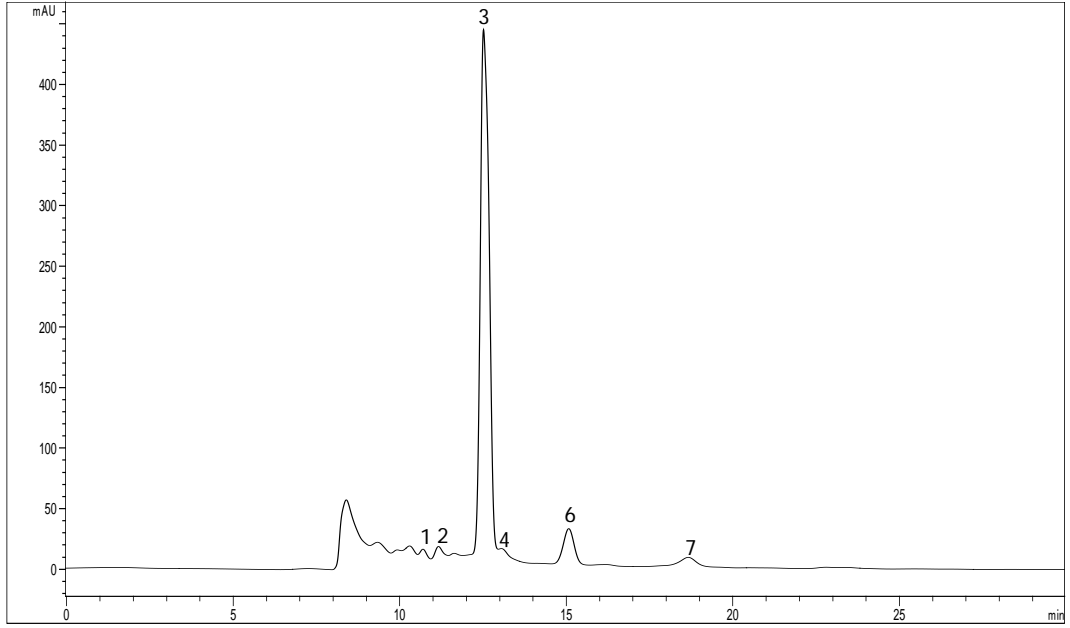
Depektinizasyon işleminin ardından, elma ham sularının galakturonik asit miktarı artmaktadır. Bu sonuç beklenen bir durumdur. Depektinizasyon aşamasında kullanılan enzim preparatlarının içerdiği poligalakturonaz aktivitesi galakturonik asit miktarının artmasına neden olmaktadır [124].

Duncan çoklu karşılaştırma test sonuçlarına göre, elma suyunun berraklaştırılmasında kullanılan farklı yöntemlerin, depektinize elma suyunun organik asit içeriğine etkisi % 95 güven aralığında önemli bulunmamıştır. Ultrafiltrasyonda kullanılan membranın cut-off değerinin de elma sularının organik asit kompozisyonlarına önemli bir etkisinin olmadığı gözlenmiştir.

Aynı ön işlem aşamalarından geçirilerek hazırlanan ve farklı konsantrasyon uygulamaları ile konsantre edilen örneklerin organik asit kompozisyonları arasında da belirgin bir farklılık gözlenmemiştir. Aynı şekilde, portakal sularının da ozmotik destilasyonla konsantrasyonunun, ürünlerin organik asit içeriklerine bir etkisi olmadığı rapor edilmiştir [106].



Şekil 4.26. Organik asit standartlarına ait HPLC kromatogramı [1. sitrik asit, 2. galakturonik asit, 3.malik asit, 4. kuinik asit, 5. metilmalonik asit, 6. süksinik asit, 7. fumarik asit]



Şekil 4.27. Elma suyunda organik asitlere ait HPLC kromatogramı [1. sitrik asit, 2. galakturonik asit, 3.malik asit, 4. kuinik asit, 6. süksinik asit, 7. fumarik asit]

Çizelge 4.13. Farklı işleme yöntemleri ile üretilen elma sularının organik asit içerikleri

		Sitrik asit (mg/L)	Galakturonik asit (mg/L)	Malik asit (mg/L)	Kuinik asit (mg/L)	Süksinik asit (mg/L)	Fumarik asit (mg/L)	
Elma ham suyu		66.82±1.22 <sup>a</sup>	237.34±5.64 <sup>a</sup>	8995.54±92.56 <sup>a</sup>	403.98±8.65 <sup>a</sup>	1995.40±24.56 <sup>a</sup>	3.17±0.43 <sup>a</sup>	
Enzimatik durultma sonrası		67.10±2.14 <sup>a</sup>	265.34±3.32 <sup>b</sup>	9005.34±87.45 <sup>a</sup>	410.22±6.77 <sup>a</sup>	1999.43±43.87 <sup>a</sup>	3.20±0.39 <sup>a</sup>	
G.B.	10 kDa	U.F.	66.49±0.63 <sup>a</sup>	252.50±2.32 <sup>b</sup>	8946.07±82.20 <sup>a</sup>	388.88±9.80 <sup>a</sup>	1986.68±18.56 <sup>a</sup>	3.16±0.07 <sup>a</sup>
		O.D.	66.92±0.81 <sup>a</sup>	254.32±3.08 <sup>b</sup>	9010.56±99.13 <sup>a</sup>	402.66±6.54 <sup>a</sup>	1998.94±24.25 <sup>a</sup>	3.17±0.12 <sup>a</sup>
		M.D.	66.66±0.49 <sup>a</sup>	253.32±1.55 <sup>b</sup>	8975.15±54.92 <sup>a</sup>	404.70±3.46 <sup>a</sup>	1991.10±14.24 <sup>a</sup>	3.17±0.05 <sup>a</sup>
		M.D.+O.D.	66.44±2.03 <sup>a</sup>	252.49±7.73 <sup>b</sup>	8957.12±255.11 <sup>a</sup>	399.77±9.22 <sup>a</sup>	1984.77±55.76 <sup>a</sup>	3.16±0.22 <sup>a</sup>
		G.E.	67.05±1.28 <sup>a</sup>	257.19±9.12 <sup>b</sup>	9112.24±323.12 <sup>a</sup>	403.27±1.42 <sup>a</sup>	2001.50±57.65 <sup>a</sup>	3.22±0.26 <sup>a</sup>
	100 kDa	U.F.	68.27±1.76 <sup>a</sup>	259.17±6.34 <sup>b</sup>	9182.39±224.62 <sup>a</sup>	393.80±9.50 <sup>a</sup>	2037.07±49.85 <sup>a</sup>	3.24±0.16 <sup>a</sup>
		O.D.	68.58±2.39 <sup>a</sup>	260.67±8.92 <sup>b</sup>	9235.54±316.04 <sup>a</sup>	388.78±9.98 <sup>a</sup>	2048.86±70.11 <sup>a</sup>	3.23±0.23 <sup>a</sup>
		M.D.	68.08±2.76 <sup>a</sup>	258.71±9.98 <sup>b</sup>	9166.09±353.59 <sup>a</sup>	404.70±7.43 <sup>a</sup>	2033.46±78.44 <sup>a</sup>	3.27±0.92 <sup>a</sup>
		M.D.+O.D.	67.14±2.21 <sup>a</sup>	258.92±12.23 <sup>b</sup>	9073.54±333.32 <sup>a</sup>	409.73±8.39 <sup>a</sup>	2047.20±25.47 <sup>a</sup>	3.14±0.88 <sup>a</sup>
		G.E.	67.01±2.63 <sup>a</sup>	254.65±10.02 <sup>b</sup>	9026.22±355.00 <sup>a</sup>	403.27±8.74 <sup>a</sup>	2053.17±79.36 <sup>a</sup>	3.24±0.45 <sup>a</sup>

Çizelge 4.13. Farklı işleme yöntemleri ile üretilen elma sularının organik asit içerikleri (Devam)

		Sitrik asit (mg/L)	Galakturonik asit (mg/L)	Malik asit (mg/L)	Kuinik asit (mg/L)	Süksinik asit (mg/L)	Fumarik asit (mg/L)	
Y.N.	10 kDa	U.F.	65.83±2.14 <sup>a</sup>	250.18±8.12 <sup>b</sup>	8963.88±187.68 <sup>a</sup>	404.15±2.34 <sup>a</sup>	1966.42±63.85 <sup>a</sup>	3.19±0.29 <sup>a</sup>
		O.D.	66.49±0.96 <sup>a</sup>	252.54±3.45 <sup>b</sup>	8947.49±122.23 <sup>a</sup>	398.12±5.92 <sup>a</sup>	1984.93±27.22 <sup>a</sup>	3.17±0.13 <sup>a</sup>
		M.D.	66.06±2.07 <sup>a</sup>	250.93±7.89 <sup>b</sup>	8890.45±275.64 <sup>a</sup>	399.21±7.12 <sup>a</sup>	1972.31±63.86 <sup>a</sup>	3.16±0.99 <sup>a</sup>
		M.D.+O.D.	65.84±1.59 <sup>a</sup>	245.04±9.64 <sup>b</sup>	8781.11±241.54 <sup>a</sup>	406.00±9.42 <sup>a</sup>	1926.61±76.72 <sup>a</sup>	3.15±0.21 <sup>a</sup>
		G.E.	66.92±2.01 <sup>a</sup>	249.19±2.65 <sup>b</sup>	8828.82±92.12 <sup>a</sup>	410.87±8.94 <sup>a</sup>	1954.01±25.14 <sup>a</sup>	3.07±0.30 <sup>a</sup>
	100 kDa	U.F.	67.78±0.43 <sup>a</sup>	254.33±7.64 <sup>b</sup>	9112.37±270.16 <sup>a</sup>	409.17±7.64 <sup>a</sup>	1999.03±60.24 <sup>a</sup>	3.18±0.39 <sup>a</sup>
		O.D.	67.77±3.49 <sup>a</sup>	253.77±5.43 <sup>b</sup>	8992.08±196.71 <sup>a</sup>	405.04±9.92 <sup>a</sup>	1994.63±42.92 <sup>a</sup>	3.17±0.16 <sup>a</sup>
		M.D.	66.21±1.83 <sup>a</sup>	253.74±8.38 <sup>b</sup>	8990.01±296.90 <sup>a</sup>	404.19±2.71 <sup>a</sup>	1994.40±62.95 <sup>a</sup>	3.09±0.44 <sup>a</sup>
		M.D.+O.D.	66.77±2.22 <sup>a</sup>	251.58±6.88 <sup>b</sup>	8912.48±242.80 <sup>a</sup>	403.66±8.73 <sup>a</sup>	1987.60±66.35 <sup>a</sup>	3.15±0.09 <sup>a</sup>
		G.E.	66.87±2.34 <sup>a</sup>	254.11±8.90 <sup>b</sup>	8993.12±215.54 <sup>a</sup>	401.78±6.76 <sup>a</sup>	1997.31±68.92 <sup>a</sup>	3.17±0.24 <sup>a</sup>

G.B.: geleneksel berraklaştırma yardımcı maddesi ile ön işlem; Y.N.: yeni nesil berraklaştırma yardımcı maddesi ile ön işlem; U.F.: ultrafiltrasyon; O.D.: ozmotik destilasyon; M.D.: membran destilasyon; M.D.+O.D.: tümlşik membran sistemi; G.E.: geleneksel evaporasyon

Aynı sütunda aynı harfi kapsayan değerler istatistiksel olarak birbirinden farklı değildir ( $p>0.05$ )



