T.C.

TRAKYA ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

TERS OZMOZ VE OZMOTİK DİSTİLASYON YÖNTEMLERİYLE ODA SICAKLIĞINDA NAR SUYU KONSANTRESİ ÜRETİMİ

HAYRİYE KAHVECİOĞLU

YÜKSEK LİSANS TEZİ

GIDA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

Tez Danışmanı: Doç.Dr. Pelin ONSEKİZOĞLU BAĞCI

EDİRNE- 2019

Hayriye KAHVECİOĞLU'nun hazırladığı "TERS OZMOZ VE OZMOTİK DİSTİLASYON YÖNTEMLERİYLE ODA SICAKLIĞINDA NAR SUYU KONSANTRESİ ÜRETİMİ" başlıklı bu tez, tarafımızca okunmuş, kapsam ve niteliği açısından Gıda Mühendisliği Anabilim Dalında bir Yüksek lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri (Ünvan, Ad, Soyad):	İmza
Doç Dr. Pelin ONSEKİZOĞLU BAĞCI	.....
Dr. Öğr. Üyesi Serap DURAKLI VELİOĞLU	.....
Doç. Dr. Hacı Ali GÜLEÇ	.....

Tez Savunma Tarihi: 02/07/2019

Bu tezin Yüksek Lisans/Doktora tezi olarak gerekli şartları sağladığını onaylarım.

İmza

Doç Dr. Pelin ONSEKİZOĞLU BAĞCI
Tez Danışmanı .....

Trakya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü onayı

.....

Prof. Dr. Murat YURTCAN
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

T.Ü.FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
GIDA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI YÜKSEK LİSANS PROGRAMI
DOĞRULUK BEYANI

Trakya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmasında, tüm verilerin bilimsel ve akademik kurallar çerçevesinde elde edildiğini, kullanılan verilerde tahrifat yapılmadığını, tezin akademik ve etik kurallara uygun olarak yazıldığını, kullanılan tüm literatür bilgilerinin bilimsel normlara uygun bir şekilde kaynak gösterilerek ilgili tezde yer aldığını ve bu tezin tamamı ya da herhangi bir bölümünün daha önceden Trakya Üniversitesi ya da farklı bir üniversitede tez çalışması olarak sunulmadığını beyan ederim.

02/07/2019
Hayme KAHVECİOĞLU
Ad, Soyad
İmza

Yüksek Lisans Tezi
Ters Ozmoz ve Ozmotik Distilasyon Yöntemleriyle Oda Sıcaklığında Nar Suyu Konsantresi Üretimi
T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü
Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı

ÖZET

Endüstriyel meyve suyu konsantrasyon süreçlerinde kullanılan geleneksel termal buharlaşma yöntemleri, besin öğeleri ve duyusal kalitede kayıplara neden olmaktadır. Ters ozmoz termal buharlaşma ile ilgili bazı problemlerin üstesinden geldiği düşünülmesine rağmen genellikle yüksek ozmotik basınç sınırlamasından dolayı bir ön konsantrasyon tekniği olarak kullanılmaktadır. Ters ozmozun aksine, ozmotik distilasyon yüksek konsantrasyon seviyelerinde akı stabilitesini koruyabilir ve atmosferik basınç altında ve ortam sıcaklığında 60-65 ºBriks veya daha yüksek seviyelere kadar konsantrasyon sağlar. Ürün kalitesinin korunması için önemli bir potansiyele sahip olmasına rağmen, ozmotik distilasyon henüz endüstriyel ölçekte uygulanamamaktadır. Ozmotik distilasyon sisteminin meyve sularının konsantrasyonunda endüstriyel boyutta kullanımını sınırlayan temel neden, operasyon boyunca su akısının düşük seviyelerde kalmasıdır. Bu çalışmada, ozmotik distilasyonun, başlangıç su transfer kapasitesi oldukça yüksek olduğu bilinen ters ozmoz prosesi ile entegrasyon potansiyeli araştırılmıştır. Nar suları, selüloz asetat membran modülünün kullanıldığı ters ozmoz ile ön konsantre edilen örneklerin ozmotik distilasyon entegre membran sistemi, doğrudan ozmotik distilasyona göre 65 dakika; poliamid membranına kıyasla ise 10 dakika gibi daha az sürede tamamlanmıştır. Elde edilen sonuçlara göre, berraklaştırılmış nar suyundan başlayarak yüksek kalitede ve yüksek besin değeri olan konsantre nar suları üretimi gerçekleştirilmiştir.

Yıl : 2019
Sayfa Sayısı : 92
Anahtar Kelimeler : nar suyu, konsantrasyon, ozmotik distilasyon, ters ozmoz

Master Thesis

Production of pomegranate juice concentrate at room temperature by coupling reverse osmosis and osmotic distillation methods

Trakya University Institute of Natural Sciences

Department of Food Engineering

ABSTRACT

Traditional thermal evaporation methods used in industrial concentration of fruit juices results in losses in nutritional and sensorial quality. Although reverse osmosis is thought to overcome some of the problems associated with thermal evaporation, it is often used as a pre-concentration technique because of the high osmotic pressure limitation. Contrary to reverse osmosis, osmotic distillation is capable of maintaining flux stability at high concentration levels and provides concentration up to 60-65 ºBriks or higher levels at atmospheric pressure and at ambient temperature. Even though it has an important potential for maintaining product quality, osmotic distillation has not been implemented in industrial scale yet. The main reason limiting their industrial use for concentration of fruit juices is lower water flux throughout the operation. In this study, the potential of integration of osmotic distillation with reverse osmosis, which is known to have far more water transfer capacity, was investigated. Pomegranate juices, pre-concentrated samples with reverse osmosis using cellulose acetate membrane module osmotic distillation integrated membrane system, 65 minutes directly to osmotic distillation; in less than 10 minutes compared to the polyamide membrane. According to the results, starting from clarified pomegranate juice, high quality and high nutrional value concentrated pomegranate juice were produced.

Year	: 2019
Number of Pages	: 92
Keywords	: Pomegranate juice, concentration, osmotic distillation, reverse osmosis

TEŞEKKÜR

Tez çalışmamın her aşamasında değerli görüş ve katkılarıyla beni bilgilendiren, yol gösteren ve beni aydınlatan, sonsuz sabrı ve engin bilgileriyle bana destek olan değerli hocam Sayın Doç. Dr. Pelin ONSEKİZOĞLU BAĞCI' ya,

Lisans ve yüksek lisans eğitimim boyunca akademik çalışmaları ve fikirleri ile bana her zaman katkıda bulunan hocalarım Sayın Doç. Dr. Hacı Ali GÜLEÇ, Dr. Öğr. Üyesi Ufuk BAĞCI ve Dr. Öğr. Üyesi İrem DAMAR HÜNER'e,

Çalışmalarım süresince laboratuvarı birlikte paylaştığımız, desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen Araş. Görevlisi hocalarım Emel YILMAZ ve Kadir ÇINAR' a

TOVAG 115O591 no'lu proje kapsamında sağlanan maddi katkılardan dolayı TÜBİTAK'a,

TUBAP 2016/163 no'lu proje kapsamında sağladıkları maddi katkıları ve ilgilerinden dolayı Trakya Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi'ne,

Tüm hayatım boyunca bana sonsuz güvenleri, sevgileri ve her koşulda desteklerini esirgemeyen hayattaki en büyük şansım olan mükemmel aileme teşekkürü bir borç bilirim.

İÇİNDEKİLER

ÖZET…….iii

ABSTRACT…….....iv

TEŞEKKÜR…….....v

İÇİNDEKİLER.....vi

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ……...ix

ÇİZELGELER DİZİNİ……x

ŞEKİLLER DİZİNİ……xi

BÖLÜM 1…….....1

1.GİRİŞ……...1

BÖLÜM 2……3

2. LİTERATÜR ÖZETİ…….……..3

BÖLÜM 3……..20

3. MATERYAL VE METOT……20

3.1.Materyal…….....20

3.1.1.Hammadde……..…….20

3.1.2. Kimyasallar…….……...20

3.1.3. Ultrafiltrasyon sistemi…….…….....21

3.1.4. Ters ozmoz sistemi…….....22

3.1.5. Ozmotik distilasyon sistemi…….....23

3.2. Metot…….....24

3.2.1. Berrak nar suyu üretimi…….....24

3.2.2. Berrak nar sularının konsantrasyonu…….....24

3.2.2.1. Berrak nar sularının ters ozmozla ön konsantrasyonu….....26

3.2.2.2. Berrak nar sularının ozmotik distilasyonla konsantrasyonu…..….....26
3.3. Kalite Kontrol Analizleri…….....27
3.3.1. pH ve toplam asitlik analizi…….....27
3.3.2. Renk analizi…….…….....27
3.3.3. HPLC ile fenolik madde analizi…….....28
3.3.4. HPLC ile organik asit analizi……...29
3.3.5 HPLC ile şeker analizi……...30
3.3.6. Toplam fenolik madde analizi…..……...….……....31
3.3.7. Toplam antioksidan aktivite analizi……...….……..31
3.3.8. Toplam monomerik antosiyanin tayini……...….…….....32
3.3.9. İstatistiksel Analizleri……...….…….....32
BÖLÜM 4……..33
4. BULGULAR……..33
4.1. Nar Sularının Ters Ozmoz Membranları ile Ön Konsantrastonu……33
4.2. Nar Sularının Ozmotik Distilasyon Prosesi ile Konsantrasyonu…...…….35
4.2.1. Nar sularının doğrudan ozmotik distilasyon prosesi ile konsantrasyonu....35
4.2.2. Poliamid ters ozmoz membranları kullanılarak ön konsantre edilen nar sularının ozmotik distilasyon ile konsantrasyonu……...38
4.2.3. Selüloz asetat ters ozmoz membranları kullanılarak ön konsantre edilen nar sularının ozmotik distilasyon ile konsantrasyonu……...42
4.3. Farklı Membran Uygulamalarının Berrak Nar Sularının Bazı Kalite Karakteristiklerine Etkileri……..……...47
4.3.1. pH ve toplam asitlik değerleri…….....47
4.3.2. Renk değerleri…….....49
4.3.3. Toplam fenolik madde miktarları…….....52
4.3.4. Toplam monomerik antosiyanin miktarı…….....54
4.3.5. Berrak nar sularının fenolik madde bileşimi…….....55

4.3.6. Berrak nar sularının organik asit içerikleri…….....60

4.3.7. Berrak nar sularının şeker içerikleri…….....64

4.3.8. Berrak nar sularının toplam antioksidan aktivite değerleri…….....67

BÖLÜM 5……..70

5.SONUÇLAR ……..70

KAYNAKLAR……...…...74

ÖZGEÇMİŞ……...79

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

ºBriks	Suda Çözünür Kuru Madde
ABTS	2,2’-azinobis-(3-etilbenzotiazolin-6-sulfonik asit)
ANOVA	Varyans analizi
CA	Selüloz Asetat Membran
HMF	Hidroksimetil Furfural
HPLC	Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi (High Performance Liquid Chromatography)
MD	Membran Destilasyon
O.D.	Ozmotik Destilasyon
PA	Poliamid Membran
T.E.	Termal Evaporasyon
TAA	Toplam Antiosidan Antivite
TMA	Toplam Monomerik Antosiyanin
TO	Ters Ozmoz
TPM	Toplam Fenolik Madde
Troloks	6-hidroksi-2,5,7,8-tetrametilkroman-2-karboksilik asit
UF	Ultrafiltrasyon

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 3.1.	HPLC ile fenolik madde analizinde kullanılan elusyon programı	28
Çizelge 3.2.	HPLC ile organik asit analizi için kromotografik seperasyon özellikleri	29
Çizelge 3.3.	HPLC ile şeker analizi için kromotografik seperasyon özellikleri	30
Çizelge 4.1.	Farklı üretim yöntemleri ile üretilen berrak nar sularının pH ve toplam asitlik değerleri	48
Çizelge 4.2.	Farklı üretim yöntemleri ile üretilen berrak nar sularının renk değerleri'nin L^*, a^*, b^* ve ΔE değerleri	50
Çizelge 4.3.	Farklı üretim yöntemleri ile üretilen berrak nar sularının toplam fenolik madde değerleri	53
Çizelge 4.4.	Farklı üretim yöntemleri ile üretilen berrak nar sularının toplam monomerik antosiyanin miktarı	55
Çizelge 4.5.	Farklı üretim yöntemleri ile üretilen berrak nar sularının fenolik madde bileşimi	60
Çizelge 4.6.	Farklı üretim yöntemleri ile üretilen berrak nar sularının organik asit bileşimi	64
Çizelge 4.7.	Farklı üretim yöntemleri ile üretilen berrak nar sularının şeker içerikleri	67
Çizelge 4.8	Farklı üretim yöntemleri ile üretilen berrak nar sularının toplam antioksidan aktivite değerleri	69

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1.	Ters Ozmoz Mebran Sistemi	8
Şekil 2.2.	Membran distilasyon prosesinin şematik gösterimi	10
Şekil 2.3.	Ozmotik distilasyon sisteminin şematik gösterimi 1. Besleme tankı; 2. Peristaltik pompa; 3. Isı değiştirici; 4. Geri sogutucu; 5. Membran modülü; 6. Permeat tankı; 7. Bilgisayar	12
Şekil 2.4.	Ozmotik distilasyon prosesinde ortaya çıkan konsantrasyon profilleri	13
Şekil 2.5.	Ozmotik distilasyon prosesinin şematik gösterimi	14
Şekil 2.6.	Ters ozmoz ve membran distilasyon uygulamaları ile portakal suyu konsantresi üretimi sırasında akıda değişimin karşılaştırılması	15
Şekil 3.1.	Ultrafiltrasyon sisteminin gösterimi	21
Şekil 3.2.	Ters ozmoz sisteminin şematik gösterimi	22
Şekil 3.3.	Ozmotik distilasyon sisteminin gösterimi	23
Şekil 3.4.	Membran sistemlerinden yararlanılarak nar suyu konsantresi üretim akım şeması	25
Şekil 4.1.	Selüloz asetat membranı ve poliamid membanı kullanılarak ters ozmoz sisteminde ön konsantre edilen nar sularında akının zamanla değişimi	34
Şekil 4.2.	Selüloz asetat membranı ve poliamid membranı kullanılarak ters ozmoz sisteminde ön konsantre edilen nar sularının çözünür kuru madde miktarlarının zamanla değişimi	35
Şekil 4.3.	Berrak nar sularının doğrudan ozmotik distilasyonu ile konsantrasyonunda akı değerinin zamanla değişimi	37
Şekil 4.4.	Berrak nar sularının doğrudan ozmotik distilasyonu ile konsantrasyonunda nar sularının ve $CaCI_2$'nin ºBriks değerinin zamanla değişimi	38
Şekil 4.5.	Berrak nar sularının ters ozmoz poliamid membran kullanılarak) ve ozmotik distilasyon prosesleriyle konsantrasyonunda akı profili	39
Şekil 4.6.	Poliamid membranı kullanılarak ters ozmoz sisteminde ön konsantre edilen nar sularının ozmotik distilasyon ile konsantrasyonunda transmembran akısının zamanla değişimi	40
Şekil 4.7.	Poliamid membranı kullanılarak ters ozmoz sisteminde ön konsantre edilen nar sularının ozmotik distilasyon ile	41

	konsantrasyonunda nar sularının ve $CaCI_2$'nin ºBriks değerlerinin zamanla değişimi	
Şekil 4.8.	Berrak nar sularının poliamid ters ozmoz membranı kullanılan entegre membran süreçleri ile konsantrasyonunda ºBriks değerinin zamanla değişimi	42
Şekil 4.9.	Berrak nar sularının ters ozmoz (selüloz asetat membran kullanılarak) ve ozmotik distilasyon prosesleriyle konsantrasyonunda akı profilleri	43
Şekil 4.10.	Selüloz asetat membranı kullanılarak ters ozmoz sisteminde ön konsantre edilen nar sularının ozmotik distilasyon ile konsantrasyonu sırasında transmembran akısının zamanla değişimi	44
Şekil 4.11.	Selüloz asetat membranı kullanılarak ters ozmoz sisteminde ön konsantre edilen nar sularının ozmotik distilasyon ile konsantrasyonu sırasında nar sularının ve $CaCI_2$'nin ºBriks değerinin zamanla değişimi	45
Şekil 4.12.	Berrak nar sularının selüloz asetat ters ozmoz membranı kullanılan entegre membran süreçleri ile konsantrasyonunda ºBriks değerinin zamanla değişimi	46
Şekil 4.13.	Fenolik madde standartlarına ait HPLC kromatogramı	57
Şekil 4.14.	Berrak nar suyundaki fenolik bileşiklere ait HPLC kromatogramı	58
Şekil 4.15.	Organik asit standartlarına ait HPLC kromatogramı	61
Şekil 4.16.	Berrak nar suyundaki organik asitlere ait HPLC kromatogramı	62
Şekil 4.17.	Şeker standartlarına ait HPLC kromatogramı	65
Şekil 4.18.	Berrak nar suyunda saptanan şekerlere ait HPLC kromotogramı	65

BÖLÜM 1

GİRİŞ

Nar birçok ülkede yetişmekle birlikte Türkiye, dünya çapında en çok üretimin olduğu ülkeler olan İran, Hindistan ve Çin'in ardından dördüncü sırada yer almaktadır. Son birkaç yıldır narın potansiyel olarak sağlığa olan faydaları ile ilgili bilimsel çalışmaların sayısındaki artışa bağlı olarak dünya çapında popülaritesi de artmaktadır. Yapılan farklı klinik çalışmalarla, nar suyunun antikarsinojenik, antiaterosklerotik, antimikrobiyal, antihipersensitif ve inflamatuar etkisi ortaya konulmuştur. Ticari nar suyunun antioksidan kapasitesinin kırmızı şarap ve yeşil çaydan üç kat daha fazla olduğunu gösteren literatür verileri mevcuttur.

Endüstriyel süreçte meyve suları genellikle yıl boyunca pazar ihtiyaçları doğrultusunda kullanımı için konsantre edilir. Konsantre olarak üretilen meyve suları lojistik uygulamaları (paketleme, depolama ve nakliye) ilgili maliyetlerin azalması ve su aktivitesinin azalmasına bağlı olarak meyve suyuna göre mikrobiyolojik ve kimyasal bozulmalara karşı daha yüksek direnç göstermesi gibi bir dizi avantaja sahiptir.

Meyve suyu konsantresi üretiminde genel olarak çok aşamalı vakum evaporatörler kullanılmaktadır. Ancak ticari ısıl konsantrasyon süreçlerinde uygulanan yüksek sıcaklıklar renk bozulmalarına, besin değerinin azalmasına ve pişmiş tat oluşumuna neden olmaktadır. Ayrıca, meyve sularında ısıya duyarlı aroma bileşiklerindeki kayıpları azaltmak için konsantrasyon işleminden önce aroma maddeleri meyve suyundan uzaklaştırılmakta, konsantre edildikten sonra bu şekilde depolanmakta ve rekonsititüsyon işlemi sırasında meyve suyuna tekrar ilave edilmektedir. Ancak aroma maddelerindeki kayıpları önleyebilmek için uygulanan bu işlemler enerji tüketimi arttırmakta ve maliyet artışını da beraberinde gerektirmektedir.

Tüketiciler, duyusal ve besinsel özelliklerinden dolayı taze sıkılmış meyve sularını daha çok tercih etmektedir. Bu yönde artan talebi karşılamak ve enerji tasarrufu sağlamak için meyve sularının konsantrasyonunda ısıl olmayan alternatif yeni teknolojilerin gelişmesine yönelik çalışmalar ivme kazanmıştır. Bu kapsamda, membran uygulamaları atmosferik basınç altında ve oda sıcaklığına yakın sıcaklıklarda gerçekleşmesiyle geleneksel yöntemlere alternatif olarak düşünülmektedir.

Membran uygulamaları arasında ters ozmoz ve ozmotik distilasyon meyve sularının konsantre hale getirilmesinde ön plana çıkmıştır. Basınç temelli bir membran ayırma teknolojisi olan ters ozmoz prosesi özellikle düşük konsantrasyon seviyelerinde ozmotik distilasyona kıyasla çok daha hızlı su aktarım kapasitesine sahiptir. Ancak, ters ozmoz uygulamaları ile meyve suyu konsantrasyonunda yüksek ozmotik basınç sınırlamaları dolayısıyla ancak 20-25°Briks seviyelerine kadar çıkılabilmektedir. Ozmotik distilasyonun da endüstriyel boyutta kullanımı, düşük başlangıç transmembran akı seviyelerinden dolayı uzun işlem süresi gerektirmesi nedeniyle sınırlıdır. Bu nedenle konsantrasyon süresinin kısaltılması bu membran sisteminin endüstriye adaptasyonu bakımından büyük önem taşımaktadır.

Bu çalışmada, ters ozmoz ve ozmotik distilasyon sisteminin bir arada kullanılması ile nar suyu konsantrasyonunda sürenin kısaltılması hedeflenmiştir. Bu bağlamda düşük konsantrasyon seviyelerinde ozmotik distilasyona kıyasla çok daha hızlı su aktarım kapasitesine sahip olduğu bilinen ters ozmoz prosesi ile ön konsantrasyon aşaması gerçekleştirilmiştir. Ön konsantrasyon aşamasından sonra ise başlangıç akı değerini büyük ölçüde koruyarak yüksek konsantrasyon seviyelerine ulaşmayı mümkün kılan ozmotik distilasyon prosesi ile konsantrasyona devam edilmiştir. Konsantrasyon sürecinin daha kısa sürede tamamlanması ile enerji, zaman ve dolayısı ile ekonomik bir kazanım sağlanması hedeflenmektedir. Çalışma kapsamında geliştirilen entegre membran sistemi ile berrak nar suyu konsantresi üretimi sırasında kalite özelliklerindeki değişimlerin de karşılaştırılmalı olarak değerlendirilmesi yapılmıştır.

BÖLÜM 2

LİTERATÜR ÖZETİ

Narın insan sağlığına olan etkilerini gösteren bilimsel makalelerin sayısı gün geçtikçe artmakta ve bu durum dünya çapındaki nar suyuna olan talebi arttırmaktadır (Onsekizoğlu,2014). Son 10 yıl içerisinde nar meyvesinde bulunan ve farmakolojik özellik gösteren bileşiklerin kapsamlı araştırmaları yapılmış ve yapılan çalışmalarda sağlık alanında önemli ilerlemeler kaydedilmiştir. Elde edilen sonuçlarda nar meyvesinin suyunun, tohumunun yağının, kabuğunun ve çiçek özlerinin kanser gibi çeşitli hastalıklara karşı koruma özelliğinin üzerinde durulmuştur (Conidi, vd.,2011; Cassano, vd.,2017). Gerçekleştirilen klinik çalışmalarda nar suyunda bulunan bazı bileşiklerin antikarsinojenik, antimikrobiyal, antioksidan ve antiviral etki gösterdiği rapor edilmiştir (Cassano, vd.,2011).

Nar dünya çapında en çok yetiştirilen beş meyveden biri konumunda olup, İran, Hindistan, Tunus, Pakistan, Türkiye, Çin, Amerika ve İspanya gibi dünyanın farklı coğrafyalarında geniş ölçüde yetiştirilmektedir. 2011 yılı itibariyle narın dünyadaki üretiminin 2 milyon ton olduğu tahmin edilmektedir. (Conidi, vd.,2017)

Ülkemizde de son yıllarda nar üretiminde dikkat çekici bir artış olduğu görülmektedir. 1998 yılında 55000 ton olan yıllık nar üretimi her sene artış göstererek 2005 yılına gelindiğinde 80000 tona, 2006 yılında 91000 tona ve 2007 yılında 102000 tona ulaşmıştır (http://www.tarimmerkezi.com 2006, http://www.batem.gov.tr,2008) (Turfan,2008) .

Tüm dünyada olduğu gibi ülkemizde de nar suyuna ve nar suyu konsantresine olan talep ciddi bir artış göstermiştir. Meyve Suyu Endüstrisi Derneği'nin yayınlaşmış olduğu verilere bakıldığında ülkemizde 2005 yılında 17600 ton nar meyvesinin nar suyuna işlendiği görülmekteyken, 2006 yılına gelindiğinde bu sayı 46600 tona ulaşmıştır. Nar suyu konsantresi üretimi ise 2005 yılında 2800 ton, 2006 yılında ise 6900 ton olarak rapor edilmiştir (Akdağ,2011).

Nar suyunun diğer meyve sularından ve içeceklerden daha yüksek antioksidan kapasitesine sahip olduğu yapılan çalışmalarda gösterilmiştir. Nar suyunun insan sağlığına olan katkıları da bünyesinde bulundurduğu tanenler, fenolik maddeler ve antosiyaninler gibi bileşenlerin yüksek antioksidan aktivitesi ile açıklanmaktadır. (Conidi, vd., 2017). Nar suyunun antioksidan aktivitesinin kırmızı şarap ve yeşil çaydan üç kat daha yüksek olduğu yapılan çalışmalarla gözlemlenmiştir (Onsekizoğlu, 2014).

Fenolik bileşikler, nar suyunun kendisine ait duyusal karakteristik özelliklerinin (renk, tat vb.) ortaya çıkmasında anahtar rol oynamaktadır. Nar suyunun önemli kalite parametrelerinden bir tanesi olan karakteristik parlak kırmızı rengi bünyesinde bulundurduğu antosiyaninlerden kaynaklanmaktadır. Nar suyunun yüksek antioksidan aktivitesinde, antioksidan özellik gösteren antosiyaninlerin yanı sıra hidrolize olabilenen tanenlerin fenolik yapısı da etkili olmaktadır (Cassano, vd.,2011). Tanenler yoğun olarak narın kabuğunda bulunur (Onsekizoğlu., 2014). Meyve suyu üretiminde, mayşenin preslenmesi sırasında meyvenin bünyesindeki bileşenlerin bir kısmı posada kalırken bir bileşenler ise meyve suyuna geçmektedir. Bu bileşenelerden bazıları çözünmüş haldebulunurken, daha büyük molekül yapısında olan bileşenler ise dispers halde veya kolloidal olarak dağılım gösterir ve presten alınan meyve ham suyunda bulanıklığa neden olurlar (Acar vd, 2005).

