

**T.C.
AKDENİZ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**ULTRASES PASTÖRİZASYON VE MEMBRAN KONSANTRASYON
YÖNTEMLERİNİN KARADUT (*Morus nigra* L) SUYU KONSANTRESİ
ÜRETİMİNDE UYGULANABİLİRLİĞİNİN ARAŞTIRILMASI**

Cüneyt DİNÇER

DOKTORA TEZİ

GIDA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

2014

**T.C.
AKDENİZ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**ULTRASES PASTÖRİZASYON VE MEMBRAN KONSANTRASYON
YÖNTEMLERİNİN KARADUT (*Morus nigra* L) SUYU KONSANTRESİ
ÜRETİMİNDE UYGULANABİLİRLİĞİNİN ARAŞTIRILMASI**

Cüneyt DİNÇER

DOKTORA TEZİ

GIDA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

**Bu tez Akdeniz Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi
tarafından 2011.01.0102.002 proje numarasıyla desteklenmiştir.**

2014

**T.C.
AKDENİZ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**ULTRASES PASTÖRİZASYON VE MEMBRAN KONSANTRASYON
YÖNTEMLERİNİN KARADUT (*Morus nigra* L) SUYU KONSANTRESİ
ÜRETİMİNDE UYGULANABİLİRLİĞİNİN ARAŞTIRILMASI**

Cüneyt DİNÇER

DOKTORA TEZİ

GIDA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

Bu tez .././2014 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Oybirliği/Oyçokluğu ile kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Ayhan TOPUZ (Danışman)
Prof. Dr. Erdoğın KÜÇÜKÖNER
Prof. Dr. Mustafa KARHAN
Prof. Dr. M. Soner BALCIOĞLU
Doç. Dr. Ahmet KÜÇÜKÇETİN

ÖZET

ULTRASES PASTÖRİZASYON VE MEMBRAN KONSANTRASYON YÖNTEMLERİNİN KARADUT (*Morus nigra* L) SUYU KONSANTRESİ ÜRETİMİNDE UYGULANABİLİRLİĞİNİN ARAŞTIRILMASI

Cüneyt DİNÇER

Doktora Tezi, Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Ayhan TOPUZ

Haziran 2014, 162 Sayfa

Bu çalışmada meyve suyu işlemede kullanılan klasik termal pastörizasyon ve konsantrasyon yöntemlerine alternatif olarak ultrases pastörizasyon ve ozmotik distilasyon yöntemlerinin uygulanabilirliği araştırılmıştır. Karadut suyunda pastörizasyon normlarının belirlenmesi amacıyla *E. coli* ATCC 25922'nin inaktivasyon verilerinin birinci derece, Weibull, log-logistic, biphasic linear ve modified Gompertz modellerine uygunluğu değerlendirilmiştir. Modified Gompertz modeli termal pastörizasyon verilerine göre en uygun model olarak belirlenirken, ultrasonik pastörizasyon verileri için ise en uygun modelin Weibull olduğu tespit edilmiştir. Yapılan değerlendirmeler doğrultusunda termal pastörizasyon 59 °C'de 40 sn ve 80°C'de 1 dk (Ticari şartları temsilen), ultrases pastörizasyon ise 30 °C'de, 1,63 Akustik güç yoğunluğunda (W/mL) sürekli modda 14,5 dk süreyle uygulanmıştır. Bu uygulamalar sonrası örneklerin uçucu bileşenleri, renk ve bulanıklık değerleri dışında analiz edilen parametrelerde önemli farklılıklar gözlenmemiştir.

Termal konsantrasyonla ozmotik distilasyon yöntemi karşılaştırıldığında karadut suyu konsantrelerinde pH, titrasyon asitliği, antioksidan aktivite ve renk değerleri açısından önemli farklılıklar gözlenmemiştir. Bununla birlikte, termal yöntemle konsantre edilen örneklerin bulanıklık ve polimerik renk oranı değerlerinin daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Ayrıca bu değerlerin konsantrasyon artışıyla da arttığı tespit edilmiştir. Ozmotik distilasyon ile 65 Bx'e konsantre edilen örneklerde tespit edilen uçucu bileşen sayısı ve miktarı (miktarı 1,49 µg/mL olan 15 adet bileşen) termal yöntemle konsantre edilen örneklerden (miktarı 0,50 µg/mL olan 7 adet bileşen) daha fazla bulunmuştur. Ozmotik distilasyonla konsantre edilen örneklerdeki toplam monomerik antosiyanin içeriği termal yöntemle konsantre edilen örneklerden daha yüksek miktarda bulunmuştur. Nitekim termal yöntemle 65 Bx'e konsantre edilen örneklerde antosiyanin degradasyonu %16,2 olarak belirlenirken ozmotik distilasyonla konsantre edilen örneklerde antosiyanin degradasyon oranı %6,5 olarak tespit edilmiştir. Ayrıca her iki yöntemde de konsantrasyon seviyesi arttıkça örneklerin antosiyanin miktarı azalmıştır. Genel olarak antosiyaninlerin, uygulanan ısıl işlem ve depolama sürecindeki değişimleri değerlendirildiğinde birinci derece kinetik modele uygun bir degradasyon seyri izlediği belirlenmiştir. 4, 25 ve 35 °C'deki depolamaya bağlı olarak polimerik renk oranı ve bulanıklık değerleri artarken antioksidan aktivite ise genel olarak azalmıştır. 25 ve 35 °C'de depolanan örneklerde depolama sürecinde HMF oluşumu tespit edilmiş, ayrıca HMF miktarının depolama süresi ve sıcaklığının artışıyla da arttığı belirlenmiştir. Meyve sularında istenmeyen koku oluşumunun göstergesi olarak kabul edilen furfural 25 °C (termal yöntemle elde edilen konsantrelerde) ve 35

°C'de (her iki yöntemle elde edilen konsantrelerde) depolanan konsantrelerde 0,050-0,660 µg/mL düzeyinde tespit edilmiştir. Depolama süresince pH, titrasyon asitliği ve renk değerlerinde ise kayda değer bir değişim seyri görülmemiştir.

ANAHTAR KELİMELER: Karadut suyu, kinetik, antosiyanin, ultrases, ozmotik distilasyon

JÜRİ: Prof. Dr. Ayhan TOPUZ (Danışman)
Prof. Dr. Erdoğan KÜÇÜKÖNER
Prof. Dr. Mustafa KARHAN
Prof. Dr. M. Soner BALCIOĞLU
Doç. Dr. Ahmet KÜÇÜKÇETİN

ABSTRACT

INVESTIGATION OF APPLICABILITY ULTRASOUND PASTEURIZATION AND MEMBRANE CONCENTRATION TECHNIQUES FOR PRODUCTION OF BLACK MULBERRY (*Morus nigra* L) JUICE CONCENTRATES

Cüneyt DİNÇER

PhD. in Food Engineering

Supervisor: Prof. Dr. Ayhan TOPUZ

June 2014, 162 Pages

In this study, applicability of the ultrasound pasteurization and osmotic distillation methods were investigated as alternative method to classic thermal pasteurization and concentration for juice processes. The inactivation data of *E. coli* ATCC 25922 was evaluated at First order, Weibull, log-logistic, biphasic linear and modified Gompertz models with the aim of determining pasteurization standards in black mulberry juice. According to the thermal pasteurization data, Modified Gompertz model were found to provide the best fit, when the best fitting model for ultrasound pasteurization data was determined as Weibull. Through this evaluation; thermal pasteurization was applied at 59 °C for 40 sec and at 80°C for 1 min (Representative commercial conditions), ultrasound pasteurization was applied at 30 °C, at 1,63 acoustic energy density for 14,5 min on continuous-mode. After the treatments, no differences were observed in analyzed parameters except for volatile components, color and turbidity values.

When the thermal concentration method was compared with the osmotic distillation, no significantly differences were observed in pH, titratable acidity, antioxidant activity and color value of the black mulberry juice concentrates. However, turbidity and polymeric color ratio values were determined to be higher in the thermally concentrated samples. Additionally, these values also increased by increasing concentration. The number and concentration of volatile components of the samples (15 components, total amount 1,49 µg/mL) which were concentrated to 65Bx by osmotic distillation was found to be higher than the samples (7 components, total amount 0,50 µg/mL) which were concentrated by thermal method. Total monomeric anthocyanin content of samples, which were concentrated by osmotic distillation, was found to be higher than the samples which were concentrated by thermal method. Moreover anthocyanin degradation ratio of the samples, which were concentrated to 65 Bx by thermal method, was found to be 16,2% whereas anthocyanin degradation ratio of the samples, which were concentrated by osmotic distillation was 6,5%. Furthermore, anthocyanin content of the samples decreased by increasing concentration level on both methods. In general when anthocyanin content changes were evaluated during heat treatment and storage, anthocyanin degradation followed a first-order reaction model. Generally antioxidant activity decreased whereas polymeric color ratio and turbidity values increased depending on the storage at 4, 25 and 35 °C. HMF formation was determined in the samples stored at 25 and 35 °C, furthermore, amount of HMF also increased by increasing storage time and temperature. Furfural which is accepted as an off-flavor indicator in juice was determined as 0,050-0,660 µg/mL in concentrates

stored at 25 °C (concentrates produced by thermal concentration) and 35 °C (both concentrates). No remarkable changes were observed in pH, titratable acidity and color value during storage.

KEYWORDS: Black mulberry juice, kinetic, anthocyanin, ultrasound, osmotic distillation

COMMITTEE: Prof. Dr. Ayhan TOPUZ (Supervisor)
Prof. Dr. Erdoğan KÜÇÜKÖNER
Prof. Dr. Mustafa KARHAN
Prof. Dr. M. Soner BALCIOĞLU
Assoc. Prof. Dr. Ahmet KÜÇÜKÇETİN

ÖNSÖZ

Son yıllarda yapılan çalışmalarda, başta fenolik maddeler olmak üzere antioksidan özelliğe sahip gıda bileşenlerinin insan sağlığı üzerine faydalı etkilerinin vurgulanması bu bileşenlerce zengin, karadut gibi koyu renkli meyveleri ön plana çıkarmıştır. Söz konusu meyveler taze tüketiminin yanı sıra farklı ürünlere işlenerek de yaygın şekilde tüketilmeye başlanmıştır. Diğer yandan araştırmacılar gıdaların bozulmasını geciktirmek, ürün çeşidini ve kalitesini arttırmak, halkın sağlığını korumak ve üretim maliyetlerini düşürmek amacıyla sürekli yeni teknolojiler üzerine çalışmaktadırlar. Gıda işleme ve muhafaza yöntemlerindeki gelişmelere rağmen hala önemli seviyede gıda kayıpları olmaktadır. Özellikle insan sağlığı açısından faydalı ve ısıya hassas antosiyanin gibi bileşenlerce zengin ürünlerde bu kayıplar daha da önem arz etmektedir.

Günümüzde bilinçli tüketicilerin duyuşal ve besinsel özellikleri mümkün olduğunca korunmuş gıda ürünlerini tercih etmeleri ısıl olmayan alternatif gıda muhafaza yöntemlerine olan ilgiyi arttırmıştır. Ultrases pastörizasyon ve ozmotik distilasyon yöntemleri de son dönemde önemli çalışmaların gerçekleştirildiğı ısıl olmayan alternatif gıda işleme yöntemleri arasında yer almaktadır.

Bu çalışmada günümüzde taze tüketiminin yanı sıra işlenmiş ürünlerinin de besleyici özelliğı sayesinde önemli bir potansiyele sahip olan karadutun, karadut suyuna işlenmesinde termal ve ultrases yöntemleri ile pastörizasyonunun ve karadut suyu konsantrisine işlenmesinde de termal ve ozmotik disitilasyonla konsantrasyonunun bazı kalite parametreleri üzerine etkisi çalışılmıştır. Çalışma sonuçlarının gıda bilimi ve sanayisine faydalı olmasını dilerim.

Bu araştırmanın gerçekleştirilmesinde beni yönlendiren, her türlü imkanı sağlayan, bilgi ve tecrübesi ile bana destek veren sayın hocam Prof. Dr. Ayhan TOPUZ'a, her türlü desteklerinden dolayı sayın Prof. Dr. Feramuz ÖZDEMİR, sayın Doç. Dr. Ahmet KÜÇÜKÇETİN, sayın Prof. Dr. Mustafa KARHAN, sayın Yrd. Doç. Dr. Nedim Tetik, sayın Yrd. Doç. Dr. Hilal ŞAHİN NADEEM ve sayın Doç. Dr. İrfan TURHAN'a (Akdeniz Üniversitesi Mühendislik Fakültesi), örneklerin tür teşhisindeki yardımlarından dolayı sayın Doç. Dr. R. Süleyman Göktürk'e (Akdeniz Üniversitesi Fen Fakültesi), çalışma materyalinin temini, işlenmesi ve her türlü yardımlarından ötürü, Doktora öğrencisi Ferhan BALCI ve ailesine, Ebru Seda Ufuk, Emel ZORBACI, Zeynep NALE, Arş. Gör. Sultan ARSLAN, Aysen Güher GÜNDEŞ, Uzm. İ.Burak ÇAM, Ercan YATMAZ, Ümran ÇÖL, Arş. Gör. Ayşe AŞÇI ARSLAN (Akdeniz Üniversitesi Mühendislik Fakültesi) ve Arş. Gör. Süleyman POLAT'a (Çukurova Üniversitesi Ziraat Fakültesi), her türlü yardımlarından dolayı Arş. Gör. İsmail TONTUL, Arş. Gör. Fundagül EREM ve Emrah EROĞLU'na (Akdeniz Üniversitesi Mühendislik Fakültesi), çalışmalarım sırasında ihtiyaç duyduğum her an yanı başımda olan Öğr. Gör. Mehmet TORUN'a, maddi ve manevi destekleri ile her zaman yanımda olan aileme, çalışmalarım boyunca hoşgörü ve desteklerinden ötürü arkadaşlarım Mehmet ÇEVİK ve Egemen YURTBULMUŞ'a ve araştırmamı maddi olarak destekleyen Akdeniz Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi'ne teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

ÖZET	i
ABSTRACT	iii
ÖNSÖZ	v
İÇİNDEKİLER	vi
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xi
ÇİZELGELER DİZİNİ	xv
1. GİRİŞ	1
2. KURAMSAL BİLGİLER ve KAYNAK TARAMALARI	4
2.1. Karadut	4
2.2. Antosiyantinler	5
2.3. Berrak Tip Meyve Suyu ve Konsantresi Üretim Aşamaları.....	12
2.3.1. Durultma	12
2.3.2. Pastörizasyon	13
2.3.3. Konsantrasyon	14
2.4. Ultrases	15
2.4.1. Ultrases sisteminin bileşenleri	16
2.4.2. Ultrases sistemleri.....	16
2.4.3. Ultrases işleminin mekanizması	17
2.4.4. Kaviteasyona etki eden faktörler	18
2.4.5. Ultrasesin antosiyantinler üzerine etkisi	19
2.4.6. Ultrasesin mikroorganizmalar üzerine etkisi	20
2.5. Membran Distilasyon	21
2.6. Ozmotik Distilasyon.....	21
2.6.1. Ozmotik distilasyon proses parametrelerinin akı ve ürün özellikleri üzerine etkisi.....	23
2.6.1.1. Ozmotik çözeltinin çeşidi ve derişimi	23
2.6.1.2. Akış hızı.....	24
2.6.1.3. Sıcaklık	24
2.6.1.4. Polarizasyon etkisi.....	25
2.6.1.5. Membran özellikleri	26
3. MATERYAL ve METOT	32
3.1. Materyal.....	32
3.1.1. Ham karadut suyu eldesi	32
3.1.2. Enzim uygulaması ve durultma	32
3.2. Yöntem	33
3.2.1. Kültür ve inokülasyonların hazırlanması	33
3.2.2. Hücre süspansiyonlarının hazırlanması	34
3.2.3. Pastörizasyon	34
3.2.4. Akustik güç yoğunluğunun hesaplanması	36
3.2.5. Mikrobiyal analiz	37
3.2.6. Matematiksel modellerin tanımlanması	37
3.2.6.1. Birinci derece kinetik model	37
3.2.6.2. Weibull model	38
3.2.6.3. Log-logistic model.....	38
3.2.6.4. Biphasic linear model	38

3.2.6.5. Modifiye Gompertz model	38
3.2.7. Model değerlendirme	39
3.2.8. Karadut sularına farklı sıcaklıklarda ısıl işlem uygulanması	39
3.2.9. Antosiyaninlerin degradasyon kinetiği	40
3.2.10. Konsantrasyon.....	41
3.2.11. Suda çözünebilir kuru madde tayini	43
3.2.12. pH ölçümü.....	43
3.2.13. Titrasyon asitliği	44
3.2.14. Renk analizi	44
3.2.15. Bulanıklık.....	44
3.2.16. Toplam monomerik antosiyanin tayini	44
3.2.17. Antosiyaninlerin parçalanma ölçütlerinin tayini.....	45
3.2.18. DPPH kullanılarak antioksidan aktivitenin belirlenmesi.....	46
3.2.19. Hidroksimetilfurfural (HMF) tayini.....	46
3.2.20. Uçucu bileşen kompozisyonunun belirlenmesi	47
3.2.21. Duyusal analiz.....	48
3.2.22. İstatistiksel metot	48
4. BULGULAR ve tartışma	49
4.1. Termal ve Ultrasonik Uygulamaların <i>E.Coli</i> Üzerine Etkileri ve Kinetik Modeller.....	49
4.2. Termal ve Ultrasonik Uygulamaların Karadut Suyunun Fizikokimyasal Özellikleri Üzerine Etkisi	57
4.3. Pastörizasyon ve Konsantrasyon Çalışmalarının Örneklerin Suda Çözünür Kuru Madde (SÇKM) İçeriğine Etkisi.....	61
4.4. Pastörizasyon, Konsantrasyon ve Depolamanın Karadut Suyu Örneklerinin pH'sı Üzerine Etkisi.....	62
4.5. Pastörizasyon, Konsantrasyon ve Depolama Çalışmalarının Titrasyon Asitliği Üzerine Etkisi.....	68
4.6. Pastörizasyon, Konsantrasyon ve Depolama Çalışmalarının Ürünün Rengi Üzerine Etkisi.....	73
4.7. Pastörizasyon, Konsantrasyon ve Depolama Çalışmalarının Örneklerin Bulanıklık Değeri (NTU) Üzerine Etkisi.....	87
4.8. Pastörizasyon, Konsantrasyon ve Depolama Çalışmalarının Toplam Monomerik Antosiyanin İçeriği Üzerine Etkisi.....	93
4.9. Antosiyaninlerin Degradasyon Kinetiği	98
4.10. Pastörizasyon, Konsantrasyon ve Depolama Çalışmalarının Antosiyaninlerin Parçalanma Ölçütleri Üzerine Etkisi.....	108
4.11. Pastörizasyon, Konsantrasyon ve Depolama Çalışmalarının Örneklerin Antioksidan Aktivitesi Üzerine Etkisi	116
4.12. Pastörizasyon, Konsantrasyon ve Depolama Çalışmalarının Hidroksimetilfurfural (HMF) Üzerine Etkisi.....	122
4.13. Pastörizasyon, Konsantrasyon ve Depolama Çalışmalarının Örneklerin Uçucu Bileşenleri Üzerine Etkisi	125
4.14. Pastörizasyon ve Konsantrasyon Çalışmalarının Örneklerin Duyusal Özellikleri Üzerine Etkisi	141
5. SONUÇ	145
6. KAYNAKLAR	147
Ek 1. Karadut suyu ve konsantresi işlem akış şeması	161

Ek. 2. Mikrobiyal inaktivasyon çalışması işlem akış şeması	162
--	-----

ÖZGEÇMİŞ

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler

Bx	Briks
cm	Santimetre
dk.	Dakika
Dyn	Dyne
g	Gram
kg	Kilogram
kHz	Kilohertz
L	Litre
mg	Miligram
mL	Mililitre
mm	Minimetre
MHz	Megahertz
µL	Mikrolitre
nm	Nanometre
s	Saniye
sa	Saat
W	Watt

Kısaltmalar

Adj R ²	Düzeltilmiş regresyon katsayısı
AGY	Akustik güç yoğunluğu
DPPH	2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl
FDA	Amerikan Gıda ve İlaç Dairesi
HMF	Hidroksimetil furufural
KO	Kareler ortalaması
KOB	Koloni oluşturma birimi
MRD	Seyreltme sıvısı (Maksimum recovery diluent)
NTU	Nefelometrik bulanıklık birimi (Nephelometric turbidity unit)
OD	Optik yoğunluk
PBS	Fosfat tampon tuzu (Phosphate buffered saline)
PC	Polikarbonat
PE	Polietilen
PP	Polipropilen
PS	Polisülfan
PU	Poliüretan
PTFE	Politetrafloroetilen
PVA	Polivinilalkol
PVDF	Polivinildiflorid
RMSE	Hata kareler ortalamasının karekökü (Root mean square error)
SD	Serbestlik derecesi
SE	Standart hata

TSA	Triptik soy agar
TSB	Triptik soy brot
SÇKM	Suda çözüdür kuru madde
t.e.	Tespit edilemedi
u.d.	Uygun değil
X	Ortalama değer

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Karadut (<i>Morus nigra</i>).....	5
Şekil 2.2. Antosiyanin biyosentezi (Springob vd 2003, Çelik 2012).....	6
Şekil 2.3. Flavilium katyonu (Giusti ve Wrolstad 2003)	7
Şekil 2.4. Siyanidin-3-glukozit (Cemeroğlu vd 2001).....	8
Şekil 2.5. Antosiyaninlerin ortam pH'sına bağlı yapısal değişimleri (Rein 2005, Turfan 2008).....	9
Şekil 2.6. Antosiyanin interaksiyonları (Rein 2005).....	10
Şekil 2.7. Yaygın iki antosiyaninin olası termal degradasyon mekanizması (Patras vd 2010)	11
Şekil 2.8. Kaviteleşme oluşumu (Soria ve Villamiel 2010).....	17
Şekil 2.9. Kaviteleşme oluşumu (Suslick 1989).....	18
Şekil 2.10. Ozmotik distilasyon mekanizması (Hogan vd 2008).....	22
Şekil 2.11. Ozmotik distilasyon sisteminde suyun taşınım mekanizması (Acar vd 2009)	22
Şekil 2.12. 25 °C'deki şeker ve tuz çözeltilerinin konsantrasyonu ile buhar basıncı ilişkisi (Hogan vd 2008).....	23
Şekil 2.13. Ozmotik distilasyon prosesinde ortaya çıkan konsantrasyon profilleri (Cb,y: besleme yığın konsantrasyonu; Cb,m: besleme membran yüzeyindeki konsantrasyon; Cp,y: permeat yığın konsantrasyonu; Cp,m: permeat membran yüzeyindeki konsantrasyon; ΔP_y = yığın su buharı basıncı farkı; ΔP_m = membran yüzeyindeki su buharı basıncı farkı) (Onsekizoğlu 2012a)	25
Şekil 2.14. Membran distilasyon prosesinde ortaya çıkan sıcaklık profilleri (Tb,y: besleme yığın sıcaklığı; Tb,m: besleme membran yüzeyindeki sıcaklık; Tp,y:permeat yığın sıcaklığı; Tp,m: permeat membran yüzeyindeki sıcaklık; $\Delta T_m=T_{b,m}-T_{p,m}$; $\Delta T_y= T_{b,y}-T_{p,y}$) (Onsekizoğlu 2012a).....	26
Şekil 2.15. Temas açısının şematik gösterimi.....	28
Şekil 3.1. Farklı oranlarda enzim uygulanmış karadut suyu örnekleri	33
Şekil 3.2. <i>E. coli</i> ATCC 25922'nin TSB'deki gelişimi.....	34
Şekil 3.3. Pastörizasyon işlemlerinin gerçekleştirildiği çift cidarlı beher.....	35
Şekil 3.4. Ultrasonik pasörizasyon işlemlerinin gerçekleştirildiği sistem ((1) ultrasonik jeneratör, (2) ultrasonik dönüştürücü, (3) ultrases probu (13	

mm), (4) termokapıl, (5) çift cidarlı beher, (6) sirkülasyonlu su banyosu, (7) soğutucu girişi, (8) soğutucu çıkışı, (9) manyetik karıştırıcı)	36
Şekil 3.5. Isıl işlemlerin gerçekleştirildiği sistem	40
Şekil 3.6. Ozmotik distilasyon sistemi (1. Meyve suyu, 2. Pompa, 3.Membran, 4. Pompa, 5. Konsantre CaCl ₂ çözeltisi 6. Bilgisayar kontrollü terazi)	42
Şekil 3.7. Termal konsantrasyon sistemi	43
Şekil 4.1. Karadut suyu içerisinde farklı sıcaklıklarda ısıl işleme maruz kalmış <i>E. coli</i> 'nin logaritmik canlı kalma oranları.....	49
Şekil 4.2. Karadut suyu içerisinde farklı AGY değerlerinde sonikasyona maruz kalmış <i>E. coli</i> 'nin logaritmik canlı kalma oranları	52
Şekil 4.3. Karadut suyu içerisinde farklı sıcaklıklarda termosonikasyona maruz kalmış <i>E. coli</i> 'nin logaritmik canlı kalma oranları	53
Şekil 4.4. Ozmotik distilasyon ile konsantre edilen karadut suyunun akış hızı ve briks değerlerinin zamana bağlı değişimi	62
Şekil 4.5. Ozmotik ve termal konsantrasyonla farklı seviyelere konsantre edilen karadut suyu örneklerinin pH değerleri (Farklı küçük harfler aynı yöntemle farklı seviyelere konsantre edilen örneklerin pH ortalamalarının, farklı büyük harfler aynı konsantrasyon seviyesine farklı yöntemle konsantre edilen örneklerdeki pH ortalamalarının P<0,05 seviyesinde farklı olduğunu gösterir).....	64
Şekil 4.6. Ozmotik ve termal konsantrasyonla 65 Bx'e konsantre edilip farklı sıcaklıklarda (a:4 °C, b:25 °C, c:35 °C) depolanan örneklerin depolama süresine bağlı pH değişimleri (Aynı eğrideki farklı harfler ortalamaların P<0,05 seviyesinde farklı olduğunu gösterir)	67
Şekil 4.7. Ozmotik ve termal konsantrasyonla farklı seviyelere konsantre edilen karadut suyu örneklerinin titrasyon asitliği değerleri	69
Şekil 4.8. Ozmotik ve termal konsantrasyonla 65 Bx'e konsantre edilip farklı sıcaklıklarda (a:4 °C, b:25 °C, c:35 °C) depolanan örneklerin depolama süresine bağlı titrasyon asitliği değişimleri (Aynı eğrideki farklı harfler ortalamaların P<0,05 seviyesinde farklı olduğunu gösterir).....	72
Şekil 4.9. Ozmotik ve termal konsantrasyonla farklı seviyelere konsantre edilen karadut suyu örneklerinin <i>L</i> (a), <i>a</i> (b), <i>b</i> (c) renk değerleri (Farklı küçük harfler aynı yöntemle farklı seviyelere konsantre edilen örneklerdeki renk değeri ortalamalarının, farklı büyük harfler aynı konsantrasyon seviyesine farklı yöntemle konsantre edilen örneklerdeki renk değeri ortalamalarının P<0,05 seviyesinde farklı olduğunu gösterir).....	76
Şekil 4.10. Ozmotik ve termal konsantrasyonla 65 Bx'e konsantre edilip farklı sıcaklıklarda (a:4 °C, b:25 °C, c:35 °C) depolanan örneklerin depolama süresine bağlı <i>L</i> renk değeri değişimleri	82

Şekil 4.11. Ozmotik ve termal konsantrasyonla 65 Bx'e konsantre edilip farklı sıcaklıklarda (a:4 °C, b:25 °C, c:35 °C) depolanan örneklerin depolama süresine bağlı <i>a</i> renk değeri değişimleri (Aynı eğrideki farklı harfler ortalamaların P<0,05 seviyesinde farklı olduğunu gösterir).....	83
Şekil 4.12. Ozmotik ve termal konsantrasyonla 65 Bx'e konsantre edilip farklı sıcaklıklarda (a:4 °C, b:25 °C, c:35 °C) depolanan örneklerin depolama süresine bağlı <i>b</i> renk değeri değişimleri (Aynı eğrideki farklı harfler ortalamaların P<0,05 seviyesinde farklı olduğunu gösterir).....	84
Şekil 4.13. Farklı yöntemlerle pastörize edilen örneklerin NTU değerleri.....	87
Şekil 4.14. Ozmotik ve termal konsantrasyonla farklı seviyelere konsantre edilen karadut suyu örneklerinin <i>L</i> (a), <i>a</i> (b), <i>b</i> (c) NTU değerleri (Farklı küçük harfler aynı yöntemle farklı seviyelere konsantre edilen örneklerdeki NTU değerleri ortalamalarının, farklı büyük harfler aynı konsantrasyon seviyesine farklı yöntemle konsantre edilen örneklerdeki NTU değerleri ortalamalarının P<0,05 seviyesinde farklı olduğunu gösterir).....	89
Şekil 4.15. Ozmotik ve termal konsantrasyonla konsantre edilip farklı sıcaklıklarda (a:4 °C, b:25 °C, c:35 °C) depolanan örneklerin depolama süresine bağlı NTU değeri değişimleri (Aynı eğrideki farklı harfler ortalamaların P<0,05 seviyesinde farklı olduğunu gösterir)	92
Şekil 4.16. Ozmotik ve termal konsantrasyonla farklı seviyelere konsantre edilen karadut suyu örneklerinin toplam monomerik antosiyanin değerleri (Farklı küçük harfler aynı yöntemle farklı seviyelere konsantre edilen örneklerdeki antosiyanin içeriği ortalamalarının, farklı büyük harfler aynı konsantrasyon seviyesine farklı yöntemle konsantre edilen örneklerdeki antosiyanin içeriği ortalamalarının P<0,05 seviyesinde farklı olduğunu gösterir)	94
Şekil 4.17. Ozmotik ve termal konsantrasyonla 65 Bx'e konsantre edilip farklı sıcaklıklarda (a:4 °C, b:25 °C, c:35 °C) depolanan örneklerin depolama süresine bağlı toplam monomerik antosiyanin değeri değişimleri (Aynı eğrideki farklı harfler ortalamaların P<0,05 seviyesinde farklı olduğunu gösterir)	97
Şekil 4.18. Farklı sıcaklıklarda ısı işlem uygulanan karadut suyunda (14,5 Bx) süreye bağlı antosiyanin degradasyonu.....	98
Şekil 4.19. Termal yöntemle 30 Bx'e konsantre edilen karadut suyu konsantrelerinde depolama süresine bağlı antosiyanin degradasyonu.....	99
Şekil 4.20. Termal yöntemle 45 Bx'e konsantre edilen karadut suyu konsantrelerinde depolama süresine bağlı antosiyanin degradasyonu.....	99
Şekil 4.21. Termal yöntemle 65 Bx'e konsantre edilen karadut suyu konsantrelerinde depolama süresine bağlı antosiyanin degradasyonu.....	100

Şekil 4.22. Ozmotik distilasyonla 30 Bx'e konsantre edilen karadut suyu konsantrelerinde depolama süresine bağlı antosiyanin degradasyonu.....	100
Şekil 4.23. Ozmotik distilasyonla 45 Bx'e konsantre edilen karadut suyu konsantrelerinde depolama süresine bağlı antosiyanin degradasyonu.....	101
Şekil 4.24. Ozmotik distilasyonla 65 Bx'e konsantre edilen karadut suyu konsantrelerinde depolama süresine bağlı antosiyanin degradasyonu.....	101
Şekil 4.25. Karadut suyunda (14,5 Bx, 70, 80, 90 °C) antosiyanin degradasyonunun Arrhenius grafiği	106
Şekil 4.26. Termal yöntemle konsantre edilen karadut suyu konsantrelerinde (4, 25 ve 35 °C) antosiyanin degradasyonunun Arrhenius grafiği	106
Şekil 4.27. Ozmotik distilasyon yöntemiyle konsantre edilen karadut suyu konsantrelerinde (4, 25 ve 35 °C) antosiyanin degradasyonunun Arrhenius grafiği	107
Şekil 4.28. Ozmotik ve termal konsantrasyonla farklı seviyelere konsantre edilen karadut suyu örneklerinin polimerik renk oranı değerleri (Farklı küçük harfler aynı yöntemle farklı seviyelere konsantre edilen örneklerdeki polimerik renk oranı ortalamalarının, farklı büyük harfler aynı konsantrasyon seviyesine farklı yöntemlerle konsantre edilen örneklerdeki polimerik renk oranı değeri ortalamalarının $P<0,05$ seviyesinde farklı olduğunu gösterir)	111
Şekil 4.29. Ozmotik ve termal konsantrasyonla 65 Bx'e konsantre edilip farklı sıcaklıklarda (a:4 °C, b:25 °C, c:35 °C) depolanan örneklerin depolama süresine bağlı olarak polimerik renk oranı değişimleri (Aynı eğrideki farklı harfler ortalamaların $P<0,05$ seviyesinde farklı olduğunu gösterir)..	115
Şekil 4.30. Ozmotik ve termal konsantrasyonla farklı seviyelere konsantre edilen karadut suyu örneklerinin IC_{50} değerleri (Farklı küçük harfler aynı yöntemle farklı seviyelere konsantre edilen örneklerdeki IC_{50} değerleri ortalamalarının, farklı büyük harfler aynı konsantrasyon seviyesine farklı yöntemle konsantre edilen örneklerdeki IC_{50} değerleri ortalamaların $P<0,05$ seviyesinde farklı olduğunu gösterir)	118
Şekil 4.31. Ozmotik ve termal konsantrasyonla 65 Bx'e konsantre edilip farklı sıcaklıklarda (a:4 °C, b:25 °C, c:35 °C) depolanan örneklerin depolama süresine bağlı IC_{50} değeri değişimleri (Aynı eğrideki farklı harfler ortalamaların $P<0,05$ seviyesinde farklı olduğunu gösterir).....	121
Şekil 4.32. Pastörize karadut suyu örneklerinin duyu panel sonuçları	142
Şekil 4.33. Konsantre edilen karadut suyu örneklerinin duyu panel sonuçları	143

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1. Yıllara göre meyve veren ağaç sayısı ve dut üretimi (Anonim 2014a)	4
Çizelge 2.2. Bitkilerde yaygın bulunan antosiyanidinler (Giusti ve Wrolstad 2003)	7
Çizelge 2.3. Bazı polimerlerin kritik yüzey gerilim değerleri	27
Çizelge 2.4. Ortam sıcaklığındaki suda bazı materyallerin temas açıları (Onsekizoglu 2012b)	29
Çizelge 3.1. Karadut suyunun duyuşal değerlendirme formu	48
Çizelge 4.1. Karadut suyu içerisinde faklı sıcaklıklarda ısıl işleme maruz kalmış <i>E. coli</i> 'nin inaktivasyon verilerinin kinetik modellere uygunluğunun değerlendirilmesi	50
Çizelge 4.2. Karadut suyu içerisinde faklı sıcaklıklarda ısıl işleme maruz kalmış <i>E. coli</i> için faklı modellerin kinetik parametreleri	50
Çizelge 4.3. Karadut suyu içerisinde sonikasyon ve termosonikasyona maruz kalmış <i>E. coli</i> 'nin inaktivasyon verilerinin kinetik modellere uygunluğunun değerlendirilmesi	56
Çizelge 4.4. Karadut suyu içerisinde sonikasyon ve termosonikasyona maruz kalmış <i>E. coli</i> için faklı modellerin kinetik parametreleri	56
Çizelge 4.5. Karadut suyu örneklerinin renk ve bulanıklık değerlerine ait varyans analizi sonuçları	58
Çizelge 4.6. Karadut suyu örneklerinin pH, titrasyon asitliği (TA), toplam monomerik antosiyanin içeriği, polimerik renk oranı % ve IC ₅₀ değerlerine ait varyans analizi sonuçları	58
Çizelge 4.7. Karadut suyu örneklerinin renk ve bulanıklık değerleri ($X \pm SE$)	59
Çizelge 4.8. Karadut suyu örneklerinin pH, titrasyon asitliği monomerik antosiyanin, renk ve IC ₅₀ değerleri ($X \pm SE$)	60
Çizelge 4.9. Pastörize karadut suyu örneklerinin suda çözünür kuru madde (SKGM, Bx) değerlerine ait varyans analizi sonuçları	62
Çizelge 4.10. Pastörize karadut suyu örneklerinin pH değerlerine ait varyans analizi sonuçları	63
Çizelge 4.11. Ozmotik ve termal konsantrasyonla faklı seviyelere konsantre edilen karadut suyu örneklerinin pH değerlerine ait varyans analizi sonuçları	63
Çizelge 4.12. Ozmotik ve termal konsantrasyonla faklı seviyelere konsantre edilen karadut suyu örneklerinin pH değerleri ortalamalarına ait Duncan oklu Karşılaştırma Testi sonuçları ($X \pm SE$)	64

Çizelge 4.13. Ozmotik ve termal konsantrasyonla konsantre edilip farklı sıcaklık ve sürelerde depolanan örneklerin pH değerlerine ait varyans analizi sonuçları.....	65
Çizelge 4.14. Ozmotik ve termal konsantrasyonla konsantre edilip farklı sıcaklık ve sürelerde depolanan örneklerin pH değerleri ortalamalarına ait Duncan Çoklu Karşılaştırma Testi sonuçları ($X \pm SE$)	66
Çizelge 4.15. Pastörize karadut suyu örneklerinin titrasyon asitliği değerlerine ait varyans analizi sonuçları.....	68
Çizelge 4.16. Ozmotik ve termal konsantrasyonla farklı seviyelere konsantre edilen karadut suyu örneklerinin titrasyon asitliği değerlerine ait varyans analizi sonuçları.....	69
Çizelge 4.17. Ozmotik ve termal konsantrasyonla farklı seviyelere konsantre edilen karadut suyu örneklerinin titrasyon asitliği değerleri ortalamalarına ait Duncan Çoklu Karşılaştırma Testi sonuçları ($X \pm SE$, g malik asit /100 mL).....	69
Çizelge 4.18. Ozmotik ve termal konsantrasyonla konsantre edilip farklı sıcaklık ve sürelerde depolanan örneklerin titrasyon asitliği değerlerine ait varyans analizi sonuçları	70
Çizelge 4.19. Ozmotik ve termal konsantrasyonla konsantre edilip farklı sıcaklık ve sürelerde depolanan örneklerin titrasyon asitliği değerleri ortalamalarına ait Duncan Çoklu Karşılaştırma Testi sonuçları ($X \pm SE$, Malik asit cinsinden %)......	71
Çizelge 4.20. Pastörize karadut suyu örneklerinin L , a ve b renk değerlerine ait varyans analizi sonuçları.....	73
Çizelge 4.21. Pastörize karadut suyu örneklerinin L , a ve b renk değerleri ortalamalarına ait Duncan Çoklu Karşılaştırma Testi sonuçları ($X \pm SE$)....	74
Çizelge 4.22. Pastörize karadut suyu örneklerinin Hue açısı (h°) ve Chroma (C) renk değerlerine ait varyans analizi sonuçları.....	74
Çizelge 4.23. Pastörize karadut suyu örneklerinin Hue açısı (h°) ve Chroma (C) renk değerleri ortalamalarına ait Duncan Çoklu Karşılaştırma Testi sonuçları ($X \pm SE$).....	74
Çizelge 4.24. Ozmotik ve termal konsantrasyonla farklı seviyelere konsantre edilen karadut suyu örneklerinin L , a ve b renk değerlerine ait varyans analizi sonuçları.....	75
Çizelge 4.25. Ozmotik ve termal konsantrasyonla farklı seviyelere konsantre edilen karadut suyu örneklerinin L , a ve b renk değerleri ortalamalarına ait Duncan Çoklu Karşılaştırma Testi sonuçları ($X \pm SE$).....	75

Çizelge 4.26. Ozmotik ve termal konsantrasyonla farklı seviyelere konsantre edilen karadut suyu örneklerinin Hue açısı (h°) ve Chroma (C) renk değerlerine ait varyans analizi sonuçları	77
Çizelge 4.27. Ozmotik ve termal konsantrasyonla farklı seviyelere konsantre edilen karadut suyu örneklerinin Hue açısı (h°) ve Chroma (C) renk değerleri ortalamalarına ait Duncan Çoklu Karşılaştırma Testi sonuçları ($X \pm SE$)....	77
Çizelge 4.28. Ozmotik ve termal konsantrasyonla konsantre edilip farklı sıcaklıklarda depolanan örneklerin L , a ve b renk değerlerine ait varyans analizi sonuçları	79
Çizelge 4.29. Ozmotik ve termal konsantrasyonla konsantre edilip farklı sıcaklıklarda depolanan örneklerin L , a ve b renk değerleri ortalamalarına ait Duncan Çoklu Karşılaştırma Testi sonuçları ($X \pm SE$)....	80
Çizelge 4.30. Ozmotik ve termal konsantrasyonla konsantre edilip farklı sıcaklıklarda depolanan örneklerin Hue açısı (h°) ve Chroma (C) renk değerlerine ait varyans analizi sonuçları	85
Çizelge 4.31. Ozmotik ve termal konsantrasyonla konsantre edilip farklı sıcaklıklarda depolanan örneklerin Hue açısı (h°) ve Chroma (C) renk değerleri ortalamalarına ait Duncan Çoklu Karşılaştırma Testi sonuçları ($X \pm SE$)	86
Çizelge 4.32. Pastörize karadut suyu örneklerinin NTU değerlerine ait varyans analizi sonuçları	87
Çizelge 4.33. Pastörize karadut suyu örneklerinin NTU değerleri ortalamalarına ait Duncan Çoklu Karşılaştırma Testi sonuçları ($X \pm SE$).....	87
Çizelge 4.34. Ozmotik ve termal konsantrasyonla farklı seviyelere konsantre edilen karadut suyu örneklerinin bulanıklık (NTU) değerlerine ait varyans analizi sonuçları	88
Çizelge 4.35. Ozmotik ve termal konsantrasyonla farklı seviyelere konsantre edilen karadut suyu örneklerinin NTU değerleri ortalamalarına ait Duncan Çoklu Karşılaştırma Testi sonuçları ($X \pm SE$)	88
Çizelge 4.36. Ozmotik ve termal konsantrasyonla konsantre edilip farklı sıcaklık ve sürelerde depolanan örneklerin NTU değerlerine ait varyans analizi sonuçları	90
Çizelge 4.37. Ozmotik ve termal konsantrasyonla konsantre edilip farklı sıcaklık ve sürelerde depolanan örneklerin NTU değerleri ortalamalarına ait Duncan Çoklu Karşılaştırma Testi sonuçları ($X \pm SE$)	91
Çizelge 4.38. Pastörize karadut suyu örneklerinin toplam monomerik antosiyanin içeriğine ait varyans analizi sonuçları	93

Çizelge 4.39. Ozmotik ve termal konsantrasyonla farklı seviyelere konsantre edilen karadut suyu örneklerinin toplam monomerik antosiyanin değerlerine ait varyans analizi sonuçları	93
Çizelge 4.40. Ozmotik ve termal konsantrasyonla farklı seviyelere konsantre edilen karadut suyu örneklerinin toplam monomerik antosiyanin değerleri ortalamalarına ait Duncan Çoklu Karşılaştırma Testi sonuçları ($X \pm SE$, mg siyanidin-3-glikozit/L)	94
Çizelge 4.41. Ozmotik ve termal konsantrasyonla konsantre edilip farklı sıcaklık ve sürelerde depolanan örneklerin toplam monomerik antosiyanin değerlerine ait varyans analizi sonuçları	96
Çizelge 4.42. Ozmotik ve termal konsantrasyonla konsantre edilip farklı sıcaklık ve sürelerde depolanan örneklerin toplam monomerik antosiyanin değerleri ortalamalarına ait Duncan Çoklu Karşılaştırma Testi sonuçları ($X \pm SE$, mg siyanidin-3-glikozit/L)	96
Çizelge 4.43. Karadut suyu ve termal yöntemle konsantre edilen karadutsuyu konsantrelerindeki antosiyanin degradasyon değerleri k , $t_{1/2}$ ve E_a üzerine sıcaklık ve konsantrasyonun etkisi.....	103
Çizelge 4.44. Ozmotik distilasyonla konsantre edilen karadutsuyu konsantrelerindeki antosiyanin degradasyon değerleri k , $t_{1/2}$ ve E_a üzerine sıcaklık ve konsantrasyonun etkisi.....	104
Çizelge 4.45. Pastörize karadut suyu örneklerinin renk yoğunluğu, polimerik renk ve polimerik renk oranına ait varyans analizi sonuçları	109
Çizelge 4.46. Pastörize karadut suyu örneklerinin renk yoğunluğu, polimerik renk ve polimerik renk oranı ortalamalarına ait Duncan Çoklu Karşılaştırma Testi sonuçları ($X \pm SE$).....	109
Çizelge 4.47. Ozmotik ve termal konsantrasyonla farklı seviyelere konsantre edilen karadut suyu örneklerinin renk yoğunluğu, polimerik renk ve polimerik renk oranı (%) değerlerine ait varyans analizi sonuçları.....	109
Çizelge 4.48. Ozmotik ve termal konsantrasyonla farklı seviyelere konsantre edilen karadut suyu örneklerinin renk yoğunluğu (RY), polimerik renk (PR) ve polimerik renk oranı (%) (PRO) değerleri ortalamalarına ait Duncan Çoklu Karşılaştırma Testi sonuçları ($X \pm SE$)	110
Çizelge 4.49. Ozmotik ve termal konsantrasyonla konsantre edilip farklı sıcaklık ve sürelerde depolanan örneklerin renk yoğunluğu, polimerik renk ve polimerik renk oranı (%) değerlerine ait varyans analizi sonuçları	112
Çizelge 4.50. Ozmotik ve termal konsantrasyonla konsantre edilip farklı sıcaklık ve sürelerde depolanan örneklerin renk yoğunluğu, polimerik renk ve polimerik renk oranı (%) değerleri ortalamalarına ait Duncan Çoklu Karşılaştırma Testi sonuçları ($X \pm SE$)	113

Çizelge 4.51. Pastörize karadut suyu örneklerinin IC ₅₀ değerlerine ait varyans analizi sonuçları	116
Çizelge 4.52. Pastörize karadut suyu örneklerinin IC ₅₀ değerleri (mg/mg DPPH) (X ± SE).....	116
Çizelge 4.53. Ozmotik ve termal konsantrasyonla farklı seviyelere konsantre edilen karadut suyu örneklerinin IC ₅₀ değerlerine ait varyans analizi sonuçları ...	117
Çizelge 4.54. Ozmotik ve termal konsantrasyonla farklı seviyelere konsantre edilen karadut suyu örneklerinin IC ₅₀ değerleri (mg/mg DPPH) ortalamalarına ait Duncan Çoklu Karşılaştırma Testi sonuçları (X ± SE).....	117
Çizelge 4.55. Ozmotik ve termal konsantrasyonla konsantre edilip farklı sıcaklık ve sürelerde depolanan örneklerin IC ₅₀ değerlerine ait varyans analizi sonuçları	118
Çizelge 4.56. Ozmotik ve termal konsantrasyonla konsantre edilip farklı sıcaklık ve sürelerde depolanan örneklerin IC ₅₀ değerleri (mg/mg DPPH) ortalamalarına ait Duncan Çoklu Karşılaştırma Testi sonuçları (X ± SE)..	119
Çizelge 4.57. Ozmotik ve termal konsantrasyonla konsantre edilip farklı sıcaklık ve sürelerde depolanan örneklerin HMF değerlerine ait varyans analizi sonuçları	122
Çizelge 4.58. Ozmotik ve termal konsantrasyonla konsantre edilip farklı sıcaklık ve sürelerde depolanan örneklerin HMF (mg/L) değerleri ortalamalarına ait Duncan Çoklu Karşılaştırma Testi sonuçları (X ± SE).....	124
Çizelge 4.59. Pastörize karadut suyu örneklerinin uçucu bileşen miktarlarına ait varyans analizi sonuçları	126
Çizelge 4.60. Pastörize karadut suyu örneklerinin uçucu bileşen miktarları ortalamalarına ait Duncan Çoklu Karşılaştırma Testi sonuçları (µg/mL) (X ± SE)	127
Çizelge 4.61. Ozmotik distilasyonla farklı seviyelere konsantre edilen karadut suyu örneklerinin uçucu bileşen miktarlarına ait varyans analizi sonuçları	128
Çizelge 4.62. Ozmotik distilasyonla farklı seviyelere konsantre edilen karadut suyu örneklerinin uçucu bileşen miktarları ortalamalarına ait Duncan Çoklu Karşılaştırma Testi sonuçları (µg/mL) (X ± SE)	129
Çizelge 4.63. Termal konsantrasyonla farklı seviyelere konsantre edilen karadut suyu örneklerinin uçucu bileşen miktarlarına ait varyans analizi sonuçları	130
Çizelge 4.64. Termal konsantrasyonla farklı seviyelere konsantre edilen karadut suyu örneklerinin uçucu bileşen miktarları ortalamalarına ait Duncan Çoklu Karşılaştırma Testi sonuçları (µg/mL) (X ± SE).....	131

Çizelge 4.65. Ozmotik distilasyonla 65 Bx'e konsantre edilip 4°C'de depolanan örneklerin uçucu bileşen miktarlarına ait varyans analizi sonuçları.....	133
Çizelge 4.66. Ozmotik konsantrasyonla 65 Bx'e konsantre edilip 25°C'de depolanan örneklerin uçucu bileşen miktarlarına ait varyans analizi sonuçları.....	133
Çizelge 4.67. Ozmotik konsantrasyonla 65 Bx'e konsantre edilip 35°C'de depolanan örneklerin uçucu bileşen miktarlarına ait varyans analizi sonuçları.....	134
Çizelge 4.68. Ozmotik distilasyonla 65 Bx'e konsantre edilip 4°C'de depolanan örneklerin uçucu bileşen miktarları ortalamalarına ait Duncan Çoklu Karşılaştırma Testi sonuçları (µg/mL) (X ± SE) sonuçları	135
Çizelge 4.69. Ozmotik distilasyonla 65 Bx'e konsantre edilip 25°C'de depolanan örneklerin uçucu bileşen miktarları ortalamalarına ait Duncan Çoklu Karşılaştırma Testi sonuçları (µg/mL) (X ± SE) sonuçları	135
Çizelge 4.70. Ozmotik distilasyonla 65 Bx'e konsantre edilip 35°C'de depolanan örneklerin uçucu bileşen miktarları ortalamalarına ait Duncan Çoklu Karşılaştırma Testi sonuçları (µg/mL) (X ± SE) sonuçları	136
Çizelge 4.71. Termal konsantrasyonla 65 Bx'e konsantre edilip 4°C'de depolanan örneklerin uçucu bileşen miktarlarına ait varyans analizi sonuçları.....	137
Çizelge 4.72. Termal konsantrasyonla 65 Bx'e konsantre edilip 25°C'de depolanan örneklerin uçucu bileşen miktarlarına ait varyans analizi sonuçları.....	137
Çizelge 4.73. Termal konsantrasyonla 65 Bx'e konsantre edilip 25°C'de depolanan örneklerin uçucu bileşen miktarlarına ait varyans analizi sonuçları.....	138
Çizelge 4.74. Termal konsantrasyonla 65 Bx'e konsantre edilip 4°C'de depolanan örneklerin uçucu bileşen miktarları ortalamalarına ait Duncan Çoklu Karşılaştırma Testi sonuçları (µg/mL) (X ± SE) sonuçları	139
Çizelge 4.75. Termal konsantrasyonla 65 Bx'e konsantre edilip 25°C'de depolanan örneklerin uçucu bileşen miktarları ortalamalarına ait Duncan Çoklu Karşılaştırma Testi sonuçları (µg/mL) (X ± SE) sonuçları	139
Çizelge 4.76. Termal konsantrasyonla 65 Bx'e konsantre edilip 35°C'de depolanan örneklerin uçucu bileşen miktarları ortalamalarına ait Duncan Çoklu Karşılaştırma Testi sonuçları (µg/mL) (X ± SE) sonuçları	140
Çizelge 4.77. Pastörize karadut suyu örneklerinin duyuşal panel puanlarına ait varyans analizi sonuçları.....	142
Çizelge 4.78. Pastörize karadut suyu örneklerinin duyuşal panel puanları ortalamalarına ait Duncan Çoklu Karşılaştırma Testi sonuçları (X ± SE)	143
Çizelge 4.79. Ozmotik ve termal konsantrasyonla konsantre edilen karadut suyu örneklerinin duyuşal panel puanlarına ait varyans analizi sonuçları	144
Çizelge 4.80. Ozmotik ve termal konsantrasyonla konsantre edilen karadut suyu örneklerinin duyuşal panel puanları ortalamalarına ait Duncan Çoklu Karşılaştırma Testi sonuçları (X ± SE).....	144

1. GİRİŞ

Son yıllarda yapılan bilimsel çalışmalarda, başta fenolik maddeler olmak üzere antioksidan özelliğe sahip maddelerin insan sağlığı üzerine faydalı etkilerinin vurgulanması bu bileşenlerce zengin ürünlerin tüketimini ve değerini arttırmıştır. Özellikle meyvelere kendilerine özgü renklerini de veren antosiyanin pigmentlerin koroner kalp hastalığı, kanser ve felç gibi rahatsızlıklara yakalanma riskini önemli düzeyde azalttığı yönündeki çalışmalar karadut gibi koyu renkli meyveleri ön plana çıkarmaya başlamıştır (Wrolstad 2004, Kara ve Erçelebi 2013).

Dut, tüm dünyada önemi yeni anlaşılmaya başlayan ve 20-25 yıl öncesine kadar sadece ipekböceği yetiştiriciliği açısından gündemde olan bir bitki türü iken, son yıllarda meyve özellikleri açısından ön plana çıkmaya başlamıştır. Birçok meyve türünde olduğu gibi dutun da anavatanı ve en eski kültür alanlarından biri olan ülkemizde genelde dut yetiştiriciliğine, özellikle de karadut yetiştiriciliğine ilginin giderek arttığı gözlenmektedir. Karadut, ipekböcekçiliği açısından ekonomik bir öneme sahip olan beyaz duttan sonra özellikle yapraklarından elde edilen ipeğin düşük kalitede olması ve farmakolojik etkilerinin anlaşılması nedeniyle daha çok meyvesi bakımından önem kazanmıştır (Koyuncu ve Vural 2003, Erdoğan ve Pırlak 2005, Özgen 2008).

Ülkemizin farklı bölgelerinde “ekşiare” (Tokat-Erbaa), “urumdut” (Kahramanmaraş ve Malatya çevresinde), “şurupluk dut” (Manisa dolaylarında) ve “tuti” (Hatay civarında) gibi isimlerle de bilinen karadut (Özgen 2008) taze tüketiminin yanı sıra işlenmiş ürünlerinin de besleyici özelliği nedeniyle önemli bir potansiyele sahiptir. Ülkemizin farklı bölgelerinde karadut pekmez, reçel, pestil, şurup, sirke, dondurma ve meyve suyu konsantresi yapımında da kullanılmaktadır (Koyuncu ve Vural 2003, Ilgın ve Çağlar 2006, Ercisli ve Orhan 2007, Ercisli ve Orhan 2008). Özellikle karadut suyu son yıllarda oldukça popüler bir içecek haline gelmiştir (Ilgın ve Çağlar 2006).

Dut gibi üzüksü meyvelerin meyve suyu ve konsantreye işlenmelerinde genel olarak ayıklama, presleme, durultma, pastörizasyon ve konsantrasyon işlemleri uygulanmaktadır (Cemeroğlu ve Karadeniz 2001). Bu işlemlerden insan sağlığını ve ürün kalitesini etkileyen en kritik işlem basamaklarından biri pastörizasyondur. Amerikan Gıda ve İlaç Dairesi (FDA) meyve suyundaki en dirençli patojen mikroorganizma sayısında 5 log azalma sağlayacak işlemi pastörizasyon normu olarak belirlemiştir. Ticari koşullarda meyve suyu pastörizasyonu için genellikle ısı işlem uygulanmaktadır. Ancak ısı işlem ile ürünlerde önemli ölçüde besin, lezzet ve görsel kalite kayıpları meydana gelebilmektedir. Özellikle antosiyaninler gibi ısıya hassas bileşenlerce zengin ürünlerde bu kayıplar daha fazladır. Bu nedenle ısı işlemine alternatif yeni gıda işleme yöntemlerine ihtiyaç duyulmaktadır. Bu doğrultuda çalışmaların yoğunlaştığı alternatif bir pastörizasyon yöntemi, basınç ve sıcaklık kombinasyonlarıyla birlikte de kullanılabilen ultrases uygulamalarıdır (Condón vd 2005, Sagdıç vd 2008, Tiwari vd 2009a).

İnsanların duyma sınırı üzerindeki yüksek frekanslı dalgalara (16-20 kHz) ultrases adı verilmektedir (Condón vd 2005). Gıda endüstrisinde ultrases ile düşük enerjili (düşük güç veya düşük yoğunluklu) ve yüksek enerjili (yüksek güç, yüksek

yoğunluk) ultrases olmak üzere iki başlık altında çalışmalar yürütülmektedir. Düşük yoğunluklu ultrases uygulandığı maddede fiziksel ve kimyasal bir değişime neden olmamaktadır. Gıda sanayinde düşük yoğunluklu ultrases daha çok proses kontrolü ve gıdaların fizikokimyasal özelliklerinin belirlenmesinde kullanılmaktadır (McClements 1997, Knorr vd 2004). Yüksek enerjili ultrases ise ekstraksiyon, homojenizasyon, emülsiyon oluşturma, temizleme, kurutma ve kristalizasyon işlemlerinde, sıvı gıdalardan gazın uzaklaştırılmasında, enzim ve mikroorganizmaların etkisiz hale getirilmesinde uygulanmaktadır (McClements 1997, Piyasena vd 2003, Knorr vd 2004).

Ultrasesin mikrobiyal inaktivasyon metodu olarak kullanılması ile ilgili araştırmalar, 1960'lı yıllarda denizaltısavarlardan çıkan ses dalgalarının balıkları öldürdüğüne anlaşılmaya başlanmıştır (Piyasena vd 2003). Ultrasesin mikroorganizmalar üzerine öldürücü etkisinin hücre membranlarındaki incelmeye, bölgesel ısınma ve serbest radikal oluşumundan kaynaklandığı ifade edilmektedir (Fellows 2000). Mikroorganizmaların ultrases ile inaktivasyonu üzerine mikroorganizmanın cinsi, ultrasesin gücü, uygulama süresi, uygulama sıcaklığı, işlem gören ürünün miktarı ve kompozisyonu gibi faktörlerin etkili olduğu bildirilmektedir (Guerrero vd 2001, Piyasena vd 2003, Condón vd 2005, Salleh-Mack ve Roberts, 2007, Tiwari ve Mason 2011 Pingret vd 2013).

Gıda endüstrisinde meyve sularının soğutma, depolama, taşıma maliyetlerinde tasarruf sağlamak ve muhafazasını kolaylaştırmak amacıyla konsantrasyon işlemi uygulanır. Ticari koşullarda konsantrasyon işlemi genellikle termal evaporasyonla gerçekleştirilmektedir. Ancak bu işlemde meyve suyunun karakteristik taze meyve aroması ve besinsel özelliklerinde kayıplar, renk bozulması ve pişmiş tat gibi olumsuzluklar meydana gelmektedir. Günümüzde meyve sularının konsantrasyonu ile ilgili önemli gelişmeler kaydedilmiş, özellikle ısı işlemler nedeniyle bahsedilen olumsuzlukların giderilmesi için alternatif konsantrasyon yöntemleri geliştirilmiştir. Bu amaçla mikrofiltrasyon, ultrafiltrasyon ve ters-ozmoz gibi membran ayırma tekniklerinden yararlanılmaktadır. Membran ayırma teknikleri gıda endüstrisinde 1960'ların başından beri kullanılmaktadır. Ters ozmoz tekniğinin suyun uzaklaştırılması yoluyla meyve suyu konsantrasyonunda kullanılabileceği neredeyse 30 yıldır bilinmektedir. Ancak yüksek ozmotik basınç kısıtlamasından dolayı bu yöntemlerle meyve suları ancak 25-30 °Bx'e kadar konsantre edilebilmektedir. Meyve suyu konsantrasyonlarının bozulmadan uzun süre depolanabildiği çözünür kuru madde değerinin 60-72 °Bx seviyesinde olması bu işlemleri yetersiz kılmaktadır. Ancak son yıllarda geliştirilen ve üzerinde çalışmalar devam ettirilen ozmotik distilasyon yöntemi, tamamlayıcı ve alternatif bir yöntem olarak kullanılabilir (Gökmen 2007).

Ozmotik evaporasyon, membran evaporasyonu, izotermal membran distilasyonu veya gaz membran ekstraksiyonu olarak da bilinen "ozmotik distilasyon" herhangi bir sıvıdan suyun atmosferik basınç altında ve oda sıcaklığında uzaklaştırılması için kullanılmaktadır. Ozmotik distilasyonda, farklı çözünen konsantrasyonlarına sahip olan besleme (meyve suyu) ve hipertonic tuz çözeltisi mikroporoz hidrofobik bir membran kullanılarak birbirinden ayrılmaktadır. Eğer operasyon basıncı sıvının porlara kapiler sızma basıncından daha düşük tutulursa, membran çözelti tarafından ıslatılmaz. Sıvıların derişimleri arasındaki fark ve bu sıvıların su aktiviteleri membranın iki tarafında bir buhar basıncı farkı oluşmasına neden olur. Bu da seyreltik olan taraftan

diğer tarafa doğru su buharı akışına neden olur. Suyun membran boyunca transferi üç aşamada gerçekleşir: (1) seyreltik çözeltide buhar-sıvı ara yüzeyinde suyun buharlaşması; (2) su buharının membran boyunca taşınımı; (3) tuz çözeltisi-membran ara yüzeyinde su buharının yoğuşması (Bekassy-Molnar ve Vatai 2006, Gökmen 2007, Onsekizoğlu 2012a).

Ozmotik distilasyon prosesi ile ters ozmozda karşılaşılan yüksek ozmotik basınç sınırlamasının önemli ölçüde önüne geçilebilmekte, meyve suları, bileşiminde önemli bir farklılık olmadan, 60 °Briks ve üzerine konsantre edilebilmektedir. Diğer taraftan, lipofilik karakterdeki aroma bileşenlerinin ozmotik çözeltide çözünürlüğü sudaki çözünürlüğünden daha düşük olduğundan, bu maddelerin meyve suyundan hipertonic tuz çözeltisine buhar fazında transferi için sürücü güç, suya kıyasla çok daha düşüktür. Tüm bu faktörlerin sonucu olarak ozmotik distilasyon prosesi, özellikle yüksek oranda uçucu aroma maddeleri içeren meyve sularının konsantrasyonunda önem kazanmaktadır (Onsekizoğlu 2012a).

Bu çalışmada günümüzde taze tüketiminin yanı sıra işlenmiş ürünlerinin de besleyici özelliği sayesinde önemli bir potansiyele sahip olan karadutun, karadut suyuna işlenmesi sırasında uygulanan termal pastörizasyon ve konsantrasyon yöntemlerine alternatif olarak düşük sıcaklıklarda ultrases ile pastörizasyon ve ozmotik distilasyon tekniğinin uygulanabilirliği araştırılmıştır.

2. KURAMSAL BİLGİLER ve KAYNAK TARAMALARI

2.1. Karadut

Dut, farklı iklim ve toprak şartlarına adaptasyon kabiliyetinin yüksek olması nedeniyle, ılıman, tropik ve subtropik iklim bölgelerinde yetişebilen bir meyve türüdür. Dut Urticales takımının Moraceae familyasının *Morus* cinsine girmektedir. Bugüne kadar yapılan sistematik çalışmalarda *Morus* cinsinin 100 kadar türü tanımlanmıştır (Burğut ve Türemiş 2006). Meyvesinden faydalanılan ve yaygın olarak yetiştiriciliği yapılan dut türleri ise *M. alba* L. (Beyaz dut), *M. nigra* L. (Karadut), ve *M. rubra* L. (Kırmızı dut)'dır. *M. alba* L.'nin anavatanı Çin, Japonya, Tayland, Malezya ve Birminya, *M. nigra* L.'nin Türkiye, İran, Arabistan, Rusya'nın Güney Asya'da bulunan kısımları ve Suriye, *M. rubra* L.'nin ise Kuzey Amerika'dır (Erdoğan ve Pırlak 2005, Ilgın ve Çağlar 2006).

Birçok meyve türünde olduğu gibi dutun da anavatanı ve en eski kültür alanlarından biri olan ülkemizde (Erdoğan ve Pırlak 2005) 2009-2013 yılı verilerine göre yıllık 67 986 ton ile 76 643 ton arasında dut üretimi gerçekleşmiştir (Anonim 2014a) (Çizelge 2.1).

Çizelge 2.1. Yıllara göre meyve veren ağaç sayısı ve dut üretimi (Anonim 2014a)

Yıl	Meyve veren yaşta ağaç sayısı	Üretim (Ton)
2009	2 393 000	67 986
2010	2 479 000	75 096
2011	2 453 000	76 643
2012	2 446 000	74 170
2013	2 423 000	74 600

Ülkemizin farklı bölgelerinde “ekşiare” (Tokat-Erbaa), “urumdut” (Kahramanmaraş ve Malatya çevresinde), “şurupluk dut” (Manisa dolaylarında) ve “tuti” (Hatay civarında) gibi isimlerle de bilinen (Özgen 2008) karadutun hasat dönemi haziran eylül ayları arasındadır (Güneş ve Çekiç 2003, Tokbaş 2009). Karadut soğukta saklama süresi kısa olan bir meyve türü olduğu için genellikle işlenmiş şekilde tüketilmektedir (Çoruhli 2013). Ülkemizin farklı bölgelerinde karadut pekmez, reçel, pestil, şurup, sirke, dondurma ve meyve suyu konsantresi yapımında da kullanılmaktadır (Koyuncu ve Vural 2003, Çoruhli 2013, Ilgın ve Çağlar 2006, Ercisli ve Orhan 2007, Ercisli ve Orhan 2008). Karadut şurubu gargara olarak ağız ve boğaz hastalıklarında, özellikle de çocuklarda pamukçuk olarak bilinen *Candida* türü mikroorganizmaların sebep olduğu enfeksiyonların iyileştirilmesinde kullanılır (Yiğit vd 2007). Karadut yapraklarının kan şekerini düşürücü etkisi olduğu da rapor edilmektedir (Erdoğan ve Pırlak 2005). Karadut, önemli rahatsızlıklara (koroner kalp rahatsızlıkları, felç, kanser vb.) yakalanma riskini azalttığı bildirilen, antioksidan özelliğe sahip antosiyaninlerce zengin bir meyvedir (Wang ve Stoner 2008, Özgen vd 2009a).

Karadutun meyvesi 16,7-20,53 mm çapında ve 21,21-30,7 mm boyunda olup, ağırlığının 2,17-7,70 g arasında değişebildiği bildirilmektedir (Şekil 2.1) (Ercisli ve Orhan 2008, Özgen vd 2009b). Karadutun toplam kuru madde içeriği %13,1-27,4, suda çözünür kuru madde içeriği %13,5-23,9, kül içeriği %0.69-2,76, protein içeriği %1,44-2,64, yağ içeriği %0,39-2,5, pH'sı 3,34-3,99, titrasyon asitliği ise %1,40-2,88 aralığında tespit edilmiştir (Özdemir ve Topuz 1998, Güneş ve Çekiç 2003, Akbulut vd 2006, Ercisli ve Orhan 2007, Ercisli ve Orhan 2008, Özen ve Akbulut 2008b, Özgen 2008, Koçak 2009, Özgen vd 2009b, Lim 2012). İhtiva ettiği şekerler ve organik asitlerin yanı sıra mineral bakımından da zengindir. Nitekim karadutta bulunan başlıca mineral maddeleri K (2424-3744 mg/kg), Ca (348-1013 mg/kg), P (401-744 mg/kg) ve Mg (214-379mg/kg) oluşturmaktadır (Özdemir ve Topuz 1998, Akbulut vd 2006, Ercisli ve Orhan 2007, Özgen 2008).

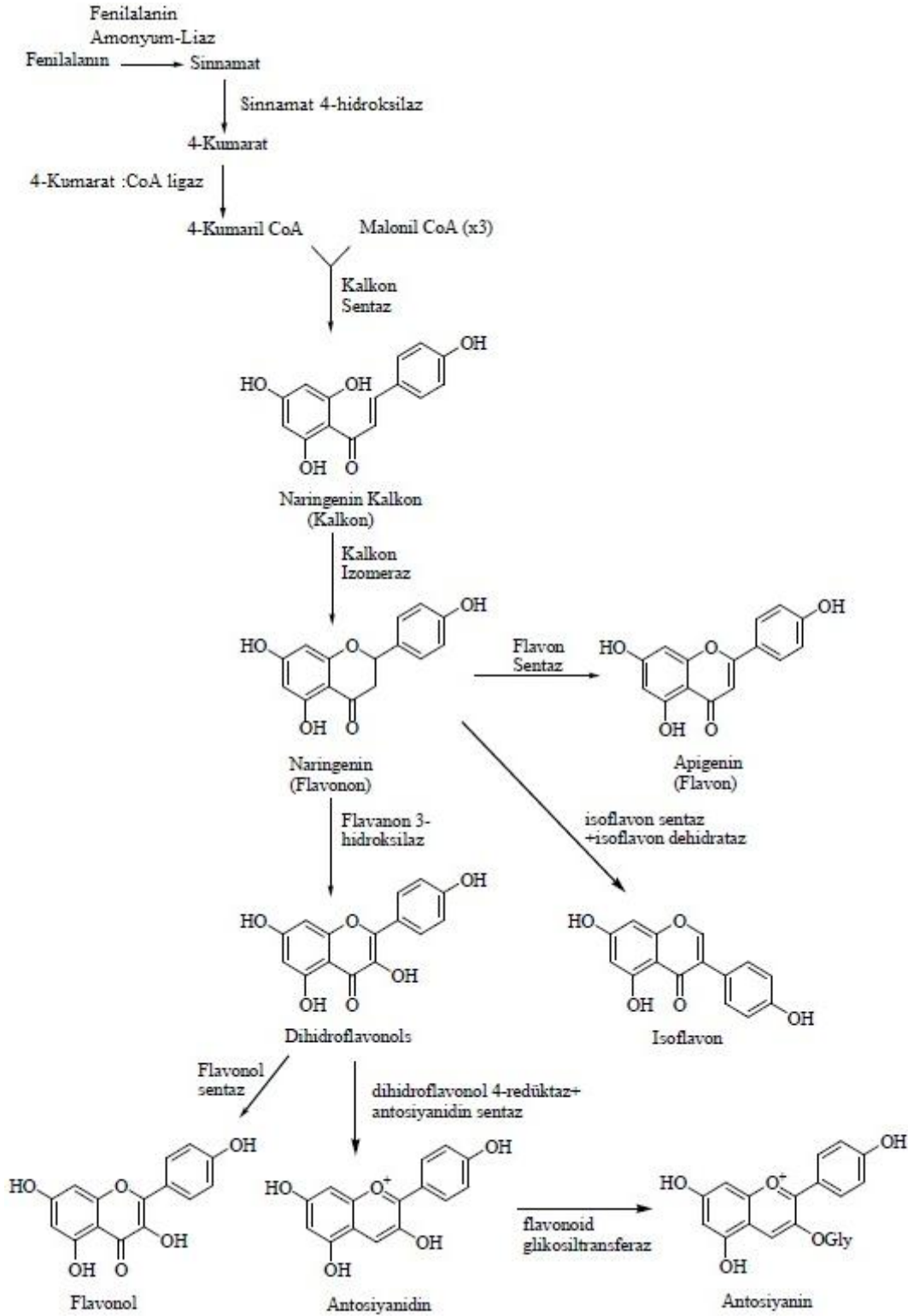


Şekil 2.1. Karadut (*Morus nigra*)

Karaduttaki antosiyanin ve toplam fenolik madde içeriği sırasıyla 253-2270 µg siyanidin-3-glikozit/g ve 3455-14220 µg GAE/g arasında değişmektedir (Akbulut vd 2006, Ercisli ve Orhan 2007, Özgen vd 2009a, Imran vd 2010). Karaduttaki başlıca antosiyaninlerin ise siyanidin-3-glikozit, siyanidin-3-rutinozit ve pelargonidin-3-glikozit olduğu bildirilmiştir (Özen ve Akbulut 2008a, Özgen vd 2009a).