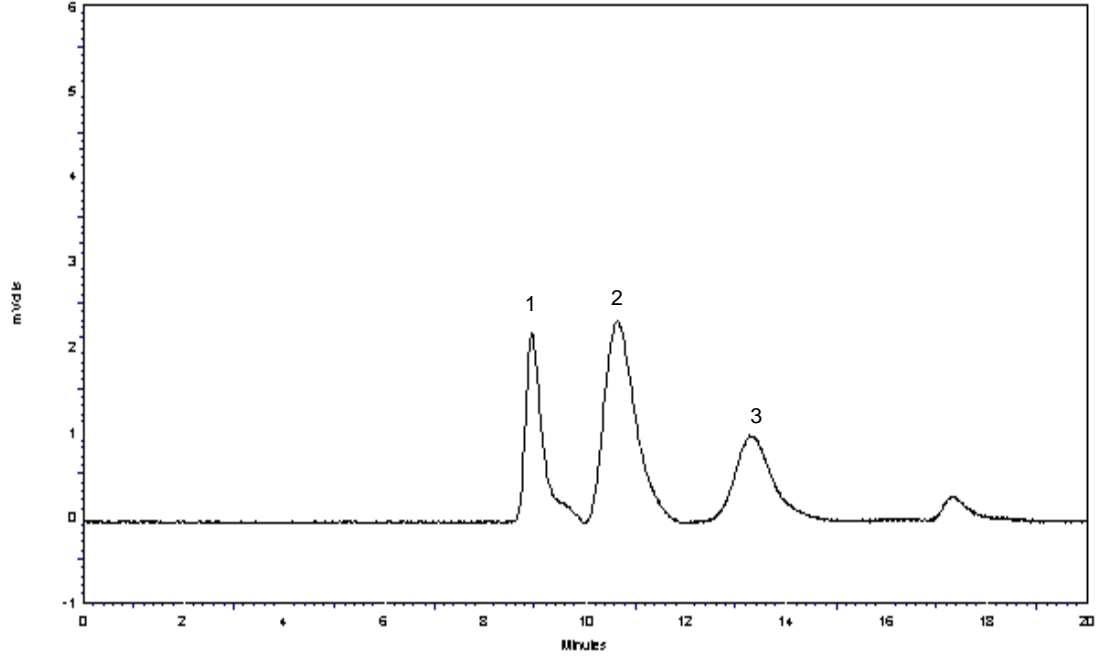
#### 4.6.6. Berrak elma sularının bazı şeker içerikleri

Laboratuar koşullarında berrak elma suyu üretiminde uygulanan enzimatik durultma, berraklaştırma ve konsantrasyon işlemleri etkisiyle elma sularının glukoz, fruktoz ve sakkaroz miktarında meydana gelen değişimler Çizelge 4.14'de verilmektedir.

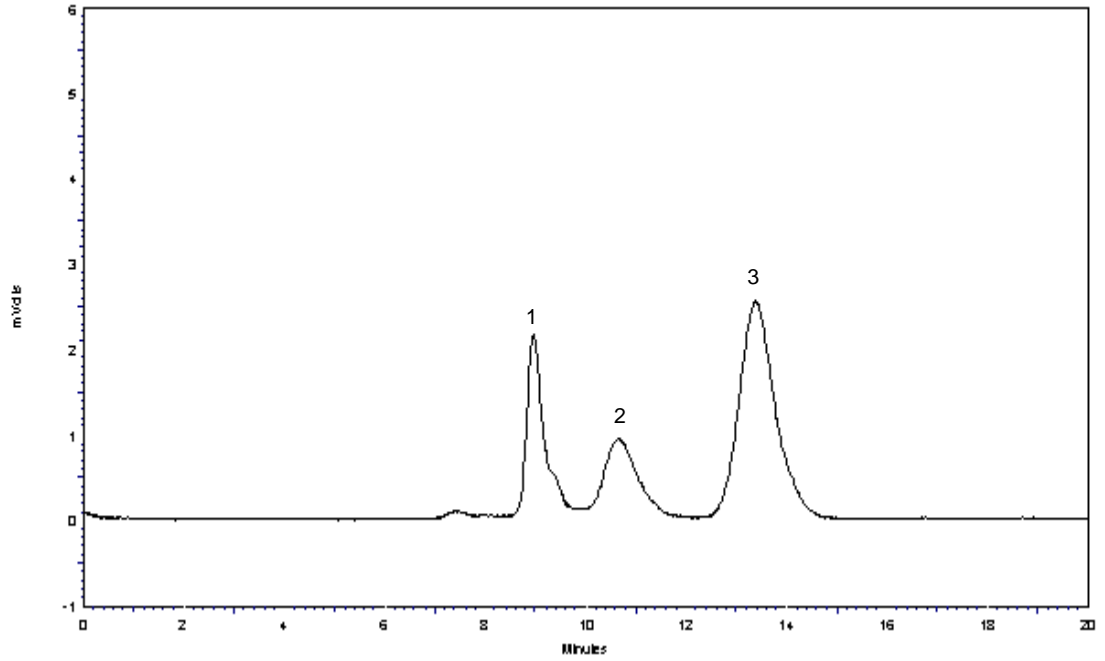
Şeker standartlarına ait HPLC kromatogramı Şekil 4.28'de, elma suyunda saptanan bazı şekerlere ait örnek kromatogram ise Şekil 4.29'da görülmektedir. Elma suyunda şekerlere ait HPLC kromatogramında yapılan incelemelerde, çalışılan elma suyu örneklerinde analizi yapılan şekerler içerisinde (glukoz, fruktoz ve sakkaroz), en yüksek miktardaki şekerin fruktoz olduğu, glukoz ve sakkaroz miktarlarının ise birbirlerine çok yakın seviyelerde ve fruktozun yaklaşık üçte biri kadar olduğu belirlenmiştir. Elma ham suyundaki sakkaroz, glukoz ve fruktoz miktarı sırasıyla  $22.45 \pm 0.23$  mg/L,  $21.08 \pm 0.16$  mg/L ve  $65.98 \pm 2.11$  mg/L olarak bulunmuştur. Eisele et al. [99], 175 elma çeşidinden elde ettikleri elma sularının sakkaroz, glukoz ve fruktoz miktarlarını sırasıyla  $21.6 \pm 7.3$  mg/L,  $20.1 \pm 5.3$  mg/L ve  $56.9 \pm 8.4$  mg/L olarak belirlemişlerdir. Elde edilen sonuçlar daha önceki çalışmalarla uyum içerisindedir [111, 125].

Elma ham suyundaki glukoz, fruktoz ve sakkaroz miktarlarında, durultma, berraklaştırma aşamaları sonrasında herhangi değişim olmamıştır. Geleneksel ve yeni nesil berraklaştırma yardımcı madde kombinasyonları ile gerçekleştirilen ultrafiltrasyon uygulamaları karşılaştırıldığında, incelenen iki yöntemin, sakkaroz, glukoz ve fruktoz miktarlarındaki azalma üzerine etkileri arasındaki farklılık istatistiksel olarak önemli bulunmamıştır ( $p > 0.05$ ). Ultrafiltrasyonda kullanılan membranın cut-off değerinin de elma sularının şeker içeriklerini önemli oranda etkilemediği görülmüştür. 30 kDa por çapına sahip ultrafiltrasyon sistemi ile berraklaştırılan kivi sularının şeker içeriklerinin değişmediği rapor edilmektedir [126]. Bizim çalışmamızda da benzer sonuçlar elde edilmiştir.

Aynı ön işlem aşamalarından geçirilerek berraklaştırılan elma sularının membran destilasyon, ozmotik destilasyon, tümleşik membran sistemi veya geleneksel evaporasyonla konsantrasyonunun da berrak elma sularının şeker kompozisyonları üzerine önemli bir etkisinin olmadığı belirlenmiştir ( $p>0.05$ ). Cisse et al. [106], portakal sularının ozmotik destilasyonla konsantrasyonunun, ürünlerin şeker bileşimlerine bir etkisi olmadığını rapor etmiştir. Vaillant et al. [71] da kavun suyunun ozmotik evaporasyonla konsantrasyonu sırasında glukoz, fruktoz ve sakkaroz içeriğinde bir farklılık olmadığını belirtmiştir.



Şekil 4.28. Şeker standartlarına ait HPLC kromatogramı [1.sakkaroz, 2. glukoz, 3. fruktoz]



Şekil 4.29. Elma suyunda saptanan şekerlere ait HPLC kromatogramı [1.sakkaroz, 2. glukoz, 3. fruktoz]

Çizelge 4.14. Farklı işleme yöntemleri ile üretilen elma sularının bazı şeker içerikleri

			Sakkaroz (mg/L)	Glukoz (mg/L)	Fruktoz (mg/L)
Elma ham suyu			22,45±0,23 <sup>a</sup>	21.08±0.16 <sup>a</sup>	65.98±2.11 <sup>a</sup>
Enzimatik durultma sonrası			23,67±1,32 <sup>a</sup>	21.12±0.23 <sup>a</sup>	66.48±1.98 <sup>a</sup>
G.B.	10 kDa	U.F.	22.96±1.12 <sup>a</sup>	21.23±0.14 <sup>a</sup>	66.75±1.34 <sup>a</sup>
		O.D.	23.22±1.01 <sup>a</sup>	20.69±1.00 <sup>a</sup>	66.40±2.42 <sup>a</sup>
		M.D.	22.31±0.95 <sup>a</sup>	19.44±1.00 <sup>a</sup>	63.69±2.70 <sup>a</sup>
		M.D.+O.D.	24.26±0.04 <sup>a</sup>	22.26±0.35 <sup>a</sup>	66.99±2.50 <sup>a</sup>
		G.E.	21.96±1.12 <sup>a</sup>	21.12±1.21 <sup>a</sup>	66.85±2.34 <sup>a</sup>
	100 kDa	U.F.	23.21±1.51 <sup>a</sup>	21.12±1.12 <sup>a</sup>	69.43±0.14 <sup>a</sup>
		O.D.	22.93±1.41 <sup>a</sup>	19.73±1.33 <sup>a</sup>	63.83±3.13 <sup>a</sup>
		M.D.	21.43±1.80 <sup>a</sup>	18.25±2.28 <sup>a</sup>	59.94±5.24 <sup>a</sup>
		M.D.+O.D.	24.15±0.30 <sup>a</sup>	21.58±0.42 <sup>a</sup>	64.23±3.96 <sup>a</sup>
		G.E.	24.58±0.20 <sup>a</sup>	20.93±0.94 <sup>a</sup>	68.50±3.22 <sup>a</sup>
Y.N.	10 kDa	U.F.	22.21±1.08 <sup>a</sup>	19.75±1.04 <sup>a</sup>	67.44±0.97 <sup>a</sup>
		O.D.	22.25±0.25 <sup>a</sup>	20.27±0.27 <sup>a</sup>	67.53±0.33 <sup>a</sup>
		M.D.	22.39±0.06 <sup>a</sup>	20.63±0.04 <sup>a</sup>	68.72±0.21 <sup>a</sup>
		M.D.+O.D.	21.11±1.09 <sup>a</sup>	18.91±1.23 <sup>a</sup>	64.18±2.51 <sup>a</sup>
		G.E.	22.66±1.74 <sup>a</sup>	18.47±1.36 <sup>a</sup>	60.54±3.96 <sup>a</sup>
	100 kDa	U.F.	22.77±0.43 <sup>a</sup>	20.57±0.76 <sup>a</sup>	69.36±1.18 <sup>a</sup>
		O.D.	22.34±2.11 <sup>a</sup>	20.22±0.98 <sup>a</sup>	67.77±2.18 <sup>a</sup>
		M.D.	21.10±0.68 <sup>a</sup>	18.75±2.54 <sup>a</sup>	63.99±8.71 <sup>a</sup>
		M.D.+O.D.	21.07±0.88 <sup>a</sup>	18.79±0.92 <sup>a</sup>	63.95±0.92 <sup>a</sup>
		G.E.	21.20±1.56 <sup>a</sup>	21.67±1.99 <sup>a</sup>	69.31±5.11 <sup>a</sup>