Nar suyu üretim teknolojisi gereği, özellikle yüksek randıman elde edilmek istenildiğinde, narın kabuğunda bulunan alkoloidler, tanen ile glikozitler gibi bileşikler presleme aşamasında meyve suyuna geçmekte ve nar suyunun kendine has buruk tadının oluşması yanında bulanıklık ve tortulanma unsurlarının da ortaya çıkmasına neden olmaktadır (Uzuner vd., 2011; Onsekizoğlu., 2014).

Nar suyunda meydana gelen bulanıklık ve tortu oluşumu depolama süresince gelişmekte ve bu durum özellikle konsantreden rekonstitüsyonla piyasaya sunulan

meyve suyunun tüketiciler tarafından kabul edilebilirliğini olumsuz yönde etkilemektedir. (Onsekizoğlu, 2014;2013). Bu nedenle, nar suyu konsantresi üretiminde berraklaştırma aşaması büyük önem taşımaktadır.

Berraklaştırmanın hedefi, meyvenin besinsel ve duyusal özelliklerini en az düzeyde değiştirerek, tortu oluşumu gözlenmeyen stabil berraklıkta meyve suyu elde edilmesidir. Berrak meyve suyu üretiminde, jelatin, bentonit, kizelzol, PVPP gibi berraklaştırma yardımcı maddeleri kullanılmaktadır. (Acar, vd., 2005; Onsekizoğlu,2013). Bunlar içerisinde jelatin ve PVPP (polivinilprolidon) nar suyunun berraklaştırılmasında yaygın olarak tercih edilen berraklaştırma yardımcı maddeleridir. (Alper vd.,2011; Vardin ve Fenercioğlu, 2003; Uzuner vd.,2011; Onsekizoğlu Bağci,2014).

Son yıllarda beslenme konusunda artan tüketici bilinci ve taze meyvenin özgünlüğünü mümkün olduğunca koruyan, en az ve doğal olarak üretilen ürünlere yönelik taleplerinin artması, meyve suyunda minimum işleme yöntemlerinin geliştirilmesi ihtiyacını ortaya çıkarmıştır (Cassano, vd., 2001; Onsekizoğlu,2013).

Meyve sularının besinsel ve organoleptik özelliklerini, yüksek ısıl işlem uygulamadan koruyan membran ayırrma süreçleri ilgi çeken uygulamalardır. Membran prosesleri, günümüzde farklı sektörlerde oda sıcaklığında çalışabilecek kapasitede ve düşük enerji tüketimini sağlayan alternatif sistemler olarak ön plana çıkmaktadırr (Cassano, vd.,2003).

Membran ayırma teknikleri, ürün kalitesini iyileştirmek, geliştirmek ve enerji tasarrufu sağlamak için minimum işleme tekniklerinin gelişmesine kılavuzluk etmiştir. (Conidi, vd., 2011).

Özellikle, ultrafiltrasyon (UF) ve mikrofiltrasyon (MF) süreçleri geleneksel berraklaştırma yöntemlerinin bir alternatifi olarak hızla yaygınlaşmaktadır. (Todisco, Tallarico, & Drioli, 1998; Wu, Zall, & Tzeng, 1990). Ultrafiltrasyon membranları mikroorganizmalar, lipitler, proteinler ve kolloidler gibi büyük molekül türlerini tutarken; vitaminler, tuzlar, şekerler gibi küçük molekül türleri su ile birlikte membran boyunca taşınmaktadır. Herhangi bir ısıl işlem uygulanmadığından bu süreçler, uçucu aroma bileşenlerinin kaybını ve elde edilen üründe mikrobiyal kontaminasyon olasılığını en aza indirmektedir. (Cassano, vd.,2003).

Geleneksel yöntemlere kıyasla ultrafiltrasyon ile berraklaştırmanın avantajları meyve suyunun veriminde artış, tek bir işlem basamağının kullanılması, berraklaştırma yardımcı maddelerine gereksinim duyulmaması, kullanılan enzim miktarının azalması, kullanılan ekipmanların temizliğinin ve bakımının kolaylaşması, daha stabil berraklıkta meyve suyu üretimi, filtrasyon için gerekli olan sürenin kısalması ve atık ürün oluşumunun miktarının azalması gibi sıralanabilir. Ultrafiltrasyon ile berraklaştırmanın dezavantajı ise, meyve suyu işletmelerinin günlük üretim kapasiteleri dikkate alındığında, membranın kirlenmesi nedeniyle permeat debisinin yetersiz kalmasıdır (Song vd., 2004; Mondal vd., 2011). Ultrafiltrasyon prosesinde membrandan geçemeyen irilikteki moleküllerin membran yüzeyinde birikmesi sonucu bir katman oluşmaktadır. Oluşan bu katman bir süre sonra adeta ikinci bir membran görevini yapmaya başlar. Bunun sonucu olarak permeat akısı azalırken, membranın ayırma sınırında da bir azalma belirir. Bu nedenle ultrafiltrasyon kapasitesinin arttırılması için ultrafiltrasyon aşamasından önce geleneksel yönteme göre daha düşük miktarda berraklaştırma yardımcı maddelerinin kullanımı önerilmektedir (Çetinkaya ve Gökmen, 2006; Onsekizoglu Bagci, 2014).

Meyve suyu endüstrisinde, meyvelerin üretim ve hasat zamanındaki farklılıkların tolere edilebilmesi ve tüketicilerin meyve suyu talebinin yıl boyunca karşılanabilmesi amacıyla meyve suları konsantre edilerek muhafaza edilmektedir. Konsantrasyon prosesi ile meyve suyunun kuru madde miktarı %5-20'den %60-75'e çıkarılır (Acar, vd., 2005). Konsantre ürünün depolama ve taşıma hacmi 6-7 kat azaldığından nakliye, paketleme ve depolama maliyetleri de düşer (Acar, vd.,2005; Alves ve Coelhoso, 2006). Ayrıca konsantre meyve suları benzer koşullardaki orijinal meyve sularına göre daha yüksek kimyasal ve mikrobiyal stabilite göstermektedir. Meyve suyu konsantreleri depolanmakta ve yıl boyunca tüketici talebi ve piyasa şartları doğrultusunda rekonstitüsyonla meyve suyuna işlenerek pazara sunulmaktadır (Turfan,2008). Konsantrasyon işlemi geleneksel olarak çok aşamalı vakum evaporasyon düzenekleri ile gerçekleştirilmektedir. Yüksek sıcaklığın etkisiyle bu uygulama sonrasında aromatik bileşikler ve vitaminlerde kayıplar gözlemlenir (Hongvaleerant, vd., 2008; Cassano ve Drioli, 2007). Özellikle aromalarıyla karakterize tropikal meyvelerden elde edilen meyve suları için bu durum ciddi bir sorun oluşturmaktadır (Hongvaleerat,2008; Vaillant, vd., 2001).

Aroma bakımından zengin olan meyve sularındaki aroma bileşenlerdeki kaybı en az seviyelerde tutmak için meyve suyundaki aroma bileşenleri meyve suyundan uzaklaştırılmakta, konsantre hale getirilen aroma bu şekilde depolanmaktadır. Rekonstitüsyon uygulaması esnasında aroma maddeleri meyve suyuna tekrar eklenmektedir. Aroma maddelerindeki kayıpların en aza indirmek için uygulanan tüm bu uygulamalar maliyet artışına sebep olmaktadır (Onsekizoğlu,2010).

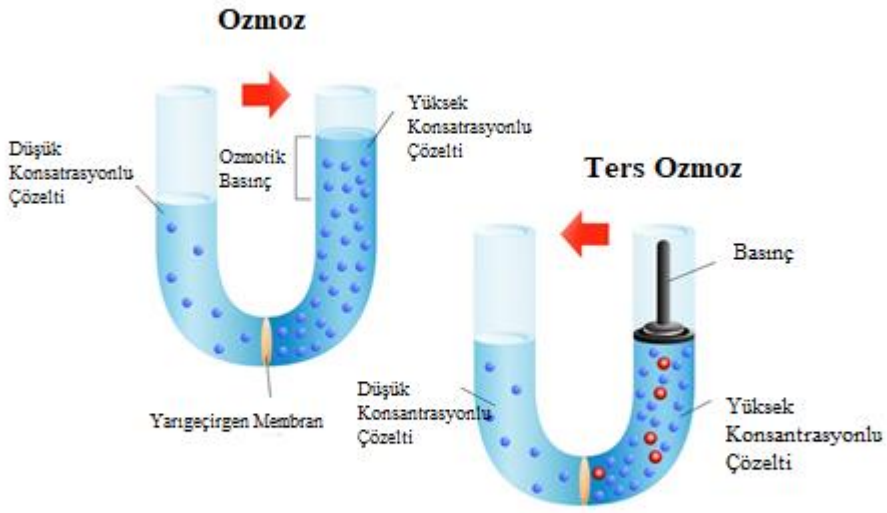
Termal evaporasyon, ürünlerde istenmeyen kalite düşüşlerine neden olmasının yanında furan ve hidroksimetilfurfural (HMF) gibi bazı mutajenik ve kanserojen bileşiklerin meydana gelmesine de neden olabilir. İşlenmiş gıdalarda furanın varlığı endişe yaratmaktadır. Furan ABD Sağlık ve İnsan Hizmetleri Bakanlığı (Departmant of Health and Human Services)'nın yayınlamış olduğu Kanserojenler üzerine raporunda "makul surette öngörülen kanserojen" olarak listelenmiştir ve Uluslararası Kanser Araştırma Ajansı tarafından ise "olası kanserojen" olarak üzerinde durulmuştur (Bahçeci, Akıllıoğlu ve Gökmen, 2015).

Yüksek kalitede meyve suyu konsantresi üretiminde, termal olmayan dondurarak konsantrasyon (kriyokonsantrasyon) ve membran prosesleri geleneksel evaporasyona alternatif olarak ön plana çıkmıştır (Cassano ve Driolli, 2007).

Dondurarak konsantrasyon yöntemlerinde meyve suları ötetik noktalarının altına kadar soğutularak bünyesindeki su buz kristalleri formuna geçirilmektedir. Buz kristalleri ortamdan ayrılınca ortamda meyve suyu konsantresi kalmaktadır. Dondurarak konsantrasyon yöntemi uygulaması ile meyve suyunun karakteristik özellikleri büyük ölçüde korunmasına rağmen, bu yöntemle ulaşılabilen maksimum konsantrasyon düzeyi 40 ºBriks düzeyindedir ve daha yüksek konsantrasyon seviyelerine çıkılamamaktadır. Ötektik noktadaki konsantrasyon düzeyi ile sınırlı olmasından ve yüksek enerji gereksiniminden dolayı yaygın olarak tercih edilmmektedir (Onsekizoğlu, 2010).

Membran ayırma süreçleri içerisinde ters ozmoz, meyve suyu endüstrisinde ön konsantrasyon amacıyla yaklaşık 30 yıldır kullanılmaktadır (Cassano ve Driolli, 2007). Ürünün daha az termal işleme maruz kalması, aroma bileşenlerindeki kayıpların azalması, ve enerji tüketiminin azalması ters ozmoz yönteminin geleneksel evaporasyona göre avantajlarıdırr (Cassano ve Driolli, 2007) .

Ters Ozmoz, isminden de anlaşılacağı gibi, ozmoz olayından esinlenilerek geliştirilmiş bir tekniktir. Eğer konsantrasyonu farklı iki sulu çözelti yarı geçirgen bir membranla birbirinden ayrılırsa, çözünen madde konsantrasyonunun az olduğu ortamdan, çözünen madde konsantrasyonunun fazla olduğu ortama iki ortam arasında dinamik denge kuruluncaya kadar su geçişi olur. Bu olay "ozmoz" olarak adlandırılır. Dengeye erişildiğinde su tarafındaki seviyenin düştüğü, çözelti tarafındaki seviyenin yükseldiği görülür (Şekil 2.1). İki ortam arasındaki seviye farkı ozmotik basınç farkına eşittir (Akbaş, M., 2018).



Şekil 2.1. Ters Ozmoz Mebran Sistemi [Internet: http://www.kandrwaterservice.com/discussing-some-pros-and-some-cons-of-reverse-osmosis/]

Ters ozmoz yönteminde ise, suyun akış yönünü değiştirmek için ozmotik basıncı düşük olan ortama (meyve suyu) iki ortam arasındaki ozmotik basınç farkından daha büyük bir basınç uygulanmaktadır (Souza, vd.,2013). Böylece, meyve suyunun bulunduğu taraftan suyun bulunduğu tarafa doğru su taşınır (Onsekizoğlu, 2010).

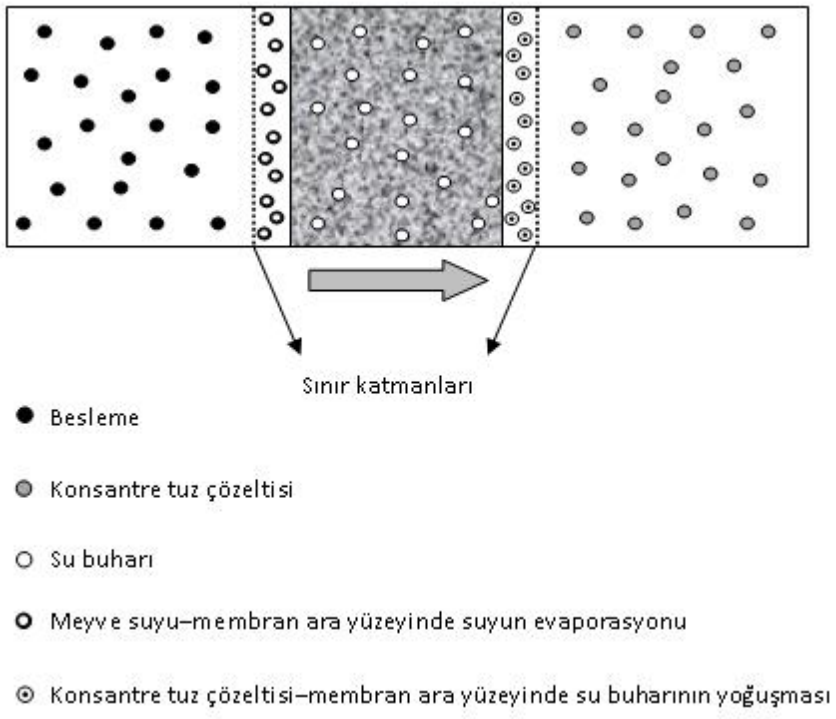
Ters ozmoz uygulaması esnasında meyve suyunun konsantrasyonu boyunca ozmotik basınç farklı devamlı olarak yükselmektedir. Buna karşın sistemde yaratılan transmembran basınç gradyeninin işlem boyunca sabit kalmaktadır. Bu nedenle, ozmotik farkın giderek artması, sürücü kuvvetin, dolayısı ile permeat debisinin devamlı azalmasına ve sistem performansının düşmesine sebep olmaktadır (Onsekizoğlu, 2010). Bu durum ters ozmoz prosesinin meyve sularının konsantrasyonunda kullanılmasında en önemli kısıtlamayı oluşturmaktadır. Yüksek ozmotik basınç sınırlaması nedeniyle, ters ozmoz prosesinde geleneksel evaporasyonla ulaşılan konsantrasyon seviyelerine (65-70 ºBriks) ulaşılamamakta ve kullanılan transmembran basınç farkına bağlı olarak,yalnızca 25-35 ºBriks seviyelerine kadar konsantrasyon mümkün olmaktadır (Cassano ve Driolli, 2007; Souza, vd., 2013).

Banvölgyi vd., (2007) tarafından gerçekleştirilen çalışmada, entegre membran prosesleri kullanılarak yüksek kalitede ön konsantrayonu gerçekleşen kara frenk üzümü suyu üretiminde, örneklerin berraklaştırılmasında çapraz akışlı ultrafiltrasyon yöntemi kullanılmıştır. Berraklaştırılan örnekleri konsantre hale getirmek için ilk olarak nanofiltrasyon yöntemi uygulanmış ancak meyve suyundaki bileşenlerin iyi oranda korunmadığı ifade edilmiştir. Örnekler daha sonra ters ozmoz yöntemi uygulanarak konsantre hale getirilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre ultrafiltrasyon aşamasından sonra örneklerin antioksidan aktivitesinde %42 oranında kayıp olduğunu buna bağlı olarak permeatın antiosidan kapasitesinin düşük olduğunu belirtmişlerdir. Permeatın ters ozmoz ile muamelesinden sonra antioksidan aktivitesinin büyük oranda korunduğu gözlemlenmiştir. Örneklerdeki antosiyanin, toplam fenolik madde ve organik asitlerin varlığı ters ozmoz uygulamasıyla önemli ölçüde korunduğunu ve bunun sonucunda ters ozmoz prosesinin konstrasyon işleminin ilk basamağı olarak kullanılabileceğini belirtmişlerdir. (Banvolgyia, vd.,2009).

Membran distilasyon ve ozmotik distilasyon, atmosferik basınç koşullarında ve oda sıcaklığına yakın sıcaklıklarda yüksek konsantrasyon düzeylerine ulaşılabilmesi bakımından dikkat çekmiştir (Onsekizoğlu, 2013).

Membran distilasyon prosesinde, sıcaklıkları farklı iki sulu çözelti oda sıcaklığında, atmosferik basınç altında mikro gözenekli bir membran kullanılarak birbirinden ayrılmaktadır. Hidrofobik özellik gösteren membranın porlarının giriş

kısmında sıcak çözelti ve membranın ara yüzeyinde buhar-sıvı fazı oluşur ve sıcak çözeltiden soğuk olan çözeltiye doğru membran boyunca su buharı aktarımı meydana gelir. Soğuk permeat tarafına ulaşan su buharı, soğuk permeat-membran ara yüzeyinde yoğuşarak permeat tarafına geçişini tamamlar (Şekil 2.2). Görüldüğü gibi membran distilasyonda, iki çözelti arasında meydana gelen buhar basıncı farkı sıcaklık gradyanıyla ilişkili olup sistemin sürücü kuvvetini meydana getirir.



Şekil 2.2. Memran distilasyon prosesinin şematik gösterimi (Onsekizoğlu, 2011)

Atmosferik basınç altında ve kaynama sıcaklığından çok düşük sıcaklıklarda uygulanan membran distilasyon sistemleri ısıya karşı duyarlı bileşenleri olan çözeltilerin düşük sıcaklıkta konsantrasyonu için alternatif bir yöntemdir (Cassano, vd., 2007).

Portakal suyunun Membran distilasyon prosesi ile konsantrasyonun gerçekleştirildiği çalışmada, C vitamininde % 42.1 oranında bir kayıp meydana geldiği

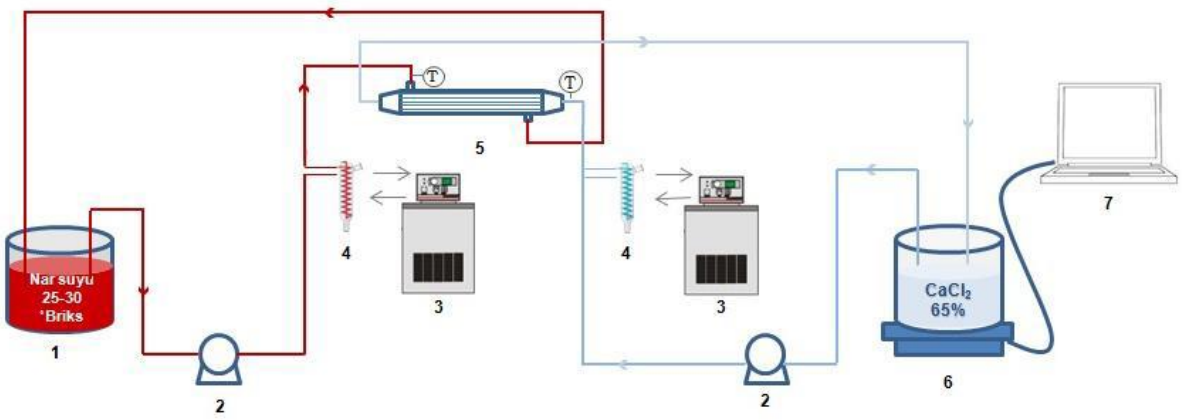
gözlemlenmiştir (Driolli ve ark., 1992). C vitamindeki bu kaybın nedeni yüksek sıcaklığa ve oksidasyona bağlanmıştır. C vitaminin kaybının en az seviyelerde tutulması için meyve suyu çözeltisinin sıcaklığının düşük seviyelerde tutulması önerilmektedir (Jiao, Cassano ve Driolli,2004)

Basınca dayalı ters ozmoz membran sistemlerine kıyasla membran distilasyon sistemi ile daha yüksek konsantrasyon (60-65 ºBriks) seviyelerine çıkılmaktadır. Diğer taraftan, membran distilasyon sisteminde su buharı basınç gradyeninin korunması için besleme çözeltisinin ısıtılması gerekliliği, önemli miktarda uçucu organik bileşen kaybına sebep olabilir (Cassano, vd., 2007).

Son zamanlarda membran proseslerinden ozmotik distilasyon prosesi, meyve sularının konsantrasyonunu oda sıcaklığında ve atmosferik basınç altında gerçekleştirerek, meyve suyunun besinsel ve karakteristik özelliklerini muhafaza ederek yüksek konsantrasyon seviyelerine ulaştıran alternatif bir membran prosesidir (Babu vd., 2006; Alves vd.,2004; Galaverna vd.,2008, Jiao vd., 2004; Koroknai vd., 2007) .

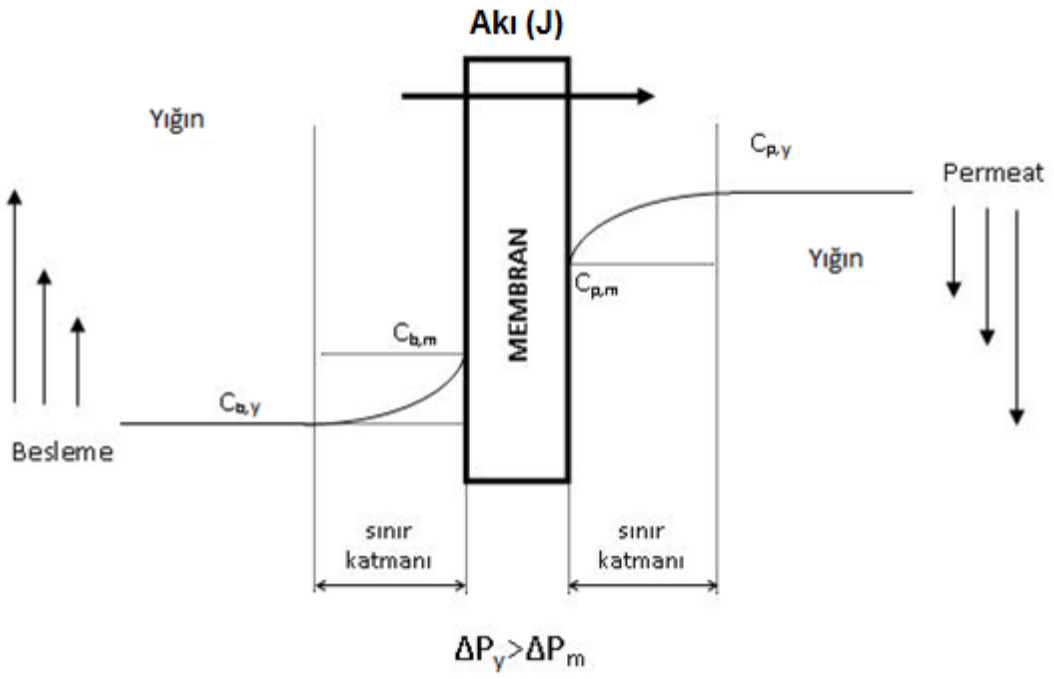
Ozmotik distilasyon prosesi, ozmotik membran distilasyonu, ozmotik evaporasyon, membran evaporasyon, transmembran distilasyon, izotermal termal membran distilasyon, gaz membran ekstraksiyonu veya ozmotik konsantrasyon olarak da bilinmektedir (Kujawski, vd.,2013). Hem teorik hem de pratik olarak 1986'dan beri incelenen ozmotik distilasyon sistemi özellikle ısıya duyarlı bileşenlere sahip olan ürünler ve meyve sularının oda koşullarında konsantrasyonu için önemli bir alternatif membran teknolojisidir. (Korokonai, vd., 2006; Hongvaleerat, vd., 2008).

Ozmotik distilasyon prosesi, farklı çözünen konsantrasyonlara sahip olan meyve suyu ve hipertonik tuz çözeltisinin hidrofobik mikro gözenekli bir membran yardımıyla birbirinden ayrılmasına dayan bir membran uygulmasıdır (Cassano vd., 2007; Vailant vd.,2001; Babu vd., 2006) (Şekil 2.3).