2.2. Antosiyaninler

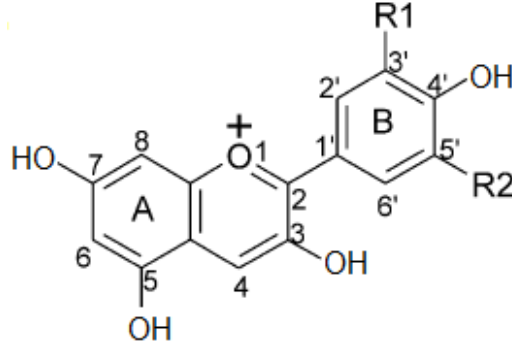
Antosiyanin, Yunanca anthos (çiçek) ve kyanos (mavi) kelimelerinden türemiş bir kavram olup meyve, sebze ve çiçeklerin kendilerine özgü, pembe, kırmızı, mavi ve mor tonlarındaki çeşitli renkleri veren, suda çözünebilir nitelikteki doğal pigment grubunun adıdır (Kong 2003, Castañeda-Ovando 2009). Bitkilerin ikincil metabolitlerinden olan antosiyaninler bitkilerin fotosentezle oluşturdukları ve hayatsal gereksinimleri için kullandıkları karbonhidratlar, amino asitler v.b. gibi birincil metabolitlerden türetilir. Antosiyanin biyosentez mekanizması pek çok enzim ve genin görev aldığı, üzerine yoğun çalışmaların yürütüldüğü bir süreçtir (Springob vd 2003, Çelik 2012) (Şekil 2.2).



Şekil 2.2. Antosiyanin biyosentezi (Springob vd 2003, Çelik 2012)

Antosiyaninler hücrede glikozit formunda bulunan flavanoid olarak bilinen 15 karbonlu fenolik bileşiklerdir (Castañeda-Ovando 2009). Antosiyaninlerin şeker ihtiva etmeyen kısmına (aglikon) antosiyanidin denir ve antosiyanidinler, bir veya birden fazla

şekerlere glikozidik bağlarla bağlanmış olabilirler. Antosiyanidinlerin temel yapısını 2-fenilbenzopirilium (flavium katyonu) oluşturmaktadır (Castañeda-Ovando 2009) (Şekil 2.3).



Şekil 2.3. Flavilium katyonu (Giusti ve Wrolstad 2003)

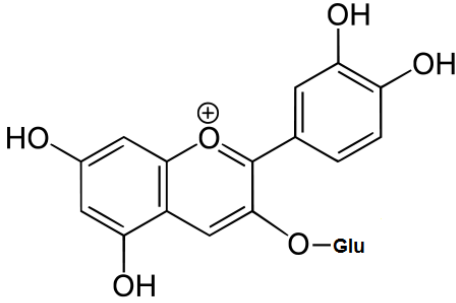
Şekil 2.3'te görüldüğü üzere flavilium katyonu $C_6C_3C_6$ karbon iskeleti ile karakterize edilir. Antosiyanidinler, C halkasında iki çift bağ içerdikleri için pozitif yüke sahiptirler (He vd 2010). Günümüzde 20'nin (Castañeda-Ovando vd 2009) üzerinde tanımlanmış olan antosiyanidinlerin farklılıkları Şekil 2.3'te gösterilen yapıda 3, 5, 6, 7, 3' ve 5' pozisyona bağlı grupların farklı oluşundan kaynaklanmaktadır (Kong 2003, Castañeda-Ovando vd 2009). Bilinen 20 civarındaki antosiyanidinden 6 tanesi, meyve ve sebzeler ile bunların ürünlerinde yaygın olarak bulunmakta (Çizelge 2.2) (Kong 2003, Castañeda-Ovando vd 2009) dağılımları ise; siyanidin %50, delfinidin %12, pelargonidin %12, petunidin %7, malvidin %7 şeklinde sıralanmaktadır (Castañeda-Ovando vd 2009).

Çizelge 2.2. Bitkilerde yaygın bulunan antosiyanidinler (Giusti ve Wrolstad 2003)

Antosiyanidin	Bağlı olan grup ve pozisyon		Renk
	R1	R2	
Pelargonidin (Pg)	H	H	Turuncu
Siyanidin (Cy)	OH	H	Turuncu-Kırmızı
Peonidin (Pn)	OCH ₃	H	Turuncu-Kırmızı
Delfinidin (Dp)	OH	OH	Mavimsi-Kırmızı
Petunidin (Pt)	OCH ₃	OH	Mavimsi-Kırmızı
Malvidin (Mv)	OCH ₃	OCH ₃	Mavimsi-Kırmızı

Antosiyanidinler, doğada serbest olarak bulunmayıp, şekerle bağlı halde yani antosiyanin formunda bulunmaktadır. Antosiyanidinlere yaygın olarak bağlanan şekerler, bulunuş sıklığına göre; glukoz, ramnoz, galaktoz ve arabinoz olarak sıralanmaktadır. Antosiyanidinlerde genelde bu 4 farklı şekerden birisi, ikisi veya üçü birlikte yer alabilmekte birlikte çoğunlukla bir şeker molekülü bağlıdır ve istisnalar dışında bu şeker 3. pozisyonundaki karbon atomunda yer almaktadır. Antosiyaninler, antosiyanidinlere bağlanan bu şekerin ismi ve bağlandığı pozisyonun belirtilmesiyle adlandırılmaktadır. Örneğin siyanidin 3. pozisyonuna bir glikoz molekülünün

bağlanmasıyla oluşan ve doğada en yaygın bulunan antosiyanin; “siyanidin-3-glukozit ” olarak adlandırılmaktadır (Şekil 2.4) (Cemeroğlu vd 2001, Castañeda-Ovando vd 2009).



Şekil 2.4. Siyanidin-3-glukozit (Cemeroğlu vd 2001)

Antosiyaninlerde temel yapıyı oluşturan antosiyanidinler ve buna bağlı şeker dışında bazen üçüncü bir bileşik yer almaktadır. Bunlar çoğunlukla *p*-kumarik, ferulik, kafeik ve sinapik asit ve nadiren de *p*-hidroksibenzoik, malonik veya asetik asit gibi bileşiklerden birisidir (Cemeroğlu vd 2001).

Antosiyanidinlere değişik pozisyonda yukarıda değinildiği gibi değişik grupların bağlanmasıyla çok sayıda antosiyanin oluşabildiği anlaşılmaktadır. Nitekim literatürde 600’den fazla antosiyanin rapor edilmektedir. Bu bileşenlerin meyve ve sebzelerde karışık halde, farklı miktarlarda bulunabildikleri göz önüne alındığında, bu materyallerin sayısız renk ve tonlarda oluşunun nedeni daha iyi anlaşılmaktadır (Cemeroğlu vd 2001, Turfan 2008).

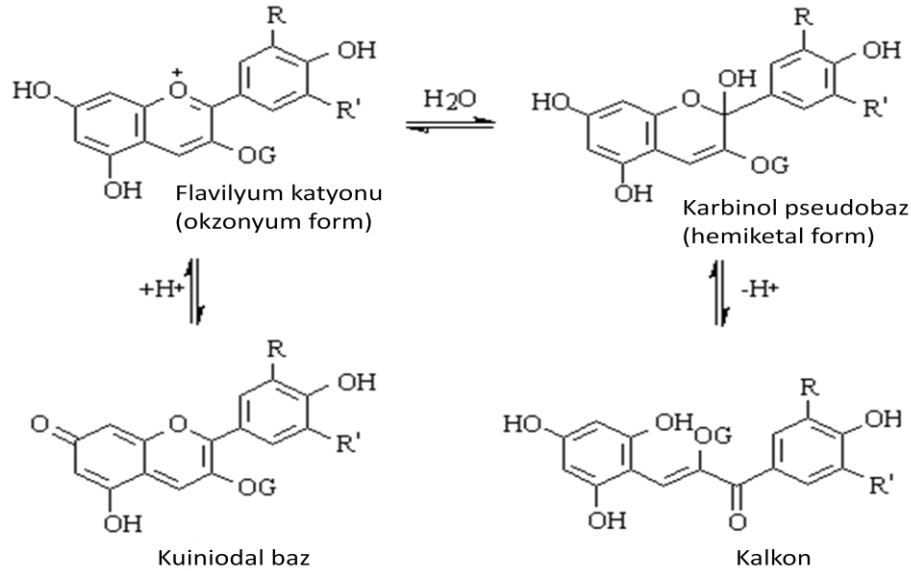
Antosiyaninler doğada meyve ve sebzelere çekici rengi kazandırmanın yanında antioksidan özellikleriyle de dikkat çekmektedirler. Antosiyaninlerin antioksidan aktiviteleri, metal iyonlarıyla şelat oluşturma ve protein bağlama özelliklerine dayanmaktadır. Genel olarak antosiyanin yapısındaki hidroksil sayısının artması, B halkasındaki (Şekil 2.3) *o*-hidroksi yapı, 3. ve 4. karbona -OH’lerin bağlanması ile antioksidan aktivitenin arttığı bildirilmektedir. Antosiyanidinler ve bunlara bağlı şeker gruplarının yeri ve sayısı da antioksidan aktiviteyi etkilemektedir, 3 ve daha fazla şeker ilavesi antioksidan aktiviteyi azaltır (Çelik 2012, Çoruhli 2013).

Birçok gıda bileşeninde gözlendiği gibi antosiyaninler de çeşitli faktörlerin etkisiyle değişime uğrayarak kendilerine özgü renklerini kaybetmektedirler. Bu durum antosiyaninlerin yapıtaşları olan flavilium katyonunun C halkasının doymamış yapıda olması ve dolayısı ile reaktivitesinin çok fazla olmasından kaynaklanmaktadır. Bunun sonucunda, antosiyaninler kolaylıkla reaksiyona girerek parçalanmaktadırlar. Antosiyaninlerin stabilitesi üzerine birçok faktör etkilidir. Bu faktörlerin başlıcaları; pH, kopigmentler, sıcaklık, ışık, şeker, metal iyonları, enzimler, oksijen ve parçalanma ürünleridir (Turfan 2008, Çoruhli 2013).

Antosiyaninlerin stabilitesini etkileyen faktörlerin başında kimyasal yapıları gelmektedir. Aglikona bağlı glikozil birimi ve açıl gruplarının antosiyanin molekülüne stabilite kazandırdığı bildirilmektedir (Ersus 2004, Çoruhli 2013). Bunların yanında

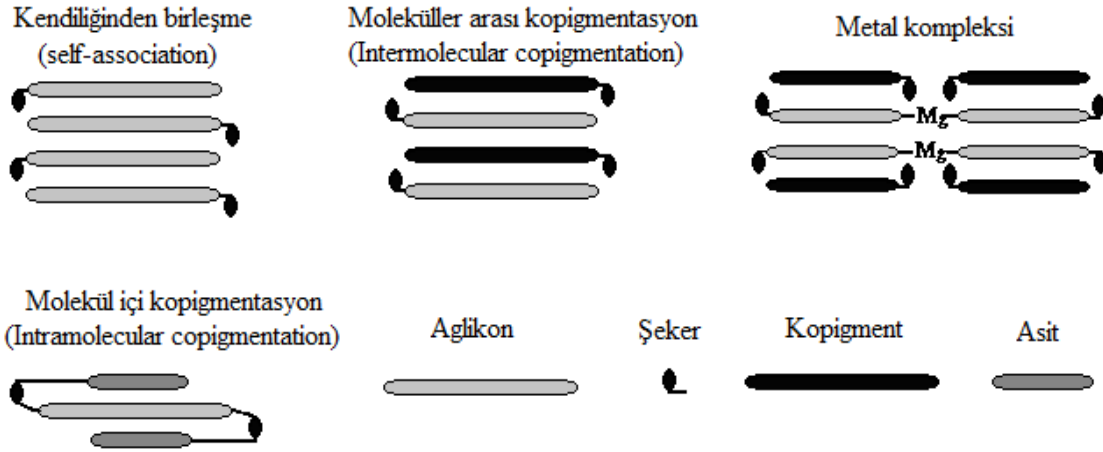
aglikondaki hidroksil ve metoksil grupların sayısı ve yerleşimi ile hidroksilasyon derecesi de bu pigmentlerin kimyasal yapısını ve stabilitesini etkilemektedir (Cavalcanti vd 2011). Antosiyaninlerin B halkasındaki metoksil sayısı arttıkça stabilitesinin yükseldiği, hidroksil sayısı arttıkça azaldığı bildirilmiştir. Dolayısıyla yüksek metoksilasyona sahip malvidin en kararlı, delfinidin ise yüksek hidroksilasyon özelliğinden dolayı en kararsız antosiyanin olarak bilinmektedir (Ersus 2004). Şekerlerin glikozilasyonu ve açılmasının da antosiyanin stabilitesini arttırdığı bildirilmektedir (Çoruhli 2013).

Ortam pH'sındaki değişimle birlikte antosiyaninler geri dönüşebilir yapısal değişimlere uğramakta ve farklı renk özelliği göstermektedirler (Ersus 2004, Çoruhli 2013). pH'nın antosiyaninler üzerine etkisi Şekil 2.5'de gösterilmiştir. Çok asidik çözeltilerde (pH<0,5) kırmızı renkli flavilyum katyonu (AH^+) (okzonyum formu) tek yapı halinde bulunmaktadır ve oldukça stabil bir bileşiktir. pH arttıkça, hemiketal formun oluşumu artarken, okzonyum formunun miktarı azalmaktadır. pH 2,6 civarında ise her iki pigmentin miktarları eşitlenerek denge meydana gelmektedir. Aynı zamanda flavilyum katyonu (AH^+) pH artışıyla birlikte H^+ kaybederek mavi renkli kuiniodal baz ve kalkon oluşturmaktadır ve renksiz karbinol pseudobaz da kalkon ile tautomerik dengeye ulaşmaktadır. pH 4-5 arasında renkli formların (katyon ve kuiniodal baz) miktarları çok az iken renksiz hemiketal formu maksimum konsantrasyona ulaşır. Hemiketal formun oluşumunda, su molekülleri antosiyanin molekülünün C halkasında bulunan 2. karbon atomuna nükleofilik bir atak yaparak halkanın açılmasına neden olur. Aynı pH aralığında (4-5), hemiketal form renksiz veya açık sarı renkli kalkon formuyla da denge halinde bulunmaktadır. Ortam pH'sı 5'in üzerine çıktığında, kuiniodal form oluşmaya başlar ve pH 7-8 arasında bu form baskın form olarak bulunur. Kuiniodal formun rengi mavidir. pH 8'in üzerinde, ortamda yeniden renksiz hemiketal form oluşmaya başlar. (Ersus 2004, Çoruhli 2013).



Şekil 2.5. Antosiyaninlerin ortam pH'sına bağlı yapısal değişimleri (Rein 2005, Turfan 2008)

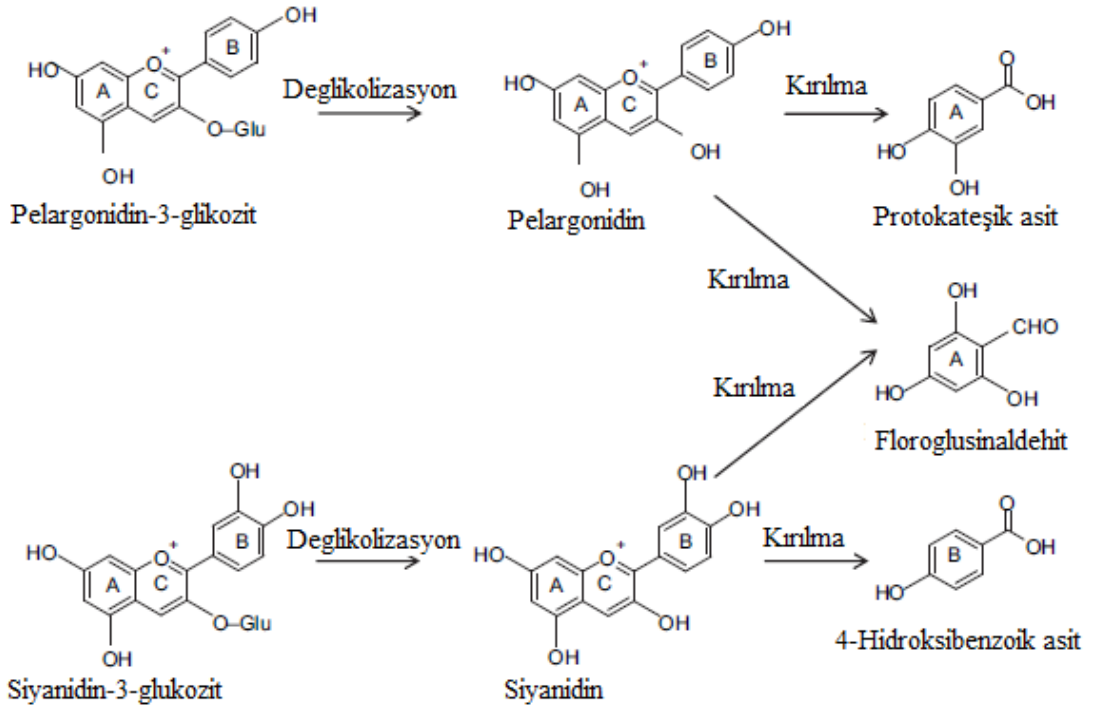
Antosiyaninlerin oldukça geniş bir pH aralığında renksiz karbinol pseudobaz formunda buldukları göz önüne alındığında birçok meyve ve sebzenin doğal pH değerinde teorik olarak antosiyaninlerin görünür renk vermemesi beklenir. Ancak durum böyle gerçekleşmemekte, doğal pH değerinde renkli antosiyanin içeren birçok meyve ve sebze bulunmaktadır. Bunun nedeni ortamda bulunan bazı maddelerin antosiyaninlerin renkli formlarını stabilize etmeleri nedeniyle pH değeri uygun olmasına rağmen renksiz karbinol pseudobaz formlarının oluşumunu engellemeleridir. Antosiyaninlerle kompleks oluşturarak, antosiyaninlerin stabiliteelerini arttıran bu maddelere “kopigment” denir. Kopigmentlerin esas rolü renkli flavilium (flavylium) katyonunu su molekülünün nükleofilik saldırısına karşı korumaktır. Kopigmentler genellikle renksizdirler. Ancak antosiyaninlerle kompleks oluşturunca onların renklerini güçlendirip stabilize etmektedirler (Cemeroğlu vd 2001). Flavilium katyonunun stabilizasyonunu sağlayan birkaç farklı mekanizma olduğu ileri sürülmektedir (Rein 2005). Bunlar Şekil 2.6’da gösterilmiştir.



Şekil 2.6. Antosiyanin interaksiyonları (Rein 2005)

Kopigment olarak davranan maddelerin başında flavonoidler gelmektedir. Bunun dışında alkaloidler, amino asitler, nükleotidler, hatta bizzat antosiyaninlerin kendileri de kopigment olarak davranmaktadırlar (Cemeroğlu vd 2001).

Antosiyaninlerin stabilitesini etkileyen en önemli faktörlerden birisi de sıcaklıktır. Gerek ürünlerin işlenmesi gerekse depolanması süresince sıcaklıktaki artış antosiyaninlerin parçalanmasını hızlandırmaktadır. pH 2-4 civarında, sıcaklıktaki artış, glikozidik bağların hidrolizine dolayısıyla aglikon formu glikozidik formundan daha az stabil olan antosiyaninlerin renk kaybına yol açmaktadır (Rein 2005). Antosiyaninlerin termal degradasyonu birinci derece kinetiğe göre gelişmektedir (Kırca ve Cemeroğlu 2003, Rein 2005, Kırca vd 2007, Wang ve Xu 2007). Şekil 2.7’de (Patras vd 2010) yaygın olarak bulunan iki antosiyaninin termal degradasyon mekanizması verilmiştir. Antosiyaninlerin termal degradasyonundaki ilk basamağın kalkon oluşumu olduğu, özellikle oksijen varlığında esmerleşme ürünlerinin oluştuğu rapor edilmektedir (Rein 2005). Sıcaklıkla birlikte, süre, pH ve reaktanların konsantrasyonları da esmerleşme reaksiyonlarında önem arz etmektedir (Çoruhli 2013).



Şekil 2.7. Yaygın iki antosiyaninin olası termal degradasyon mekanizması (Patras vd 2010)

Işık, bitkilerde antosiyaninlerin biyosentezi için gerekli olmakla birlikte antosiyanin içeren gıdalarda antosiyanin degradasyonunu arttırmaktadır. Antosiyaninler karanlık ortamda renklerini daha iyi korurken, özellikle şeker varlığında ışığa bağlı olarak azalmaktadır (Rein 2005, Cavalcanti vd 2011).

Antosiyanin konsantrasyonunun artışıyla renk stabilitesinin daha iyi korunduğu, ayrıca renk stabilizasyonunda belirli antosiyaninlerin farklı türlerinden ziyade toplam antosiyanin konsantrasyonunun daha önemli olduğu bildirilmektedir (Cavalcanti vd 2011). Bununla birlikte, bazı çalışmalarda farklı derecelerde konsantre edilen meyve sularında konsantrasyon seviyesi arttıkça antosiyaninlerin termal degradasyon hızının arttığı, bunun da konsantrasyon nedeniyle reaktif moleküllerin daha yakın hale gelmesinden kaynaklanabileceği bildirilmektedir (Kırca ve Cemeroğlu 2003, Kırca vd 2007).

Şekerlerin ve şekerlerin parçalanma ürünlerinin antosiyanin stabilitesini azalttığı bildirilirken özellikle şekerlerin parçalanması ile oluşan furfural ve hidroksimetilfurfural (HMF)'ın antosiyaninlerin parçalanmasında önemli rolleri olduğu bildirilmektedir (Turfan 2008, Cavalcanti vd 2011). Ortama eklenen şekerin, antosiyanin stabilitesini; antosiyaninlerin yapısı, konsantrasyonu ve şekerin tipine bağlı olarak etkilediği bildirilmektedir. Bununla birlikte, şekerlerin dondurarak depolama esnasında antosiyaninleri koruduğu, esmerleşme ürünleri ve polimerik pigmentlerin oluşumunu engellediği de rapor edilmektedir. Eklenen şekerlerin su aktivitesini düşürerek, enzimatik reaksiyonları inhibe ederek veya farklı kondensasyon reaksiyonlarını

engelleyerek antosiyaninlerin korunmasında etkili olabileceği bildirilmektedir (Tsai vd 2004, Rein 2005).

Ortamda bulunan metal iyonlarının bir kısmı antosiyaninlerin renginin değişmesine neden olurken, bir kısmı da antosiyaninlerin parçalanmasına neden olmaktadır. Antosiyaninler; demir, bakır, alüminyum gibi metal iyonları ile kompleks oluşturabilmekte ve bunun sonucunda renkleri, kırmızıdan stabil bir mavi veya violeye dönüşerek yeni bir yapı kazanabilmektedir (Turfan 2008).

Antosiyaninlerin parçalanmasına neden olan diğer bir etken de ortamda bulunan enzimlerdir. En yaygın antosiyanin degradasyon enzimleri glikozidazlardır. Özellikle β -glukozidaz, β -galaktozidaz ve α -arabinozidaz enzimleri antosiyaninleri; antosiyanidin ve şekerlere parçalamakta ve oluşan antosiyanidinlerin stabilitesi antosiyaninlere göre çok daha düşük olduğu için kısa sürede antosiyanidinlerden renksiz bileşikler oluşmaktadır (Rein 2005, Turfan 2008). Bu enzimler dışında enzimatik esmerleşmeyi katalize eden polifenol oksidaz enzimi de dolaylı olarak antosiyaninlerin parçalanmasına katkıda bulunmaktadır. Polifenol oksidaz enziminin katalizörlüğünde fenolik maddelerin oksidasyonu sonucu oluşan *o*-kinonlar antosiyaninlerin parçalanmasına neden olmaktadır (Turfan 2008). Antosiyaninlerin yapısı da enzim aktivitesine karşı stabilitelelerini etkilemektedir. Örneğin malvidin glikozitler polifenol oksidaz enzimine karşı delfinidin glikozitlerden daha stabildir. Siyanidin polifenol oksidaz ile doğrudan tepkimeye girerken, pelargonidin girmemektedir (Rein 2005).

Antosiyaninlerin parçalanması üzerine etki eden en önemli faktörlerden biri de ortamdaki oksijen konsantrasyonudur. Oksijen, antosiyaninleri doğrudan reaksiyona girerek parçalayabileceği gibi, indirekt olarak, yani antosiyanin dışındaki maddeleri okside ederek oluşturduğu oksitlenmiş ürünlerin, antosiyaninlerle reaksiyonu sonucu onların parçalanmasına da neden olabilmektedir. Oksijen, doğrudan antosiyaninlerin C halkasındaki doymamış yapı ile reaksiyonu girerek renksiz kalkon oluşumuna neden olmaktadır. Bunun dışında, antosiyaninler askorbik asidin oksidasyonu sonucu oluşan veya ambalaj materyalinin sterilizasyonu sonucu ortamda kalan hidrojen peroksit eşliğinde de okside olabirler (Turfan 2008).

2.3. Berrak Tip Meyve Suyu ve Konsantresi Üretim Aşamaları

Dut gibi üzüksü meyvelerin meyve suyu ve konsantreye işlenmelerinde genel olarak ayıklama, presleme, durultma, pastörizasyon ve konsantrasyon işlemleri uygulanmaktadır (Cemeroğlu ve Karadeniz 2001).

2.3.1. Durultma

Berrak meyve suyu ve konsantresi üretimi teknolojisinde “durultma” en önemli aşamalardan birisidir. Meyve sularının durultulması, önce kolloidlerin parçalandığı genellikle “depektinizasyon” denen bir işlem ile bunu izleyen ve bulanıklık parçacıklarının uzaklaştırıldığı “berraklaştırma” denen iki aşamalı bir işlemden oluşmaktadır (Cemeroğlu ve Karadeniz 2001).

Depektinizasyon, durultmanın ilk aşamasında, meyve suyundaki çözünmüş pektinin parçalanması amacıyla kullanılan ve pektinaz enzimlerinin hakim olduğu durultma enzimlerinin eklenmesiyle yapılan bir işlemdir. Kullanılan enzimlerin meyve suyunda bulunan koruyucu kolloid görevi yapan çözünmüş pektini parçalamak suretiyle durultma işleminin sonraki aşaması olan berraklaştırmayı kolaylaştırması beklenmektedir. Depektinizasyonda kullanılması gerekli enzim miktarı, o preparatı üreten firmalarca önerilmektedir. Ancak, hammaddenin niteliklerine ve işlem koşullarına göre optimum enzim dozajının saptanması gerekebilir. Kullanılacak enzim miktarı üzerine, meyvenin bileşiminin de önemli etkisi vardır. Örneğin meyvelerdeki fenolik bileşiklerin önemli bir kısmı ve pigmentler “tanen” etkisine sahip olduklarından yani; proteinleri çöktürebildiklerinden, enzimlerin aktivitelerini bloke edebilmektedirler. Bu nedenle bazı meyvelerde daha fazla enzim kullanılması gerekebilir. Enzimin kullanılması gereken miktarı, meyve suyu sıcaklığı ve etki süresine bağlı olduğundan, işlem sırasındaki bu koşullar dikkate alınarak belirlenmelidir (Cemeroğlu ve Karadeniz 2001).

Depektinizasyondan sonraki meyve suyunun berraklaştırılma aşamasında ön denemelerle dozajları saptanmış miktarda durultma yardımcı maddeleri eklenir. Durultmanın bu aşamasında floklaşma gerçekleşir. Floklaşma, koloidal çözünmüş unsurların iri agregatlar halinde kümeleşip, toplanması demektir. Şu halde floklaşma; kolloidlerin belli koşullardaki bir davranış biçimidir (Cemeroğlu ve Karadeniz 2001). Durultmada, jelatin, kizelsol ve bentonit gibi bazı yardımcı bileşikler kullanılır. Bunlar, suda çözünmüş kolloid nitelikte bileşikler olup, bunlardan kizelsol ve bentonit negatif yük taşıırken jelatin ise meyve suyu pH koşullarında pozitif yüklüdür. Meyve suyunda bulanıklık sorunu yaratan fenolik bileşikler negatif, meyve suyu proteinleri ise pozitif yüklüdür. Bu noktalar dikkate alınarak uygun miktar, uygun kombinasyon ve uygun koşullarda eklenen yardımcı maddeler ile berraklaştırma gerçekleştirilir (Cemeroğlu ve Karadeniz 2001).

2.3.2. Pastörizasyon

Meyve suyu üretiminde insan sağlığını ve ürün kalitesini etkileyen en kritik işlem basamaklarından biri de pastörizasyondur. Pastörizasyon meyve suyunda patojen mikroorganizmaları ve enzimleri inaktive ederek raf ömrünü arttırmak amacıyla uygulanır. Amerikan Gıda ve İlaç Dairesi (FDA) meyve suyunda pastörizasyon normunu en dirençli patojen mikroorganizma sayısında 5 log'luk azalma sağlayacak işlem olarak tanımlamaktadır (Tiwari vd 2009a). Ticari koşullarda meyve suyu pastörizasyonu için genellikle ısı işlem uygulanmaktadır. Ancak ısı işlem uygulaması meyve sularında besin, lezzet ve görsel kalite kayıplarına neden olabilmektedir. Özellikle antosiyaninler gibi ısıya hassas bileşenlerce zengin ürünlerde bu kayıplar daha fazladır. Bu nedenle son yıllarda termal proseslerin yerini alabilecek alternatif yeni gıda işleme yöntemleri önem kazanmıştır (Sağdıç vd 2008, Tiwari vd 2009a). Çalışmaların bu doğrultuda yoğunlaştığı alternatif pastörizasyon yöntemlerinden biri de basınç ve sıcaklık kombinasyonlarıyla birlikte de kullanılabilen ultrases uygulamalarıdır (Condón vd 2005).

2.3.3. Konsantrasyon

Meyve suları, mineraller ve vitaminler ile insan sağlığı açısından yararlı diğer bileşenleri de önemli oranda içerdiklerinden yüksek besin değerine sahip içecekler olarak bilinmektedirler. Bu ürünler genel olarak %80–95 düzeyinde su içerirler. Bu nedenle mikrobiyolojik stabiliteleri çok düşüktür. Meyve sularını dayanıklı hale getirmek ve daha sonra depolamak ise üretim maliyetini çok arttırmaktadır. Bu nedenle meyve sularında soğutma, depolama, taşıma maliyetlerinde tasarruf sağlamak ve muhafazasını kolaylaştırmak amacıyla konsantrasyon işlemleri uygulanır. Konsantrasyon prosesi ile meyve suyunun kuru madde miktarı %5–20'den %60–75'e çıkarılır. Böylece elde edilen meyve suyu konsantresi mikrobiyolojik açıdan daha stabil bir hal alır. Meyve suyu konsantresi üretimi günümüzde geleneksel olarak termal evaporasyonla gerçekleştirilmektedir. Ancak bu işlemlerde sıcaklığın etkisine bağlı olarak meyve suyunun karakteristik taze meyve aroması ve besinsel özelliklerinde kayıplar, renk bozulması ve pişmiş tat gibi olumsuzluklar meydana gelmektedir. Bu ürünlerde özellikle aroma bileşenlerindeki kayıpların azaltılabilmesi için konsantrasyondan önce aroma maddeleri meyve suyundan ayrılmakta, konsantre edildikten sonra bu şekilde depolanmakta ve rekonstitüsyon işlemleri sırasında tekrar meyve suyuna ilave edilmektedir. Ancak aroma maddelerindeki kayıpların azaltılabilmesi için uygulanan tüm bu işlemler maliyet artışını da beraberinde getirmektedir (Cemeroğlu ve Karadeniz 2001, Acar vd 2009, Onsekizoğlu 2012a, Onsekizozlu 2013a). Ayrıca son yıllarda yapılan çalışmalarda elde edilen bulgular, meyve sularına uygulanan termal yöntemlerin hidrosimetil furufural (HMF) veya furan gibi bir takım olası kanserojen bileşiklerin oluşumuna da neden olabileceğine işaret etmektedir. Dolayısıyla meyve sularının konsantrasyonunda hem iyi kalitede hem de güvenilir ürün üretimine olanak tanıyan ısı olmayan alternatif konsantrasyon teknikleri gün geçtikçe önem kazanmaktadır (Onsekizoğlu 2012a, Onsekizozlu 2013a). Bu çalışmalarda içerisinde membran sistemlerinin kullanıldığı konsantrasyon prosesi ön plana çıkmaktadır. Bu amaçla mikrofiltrasyon, ultrafiltrasyon ve ters-ozmoz gibi membran ayırma tekniklerinden yararlanılmaktadır. Aslında membran ayırma teknikleri gıda endüstrisinde 1960'ların başından beri kullanılmaktadır. Ters ozmoz tekniğinin suyun uzaklaştırılması yoluyla meyve suyu konsantrasyonunda kullanılabileceği nerdeyse 30 yıldır bilinmektedir. Ters ozmoz prosesinin geleneksel evaporasyona göre daha az enerji sarfiyatı ve duyuşsal özellikleri daha iyi düzeyde korunması gibi avantajları olmasına rağmen, yüksek ozmotik basınç kısıtlamasından dolayı bu yöntemle meyve suları ancak 25-30 °Bx'e kadar konsantre edilebilmektedir. Bu değer geleneksel evaporasyon yöntemi ile elde edilen ve gerçek anlamda kimyasal ve mikrobiyolojik stabilitenin sağlandığı 60-72 °Bx seviyesinin oldukça altında kalmaktadır (Gökmen 2007, Onsekizoğlu 2012a, Onsekizozlu 2013a).

Son yıllarda teknolojidaki gelişmelere bağlı olarak, meyve sularının düşük sıcaklıklarda ve atmosferik basınç altında 60-65 briks ve hatta daha yüksek seviyelere konsantrasyonuna olanak sağlayan "membran distilasyon" ve "ozmotik distilasyon" prosesi alternatif membran uygulamaları olarak ortaya çıkmıştır (Onsekizoğlu 2012a, Onsekizozlu 2013a).

2.4. Ultrases

Ultrases, katı, sıvı ve gazlardan geçebilen, insan kulağının işitme sınırından (20 kHz) daha yüksek frekanslı ses dalgaları olarak tanımlanmaktadır. Diğer bir ifadeyle, saniyede 20.000 veya daha fazla ses dalgası tarafından enerji üretilmesi işlemidir (Condón vd 2005, Şengül vd 2009). Ultrasonik bir dalga genlik (Amplitude, A) ve frekans (f) ile karakterize edilmektedir. Ses dalgalarındaki birbirine yakın iki tepe arasındaki mesafeye dalga boyu (λ) denilmektedir. Frekans (f) ise 1 saniyede oluşan ses titreşim sayısı veya bir noktadan geçen salınım olarak ifade edilebilmekte olup birimi Hertz (Hz)'dir. Ses dalgalarının yüksekliğine genlik (A) denir ve genlik ses dalgalarının gücünü belirler. Nitekim ses dalgasının içerdiği enerji genliğin karesiyle doğru orantılıdır (Başlar 2011). Birim zamandaki enerji güç (P , *Watt*) olarak ifade edildiğinde ultrases yoğunluğu (UI) aşağıdaki formülle tanımlanabilmektedir (Tiwari vd 2008a). (Formülde yer alan D ultrases sistemindeki probun cm cinsinden çapıdır).

$$UI = \frac{4P}{\pi D^2} \quad (1)$$

Ultrases uygulamaları gıda endüstrisinde kullanımı açısından düşük enerjili-yüksekfrekanslı ve yüksek enerjili-düşük frekanslı olarak iki grupta incelenmektedir. Düşük enerjili (düşük güç veya düşük yoğunluklu) ultrases 5-10 MHz arası frekanslarda ve 1 W/cm^2 altındaki düşük yoğunluklarda uygulanmaktadır. Düşük yoğunluklu ultrases uygulandığı maddede fiziksel ve kimyasal bir değişime neden olmamaktadır (McClements 1997, Knorr vd 2004). Gıda endüstrisinde, üretim prosesinin müdahalesiz izlenmesinde, etteki yağ oranının belirlenmesinde, meyve ve sebzelerin karakterizasyonunda, yumurtaların kalitesinin belirlenmesinde, peynirdeki yüzey çatlaklarında, süt koagülasyonunda, şarap fermantasyonunun kontrolünde, hamurun karakterizasyonu, şeker içeriğinin belirlenmesi, asitlik gibi farklı fizikokimyasal özelliklerin belirlenmesinde kullanılmaktadır (McClements 1997, Knorr vd 2004, Uzunoğlu 2012).

Yüksek enerjili (yüksek güç, yüksek yoğunluk) ultrases ise 1 W/cm^2 değerinden yüksek yoğunlukta ve 18-100 kHz arası frekanslarda uygulanmaktadır. Yüksek enerjili ultrases gıda endüstrisinde ekstraksiyon, homojenizasyon, emülsiyon oluşturma, temizleme, filtrasyon, kurutma, kristalizasyon, dondurma, donmuş gıdaları çözme işlemlerinde, sıvı gıdalardan gazın uzaklaştırılmasında, protein denatürasyonu, ayırma, polimerizasyon/depolimerizasyon, kesme ve oksidasyon proseslerinde, enzim ve mikroorganizmaların etkisiz hale getirilmesinde uygulanmaktadır (McClements 1997, Piyasena vd 2003, Knorr vd 2004, Kurt 2013).

Gıdalarda ultrases uygulaması tek başına uygulanabildiği gibi ısı işlem, yüksek basınç veya ısı işlem ve yüksek basınç ile birlikte de kullanılabilir. Ultrases ile düşük sıcaklıklarda ısı işleminin ($40-60 \text{ }^\circ\text{C}$) birlikte kullanıldığı uygulamalar termosos, ultrases ile basıncın birlikte kullanıldığı uygulamalar manoses, basınç ve ısı işlemle birlikte uygulanan ultrases işlemine ise manotermoses adı verilmektedir (Güleç 2006, Lee vd 2009).

2.4.1. Ultrases sisteminin bileşenleri

Ultrases sistemleri genel olarak jeneratör, transduser ve dağıtıcı olmak üzere üç temel kısımdan oluşmaktadır. Jeneratörler elektrik akımını dönüştürücünün birleştirip kullanabileceği yüksek frekanslı alternatif akıma çevirirler ve dönüştürücüye iletirler. Dönüştürücüler ise alternatif akımı mekanik titreşimlere dönüştürür ve dağıtıcı kısma iletirler. Dağıtıcı kısım da mekanik titreşimleri sıvı ortama göndermektedir (Fellows 2000, Uzunoğlu 2012, Kurt 2013). Gıda proseslerinde ultrases kullanımında gerekli enerjiyi sağlayan temel bileşen ultrasonik dönüştürücülerdir. Yaygın olarak kullanılan sıvı zorlamalı, manyetostriktif ve piezoelektrik olmak üzere 3 tip dönüştürücü vardır (Fellows 2000).

Sıvı zorlamalı dönüştürücüler; sıvının hızlı bir şekilde akışının sağlandığı, basit ve dayanıklı bir dönüştürücü tipidir. Endüstride karıştırma ve homojenizasyon işlemleri gibi kısıtlı bir kullanım alanına sahiptir (Fellows 2000, Uzunoğlu 2012).

Manyetostriktif dönüştürücüler; mıknatıssal büzülme etkisini kullanan, nikel ve demir gibi ferromanyetik maddelerde şekil değiştirici etkiye sahip olan, elektromekanik cihazlardır. Bu dönüştürücülerin dayanıklılığı ve geniş bir sürücü gücüne sahip olması en önemli avantajıdır. Bunun yanında 100 kHz'in altındaki frekanslarda kullanılması ve ısınma nedeniyle %60 oranında etkili olabilmesi dönüştürücünün dezavantajlarıdır (Fellows 2000, Uzunoğlu 2012).

Piezoelektrik dönüştürücüler; ultrases üretiminde en çok kullanılan dönüştürücü tipidir. Kuartzdan başka birçok piezoelektrik madde bu sistemlerde kullanılmaktadır. Bu amaçla kullanılan en yaygın üç madde; baryum titanat, kurşun matabionat ve kurşun-zirkonat titanat karışımıdır (Fellows 2000, Uzunoğlu 2012).

2.4.2. Ultrases sistemleri

Küçük ve büyük ölçekli ultrases uygulamalarında farklı ultrases cihazları kullanılabilir. Birlikte yaygın olarak kullanılan ultrasonik banyo ve ultrasonik prob sistemleridir (Fellows 2000, Santos ve Capelo 2007).

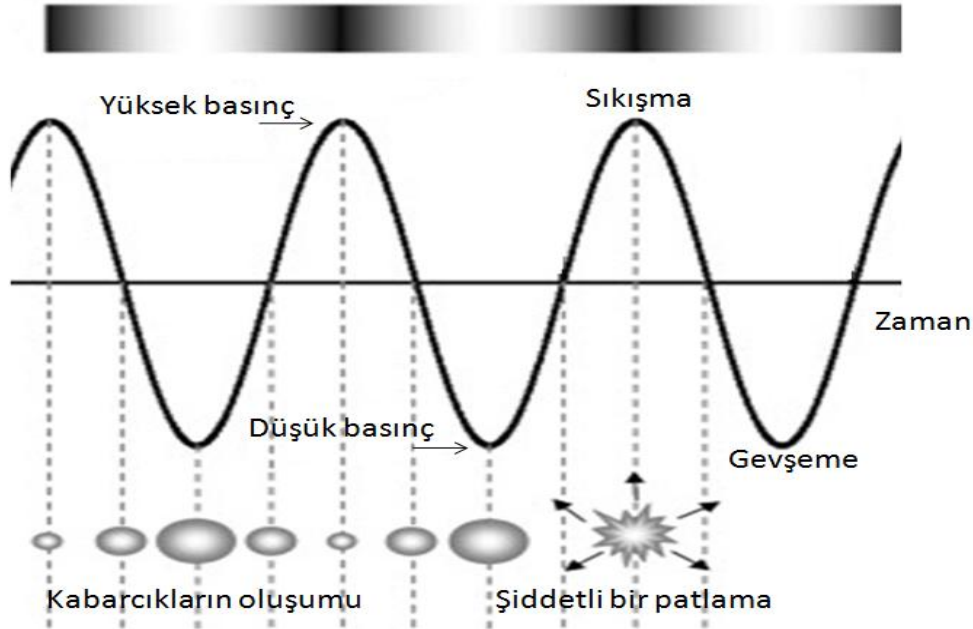
Ultrasonik banyolar genellikle duvarlarında bir ya da daha fazla dönüştürücü bulunan bir tank içeren basit ve çok yönlü sistemlerdir. Tanklarda sıvı hacmi fazla olduğundan oluşan kaviteasyonun tank duvarlarına zarar vermesini önlemek amacıyla genellikle 1-5 W/cm² gibi düşük güç yoğunluğunda kullanılır (Mason 1998, Santos ve Capelo 2007).

Probu sistemlerde dönüştürücüden gelen titreşimleri yükseltmek amacıyla dönüştürücüler metalden yapılmış başlıklarla birlikte kullanılmaktadır. Uygun bir başlık dizaynı başlığın yüzeyindeki titreşimin genliğini artırmaktadır. Bu sistemlerde prob genellikle doğrudan materyelin içine daldırılır, güçleri kontrol edilebilir ve birkaç yüz W/cm² ultrases yoğunluğu üretebilmektedir. Proplar genellikle titanyum alaşımlardan ısıya ve aşındırıcı ortamlara karşı dirençli olarak üretilmektedir. Bu avantajların yanında, başlık ucunun kaviteasyon etkisiyle aşınması, ultrasesin maruz bırakıldığı materyalin ısınması ve serbest radikaller oluşabilmesi gibi dezavantajlara da sahiptir.

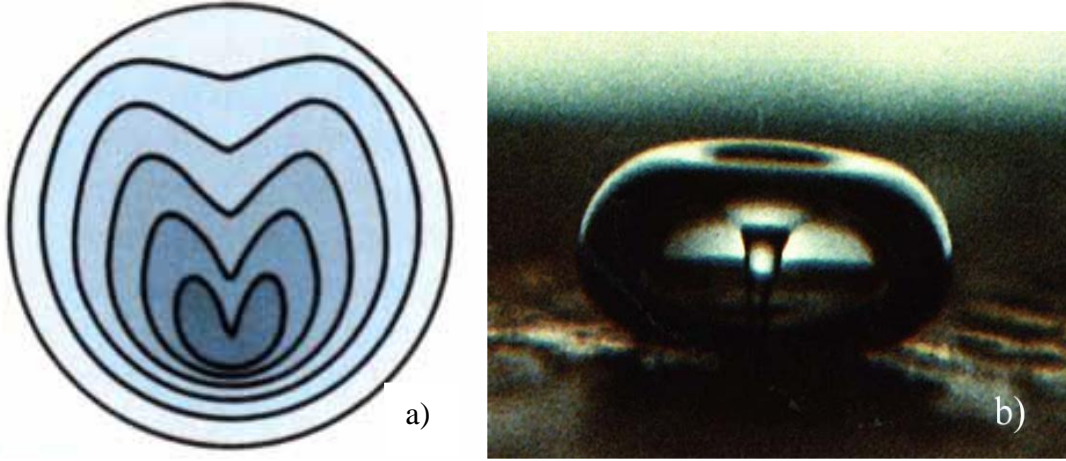
Kavitasyon etkisiyle meydana gelen uç aşınması metal kontaminasyonuna sebep olabilir. Bu aşınma ile prob boyunca küçülme meydana gelebilmekte ve probun etkinliğini değiştirebilmektedir. Probu sistemlerle yapılan çalışmalarda özellikle çalışılan ürün sıcaklığında meydana gelen artışlar nedeniyle kap başlıklar geliştirilmiştir. Kap başlık sistemleri genellikle ultrasonik prob ve soğuk su kullanılan soğutucu kısımdan oluşmaktadır (Mason 1998, De Castro ve Capote 2006, Santos ve Capelo 2007).

2.4.3. Ultrases işleminin mekanizması

Ultrases işleminin gıda ürünlerinde meydana getirdiği mikrobiyal inaktivasyonun temel nedeni kavitasyondur. Ses dalgası sıvı ortamla karşılaştığında boyuna dalgalar oluşturur ve ardışık olarak kasılıp gevşeme olayları gerçekleşir (Şekil 2.8). Ses dalgası gevşeme pozisyonuna geçerken negatif basınç sıvının noktasal çekme kuvvetini aştığı zamanlarda mikro kabarcıklar ve boşluklar oluşur. Sıvı içindeki küçük kabarcıklar ultrases dalgalarının gevşeme-sıkışma hareketleri ile büyümeye başlarken aynı zamanda genişleme sırasında sıvının gerginliğinin etkisiyle yeni kabarcıklar da oluşturmaktadır. Sıkıştırma ile absorbe ettikleri gazlar sayesinde kabarcıkların yüzey alanları genişlemektedir. Kabarcıklar ses dalgalarının etkisiyle kritik bir değere ulaştığında ise patlamaktadır ki bu olaya kavitasyon denir (Şekil 2.8) (Condón vd 2005, Başlar 2011, Kurt 2013). Şekil 2.9.a'da ultrases uygulanmış bir sıvıdaki kabarcığın patlama aşamaları ve fişkırmının oluşumu, 2.9.b'de ise kabarcığın patlama anının mikroskopik fotoğrafı görülmektedir (Suslick 1989).



Şekil 2.8. Kavitasyon oluşumu (Soria ve Villamiel 2010)



Şekil 2.9. Kavitasyon oluşumu (Suslick 1989)

Farklı etkileri rapor edilen iki çeşit (geçici ve kararlı) kavitasyon meydana gelebilmektedir (Fellows 2000).

Geçici kavitasyon, 10 W/cm^2 ve üzerindeki yüksek yoğunluktaki sistemlerde meydana gelmektedir. Kabarcıklar birkaç akustik döngü sonrasında hızla büyümekte ve çok kısa bir sürede hacimleri kritik seviyeye ulaşmaktadır. Kabarcıkların hacimleri artan enerjiyi absorblayamayacak seviyeye ulaştığında ise şiddetli bir çöküş meydana gelmektedir. Kabarcıkların çöküşüyle birlikte noktasal olarak çok yüksek sıcaklık ($5500 \text{ }^\circ\text{C}$), ve basınç (100 MPa), şok dalgalarının oluşumu, hidrojet (suyun 156 km/sa akış hızında püskürtülmesi) gibi ekstrem fiziksel durumlar oluşur. Gıdalara uygulanan ultrases işlemleri ile meydana gelen fiziksel, sanokimyasal ve bakterisidal etkilere oluşan bu noktasal aşırı sıcaklık artışı, yüksek basınç ve yüksek hızın neden olduğu düşünülmektedir (Mason 1998, Fellows 2000, Condón vd 2005, Başlar 2011,).

Kararlı kavitasyon ise yüksek frekans ($>200 \text{ kHz}$) ve oldukça düşük ($1-3 \text{ W/cm}^2$) ultrases şiddetine sahip ses dalgaları tarafından oluşturulur. Kararlı kavitasyonda, kabarcıkların büyümesi binlerce akustik döngü süresince meydana gelmektedir. Kararlı kavitasyonda kabarcıklar yeterli büyüklüğe eriştiğinde geçici kavitasyona kıyasla daha az şiddetle patlar ancak kabarcıkların oluşumu ve patlaması sürekli gerçekleşebilmektedir. Kararlı kavitasyon ortamın akustik etkisi ve çevresel faktörlere bağlı olarak geçici kavitasyona dönüşebilir ve kabarcıklar şiddetli bir şekilde patlayabilir. Ancak bu kabarcıklar tamponlama etkisi yapan çeşitli gazları içine alarak büyüdüğü için patlamaların şiddeti normal olarak gerçekleşen geçici kavitasyondan daha düşüktür. Ayrıca kararlı kavitasyon geçici kavitasyona dönüşmeden de kabarcıklar yüzeye ulaşmıncaya kadar büyüebilir. Bu olay endüstride ultrasesin gaz çıkarması olarak adlandırılır (Mason 1998, Condón vd 2005, De Castro ve Capote 2006, Başlar 2011).

2.4.4. Kavitasyona etki eden faktörler

Ultrasesin frekansı kavitasyon oluşumunda oldukça önemli bir parametredir ve kabarcıkların boyutunu da etkilemektedir. 20 kHz gibi düşük frekanslarda oluşan kabarcıklar geniş bir çapa sahiptir. Yüksek frekanslarda (yaklaşık 1 MHz) kavitasyon oluşumu güçleşmekte, $2,5 \text{ MHz}$ 'nin üzerinde ise kavitasyon meydana gelmemektedir.

Bu nedenle uygulanan ultrases frekansının belirtilen seviyenin altında olması gerekir (Condón vd 2005). Ultrasesin genliği de kavitasyonun yoğunluğunu etkilemektedir. Yüksek yoğunlukta kavitasyon için yüksek genlik gerekmektedir (Condón vd 2005).

Kavitasyon oluşumunda uygulanan dış basınçtaki artış kavitasyon eşik değerini artırmakta ve kavitasyon kabarcıklarının sayısında azalmaya sebep olmaktadır. Diğer yandan dış basıncın artması ile kabarcıkların basıncı artmaktadır ve yıkılma anında daha şiddetli ve daha hızlı bir patlama meydana gelmektedir. Böylece prosesin etkinliği genlikte artış olmadan artırılabilir (Mason 1998, De Castro ve Capote 2006, Kurt 2013).

Sıcaklığın yükselmesiyle birlikte kavitasyon eşiği düşer ve kavitasyon kabarcıklarının sayısında artışa neden olmaktadır. Kavitasyon eşiği kaynama noktasında sıfır olmaktadır (Condón vd 2005). Kavitasyon kabarcıkları yüksek viskoziteli ortamlarda çok kolay oluşmamaktadır. Sıcaklık artığında viskozitenin de azalması ile daha şiddetli patlamalar meydana gelmektedir. Uygun şiddette patlamanın meydana gelmesi için düşük viskozite ve optimum sıcaklıkta işlem uygulanmalıdır. Aynı zamanda yüksek buhar basıncının nemlendirici etkisinden kaçınmak için de düşük sıcaklıkta çalışılmalıdır (Kurt 2013). Sıcaklığın kombine etkisi sıvı ortamın fiziksel özelliklerinde meydana gelen değişimlerle açıklanmaktadır (Condón vd 2005). Ortamda bulunan çözünen gazlar ve yüzey gerilimi de genellikle kavitasyonu artırır (Başlar 2011).

2.4.5. Ultrasesin antosiyaninler üzerine etkisi

Ultrases uygulanan ürünlerde meydana gelen antosiyanin degradasyonuna genel olarak kavitasyona bağlı noktasal aşırı sıcaklık artışı, yüksek basınç ve sonokimyasal reaksiyonların neden olduğu rapor edilmektedir (Tiwari vd 2009a, Tiwari vd 2010). Ultrases hızlı ve tam bir gaz arındırma işlemi gerçekleştirebilir, serbest kimyasal iyonların (radikallerin) oluşumuyla çeşitli reaksiyonların başlamasına neden olabilir, polimerizasyon/depolimerizasyon reaksiyonlarını arttırabilir, difüzyon hızlarını arttırabilir vb. birçok etki oluşturabilir. Özellikle kavitasyon etkisiyle kırılan su molekülleri sonucunda oluşan hidroksil radikallerinin antosiyaninlerin degradasyonunda önemli etkileri olabileceği bildirilmektedir (Tiwari vd 2010).

Tiwari vd (2010) kırmızı üzüm suyunda gerçekleştirdikleri ultrases uygulamasında düşük genlik ve kısa uygulama sürelerinde antosiyanin miktarında cüzi bir artış gözlemlemişler, bu artışın matriksteki bağlı antosiyaninlerin ekstraksiyonu nedeniyle olabileceğini rapor etmişlerdir. Benzer şekilde çilek suyunda pelargonidin-3-glikozit in de düşük genlik ve kısa süre ultrases işlemi ile miktarında bir miktar artış (%1-2) gerçekleştiği bildirilmektedir (Tiwari vd 2008b). Chen vd (2007b) düşük güçteki ultrases uygulamasının ahududundan ekstrakte edilen antosiyaninlerin ekstraksiyon verimini arttırdığını, bununla birlikte, yüksek güç seviyelerinde sürenin uzamasıyla birlikte ekstraksiyon veriminin azaldığını bildirmişlerdir. Ayrıca antosiyaninlerin bu degradasyonunun kimyasal reaksiyonlar sonucu gerçekleşmiş olabileceğini rapor etmişlerdir.

Kavitasyonel termoliz ile hidroksil radikalleri (OH⁻) ve hidrojen atomları (H⁺) oluşmaktadır. Bu radikallerin reaktif etkisiyle hidrojen peroksit (H₂O₂) oluşmaktadır (Patil 2010). Sonikasyon sırasında H₂O₂ üretimi sıcaklığa bağlıdır ve sıcaklık artışıyla azalmaktadır. Kaviteasyon sonucu oluşan hidroksil radikalleri veya H₂O₂'in yapıdaki halkanın açılması ve kalkon oluşumu ile antosiyanin degradasyonuna neden olabileceği rapor edilmektedir (Tiwarei vd 2009b, Tiwarei vd 2010).

Tiwarei vd (2009c) çilek suyu ile gerçekleştirdikleri çalışmada en yüksek akustik enerji yoğunluğu (AEY) ve uygulama süresindeki (10 dk) ultrases işleminin çilekteki başlıca antosiyanin olan pelargonoidin-3-glukoz miktarında %5'ten daha az bir azalmaya neden olduğunu bildirmişlerdir. Bögürtlen suyunda gerçekleştirilen başka bir çalışmada maksimum uygulama koşulları olan %100 genlik ve 10 dk ultrases uygulaması sonucu siyanidin-3-glikozit miktarındaki azalmanın da %6'dan az olduğu rapor edilmiştir (Tiwarei vd 2009d). Tiwarei vd'nin (2010) kırmızı üzüm suyunda gerçekleştirdikleri çalışmada ise örnekte sırasıyla 13.39, 2.14 ve 0.32 mg/100mL seviyesinde bulunan siyanidin-3-glikozit, delfinidin-3-glikozit ve malvanidin-3-glikozit in maksimum koşullardaki ultrases uygulaması sonrası geri kazanımlarının sırasıyla %97,5, %80,9% ve 48,2 gibi yüksek oranlarda olduğu belirlenmiştir. Çalışma sonuçları genel olarak değerlendirildiğinde ultrasesin antosiyanin çeşidine göre farklı düzeylerde etki gösterdiği ve toplam antosiyanin içeriğinde %5 gibi düşük düzeyde bir azalmaya neden olduğu görülmektedir.

2.4.6. Ultrasesin mikroorganizmalar üzerine etkisi

Ultrasesin mikrobiyal inaktivasyon mekanizmasını kesin olarak saptamak oldukça zordur. Bununla birlikte, ultrasesin inaktivasyon etkisinin genel olarak hücre membranlarındaki incelmeye, bölgesel ısınma ve serbest radikal oluşumundan kaynaklandığı yorumlanmaktadır (Fellows 2000, Piyasena vd 2003, Condón vd 2005, Tiwarei ve Mason 2011). Hücre içi kaviteasyonla oluşan mikromekanik şokların hücrede yeni porlar açması ve fonksiyonel bileşenlere zarar vermesi sonucunda hücrenin şişerek lizise sebep olması ultrasesin başlıca bakterisidal etkilerinden biri olarak gösterilmektedir. Ultrases işleminin etki mekanizmalarından biri olan kimyasal etki de mikrobiyal inaktivasyonda önemli bir rol almaktadır. Yüksek sıcaklık ve basınç sonucu su moleküllerinin kırılmasıyla oluşan OH⁻ ve H⁺ radikalleri ve hidrojen peroksit (H₂O₂) bakterisidal etkiye sahiptir (Tiwarei ve Mason 2011, Feng vd 2011).

Mikroorganizmaların ultrases ile inaktivasyonu üzerine, işlem gören mikroorganizmanın tipi, ultrases dalgalarının genliği, uygulama süresi ve sıcaklığı, işlem gören gıdanın hacmi ve kompozisyonunun etkili olduğu bildirilmektedir (Guerrero vd 2001, Piyasena vd 2003, Condón vd 2005, Salleh-Mack ve Roberts 2007, Tiwarei ve Mason 2011, Pingret vd 2013).

Genel olarak ultrasese karşı küçük hücrelerin büyük hücrelerden, gram-pozitif bakterilerin gram-negatif bakterilerden, aerobik bakterilerin, anaerobik bakterilerden, kok şeklindeki hücrelerin çubuk şeklindeki hücrelerden ve bakteri sporlarının vejetatif hücrelerden daha dirençli olduğu bildirilmektedir (Fellows 2000, Condón vd 2005). Ayrıca sıcaklığa karşı dirençli olduğu bilinen mikroorganizmaların çoğunun benzer şekilde ultrasese de dirençli olduğu rapor edilmektedir (Fellows 2000).

Mikroorganizmaların ısı ile inaktivasyonuna dayalı kinetik çalışmalarda verilerin genel olarak birinci derece kinetik modele uyduğu kabul edilir, bununla birlikte, özellikle termal olmayan inaktivasyon metotlarında inaktivasyon verilerinin doğrusallıktan önemli sapmalar gösterdiği rapor edilmektedir (Koutchma vd 2001, Chen ve Hoover 2003, Lee vd 2009). Özellikle son dönemde ultrases gibi termal olmayan metotlarla gerçekleştirilen inaktivasyon işlemlerinde elde edilen kinetik verilerin değerlendirilmesinde Weibull, Modifiye Gompertz, biphasic linear ve log-logistic gibi doğrusal olmayan modellerin kullanılması önem kazanmıştır (Chen ve Hoover 2003, Ugarte-Romero vd 2006, Lee vd 2009, Wang vd 2010).

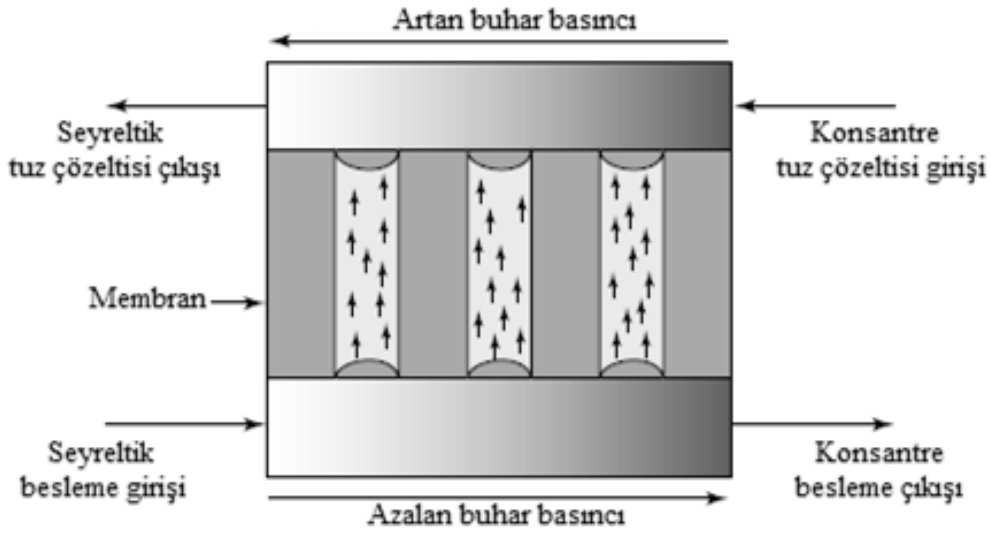
2.5. Membran Distilasyon

Membran distilasyon atmosferik basınç altında gerçekleştirilmektedir. Membran distilasyon ile meyve sularının konsantrasyonunda meyve sularının sıcaklığı, kullanılan membranın özelliklerine bağlı olarak genellikle 30-60 °C arasında tutulmaktadır. Farklı sıcaklıklara sahip meyve suyu ile permeat (distile 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. Membran distilasyon uygulamasında sürücü güç, mevcut sıcaklık gradyeni dolayısıyla iki çözelti arasında oluşan buhar basıncı farkıdır. Membran distilasyon prosesiyle ters ozmoz sisteminde sistem performansını olumsuz yönde etkileyen konsantrasyon polarizasyonu sorununun büyük oranda önüne geçilmekte ve meyve suları düşük oranda bir akı azalması ile yüksek konsantrasyonlara kadar konsantre edilebilmektedir (Onsekizoğlu 2012a, Onsekizoglu 2013a).

2.6. Ozmotik Distilasyon

Ozmotik evaporasyon, membran evaporasyonu, izotermal membran distilasyonu veya gaz membran ekstraksiyonu olarak da bilinen "ozmotik distilasyon" herhangi bir sıvıdan suyun atmosferik basınç altında ve oda sıcaklığında uzaklaştırılması için kullanılmaktadır (Jiao vd 2004).

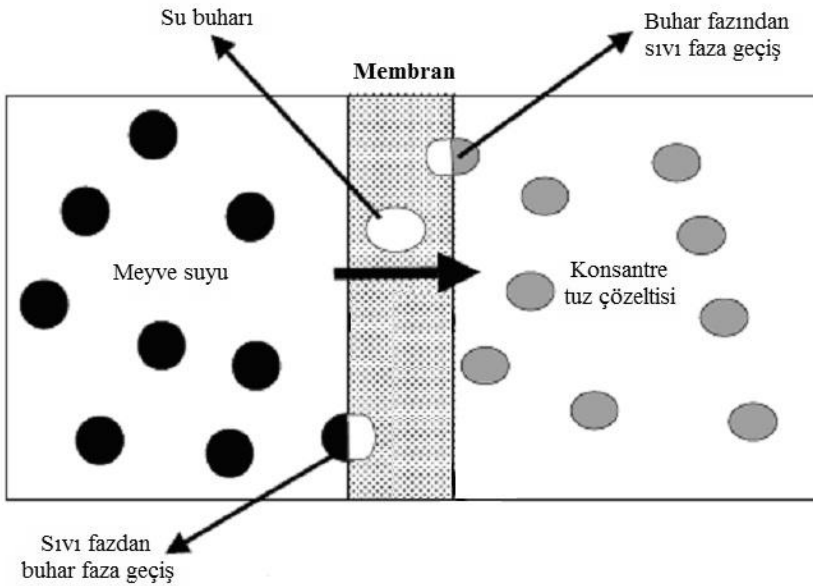
Ozmotik distilasyonda, farklı çözünen konsantrasyonlarına sahip olan besleme (meyve suyu) ve hipertonic çözelti mikroporöz hidrofobik bir membran kullanılarak birbirinden ayrılmaktadır. İki çözeltinin çözünen madde konsantrasyonları arasındaki buhar basıncı farkı ve bunun sonucunda oluşan su aktivitesindeki farklılık, seyreltik çözülden tuz çözüneğine doğru su buharı transferine yol açmaktadır (Şekil 2.10) (Hogan vd 2008, Onsekizoğlu 2012a).



Şekil 2.10. Ozmotik distilasyon mekanizması (Hogan vd 2008)

Suyun membran boyunca taşınımı üç aşamada özetlenebilir (Şekil 2.11) (Acar vd 2009, Hogan vd 2008);

- Seyreltik çözelti-membran ara yüzeyinde suyun buharlaşması
- Su buharının membran boyunca taşınımı,
- Su buharının membran-tuz çözeltisi ara yüzeyinde yoğuşması.



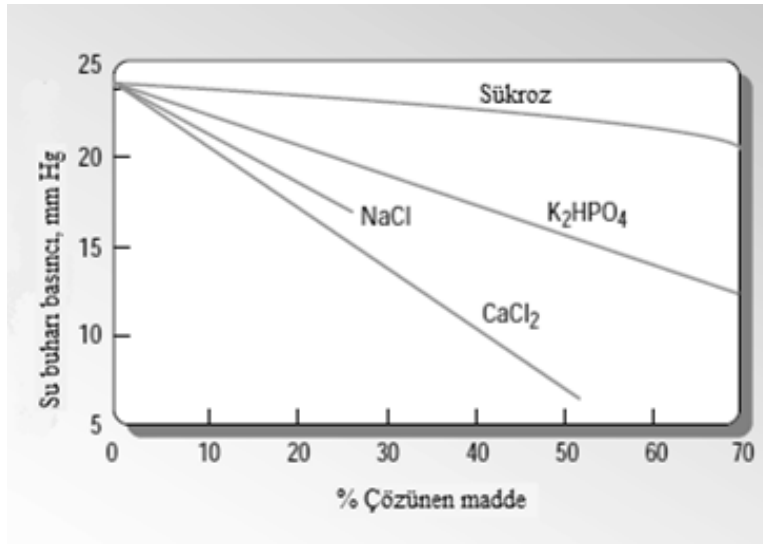
Şekil 2.11. Ozmotik distilasyon sisteminde suyun taşınım mekanizması (Acar vd 2009)

Ozmotik distilasyon prosesi ile ters ozmozda karşılaşılan yüksek ozmotik basınç sınırlaması ve membran distilasyonda ise uygulama sıcaklığına bağlı olarak ortaya çıkan uçucu bileşen kaybı, ısıl degradasyon gibi dezavantajların önemli ölçüde önüne geçilebilmektedir. Ozmotik distilasyon prosesi ile meyve suları, bileşiminde önemli bir farklılık olmadan, 60 °Briks ve üzerine konsantre edilebilmektedir. Diğer taraftan, lipofilik karakterdeki aroma bileşenlerinin ozmotik çözeltide çözünürlüğü sudaki çözünürlüğünden daha düşük olduğundan, bu maddelerin meyve suyundan hipertonic tuz çözeltisine buhar fazında transferi için sürücü güç, suya kıyasla çok daha düşüktür. Tüm bu faktörlerin sonucu olarak ozmotik distilasyon prosesi, özellikle yüksek oranda uçucu aroma maddeleri içeren meyve sularının konsantrasyonunda önem kazanmaktadır (Hogan vd 2008, Onsekizoğlu 2012a).

2.6.1. Ozmotik distilasyon proses parametrelerinin akı ve ürün özellikleri üzerine etkisi

2.6.1.1. Ozmotik çözeltinin çeşidi ve derişimi

Ozmotik distilasyonda 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, CaCl₂, MgCl₂, MgSO₂, K₂HPO₄ ve KH₂PO₄ gibi tuz çözeltileri kullanılarak yüksek oranda sürücü güç sağlanmaktadır. Şekil 2.12’de 25 °C’deki bazı şeker ve tuz çözeltilerinin konsantrasyonları ile buhar basıncı ilişkisi gösterilmektedir. Çözünürlüğün eşdeğer ağırlığa oranı olan ozmotik aktivite değerlerine göre CaCl₂ ve K₂HPO₄ çözeltilerinin NaCl’den daha iyi ozmotik özellik gösterdiği bilinmektedir (Hogan vd 2008, Onsekizoğlu 2012a).



Şekil 2.12. 25 °C’deki şeker ve tuz çözeltilerinin konsantrasyonu ile buhar basıncı ilişkisi (Hogan vd 2008)

Ozmotik distilasyon prosesinde kullanılan ozmotik çözeltinin derişimindeki artışa paralel olarak transmembran akısının önemli ölçüde arttığı belirlenmiştir. Bu artışın buhar basıncı farklılığındaki artış nedeniyle oluştuğu ifade edilmektedir. Babu vd (2008), ozmotik distilasyonla ananas suyunun konsantrasyonu sürecinde, ozmotik

çözelti (CaCl_2) derişiminin 2 mol/kg'dan 10 mol/kg'a çıkarılmasının, transmembran akısında yaklaşık olarak 6 misli bir artışa neden olduğunu bildirmiştir. Valdés vd'de (2009) noni suyu ile farklı akış hızlarında yaptıkları çalışmada tuz çözeltisi (CaCl_2) derişiminin 2 mol/kg'dan 6 mol/kg'a çıkarılmasının, transmembran akısında sırasıyla 1 L/dk akış hızında %354,2 ve 0,1 L/dk akış hızında % 380,8'lik artışlara neden olduğunu bildirmişlerdir. Vaillant vd (2001) berrak passion suyu ile 30 °C'de pilot ölçekli ozmotik distilasyon sisteminde gerçekleştirdikleri çalışmada örneklerin 60 Bx'in üzerine konsantrasyonunu 28 saat gibi uzun bir sürede tamamlamışlardır. Proses boyunca akıda gözlenen düşüşün temel nedeninin, ozmotik çözelti konsantrasyonundaki azalma olduğunu ortaya koymuşlardır.