G.B.: geleneksel berraklaştırma yardımcı maddesi ile ön işlem; Y.N.: yeni nesil berraklaştırma yardımcı maddesi ile ön işlem; U.F.: ultrafiltrasyon; O.D.: ozmotik destilasyon; M.D.: membran destilasyon; M.D.+O.D.: tümleşik membran sistemi; G.E.: geleneksel evaporasyon

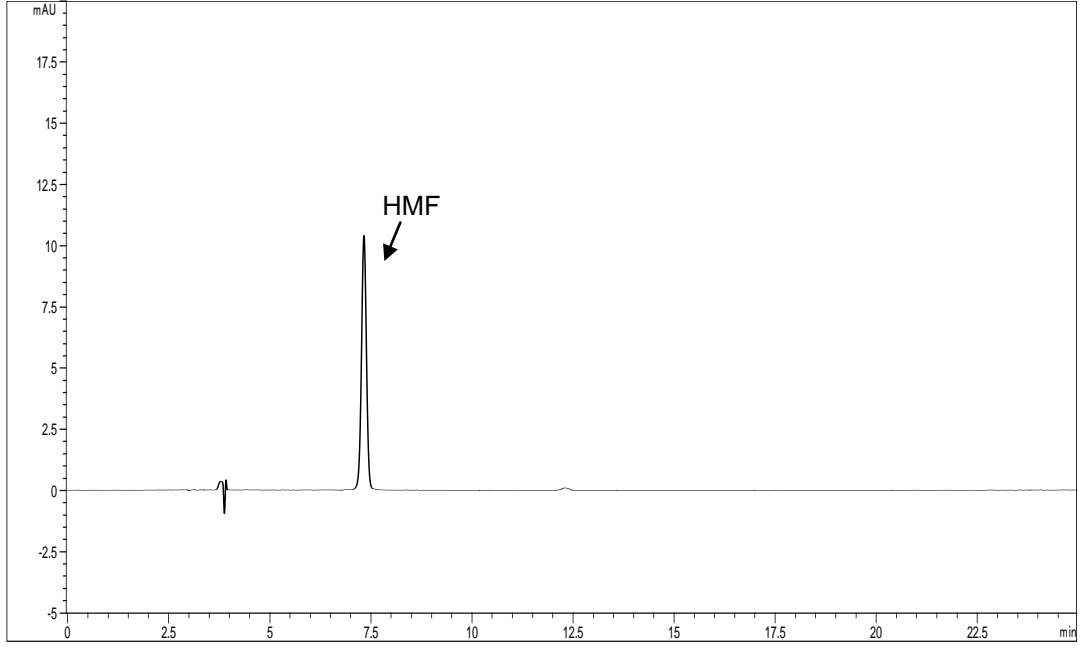
Aynı sütunda aynı harfi kapsayan değerler istatistiksel olarak birbirinden farklı değildir ( $p>0.05$ )

#### 4.6.7. Berrak elma sularının hidrokümetil furfural (HMF) içerikleri

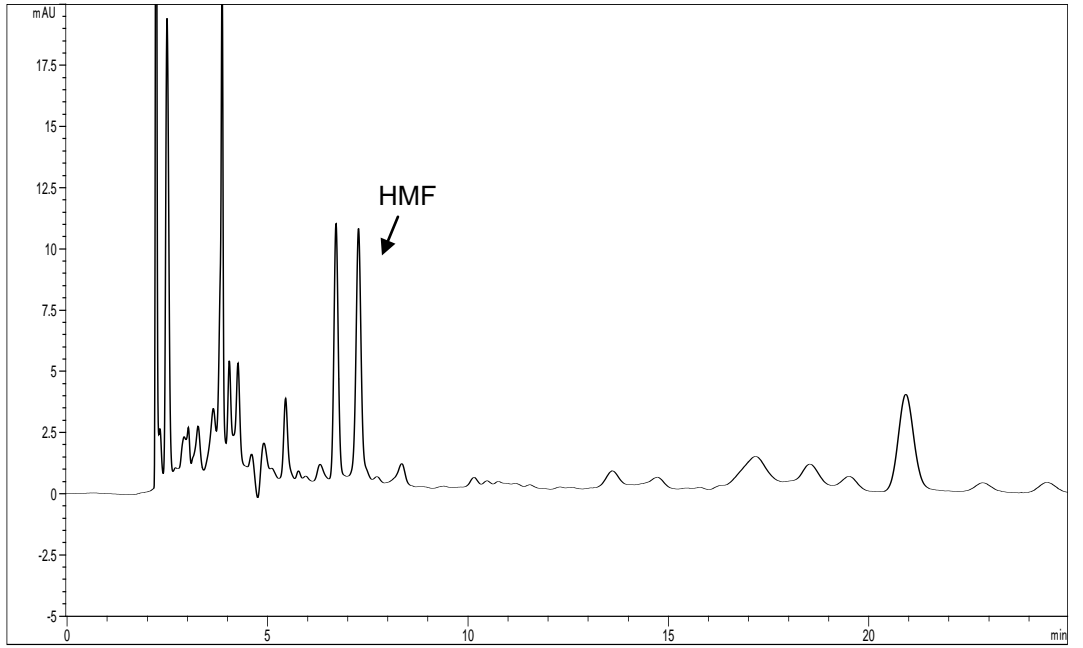
Meyvelerin bileşiminde doğal olarak bulunmayan hidrokümetil furfural (HMF), ısıt işlemler ve uygun olmayan depolama koşulları sonunda oluşabilmektedir [99, 127]. Enzimatik olmayan esmerleşme reaksiyonları sırasında açığa çıkan bir ara ürün olan HMF'nin oluşumuyla ilgili iki mekanizma ileri sürülmektedir. Bunlar: (1) Serbest aminoasit, peptid veya proteinlerin yapısında bulunan serbest amino grubu ile indirgen şekerlerin reaksiyonu (Maillard reaksiyonu), (2) Heksozların asit katalizli veya asit katalizli olmayan dehidrasyonu (karamelizasyon). Şekerlerin asit katalizli olmayan dehidrasyonu 100° C ve üzerindeki sıcaklıklarda gerçekleştiği için meyve sularında HMF oluşumunda önemli değildir. Ancak düşük pH'ya sahip olmaları nedeniyle meyve sularında asit katalizli şeker parçalanması ve buna bağlı olarak HMF oluşumu görülebilmektedir. Bu reaksiyonların hızını ve şiddetini etkileyen faktörler HMF oluşum hızını ve miktarını da etkiler [116].

Meyve sularının geleneksel evaporasyonla konsantrasyonunda uygulanan yüksek sıcaklıklar, şekerlerin parçalanması ve Maillard reaksiyonunun oluşmasında en önemli etkidir. Ürüne uygulanan ısıt işlem koşulları (sıcaklık, süre) ile HMF oluşumu arasında doğrusal bir ilişki bulunduğu için, bu madde miktarı meyve sularında bir kalite kriteri olarak değerlendirilmektedir [14, 109]. Elma suyu ve konsantresinde bulunmasına izin verilen HMF miktarları sırasıyla 5 mg/kg ve 20 mg/kg AIJN standardı (Association of the Industry of Juices and Nectars from Fruits and Vegetables of the European Union) düzeyindedir [124].

Faklı ön işlem aşamalarından geçirilerek berraklaştırılan elma sularının konsantrasyonunda uygulanan membran teknikleri ile geleneksel evaporasyon uygulamalarının elma sularında HMF oluşumuna neden olup olmadığının belirlenmesi amacıyla, tüm proses hattı boyunca alınan örneklerde HPLC ile HMF analizleri gerçekleştirilmiştir. HMF standardına ait HPLC kromatogramı Şekil 4.30'da ve elma suyuna ait örnek kromatogram Şekil 4.31'de verilmektedir.



Şekil 4.30. HMF standardına ait HPLC kromatogramı



Şekil 4.31. Geleneksel evaporasyonla konsantre edilen elma suyunda HMF'ye ait HPLC kromatogramı

İncelenen tüm konsantrasyon teknikleri arasında yalnızca geleneksel evaporasyon yöntemi ile konsantre edilen elma sularında HMF saptanmış olup, ozmotik destilasyon, membran destilasyon veya tümleşik sistem ile konsantre edilen örneklerde HMF oluşumuna rastlanmamıştır (Çizelge 4.15). Elma sularında HMF oluşumuyla renk esmerleşmesi arasında doğrusal bir ilişki bulunmaktadır [128]. Nitekim, elma sularının renk analizlerinde de örneklerin a\* değerlerindeki artış ve b\* değerlerindeki azalma oranları %95 güven aralığında önemli bulunmuştur (Bölüm 4.6.2 ve Çizelge 4.10).

Geleneksel evaporasyon tekniğiyle üretilen elma suyu konsantrelerinin HMF miktarlarının, elma sularının berraklaştırılmasında kullanılan yöntemle bağlı olarak 0.18-0.30 mg/L aralığında değiştiği görülmektedir. Akbulut ve ark. [116] elma suyu konsantresinde bu değeri 0.307-7.507 mg/L olarak rapor etmişleridir.

Çalışmamızda, geleneksel evaporasyonla konsantrasyonda uygulanan yüksek sıcaklıklar, yeni nesil berraklaştırma yardımcı maddesi kullanılarak berraklaştırılan elma sularında, geleneksel berraklaştırma yardımcı maddesi kullanılarak berraklaştırılan elma sularına göre daha yüksek miktarda HMF oluşumuna neden olduğu saptanmıştır. Ultrafiltrasyonda kullanılan membran por çapı arttıkça, HMF miktarının da artış gösterdiği belirlenmiştir.

Çizelge 4.15. Farklı işleme yöntemleri ile üretilen elma sularının HMF içerikleri

		<u>HMF miktarı, mg/L</u>	
Elma ham suyu		-	
Enzimatik durultma sonrası		-	
G.B.	10 kDa	U.F.	-
		O.D.	-
		M.D.	-
		M.D.+O.D.	-
		G.E.	0.19±0.01 <sup>a</sup>
	100 kDa	U.F.	-
		O.D.	-
		M.D.	-
		M.D.+O.D.	-
		G.E.	0.25±0.00 <sup>b</sup>
Y.N.	10 kDa	U.F.	-
		O.D.	-
		M.D.	-
		M.D.+O.D.	-
		G.E.	0.21±0.03 <sup>a</sup>
	100 kDa	U.F.	-
		O.D.	-
		M.D.	-
		M.D.+O.D.	-
		G.E.	0.28±0.02 <sup>c</sup>

G.B.: geleneksel berraklaştırma yardımcı maddesi ile ön işlem; Y.N.: yeni nesil berraklaştırma yardımcı maddesi ile ön işlem; U.F.: ultrafiltrasyon; O.D.: ozmotik destilasyon; M.D.: membran destilasyon; M.D.+O.D.: tümleşik membran sistemi; G.E.: geleneksel evaporasyon

Aynı sütunda aynı harfi kapsayan değerler istatistiksel olarak birbirinden farklı değildir ( $p>0.05$ )



#### 4.6.8. Berrak elma sularının aroma kompozisyonları

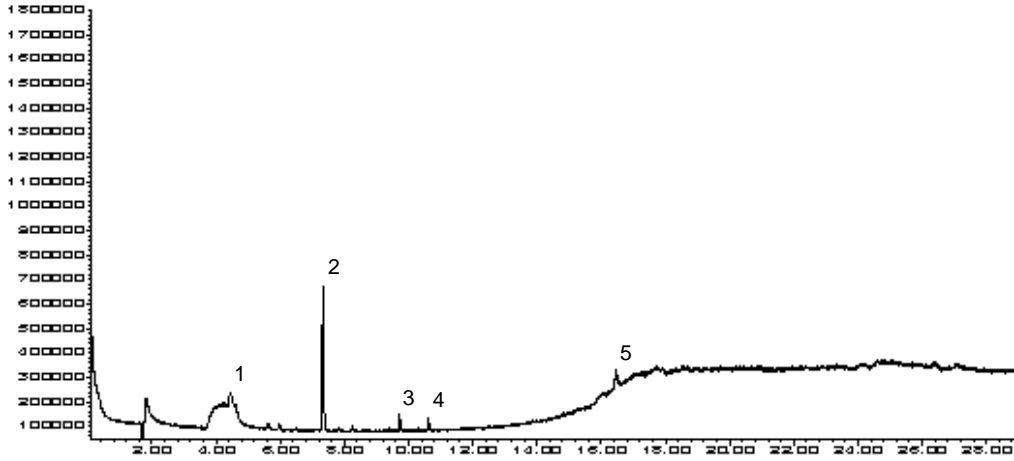
Meyvelerin kendine özgü aromaları, şeker ve asitlerin yanı sıra, olgunlaşma sırasında oluşan uçucu bileşiklerden kaynaklanır. Uçucu nitelikteki aroma maddeleri hidrokarbonlar, alkoller, karboniller, asitler, esterler, laktonlar, aldehitler, ketonlar, ve kükürtlü bileşiklerden oluşur. Her bir meyvede yüzlerce aroma maddesi bulunması mümkündür. Aroma maddeleri bazı meyvelerde tek başına, bazılarında ise birden fazla aroma maddesinin belirli oranlarda karışımı halinde bulduklarında, o meyveye karakteristik aroma sağlama özelliğine sahip olurlar [6, 129].