Şekil 2.3. Ozmotik distilasyon sisteminin şematik gösterimi 1. Besleme tankı; 2. Peristaltik pompa; 3. Isı değiştirici; 4. Geri sogutucu; 5. Membran modülü; 6. Permeat tankı; 7. Bilgisayar (Cassano vd., 2003)

Hidrofobik yapıda olan membran, sıvı çözeltilerin membran porlarından geçişine izin vermeyerek her bir porun girişinde bir sıvı – buhar arayüzü meydana getirir ve membranda hava boşlukları oluşur. Yüksek su aktivitesine sahip olan meyve suyu tarafından buharlaşan su buhar fazına geçerek membran boyunca taşınır ve düşük su aktivitesi olan hipertonik tuz çözeltisi tarafında yoğunlaşır (Babu vd., 2008; Alves vd., 2004; Cassano vd., 2007; Gostolli C.,1999) (Şekil 2.4).



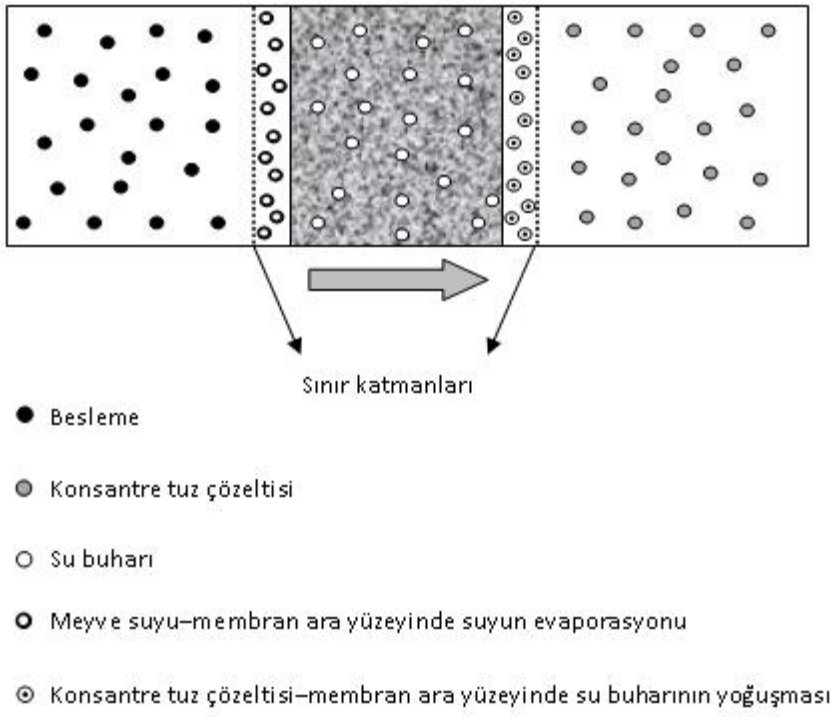
Şekil 2.4. Ozmotik distilasyon prosesinde ortaya çıkan konsantrasyon profilleri: $C_{b,y}$:besleme yığın konsantrasyonu; $C_{b,m}$: besleme membran yüzeyindeki konsantrasyon; $C_{p,y}$:permeat yığın konsantrasyonu; $C_{p,m}$: permeat membran yüzeyindeki konsantrasyon; ΔP_y= yığın su buharı basıncı farkı; ΔP_m= membran yüzeyindeki su buharı basıncı farkı (Khayet vd., 2004)

Ozmotik distilasyon sisteminde su buharının taşınımı membran distilasyon prosesinde olduğu gibi 3 adımda gerçekleşmektedir;

1) Seyreltik çözeltide buhar-sıvı ara yüzeyinde suyun buharlaşması;

2) Su buharının membran boyunca taşınımı;

3) Hipertonik tuz çözeltisi-membran ara yüzeyinde su buharının yoğuşması (Şekil 2.5). (Jiao vd., 2004; Khayet vd., 2004)

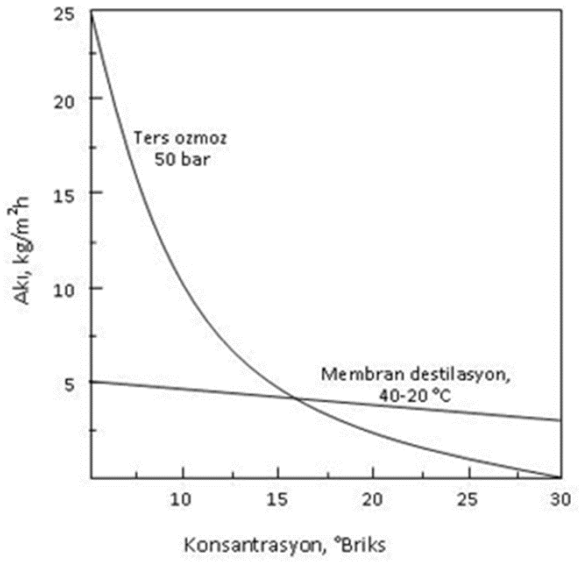


Şekil 2.5. Ozmotik distilasyon prosesinin şematik gösterimi (Onsekizoğlu, 2011)

İzotermal koşullarda ve atmosferik basınç altında uygulanan ozmotik distilasyon prosesi meyve suyunda ısıl degredasyon meydana getirmeden meyve suyunun karakateristik özelliklerini koruyarak 60 ºBriks ve yüksek konsantrasyon seviyelerine konsantre edebilmektedir (Jiao vd., 2013; Hongvaleerat vd., 2008; Koroknai ve Bako, 2006;Cisse vd., 2011; Babu vd., 2006) .

Membran distilasyon prosesi ile kıyaslandığında, ozmotik distilasyon sistemiyle meyve suyunun konsantrasyonu ortam sıcaklığı koşullarında gerçekleştiğinden, uçucu bileşenlerin kaybı ve ısıya duyarlı diğer bileşenlerin hasar görmesi gibi dezavantajların önüne geçilebilmektedir. (Cassano ve Driolli, 2007; Hongvaleerat vd.,2008) Soğuk işleme tekniği kullanılan domates sularının konsantrasyon işleminde membran distilasyon ve ozmotik distilasyon proseslerinden yaralanılmıştır. Her iki membran uygulaması sonrasında elde edilen örneklerin pH, toplam asitlik ve renk değerlerinin korunduğu gözlemlenmiştir. Ancak membran distilasyon uygulamasından sonra örneklerin toplam fenolik madde, likopen miktarı ve antioksidan aktivitelerinde kayıplar

meydana gelmiştir. Membran distilasyon uygulaması sonrasında elde edilen sonuçlar ozmotik distilasyon ile karşılaştırıldığında örneklerin fenolik madde miktarında yüksek oranda bir kayıp meydana geldiği ve antioksidan aktivitelerinde meydana gelen kaybın daha yüksek seviyede olduğu tespit edilmiştir. (Bahçeci, Akıllıoğlu, Gökmen, 2015)



Şekil 2.6. Ters ozmoz ve membran distilasyon uygulamaları ile portakal suyu konsantresi üretimi sırasında akıda değişimin karşılaştırılması (Curcio and Drioli, 2005)

Şekil 2.6'da portakal suyunun ters ozmoz ve membran distilasyon prosesleri ile yapılmış olan bir çalışmada portakal sularının konsantrasyonunda akıdaki değişim karşılaştırmalı olarak verilmektedir. Şekilde görüldüğü gibi, ters ozmoz membran sisteminde başlangıçta 25 kg/m^{2}h seviyesindeki su akısında belirgin bir düşüş gözlenmekte ve 30 °Briks'e ulaştığında akı da sıfır seviyesine ulaşmaktadır. Bu aşamadan sonra ters ozmoz sistemiyle portakal sularının yüksek konsantrasyon seviyelerine ulaşması gerçekleştirilememektedir. Başlangıç akı değeri 5 kg/m^{2}h dolaylarındaki membran diastilasyon prosesinde akı değeri işlem boyunca önemli ölçüde korunmaktadır. (Curcio and Drioli, 2005).

Ozmotik distilasyon prosesinin bir diğer avantajı, oda sıcaklığında gerçekleştirilmesine rağmen, membran distilasyonuna göre daha yüksek akı seviyelerine erişebilmesidir (Onsekizoğlu vd., 2010). Yapılan bir çalışmada portakal sularının

membran yöntemlerinden membran distilasyon ve ozmotik distilasyon yöntemleri kullanılarak konsantrasyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Her iki sistemde de örneklerden suyun uzaklaştırılması için benzer sürücü kuvvet meydana gelmesine rağmen membran distilasyon sistemindeki akı değeri, ozmotik distilasyon prosesindeki akı değerinin yarısından daha az seviyededir (Alves ve Coelhoso, 2006).

Ozmotik distilasyon sisteminin avantajlarından bir diğeri de; hidrofobik mikro gözenekli membrandan sadece su buharı ve belirli düzeyde uçucu bileşenlerin taşımasına müsaade etmesi, meyve suyunda çözünmüş halde bulunan küçük molekül ağırlığına sahip bileşenlerin membranın gözeneklerinden geçişinin mümkün olmamasıdır. Basınç kaynaklı ters ozmoz membran sistemlerinde bu moleküllerin birikerek bir kek tabakası oluşturması sistem performansında olumsuz bir durum yaratmaktadır; ancak ozmotik distilasyon sisteminde bu durum yüksek konsantrasyon seviyelerinde ortaya çıkmaktadır. Membran prosesinin her kullamımdan sonra etkin bir temizlik prosedürünün kullanılması ve besleme çözeltisinin konsantrasyon işleminden önce berraklaştırılması gibi tedbirler alınarak kek tabakasının oluşumunun engellenmesi ya da en aza indirilmesi sağlanır (Curcio ve Driolli, 2005; Onsekizoğlu, 2010).

Bir meyve suyu konsantresinin kalitesi ayrıca aroma bileşiklerinin içeriği ile de ilgilidir. Ozmotik sistilasyon sistemi düşük sıcaklık koşularında membran distilasyon sistemine nazaran daha yüksek akı ve uçucu aroma bileşenlerinin muhafaza etmesiyle avantajlı bir konumdadır (Ali vd., 2003; Alves and Coelhoso, 2006; Acar vd., 2010b)

Aroma kayıplarını azaltan bir diğer ise lipolifik karakatere sahip olan aroma bileşiklerinin ozmotik distilasyon uygulaması boyunca düşük konsantrasyonda bulunması ve hipertonik tuzlu çözeltiye karşı zayıf bir eğilim göstererek düşük sürücü kuvvet yaratmaktadır. Ayrıca aroma bileşenlerinin ozmotik çözeltideki çözünürlüğü sudaki çözünürlüğünden daha düşüktür. Ozmotik distilasyonda aroma maddelerinin hipertonik tuz çözeltisine doğru buhar fazında taşınması için sürücü kuvvet, membran distilasyon prosesindesindeki permeat kısmındaki suya oranla çok düşük seviyelerdedir. Yüksek aroma bileşenlerine sahip olan meyve sularının konsantrasyonunda ozmotik distilasyon sistemi membran prosesleri arasında avantajlı bir konumda yer almaktadır. (Alves ve Coelhoso, 2006; Ali vd., 2003)

Portakal sularının kendine özgü aromasında rol oynayan etil butirat ve sitral üzerine yapılan çalışmada, ozmotik distilasyon ve membran distilasyon sistemlerinin uçucu aroma bileşenleri üzerindeki etki incelenmiştir. Yapılan çalışmada ozmotik distilasyon sisteminde birim zamanda uzaklaştırılan sudaki aroma maddelerinin miktarının membran distilasyona nazaran çok az miktarlarda olduğu tespit edilmiştir (Alves ve Coelhoso, 2006) .

Cisse ve arkadaşlarının (2011) yapmış olduğu çalışmada elma suyu, üzüm suyu ve roselle ekstraktı kullanılmıştır. Örnekler ozmotik distilasyon ve vakum evaporasyon ile konsatre edilmiştir. Her iki sistemde de aroma bileşenlerinde kayıp gözlenmiştir. Ozmotik distilasyon sisteminde aroma bileşenlerinin kaybı, roselle ekstraktında %1 ve %27 arasında, üzüm suyunda %6 ve %31 arasında, elma suyunda ise %12 ve %46 arasında kayıp gözlenirken vakum evaporasyonda ise aroma bileşenlerindeki kayıplar roselle ekstraktında %21 ve %79 arasında, üzüm suyunda %32 ve %100 arasında, elma suyunda ise %71ve %100 arasında olduğu gözlenmiştir (Cisse vd., 2011).

Vakum evaporasyon yöntemiyle konsatre edilen ürünlerle kıyaslandığında ozmotik distilasyon prosesi, oda sıcaklığında konsantre edilen meyve sularından elde edilen konsantrelerin duyusal özellikleri, antioksidan kapasitesi, vitamin içeriği ve aroması taze meyve suyunun özelliklerine benzer olarak muhafaza edilmiştir (Vaillant vd., 2001; Kujawski, vd., 2007; Cabral vd., 2011; Bangvolgyia vd., 2009; Dornier vd.2011).

Cassano ve Driolli'nin (2007) kivi suyunda gerçekleştirdikleri çalışmada, ozmotik distilasyon ve vakum evaporasyon yöntemi kullanılarak berraklaştırılmış kivi suları her iki yöntem de 66.6 ºBriks'e konsantre edilmiştir. Ozmotik distilasyon prosesinin kullanıldığı örneklerin askorbik asit miktarı 0.56 g/L olarak tespit edilirken vakum evaporasyonun kullanıldığı örneklerin askorbik asit miktarı 0.07 g/L olarak ölçülmüştür. Toplam antioksidan aktivitesine bakıldığında ozmotik distilasyon sisteminde 10.01 mM Trolox olarak ölçülürken, vakum evaporasyon sisteminde elde edilen sonuç ozmotik distilasyon sistemin yarısı kadardır (Cassano ve Driolli, 2007).

Ozmotik distilasyon yönteminin doğrudan uygulanması oldukça güçtür. Çünkü meyve suyunun ilk aşamasında su miktarı oldukça fazla bulunmaktadır. Meyve suyundan uzaklaştırılan su hipertonik tuzlu su çözeltisinin hızlı bir şekilde seyrelmesine

neden olarak meyve suyundan suyun uzaklaştırılmasına olumsuz olarak etki edecektir (Souza, vd.,2013).

Ozmotik distilasyon prosesinde çözelti olarak genellikle inorganik tuzlar (NaCI, $MgCI_2$, $CaCI_2$, $MgSO_4$ ve K_2HPO_4) veya organik çözücüler (gliserol ve poligliserol) tercih edilmektedir. Çünkü ozmotik distilasyon prosesinde uzaklaştırılacak suyun transfer hızı, ozmotik çözeltinin bulunduğu taraftaki su buharı basıncı ile ters orantılı olarak değişmesinden dolayı çözelti seçimi önemlidir. Çözelti seçimi ayrıca ozmotik distilasyon sisteminde prosesin verimliliği için dikkat edilmesi gereken bir durumdur.

Ozmotik distilasyonda kullanılacak olan çözeltinin sudaki çözünürlüğünün yüksek olması (düşük su aktivitesi), düşük uçuculuk özelliği ve düşük viskozite göstermesi istenirken toksik etki göstermesi istenilmemektedir. NaCI, $CaCI_2$, $MgCI_2$, $MgSO_4$, K_2HPO_4, KH_2PO4 gibi tuzlu çözeltilerin sudaki çözünürlüklerinin yüksek ve düşük eşdeğer ağırlığında olması nedeniyle ozmotik distilasyon prosesinde tercih edilerek sürücü kuvvet (su buharı farkı) meydana getirirler.

Genellikle ozmotik distilasyon sürecinde tercih edilen tuz çözeltilerinin sudaki çözünürlüğü ve eş değer ağırlıklarının arasında NaCI> $CaCI_2$> K_2HPO_4 şeklinde bir bağlantı bulunmaktadır. Ozmotik aktivite, çözeltilerin sudaki çözünürlüğünün eş değer ağırlığına oranı, değerleri göz önüne alındığında $CaCI_2$ ve K_2HPO_4 çözeltilerinin NaCI çözeltisinden daha iyi ozmotik aktivite sergilediği görülmüştür (Kujawaski, vd., 2007; Onsekizoğlu, 2010)

Meyve suyu konsantresi üretiminde kullanılan ozmotik distilasyon yöntemine yönelik yapılan çalışmalarda, ozmotik distilasyon yönteminin düşük sermaye yatırımı gerektirmesi ve düşük enerji tüketiminin yanında yüksek kalitede konsantre ürün elde edilmiştir (Kujawski, vd.,2007).

Vaillant ve ark., (2001), passion meyvesi üzerine yapmış olduğu çalışmada endüstriyel ölçekte berraklaştırılmış passion sularının ozmotik distilasyon sistemi ile konsantrasyonunu incelemiştir. Başlangıç konsantrasyonu 14 ºBriks olan passion sularının konsantrasyonu 30 ºC'de 12 saat süren uygulama sonunda 60 ºBriks ve daha üst konsantrasyon seviyelerine ulaşılmıştır. Konsantre edilen ürünün aroma, tat ve renginin pastörize edilen passion sularına yakın olduğunu belirtmişlerdir (Vaillant vd., 2001).

Kompleks membran prosesleri ile yüksek kalitede konsantre narenciye (portakal-limon) ve havuç suyu üretimi üzerine yapılan çalışmada ultrafiltrasyon ile berraklaştırılan meyve suları ters ozmoz membran sistemi kullanılarak 15-20 ºBriks seviyelerine konsantre edilmiş ardından ozmotik distilasyon ile kuru madde içeriği 60-63 ºBriks seviyelerine kadar konsantre edilmiştir. Taze meyve suyuna nazaran hem permeat hem retentattaki toplam antioksidan aktivitesi ultrafiltrasyon prosesi boyunca korunmuştur. Ters ozmoz işleminde yüksek basınç nedeniyle toplam antioksidan aktivite değerinde küçük bir düşüş gözlenmiştir. Bu aşamadan sonra ozmotik distilasyon ile elde edilen konsantrasyonda toplam antioksidan aktivite değerinde bir değişiklik gözlenmemiştir. Ayrıca membran prosesleri ile konsantre edilen meyve sularının renklerini ve geleneksel evaporasyon yönteminde kaybedilen aromalarının büyük bir kısmını muhafaza etmiş olduğu gözlemlenmiştir (Cassano, vd., 2003).

Sheng ve ark. (1991) yapmış olduğu diğer bir çalışmada; elma, portakal ve üzüm suyunun konsantrasyonu esnasında çalışma koşullarının (meyve suyu akış hızı, meyve suyu konantrasyonu ve sıcaklık) ozmotik distilasyon üzerindeki etkisini incelemiştir. Ozmotik distilasyonda, meyve suyu konsantrasyonun artmasıyla akının azaldığı bunun nedeninin çözeltiler arasındaki ozmotik basınç farkına bağlı olduğu belirtilmiştir (Jiao, Cassano ve Drioli, 2004).

Ozmotik distilasyon membran sistemlerinin kullanıldığı diğer bir çalışmada berraklaştırılmış yüksek kalitede kivi suyu konsantrasyonu ultrafiltrasyon tekniği kullanılarak berraklaştırılmıştır. İkinci aşamada ise ultrafiltrasyon tekniği ile arıtılmış olan kivi suyu ozmotik distilasyon prosesi ile oda sıcaklığında düşük basınçlarda 60 ºBriks ve daha yüksek seviyelere konsantre edilmiştir. Bu çalışma ile ozmotik distilasyon prosesinin 25 ºC'de 61 ºBriks seviyelerine konsantre edildiği ortaya konulmuştur. ozmotik distilasyon ile geleneksel evaporasyon ile ulaşılan konsantrasyon seviyelerine ulaşılabileceği ifade edilmiştir. Askorbik asit içeriğinin ve toplam antioksidan aktivite değeri ozmotik distilasyon prosesinde geleneksel termal yöntemlere oranla daha küçük miktarlarda azalma gözlemlenmiştir (Cassano ve Drioli, 2007).

BÖLÜM 3

MATERYAL VE METOT

3.1. Materyal

3.1.1. Hammadde

Laboratuvar koşullarında berrak nar suyu üretmek amacıyla kullanılan narlar Edirne piyasasından temin edilmiştir.

3.1.2. Kimyasallar

Folin-Ciocalteu fenol ajanı, fenolik madde standartları (gallik asit, ellajik asit, kateşin, klorojenik asit, epikateşin, p-kumarik asit, ferulik asit, floridzin, o-kumarik asit, propil gallat, etil gallat, 2-hidroksisinamik asit), organik asit standartları (Sitrik asit, L-askorbik asit, DL-izositrik asit, malik asit, fumarik asit, metilmalonik asit, galakturonik asit, okzalik asit, kuinik asit, süksinik asit ve tartarik asit), 2,2'-azinobis(3-etilbenzothiazolin–6-sülfonik asit) (ABTS), potasyum persülfat ($K_2S_2O_8$), glukoz, fruktoz, galaktoz ve sukroz Sigma Aldrich (St. Louis, MO, ABD) ve geri kalan tüm kimyasallar malzemeler ise Merck (Darmstat, Almanya) firmasından temin edilmiştir. Selüloz asetat (GE Osmonics, CE) ve poliamid (Toray-UTC 73U) ters ozmoz membranları ise Sterlitech (WA, USA) firmasından temin edilmiştir.

3.1.3. Ultrafiltrasyon sistemi

Ultrafiltrasyon (UF) uygulamalarında laboratuar ölçekli tabaka-çerçeve membran modülü (Sepa CF II, GE Osmonics) kullanılmıştır. Ultrafiltrasyon işlemi 4 bar basınç altında gerçekleştirilmiştir. UF sisteminin gösterimi Şekil 3.1 'de verilmektedir.

Sistemde rejenere selüloz (RC) yapıda, etkin yüzey alanı 140 cm^2 olan ve 30 kDa cut-off değerine sahip UF membranı kullanılmıştır.



Şekil 3.1. Ultrafiltrasyon sisteminin gösterimi

3.1.4. Ters ozmoz sistemi

Ters ozmoz uygulamaları laboratuar ölçekli, tabaka-çerçeve membran modülü (SEPA CF-II, GE, Osmonics) ile gerçekleştirilmiştir. Sistem temelde, hidrolik el pompası (SPX Power team, ABD), frekans değiştirici (ABB, IP20 UL Open, Finland) eklenmiş besleme pompası (Wanner Engineering. Inc., Minneapolis, USA), hücre gövdesi ve hücre tutucudan oluşmaktadır. Ters ozmoz sisteminde konsantre ürün, resirküle edilen besleme tankında toplanmıştır. Ters ozmoz sisteminin gösterimi Şekil 3.2'te verilmektedir.



Şekil 3.2. Ters ozmoz sisteminin şematik gösterimi

3.1.5. Ozmotik distilasyon sistemi



Şekil 3.3. Ozmotik distilasyon sisteminin gösterimi

Nar sularının konsantrasyonunda kullanılan ozmotik distilasyon sistemi şematik olarak Şekil 3.3'da verilmiştir. Sistemde, polipropilen yapıda kapiler membran modülü (0.2 CP 2N, Microdyn) yatay konumda ve çapraz akışlı olarak kullanılmıştır. Çözeltilerin membrana giriş ve çıkış sıcaklıkları sisteme yerleştirilen termometreler yardımıyla takip edilmiştir. Meyve suyundan uzaklaştırılan su, bilgisayar kontrollü bir terazi ile zamana bağlı olarak ölçülmüş olup, buna bağlı akı değerleri belirlenmiştir.

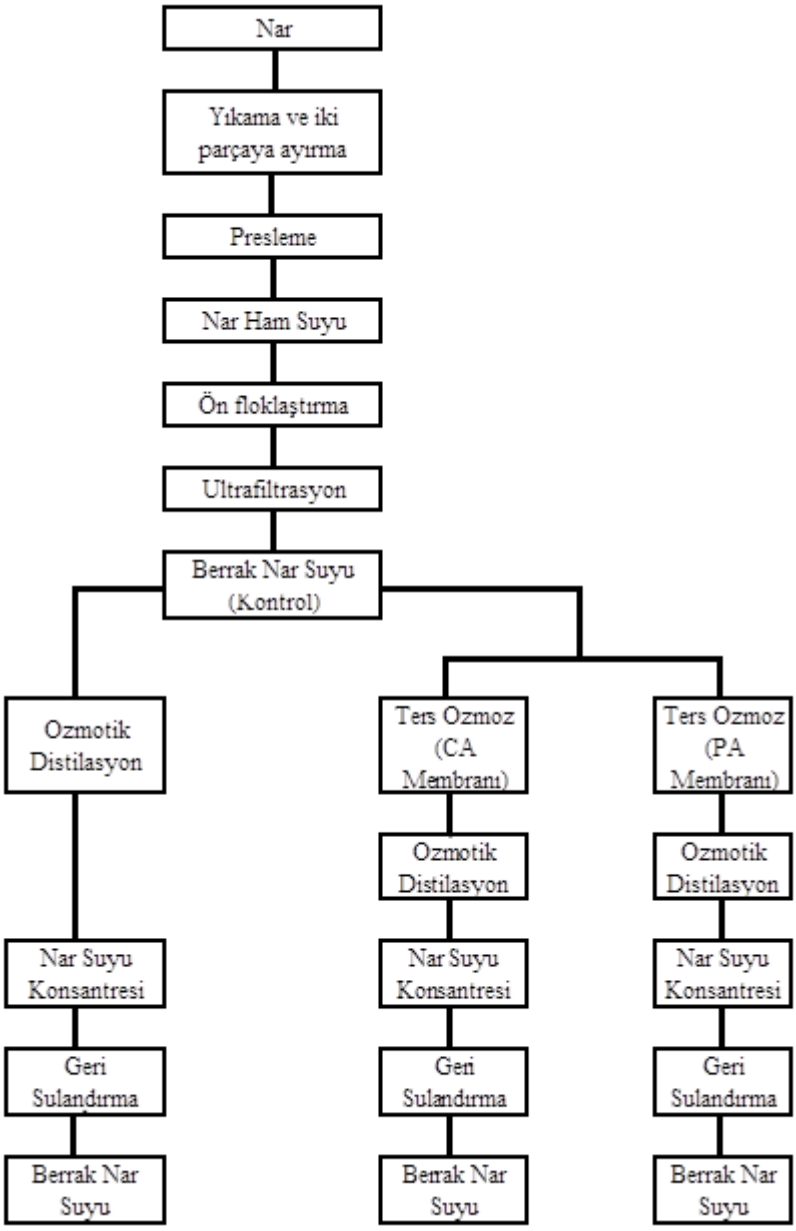
3.2. Metot

3.2.1. Berrak nar suyu üretimi

Narlar bol su ile yıkanmış ve ortadan iki eşit parçaya bölünerek, laboratuvar ölçekli meyve presinde preslenerek nar ham suyu elde edilmiştir. Nar ham suyuna 0.4 g/L PVPP ve 0.5 g/L bentonit kombinasyonunda berraklaştırma yardımcı maddeleri ilave edilmiştir. Örnekler 50 ºC'de 1 saat boyunca bekletildikten sonra 30 kDa rejenere selüloz RC ultrafiltrasyon membranından geçirilerek berraklaştırma işlemi tamamlanmıştır. Ultrafiltrasyon sistemi her uygulamanın ardından 0.1 N NaOH çözeltisi yıkanarak bol su ile temizlenmiştir. Örnekler ters ozmoz ve ozmotik distilasyon aşamasına kadar -20 ºC'de depolanmıştır.