2.6.1.2. Akış hızı

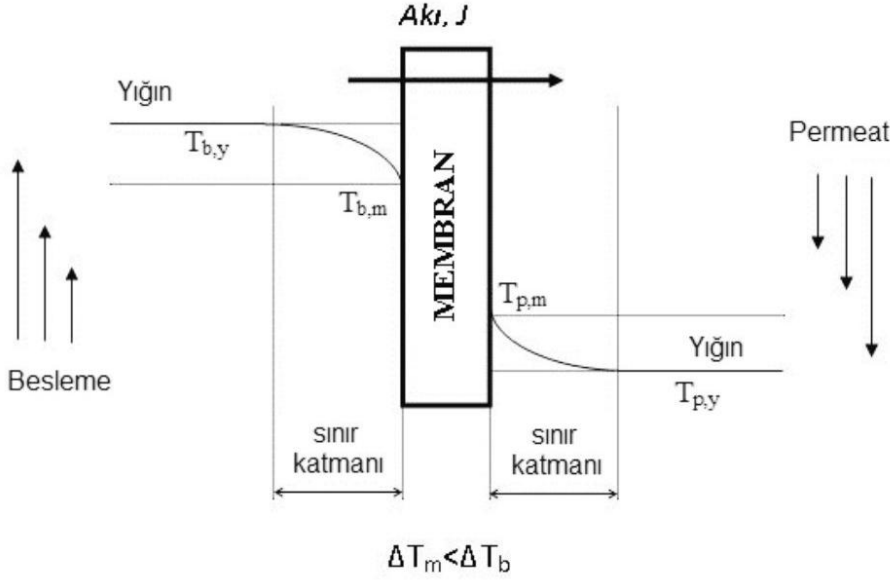
Yüksek akış hızında oluşan kayma kuvvetleri pektin ve selüloz gibi yüksek molekül ağırlıklı partiküllerin membran yüzeyinde birikimini engellemekte ve böylece membran yüzeyinde film tabakası oluşumunu azaltmaktadır. Diğer taraftan, düşük akış hızı Reynold sayısını düşürmekte ve yığın ile membran yüzeyi arasındaki ısı alışverişini minimize ederek, sıcaklık polarizasyonu etkilerini arttırmaktadır. Özellikle meyve suyunun kuru madde miktarının ve dolayısıyla viskozitesinin yükseldiği konsantrasyonun ileri aşamalarında akış hızının etkinliği de daha belirgin şekilde hissedilmektedir (Onsekizoğlu 2012a).

Babu vd (2008) ananas suyuyla gerçekleştirdikleri çalışmalarında 100 mL/dk sabit besleme akış hızında tuz çözeltisinin akış hızını 25 mL/dk'dan 100 mL/dk'ya arttırdıklarında transmembran akısının yaklaşık olarak %20 oranında arttığını belirlemişlerdir. Tuz çözeltisinin akış hızının sabit (100 mL/dk) tutulduğu durumda besleme akış hızının 25 mL/dk'dan 100 mL/dk'ya arttırılmasıyla ise transmembran akısında yaklaşık olarak %8'lik bir artış belirlenmiştir. Araştırma sonuçları transmembran akısı üzerine tuz çözeltisi akış hızının besleme hızından daha etkili olduğunu ortaya koymaktadır.

2.6.1.3. Sıcaklık

Membran distilasyon 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 fazla olmaktadır. Membran distilasyon prosesinde sıcaklık farklılığındaki artışa paralel olarak akının büyümesi, ozmotik distilasyon prosesinde beslemenin ısıtılıp, ozmotik çözeltinin soğutulması yoluyla konsantrasyon farkına ilave bir sürücü güç yaratılabileceği fikrini doğurmuştur. Ozmotik distilasyon ve membran distilasyon proseslerinin bir arada kullanıldığı ve "tümleşik membran distilasyon sistemi" olarak isimlendirilen bu sistemde, ozmotik çözelti ile besleme arasında bir sıcaklık farkı oluşturularak, sürücü güç arttırılmakta ve transmembran akısında gözle görülür bir fark belirmektedir. Tümleşik membran distilasyon sisteminde, sıcaklık artışına bağlı olarak meyve suyunun viskozitesinde meydana gelen azalma da akı artışına katkıda bulunmaktadır (Onsekizoğlu 2012a, Onsekizoğlu 2013a).

düşük düzeydedir. Başka bir deyişle, konsantrasyon boyunca, besleme tarafında suyun buharlaşması sırasında verilen buharlaşma gizli ısısı nedeniyle membran-çözelti ara yüzeyindeki meyve suyu soğumakta, permeat tarafında ise su buharının yoğuşması sırasında açığa çıkan buharlaşma gizli ısısı nedeniyle permeat-membran ara yüzeyindeki su ısınmaktadır (Şekil 2.14).



Şekil 2.14. Membran distilasyon 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; $\Delta T_m = T_{b,m} - T_{p,m}$; $\Delta T_y = T_{b,y} - T_{p,y}$) (Onsekizoğlu 2012a)

Tuz çözeltisi tarafındaki polarizasyonun ozmotik distilasyonda akının azalması üzerine besleme tarafındaki polarizasyondan daha etkili olduğu ifade edilmektedir. Ayrıca bu etkinin besleme konsantrasyonunun düşük olduğu durumlarda daha belirgin oldu rapor edilmektedir (Bui vd 2005).

Yapılan çalışmalarda membran distilasyon sisteminde konsantrasyon polarizasyonu etkilerinin; ozmotik distilasyon sisteminde ise sıcaklık polarizasyonu etkilerinin genellikle ihmal edilebilir düzeylerde ortaya çıktığı belirlenmiştir (Onsekizoğlu 2012a).

2.6.1.5. Membran özellikleri

Membran materyalleri

Ozmotik distilasyon işleminde ayırma performansını etkileyen en önemli parametrelerden biri membran seçimidir. Ozmotik distilasyon işleminde kullanılacak membranların hidrofobik ve poroz bir yapıda olması gerekmektedir. Bu özelliklere sahip çeşitli tipte membranlar mevcuttur. Bununla birlikte, membran seçiminde, membranın kütle transferine direnci, termal stabilitesi, termal kondaktivitesi, ıslanma

olgusu ve modül özelliklerinin ozmotik distilasyonun verimliliği üzerine etkisi göz önüne alınmalıdır (Onsekizoglu 2012b, Onsekizoglu 2013a).

Ozmotik distilasyon işlemlerinde kullanılan hidrofobik yapıdaki polimerik ve inorganik membranlar geniş bir çeşitlilik gösterirler. Bununla birlikte, polimerik membranlar içsel özelliklerinin değiştirilebilme olasılığı nedeniyle daha çok ilgi çekmektedir. Politetrafloroetilen (PTFE), polivinildiflorid (PVDF) ve polipropilen (PP) düşük yüzey gerilimleri nedeniyle en çok tercih edilen polimerik membranlardır (Çizelge 2.3) (Onsekizoglu 2013a).

Çizelge 2.3. Bazı polimerlerin kritik yüzey gerilim değerleri

Polimer	Yüzey gerilimi (Dyn/ cm)
Politetrafloroetilen (PTFE)	19
Polivinildiflorid (PVDF)	25
Polipropilen (PP)	29
Polietilen (PE)	31
Polivinilalkol (PVA)	37
Polisülfan (PS)	41
Polikarbonat (PC)	45
Poliüretan (PU)	45

PTFE membranlar yüksek termal stabiliteye ve kimyasal direnç ve kuvvetli hidrofobik yapıya sahiptir. PTFE membranların dezavantajı ise işleme zorluğudur. PP membranlar mükemmel çözücü direnci ve yüksek kristallilik özelliği sergilerler. PVDF membranların termal ve kimyasal dirençleri oldukça yüksektir. Bununla birlikte, dimetilformamid (DMF) ve trietilfosfat (TEP) gibi çeşitli çözümlerde oda sıcaklığında bile kolaylıkla çözünürler (Onsekizoglu 2012b, Onsekizoglu 2013a).

Transmembran akısı ve membran özellikleri arasındaki ilişki aşağıdaki parametrelerle alakalıdır.

$$N \propto \frac{\langle r^\alpha \rangle \varepsilon}{\tau \delta} \quad (1)$$

Burada N molar akı, $\langle r^\alpha \rangle$ membran porlarının ortalama çapı (α Knudsen difüzyon için 1 ve viskoz akı için 2), ε membran porozitesi, τ membran tortuositesi ve δ ise membran kalınlığıdır (Onsekizoglu 2012b, Onsekizoglu 2013a).

Membran por çapı: Ozmotik distilasyonda kullanılan membranların çapı 10 nm ile 1 μ m arasında değişebilmektedir. Knudsen modeline göre por çapındaki artış ile permeat akısı artmaktadır. Bununla birlikte, ıslanma olayından kaçınmak için küçük por çapları tercih edilmelidir. Bu nedenle optimum por çapı her uygulamada besleme çözeltisinin tipine bağlı olarak belirlenmelidir.

Membran porozitesi: Porazite membranın toplam hacminin porların hacmine oranlanmasıyla bulunur. Membranın porozite seviyesinin artışı ile evaporasyon yüzey

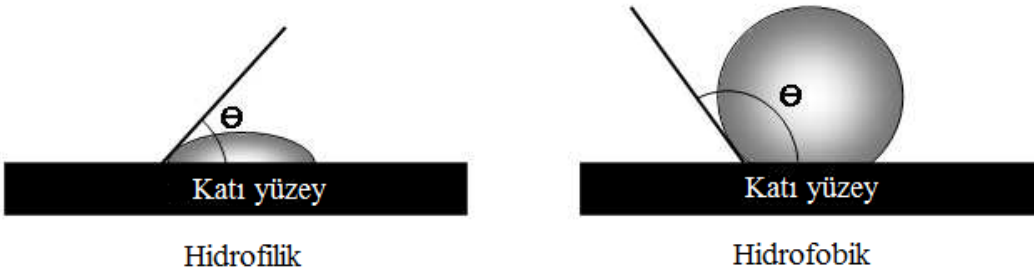
alanı dolayısıyla permeat akısı artar. Ozmotik distilasyonda kullanılan membranların porozitesi genel olarak %60-85 arasındadır.

Por tortuositesi (Tortuosity): Tortuosite porların ortalama uzunluğunun membran kalınlığı ile kıyaslanmasıdır. Tortuosite azalması ile permeat akısı artar. Kullanılan membran için bu değerin ölçümündeki zorluk nedeniyle transmembran akısının tahmininde bu değer genel olarak bir düzeltme faktörü olarak kullanılır ve sıklıkla 2 olarak varsayılır.

Membran kalınlığı: Membran kalınlığı ile permeat akısı ters orantılıdır. Bu nedenle yüksek permeat akısı için membran mümkün olduğu kadar ince olmalıdır. Optimum kalınlık 30-60 μm arasında tahmin edilmektedir.

Termal kondaktivite: Membranların termal kondaktivitesi besleme tarafından permeat tarafına doğru ısı kaybını azaltmak için küçük olmalıdır. Ozmotik distilasyonda kullanılan polimerlerin termal kondaktivitesi sıcaklık ve kristallilik derecesine bağlı olarak 0.15–0.45 $\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ arasında değişim gösterir.

Temas açısı: Temas açısı bir materyalin hidrofobik veya hidrofilik davranışının ölçümüdür. Bu değer nispi olarak membranın ıslanabilirliği ile ilgili olarak bilgi verir. Temas açısı, ıslanmış katı yüzeyi ile üçlü faz temas noktasındaki damlanın eğimli yüzeyine teğet geçen doğru arasındaki açı olarak belirlenir (Şekil 2.15) (Onsekizoglu 2012b). Temas açısı değerinin 90° 'den büyük olması durumunda materyal hidrofobik, küçük olması durumunda ise hidrofilik olarak değerlendirilir (Onsekizoglu 2012b, Onsekizoglu 2013a).



Şekil 2.15. Temas açısının şematik gösterimi

Sıvı, yüzeye yayıldığında 0° 'de ıslanma meydana gelir. Temas açısının artışı bir sıvıyla katı yüzeyin ıslanabilirliğini azaltmaktadır. Çizelge 2.4'te ortam sıcaklığındaki suda bazı materyallerin temas açıları verilmiştir.

Sıvı giriş basıncı ve ıslanma olgusu: Ozmotik distilasyon ve membran distilasyon sistemlerinin en önemli parçası olan hidrofobik karakterdeki membranda karşılaşılan en büyük problemlerden biri ıslanmadır. Hidrofobik karakterdeki membranın ıslanması, membranın özelliklerinin yanı sıra membran boyunca uygulanan basınç farkı ile yakından ilişkilidir.

Çizelge 2.4. Ortam sıcaklığındaki suda bazı materyallerin temas açıları
(Onsekizoglu 2012b)

Materyal	Temas açısı, °
Cam	20
Polikarbonat	70
Poliamid	69
Polietersülfan	54
Polietilen	96
Polipropilen	100
Politetrafloroetilen	123
Polivinildiflorid	111
Teflon	112

Membran boyunca uygulanan basınç farkı Laplace-Young (Kelvin law) eşitliği ile açıklanabilmektedir (Gryta 2005).

$$\Delta P = P_F - P_P = \frac{-4B\sigma \cos \theta}{d_p} \quad (2)$$

ΔP = Membran boyunca uygulanan basınç farkı

P_F = Besleme tarafındaki hidrolik basınç

P_P = Permeat tarafındaki hidrolik basınç

σ = Sıvının yüzey gerilimi

B = Por geometrisi katsayısı (silindirik porlar için $B = 1$)

θ = Membran materyalinin efektif temas açısı

d_p = Por çapı

Membran boyunca kritik basınç değerinin üzerinde bir basınç uygulandığında porlara sıvı penetrasyonu başlamaktadır. Sıvı penetrasyonu geri dönüşsüz bir olaydır. Deterjan, surfaktan veya benzer özellik gösteren çözücüler de membranın yüzey gerilimini düşürerek, hidrofobik karakterdeki membranın ıslanmasına yol açabilmektedir. 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. 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. Ozmotik distilasyon proseslerinde çok uzun süreli kullanım sonrasında film tabakası ortaya çıkabilmekte ve hatta ilerleyen aşamalarda bu oluşum membranın ıslanmasıyla sonuçlanabilmektedir. Bu nedenle her kullanımdan sonra membranın etkin bir temizlik prosedürü ile temizlenmesi ve besleme çözeltisinin konsantrasyon aşamasından önce durultulması gibi önlemler alınarak film tabakası oluşumunun önüne geçilmelidir (Onsekizoglu 2012a).

Membran modülleri: Ozmotik distilasyon uygulamalarında membran modülünün seçimi ve düzenlenmesi uygun mühendislik uygulamaları ile ekonomik değerlendirmelere dayanır. Ozmotik ve membran distilasyon araştırmalarında tabaka-çerçeve (plate-frame), spiral sarılmış (spiral wound), túbüler, kapiler ve içi boş fiber (hollow fiber) membran modülleri kullanılmaktadır. Tabaka-çerçeve (plate-frame) modüllerinde, membranlar genellikle iki tabaka arasına diskler veya düz plakalar şeklinde yerleştirilerek hazırlanırlar. Sıkıştırma yoğunlukları 100-400 m²/m³ arasında olabilir. Polimerik düz plaka membranlarının hazırlanması ve montajı kolaydır. Aynı modül pek çok farklı membranın test edilmesi için kullanılabilir. Spiral sarılmış membranların sıkıştırma yoğunlukları tabaka-çerçeve modüllerinkinden daha fazladır ve kanal ağırlığına bağlı olarak 300-1000 m²/m³ arasında değişebilmektedir. Spiral sarılmış modüllerin dezavantajı tortu oluşumuna oldukça hassas olmalarıdır. Túbüler, kapiler ve içi boş (hollow) fiber membran modülleri kabuk (shell) ve tüp tipi modüllerdir. Túbüler membran modülleri tabaka-çerçeve modüllerine kıyasla daha fazla membran yüzey alanı sağlarlar. Túbüler modüldeki membranların çapları 10-25 mm arasında değişmektedir. Sıkıştırma yoğunlukları 300 m²/m³ civarındadır. Kapiler modüllerdeki membranların çapları genel olarak 0,2-3 mm arasında, sıkıştırma yoğunlukları ise 600-1200 m²/m³ arasındadır. Üretim maliyetleri oldukça düşüktür. Membranda tortu oluşumu etkili bir biçimde kontrol edilebilmektedir. Kapiler membran modülün en önemli dezavantajı ise düşük işlem basıncı gereksinimidir (<4 bar). İçi boş (hollow) fiber membran modüllerinin iç çapı 50-500 µm arasında, sıkıştırma yoğunlukları ise 3000 m²/m³ gibi oldukça yüksek değerlerdedir. Üretim maliyetleri oldukça uygundur ve 100 barın üzerindeki basınçlarda çalışmaya olanak sağlar. En önemli dezavantajı ise tortu oluşumunun kontrolündeki zorluktur (Onsekizoglu 2013a).

Ozmotik distilasyonla ilgili çalışmalar incelendiğinde özellikle ışya hassas bileşenlerce zengin meyve sularının konsantrasyonunda yaygın olarak kullanıldığı görölmektedir. Nitekim Cassano ve Drioli'nin (2007) kiwi suyu ile yaptıkları çalışmada analitik ölçüm sonuçlarına göre ozmotik distilasyon işlemi örneklerin askorbik asit içeriği üzerine önemli düzeyde bir etki göstermezken termal evaporasyonla 66,6 Bx'e konsantre edilen örneklerin askorbik asit içeriğinde %87'lik bir azalma belirlenmiştir. Ayrıca termal evaporasyonla konsantre edilen örneklerin toplam antioksidan aktivite değerinde %50 düzeyinde bir azalma tespit edilirken ozmotik distilasyon prosesince toplam antioksidan aktivite değerinde önemli bir değişim rapor edilmemiştir.

Onsekizoglu (2013b) nar suyunu (17 Bx) ozmotik distilasyon, membran distilasyonla ozmotik distilasyonun bir arada uygulandığı tümleşik uygulama ve termal evaporasyon yöntemiyle 55-57 Bx'e konsantre ettiği çalışmasında, pH, titrasyon asitliği, renk özellikleri, toplam antioksidan aktivite, toplam fenolik madde, toplam monomerik antosiyanin içeriği, fenolik ve organik asit kompozisyonu üzerine membran uygulamalarının önemli bir etkisi olmadığını rapor etmiştir. Bununla birlikte, termal yöntemle konsantre edilen örneklerin renk ve toplam antioksidan aktivitelerinde önemli düzeyde kayıplar olduğunu ve önemli seviyede hidroksimetil furufural (HMF) oluşumunun gözleendiğini bildirmiştir.

Cissé vd (2011) roselle ekstraktı, elma ve üzüm suyunu konsantre ettikleri çalışmalarında, ozmotik distilasyonla konsantre edilen örneklerin, fizikokimyasal, biyokimyasal ve aromatik özelliklerinin termal yöntemle konsantre edilen örneklerden

çok daha iyi korunduğunu ve işlem görmeyen örneklerin özelliklerine yakın olduğunu rapor etmektedir.

Günümüzde bilinçli tüketicilerin duyuşal ve besinsel özelliklerinden dolayı taze sıkılmış meyve suyuna en yakın özellikteki meyve sularını tercih etmeleri ısıı olmayan alternatif gıda muhafaza yöntemlerine olan ilgiyi arttırmıştır. Bu noktadan hareketle bu çalışmada termal pastörizasyon ve konsantrasyon yöntemlerinin yanı sıra ultrases pastörizasyon ve ozmotik distilasyon tekniğı ile karadut suyu ve konsantresi üretimi planlanmaktadır. Bununla birlikte, bu yöntemlerin, başta antosiyaninler ve aroma bileşenleri olmak üzere, antioksidan aktivite, renk, bulanıklık, pH, titrasyon asitliğı ve duyuşal özellikleri gibi önemli kalite kriterlerine etkisi incelenerek, yöntemler arasında karşılaştırma yapılması ve alternatif teknolojilerin geliştirilmesine katkı sağlanması hedeflenmektedir.

3. MATERYAL ve METOT

3.1. Materyal

Araştırmada kullanılan karadutlar Mahmatlar (Eğridir, Isparta) ve Cambazlı (Tire, İzmir) Köylerinden temin edilmiştir. Alınan örneklerin karadut (*Morus nigra*) olduğu Akdeniz Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Biyoloji Bölümü'nde bitki sistematigi konusunda çalışan Doç. Dr. R. Süleyman Göktürk tarafından teşhis edilerek onaylanmıştır. Yabancı maddeler ve sağlıklı olmayan meyvelerin ayıklanmasından sonra yaklaşık 60 kg örnek işlemlere kadar -18 °C'deki derin dondurucularda muhafaza edilmiştir.

3.1.1. Ham karadut suyu eldesi

-18 °C'de muhafaza edilen örnekler çözünmesi için bir gece 4 °C'deki dolapta bekletilmiştir. Ardından laboratuvar şartlarında oda sıcaklığına ulaşan karadut örneklerinden plastik süzgeçler yardımıyla el ile preslenerek ham karadut suyu eldesi sağlanmıştır (Temin edilen karadut meyvesinden analizlerin gerçekleştirildiği son ürüne kadar uygulanan işlemlerin akış şeması Ek 1 ve Ek 2'de sunulmuştur).

3.1.2. Enzim uygulaması ve durultma

Elde edilen ham karadut suyu ön denemelerle belirlenen oranda (2ml/L) (Şekil 3.1) enzim (Pectinex ultra color, Novozymes, Danimarka) uygulamasıyla (1,5 saat 50 °C bekletilerek) depektinize edilmiştir. Ardından yine ön denemelerle belirlenen oranlarda durultma yardımcı maddeleri (2,5 g /L bentonit¹, 0,1 g /L jelatin² ve 0,045 g/L kizelsol³) ilave edilerek 50 °C de 2 saat bekletilmiştir (Ekşi 1983). Bu işlemler sonunda kaba filtreden süzülen örnekler analizlere kadar -18°C'de muhafazaya alınmıştır. Durultmanın tüm aşamalarında turbidimetre ile bulanıklık değerleri (Nefelometrik bulanıklık birimi, Nephelometric Turbidity Unit, NTU) ölçülmüştür. Durultma işlemi sonunda elde edilen örnekte bulanıklık değeri yaklaşık 3 NTU olarak belirlenmiştir.

¹ Bentonit (% 5); 5 g bentonit 100 mL'lik balon jöjeye tartılmış distile su ile çözüldürüldükten sonra 100 mL'ye tamamlanmıştır.

² Jelatin (% 0,5); 0,5 g jelatin 40-60 °C'de su eklenerek manyetik karıştırıcıda köpük oluşturmadan karıştırılarak çözüldürülmüş, ardından 100 mL'ye tamamlanmıştır.

³ Kizelsol (% 0,15); % 30'luk çözeltiden distile su ile 200 kat seyreltilerek hazırlanmıştır.



Şekil 3.1. Farklı oranlarda enzim uygulanmış karadut suyu örnekleri

3.2. Yöntem

3.2.1. Kültür ve inokülasyonların hazırlanması

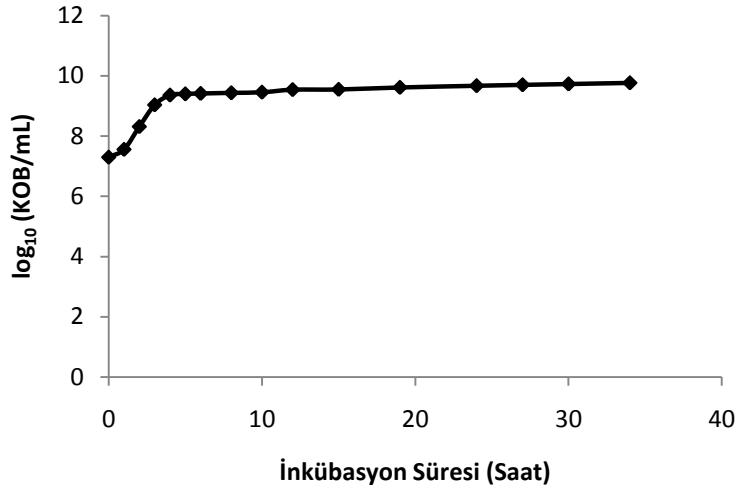
Karadut suyuna uygulanan pastörizasyon normlarının belirlenmesinde *Escherichia coli* ATCC 25922 (Becton Dickinson, Fransa) suşu kullanılmıştır. Meyve sularında tespit edildiği bildirilen patojen *E.coli* O157:H7 ile benzer termal inaktivasyon kinetiğine sahip bu mikroorganizma patojen değildir (Salleh-Mack ve Roberts 2007).

E. coli ATCC 25922'nin başlangıç inokülasyonlarını hazırlamak amacıyla mikrotrol bir disk (National collection of type cultures, NCTC) cımbız yardımıyla triptik soy agar (TSA¹) üzerine aktarılmış ve bir koloni elde etmek için 37 °C'de bir gece inkübasyona bırakılmıştır (Salleh-Mack ve Roberts 2007, Patil vd 2009).

Analizlerde kullanılacak *E. coli* ATCC 25922'nin farklı gelişme süreçlerinde direncinin farklı olabileceği göz önüne alındığından, mikroorganizmanın gelişme eğrisi çıkartılarak durağan fazından örnek alınmasına dikkat edilmiştir. Bu amaçla triptik soy agar (TSA)'da 37 °C'de bir gece inkübasyondan sonra elde edilen koloniler triptik soy brot (TSB²) içersine inoküle edilerek çalkalamalı inkübatörde (Sartorius Stedim Biotech CERTOMAT IS, BBI-8864845, Almanya) 37 °C'de 250 rpm'de inkübasyona bırakılmıştır. Düzenli aralıklarla yapılan örnekleme sonucu alınan kitlenin optik yoğunluğu (OD) spektrofotometrede (Shimadzu UV 1800, Japonya) 600 nm'de yapılan okuma sonucu belirlenmiştir. OD, Bernard ve Payton'a (2001) göre koloni oluşturma birimi (KOB) / mL'ye çevrilerek *E. coli* ATCC 25922'nin durağan faz aralığı tespit edilmiştir (Şekil 3.2).

¹ Triptik soy agar: 40 g dehidrebesiyeri (TSA, Merck, Almanya) 1 L destile su içerisinde çözüldürüldükten sonra, otoklavda 121 °C de 15 dakika sterilize edilerek hazırlanmıştır.

² Triptik soy brot: 30 g dehidrebesiyeri (TSA, Merck, Almanya) 1 L destile su içerisinde çözüldürüldükten sonra, otoklavda 121 °C de 15 dakika sterilize edilerek hazırlanmıştır.



Şekil 3.2. *E. coli* ATCC 25922'nin TSB'deki gelişimi

Buna göre *E. coli* ATCC 25922'nin gelişiminin durağan faza ulaşması için TSB içerisinde çalkalamalı inkübatörde 37 °C'de 250 rpm'de yaklaşık 14 saat inkübasyonunun yeterli olacağı tespit edilmiştir.

3.2.2. Hücre süspansiyonlarının hazırlanması

Yukarda bahsedildiği gibi hazırlanan TSB içerisindeki hücreler 4 °C'de 10 000 d/dk'da (10 397 g) 10 dakika santrifüj (Sigma 3-18K, Almanya) edildikten sonra steril fosfat tampon tuzu¹ (phosphate buffered saline PBS) çözeltisi ile 2 kez yıkanmıştır. PBS içinde resüspanse edilen pelet 1×10^9 KOB/ mL olacak şekilde spektrofotometre kullanılarak 600 nm'de bakteriyel yoğunluk belirlenerek hazırlanmıştır. Hazırlanan bu hücre süspansiyonundan 0,5 mL alınarak 50 mL karadut suyuna inoküle edilmiş böylece bakteri sayısı 10^7 KOB/ mL'ye seyreltilmiştir. İnoküle edilmiş bu karadut suları uygulamalarda kullanılmıştır (Patil vd 2009).

3.2.3. Pastörizasyon

Pastörizasyon, meyve sularına aşıl原因 *E.coli* ATCC 25922 sayısında 5 log'luk azalmayı sağlayacak termal ve ultrases işlem şartlarında gerçekleştirilmiştir.

Termal pastörizasyon denemeleri su banyosu (soğutmali su banyosu, RW-3025 Lab Companion, Kore) vasıtasıyla ısıtma-soğutma işlemlerinin kontrollü şekilde yapılabildiği çift cidarlı beher (100 mL hacimli, 4,2 cm iç çap ve 10,5 cm yüksekliğinde) içerisinde mikrobiyal kinetik veri eldesine yeterli sayıda örnekleme yapılabilecek 55, 57 ve 59 °C sıcaklıklarda gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.3).

¹ Fosfat tampon tuzu (phosphate buffered saline, PBS): 1 adet fosfat tampon tableti (Fluka, Almanya) 200 mL su içerisinde çözündürülerek hazırlanmıştır (pH=7,2).

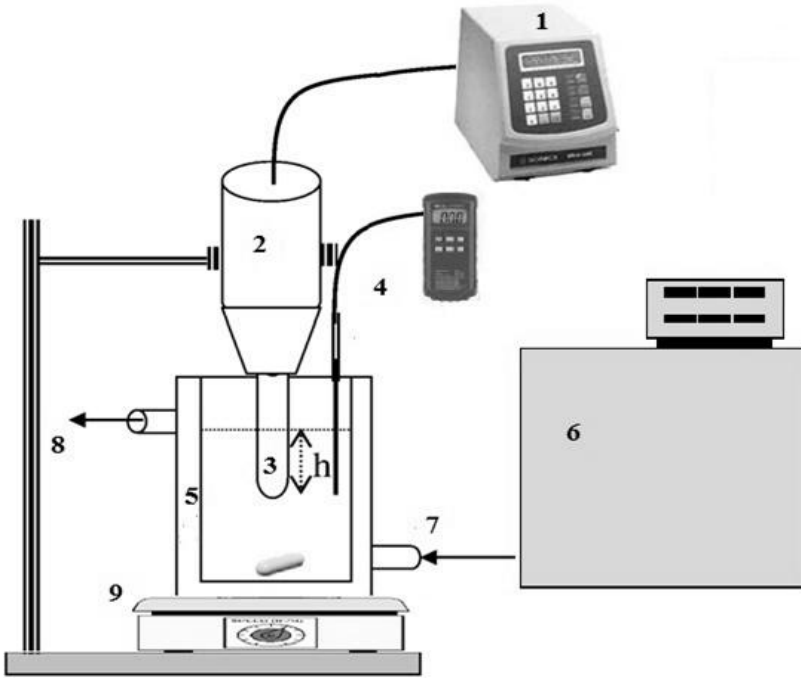
Örneklerin sıcaklığı K-tipi termokapıl (CHY 500 K Thermometer, Tayvan) ile kontrol edilmiş, örnekler istenen sıcaklığa eriştikten sonra (3-3,5 dk) inokülasyon yapılmıştır. Bu an başlangıç kabul edilmiş ve bundan sonra örnekleme yapılmıştır. Uygulamalar boyunca homojenizasyonun sağlanması amacıyla karadut suları manyetik karıştırıcı (Heidolph MR Hei-Standard, Almanya) ile 500 rpm'de karıştırılmıştır.

Ayrıca ticari pastörizasyon şartlarını temsilen örneklere 80 °C'de 1 dk ısıl işlem uygulanmıştır (örneklerin sıcaklığı 80 °C'ye 4,5-5 dk'da gelmiştir).



Şekil 3.3. Pastörizasyon işlemlerinin gerçekleştirildiği çift cidarlı beher

Ultrases pastörizasyon işlemi 13 mm prop ve ultrasonik dönüştürücüye sahip 20 kHz sabit frekansta çalışan ultrases cihazı [VC750, (750 W) Sonics and Materials, Inc., Newtown, Conn., A.B.D.] ile gerçekleştirilmiştir. Uygulamalarda kullanılan karadut suları termal pastörizasyonda olduğu gibi çift cidarlı beher (100 mL hacimli, 4,2 cm iç çap ve 10,5 cm yüksekliğinde) içerisinde sabit sıcaklıklarda gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.4). Uygulamaların sabit sıcaklıkta gerçekleştirilebilmesi için sirkülasyonlu su banyosu (RW-3025 Lab Companion, Kore) kullanılmış ve örneklerin sıcaklığı K-tipi termokapıl (CHY 500 K Thermometer, Taiwan) ile kontrol edilmiştir. Örneklere iki farklı ultrases işlemi uygulanmıştır. Birincisi 25 °C'de üç farklı genlik seviyesinde (60, 80 ve 100%) beşer saniye aralıklarla kesikli olarak uygulanmıştır. Termosonikasyon olarak adlandırılan diğer uygulama ise % 100 genlik seviyesinde, sürekli modda ve 30, 40, 50 °C olmak üzere üç farklı sıcaklık seviyesinde gerçekleştirilmiştir. Ultrases probu karadut suyunun içersine sıçramaların ve köpük oluşumunun minimum olduğu, ön denemelerle belirlenmiş derinlikte (yaklaşık 2,5 cm) daldırılmış ve uygulamalar boyunca homojenlik sağlanması amacıyla karadut suları manyetik karıştırıcıda (Heidolph MR Hei-Standard, Almanya) 500 d/dk'da karıştırılmıştır.



Şekil 3.4. Ultrasonik pasörizasyon işlemlerinin gerçekleştirildiği sistem ((1) ultrasonik jeneratör, (2) ultrasonik dönüştürücü, (3) ultrases probu (13 mm), (4) termokapıl, (5) çift cidarlı beher, (6) sirkülasyonlu su banyosu, (7) soğutucu girişi, (8) soğutucu çıkışı, (9) manyetik karıştırıcı)

3.2.4. Akustik güç yoğunluğunun hesaplanması

Akustik güç yoğunluğu (*AGY*) veya akustik enerji yoğunluğu (*AEY*) işlem gören meyve suyunun 1 mL'sine uygulanan enerjinin bir göstergesidir (Tiwari ve Mason 2011, Lee *et al.* 2013). Bu ölçüm, farklı ultrases sistemlerinin karşılaştırılabilmesi ve daha büyük kapasiteli ultrases sistemlerin dizaynında fayda sağlaması bakımından önem arz etmektedir. Bu çalışmada *AGY* Tiwari vd (2008a)'nin rapor ettiği metoda göre kalorimetrik olarak belirlenmiştir. Buna göre meyve suyunun sıcaklığı (*T*) adiyabatik koşullarda zamanın bir fonksiyonu olarak bir termokapıl ile ölçülmüştür. Zamana karşı sıcaklık verilerinden başlangıç sıcaklığının yükselişinin (*dT/dt*) polinomal kurveye uygunluğu belirlenmiştir. Ultrasonik güç (*P*) ve *AGY* (W/mL) değerleri aşağıdaki eşitlikler (3 ve 4) kullanarak hesaplanmıştır (Tiwari ve Mason 2011).

$$P = mC_p \left(\frac{dT}{dt} \right)_{t=0} \quad (3)$$

$$AGY = \frac{P}{V} \quad (4)$$

P = Ultrasonik güç (W),
m = Örneğin kütlesi (kg),
(dT/dt) = Zamana bağlı sıcaklık değişimi (°C/s),
V = Örnek hacmi (mL)

C_p = Karadut suyunun spesifik ısısı (3.69 kJ /kg °C),

Karadut suyunun C_p değeri Toledo'ya (1994) göre aşağıdaki eşitlikle (5) hesaplanmıştır.

$$C_p = 3,349ms + 0,8373 \quad (5)$$

ms = Suyun kütle kesri (0,853)

3.2.5. Mikrobiyal analiz

Ultrases ve termal işlemler uygulanan meyve sularından spesifik zaman aralıklarıyla (kesikli ultrasonikasyon uygulamasında 3 dakika aralıklarla, sürekli termosonikasyon uygulamasında ise 2 dakika aralıklarla, termal pastörizasyon denemelerinde 55°C de 30'ar saniye aralıklarla, 57 ve 59 °C'lerde 10'ar saniye aralıklarla) steril edilmiş otomotik pipet yardımıyla alınan 0,5 mL örnekler, içerisinde 4,5 mL steril seyreltme sıvısı¹ (MRD) bulunan tüplere aktarılmıştır. Uygun seyreltme işlemlerinden sonra seyreltilmiş örneklerden alınan 1 mL petrilere aktarılıp dökme plak yöntemiyle TSA içerisinde 37 °C'de 24 saat inkübasyona bırakılmıştır. İnkübasyondan sonra petrillerdeki koloniler sayılmıştır. Bununla birlikte, *E.coli* hücre süspansiyonlarından karadut suyuna inoküle edilmiş ve herhangi bir uygulama yapılmadan yukarıdaki prosedüre uygun olarak hazırlanan örnek, kontrol örneği olarak kullanılmıştır.

3.2.6. Matematiksel modellerin tanımlanması

Pastörizasyon şartlarının belirlenmesinde, farklı şartlarda yapılan uygulamalardan elde edilen verilerin farklı matematiksel modellere uygunluğu değerlendirilmiştir.

3.2.6.1. Birinci derece kinetik model

Bu model uygulama süresi ile logaritmik canlı sayısı arasında doğrusal bir ilişki olduğunu varsaymaktadır (Chen ve Hoover 2003).

$$\log \frac{N}{N_0} = -\frac{t}{D} \quad (6)$$

N_0 = Başlangıçtaki mikroorganizma sayısı (KOB/mL)

N = Belli bir (t) süre sonundaki canlı sayısı (KOB/mL)

D = Desimal azalmayı sağlayan süre (dk)

¹ Seyreltme sıvısı (Maksimum recovery diluent, MRD): 1g pepton (Merck, Almanya) ve 8,5g NaCl (Merck, Almanya) 1 L suda çözündürüldükten sonra NaOH (Merck, Almanya) ile pH 7'ye ayarlanmış ardından, otoklavda 121°C'de 15 dk sterilize edilmiştir.

3.2.6.2. Weibull model

Weibull modeli bir popülasyondaki hücrelerin farklı dirençlere sahip olduğunu ve canlı kalma eğrisinin ölümcül etmenlerin dağılımının kümülatif formu olduğunu varsaymaktadır (Chen ve Hoover 2003).

$$\log \frac{N}{N_0} = -bt^n \quad (7)$$

Formülde yer alan b ve n skala ve şekil faktörleridir.

3.2.6.3. Log-logistic model

Log-logistic model aşağıdaki eşitlikle tanımlanmaktadır.

$$\log \frac{N}{N_0} = \frac{A}{1 + e^{4\sigma(\tau - \log t)}/A} - \frac{A}{1 + e^{4\sigma(\tau - \log t_0)}/A} \quad (8)$$

Eşitlikte yer alan A üst asimptot – alt asimptot (\log_{10} KOB/mL), σ maksimum inaktivasyon hızı (\log_{10} (KOB/ mL) / \log_{10} min), τ maksimum inaktivasyon hızındaki sürenin logaritmasıdır. Eşitlikte t_0 için 0 yerine küçük bir değer (10^{-6}) kullanılmalıdır. Aksi takdirde $t_0=0$ iken $\log_{10}t_0$ tanımlanamaz (Lee vd 2009).

3.2.6.4. Biphasic linear model

Üç parametrelili biphasic linear model aşağıdaki eşitlikle tanımlanmaktadır (Wang vd 2010).

$$\log \frac{N}{N_0} = \log (ae^{-k_1t} + (1 - a)e^{-k_2t}) \quad (9)$$

a sonsuz bir uygulama süresinden sonra uygulamaya duyarlı mikroorganizma fraksiyonunu, k_1 uygulamaya duyarlı mikroorganizma popülasyonunun inaktivasyon hızını, k_2 ise uygulamaya dirençli mikroorganizma popülasyonunun inaktivasyon hızını temsil etmektedir.

3.2.6.5. Modifiye Gompertz model

Modifiye Gompertz modeli aşağıdaki gibi tanımlanmaktadır (Chen ve Hoover 2003).

$$\log \frac{N}{N_0} = Ce^{-e^{BM}} - Ce^{-e^{-B(t-M)}} \quad (10)$$

M mutlak ölüm hızının maksimum olduğu süre; B M 'deki oransal ölüm hızı; C ise üst ve alt asimptot değerleri arasındaki fark olarak tanımlanmaktadır.

3.2.7. Model değerlendirme

Düzeltilmiş regresyon katsayısı ($Adj R^2$) (Eşitlik 11) doğrusal olmayan modellerin karşılaştırılmasında etkin olarak kullanılan parametrelerden biridir.

$$Adj R^2 = 1 - \left(\frac{(n-i)(1-r^2)}{(n-p)} \right) \quad (11)$$

Formülde, n gözlem, p parametreler, i ise indiktor değişken olarak tanımlanmaktadır. Model bir kesişme içeriyorsa i 1 aksi takdirde 0'dır.

Hata kareler ortalamasının karekökü (Root mean square error, $RMSE$) (Eşitlik 12)'da modellerin karşılaştırılmasında kullanılan kriterlerden biridir. $RMSE$ gözlenen değerle tahmin edilen değerler arasındaki ortalama sapmanın bir ölçüsü olarak tanımlanabilmektedir.

$$RMSE = \sqrt{\frac{(gözlenen - tahmin edilen)^2}{(n-1)}} \quad (12)$$

Modellerin uygunluğu Sigma Plot 11.0 (Systat Software, Inc., San Jose, CA, A.B.D.) program içeriğinde tanımlı regresyon eşitlikleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Yüksek $Adj-R^2$ ve düşük $RMSE$ değerleri verilerin modellere uygunluğunun göstergesidir (Diels vd 2003).

3.2.8. Karadut sularına farklı sıcaklıklarda ısı işlem uygulanması

Pastörizasyon çalışmalarından ayrı olarak, pastörizasyon çalışmalarının yürütüldüğü koşullarda, 70, 80 ve 90 °C'de antosiyaninlerin parçalanma kinetiğini ile ilgili çalışmalar da yürütülmüştür. Yüksek uygulama sıcaklıklarından dolayı bu çalışmalarda çift cidarlı beher'in üzerine suyun buharlaşarak uzaklaşmasını engellemek için kapatılmıştır (Şekil 3.5). Örneklerin sıcaklığı K-tipi termokapıl (CHY 500 K Thermometer, Tayvan) ile kontrol edilmiş, örneklerin istenen sıcaklığa eriştiği an (4-5 dk), başlangıç süresi kabul edilmiş ve bundan sonra örnekleme yapılmıştır. 70 ve 80 °C'de yürütülen çalışmalarda 30'ar dakika aralıklarla 240. dakikaya kadar örnek alınırken 90 °C'de 15'er dakika aralıklarla 150. dakikaya kadar örnek alınmıştır. Alınan örnekler soğuk su banyolarında hızla soğutulularak analizlere kadar -18 °C'de muhafaza edilmiştir.



Şekil 3.5. Isıl işlemlerin gerçekleştirildiği sistem

3.2.9. Antosiyaninlerin degradasyon kinetiği

Meyve sularındaki antosiyaninlerin degradasyonu birinci derece kinetiğe göre gelişmektedir (Asafi ve Cemeroğlu 2000, Kırca ve Cemeroğlu 2003, Kırca vd 2007, Wang ve Xu 2007, Kara ve Erçelebi 2013). Bu kinetik model aşağıdaki eşitlikteki gibi ifade edilebilir (Kırca vd 2007).

$$\ln \frac{C_t}{C_0} = -k \times t \quad (13)$$

$$t_{1/2} = -\frac{\ln 0,5}{k} \quad (14)$$

C_0 = Başlangıçtaki monomerik antosiyanin içeriği (mg/L)

C_t = Belli bir (t) süre sonundaki monomerik antosiyanin içeriği (mg/L)

k = Birinci derece reaksiyon hız sabiti (dk^{-1})

t = Süre (dk)

$t_{1/2}$ = Antosiyaninlerin % 50'sinin degradasyonu için gerekli süre (sa)

Antosiyanin degradasyonunun sıcaklık derecesine bağımlılık düzeyi ise Arrhenius modeli ile aktivasyon enerjisi (E_a) hesaplanarak ifade edilmiştir (Eşitlik 15).

$$\ln k = \ln A_0 - \frac{E_a}{RT} \quad (15)$$

Burada,

k = Hız sabiti (dk^{-1})

A_0 = Frekans faktörü (dk^{-1})

E_a = Aktivasyon enerjisi (kJ/mol)

R = Evrinsel gaz sabiti ($8,314 \text{ J/mol.K}$)

T = Mutlak sıcaklık (Kelvin, K)

3.2.10. Konsantrasyon

Ozmotik distilasyon işlemi oda sıcaklığında $0,1 \text{ m}^2$ alana sahip follow fiber membran (MD020-CP-2N, Microdyn Nadir GmbH) modülü kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Modül $2,8 \text{ mm}$ dış, $1,8 \text{ mm}$ iç çapına sahip 40 adet polipropilen kapilerden oluşmaktadır. Ortalama por boyutu ise $0,2 \mu\text{m}$ 'dir.

Ozmotik distilasyon sistemlerinin en önemli parçası olan hidrofobik karakterdeki membranda karşılaşılan en önemli problem "ıslanma"dır. 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. 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 (Acar vd 2009, Onsekizoğlu 2012a). Membran boyunca uygulanan basınç farkı "Laplace-Young (Kelwin law)" eşliği ile açıklanabilmektedir (Gryta 2005).

$$\Delta P = \frac{-4B\sigma \cos \theta}{d_p} \quad (16)$$

ΔP = Membran boyunca uygulanan basınç farkı

σ = Sıvının yüzey gerilimi

B = Por geometrisi katsayısı (silindirik porlar için $B = 1$)

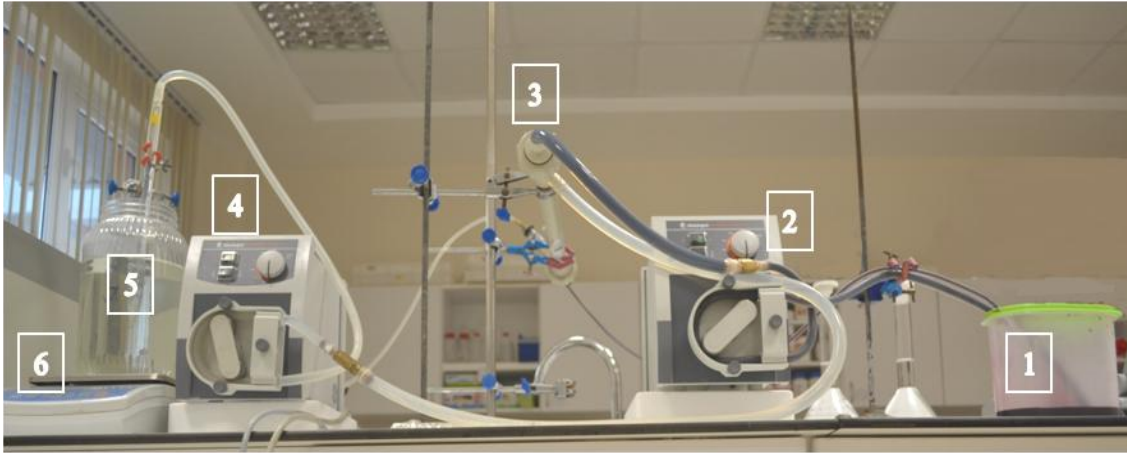
θ = Membran materyalinin efektif temas açısı

d_p = Por çapı

Sistemde kullanılan polipropilen yapıdaki membranın temas açısının 100° (Onsekizoğlu 2013a) ve por çapının $0,2 \mu\text{m}$ olduğu göz önüne alındığında, $72 \times 10^{-3} \text{ N/m}$ yüzey gerilimine sahip suyun (Gryta 2005) membrandan penetrasyonu için gerekli kritik basınç değeri $2,5 \text{ bar}$ olarak hesaplanmıştır.

Sistemde membran boyunca uygulanan basınç, meyve suyu ile CaCl_2 'ün membrana beslendiği iki adet peristaltik pompa (Heidolph PD 5006, Almanya) tarafından kontrol edilmektedir. Sistemde entegre bir basınç ölçer bulunmadığından, aşılması gereken kritik basınç değeri, peristaltik pompalarda kullanılan hortumların deformasyon durumları ve literatür bilgileri dikkate alınarak, çeşitli membran

konfigürasyonları ve akış hızlarında yapılan değerlendirmeler sonucunda sistemin yatay membran konfigürasyonunda ve 20 L/h akış hızında çalıştırılmasına karar verilmiştir. İşlem 14,5 Bx'teki 1100 mL karadut suyuyla, oda sıcaklığında (~ 25°C) ve yaklaşık 810 dk'da gerçekleştirilmiştir. Sistemde, hipertonic tuz çözeltisi olarak %65 (m/m) CaCl₂ çözeltisi kullanılmıştır. Çalışmada, maliyetinin ucuz olması, kolay tedarik edilebilmesi ve toksik olmamasında dolayı hipertonic tuz çözeltisi olarak CaCl₂ kullanılmıştır. Sistemde kullanılan CaCl₂ çözeltisinin konsantrasyonunun işlem boyunca önemli derecede seyrelmesini engellemek amacıyla meyve suyunun üç katı olmasına dikkat edilmiştir. Modülün lümen veya tüp (tube) olarak isimlendirilen iç kısmından meyve suyu kabuk (shell) olarak adlandırılan kısımdan ise CaCl₂ çözeltisi geçirilmiştir. Karadut suyu ile CaCl₂ çözeltisi membrana ters akışlı olarak beslenmiştir (Şekil 3.6).



Şekil 3.6. Ozmotik distilasyon sistemi (1. Meyve suyu, 2. Pompa, 3. Membran, 4. Pompa, 5. Konsantre CaCl₂ çözeltisi 6. Bilgisayar kontrollü terazi)

Permeat akışı, meyve suyundan uzaklaştırılan suyun ağırlığının dijital bir terazide (Şekil 3.6.) ölçülmesiyle gravimetrik olarak hesaplanmıştır (Cassano vd 2011).

$$Permeat\ akışı\ (J) = \frac{W}{A \times t} \quad (17)$$

Formülde yer alan W , t süresinde uzaklaştırılan su miktarı (kg), A ise membranın yüzey alanıdır (m²).

Her işlem sonrası sistemden sırasıyla 20 dk distile su, ardından 15 dk %2'lik NaOH, 20 dk tekrar distile su, 15 dk %2'lik sitrik asit ve son olarak yine 20 dk distile su geçirmek suretiyle temizleme işlemi gerçekleştirilmiştir.

Termal konsantrasyon döner buharlaştırıcı kullanılarak vakum altında 80°C'deki su banyosunda gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.7). Konsantrasyon işlemlerinde 500 mL örnek kullanılmıştır. Döner buharlaştırıcıdaki balonun dönme hızı ortalama 100 devir/dk ve vakum pompası da 250 mbar olacak şekilde ayarlanmıştır. Örneklerin 30 Bx'e konsantre edilmeleri yaklaşık 70 dk, 45 Bx'e 90 dk alırken, 65 Bx'e konsantre edilmeleri ise yaklaşık 120 dk sürmüştür.

Termal ve ozmotik distilasyon olmak üzere iki farklı yöntemle 65 Bx'e kadar konsantre edilen örnekler, 4, 25 ve 35 °C olmak üzere 3 farklı sıcaklıkta depolanmıştır. 4 °C'de depolanan konsantrelerden 0, 15, 30, 45, 60 ve 90. günlerde, 25 °C depolanan konsantrelerden 0, 5, 10, 20, 30 ve 45. günlerde, 35 °C'de depolanan konsantrelerden ise 0, 2, 4, 8, 12 ve 16. günlerde örnekleme yapılmıştır. Bununla birlikte, antosiyaninlerin parçalanma kinetiğini belirlemeye yönelik karadut suları 30 ve 45 Bx'e kadar konsantre edilmiş, 3 farklı sıcaklıkta depolanmış ve belirli zaman aralıklarıyla (30Bx için 4°C'de 0, 15, 30, 45, 60 ve 90.günlerde 25°C'de 0, 2, 4, 8, 12 ve 16. günlerde, 35 °C'de 0, 1, 2, 3, 4 ve 5. günlerde 45 Bx için 4°C'de 0, 15, 30, 45, 60 ve 90.günlerde 25°C'de 0, 5, 10, 15, 20 ve 25. günlerde, 35 °C'de 0, 1, 2, 4, 8 ve 12. günlerde) örnekleme gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.7. Termal konsantrasyon sistemi

Konsantre edilen örnekler distile su ile başlangıç konsantrasyonlarına (14,5 Bx) seyreltilmek suretiyle, diğer örnekler ise uygulama sonrası aşağıdaki analizlere tabi tutulmuştur.

3.2.11. Suda çözünebilir kuru madde tayini

Örneklerin suda çözünebilir kuru madde miktarı refraktometre (HI 96801 Digital Refractometer Hanna Instruments, ABD) ile oda sıcaklığında ölçülmüştür (Cemeroğlu 2007a).

3.2.12. pH ölçümü

Örneklerin pH değerleri oda sıcaklığında digital pH metre (Orion 4-Star pH meter, Thermo Scientific, ABD) kullanılarak ölçülmüştür.

3.2.13. Titrasyon asitliği

Titrasyon asitliği örneklerin 0,1 N NaOH çözeltisi ile pH 8,1 noktasına kadar titrasyonu ile potansiyometrik olarak belirlenmiştir (AOAC 2002). Sonuçlar g malik asit/100 mL meyve suyu cinsinden aşağıdaki formülle hesaplanmıştır.

$$\text{Titrasyon Asitliği} = \frac{V \times E \times F \times 100}{M} \quad (18)$$

Formülde yer alan;

V = Harcanan 0,1 N NaOH miktarı (mL)

F = 0,1 N NaOH'ın faktörü

E = 1 mL 0,1 N NaOH'e eşdeğer olan susuz malik asit miktarı (0,006705 g)

M = Titrasyon için alınan örnek miktarı

3.2.14. Renk analizi

Örneklerin renk analizi Konica-Minolta CR-400 (Japonya) renk ölçer cihazı ve sıvı kabı kullanılarak yapılmıştır. Renk L (koyuluk-açıklık), a (yeşillik-kırmızılık), b (mavilik-sarılık) renk parametreleri cinsinden ifade edilmiştir. Ölçümlerden önce cihaz kalibrasyon plakasıyla kalibre edilmiştir ($L = 95,24$, $a = -0.31$ ve $b = 3.02$). Ayrıca *Hue açısı* (h°) ve *Chroma* (C) değeri aşağıdaki eşitlikler kullanılarak hesaplanmıştır (Tiwari vd 2010).

$$h^\circ = \frac{180}{\pi} \tan^{-1}(b/a) \quad (19)$$

$$C = \sqrt{(a^2 + b^2)} \quad (20)$$

Burada h° Hue açısı (derece), C Chroma değeri, a kırmızılık yeşillik değeri, b ise sarılık mavilik değeri olarak tanımlanabilmektedir.

3.2.15. Bulanıklık

Örneklerdeki bulanıklık değeri ölçümü için 30 mL örnek 95 mm yüksekliği ve 25 mm çapa sahip örnek kabına yerleştirilmiş ve turbidimetre (Hach 2100 N Turbidimeter, A.B.D.) kullanılarak NTU (Nephelometric Turbidity Unit) değeri cinsinden belirlenmiştir (Tajchakavit vd 2001).

3.2.16. Toplam monomerik antosiyanin tayini

Karadut sularında toplam monomerik antosiyanin tayini pH diferansiyel metodu ile spektrofotometrik olarak belirlenmiştir. Yöntemin ilkesi, monomerik antosiyaninlerin pH 1,0'de renkli oksonium formunun egemen olmasına dayanmaktadır (AOAC 2002).

Örnekler pH 1 (0,025 M potasyum klorür¹) ve pH 4,5 (0,4 M sodyum asetat²)'a ayarlı 2 farklı tampon çözelti kullanılarak deney başlangıcında saptanmış olan seyreltme faktörüne uygun olarak seyreltilmiş ve yaklaşık 20 dk oda sıcaklığında bekletilmiştir. Bu süre sonunda her iki seyreltiğin $\lambda_{vis-max}$ (514 nm) ve 700 nm dalga boyundaki absorbansları saf suya karşı ölçülmüştür. Toplam monomerik antosiyanin miktarı karadut suyunda hakim olan siyanidin-3-glukozit cinsinden aşağıdaki formülle hesaplanmıştır.

$$\text{Monomerik antosiyanin (mg/L)} = \frac{(A)(MW)(S_f)1000}{(\epsilon)\ell} \quad (21)$$

Burada;

$$A = (A_{\lambda_{vis-max}} \text{ ve } A_{700})_{pH 1.0} - (A_{\lambda_{vis-max}} \text{ ve } A_{700})_{pH 4.5}$$

$$MW = \text{Siyanidin-3-glukozit'in molekül ağırlığı (449,2 g/mol)}$$

$$S_f = \text{Seyreltme faktörü,}$$

$$\epsilon = \text{Siyanidin-3-glukozit'in absorpsiyon katsayısı (26 900 L/(cm mol))}$$

$$\ell = \text{Işık yolu (1 cm)}$$

3.2.17. Antosiyaninlerin parçalanma ölçütlerinin tayini

Örnekler toplam monomerik antosiyanin tayinindeki gibi önceden saptanan seyreltme faktörüne göre distile su ile seyreltilmiştir. İki ayrı spektrofotometre kuvetinin her birine bu seyreltikten 2,8 mL alınmıştır. Kuvetlerden birindeki seyreltik üzerine 0,2 mL bisülfite çözeltisi³ değerine ise 0,2 mL damıtık su eklenip 15 dakika süreyle dengelenmeye bırakılmıştır. Bisülfite çözeltisinin eklenmesinden sonra 15 dakika ile 1 saat arasındaki zaman diliminde, her iki kuvetteki çözeltinin absorbansı; 420 nm, $A_{\lambda_{vis-max}}$ ve 700 nm dalga boylarında ölçülmüştür, ölçmeler damıtık suya karşı yapılmıştır (Cemeroğlu 2007b).

Renk yoğunluğu; Bisülfite uygulanmamış kuvette bulunan örneğin okunan absorbans değeri yardımıyla aşağıdaki eşitlikle hesaplanmıştır.

$$\text{Renk yoğunluğu} = [(A_{\lambda_{vis-max}} - A_{700}) + (A_{420} - A_{700})](S_f) \quad (22)$$

¹ 0,025 M Potasyum klorür tampon çözeltisi, pH 1: 1,86 g KCl (Merck, Almanya) tartılmış ve üzerine 980 mL distile su eklenip karıştırıldıktan sonra yoğun HCl (Merck, Almanya ile pH değeri 1 ayarlanmıştır. Ardından 1 L olacak şekilde hacmine distile su ile tamamlanmıştır.

² 0,4 M Sodyum asetat tampon çözeltisi, pH 4,5: 54,43 g sodyum asetat (CH₃CO₂Na.3H₂O, Merck, Almanya) tartılmış ve üzerine yaklaşık 960 mL damıtık su eklenip karıştırıldıktan sonra yoğun HCl ile pH derecesi 4,5'a ayarlanmıştır. Ardından çözelti 1 L olacak şekilde hacmine distile su ile tamamlanmıştır.

³ Bisülfite çözeltisi: 1 g potasyum metabisülfite (K₂S₂O₅) (Merck, Almanya) 5 mL damıtık su içinde çözündürülerek hazırlanmıştır.

Polimerik renk; Bisülfid uygulanmış küvette bulunan örneğin absorbands değeri aşağıdaki eşitlik yardımıyla hesaplanmıştır.

$$\text{Polimerik Renk} = [(A_{\lambda_{vis-max}} - A_{700}) + (A_{420} - A_{700})](S_f) \quad (23)$$

Polimerik renk oranı (yüzdesi): “polimerik rengin”, renk yoğunluğuna oranı” olarak tanımlanmış ve aşağıdaki eşitlikle hesaplanmıştır.

$$\text{Polimerik renk oranı (\%)} = \frac{\text{Polimerik renk}}{\text{Renk yoğunluğu}} \times 100 \quad (24)$$

3.2.18. DPPH kullanılarak antioksidan aktivitenin belirlenmesi

Antioksidan aktivite tayini Von Gadow vd (1997) ve Maisuthisakul vd (2007) tarafından kullanılan DPPH (2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl) radikalinin inhibisyonuna dayanan yöntemle göre yapılmıştır. Yöntemin uygulanmasında Molyneux'un (2004) değerlendirmeleri dikkate alınmıştır. Örneklerden dört farklı konsantrasyonda çözelti hazırlanmıştır. Çözeltilerden birer tüp içerisine 100'er µL alınarak üzerine 4'er mL 6×10^{-5} M DPPH (Sigma-Aldrich, ABD) çözeltisi (metanol içerisinde hazırlanmış) ilave edilmiştir. Daha sonra çözeltiler oda sıcaklığındaki karanlık bir yerde 30 dk bekletilmiştir. Bu süre sonunda çözeltilerin absorbandsı ($A_{A(t)}$) suya karşı spektrofotometrede (Shimadzu UV-vis 160A) 516 nm dalga boyunda okunmuştur. Bunun yanında örnek yerine saf su ve yine 4 mL DPPH çözeltisi ilave edilerek elde edilen çözeltinin absorbandsı ($A_{C(0)}$) aynı dalga boyunda okunarak aşağıdaki formül yardımıyla inhibisyonu hesaplanmıştır (Yen ve Duh 1994, Katalanic vd 2006).

$$\text{Inhibisyon (\%)} = \left(\frac{A_{C(0)} - A_{A(t)}}{A_{C(0)}} \right) \times 100 \quad (25)$$

DPPH radikalinin %50'sini inhibe eden ekstrakt konsantrasyonu olarak tanımlanan IC₅₀ değeri ise 4 farklı konsantrasyonda hazırlanan çözeltilere karşı çizilen DPPH radikalinin % inhibisyon oranından elde edilen doğru denklemden hesaplanmıştır. Ayrıca aynı yöntemle Troloks standardının da IC₅₀ değeri hesaplanmıştır.

3.2.19. Hidroksimetilfurfural (HMF) tayini

Hidroksimetilfurfural (HMF) tayini spektrofotometre ile Cemeroğlu'na (2007b) göre gerçekleştirilmiştir. Metoda göre örnekten 2'şer mL alınarak 2 farklı cam tüpe aktarılmış ardından üzerine 5'er mL *p*-toluidin¹ çözeltisi ilave edilmiştir. Tüplerdeki karışım vorteks ile karıştırıldıktan sonra tüplerden şahit olarak kullanılabilecek 1 mL disitile

¹ *p*-toluidin çözeltisi, (10g/100 mL): 10 g *p*-toluidin (Merck, Almanya) tartılıp yaklaşık 50 mL isopropanol ile 100 mL'lik balon jöjeye aktarılmıştır. Ardından 10 mL glasiel asetik asit (Merck, Almanya) eklenerek çözündürüldükten sonra balon isopropanol (Merck, Almanya) ile hacim çizgisine kadar tamamlanmıştır.

su, ikinci tüpe ise 1 mL barbitürik asit çözeltisi¹ eklenmiştir. Tüpler tekrar vorteks ile karıştırıldıktan sonra, barbitürik asit çözeltisi eklenmiş tüp içeriği, şahit olarak hazırlanan tüp içeriğine karşı spektrofotometrede 550 nm’de maksimum absorpsiyon yaptığı süreye (1-8 dk) kadar beklendikten sonra kaydedilmiştir. Standard kurve HMF’nin 5, 10, 15, 20, 25 mg/L konsantrasyondaki çözeltileri kullanarak hazırlanmış ve elde edilen denklem aşağıda verilmiştir:

$$y = 0,027x - 0,001, R^2 = 0,999 \text{ (x = konsantrasyon (mg/L), y = abs)} \quad (26)$$

3.2.20. Uçucu bileşen kompozisyonunun belirlenmesi

Örneklerin uçucu bileşen kompozisyonu GC-MS (Shimadzu GC-MS-QP2010 Plus, Japonya) kullanılarak belirlenmiştir. Uçucu bileşenlerin ekstraksiyonu SPME yöntemi ile gerçekleştirilmiştir (Xu vd 2014). Bu amaçla 20 mL vialde 4 mL meyve suyuna, 1,25 g tuz ve miktar tayini için 4µL iç standart (100µLsikloheksanon/1L metanol) eklenmiş ve aşağıdaki şartlarda ekstraksiyon işlemi gerçekleştirilmiştir.

SPME şartları:

İnkübasyon sıcaklığı: 50 °C

Ekstraksiyon süresi: 30 dk

Karıştırıcı hızı: 250 devir/dk (5 s açık, 2 s kapalı)

Desorpsiyon süresi: 5 dk

GC-MS’de analiz koşulları:

Kolon: TRB5-MS (30m x 0.25mm x 0.25µm)

Fırın sıcaklık programı: 40°C’de 10 dk bekleme, 8°C/dk artışla 180°C’ye yükselme, 10°C/dk artışla 280°C’ye yükselme ve bu sıcaklıkta 10 dk bekleme.

Dedektör sıcaklığı (Transfer line): 280°C

Taşıyıcı gaz: He (45.8 cm/s)

Enjeksiyon sıcaklığı: 250°C

İyon kaynağı sıcaklığı: 200°C

Enjeksiyon modu: Split (25)

İyonlaştırıcı kaynak: EI, uyarılma (excitation) enerjisi 70 eV

Kütle aralığı: m/z= 35-350

Tarama hızı: 666 kütle/s

Tanımlama ve miktar hesaplama:

Örnekte belirlenen uçucu bileşenlerin tutunma indeksleri (Kovats’ Index) C6-C24 alkan standardının aynı şartlardan yürütülmesi ile cihaz yazılımı (GCMSsolution 5.60) ile hesaplanmıştır. Bileşenlerin tanımlanması önce bileşen kütle spektrumunun cihaz yazılımında bulunan Wiley 7 ve NIST 02 kütüphaneleri ile daha sonra kütle spektrumu benzer olan bileşenlerin literatürde rapor edilen (Anonim 2014b) tutunma indeksleri ile karşılaştırılması ile gerçekleştirilmiştir.

¹ Barbitürik asit çözeltisi (500mg/100 mL): 500 mg barbitürik asit (Merck, Almanya) 100 mL bir ölçü balonunda 70 mL damıtık suda, bir su banyosunda hafif ısıtılarak çözündürülmüştür. Soğuduktan sonra balon hacim işaretine kadar damıtık su ile tamamlanmıştır.

3.2.21. Duyusal analiz

Proje kapsamında çalışılan karadut suyu konsantreleri diğer analizlerde olduğu gibi 14,5 Bx'e seyreltilmiş ve tüketici beğenisinin belirlenmesi amacıyla diğer karadut sularıyla birlikte 8 kişilik panelist grubuna (yaşları 23-30 arasında değişen 3 erkek 5 bayan) sunulmuştur. Duyusal değerlendirme, Çizelge 3.1'de verilen duyusal değerlendirme formunda yer alan lezzet, tatlılık, asitlik, koku, renk ve genel beğeni skalası kullanılarak gerçekleştirilmiş olup, 1-9 arası puanlama sistemi kullanılmıştır. Tüm duyusal analizlerde yaklaşık 15 mL karadut suyu kullanılmış ve örneklerin panelistlere sunumu şeffaf bardaklar içinde ve yaklaşık 15 °C'de yapılmıştır. Duyusal analiz öncesinde panelistlere duyusal değerlendirme kriterleri hakkında bilgilendirme yapılmış ve panelistlerden sunulan örnekleri kendi tüketim tercihlerine göre puanlandırımları istenmiştir. Duyusal analizler iki tekerrürlü olarak yürütülmüştür (Walkling-Ribeiro vd 2009).

Çizelge 3.1. Karadut suyunun duyusal değerlendirme formu

Karadut suyu duyusal değerlendirme formu						
Ad Soyad:			Tarih:			
Örnek kodu	Lezzet	Tatlılık	Asitlik	Koku	Renk	Genel beğeni
*Diğer görüşler:						
Not: Her özelliği beğeni ile paralel olarak 1'den 9'a kadar puanlandırınız.						
9. Mükemmel	6. Ortanın üstü	3. Kötü				
8. Çok iyi	5. Orta	2. Çok kötü				
7. İyi	4. Ortanın altı	1. Aşırı kötü				

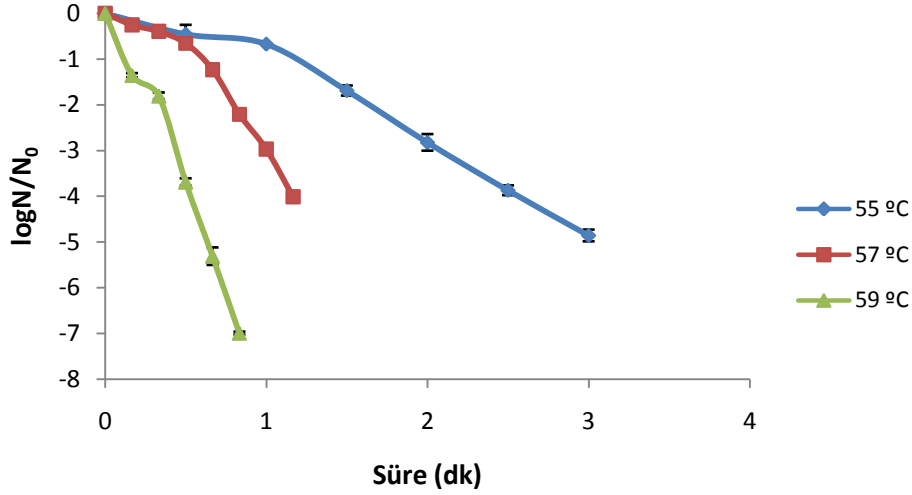
3.2.22. İstatistiksel metot

Araştırma tesadüf parselleri deneme desenine göre düzenlenmiş olup her uygulama 2 defa gerçekleştirilmiş ve uygulamalar tekerrür olarak kabul edilmiştir. Tekerrür kabul edilen her bir örnekten 2 paralelli olarak analiz yapılmış elde edilen değerlerin ortalamaları istatistiki olarak değerlendirilmiştir. Bu veriler, SAS programında (SAS institute, Cary, NC, A.B.D.) varyans analizine tabi tutularak, önemli bulunan farklılıklar Duncan Çoklu Karşılaştırma Testi ile ortaya koyulmuştur (Düzgüneş vd 1987).

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Termal ve Ultrasonik Uygulamaların *E.Coli* Üzerine Etkileri ve Kinetik Modeller

Karadut suyunun termal pastörizasyon şartlarının belirlenmesi amacıyla farklı sıcaklıklarda yürütülen çalışmalarda *E.coli* ATCC 25922'nin logaritmik canlı kalma oranları Şekil 4.1'de verilmiştir.



Şekil 4.1. Karadut suyu içerisinde farklı sıcaklıklarda ısıl işleme maruz kalmış *E. coli*'nin logaritmik canlı kalma oranları

Beklendiği gibi maksimum gelişme sıcaklığının üzerindeki sıcaklıklarda, sıcaklık artışına bağlı olarak mikroorganizma sayısında belirgin bir azalma gözlemlenmiştir. Nitekim 55 °C'de 1 dk sonunda karadut suyu içerisinde *E. coli* sayısında yaklaşık olarak 0,7 log'luk bir azalma gözlemlenirken, 57 °C'de 3 log, 59 °C'de ise 7 log'un üzerinde bir azalış tespit edilmiştir.

Karadut suyu içerisinde farklı sıcaklıklarda ısıl işleme maruz kalmış *E. coli*'nin inaktivasyon verilerinin değerlendirilmesinde farklı modeller kullanılmıştır (Birinci derece, Weibull, log-logistic, biphasic linear ve Modifiye Gompertz). Elde edilen verilerin modellere uygunluğu düzeltilmiş regresyon katsayısı ($Adj R^2$) ve hata kareler ortalamasının karekökü (Root mean square error, $RMSE$) ile değerlendirilmiştir (Çizelge 4.1). Buna göre en yüksek $Adj R^2$ ve en düşük $RMSE$ değerlerine sahip Modifiye Gompertz modeli verilere en uygun model olarak belirlenirken, onu Weibull modeli izlemiştir.