Elmaların tat ve kokularından sorumlu yüzlerce aroma maddesi tanımlanmış olmakla birlikte, karakteristik elma aromasını oluşturan uçucu bileşiklerin büyük çoğunluğunun (%78-92) esterler ve alkoller (%6-16) olduğu bilinmektedir. Bunlar içerisinde elma aromasından sorumlu temel bileşikler asetik, bütanoik ve hekzanoik asitlerin etil, bütül ve hekzil alkoller ile kombinasyonlarını içeren çift sayılı karbon zincirleridir [130]. Elmaların duyuşal özelliklerinde rol oynayan temel bileşikler arasında ise butanol ve hekzanol meyveye özgü tatlılık, asetaldehit ve trans-2 hekzenal asitlik, ethyl-2-methylbutirat ve etilbütirat meyvemsi tat ve hekzilasetat ise tatlı-meyvemsi kokusundan sorumludur. Propil, bütül, pentil asetat veya bütül bütiratın ise elmaların aromalarına karakteristik bir katılımı olmamakla birlikte bu maddelerin yokluğunda meyveye has tat ve koku oluşmamaktadır [131]. Golden Delicious çeşidi elmaların aroma profilleri ise diğer elma çeşitleri ile kıyaslandığında oldukça zayıf olup, trans-2-hekzenal, etil-2-metilbütirat ve hekzenal karakteristik tat ve kokudan sorumlu bileşiklerdir [131, 132].

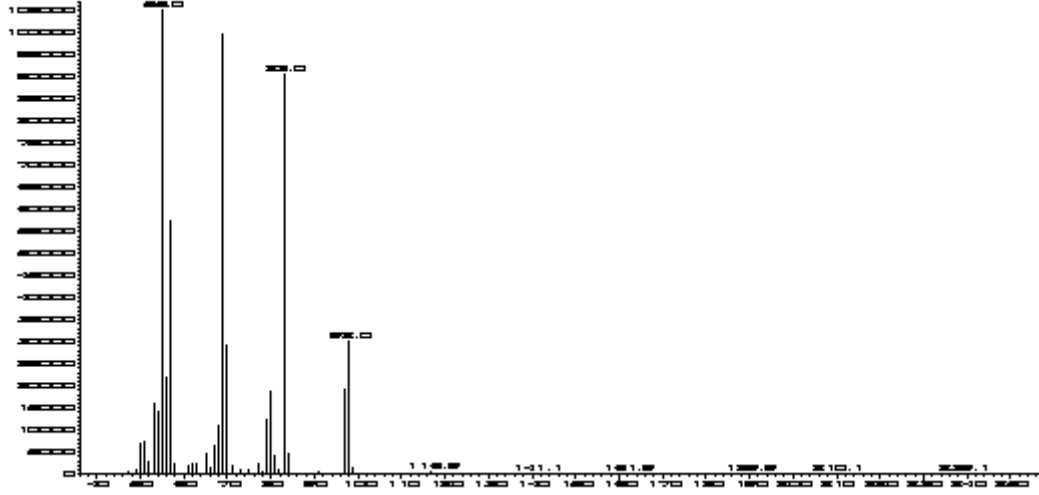
Sıvı ve katı örneklerde aroma bileşiklerinin analizinde son yıllarda yaygın olarak kullanılmaya başlanılan Headspace GC-MS tekniğı, son derece hızlı, kolay ve hassas bir yöntem olup, kapalı bir vial içerisinde konulan örneğın termodinamik dengede olduğı gaz buhar fazının doğrudan gaz kromatografisine enjeksiyonu prensibine dayanır. Statik Headspace GC-MS tekniğinin temel eksikliğı yöntemin duyarlılığıdır [133]. Örnek hacmi 10 mL veya daha az olduğundan, yalnızca belli bir miktarın üzerindeki ( $10^{-7}$ g/L GC;  $10^{-5}$ g/L MS için dedeksiyon limiti) uçucu bileşikler bu yöntem ile tespit edilebilmektedir. Düşük miktarlardaki uçucu

maddelerin Headspace GC-MS ile analizi için ise örnek içerisindeki uçucu maddelerin konsantrasyonu prensibine dayanan Dinamik headspace tekniği kullanılmaktadır. Ancak bu yöntemde oldukça yüksek miktarlarda örnek hacimlerine gereksinim duyulmaktadır (100-1000L) [134]. Bu nedenle elma sularının aroma kompozisyonlarının analizinde statik Headspace GC-MS yöntemi kullanılmıştır.

Şekil 4.32’de verilen işlem görmemiş elma suyuna ait GC kromatogramı incelendiğinde, elma suyunda, başat aroma maddeleri olarak literatürde yer alan trans-2-hekzenal başta olmak üzere, hekzenal, 1-hekzen, trans-2-hekzene-1-ol ve hekzanoik asit tespit edilmiştir. Ancak farklı yöntemlerle konsantre edilen tüm elma suyu konsantresi örneklerinde bu uçucu bileşikler içerisinde yalnızca trans-2-hekzenal tespit edilebilmiş olup, işlem görmemiş elma sularında eser miktarda saptanan diğer uçucu bileşiklere, konsantre örneklerde rastlanamamıştır. Trans-2-hekzenal’a ait kütle spektrumu Şekil 4.33’de verilmektedir.



Şekil 4.32. İşlem görmemiş elma suyuna ait GC kromatogramı [1.Hekzenal, 2. Trans-2-hekzenal, 3. 1-Hekzen, 4. Trans-2-Hekzene-1-ol, 5. Hekzanoik asit]



Şekil 4.33. Trans-2-hekzenal'a ait kütle spektrumu

Bölüm 3.2.3 ve Şekil 3.1'deki akım şemasında belirtilen farklı teknikler kullanılarak üretilen berrak elma sularında tüm proses hattı boyunca trans-2-hekzenal miktarında meydana gelen değişimler Çizelge 4.16'da verilmektedir.

Els et al. [135], Golden Delicious çeşidi elmaların aroma bileşimi üzerine yaptıkları bir çalışmada, trans-2-hekzenal miktarını 0-3mg/L aralığında, ortalama 0.9mg/L düzeyinde bulmuşlardır. Araştırmamızda tespit ettiğimiz trans-2-hekzenal düzeyi de söz konusu çalışma ile uyum göstermektedir.

Çizelge 4.16'dan da görüldüğü gibi, 10 kDa por çapına sahip ultrafiltrasyon membranından geçirilerek berraklaştırılan örneklerde, 100kDa por çapına sahip ultrafiltrasyon membranından geçirilen örneklere kıyasla, trans-2-hekzenal miktarında bir düşüş gözlenmektedir. Ultrafiltrasyon işlemi sırasında meyve sularındaki uçucu aroma bileşiklerinin bazılarının retentatta kalarak, meyve sularının aroma kompozisyonunda kayıplara neden olduğu daha önceki çalışmalarda da ortaya konmuştur [136].

Aynı ön işlem aşamalarından geçirilerek hazırlanan ve farklı konsantrasyon uygulamaları ile konsantre edilen örneklerin trans-2-hekzenal içerikleri kıyaslandığında ise, membran uygulamalarının geleneksel yöntemle kıyasla aroma içeriğini önemli ölçüde koruduğu açık bir şekilde görülmektedir. Beklendiği gibi, konsantrasyon işleminin gerçekleştirildiği sıcaklık ve uygulama süresindeki artış ile

orantılı olarak, çalışılan elma suyunda tespit edilen en baskın aroma maddesi olan trans-2-hekzenal'in miktarının azaldığı belirlenmiştir. 70°C sıcaklıkta gerçekleştirilen geleneksel evaporasyon işleminde trans-2-hekzenal kaybı en yüksek düzeyde iken, meyve suyu sıcaklığının 30°C civarında tutulduğu membran destilasyon uygulamasında, 25°C sıcaklıkta gerçekleştirilen ozmotik destilasyon uygulamasına kıyasla biraz daha yüksek düzeyde kayıplar ortaya çıkmıştır. Lipofilik karakterdeki aroma bileşenlerinin ozmotik çözeltide çözünürlüğü suda çözünürlüğünden daha düşük olduğundan, aynı derişimde, ozmotik çözeltideki buhar basıncı, sudaki buhar basıncından çok daha yüksek olmaktadır. Bu nedenle, bu maddelerin meyve suyundan konsantre tuz çözeltisine buhar fazında transferi için sürücü güç, suya kıyasla çok daha düşüktür[52]. Ozmotik destilasyon ile aynı sıcaklıkta gerçekleştirilen tümleşik uygulama ise ozmotik destilasyona kıyasla daha kısa sürede tamamlandığından, en az kayıp tümleşik membran sisteminde olmuştur (Çizelge 4.16). Portakal suyunun ozmotik destilasyon ve membran destilasyon prosesi ile konsantrasyonu sırasında aroma miktarlarında meydana gelen değişimlerin model ortamda araştırıldığı bir çalışmada da benzer sonuçlar elde edilmiştir. %45 (m/m) sakkaroz çözeltisine sitral ve etil bütirat ilavesi ile hazırlanarak model ortamda oluşturulan portakal suyu, 25°C sıcaklıkta ozmotik destilasyonla ve 35°C'de membran destilasyonla yaklaşık 8 saat boyunca konsantre edilmiştir. İncelenen her iki aroma maddesinin de, ozmotik destilasyon prosesinde membran destilasyona kıyasla daha iyi düzeyde korunduğu belirtilmiştir [53]. Ozmotik destilasyon sırasında aroma bileşenlerdeki değişimlerin model ortamda araştırıldığı bir diğer çalışmada ise, ozmotik destilasyondaki kayıpların termal evaporasyona kıyasla çok düşük oranlarda olduğu ve ozmotik destilasyonda kullanılan membran modülünün, konsantrasyon işlemi öncesinde, doymun hale getirilmesiyle aroma maddeleri kayıplarının önemli oranda önüne geçilebileceği belirtilmiştir [52]. Mikrofiltrasyon ve ozmotik destilasyon prosesleri ile berrak portakal ve pasiyon suyu konsantresi üretimi gerçekleştirilen bir çalışmada, aroma maddeleri konsantrasyonunda %32-36 oranında kayıplar rapor edilmiştir [137].