3.2.2. Berrak nar sularının konsantrasyonu

Berraklaştırma işlemi uygulanan nar suları, üç eşit hacme bölünmüştür. Bunlardan bir tanesi doğrudan ozmotik distilasyon prosesine aktarılmıştır. Diğerleri poliamid (PA) veya selüloz asetat (CA) yapıda ters ozmoz membranları kullanılarak ön konsantrasyon aşamasının ardından ozmotik distilasyonla konsantre edilmiştir. Konsantre edilen permeat örnekleri ve berrak nar suyu arasında doğrudan karşılaştırma yapabilmek amacıyla, konsantre edilen örnekler yapılacak kalite analizleri öncesinde berrak nar suyunun orijinal °Briks değerlerine seyreltilmiştir (Şekil 3.4).



Şekil 3.4. Membran sistemlerinden yararlanılarak nar suyu konsantresi üretim akım şeması

3.2.2.1. Berrak nar sularının ters ozmozla ön konsantrasyonu

Ters Ozmoz sisteminde ticari olarak temin edilen en az %99.5 NaCl geri çevirme potansiyeline sahip poliamid (Toray UTC-73UAC) ve selüloz asetat (GE Osmonics CE) yapısında düz (flat sheet) ters ozmoz membranları (plazma modifiye edilen ve edilmeyen) kullanılmıştır. Ters ozmoz işlemleri 200 kg/h akış hızı ve 30 bar transmembran basıncı (TMP) altında gerçekleştirilmiştir.

3.2.2.2. Berrak nar sularının ozmotik distilasyonla konsantrasyonu

Ozmotik distilasyon işlemi, oda sıcaklığında (meyve suyu sıcaklığı: 25°C, hipertonik tuz çözeltisi sıcaklığı: 25°C) gerçekleştirilmiştir. Sistemde, hipertonik tuz çözeltisi olarak %65±1 (m/m) $CaCl_2$ çözeltisi kullanılmıştır. Nar suyu ile tuz çözeltisi membrana ters akışlı olarak 20 L/h akış hızında beslenmiştir. Nar sularının konsantrasyonu sırasında kuru maddedeki değişim dijital refraktometre (Atago PAL-3) yardımıyla takip edilmiştir.

Ters ozmoz ve ozmotik distilasyonla konsantrasyon işlemleri boyunca, meyve suyundan uzaklaştırılan su, bir terazi ile zamana bağlı olarak ölçülerek, buna bağlı akı değerleri Eşitlik (3.1)'e göre hesaplanmıştır:

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

$\frac{\Delta m_{su}}{\Delta t}$: permeat tarafına su transfer hızı, kg/h; A: efektif membran alanı, m^2

3.3. Kalite Kontrol Analizleri

Berrak nar suyu konsantresi üretiminin her aşamasında alınan örneklerde pH, toplam asitlik, renk, toplam fenolik madde, toplam antioksidan aktivite, toplam monomerik antosiyanin, organik asit ve fenolik maddelerinin analizleri gerçekleştirilmiş ve berrak nar suyu (kontrol) ile karşılaştırmalı olarak incelenmiştir.

3.3.1. pH ve toplam asitlik analizi

pH ve toplam asitlik ölçümünden önce konsantreler orijinal °Briks değerlerine (15.0±0.1 °Briks) seyreltilmiştir. Toplam asitlik, potansiyometrik yöntemle belirlenerek, sitrik asit cinsinden pH 8.1'e göre ifade edilmiştir.

3.3.2. Renk analizi

Renk ölçümünden önce konsantreler orijinal °Briks değerlerine (15.0±0.1 °Briks) seyreltilmiştir. Renk analizleri Minolta CM5 (Konica Minolto, Japan) model kolorimetre cihazı ile CIE (Commision Internationale del'Eclairage) renk değerlerine göre gerçekleştirilmiştir. Beyaz seramik plakaya karşı kolorimetre cihazı her kullanımdan önce kalibre edilmiştir. Renk ölçümünde 1 cm kalınlığında ve 10 mL hacminde quartz küvet kullanılmıştır.

CIE (Commision Internationale del'Eclairage) renk değerlerine göre L^* değeri parlaklık göstergesi olup 0 (siyah) ile 100 (beyaz) aralığında değer almaktadır. a^* değeri kırmızı-yeşil ve b^*değeri ise sarı-mavi skalayı göstermektedir. Bu renk değerleri ile ilgili delta değerleri de mevcuttur. ΔL^*, Δa^* ve Δb^* değerleri referans olarak kullanılan örnek ile incelenen ö rneğin L*, a* ve b* değerleri arasındaki farkları göstermektedir.

Bunun dışında, örnekler arasındaki toplam renk farkını ifade eden ΔE^* değeri ise diğer delta değerlerinden matematiksel olarak $[(\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2 + (\Delta L^*)^2]^{1/2}$ formülü yardımıyla hesaplanabilmektedir. ΔE^* ne kadar büyükse karşılaştırılan renklerin arasındaki fark da o kadar büyüktür (Anonymous, 2001).

3.3.3. HPLC ile fenolik madde analizi

Nar suyu örnekleri 10 °Brikse seyreltilerek solid faz ekstraksiyon yöntemiyle analize hazırlanmıştır (Savage vd., 2011). Oasis HLB SPE kartuşundan (Waters, ABD) ilk olarak sırasısıyla 1mL metanol ve 1 mL su geçirilerek ön şartlandırma işlemi uygulanmıştır. Akabinde 1 mL seyreltilmiş örnek geçirilerek alıkonmayan yüksek polar özellik gösteren fenolik maddeler toplanıp HPLC sistemine enjekte edilmiştir. Mobil faz olarak Asetik asit:su (1:99) (A çözücüsü) ve Asetonitril:Asetik asit:su karışımı (40:1:59) (B çözücüsü) karışımı olarak kullanılmıştır.

Kromatografik seperasyon Bonus Rp C_{18} (5 μm, 250x4.6mm) kolonu kullanılarak gerçekleştirilmiştir. (Pérez-Magariño vd., 2008). Mobil faz akış hızı 1 mL/dak olarak ayarlanmıştır. 25 °C'de gerçekleştirilen elusyon programı ÇİZELGE 3.1'de verilmektedir. Kromatogramlar 280 ve 320 nm dalga boyunda kaydedilmiştir.

Kromatogramda görülen piklerin spektrumları ve alıkonma süreleri ile standartların (gallik asit, ellajik asit, kateşin, klorojenik asit, epikateşin, p-kumarik asit, ferulik asit, floridzin, o-kumarik asit, propil gallat, etil gallat, 2-hidroksisinamik asit) spektrumları ve alıkonma süreleri karşılaştırılarak tanımlama yapılmıştır.

Çizelge 3.1. HPLC ile fenolik madde analizinde kullanılan elusyon programı

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

3.3.4. HPLC ile organik asit analizi

Nar suyu örnekleri organik asit analizinden önce 5 °Briks seviyesine seyreltilmiştir. Örnekler sırasıyla 1 mL metanol ve 1 mL su geçirilerek şartlandırılan Oasis HLB SPE kartuşundan geçirildikten sonra HPLC sistemine enjekte edilmiştir. Kromotografik seperasyonun analiz koşulları (Onsekizoğlu Bagci, 2013) ÇİZELGE 3.2.'de verilmiştir.

Kromotogram 210 nm dalga boyunda kaydedilmiştir. Standart olarak; sitrik asit, L-askorbik asit, DL-izositrik asit, malik asit, fumarik asit, metilmalonik asit, galakturonik asit, okzalik asit, kuinik asit, süksinik asit ve tartarik asit organik asit standardı olarak kullanılmıştır. Kromatogramda görülen piklerin spektrumları ve alıkonma süreleri ile standartların spektrumları ve alıkonma süreleri karşılaştırılarak tanımlama yapılmıştır.

Çizelge 3.2. HPLC ile organik asit analizi için kromotografik seperasyon koşulları

Kolon:	HiPlex H (8µm,300x7.7mm**)**
Kolon Sıcaklığı:	50^0C
Mobil Faz:	0.01N H_2SO_4
Akış Hızı:	0,6 mL/dak

3.3.5. HPLC ile şeker analizi

Berrak nar sularında HPLC ile şeker analizinde Sturm vd. (2003) tarafından verilen yöntem kullanılmıştır. Örnekler 5 °Brikse seyreltilerek 0.45µm naylon filtreden geçirilmesinin ardından HPLC sistemine enjekte edilmiştir. Kromotografik seperasyonun analiz koşulları ÇİZELGE 3.3.'te verilmiştir. Glukoz, fruktoz, galaktoz ve sukroz standartları kullanılmıştır.

Çizelge 3.3. HPLC ile şeker analizi için kromotografik seperasyon özellikleri

Kolon:	HiPlex H Oligosakkarit (Ca+2,300x7,8)
Kolon Sıcaklığı:	80ºC
Mobil Faz:	Deiyonize Su (%100)
Akış Hızı:	0,6 mL/dak
Dedektör	Reaktif Index (RI)

3.3.6. Toplam fenolik madde analizi

Toplam fenolik madde analizleri için Spanos ve Wrolstad (1990) tarafından tavsiye edilen yöntem baz alınarak deneyler gerçekleştirilmiştir. Yöntemin ilkesi örnekteki fenolik maddelerin Folin-Ciocalteu çözeltisinin fosfomolibik-fosfotungustik çözeltisini indirgeyerek mavi renkli bir kompleks oluşturması ve oluşan mavi rengin kolorimetrik olarak ölçülmesidir.

Toplam fenolik madde içeriğine göre örnekler belli oranda seyreltilerek (örnek 760 nm dalga boyunda 0.5 veya daha az absorbans gösterecek şekilde) analize hazırlanmıştır. Analiz için örnekler 0.45 μm membrandan filtre edilmiştir. Seyreltilmiş örnekten 1 mL bir tüpe alınarak üzerine 5 mL 0.2 N Folin-Ciocalteau reaktifi ilave edilmiştir. Üzerine 4 mL doymuş sodyum karbonat (75 g/L) eklenerek karıştırılmıştır. 50±0.5°C'ye ayarlanmış su banyosunda 5 dakika beklenmiş ve içerik hemen soğutulmuştur. Spektrofotometrede 760 nm'de absorbans ölçülmüştür.

3.3.7. Toplam antioksidan aktivite analizi

Antioksidan aktivite Re vd. (1999) tarafından önerilen Troloks eşdeğeri antioksidan kapasite (TEAC) yöntemine göre belirlenmiştir. Bu yöntemin prensibi; 2,2'-azinobis(3-etilbenzothiazolin–6-sülfonik asit) (ABTS) ile potasyum persülfatın ($K_2S_2O_8$) oksidasyon reaksiyonu sonucu oluşturulan ABTS radikalinin (ABTS*+), ortama ilave edilen antioksidan maddelerle inhibisyonuna dayanmaktadır. Buna göre 3 mL radikal çözeltisi ile 30 μL örnek karıştırılmakta ve 734 nm dalga boyunda 6 dk boyunca absorbans değerindeki azalma ölçülmektedir. Örneklerin antioksidan aktivite değerleri μmol Troloks/mL cinsinden ifade edilmiştir.

3.3.8. Toplam monomerik antosiyanin tayini

Toplam monomerik antosiyanin analizine başlamadan önce konsantreler orijinal ºBriks değerlerine seyreltilmiştir. Toplam monomerik antosiyanin tayini pH diferansiyel yöntemine göre yapılmıştır (Turfan, 2008). Bu amaçla 512 nm ve 700 nm'deki absorbanslar baz alınmıştır ve örneklerdeki toplam monomerik antosiyanin miktarı 445.2 g/mol molekül ağırlığındaki cyanidin-3-glucoside cinsinden ifade edilmiştir.

3.3.9. İstatiksel analizler

Araştırma sonuçları SPSS 16 istatistik programı kullanılarak tek yönlü varyans analizi (ANOVA) ile değerlendirilmiştir. Ortalamalar arasındaki farkların tespitinde ise Tukey çoklu karşılaştırma testi kullanılmıştır.

BÖLÜM 4

BULGULAR

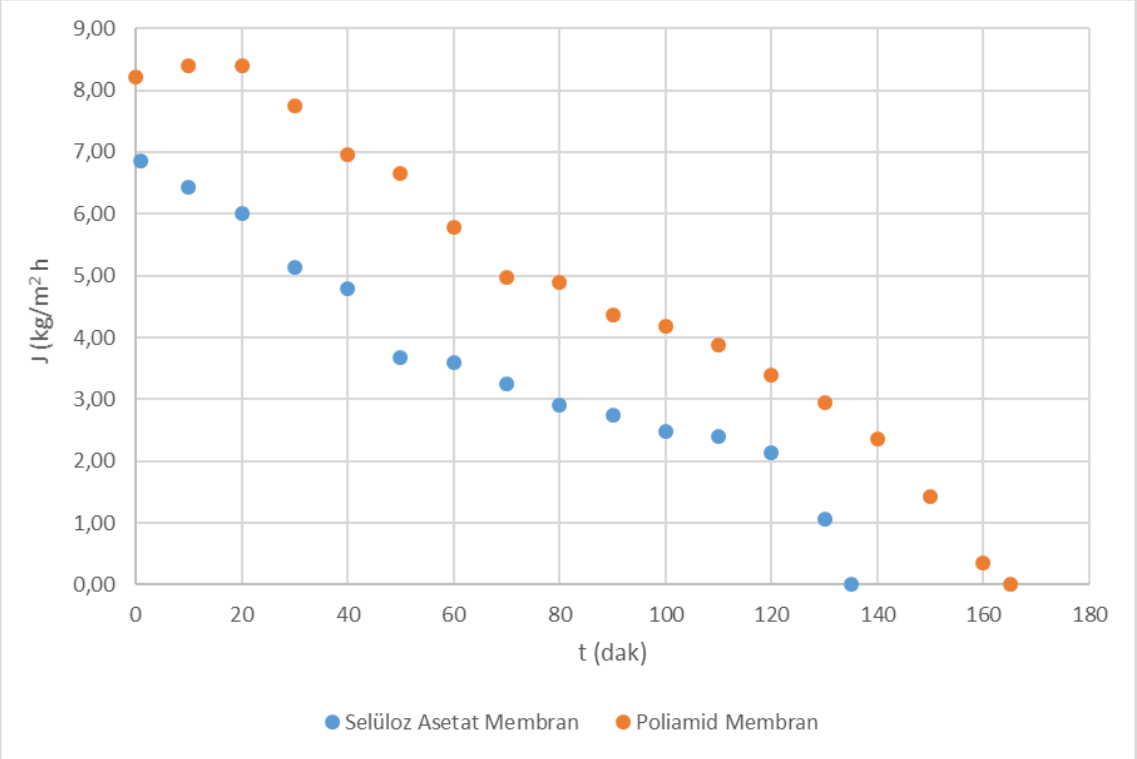
4.1. Nar Sularının Ters Ozmoz Membranları İle Ön Konsantrastonu

Berrak nar sularının selüloz asetat ve poliamid ters ozmoz membranlarıyla konsantrasyonu boyunca permeat akı profilleri Şekil 4.1.'de gösterilmiştir. Selüloz asetat membranın kullanıldığı ters ozmoz prosesine aktarılan berrak nar sularının başlangıç permeat akısı 6.86 kg/m^{2}h olarak ölçülmüştür. Poliamid membranın kullanıldığı ters ozmoz prosesinde ise bu değer 8.21 kg/m^{2}h olarak belirlenmiştir. Her iki proseste de akı değerinin hızlı bir düşüş göstererek süreç sonunda sıfıra indiği gözlenmiştir.

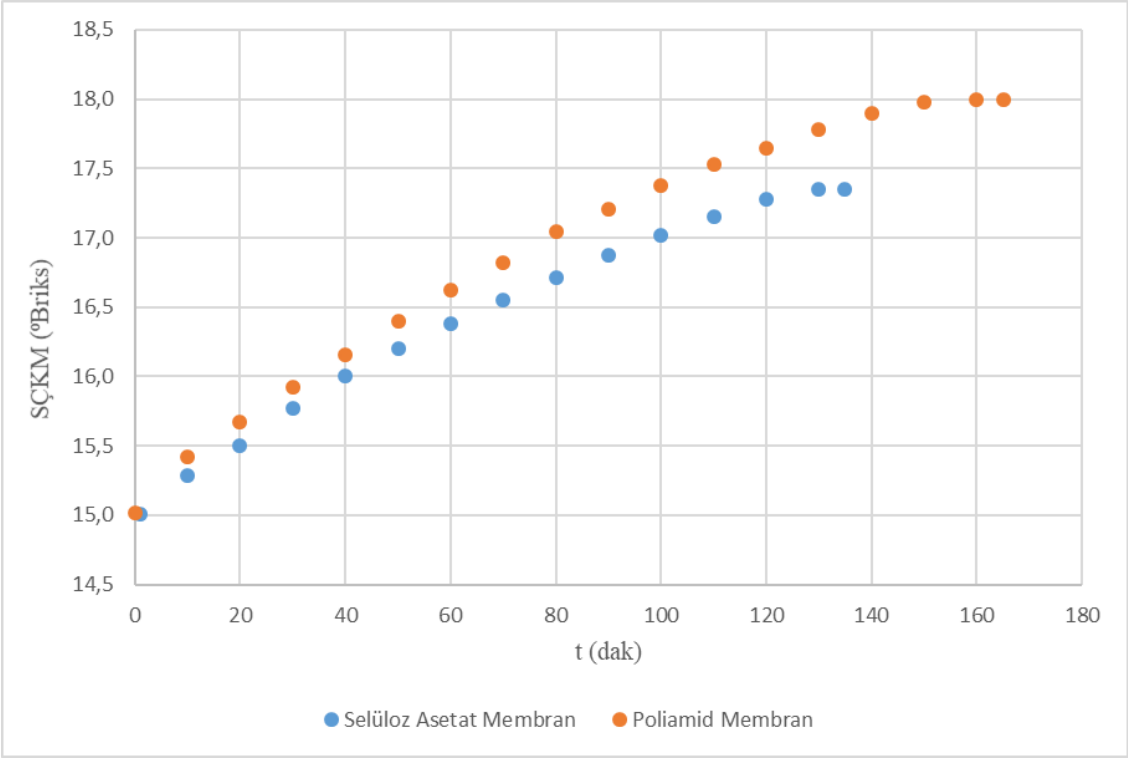
Ters ozmoz sistemi basınç kaynaklı bir membran uygulaması olduğundan, uygulanan yüksek basınç altında büyük molekül ağırlığına sahip bileşenler membran yüzeyinde birikmekte ve bu durum ters ozmoz prosesinin performansını olumsuz yönde etkilemektedir. Literatürde, kirlenme etkilerinin yanında, ters ozmoz uygulamalarının en büyük dezavantajının yüksek ozmotik basınç sınırlaması olduğu ifade edilmiştir (Hodur vd., 2009; Cabral vd., 2007; Gurak vd., 2010; Echavarria vd., 2012). Meyve sularının konsantrasyonu boyunca çözünür kuru madde seviyesi yükseldikçe besleme ve permeat akımı arasındaki ozmotik basınç farkı da yükselir. Ters ozmoz sisteminde kullanılan trans membran basıncı (TMP) sabit olduğundan, ozmotik basınç farkının giderek yükselmesi permeat akısının da giderek azalmasına sebep olur. Ozmotik basınç farkı sistemde kullanılan TMP'ye eriştiğinde ise beslemeden permeat tarafına su transferi tamamen durma noktasına gelir (Onsekizoglu vd., 2018).

Çalışmamızda, başlangıçta 15.0±0.1 ºBriks çözünür kuru maddeye sahip berrak nar suları selüloz asetat membranıyla 135 dakika sonunda 17.4±0.1 ºBriks seviyelerine

kadar konsantre edilmiştir. Permeat akısı bu noktada sıfıra eriştiğinden, daha yüksek ºBriks seviyelerine konsantrasyon bu koşullar altında mümkün olmamıştır (Şekil 4.2). Poliamid membranda ise, başlangıçta 15.0±0.1 ºBriks çözünür kuru maddeye sahip berrak nar suları 165 dakikada 18.0±0.1 ºBriks seviyelerine kadar konsantre edilebilmiştir. Görüldüğü gibi, aynı koşullar altında, aynı membran yüzey alanına sahip poliamid ters ozmoz membranıyla selüloz asetat membrana kıyasla daha yüksek suda çözünür kuru madde miktarı seviyelerine ulaşılabilmiştir. Elma suyunun poliamid ters ozmoz membranla konsantrasyonunda da selüloz asetat membrana kıyasla daha yüksek akı ve konsantrasyon derecesi değerleri elde edilmiştir (Chua vd., 1987).



Şekil 4.1. Nar suların selüloz asetat ve poliamid ters ozmoz membranları kullanılarak ön konsantrasyonu boyunca permeat akısının zamanla değişimi



Şekil 4.2. Nar suların selüloz asetat ve poliamid ters ozmoz membranları kullanılarak ön konsantrasyonu boyunca çözünür kuru madde miktarının zamanla değişimi

4.2. Nar Sularının Ozmotik Distilasyon Prosesi ile Konsantrasyonu

Çalışmamızın bu bölümünde, ultrafiltrasyon ile berraklaştırılan nar suları doğrudan veya ters ozmoz ile ön konsantrasyonu gerçekleştirildikten sonra ozmotik distilasyon yöntemi ile 60-65 ºBriks seviyelerine kadar konsantre edilmiştir. Konsantrasyon boyunca permeat akı profilleri ve ulaşılan ºBriks seviyeleri karşılaştırmalı olarak değerlendirilmiştir.