Çizelge 4.2'de *E. coli*'nin inaktivasyon verilerine en uygun model olan Modifiye Gompertz ile benzer çalışma bulguları ile kıyaslama yapabilmek için Weibull modeli ve birinci derece modelin kinetik parametreleri de verilmiştir.

Çizelge 4.1. Karadut suyu içerisinde farklı sıcaklıklarda ısıtılma maruz kalmış *E. coli*'nin inaktivasyon verilerinin kinetik modellere uygunluğunun değerlendirilmesi

Sıcaklık	<i>Adj R²</i>					<i>RMSE</i>				
	Birinci derece	Weibull	Log-logistic	Biphasic linear	Modifiye Gompertz	Birinci derece	Weibull	Log-logistic	Biphasic linear	Modifiye Gompertz
55 °C	0,9403	0,9923	0	0,9539	0,9952	0,4526	0,1620	3,5390	0,3974	0,1280
57 °C	0,8719	0,9945	0	0,9404	0,9950	0,5201	0,1081	2,4384	0,3547	0,1029
59 °C	0,9735	0,9874	0	0,9778	0,9856	0,4286	0,2954	3,3986	0,3926	0,3156

Çizelge 4.2. Karadut suyu içerisinde farklı sıcaklıklarda ısıtılma maruz kalmış *E. coli* için farklı modellerin kinetik parametreleri

Sıcaklık	Modifiye Gompertz				Weibull			Birinci derece	
	<i>C</i>	<i>B</i>	<i>M</i>	<i>5D</i> (dk)	<i>b</i>	<i>n</i>	<i>5D</i> (dk)	<i>D</i>	<i>5D</i> (dk)
55 °C	8,1186	0,7468	2,0598	3,0724	0,9324	1,5226	3,0132	0,6823	3,4115
57 °C	13,5471	1,2852	1,3080	1,3208	2,9740	1,9751	1,3009	0,3597	1,7985
59 °C	62,6964	0,6284	1,8218	0,6448	8,7930	1,2648	0,6400	0,1269	0,6345

5D: *E. coli* sayısında 5 log'luk azalma sağlanması için gerekli uygulama süresi

Modifiye Gompertz modeli ile tahmin edilen kinetik parametreler incelendiğinde sıcaklığın 55 °C'den 59 °C'ye yükselmesi ile C (üst ve alt asimptot değerleri arasındaki fark) değerinin 8,1186'dan 62,6964'e yükseldiği görülmüştür. Bununla birlikte, en yüksek B (M 'deki oransal ölüm hızı) (1,2852) ve en düşük M (mutlak ölüm hızının maksimum olduğu süre) (1,3080) değerleri ise 57 °C'de belirlenmiştir.

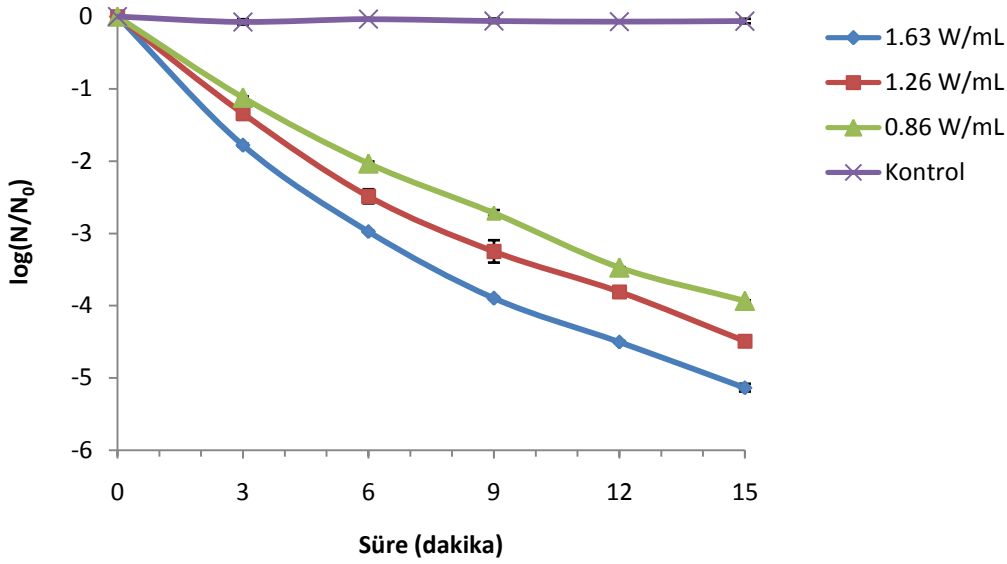
Weibull modelindeki b ve n parametreleri sırasıyla kurvenin skala ve şekil faktörleridir. Kurvenin şekli aşağı ($n > 1$) veya yukarı doğru ($n < 1$) konkav olabilir. $n = 1$ olması durumunda birinci derece model kullanılır (Chen vd 2007a, Wang vd 2010). Çizelge 4.2 incelendiğinde Weibull modelindeki n değerlerinin tüm sıcaklık uygulamaları için 1 den büyük olduğu belirlenmiştir. Termal uygulamaların çoğunda şekil faktörü (n) 1 den büyüktür ve bu mikroorganizmaların uygulamaya karşı hassasiyetlerinin uygulama süresinin uzamasına bağlı olarak arttığını ifade etmektedir (Van Boekel 2002). Skala faktörü olan b değeri ise mikroorganizmaların inaktivasyon hızını yansıtmaktadır (Wang vd 2010) ve b değerinin de sıcaklığın 55 °C'den 59 °C'ye yükselmesi ile 0,9324'ten 8,7930'a yükseldiği gözlenmiştir. Modellere göre, 5 log'luk azalmayı sağlayacak süreler incelendiğinde beklendiği gibi sıcaklık artışı ile sürelerin kıaldığı görülmektedir. 55 °C'de 5 log'luk azalmaya 3,0132-3,4115 dk arasında, 57 °C'de 1,3009-1,7985 arasında, 59 °C'de ise 0,6345-0,6448 dk arasında ulaşılabileceği belirlenmiştir.

Birinci derece kinetik modele göre mikroorganizma sayısında 5 log'luk azalmaya ($5 D$ değeri) 55 °C'de 3,41 dk'da ulaşılırken, 57 °C'de 1,80 dk'da 59 °C'de 0,63 dk'da ulaşılmıştır. Sıcaklığın 55 °C'den 59 °C'ye yükselmesiyle D değeri 0,6823'ten 0,1269'a düşmüştür. Genel olarak termal uygulamalarda birinci derece kinetik model için hesaplanan $5D$ değerleri modifiye Gompertz ve Weibull modelleri için hesaplanan $5D$ değerlerinden yüksek bulunmuştur (59 °C hariç).

Mikroorganizmaların termal inaktivasyonu ile ilgili çalışmalarda ve sanayideki uygulamalarda genel olarak mikroorganizmaların inaktivasyonunun birinci derece kinetik modele uygun bir seyir izlediği kabul edilmektedir (Chen 2007, Chen vd 2007a). Ancak işlemin uygulandığı ortamın bileşimi, sıcaklığı, işlem gören mikroorganizmanın çeşidi, gelişme fazı, uygulanan işlem parametreleri gibi pek çok faktörün bu kinetik çalışmalarda etkisi kaçınılmazdır. Nitekim karadut suyunda gerçekleştirilen kinetik verilerin farklı modellere (Birinci derece, Weibull, log-logistic, biphasic linear ve modifiye Gompertz) uygunluğunun değerlendirildiği bu çalışmada, modifiye Gompertz modeli verilere en uygun model olarak belirlenmiştir. Uygulanacak pastörizasyon normlarının bu hesaplamalara göre belirleneceği düşünüldüğünde, işlem parametrelerinin yeterli hassasiyetle hesaplanmaması durumunda pastörizasyonun (hedef mikroorganizmada 5 log'luk azalmanın) sağlanamaması veya tersi durumda aşırı ısıtma işlem uygulaması ile gıda ürünlerinde önemli kalite kayıpları meydana gelebilmektedir (Chen 2007, Chen vd 2007a).

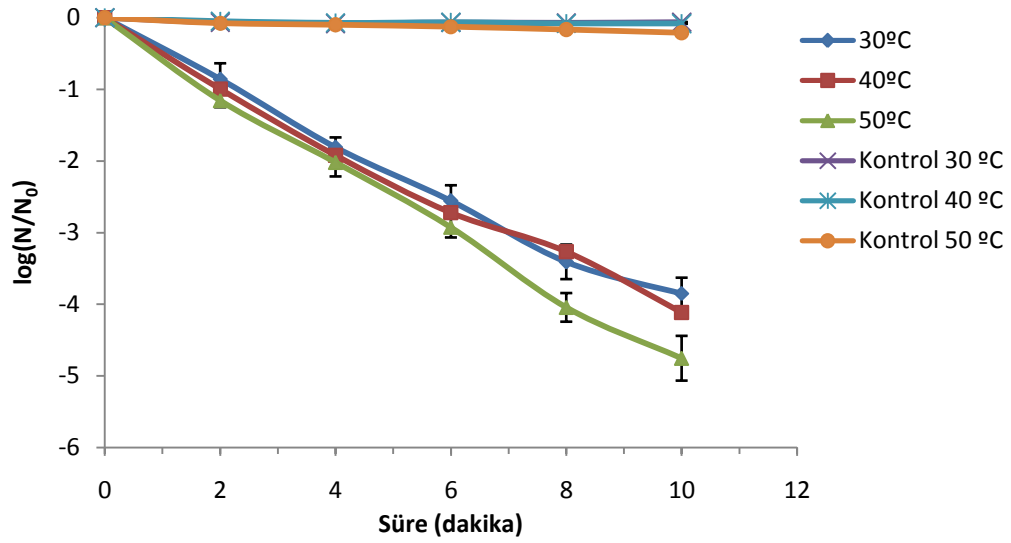
Akustik güç yoğunluğu, (AGY) işlem gören meyve suyunun 1 mL'sine uygulanan enerjinin bir göstergesidir (Tiwari ve Mason 2011). Bu ölçüm, farklı ultrases sistemlerinin karşılaştırılabilmesi ve daha büyük kapasiteli ultrases sistemlerin dizaynında fayda sağlaması bakımından önem arz etmektedir.

Şekil 4.2’de karadut suyu içerisinde farklı Akustik güç yoğunluğu (AGY) değerlerinde sonikasyona maruz kalmış *E. coli*’nin logaritmik canlı kalma oranları verilirken Şekil 4.3’te ise karadut suyu içerisinde farklı sıcaklıklarda termosonikasyon uygulanmış *E. coli*’nin logaritmik canlı kalma oranları yer almaktadır. 15 dakikalık işlem sonunda 1,63 W/mL AGY’da kesikli sonikasyon uygulanan örnekte *E.coli* sayısında 5,14 log’luk bir azalma sağlanırken, 1,26 W/mL AGY’de 4,49 log ve 0,86 W/mL AGY’de 3,93 log’luk bir azalma saptanmıştır. Beklendiği gibi AGY artışı ile *E. coli*’nin inaktivasyonun arttığı belirlenmiştir. AGY ile *E. coli* inaktivasyon hızı arasındaki pozitif korelasyonun ortamda kaviteasyonun artışına bağlı olarak hücre membranlarının mekanik parçalanmasından, bölgesel ısı artışından ve serbest radikal oluşumundan kaynaklanabileceği belirtilmektedir (Piyasena vd 2003, Condón vd 2005, Salleh-Mack ve Roberts 2007, Tiwari ve Mason 2011).



Şekil 4.2. Karadut suyu içerisinde farklı AGY değerlerinde sonikasyona maruz kalmış *E. coli*’nin logaritmik canlı kalma oranları

Şekil 4.3 incelendiğinde 30 °C ve 40 °C’deki *E. coli* inaktivasyonu arasında belirgin bir farklılık görülmektedir. Bununla birlikte, 50 °C’deki uygulamanın inaktivasyon hızında özellikle 6. dakikadan sonra belirgin bir artışa neden olduğu görülmektedir.



Şekil 4.3. Karadut suyu içerisinde farklı sıcaklıklarda termosonikasyona maruz kalmış *E. coli*'nin logaritmik canlı kalma oranları

Çizelge 4.3'de karadut suyu içerisinde sonikasyon ve termosonikasyona maruz kalmış *E. coli*'nin inaktivasyon verilerinin kinetik modellere uygunluğunun değerlendirilmesi verilirken, Çizelge 4.4'de ise inaktivasyon verilerine en uygun model olan Weibull ile benzer çalışma bulguları ile kıyaslama yapabilmek için biphasic linear ve birinci derece modelin kinetik parametreleri de verilmiştir.

En yüksek $Adj R^2$ ve en düşük $RMSE$ değerleri hem sonikasyon hem de termosonikasyon için en uygun modelin Weibull olduğunu göstermektedir ($Adj R^2 > 0,99$, $RMSE < 0,11$). Weibull modelini biphasic linear ve birinci derece modeller takip etmiştir.

Weibull modelindeki kinetik parametreler olan b ve n sırasıyla 0,5169-0,9529 ve 0,6264-0,9173 arasında tespit edilmiştir. n değeri AGY değerinin artışıyla azalırken 40 °C ve 50 °C'deki termosonikasyon uygulamasında b değerlerinin birbirine çok yakın ve 30 °C'deki b değerinden daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Sonikasyon ve termosonikasyon uygulanan örnekler için hesaplanan Weibull modelindeki n değerlerinin 1'den büyük olduğu görülmektedir. Bununla birlikte 55, 57 ve 59 °C'de ısı işleme maruz kalmış örneklerden elde edilen Weibull modelindeki n değerlerinin 1'den küçük olması uygulanan işlem şartlarına göre kurvenin şeklinin değişebileceğini ortaya koymaktadır.

Wang vd (2010) elma suyu ile yaptıkları çalışmada uygulanan ultrasonik gücün artışına bağlı olarak b değerinin arttığını n değerinin ise azaldığını bildirmişlerdir. Wang vd (2010) çalışmalarında b ve n değerini sırasıyla *Alicyclobacillus acidiphilus* DSM 14558T için 1,048-3,416 ve 0,312-0,518, *Alicyclobacillus acidoterrestris* DSM 3922T için ise 0,654-1,722 ve 0,553-0,775 arasında tespit etmişlerdir. Ugarte-Romero vd (2006) elma suyunda termosonikasyon ile *E. coli* inaktivasyonu için hesapladıkları

Weibull modelindeki b değerleri 0,12-0,56, n değerleri ise 0,55-0,72 arasında değişim göstermiştir. Karadut suyunda gerçekleştirdiğimiz çalışmada hesaplanan b ve n değerleri önceki çalışmalarda hesaplanan değerlerden daha yüksek bulunurken, sıcaklığa bağlı eğilimlerin benzer olduğu belirlenmiştir. Bermúdez-Aguirre ve Barbosa-Cánovas'ın (2012) farklı meyve sularında (ananas, yabamersini ve üzüm suyu) *Saccharomyces cerevisiae*'nin sürekli ve kesikli modda ultrases ile inaktivasyonunu değerlendirdikleri çalışmalarında b değeri 0,2615 ile 2,0550 arasında, n değeri ise 0,5968 ile 1,3467 arasında belirlenmiştir. Çalışmalar arasındaki b ve n değerlerindeki farklılıkların işlem gören ürün, mikroorganizma tipi ve uygulanan AGY farklılığından kaynaklanabileceği düşünülmektedir.

Biphasic linear modelde a değeri sonsuz bir uygulama süresinden sonra uygulamaya duyarlı mikroorganizma fraksiyonunu, k_1 uygulamaya duyarlı mikroorganizma popülasyonunun inaktivasyon hızını, k_2 ise uygulamaya dirençli mikroorganizma popülasyonunun inaktivasyon hızını temsil etmektedir. AGY'nun artışıyla a değerinde 0,2896'dan 0,0649'a düşüş gerçekleşmiştir. Bununla birlikte, farklı sıcaklıklardaki termosonikasyon uygulamalarında a değerlerinde belirgin bir değişim gözlenmemiştir (Çizelge 4.4.).

Sonikasyon uygulamasında AGY artışı ile termosonikasyon uygulamasında da sıcaklık artışıyla k_1 değerinde az da olsa artış gözlenmiştir. Diğer taraftan k_2 değerleri incelendiğinde sonikasyon (11,1856-35,0014) ve termosonikasyon (0,9422-1,1284) uygulamaları arasındaki büyük bir fark göze çarpmaktadır. Bu farklılığın ultrasesin uygulama şeklinden (kesikli veya sürekli) kaynaklanabileceği düşünülmektedir. Sonikasyon uygulamasında k_2 değeri (uygulamaya dirençli mikroorganizma popülasyonunun inaktivasyon hızı), k_1 değerinden (uygulamaya duyarlı mikroorganizma popülasyonunun inaktivasyon hızından) daha yüksek bulunurken, termosonikasyon uygulamasında k_2 ve k_1 değerleri aynı bulunmuştur.

Wang vd'nin (2010) elma suyuna farklı seviyelerde ultrasonik güç (200, 400, 600 W) uyguladıkları çalışmada *Alicyclobacillus acidophilus* DSM 14558T için a , k_1 ve k_2 değerleri sırasıyla 0,005-0,166, 0,149-0,179 ve 1,555-3,368, *Alicyclobacillus acidoterrestris* DSM 3922T için ise sırasıyla 0,002-0,022, 0,101-0,109 ve 0,399-0,716 olarak belirlenmiştir. Ayrıca araştırmacılar ultrasonik gücün artışıyla a değerinin azaldığını, k_2 değerinin ise arttığını bildirmiştir.

Birinci derece kinetik model için hesaplanan D değeri AGY'nin artmasıyla, 3,5191'dan 2,6242'ye, sıcaklığın artışıyla da 2,4422'den 2,0394'e düşmüştür. 50 °C'de 1,63 W/mL AGY'de gerçekleştirilen uygulama ile en düşük D değeri (10,20 dk) elde edilmiştir. Son dönemde yapılan ultrases çalışmalarında da mikroorganizma sayısındaki 5 log'luk azalmanın 12-22 dk gibi bir süre aldığı ve pratik pastörizasyon koşulları için bu sürenin hala oldukça uzun olduğu ifade edilmektedir (Lee vd 2009).

Yapılan bu değerlendirmeler doğrultusunda termal pastörizasyon 59 °C'de yaklaşık olarak 40 sn'de, ultrasonik pastörizasyon ise 100 mL'lik beherde 50 mL örnek ile 30 °C'de, 1,63 AGY'de sürekli modda 14,5 dk'da gerçekleştirilebilmektedir. Pastörizasyon çalışmaları belirlenen bu şartların yanında, ticari şartları temsilen 80

°C’de 1 dk’da gerçekleştirilmiş ve sonuçlar karşılaştırılmıştır. Çalışmalarda herhangi bir pastörizasyon işlemine tabi tutulmayan durultulmuş karadut suyu kontrol örneği olarak kullanılmıştır.

Çizelge 4.3. Karadut suyu içerisinde sonikasyon ve termosonikasyona maruz kalmış *E. coli*'nin inaktivasyon verilerinin kinetik modellere uygunluğunun değerlendirilmesi

Uygulama	Sıcaklık	AGY (W/mL)	Adj R ²					RMSE				
			Birinci derece	Weibull	Log-logistic	Biphasic linear	Modifiye Gompertz	Birinci derece	Weibull	Log-logistic	Biphasic linear	Modifiye Gompertz
Sonikasyon ^x	25 °C	0,86 ^a	0,9707	0,9979	0,9738	0,9914	0,9988	0,2529	0,0674	0,2389	0,1371	0,0504
	25 °C	1,26 ^b	0,9500	0,9964	0,9717	0,9857	0,9976	0,3716	0,0990	0,2794	0,1987	0,0814
	25 °C	1,63 ^c	0,9204	0,9976	0,9652	0,9854	u,d,*	0,5368	0,0933	0,3550	0,2302	2,0187
Termosonikasyon ^y	30 °C	1,63 ^c	0,9893	0,9944	0,9699	0,9822	0,9981	0,1537	0,1107	0,2577	0,1984	0,0644
	40 °C	1,63 ^c	0,9882	0,9975	u,d,*	0,9803	0,9962	0,1643	0,0764	3,6388	0,2121	0,0932
	50 °C	1,63 ^c	0,9955	0,9975	0,9510	0,9925	u,d,*	0,1202	0,0898	0,3953	0,1551	2,1593

^x: kesikli sonikasyon, ^y: sürekli termosonikasyon ^a:%60, ^b:%80, ^c:%100 genlik seviyesi, *Uygun değil

56

Çizelge 4.4. Karadut suyu içerisinde sonikasyon ve termosonikasyona maruz kalmış *E. coli* için farklı modellerin kinetik parametreleri

Uygulama	Sıcaklık	AGY (W/mL)	Weibull			Biphasic linear				Birinci derece	
			<i>b</i>	<i>n</i>	5 <i>D</i> (dk)	<i>a</i>	<i>k</i> ₁	<i>k</i> ₂	5 <i>D</i> (dk)	<i>D</i>	5 <i>D</i> (dk)
Sonikasyon ^x	25 °C	0,86 ^a	0,5169	0,7559	20,13	0,2896	0,5413	11,1856	18,97	3,5191	17,60
	25 °C	1,26 ^b	0,6879	0,6945	17,39	0,1610	0,5837	10,2881	16,59	3,0697	15,35
	25 °C	1,63 ^c	0,9529	0,6264	14,10	0,0649	0,6318	35,0014	13,89	2,6142	13,07
Termosonikasyon ^y	30 °C	1,63 ^c	0,5293	0,8749	13,02	1,1304	0,9422	0,9422	12,21	2,4422	12,21
	40 °C	1,63 ^c	0,5828	0,8450	12,73	1,0000	0,9771	0,9771	11,78	2,3574	11,79
	50 °C	1,63 ^c	0,5811	0,9173	10,45	1,1845	1,1284	1,1284	10,20	2,0394	10,20

^x: kesikli sonikasyon, ^y: sürekli termosonikasyon ^a:%60, ^b:%80, ^c:%100 genlik seviyesi, 5*D*: *E. coli* sayısında 5 log'luk azalma sağlanması için gerekli uygulama süresi

4.2. Termal ve Ultrasonik Uygulamaların Karadut Suyunun Fizikokimyasal Özellikleri Üzerine Etkisi

Uygulamanın gerçekleştirildiği ortam şartları mikroorganizmaların inaktivasyonunda kiritik bir rol oynamaktadır (Chen ve Hoover 2003, Salleh-Mack ve Roberts 2007). Ayrıca inaktivasyon uygulamaları sırasında ürünün fizikokimyasal özelliklerinde bazı değişimler meydana gelebilmektedir (Salleh-Mack ve Roberts 2007, Tiwari vd 2009c, Tiwari vd 2010). Bu nedenle uygulamalardan önce ve sonra (mikroorganizma sayısında 5 log'luk azalma sağlayan sürelerde) karadut suyunun bazı fizikokimyasal özellikleri analiz edilmiştir. Çizelge 4.5'te renk ve bulanıklık değerlerine Çizelge 4.6'da ise pH, titrasyon asitliği, toplam monomerik antosiyanin içeriği, polimerik renk oranı ve IC₅₀ (antioksidan aktivite) değerlerine ait varyans analizi sonuçları verilmiştir.

Çizelge 4.5 ve 4.6 incelendiğinde termal ve ultrases uygulamalarının pH, titrasyon asitliği, toplam monomerik antosiyanin içeriği, polimerik renk oranı ve IC₅₀ değerlerinde istatistiki açıdan önemli bir değişime neden olmadığı görülmektedir. Bununla birlikte, uygulamaların örneklerin rengi ve bulanıklığı üzerine önemli ($P < 0,05$) düzeyde etkili olduğu belirlenmiştir.

Örneklerin renk, bulanıklık pH, titrasyon asitliği, toplam monomerik antosiyanin içeriği, polimerik renk oranı ve IC₅₀ (antioksidan aktivite) değerlerine ait Duncan çoklu karşılaştırma testi sonuçları Çizelge 4.7 ve Çizelge 4.8'de verilmiştir.

Kontrol örneğinin *L*, *a*, *b*, *h^o* ve *C* renk değerleri sırasıyla 17,71, -0,14, 0,47, -74,26 ve 0,48 olarak belirlenmiştir. Sonikasyon ve termosonikasyon uygulamasıyla örneklerin renk değerlerinde istatistiki olarak önemli ($P < 0,05$) bir artış belirlenirken, termal uygulamanın renk değerleri üzerine önemli bir etkisi görülmemiştir. Kontrol örneğiyle karşılaştırıldığında ultrases uygulanmış örneklerin bulanıklık değerlerinde dikkat çekici bir artış belirlenmiştir. Nitekim işlem görmemiş kontrol örneğinde bulanıklık değeri 2,91 olarak ölçülürken ultrases uygulanan örneklerde bu değer 47,0 ile 76,4 arasında belirlenmiştir. Genel olarak Akustik güç yoğunluğunun (AED) artmasıyla bulanıklık değerinde artış tespit edilmiştir. Termal uygulamaların ise bulanıklık değeri üzerine istatistiki açıdan önemli düzeyde bir etki oluşturmadığı belirlenmiştir.

Benzer renk değişimi ve bulanıklık artışı önceki çalışmalarda elma suyunda (Ugarte-Romero vd 2006, Abid vd 2013), kantalu kavunu suyunda (Fonteles vd 2012), greyfurt suyunda (Aadil vd 2013) ve kırmızı üzüm suyunda (Tiwari vd 2010) rapor edilmiştir. Renk ve bulanıklık değerlerindeki bu değişimlerin çeşitli fiziksel, kimyasal ve biyolojik reaksiyonlara neden olan kavitasyonla ilişkili olduğu düşünülmektedir. Sonikasyon uygulaması kimyasal reaksiyonları hızlandır, difüzyon hızını artırır, enzimlerin yapısını bozabilir ve mikroorganizmaların hücre yapılarının bozulmasına neden olabilir (Tiwari vd 2008c). Ayrıca kavitasyon nedeniyle oluşan serbest radikallerin polimerizasyon reaksiyonlarını hızlandırması ve polifenollerin suda çözünürlüğünü azaltmaktasına bağlı olarak da bulanıklık artabilmektedir (Aadil vd 2013).

Çizelge 4.5. Karadut suyu örneklerinin renk ve bulanıklık değerlerine ait varyans analizi sonuçları

Varyasyon kaynakları	SD	Renk										Bulanıklık (NTU)	
		<i>L</i>		<i>a</i>		<i>b</i>		<i>h°</i>		<i>C</i>		KO	F
		KO	F	KO	F	KO	F	KO	F	KO	F		
İnaktivasyon uygulaması	9	0,1091	3,92*	0,0625	33,15**	0,0098	44,64**	11427	1156**	0,0131	14,20**	1723	120,58**
Hata	10	0,0279		0,0019		0,0002		9,8783		0,0009		14,29	

(*) P<0,05 seviyesinde, (**) P<0,01 seviyesinde farklılık ifade eder.

Çizelge 4.6. Karadut suyu örneklerinin pH, titrasyon asitliği (TA), toplam monomerik antosiyanin içeriği, polimerik renk oranı % ve IC₅₀ değerlerine ait varyans analizi sonuçları

Varyasyon kaynakları	SD	pH		TA		Toplam monomerik antosiyanin		Polimerik renk oranı		IC ₅₀ değeri	
		KO	F	KO	F	KO	F	KO	F	KO	F
İnaktivasyon uygulaması	9	0,0001	3,00	0,0001	0,94	149,2	2,67	1,7765	0,38	60,3616	1,00
Hata	10	0,0000		0,0001		55,80		4,6235		60,1807	

Çizelge 4.7. Karadut suyu örneklerinin renk ve bulanıklık değerleri ($X \pm SE$)

Örnekler		Renk				C	Bulanıklık (NTU)
		L	a	b	h°		
Kontrol		17,71 ^c ±0,03	-0,14 ^c ±0,01	0,47 ^c ±0,01	-74,26 ^c ±0,68	0,48 ^c ±0,00	2,91 ^d ±0,14
Sonikasyon ^a (25 °C)	0,86 [†] W/mL	17,85 ^{bc} ±0,01	0,09 ^b ±0,02	0,52 ^d ±0,01	80,10 ^a ±1,81	0,52 ^b ±0,01	47,0 ^c ±4,9
	1,26 ^{††} W/mL	17,97 ^{abc} ±0,04	0,12 ^b ±0,02	0,56 ^c ±0,01	78,12 ^a ±1,72	0,57 ^b ±0,00	54,4 ^{bc} ±3,2
	1,63 ^{†††} W/mL	18,06 ^{abc} ±0,04	0,24 ^a ±0,02	0,59 ^b ±0,01	68,32 ^b ±1,37	0,64 ^a ±0,02	76,4 ^a ±3,2
Termosonikasyon ^b (1,63 ^{†††} W/mL)	30 °C	18,23 ^{ab} ±0,09	0,25 ^a ±0,03	0,62 ^{ab} ±0,02	68,26 ^b ±1,45	0,66 ^a ±0,02	56,4 ^b ±2,4
	40 °C	18,37 ^a ±0,36	0,27 ^a ±0,09	0,64 ^a ±0,03	67,90 ^b ±5,67	0,69 ^a ±0,06	60,6 ^b ±3,9
	50 °C	17,92 ^{bc} ±0,02	0,13 ^b ±0,02	0,55 ^c ±0,00	76,75 ^a ±2,28	0,56 ^b ±0,01	53,7 ^{bc} ±2,4
Termal uygulamalar	55 °C	17,73 ^c ±0,02	-0,13 ^c ±0,01	0,46 ^c ±0,01	-74,02 ^c ±0,87	0,47 ^c ±0,01	3,13 ^d ±0,28
	57 °C	17,75 ^c ±0,01	-0,15 ^c ±0,00	0,46 ^c ±0,01	-72,19 ^c ±0,35	0,48 ^c ±0,00	3,29 ^d ±0,01
	59 °C	17,68 ^c ±0,04	-0,16 ^c ±0,01	0,46 ^c ±0,01	-71,12 ^c ±0,63	0,48 ^c ±0,01	3,15 ^d ±0,01

^a: kesikli sonikasyon, ^b:sürekli termosonikasyon [†]:%60, ^{††}:%80, ^{†††}:%100 genlik seviyesi, aynı kolondaki değişik harfler ortalamaların P<0,05 seviyesinde farklı olduğunu gösterir

Çizelge 4.8. Karadut suyu örneklerinin pH, titrasyon asitliği monomerik antosiyanin, renk ve IC₅₀ değerleri (X ± SE)

Örnekler	pH	Titrasyon asitliği (g malik asit /100 mL)	Toplam monomerik antosiyanin (mg siyanidin-3-glikozit/L)	Polimerik renk oranı%	IC ₅₀ değeri * (mg/mg DPPH)	
Kontrol	3,71±0,01	1,530±0,010	642,541±4,541	18,138±0,158	88,330±3,090	
Sonikasyon ^a (25 °C)	0,86 [†] W/mL	3,70±0,00	1,515±0,015	622,033±5,010	18,963±0,176	94,337±0,792
	1,26 ^{††} W/mL	3,69±0,00	1,520±0,000	627,043±2,505	18,987±0,824	89,875±1,605
	1,63 ^{†††} W/mL	3,71±0,00	1,525±0,005	626,417±3,131	20,898±1,440	90,831±1,702
Termosonikasyon ^b (1,63 ^{†††} W/mL)	30 °C	3,70±0,00	1,530±0,010	615,927±3,078	19,629±0,728	86,297±8,183
	40 °C	3,72±0,01	1,530±0,010	620,990±3,131	20,091±4,380	91,112±11,879
	50 °C	3,71±0,00	1,520±0,000	626,834±3,131	18,715±0,151	96,406±3,869
Termal uygulamalar	55 °C	3,71±0,01	1,510±0,010	637,698±5,626	18,320±0,422	90,962±4,846
	57 °C	3,72±0,01	1,535±0,005	633,067±7,335	18,221±0,574	104,632±6,214
	59 °C	3,71±0,01	1,530±0,000	638,866±10,134	18,044±0,249	98,855±0,336

^a: kesikli sonikasyon, ^b: sürekli termosonikasyon [†]:%60, ^{††}:%80, ^{†††}:%100 genlik seviyesi, * Troloks için IC₅₀ değeri 0,16±0,01 mg x mg⁻¹ DPPH olarak belirlenmiştir

Kontrol örneğinde pH, titrasyon asitliği, toplam monomerik antosiyanin, polimerik renk oranı ve IC₅₀ değerleri sırasıyla 3,71, % 1,53, 642,5 mg siyanidin-3-glikozit/L, %18,14 ve 88,33 mg/mg DPPH olarak belirlenmiştir. Bu değerler üzerine uygulamaların istatistiki açıdan önemli bir etkisinin olmadığı görülmüştür. pH ve titrasyon asitliği ile ilgili benzer sonuçlar greyfurt (Aadil vd 2013), domates (Adekunte vd 2010) ve portakal (Tiwarei vd 2008a) suyunda da rapor edilmiştir. Bununla birlikte, Aadil vd (2013) greyfurt suyunda gerçekleştirdikleri çalışmada ultrases uygulanmış örneklerin antioksidan aktivitesinde artış olduğunu rapor etmişlerdir. Araştırmacılar antioksidan aktivitedeki bu artışın kavitasyonun neden olduğu hücre duvarlarındaki parçalanmayla birlikte bağlı formda bulunan fenolik maddelerin serbest forma geçişinden kaynaklanabileceğini ifade etmişlerdir. Ayrıca antioksidan aktivitenin kavitasyon sonucu oluşan hidroksil grupların fenolik bileşenlerin aromatik halkasına eklenmesi nedeniyle de artabileceğini belirtmişlerdir.

Çizelge 4.8'deki özellikle monomerik antosiyanin içeriği ile ilgili sonuçlar incelendiğinde istatistiki açıdan önemli olmamakla birlikte antosiyaninlerin ultrases uygulamasıyla % 2,4 ile % 4,1 arasında değişen oranlarda degradasyona uğradığı görülmektedir. Benzer sonuçlar böğürtlen (Tiwarei 2009d) ve çilek (Tiwarei 2008b) suyunda gerçekleştirilen çalışmalarda da rapor edilmektedir. Bu çalışmalarda böğürtlen suyunda (Tiwarei 2009d) antosiyanin degradasyonunun %5, çilek suyunda (Tiwarei 2008b) ise %3,2 oranında olduğu bildirilmektedir.

Ultrases uygulamalarında antosiyanin degradasyonuna genel olarak kavitasyona bağlı noktasal aşırı sıcaklık artışı, yüksek basınç ve sonokimyasal reaksiyonların neden olduğu düşünülmektedir (Tiwarei vd 2009a, Soria and Villamiel 2010, Tiwarei vd 2010). Kavitasyon sonucu oluşan hidroksil radikalleri veya H₂O₂'in yapıdaki halkanın açılması ve kalkon oluşumu ile antosiyanin degradasyonuna neden olabileceği rapor edilmiştir (Tiwarei vd 2009b, Tiwarei vd 2010).

4.3. Pastörizasyon ve Konsantrasyon Çalışmalarının Örneklerin Suda Çözünür Kuru Madde (SÇKM) İçeriğine Etkisi

Karadut suyu örneklerine 59 °C'de 40 sn süreyle termal pastörizasyon, 30 °C'de, 1,63 AGY'de de sürekli modda 14,5 dk süreyle ultrases pastörizasyon ve ticari şartları temsilen 80 °C'de 1 dk süreyle termal pastörizasyon olmak üzere üç farklı pastörizasyon işlemi uygulanmıştır. Çalışmalarda herhangi bir pastörizasyon işlemine tabi tutulmayan durultulmuş karadut suyu ise kontrol örneği olarak kullanılmıştır.

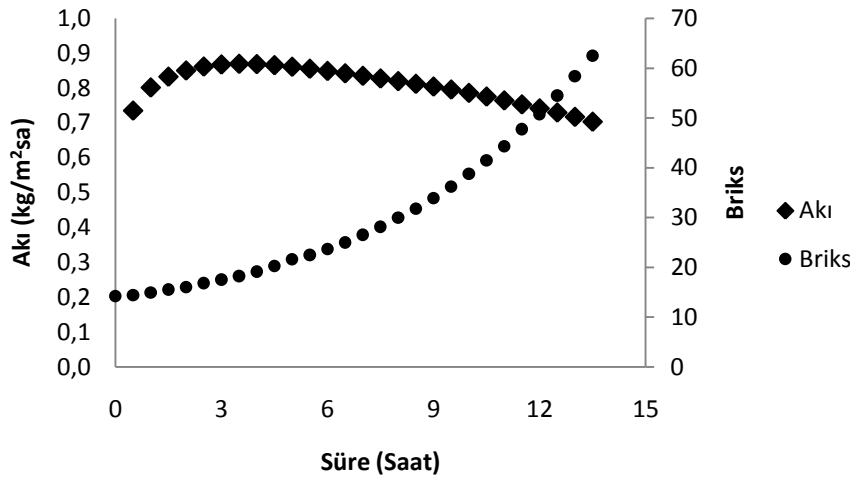
Pastörize karadut suyu örneklerinin suda çözünür kuru madde (SÇKM) değerlerine ait varyans analizi sonuçları Çizelge 4.9'da verilmiştir. Örneklerin SÇKM değerleri 14,6-14,8 arasında değişim göstermiş ve bu değişim uygulanan yöntemlere göre istatistiki olarak önemli bulunmamıştır. Benzer şekilde Ugarte-Romero vd (2006) ve Abid vd (2013) tarafından elma suyunda, Aadil vd (2013) tarafından üzüm suyunda, Adekunte vd (2010) tarafından domates suyunda, Tiwar vd (2009b) tarafından portakal suyunda yapılan çalışmalarda ultrases uygulamasıyla örneklerin briks değerlerinde önemli bir değişim olmadığı rapor edilmiştir.

Çizelge 4.9. Pastörize karadut suyu örneklerinin suda çözünür kuru madde (SÇKM, Bx) değerlerine ait varyans analizi sonuçları

Varyasyon kaynakları	SD	KO	F
Pastörizasyon Yöntemi	3	0,0161	1,91
Hata	4	0,0084	

Termal ve ozmotik konsantrasyon yöntemleri ile 30, 45 ve 65 Bx'e kadar konsantre edilen örneklerin tümü, sonuçların karşılaştırılabilmesi için 14,5 Bx'e seyreltilmiş, analizler bu çözeltilerde gerçekleştirilmiştir. Bununla birlikte, ozmotik distilasyon yöntemiyle konsantre edilen örneklere ait akış hızı ve briksin süreye bağlı değişimi Şekil 4.4'de verilmiştir.

Transmembran akısı sistem dengeye geldiği aşamadan sonra süreye bağlı olarak 0,869 kg/(m²sa)'ten 0,703 kg/(m²sa)'ye azalırken briks değeri 14,5'ten 65'e yükselmiştir. Transmembran akısındaki bu azalmanın iki çözelti arasındaki konsantrasyon farkından doğan itici kuvvetin azalması ve vizkozitenin artmasıyla açıklanmaktadır (Kozák vd 2008, Aguiar vd 2012, Souza vd 2013). Benzer akı değişimleri Aguiar vd (2012) tarafından elma suyunda yapılan çalışmada da gözlenmiştir.



Şekil 4.4. Ozmotik distilasyon ile konsantre edilen karadut suyunun akış hızı ve briks değerlerinin zamana bağlı değişimi

4.4. Pastörizasyon, Konsantrasyon ve Depolamanın Karadut Suyu Örneklerinin pH'sı Üzerine Etkisi

Farklı yöntemlerle pastörize edilen karadut suyu örneklerinin pH değerlerine ait varyans analizi sonuçları Çizelge 4.10'da verilmiştir. Örneklerin pH değerleri 3,72 ile 3,74 arasında varyasyon gösterirken; pH değerleri pastörizasyon yöntemlerine (59

°C’de 40 sn süreyle termal pastörizasyon, 30 °C’de, 1,63 AGY’de de sürekli modda 14,5 dk süreyle ultrases pastörizasyon ve ticari şartları temsilen 80 °C’de 1 dk süreyle termal pastörizasyon) göre istatistiki olarak önemli düzeyde bir değişim göstermemiştir. Erbay (2011) ham karadut suyu örneğinde pH değerinin 3,42, termal yöntemle pastörize (90 °C’de 10 dk) edilmiş örnekte ise 3,45 olarak bildirdiği çalışmasında, pH değerinin pastörizasyon işleminden istatistiki açıdan etkilendiğini rapor etmiştir. Ugarte vd (2006) elma suyuna uygulanan termal ve ultrases işlemlerinin pH değeri üzerine önemli düzeyde bir etkisinin olmadığını bildirmiştir. Ultrases uygulanmış örneklerde pH değerlerinde benzer sonuçlar Abid vd (2013), Tiwari vd (2008c) ve Tiwari vd (2009b) tarafından da rapor edilmiştir.

Çizelge 4.10. Pastörize karadut suyu örneklerinin pH değerlerine ait varyans analizi sonuçları

Varyasyon kaynakları	SD	KO	F
Pastörizasyon Yöntemi	3	0,0003	1,27
Hata	4	0,0003	

Çizelge 4.11’deki sonuçlar incelendiğinde örneklerin pH değerleri üzerine, konsantrasyon yöntemi (KY), konsantrasyon seviyesi (KS) ve KY x KS interaksiyonunun önemli düzeyde ($P<0,01$) etkili olduğu görülmektedir. Örneklerin pH değerlerinin konsantrasyon seviyesine göre 3,68 ile 3,74 arasında değişim gösterdiği belirlenmiştir (Çizelge 4.12). Termal ve ozmotik distilasyon yöntemleri ile farklı seviyelere konsantre edilen örneklerin pH değerleri ayrı ayrı değerlendirildiğinde termal yöntemin istatistiki açıdan önemli bir etki göstermediği; ozmotik distilasyon yönteminin ise pH değerlerinde az ancak istatistiki açıdan önemli değişimlere neden olduğu belirlenmiştir (Şekil 4.5). Toker vd (2013) kanportakalı suyunun 50 °C’de 160 mbar’da 45, 55 ve 65 Bx’e konsantre edildiği çalışmada konsantrasyon seviyesinin artışıyla pH değerinin istatistiki açıdan önemli seviyede arttığını bildirmişlerdir. Onsekizoglu (2013b) nar suyunda gerçekleştirdiği çalışmada ham meyve suyunda 3,38 olarak tespit ettiği pH değerinin, ozmotik distilasyonla konsantre edilen örneklerde 3,36’ya; termal yöntemle konsantre edilen örneklerde 3,35’e düşmesine rağmen istatistiki açıdan önemli bir değişim göstermediğini rapor etmiştir. Benzer şekilde Cissé vd (2011) roselle ekstraktı, elma ve üzüm suyuyla gerçekleştirdiği çalışmada ozmotik distilasyon işleminin pH üzerine önemli bir etkisinin olmadığını bildirmişlerdir.

Çizelge 4.11. Ozmotik ve termal konsantrasyonla farklı seviyelere konsantre edilen karadut suyu örneklerinin pH değerlerine ait varyans analizi sonuçları

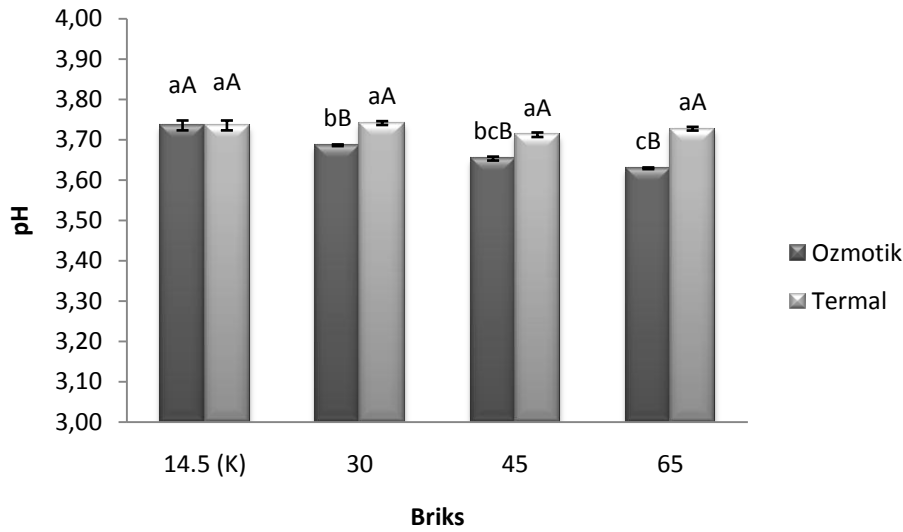
Varyasyon kaynakları	SD	KO	F
Konsantrasyon yöntemi (KY)	1	0,0116	80,39**
Konsantrasyon seviyesi (KS)	3	0,0029	19,87**
KY x KS	3	0,0016	10,83**
Hata	8	0,0001	

(**) $P<0,01$ seviyesinde farklılık ifade eder.

Çizelge 4.12. Ozmotik ve termal konsantrasyonla farklı seviyelere konsantre edilen karadut suyu örneklerinin pH değerleri ortalamalarına ait Duncan Çoklu Karşılaştırma Testi sonuçları ($X \pm SE$)

Konsantrasyon yöntemi		Konsantrasyon seviyesi (Bx)			
Ozmotik	Termal	14,5 (Kontrol)	30	45	65
3,68 ^b ±0,02	3,73 ^a ±0,01	3,74 ^a ±0,01	3,72 ^b ±0,02	3,69 ^c ±0,02	3,68 ^c ±0,03

Farklı harfler ortalamaların $P < 0,05$ seviyesinde farklı olduğunu gösterir.



Şekil 4.5. Ozmotik ve termal konsantrasyonla farklı seviyelere konsantre edilen karadut suyu örneklerinin pH değerleri (Farklı küçük harfler aynı yöntemle farklı seviyelere konsantre edilen örneklerin pH ortalamalarının, farklı büyük harfler aynı konsantrasyon seviyesine farklı yöntemle konsantre edilen örneklerdeki pH ortalamalarının $P < 0,05$ seviyesinde farklı olduğunu gösterir)

Ozmotik ve termal konsantrasyonla 65 Bx'e konsantre edilip farklı sıcaklıklarda depolanan örneklerin pH değerlerine ait varyans analizi sonuçları Çizelge 4.13'de, pH değerleri ortalamalarına ait Duncan Çoklu Karşılaştırma Testi sonuçları ise Çizelge 4.14'de verilmiştir. Sonuçlara göre konsantrasyon yöntemi (KY) ve depolama süresi (D) tüm sıcaklıklarda pH üzerine önemli ($P < 0,01$) düzeyde etki göstermiştir. KY x D interaksyonu 25 ve 35 °C'de depolanan örneklerin pH değerlerinde istatistiki açıdan önemli düzeyde ($P < 0,01$) değişime neden olurken 4 °C'de depolanan örneklerde önemli bir değişim gözlenmemiştir.

Çizelge 4.13. Ozmotik ve termal konsantrasyonla konsantre edilip farklı sıcaklık ve sürelerde depolanan örneklerin pH değerlerine ait varyans analizi sonuçları

Varyasyon kaynakları	SD	Sıcaklık					
		4°C		25°C		35°C	
		KO	F	KO	F	KO	F
Konsantrasyon yöntemi (KY)	1	0,0408	576,53**	0,0081	121,00**	0,0580	994,57**
Depolama süresi (D)	5	0,0004	5,28**	0,0007	9,85**	0,0004	7,14**
KY x D	5	0,0001	1,52	0,0010	13,75**	0,0003	5,43**
Hata	12	0,0001		0,0001		0,0001	

(**) P<0,01 seviyesinde farklılık ifade eder.

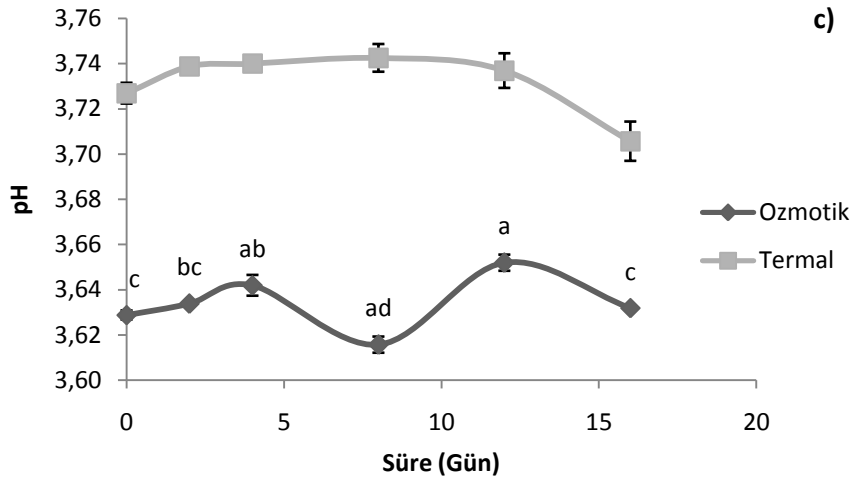
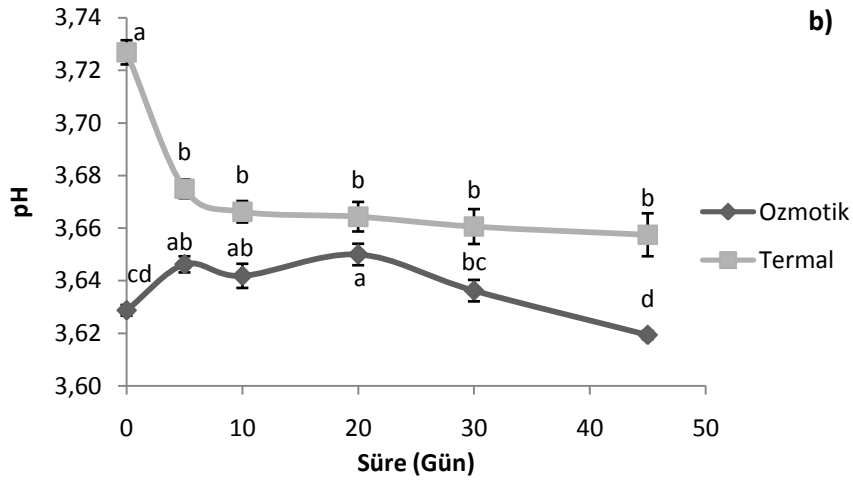
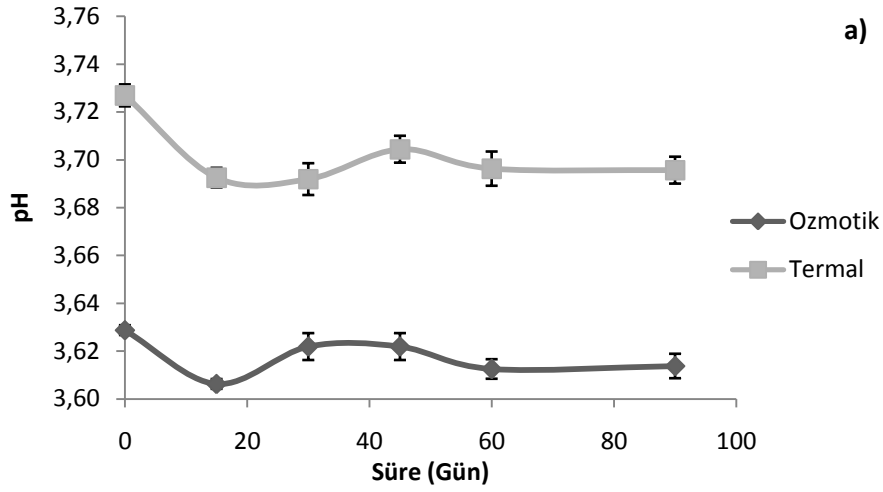
Çizelge 4.14'deki sonuçlar incelendiğinde termal yöntemle konsantre edilen ve 3 farklı (4, 25 ve 35 °C) sıcaklıkta depolanan örneklerin ozmotik distilasyonla konsantre edilip 3 farklı sıcaklıkta depolanan örneklerden daha yüksek pH derecesine sahip oldukları görülmektedir. 4 ve 35 °C'de depolanan örneklerin depolama süresine bağlı olarak düzenli bir artış ya da azalış göstermediği ancak 25 °C'de depolanan örneklerin pH değerlerinin depolama süresine bağlı olarak azalma eğiliminde olduğu belirlenmiştir.

65 Bx'e konsantre edildikten sonra farklı sıcaklıklarda depolanan örneklerin pH değerleri konsantrasyon yöntemlerine göre ayrı ayrı değerlendirildiğinde termal evaporasyonla konsantre edildikten sonra 4 ve 35 °C'de depolanan örneklerin pH değerlerinde istatistiki açıdan önemli bir değişim olmadığı, 25 °C'de depolanan örneklerin pH değerlerinin ise depolama başlangıcındaki kontrol örneğine göre daha düşük değerlerde seyrettiği görülmektedir (Şekil 4.6). Ozmotik distilasyonla konsantre edildikten sonra 4 °C'de depolanan örneklerin pH değerlerinde yine istatistiki açıdan önemli bir değişim gözlenmemiştir. Bununla birlikte, 25 °C ve 35 °C'de depolanan örneklerin pH değerlerinde istatistiki açıdan önemli (P<0,01) değişimler olmasına rağmen yorumlanabilir bir artış ya da azalıştan söz etmek mümkün gözükmemektedir. Erbay'da (2011) benzer şekilde -20, 4, 10 ve 20 °C'de depoladığı karadut suyu konsantrelerinin pH değerlerinde önemli bir değişim gözlenmediğini bildirmiştir. Ancak Alighourchi ve Barzegar (2009) ise 4, 20 ve 37 °C'de 210 gün boyunca depoladıkları nar sularının pH değerlerinin 3,21 den 3,39'lara yükseldiğini rapor etmişlerdir.

Çizelge 4.14. Ozmotik ve termal konsantrasyonla konsantre edilip farklı sıcaklık ve sürelerde depolanan örneklerin pH değerleri ortalamalarına ait Duncan Çoklu Karşılaştırma Testi sonuçları ($X \pm SE$)

Sıcaklık	Konsantrasyon yöntemi		Depolama Süresi (Gün)					
	Ozmotik	Termal	0.	15.	30.	45.	60.	90.
4°C	3,62 ^b ±0,00	3,70 ^a ±0,00	3,68 ^a ±0,03	3,65 ^c ±0,03	3,66 ^{bc} ±0,02	3,67 ^{ab} ±0,02	3,66 ^{bc} ±0,03	3,66 ^{bc} ±0,02
25°C	3,64 ^b ±0,00	3,68 ^a ±0,01	3,68 ^a ±0,03	3,66 ^b ±0,01	3,66 ^b ±0,01	3,66 ^b ±0,00	3,65 ^{bc} ±0,01	3,64 ^c ±0,01
35°C	3,64 ^b ±0,00	3,73 ^a ±0,00	3,68 ^{bc} ±0,03	3,69 ^{ab} ±0,03	3,69 ^a ±0,03	3,68 ^{bc} ±0,04	3,70 ^a ±0,03	3,67 ^c ±0,02

Aynı satırdaki farklı harfler ortalamaların $P < 0,05$ seviyesinde farklı olduğunu gösterir.



Şekil 4.6. Ozmotik ve termal konsantrasyonla 65 Bx'e konsantre edilip farklı sıcaklıklarda (a:4 °C, b:25 °C, c:35 °C) depolanan örneklerin depolama süresine bağlı pH değişimleri (Aynı egrideki farklı harfler ortalamaların $P < 0,05$ seviyesinde farklı olduğunu gösterir)

4.5. Pastörizasyon, Konsantrasyon ve Depolama Çalışmalarının Titrasyon Asitliği Üzerine Etkisi

Pastörize karadut suyu örneklerinin titrasyon asitliği değerlerine ait varyans analizi sonuçları Çizelge 4.15’de verilmiştir. Örneklerin titrasyon asitliği değerleri 1,495 ile 1,525 g malik asit /100 mL arasında belirlenmiştir. Bununla birlikte, elde edilen sonuçlara göre titrasyon asitliği değerleri pastörizasyon yöntemlerine göre önemli düzeyde değişim göstermemiştir.

Ugarte vd (2006) elma suyunda uygulanan termal ve ultrases işlemlerinin titrasyon asitliği değeri üzerine önemli düzeyde bir etkisinin olmadığını bildirmiştir. Ultrases uygulanmış örneklerde titrasyon asitliği değerlerinde benzer sonuçlar Abid vd (2013), Tiwari vd (2008c) ve Tiwari vd (2009b) tarafından da rapor edilmiştir.

Çizelge 4.15. Pastörize karadut suyu örneklerinin titrasyon asitliği değerlerine ait varyans analizi sonuçları

Varyasyon kaynakları	SD	KO	F
Pastörizasyon Yöntemi	3	0,0004	4,71
Hata	4	0,0000	

Konsantrasyon seviyesi (K.S.) örneklerin titrasyon asitliği değerleri üzerine istatistiki açıdan önemli seviyede ($P<0,05$) etki ederken, konsantrasyon yöntemi (K.Y.) ve KY x KS interaksiyonu önemli seviyede etki göstermemiştir (Çizelge 4.16). Çizelge 4.17 incelendiğinde titrasyon asitliği değerlerinin konsantrasyon yöntemi ve konsantrasyon derecesine bağlı olarak 1,510 ile 1,538 g malik asit /100 mL arasında değişim gösterdiği görülmektedir. Termal ve ozmotik distilasyon yöntemleri ile farklı seviyelere konsantre edilen örneklerin titrasyon asitliği değerleri ayrı ayrı değerlendirildiğinde termal ve ozmotik distilasyon yöntemlerinin istatistiki açıdan önemli bir etki göstermediği görülmektedir (Şekil 4.7). Toker vd (2013) tarafından yapılan ve kanportakalı suyunun 50 °C’de 160 mbar’da 45, 55 ve 65 Bx’e konsantre edildiği çalışmada konsantrasyon prosesinin titrasyon asitliği değeri üzerine istatistiki açıdan önemli bir etki göstermediğini bildirmiştir. Onsekizoglu’da (2013b) nar suyunda gerçekleştirdiği çalışmada ozmotik distilasyon ve termal evaporasyon işlemlerinin örneklerin titrasyon asitliği değerleri üzerine istatistiki açıdan önemli bir etkisinin olmadığını rapor etmiştir. Cissé vd (2011) ise gerçekleştirdikleri çalışmada elma ve üzüm suyunda ozmotik distilasyon ile konsantrasyonun titrasyon asitliği değerlerini önemli seviyede azalttığını roselle ekstraktında ise istatistiki açıdan önemli bir etkisinin olmadığını bildirmişlerdir.

Çizelge 4.16. Ozmotik ve termal konsantrasyonla farklı seviyelere konsantre edilen karadut suyu örneklerinin titrasyon asitliği değerlerine ait varyans analizi sonuçları

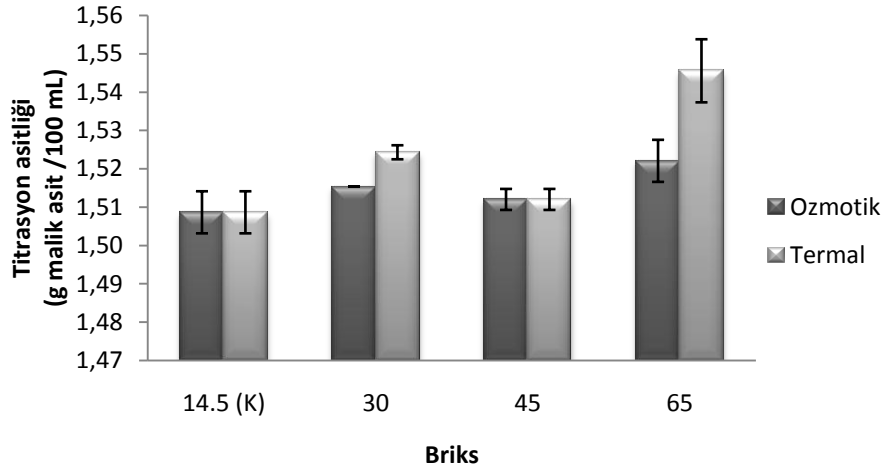
Varyasyon kaynakları	SD	KO	F
Konsantrasyon yöntemi (KY)	1	0,0002	2,25
Konsantrasyon seviyesi (KS)	3	0,0006	5,75*
KY x KS	3	0,0001	1,42
Hata	8	0,0001	

(*) P<0,05 seviyesinde farklılık ifade eder.

Çizelge 4.17. Ozmotik ve termal konsantrasyonla farklı seviyelere konsantre edilen karadut suyu örneklerinin titrasyon asitliği değerleri ortalamalarına ait Duncan Çoklu Karşılaştırma Testi sonuçları ($X \pm SE$, g malik asit /100 mL)

Konsantrasyon yöntemi		Konsantrasyon seviyesi (Bx)			
Ozmotik	Termal	14,5 (Kontrol)	30	45	65
1,518±0,003	1,525±0,007	1,510 ^b ±0,006	1,523 ^{ab} ±0,003	1,515 ^b ±0,003	1,538 ^a ±0,009

Farklı harfler ortalamaların P<0,05 seviyesinde farklı olduğunu gösterir.



Şekil 4.7. Ozmotik ve termal konsantrasyonla farklı seviyelere konsantre edilen karadut suyu örneklerinin titrasyon asitliği değerleri

Çizelge 4.18'deki sonuçlara göre konsantrasyon yöntemlerinin (KY) tüm sıcaklıklarda titrasyon asitliği üzerine etkisi istatistiki açıdan önemli düzeyde ($P<0,01$) bulunurken, 4 ve 25°C'deki örneklerde depolama süresi (D) önemli düzeyde ($P<0,01$) bir değişime neden olmamıştır. Bununla birlikte, KY x D interaksyonu hiçbir depolama sıcaklığında titrasyon asitliği verilerinde önemli bir değişime neden olmamıştır.

Çizelge 4.19 incelendiğinde termal yöntemle konsantre edilen ve 3 farklı (4, 25 ve 35°C) sıcaklıkta depolanan örneklerin ozmotik distilasyonla konsantre edildikten sonra 3 farklı sıcaklıkta depolanan örneklerden daha yüksek titrasyon asitliği

değerlerine sahip oldukları görülmektedir. 4 °C’de depolanan örnekler için veriler incelendiğinde depolamanın başlangıcındaki verilerin depolama süresince elde edilen titrasyon asitliği verilerinden daha yüksek olduğu görülmektedir. 35 °C’de depolanan örneklerden elde edilen titrasyon asitliği verileri depolama süresince önemli bir değişiklik göstermemiştir. Bununla birlikte, 25 °C’de depolanan örneklerden elde edilen veriler istatistiksel açıdan önemli farklılıklar gösterse de bir artış ya da azalış eğilimi gözükmemektedir.

Çizelge 4.18. Ozmotik ve termal konsantrasyonla konsantre edilip farklı sıcaklık ve sürelerde depolanan örneklerin titrasyon asitliği değerlerine ait varyans analizi sonuçları

Varyasyon kaynakları	SD	Sıcaklık					
		4°C		25°C		35°C	
		KO	F	KO	F	KO	F
Konsantrasyon yöntemi (KY)	1	0,0024	18,00**	0,0017	16,67**	0,0051	26,06**
Depolama süresi (D)	5	0,0014	10,17**	0,0008	7,57**	0,0005	2,69
KY x D	5	0,0000	0,30	0,0002	2,27	0,0001	0,38
Hata	12	0,0001		0,0001		0,0002	

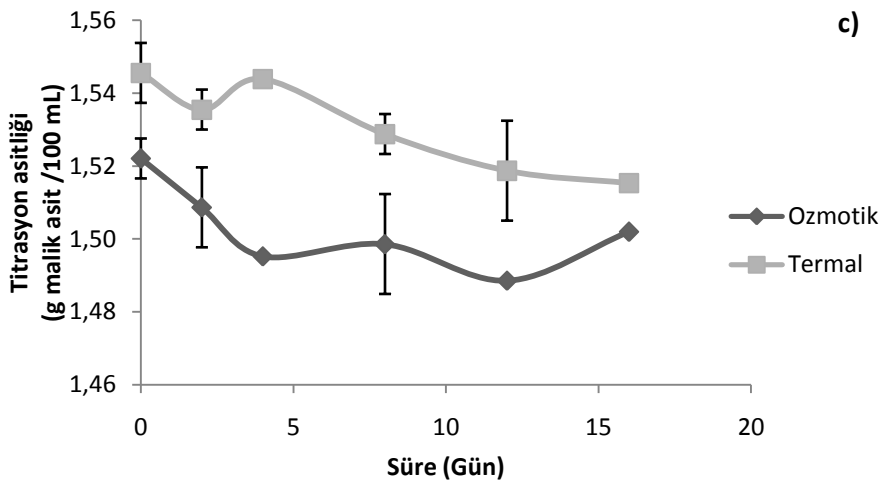
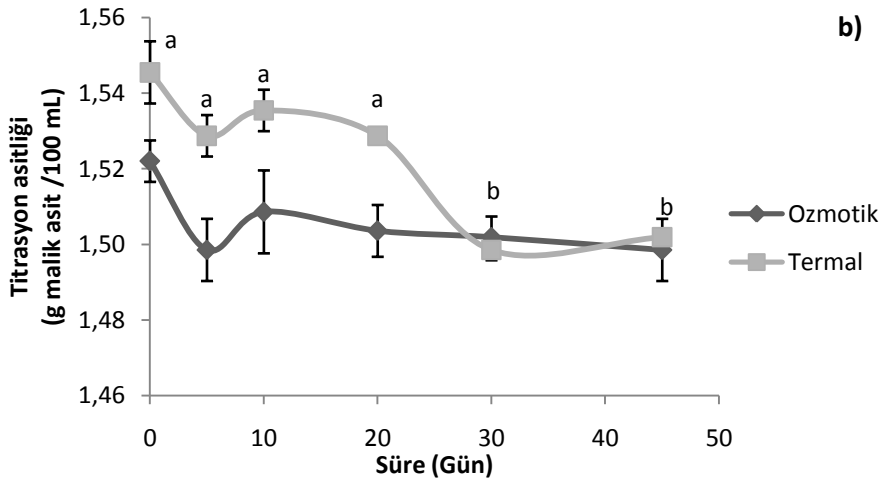
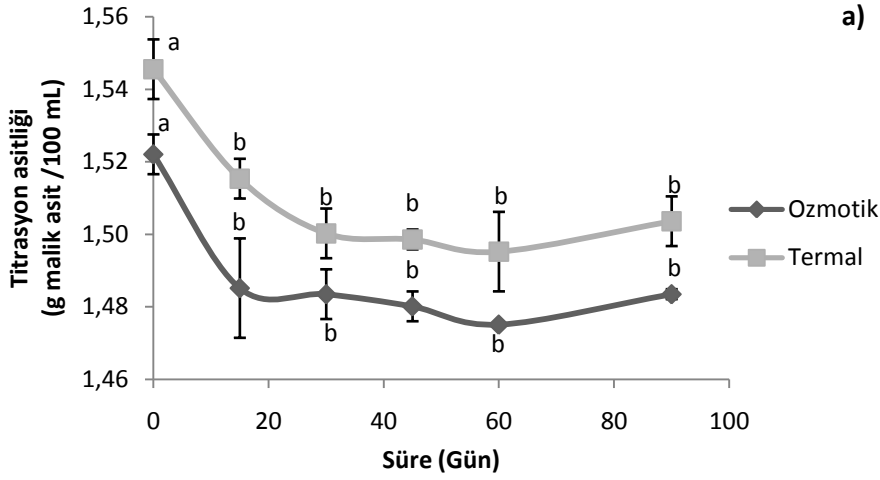
(**) P<0,01 seviyesinde farklılık ifade eder.

65 Bx’e konsantre edildikten sonra farklı sıcaklıklarda depolanan örneklerin titrasyon asitliği değerleri konsantrasyon yöntemlerine göre ayrı ayrı değerlendirildiğinde hem termal yöntemle hem de ozmotik distilasyonla konsantre edildikten sonra 4 °C’de depolanan örneklerin titrasyon asitliği değerlerinin depolama başlangıcındaki kontrol örneğine göre daha düşük değerlerde seyrettiği görülmektedir (Şekil 4.8a). 35 °C’de depolanan hem termal yöntemle hem de ozmotik distilasyonla konsantre edilmiş örneklerin titrasyon asitliği değerlerinde depolama süresince önemli bir değişim gözlenmemiştir. Bununla birlikte, termal yöntemle konsantre edilen ve 25 °C’de depolanan örneklerde depolamanın 30.günüden sonra titrasyon asitliği değerlerinde istatistiksel açıdan önemli seviyede azalma belirlenmiştir. Erbay (2011) -20 °C’de depolanan karadut suyu konsantrelerinin titrasyon asitliği değerlerinde bir farklılık gözlenmezken, 4, 10 ve 20 °C’de depolanan örneklerde ise bir artış gözlendiğini rapor etmiştir.

Çizelge 4.19. Ozmotik ve termal konsantrasyonla konsantre edilip farklı sıcaklık ve sürelerde depolanan örneklerin titrasyon asitliği değerleri ortalamalarına ait Duncan Çoklu Karşılaştırma Testi sonuçları ($X \pm SE$, Malik asit cinsinden %)

Sıcaklık	Konsantrasyon yöntemi		Depolama Süresi (Gün)					
	Ozmotik	Termal	0.	15.	30.	45.	60.	90.
4°C	1,491 ^b ±0,005	1,511 ^a ±0,006	1,538 ^a ±0,009	1,500 ^b ±0,011	1,493 ^b ±0,006	1,493 ^b ±0,005	1,488 ^b ±0,008	1,495 ^b ±0,006
25°C	Ozmotik	Termal	0.	5.	10.	20.	30.	45.
	1,508 ^b ±0,004	1,524 ^a ±0,006	1,538 ^a ±0,009	1,515 ^{bcd} ±0,010	1,523 ^{ab} ±0,009	1,518 ^{bc} ±0,008	1,503 ^{cd} ±0,003	1,500 ^d ±0,004
35°C	Ozmotik	Termal	0.	2.	4.	8.	12.	16.
	1,504 ^b ±0,004	1,533 ^a ±0,005	1,538±0,009	1,523±0,009	1,523±0,013	1,515±0,013	1,505±0,012	1,510±0,006

Aynı satırdaki değişik harfler ortalamaların $P < 0,05$ seviyesinde farklı olduğunu gösterir.



Şekil 4.8. Ozmotik ve termal konsantrasyonla 65 Bx'e konsantre edilip farklı sıcaklıklarda (a:4 °C, b:25 °C, c:35 °C) depolanan örneklerin depolama süresine bağlı titrasyon asitliği değişimleri (Aynı egrideki farklı harfler ortalamaların $P < 0,05$ seviyesinde farklı olduğunu gösterir)

4.6. Pastörizasyon, Konsantrasyon ve Depolama Çalışmalarının Ürünün Rengi Üzerine Etkisi

CIE-*Lab* insanın gözü ile görülebilen renklerin ölçümünde kullanılan üç boyutlu bir renk modelleme sistemidir. Buna göre *L* değeri 0 ile 100 arasında bir değer alır ve renkteki açıklık-koyuluk hakkında bilgi verir. Cihazdaki *a* değeri yeşil-kırmızı, *b* değeri ise mavi-sarı renk boyutunu ve yerini gösterir (Tiwari vd 2010).