Çizelge 4.16. Farklı işleme yöntemleri ile üretilen elma sularının trans-2-hekzenal içerikleri

		<u>Trans-2-hekzenal miktarı, mg/L</u>	
Elma ham suyu			1.35±0.06 <sup>h</sup>
Enzimatik durultma sonrası			1.23±0.04 <sup>h</sup>
G.B.	10 kDa	U.F.	0.62±0.03 <sup>ef</sup>
		O.D.	0.32±0.04 <sup>b</sup>
		M.D.	0.29±0.02 <sup>b</sup>
		M.D.+O.D.	0.66±0.05 <sup>efg</sup>
		G.E.	0.00±0.00 <sup>a</sup>
	100 kDa	U.F.	0.81±0.09 <sup>d</sup>
		O.D.	0.39±0.02 <sup>bcd</sup>
		M.D.	0.37±0.01 <sup>bc</sup>
		M.D.+O.D.	0.75±0.01 <sup>fg</sup>
		G.E.	0.05±0.00 <sup>a</sup>
Y.N.	10 kDa	U.F.	0.78±0.10 <sup>fg</sup>
		O.D.	0.54±0.03 <sup>de</sup>
		M.D.	0.51±0.03 <sup>cde</sup>
		M.D.+O.D.	0.81±0.07 <sup>d</sup>
		G.E.	0.00±0.00 <sup>a</sup>
	100 kDa	U.F.	1.31±0.12 <sup>h</sup>
		O.D.	0.73±0.07 <sup>fg</sup>
		M.D.	0.74±0.05 <sup>fg</sup>
		M.D.+O.D.	1.26±0.06 <sup>h</sup>
		G.E.	0.09±0.02 <sup>a</sup>

G.B.: geleneksel berraklaştırma yardımcı maddesi ile ön işlem; Y.N.: yeni nesil berraklaştırma yardımcı maddesi ile ön işlem; U.F.: ultrafiltrasyon; O.D.: ozmotik destilasyon; M.D.: membran destilasyon; M.D.+O.D.: tümleşik membran sistemi; G.E.: geleneksel evaporasyon

Aynı sütunda aynı harfi kapsayan değerler istatistiksel olarak birbirinden farklı değildir ( $p>0.05$ )

## 5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Meyve suları genel olarak %80-95 düzeyinde su içerirler. Çok iyi koşullarda depolansalar bile, bu süre içerisinde gerçekleşen kimyasal reaksiyonlar ürünün kalitesini olumsuz yönde etkilemektedir. Konsantrasyon prosesi ile meyve suyunun kuru madde miktarı %5-20'den %60-75'e çıkarılır. Böylece elde olunan meyve suyu konsantresi mikrobiyolojik ve kimyasal açıdan stabil hal alır. Aynı zamanda ürünün hacmi 6-7 defa daha azaldığından depolama ve taşıma giderleri de düşmektedir. Ülkemiz meyve suyu ve özellikle de elma suyu üretimi ve ihracatı bakımından oldukça büyük bir potansiyele sahiptir. Yıllan yıllık farklılık görülmele birlikte Türkiye'de üretilen meyve suyu konsantreleri içerisinde, elma suyu konsantresi yaklaşık % 60'lık bir oranla ilk sırayı almaktadır. Diğer taraftan ülkemizde meyve suyu tüketimi oldukça düşük olup, üretilen elma suyu konsantresinin büyük bir kısmı ihraç edilmektedir. Son yıllarda Çin Halk Cumhuriyeti'nin elma suyu konsantresi ile Avrupa pazarlarına girmesi sonucunda elma suyu konsantresi dış satışı zorlaştığı gibi, üründe istenilen özellikler açısından da daha seçici davranılmaktadır. Bu alanda rekabet edebilmek açısından yüksek kalitede ürün üretme gereksinimi ortadadır.

Meyve suyu konsantresi üretiminde günümüzde geleneksel olarak çok aşamalı evaporasyon düzeneklerinden yararlanılmaktadır. Bu işlem ise ürünün duysal ve besinsel özelliklerini olumsuz yönde etkileyerek ürün kalitesinin düşmesine yol açmaktadır. Bu ürünlerde özellikle aroma bileşenlerindeki kayıpların azaltılabilmesi için konsantrasyondan önce aroma maddeleri meyve suyundan ayrılmakta, konsantre edildikten sonra bu şekilde depolanmakta ve rekonstitüsyon işlemi sırasında tekrar meyve suyuna ilave edilmektedir. Ancak aroma maddelerindeki kayıpların azaltılabilmesi için uygulanan tüm bu işlemler maliyet artışını da beraberinde getirmektedir.

Son yıllarda teknolojideki gelişmelere bağlı olarak, meyve sularının düşük sıcaklıklarda mikrobiyolojik açıdan stabilizasyonun sağlandığı düzeylere konsantrasyonunda, membran destilasyon ve ozmotik destilasyon gibi yeni membran uygulamaları önemli bir alternatif olarak ortaya çıkmıştır. Konu ile ilgili çeşitli araştırmalar yapılmaya başlanmış olmakla birlikte, bu sistemlerin endüstriye

adaptasyonu açısından çalışmaların yoğun bir şekilde devam ettirilmesi gerekmektedir Türkiye’de ise meyve sularının konsantrasyonunda membran sistemlerinden yararlanılması üzerine herhangi bir çalışma söz konusu değildir. Elma suyu konsantresi üretimi ve ihracatı bakımından oldukça büyük bir potansiyele sahip olan ülkemizde de konsantrasyon işlemi sırasında membran proseslerinin kullanımının ve bu proseslerin ürün kalite karakteristikleri üzerine etkilerinin kapsamlı bir şekilde incelenmesine gereksinim vardır. Bu çalışma kapsamında, ülkemizde yetiştirilen ve elma suyuna fazla miktarda işlenen Golden Delicious çeşidi elma hammadde olarak kullanılarak, membran destilasyon ve ozmotik destilasyon sistemlerinin bireysel ve/veya kombine kullanımları ile elma suyu konsantresi üretimi üzerine araştırmalar yapılmıştır. Üretim prosesi sırasında farklı yardımcı madde kombinasyonları ile uygulanan ultrafiltrasyon işlemlerinin membran konsantrasyon üzerine etkileri incelenmiştir.

Çalışmanın ilk aşamasında, ozmotik destilasyon ve membran destilasyonda kullanılacak olan membran modülünün konfigürasyonunun ve optimum çalışma koşullarını belirlenmesi için araştırmalar gerçekleştirilmiştir. Akı ve suda çözünür kuru madde değerlerinin zamanla değişiminin incelendiği araştırmalarda elde edilen sonuçlara göre, hidrostatik basınç etkilerinin minimuma indirildiği yatay membran konfigürasyonunda ve maksimum akı ve °Briks değerlerinin elde edildiği ters akışlı sistemde çalışılması uygun bulunmuştur.

Sıcaklık, akış hızı, tuz derişimi gibi parametrelerin sistem performansı üzerine etkileri, akı ve suda çözünür kuru madde miktarı bakımından full faktöriyel tasarım ile incelenerek matematiksel modeller önerilmiştir. Araştırmada incelenen her iki yanıt için öngörülen model denklemleri kullanılarak hesaplanan teorik değerler ile deneysel verilerin yüksek oranda uyum sağladığı ( $R^2 > 0.98$ ) belirlenmiştir.

Berrak elma sularının membran destilasyon, ozmotik destilasyon ve tümleşik sistem ile konsantrasyonunda akı ve konsantrasyon derecesinin zamanla değişimi karşılaştırmalı olarak incelenerek sistem performansları karşılaştırılmıştır. Ortalama 12°Briks kuru madde içeriğine sahip berrak elma sularının, 60-65°Briks seviyesine kadar konsantrasyonu, en hızlı şekilde ozmotik destilasyon ve

membran destilasyon sistemlerinin bir arada kullanıldığı tümleşik membran prosesi ile sağlanmıştır. Tümleşik membran destilasyon sisteminde, membran destilasyon sistemindeki mevcut sıcaklık gradyene, çözünen madde miktarları arasındaki fark da eklenerek, buhar basıncı farkı sürücü gücüne katkıda bulunmaktadır. Bunun sonucunda, meyve suyundan tuz çözeltisine doğru su buharı transferi de hızlanmaktadır. Ozmotik destilasyon prosesinde ise membran destilasyon prosesine göre daha yüksek akı değerleri elde edilmiştir.

Ozmotik destilasyon ve tümleşik membran destilasyon sistemleri ile konsantrasyon sırasında meyve suyundan tuz çözeltisine doğru transfer edilen su miktarına bağlı olarak sistemin sürücü gücü olan su buharı basıncı farkı azalmakta ve akı değerleri de membran destilasyon prosesine kıyasla daha hızlı bir düşüş göstermektedir. Bu nedenle başlangıçta tuz çözeltisi hacminin mümkün olduğunca fazla olması gerekmektedir. Diğer taraftan, membrandan çıkan tuz çözeltisinin konsantre edilerek membrana beslenmesi yoluyla oluşturulan bir sürekli sistem ile de akıda gözlenen bu azalmanın önüne geçilebileceği düşünülmektedir. Özellikle büyük ölçekli ozmotik veya tümleşik membran uygulamaları ile konsantrasyon proseslerinde, öngörülen sürekli sistemle çalışılmasının, sistem performansının sürekliliği bakımından uygun olacağı düşünülmektedir.

Meyve sularının yapısındaki koloidal veya süspansiyon halindeki maddelerin, konsantrasyonun ilerleyen aşamalarında viskozitenin artmasına ve permeat akısının düşmesine neden olduğu bilinmektedir. Bu nedenle elma suları konsantrasyon aşamasının öncesinde berraklaştırma yardımcı maddeleri ile ön işlem aşamasından geçirilerek ultrafiltrasyonla berraklaştırılmıştır. Elma sularının berraklaştırılmasında yaygın olarak kullanılan geleneksel jelatin-bentonit kombinasyonu ile ülkemizde meyve suyu endüstrisinde kullanımı gittikçe artan ve teğet akış ultrafiltrasyon sistemlerinin etkiliğini önemli ölçüde arttırdığı belirtilen yeni nesil yardımcı madde kombinasyonunun konsantrasyon performansına etkileri araştırılmıştır. Yeni nesil berraklaştırma yardımcı maddesi ile ön işlem aşamasından geçirilerek ultrafiltrasyon uygulamasıyla berraklaştırılan elma sularında, membran destilasyon, ozmotik destilasyon ve tümleşik membran sistemleri ile konsantrasyon boyunca, birim alandan su transfer hızının, geleneksel



yardımcı maddesine kıyasla daha yüksek seviyelerde olduğu ortaya konmuştur. Ultrafiltrasyon sistem performansında gözlenen bu farklılıklar, yeni nesil berraklaştırma yardımcı maddesinin, geleneksel bentonite kıyasla elma suyundaki koloidal maddelerin daha iyi ölçüde adsorpladığının bir göstergesidir.