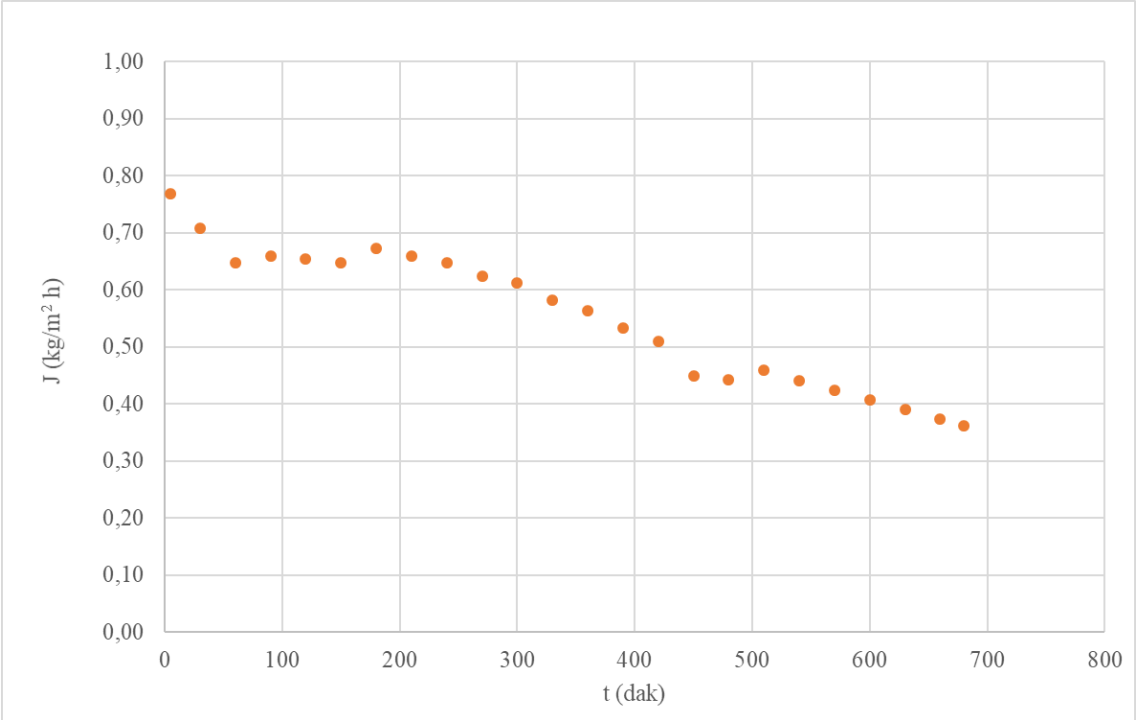
4.2.1. Nar sularının doğrudan ozmotik distilasyon prosesi ile konsantrasyonu

Ultrafiltrasyon ile berraklaştırılan nar sularının herhangi bir ön konsantrasyon aşamasından geçirilmeden, doğrudan ozmotik distilasyon prosesiyle konsantrasyonunda gözlemlenen transmembran akı profili Şekil 4.3'de gösterilmiştir. Transmembran akı değeri işlemin başlangıcında 0.77 kg/m^{2}h olarak tespit edilmiş ve uygulama sonunda

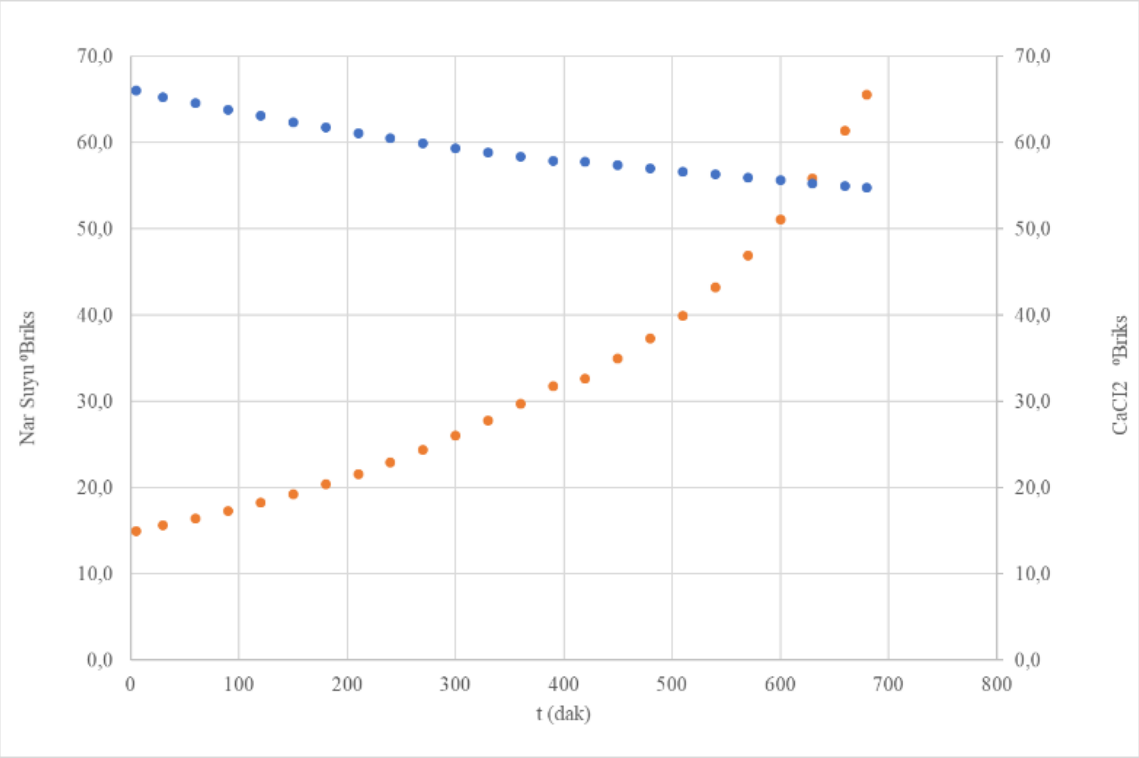
yaklaşık %50 oranında azalma göstererek 0.36 kg/m^{2}h'ye düşmüştür. Ozmotik distilasyon sürecinde sürücü kuvvet, besleme ve permeat tarafındaki iki çözeltinin çözünen madde konsantrasyonları arasındaki fark nedeniyle oluşan buhar basıncı farkıdır. Bu nedenle ozmotik distilasyon süresince meyve suyundan tuz çözeltisine doğru transfer edilen su buharı miktarı arttıkça sürücü kuvvet azalmakta ve buna bağlı olarak transmembran akısında düşüş gözlenmektedir (Onsekizoglu P. 2012; Conidi vd.,2011). Konsantrasyon boyunca kuru madde miktarındaki artışla beraber meyve suyunun viskozitesinde meydana gelen artış da akı azalmasına katkıda bulunmaktadır (Destani, Cassano, Fazio, Vincken, & Gabriele, 2013).

Ozmotik distilasyon prosesi süresince nar suyu ve $CaCI_2$ çözeltisine ait ^{o}Briks seviyesindeki değişimler Şekil 4.4'te gösterilmiştir. Başlangıçta 15.0±0.1 ºBriks değerine sahip berrak nar sularının konsantrasyonu 680 dakika sonunda 65.6±0.1 ºBriks seviyesine ulaşmıştır. Bu süreçte, başlangıçta 66.1±0.1 ºBriks olan $CaCI_2$ çözeltisinin konsantrasyonu ise 54.8±0.1 ºBriks seviyesine düşmüştür. Uygulamanın ilk 300 dakikasında akı değerinin başlangıç değerine kıyasla %21 oranında azaldığı tespit edilmiştir. Bu süreçte $CaCI_2$ çözeltisinin konsantrasyonunda (%10) azalma olmuştur. Kalan 380 dakika boyunca $CaCI_2$ çözeltisinin konsantrasyonu sadece %4.6 oranında azalma gösterirken, akı seviyesinde %32 oranında düşüş olduğu tespit edilmiştir. Dolayısıyla, ozmotik distilasyon prosesinde ilk 300 dakikası süresince akı azalmasının temel nedeni olarak $CaCI_2$ çözeltisindeki seyrelme ve meyve suyununun konsantrasyonundaki artışla beraber oluşan sürücü kuvvet azalması gösterilebilir. Diğer taraftan, bu aşamadan sonra $CaCI_2$ çözeltisindeki seyrelme çok sınırlı düzeydeyken, akının %32 seviyelerinde azalması, konsantrasyonun ilerleyen aşamalarında viskozite etkilerinin belirgin hale geldiğini göstermektedir (Yılmaz ve Bağcı, 2018).

Hongvaleerat ve ark.'ın (2008), ananas suyu üzerine gerçekleştirmiş olduğu çalışmada, ananas suyu örneklerinin ozmotik distilasyon prosesi ile konsantrasyonu sonucu ananas suyu örnekleri 57 ºBriks seviyesine konsantre edildiğini rapor etmişlerdir. Çalışmada akı değeri 2-13 kg/m^{2}h arasında olduğu ve meyve suyunun çözülebilir kuru madde içeriği artıkça akının önemli ölçüde azaldığını belirtmişlerdir. Cassano ve ark. (2011) ultrafiltrasyon aşamasının ardından berrak nar sularının 25±2 ºC'de ozmotik distilasyon yöntemi ile 52 ºBriks seviyesine konsantre edilebileceğini belirtmiştir (Cassano vd., 2011) .



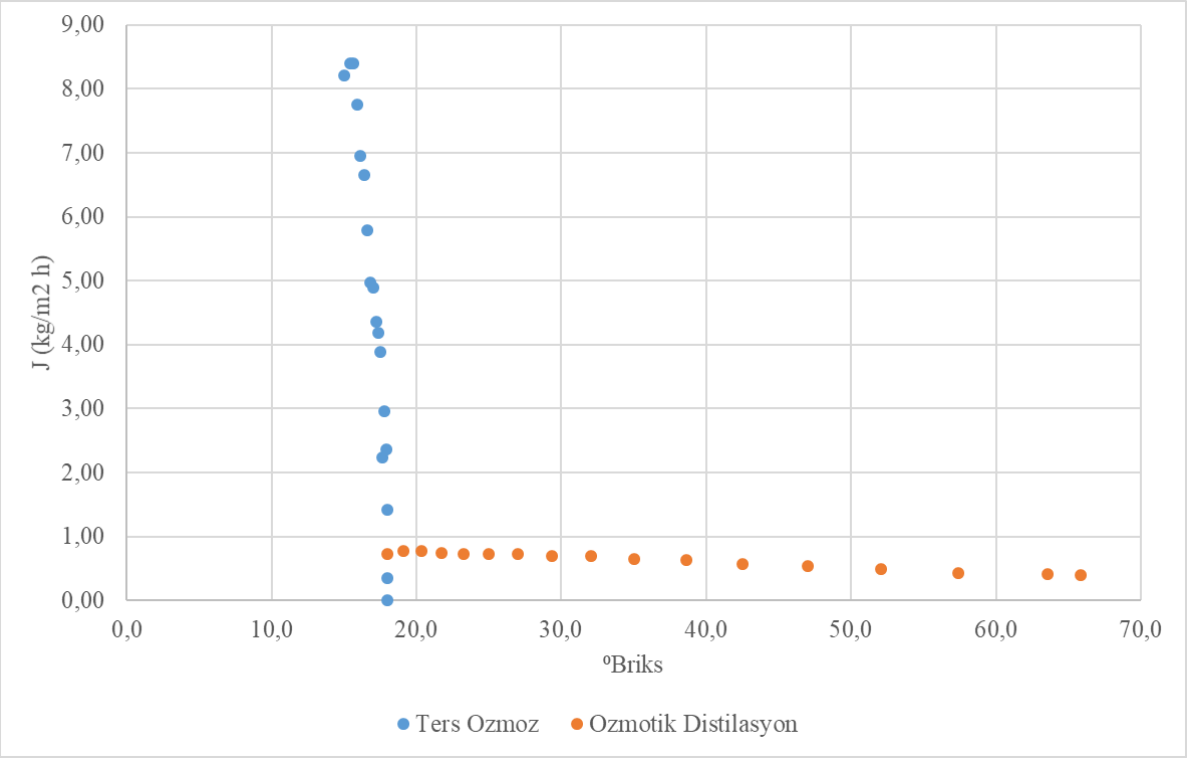
Şekil 4.3. Berrak nar sularının doğrudan ozmotik distilasyonu ile konsantrasyonunda akı değerinin zamanla değişimi



Şekil 4.4. Berrak nar sularının doğrudan ozmotik distilasyonu ile konsantrasyonunda nar sularının ve $CaCI_2$.çözeltisinin ºBriks değerinin zamanla değişimi

4.2.2. Poliamid ters ozmoz membranları kullanılarak ön konsantre edilen nar sularının ozmotik distilasyon ile konsantrasyonu

Berrak nar sularının poliamid ters ozmoz membranı kullanılarak ön konsantrasyonu ve ozmotik distilasyon uygulaması ile 65.8 ± 0.1 ºBriks seviyesine kadar konsantrasyonu boyunca ölçülen akı değerlerindeki değişimler karşılaştırılmalı olarak Şekil 4.5.'te gösterilmiştir. Poliamid membranın kullanıldığı ters ozmoz prosesinde nar sularının başlangıç permeat akısı 8.21 kg/m2h seviyesindedir. Ölçülen permeat akısı hızlı bir düşüş göstererek 165 dakikada sıfıra inmiştir ve bu süre sonunda berrak nar suyunun çözünür kuru madde değeri 18.0 ± 0.1 ºBriks olarak kaydedilmiştir (Bölüm 4.1). Bu aşamadan sonra ozmotik distilasyon sistemine aktarılan nar suları 460 dakikalık bir operasyon sonunda 65.8 ± 0.1 ºBriks seviyesine kadar konsantre edilmiştir.

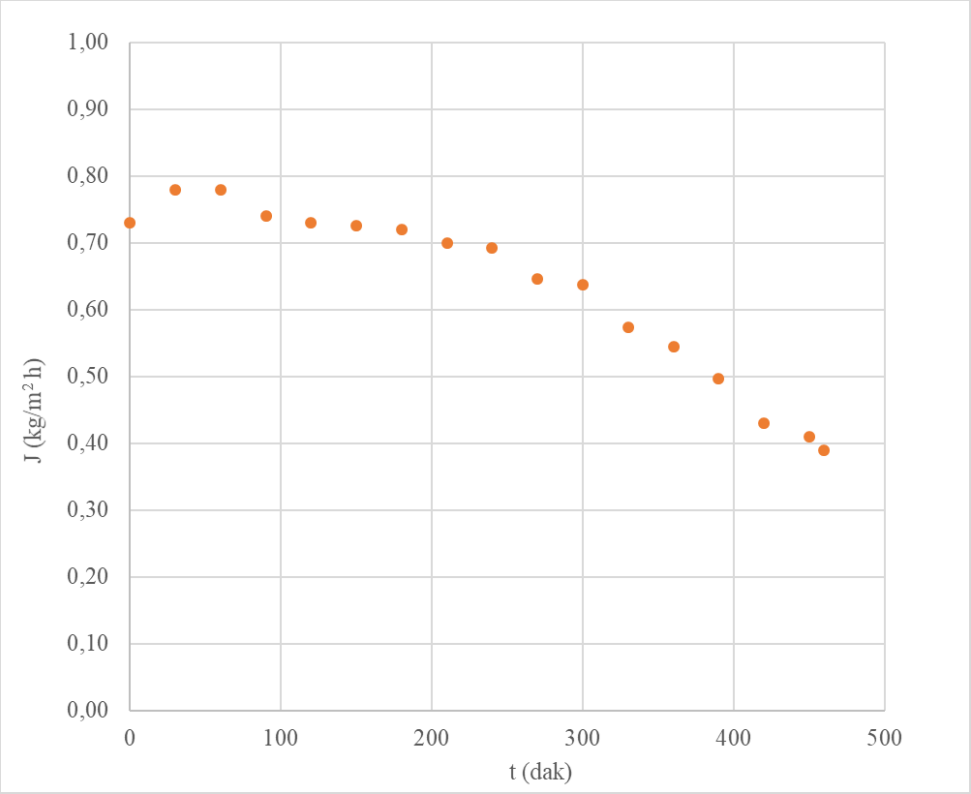


Şekil 4.5. Berrak nar sularının ters ozmoz (poliamid membranı kullanılarak) ve ozmotik distilasyon prosesleriyle konsantrasyonunda akı profili

Poliamid membranın kullanıldığı ters ozmoz prosesinde çözünür kuru maddedeki artış oranı (18.0 ± 0.1 ºBriks) selüloz asetat membranın kullanıldığı ters ozmoz prosesine (17.4±0.1 ºBriks) kıyasla daha yüksek seviyelerdedir. Dolayısıyla, ozmotik distilasyon prosesi ile konsatrasyonda birim zamanda aynı miktarda uzaklaştırılan su, poliamid membranla ön konsantre edilen nar suyunda daha yüksek konsantrasyon değerlerine ulaşmaya olanak sağlamıştır. Böylece ozmotik distilasyon süreci doğrudan ozmotik distilasyon prosesine kıyasla ise 220 dakika kısalırken; selüloz asetat membranın kullanıldığı entegre membran prosesine kıyasla 10 dakika daha uzun sürede tamamlanmıştır.

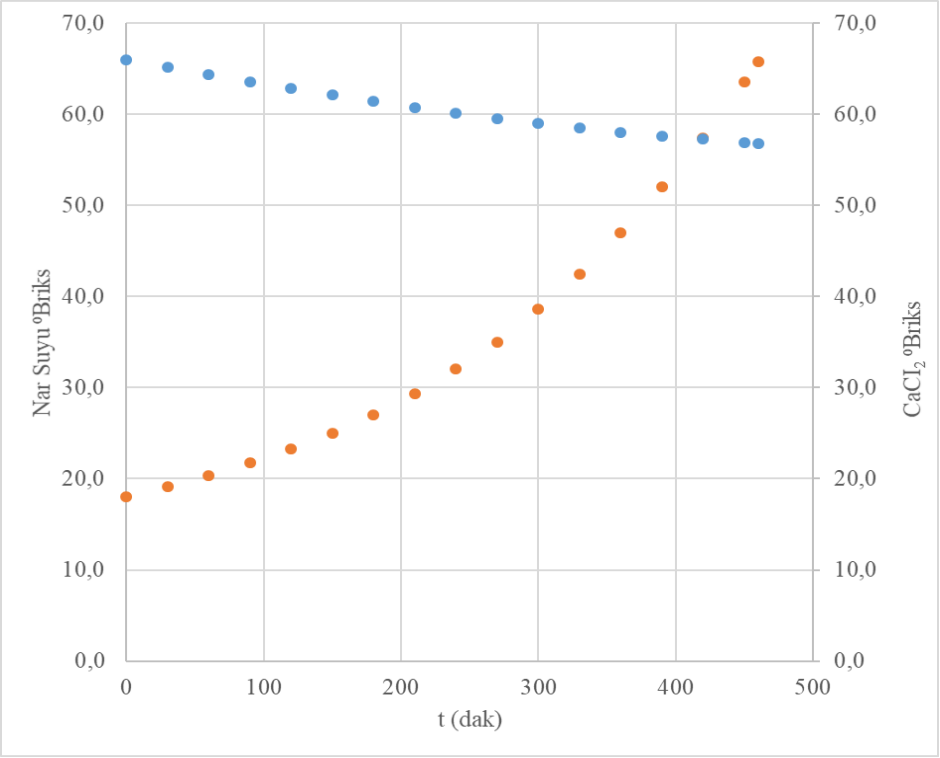
Şekil 4.6'da poliamid ters ozmoz membranı ile ön konsantre edilen nar sularının ozmotik distilasyon konsantrasyonunda transmembran akısının zamanla değişimi gösterilmiştir. Başlangıç transmembran akı değeri 0.73 kg/m^{2}h olarak belirlenmiş ve bu değer 460 dakika sonunda 0.39 kg/m^{2}h seviyesine düşmüştür. Viskozite etkilerinin

ºBriks seviyesinin 38.6 ºBriks'e ulaştığı 300 dakika sonunda ortaya çıkmaya başladığı görülmektedir.



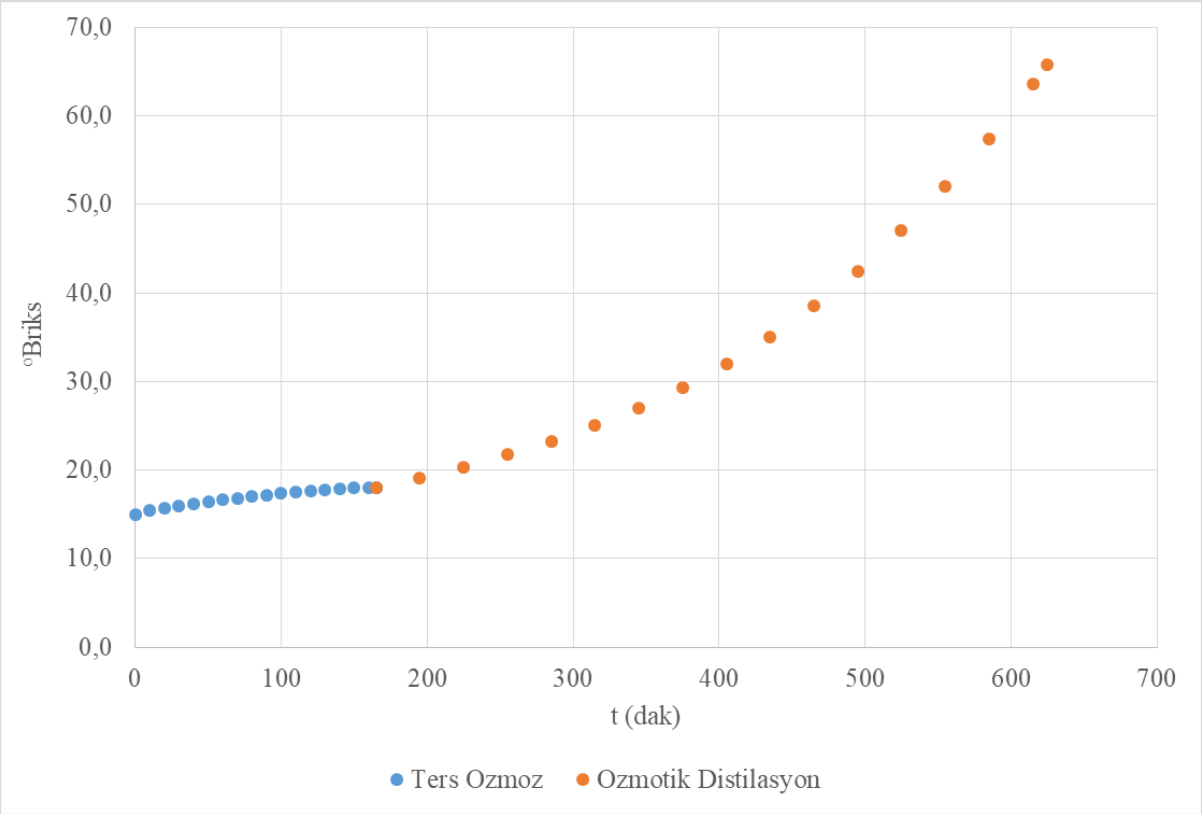
Şekil 4.6. Poliamid membranı kullanılarak ters ozmoz sisteminde ön konsantre edilen nar sularının ozmotik distilasyon ile konsantrasyonunda transmembran akısının zamanla değişimi

Şekil 4.7'de poliamid membranı kullanılarak ters ozmoz sisteminde ön konsantre edilen nar sularının ozmotik distilasyon ile konsantrasyonunda çözünür kuru madde miktarındaki zamanla değişimler $CaCl_2$ çözeltisinin ºBriks değerindeki değişimlerle karşılaştırmalı olarak gösterilmiştir. $CaCI_2$'nin başlangıç konsantrasyonu 66.0 ± 0.1 ºBriks olarak ölçülmüş, konsantrasyon uygulmasının ardından $CaCI_2$'nin 56.8 ± 0.1 ºBriks seviyesine seyreldiği tespit edilmiştir.



Şekil 4.7. Poliamid membranı kullanılarak ters ozmoz sisteminde ön konsantre edilen nar sularının ozmotik distilasyon ile konsantrasyonunda nar sularının ve $CaCI_2$'nin ºBriks değerlerinin zamanla değişimi

Şekil 4.8'de, poliamid membranı kullanılarak ters ozmoz sisteminde ön konsantre edilen nar sularının ozmotik distilasyon ile konsantrasyonunda ulaşılan ºBriks seviyesindeki değişimler gösterilmiştir. Poliamid ters ozmoz membranları kullanılarak 165 dakikada 18.0±0.1 ºBriks seviyesine ön konsantrasyonu gerçekleştirilen nar suları ozmotik distilasyon sistemi ile 65.8±0.1 ºBriks seviyesine 460 dakikada ulaşmıştır. Sonuç olarak, başlangıçta 15.0±0.1 ºBrikse sahip nar sularının 65.8±0.1 ºBriks seviyesine kadar entegre membran süreçleriyle konsantrasyonu 625 dakikada tamamlanmıştır.