Çizelge 4.20'deki sonuçlar incelendiğinde pastörizasyon yöntemlerinin *L* ($P<0,05$), *a* ($P<0,01$) ve *b* ($P<0,01$) değerleri üzerine önemli düzeyde etki gösterdiği görülmektedir. Örneklerin *L* değerleri 17,50 ile 17,98, *a* değerleri 0,13 ile 0,54, *b* değerleri ise 0,27 ile 0,40 arasında değişim göstermiştir (Çizelge 4.21). Ultrases ile pastörize edilen örneklerin *L*, *a* ve *b* değerleri diğer örneklerden yüksek bulunurken, kontrol örneği ile 59 ve 80 °C'de pastörize edilen örnekler arasında önemli bir farklılık belirlenmemiştir. Ugarte vd (2006) elma suyunda uygulanan termal ve ultrases işlemlerin örneklerin *L* değerleri üzerine istatistiki açıdan önemli seviyede etki gösterdiğini rapor etmiştir. Kırmızı üzüm suyunda yapılan çalışmada ultrases uygulamasıyla *L* değerinde artış olduğu rapor edilirken, *a* ve *b* değerinde düşüş tespit edildiği bildirilmektedir (Tiwari vd 2010). Portakal suyunda yapılan başka bir çalışmada ise *L* ve *b* renk değerlerinin ultrases uygulamasıyla artarken, *a* değerinin azaldığı bildirilmiştir. Ultrases uygulamasının ardından 30 gün depolanan portakal suyu örneklerinde ise *L*, *a* ve *b* renk değerlerinin yükseldiği bildirilmiştir (Tiwari vd 2008a). Adekunte vd (2010) ise domates suyunda yürüttükleri çalışmada ultrases işleminin örneklerin *L*, *a* ve *b* değerlerini istatistiki açıdan önemli seviyede arttırdığını rapor etmişlerdir. Abid vd (2013) elma suyunda ultrases işleminin istatistiki olarak *L* ve *a* değerlerinde azalışa *b* değerinde ise artışa neden olduğunu rapor etmişlerdir. Kara ve Erçelebi (2013) ise 15,02 Bx'ten 45,20 Bx'e konsantre ettikleri karadut suyu örneklerine 60, 70 ve 80°C'de uyguladığı ısıl işlem sonrası örneklerin *L*, *a* ve *b* değerleri ile antosiyanin degradasyonu arasında pozitif bir korelasyonun olduğunu bildirmiştir. Genel olarak renk değerlerinde meydana gelen değişimlerin antosiyaninlerin polimerizasyonundan kaynaklanabileceği düşünülmektedir (Maskan 2006).

Çizelge 4.20. Pastörize karadut suyu örneklerinin *L*, *a* ve *b* renk değerlerine ait varyans analizi sonuçları

Varyasyon kaynakları	SD	<i>L</i>		<i>a</i>		<i>b</i>	
		KO	F	KO	F	KO	F
Pastörizasyon Yöntemi	3	0,0974	9,93*	0,0731	34,40**	0,0075	47,29**
Hata	4	0,0098		0,0021		0,0002	

(*) $P<0,05$ seviyesinde, (**) $P<0,01$ seviyesinde farklılık ifade eder.

L, *a* ve *b* değerleri, tüketici tarafından algılanan renk olguları olmadıkları için bu karakteristiklerden yararlanarak insanların renk algısına hitap eden Hue açısı (h°) hesaplanabilmektedir. Hue açısı bir renk dairesi olarak tanımlanmakta olup kırmızı mor renkleri 0°-360° açı değerlerinde almakta, sarı rengi 90°, yeşil rengi 180° ve mavi rengi ise 270° açı değerinde almaktadır (Maskan 2006, Erbay vd 2010). h° değerinin azalmasıyla meyve suyunun daha kırmızı ve daha az sarı bir hal aldığı bilinir. Chroma

(C) değeri ise, rengin doygunluğunu (koyuluğunu) göstermektedir. Donuk renklerde kroma değeri düşerken canlı renklerde artmaktadır (Öztürk vd 2012, Onsekizoglu 2013b).

Çizelge 4.21. Pastörize karadut suyu örneklerinin *L*, *a* ve *b* renk değerleri ortalamalarına ait Duncan Çoklu Karşılaştırma Testi sonuçları ($X \pm SE$)

	Kontrol	59°C	80°C	Ultras Pastörizasyon
<i>L</i>	17,57 ^b ±0,02	17,50 ^b ±0,02	17,56 ^b ±0,00	17,98 ^a ±0,14
<i>a</i>	0,13 ^b ±0,01	0,17 ^b ±0,02	0,17 ^b ±0,06	0,54 ^a ±0,02
<i>b</i>	0,27 ^b ±0,02	0,28 ^b ±0,00	0,28 ^b ±0,00	0,40 ^a ±0,00

Aynı satırdaki değişik harfler ortalamaların $P < 0,05$ seviyesinde farklı olduğunu gösterir.

Pastörize karadut suyu örneklerinin Hue açısı (h°) ve Chroma (*C*) renk değerlerine ait varyans analizi sonuçları Çizelge 4.22’de, h° ve *C* renk değerleri ortalamalarına ait Duncan Çoklu Karşılaştırma Testi sonuçları Çizelge 4.23’de verilmiştir. Pastörizasyon yöntemleri h° değerlerini önemli düzeyde değiştirmezken *C* değerlerini önemli düzeyde ($P < 0,01$) değiştirmiştir. Örneklerin h° değerleri 37,06 ile 65,25 arasında *C* değerleri ise 0,30 ile 0,66 arasında hesaplanmıştır. Ultras ile pastörize edilen örneklerin *C* değerleri diğer örneklerden yüksek bulunurken, kontrol örneği ile 59 ve 80 °C’de pastörize edilen örnekler arasında önemli bir farklılık belirlenmemiştir.

Çizelge 4.22. Pastörize karadut suyu örneklerinin Hue açısı (h°) ve Chroma (*C*) renk değerlerine ait varyans analizi sonuçları

Varyasyon kaynakları	SD	h°		<i>C</i>	
		KO	F	KO	F
Pastörizasyon Yöntemi	3	308,4016	6,35	0,0596	91,73**
Hata	4	48,5643		0,00065	

(**) $P < 0,01$ seviyesinde farklılık ifade eder.

Çizelge 4.23. Pastörize karadut suyu örneklerinin Hue açısı (h°) ve Chroma (*C*) renk değerleri ortalamalarına ait Duncan Çoklu Karşılaştırma Testi sonuçları ($X \pm SE$)

	Kontrol	59°C	80°C	Ultras Pastörizasyon
h°	65,25±2,27	58,62±2,78	59,75±9,15	37,06±0,78
<i>C</i>	0,30 ^b ±0,01	0,33 ^b ±0,01	0,33 ^b ±0,03	0,66 ^a ±0,01

Aynı satırdaki değişik harfler ortalamaların $P < 0,05$ seviyesinde farklı olduğunu gösterir.

Konsantrasyon seviyesi (KS) örneklerin *L*, *a* ve *b* değerleri üzerine istatistiki açıdan önemli seviyede ($P < 0,05$) etki ederken, konsantrasyon yöntemi (KY) ve KY x KS interaksyonu önemli seviyede etki göstermemiştir (Çizelge 4.24). Çizelge 4.25’de 30, 45 ve 65 Bx’e konsantre edilen örneklerin *a* değerleri arasında istatistiki açıdan bir farklılık belirlenmezken kontrol örneğinin *a* değerinin bu örneklerden yüksek olması dikkat çekmektedir.

Çizelge 4.24. Ozmotik ve termal konsantrasyonla farklı seviyelere konsantre edilen karadut suyu örneklerinin *L*, *a* ve *b* renk değerlerine ait varyans analizi sonuçları

Varyasyon kaynakları	SD	<i>L</i>		<i>a</i>		<i>b</i>	
		KO	F	KO	F	KO	F
Konsantrasyon yöntemi (KY)	1	0,0000	0,03	0,0002	0,44	0,0001	1,20
Konsantrasyon seviyesi (KS)	3	0,0075	8,42**	0,0050	13,87**	0,0031	48,22**
KY x KS	3	0,0014	1,62	0,0009	2,50	0,0000	0,67
Hata	8	0,0009		0,0004		0,0001	

(**) P<0,01 seviyesinde farklılık ifade eder.

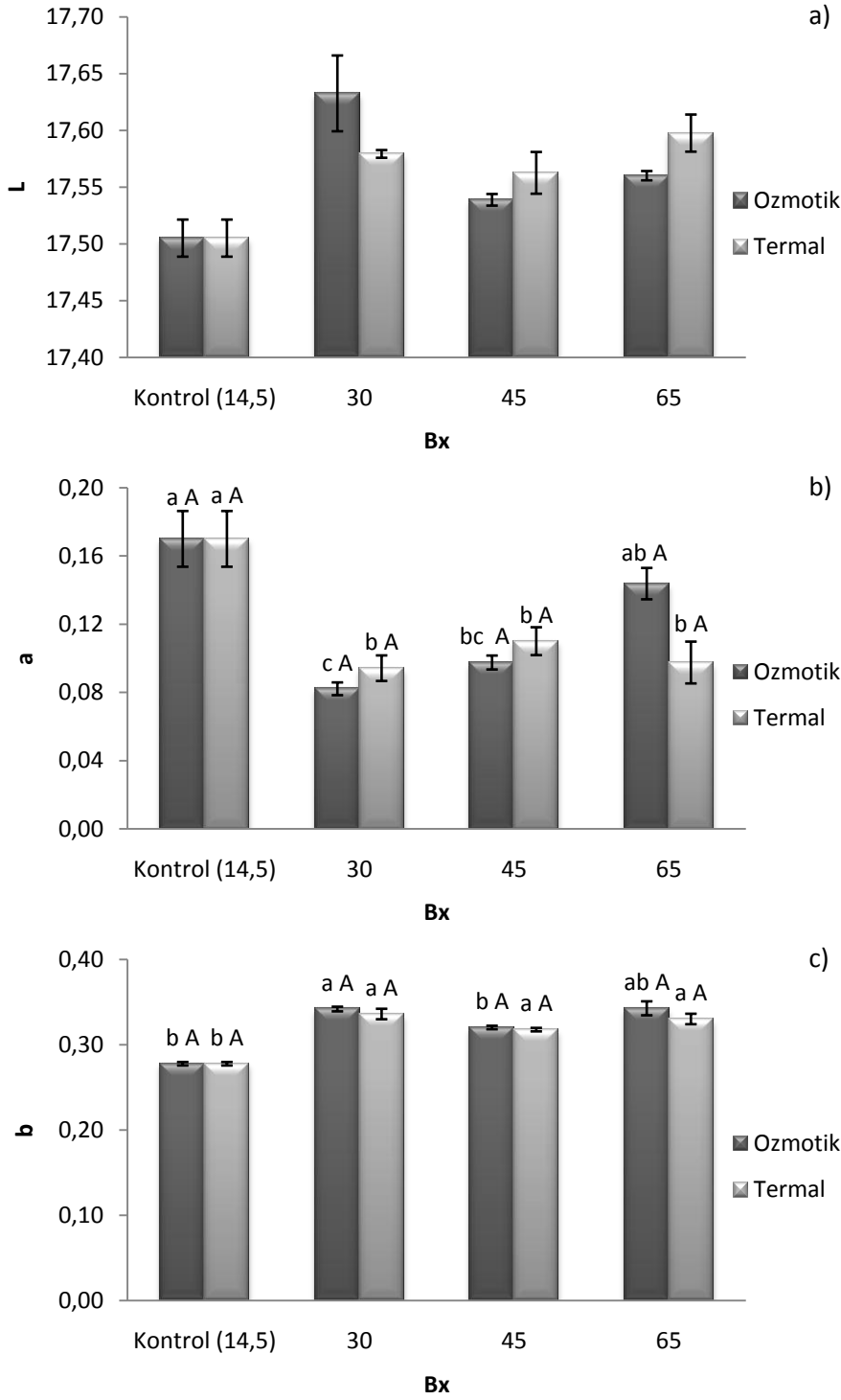
Çizelge 4.25. Ozmotik ve termal konsantrasyonla farklı seviyelere konsantre edilen karadut suyu örneklerinin *L*, *a* ve *b* renk değerleri ortalamalarına ait Duncan Çoklu Karşılaştırma Testi sonuçları ($X \pm SE$)

	Konsantrasyon yöntemi		Konsantrasyon seviyesi (Bx)			
	Ozmotik	Termal	14,5 (Kontrol)	30	45	65
<i>L</i>	17,56±0,02	17,56±0,02	17,51 ^c ±0,01	17,61 ^a ±0,02	17,55 ^{bc} ±0,01	17,58 ^{ab} ±0,01
<i>a</i>	0,12±0,01	0,12±0,01	0,17 ^a ±0,01	0,09 ^b ±0,00	0,10 ^b ±0,01	0,12 ^b ±0,02
<i>b</i>	0,32±0,01	0,32±0,01	0,28 ^c ±0,00	0,34 ^a ±0,00	0,32 ^b ±0,00	0,34 ^a ±0,01

Değişik harfler ortalamaların P<0.05 seviyesinde farklı olduğunu gösterir.

Termal ve ozmotik distilasyon yöntemleri ile farklı seviyelere konsantre edilen örneklerin *L*, *a*, *b* renk değerleri ayrı ayrı değerlendirildiğinde termal ve ozmotik distilasyon yöntemlerinin *L* değeri üzerine istatistiki açıdan önemli bir etki göstermediği görülmektedir (Şekil 4.9).

Termal yöntemle konsantre edilen örneklerin *a* değerleri kontrol örneğinden istatistiki açıdan daha düşük bulunurken *b* değerleri daha yüksek bulunmuştur. Ozmotik distilasyon ile konsantre edilen örneklerin *a* ve *b* değerleri istatistiki açıdan önemli farklılıklar gösterse de artış ya da azalma şeklinde bir eğilim gözlenmemiştir. Bununla birlikte, örneklerin *L*, *a* ve *b* değerleri her konsantrasyon seviyesinde konsantrasyon yöntemine göre değerlendirildiğinde yöntemlerin bu değerler üzerinde istatistiki açıdan bir farklılık oluşturmadığı görülmektedir (Şekil 4.9).



Şekil 4.9. Ozmotik ve termal konsantrasyonla farklı seviyelere konsantre edilen karadut suyu örneklerinin *L* (a), *a* (b), *b* (c) renk değerleri (Farklı küçük harfler aynı yöntemle farklı seviyelere konsantre edilen örneklerdeki renk değeri ortalamalarının, farklı büyük harfler aynı konsantrasyon seviyesine farklı yöntemle konsantre edilen örneklerdeki renk değeri ortalamalarının $P < 0,05$ seviyesinde farklı olduğunu gösterir)

Ozmotik ve termal konsantrasyonla farklı seviyelere konsantre edildikten sonra 14,5 Bx'e seyreltilmiş örneklerin Hue açısı (h°) ve Chroma (C) renk değerlerine ait varyans analizi sonuçları Çizelge 4.26'da, h° ve C değerleri ortalamalarına ait Duncan Çoklu Karşılaştırma Testi sonuçları Çizelge 4.27'de verilmiştir. Konsantrasyon seviyesi (K.S.), konsantrasyon yöntemi (KY) ve KY x KS interaksiyonu örneklerin C değerleri üzerine önemli seviyede etki göstermezken, h° değerleri üzerine sadece konsantrasyon seviyesi (KS) istatistiki açıdan önemli seviyede etki göstermiştir. Çizelge 4.28 incelendiğinde örneklerin h° değerleri konsantrasyon yöntemine göre 68,84 ile 69,31, konsantrasyon seviyesine göre 58,62 ile 75,27 arasında değişim göstermiştir. C değerlerinin ise konsantrasyon yöntemine göre 0,34-0,35, konsantrasyon seviyesine göre 0,33-0,36 arasında değiştiği görülmektedir.

Çizelge 4.26. Ozmotik ve termal konsantrasyonla farklı seviyelere konsantre edilen karadut suyu örneklerinin Hue açısı (h°) ve Chroma (C) renk değerlerine ait varyans analizi sonuçları

Varyasyon kaynakları	SD	h°		C	
		KO	F	KO	F
Konsantrasyon yöntemi (KY)	1	0,8742	0,13	0,0002	0,86
Konsantrasyon seviyesi (KS)	3	210,7775	32,41**	0,0010	3,68
KY x KS	3	16,4722	2,53	0,0002	0,86
Hata	8	6,5040		0,0003	

(**) P<0,01 seviyesinde farklılık ifade eder.

Çizelge 4.27. Ozmotik ve termal konsantrasyonla farklı seviyelere konsantre edilen karadut suyu örneklerinin Hue açısı (h°) ve Chroma (C) renk değerleri ortalamalarına ait Duncan Çoklu Karşılaştırma Testi sonuçları ($X \pm SE$)

	Konsantrasyon yöntemi		Konsantrasyon seviyesi (Briks)			
	Ozmotik	Termal	14,5 (Kontrol)	30	45	65
h°	68,84±2,62	69,31±2,50	58,62 ^c ±1,60	75,27 ^a ±0,92	71,99 ^{ab} ±0,95	70,44 ^b ±2,05
C	0,35±0,01	0,34±0,01	0,33±0,01	0,35±0,00	0,34±0,00	0,36±0,01

Farklı harfler ortalamaların P<0,05 seviyesinde farklı olduğunu gösterir.

Maskan (2006) mikrodalga, vakumlu rotary evaporatör ve atmosferik basınç altında ısıtıcı kullanarak 60,5 Bx'e konsantre ettiği nar suyu örneklerinin L , a ve b renk değerlerinde işlem süresine bağlı olarak kayıp meydana geldiğini ayrıca vakum evaporatördeki işlemde meydana gelen renk kaybının diğer yöntemlerden daha fazla olduğunu rapor etmiştir. Maskan (2006) bu sonucun proses boyunca renk değişimine neden olan oksidatif enzimlerin vakumlu evaporatörün çalışma sıcaklığında (49°C) inaktive olmamasından kaynaklanabileceğini bildirmiştir. Koçak (2009) mikrodalga, açık hava ve vakumlu kurutma olmak üzere, farklı ısıtma metotları kullanarak dut suyu konsantreleri (*Morus alba* ve *Morus nigra*) ürettiği çalışmada, mikrodalga ile ısıtma tekniğinin evaporasyon süresini önemli derecede kısalttığını, vakum altında ısıtmanın, evaporasyon süresini açık havada ısıtmaya nazaran kısalttığını ve renk açısından da diğer iki tekniğe göre daha kaliteli ürün verdiğini rapor etmiştir. Chaovanalikit vd (2012) mangosten meyve suyunu 40 °C'de vakumlu evaporatörde ve 60 °C'de termal yöntemle 47 Bx'e konsantre ettikleri çalışmada Chroma ve Hue açısı renk değerlerinin

önemli seviyede azaldığını rapor etmişlerdir. Bununla birlikte, örneklerin L değerlerinin 60 °C’de termal yöntemle konsantrasyonla edilmesiyle azaldığı, 40 °C’de vakumlu evaporatörde konsantrasyonları ile ise arttığı bildirilmiştir. Onsekizoglu vd (2010) elma suyunda termal konsantrasyon ve ozmotik distilasyonla konsantrasyon ettikleri örneklerde gerçekleştirdikleri çalışmada termal yöntemle konsantrasyon edilen örneklerin renk değerlerinde önemli kayıplar olduğunu bildirmişlerdir. Ozmotik distilasyon yöntemiyle konsantrasyon edilen örneklerdeki rengin ise önemli oranda korunduğunu tespit etmişlerdir. Benzer şekilde Rodrigues vd (2004) camu-camu suyunda, Cisse vd (2005) portakal suyunda ozmotik distilasyonla konsantrasyon edilen örneklerde ürünlerin renginde önemli değişimler olmadığını rapor etmişlerdir. Genel olarak renk değerlerinde meydana gelen değişimlerin antosiyaninlerin diğer fenoliklerle polimerizasyonundan kaynaklanabileceği ifade edilmektedir (Maskan 2006). Ayrıca özellikle pH 2-4 civarında sıcaklıktaki artışın glikozidik bağların hidrolizine neden olduğu dolayısıyla aglikon formu glikozidik formundan daha az stabil olan antosiyaninlerin renk kaybına neden olduğu da bildirilmektedir (Rein 2005).

Çizelge 4.28’deki L değerleri incelendiğinde konsantrasyon yöntemi (KY), depolama süresi (D) ve KY x D interaksyonunun 4 ve 35 °C’de depolanan örnekler üzerine önemli bir etki göstermedikleri, 25 °C’de depolanan örneklerin L değeri üzerine ise sadece konsantrasyon yönteminin (KY) önemli düzeyde ($P<0,01$) etki gösterdiği görülmektedir.

a değeri ile ilgili veriler incelendiğinde, depolama süresinin (D) 3 farklı sıcaklıkta depolanan örneklerin hepsinde önemli düzeyde etki gösterdiği tespit edilmiştir. Konsantrasyon yöntemi (KY) ise 4 ve 25 °C’de depolanan örneklerde önemli düzeyde etki gösterirken, 35 °C’de önemli düzeyde bir etki göstermemiştir. KY x D interaksyonu ise sadece 35 °C’de depolanan örneklerin a değerlerinde önemli bir etki göstermiştir.

25 °C’de depolanan örneklerin b değerleri konsantrasyon yöntemi (KY), depolama süresi (D) ve KY x D interaksyonundan etkilenmemiştir. 35 °C’de depolanan örneklerin b değerleri ise depolama süresi (D) ve KY x D interaksyonundan $P<0,05$ önem seviyesinde etkilenirken, 4 °C’de depolanan örneklerin b değerleri konsantrasyon yöntemi (KY) ($P<0,01$), depolama süresi (D) ($P<0,05$) ve KY x D ($P<0,05$) interaksyonundan farklı önem seviyelerinde etkilenmiştir.

Çizelge 4.29 incelendiğinde örneklerin farklı sıcaklıklarda depolamaya bağlı olarak L değerlerinin 17,56 ile 17,64, a değerlerinin 0,10 ile 0,25, b değerlerinin ise 0,28 ile 0,36 arasında değiştiği görülmektedir. Örneklerin L , a ve b renk değerlerinde farklı sıcaklıkta depolamaya bağlı olarak düzenli bir artış ya da azalış eğilimi tespit edilmemiştir.

Çizelge 4.28. Ozmotik ve termal konsantrasyonla konsantre edilip farklı sıcaklıklarda depolanan örneklerin *L*, *a* ve *b* renk değerlerine ait varyans analizi sonuçları

		<i>L</i>					
		Sıcaklık					
		4°C		25°C		35°C	
Varyasyon kaynakları	SD	KO	F	KO	F	KO	F
Konsantrasyon yöntemi (KY)	1	0,0018	2,92	0,0165	29,84**	0,0010	0,62
Depolama süresi (D)	5	0,0008	1,27	0,0016	2,97	0,0018	1,05
KY x D	5	0,0009	1,43	0,0006	1,15	0,0016	0,95
Hata	12	0,0006		0,0005		0,0017	

		<i>a</i>					
		Sıcaklık					
		4°C		25°C		35°C	
Varyasyon kaynakları	SD	KO	F	KO	F	KO	F
Konsantrasyon yöntemi (KY)	1	0,0092	14,83**	0,0198	9,66**	0,0008	1,15
Depolama süresi (D)	5	0,0062	9,98**	0,0093	4,51*	0,0074	10,47**
KY x D	5	0,0012	1,99	0,0042	2,02	0,0041	5,74**
Hata	12	0,0006		0,0020		0,0007	

		<i>b</i>					
		Sıcaklık					
		4°C		25°C		35°C	
Varyasyon kaynakları	SD	KO	F	KO	F	KO	F
Konsantrasyon yöntemi (KY)	1	0,0060	45,12**	0,0000	0,00	0,0018	2,28
Depolama süresi (D)	5	0,0005	3,50*	0,0012	1,70	0,0033	4,14*
KY x D	5	0,0006	4,47*	0,0014	1,88	0,0018	4,71*
Hata	12	0,0001		0,0007		0,0008	

(^{*}) P<0,05 seviyesinde, (^{**}) P<0,01 seviyesinde farklılık ifade eder.

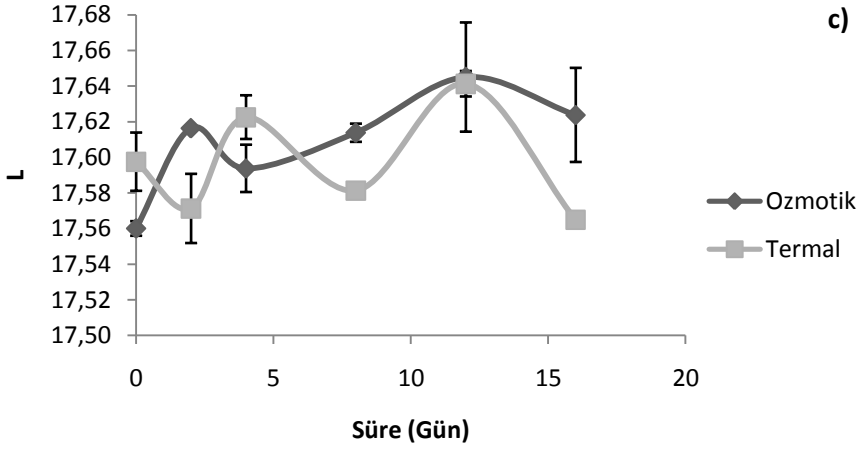
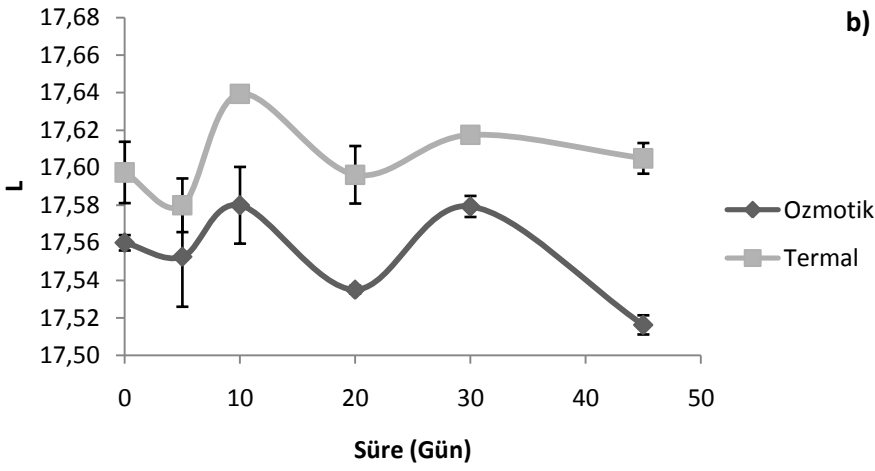
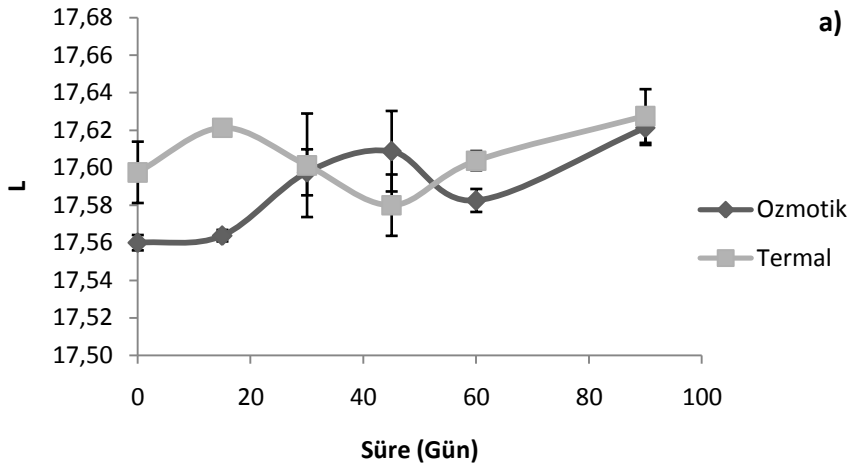
Çizelge 4.29. Ozmotik ve termal konsantrasyonla konsantre edilip farklı sıcaklıklarda depolanan örneklerin *L*, *a* ve *b* renk değerleri ortalamalarına ait Duncan Çoklu Karşılaştırma Testi sonuçları ($X \pm SE$)

Sıcaklık	Konsantrasyon yöntemi		Depolama Süresi (Gün)							
	Ozmotik	Termal	0.	15.	30.	45.	60.	90.		
<i>L</i>	4°C	Ozmotik	17,59±0,01	17,61±0,01	17,58±0,01	17,60±0,02	17,60±0,02	17,60±0,02	17,60±0,01	17,63±0,01
		Termal	0.	5.	10.	20.	30.	45.		
	25°C	Ozmotik	17,56 ^b ±0,01	17,61 ^a ±0,01	17,58±0,01	17,57±0,02	17,61±0,02	17,57±0,02	17,60±0,01	17,56±0,03
		Termal	0.	2.	4.	8.	12.	16.		
	35°C	Ozmotik	17,61±0,01	17,60±0,01	17,58±0,01	17,60±0,02	17,61±0,01	17,60±0,01	17,64±0,02	17,60±0,04
		Termal	0.	5.	10.	20.	30.	45.	60.	90.
<i>a</i>	4°C	Ozmotik	0,21 ^a ±0,01	0,16 ^b ±0,01	0,12 ^c ±0,02	0,21 ^{ab} ±0,02	0,21 ^{ab} ±0,02	0,24 ^a ±0,01	0,20 ^{ab} ±0,02	0,20 ^b ±0,02
		Termal	0.	5.	10.	20.	30.	45.		
	25°C	Ozmotik	0,15 ^b ±0,01	0,20 ^a ±0,02	0,12 ^c ±0,02	0,25 ^a ±0,05	0,21 ^{ab} ±0,04	0,18 ^{bc} ±0,02	0,15 ^{bc} ±0,02	0,15 ^{bc} ±0,03
		Termal	0.	2.	4.	8.	12.	16.		
	35°C	Ozmotik	0,14±0,01	0,15±0,02	0,12 ^b ±0,02	0,22 ^a ±0,03	0,19 ^a ±0,03	0,13 ^b ±0,01	0,10 ^b ±0,01	0,14 ^b ±0,02
		Termal	0.	5.	10.	20.	30.	45.	60.	90.
<i>b</i>	4°C	Ozmotik	0,30 ^b ±0,01	0,33 ^a ±0,00	0,34 ^a ±0,01	0,31 ^{bc} ±0,01	0,32 ^{ab} ±0,01	0,31 ^{bc} ±0,02	0,33 ^{ab} ±0,01	0,31 ^c ±0,02
		Termal	0.	5.	10.	20.	30.	45.		
	25°C	Ozmotik	0,34±0,01	0,34±0,00	0,34±0,01	0,34±0,01	0,36±0,01	0,36±0,01	0,32±0,03	0,35±0,01
		Termal	0.	2.	4.	8.	12.	16.		
	35°C	Ozmotik	0,31±0,01	0,33±0,02	0,34 ^a ±0,01	0,31 ^{ab} ±0,01	0,31 ^{ab} ±0,01	0,28 ^b ±0,01	0,35 ^a ±0,05	0,35 ^a ±0,01
		Termal	0.	5.	10.	20.	30.	45.	60.	90.

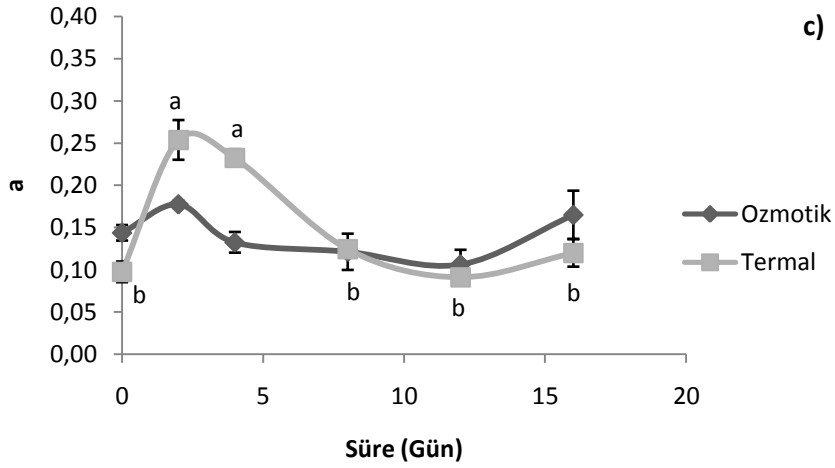
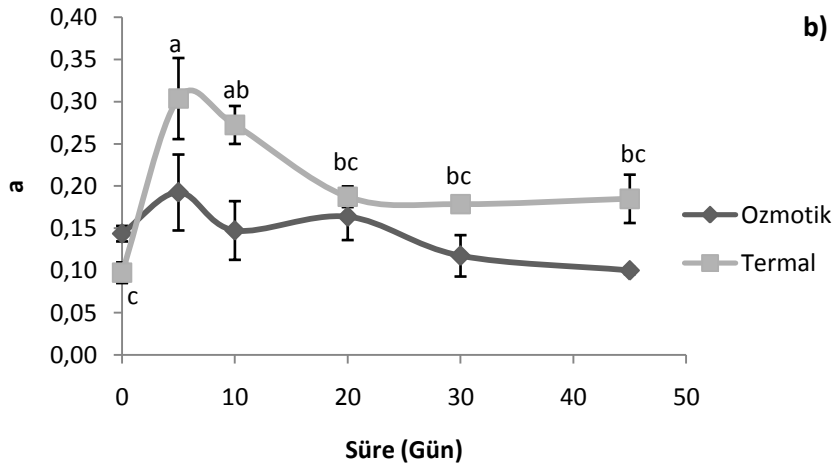
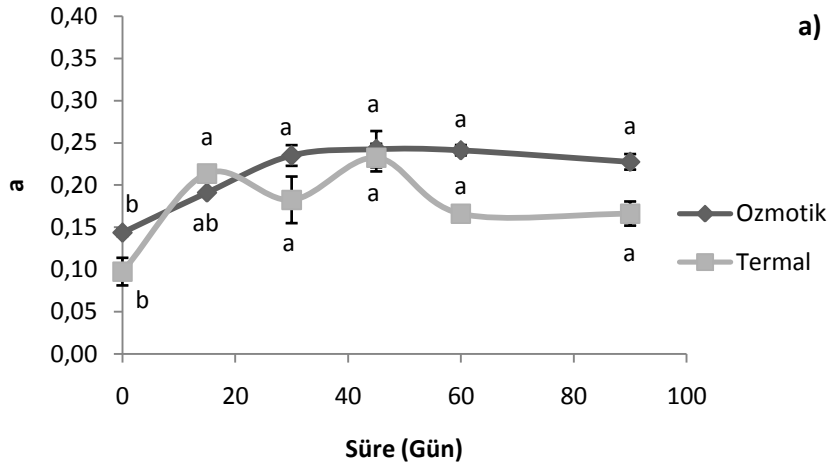
Farklı harfler ortalamaların $P < 0,05$ seviyesinde farklı olduğunu gösterir.

65 Bx'e konsantre edildikten sonra farklı sıcaklıklarda depolanan örneklerin L , a ve b renk değerleri konsantrasyon yöntemlerine göre ayrı ayrı değerlendirildiğinde genel olarak depolamaya bağlı olarak renk değerlerinde düzenli bir artış ya da azalış eğiliminden söz etmek mümkün değildir (Şekil 4.10, 4.11 ve 4.12).

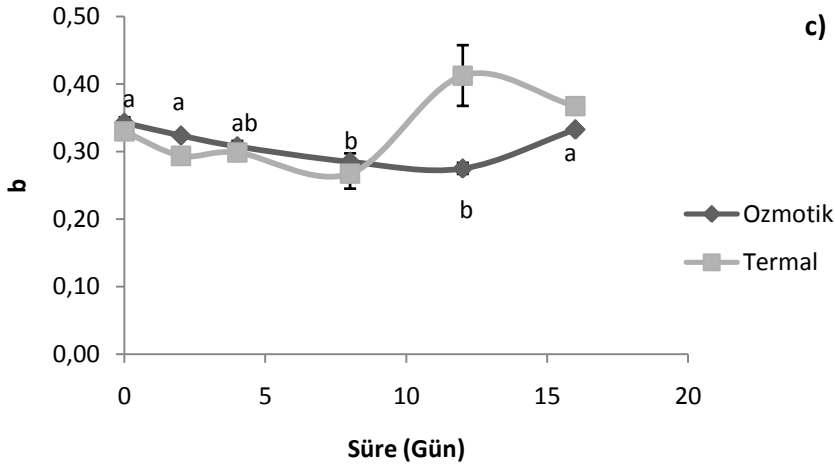
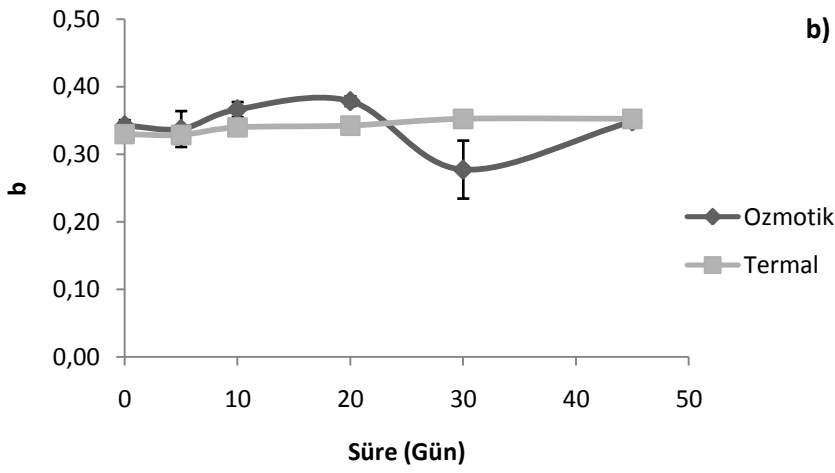
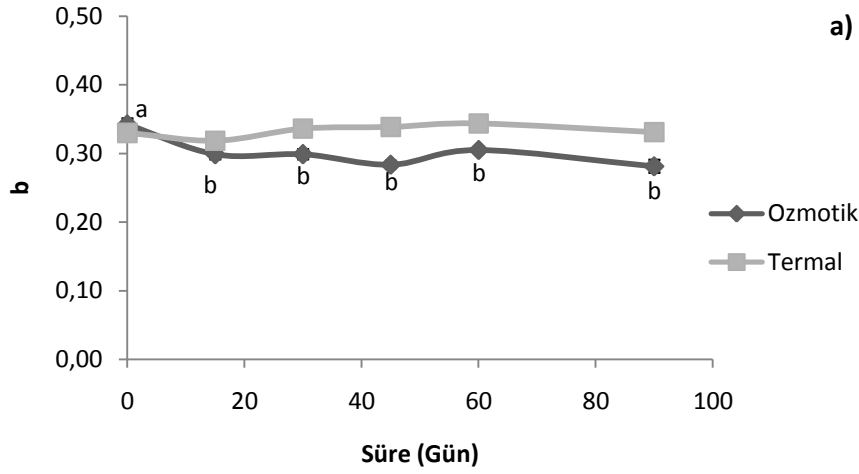
Burdurlu ve Karadeniz (2003) elma suyu ile gerçekleştirdikleri çalışmada 65, 70 ve 75 Bx'e konsantre edildikten sonra 5, 20 ve 37 °C'de depolanan örneklerde L renk değerinin depolama süresi ve sıcaklıktaki artışa bağlı olarak arttığını rapor etmişlerdir. Choi vd (2002) kan portakalı suyunda gerçekleştirdikleri çalışmada 4,5 °C'de 7 hafta depolanan örneklerde L ve b renk değerlerinde artış, a değerinde ise azalış olduğunu rapor etmişlerdir. Alighourchi ve Barzegar (2009) nar suyu ile gerçekleştirdikleri çalışmada örneklerin L ve b değerlerinin 20 ve 37 °C'de 210 gün depolama sonucunda azaldığını, 4°C'de ise arttığını bildirmişlerdir. a değerinde de depolamaya bağlı önemli değişimlerin olduğu 4°C'de gerçekleşen değişimlerin 20 ve 37 °C'de meydana gelenlerden daha az olduğu ifade edilmiştir. Ayrıca araştırmacılar depolama boyunca örneklerin renklerinde meydana gelen bu değişimlerin antosiyaninlerin polimerizasyonundan kaynaklanabileceğini rapor etmişlerdir.



Şekil 4.10. Ozmotik ve termal konsantrasyonla 65 Bx'e konsantre edilip farklı sıcaklıklarda (a:4 °C, b:25 °C, c:35 °C) depolanan örneklerin depolama süresine bağlı L renk değeri değişimleri



Şekil 4.11. Osmotik ve termal konsantrasyonla 65 Bx'e konsantre edilip farklı sıcaklıklarda (a:4 °C, b:25 °C, c:35 °C) depolanan örneklerin depolama süresine bağlı *a* renk değeri değişimleri (Aynı egrideki farklı harfler ortalamaların $P < 0,05$ seviyesinde farklı olduğunu gösterir)



Şekil 4.12. Ozmotik ve termal konsantrasyonla 65 Bx'e konsantre edilip farklı sıcaklıklarda (a:4 °C, b:25 °C, c:35 °C) depolanan örneklerin depolama süresine bağlı *b* renk değeri değişimleri (Aynı eğrideki farklı harfler ortalamaların $P < 0,05$ seviyesinde farklı olduğunu gösterir)

Çizelge 4.30 incelendiğinde depolama süresinin (D) 3 farklı sıcaklıkta da örneklerin h° değerleri üzerine istatistiki açıdan önemli düzeyde ($P<0,01$) etki gösterdiği görülmektedir. Bununla birlikte, konsantrasyon yöntemi (KY), 4 ve 25 °C’de depolanan örnekler üzerine önemli düzeyde etki gösterirken, 35 °C’de depolanan örnekler üzerine önemli bir etki göstermemiştir. KY x D interaksiyonu 35 °C’de depolanan örnekler üzerine $P<0,01$ önem seviyesinde etki gösterirken, 25 °C’de depolanan örnekler üzerine $P<0,05$ önem seviyesinde etki göstermiştir. 4 °C’de depolanan örnekler ise K.Y. x D interaksiyonundan etkilenmemiştir. Çizelge 4.31 incelendiğinde örneklerin farklı sıcaklıklarda depolamaya bağlı olarak h° değerlerinin 52,55-73,14, C değerlerinin 0,30-0,42 arasında değiştiği görülmektedir. Bununla birlikte, örneklerin farklı sıcaklıkta depolamaya bağlı olarak h° ve C renk değerlerinde düzenli bir artış ya da azalış tespit edilmemiştir. Alighourchi ve Barzegar’de (2009) benzer şekilde nar suyu ile gerçekleştirdikleri çalışmada genel olarak Hue açısı ve Chroma değerlerinin farklı sıcaklıklardaki (4, 20 ve 37 °C) depolamayla önemli seviyede farklılık gösterdiğini rapor etmişlerdir. Garzón ve Wrolstad (2002) çilek suyu (8 Bx) ve konsantresi (65 Bx) ile yaptıkları çalışmada 25 °C’deki depolama ile örneklerin Hue açısı renk değerinin yükseldiğini rapor etmişlerdir. Çilek suyu örneklerinin aynı şartlardaki depolama sonucunda Chroma değerlerinde azalma olduğu ifade edilirken, konsantrelerde depolama süresine bağlı bir değişim belirlenmemiştir.

Çizelge 4.30. Ozmotik ve termal konsantrasyonla konsantre edilip farklı sıcaklıklarda depolanan örneklerin Hue açısı (h°) ve Chroma (C) renk değerlerine ait varyans analizi sonuçları

		h°					
		Sıcaklık					
		4°C		25°C		35°C	
Varyasyon kaynakları	SD	KO	F	KO	F	KO	F
Konsantrasyon yöntemi (KY)	1	348,2989	39,45**	338,9270	15,94**	5,8540	0,33
Depolama süresi (D)	5	148,5024	16,82**	136,0120	6,40**	183,8806	10,35**
KY x D	5	27,1891	3,08	69,1650	3,25*	105,0003	5,91**
Hata	12	8,8280		21,2592		17,7717	
		C					
		Sıcaklık					
		4°C		25°C		35°C	
Varyasyon kaynakları	SD	KO	F	KO	F	KO	F
Konsantrasyon yöntemi (KY)	1	0,0003	0,96	0,0054	2,95	0,0044	4,99*
Depolama süresi (D)	5	0,0007	2,06	0,0036	1,99	0,0031	3,53*
KY x D	5	0,0006	1,71	0,0022	1,22	0,0031	3,51*
Hata	12	0,0003		0,0018		0,0009	

(*) $P<0,05$ seviyesinde, (**) $P<0,01$ seviyesinde farklılık ifade eder.

Çizelge 4.31. Ozmotik ve termal konsantrasyonla konsantre edilip farklı sıcaklıklarda depolanan örneklerin Hue açısı (h°) ve Chroma (C) renk değerleri ortalamalarına ait Duncan Çoklu Karşılaştırma Testi sonuçları ($X \pm SE$)

Sıcaklık	Konsantrasyon yöntemi		Depolama Süresi (Gün)					
	Ozmotik	Termal	0.	15.	30.	45.	60.	90.
4°C	54,82 ^b ±1,96	62,44 ^a ±1,90	70,44 ^a ±2,05	56,96 ^{bc} ±1,85	56,65 ^{bc} ±2,84	52,55 ^c ±1,99	57,98 ^b ±3,89	57,19 ^{bc} ±3,79
h°	25°C	Ozmotik	0.	5.	10.	20.	30.	45.
		Termal	70,44 ^a ±2,05	54,37 ^c ±4,75	59,91 ^{bc} ±5,48	64,08 ^{ab} ±2,33	65,22 ^{ab} ±1,35	68,25 ^a ±3,77
35°C	Ozmotik	0.	2.	4.	8.	12.	16.	
		Termal	70,44 ^{ab} ±2,05	55,30 ^d ±3,54	59,40 ^{cd} ±4,41	65,85 ^{bc} ±2,74	73,14 ^a ±2,87	67,91 ^{ab} ±3,18

Sıcaklık	Konsantrasyon yöntemi		Depolama Süresi (Gün)					
	Ozmotik	Termal	0.	15.	30.	45.	60.	90.
4°C	0,37±0,01	0,38±0,01	0,36±0,01	0,37±0,02	0,38±0,00	0,39±0,01	0,39±0,01	0,37±0,00
C	25°C	Ozmotik	0.	5.	10.	20.	30.	45.
		Termal	0,36±0,01	0,42±0,03	0,42±0,02	0,40±0,01	0,35±0,04	0,38±0,01
35°C	Ozmotik	0.	2.	4.	8.	12.	16.	
		Termal	0,36 ^a ±0,01	0,38 ^a ±0,01	0,36 ^a ±0,01	0,30 ^b ±0,01	0,36 ^a ±0,04	0,38 ^a ±0,01

Aynı satırdaki farklı harfler ortalamaların $P < 0,05$ seviyesinde farklı olduğunu gösterir.

4.7. Pastörizasyon, Konsantrasyon ve Depolama Çalışmalarının Örneklerin Bulanıklık Değeri (NTU) Üzerine Etkisi

Pastörize karadut suyu örneklerinin bulanıklık değerlerine (NTU) ait varyans analizi sonuçları Çizelge 4.32’de, NTU ortalamalarına ait Duncan Çoklu Karşılaştırma Testi sonuçları Çizelge 4.33’de verilmiştir. Uygulanan ultrases pastörizasyon işlemi karadut suyunun NTU değerlerini önemli düzeyde artırmıştır ($P<0,01$). Farklı yöntemlerle pastörize edilen örneklere ait bulanıklık değerleri 2,9 ile 58,8 arasında değişim göstermiştir. Ultrases ile pastörize edilen örneklerin NTU değerleri diğer örneklerden önemli düzeyde yüksek bulunurken (Şekil 4.13), kontrol örneği ile 59 ve 80 °C’de pastörize edilen örnekler arasında istatistiki açıdan bir farklılık belirlenmemiştir.

Çizelge 4.32. Pastörize karadut suyu örneklerinin NTU değerlerine ait varyans analizi sonuçları

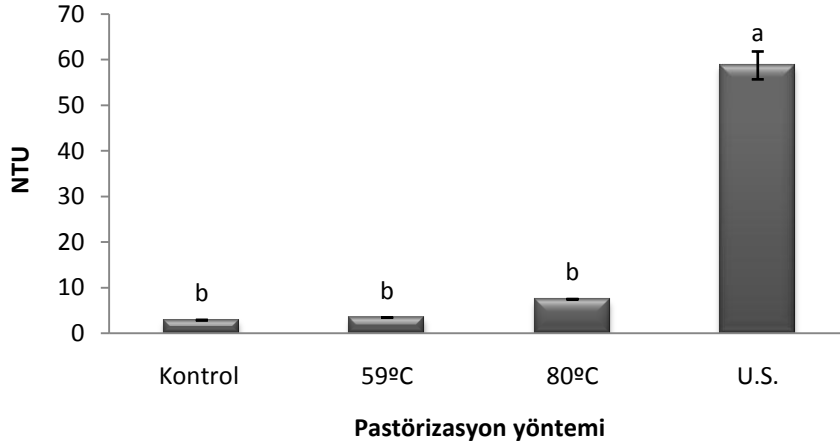
Varyasyon kaynakları	SD	KO	F
Pastörizasyon Yöntemi	3	1473,6233	209,54**
Hata	4	7,0325	

(**) $P<0,01$ seviyesinde farklılık ifade eder.

Çizelge 4.33. Pastörize karadut suyu örneklerinin NTU değerleri ortalamalarına ait Duncan Çoklu Karşılaştırma Testi sonuçları ($\bar{X} \pm SE$)

Kontrol	59°C	80°C	Ultrases Pastörizasyon
2,9 ^b ±0,0	3,5 ^b ±0,1	7,5 ^b ±0,0	58,8 ^a ±3,8

Farklı harfler ortalamaların $P<0,05$ seviyesinde farklı olduğunu gösterir.



Şekil 4.13. Farklı yöntemlerle pastörize edilen örneklerin NTU değerleri

Ultras ses uygulamasıyla bulanıklık değerlerinin benzer şekilde elma suyunda (Başlar 2011, Abid vd 2013), portakal (Tiwari vd 2008a) ve greyfurt suyunda da (Aadil vd 2013) arttığı rapor edilmiştir. Kaviteasyonun kimyasal reaksiyonları hızlandırdığı, difüzyon hızını arttırdığı, enzimlerin yapısını ve mikroorganizmaların hücre yapılarını bozabildiği göz önüne alındığında bulanıklık değerlerindeki bu değişimlerin ultras ses uygulaması sonucu oluşan kaviteasyon nedeniyle oluşabileceği düşünülmektedir (Tiwari vd 2008c). Ayrıca kaviteasyon nedeniyle oluşan serbest radikaller polimerizasyon reaksiyonlarını hızlandırmakta ve polifenollerin suda çözünürlüğünü azaltmaktadır. Buna bağlı olarak da bulanıklık artabilmektedir (Aadil vd 2013).

Örneklerin NTU değerleri üzerine konsantrasyon seviyesi (KS), konsantrasyon yöntemi (KY) ve KY x KS interaksyonu ($P<0,01$) önemli düzeyde etki göstermiştir (Çizelge 4.34).

Termal ve ozmotik distilasyonla farklı seviyelere konsantre edilen örneklerde de konsantrasyon seviyesindeki artışa bağlı olarak bulanıklık değerlerinin arttığı gözlenmiştir. Termal yöntemle konsantre edilen örneklerin depolama sürecindeki bulanıklık değerlerinin, ozmotik distilasyonla konsantre edilen örneklerin bulanıklık değerlerinden daha hızlı bir artış gösterdiği belirlenmiştir (Çizelge 4.35).

Çizelge 4.34. Ozmotik ve termal konsantrasyonla farklı seviyelere konsantre edilen karadut suyu örneklerinin bulanıklık (NTU) değerlerine ait varyans analizi sonuçları

Varyasyon kaynakları	SD	KO	F
Konsantrasyon yöntemi (KY)	1	0,8556	152,11**
Konsantrasyon seviyesi (KS)	3	45,5906	8105,00**
KY x KS	3	0,6973	123,96**
Hata	8		

(**) $P<0,01$ seviyesinde farklılık ifade eder.

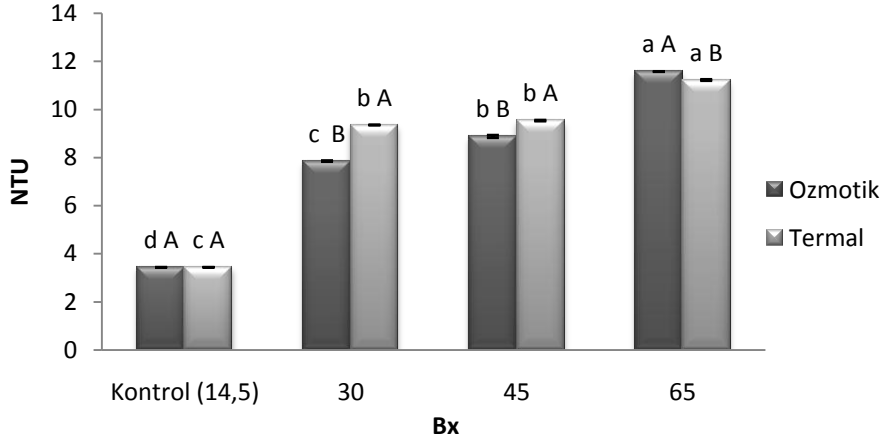
Çizelge 4.35. Ozmotik ve termal konsantrasyonla farklı seviyelere konsantre edilen karadut suyu örneklerinin NTU değerleri ortalamalarına ait Duncan Çoklu Karşılaştırma Testi sonuçları ($X \pm SE$)

Konsantrasyon yöntemi		Konsantrasyon seviyesi (Bx)			
Ozmotik	Termal	14,5 (Kontrol)	30	45	65
$8,0^b \pm 1,1$	$8,4^a \pm 1,1$	$3,5^d \pm 0,0$	$8,6^c \pm 0,5$	$9,2^b \pm 0,2$	$11,4^a \pm 0,1$

Farklı harfler ortalamaların $P<0,05$ seviyesinde farklı olduğunu gösterir.

Termal ve ozmotik distilasyon yöntemleri ile farklı seviyelere konsantre edilen örneklerin bulanıklık değerleri ayrı ayrı değerlendirildiğinde ozmotik distilasyonda daha beligin bir eğilimle olmak üzere her iki yöntemde de konsantrasyon artışına bağlı olarak bulanıklık değerlerinin arttığı görülmektedir (Şekil 4.14). Bununla birlikte, termal yöntemle 30 ve 45 Bx'e konsantre edilen örneklerin bulanıklık değerleri daha yüksek değerlerde seyrederken 65 Bx'e ozmotik distilasyonla konsantre edilen örneklerin bulanıklık değerlerinin istatiki açıdan daha yüksek olduğu görülmektedir. Bu durum ozmotik distilasyon prosesi boyunca örneklerin uzun süre oda sıcaklığında oksidasyona

maruz kalmasından ve buna bağlı olarak fenoliklerin oksidatif polimerizasyonundan kaynaklanmış olabilir (Beveridge and Wrolstad 1997, Tetik vd 2007).



Şekil 4.14. Ozmotik ve termal konsantrasyonla farklı seviyelere konsantre edilen karadut suyu örneklerinin *L* (a), *a* (b), *b* (c) NTU değerleri (Farklı küçük harfler aynı yöntemle farklı seviyelere konsantre edilen örneklerdeki NTU değerleri ortalamalarının, farklı büyük harfler aynı konsantrasyon seviyesine farklı yöntemle konsantre edilen örneklerdeki NTU değerleri ortalamalarının $P < 0,05$ seviyesinde farklı olduğunu gösterir)

Konsantrasyon yöntemi (KY), depolama süresi (D) ve KY x D interaksiyonu 4 ve 25 °C’de depolanan örneklerin NTU değerlerini önemli derecede etkilerken, 35 °C’de depolanan örnekler üzerine ise sadece depolama süresi (D) önemli düzeyde etki göstermiştir (Çizelge 4.36).

Çizelge 4.37 incelendiğinde termal yöntemle konsantre edilerek depolanan örneklerin NTU değerlerinin ozmotik distilasyonla konsantre edilerek depolanan örneklerin NTU değerlerinden genel olarak daha yüksek olduğu görülmektedir. Bununla birlikte, depolama süresince tüm sıcaklıklarda örneklerin NTU değerlerinin önemli düzeyde ($P < 0,01$) artış gösterdiği belirlenmiştir.

65 Bx’e konsantre edildikten sonra farklı sıcaklıklarda depolanan örneklerin NTU değerleri konsantrasyon yöntemlerine göre ayrı ayrı değerlendirildiğinde ozmotik distilasyonla konsantre edildikten sonra 4 °C’de depolanan örneklerin NTU değerlerinin termal yöntemle konsantre edilmiş ve yine 4 °C’de depolanmış örneklerden daha yüksek olduğu belirlenmiştir (Şekil 4.15). Bununla birlikte, termal yöntemle konsantre edildikten sonra 25 °C’de depolanan örneklerde depolamanın 30. gününden, 35 °C’de depolanan örneklerde ise depolamanın 8. gününden sonra NTU değerlerinin ozmotik distilasyonla konsantre edilen örneklerinkine kıyasla daha yüksek değerlere ulaştığı görülmektedir.

Çizelge 4.36. Ozmotik ve termal konsantrasyonla konsantre edilip farklı sıcaklık ve sürelerde depolanan örneklerin NTU değerlerine ait varyans analizi sonuçları

Varyasyon kaynakları	SD	Sıcaklık					
		4°C		25°C		35°C	
		KO	F	KO	F	KO	F
Konsantrasyon yöntemi (KY)	1	23,4038	204,25**	4,7704	56,40**	0,2604	0,13
Depolama süresi (D)	5	2,5234	22,02**	14,1208	166,94**	13,8234	6,64**
KY x D	5	0,6988	6,10**	4,1054	48,54**	2,1174	1,02
Hata	12	0,1146		0,0846		2,0813	

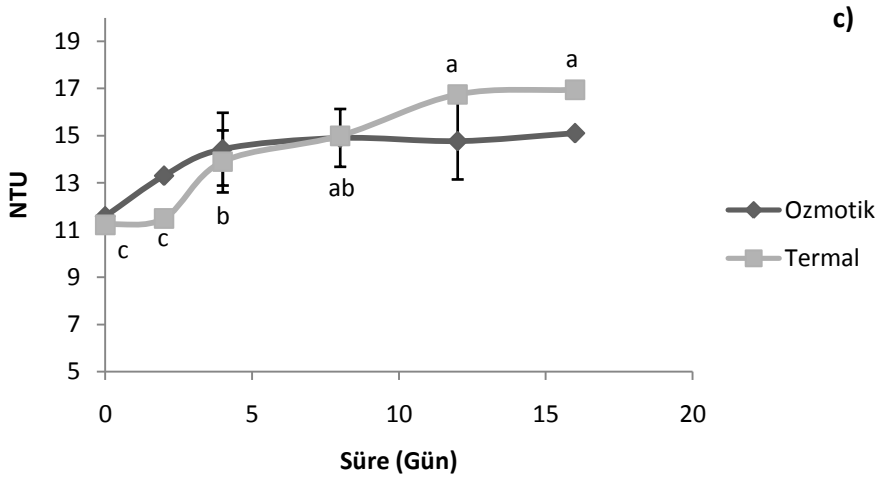
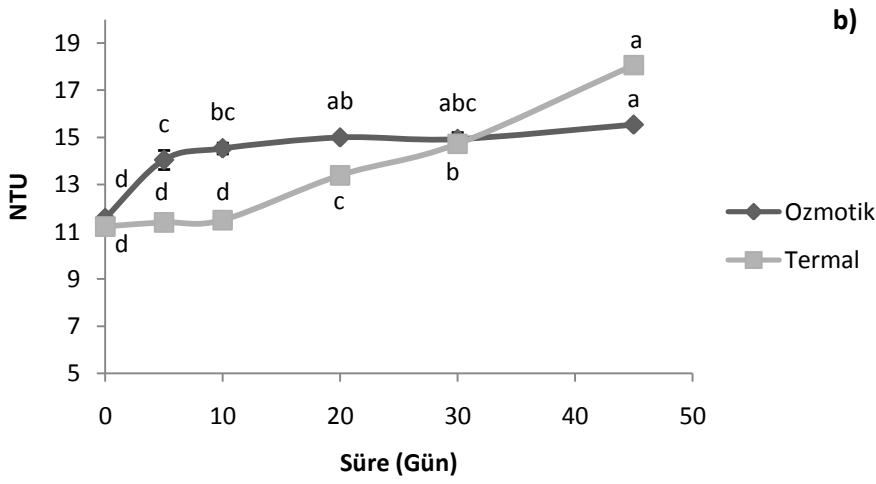
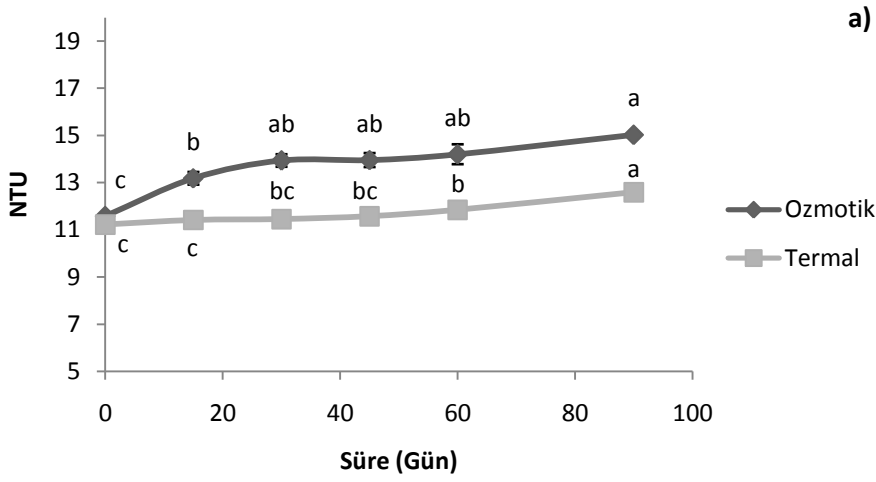
(**) P<0,01 seviyesinde farklılık ifade eder.

Tajchakavit vd (2001) elma suyunda 4, 25 ve 37 °C'deki depolama sürecinde örneklerin bulanıklık değerlerinin depolamaya bağlı olarak arttığını rapor etmişlerdir. Tiwari vd (2009b) ise ultrases uygulandıktan sonra (10 °C'de) depolanan örneklerin bulanıklık değerlerinin depolamaya bağlı olarak azaldığını bildirmişlerdir. Depolama sürecindeki bulanıklık artışının genel olarak polimerizasyon ve oksidasyon reaksiyonlarından kaynaklandığı ifade edilmektedir (Tajchakavit vd 2001, Tetik vd 2007). Ayrıca bulanıklık üzerine meyve suyunun pH'sının da etkili olduğu, iyonik çekme ve itme kuvvetlerinde meydana gelen değişimle proteinlerin polifenollerle bağ yapma yeteneği, çözünürlüğü ve moleküler konformasyonunun değişebileceği rapor edilmektedir. Yüksek pH derecelerinde bulanıklık oluşumunun düşük pH derecelerine göre daha fazla olması yanında özellikle pH 3,7-4,2 aralığında bulanıklık oluşumunun daha fazla olduğu ifade edilmektedir (Tetik vd 2007).

Çizelge 4.37. Ozmotik ve termal konsantrasyonla konsantre edilip farklı sıcaklık ve sürelerde depolanan örneklerin NTU değerleri ortalamalarına ait Duncan Çoklu Karşılaştırma Testi sonuçları ($X \pm SE$)

Sıcaklık	Konsantrasyon yöntemi		Depolama Süresi (Gün)					
	Ozmotik	Termal	0.	15.	30.	45.	60.	90.
4°C	13,7 ^a ±0,3	11,7 ^b ±0,1	11,4 ^d ±0,1	12,3 ^c ±0,5	12,7 ^{bc} ±0,7	12,8 ^{bc} ±0,7	13,0 ^b ±0,7	13,8 ^a ±0,7
25°C	Ozmotik	Termal	0.	5.	10.	20.	30.	45.
	14,3 ^a ±0,4	13,4 ^b ±0,7	11,4 ^e ±0,1	12,7 ^d ±0,8	13,0 ^d ±0,9	14,2 ^c ±0,5	14,9 ^b ±0,2	16,8 ^a ±0,7
35°C	Ozmotik	Termal	0.	2.	4.	8.	12.	16.
	14,0±0,5	14,2±0,7	11,4 ^c ±0,1	12,4 ^{bc} ±0,5	14,2 ^{ab} ±1,0	15,0 ^a ±0,6	15,8 ^a ±1,0	16,0 ^a ±0,5

Aynı satırdaki farklı harfler ortalamaların $P < 0,05$ seviyesinde farklı olduğunu gösterir.



Şekil 4.15. Ozmotik ve termal konsantrasyonla konsantre edilip farklı sıcaklıklarda (a:4 °C, b:25 °C, c:35 °C) depolanan örneklerin depolama süresine bağlı NTU değeri değişimleri (Aynı eğrideki farklı harfler ortalamaların P<0,05 seviyesinde farklı olduğunu gösterir)

4.8. Pastörizasyon, Konsantrasyon ve Depolama Çalışmalarının Toplam Monomerik Antosiyanin İçeriği Üzerine Etkisi

Elde edilen sonuçlara göre toplam monomerik antosiyanin içeriği pastörizasyon yöntemlerine göre önemli düzeyde değişiklik göstermemiştir (Çizelge 4.38). Örneklerin toplam monomerik antosiyanin içerikleri 644,16 ile 648,33 mg siyanidin-3-glikozit/L arasında belirlenmiştir.

Çizelge 4.38. Pastörize karadut suyu örneklerinin toplam monomerik antosiyanin içeriğine ait varyans analizi sonuçları

Varyasyon kaynakları	SD	KO	F
Pastörizasyon Yöntemi	3	6,1290	0,18
Hata	4	34,0723	

Örneklerin antosiyanin içeriği üzerine pastörizasyon yöntemlerinin istatistiki açıdan önemli bir etkisi görülmemekle birlikte genel olarak ultrases uygulamasıyla meyve sularının antosiyanin içeriğinde yaklaşık olarak % 5 oranında bir kayıp olabilmektedir (Tiwari 2008b, Tiwari 2009d).

Örneklerin toplam monomerik antosiyanin değerleri üzerine konsantrasyon seviyesi (KS) ve konsantrasyon yöntemi (KY) $P < 0,01$ önem seviyesinde etki gösterirken, KY x KS interaksiyonu $P < 0,05$ önem seviyesinde etki göstermiştir (Çizelge 4.39). Ozmotik distilasyonla konsantre edilen örneklerin toplam monomerik antosiyanin değerlerinin termal yöntemle konsantre edilen örneklerden önemli düzeyde yüksek olduğu tespit edilmiştir (Çizelge 4.40). Çizelge 4.40 incelendiğinde 30 ve 45 Bx'e konsantre edilen örneklerin toplam monomerik antosiyanin değerleri arasında istatistiki açıdan bir farklılık olmamasına rağmen konsantrasyon seviyesi arttıkça antosiyanin değerlerinin genel olarak azaldığı görülmektedir.

Çizelge 4.39. Ozmotik ve termal konsantrasyonla farklı seviyelere konsantre edilen karadut suyu örneklerinin toplam monomerik antosiyanin değerlerine ait varyans analizi sonuçları

Varyasyon kaynakları	SD	KO	F
Konsantrasyon yöntemi (KY)	1	4356,0981	23,20**
Konsantrasyon seviyesi (KS)	3	3778,4232	20,12**
KY x KS	3	790,5848	4,21*
Hata	8	187,7577	

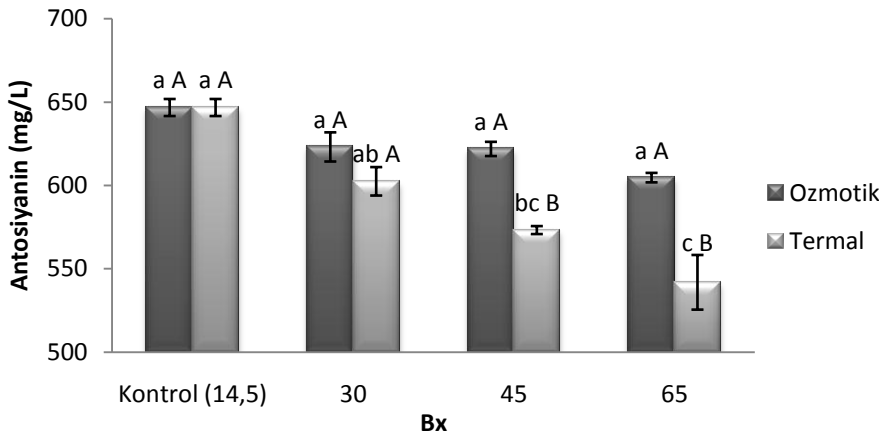
(*) $P < 0,05$ seviyesinde, (**) $P < 0,01$ seviyesinde farklılık ifade eder.

Çizelge 4.40. Ozmotik ve termal konsantrasyonla farklı seviyelere konsantre edilen karadut suyu örneklerinin toplam monomerik antosiyanin değerleri ortalamalarına ait Duncan Çoklu Karşılaştırma Testi sonuçları ($X \pm SE$, mg siyanidin-3-glikozit/L)

Konsantrasyon yöntemi		Konsantrasyon seviyesi (Bx)			
Ozmotik	Termal	14,5 (Kontrol)	30	45	65
624,04 ^a ±6,23	591,04 ^b ±15,26	646,66 ^a ±3,62	612,72 ^b ±8,52	597,51 ^b ±14,25	573,25 ^c ±19,93

Farklı harfler ortalamaların $P < 0,05$ seviyesinde farklı olduğunu gösterir.

Termal ve ozmotik distilasyon yöntemleri ile farklı seviyelere konsantre edilen örneklerin toplam monomerik antosiyanin değerleri ayrı ayrı değerlendirildiğinde ozmotik distilasyonla farklı seviyelere konsantre edilen örneklerin toplam monomerik antosiyanin içeriği değerleri arasında istatistiki açıdan önemli bir değişim olmadığı, bununla birlikte, termal yöntemle konsantre edilen örneklerdeki antosiyanin içeriğinin konsantrasyon seviyesine bağlı olarak önemli düzeyde azaldığı belirlenmiştir (Şekil 4.16).