Elma sularının berraklaştırılmasında kullanılan farklı yardımcı madde kombinasyonları ile ultrafiltrasyon uygulamalarının elma sularının bazı analitik özellikleri üzerine etkileri de incelenmiştir. Bu amaçla, geleneksel veya yeni nesil berraklaştırma yardımcı maddeleriyle ön işlem aşamasından geçirilen elma suları, farklı por çapına sahip membranlar (10 kDa ve 100 kDa) kullanılarak teğet akış ultrafiltrasyon ile berraklaştırılmıştır. Üretimin her aşamasında alınan örneklerin bazı analitik özellikleri incelenmiştir. Yeni nesil berraklaştırma yardımcı maddesi ile ön işlem aşamasından geçirilerek ultrafiltre edilen elma sularının daha berrak nitelikte olduğu gözlenmiştir. Bu ürünlerin fenolik madde miktarları da geleneksel berraklaştırma yardımcı maddesi kullanılan örneklere kıyasla daha düşük seviyelerde tespit edilmiştir. Elma sularının analitik özelliklerinde görülen bu farklılıklar, yeni nesil bentonitin geleneksel Na-bentonite kıyasla daha yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğunu göstermektedir. Elde edilen sonuçlar, önceki aşamalarda, berraklaştırma yardımcı maddesinin membran sistemleri ile konsantrasyon performanslarına etkilerinin akı bakımından ele alındığı çalışmalarımızda elde edilen sonuçlarla da uyum içerisindedir. Yeni nesil bentonit, geleneksel Na-bentonite göre daha yüksek oranda koloidal madde adsorpsiyonu sağlayarak, daha iyi bir berraklıkla sonuçlanmakta ve bu ürünlerin membran sistemleri ile konsantrasyonunda su buharı transferi de daha hızlı gerçekleşmektedir. Ultrafiltrasyonda kullanılan membranların cut-off değerlerinin elma sularının pH, toplam asitlik, organik asit, şeker gibi düşük molekül ağırlıklı bileşenlere bir etkisi olmazken, 10kDa por çapına sahip ultrafiltrasyon membranı kullanılması durumunda, depektinize elma sularının fenolik madde ve aroma kompozisyonlarında belirgin bir düşüş gözlenmiştir.

Elma sularının berraklaştırılmasında kullanılan farklı işleme tekniklerinin membran sistemleri ile konsantrasyon performansı ve ürün kalite karakteristiklerine etkilerinin incelendiği çalışmamızda elde edilen sonuçlar toplu olarak

değerlendirildiğinde, yeni nesil bentonit ve jelatin kombinasyonu kullanımıyla ultrafiltrasyonda daha büyük por çapına sahip membranlarla stabil berraklık sağlanabileceği sonucuna varılmıştır. Yeni nesil berraklaştırma yardımcı maddesi kullanılarak 100 kDa cut-off değerine sahip ultrafiltrasyon membranından geçirilen elma sularının aroma kompozisyonu ve renk değerleri de depektinize elma sularına çok yakın seviyelerde bulunmuştur. Dolayısıyla yeni nesil berraklaştırma yardımcı maddesi kullanılarak, ürün kalite karakteristiklerinde taze elma sularına kıyasla önemli bir değişim olmadan, ultrafiltrasyon kapasitesinin önemli ölçüde yükseltilebileceği düşünülmektedir.

Çalışmanın son bölümünde ise farklı ön işlem aşamalarından geçirilerek berraklaştırılan elma sularının membran destilasyon, ozmotik destilasyon, tümleşik membran destilasyon veya geleneksel evaporasyon ile elde olunan konsantreleri 12°Brix kadar seyreltilerek, incelenen konsantrasyon yöntemlerinin ürün kalitesine etkileri karşılaştırmalı olarak incelenmiştir. Oda sıcaklığında veya oda sıcaklığına çok yakın sıcaklıklarda (30°C civarında) gerçekleştirilen ozmotik destilasyon, membran destilasyon ve tümleşik membran proseslerinde ısıl işleme dayalı geleneksel evaporasyon tekniğine kıyasla ürün kalitesinin önemli ölçüde korunduğu saptanmıştır. Membran teknikleri ile konsantre edilen elma sularının özellikle renk ve aroma içeriği bakımından geleneksel yöntemlere kıyasla oldukça yüksek kalitede olduğu ortaya konulmuştur. Ozmotik destilasyon ve membran destilasyon proseslerinin bir arada kullanıldığı tümleşik membran sistemi ile üretilen elma sularının, aroma içeriği, işlem görmemiş elma sularına çok yakın düzeylerde saptanmıştır. Bu bağlamda, aroma maddelerinin önceden ayrılıp, rekonstitüsyon sırasında tekrar meyve suyuna ilave edildiği geleneksel yöntemlerin getirdiği ek yükün ve bunun yarattığı maliyet artışının da ortadan kaldırılacağı düşünülmektedir. Meyve sularına uygulanan ısıl işlem koşulları hakkında fikir veren ve meyve sularında bir kalite kriteri olarak değerlendirilen HMF ise yalnızca geleneksel yöntemlerle konsantre edilen örneklerde saptanmış olup, membran uygulamaları ile konsantre edilen örneklerde HMF tespit edilmemiştir. Ancak konsantrelerin uygun olmayan koşullar altında depolanmaları sonucunda HMF oluşabileceği de göz ardı edilmemelidir.

Elma sularının membran teknikleri ile konsantrasyonu konusunda gerçekleştirilen bu çalışma ile, meyve suyu, özellikle de elma suyu ve konsantresi, üretimi ve ihracatı bakımından oldukça büyük bir potansiyele sahip olan ülkemizde, konsantrasyon işlemi sırasında membran proseslerinin kullanımı konusunda bilgi birikimi oluşturulması amaçlanmıştır. Membran proseslerinin elma suyu konsantresi üretimindeki etkinliğinin araştırılması, özellikle bu şekilde üretilmiş elma suyunun aroma maddeleri ve bazı bileşen kompozisyonlarının ortaya konması ve diğer yöntemlerle kıyaslama imkanı ile literatürdeki önemli bir boşluğun doldurulmasına katkıda bulunacağı düşünülmektedir.

## 6. KAYNAKLAR

1. Avcı, G., 2003, Meyve suyu sektör profili, İstanbul Ticaret Odası Etüt ve Araştırma Şubesi, İstanbul, 53s.,
2. Akdağ, E., 2008, Dünya meyve suyu sektörüne bakış, MEYED, İstanbul, 48s.,
3. Yılmaz, N., 2008, Meyve suları, T.C. Başbakanlık Dış Ticaret Müsteşarlığı İhracatı Geliştirme Etüd Merkezi, Ankara, 10s.,
4. Cetinkaya, O. and Gokmen, V., 2006, Assessment of an exponential model for ultrafiltration of apple juice, Journal of Food Process Engineering, 29, 508-518.
5. Oszmianski, J. and Wojdylo, A., 2007, Effects of various clarification treatments on phenolic compounds and color of apple juice, European Food Research and Technology, 224, 755-762.
6. Acar, J., Gokmen, V., 2005, Meyve ve Sebze İşleme Teknolojisi Cilt 1- Meyve ve Sebze Suları Üretimi, Hacettepe Üniversitesi Yayınları, Ankarap.
7. Diano, N., Grimaldi, T., Bianco, M., Rossi, S., Gabrovskaa, K., Yordanova, G., Godjevargova, T., Grano, V., Nicolucci, C., Mita, L., Bencivenga, U., Canciglia, P., and Mita, D. G., 2008, Apple Juice Clarification by Immobilized Pectolytic Enzymes in Packed or Fluidized Bed Reactors, Journal of Agricultural and Food Chemistry, 56, 11471-11477.
8. Sluis, A. v. d., 2005, A chain analysis of the production of 'healthy' apple juice. The case of polyphenolic antioxidants, Doktora tezi, Wageningen University, The Netherlands, 184p.
9. Fang, Z. X., Zhang, M., Du, W. H., and Sun, J. C., 2007, Effect of fining and filtration on the haze formation in bayberry (*Myrica rubra* Sieb. et Zucc.) juice, Journal of Agricultural and Food Chemistry, 55, 113-119.
10. Rai, P., Majumdar, G. C., Das Gupta, S., and De, S., 2007, Effect of various pretreatment methods on permeate flux and quality during ultrafiltration of mosambi juice, Journal of Food Engineering, 78, 561-568.

11. Raj, P. and De, S., 2009, Clarification of pectin-containing juice using ultrafiltration, *Current Science*, 96, 1361-1371.
12. Markowski, J., Mieszczakowska, M., and Plochanski, W., 2009, Effect of apple cultivar and enzyme treatment on phenolic compounds content during clear apple juice production, *International Journal of Food Science and Technology*, 44, 1002-1010.
13. ERBSLÖH Geisenheim, A., 2004, Bentonite compendium, <http://www.erbsloeh.com>,
14. Tulek, Y. and Yilmaz, S., 2006, Use of clarifying agents and ultra filter to decrease fumaric acid, HMF and increase clarity of apple juice, *Journal of Food Quality*, 29, 216-228.
15. Ekşi, A., ed. *meyve suyu endüstrisinde kalite kontrolü*. Meyve suyu durultma uygulamaları ve kontrolü, ed. R. Junker. Vol. 1. 1992, Ankara Üniversitesi Ziraat Fakültesi Gıda Araştırma Fonu yayınları Ankara. 300.
16. Gokmen, V., Acar, J., and Kahraman, N., 2003, Influence of conventional clarification and ultrafiltration on the phenolic composition of golden delicious apple juice, *Journal of Food Quality*, 26, 257-266.
17. Gokmen, V., Artik, N., Acar, J., Kahraman, N., and Poyrazoglu, E., 2001, Effects of various clarification treatments on patulin, phenolic compound and organic acid compositions of apple juice, *European Food Research and Technology*, 213, 194-199.
18. Cassano, A., Conidi, C., and Drioli, E., 2010, Physico-chemical parameters of cactus pear (*Opuntia ficus-indica*) juice clarified by microfiltration and ultrafiltration processes, *Desalination*, 250, 1101-1104.
19. Cassano, A., Tasselli, F., Conidi, C., and Drioli, E., 2009, Ultrafiltration of Clementine mandarin juice by hollow fibre membranes, *Desalination*, 241, 302-308.
20. Cassano, A., Marchio, M., and Drioli, E., 2007, Clarification of blood orange juice by ultrafiltration: analyses of operating parameters, membrane fouling and juice quality, *Desalination*, 212, 15-27.

21. Girard, B. and Fukumoto, L. R., 1999, Apple juice clarification using microfiltration and ultrafiltration polymeric membranes, *Food Science and Technology-Lebensmittel-Wissenschaft & Technologie*, 32, 290-298.
22. Fukumoto, L. R., Delaquis, P., and Girard, B., 1998, Microfiltration and ultrafiltration ceramic membranes for apple juice clarification, *Journal of Food Science*, 63, 845-850.
23. de Bruijn, J., Venegas, A., and Borquez, R., 2002, Influence of crossflow ultrafiltration on membrane fouling and apple juice quality, *Desalination*, 148, 131-136.
24. de Bruijn, J. P. F., Venegas, A., Martinez, J. A., and Borquez, R., 2003, Ultrafiltration performance of Carbosep membranes for the clarification of apple juice, *Lebensmittel-Wissenschaft Und-Technologie-Food Science and Technology*, 36, 397-406.
25. ERBSLÖH Geisenheim, A., 2009, New, efficient fining agents for equipment protection, *Geisenheim Information No. 3*, Germany, 8p.
26. Rungsardthong, V., Wonputtanakul, N., Kongpien, N., and Chotiwaranon, P., 2006, Application of fungal chitosan for clarification of apple juice, *Process Biochemistry*, 41, 589-593.
27. Koyuncu, H., Kul, A. R., Calimli, A., Yildiz, N., and Ceylan, H., 2007, Adsorption of dark compounds with bentonites in apple juice, *Lwt-Food Science and Technology*, 40, 489-497.
28. Onsekizoglu, P., Bahceci, K. S., and Acar, M. J., 2010, Clarification and the concentration of apple juice using membrane processes: A comparative quality assessment, *Journal of Membrane Science*, 352, 160-165.
29. Jiao, B., Cassano, A., and Drioli, E., 2004, Recent advances on membrane processes for the concentration of fruit juices: a review, *Journal of Food Engineering*, 63, 303-324.
30. Galaverna, G., Di Silvestro, G., Cassano, A., Sforza, S., Dossena, A., Drioli, E., and Marchelli, R., 2008, A new integrated membrane process for the

- production of concentrated blood orange juice: Effect on bioactive compounds and antioxidant activity, *Food Chemistry*, 106, 1021-1030.
31. Gunka, S., Verbych, S., Bryk, M., and Hilal, N., 2006, Concentration of apple juice using direct contact membrane distillation, *Desalination*, 190, 117-124.
  32. Aider, M. and de Halleux, D., 2008, Production of concentrated cherry and apricot juices by cryoconcentration technology, *Lwt-Food Science and Technology*, 41, 1768-1775.
  33. Rektor, A., Kozak, A., Vatai, G., and Bekassy-Molnar, E., 2007, Pilot plant RO-filtration of grape juice, *Separation and Purification Technology*, 57, 473-475.
  34. Bowden, R. P. and Isaacs, A. R., 1989, Concentration of Pineapple Juice by Reverse-Osmosis, *Food Australia*, 41, 850-851.
  35. Matta, V. M., Moretti, R. H., and Cabral, L. M. C., 2004, Microfiltration and reverse osmosis for clarification and concentration of acerola juice, *Journal of Food Engineering*, 61, 477-482.
  36. Rodrigues, R. B., Menezes, H. C., Cabral, L. M. C., Dornier, M., Rios, G. M., and Reynes, M., 2004, Evaluation of reverse osmosis and osmotic evaporation to concentrate camu-camu juice (*Myrciaria dubia*), *Journal of Food Engineering*, 63, 97-102.
  37. Cassano, A., Adzet, J., Molinari, R., Buonomenna, M. G., Roig, J., and Drioli, E., 2003, Membrane treatment by nanofiltration of exhausted vegetable tannin liquors from the leather industry, *Water Research*, 37, 2426-2434.
  38. Petrotos, K. B. and Lazarides, H. N., 2001, Osmotic concentration of liquid foods, *Journal of Food Engineering*, 49, 201-206.
  39. Curcio, E. and Drioli, E., 2005, Membrane distillation and related operations - A review, *Separation and Purification Reviews*, 34, 35-86.