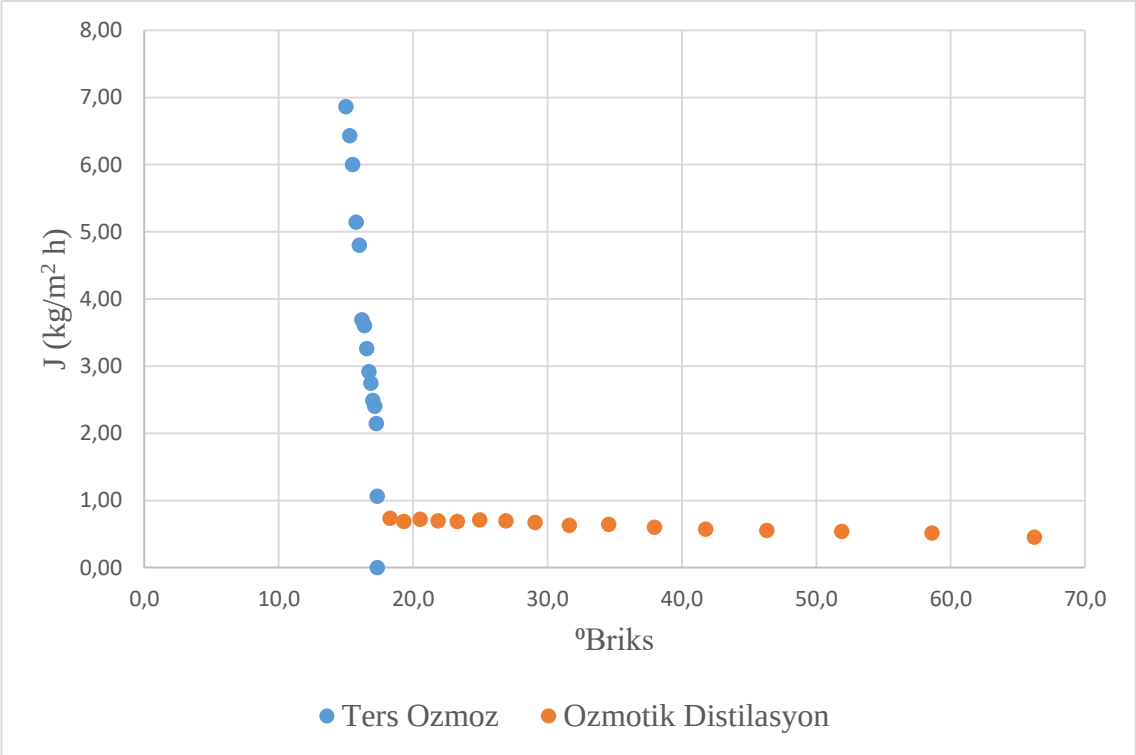


Şekil 4.8. Berrak nar sularının poliamid ters ozmoz membranı kullanılan entegre membran süreçleri ile konsantrasyonunda ºBriks değerinin zamanla değişimi

4.2.3. Selüloz asetat ters ozmoz membranları kullanılarak ön konsantre edilen nar sularının ozmotik distilasyon ile konsantrasyonu

Selüloz asetat membranları kullanılarak ters ozmoz aşamasından geçirilen ve ozmotik distilasyonla konsantre edilen nar sularının 17.4±0.1 ºBriks'ten 66.3±0.1 ºBriks'e kadar konsantrasyonunda ölçülen akı değerlerinin karşılaştırılması Şekil 4.9'da gösterildiği gibidir. Ters ozmoz prosesinde 6.86 kg/m^{2}h olarak tespit edilen başlangıç permeat akısı, ozmotik basınç artışından ve ayrıca konsantrasyon boyunca meydana gelen kek tabakası oluşumundan dolayı hızlı bir düşüş göstererek 135 dakikada sıfıra inmiştir ve bu süre sonunda nar suyunun ºBriks değeri 17.4±0.1 ºBriks olarak belirlenmiştir (Bölüm 4.1). Ters ozmozdan sonra ozmotik distilasyon prosesine aktarılan nar suları 480 dakika sonunda 66.3±0.1 ºBriks seviyesine kadar konsantre edilmiştir. Görüldüğü gibi, ters ozmoz prosesine kıyasla ozmotik distilasyon yönteminde daha düşük başlangıç akı seviyeleri elde edilmektedir. Diğer taraftan,

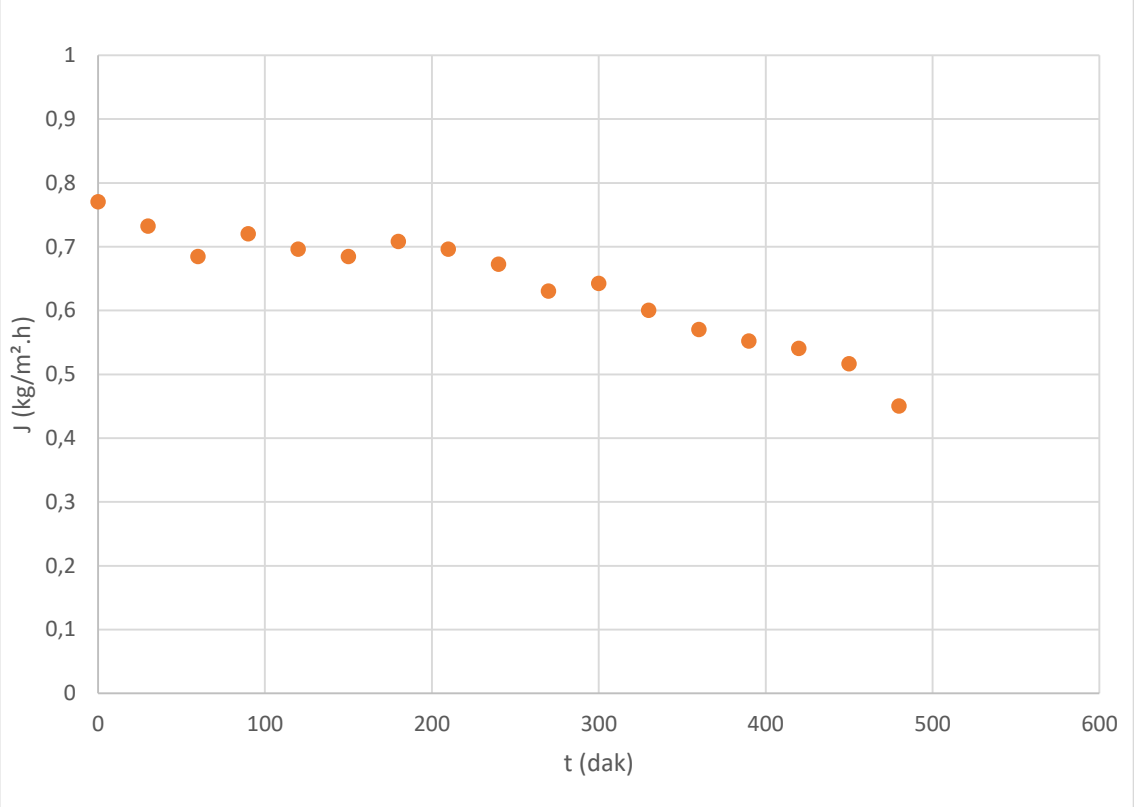
ozmotik distilasyon uygulamasında uzun süre boyunca başlangıç akı seviyesi büyük ölçüde korunmaktadır. Selüloz asetat membranda, poliamid membrana kıyasla daha yüksek akı değerleri ile daha yüksek çözünür kuru madde seviyesine ulaşıldığından, ozmotik distilasyon süreci de daha kısa zamanda tamamlanmıştır.



Şekil 4.9. Berrak nar sularının ters ozmoz (selüloz asetat membran kullanılarak) ve ozmotik distilasyon prosesleriyle konsantrasyonunda akı profilleri

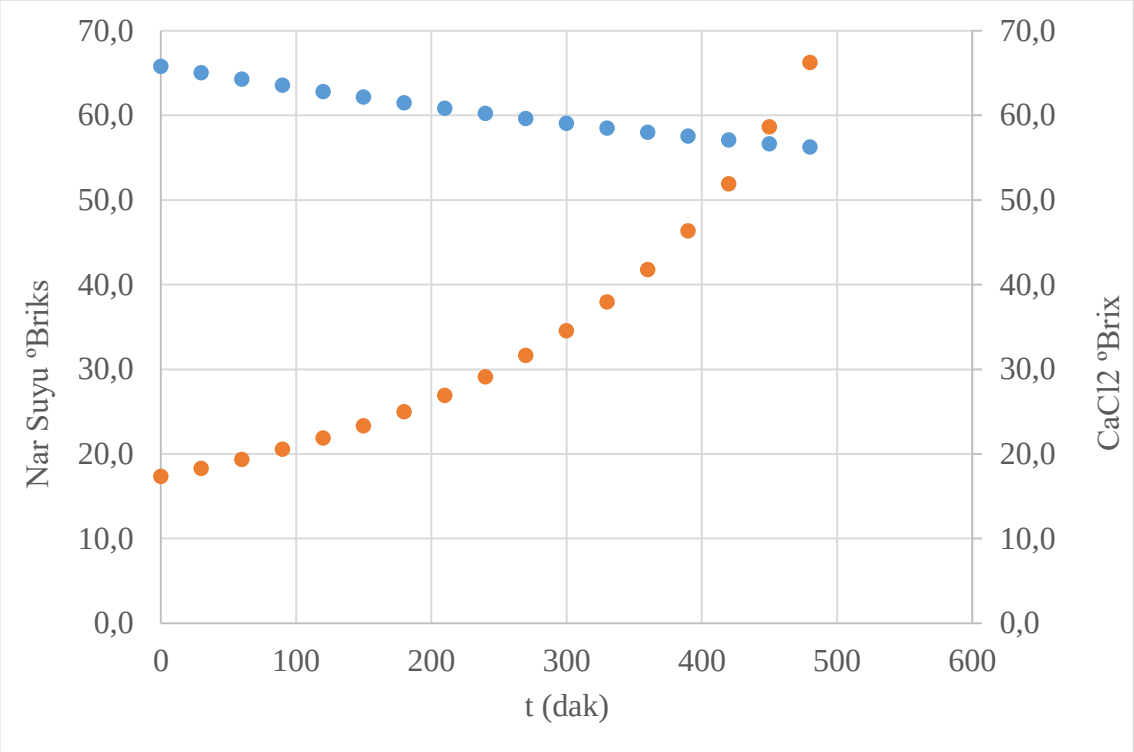
Ozmotik distilasyon yöntemini diğer membran ayırma yöntemlerinden ayıran en önemli avantajı, hidrofobik karakterde olan membrandan sadece su buharının ve sınırlı miktarda da uçucu bileşiklerin geçmesi, suda çözünen küçük molekül ağırlığına sahip bileşenlerin membran porlarından geçişinin mümkün olmamasıdır (Onsekizoğlu; 2012). Ters ozmoz sistemi gibi basınç kaynaklı proseslerde sistem performansını olumsuz yönde etkileyen büyük molekül ağırlığındaki bileşenlerin membran yüzeyinde birikmesiyle görülen kek tabakası oluşumu ozmotik distilasyon yönteminde ancak yüksek ºBriks seviyelerine çıkıldıkça görülmektedir (Curcio and Drioli, 2005).

Şekil 4.10.'da selüloz asetat membranı kullanılarak ters ozmoz sisteminde ön konsantre edilen nar sularının ozmotik distilasyon ile konsantrasyonunda transmembran akısının zamanla değişimi gösterilmiştir. Başlangıç akısı 0.77 kg/m^{2}h olan transmembran akısı 480 dakika uygulama süresinin sonunda 0.45 kg/m^{2}h seviyesine düşmüştür. Ters ozmoz uygulamasından geçirilen nar sularının kuru madde miktarındaki artış, ozmotik distilasyon sisteminin sürücü kuvveti olan ozmotik basınç farkının çok az düzeylerde azalmasına neden olmuştur. Ozmotik distilasyon prosesi ters ozmoza kıyasla düşük akı seviyelerinde olmasına rağmen uzun süre boyunca bu akı seviyesini korumaktadır. Viskozite etkilerinin 300 dakika sonunda ortaya çıkmaya başladığı Şekil 4.10'da ki akı profilinden açıkça görülmektedir. ºBriks seviyesinin bu süre zarfında 34.6 ºBriks'e ulaştığı belirlenmiştir.



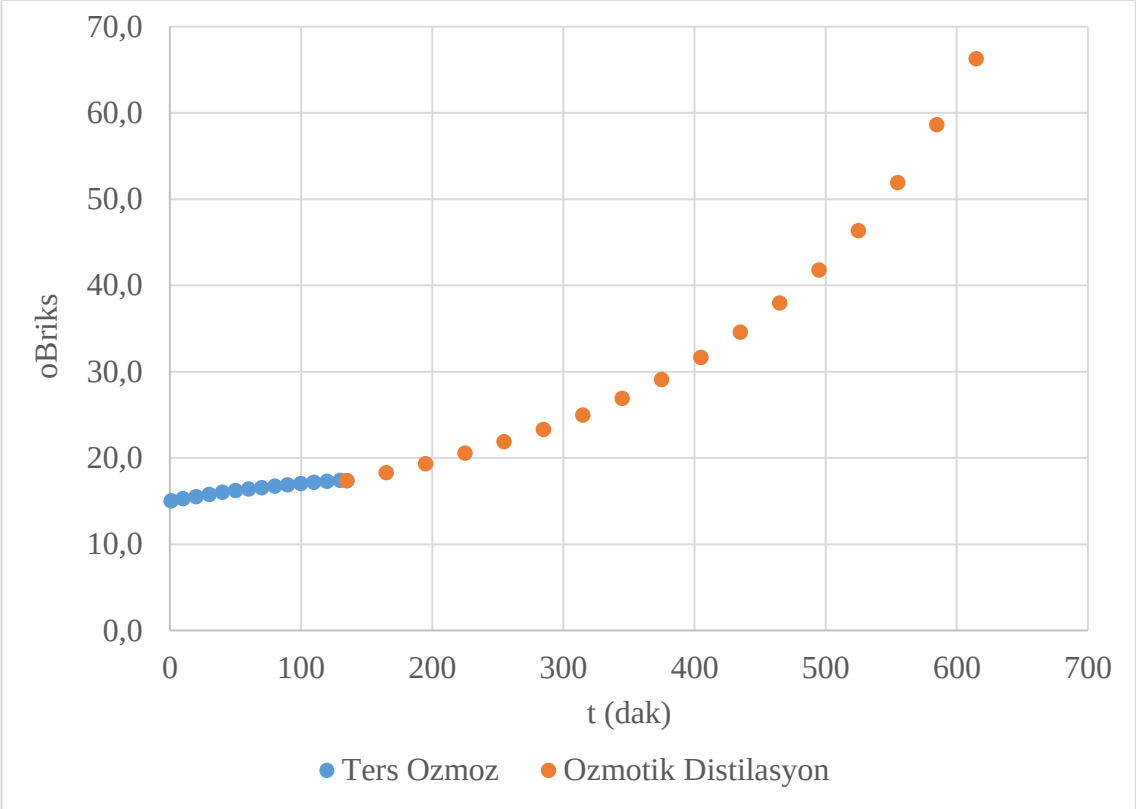
Şekil 4.10. Selüloz asetat membranı kullanılarak ters ozmoz sisteminde ön konsantre edilen nar sularının ozmotik distilasyon ile konsantrasyonu sırasında transmembran akısının zamanla değişimi

Şekil 4.11'de selüloz asetat membranı kullanılarak ters ozmoz sisteminde ön konsantre edilen nar sularının ozmotik distilasyon ile konsantrasyonunda çözünür kuru madde miktarındaki zamanla değişimler $CaCl_2$ çözeltisinin ºBriks değerindeki değişimlerle karşılaştırmalı olarak gösterilmiştir. $CaCI_2$'nin başlangıç konsantrasyonu 65.8±0.1 ºBriks olarak ölçülmüş, konsantrasyon uygulmasının ardından $CaCI_2$'nin 56.3±0.1 ºBriks seviyesine seyreldiği tespit edilmiştir. Cassano vd., (2003) narenciye (portakal ve limon) ve havuç suyunun konsantrasyonunda entegre membran sistemlerinden yararlanarak 60-63 ºBriks seviyelerine konsantre edildiğini ifade etmiştir. Souza vd., (2013) camu-camu suyu üzerinde gerçekleştirmiş olduğu çalışmada, ters ozmoz prosesi ile 28.5 ºBriks konsantrasyon seviyelerine konsantre edilen camu-camu suyunun ozmotik distilasyon ile 56.6 ºBriks seviyesine konsantrasyon edildiğini belirtmiştir.



Şekil 4.11. Selüloz asetat membranı kullanılarak ters ozmoz sisteminde ön konsantre edilen nar sularının ozmotik distilasyon ile konsantrasyonu sırasında nar sularının ve $CaCI_2$'nin ºBriks değerinin zamanla değişimi

Şekil 4.12'de, selüloz asetat membranı kullanılarak ters ozmoz sisteminde ön konsantre edilen nar sularının ozmotik distilasyon ile konsantrasyonunda ulaşılan ºBriks seviyesindeki değişimler gösterilmiştir. Selüloz asetat ters ozmoz membranları kullanılarak 135 dakikada 17.4±0.1 ºBriks seviyesine ön konsantrasyonu gerçekleştirilen nar suları ozmotik distilasyon sistemi ile 66.3±0.1 ºBriks seviyesine 480 dakikada ulaşmıştır. Sonuç olarak, başlangıçta 15.0±0.1 ºBrikse sahip nar sularının 66.3±0.1 ºBriks seviyesine kadar entegre membran süreçleriyle konsantrasyonu 615 dakikada tamamlanmıştır.



Şekil 4.12. Berrak nar sularının selüloz asetat ters ozmoz membranı kullanılan entegre membran süreçleri ile konsantrasyonunda ºBriks değerinin zamanla değişimi

4.3. Farklı Membran Uygulamalarının Berrak Nar Sularının Bazı Kalite Karakteristiklerine Etkileri

Bu çalışmada, berrak nar suyu konsantresi üretiminde kullanılan ozmotik distilasyon konsantrasyon prosesleri öncesine ters ozmoz sisteminin entegrasyonunun, ürünlerin kalitesine olan etkileri kıyaslamalı olarak değerlendirilmiştir. Bu amaçla, yaklaşık 65-66 ^{o}Brikse sahip nar suyu konsantreleri, kalite kontrol analizleri öncesinde kontrol olarak seçilen berrak nar suyunun orijinal ^{o}Briks değeri olan 15 ± 0.1^{o}Brikse kadar seyreltilmiş, kalite parametrelerinin analizinde bu ^{o}Briks değeri esas alınarak örnekler arasında kıyaslama yapılmıştır.

4.3.1. pH ve toplam asitlik değerleri

Çizelge 4.1'de farklı üretim yöntemleri ile konsantre edilen nar sularının pH ve toplam asitlik değerlerindeki değişimler gösterilmiştir.

Çizelge 4.1. Farklı üretim yöntemleri ile üretilen berrak nar sularının pH ve toplam asitlik değerleri

		pH*	Toplam asitlik* (g/100 mL)
Berrak nar suyu (kontrol)		3.05±0.00[a]	1.35±0.02[a]
	OD	3.07±0.00[a]	1.31±0.02[a]
	TO (PA)	3.06±0.00[a]	1.34±0.05[a]
	OD	3.06±0.01[a]	1.34±0.03[a]
	TO (CA)	3.04±0.01[a]	1.39±0.02[a]
	OD	3.06±0.01[a]	1.35±0.01[a]

TO: ters ozmoz; OD: ozmotik distilasyon; PA.: poliamid; CA: selüloz asetat;

* Toplam asitlik pH 8.1'e göre sitrik asit cinsinden verilmiştir.

* Sütun içinde aynı harfle isaretli ortalamalar arasında istatistik önemde fark yoktur (P>0.05); n=3

Berraklaştırılmış nar suyunun pH değeri 3.05±0.00 ve toplam asitlik değeri ise sitrik asit cinsinden 1.35±0.02 g/100 mL olarak tespit edilmiştir. Turfan (2008) nar meyvesini bütün meyveden presleyerek ardından soğuk jelatin ile berraklaştırma işlemini gerçekleştirdiği çalışmada, berrak nar sularının pH değerini 3.7, toplam asitlik değerini ise 1.10 g/100 mL olarak kaydetmiştir. Daha önceki yapılan çalışmalara baktığımızda incelediğimiz berrak nar suyuna ait pH ve toplam asitlik değerleri önceki yapılan analiz sonuçları ile paralel sonuç göstermektedir.

Tukey çok karşılaştırma analizleri sonuçlarına göre, çalışma süresince incelenen ters ozmoz ve ozmotik distilasyon yöntemi ile konsantrasyonun pH ve toplam asitlik üzerinde belirgin bir fark ortaya koymadığı tespit edilmiştir. Nar sularının

konsantrasyon sürecinde kullandığımız ters ozmoz ve ozmotik distilasyon proseslerinde nar suyu örneklerinin sıcaklıkları 25 ºC seviyesinde tutulmuştur.

Nar suyunun konsantrasyonunda termal yöntemlerin ve membran yöntemlerinin kıyaslamalı olarak kullanıldığı bir çalışmada pH ve toplam asitlik değerleri arasında farklılık gözlenmemiştir (Onsekizoğlu,2013). Cassano ve ark. (2011) berraklaştırılmış nar sularının ozmotik distilasyon yöntemiyle konsantrasyonu sırasında, pH ve toplam asitlik değerlerinde önemli farklılıklar oluşmadığını rapor etmiştir. Tonon ve ark., (2012) ters ozmoz ve ozmotik disitilasyon yöntemiyle elma sularını 55-65 ̊Briks seviyelerine konsantre etmişlerdir. Bu konsantrasyonla birlikte elde edilen ürünlerin pH ve toplam asitlik değerlerinin başlangıçtaki berraklaştırılmış elma suyuna ait değerlere yakın olduğu kaydedilmiştir. Benzer şekilde, farklı meyve sularının ters ozmoz ve ozmotik distilasyon yöntemleri ile konsantrasyonunda pH ve toplam asitlik değerlerinde belirgin farklılıkların olmadığı daha önce yapılan diğer bazı çalışmalarla da ortaya konulmuştur (Vaillant vd., 2011; Cassano, vd.,2003; Conidi, vd., 2011; Cassano ve Driolli,2007).

4.3.2. Renk değerleri

Şekil 3.4'de verilen akım şemasında belirtildiği gibi farklı yöntemler kullanılarak üretilen berrak nar sularının renk değerleri çizelge 4.2'de verilmektedir.

CIE $L^*a^*b^*$ sistemine göre, L^* değeri parlaklığın göstergesi olup, 0 (siyah) ile 100 (beyaz) aralığında değer almaktadır. a^* değeri kırmızı-yeşil ve b^* değeri ise sarı-mavi skalayı göstermektedir. Bu renk değerleri ile ilgili delta değerleri de mevcuttur. ΔL^*, Δa^* ve Δb^* değerleri referans olarak kullanılan örnek ile incelenen örneğin L^*, a^* ve b^* değerleri arasındaki farkları göstermektedir. ΔE^* değeri ise örneklerin kontrol grubu (berrak nar suyu) ile arasındaki toplam renk farkını ifade etmektedir. ΔE^* ne kadar büyükse karşılaştırılan renklerin arasındaki fark da o kadar büyüktür.

Çizelge 4.2. Farklı üretim yöntemleri ile üretilen berrrak nar sularının renk değerleri

	L*	***a****	***b****	ΔE
Berrak nar suyu (kontrol)	28.4±0.5[a]	53.7±0.0[a]	41.9±0.0[a]	-
OD	29.0±0.5[a]	53.5±0.6[a]	41.9±0.4[a]	1.25±0.55[a]
TO (PA)	28.2±0.5[a]	52.2±0.1[a]	41.4±0.5[a]	1.94±0.25[a]
OD	28.1±0.5[a]	52.0±0.8[a]	40.9±0.7[a]	2.43±0.14[a]
TO (CA)	28.7±0.0[a]	52.9±1.4[a]	41.1±0.2[a]	1.76±0.79[a]
OD	28.4±0.1[a]	53.4±0.0[a]	40.6±0.1[a]	1.48±0.09[a]

TO: ters ozmoz; OD: ozmotik distilasyon; PA.: poliamid; CA: selüloz asetat;

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

Nar suyunun bileşiminde doğal olarak bulunan monomerik antosiyaninler, nar suyu konsantrelerinin ticari değerini belirleyen faktörlerden en önemlisidir. Ayrıca bu özellik narın kendine has parlak kırmızı rengini meydana getirmektedir (Turfan,2008). Isıl işlem uygulanmış meyve sularında *L** değerindeki azalma esmerleşmenin göstergesi olarak kabul edilmektedir (Lozano ve Ibarz, 1997).

Çalışmamızda, Tukey çoklu test sonucuna göre, berraklaştırılan nar sularının ters ozmoz ve ozmotik distilasyon uygulamalarıyla konsantrasyonunun örneklerin *L**, *a** ve *b** değerlerine önemli bir etkisi olmadığı gözlemlenmiştir.

Maskan (2006), farklı konsantrasyon yöntemleri ile (vakum evaporasyon, mikrodalga, atmosferik basınç altında evaporasyon) konsantre edilen nar sularının *L**, *a** ve *b** değerleri incelemiştir. Özellikle vakum evaporasyon kullanılan proseste nar suyunun renginin kahverengi tonlarına doğru değiştiği rapor edilmiş ve bu değişim antosiyaninlerin yüksek ısıl işlem uygulaması sonucunda parçalanmasıyla açıklanmıştır.

Çalışmamızda ters ozmoz ve ozmotik distilasyon yöntemleri kullanılarak gerçekleştirilen konsantrasyon basamaklarının L^*, a^* ve b^* değerleri üzerine etkisinin önemli olmaması ($P > 0.05$), hem ters ozmoz prosesinin hem de ozmotik uygulamasının geleneksel evaporasyon uygulamaları ile karşılaştırıldığında çok daha düşük sıcaklıklarda gerçekleştirilmesinden kaynaklanmaktadır. Gerçekleştirdiğimiz deneylerde ters ozmoz sisteminde meyve suyu sıcaklığı yüksek basıncın etkisiyle en fazla 33± 2 ºC seviyelerine kadar yükselmiş, ozmotik disitilasyon uygulaması ise oda sıcaklığı koşullarında gerçekleştirilmiştir.

Üzüm suyu üzerine yapılmış olan bir çalışmada, farklı sıcaklık (20, 30 ve 40 ºC) ve farklı basınç seviyelerinin (40, 50 ve 60 bar) uygulandığı ters ozmoz sisteminde üzüm suyunun karakteristik renginin uygulama süresince korunduğu bildirilmiştir (Gurak, 2010).

Ozmotik distilasyon yöntemi kullanılarak konsantrasyonu gerçekleştirilen farklı meyve sularında da benzer bulgular elde edilmiştir. Hongvaleerat ve ark., (2008) ananas sularının konsantrasyonunda kullandıkları ozmotik distilasyon süreci boyunca örneklerin renklerinin değişmediğini ifade etmiştir. Narenciye ve havuç suyunun konsantrasyonunda kullanılan membran yöntemlerinde de ürünlerin renklerinin ve aromalarının koruduğunu belirtilmiştir (Cassano, vd.,2011). Ters ozmoz ve ozmotik distilasyon yöntemi ile konsantrasyon üzerine yapılan farklı çalışmalarda da benzer sonuçlar elde edilmiştir (Kujawski, vd.,2013;Bahçeci, vd., 2015; Souza, vd., 2013).

4.3.3. Toplam fenolik madde miktarı

Çizelge 4.3'te berraklaştırılmış ve membran uygulamaları ile konsantre hale getirilen ürünlerin toplam fenolik madde miktarları gösterilmiştir. Toplam fenolik madde miktarı gallik asit cinsinden verilmiştir. Tukey çoklu karşılaştırma testi sonuçları, çalışma kapsamında incelenen ters ozmoz prosesi kullanılarak gerçekleştirilen konsantrasyon aşamalarının berrak nar suyunda bulunan toplam fenolik madde içeriğine dikkat çekici bir etkisinin olmadığını göstermiştir ($P > 0.05$). Benzer şekilde, ozmotik distilasyon ile konsantre edilen nar sularının toplam fenolik madde miktarlarında da önemli farklılıklar bulunmamıştır.