Şekil 4.16. Ozmotik ve termal konsantrasyonla farklı seviyelere konsantre edilen karadut suyu örneklerinin toplam monomerik antosiyanin değerleri (Farklı küçük harfler aynı yöntemle farklı seviyelere konsantre edilen örneklerdeki antosiyanin içeriği ortalamalarının, farklı büyük harfler aynı konsantrasyon seviyesine farklı yöntemle konsantre edilen örneklerdeki antosiyanin içeriği ortalamalarının $P < 0,05$ seviyesinde farklı olduğunu gösterir)

Termal konsantrasyon sırasında antosiyanin miktarındaki bu azalmanın uygulanan sıcaklığa bağlı olarak antosiyaninlerin polimerizasyonundan kaynaklanabileceği ifade edilmektedir (Alighourchi ve Barzegar 2009). Nitekim antosiyaninlerin stabilitesini etkileyen en önemli faktörlerden birisinin de sıcaklık olduğu, sıcaklık artışına bağlı olarak antosiyaninlerin degradasyonunun hızlandığı bildirilmektedir (Patras vd 2010). Özellikle pH 2-4 civarında sıcaklıktaki artış, glikozidik bağların hidrolizine dolayısıyla aglikon formu glikozidik formundan daha az stabil olan antosiyaninlerin renk kaybına yol açmaktadır (Rein 2005). Antosiyaninlerin termal degradasyonundaki ilk basamağın kalkon oluşumu olduğu, özellikle oksijen varlığında esmerleşme ürünlerinin oluştuğu rapor edilmektedir (Rein 2005). Sıcaklıkla

birlikte, süre, pH ve reaktanların konsantrasyonlarının etkisi de esmerleşme reaksiyonlarında önem arz etmektedir (Çoruhli 2013).

Benzer şekilde Toker vd (2013) kanportakalı suyunun 50 °C'de 160 mbar'da 45, 55 ve 65 Bx'e konsantre edildiği çalışmada konsantrasyon seviyesinin artışıyla antosiyanin içeriğinin 142,92 mg syn-3-glu/L'den sırasıyla 112,06, 106,83 ve 101,80 mg syn-3-glu/L'ye azaldığını bildirmiştir.

Konsantrasyon yöntemi (KY) ve depolama süresi (D) tüm sıcaklıklarda toplam monomerik antosiyanin değerleri üzerine istatistiki açıdan önemli seviyede ($P<0,01$) etki gösterirken, KY x D interaksiyonu sadece 25 °C'de depolanan örneklerin antosiyanin içeriğinde önemli seviyede ($P<0,05$) değişime neden olmuştur (Çizelge 4.41). Ozmotik distilasyonla konsantre edilerek depolanan örneklerin antosiyanin içeriği termal yöntemle konsantre edilen örneklerin antosiyanin içeriğinden önemli seviyede yüksek bulunmuştur. Örneklerin antosiyanin içeriği depolama süresine bağlı olarak 3 farklı sıcaklıkta da önemli seviye de azalma göstermiş, 25 ve 35 °C'de bu azalış daha belirgin bir hal almıştır (Çizelge 4.42).

65 Bx'e konsantre edildikten sonra farklı sıcaklıklarda depolanan örneklerin toplam monomerik antosiyanin değerleri konsantrasyon yöntemlerine göre ayrı ayrı değerlendirildiğinde ozmotik distilasyonla konsantre edildikten sonra 4 °C'de depolanan örneklerin depolama süresine bağlı olarak antosiyanin içeriğinde istatistiki açıdan önemli bir değişim olmadığı görülmektedir (Şekil 4.17). Bununla birlikte, termal yöntemle konsantre edile örneklerin 4 °C'de depolanması sırasında zamana bağlı antosiyanin içeriğinde önemli seviyede azalma olduğu belirlenmiştir. 25 ve 35 °C'de ise her iki yöntemle konsantre edilen örneklerin antosiyanin içeriğinin depolama süresine bağlı olarak önemli seviyede azaldığı belirlenmiştir (Şekil 4.17).

Erbay (2011) karadut suyu konsantrelerinde antosiyanin miktarının 4 °C'de 303 gün depolama sonunda %37, 10 °C'de 303 gün depolama sonunda %64 ve 20 °C'de 138 gün depolama sonunda %85 oranında azaldığını saptanmıştır. -20 °C'de 303 gün depolama sonunda ise, yalnızca %7 oranında kayıp olduğunu rapor etmiştir. Depolama sırasında antosiyanin içeriğinde benzer degradasyon sonuçları Garzon ve Wrolstad (2002) tarafından çilek suyu konsantrelerinde, Kırca ve Cemeroğlu (2003) tarafından kan portakalı suyu konsantresinde, Alighourchi ve Barzegar (2009) tarafından nar suyunda, Wang ve Xu (2007) tarafından da böğürtlen suyu konsantresinde rapor edilmiştir.

Çizelge 4.41. Ozmotik ve termal konsantrasyonla konsantre edilip farklı sıcaklık ve sürelerde depolanan örneklerin toplam monomerik antosiyanin değerlerine ait varyans analizi sonuçları

Varyasyon kaynakları	SD	Sıcaklık					
		4°C		25°C		35°C	
		KO	F	KO	F	KO	F
Konsantrasyon yöntemi (KY)	1	20117,9255	14,74**	4379,7632	26,28**	3045,5937	9,74**
Depolama süresi (D)	5	13387,1253	9,81**	128307,5942	770,02**	155398,4512	497,21**
KY x D	5	142,3246	0,10	555,9814	3,34*	751,0369	2,40
Hata	12	1365,2376		166,6285		312,5396	

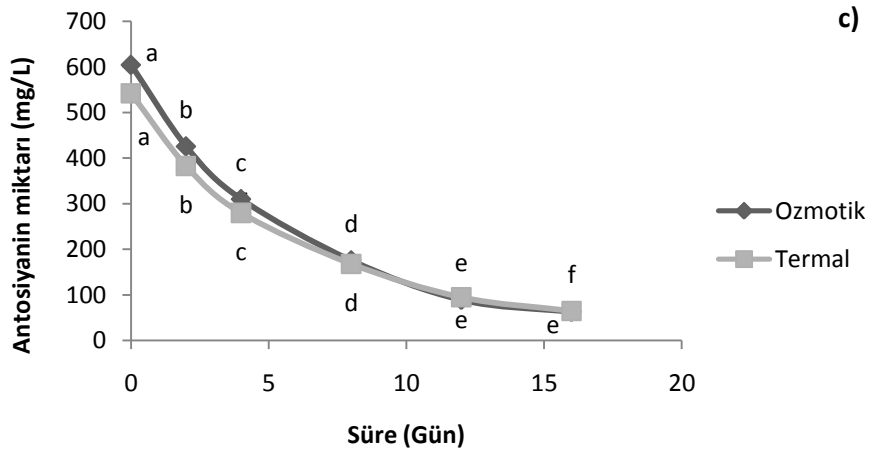
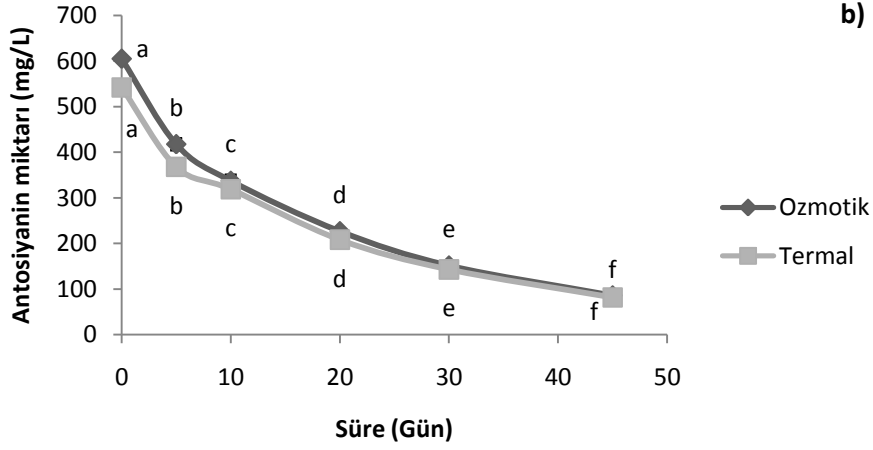
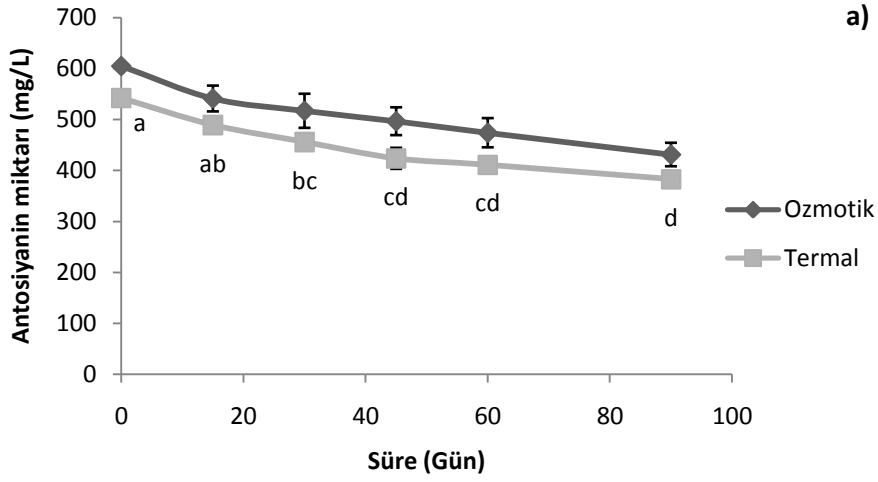
(*) P<0,05 seviyesinde, (**) P<0,01 seviyesinde farklılık ifade eder.

96

Çizelge 4.42. Ozmotik ve termal konsantrasyonla konsantre edilip farklı sıcaklık ve sürelerde depolanan örneklerin toplam monomerik antosiyanin değerleri ortalamalarına ait Duncan Çoklu Karşılaştırma Testi sonuçları (X ± SE, mg siyanidin-3-glikozit/L)

Sıcaklık	Konsantrasyon yöntemi		Depolama Süresi (Gün)					
	Ozmotik	Termal	0.	15.	30.	45.	60.	90.
4°C	508,57 ^a ±18,97	450,67 ^b ±16,63	573,25 ^a ±19,93	508,93 ^b ±21,02	486,34 ^{bc} ±24,64	459,95 ^{bcd} ±27,10	442,31 ^{cd} ±24,19	406,93 ^d ±18,32
25°C	303,91 ^a ±52,46	276,89 ^b ±46,31	573,25 ^a ±19,93	392,74 ^b ±15,78	327,92 ^c ±8,57	217,40 ^d ±5,81	147,26 ^e ±2,85	83,81 ^f ±1,34
35°C	278,06 ^a ±58,04	255,53 ^b ±50,74	573,25 ^a ±19,93	404,32 ^b ±14,37	295,05 ^c ±13,38	172,00 ^d ±8,15	92,16 ^e ±4,80	63,98 ^f ±2,68

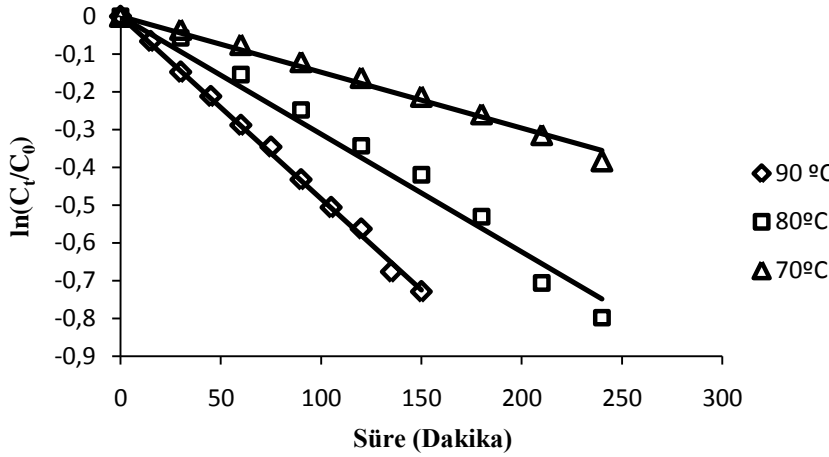
Farklı harfler ortalamaların P<0.05 seviyesinde farklı olduğunu gösterir.



Şekil 4.17. Ozmotik ve termal konsantrasyonla 65 Bx'e konsantre edilip farklı sıcaklıklarda (a:4 °C, b:25 °C, c:35 °C) depolanan örneklerin depolama süresine bağlı toplam monomerik antosiyanin değeri değişimleri (Aynı eğrideki farklı harfler ortalamaların P<0,05 seviyesinde farklı olduğunu gösterir)

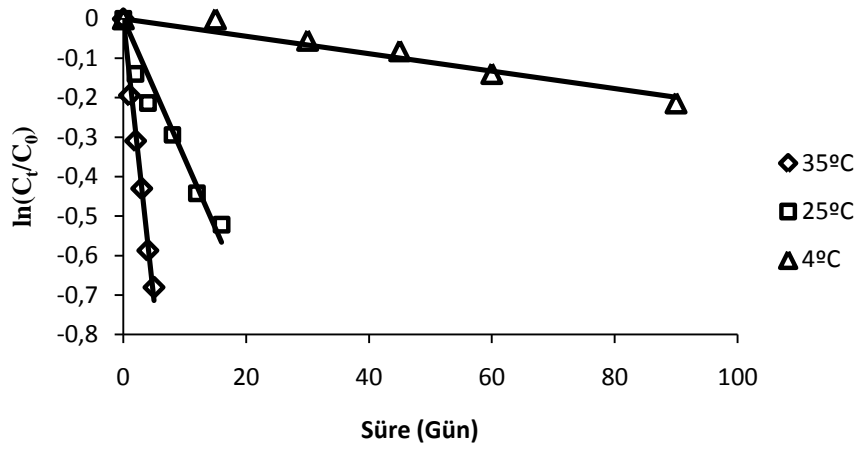
4.9. Antosiyaninlerin Degradasyon Kinetiği

Şekil 4.18’de farklı sıcaklıklarda ısıl işlem uygulanmış karadut suyunda, süreye bağlı antosiyanin degradasyonu yer almaktadır. Şekil 4.19, 4.20 ve 4.21’de termal evaporasyonla farklı seviyelere konsantre edilmiş ve farklı sıcaklıklarda depolanmış karadut suyu konsantrenlerinde süreye bağlı antosiyanin degradasyonları, Şekil 4.22, 4.23 ve 4.24’de ise ozmotik distilasyonla farklı seviyelere konsantre edilmiş ve farklı sıcaklıklarda depolanmış karadut suyu konsantrenlerinde süreye bağlı antosiyanin degradasyonları yer almaktadır.

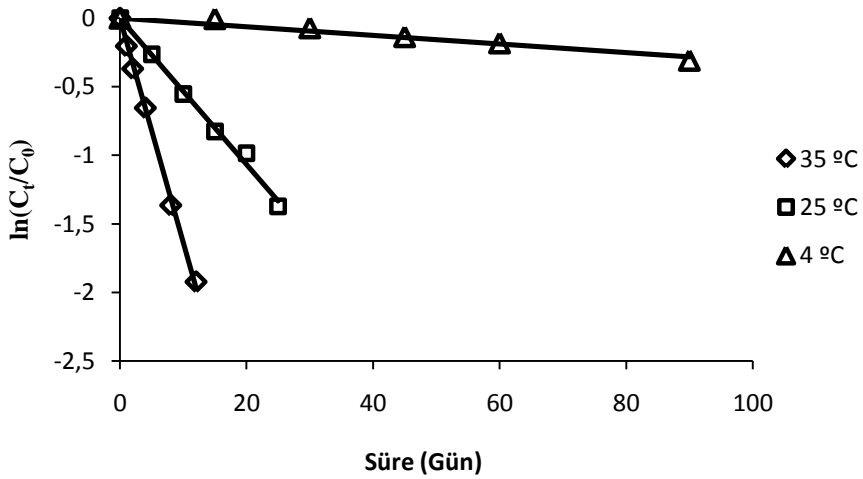


Şekil 4.18. Farklı sıcaklıklarda ısıl işlem uygulanan karadut suyunda (14,5 Bx) süreye bağlı antosiyanin degradasyonu

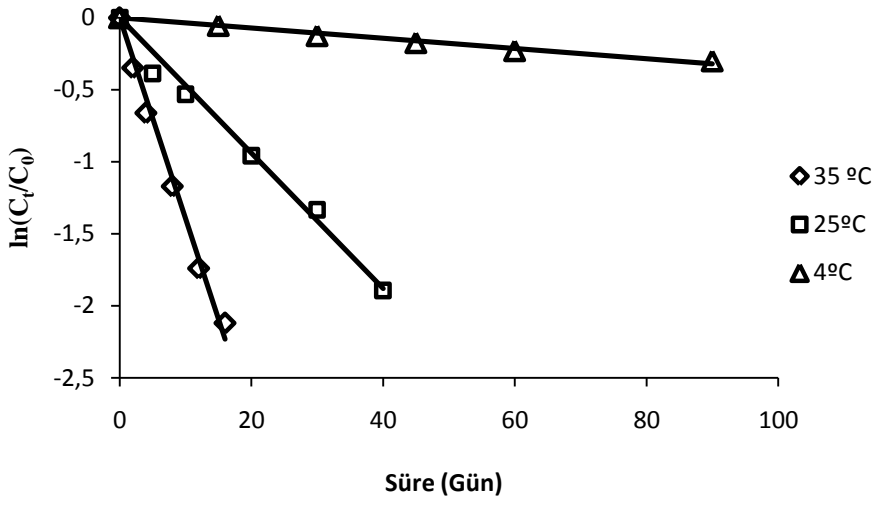
Şekiller incelendiğinde ısıl işleme maruz kalan karadut suyu ve depolama boyunca karadut suyu konsantrelerindeki antosiyanin degradasyonunun birinci derece kinetiğe uygun olarak geliştiği görülmektedir. Önceki çalışmalarda da antosiyaninlerin degradasyonunun birinci derece kinetiği uygun olarak gerçekleştiği rapor edilmiştir (Kırca ve Cemeroğlu 2003, Kırca vd 2006, Kırca vd 2007, Wang ve Xu 2007, Erbay 2011, Kara ve Çelebi 2013).



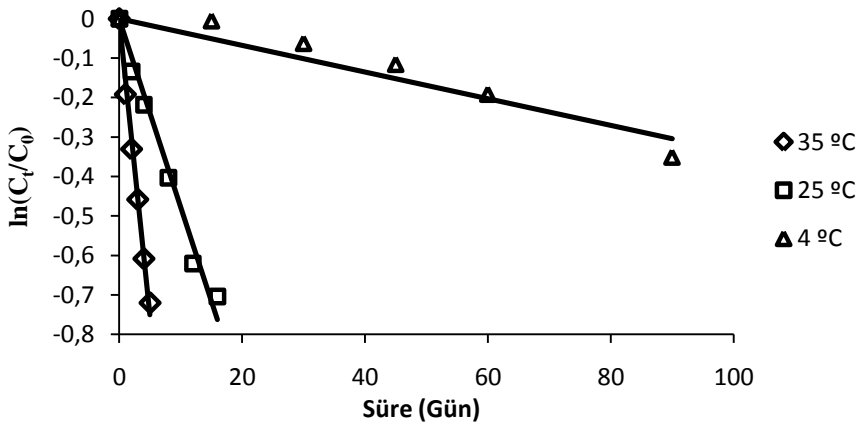
Şekil 4.19. Termal yöntemle 30 Bx'e konsantre edilen karadut suyu konsantrelerinde depolama süresine bağlı antosiyanin degradasyonu



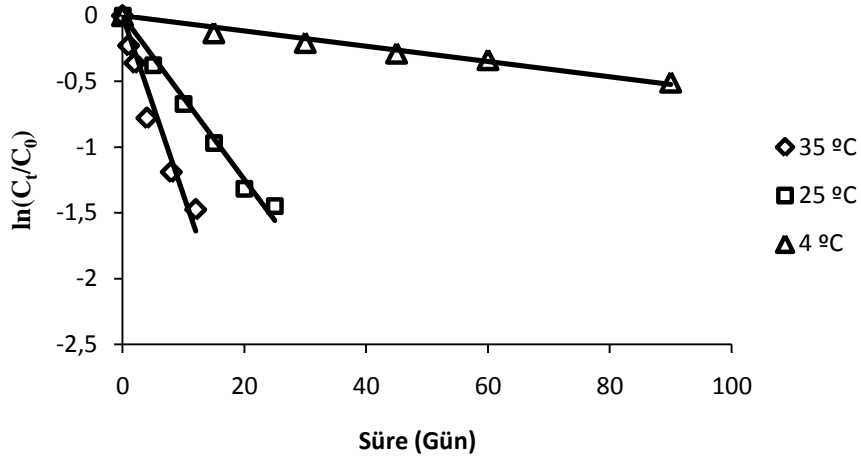
Şekil 4.20. Termal yöntemle 45 Bx'e konsantre edilen karadut suyu konsantrelerinde depolama süresine bağlı antosiyanin degradasyonu



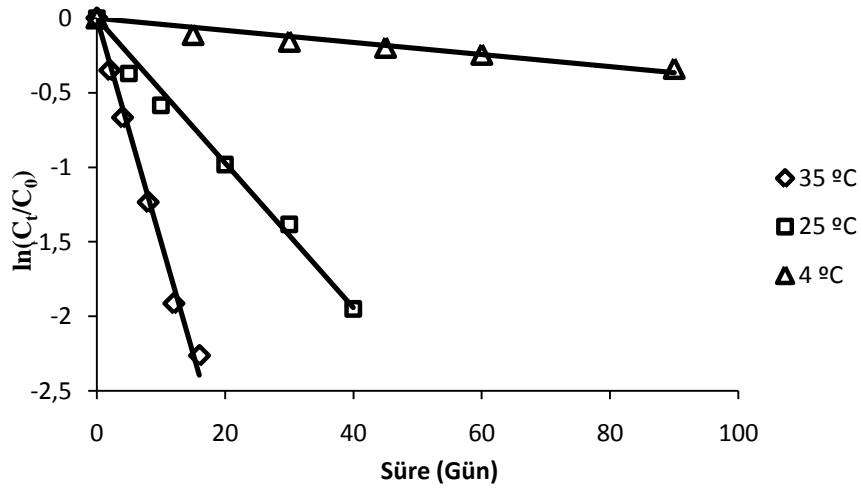
Şekil 4.21. Termal yöntemle 65 Bx'e konsantre edilen karadut suyu konsantrelerinde depolama süresine bağlı antosiyanin degradasyonu



Şekil 4.22. Ozmotik distilasyonla 30 Bx'e konsantre edilen karadut suyu konsantrelerinde depolama süresine bağlı antosiyanin degradasyonu



Şekil 4.23. Ozmotik distilasyonla 45 Bx'e konsantre edilen karadut suyu konsantrelerinde depolama süresine bağlı antosiyanin degradasyonu



Şekil 4.24. Ozmotik distilasyonla 65 Bx'e konsantre edilen karadut suyu konsantrelerinde depolama süresine bağlı antosiyanin degradasyonu

Farklı sıcaklıklarda ısıl işleme tabi tutulan karadut suyu ve termal yöntemle konsantre edilen karadutsuyu konsantrelerindeki antosiyanin degradasyonunun kinetik parametreleri Çizelge 4.43'te, ozmotik distilasyonla konsantre edilerek depolanan karadutsuyu konsantrelerindeki antosiyanin degradasyonuna ait kinetik parametreler ise Çizelge 4.44'de verilmiştir.

Çizelge 4.43 incelendiğinde uygulanan ısı işlem sıcaklığının 70 °C'den 90 °C'ye yükselmesiyle antosiyaninlerin degradasyon hızının 0,0015'ten 0,0048 gün⁻¹'e yükseldiği görülmektedir.

Yarılanma süresi ($t_{1/2}$) ise sıcaklığın 70 °C'den 90 °C'ye yükselmesiyle 7,70 günden 2,41 güne düşmüştür. Erbay (2011) karadut suyu ile gerçekleştirdiği çalışmada 70, 80 ve 90°C'deki antosiyanin degradasyonu için $t_{1/2}$ değerlerini sırasıyla 11,8, 6,3 ve 3,4 saat olarak tespit etmiştir. Kırca vd (2007) kara havuç suyunda yaptıkları çalışmada 70, 80 ve 90°C'deki antosiyanin degradasyonu için $t_{1/2}$ değerlerini ise sırasıyla 16,7, 10,1 ve 5 saat olarak tespit etmişlerdir.

Kırca vd (2006) farklı meyve suları (elma, üzüm, greylift, limon, mandalina ve portakal) ve nektarlarını (şeftali, kayısı ve ananas) kara havuç suyu konsantresi ile renklendirdikleri çalışmada antosiyanin degradasyonu için $t_{1/2}$ değerlerini 70 °C'de 12,6-16,7 saat, 80 °C'de 7,1-10,1 saat ve 90 °C'de 3,9-5,6 saat arasında rapor etmişlerdir. Böğürtlen suyu ile gerçekleştirilen başka bir çalışmada ise 70, 80 ve 90°C'deki antosiyanin degradasyonu için $t_{1/2}$ değerleri sırasıyla 8,8, 4,7 ve 2,9 saat olarak rapor edilmiştir (Wang ve Xu 2007). Cemeroğlu vd (1994) vişne suyunda 70 ve 80°C'deki antosiyanin degradasyonu için $t_{1/2}$ değerlerini sırasıyla 22,5 ve 8,1 saat olarak tespit ederlerken, Kırca ve Cemeroğlu (2003) kan portakalı suyunda 70, 80 ve 90°C'deki antosiyanin degradasyonu için $t_{1/2}$ değerlerini sırasıyla 6,3, 3,6 ve 1,5 saat olarak tespit etmişlerdir. Kara ve Çelebi (2013) ise bölgesel adı Urmu olan karadut suyu konsantresi (45 Bx) ile yaptıkları çalışmada 70 ve 80 °C'deki antosiyanin degradasyonu için $t_{1/2}$ değerlerini sırasıyla 4,4 ve 3,2 saat olarak bildirmişlerdir.

Araştırma sonuçları değerlendirildiğinde kara havuç suyu (Kırca vd (2003), kara havuç suyu eklenmiş meyve suları ve nektarları (Kırca vd 2006) ile vişne suyundaki (Cemeroğlu vd 1994) antosiyaninlerin 70, 80 ve 90°C gibi yüksek sıcaklıklarda bizim çalışmamızdaki karadut suyundaki antosiyaninlerden daha stabil olduğu görülmektedir. Wang ve Xu'nun (2007) böğürtlen suyu ile gerçekleştirdikleri çalışmada hesaplanan $t_{1/2}$ değerlerinin bizim çalışmamızdaki değerlere oldukça yakın olduğu görülmektedir. Kan portakalı suyu (Kırca ve Cemeroğlu 2003) için hesaplanan $t_{1/2}$ değerlerinin ise bizim çalışmamızda karadut suyu için hesaplananlardan biraz daha düşük yani kan portakalı suyundaki antosiyaninlerin sıcaklığa karşı daha duyarlı olduğu söylenebilir. Erbay'ın (2011) karadut suyu ile yaptığı çalışmada hesaplanan $t_{1/2}$ değerlerinin bizim çalışmamızdakinden daha yüksek olduğu, Kara ve Çelebi'nin (2013) 45,2 Bx'teki karadut suyu konsantresi ile yaptıkları çalışmadaki $t_{1/2}$ değerlerinin ise bizim çalışmamızdaki aynı konsantrasyon derecesine sahip örneklerden daha düşük olduğu görülmektedir. Antosiyaninlerin stabilitesi üzerine sıcaklığın yanında, üründe hakim olan antosiyanin çeşidi, yapısı ve konsantrasyonu, ortamın pH'sı, ışık, kopigmentler, ortamdaki şekerlerin cinsi ve konsantrasyonu ile metalik iyonlar gibi faktörlerin etkili olduğu (Çoruhli 2013) düşünüldüğünde çalışmalardaki farklılıklarının nedeni daha açık bir şekilde anlaşılabilir.

Çizelge 4.43. Karadut suyu ve termal yöntemle konsantre edilen karadutsuyu konsantrelerindeki antosiyanin degradasyon değerleri k , $t_{1/2}$ ve E_a üzerine sıcaklık ve konsantrasyonun etkisi

Bx	Sıcaklık (°C)	k (gün ⁻¹)	$t_{1/2}$ (gün)	E_a (kJ mol ⁻¹)
14,5	70	0,0015 ^a (0,9876) ^b	7,70 ^c	60,4 (0,9842) ^b
	80	0,0031 ^a (0,9792)	3,73 ^c	
	90	0,0048 ^a (0,9978)	2,41 ^c	
30	4	0,0022 (0,9480)	315,07	94,7 (0,9986)
	25	0,0354 (0,9343)	19,58	
	35	0,1428 (0,9857)	4,85	
45	4	0,0032 (0,9544)	216,61	91,3 (0,9997)
	25	0,0533 (0,9924)	13,00	
	35	0,1641 (0,9971)	4,22	
65	4	0,0036 (0,9817)	192,54	83,8 (1,0000)
	25	0,0470 (0,9860)	14,75	
	35	0,1394 (0,9896)	4,97	

^adakika⁻¹, ^b parantez içerisindeki sayılar belirleme katsayılarıdır, ^c saat.

Nitekim yarılanma süreleri nispeten birbirine yakın olan böğürtlen (Stintzing vd 2002; Wang ve Xu 2007), kan portakalı (Kırca ve Cemeroğlu 2003) ve karadut (Kara ve Erçelebi 2013) sularında hakim olan antosiyaninin siyanidin-3-glikozit olduğu bildirilirken vişne de (Šimunić vd 2005) siyanidin-3-glikozilrutinozid ve siyanidin-3-rutinosit, kara havuç suyunda ise (Stintzing vd 2002) siyanidin-3-ksilozil-galaktosid, siyanidin-3-sinapoil-ksilozil-glikozil-galaktosid ve siyanidin-3-ksilozil-glikozil-galaktosid olduğu rapor edilmiştir. Ayrıca kara kavuç suyunda açillenmiş grupların varlığının pH ve sıcaklık değişimlerine bağlı antosiyaninlerin stabilitesini arttırdığı bildirilmektedir (Cevallos-Casals ve Cisneros-Zevallos 2004, Kırca vd 2007). Bununla birlikte, bizim çalışmamızdaki karadut suyu örneklerinin pH (3,75) ve SÇKM (14,5 Bx) değerlerinin Ebay'ın (2011) çalışmasındaki karadut suyu örneklerindeki pH (3,45) ve SÇKM (17,08 Bx) değerleri ile karşılaştırıldığında aynı meyve suyunda bile farklı degradasyon verilerinin (yarılanma sürelerinin) ortaya çıkabileceği daha net anlaşılmaktadır.

Termal yöntemle farklı seviyelere konsantre edildikten sonra depolanan örneklerde de depolama sıcaklığının artışıyla antosiyaninlerin degradasyon hızının arttığı görülmektedir (Çizelge 4.43). 35 °C'de depolanan örneklerin antosiyanin degradasyonunun 4 °C'de depolanan örneklerle kıyaslanmasıyla bu durum net bir şekilde görülmektedir. Nitekim termal yöntemle 30 Bx'e konsantre edilerek 4 °C'de depolanan örneklerde antosiyanin degradasyonu için hesaplanan $t_{1/2}$ değeri 315,07 gün iken 35 °C'de depolanan örneklerin $t_{1/2}$ değeri ise 4,85 gün olarak tespit edilmiştir. Depolama sıcaklıklarının antosiyaninlerin degradasyonu üzerine önemli derecede etki gösterdiği farklı çalışmalarda da bildirilmektedir (Cemeroğlu vd 1994, Kırca vd 2006). Bununla birlikte, sonuçlara göre konsantrasyon artışının farklı sıcaklıklarda depolanan örneklerin reaksiyon hızında belirgin bir artış veya azalışa neden olduğu söylenemez.

Çizelge 4.44 incelendiğinde ozmotik distilasyonla konsantre edilen karadutsuyu konsantrelerindeki antosiyanin degradasyon hızının, termal yöntemle konsantre edilen örneklerdeki gibi depolama sıcaklığının artışıyla arttığı görülmektedir. Konsantrasyon artışının farklı sıcaklıklarda depolanan örneklerin reaksiyon hızında belirgin bir artış veya azalışa neden olmadığı görülmektedir. Farklı sıcaklıklarda ve farklı konsantrasyonlarda depolanan örneklerdeki antosiyaninlerin $t_{1/2}$ değerlerinin ise 4,62 ile 203,87 gün arasında değiştiği belirlenmiştir.

Çizelge 4.44. Ozmotik distilasyonla konsantre edilen karadutsuyu konsantrelerindeki antosiyanin degradasyon değerleri k , $t_{1/2}$ ve E_a üzerine sıcaklık ve konsantrasyonun etkisi

Bx	Sıcaklık (°C)	k (gün ⁻¹)	$t_{1/2}$ (gün)	E_a (kJ mol ⁻¹)
30	4	0,0034 (0,9192) ^a	203,87	86,7 (1,0000)
	25	0,0477 (0,9781)	14,53	
	35	0,1501 (0,9896)	4,62	
45	4	0,0058 (0,9747)	119,51	73,3 (0,9969)
	25	0,0623 (0,9841)	11,13	
	35	0,1365 (0,9365)	5,08	
65	4	0,0041 (0,9297)	169,06	82,1 (0,9998)
	25	0,0485 (0,9876)	14,29	
	35	0,1497 (0,9900)	4,63	

^a Parantez içerisindeki sayılar belirleme katsayılarıdır.

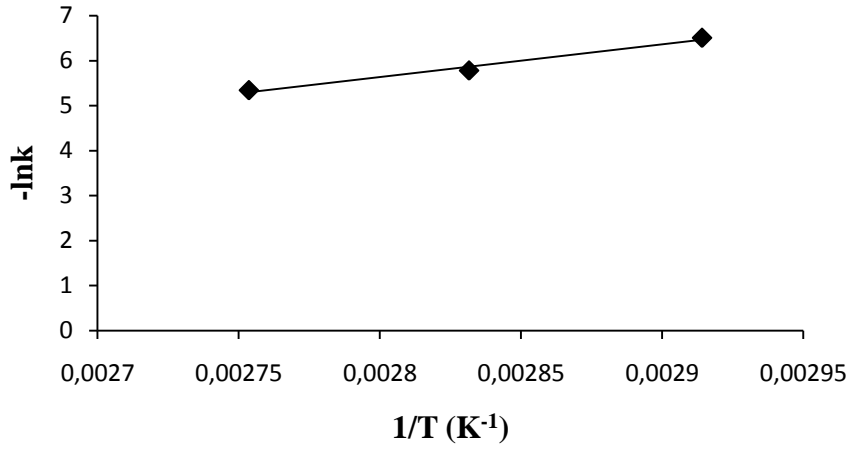
Erbay (2011) karadut suyu konsantrelerinin -20, 4, 10 ve 20 °C’lerde depolama süresince antosiyaninlerin $t_{1/2}$ değerlerinin sırasıyla 100,3, 14,3, 7,2 ve 1,7 ay (3009, 429, 216 ve 51 gün) olarak belirlemiştir. Kırca vd (2006) farklı meyve suları ve nektarlarına kara havuç suyu ekledikleri çalışmalarında 4, 20 ve 37 °C depolama sıcaklıklarında antosiyanin degradasyonu için $t_{1/2}$ değerlerini sırasıyla 43,1-144, 7,2-11,6 ve 1,0-2,3 hafta (301,7-1008, 50,4-81,2 ve 7-16,1gün) olarak tespit etmişlerdir. Cemeroglu vd (1994) yaptıkları çalışmada 5, 20 ve 37 °C’de depolanan 45 Bx’lik vişne suyu konsantresinde antosiyanin degradasyonu için hesaplanan $t_{1/2}$ değerini sırasıyla 310, 45 ve 14,4 gün, 65 Bx’lik vişne suyu konsantresinde ise sırasıyla 356, 38 ve 11 gün olarak tespit etmişlerdir. Wang ve Xu’nun (2007) böğürtlen suyu ve konsantresi ile gerçekleştirdikleri çalışmada 5, 25 ve 37 °C’de depolanan 8,9 Bx’lik böğürtlen suyunda antosiyanin degradasyonu için hesaplanan $t_{1/2}$ değerlerini sırasıyla 330,1, 32,1 ve 11,7 gün, 65 Bx’lik böğürtlen suyu konsantresinde ise sırasıyla 133, 3,19 ve 7,7 gün olarak belirlemiştir. Kırca vd (2007) kara havuç suyu konsantrelerini 4, 20 ve 37 °C’de depoladıkları çalışmalarında antosiyanin degradasyonu için hesaplanan $t_{1/2}$ değerlerini 30 Bx’teki örnekler için 4,1-71,8 hafta (28,7-502,6 gün), 45 Bx’tekiler için 4,5-86,1 hafta (31,5-602,7 gün), 64 Bx’teki örnekler için ise 4-215 hafta (28-1505 gün) arasında belirlediklerini rapor etmişlerdir. Kan portakalı suyunun konsantrelerinde yürütülen başka bir çalışmada 5, 20 ve 37 °C’de depolanan örneklerin antosiyanin degradasyonu için hesaplanan $t_{1/2}$ değerlerinin 45 Bx için 2,1-55,7 gün, 69 Bx için 3,1 ile 116 gün arasında olduğu bildirilmiştir.

Sonuçlar değerlendirildiğinde genel olarak depolama sıcaklıklarında meyve sularındaki antosiyaninlerin konsantrelerdekenden daha stabil oldukları sonucuna varılmaktadır. Nitekim Kırca ve Cemeroğlu (2003) ile Wang ve Xu (2007), ürünlerde konsantrasyon artışına bağlı olarak reaksiyona giren moleküllerin birbirlerine daha da yaklaştığını bu yüzden de konsantrelerde reaksiyonların daha hızlı gerçekleştiğini ifade etmişlerdir. Bununla birlikte, antosiyanin konsantrasyonunun artışıyla renk stabilitesinin daha iyi korunduğu, ayrıca renk stabilizasyonunda belirli antosiyaninlerin farklı türlerinden ziyade toplam antosiyanin konsantrasyonunun daha önemli olduğunu bildiren çalışmalar da mevcuttur (Cavalcanti vd 2011). Karadut suyu konsantrelerinin depolama sıcaklıklarındaki seyri incelendiğinde konsantrasyon artışına bağlı olarak reaksiyonun hızlandığı söylenemez, nitekim benzer sonuçlara farklı çalışmalarda da rastlanmaktadır (Kırca ve Cemeroğlu 2003, Kırca vd 2007). Konsantrasyon işleminde ortamda antosiyaninlerle birlikte şekerlerinde oransal olarak arttığı düşünüldüğünde şekerlerin antosiyaninler üzerine etkisi önem kazanmaktadır. Nitekim ortama eklenen şekerin, antosiyanin stabilitesini; antosiyaninlerin yapısı, konsantrasyonu ve şekerin tipine bağlı olarak etkileyebileceği rapor edilmektedir (Rein 2005). Tsai vd (2004) model sistemde sükroz konsantrasyonunun artışıyla antosiyanin degradasyonunun azaldığını bildirmişlerdir. Araştırmacılar antosiyaninlerin stabilitesinin örneklerin su aktivitesi ile ilişkili olduğunu, antosiyaninlerin degradasyon reaksiyonu için ortamda kullanılabilir form ve miktarda su olması gerektiğini bildirmişlerdir. Dolayısıyla ortamda sükroz konsantrasyonunun artışıyla su aktivitesinin düşmesine bağlı olarak stabilitenin arttığını bildirmişlerdir. Ayrıca şekerlerin dondurarak depolama esnasında antosiyaninleri koruduğu, esmerleşme ürünleri ve polimerik pigmentlerin oluşumunu engellediği de ifade edilmektedir (Rein 2005). Eklenen şekerlerin su aktivitesini düşürerek, enzimatik reaksiyonları inhibe ederek veya farklı kondensasyon reaksiyonlarını engelleyerek antosiyaninlerin korunmasında etkili olabileceği bildirilmektedir (Rein 2005).

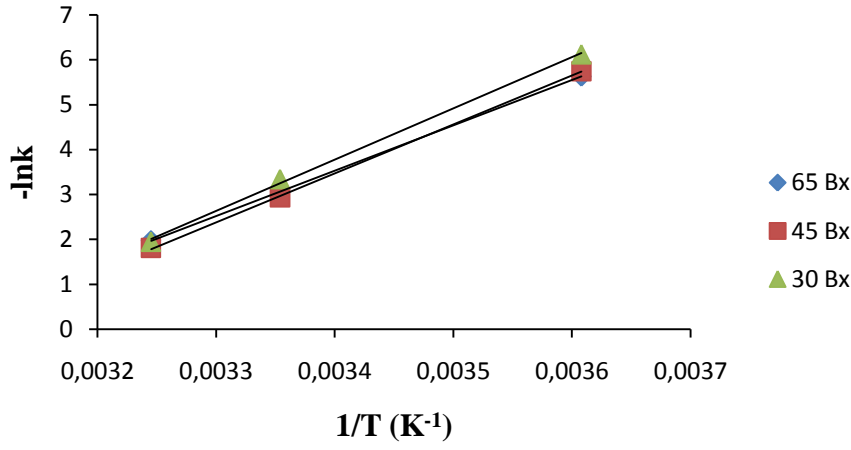
Konsantrite edildikten sonra farklı sıcaklıklarda depolanan örneklerde antosiyanin degradasyonu için hesaplanan $t_{1/2}$ değerleri karşılaştırıldığında, kara havuç suyu (Kırca vd 2007) ve vişne suyu konsantrelerindeki antosiyaninlerin (Cemeroğlu vd 1994) bizim çalışmamızdaki karadut suyu konsantrelerindekenden daha stabil olduğu görülmektedir. Erbay'ın (2011) karadut suyu konsantreleri için hesapladığı $t_{1/2}$ değerleri ile karşılaştırıldığında bizim çalışmamızdaki $t_{1/2}$ değerlerinden daha yüksek olduğu görülmektedir. Bununla birlikte, kan portakalı (Kırca ve Cemeroğlu 2003) ve böğürtlen konsantrelerindeki (Wang ve Xu 2007) antosiyaninlerin ise depolama sıcaklıklarında degradasyona karşı daha duyarlı olduğu sonucuna varılmaktadır.

Karadut suyundaki antosiyaninlerin degradasyonunun sıcaklığa bağımlılık düzeyi aktivasyon enerjisi (E_a) değeri ile belirlenmiştir. Bir reaksiyonun aktivasyon enerjisinin yüksek olması bu reaksiyonun sıcaklık değişimine çok duyarlı olduğunun göstergesidir (Kırca vd 2006, Cemeroğlu vd 1994).

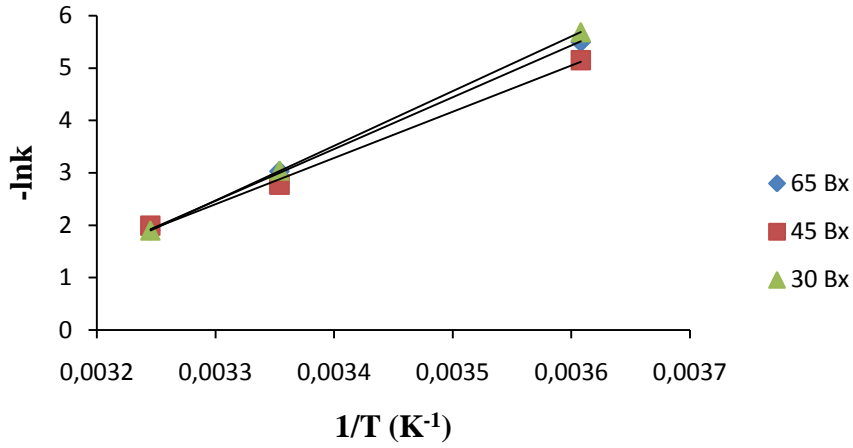
Uygulanan ısı işlem sıcaklığının antosiyaninlerin degradasyon hız sabiti üzerine etkisi Şekil 4.25'te, termal yöntemle ve ozmotik distilasyonla konsantrite edilen örneklerin depolama sıcaklıklarının antosiyaninlerin degradasyon hız sabiti üzerine etkisi ise sırasıyla Şekil 4.26 ve 4.27'de verilmiştir.



Şekil 4.25. Karadut suyunda (14,5 Bx, 70, 80, 90 °C) antosiyanin degradasyonunun Arrhenius grafiği



Şekil 4.26. Termal yöntemle konsantre edilen karadut suyu konsantrelerinde (4, 25 ve 35 °C) antosiyanin degradasyonunun Arrhenius grafiği



Şekil 4.27. Ozmotik distilasyon yöntemiyle konsantre edilen karadut suyu konsantrlerinde (4, 25 ve 35 °C) antosiyanin degradasyonunun Arrhenius grafiği

70, 80 ve 90 °C'de karadut suyunda antosiyaninlerin degradasyonu için aktivasyon enerjisi (E_a) 60,4 kJ mol⁻¹ olarak tespit edilmiştir.

Erbay (2011) karadut suyu için (70-90 °C'de) E_a değerini 64,8 kJ mol⁻¹, Kara ve Çelebi (2013) ise karadut konsantresi için (45 Bx, 60-80 °C'de) E_a değerini 46,32 kJ mol⁻¹ olarak belirlemişlerdir. Kırca vd (2007) kara havuç suyu için (70-90 °C'de) E_a değerini 62,5 kJ mol⁻¹, Wang ve Xu (2007) böğürtlen suyu için (60-90 °C'de) 58,95 kJ mol⁻¹, Kırca ve Cemeroğlu (2003) kan portakalı suyu için (70-90 °C'de) 73,6 kJ mol⁻¹, Cemeroğlu vd (1994) vişne suyu için (50-80 °C'de) 16,37 kcal mol⁻¹ (68,49 kJ mol⁻¹) olarak tespit etmişlerdir. Kırca vd (2006) farklı meyve suları (üzüm, elma, greylfurt, portakal, mandalina ve limon) ve nektarlarına (kayısı, şeftali ve ananas) kara havuç suyu ekledikleri çalışmalarında E_a değerlerini 42,1 ile 75,8 kJ mol⁻¹ arasında tespit etmişlerdir. Çalışma sonuçları karşılaştırıldığında, karadut suyu için hesaplanan E_a değerinin diğer meyve suları için hesaplananlarla uyumlu olduğu, özellikle böğürtlen ve kara havuç suyu için belirlenen E_a değerlerine oldukça yakın bir değerde olduğu görülmektedir.

Termal yöntemle konsantre edilerek, 4, 25 ve 35 °C'de depolanan örneklerde ise antosiyaninlerin degradasyonu için hesaplanan aktivasyon enerjileri 30 Bx için 94,7, 45 Bx için 91,3 ve 65 Bx için 83,8 kJ mol⁻¹ olarak tespit edilmiştir (Çizelge 4.43). Ozmotik distilasyonla konsantre edilerek farklı sıcaklıklarda (4, 25 ve 35 °C) depolanan örneklerde ise 86,7, 73,3 ve 82,1 kJ mol⁻¹ olarak tespit edilmiştir (Çizelge 4.44).

Daha önce yapılmış çalışmalarda depolama sıcaklıklarında hesaplanan E_a değerleri incelediğinde; Erbay (2011) -20, 4, 10 ve 20 °C'de depolanan 66 Bx karadut suyu konsantresi için E_a değerini 89 kJ mol⁻¹, Kırca vd (2007) 4, 20 ve 37 °C'de depolanan 30 Bx kara havuç suyu konsantresi için E_a değerini 62,1 kJ mol⁻¹, 45 Bx için 63,7 kJ mol⁻¹, 65 Bx için 86,2 kJ mol⁻¹ olarak tespit ederken, Asafı ve Cemeroğlu (2000) -18, 5, 20 ve 37 °C'de depolanan 45 ve 70 Bx nar suyu konsantresi için E_a değerlerini sırasıyla 14,5 ve 14,8 kcal mol⁻¹ (60, 67 ve 61,92 kJ mol⁻¹), 45 ve 70 Bx vişne suyu

konsantresi için E_a değerlerini ise sırasıyla 17 ve 17,9 kcal mol⁻¹ (71,13 ve 74,84 kJ mol⁻¹) olarak rapor etmişlerdir. 5, 20 ve 37 °C’de depolanan 45 Bx kan portakalı konsantresi için E_a değeri 84,5 kJ mol⁻¹, 65 Bx’teki kan portakalı konsantresi için ise 80,9 kJ mol⁻¹ olarak bildirilmiştir (Kırca ve Cemeroglu 2003). Wang ve Xu’nun (2007) 5, 25 ve 37 °C’de depolanan 65 Bx böğürtlen suyu konsantresi ile yaptıkları çalışmada E_a değeri 65,06 kJ mol⁻¹ olarak bildirilmiştir. Cemeroglu vd (1994) 5, 20 ve 37 °C’de depolanan 45 Bx vişne suyu konsantresi için E_a değerini 15,58 kcal mol⁻¹ (65,19 kJ mol⁻¹), 65 Bx vişne suyu konsantresi için ise 18,02 kcal mol⁻¹ (75,40 kJ mol⁻¹) olarak tespit etmişlerdir.

Asafi ve Cemeroglu’nun (2000) nar ve vişne suyu konsantreleri ile yaptıkları çalışmada aktivasyon enerjisinin konsantrelerin briks derecesine bağlı olmadığı rapor edilirken, kara havuç (Kırca vd 2007) ve kan portakalı (Kırca ve Cemeroglu 2003) konsantrelerinde konsantrasyon seviyesinin artışıyla E_a değerlerinin de yükseldiği bildirilmiştir. Böğürtlen suyu ve konsantresi ile gerçekleştirilen depolama çalışmasında ise 8,9 Bx’ten 65 Bx’e konsantre edilen örnekler için hesaplanan E_a değerlerinin 75,5’ten 65,06 kJ mol⁻¹’e düştüğü bildirilmektedir (Wang ve Xu 2007). Karadut suyu ile gerçekleştirdiğimiz çalışmada termal yöntemle konsantre edilerek 4, 25 ve 35 °C’de depolanan örnekler için hesaplanan E_a değerlerinin konsantrasyon artışına bağlı olarak azaldığı belirlenirken, ozmotik distilasyonla konsantre edilen örneklerde E_a değerlerinin konsantrasyon artışına bağlı olarak bir artış ya da azalma eğiliminde olduğu söylenemez. Aynı briks dereceleri ve aynı sıcaklıkta depolanan karadut suyu konsantrelerinin E_a değerleri arasındaki bu farklılıkta, konsantrasyon yöntemine göre antosiyaninlerin degradasyonunda ortaya çıkan değişimlerin etkili olabileceği göz ardı edilmemelidir. Nitekim, ozmotik distilasyonla 65 Bx’e konsantre edilen örneklerde antosiyaninlerin % 6,5’i degrade olurken termal yöntemle konsantre edilen örneklerde bu oran %16,2 olarak hesaplanmıştır. Antosiyaninlerin degradasyonunda sıcaklık ve şeker konsantrasyonunun yanında antosiyaninlerin cinsi ve konsantrasyonunda etkili rol oynadığı dikkate alındığında bu oransal farkların etkisi daha net anlaşılabilir.

4.10. Pastörizasyon, Konsantrasyon ve Depolama Çalışmalarının Antosiyaninlerin Parçalanma Ölçütleri Üzerine Etkisi

Polimerik renk ve renk oranının yükselmesi, üründe antosiyanin parçalanmasının arttığı, esmer renkli pigmentlerin miktarının yükseldiğinin göstergesidir. Hiçbir işlem görmemiş taze meyve sularında polimerik renk oranının genellikle % 10’un altında olduğu, işlem uygulanmış ve depolanmış ürünlerde bu oranın artarak yüksek değerlere çıkabileceği bildirilmektedir (Karaca 2011).

Çizelge 4.45’de sunulan verilere göre pastörizasyon yöntemleri polimerik renk ve polimerik renk oranı değerlerinde önemli bir değişiklik ortaya koymazken, renk yoğunluğu değerleri pastörizasyon yöntemlerinden istatistiki açıdan önemli düzeyde ($P<0,01$) etkilenmiştir. Örneklerin renk yoğunluğu değerleri 5,53 ile 6,28 arasında, polimerik renk değerleri 0,23-1,13 arasında, polimerik renk oranı ise 12,44-13,09 arasında belirlenmiştir (Çizelge 4.46). Bu sonuçlara göre antosiyaninlerin pastörizasyon işlemlerinden önemli seviyede etkilenmediği sonucuna da ulaşılabilir. Nitekim bölüm 4.7’de de pastörizasyon işlemlerinin antosiyanin içeriği üzerine önemli seviyede bir etkisinin olmadığı belirtilmiştir.

Çizelge 4.45. Pastörize karadut suyu örneklerinin renk yoğunluğu, polimerik renk ve polimerik renk oranına ait varyans analizi sonuçları

Varyasyon kaynakları	SD	Renk yoğunluğu		Polimerik renk		Polimerik renk oranı	
		KO	F	KO	F	KO	F
Pastörizasyon							
Yöntemi	3	0,2175	116,00**	0,3313	5,64	0,1768	2,47
Hata	4	0,0019		0,0588		0,0716	

(**) P<0,01 seviyesinde farklılık ifade eder.

Çizelge 4.46. Pastörize karadut suyu örneklerinin renk yoğunluğu, polimerik renk ve polimerik renk oranı ortalamalarına ait Duncan Çoklu Karşılaştırma Testi sonuçları (X ± SE)

	Kontrol	59°C	80°C	Ultrasas Pastörizasyon
Renk yoğunluğu	5,65 ^b ±0,05	5,53 ^c ±0,03	6,28 ^a ±0,03	5,75 ^b ±0,00
Polimerik renk	0,23±0,08	1,13±0,03	1,03±0,08	0,68±0,33
Polimerik renk oranı (%)	12,47±0,15	12,65±0,15	13,09±0,05	12,44±0,31

Aynı satırdaki farklı harfler ortalamaların P<0,05 seviyesinde farklı olduğunu gösterir.

Ozmotik ve termal konsantrasyonla farklı seviyelere konsantre edilen örneklerin renk yoğunluğu, polimerik renk ve polimerik renk oranı (%) değerleri üzerine konsantrasyon seviyesi (KS) ve konsantrasyon yöntemi (KY) istatistiki açıdan önemli seviyede etki göstermiştir (Çizelge 4.47). Bununla birlikte, KY x KS interaksyonu polimerik renk ve polimerik renk oranı (%) değerleri üzerine önemli seviyede (P<0,05) etki gösterirken, renk yoğunluğu üzerine önemli seviyede etki göstermemiştir.

Termal yöntemle konsantre edilen örneklerin renk yoğunluğu (RY), polimerik renk (PR) ve polimerik renk oranı (%) (PRO) değerlerinin ozmotik distilasyon yöntemiyle konsantre edilen örneklerden istatistiki açıdan önemli seviyede yüksek olduğu belirlenmiştir (Çizelge 4.48). Sonuçlar incelendiğinde konsantrasyon seviyesi arttıkça renk yoğunluğu (RY), polimerik renk (PR) ve polimerik renk oranı (%) (PRO) değerlerinin genel olarak arttığı görülmektedir.

Çizelge 4.47. Ozmotik ve termal konsantrasyonla farklı seviyelere konsantre edilen karadut suyu örneklerinin renk yoğunluğu, polimerik renk ve polimerik renk oranı (%) değerlerine ait varyans analizi sonuçları

Varyasyon kaynakları	SD	Renk yoğunluğu		Polimerik renk		Polimerik renk oranı (%)	
		KO	F	KO	F	KO	F
Konsantrasyon yöntemi (KY)	1	0,3555	8,61*	0,7921	93,15**	53,3996	67,17**
Konsantrasyon seviyesi (KS)	3	23,8108	576,69**	1,0908	128,28**	62,9944	79,24**
KY x KS	3	0,1151	2,79	0,1784	20,98**	10,8410	13,64**
Hata	8	0,0413		0,0085		0,7950	

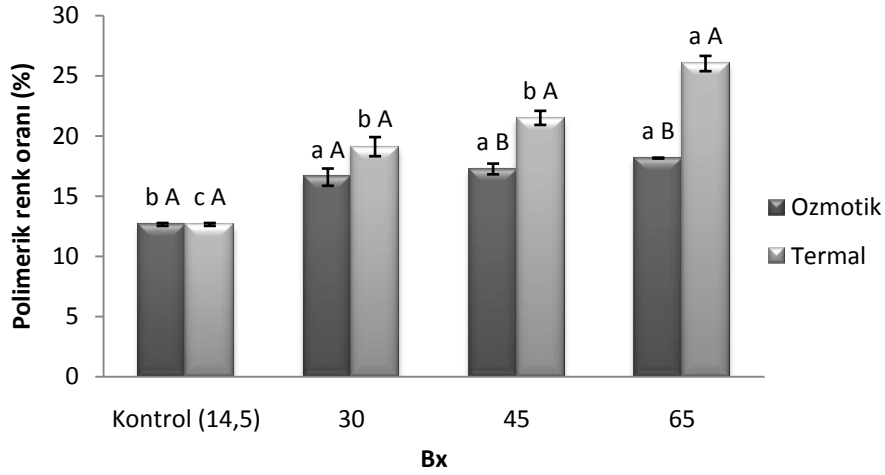
(*) P<0,05 seviyesinde, (**) P<0,01 seviyesinde farklılık ifade eder.

Çizelge 4.48. Ozmotik ve termal konsantrasyonla farklı seviyelere konsantre edilen karadut suyu örneklerinin renk yoğunluğu (RY), polimerik renk (PR) ve polimerik renk oranı (%) (PRO) değerleri ortalamalarına ait Duncan Çoklu Karşılaştırma Testi sonuçları ($X \pm SE$)

	Konsantrasyon yöntemi		Konsantrasyon seviyesi (Bx)			
	Ozmotik	Termal	14,5 (Kontrol)	30	45	65
RY	9,02 ^b ±0,77	9,32 ^a ±0,84	5,53 ^c ±0,01	10,18 ^b ±0,12	10,30 ^b ±0,15	10,68 ^a ±0,22
PR	1,61 ^b ±0,11	2,05 ^a ±0,24	1,13 ^d ±0,01	1,82 ^c ±0,10	2,00 ^b ±0,15	2,37 ^a ±0,29
PRO	16,16 ^b ±0,82	19,82 ^a ±1,84	12,65 ^d ±0,09	17,84 ^c ±0,91	19,38 ^b ±1,28	22,09 ^a ±2,29

Aynı satırdaki değişik harfler ortalamaların $P < 0,05$ seviyesinde farklı olduğunu gösterir.

Termal konsantrasyon ve ozmotik distilasyon yöntemleri ile farklı seviyelere konsantre edilen örneklerin polimerik renk oranı değerleri ayrı ayrı değerlendirildiğinde her iki yöntemle konsantre edilen örneklerin polimerik renk oranlarının kontrol örneğinden yüksek olduğu belirlenmiştir (Şekil 4.28). Bununla birlikte, 45 ve 65 Bx'e termal yöntemle konsantre edilen örneklerin polimerik renk oranı değerlerinin ozmotik distilasyonla konsantre edilen örneklerden önemli seviyede yüksek olduğu görülmektedir (Şekil 4.28). Dolayısıyla antosiyaninlerin termal yöntemle konsantre edilen örneklerde daha fazla parçalandığını polimerik renk oranı değerleri üzerinden de ifade etmek mümkündür. Nitekim termal yöntemle konsantre edilen örneklerde benzer sonuçlar Garzón ve Wrolstad (2002) tarafından da rapor edilmiştir. Garzón ve Wrolstad (2002) 8 Bx çilek suyunun 65 Bx'e konsantrasyonu sırasında polimerik renk oranının %14,7'den 35,8'e yükseldiğini bildirmişlerdir. Araştırmacılar polimerik renk oranındaki bu artışın konsantrasyon işleminde uygulanan ısıl işleme bağlı olarak renk maddelerinin parçalanmasıyla arttığını ifade etmişlerdir.



Şekil 4.28. Ozmotik ve termal konsantrasyonla farklı seviyelere konsantre edilen karadut suyu örneklerinin polimerik renk oranı değerleri (Farklı küçük harfler aynı yöntemle farklı seviyelere konsantre edilen örneklerdeki polimerik renk oranı ortalamalarının, farklı büyük harfler aynı konsantrasyon seviyesine farklı yöntemlerle konsantre edilen örneklerdeki polimerik renk oranı değeri ortalamalarının $P < 0,05$ seviyesinde farklı olduğunu gösterir)

Çizelge 4.49 incelendiğinde renk yoğunluğunun tüm depolama sıcaklıklarında depolama süresinden (D) önemli seviyede ($P < 0,01$) etkilendiği görülmektedir. Konsantrasyon yöntemi (KY) 4 ve 25 °C’de depolanan örneklerin renk yoğunluğu değerleri üzerine önemli seviyede ($P < 0,01$) etki gösterirken, 35 °C’de önemli bir etki göstermemiştir. KY x D interaksyonu ise sadece 35 °C’de depolanan örneklerin renk yoğunluğu değerleri üzerine önemli seviyede ($P < 0,01$) etki göstermiştir.

Konsantrasyon yöntemi (KY) 4 ve 35 °C’de depolanan örneklerin polimerik renk değeri üzerine önemli seviyede etki gösterirken, 25 °C’de depolanan örneklerin polimerik renk değeri üzerine önemli bir etki göstermemiştir. Farklı sıcaklıklarda (4, 25 ve 35 °C) depolanan tüm örneklerin polimerik renk değerleri depolama süresi (D) ve KY x D interaksyonundan önemli seviyede etkilenmiştir.

Polimerik renk oranı (%) değerleri 3 farklı depolama sıcaklığında da depolama süresi (D)’ne bağlı olarak önemli seviyede farklılık göstermiştir. Bununla birlikte, konsantrasyon yöntemi (KY) 4 ve 35°C’de depolanan örneklerde, KY x D interaksyonu ise 4 ve 25 °C’de önemli seviyede farklılık oluşturmuştur.

Çizelge 4.50 incelendiğinde genel olarak termal yöntemle konsantre edilerek depolanan örneklerin renk yoğunluğu ve polimerik renk değerlerinin ozmotik distilasyonla konsantre edilerek depolanan örneklerden daha yüksek olduğu görülmektedir. Örneklerin renk yoğunluğu değerlerinin depolama sıcaklığı ve süresine bağlı olarak, 7,81 ile 10,68 arasında, polimerik renk değerlerinin ise 2,15 ile 7,36 arasında değiştiği görülmektedir.

Çizelge 4.49. Ozmotik ve termal konsantrasyonla konsantr edilip farklı sıcaklık ve sürelerde depolanan örneklerin renk yoğunluğu, polimerik renk ve polimerik renk oranı (%) değerlerine ait varyans analizi sonuçları

		Renk yoğunluğu					
		Sıcaklık					
		4°C		25°C		35°C	
Varyasyon kaynakları	SD	KO	F	KO	F	KO	F
Konsantrasyon yöntemi (KY)	1	2,0857	67,36**	1,1051	18,45**	0,1240	4,24
Depolama süresi (D)	5	4,9201	158,90**	3,8968	65,06**	0,2252	7,70**
KY x D	5	0,0042	0,13	0,0987	1,65	0,1549	5,30**
Hata	12	0,0310		0,0599		0,0292	
		Polimerik renk					
		Sıcaklık					
		4°C		25°C		35°C	
Varyasyon kaynakları	SD	KO	F	KO	F	KO	F
Konsantrasyon yöntemi (KY)	1	3,1032	1944,57**	0,0683	4,42	0,3940	9,06*
Depolama süresi (D)	5	0,1778	111,44**	5,5065	356,79**	15,3254	352,45**
KY x D	5	0,0209	13,12**	0,2525	16,36**	0,1538	3,54*
Hata	12	0,0016		0,0154		0,0435	
		Polimerik renk oranı (%)					
		Sıcaklık					
		4°C		25°C		35°C	
Varyasyon kaynakları	SD	KO	F	KO	F	KO	F
Konsantrasyon yöntemi (KY)	1	254,8423	989,05**	4,3544	1,58	34,0079	5,88*
Depolama süresi (D)	5	54,3175	210,81**	1221,9887	443,66**	1602,1692	276,88**
KY x D	5	1,6322	6,33**	27,2780	9,90**	11,4846	1,98
Hata	12	0,2577		2,7544		5,7865	

(*) P<0,05 seviyesinde, (**) P<0,01 seviyesinde farklılık ifade eder.

Çizelge 4.50. Ozmotik ve termal konsantrasyonla konsantre edilip farklı sıcaklık ve sürelerde depolanan örneklerin renk yoğunluğu, polimerik renk ve polimerik renk oranı (%) değerleri ortalamalarına ait Duncan Çoklu Karşılaştırma Testi sonuçları (X ± SE)

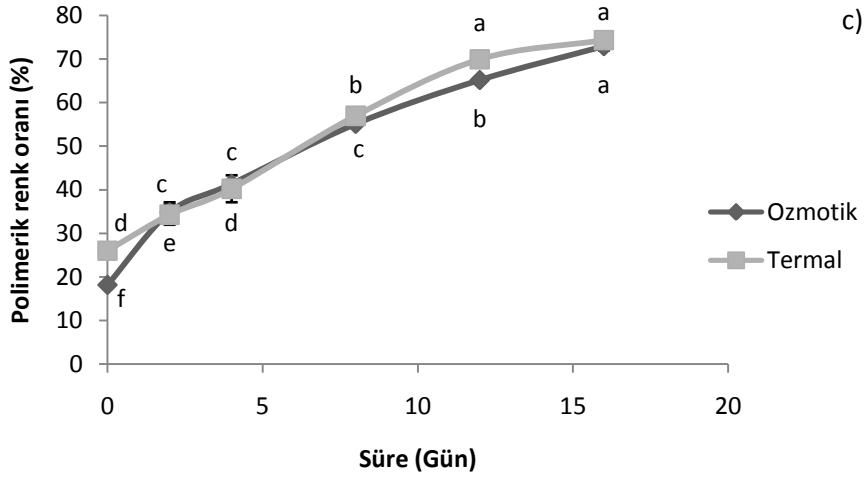
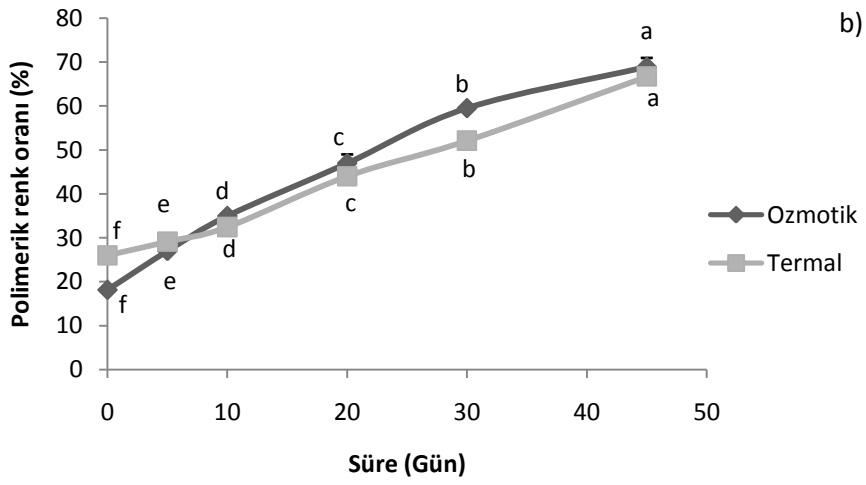
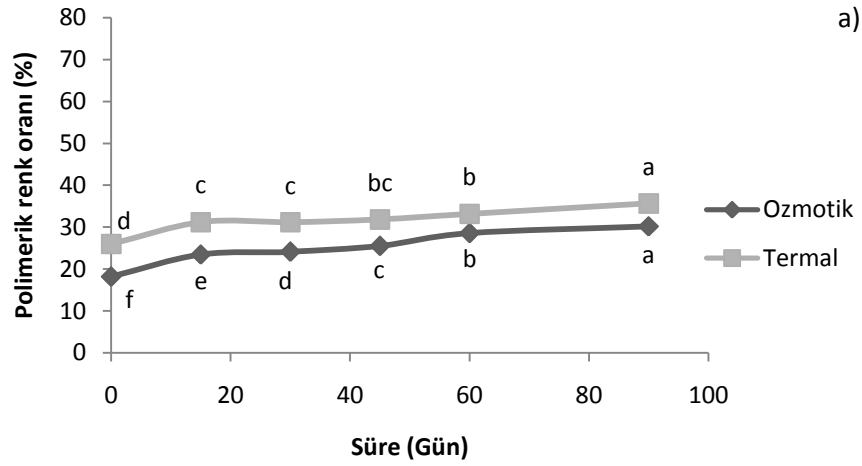
Renk yoğunluğu								
Sıcaklık	Konsantrasyon yöntemi		Depolama Süresi (Gün)					
	Ozmotik	Termal	0.	15.	30.	45.	60.	90.
4°C	8,14 ^b ±0,30	8,73 ^a ±0,32	10,68 ^a ±0,22	7,81 ^c ±0,18	7,81 ^c ±0,17	7,99 ^{bc} ±0,18	8,14 ^b ±0,19	8,16 ^b ±0,18
25°C	8,76 ^b ±0,25	9,19 ^a ±0,31	10,68 ^a ±0,22	9,39 ^b ±0,23	8,99 ^c ±0,19	8,69 ^c ±0,16	8,23 ^d ±0,14	7,89 ^d ±0,11
35°C	10,19±0,03	10,33±0,13	10,68 ^a ±0,22	10,20 ^{bc} ±0,11	10,36 ^b ±0,12	10,19 ^{bc} ±0,11	10,12 ^{bc} ±0,12	9,99 ^c ±0,08
Polimerik renk								
Sıcaklık	Konsantrasyon yöntemi		Depolama Süresi (Gün)					
	Ozmotik	Termal	0.	15.	30.	45.	60.	90.
4°C	2,01 ^b ±0,07	2,73 ^a ±0,06	2,37 ^c ±0,29	2,15 ^e ±0,21	2,17 ^e ±0,21	2,30 ^d ±0,20	2,52 ^b ±0,16	2,70 ^a ±0,19
25°C	3,60±0,38	3,70±0,27	2,37 ^f ±0,29	2,64 ^e ±0,12	3,03 ^d ±0,01	3,94 ^c ±0,08	4,58 ^b ±0,11	5,35 ^a ±0,11
35°C	4,87 ^b ±0,57	5,13 ^a ±0,52	2,37 ^f ±0,29	3,51 ^e ±0,14	4,22 ^d ±0,15	5,71 ^c ±0,10	6,83 ^b ±0,08	7,36 ^a ±0,04
Polimerik renk oranı (%)								
Sıcaklık	Konsantrasyon yöntemi		Depolama Süresi (Gün)					
	Ozmotik	Termal	0.	15.	30.	45.	60.	90.
4°C	24,99 ^b ±1,16	31,51 ^a ±0,89	22,09 ^e ±2,29	27,34 ^d ±2,25	27,64 ^d ±2,05	28,66 ^c ±1,83	30,86 ^b ±1,34	32,91 ^a ±1,59
25°C	42,58±5,38	41,73±4,32	22,09 ^f ±2,29	28,06 ^e ±0,65	33,70 ^d ±0,78	45,48 ^c ±1,46	55,80 ^b ±2,14	67,79 ^a ±1,23
35°C	47,92 ^b ±5,62	50,30 ^a ±5,48	22,09 ^f ±2,29	34,53 ^e ±1,64	40,77 ^d ±1,61	56,04 ^c ±0,65	67,56 ^b ±1,44	73,65 ^a ±0,64

Aynı satırdaki farklı harfler ortalamaların P<0,05 seviyesinde farklı olduğunu gösterir.

Sonuçlara göre, 25 °C’de depolanan örneklerin polimerik renk oranı değerleri konsantrasyon yönteminden etkilenmemiştir. Bununla birlikte, termal yöntemle konsantre edildikten sonra 4 ve 35 °C’de depolanan örneklerin polimerik renk oranı değerleri ozmotik distilasyonla konsantre edilerek depolanan örneklerdekenden daha yüksek bulunmuştur. 4 °C’de depolanan örneklerde polimerik renk oranı 90 günlük depolama sürecinde % 22,09’dan 32,91’e, 25 °C’de 45 günlük depolama sonunda % 67,79’a, 35 °C’de 16 günlük depolama sonunda % 73,65’e yükselmiştir.