40. Qtaishat, M., Matsuura, T., Kruczek, B., and Khayet, A., 2008, Heat and mass transfer analysis in direct contact membrane distillation, *Desalination*, 219, 272-292.
41. Srisurichan, S., Jiraratananon, R., and Fane, A. G., 2006, Mass transfer mechanisms and transport resistances in direct contact membrane distillation process, *Journal of Membrane Science*, 277, 186-194.
42. Khayet, M., Godino, M. P., and Mengual, J. I., 2004, Study of asymmetric polarization in direct contact membrane distillation, *Separation Science and Technology*, 39, 125-147.
43. Lagana, F., Barbieri, G., and Drioli, E., 2000, Direct contact membrane distillation: modelling and concentration experiments, *Journal of Membrane Science*, 166, 1-11.
44. Alves, V. D. and Coelho, I. M., 2007, Study of mass and heat transfer in the osmotic evaporation process using hollow fibre membrane contactors, *Journal of Membrane Science*, 289, 249-257.
45. Martinez-Diez, L., Florido-Diaz, F. J., and Vazquez-Gonzalez, M. I., 2000, Study of polarization phenomena in membrane distillation of aqueous salt solutions, *Separation Science and Technology*, 35, 1485-1501.
46. Gostoli, C., 1999, Thermal effects in osmotic distillation, *Journal of Membrane Science*, 163, 75-91.
47. Nagaraj, N., Patil, B. S., and Biradar, P. M., 2006, Osmotic Membrane Distillation - A Brief Review, *International Journal of Food Engineering*, 2, -.
48. Cassano, A. and Drioli, E., 2007, Concentration of clarified kiwifruit juice by osmotic distillation, *Journal of Food Engineering*, 79, 1397-1404.
49. Hongvaleerat, C., Cabral, L. M. C., Dornier, M., Reynes, M., and Ningsanond, S., 2008, Concentration of pineapple juice by osmotic evaporation, *Journal of Food Engineering*, 88, 548-552.



50. Vaillant, F., Jeanton, E., Dornier, M., O'Brien, G. M., Reynes, M., and Decloux, M., 2001, Concentration of passion fruit juice on an industrial pilot scale using osmotic evaporation, *Journal of Food Engineering*, 47, 195-202.
51. Cassano, A., Drioli, E., Galaverna, G., Marchelli, R., Di Silvestro, G., and Cagnasso, P., 2003, Clarification and concentration of citrus and carrot juices by integrated membrane processes, *Journal of Food Engineering*, 57, 153-163.
52. Ali, F., Dornier, M., Duquenoy, A., and Reynes, M., 2003, Evaluating transfers of aroma compounds during the concentration of sucrose solutions by osmotic distillation in a batch-type pilot plant, *Journal of Food Engineering*, 60, 1-8.
53. Alves, V. D. and Coelho, I. M., 2006, Orange juice concentration by osmotic evaporation and membrane distillation: A comparative study, *Journal of Food Engineering*, 74, 125-133.
54. Thanedgunbaworn, R., Jiratananon, R., and Nguyen, M. H., 2009, Vapour Transport Mechanism in Osmotic Distillation Process, *International Journal of Food Engineering*, 5, -.
55. Babu, B. R., Rastogi, N. X., and Raghavarao, K. S. M. S., 2008, Concentration and temperature polarization effects during osmotic membrane distillation, *Journal of Membrane Science*, 322, 146-153.
56. Mengual, J. I., Dezarate, J. M. O., Pena, L., and Velazquez, A., 1993, Osmotic Distillation through Porous Hydrophobic Membranes, *Journal of Membrane Science*, 82, 129-140.
57. Martinez-Diez, L. and Vazquez-Gonzalez, M. I., 1999, Temperature and concentration polarization in membrane distillation of aqueous salt solutions, *Journal of Membrane Science*, 156, 265-273.
58. Narayan, A. V., Nagaraj, N., Hebbar, H. U., Chakkaravarthi, A., Raghavarao, K. S. M. S., and Nene, S., 2002, Acoustic field-assisted osmotic membrane distillation, *Desalination*, 147, 149-156.

59. Babu, B. R., Rastogi, N. K., and Raghavarao, K. S. M. S., 2006, Mass transfer in osmotic membrane distillation of phycocyanin colorant and sweet-lime juice, *Journal of Membrane Science*, 272, 58-69.
60. Courel, M., Dornier, M., Herry, J. M., Rios, G. M., and Reynes, M., 2000, Effect of operating conditions on water transport during the concentration of sucrose solutions by osmotic distillation, *Journal of Membrane Science*, 170, 281-289.
61. Nagaraj, N., Patil, G., Babu, B. R., Hebbar, U. H., Raghavarao, K. S. M. S., and Nene, S., 2006, Mass transfer in osmotic membrane distillation, *Journal of Membrane Science*, 268, 48-56.
62. Alves, V. D. and Coelho, I. M., 2002, Mass transfer in osmotic evaporation: effect of process parameters, *Journal of Membrane Science*, 208, 171-179.
63. Cassano, A., Figoli, A., Tagarelli, A., Sindona, G., and Drioli, E., 2006, Integrated membrane process for the production of highly nutritional kiwifruit juice, *Desalination*, 189, 21-30.
64. Courel, M., Dornier, M., Rios, G. M., and Reynes, M., 2000, Modelling of water transport in osmotic distillation using asymmetric membrane, *Journal of Membrane Science*, 173, 107-122.
65. Kozak, A., Bekassy-Molnar, E., and Vatai, G., 2009, Production of black-currant juice concentrate by using membrane distillation, *Desalination*, 241, 309-314.
66. Thanedgunbaworn, R., Jiraratananon, R., and Nguyen, M. H., 2007, Mass and heat transfer analysis in fructose concentration by osmotic distillation process using hollow fibre module, *Journal of Food Engineering*, 78, 126-135.
67. Belafi-Bako, K. and Koroknai, B., 2006, Enhanced water flux in fruit juice concentration: Coupled operation of osmotic evaporation and membrane distillation, *Journal of Membrane Science*, 269, 187-193.

68. Bui, V. A., Nguyen, M. H., and Muller, J., 2004, A laboratory study on glucose concentration by osmotic distillation in hollow fibre module, *Journal of Food Engineering*, 63, 237-245.
69. Hogan, P. A., Canning, R. P., Peterson, P. A., Johnson, R. A., and Michaels, A. S., 1998, A new option: Osmotic distillation, *Chemical Engineering Progress*, 94, 49-61.
70. Calabro, V., Jiao, B. L., and Drioli, E., 1994, Theoretical and Experimental-Study on Membrane Distillation in the Concentration of Orange Juice, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 33, 1803-1808.
71. Vaillant, F., Cisse, M., Chaverri, M., Perez, A., Dornier, M., Viquez, F., and Dhuique-Mayer, C., 2005, Clarification and concentration of melon juice using membrane processes, *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, 6, 213-220.
72. Koroknai, B., Csanadi, Z., Gubicza, L., and Belafi-Bako, K., 2008, Preservation of antioxidant capacity and flux enhancement in concentration of red fruit juices by membrane processes, *Desalination*, 228, 295-301.
73. Lukanin, E. S., Gunko, S. M., Bryk, M. T., and Nigmatullin, R. R., 2003, The effect of content of apple juice biopolymers on the concentration by membrane distillation, *Journal of Food Engineering*, 60, 275-280.
74. Rektor, A., Vatai, G., and Bekassy-Molnar, E., 2006, Multi-step membrane processes for the concentration of grape juice, *Desalination*, 191, 446-453.
75. Bailey, A. F. G., Barbe, A. M., Hogan, P. A., Johnson, R. A., and Sheng, J., 2000, The effect of ultrafiltration on the subsequent concentration of grape juice by osmotic distillation, *Journal of Membrane Science*, 164, 195-204.
76. Kunz, W., Benhabiles, A., and BenAim, R., 1996, Osmotic evaporation through macroporous hydrophobic membranes: A survey of current research and applications, *Journal of Membrane Science*, 121, 25-36.
77. Gryta, M., 2005, Osmotic MD and other membrane distillation variants, *Journal of Membrane Science*, 246, 145-156.

78. Al Obaidani, S., Curcio, E., Di Profio, G., and Drioli, E., 2009, The role of membrane distillation/crystallization technologies in the integrated membrane system for seawater desalination, *Desalination and Water Treatment*, 10, 210-219.
79. Internet:, 2010, Koch Membrane systems, Fluid systems, Spiral wound membranes overview, [http://www.kochmembrane.com/prod\\_spiral.html](http://www.kochmembrane.com/prod_spiral.html),
80. Petrotos, K. B., Quantick, P., and Petropakis, H., 1998, A study of the direct osmotic concentration of tomato juice in tubular membrane - module configuration. I. The effect of certain basic process parameters on the process performance, *Journal of Membrane Science*, 150, 99-110.
81. Microdyn-Nadir, 2010, The art to clear solutions, Product catalog,
82. Ronco, C., Bowry, S. K., Brendolan, A., Crepaldi, C., Soffiati, G., Fortunato, A., Bordoni, V., Granziero, A., Torsello, G., and La Greca, G., 2002, Hemodialyzer: From macro-design to membrane nanostructure; the case of the FX-class of hemodialyzers, *Kidney International*, 61, S126-S142.
83. Khayet, A., Matsuura, T., Mengual, J. I., and Qtaishat, M., 2006, Design of novel direct contact membrane distillation membranes, *Desalination*, 192, 105-111.
84. Garcia-Payo, M. C., Izquierdo-Gil, M. A., and Fernandez-Pineda, C., 2000, Wetting study of hydrophobic membranes via liquid entry pressure measurements with aqueous alcohol solutions, *Journal of Colloid and Interface Science*, 230, 420-431.
85. Gryta, M., 2005, Long-term performance of membrane distillation process, *Journal of Membrane Science*, 265, 153-159.
86. Gryta, M., 2008, Fouling in direct contact membrane distillation process, *Journal of Membrane Science*, 325, 383-394.
87. Gryta, M., 2002, The assessment of microorganism growth in the membrane distillation system, *Desalination*, 142, 79-88.