Cisse ve ark., (2011) ozmotik distilasyon ile konsantre edilen elma suyu, üzüm suyu ve roselle ekstraktının toplam fenolik madde miktarlarında önemli bir değişiklik olmadığını ifade etmişlerdir. Cornelian vişne suyu örnekleri 15 saat süren ozmotik distilasyon prosesi sonunda 51.45 ºBriks seviyesine konsantrasyonu sonunda fenolik madde içeriğinin korunduğu gözlemlenmiştir (Bélafi-Bakó ve Boór, 2011). Diğer bir çalışmada, Kujawski ve ark., (2013) kırmızı üzüm suyunun konsantrasyonunda ozmotik distilasyon prosesinden yararlanılmıştır. Başlangıç konsantrasyon seviyeleri farklı (örneğin, 5, 10 ve 20 ˚Briks) olan üzüm suyu örnekleri ozmotik distilasyon ile 65˚Briks seviyesine konsantre edilmiştir. Konsantrasyon sürecince fenolik maddelerin korunduğu rapor edilmiştir (Kujawski, vd.,2013).

Çizelge 4.3. Farklı üretim yöntemleri ile üretilen berrak nar sularının toplam fenolik madde miktarları

	Toplam fenolik madde miktarı* (mg gallik asit eşdeğeri/100 mL)
Berrak nar suyu (kontrol)	183±18[a]
OD	177±7[a]
TO (PA)	198±9[a]
OD	169±7[a]
TO (CA)	185±15[a]
OD	170±10[a]

TO: ters ozmoz; OD: ozmotik distilasyon; PA.: poliamid; CA: selüloz asetat;

* Toplam fenolik madde miktarı gallik asit (mg/100mL) cinsinden verilmiştir

**Sütun içinde aynı harfle isaretli ortalamalar arasında istatistik önemde fark yoktur (P>0.05); n=3*

4.3.4. Toplam monomerik antosiyanin miktarı

Nar suyunun karakteristik rengi olan kırmızı-viyole renginden sorumlu olan antosiyaninlerin sağlık üzerine de olumlu etkileri bulunmaktadır (Gil vd.,2000). Yüksek sıcaklık, pH, oksijen, hidrojen peroksit gibi farklı kimyasal ve fiziksel uygulamaların antosiyaninlerin yapısını önemli ölçüde değiştirdiği bilinmektedir.

Farklı membran uygulamalarıyla üretilen berrak nar sularının toplam monomerik antosiyanin miktarları çizelge 4.4 'te gösterilmektedir. Nar sularındaki toplam monomerik antosiyanin miktarı cyanidin-3-glucoside cinsinden verilmiştir.

Tukey çoklu karşılaştırma testi sonuçları, çalışma kapsamında incelenen ters ozmoz ve ozmotik distilasyon ile konsantrasyon aşamalarının berrak nar sularının toplam monomerik antosiyanin içeriğine önemli etkisinin olmadığını göstermiştir ($P > 0.05$).

Kızılcık suyunun ozmotik distilasyon prosesi kullanılarak konsantre edildiği çalışmada, kızılcık suyunun antosiyanin içeriğinin ozmotik distilasyon prosesinde önemli ölçüde değişmediği rapor edilmiştir (Zambra, vd.,2015).

Yapılan bir çalışmada, berraklaştırılan nar sularının ozmotik distilasyon ve termal evaporasyon yöntemleri ile konsantrasyonunda toplam monomerik antosiyanin değerlerinde sırasıyla %6.8 ve %16 oranında kayıplar olduğu tespit edilmiştir. Termal evaporasyondaki bu düşüş antosiyaninlerin yüksek sıcaklıkta bozunması ile ilişkilendirilmiştir (Onsekizoğlu, 2013). Berraklaştırılmış nar suları üzerine yapılan bir diğer çalışmada, ozmotik distilasyon ile konsantre edilen örneklerin antosiyanin miktarında yaklaşık olarak %23'lük bir azalma rapor edilmiştir (Cassano ve ark., 2011).

Çizelge 4.4. Farklı üretim yöntemleri ile üretilen berrak nar sularının toplam monomerik antosiyanin miktarı

	Toplam monomerik antosiyanin (mg/L)*
Berrak nar suyu (kontrol)	189±21[a]
OD	189±1[a]
TO (PA)	169±5[a]
OD	166±2[a]
TO (CA)	180±13[a]
OD	182±12[a]

TO: ters ozmoz; OD: ozmotik distilasyon; PA.: poliamid; CA: selüloz asetat;

* TMA: Toplam monomerik antosiyanin miktarı cyanidin-3-glucoside cinsinden verilmiştir

* Sütun içinde aynı harfle isaretli ortalamalar arasında istatistik önemde fark yoktur *(P>0.05); n=3*

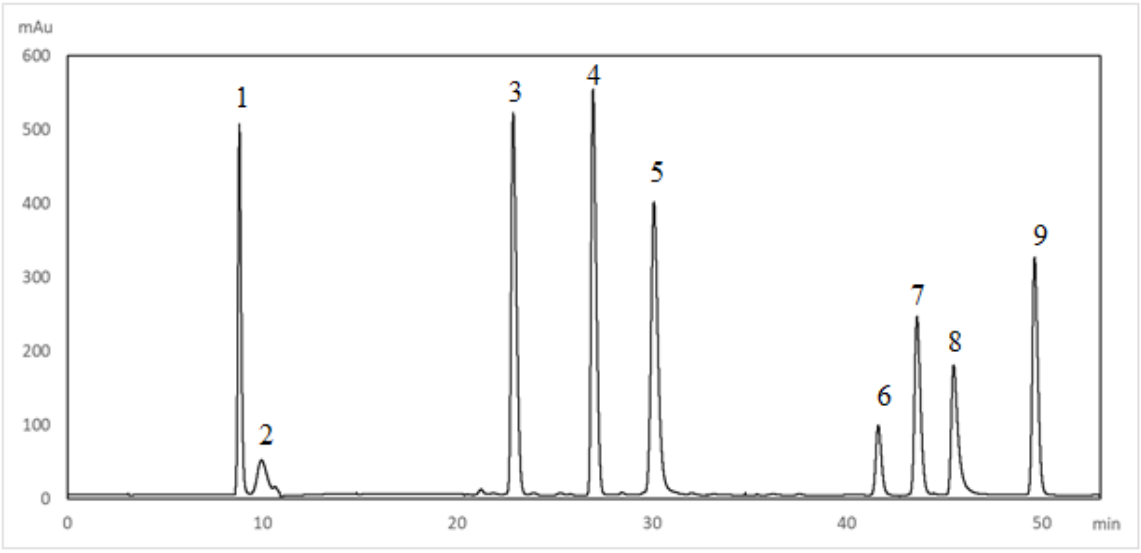
4.3.5. Berrak nar sularının fenolik madde bileşimi

Narın kabuğunda yüksek oranda bulunan tanenler, narın tanelerine kıyasla daha yüksek miktarda fenolik bileşik içerir. Presleme sırasında kabukta bulunan fenolik bileşikler meyve suyuna geçer. Narın yapısında bulunan fenolik bileşikler, meyve suyunun duyusal özelliklerin (renk, acı vb.) oluşmasında rol oynar. Diğer taraftan, fenolik maddelerin varlığının fazla olması meyve suyunda istenmeyen yoğun bir tat, bulanıklık ve tortu oluşumuna sebep olmaktadır (Onsekizoğlu,2014).

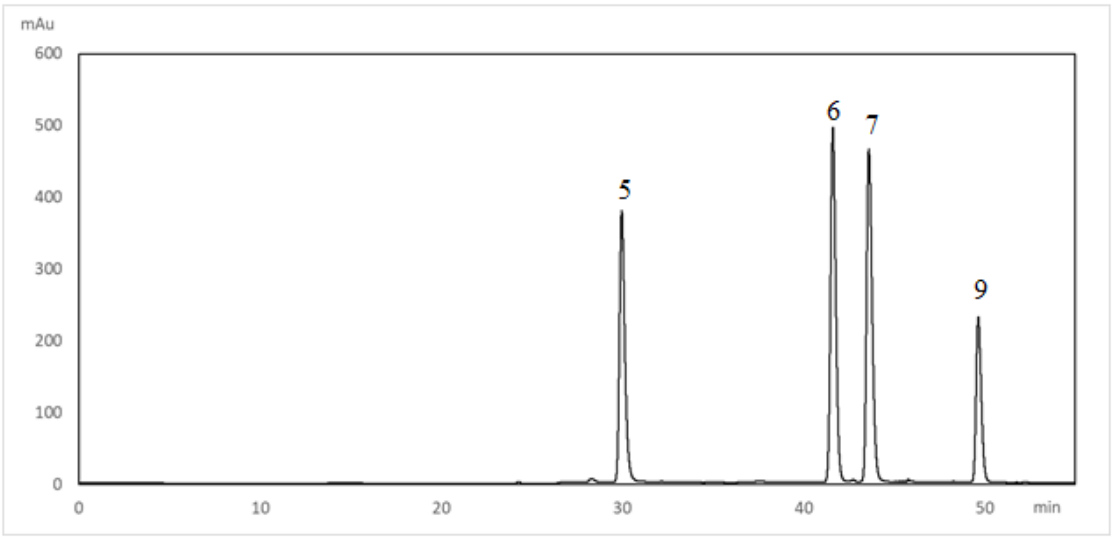
Fenolik madde standartlarına ait kromatogramlar Şekil 4.13'de, berrak nar suyuna ait HPLC kromatogramları Şekil 4.14'de verilmektedir. Berrak nar suyuna ait fenolik maddelerin kromatogramında görülen piklerin spekturumları ve alıkonma

süreleri ile standartlara ait piklerin spekturumları ve alıkonma süreleri karşılaştırılarak tanımlamaya gidilmiştir.

Berrak nar suyuna ait fenolik maddelerin HPLC kromatogramı incelendiğinde, berrak nar suyunda gallik asit, ellajik asit, kateşin, epikateşin, etil gallat varlığı tespit edilmiştir. Narda bulunan fenolik maddelerin dağılımı, nar meyvesinin çeşidine, hasat zamanına, olgunlaşma sürecine bağlı olarak değişir. Artık vd., (1998) nar sularında gallik asit, kuersetin, kateşin, klorojenik asit ve o-kumarik asit varlığı rapor etmiştir. Bir diğer araştırmada, nar suyundaki fenolik maddelerin önemli bölümünün antosiyaninler (siyanidin, delfinidin ve pelargonidin glikozitleri), punicalagin, gallik ve ellajik asit ile bunların glikozitlerinden oluştuğu bildirilmektedir (Gil vd., 2000).

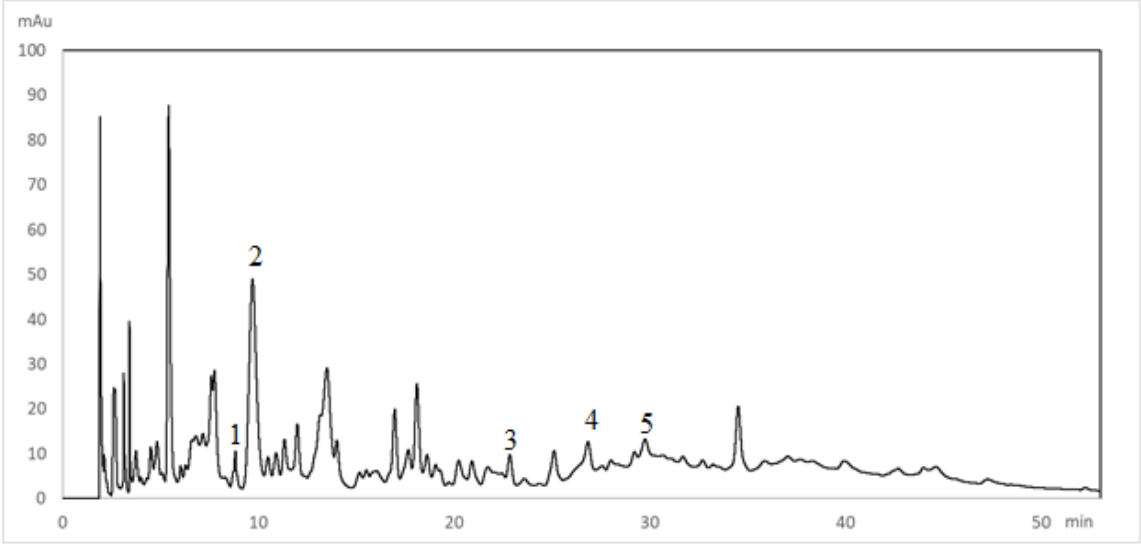


(a)

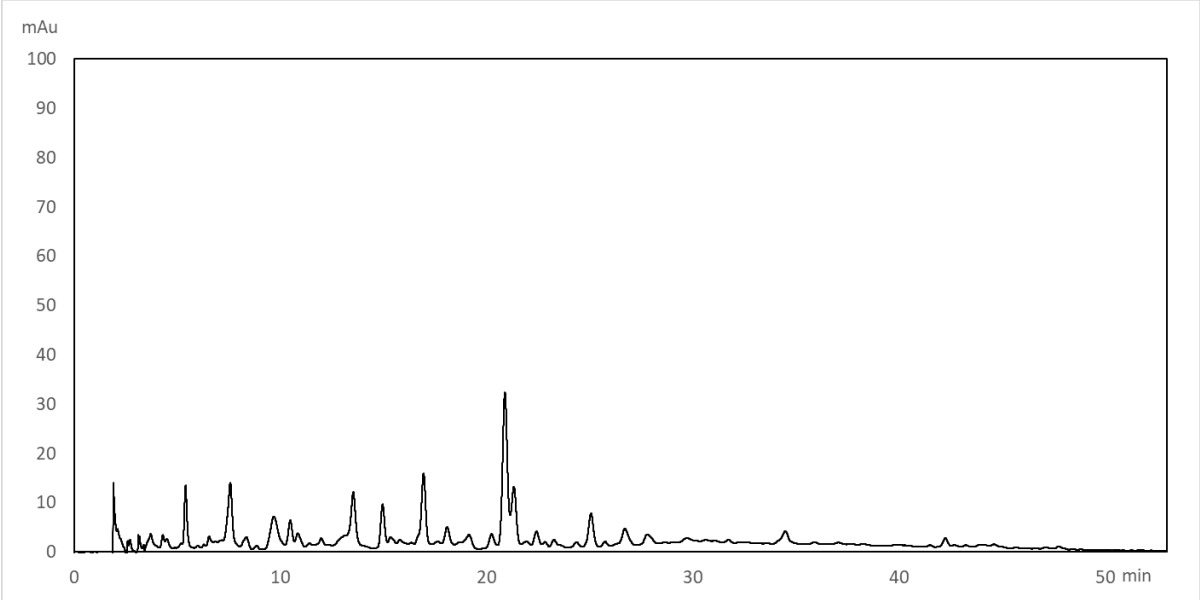


(b)

Şekil 4.13. Fenolik madde standartlarına ait HPLC kromatogramı. [(a) 280 nm, (b) 320 nm; 1. gallik asit, 2. ellajik asit, 3. kateşin, 4. epikateşin, 5. etil gallat, 6. ferulik asit, 7. p-kumarik asit, 8. Propil gallat, 9. 2-hidroksisinamik asit]



(a)



(b)

Şekil 4.14. Berrak nar suyundaki fenolik bileşiklere ait HPLC kromatogramı. [(a) 280 nm, (b) 320 nm; 1. gallik asit, 2. ellajik asit, 3. kateşin, 4. epikateşin, 5. etil gallat]

Şekil 3.4'te belirtilen akım şemasında gösterilen farklı üretim yöntemleri ile elde edilen nar sularının fenolik madde bileşimlerinde meydana gelen değişiklikler çizelge 4.5.'te gösterilmiştir. Berrak nar suyunda ellajik asit miktarının en fazla olduğu; epikateşin ve etil gallatın ise düşük miktarda bulunduğu gözlemlenmiştir.

HPLC yöntemi ile kromatografik olarak belirlenen fenolik maddelerin miktarının toplamının, Folin-ciocalteu ayıracı ile spektrofotometrik olarak belirlenen toplam fenolik madde miktarından düşük olduğu saptanmıştır. Bu durum, meyve suyundaki fenolik maddelerin dışındaki bazı indirgen maddelerin Folin-ciocalteu ile girişim yapmasından kaynaklanmaktadır(Fang vd.,2007; Escarpa vd.,2001).

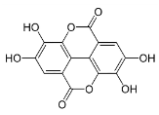
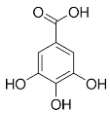
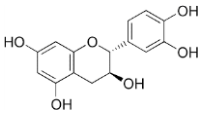
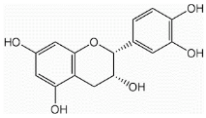
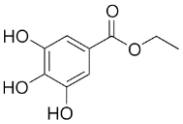
Berrak nar sularının poliamid veya selüloz asestat ters ozmoz membranları ile ön konsantrasyonunda tespit edilen fenolik madde içeriğindeki değişim istatistiksel olarak önemli bulunmamıştır ($P>0.05$).

Ozmotik distilasyon prosesi ile konsantrasyon sırasında da fenolik madde içeriğinin önemli oranda korunduğu gözlenmiştir ($P>0.05$).

Ozmotik distilasyon yöntemi ile elde edilen sonuçlar meyve sularında önceden gerçekleştirilmiş çalışmalar ile paralellik göstermektedir (Destani, vd.,2013; Onsekizoğlu Bağcı,2013; Mirsaeedghazi, 2009). Diğer taraftan, Vaillant ve ark., (2005) kavun suyunun ozmotik evaporasyon ile konsantrasyonu sonunda fenolik maddelerde yaklaşık olarak %30'luk bir kayıp yaşandığını belirtmiştir. Bu kaybın meyve suyunda bulunan polifenol oksidazların konsantrasyon süresi boyunca etkili olmasından kaynaklı olduğu belirtilmiştir (Vaillant, vd.,2005).

Çalışmamızda, ısıl olmayan koşullarda uygulanan entegre membran sistemi ile konsantrasyon sırasında fenolik madde içeriği önemli ölçüde korunmuştur. Elde edilen sonuçlar, toplam fenolik madde analizinde elde edilen sonuçları doğrular niteliktedir.

Çizelge 4.5. Farklı üretim yöntemleri ile üretilen berrak nar sularının fenolik madde bileşimi

	Ellajik asit (mg/L)	**Gallik asit (mg/L)**	**Kateşin (mg/L)**	**Epikateşin (mg/L)**	**Etil gallat (mg/L)**
	 Mw: 302 g/mol	 Mw: 170 g/mol	 Mw: 290 g/mol	 Mw: 290 g/mol	 Mw: 198 g/mol
Berrak nar suyu (kontrol)	274±4 [a]	111±12[a]	93.1±2.7[a]	9.42±0.78[a]	7.45±1.22[a]
OD	275±3 [a]	117±2[a]	94.1±2.0[a]	9.15±0.65[a]	7.65±0.66[a]
TO (PA)	268±4 [ab]	102±8[a]	93.4±1.3[a]	7.71±1.29[a]	7.58±0.96[a]
OD	270±4 [ab]	108±4[a]	90.8±0.6[a]	7.90±1.50[a]	7.49±0.49[a]
TO (CA)	274±1 [a]	113±5[a]	95.0±3.2[a]	8.49±0.28[a]	7.09±0.16[a]
OD	275±3 [a]	112±8[a]	93.7±0.6[a]	8.20±0.06[a]	7.57±1.29[a]

TO: ters ozmoz; OD: ozmotik distilasyon; PA.: poliamid; CA: selüloz asetat;

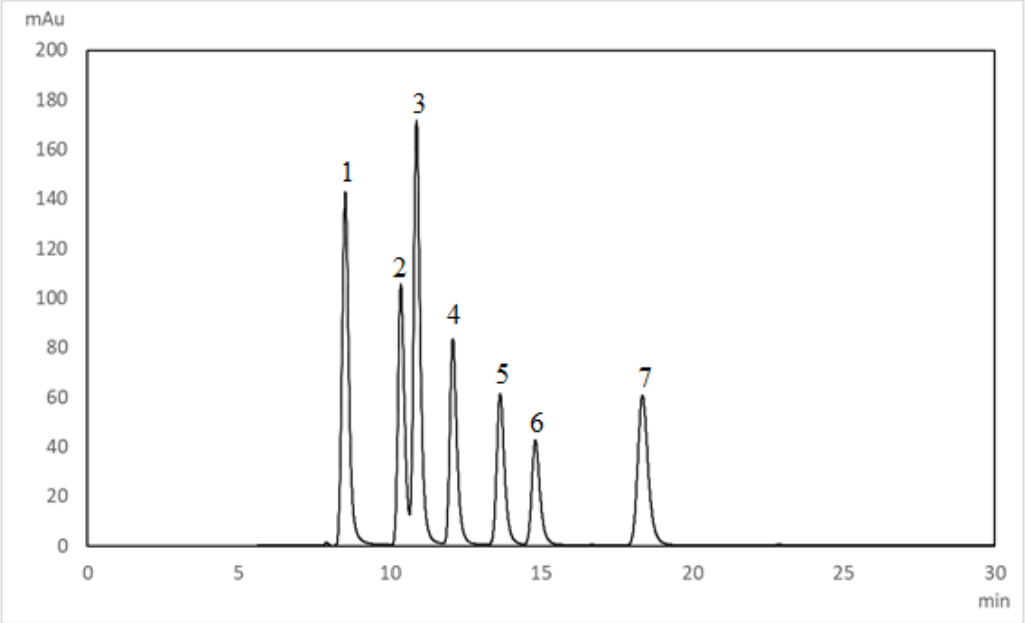
Aynı sütunda aynı harfi kapsayan değerler istatistiksel olarak birbirinden farklı değildir (P>0.05)

4.3.6. Berrak nar sularının organik asit içerikleri

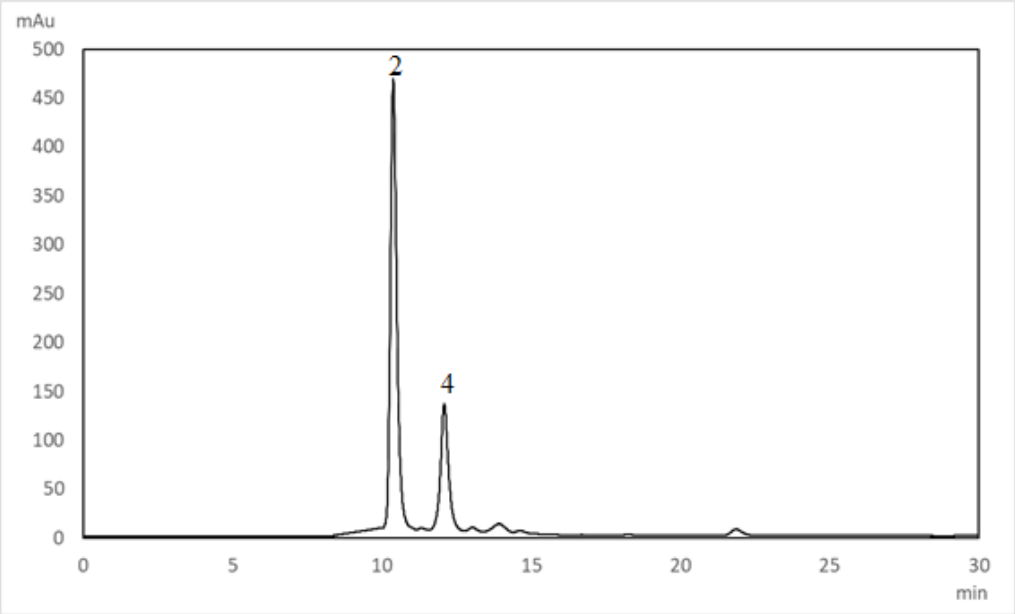
Organik asit standartlarının HPLC kromatogramı Şekil 4.15'de gösterilmiştir. Berrak nar suyunun organik asit dağılımı ise Şekil 4.16.'da verilmektedir. HPLC kromatogramında görülen piklerin spekturumları ve alıkonma süreleri ile standartların spekturumları ve alıkonma süreleri karşılaştırılarak tanımlama yapılmıştır.

Berrak nar sularına ait organik asitlerin HPLC kromatogramı incelendiğinde, çalışılan örneklerde sitrik asit ve malik asit tespit edilmiştir. Berrak nar suyunda en yüksek miktardaki organik asitin 53.3 ± 3.0 mg/L ile sitrik asit olduğu görülmüştür. Ülkemizde yetiştirilen 13 farklı nar meyvesi ile yapılan araştırmada, çesitler arasında organik asit dağılımları arasında önemli farklılıklar olmasına karşın, nar sularındaki başlıca organik asidin sitrik asit olduğu, bunu malik ve tartarik asidin izlediği

belirlenmiştir (Poyrazoglu vd. 2002). Bir diğer çalışmada ise, nar ham suyunda sitrik asit, malik asit, kinik asit ve oksalik asit varlığı rapor edilmiştir. Organik asitlerinin molekül ağırlıkları küçük olduğundan ultrafiltrasyon membranından kolay bir şekilde geçmiştir. ultrafiltrasyon ile berraklaştırılan örnekler farklı membran yöntemleri ve termal evaporasyon proseslerinde konsantre edilen örneklerin değerlerinde dikkat çekici bir farklılık olmadığı gözlemlenmiştir (Onsekizoğlu, 2013).



Şekil 4.15. Organik asit standartlarına ait HPLC kromatogramı [1. okzalik asit, 2. sitrik asit, 3. tartarik asit, 4. malik asit, 5. metilmalonik asit, 6. süksinik asit, 7. fumarik asit].



Şekil 4.16. Berrak nar suyundaki organik asitlere ait HPLC kromatogramı [2. sitrik asit, 4. malik asit].