65 Bx’e konsantre edildikten sonra farklı sıcaklıklarda depolanan örneklerin polimerik renk oranı değerleri konsantrasyon yöntemlerine göre ayrı ayrı değerlendirildiğinde her iki yöntemle konsantre edilen örneklerde tüm sıcaklıklarda depolama süresine bağlı olarak polimerik renk oranının önemli seviyede arttığı belirlenmiştir (Şekil 4.29).

Choi vd (2002) kan portakalı suyu ile yaptıkları çalışmada 4,5 °C’de 7 haftalık depolama ile polimerik renk oranının depolama süresine bağlı olarak arttığını bildirmişlerdir. Ayrıca araştırmacılar, polimerik renk oranının antosiyaninlerin polimerizasyon derecesi olarak da değerlendirilebileceğini, antosiyanin içeriği ile polimerik renk oranı arasında yüksek bir negatif korelasyon olduğunu bildirmişlerdir (Choi vd 2002). Hager vd’nin (2008) ahududu suyu ile yaptıkları çalışmada -20 °C’de 6 ay depolanan örneklerde polimerik renk oranının (%) depolamaya bağlı olarak doğrusal bir artış gösterdiği belirtilmiştir. Karaca (2011) ise nar suyu üretiminde presleme, pastörizasyon, enzimasyon, durultma, ultrafiltrasyon gibi farklı işlem basamaklarının polimerik renk oranına etkisini de incelediği çalışmasında, en yüksek polimerik renk oranının ilginç şekilde hammaddede tespit edildiğini rapor etmiştir.



Şekil 4.29. Osmotik ve termal konsantrasyonla 65 Bx'e konsantre edilip farklı sıcaklıklarda (a:4 °C, b:25 °C, c:35 °C) depolanan örneklerin depolama süresine bağlı olarak polimerik renk oranı değişimleri (Aynı eğrideki farklı harfler ortalamaların $P < 0,05$ seviyesinde farklı olduğunu gösterir)

4.11. Pastörizasyon, Konsantrasyon ve Depolama Çalışmalarının Örneklerin Antioksidan Aktivitesi Üzerine Etkisi

Pastörize karadut suyu örneklerinin IC₅₀ değerlerine ait varyans analizi sonuçları Çizelge 4.51’de, IC₅₀ değerleri Çizelge 4.52’de verilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre pastörizasyon yöntemleri IC₅₀ değerlerinde istatistiki açıdan önemli bir değişiklik ortaya koymamıştır. Örneklerin IC₅₀ değerleri 84,35 ile 88,76 arasında belirlenmiştir.

Çizelge 4.51. Pastörize karadut suyu örneklerinin IC₅₀ değerlerine ait varyans analizi sonuçları

Varyasyon kaynakları	SD	KO	F
Pastörizasyon Yöntemi	3	9,4539	5,63
Hata	4	1,6801	

Çizelge 4.52. Pastörize karadut suyu örneklerinin IC₅₀ değerleri (mg/mg DPPH) (X ± SE)

Kontrol	59°C	80°C	Ultras Pastörizasyon
84,35±0,87	88,76±0,73	84,55±1,43	87,41±0,22

Trolox için IC₅₀ değeri = 0,16 ± 0,01 mg mg⁻¹ DPPH.

Ultras işlemi ile genel olarak antioksidan özelliğe sahip bileşenlerin degradasyonuna bağlı olarak bir azalma olduğu rapor edilmekle (Pingret vd 2013) birlikte bazı çalışmalarda aksi yönde sonuçlar da bildirilmektedir. Nitekim Aadil vd (2013) greyfurt suyunda gerçekleştirdikleri çalışmada ultras uygulanan örneklerde antioksidan aktivitede artış rapor etmişlerdir. Araştırmacılar antioksidan aktivitedeki bu artışın kaviteasyonun neden olduğu hücre duvarlarındaki parçalanmayla birlikte bağlı formda bulunan fenolik maddelerin serbest forma geçişinden kaynaklanabileceğini ifade etmişlerdir. Ayrıca antioksidan aktivitenin kaviteasyon sonucu oluşan hidroksil grupların fenolik bileşenlerin aromatik halkasına eklenmesi nedeniyle de artabileceğini belirtmişlerdir. Hager vd’nin (2008) yaptıkları çalışmada ise termal pastörizasyon işleminin ahududu suyu antosiyaninlerinde yaklaşık % 20’lik bir kayba neden olduğu antioksidan kapasitenin ise %24-25 oranında artış gösterdiği rapor edilmektedir. Araştırmacılar antioksidan kapasitedeki bu artışın termal işleme bağlı olarak maillard reaksiyon ürünlerinin oluşumundan kaynaklanabileceğini ifade etmişlerdir. Vegara vd (2013) nar suyu ile yaptıkları çalışmada ise termal pastörizasyon işleminin örneklerin antioksidan kapasitesi üzerine önemli bir etkisinin olmadığını bildirmişlerdir.

Çizelge 4.53’deki sonuçlar incelendiğinde konsantrasyon seviyesinin (KS) örneklerin IC₅₀ değerlerine önemli seviyede (P<0,01) etki gösterdiği ancak konsantrasyon yöntemi (KY) ve KY x KS interaksyonunun önemli bir etkisinin olmadığı görülmektedir. 30, 45 ve 65 Bx’e konsantre edilen örneklerin IC₅₀ değerlerine arasında istatistiki açıdan bir farklılık tespit edilmemiştir (Çizelge 4.54). Bununla birlikte, konsantre edilen örneklerin IC₅₀ değerleri kontrol örneğinden (14,5 Bx) önemli seviyede daha yüksek yani antioksidan özellikleri daha düşük olarak belirlenmiştir.

Çizelge 4.53. Ozmotik ve termal konsantrasyonla farklı seviyelere konsantre edilen karadut suyu örneklerinin IC₅₀ değerlerine ait varyans analizi sonuçları

Varyasyon kaynakları	SD	KO	F
Konsantrasyon yöntemi (KY)	1	16,1604	1,15
Konsantrasyon seviyesi (KS)	3	216,2588	15,35**
KY x KS	3	29,3398	2,08
Hata	8	14,0858	

(**) P<0,01 seviyesinde farklılık ifade eder.

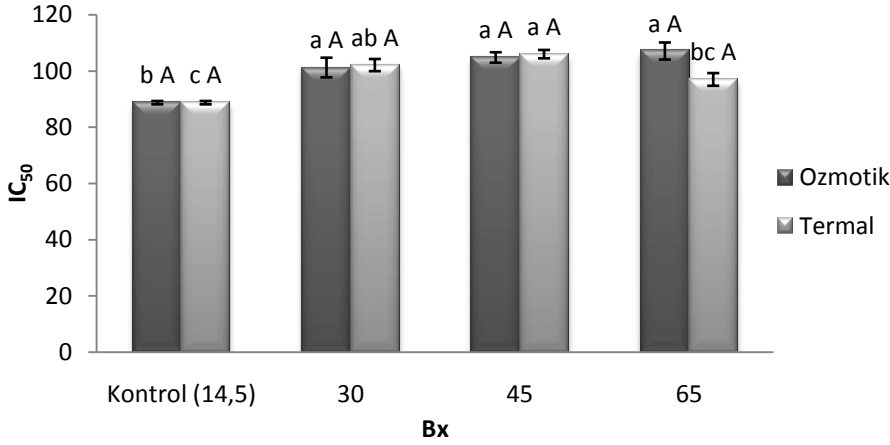
Çizelge 4.54. Ozmotik ve termal konsantrasyonla farklı seviyelere konsantre edilen karadut suyu örneklerinin IC₅₀ değerleri (mg/mg DPPH) ortalamalarına ait Duncan Çoklu Karşılaştırma Testi sonuçları (X ± SE)

Konsantrasyon yöntemi		Konsantrasyon seviyesi (Bx)			
Ozmotik	Termal	14.5 (Kontrol)	30	45	65
100.50±2.92	98.49±2.57	88.76 ^b ±0.42	101.70 ^a ±2.07	105.44 ^a ±1.24	102.09 ^a ±3.48

Farklı harfler ortalamaların P<0,05 seviyesinde farklı olduğunu gösterir.

Termal ve ozmotik distilasyon yöntemleri ile farklı seviyelere konsantre edilen örneklerin IC₅₀ değerleri ayrı ayrı değerlendirildiğinde her iki yöntemle de konsantre edilen örneklerin IC₅₀ değerlerinin kontrol örneğinden daha yüksek yani antioksidan aktivitelerinin düşük olduğu belirlenmiştir (Şekil 4.30). Karadut suyunda antioksidan özelliğe sahip antosiyaninlerin de konsantrasyon seviyesine bağlı olarak azaldığı göz önüne alındığında antioksidan seviyesindeki bu azalma antosiyaninlerin degradasyonu ile ilişkilendirilebilir.

Galaverna vd'nin (2008) kan portakalı suyu ile yaptıkları çalışmada termal yöntemle 63 Bx'e konsantre edilen örnekte toplam antioksidan aktivitede %26'lık bir azalma belirlenirken, ozmotik distilasyonla konsantre edilen örneklerde ise %15'lik bir azalma rapor edilmiştir. Onsekizoglu (2013b) nar suyu ile gerçekleştirdiği çalışmada ozmotik distilasyonla konsantre edilen örneklerin antioksidan aktivitesinde önemli bir değişim olmadığını ancak termal yöntemle konsantre edilen örneklerin antioksidan aktivite değerlerinde hidroliz edilebilir tanenlerin azalmasına bağlı olarak önemli seviyede bir azalma olduğunu rapor etmiştir. Cissé vd'de (2011) benzer şekilde roselle ekstraktı, elma ve üzüm suyunu konsantre ettikleri çalışmalarında, ozmotik distilasyonla konsantre edilen örneklerin antioksidan özelliklerinde önemli bir değişim olmadığını, termal yöntemle konsantre edilen örneklerde ise önemli seviyede azalma olduğunu belirtmişlerdir. Elma suyunda gerçekleştirilen başka bir çalışmada ozmotik distilasyonla 51,2 Bx'e konsantre edilen örneklerin antioksidan aktivitelerinde yaklaşık %22'lik bir azalma olduğu rapor edilmiştir (Aguiar vd 2012). Araştırmacılar bu azalmanın uzun süren konsantrasyon prosesi süresince meydana gelen oksidatif reaksiyonlardan kaynaklanabileceğini bildirmişlerdir.



Şekil 4.30. Ozmotik ve termal konsantrasyonla farklı seviyelere konsantre edilen karadut suyu örneklerinin IC₅₀ değerleri (Farklı küçük harfler aynı yöntemle farklı seviyelere konsantre edilen örneklerdeki IC₅₀ değerleri ortalamalarının, farklı büyük harfler aynı konsantrasyon seviyesine farklı yöntemle konsantre edilen örneklerdeki IC₅₀ değerleri ortalamalarının P<0,05 seviyesinde farklı olduğunu gösterir)

Çizelge 4.55 incelendiğinde konsantrasyon yönteminin (KY) 4 ve 25 °C’de depolanan örneklerin IC₅₀ değerleri üzerine önemli derecede etkisi olduğu, depolama süresinin (D) ise 4 ve 25 °C’de depolanan örneklerin IC₅₀ değerleri üzerinde önemli seviyede etkili olduğu görülmektedir. Bununla birlikte, KY x D interaksyonunun örneklerin IC₅₀ değerleri üzerinde önemli bir etkisinin olmadığı belirlenmiştir.

Termal yöntemle konsantre edilerek 4 ve 25 °C’de depolanan örneklerin IC₅₀ değerlerinin ozmotik distilasyonla konsantre edilenlerden daha düşük yani daha yüksek antioksidan aktiviteye sahip olduğu tespit edilmiştir. Depolama süresine bağlı olarak antioksidan aktivitenin genel olarak azaldığı görülmektedir (Çizelge 4.56).

Çizelge 4.55. Ozmotik ve termal konsantrasyonla konsantre edilip farklı sıcaklık ve sürelerde depolanan örneklerin IC₅₀ değerlerine ait varyans analizi sonuçları

Varyasyon kaynakları	SD	Sıcaklık					
		4°C		25°C		35°C	
		KO	F	KO	F	KO	F
Konsantrasyon yöntemi (KY)	1	219,6009	6,16*	750,7877	19,44**	77,7113	2,00
Depolama süresi (D)	5	66,5111	1,86	693,9453	17,97**	565,9913	14,57**
KY x D	5	11,0274	0,31	68,1865	1,77	42,3368	1,09
Hata	12	35,6707		38,6166		38,8345	

(*) P<0,05 seviyesinde, (**) P<0,01 seviyesinde farklılık ifade eder.

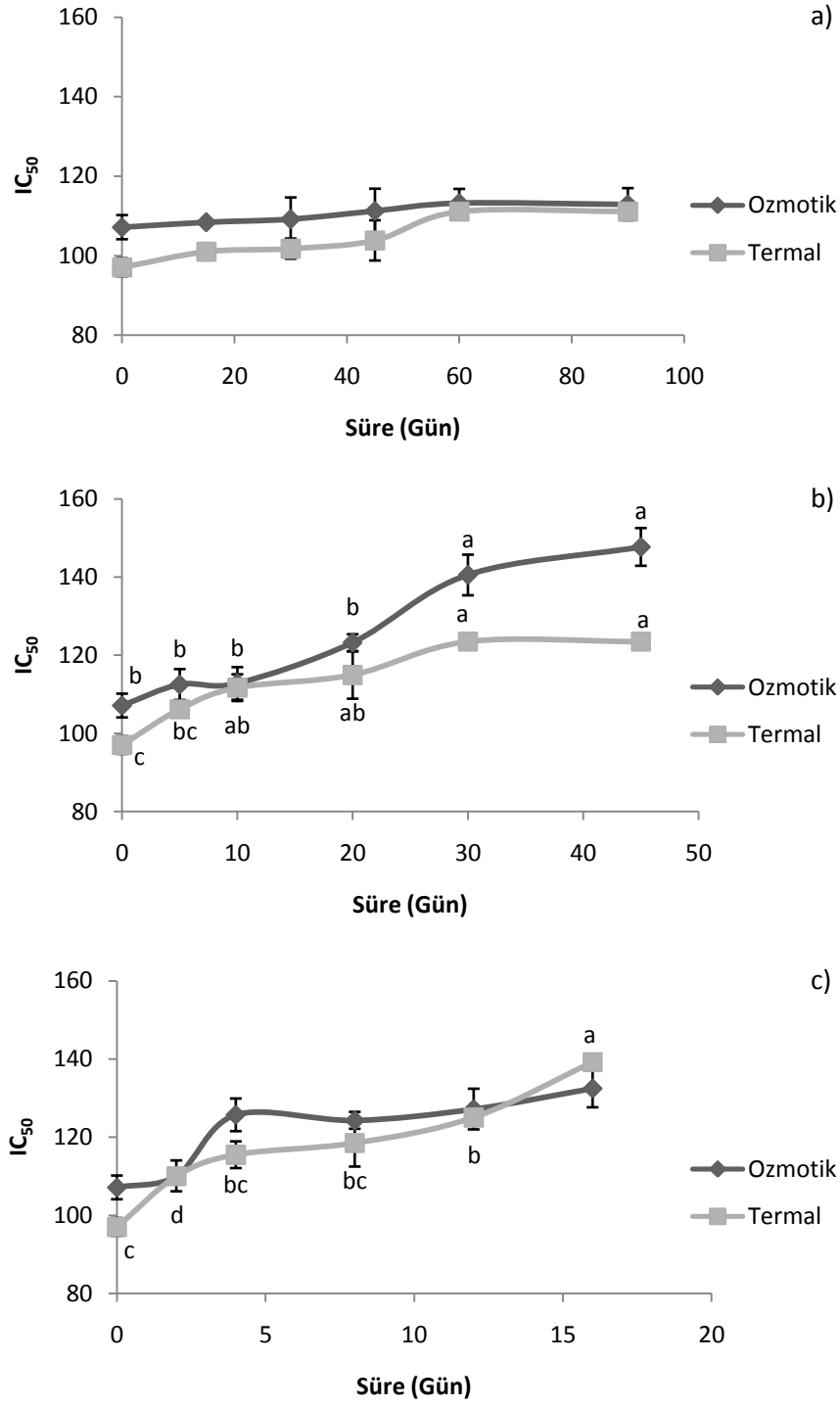
Çizelge 4.56. Ozmotik ve termal konsantrasyonla konsantre edilip farklı sıcaklık ve sürelerde depolanan örneklerin IC₅₀ değerleri (mg/mg DPPH) ortalamalarına ait Duncan Çoklu Karşılaştırma Testi sonuçları (X ± SE)

Sıcaklık	Konsantrasyon yöntemi		Depolama Süresi (Gün)					
	Ozmotik	Termal	0.	15.	30.	45.	60.	90.
4°C	110,33 ^a ±1,65	104,28 ^b ±1,86	102,08±3,48	104,66±2,39	105,44±3,70	107,52±4,33	112,13±1,89	112,00±2,19
25°C	Ozmotik	Termal	0.	5.	10.	20.	30.	45.
	123,99 ^a ±4,81	112,80 ^b ±3,05	102,08 ^c ±3,48	109,35 ^{bc} ±2,85	112,25 ^b ±2,71	119,080 ^b ±4,00	132,01 ^a ±5,57	135,60 ^a ±7,41
35°C	Ozmotik	Termal	0.	2.	4.	8.	12.	16.
	121,15±3,23	117,55±4,02	102,08 ^c ±3,48	110,05 ^c ±1,28	120,60 ^b ±5,59	121,41 ^b ±2,39	126,11 ^b ±2,57	135,82 ^a ±2,38

Aynı satırdaki farklı harfler ortalamaların P<0,05 seviyesinde farklı olduğunu gösterir.

65 Bx'e konsantre edildikten sonra farklı sıcaklıklarda depolanan örneklerin IC₅₀ değerleri konsantrasyon yöntemlerine göre ayrı ayrı değerlendirildiğinde 4 °C'de depolanan örneklerin depolama süresine bağlı olarak IC₅₀ değerlerinde istatistiki açıdan önemli bir değişim olmadığı görülmektedir (Şekil 4.31). 25 ve 35 °C'de depolanan örneklerin IC₅₀ değerlerinin genel olarak arttığı yani antioksidan aktivitenin azaldığı gözlenmektedir. Bununla birlikte, ozmotik distilasyonla konsantre edildikten sonra 35 °C'de depolanan örneklerin IC₅₀ değerlerinde depolama süresince istatistiki açıdan önemli bir değişim olmadığı görülmektedir (Şekil 4.31).

Hager vd'nin (2008) ahududu suyu ile yaptıkları çalışmada depolama sürecinde antosiyaninlerde kayıplar gözlenirken antioksidan kapasitenin stabil kaldığı belirtilmiştir. Piljac-Zegarac vd (2009) kuşüzümü (Frenk yemişi), kızılıcık, yaban mersini, nar, çilek ve vişne gibi koyu renkli meyve sularını buzdolabı sıcaklığında (4°C) depoladığı çalışmada nar suyu dışında diğer örneklerin antioksidan aktivitelerinin 29 günlük depolama sonunda önemli bir azalma sergilediğini rapor etmişlerdir. Karaca (2011) ise -35°C'de 6 ay süreyle depolanan nar suyu konsantrelerinde antioksidan aktivitenin %3,5 oranında azaldığını bildirmiştir. Ayrıca Karaca (2011) antioksidan aktivitede meydana gelen bu azalmanın yüksek antioksidan aktiviteye sahip fenolik bileşiklerin parçalanmasından kaynaklanabileceğini ifade etmiştir. Antioksidan özelliklerdeki bu farklılıkların uygulanan işlem şartlarındaki farklılıkların yanı sıra ürünlerin bileşim ve konsantrasyon farklılıklarından da kaynaklanabileceği bildirilmektedir (Rein 2005, Hager vd 2008).



Şekil 4.31. Osmotik ve termal konsantrasyonla 65 Bx'e konsantre edilip farklı sıcaklıklarda (a:4 °C, b:25 °C, c:35 °C) depolanan örneklerin depolama süresine bağlı IC₅₀ değeri değişimleri (Aynı egrideki farklı harfler ortalamaların P<0,05 seviyesinde farklı olduğunu gösterir)

4.12. Pastörizasyon, Konsantrasyon ve Depolama Çalışmalarının Hidroksimetilfurfural (HMF) Üzerine Etkisi

Taze sıkılmış ve işlem uygulanmamış meyve sularında genellikle HMF bulunmamaktadır. Ancak meyve sularının işlenmesi ve depolama sırasında oluşabilmektedir (Karaca 2011). Nitekim konsantrelerin depolanması süresince kalitenin bozulması yönünde değişimlere neden olan en önemli kimyasal olayın maillard tepkimesi olduğu bildirilmekte ayrıca bu tepkime sırasında ara ürün olarak oluşan HMF miktarı belirlenerek değişikliklerin izlenebildiği ifade edilmektedir (Telatar 1985).

Termal ve ultrases ile pastörizasyon ardından termal ve ozmotik distilasyonla konsantrasyon işlemine maruz kalan örneklerde spektrofotometrik metotla yapılan ölçümlerde HMF tespit edilememiştir. Bununla birlikte, 65 Bx'e konsantre edildikten sonra 25 ve 35 °C'de depolanan örneklerde depolama süresine bağlı olarak HMF oluşumu gözlenmiştir.

Çizelge 4.57 incelendiğinde 25 ve 35 °C'de depolanan örneklerinin HMF içeriğinin konsantrasyon yöntemi (KY), depolama (D) ve KY x D interaksyonuna bağlı olarak istatistiki açıdan önemli seviyede değişim gösterdiği görülmektedir.

Çizelge 4.57. Ozmotik ve termal konsantrasyonla konsantre edilip farklı sıcaklık ve sürelerde depolanan örneklerin HMF değerlerine ait varyans analizi sonuçları

Varyasyon kaynakları	SD	Sıcaklık					
		4°C		25°C		35°C	
		KO	F	KO	F	KO	F
Konsantrasyon yöntemi (KY)	1	-	-	4,0138	125,74**	49,9671	61,90**
Depolama (D)	5	-	-	10,8329	339,36**	94,1987	116,70**
KY x D	5	-	-	0,8050	25,22**	3,8977	4,83*
Hata	12	-	-	0,0319		0,8072	

(*) P<0,05 seviyesinde, (**) P<0,01 seviyesinde farklılık ifade eder.

Yürütülen çalışmada örneklerin 4 °C'de 90 gün boyunca depolanması süresince HMF oluşumu gözlenmezken 25 °C'de depolanan örneklerde 10. gün, 35 °C'de depolanan örneklerde ise 2. günden itibaren HMF oluşumu tespit edilmiştir (Çizelge 4.58). Sıcaklığın yükselmesi ve depolama süresindeki artışa bağlı olarak HMF oluşumunun arttığı belirlenmiştir. Termal yöntemle 65 Bx'e konsantre edildikten sonra 25 ve 35 °C'de depolanan örneklerde belirlenen HMF miktarı ozmotik distilasyonla konsantre edildikten sonra depolanan örneklerdekine kıyasla yaklaşık olarak 2 kat daha fazla bulunmuştur.

Onsekizoglu (2013b) nar suyu ve Onsekizoglu vd (2010) elma suyu ile gerçekleştirdikleri çalışmalarda ozmotik distilasyonla konsantre edilen örneklerde HMF belirlenmediğini, bununla birlikte, termal yöntemle konsantre edilen örneklerde önemli

seviyede HMF oluşumunun gözlemlendiğini bildirmişlerdir. Wong vd (2005) havuç suyu konsantrelerini -18, 0, 25 ve 37°C'de 150 gün depoladıkları çalışmalarında, HMF oluşumu üzerine -18 ve 0 °C gibi düşük sıcaklıkların önemli bir etkisi olmazken, 25 ve 37°C gibi nispeten yüksek sıcaklıklıklarda HMF oluşumunun önemli seviyede arttığını rapor etmişlerdir. Karaca (2011) ise -35°C'de 6 ay süreyle depolanan nar suyu konsantrelerinde HMF miktarındaki değişimin istatistiki açıdan önemli olmadığını bildirmiştir. Babsky vd (1986) 37 °C'de 111 gün depoladıkları elma suyu konsantrelerinde HMF oluşum hızının, yaklaşık olarak ilk 2 haftalık depolama sürecini HMF oluşumunun başlangıç aşaması, ikinci periyodu hızlı bir artış periyodu (50.gün maksimum), bundan sonraki periyodu ise yavaşlama periyodu olarak 3 ayrı periyoda değerlendirebileceğini bildirmişlerdir. Telatar (1985) 18, 4 ve 16 °C'de depoladığı elma suyu konsantrelerinde, depolama sıcaklığının yükselmesiyle HMF oluşumunun hızlandığını ve durumun en belirgin olarak 16 °C'de depolanan örneklerde ortaya çıktığını, ancak -18°C'de HMF oluşmadığını saptamıştır. Ayrıca depolama süresinin uzamasıyla HMF miktarında devamlı bir artış gözlemlendiğini rapor etmiştir. Burdurlu vd (2006) ise portakal, limon, greyfurt ve mandalin suyu konsantrelerini 28, 37 ve 45°C'de depoladıkları çalışmada HMF oluşumunun sıfıncı derece kinetiğe uygun bir gelişim gösterdiğini bildirmişlerdir.

Çizelge 4.58. Ozmotik ve termal konsantrasyonla konsantre edilip farklı sıcaklık ve sürelerde depolanan örneklerin HMF (mg/L) değerleri ortalamalarına ait Duncan Çoklu Karşılaştırma Testi sonuçları ($X \pm SE$)

Sıcaklık	Konsantrasyon yöntemi		Depolama Süresi (Gün)					
	Ozmotik	Termal	0.	15.	30.	45.	60.	90.
4°C	t.e.	t.e.	t.e.	t.e.	t.e.	t.e.	t.e.	t.e.
25°C	Ozmotik	Termal	0.	5.	10.	20.	30.	45.
	0.748 ^b ±0.366	1.566 ^a ±0.557	t.e. ^d	t.e. ^d	t.e. ^d	0.824 ^c ±0.487	2.019 ^b ±0.465	4.102 ^a ±0.498
35°C	Ozmotik	Termal	0.	2.	4.	8.	12.	16.
	2.858 ^b ±1.154	5.744 ^a ±1.568	t.e. ^e	0.769 ^{de} ±0.444	1.694 ^d ±0.984	3.370 ^c ±1.109	7.296 ^b ±1.164	12.676 ^a ±1.687

Farklı harfler ortalamaların $P < 0,05$ seviyesinde farklı olduğunu gösterir. t.e.: tespit edilemedi

4.13. Pastörizasyon, Konsantrasyon ve Depolama Çalışmalarının Örneklerin Uçucu Bileşenleri Üzerine Etkisi

Pastörize karadut suyu örneklerindeki uçucu bileşen miktarlarına ait varyans analizi sonuçları Çizelge 4.59'da, uçucu bileşen miktarları ortalamalarına ait Duncan Çoklu Karşılaştırma Testi sonuçları Çizelge 4.60'da verilmiştir (Çizelgelerde en az 0,1 µg/mL konsantrasyona sahip veya depolama konsantrasyonu 0,1 µg/mL ve üzerine çıkan bileşenlere yer verilmiştir). Karadut suyu örneklerinde 0,1 µg/mL ve üzerinde 31 uçucu bileşen belirlenmiştir. Bunların başlıcaları *ethanol*, *octanoic acid ethyl-ester*, *ethyl acetate*, *1-butanol 3-methyl* ve *decanoic acid ethyl- ester*'dir.

Elmacı ve Altuğ (2002) Emiralem, Tire ve Salihli bölgelerinden topladıkları karadut örneklerinde *ethyl decanoate (decanoic acid ethyl-ester)*, *ethyl laurate*, *benzothiazole*, *ethyl myristate*, *octanoic acid*, *ethyl palmitate*, *decanoic acid*, *ethyl stearate*, *ethyl oleate*, *lauric acid*, *ethyl linolenate*, *myristic acid*, *pentadecanoic acid*, *palmitic acid*, *stearic acid*, *oleic acid*, *linoleic acid*, *linolenic acid* olmak üzere 18 aroma bileşeni tanımladıklarını rapor etmişlerdir. Göğüş vd (2011) ise desikatör, güneş, sıcak hava ve mikrodalga ile olmak üzere 4 farklı yöntem kullanarak kuruttukları karadut örneklerinde sırasıyla 45, 43, 41 ve 40 uçucu bileşen tanımlamışlardır. Desikatör ile kurutulmuş örneklerde başlıca bileşenler olarak *acetic acid* (8,18%), *ethyl linolenate* (%7,43), *hexanol* (% 5,42), *3-methylbutanal* (% 5,01), *2,3-butanediol* (% 4,93), *3-hydroxy-2-butanone* (% 4,82) ve *2,3-pentanedione*'yi (% 4,18) rapor etmişlerdir.

Elde edilen sonuçlara göre pastörizasyon yöntemleri *acetone*, *2-methylpentane*, *3-methylpentane*, *ethyl acetate*, *1-propanol 2-methyl-*, *1-butanol*, *butanoic acid ethyl ester*, *2-butenic acid ethyl ester*, *styrene*, *2-heptanone*, *hexanoic acid ethyl ester*, *1-octanol*, *octanoic acid ethyl- ester*, *decanoic acid ethyl- ester* ve tanımlanamayan bir bileşen üzerinde önemli seviyede etki göstermiştir.

Acetone, *2-methylpentane*, *3-methylpentane*, *2-butenic acid*, *ethyl ester*, *styrene*, *hexanoic acid*, *ethyl ester*, *octanoic acid ethyl- ester*, *decanoic acid ethyl- ester* ve *ethyl laurate* konsantrasyonu pastörize örneklerin hepsinde önemli seviyede azalmıştır. Ayrıca ultrases ile pastörize edilen örneklerdeki *etil asetat* ve *1-propanol 2-metil* seviyesi diğer örneklerden önemli seviyede düşük bulunmuştur. *Ethyl acetate* ve *1-propanol 2-methyl* miktarının ultrases ile pastörize edilen örneklerde istatistiki açıdan düşük bulunması bu bileşenlerin ultrasese karşı daha hassas olduğu izlenimini vermektedir.

Nisperos-Carriedo ve Shaw (1990) portakal suyu ile gerçekleştirdikleri çalışmada termal pastörizasyon işleminin örneklerin aroma bileşenleri üzerinde önemli seviyede bir değişime neden olmadığını rapor etmişlerdir. Aguilar-Rosas vd (2007) termal yöntem (90°C'de 30 s) ve vurgulu elektrik alan ile pastörize ettiği elma sularında tanımladıkları (*acetic acid*, *hexanal*, *butyl hexanoate*, *ethyl acetate*, *ethyl butyrate*, *methyl butyrate*, *hexyl acetate* ve *1-hexanal*) tüm uçucu bileşenlerin pastörizasyon işlemlerinden önemli seviyede etkilendiğini bildirmişlerdir. Yen ve Lin'in (1999) guava suyu ile yaptıkları çalışmada uygulanan ısıl işlemin (95 °C, 5dk) başlıca aroma bileşenlerinde önemli seviyede azalmaya neden olduğunu bildirmişlerdir.

Georgilopoulos ve Gallois (1997) böğürtlen suyu ile gerçekleştirdikleri çalışmada ısıtılmış işlem görmüş meyve suyunda hakim aroma maddeleri grubunun alkoller, furanlar ve aldehitler olduğunu rapor etmişlerdir.

Çizelge 4.59. Pastörize karadut suyu örneklerinin uçucu bileşen miktarlarına ait varyans analizi sonuçları

No	Bileşik adı	Varyasyon Kaynakları				
		Pastörizasyon Yöntemi			Hata	
		SD	KO	F	SD	KO
1	<i>Ethanol</i>	3	0,6405	3,38	4	0,1895
2	<i>Acetone</i>	3	0,0276	45,08**	4	0,0007
3	<i>Acetic acid</i>	3	0,0105	5,37	4	0,0020
4	<i>2-Methylpentane</i>	3	0,0162	324,00**	4	0,0000
5	<i>3-Methylpentane</i>	3	0,0153	49,00**	4	0,0003
6	<i>Hexane</i>	3	0,0069	3,39	4	0,0020
7	<i>Ethyl acetate</i>	3	0,1849	13,08*	4	0,0141
8	<i>1-Propanol 2-methyl</i>	3	0,0112	27,10**	4	0,0004
9	<i>1-Butanol</i>	3	0,0022	6,65*	4	0,0003
10	<i>1-Butanol, 3-methyl-</i>	3	0,0372	2,70	4	0,0138
11	<i>1-Butanol 2-methyl</i>	3	0,0082	2,97	4	0,0028
12	<i>1-Pentanol</i>	3	0,0001	0,53	4	0,0003
13	<i>Butanoic acid ethyl ester</i>	3	0,0063	29,86**	4	0,0002
14	<i>2-Butenoic acid ethyl ester</i>	3	0,0057	11,96*	4	0,0005
15	<i>Xylene</i>	3	0,0113	6,25	4	0,0018
16	<i>1-Hexanol</i>	3	0,0025	1,25	4	0,0020
17	<i>Styrene</i>	3	0,0281	112,20**	4	0,0003
18	<i>2-Heptanone</i>	3	0,0095	29,18**	4	0,0003
19	<i>1 Unidentified</i>	3	0,0013	0,46	4	0,0027
20	<i>Hexanoic acid ethyl ester</i>	3	0,0563	27,32**	4	0,0021
21	<i>Hexanol 2-ethyl</i>	3	0,0027	0,54	4	0,0050
22	<i>1-Octanol</i>	3	0,0010	7,61*	4	0,0001
23	<i>2-Nonanone</i>	3	0,0016	6,02	4	0,0003
24	<i>Linalool L</i>	3	0,0006	1,85	4	0,0003
25	<i>Phenethyl alcohol</i>	3	0,0006	1,96	4	0,0003
26	<i>Octanoic acid methyl ester</i>	3	0,0273	1,96	4	0,0139
27	<i>Benzoic acid ethyl ester</i>	3	0,0105	2,49	4	0,0042
28	<i>Octanoic acid ethyl- ester</i>	3	0,9758	79,49**	4	0,0123
29	<i>Decanoic acid ethyl- ester</i>	3	0,1558	24,59**	4	0,0063
30	<i>Ethyl laurate</i>	3	0,0158	7,07*	4	0,0022
31	<i>2 Unidentified</i>	3	0,0561	91,61**	4	0,0006

(*) P<0,05 seviyesinde, (**) P<0,01 seviyesinde farklılık ifade eder.

Çizelge 4.60. Pastörize karadut suyu örneklerinin uçucu bileşen miktarları ortalamalarına ait Duncan Çoklu Karşılaştırma Testi sonuçları ($\mu\text{g/mL}$) ($X \pm \text{SE}$)

No	Bileşik adı	RI	Kontrol	59°C	80°C	US
1	<i>Ethanol</i>	<600	6,145 \pm 0,285	7,375 \pm 0,005	6,670 \pm 0,250	7,245 \pm 0,485
2	<i>Acetone</i>	<600	0,235 ^a \pm 0,035	t.e. ^b	t.e. ^b	t.e. ^b
3	<i>Acetic acid</i>	<600	t.e.	0,165 \pm 0,015	0,100 \pm 0,010	0,140 \pm 0,060
4	<i>2-Methylpentane</i>	<600	0,180 ^a \pm 0,010	t.e. ^b	t.e. ^b	t.e. ^b
5	<i>3-Methylpentane</i>	<600	0,175 ^a \pm 0,025	t.e. ^b	t.e. ^b	t.e. ^b
6	<i>Hexane</i>	600	0,050 \pm 0,000	0,095 \pm 0,045	0,185 \pm 0,005	0,145 \pm 0,045
7	<i>Ethyl acetate</i>	606	1,335 ^a \pm 0,145	1,215 ^a \pm 0,025	1,105 ^a \pm 0,015	0,640 ^b \pm 0,080
8	<i>1-Propanol 2-methyl</i>	611	0,300 ^a \pm 0,020	0,300 ^a \pm 0,010	0,280 ^a \pm 0,010	0,145 ^b \pm 0,015
9	<i>1-Butanol</i>	630	0,175 ^{bc} \pm 0,015	0,235 ^a \pm 0,005	0,225 ^{ab} \pm 0,005	0,170 ^c \pm 0,020
10	<i>1-Butanol, 3-methyl-</i>	691	1,295 \pm 0,055	1,600 \pm 0,010	1,530 \pm 0,020	1,395 \pm 0,155
11	<i>1-Butanol 2-methyl</i>	695	0,575 \pm 0,035	0,715 \pm 0,025	0,690 \pm 0,010	0,620 \pm 0,060
12	<i>1-Pentanol</i>	739	0,130 \pm 0,010	0,150 \pm 0,000	0,140 \pm 0,000	0,140 \pm 0,020
13	<i>Butanoic acid ethyl ester</i>	802	0,130 ^a \pm 0,020	0,105 ^{ab} \pm 0,005	0,080 ^b \pm 0,000	t.e. ^c
14	<i>2-Butenoic acid ethyl ester</i>	836	0,150 ^a \pm 0,010	0,100 ^{ab} \pm 0,020	0,045 ^{bc} \pm 0,015	0,035 ^c \pm 0,015
15	<i>Xylene</i>	857	0,150 \pm 0,060	t.e.	t.e.	t.e.
16	<i>1-Hexanol</i>	864	0,300 \pm 0,020	0,345 \pm 0,045	0,270 \pm 0,000	0,270 \pm 0,040
17	<i>Styrene</i>	883	0,240 ^a \pm 0,020	0,010 ^b \pm 0,010	t.e. ^b	t.e. ^b
18	<i>2-Heptanone</i>	890	0,210 ^a \pm 0,000	0,125 ^b \pm 0,015	0,085 ^{bc} \pm 0,005	0,050 ^c \pm 0,020
19	<i>1 Unidentified</i>	990	0,110 \pm 0,020	0,090 \pm 0,030	0,050 \pm 0,050	0,080 \pm 0,040
20	<i>Hexanoic acid ethyl ester</i>	1000	0,470 ^a \pm 0,060	0,250 ^b \pm 0,020	0,145 ^{bc} \pm 0,005	0,090 ^c \pm 0,010
21	<i>Hexanol 2-ethyl</i>	1032	0,345 \pm 0,005	0,345 \pm 0,015	0,390 \pm 0,040	0,300 \pm 0,090
22	<i>1-Octanol</i>	1074	0,140 ^{ab} \pm 0,000	0,155 ^a \pm 0,015	0,115 ^{bc} \pm 0,005	0,105 ^c \pm 0,005
23	<i>2-Nonanone</i>	1093	0,110 \pm 0,010	0,080 \pm 0,010	0,045 \pm 0,015	0,060 \pm 0,010
24	<i>Linalool L</i>	1099	0,130 \pm 0,010	0,140 \pm 0,010	0,125 \pm 0,005	0,100 \pm 0,020
25	<i>Phenethyl alcohol</i>	1110	0,145 \pm 0,005	0,160 \pm 0,020	0,130 \pm 0,010	0,120 \pm 0,010
26	<i>Octanoic acid methyl ester</i>	1126	0,375 \pm 0,015	0,260 \pm 0,020	0,110 \pm 0,000	0,335 \pm 0,165
27	<i>Benzoic acid ethyl ester</i>	1171	0,300 \pm 0,050	0,240 \pm 0,020	0,160 \pm 0,050	0,145 \pm 0,055
28	<i>Octanoic acid ethyl-ester</i>	1196	2,640 ^a \pm 0,100	2,085 ^b \pm 0,035	1,010 ^d \pm 0,010	1,565 ^c \pm 0,115
29	<i>Decanoic acid ethyl-ester</i>	1395	0,950 ^a \pm 0,080	0,645 ^b \pm 0,075	0,355 ^c \pm 0,005	0,375 ^c \pm 0,025
30	<i>Ethyl laurate</i>	1593	0,195 ^a \pm 0,035	0,055 ^b \pm 0,055	0,015 ^b \pm 0,015	t.e. ^b
31	<i>2 Unidentified</i>	1602	t.e. ^b	t.e. ^b	0,335 ^a \pm 0,035	t.e. ^b

US: Ultrases pastörizasyon, Aynı satırdaki farklı harfler ortalamaların P<0,05 seviyesinde farklı olduğunu gösterir. t.e. : tespit edilemedi

Ozmotik konsantrasyonla farklı seviyelere konsantre edilen karadut suyu örneklerindeki uçucu bileşen miktarlarına ait varyans analizi sonuçları Çizelge 4.61’de, uçucu bileşen miktarları ortalamalarına ait Duncan Çoklu Karşılaştırma Testi sonuçları Çizelge 4.62’de verilmiştir.

Çizelge 4.61. Ozmotik distilasyonla farklı seviyelere konsantre edilen karadut suyu örneklerinin uçucu bileşen miktarlarına ait varyans analizi sonuçları

No	Bileşik adı	Varyasyon Kaynakları				
		Konsantrasyon seviyesi			Hata	
		SD	KO	F	SD	KO
1	<i>Ethanol</i>	3	18,5354	112,41**	4	0,1649
2	<i>Acetone</i>	3	0,0227	7,76*	4	0,0029
3	<i>Acetic acid</i>	3	0,0136	121,00**	4	0,0001
4	<i>Hexane</i>	3	0,0007	0,17	4	0,0044
5	<i>Ethyl acetate</i>	3	0,6208	919,75**	4	0,0007
6	<i>1-Propanol 2-methyl-</i>	3	0,0345	65,71**	4	0,0005
7	<i>1-Butanol</i>	3	0,0176	63,88**	4	0,0003
8	<i>1-Butanol 3-methyl-</i>	3	0,8371	75,58**	4	0,0111
9	<i>1-Butanol 2-methyl</i>	3	0,1703	90,23**	4	0,0019
10	<i>1-Pentanol</i>	3	0,0100	89,00**	4	0,0001
11	<i>Butanoic acid ethyl ester</i>	3	0,0055	441,00**	4	0,0000
12	<i>2-Butenoic acid ethyl ester</i>	3	0,0050	25,00**	4	0,0002
13	<i>1-Hexanol</i>	3	0,0547	48,62**	4	0,0011
14	<i>2-Heptanone</i>	3	0,0078	69,44**	4	0,0001
15	<i>Hexanoic acid ethyl ester</i>	3	0,0313	156,25**	4	0,0002
16	<i>Hexanol 2-ethyl-</i>	3	0,0232	19,77**	4	0,0012
17	<i>1-Octanol</i>	3	0,0120	106,78**	4	0,0001
18	<i>Linalool L</i>	3	2,1736	3548,76**	4	0,0006
19	<i>Phenethyl alcohol</i>	3	0,0076	10,53*	4	0,0007
20	<i>Octanoic acid methyl ester</i>	3	0,0338	169,00**	4	0,0002
21	<i>Benzoic acid ethyl ester</i>	3	0,0288	144,00	4	0,0002
22	<i>Octanoic acid ethyl- ester</i>	3	2,1736	3548,76**	4	0,0006
23	<i>Decanoic acid ethyl- ester</i>	3	0,2080	73,96**	4	0,0028
24	<i>1 Unidentified</i>	3	0,0076	3,28	4	0,0023

(*) P<0,05 seviyesinde, (**) P<0,01 seviyesinde farklılık ifade eder.

Çizelge 4.62. Ozmotik distilasyonla farklı seviyelere konsantre edilen karadut suyu örneklerinin uçucu bileşen miktarları ortalamalarına ait Duncan Çoklu Karşılaştırma Testi sonuçları ($\mu\text{g/mL}$) ($X \pm \text{SE}$)

No	Bileşik adı	RI	Konsantrasyon seviyesi (Bx)			
			14,5 (Kontrol)	30	45	65
1	<i>Ethanol</i>	<600	7,375 ^a ±0,005	4,225 ^b ±0,535	1,405 ^c ±0,145	0,690 ^c ±0,150
2	<i>Acetone</i>	<600	t.e. ^b	t.e. ^b	0,225 ^a ±0,075	0,055 ^b ±0,015
3	<i>Acetic acid</i>	<600	0,165 ^a ±0,015	t.e. ^b	t.e. ^b	t.e. ^b
4	<i>Hexane</i>	600	0,095±0,045	0,070±0,050	0,065±0,005	0,105±0,065
5	<i>Ethyl acetate</i>	606	1,215 ^a ±0,025	0,200 ^b ±0,020	0,070 ^c ±0,010	0,055 ^c ±0,015
6	<i>1-Propanol 2-methyl</i>	611	0,300 ^a ±0,010	0,060 ^b ±0,030	0,045 ^b ±0,005	0,015 ^b ±0,005
7	<i>1-Butanol</i>	630	0,235 ^a ±0,005	0,110 ^b ±0,020	0,050 ^c ±0,010	0,025 ^c ±0,005
8	<i>1-Butanol 3-methyl-</i>	691	1,600 ^a ±0,010	0,915 ^b ±0,135	0,360 ^c ±0,060	0,155 ^c ±0,015
9	<i>1-Butanol 2-methyl</i>	695	0,715 ^a ±0,025	0,365 ^b ±0,045	0,140 ^c ±0,030	0,065 ^c ±0,015
10	<i>1-Pentanol</i>	739	0,150 ^a ±0,000	0,055 ^b ±0,015	t.e. ^c	t.e. ^c
11	<i>Butanoic acid ethyl ester</i>	802	0,105 ^a ±0,005	t.e. ^b	t.e. ^b	t.e. ^b
12	<i>2-Butenoic acid ethyl ester</i>	836	0,100 ^a ±0,020	t.e. ^b	t.e. ^b	t.e. ^b
13	<i>1-Hexanol</i>	864	0,345 ^a ±0,045	0,055 ^b ±0,015	t.e. ^b	t.e. ^b
14	<i>2-Heptanone</i>	890	0,125 ^a ±0,015	t.e. ^b	t.e. ^b	t.e. ^b
15	<i>Hexanoic acid ethyl ester</i>	100	0,250 ^a ±0,020	t.e. ^b	t.e. ^b	t.e. ^b
16	<i>Hexanol 2-ethyl-</i>	1032	0,345 ^a ±0,015	0,175 ^b ±0,035	0,140 ^b ±0,000	0,100 ^b ±0,030
17	<i>1-Octanol</i>	1074	0,155 ^a ±0,015	t.e. ^b	t.e. ^b	t.e. ^b
18	<i>Linalool L</i>	1099	0,140 ^a ±0,010	t.e. ^b	t.e. ^b	t.e. ^b
19	<i>Phenethyl alcohol</i>	1110	0,160 ^a ±0,020	0,055 ^b ±0,025	0,045 ^b ±0,005	0,020 ^b ±0,020
20	<i>Octanoic acid methyl ester</i>	1126	0,260 ^a ±0,020	t.e. ^b	t.e. ^b	t.e. ^b
21	<i>Benzoic acid ethyl ester</i>	1171	0,240 ^a ±0,020	t.e. ^b	t.e. ^b	t.e. ^b
22	<i>Octanoic acid ethyl ester</i>	1197	2,085 ^a ±0,035	t.e. ^b	t.e. ^b	t.e. ^b
23	<i>Decanoic acid ethyl ester</i>	1395	0,645 ^a ±0,075	t.e. ^b	t.e. ^b	t.e. ^b
24	<i>1 Unidentified</i>	1601	t.e.	0,140±0,040	0,115±0,005	0,065±0,055

Aynı satırdaki farklı harfler ortalamaların $P < 0,05$ seviyesinde farklı olduğunu gösterir. t.e. : tespit edilemedi.

Ozmotik distilasyonla konsantre edilen örneklerdeki *hexane*, *benzoic acid ethyl ester* ve tanımlanamayan bir bileşenin miktarı konsantrasyon seviyesine göre önemli seviyede farklılık göstermezken tabloda yer alan diğer bileşenler üzerine konsantrasyon seviyesi önemli düzeyde etki göstermiştir. Kontrol örneğinde belirlenen *acetic acid*, *butanoic acid ethyl ester*, *2-butenic acid ethyl ester*, *2-heptanone*, *hexanoic acid ethyl ester*, *1-octanol*, *linalool*, *octanoic acid methyl ester*, *benzoic acid ethyl ester*, *octanoic acid ethyl- ester*, *decanoic acid ethyl ester* 3 farklı seviyeye konsantre edilen örneklerde tespit edilememiştir. *1-propanol 2-methyl*, *1-hexano*, *hexanol 2-ethyl* ve *phenethyl alcohol* 30, 45 ve 65 Bx'e konsantre edilien örnekler arasında önemli bir farklılık göstermezken, konsantre örneklerde bu bileşenlerin miktarı kontrol örneğinden önemli

seviyede düşük bulunmuştur. *Ethanol, ethyl acetate, 1-butanol, 1-butanol 3-methyl, 1-butanol 2-methyl* ve *1-pentanol*'ün 65 ve 45 Bx'e konsantre edilen örneklerdeki miktarı 30 Bx'e, 30 Bx'e konsantre edilen örneklerdeki miktarları ise kontrol örneklerine göre önemli seviyede düşük bulunmuştur.

Termal konsantrasyonla farklı seviyelere konsantre edilen karadut suyu örneklerindeki uçucu bileşen miktarlarına ait varyans analizi sonuçları Çizelge 4.63'de, uçucu bileşen miktarları ortalamalarına ait Duncan Çoklu Karşılaştırma Testi sonuçları Çizelge 4.64'de verilmiştir.

Çizelge 4.63. Termal konsantrasyonla farklı seviyelere konsantre edilen karadut suyu örneklerinin uçucu bileşen miktarlarına ait varyans analizi sonuçları

No	Bileşik adı	Varyasyon Kaynakları				
		Konsantrasyon seviyesi			Hata	
		SD	KO	F	SD	KO
1	<i>Ethanol</i>	3	27,1463	127748**	4	0,0002
2	<i>Acetone</i>	3	0,0038	150,00**	4	0,0000
3	<i>Acetic acid</i>	3	0,0090	40,15**	4	0,0002
4	<i>Hexane</i>	3	0,0032	2,64	4	0,0012
5	<i>Ethyl acetate</i>	3	0,7381	2361,96**	4	0,0003
6	<i>1-Propanol 2-methyl</i>	3	0,0450	900,00**	4	0,0001
7	<i>1-Butanol</i>	3	0,0276	2209,00**	4	0,0000
8	<i>1-Butanol 3-methyl</i>	3	1,2800	25600,0**	4	0,0001
9	<i>1-Butanol 2-methyl</i>	3	0,2556	817,96**	4	0,0003
10	<i>1-Pentanol</i>	3	0,0113	Sonsuz**	4	0,0000
11	<i>Butanoic acid ethyl ester</i>	3	0,0055	441,00**	4	0,0000
12	<i>2-Butenoic acid ethyl ester</i>	3	0,0050	25,00**	4	0,0002
13	<i>1-Hexanol</i>	3	0,0595	58,78**	4	0,0010
14	<i>2-Heptanone</i>	3	0,0078	69,44**	4	0,0001
15	<i>Hexanoic acid ethyl ester</i>	3	0,0313	156,25**	4	0,0002
16	<i>Hexanol 2-ethyl</i>	3	0,0350	199,71**	4	0,0002
17	<i>1-Octanol</i>	3	0,0120	106,78**	4	0,0001
18	<i>Linalool L</i>	3	0,0098	196,00**	4	0,0001
19	<i>Phenethyl alcohol</i>	3	0,0128	64,00**	4	0,0002
20	<i>Octanoic acid methyl ester</i>	3	0,0338	169,00**	4	0,0002
21	<i>Benzoic acid ethyl ester</i>	3	0,0288	144,00**	4	0,0002
22	<i>Octanoic acid ethyl- ester</i>	3	2,1736	3548,76**	4	0,0006
23	<i>Decanoic acid ethyl- ester</i>	3	0,2080	73,96**	4	0,0028

(**) P<0,01 seviyesinde farklılık ifade eder.

Çizelge 4.64. Termal konsantrasyonla farklı seviyelere konsantre edilen karadut suyu örneklerinin uçucu bileşen miktarları ortalamalarına ait Duncan Çoklu Karşılaştırma Testi sonuçları ($\mu\text{g/mL}$) ($X \pm \text{SE}$)

No	Bileşik adı	RI	Konsantrasyon seviyesi (Bx)			
			14,5 (Kontrol)	30	45	65
1	<i>Ethanol</i>	<600	7,375 ^a ±0,005	t.e. ^b	t.e. ^b	0,020 ^b ±0,020
2	<i>Acetone</i>	<600	t.e. ^d	0,060 ^c ±0,000	0,045 ^b ±0,005	0,105 ^a ±0,005
3	<i>Acetic acid</i>	<600	0,165 ^a ±0,015	0,120 ^b ±0,010	0,065 ^c ±0,005	0,010 ^d ±0,010
4	<i>Hexane</i>	600	0,095±0,045	0,080±0,000	0,055±0,005	0,150±0,020
5	<i>Ethyl acetate</i>	606	1,215 ^a ±0,025	t.e. ^b	t.e. ^b	t.e. ^b
6	<i>1-Propanol 2-methyl</i>	611	0,300 ^a ±0,010	t.e. ^b	t.e. ^b	t.e. ^b
7	<i>1-Butanol</i>	630	0,235 ^a ±0,005	t.e. ^b	t.e. ^b	t.e. ^b
8	<i>1-Butanol 3-methyl</i>	691	1,600 ^a ±0,010	t.e. ^b	t.e. ^b	t.e. ^b
9	<i>1-Butanol 2-methyl</i>	695	0,715 ^a ±0,025	t.e. ^b	t.e. ^b	t.e. ^b
10	<i>1-Pentanol</i>	739	0,150 ^a ±0,000	t.e. ^b	t.e. ^b	t.e. ^b
11	<i>Butanoic acid ethyl ester</i>	802	0,105 ^a ±0,005	t.e. ^b	t.e. ^b	t.e. ^b
12	<i>2-Butenoic acid ethyl ester</i>	836	0,100 ^a ±0,020	t.e. ^b	t.e. ^b	t.e. ^b
13	<i>1-Hexanol</i>	864	0,345 ^a ±0,045	t.e. ^b	t.e. ^b	t.e. ^b
14	<i>2-Heptanone</i>	890	0,125 ^a ±0,015	t.e. ^b	t.e. ^b	t.e. ^b
15	<i>Hexanoic acid ethyl ester</i>	1000	0,250 ^a ±0,020	t.e. ^b	t.e. ^b	t.e. ^b
16	<i>Hexanol 2-ethyl</i>	1032	0,345 ^a ±0,015	0,090 ^b ±0,000	0,090 ^b ±0,010	0,065 ^b ±0,005
17	<i>1-Octanol</i>	1074	0,155 ^a ±0,015	t.e. ^b	t.e. ^b	t.e. ^b
18	<i>Linalool L</i>	1099	0,140 ^a ±0,010	t.e. ^b	t.e. ^b	t.e. ^b
19	<i>Phenethyl alcohol</i>	1110	0,160 ^a ±0,020	t.e. ^b	t.e. ^b	t.e. ^b
20	<i>Octanoic acid methyl ester</i>	1126	0,260 ^a ±0,020	t.e. ^b	t.e. ^b	t.e. ^b
21	<i>Benzoic acid ethyl ester</i>	1171	0,240 ^a ±0,020	t.e. ^b	t.e. ^b	t.e. ^b
22	<i>Octanoic acid ethyl-ester</i>	1197	2,085 ^a ±0,035	t.e. ^b	t.e. ^b	t.e. ^b
23	<i>Decanoic acid ethyl-ester</i>	1395	0,645 ^a ±0,075	t.e. ^b	t.e. ^b	t.e. ^b

Aynı satırdaki farklı harfler ortalamaların $P < 0,05$ seviyesinde farklı olduğunu gösterir. t.e. : tespit edilemedi.

Hexane dışında Çizelge 4.63'de tanımlanan bileşenlerin hepsi konsantrasyon seviyesinden istatistiki açıdan önemli derecede etkilenmiştir. Kontrol örneğinde tespit edilmeyen *acetone* termal yöntemle farklı seviyelere konsantre edilen örneklerde tespit edilmiştir. Ayrıca kontrol örneğinde belirlenen *ethyl acetate*, *1-propanol 2-methyl*, *1-butanol*, *1-butanol 3-methyl*, *1-butanol 2-methyl*, *1-pentanol*, *butanoic acid ethyl ester*, *2-butenic acid ethyl ester*, *1-hexanol*, *2-heptanon*, *hexanoic acid ethyl ester*, *1-octanol*, *linalool*, *phenethyl alcohol*, *octanoic acid methyl ester*, *benzoic acid ethyl ester*, *octanoic acid ethyl- ester*, *decanoic acid ethyl- ester* konsantre edilen örneklerin hiçbirinde tespit edilmemiştir.

Ozmotik distilasyon ve termal yöntemle farklı seviyelere konsantre edilen örneklerdeki uçucu bileşenler değerlendirildiğinde istatistiki açıdan önemli farklılıklar

gösteren bileşenlerin konsantrasyon seviyesi arttıkça genel olarak azaldığı görülmektedir. İstisnai olarak *aceton* hem ozmotik distilasyon hem de termal yöntemle konsantre edilen örneklerde kontrol örneğine göre daha yüksek seviyede tespit edilmiştir.

Ozmotik distilasyon ile 65 Bx'e konsantre edilen örneklerde ikisi tanımlanamayan bileşen, *acetaldehyde*, *ethanol*, *acetone*, *acetic acid*, *hexane*, *ethyl acetate*, *1-propanol 2-methyl*, *1-butanol*, *1-butanol 3-methyl*, *1-butanol 2-methyl*, *hexanol 2-ethyl*, *phenethyl alcohol*, *2,3-dimethylbenzaldehyde* olmak üzere 15 bileşen tespit edilirken, termal yöntemle 65 Bx'e konsantre edilen örneklerde ikisi tanımlanamayan bileşen, *ethanol*, *acetone*, *acetic acid*, *hexane*, *hexanol 2-ethyl* olmak üzere 7 bileşen tespit edilmiştir. Ayrıca ozmotik distilasyonla belirlenen bileşenlerin toplam konsantrasyonu 1,49 µg/mL olarak hesaplanırken, termal yöntemle konsantre edilen örneklerde bu miktar 0,50 µg/mL olarak belirlenmiştir (Çizelgelerde en az 0,1 µg/mL konsantrasyona sahip veya depolamada konsantrasyonu 0,1 µg/mL ve üzerine çıkan bileşenlere yer verilmiştir).

Onsekizoglu vd (2010) farklı gözenek boyutundaki ultrafiltrasyon sistemlerinden (10 kDa ve 100 kDa) sonra ozmotik distilasyonla konsantre ettiği elma sularında trans-2-hexenal miktarının 0,62 mg/L'den 0,32 mg/L'ye (10 kDa), 0,81 mg/L'den 0,39 mg/L'ye (100kDa) azaldığını bildirmişlerdir. Termal evaporasyonla konsantre edilen örneklerde bu miktarın 10 kDa'luk ultrafiltrasyon siteminden geçirilmiş meyve suyunda 0,62 mg/L'den tespit edilemeyecek seviyeye inerken, 100 kDa'luk ultrafiltreden sonra konsantre edilen örnekte ise 0,05 mg/L seviyesine indiğini rapor etmişlerdir. Aguiar vd (2012) elma suyu ile gerçekleştirdiği çalışmada mikrofiltrasyon ve ters ozmoz işlemlerinden sonra ozmotik evaporasyon ile konsantre ettiği örneklerin uçucu bileşenlerinde bazı kayıplar gözlenmekle birlikte duyuusal değerlendirme sonucu tüketiciler tarafından kabul edilebilir seviyede olduğunu rapor etmişlerdir. Shaw vd (2001) portakal ve çarkıfelek meyvelerinin suyu ile yaptıkları çalışmada örneklerde 20 ile 35 arasında uçucu bileşen tanımladıklarını, ozmotik distilasyonla konsantre edilen portakal suyu örneklerin uçucu bileşenlerinde yaklaşık % 32, çarkıfelek suyu örneklerinde ise % 39 oranında bir kayıp olduğunu rapor etmişlerdir. Cissé vd (2011) roselle ekstraktı, elma ve üzüm suyunu konsantre ettikleri çalışmalarında, ozmotik distilasyonla konsantre edilen elma suyu örneklerinde aroma maddelerinin kayıplarını % 12 ile % 46 arasında bildirirken termal evaporasyonla konsantre edilen örneklerde % 71 ile % 100 arasında rapor etmişlerdir. Ozmotik distilasyonla konsantre edilen üzüm suyu örneklerinde bu oran % 6 ile % 31 arasında kaydedilirken, termal evaporasyonda bu oranın % 32 ile % 100 arasında gerçekleştiği bildirilmiştir.

Ozmotik distilasyonla 65 Bx'e konsantre edilip 4, 25 ve 35°C'de depolanan karadut suyu örneklerindeki uçucu bileşenlere ait varyans analizi sonuçları sırasıyla Çizelge 4.65, 4.66 ve 4.67'de, uçucu bileşenleri ortalamalarına ait Duncan Çoklu Karşılaştırma Testi sonuçları ise sırasıyla Çizelge 4.68, 4.69 ve 4.70'de verilmiştir.

Çizelge 4.65. Ozmotik distilasyonla 65 Bx'e konsantre edilip 4°C'de depolanan örneklerin uçucu bileşen miktarlarına ait varyans analizi sonuçları

No	Bileşik adı	Varyasyon Kaynakları				
		Depolama süresi			Hata	
		SD	KO	F	SD	KO
1	<i>Ethanol</i>	5	0,0105	0,42	6	0,0250
2	<i>Acetone</i>	5	0,0061	4,91*	6	0,0013
3	<i>Hexane</i>	5	0,0006	0,38	6	0,0016
4	<i>1-Butanol 3-methyl-</i>	5	0,0011	1,15	6	0,0009
5	<i>Hexanol 2-ethyl-</i>	5	0,0007	0,72	6	0,0009
6	<i>1 Unidentified</i>	5	0,0050	3,76	6	0,0013

(*) P<0,05 seviyesinde farklılık ifade eder.

Çizelge 4.66. Ozmotik konsantrasyonla 65 Bx'e konsantre edilip 25°C'de depolanan örneklerin uçucu bileşen miktarlarına ait varyans analizi sonuçları

No	Bileşik adı	Varyasyon Kaynakları				
		Depolama süresi			Hata	
		SD	KO	F	SD	KO
1	<i>1 Unidentified</i>	5	0,0018	3,21	6	0,0006
2	<i>Ethanol</i>	5	0,3865	30,90**	6	0,0125
3	<i>Acetone</i>	5	0,0152	10,59**	6	0,0014
4	<i>Hexane</i>	5	0,0047	3,33	6	0,0014
5	<i>1-Butanol 3-methyl</i>	5	0,0177	62,54**	6	0,0003
6	<i>1,8-Cineole</i>	5	1,6972	169,15**	6	0,0100
7	<i>Hexanol 2-ethyl</i>	5	0,0030	5,58*	6	0,0005
8	<i>Terpinen-4-ol</i>	5	0,0140	31,14**	6	0,0005
9	<i>α-Terpineol</i>	5	0,0087	23,24**	6	0,0004
10	<i>1-Dodecanol</i>	5	0,0131	3,12	6	0,0042

(*) P<0,05 seviyesinde, (**) P<0,01 seviyesinde farklılık ifade eder.

Çizelge 4.67. Ozmotik konsantrasyonla 65 Bx'e konsantre edilip 35°C'de depolanan örneklerin uçucu bileşen miktarlarına ait varyans analizi sonuçları

No	Bileşik adı	Varyasyon Kaynakları				
		Depolama süresi			Hata	
		SD	KO	F	SD	KO
1	<i>1 Unidentified</i>	5	0,0103	19,37**	6	0,0005
2	<i>Ethanol</i>	5	0,0066	0,82	6	0,0081
3	<i>Acetone</i>	5	0,0396	27,00**	6	0,0015
4	<i>Hexane</i>	5	0,0037	2,61	6	0,0014
5	<i>1-Butanol 3-methyl-</i>	5	0,0064	4,74*	6	0,0014
6	<i>Furfural</i>	5	0,1287	37,30**	6	0,0035
7	<i>Hexanol 2-ethyl-</i>	5	0,0065	8,45*	6	0,0008
8	<i>2,4-dimethyl benzaldehyde</i>	5	0,0072	6,07*	6	0,0012
9	<i>2 Unidentified</i>	5	0,0014	1,40	6	0,0010

(*) P<0,05 seviyesinde, (**) P<0,01 seviyesinde farklılık ifade eder.

Çizelge 4.68. Ozmotik distilasyonla 65 Bx'e konsantre edilip 4°C'de depolanan örneklerin uçucu bileşen miktarları ortalamalarına ait Duncan Çoklu Karşılaştırma Testi sonuçları (µg/mL) (X ± SE) sonuçları

No	Bileşik adı	RI	Depolama Süresi (Gün)					
			0.	15.	30.	45.	60.	90.
1	<i>Ethanol</i>	<600	0,690±0,150	0,815±0,085	0,730±0,120	0,805±0,175	0,820±0,000	0,650±0,010
2	<i>Acetone</i>	<600	0,055 ^b ±0,015	0,145 ^a ±0,015	0,135 ^{ab} ±0,035	0,185 ^a ±0,045	0,215 ^a ±0,005	0,175 ^a ±0,005
3	<i>Hexane</i>	600	0,105±0,065	0,055±0,015	0,065±0,005	0,080±0,000	0,070±0,010	0,070±0,010
4	<i>1-Butanol, 3-methyl</i>	691	0,155±0,015	0,195±0,005	0,170±0,030	0,190±0,040	0,215±0,005	0,160±0,000
5	<i>Hexanol 2-ethyl</i>	1032	0,100±0,030	0,120±0,000	0,120±0,040	0,115±0,015	0,155±0,005	0,115±0,005
6	<i>1 Unidentified</i>	1601	0,065±0,055	0,100±0,010	0,160±0,010	0,100±0,010	0,025±0,025	0,035±0,005

Aynı satırdaki farklı harfler ortalamaların P<0,05 seviyesinde farklı olduğunu gösterir. t.e. : tespit edilemedi.

Çizelge 4.69. Ozmotik distilasyonla 65 Bx'e konsantre edilip 25°C'de depolanan örneklerin uçucu bileşen miktarları ortalamalarına ait Duncan Çoklu Karşılaştırma Testi sonuçları (µg/mL) (X ± SE) sonuçları

No	Bileşik adı	RI	Depolama Süresi (Gün)					
			0.	5.	10.	20.	30.	45.
1	<i>1 Unidentified</i>	<600	0,070±0,020	0,085±0,005	0,085±0,005	0,125±0,015	0,150±0,020	0,115±0,025
2	<i>Ethanol</i>	<600	0,690 ^b ±0,150	1,030 ^a ±0,120	t.e. ^c	0,015 ^c ±0,015	0,000 ^c ±0,000	0,540 ^b ±0,020
3	<i>Acetone</i>	<600	0,055 ^d ±0,015	0,215 ^{ab} ±0,015	0,090 ^{cd} ±0,010	0,160 ^{bc} ±0,010	0,265 ^a ±0,055	0,255 ^{ab} ±0,025
4	<i>Hexane</i>	600	0,105±0,065	0,080±0,000	t.e.	t.e.	t.e.	t.e.
5	<i>1-Butanol, 3-methyl</i>	691	0,155 ^b ±0,015	0,220 ^a ±0,020	t.e. ^d	t.e. ^d	t.e. ^d	0,075 ^c ±0,015
6	<i>1,8-Cineole</i>	1029	0,025 ^c ±0,025	2,495 ^a ±0,115	0,190 ^{bc} ±0,030	0,435 ^b ±0,055	0,375 ^b ±0,015	0,310 ^b ±0,110
7	<i>Hexanol 2-ethyl</i>	1032	0,100 ^{ab} ±0,030	0,055 ^b ±0,005	0,115 ^a ±0,005	0,155 ^a ±0,015	0,160 ^a ±0,020	0,115 ^a ±0,005
8	<i>Terpinen-4-ol</i>	1178	t.e. ^c	0,215 ^a ±0,005	0,035 ^c ±0,005	0,100 ^b ±0,030	0,020 ^c ±0,020	t.e. ^c
9	<i>α-Terpineol</i>	1190	t.e. ^b	0,165 ^a ±0,015	t.e. ^b	0,030 ^b ±0,030	t.e. ^b	t.e. ^b
10	<i>1-Dodecanol</i>	1473	t.e.	t.e.	0,080±0,000	0,115±0,015	0,205±0,015	0,140±0,110

Aynı satırdaki farklı harfler ortalamaların P<0,05 seviyesinde farklı olduğunu gösterir. t.e. : tespit edilemedi.

Çizelge 4.70. Ozmotik distilasyonla 65 Bx'e konsantre edilip 35°C'de depolanan örneklerin uçucu bileşen miktarları ortalamalarına ait Duncan Çoklu Karşılaştırma Testi sonuçları ($\mu\text{g/mL}$) ($X \pm \text{SE}$) sonuçları

No	Bileşik adı	RI	Depolama Süresi (Gün)					
			0.	2.	4.	8.	12.	16.
1	<i>1 Unidentified</i>	<600	0,070 ^e ±0,020	0,110 ^{de} ±0,010	0,135 ^{cd} ±0,015	0,185 ^{bc} ±0,025	0,215 ^{ab} ±0,015	0,265 ^a ±0,005
2	<i>Ethanol</i>	<600	0,690±0,150	0,775±0,025	0,800±0,020	0,760±0,000	0,755±0,025	0,865±0,015
3	<i>Acetone</i>	<600	0,055 ^e ±0,015	0,135 ^{de} ±0,045	0,175 ^{cd} ±0,005	0,240 ^{bc} ±0,030	0,330 ^b ±0,000	0,445 ^a ±0,035
4	<i>Hexane</i>	600	0,105±0,065	t.e.	t.e.	t.e.	t.e.	t.e.
5	<i>1-Butanol, 3-methyl</i>	691	0,155 ^a ±0,015	0,120 ^a ±0,010	0,125 ^a ±0,005	0,120 ^a ±0,010	0,060 ^{ab} ±0,060	t.e. ^b
6	<i>Furfural</i>	823	t.e. ^c	0,050 ^c ±0,050	0,080 ^c ±0,030	0,135 ^c ±0,045	0,375 ^b ±0,005	0,660 ^a ±0,070
7	<i>Hexanol 2-ethyl</i>	1032	0,100 ^{ab} ±0,030	0,100 ^{ab} ±0,010	0,130 ^a ±0,020	0,030 ^{bc} ±0,030	t.e. ^c	t.e. ^c
8	<i>2,4-dimethyl benzaldehyde</i>	1214	0,030 ^{bc} ±0,030	0,105 ^{ab} ±0,005	0,145 ^a ±0,045	0,025 ^{bc} ±0,025	t.e. ^c	t.e. ^c
9	<i>2 Unidentified</i>	1601	0,065±0,055	t.e.	t.e.	t.e.	t.e.	t.e.

Aynı satırdaki farklı harfler ortalamaların $P < 0,05$ seviyesinde farklı olduğunu gösterir. t.e. : tespit edilemedi.