88. Bui, A. V. and Nguyen, H. M., 2005, Scaling Up of Osmotic Distillation from Laboratory to Pilot Plant for Concentration of Fruit Juices, *International Journal of Food Engineering*, 1, -.
89. Khuri, A. I., 2005, *Response surface methodology and related topics*, World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., Singapore, 446p.,
90. Hinkelmann, K., 2007, *Design and analysis of experiments vol 1. Introduction to experimental design second edition*, Wiley-Interscience John Wiley&Sons Inc. Publication, USA, 613p.,
91. Lee, H. S. and Coates, G. A., 2002, Characterization of color fade during frozen storage of red grapefruit juice concentrates, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 50, 3988-3991.
92. Anonymous, Application note: Hunter L, a, b versus CIE 1976 L\*, a\*, b\*. 2001, Hunter Associates Laboratory: Virginia. p. 4p.
93. Miguel, G. A., Dandlen, S., Antunes, D., Neves, A., and Martins, D., 2004, The effect of two methods of pomegranate (*Punica granatum* L) juice extraction on quality during storage at 4 degrees C, *Journal of Biomedicine and Biotechnology*, 332-337.
94. Sturm, K., Koron, D., and Stampar, F., 2003, The composition of fruit of different strawberry varieties depending on maturity stage, *Food Chemistry*, 83, 417-422.
95. Gokmen, V. and Senyuva, H. Z., 2006, Improved method for the determination of hydroxymethylfurfural in baby foods using liquid chromatography-mass spectrometry, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 54, 2845-2849.
96. Spanos, G. A., Wrolstad, R. E., and Heatherbell, D. A., 1990, Influence of Processing and Storage on the Phenolic Composition of Apple Juice, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 38, 1572-1579.
97. Bui, A. V., Nguyen, H. M., and Joachim, M., 2005, Characterisation of the polarisations in osmotic distillation of glucose solutions in hollow fibre module, *Journal of Food Engineering*, 68, 391-402.

98. Koroknai, B., Kiss, K., Gubicza, L., and Belafi-Bako, K., 2006, Coupled operation of membrane distillation and osmotic evaporation in fruit juice concentration, *Desalination*, 200, 526-527.
99. Eisele, T. A. and Drake, S. R., 2005, The partial compositional characteristics of apple juice from 175 apple varieties, *Journal of Food Composition and Analysis*, 18, 213-221.
100. Tüfekçi, H. B., 2008, Piyasada satılan bazı meyve sularının özelliklerinin gıda mevzuatına uygunluğunun araştırılması, Doktora tezi, Çukurova Üniversitesi Fenbilimleri Enstitüsü, Ankara, 58s.
101. Bahçeci, S. K., 2008, Elma Suyunda *Alicyclobacillus acidoterrestris* tespiti ve termal inaktivasyon parametrelerinin belirlenmesi, Doktora tezi, Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 138 pp.
102. Kaufhold, S., Dohrmann R., Dietrich K., Houben G., 2008, The pH of aqueous bentonite solutions, *Clays and Clay Minerals*, 56, 338-343.
103. Girard, B. and Fukumoto, L. R., 2000, Membrane processing of fruit juices and beverages: A review, *Critical Reviews in Biotechnology*, 20, 109-175.
104. Niu, S., Xu, Z. H., Fang, Y. D., Zhang, L. Y., Yang, Y. J., Liao, X. J., and Hu, X. S., 2010, Comparative study on cloudy apple juice qualities from apple slices treated by high pressure carbon dioxide and mild heat, *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, 11, 91-97.
105. Ozoglu, H. and Bayindirli, A., 2002, Inhibition of enzymic browning in cloudy apple juice with selected antibrowning agents, *Food Control*, 13, 213-221.
106. Cisse, M., Vaillant, F., Perez, A., Dornier, M., and Reynes, M., 2005, The quality of orange juice processed by coupling crossflow microfiltration and osmotic evaporation, *International Journal of Food Science and Technology*, 40, 105-116.
107. Garza, S., Ibarz, A., Pagan, J., and Giner, J., 1999, Non-enzymatic browning in peach puree during heating, *Food Research International*, 32, 335-343.

108. Rattanathanalerk, M., Chiewchan, N., and Srichumpoung, W., 2005, Effect of thermal processing on the quality loss of pineapple juice, *Journal of Food Engineering*, 66, 259-265.
109. Zhu, D. Z., Ji, B. P., Eum, H. L., and Zude, M., 2009, Evaluation of the non-enzymatic browning in thermally processed apple juice by front-face fluorescence spectroscopy, *Food Chemistry*, 113, 272-279.
110. Cliff, M., Dever, M. C., and Gayton, R., 1991, Juice Extraction Process and Apple Cultivar Influences on Juice Properties, *Journal of Food Science*, 56, 1614-1617.
111. Karadeniz, F., 1993, Elma suyunda fenolik madde dağılımı ve konsantreye işleme sırasında değişimi, Doktora tezi, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 79s.
112. Gülcü, M., 2008, durultma yardımcı maddelerinin üzüm suyu kalitesi üzerine etkileri, Yüksek lisans tezi, Namık Kemal Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Tekirdağ, 144 s.
113. Zoeklein, B., 1988, Bentonite fining of juice and wine, *Virginia Cooperative Extension Publication No.14*, 1-8.
114. Sluis, A. A. v. d., 2005, A chain analysis of the production of 'healthy' apple juice: The case of polyphenolic antioxidants, Wageningen, 184s.
115. Villacanas, F., Pereira, M. F. R., Orfao, J. J. M., and Figueiredo, J. L., 2006, Adsorption of simple aromatic compounds on activated carbons, *Journal of Colloid and Interface Science*, 293, 128-136.
116. Çoklar, H., 2007, Aktif kömür uygulamasının ticari elma suyu konsantresindeki hidrokümetilfurfural (HMF) ve toplam fenolik madde düzeyi üzerine etkisi, Yüksek lisans tezi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya, 51s.
117. Schilling, S., Alber, T., Toepfl, S., Neidhart, S., Knorr, D., Schieber, A., and Carle, R., 2007, Effects of pulsed electric field treatment of apple mash on

- juice yield and quality attributes of apple juices, *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, 8, 127-134.
118. Burda, S., Oleszek, W., and Lee, C. Y., 1990, Phenolic-Compounds and Their Changes in Apples during Maturation and Cold-Storage, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 38, 945-948.
  119. Oszmianski, J., Wojdylo, A., and Kolniak, J., 2009, Effect of Enzymatic Mash Treatment and Storage on Phenolic Composition, Antioxidant Activity, and Turbidity of Cloudy Apple Juice, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 57, 7078-7085.
  120. Schols, H. A., Intveld, P. H., Vandeelen, W., and Voragen, A. G. J., 1991, The Effect of the Manufacturing Method on the Characteristics of Apple Juice, *Zeitschrift Fur Lebensmittel-Untersuchung Und-Forschung*, 192, 142-148.
  121. Wrolstad, R. E., Heatherbell, D. A., Spanos, G. A., Durst, R. W., Hsu, J. C., and Yorgey, B. M., 1989, Processing and Storage Influences on the Chemical-Composition and Quality of Apple, Pear, and Grape Juice Concentrates, *ACS Symposium Series*, 405, 270-292.
  122. Balik, J., Kyselakova, M., Triska, J., Vrchotova, N., Veverka, J., Hic, P., Totusek, J., and Lefnerova, D., 2008, The Changes of Selected Phenolic Substances in Wine Technology, *Czech Journal of Food Sciences*, 26, S3-S12.
  123. Escarpa, A. and Gonzalez, M. C., 2001, Approach to the content of total extractable phenolic compounds from different food samples by comparison of chromatographic and spectrophotometric methods, *Analytica Chimica Acta*, 427, 119-127.
  124. Arpaç, Ş., 2006, Elma suyu üretiminde uygulanan işlemlerin galakturonik asit içeriğine etkisi, Yüksek lisans tezi, Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Denizli, 63s.
  125. Queji, M. D., Wosiacki, G., Cordeiro, G. A., Peralta-Zamora, P. G., and Nagata, N., 2010, Determination of simple sugars, malic acid and total



- phenolic compounds in apple pomace by infrared spectroscopy and PLSR, *International Journal of Food Science and Technology*, 45, 602-609.
126. Cassano, A., Donato, L., Conidi, C., and Drioli, E., 2008, Recovery of bioactive compounds in kiwifruit juice by ultrafiltration, *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, 9, 556-562.
  127. Babsky, N. E., Toribio, J. L., and Lozano, J. E., 1986, Influence of Storage on the Composition of Clarified Apple Juice Concentrate, *Journal of Food Science*, 51, 564-567.
  128. Cohen, E., Birk, Y., Mannheim, C. H., and Saguy, I. S., 1998, A rapid method to monitor quality of apple juice during thermal processing, *Food Science and Technology-Lebensmittel-Wissenschaft & Technologie*, 31, 612-616.
  129. Alvarez, S., Riera, F. A., Alvarez, R., Coca, J., Cuperus, F. P., Bower, S. T., Boswinkel, C., van Gemert, R. W., Veldsink, J. W., Giorno, L., Donato, L., Todisco, S., Drioli, E., Olsson, J., Tragardh, G., Gaeta, S. N., and Panyor, L., 2000, A new integrated membrane process for producing clarified apple juice and apple juice aroma concentrate, *Journal of Food Engineering*, 46, 109-125.
  130. Dixon, J. and Hewett, E. W., 2000, Factors affecting apple aroma/flavour volatile concentration: a review, *New Zealand Journal of Crop and Horticultural Science*, 28, 155-173.
  131. Mehinagic, E., Royer, G., Symoneaux, R., Jourjon, F., and Prost, C., 2006, Characterization of odor-active volatiles in apples: Influence of cultivars and maturity stage, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 54, 2678-2687.
  132. Dirinck, P., Schreyen, L., and Schamp, N., 1977, Aroma Quality Evaluation of Tomatoes, Apples, and Strawberries, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 25, 759-763.
  133. Nasi, A., Ferranti, P., Amato, S., and Chianese, L., 2008, Identification of free and bound volatile compounds as typicalness and authenticity markers

of non-aromatic grapes and wines through a combined use of mass spectrometric techniques, *Food Chemistry*, 110, 762-768.

134. Reineccius, G., 2007, *Flavor Chemistry and Technology*, Taylor&Francis Group LLC, CRC PRESS, UK, 517 p.
135. Elss, S., Preston, C., Appel, M., Heckel, F., and Schreier, P., 2006, Influence of technological processing on apple aroma analysed by high resolution gas chromatography-mass spectrometry and on-line gas chromatography-combustion/pyrolysis-isotope ratio mass spectrometry, *Food Chemistry*, 98, 269-276.
136. Hernandez, E., Chen, C. S., Shaw, P. E., Carter, R. D., and Barros, S., 1992, Ultrafiltration of Orange Juice - Effect on Soluble Solids, Suspended-Solids, and Aroma, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 40, 986-988.
137. Shaw, P. E., Lebrun, M., Dornier, M., Ducamp, M. N., Courel, M., and Reynes, M., 2001, Evaluation of concentrated orange and passionfruit juices prepared by osmotic evaporation, *Lebensmittel-Wissenschaft Und-Technologie-Food Science and Technology*, 34, 60-65.

## ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Pelin ONSEKİZOĞLU

Doğum Yeri : Bolu

Doğum Yılı : 1980

Medeni Hali : Bekar

Eğitim ve Akademik Durumu: Yüksek lisans

Lise 1991-1998 İzzet Baysal Anadolu Lisesi - Bolu

Lisans 1998-2002 Hacettepe Üniversitesi Gıda Mühendisliği Bölümü - Ankara

Yabancı Dil: İngilizce

İş Tecrübesi:

2004 – Araştırma Görevlisi, Hacettepe Üniversitesi Gıda Mühendisliği  
Bölümü