Ozmotik distilasyonla 65 Bx'e konsantre edilip 4 °C'de depolanan örneklerde 0,1 µg/mL ve üzerinde 6 bileşen tespit edilirken, 25°C'de 10 bileşen, 35°C'de depolanan karadut suyu örneklerinde ise 9 bileşen tespit edilmiştir. 4 °C'de depolanan örneklerde *acetone* 25°C'de depolanan örneklerde *ethanol*, *acetone*, *1-butanol 3-methyl*, *1,8-cineole*, *hexanol 2-ethyl*, *terpinen-4-ol*, *α-terpineol*, 35°C'de depolanan örneklerde tanımlanamayan bir bileşen, *acetone*, *1-butanol 3-methyl*, *furfural*, *hexanol 2-ethyl*, *2,4-dimethyl benzaldehyde* içeriği depolama ile istatistiki açıdan önemli seviyede farklılık göstermiştir. Depolama süresince uçucu bileşenlerin değişimi değerlendirildiğinde 35°C'de depolanan karadut suyu örneğindeki *furfural*'ın artışı göze çarpmaktadır.

Termal konsantrasyonla 65 Bx'e konsantre edilip 4, 25 ve 35°C'de depolanan karadut suyu örneklerindeki uçucu bileşenlere ait varyans analizi sonuçları sırasıyla Çizelge 4.71, 4.72 ve 4.73'de, uçucu bileşenleri ortalamalarına ait Duncan Çoklu Karşılaştırma Testi sonuçları ise sırasıyla Çizelge 4.74, 4.75 ve 4.76'da verilmiştir.

Çizelge 4.71. Termal konsantrasyonla 65 Bx'e konsantre edilip 4°C'de depolanan örneklerin uçucu bileşen miktarlarına ait varyans analizi sonuçları

No	Bileşik adı	Varyasyon Kaynakları				
		Depolama süresi			Hata	
		SD	KO	F	SD	KO
1	<i>Acetone</i>	5	0,0014	1,06	6	0,0013
2	<i>Hexane</i>	5	0,00224	7,16*	6	0,0003

(*) P<0,05 seviyesinde farklılık ifade eder.

Çizelge 4.72. Termal konsantrasyonla 65 Bx'e konsantre edilip 25°C'de depolanan örneklerin uçucu bileşen miktarlarına ait varyans analizi sonuçları

No	Bileşik adı	Varyasyon Kaynakları				
		Depolama süresi			Hata	
		SD	KO	F	SD	KO
1	<i>1 Unidentified</i>	5	0,0009	2,88	6	0,0003
2	<i>Acetone</i>	5	0,0089	56,01**	6	0,0002
3	<i>Hexane</i>	5	0,0075	56,25**	6	0,0001
4	<i>Furfural</i>	5	0,0469	85,15**	6	0,0006
5	<i>Eucalyptol</i>	5	0,0192	9,95**	6	0,0019
6	<i>Hexanol 2-ethyl</i>	5	0,0004	0,57	6	0,0006
7	<i>Benzaldehyde 2,5-dimethyl</i>	5	0,0055	93,51**	6	0,0001
8	<i>2 Unidentified</i>	5	0,0037	2,61	6	0,0014

(**) P<0,01 seviyesinde farklılık ifade eder.

Çizelge 4.73. Termal konsantrasyonla 65 Bx'e konsantre edilip 25°C'de depolanan örneklerin uçucu bileşen miktarlarına ait varyans analizi sonuçları

No	Bileşik adı	Varyasyon Kaynakları				
		Depolama süresi			Hata	
		SD	KO	F	SD	KO
1	<i>Unidentified</i>	5	0,0042	8,99**	6	0,0005
2	<i>Acetone</i>	5	0,0413	3,13	6	0,0132
3	<i>Hexane</i>	5	0,0075	56,25**	6	0,0001
4	<i>Furfural</i>	5	0,0933	9,00**	6	0,0104

(**) P<0,01 seviyesinde farklılık ifade eder.

Çizelge 4.74. Termal konsantrasyonla 65 Bx'e konsantre edilip 4°C'de depolanan örneklerin uçucu bileşen miktarları ortalamalarına ait Duncan Çoklu Karşılaştırma Testi sonuçları (µg/mL) (X ± SE) sonuçları

No	Bileşik adı	RI	Depolama Süresi (Gün)					
			0.	15.	30.	45.	60.	90.
1	<i>Acetone</i>	<600	0,105±0,005	0,100±0,010	0,085±0,045	0,115±0,025	0,140±0,030	0,155±0,015
2	<i>Hexane</i>	600	0,150 ^a ±0,020	0,080 ^b ±0,020	0,060 ^b ±0,000	0,065 ^b ±0,005	0,080 ^b ±0,000	0,070 ^b ±0,010

Aynı satırdaki farklı harfler ortalamaların P<0,05 seviyesinde farklı olduğunu gösterir.

Çizelge 4.75. Termal konsantrasyonla 65 Bx'e konsantre edilip 25°C'de depolanan örneklerin uçucu bileşen miktarları ortalamalarına ait Duncan Çoklu Karşılaştırma Testi sonuçları (µg/mL) (X ± SE) sonuçları

No	Bileşik adı	RI	Depolama Süresi (Gün)					
			0.	5.	10.	20.	30.	45.
1	<i>1 Unidentified</i>	<600	0,075±0,005	0,075±0,005	0,065±0,005	0,095±0,015	0,105±0,015	0,120±0,020
2	<i>Acetone</i>	<600	0,105 ^c ±0,005	0,070 ^d ±0,000	0,070 ^d ±0,010	0,095 ^{cd} ±0,005	0,165 ^b ±0,015	0,240 ^a ±0,010
3	<i>Hexane</i>	600	0,150 ^a ±0,020	t.e. ^b	t.e. ^b	t.e. ^b	t.e. ^b	t.e. ^b
4	<i>Furfural</i>	823	t.e. ^d	t.e. ^d	0,020 ^d ±0,020	0,125 ^c ±0,025	0,210 ^b ±0,020	0,385 ^a ±0,015
5	<i>Eucalyptol</i>	1030	t.e. ^c	0,175 ^{ab} ±0,005	0,130 ^b ±0,000	0,285 ^a ±0,065	0,235 ^{ab} ±0,025	0,170 ^b ±0,030
6	<i>Hexanol 2-ethyl</i>	1032	0,065±0,005	0,090±0,010	0,070±0,000	0,100±0,030	0,090±0,000	0,090±0,030
7	<i>Benzaldehyde, 2,5-dimethyl</i>	1214	t.e. ^d	0,075 ^c ±0,005	0,065 ^c ±0,005	0,115 ^b ±0,005	0,140 ^a ±0,010	0,130 ^{ab} ±0,000
8	<i>2 Unidentified</i>	1693	t.e.	0,105±0,065	t.e.	t.e.	t.e.	t.e.

Aynı satırdaki farklı harfler ortalamaların P<0,05 seviyesinde farklı olduğunu gösterir. t.e. : tespit edilemedi.

Çizelge 4.76. Termal konsantrasyonla 65 Bx'e konsantre edilip 35°C'de depolanan örneklerin uçucu bileşen miktarları ortalamalarına ait Duncan Çoklu Karşılaştırma Testi sonuçları ($\mu\text{g/mL}$) ($X \pm \text{SE}$) sonuçları

No	Bileşik adı	RI	Depolama Süresi (Gün)					
			0.	2.	4.	8.	12.	16.
1	<i>Unidentified</i>	<600	0,075 ^b \pm 0,005	0,155 ^a \pm 0,015	0,180 ^a \pm 0,030	0,195 ^a \pm 0,015	0,165 ^a \pm 0,005	0,200 ^a \pm 0,000
2	<i>Acetone</i>	<600	0,105 \pm 0,005	0,090 \pm 0,010	0,110 \pm 0,010	0,245 \pm 0,045	0,275 \pm 0,035	0,460 \pm 0,190
3	<i>Hexane</i>	600	0,150 ^a \pm 0,020	t.e. ^b	t.e. ^b	t.e. ^b	t.e. ^b	t.e. ^b
4	<i>Furfural</i>	823	t.e. ^c	t.e. ^c	0,020 ^c \pm 0,020	0,205 ^{bc} \pm 0,015	0,380 ^{ab} \pm 0,040	0,500 ^a \pm 0,170

Aynı satırdaki farklı harfler ortalamaların $P < 0,05$ seviyesinde farklı olduğunu gösterir. t.e. : tespit edilemedi.

Termal konsantrasyonla 65 Bx'e konsantre edilip 4 °C'de depolanan örneklerde 0,1 µg/mL ve üzerinde 2 bileşen tespit edilirken, 25°C'de depolanan örneklerde 8, 35°C'de depolanan karadut suyu örneklerinde ise 4 bileşen tespit edilmiştir.

4 °C'de depolanan örneklerde *hexane*, 25°C'de depolanan örneklerde *hexane*, *acetone*, *furfural*, *eucalyptol*, *benzaldehyde* ve *2,5-dimethyl* 35°C'de depolanan örneklerde *hexane*, tanımlanamayan bir bileşen ve *furfural* içeriği depolama ile istatistiki açıdan önemli seviyede farklılık göstermiştir. Depolama süresince uçucu bileşenlerin değişimi değerlendirildiğinde 25 ve 35°C'de depolanan karadut suyu örneklerindeki *furfural*'ın artışı göze çarpmaktadır.

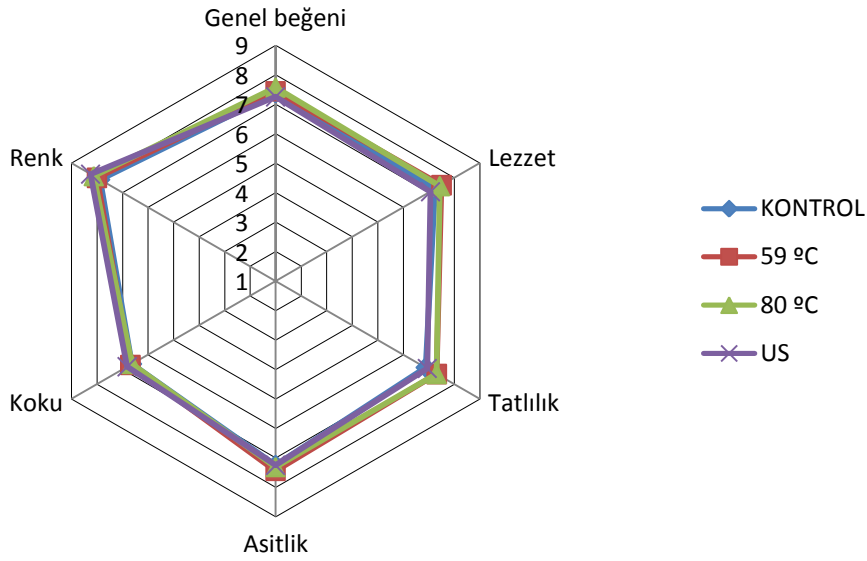
Meyve sularında depolama sırasında oluşabilen *furfural*'ın istenmeyen tat oluşumundan sorumlu olmadığı, bununla birlikte, istenmeyen tat oluşumunun indikatörü olarak değerlendirilebileceği bildirilmektedir (Marcy ve Rouseff 1984, Graumlich vd 1986).

Moshonas ve Shaw (1989) portakal sularını 21 ve 26 °C'de 8 ay süreyle depoladıkları çalışmalarında 29 bileşen tanımlandığını *1-penten-bone*, *hexanal*, *ethyl butyrate*, *octanal*, *neral* ve *geranial* ile iki istenmeyen bileşen *furfural* ve *α-terpineol*'un miktarlarında artış olduğunu ayrıca diğer bazı bileşenlerde de değişimler meydana geldiğini rapor etmişlerdir.

4.14. Pastörizasyon ve Konsantrasyon Çalışmalarının Örneklerin Duyusal Özellikleri Üzerine Etkisi

Karadut suyu konsantreleri diğer analizlerde olduğu gibi 14,5 Bx'e seyreltilmiş ve diğer karadut sularıyla birlikte tüketici beğenisinin belirlenmesi amacıyla 8 kişilik panelist grubuna (yaşları 23-30 arasında değişen 3 erkek 5 bayan) sunulmuştur. Pastörize örneklerin karşılaştırılmasında pastörize edilmemiş berrak karadut suyu, konsantrasyon yöntemlerinin karşılaştırılmasında ise konsantere pastörize karadut suyu kontrol olarak kullanılmıştır. Duyusal değerlendirme lezzet, tatlılık, asitlik, koku, renk ve genel beğeni skalası kullanılarak gerçekleştirilmiş olup, 1-9 arası puanlama sistemi kullanılmıştır (Walkling-Ribeiro vd 2009).

Pastörize karadut suyu örneklerinin değerlendirilen duyusal özelliklere ait panelistler tarafından verilen puan ortalamaları Şekil 4.32'de gösterilmiştir. Duyusal panel puanlarına ait varyans analizi sonuçları Çizelge 4.77'de, duyusal panel puanları ortalamalarına ait Duncan Çoklu Karşılaştırma Testi sonuçları Çizelge 4.78'de verilmiştir. Bu sonuçlara göre pastörizasyon yöntemi örneklerin lezzet, tatlılık, asitlik, koku, renk ve genel beğeni değerlerinde istatistiki açıdan önemli bir farklılık ortaya koymamıştır. Örneklerin en yüksek puan alan özelliği ise renk olmuştur.



Şekil 4.32. Pastörize karadut suyu örneklerinin duysal panel sonuçları

Çizelge 4.77. Pastörize karadut suyu örneklerinin duysal panel puanlarına ait varyans analizi sonuçları

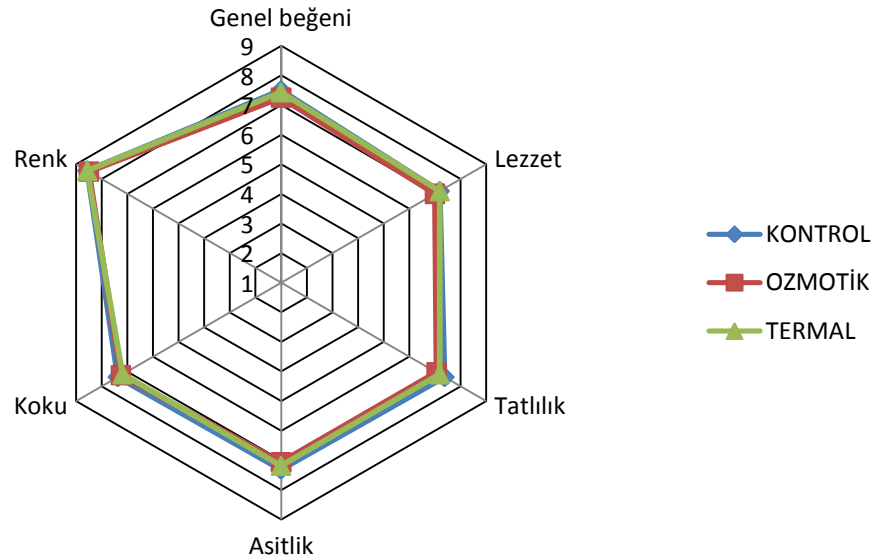
	Varyasyon kaynakları	SD	KO	F
Lezzet	Pastörizasyon Yöntemi	3	0,0781	2,22
	Hata	4	0,0352	
Tatlılık	Pastörizasyon Yöntemi	3	0,1113	0,90
	Hata	4	0,1231	
Asitlik	Pastörizasyon Yöntemi	3	0,0179	0,28
	Hata	4	0,0638	
Koku	Pastörizasyon Yöntemi	3	0,0156	0,09
	Hata	4	0,1758	
Renk	Pastörizasyon Yöntemi	3	0,0521	1,67
	Hata	4	0,0313	
Genel Beğeni	Pastörizasyon Yöntemi	3	0,0339	0,41
	Hata	4	0,0820	

Çizelge 4.78. Pastörize karadut suyu örneklerinin duyu panel puanları ortalamalarına ait Duncan Çoklu Karşılaştırma Testi sonuçları ($X \pm SE$)

	Pastörizasyon Yöntemi			
	Kontrol	59°C	80°C	Ultrases Pastörizasyon
Lezzet	7,3±0,1	7,5±0,1	7,4±0,1	7,1±0,2
Tatlılık	6,9±0,1	7,3± 0,2	7,3±0,3	6,9±0,3
Asitlik	7,3±0,3	7,5±0,0	7,3±0,2	7,3±0,2
Koku	6,6±0,5	6,7±0,2	6,6±0,3	6,8±0,1
Renk	7,9±0,0	8,0±0,3	8,1±0,0	8,3±0,0
Genel Beğeni	7,4±0,3	7,4±0,3	7,6±0,1	7,3±0,0

Termosonikasyon ve vurgulu elektrik alanın kombine olarak kullanıldığı işlem gören portakal sularının 94 °C’de 26 saniye ısı işlem görenlerle karşılaştırıldığı çalışmada panelistler tarafından değerlendirilen örneklerin renk, koku, asitlik, tatlılık, lezzet ve genel beğeni değerleri arasında istatistiki açıdan bir farklılık olmadığı rapor edilmiştir. Bununla birlikte, bizim çalışmamızdakiyle benzer şekilde ürünlerin en yüksek puan alan özelliği renk olarak belirlenmiştir (Walkling-Ribeiro vd 2009).

Ozmotik ve termal konsantrasyonla konsantre edilen örneklerin değerlendirilen duyu özelliklere ait panelistler tarafından verilen puan ortalamaları Şekil 4.33’de gösterilmiştir. Duyusal panel puanlarına ait varyans analizi sonuçları Çizelge 4.79’da, duyu panel puanları ortalamalarına ait Duncan Çoklu Karşılaştırma Testi sonuçları Çizelge 4.80’de verilmiştir. Sonuçlar değerlendirildiğinde konsantrasyon yöntemine göre örneklerin lezzet, tatlılık, asitlik, koku, renk ve genel beğeni değerlerinde istatistiki açıdan önemli bir farklılık tespit edilmemiştir. Ayrıca örneklerin en yüksek puan alan özelliği pastörizasyon yöntemlerinin karşılaştırıldığı paneldeki gibi renk olmuştur.



Şekil 4.33. Konsantre edilen karadut suyu örneklerinin duyu panel sonuçları

Çizelge 4.79. Ozmotik ve termal konsantrasyonla konsantre edilen karadut suyu örneklerinin duyuşsal panel puanlarına ait varyans analizi sonuçları

	Varyasyon kaynakları	SD	KO	F
Lezzet	Konsantrasyon Yöntemi	2	0,0234	0,05
	Hata	3	0,5052	
Tatlılık	Konsantrasyon Yöntemi	2	0,0495	0,13
	Hata	3	0,3906	
Asitlik	Konsantrasyon Yöntemi	2	0,0313	0,11
	Hata	3	0,2787	
Koku	Konsantrasyon Yöntemi	2	0,0182	0,08
	Hata	3	0,2318	
Renk	Konsantrasyon Yöntemi	2	0,0026	0,50
	Hata	3	0,0052	
Genel Beğeni	Konsantrasyon Yöntemi	2	0,3464	0,70
	Hata	3	0,4922	

Çizelge 4.80. Ozmotik ve termal konsantrasyonla konsantre edilen karadut suyu örneklerinin duyuşsal panel puanları ortalamalarına ait Duncan Çoklu Karşılaştırma Testi sonuçları ($X \pm SE$)

	Konsantrasyon Yöntemi		
	Kontrol	Ozmotik	Termal
Lezzet	7,2±0,8	7,0±0,3	7,2±0,2
Tatlılık	7,4±0,6	7,1±0,3	7,2±0,3
Asitlik	7,3±0,1	7,1±0,3	7,2±0,6
Koku	7,4±0,4	7,3±0,1	7,2±0,4
Renk	8,6±0,1	8,5±0,0	8,6±0,1
Genel Beğeni	7,5±0,4	6,8±0,8	7,4±0,2

Kozák vd (2008) kuş üzümü suyu ile gerçekleştirdikleri çalışmada mikrofiltrasyon, ters ozmoz ve ardından ozmotik distilasyon yöntemi kullanarak konsantre ettiği örneklerin renk, saydamlık, tatlılık ve asidik tat yoğunluklarının ham meyve suyuna oldukça benzer olduğunu, bununla birlikte, koku yoğunluğundaki kaybın ise daha önemli olduğunu rapor etmişlerdir.

5. SONUÇ

Bu çalışmada ısıya hassas bileşenlerce zengin karadutun, karadut suyuna işlenmesinde kullanılan termal pastörizasyon ve termal konsantrasyon yöntemlerine alternatif olarak ısı olmayan ultrases pastörizasyon ve ozmotik distilasyon yöntemlerinin uygulanabilirliği araştırılmıştır. Bu kapsamda her iki yöntemle üretilen konsantrelerin kalite özellikleri üretim ve depolama süresine bağlı olarak araştırılmıştır.

Karadut suyunda pastörizasyon normlarının belirlenmesi amacıyla mikrobiyal kinetik verilerinin farklı modellere (Birinci derece, Weibull, log-logistic, biphasic linear ve modified Gompertz) uygunluğu değerlendirilmiştir. Karadut suyunda termal pastörizasyon ile elde edilen mikrobiyal inaktivasyon verileri Modified Gompertz modeliyle, ultrasonik pastörizasyondan elde edilen veriler ise Weibull modeliyle uyumlu bulunmuştur.

Termal ve ultrases pastörizasyon sonucunda örneklerin uçucu bileşenleri, renk ve bulanıklık değerleri önemli düzeyde değişirken, diğer kalite parametlerinde kayda değer bir değişim görülmemiştir. Bu değişimlerden özellikle ultrases uygulamasıyla meydana gelen bulanıklık artışı dikkat çekicidir. Meyve sularında meydana gelen bulanıklaşma olgusunun ultrases pastörizasyon ile hızlanmış olabileceği ve bu işlemin berrak meyve sularının sonradan bulanma problemine, depolama öncesi bir ön işlem uygulaması olarak çözüm olabileceği düşünülmüştür.

Tezin hipotezlerinden birisi ultrases pastörizasyon işlemiyle karadut suyu kalitesinin daha etkin korunması olmasına rağmen kalite sonuçları beklentileri karşılar düzeyde olmayıp ultrases pastörizasyon termal yöntemle kıyasla çok uzun sürede gerçekleşmiştir. Bu sonuçlar karadut suyunda *E.coli* hedefli ultrases pastörizasyonun tek başına termal pastörizasyona alternatif olamayacağını göstermiştir.

Analiz edilen parametreler içerisinde konsantrasyon yöntemleri arasındaki belirgin farklılıklardan biri monomerik antosiyanin içeriğinde belirlenmiştir. Termal yöntemle 65 Bx'e konsantre edilen örneklerde antosiyanin degradasyonu %16,2 olarak belirlenirken, ozmotik distilasyonla konsantre edilen örneklerde bu oran %6,5'tir. pH, titrasyon asitliği, antioksidan aktivite ve renk değerleri gibi özellikler açısından örnekler arasında önemli farklılıklar gözlenmezken termal yöntemle konsantre edilen örneklerin bulanıklık ve polimerik renk oranı değerlerinin daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Konsantrasyon yöntemleri arasındaki en belirgin farklılığın karadut suyunun uçucu bileşenlerinde olduğu saptanmıştır. Nitekim ozmotik distilasyon ile 65 Bx'e konsantre edilen örneklerde 15 farklı bileşen tanımlanmış ve bu bileşenlerin toplam miktarının 1,49 µg/mL düzeyinde olduğu hesaplanmıştır. Buna karşın termal yöntemle konsantre edilen örneklerde 7 adet uçucu bileşen tanımlanmış ve bu bileşenlerin toplam miktarının 0,50 µg/mL olduğu belirlenmiştir.

Karadut suyuna uygulanan pastörizasyon ve konsantrasyon işlemlerine bağlı olarak HMF oluşumu tespit edilememiş ancak depolama sırasında süre ve sıcaklığa bağlı HMF oluşumu belirlenmiştir.

Uygulanan işlemlere bağlı antosiyanin degradasyon verilerinin genel olarak birinci derece kinetik modele uyumlu olduğu görülmüştür. Depolamaya bağlı olarak polimerik renk oranı ve bulanıklık değerleri artarken, antioksidan aktivite ise azalmıştır. pH, titrasyon asitliği ve renk değerlerinde ise yorumlanabilir bir değişim görülmemiştir. Depolama süresince uçucu bileşenlerin değişimi değerlendirildiğinde meyve sularında istenmeyen koku oluşumunun göstergesi olarak kabul edilen *furfural*'ın artışı göze çarpmaktadır.

Karadut suyu özelinde yapılan bu çalışma ile ısıya hassas bileşenlerce, özellikle de uçucu bileşenlerince zengin meyve sularının işlenmesinde ultrases pastörizasyon yönteminin termal pastörizasyona göre uygulanabilir bir üstünlüğünün olmadığı ancak konsantrasyon işleminde alternatif bir yöntem olarak uygulanan ozmotik distilasyonun daha başarılı sonuçlar ortaya koyduğu belirlenmiştir. Tüm bu değerlendirmeler doğrultusunda antosiyanince zengin aromatik meyve sularının berrak meyve sularına işlenmesinde termal pastörizasyon sonrası ozmotik distilasyon yönteminin uygulanabileceği, ultrases yönteminin ise sonradan bulanmayı engelleme yönünde uygulanabileceği sonucuna varılmıştır. Ancak bu yöntemlerin gıda sanayiinde etkin bir biçimde kullanılabilmesi için, kapasite, uygulama süresi ve maliyet kriterlerinin de değerlendirilmesi gerekmektedir.

6. KAYNAKLAR

- AADIL, R.M., ZENG, X.-A., HAN, Z. and SUN, D.-W. 2013. Effects of ultrasound treatments on quality of grapefruit juice. *Food Chem.* 141 (3): 3201-3206.
- ABID, M., JABBAR, S., WU, T., HASHIM, M.M., HU, B., LEI, S., ZHANG, X. and ZENG, X. 2013. Effect of ultrasound on different quality parameters of apple juice. *Ultrason. Sonochem.* 20 (5): 1182-1187.
- ACAR, M.J., ONSEKİZOĞLU, P. ve BAHÇECİ, K.S. 2009. Ozmotik distilasyon ve membran distilasyon yöntemleri ile yüksek kalitede elma suyu konsantresi. TÜBİTAK-TOVAG 107O096 nolu proje sonuç raporu.
- ADEKUNTE, A.O., TIWARI, B.K., CULLEN, P.J., SCANNELL, A.G.M. and O'DONNELL, C.P. 2010. Effect of sonication on colour, ascorbic acid and yeast inactivation in tomato juice. *Food Chem.* 122 (3): 500-507.
- AGUIAR, I.B., MIRANDA, N.G., GOMES, F.S., SANTOS, M., FREITAS, D.D.G., TONON, R.V. and CABRAL, L. 2012. Physicochemical and sensory properties of apple juice concentrated by reverse osmosis and osmotic evaporation. *Innovative Food Sci. Emerg. Technol.* 16, 137-142.
- AGUILAR-ROSAS, S.F., BALLINAS-CASARRUBIAS, M.L., NEVAREZ-MOORILLON, G.V., MARTIN-BELLOSO, O. and ORTEGA-RIVAS, E. 2007. Thermal and pulsed electric fields pasteurization of apple juice: Effects on physicochemical properties and flavour compounds. *J. Food Eng.* 83 (1): 41-46.
- AKBULUT, M., ÇOKLAR, H. ve ÇEKİÇ, Ç. 2006. Farklı dut çeşitlerinin bazı kimyasal özellikleri ve mineral madde içeriklerinin belirlenmesi. II. Ulusal Üzümsü Meyveler Sempozyumu, 14-16 Eylül 2006, Tokat.
- ALIGHOURCHI, H. and BARZEGAR, M. 2009. Some physicochemical characteristics and degradation kinetic of anthocyanin of reconstituted pomegranate juice during storage. *J. Food Eng.* 90 (2):179-185.
- ANONİM. 2014a. Bitkisel üretim istatistikleri. www.tuik.gov.tr.
- ANONİM. 2014b. NIST Standard Reference Database, <http://webbook.nist.gov/chemistry/> (Son Erişim: Ocak 2014)
- AOAC. 2002. Official methods of analysis of the Association of Official Analytical Chemists, 17th ed. Washington, DC.
- ASAFI, N. ve CEMEROĞLU, B. 2000. Vişne ve nar suyu ve konsantratlarında antosiyaninlerinin degradasyonu. *Gıda*, 25 (6): 407-411.
- BABU, B.R., RASTOGI, N.K. and RAGHAVARAO, K.S.M.S. 2008. Concentration and temperature polarization effects during osmotic membrane distillation. *J. Membrane Sci.* 322 (1): 146-153.

- BAŞLAR, M. 2011. Ultrases, fotosonikasyon ve vurgulu elektriksel alan işlemlerinin elma suyunun bazı kalite özelliklerine etkisi. Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü (Doktora Tezi) 113 ss, Erzurum.
- BEKASSY-MOLNAR, E. and VATAI, G. 2006. Complex Membrane Processes: Mass transfer membrane processes, Case study 4-5-6, Budapesi Corvinus Egyetem, Világnyelv pályázat, 2006. p. 5-128.
- BERNARD, A. and PAYTON, M. 2001. Fermentation and growth of *Escherichia coli* for optimal protein production. In: John E. Coligan, et al. (Editors), Current Protocols in Protein Science.5.3.1-5.3.18. John Wiley & Sons, Inc. New Jersey.
- BERMÚDEZ-AGUIRRE, D. and BARBOSA-CÁNOVAS, G.V. 2012. Inactivation of *Saccharomyces cerevisiae* in pineapple, grape and cranberry juices under pulsed and continuous thermo-sonication treatments. *J. Food Eng.* 108 (3): 383-39.
- BEVERIDGE, T. and WROLSTAD, R.E. 1997. Haze and cloud in apple juices. *Crit. Rev. Food Sci.* 37(1): 75-91.
- BLACKBURN, C.D.W., CURTIS, L.M., HUMPHESON, L. BILLON, C. and MCCLURE, P.J. 1997. Development of thermal inactivation models for *Salmonella enteritidis* and *Escherichia coli* O157:H7 with temperature, pH and NaCl as controlling factors. *Int. J. Food Microbiol.* 38 (1): 31-44.
- BUI, A.V., NGUYEN, H.M. and JOACHIM, M. 2005. Characterisation of the polarisations in osmotic distillation of glucose solutions in hollow fibre module. *J. Food Eng.* 68 (3): 91-402.
- BURDURLU, S.H. and KARADENİZ, F. 2003. Effect of storage on nonenzymatic browning of apple juice concentrates. *Food Chem.* 80(1): 91-97.
- BURDURLU, H.S., KOCA, N. and KARADENİZ, F. 2006. Degradation of vitamin C in citrus juice concentrates during storage. *J. Food Eng.* 74(2): 211-216.
- BURĞUT, A. ve TÜREMİŞ, N. 2006. Adana ili ve çevre ilçelerinde yetişen sofralık ve sanayiye uygun dutların seleksiyonu. II. Ulusal Üzümsü Meyveler Sempozyumu 14-16 Eylül 2006, Tokat.
- CAVALCANTI, R.N., SANTOS D.T. and MEIRELES, M.A.A. 2011. Non-thermal stabilization mechanisms of anthocyanins in model and food systems-An overview. *Food Res. Int.* 44 (2): 499-509.
- CASSANO, A., CONIDI, C. and DRIOLI, E. 2011. Clarification and concentration of pomegranate juice (*Punica granatum* L.) using membrane processes. *J. Food Eng.* 107 (3) 366-373.
- CASSANO, A. and DRIOLI, E. 2007. Concentration of clarified kiwifruit juice by osmotic distillation. *J. Food Eng.* 79 (4): 1397-1404.

- CASTAÑEDA-OVANDO, A., PACHECO-HERNÁNDEZ, MA.D.L., PÁEZ-HERNÁNDEZ, M.E., RODRÍGUEZ J.A. and GALÁN-VIDAL, C.A. 2009. Chemical studies of anthocyanins: A review. *Food Chem.* 113 (4): 859-871.
- CEMEROĞLU, B. 2007a. Gıda analizlerinde genel yöntemler. İçinde Cemeroğlu, B. Gıda analizleri. Gıda Teknolojisi Derneği Yayınları No:34, Ankara.
- CEMEROĞLU, B. 2007b. Gıdalara uygulanan bazı özel analiz yöntemleri. İçinde: Cemeroğlu, B. Gıda analizleri. Gıda Teknolojisi Derneği Yayınları No:34, Ankara.
- CEMEROĞLU, B. ve ARTIK, N. 1990. Isıl işlem ve depolama koşullarının nar antosiyaninleri üzerine etkisi. *Gıda*, 15 (1): 13-19.
- CEMEROĞLU, B. ve KARADENİZ, F. 2001 Meyve ve Sebze İşleme Teknolojisi 2. Meyve Suyu Üretim Teknolojisi. Gıda Teknolojisi Derneği Yayınları No: 25, Ankara. 384s.
- CEMEROĞLU, B, VELIOĞLU, S. and ISIK, S. 1994. Degradation kinetics of anthocyanins in sour cherry juice and concentrate. *J. Food Sci.* 59 (6): 1216-1218.
- CEMEROĞLU, B., YEMENİCİOĞLU, A. ve ÖZKAN, M. 2001. Meyve ve Sebze İşleme Teknolojisi 1. Meyve Sebzelerin Bileşimi Soğukta Depolanmaları. Gıda Teknolojisi Derneği Yayınları, No: 24, Ankara, 328s.
- CEVALLOS-CASALS, B.A. and CISNEROS-ZEVALLOS, L. 2004. Stability of anthocyanin-based aqueous extracts of Andean purple corn and red-fleshed sweet potato compared to synthetic and natural colorants. *Food Chem.* 86 (1): 69-77.
- CHAOVANALIKIT, A., MINGMUANG, A., KITBUNLUEWIT, T., CHOLDUMRONGKOOL, N., SONDEE, J. and CHUPRATUM, S. 2012. Anthocyanin and total phenolics content of mangosteen and effect of processing on the quality of mangosteen products. *Int. Food Res. J.* 19 (3): 1047-1053.
- CHEN, H. 2007. Use of linear, Weibull, and log-logistic functions to model pressure inactivation of seven foodborne pathogens in milk. *Food Microbiol.* 24 (3): 197-204.
- CHEN, H. and HOOVER, D.G. 2003. Modeling the combined effect of high hydrostatic pressure and mild heat on the inactivation kinetics of *Listeria monocytogenes* Scott A in whole milk. *Innov Food Sci. and Emerg.* 4 (1): 25-34.
- CHEN, G., CAMPANELLA, O.H. and CORVALAN, C.M. 2007a. A numerical algorithm for calculating microbial survival curves during thermal processing. *Food Res. Int.* 40 (1): 203-208.
- CHEN, F., SUN, Y., ZHAO, G., LIAO, X., HU, X., WU, J. and WANG, Z. 2007b. Optimization of ultrasound-assisted extraction of anthocyanins in red raspberries

and identification of anthocyanins in extract using high-performance liquid chromatography–mass spectrometry, *Ultrason. Sonochem.* 14 (6): 767–778.

- CHOI, M.H., KIM, G.H. and LEE, H.S. 2002. Effects of ascorbic acid retention on juice color and pigment stability in blood orange (*Citrus sinensis*) juice during refrigerated storage. *Food Res. Int.* 35 (8): 753-759.
- CISSÉ, M., VAILLANT, F., BOUQUET, S., PALLET, D., LUTIN, F., REYNES, M. and DORNIER, M. 2011. Athermal concentration by osmotic evaporation of roselle extract, apple and grape juices and impact on quality. *Innov. Food Sci. Emerg.* 12 (3): 352-360.
- 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. *Int. J. Food Sci. Tech.* 40 (1): 105-116.
- CONDÓN, S., RASO, J. and PAGÁN, R. 2005. Microbial inactivation by ultrasound. In: Barbosa-Cánovas, G. V., Tapia, S. M. and Cano M. P. Novel Food Processing Technologies. CRC Press pp. 423-442. New York.
- ÇELİK, F. 2012. Antosiyanin glikozitlerinin sentezi ve karakterizasyonu. Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü (Yüksek Lisans Tezi) 132 ss, İstanbul.
- ÇORUHLI, T. 2013. Kara dut antosiyaninlerinin iyonik jelasyon yöntemi ile enkapsülasyonu ve enkapsülasyon parametrelerinin tepki yüzeyi metodu ile optimize edilmesi. İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü (Yüksek Lisans Tezi) 75ss, İstanbul.
- DE CASTRO, M.D.L. and CAPOTE, F.P. 2006. Introduction: fundamentals of ultrasound and basis of its analytical uses: De Castro M. D. L. and Capote F. P. (Editors) In: Analytical Applications of Ultrasound. Elsevier. pp. 1-34 Oxford.
- DIELS, A.M.J., WUYTACK, E.Y. and MICHIELS, C.W. 2003. Modelling inactivation of *Staphylococcus aureus* and *Yersinia enterocolitica* by high-pressure homogenisation at different temperatures. *Int. J. Food Microbiol.* 87 (1-2): 55-62.
- DÜZGÜNEŞ, O., KESİCİ, T., KAVUNCU, O. ve GÜRBÜZ, F. 1987. Araştırma ve deneme metotları (İstatistik Metotları II). Ankara Üniversitesi Ziraat Fakültesi Yayınları, Yayın No:1021, 381 ss. Ankara.
- EKŞİ, A. 1983. Meyve suyu durultma tekniği. Gıda Teknolojisi Derneği, Yayın No: 9, Ankara.127s.
- ELMACI, Y. and ALTUĞ, T. 2002. Flavour evaluation of three black mulberry (*Morus nigra*) cultivars using GC/MS, chemical and sensory data. *J. Sci. Food Agr.* 82 (6): 632-635.
- ERBAY, B. 2011. Karadut antosiyaninlerinin ısıl ve depolama stabilitesi. Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü (Doktora Tezi) 143 ss, Isparta.

- ERBAY, B. KÜÇÜKSAYAN, S. ve KÜÇÜKÖNER, E. 2010. Renklendirilmiş fermente “memecik” çeşidi zeytinlerin fiziksel, kimyasal ve duyuşal özellikleri. *Akademik Gıda*, 8(6): 13-18.
- ERCISLI, S. ve ORHAN, E. 2007. Chemical composition of white (*Morus alba*), red (*Morus rubra*) and black (*Morus nigra*) mulberry fruits. *Food Chem.* 103 (4):1380-1384.
- ERCISLI, S. ve ORHAN, E. 2008. Some physico-chemical characteristics of black mulberry (*Morus nigra* L.) genotypes from Northeast Anatolia region of Turkey. *Sci. Hortic-Amsterdam.* 116 (1): 41-46.
- ERDOĞAN, Ü. ve PIRLAK, L. 2005. Ülkemizde dut (*Morus spp.*) üretimi ve değeriendirilmesi. *Alatarım*, 4 (2): 38-43.
- ERSUS, S.U. 2004. Kara havuç (*Daucus carota* L.) antosiyanin ekstraktının püskürtmeli kurutucu kullanılarak mikroenkapsülasyonu. Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü (Doktora Tezi) 191 ss, İzmir.
- FELLOWS, P. 2000. Processing using electric fields, high hydrostatic pressure, light or ultrasound. In: Food processing technology: Principles and practice. CRC Press pp.210-227. New York.
- FENG, H., BARBOSA-CÁNOVAS, G.V. and WEISS, J. 2011. Ultrasound technologies for food and bioprocessing. Springer New York, USA, 668 p.
- FONTELES, T.V., COSTA, M.G.M., DE JESUS, A.L.T., DE MIRANDA, M.R.A., FERNANDES, F.A.N. and RODRIGUES, S. 2012. Power ultrasound processing of cantaloupe melon juice: effects on quality parameters. *Food Res. In.* 48 (1): 41-48.
- GABRIEL A.A. 2012. Microbial inactivation in cloudy apple juice by multi-frequency Dynashock power ultrasound. *Ultrason. Sonochem.* 19 (2): 346-351.
- 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 Chem.* 106 (3): 1021-1030.
- GARZON, G.A. and WROLSTAD, R.E. 2002. Comparison of the stability of pelargonidin-based anthocyanins in strawberry juice and concentrate. *J. Food Sci.* 67 (4): 1288-1299.
- GEORGILOPOULOS, D.N. and GALLOIS, A.N. 1987. Volatile flavour compounds in heated blackberry juices. *Z. Lebensm. Unters. For1.* 85 (4): 299-306.
- GIUSTI M.M. and WROLSTAD R.E. 2003. Acylated anthocyanins from edible sources and their applications in food systems. *Biochem. Eng. J.* 14 (3): 217-225.

- GÖKMEN, V. 2007. Membran proses yardımıyla meyve suyu konsantrasyonunda yeni gelişmeler. Dört Mevsim Meyve Suyu Bülteni (Temmuz - Aralık 2007) 3-4. <http://www.meyed.org.tr>
- GÖĞÜŞ, F., LEWIS, A.C. and ÖZEL, M.Z. 2011. Analysis of black mulberry volatiles using GCxGC-TOF/MS. *Int. J. Food Prop.* 14 (1): 29-36.
- GUERRERO, S., LOPEZ-MALOB, A. and ALZAMORA, S.M. 2001. Effect of ultrasound on the survival of *Saccharomyces cerevisiae*: influence of temperature, pH and amplitude. *Innov. Food Sci. Emerg.* 2 (1): 31-39.
- GÜNEŞ, M. ve ÇEKİÇ, Ç. 2003. Tokat yöresinde yetiştirilen farklı dut türlerinin fenolojik ve pomolojik özelliklerinin belirlenmesi. Ulusal Kivi ve Üzüm Sü Meyveler Sempozyumu, 23-25 Ekim 2003, Ordu.
- GÜLEÇ, H.A. 2006. Modern Gıda muhafazasında vurgulu elektrik alan ve ultrason uygulamaları. Türkiye 9. Gıda Kongresi; 24-26 Mayıs 2006, Bolu.
- GRAUMLICH, T.R., MARCY, J.E. and ADAMS, J.P. 1986. Aseptically packaged orange juice and concentrate: a review of the influence of processing and packaging conditions on quality. *J. Agr. Food Chem.* 34 (3): 402-405.
- GRYTA, M. 2005. Long-term performance of membrane distillation process. *J. Membrane Sci.* 265 (1-2): 153-159.
- HAGER, A., HOWARD, L.R., PRIOR, R.L. and BROWNMILLER, C. 2008. Processing and storage effects on monomeric anthocyanins, percent polymeric color, and antioxidant capacity of processed black raspberry products. *J. Food Sci.* 73 (6): H134-H140.
- HARBOURNE, N., JACQUIER, J.C., MORGAN, D.J. and LYNG, J.G. 2008. Determination of the degradation kinetics of anthocyanins in a model juice system using isothermal and non-isothermal methods. *Food Chem.* 111 (1): 204-208.
- HE, F., MU, L., YAN, G.L., LIANG, N.N., PAN, Q.H., WANG, J., REEVES and M.J., DUAN, C.Q. 2010. Biosynthesis of anthocyanins and their regulation in colored grapes. *Molecules.* 15 (12) : 9057-9091.
- HOGAN, P.A., CANNING, R.P., PETERSON, P.A. JOHNSON, R.A. and MICHAELS, A.S. 1998. A new option: Osmotic distillation. *Chem. Eng. Prog.* 94 (7) : 49-61.
- ILGIN, M. ve ÇAĞLAR, S. 2006. Kahramanmaraş'ta dut yetiştiriciliği ve önemi. II. Ulusal Üzüm Sü Meyveler Sempozyumu, 14-16 Eylül 2006, Tokat.
- IMRAN, M., KHAN, H., SHAH, M., KHAN, R. and KHAN, F. 2010. Chemical composition and antioxidant activity of certain *Morus* species. *Journal of Zhejiang University: Science B*, 11 (12): 973-980.

- JIAO, B., CASSANO, A. and DRIOLI, E. 2004. Recent advances on membrane processes for the concentration of fruit juices: A review. *J. Food Eng.* 63 (3): 303-324.
- KANNER, J., HAREL, S., FISHBEIN, Y. and SHALOM, P. 1981. Furfural accumulation in stored orange juice concentrates. *J. Agric. Food Chem.* 29 (5): 948-949.
- KARA, Ş. and ERÇELEBİ, E.A. 2013. Thermal degradation kinetics of anthocyanins and visual colour of urmu mulberry (*Morus nigra* L.). *J. Food Eng.* 116 (2): 541-547.
- KARACA, E. 2011 Nar suyu konsantresi üretiminde uygulanan bazı işlemlerin fenolik bileşenler üzerine etkisi. Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü (Yüksek Lisans Tezi) 144 ss, Adana.
- KATALINIC, V., MILOS, M., KULISIC, T. and JUKIC, M. 2006. Screening of 70 medicinal plant extracts for antioxidant capacity and total phenols. *Food Chem.* 94 (4): 550-557.
- KIRCA, A. and CEMEROĞLU, B. 2003. Degradation kinetics of anthocyanins in blood orange juice and concentrate. *Food Chem.* 81 (4): 583-587.
- KIRCA, A., ÖZKAN, M. and CEMEROĞLU, B. 2006. Stability of black carrot anthocyanins in various fruit juices and nectars. *Food Chem.* 97 (4): 598-605.
- KIRCA, A., ÖZKAN, M. and CEMEROĞLU, B. 2007. Effects of temperature, solid content and pH on the stability of black carrot anthocyanins. *Food Chem.* 101 (1): 212-218.
- KLIMCZAK, I., MAŁECKA, M., SZLACHTA, M. and GLISZCZYŃSKA-ŚWIGŁO, A. 2007. Effect of storage on the content of polyphenols, vitamin C and the antioxidant activity of orange juices. *J. Food Compos. Anal.* 20 (3): 313-322.
- KNORR, D. ZENKER, M., HEINZ, V. and LEE, D. 2004. Applications and potential of ultrasonics in food processing. *Trends Food Sci. Tech.* 15 (5): 261-266.
- KOÇAK, D. 2009. Dried and concentrated products from mulberry (*Morus alba* and *Morus nigra*) and the changes during their processing. Gaziantep University Graduate School of Natural and Applied Sciences. M.Sc. Thesis. pp 77. Gaziantep.
- KONG, J.M., CHIA, L.S., GOH, N.K., CHIA, T.F. and BROUILLARD, R. 2003. Analysis and biological activities of anthocyanins. *Phytochemistry.* 64 (5): 923-933.
- KOUTCHMA, T., LE BAIL, A. and RAMASWAMY, H.S. 2001. Comparative experimental evaluation of microbial destruction in continuous-flow microwave and conventional heating systems. *Can. Biosyst. Eng.* 43, 3.1-3.8.

- KOYUNCU, F. ve VURAL, E. 2003. Karadut (*Morus nigra* L.) ağacının bazı organ ve dokularının morfolojik özellikleri. Ulusal Kivi ve Üzüm Sü Meyveler Sempozyumu. 23-25 Ekim 2003, Ordu.
- KOZÁK, A., BÁNVÖLGYI, S., VINCZE, I., KISS, I., BÉKÁSSY-MOLNÁR, E. and VATAI, G. 2008. Comparison of integrated large scale and laboratory scale membrane processes for the production of black currant juice concentrate. *Chem. Eng. Process.* 47 (7): 1171-1177.
- KURT, Ç. 2013. Yüksek güçlü ultrases işleminin fermente süt içeceğinin fiziksel özelliklerine etkisi. İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü (Yüksek Lisans Tezi) 143 ss, İstanbul.
- LEE, H., KIM, H., CADWALLADER, K. R., FENG, H. and MARTIN, S. E. 2013. Sonication in combination with heat and low pressure as an alternative pasteurization treatment—Effect on *Escherichia coli* K12 inactivation and quality of apple cider. *Ultrason. Sonochem.* 20 (4): 1131–1138.
- LEE, H., ZHOU, B., LIANG, W., FENG, H. and MARTIN, S.E. 2009. Inactivation of *Escherichia coli* cells with sonication, manosonication, thermosonication, and manothermosonication: Microbial responses and kinetics modeling. *J. Food Eng.* 93 (3): 354-364.
- LIM, T.K. 2012. Edible Medicinal And Non Medicinal Plants. Springer, New York. 500 p.
- MAISUTHISAKUL, P., SUTTAJIT, M. and PONGSAWATMANIT, R. 2007. Assessment of phenolic content and free radical-scavenging capacity of some Thai indigenous plants. *Food Chem.* 100 (4): 1409-1418.
- MARCY, J.E. and ROUSEFF, R.L. 1984. High-performance liquid chromatographic determination of furfural in orange juice. *J. Agric. Food Chem.* 32 (5): 979-981.
- MASKAN, M. 2006. Production of pomegranate (*Punica granatum* L.) juice concentrate by various heating methods: Colour degradation and kinetics. *J. Food Eng.* 72 (3): 218-224.
- MASON, T.J. 1998. Power ultrasound in food processing-the way forward. Povey, M. J.W. and Mason, J.T. (Editors) In: Ultrasound in Food Processing, Blackie Academic & Professional, pp.105-126 London.
- MCCLEMENTS, D.J. 1997. Ultrasonic characterization of foods and drinks: Principles, methods, and applications. *Crit. Rev. Food Sci.* 37 (1): 1-46.
- MOLYNEUX, P. 2004. The use of the stable free radical diphenylpicrylhydrazyl (DPPH) for estimating antioxidant activity. *Songklanakarin J. Sci. Technol.* 26 (2): 211-219.

- MOSHONAS, M.G. and SHAW, P.E. 1989. Changes in composition of volatile components in aseptically packaged orange juice during storage. *J. Agr. Food Chem.* 37(1): 157-161.
- NISPEROS-CARRIEDO, M.O. and SHAW, P.E. 1990. Comparison of volatile flavor components in fresh and processed orange juices. *J. Agr. Food Chem.* 38 (4): 1048-1052.
- ONSEKIZOĞLU, P. 2012a. Membran distilasyon ve ozmotik distilasyon ile meyve suyu konsantrasyonu. *Gıda* 37 (2): 103-110.
- ONSEKIZOĞLU, P. 2012b. Membrane Distillation: Principle, Advances, Limitations and Future Prospects in Food Industry. In: S. Zereski (Editor) *Distillation - Advances from Modeling to Applications*, InTech Press, pp. 233-266, Croatia.
- ONSEKIZOĞLU, P. 2013a. Potential of membrane distillation for production of high quality fruit juice concentrate- A comprehensive review. *Crit Rev Food Sci.* (Accepted manuscript) <http://dx.doi.org/10.1080/10408398.2012.685116>
- ONSEKIZOĞLU, P. 2013b. Production of high quality clarified pomegranate juice concentrate by membrane processes. *J. Membrane Sci.* 442 (1):264-271.
- ONSEKIZOĞLU, P., BAHCECI, K.S. and ACAR, M.J. 2010. Clarification and the concentration of apple juice using and embrane processes: A comparative quality assessment. *J.Membrane Sci.* 352 (1): 160-165.
- ÖZDEMİR, F. ve TOPUZ, A. 1998. Antalya yöresinde yetiştirilen farklı dutların bazı kimyasal özellikleri. *Derim* 15 (1): 30-35.
- ÖZEN, G. ve AKBULUT, M. 2008a. Dut suyu antosiyaninlerinin yüksek performanslı sıvı kromatografisi (HPLC) ile belirlenmesi. Türkiye 10. Gıda Kongresi; 21-23 Mayıs 2008, Erzurum.
- ÖZEN, G. ve AKBULUT, M. 2008b. Dut suyu antosiyanin içeriğinin belirlenmesi. Türkiye 10. Gıda Kongresi, 21-23 Mayıs 2008, Erzurum.
- ÖZGEN, M. 2008. Karadut yetiştiriciliği. Tarım ve Köyişleri Bakanlığı Yayın Dairesi Başkanlığı, Ankara.
- ÖZGEN, M., SERÇE, S. and KAYA, C. 2009a. Phytochemical and antioxidant properties of anthocyanin-rich *Morus nigra* and *Morus rubra* fruits. *Sci. Hort.-Amsterdam* 19 (3): 275-279.
- ÖZGEN, M., GÜNEŞ, M., AKÇA, Y., TÜREMİŞ, N., ILGIN, M., KIZILCI, G. ERDOĞAN, Ü. and SERÇE, S. 2009b. Morphological characterization of several *Morus* species from Turkey. *Hort. Environ. Biotechnol.* 50 (1): 1-5.
- ÖZTÜRK, B., ÖZKAN, Y., YILDIZ, K., ÇEKİÇ, Ç. ve KILIÇ, K. 2012. Red chief elma çeşidinde aminoethoxyvinylglycine'nin (avg) ve naftalen asetik asit'in

(naa) hasat önu döküm ve meyve kalitesi üzerine etkisi. *Anadolu Tarım Bilim. Derg.* 27 (3): 120-126.

- PATIL, S. 2010. Efficacy of ozone and ultrasound for microbial reduction in fruit juice. Doctoral Thesis. Dublin Institute of Technology, 266 pp.
- PATIL, S., BOURKE, P., FRIAS, J.M., TIWARI, B.K. and CULLEN, P.J. 2009. Inactivation of *Escherichia coli* in orange juice using ozone. *Innov Food Sci Emerg.* 10 (4): 551-557.
- PATRAS, A., BRUNTON, NIGEL. P., O'DONNELL, C. and TIWARI, B.K. 2010. Effect of thermal processing on anthocyanin stability in foods; mechanisms and kinetics of degradation. *Trends Food Sci. Tech.* 21 (1): 3-11.
- PILJAC-ŽEGARAC, J., VALEK, L., MARTINEZ, S. and BELŠČAK, A. 2009. Fluctuations in the phenolic content and antioxidant capacity of dark fruit juices in refrigerated storage. *Food Chem.* 113 (2): 394-400.
- PINGRET, D., FABIANO-TIXIER, A-S. and CHEMAT, F. 2013. Degradation during application of ultrasound in food processing: A review. *Food Control.* 31 (2): 593-606.
- PIYASENA, P. MOHAREB, E. and MCKELLAR, R.C. 2003. Inactivation of microbes using ultrasound: a review. *Int. J. Food Microbiol.* 87 (3): 207-216.
- 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*). *J. Food Eng.* 63 (1): 97-102.
- REIN, M. J. 2005. Copigmentation reactions and color stability of berry anthocyanins (dissertation). EKT series 1331. University of Helsinki, Department of Applied Chemistry and Microbiology. 88 + 34 pp.
- SAĞDIÇ, O., EKİCİ, L. ve YETİM, H. 2008. Gıdaların muhafazasında yeni mikrobiyal inaktivasyon metotları. Türkiye 10. Gıda Kongresi, 21-23 Mayıs 2008, Erzurum.
- SALLEH-MACK, S.Z. and ROBERTS. J.S. 2007. Ultrasound pasteurization: The effects of temperature, soluble solids, organic acids and pH on the inactivation of *Escherichia coli* ATCC 25922. *Ultrason. Sonochem.* 14 (3): 323-329.
- SANTOS, H.M. and CAPELO, J.L. 2007. Trends in ultrasonic-based equipment for analytical sample treatment. *Talanta.* 73 (5): 795-802.
- 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. *LWT-Food Sci. Technol.* 34 (2): 60-65.
- ŠIMUNIĆ, V., KOVAČ, S., GAŠO-SOKAČ, D., PFANNHAUSER, W. and MURKOVIC, M. 2005. Determination of anthocyanins in four Croatian

- cultivars of sour cherries (*Prunus cerasus*). *Eur. Food Res. Technol.* 220 (5-6): 575-578.
- SORIA, A.C. and VILLAMIEL, M. 2010. Effect of ultrasound on the technological properties and bioactivity of food: A review. *Trends Food Sci. Tech.* 21 (7): 323-331.
- SOUZA, A.L., PAGANI, M.M., DORNIER, M., GOMES, F.S., TONON, R.V. and CABRAL, L. 2013. Concentration of camu-camu juice by the coupling of reverse osmosis and osmotic evaporation processes. *J. Food Eng.* 119 (1):7-12.
- SPRINGOB, K., NAKAJIMA, J.-I., YAMAZAKI, M. and SAITO, K. 2003. Recent advances in the biosynthesis and accumulation of anthocyanins. *Nat. Prod. Rep.* 20 (3): 288-303.
- STINTZING, F.C., STINTZING, A.S., CARLE, R., FREI, B. and WROLSTAD, R.E. 2002. Color and antioxidant properties of cyanidin-based anthocyanin pigments. *J. Agr. Food Chem.* 50 (21): 6172-6181.
- SUSLICK, K.S. 1989. The chemical effects of ultrasound. *Sci. Am.* 260 (2): 80-86.
- ŞENGÜL, M., BAŞLAR, M., ERKAYA, T. ve ERTUGAY, M.F. 2009. Ultrasonik homojenizasyon işleminin yoğurdun su tutma kapasitesi üzerine etkisi. *Gıda* 34 (4): 219-222.
- TAJCHAKAVIT, S., BOYE, J.I., BELANGER, D. and COUTURE, R. 2001. Kinetics of haze formation and factors influencing the development of haze in clarified apple juice. *Food Res. Int.* 34 (5): 431-440.
- TELATAR, K.Y. 1985. Elma Suyu ve Konsantrelerinde Hidroksimetilfurfural (HMF). II. Farklı elma suyu konsantrelerinin depolanması sürecinde hidroksimetilfurfural oluşumu ve buna bağlı olarak bazı bileşim öğelerinde meydana gelen değişimler. *Gıda* 10 (5): 271-280.
- TETİK, N., TURHAN, İ. ve KARHAN, M. 2007. Berrak elma suyu ve konsantrelerinde protein ve polifenollerden kaynaklanan bulanıklık. *Dünya Gıda* 2: 69-73.
- TIWARI, B.K. and MASON, T.J. 2011. Ultrasound processing of fluid foods. In: Cullen, P.J., Tiwari, B. K., Valdramidis V. (Editors), *Novel thermal and non-thermal technologies for fluid foods*. Academic Press, pp. 135-165, Waltham.
- TIWARI, B.K., MUTHUKUMARAPPAN, K., O'DONNELL, C.P. and CULLEN, P.J. 2008a. Effects of sonication on the kinetics of orange juice quality parameters. *J. Agr. Food Chem.* 56 (7): 2423-2428.
- TIWARI, B.K., MUTHUKUMARAPPAN, K., O'DONNELL, C.P. and CULLEN, P.J. 2008c. Colour degradation and quality parameters of sonicated orange juice using response surface methodology. *Food Sci. Technol.-Leb.* 41 (10):1876-1883.

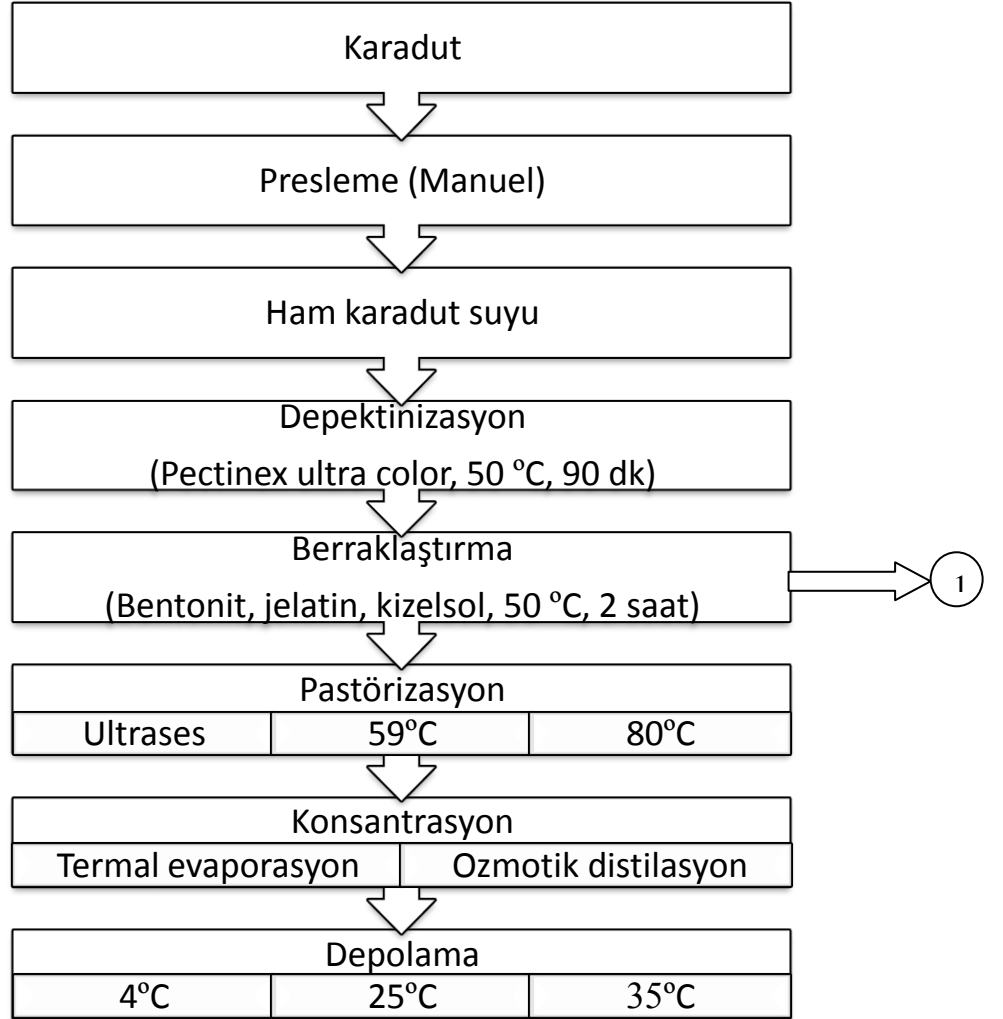
- TIWARI, B.K., O'DONNELL, C.P. and CULLEN, P.J. 2009a. Effect of non thermal processing technologies on the anthocyanin content of fruit juices. *Trends Food Sci. Tech.* 20 (3-4): 137-145.
- TIWARI, B.K., O'DONNELL, C.P. and CULLEN, P.J. 2009d. Effect of sonication on retention of anthocyanins in blackberry juice. *J. Food Eng.* 93 (2):166-171.
- TIWARI, B.K., O'DONNELL, C.P., MUTHUKUMARAPPAN, K. and CULLEN, P.J. 2009b. Effect of sonication on orange juice quality parameters during storage. *Int. J. Food Sci. Tech.* 44 (3): 586-595.
- TIWARI, B.K., O'DONNELL, C.P., PATRAS, A., BRUNTON, N. and CULLEN, P.J. 2009c. Stability of anthocyanins and ascorbic acid in sonicated strawberry juice during storage. *Eur. Food Res. Technol.* 228 (5): 717-724.
- TIWARI, B.K., O'DONNELL, C.P., PATRAS, A. and CULLEN, P.J. 2008b. Anthocyanin and ascorbic acid degradation in sonicated strawberry juice. *J. Agr. Food Chem.* 56 (21): 10071-10077.
- TIWARI, B.K., PATRAS, A., BRUNTON, N., CULLEN, P.J. and O'DONNELL, C.P. 2010. Effect of ultrasound processing on anthocyanins and color of red grape juice. *Ultrason. Sonochem.* 17 (3): 598-604.
- TOKBAŞ, H. 2009. Karadut meyvesinin (*Morus nigra* L.) reçel ile marmelata işlenmesi ve ürünlerin antioksidan özelliklerinin belirlenmesi. Gaziosmanpaşa Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü (Yüksek Lisans Tezi) 127 ss, Tokat.
- TOKER, R., KARHAN, M., TETİK, N., TURHAN, I. and OZİYÇİ, H.R. 2013. Effect of ultrafiltration and concentration processes on the physical and chemical composition of blood orange juice. *J. Food Process. Pres.* doi:10.1111/jfpp.12093
- TOLEDO, R.T. 1994. Fundamentals of Food process Engineering. 2nd Edition, Chapman and Hall, 602 p New York.
- TSAI, P.J., HSIEH, Y.Y. and HUANG, T.C. 2004. Effect of sugar on anthocyanin degradation and water mobility in a roselle anthocyanin model system using 17O NMR. *J. Agr. Food Chem.* 52 (10): 3097–3099.
- TURFAN, Ö. 2008. Nar suyu konsantresi üretim ve depolama sürecinde antosiyaninlerdeki değişimler. Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü (Yüksek Lisans Tezi) 140ss, Ankara.
- UGARTE-ROMERO, E., FENG, H., MARTIN, S.E., CADWALLADER, K.R. and ROBINSON, S.J. 2006. Inactivation of *Escherichia coli* with power ultrasound in apple cider. *J. Food Sci.* 71 (2): E102-E108.
- UZUNOĞLU, T.P. 2012. Yüksek güçlü ultrases işleminin kısa ve uzun ömürlü ayranın mikrobiyolojik ve duyu özelliklerine etkisi. İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü (Yüksek Lisans Tezi) 95 ss, İstanbul.

- 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. *J. Food Eng.* 47 (3):195-202.
- VALDÉS, H., ROMERO, J., SAAVEDRA, A., PLAZA, A. and BUBNOVICH, V. Concentration of noni juice by means of osmotic distillation. *J. Membrane Sci.* 330 (1-2): 205-213.
- VAN BOEKEL, M.A.J.S. 2002. On the use of the Weibull model to describe thermal inactivation of microbial vegetative cells. *Int. J. Food Microbiol.* 74 (1-2): 139-159.
- VEGARA, S., MENA, P., MARTÍ, N., SAURA, D. and VALERO, M. 2013. Approaches to understanding the contribution of anthocyanins to the antioxidant capacity of pasteurized pomegranate juices. *Food Chem.* 141 (3): 1630-1636.
- VON GADOW, A., JOUBERT, E. and HANSMANN, C.F. 1997. Comparison of the antioxidant activity of rooibos tea (*Aspalathus linearis*) with green, oolong and black tea. *Food Chem.* 60 (1): 73-77.
- WALKLING-RIBEIRO, M., NOCI, F., CRONIN, D.A., LYNG, J.G. and MORGAN D.J. 2009. Shelf life and sensory evaluation of orange juice after exposure to thermosonication and pulsed electric fields. *Food Bioprod. Process.* 87 (2): 102-107.
- WANG, H.Y., HU, X.S., CHEN, F., WU, J.H., ZHANG, Z.H., LIAO, X.J. and WANG, Z.F. 2006. Kinetic analysis of non-enzymatic browning in carrot juice concentrate during storage. *Eur. Food Res. Technol.* 223 (2): 282-289.
- WANG, J., HU, X. and WANG, Z. 2010. Kinetics models for the inactivation of *Alicyclobacillus acidiphilus* DSM14558T and *Alicyclobacillus acidoterrestris* DSM 3922T in apple juice by ultrasound. *Int. J. Food Microbiol.* 139 (3):177-181.
- WANG, W.D. and XU, S.Y. 2007. Degradation kinetics of anthocyanins in blackberry juice and concentrate. *J. Food Eng.* 82 (3): 271-275.
- WANG, L.-S. and STONER, G.D. 2008. Anthocyanins and their role in cancer prevention. *Cancer Lett.* 269 (2): 281-290.
- WROLSTAD, R.E. 2004. Anthocyanin pigments-bioactivity and coloring properties. *J. Food Sci.* 69 (5): C419-C425.
- XU, Y.X., ZHANG, M., FANG, Z.X., SUN, J.C. and WANG, Y.Q. 2014. How to improve bayberry (*Myrica rubra* Sieb. et Zucc.) juice flavour quality: Effect of juice processing and storage on volatile compounds. *Food Chem.* 151: 40-46.
- YEN, G.C. and DUH, P.D. 1994. Scavenging effect of methanolic extracts of peanut hulls on free-radical and active-oxygen species. *J. Agric. Food Chem.* 42 (3): 629-632.

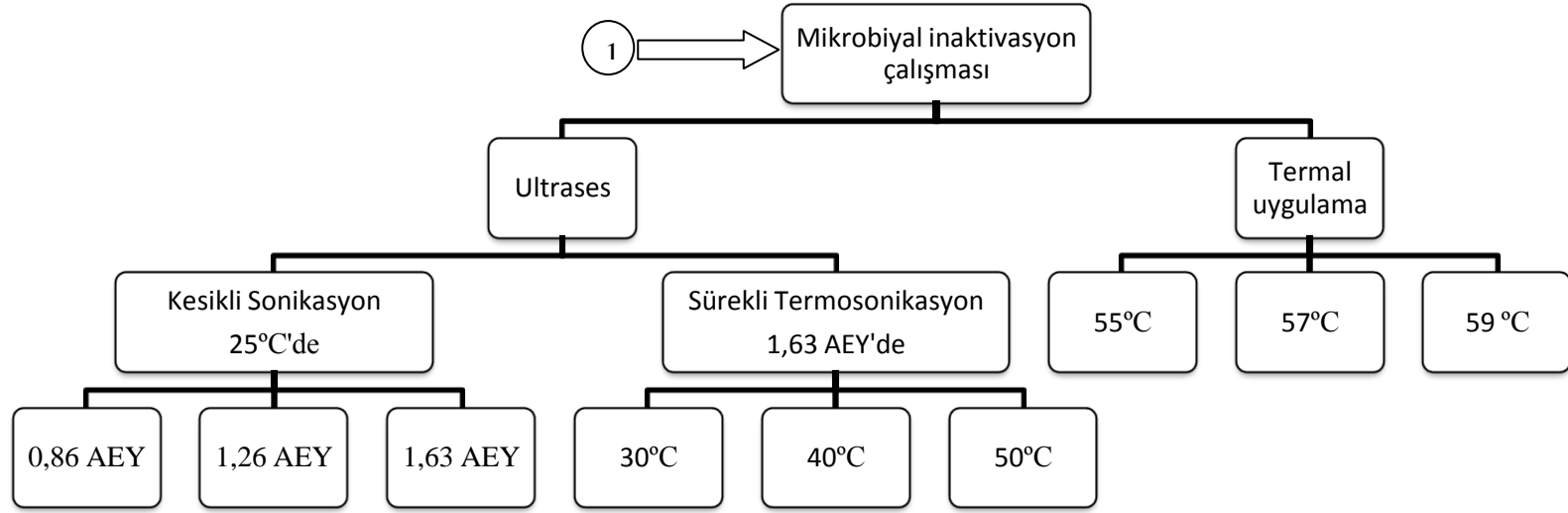
YEN, G.C. and LIN, H.T. 1999. Changes in volatile flavor components of guava juice with high-pressure treatment and heat processing and during storage. *J. Agric. Food Chem.* 47 (5): 2082-2087.

YİĞİT. N., YİĞİT, D., ÖZGEN., U. ve ESİN, A.A. 2007. Kara dut (*Morus nigra* L.)'un antikandidal aktivitesi. *Turk Mikrobiyol. Cem. Derg.* 37 (3): 169-173.

Ek 1. Karadut suyu ve konsantresi işlem akış şeması



Ek. 2. Mikrobiyal inaktivasyon çalışması işlem akış şeması



ÖZGEÇMİŞ

Cüneyt DİNÇER 1983 yılında İstanbul'da doğdu. İlköğretimini İstanbul Esenler'de Ayvalıdere İlköğretim Okulu'nda tamamladı. 2000 yılında Esenler İbrahim Turhan Lisesi'nden mezun oldu. Ardından Akdeniz Üniversitesi Ziraat Fakültesi Gıda Mühendisliği Bölümü'ne giriş yaptı; 2004 yılında, Gıda Mühendisi ünvanı ile bu bölümden mezun oldu. Akdeniz Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı'nda 2005-2007 yılları arasında yüksek lisans eğitimi aldı, 2008 yılında doktora eğitimine başladı. Eylül 2006'da aynı kurumda Araştırma Görevlisi kadrosuna atandı. Halen aynı kurumda görevine devam etmektedir.