Şekil 3.4'te belirtilen akım şemasında gösterilen farklı üretim yöntemleri ile elde edilen nar sularının organik asit içeriklerinde meydana gelen değişiklikler çizelge 4.6'de gösterilmiştir.

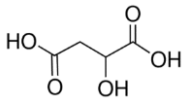
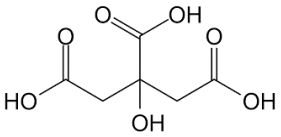
Çalışma kapsamında incelenen ters ozmoz ve ozmotik distilasyon ile konsantrasyon aşamalarının sitrik asit miktarına önemli etkisinin olmadığı gözlenmiştir ($P > 0.05$). Diğer taraftan ters ozmoz prosesi sonrasında, berrak nar sularının malik asit miktarında istatistiksel olarak önemli azalmalar saptanmıştır ($P < 0.05$). Bu durum, yüksek basıncın etkisiyle malik asit molekülünün boyut eleme mekanizmasına göre permeat tarafına penetrasyonuyla açıklanabilir. Ters ozmoz membran geçirgenliğinin açıklanmasında kabul gören temel mekanizma olan boyut eleme mekanizmasına göre, membranların geçirgenlik değerlerinin belirlenmesinde, küresel şekle sahip moleküller esas alınır (Agenson ve Urase, 2003). Her ne kadar molekül ağırlığı ile molekülün uzayda kapladığı hacim, yani molekül iriliği hakkında bir ilişki olduğu kabul edilse de, bu her zaman doğru değildir. Burada söz konusu olan kürenin hacmidir ve çapı molekülün en geniş yayılma gösterdiği boyuttur (Acar ve Gökmen, 2005). Örneğin,

aynı molekül ağırlığına sahip lineer zincir konfigürasyonundaki bir makromolekül ile dallanmış konfigürasyona sahip bir makromolekülün efektif hacimleri ve dolayısı ile membran tarafından tutulması farklıdır. (Maier vd., 1990). Dolayısıyla sitrik asit molekülünün hem moleküler boyutu hem de efektif hacmi göz önünde bulundurulduğunda, proses başlangıcında malik asidin geçebildiği membran yüzeyinden geri çevrilmesi muhtemel görünmektedir. Ters ozmoz prosesinin ilerleyen dakikalarında, yüksek basıncın etkisiyle porlar tıkanmaya başlar ve adsorpsiyon tabakası oluşur. Oluşan adsorpsiyon tabakasının proses süresince membranın porlarını tıkayarak, geçirgenliğini düşürmesinin bir sonucu olarak da malik asitin tamamı permeat kısmına geçememiş, konsantrasyondaki azalma sınırlı bir düzeyde kalmıştır (%11). Bu nedenle spektrofotometrik olarak belirlenen toplam asitlik tayininde poliamid membran kullanılarak gerçekleştirilen ters ozmoz prosesinde kontrol örneğine kıyasla önemli bir fark saptanamamış olabilir.

Çalışma süresince incelenen ters ozmoz ve ozmotik distilasyon ile konsantrasyon basamaklarının sitrik asit miktarında belirgin bir farklılığa neden olmadığı tespit edilmiştir ($P>0.05$).

Kaktüs armut meyve suyunda ultrafiltrasyon/ozmotik distilasyon entegre membran sistemini kullanarak berraklaştırma ve konsantrasyon işlemlerini gerçekleştiren Cassano ve ark., (2007), kaktüs armut meyve suyunun orijinal askorbik asit, sitrik asit ve glutamik asit miktarlarının korunduğunu rapor etmişlerdir. Cisse vd., (2005) de ozmotik distilasyonla konsantrasyonun portakal sularının organik asit içeriklerine bir etkisi olmadığını rapor etmiştir.

Çizelge 4.6. Farklı üretim yöntemleri ile üretilen berrrak nar sularının organik asit bileşimi

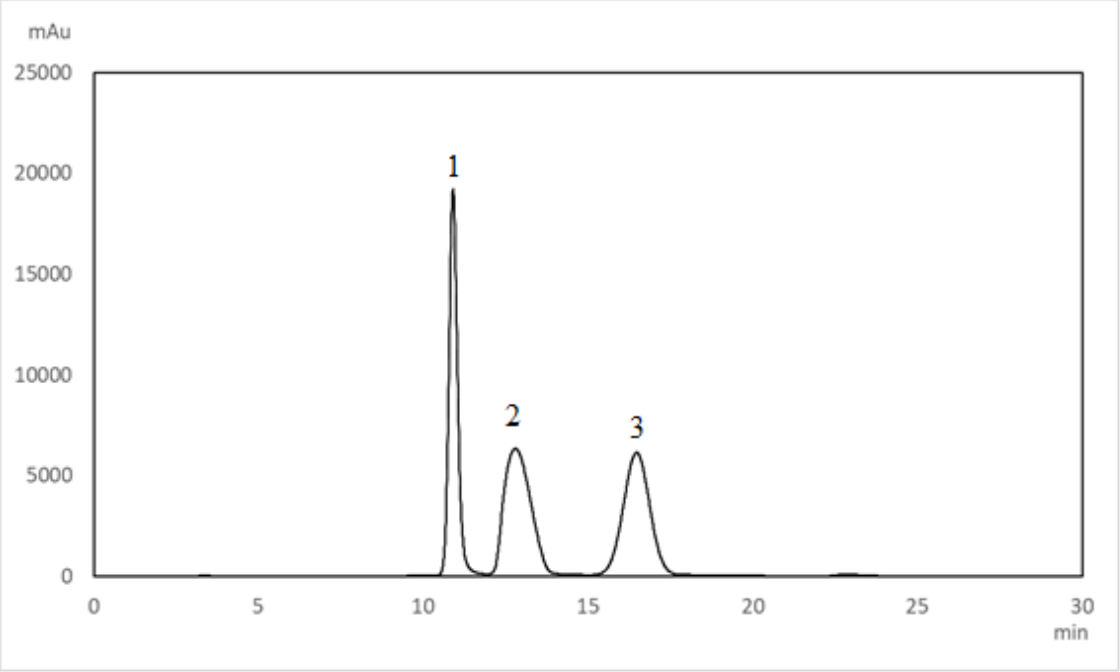
		Malik asit* **(g/L)**	**Sitrik asit*** **(g/L)**
		 Mw: 134 g/mol	 Mw: 192 g/mol
Berrak nar suyu (kontrol)		6.03±0.03[a]	53.3±3.0[a]
	OD	6.06±0.03[a]	54.9±0.3[a]
	TO (PA)	5.31±0.07[b]	59.2±1.6[a]
	OD	5.33±0.41[b]	54.4±0.0[a]
	TO (CA)	4.97±0.33[b]	56.7±0.2[a]
	OD	5.27±0.03[b]	59.9±0.2[a]

TO: ters ozmoz; OD: ozmotik distilasyon; PA.: poliamid; CA: selüloz asetat;

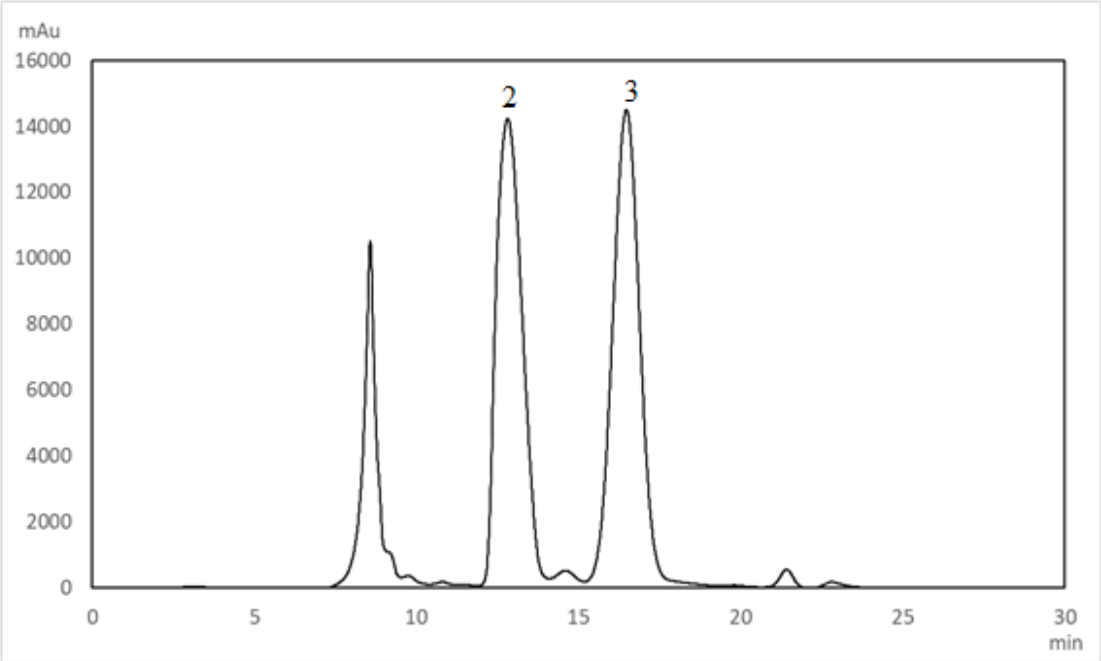
* *Sütun içinde aynı harfle isaretli ortalamalar arasında istatistik önemde fark yoktur (P>0.05); n=3*

4.3.7. Berrak nar sularının şeker içerikleri

Şeker standartlarına ait HPLC kromatogramı Şekil 4.17.'de, berrak nar suyuna ait kromatogram Şekil 4.18.'de gösterilmektedir. Berrak nar suyunda şekerlere ait HPLC kromatogramında yapılan incelemelerde birbirlerine çok yakın seviyelerde glukoz ve fruktoz varlığı saptanmıştır. Çalışılan berrak nar suyu örneklerinde sakkaroz tespit edilmemiştir. Nuncio-Jáuregui (2014) ticari nar suyu örneklerinde sakkarozun eser miktarda olduğunu bildirmiştir. Tezcan vd. (2009) de nar suyunda yalnızca glukoz ve fruktoz varlığı rapor etmiştir. Conidi, vd. (2017) de nar suyunda sadece glukoz ve fruktoz tespit etmiş, narda sakkarozun bulunmamasını, olgunlaşma sırasında sakkarozun glukoz ve fruktoza enzimatik olarak hidrolizi ile açıklamıştır.



Şekil 4.17. Şeker standartlarına ait HPLC kromatogramı [1.sakkaroz, 2. glukoz, 3. fruktoz]



Şekil 4.18. Berrak nar suyunda saptanan şekerlere ait HPLC kromotogramı [2. glukoz, 3. fruktoz]

Şekil 3.4'de verilen akım şemasına göre farklı yöntemlerle berrak nar suyu üretimi sırasında berrak nar sularının şeker miktarlarında meydana gelen değişimler çizelge 4.7.'de gösterilmiştir.

Poliamid veya selüloz asetat ters ozmoz membranları ile ön konsantrasyon aşamalarının berrak nar sularının glukoz ve fruktoz miktarına önemli etkisinin olmadığı gözlenmiştir ($P > 0.05$). Çalışma kapsamında uygulanan ozmotik distilasyon uygulamalarında da her iki şeker miktarlarının da korunduğu gözlenmiştir ($P > 0.05$). Elde edilen sonuçlar ozmotik distilasyonla meyve sularının konsantasyonunu ele alan literatür verileri ile uyum içerisindedir.

Kavun suyunun ozmotik distilasyon membran sistemini kullanılarak konsantrasyonu sırasında glukoz, fruktoz ve sukroz miktarlarında önemli farklılıklar olmadığı belirtilmiştir (Vaillant, vd.,2005). Portakal sularının ozmotik distilasyonla konsantrasyonunun ürünlerin şeker bileşimlerine bir etkisi olmadığı rapor edilmiştir (Cisse vd., 2005).

Çizelge 4.7. Farklı üretim yöntemleri ile üretilen berrrak nar sularının şeker içerikleri

		Glukoz (g/L)*	Fruktoz (g/L)*
Berrak nar suyu (kontrol)		69.97±1.45[a]	74.72±0.51[a]
	OD	69.79±1.30[a]	75.22±0.21[a]
	TO (PA)	70.21±0.34[a]	74.75±0.29[a]
	OD	69.14±0.27[a]	74.95±0.11[a]
	TO (CA)	69.98±0.13[a]	74.38±0.86[a]
	OD	70.25±1.71[a]	75.12±1.89[a]

TO: ters ozmoz; OD: ozmotik distilasyon; PA.: poliamid; CA: selüloz asetat;

* *Sütun içinde aynı harfle isaretli ortalamalar arasında istatistik önemde fark yoktur (P>0.05); n=3*

4.3.8. Berrak nar sularının toplam antioksidan aktivite değerleri

Şekil 3.4'te gösterilen akım şemasına göre berrak nar suyu üretiminde uygulanan farklı konsantrasyon aşamaları sonrasında berrak nar suyunun antioksidan aktivite değerlerinde meydana gelen değişimler çizelge 4.8'de verilmektedir.

Berrak nar suyunun antioksidan aktivite değeri 11.46±0.94 μmol Troloks/mL olarak belirlenmiştir. Çalışmada elde ettiğimiz değerler literatürde yer alan veriler ile benzerlik göstermektedir (Gil vd.,2000; Cassano vd., 2011).

Literatürde nar meyvesinin bütün olarak preslenmesiyle elde edilen nar suyundaki antioksidan aktivitenin çoğunlukla hidrolize olabilen fenolik maddelerden (ellajitanenler ve gallotanenler), ellajik asitten, antosiyaninlerden ve diğer

flavonoidlerden (kuersetin, kamferol ve lutelin glikozitler) kaynaklı olduğu rapor edilmektedir (Seeram vd, 2005). Bu bilgiler doğrultusunda nar suyunda bulunan toplam antioksidan aktivite miktarı ile toplam fenolik madde miktarının doğrudan ilişkili olduğu sonucu çıkarılabilir (Tezcan vd., 2009). Nitekim, çalışmamızda toplam fenolik madde miktarı sonuçlarına benzer şekilde, Tukey çoklu karşılaştırma testi sonuçları, çalışma kapsamında incelenen ters ozmoz aşamasının berrak nar sularının toplam antioksidan aktivite değerine önemli etkisinin olmadığını göstermiştir ($P > 0.05$). Gurak vd. (2010) de farklı sıcaklık ve basınç seviyelerinde uygulanan ters ozmoz boyunca üzüm suyunun toplam antioksidan aktivite değerlerinin sabit kaldığını rapor etmiştir.

Çalışmamızda, ozmotik distilasyon ile konsantrasyon aşamalarının da berrak nar sularının toplam antioksidan aktivite miktarına önemli etkisinin olmadığı gözlenmiştir ($P > 0.05$). Kivi suyununun ozmotik distilasyon yöntemi ile konsantrasyonunda elde edilen ürünlerin toplam antioksidan aktivitelerinin değerinin tamamen korunduğu gözlemlenmiştir (Cassano ve Driolli, 2007). Nar suyunun ozmotik distilasyon ile konsantrasyonu konusunda yapılan bir diğer çalışmada, elde edilen konsantrelerin antioksidan aktivitesi 12.9 mM TEAC olarak belirlemiş olup, taze nar suyuna yakın değerlerde olduğu belirtmiştir (Cassano, vd.,2011).

Destani vd. (2013) kan portakali suyundaki fenolik bileşiklerin membran prosesleri ile geri kazanımı ve ozmotik distilasyonla konsantrasyonu sırasında fenolik madde miktarının ve antioksidan aktivitenin korunduğunu saptamışlardır. Galaverna vd., (2008), kan portakalı üzerine gerçekleştirmiş olduğu bir diğer çalışmada üç farklı konsantrasyon yönteminden yararlanılmıştır. Berraklaştırılmış kan portakalı suları ilk proseste ultrafiltrasyon yöntemiyle berraklaştırıldıktan sonra ters ozmoz sisteminde 21.4 ºBriks seviyesine ulaştıktan sonra ozmotik distilasyon prosesine aktarılarak 60 ºBriks seviyesine konsantre edilmiştir. İkinci proseste ters ozmoz sistemi kaldırılarak ultrafiltrasyon aşamasından sonra örnekler doğrudan ozmotik distilasyon uygulaması ile 60 ºBriks seviyesine konsantre edilmiştir. Üçüncü proseste ise geleneksel termal evaporasyon yöntemi kullanılarak konsantrasyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Örnekler taze kan portakalının antioksidan aktivitesi ile (8.65±0.07 mM Trolox) kıyaslamalı olarak değerlendirilmiştir. İlk proseste 50 bar basınç altında uygulanan ters ozmoz aşamasından sonra örneklerin antioksidan aktivitesi 7.47±0.24 mM Trolox olarak belirlenmiş ve taze kan portakalına göre %15'lik bir kayıp olduğu belirtilmiştir.

Antioksidan aktivitedeki bu azalışı uygulamada kullanılan yüksek basınç koşullarıyla ilişkilendirmişlerdir. Aynı çalışmada, ters ozmoz aşamasının ardından uygulanan ozmotik distilasyonla 60.6 ºBriks'e kadar konsantrasyon süresince ise toplam antioksidan aktivite değerinde bir değişim olmadığını bildirmişlerdir. Berraklaştırmadan sonra doğrudan ozmotik distilasyon sistemin kullanıldığı sistemde örneklerin antioksidan aktivitesi 7.66±0.20 mM Trolox olarak belirlenmiş ve taze kan portakalına göre %13'lük bir kayıp olduğu belirtilmiştir. Araştırmacılar bu durumu, önceki prosese kıyasla uzun süren ozmotik distilasyon uygulaması süresince askorbik asit degradasyonu ile ilişkilendirmiştir. Termal evaporasyonun kullanıldığı konsantrasyon yönteminde ise örneklerin antioksidan aktivitesi 6.40±0.24 mM Trolox olarak belirlenmiş ve uygulamada kullanılan yüksek sıcaklığın etkisiyle taze kan portakalına göre %26'lık bir kayıp olduğu belirtilmiştir (Galaverna vd., 2008).

Çizelge 4.8. Farklı üretim yöntemleri ile üretilen berrrak nar sularının toplam antioksidan aktivite değerleri

		Toplam antioksidan aktivite (µmol Troloks/mL)*
Berrak nar suyu (kontrol)		11.46±0.94[a]
	OD	13.56±1.01[a]
	TO (PA)	11.10±0.81[a]
	OD	10.97±0.36[a]
	TO (CA)	11.13±0.29[a]
	OD	10.64±0.56[a]

TO: ters ozmoz; OD: ozmotik distilasyon; PA.: poliamid; CA: selüloz asetat

* TAA: Toplam antioksidan aktivite değerleri µmol Troloks/mL cinsinden verilmiştir

** Sütun içinde aynı harfle isaretli ortalamalar arasında istatistik önemde fark yoktur (P>0.05); n=3*

BÖLÜM 5

SONUÇLAR

%80-95 oranında bünyesinde su bulunduran meyve suları beslenmemizde önemli bir konumdadır. Meyve sularının depolama şartları iyi olsa dahi, depolanma süresi boyunca meyve suyunda meydana gelen kimyasal reaksiyonlar ürünün kalitesini düşürmektedir. Ticari meyve suyu üretiminde, konsantrasyon işlemi ile meyve sularının konsantrasyonu 60-65 ºBriks seviyelerine kadar ulaşmaktadır. Yüksek konsantrasyon seviyesine çıkan meyve suyu konsantreleri mikrobiyolojik ve kimyasal bakımdan stabilite kazanmaktadır. Konsantrasyon işlemi ile meyve sularının hacmi 6-7 kat azaldığından ambalajlama, depolama ve nakliye ile ilgili maliyetlerin de önemli ölçüde azalması sağlanır.

Meyve sularının konsantrasyon işleminde genellikle çok aşamalı vakum evaporatörler kullanılmaktadır. Uygulanan ısıl işlemler, meyve sularında bulunan ısıya duyarlı bileşenlerde olumsuz etki meydana getirerek meyve suyunun duyusal ve besinsel kalitesinin düşmesine yol açmaktadır. Yüksek sıcaklıkların etkisile meyve sularının aroma profili de geri dönüşümsüz bir değişime uğrayarak meyve suyunda istenmeyen tat, aroma ve renk oluşumuna neden olmaktadır.

Meyve sularının yüksek sıcaklıkta gerçekleştirilen konsantrasyon işlemlerinde meydana gelen istenmeyen durumların üstesinden gelmek için membran yöntemleri geleneksel yöntemlerle konsantrasyon işlemine alternatif olarak ortaya çıkmıştır. Membran yöntemleri ile taze ürün kalitesine yakın ürünler elde edilmiştir. Bu da tüketicilerin doğal, taze ürün taleplerini karşılamaktadır.

Ters ozmoz membran teknolojisi ile oda sıcaklığında başlangıçta yüksek akı seviyeleri elde edilebilmesine karşın, mikrobiyolojik stabilitenin sağlandığı 60-65 ºBriks

seviyelerine ulaşılamamaktadır. Bu nedenle ters ozmoz membran prosesleri konsantrasyon işlemlerinde bir ara basamak görevi görmektedir. Bir diğer membran konsantrasyon tekniği olan ozmotik distilasyon sistemi ile ise meyve sularının oda sıcaklığında 60-65 ºBriks ve hatta daha yüksek konsantrasyon düzeylerine ulaşması mümkündür.

Ozmotik distilasyon ile mikrobiyolojik stabilitenin sağlandığı 60-66 ºBriks seviyelerine herhangi bir ısıl işlem ve kimyasal madde kullanılmadan ulaşılmaktadır ve yüksek kalitede ürün elde edilmektedir. Ters ozmozun aksine, ozmotik distilasyon sisteminde başlangıç akı değeri yüksek konsantrasyon seviyelerinde de korunmaktır. Bu durum ters ozmoz gibi basınç kaynaklı olan diğer membran yöntemleri üzerinde avantaj sağlamaktadır. Ozmotik distilasyonun en önemli dezavantajı, başlangıç akı seviyelerinin düşük olması ve bu nedenle uzun işlem süresi gerektirmesidir.

Bu çalışmada, ters ozmoz ve ozmotik distilasyon sisteminin bir arada kullanılması ile nar suyu konsantrasyonunda sürenin kısaltılması hedeflenmiştir. Bu bağlamda düşük konsantrasyon seviyelerinde ozmotik distilasyona kıyasla çok daha hızlı su aktarım kapasitesine sahip olduğu bilinen ters ozmoz prosesi ile ön konsantrasyon aşaması gerçekleştirilmiştir.

Ultrafiltrasyon ile berraklaştırılan ve ortalama 15.00 ºBriks seviyesinde olan nar suları, selüloz asetat ve poliamid membranları kullanılarak ters ozmoz sistemi ile 17.35-18.0 ºBriks seviyesine kadar ön konsantre edilmiştir. Ardından ozmotik distilasyon prosesi ile 60-66 ºBriks seviyelerine konsantre edilmiştir. Elde edilen konsantreler başlangıç ºBriks seviyelerine seyreltilerek ürün kalitesine olan etkileri karşılaştırılmalı olarak incelenmiştir.

Selüloz asetat membranları ile başlangıç permeat akı değeri 6.86 kg/m^{2}h olarak kaydedilmiştir. Selüloz asetat membranı ile ters ozmoz sisteminde 135 dakikanın sonunda 17.4 ºBriks seviyesine kadar konsatre edilmiştir. Poliamid membranı ile ölçülen başlangıç permeat akı değeri 8.21 kg/m^{2}h olarak kaydedilmiştir. 165 dakika sonunda nar sularının konsantrasyon seviyesi 18.0 ºBriks seviyelerine ulaşmıştır.

Doğrudan ozmotik distilasyonla konsatre edilen nar suları 680 dakika boyunca muamele görmüş ve 65.55 ºBriks seviyelerine ulaşmıştır. Poliamid ile ön konsantre edilen örneklerin ozmotik distilasyon ile muamelesi 460 dakika sonunda 65.8±0.1

ºBriks seviyelerine ulaşılmıştır. Poliamid membran modülünün kullanıldığı ters ozmoz sistemi ile ön konsantrasyonu gerçekleştirilen nar sularının ozmotik distilasyon ile konsantrasyonu için uygulanan süre, doğrudan ozmotik distilasyona kıyasla 220 dakika gibi daha kısa sürede gerçekleşerek nar suları 60-65 ºBriks seviyelerine konsantre edilmiştir. Nar suları doğrudan ozmotik distilasyon süreci ile 680 dakika da, poliamid membran modülünün kullanıldığı ters ozmoz ile ön konsantre edilen örneklerin ozmotik distilasyon entegre membran sistemi toplam 625 dakika da gerçekleşerek, 55 dakika gibi daha kısa sürede tamamlanmıştır.

Selüloz asetat membran modülü ile ön konsantre edilen örneklerin ozmotik distilasyon ile konsantrasyonu 480 dakika da gerçekleşerek 66.3±0.1 ºBriks seviyelerine erişilmiştir. Selüloz asetat membran modülü kullanılarak gerçekleşen ön konsatrasyon aşamasından sonra ozmotik distilasyon ile konsantre edilen nar sularına uygulanan işlemin süresi, poliamid membranın kullanıldığı prosese göre 20 dakika uzun sürmekte; doğrudan ozmotik distilasyona göre ise 200 dakika gibi kısa bir sürede gerçekleştirilerek 60-65 ºBriks seviyelerine konsantre edilmiştir. Nar suları doğrudan ozmotik distilasyon süreci ile 680 dakika da, selüloz asetat membran modülünün kullanıldığı ters ozmoz ile ön konsantre edilen örneklerin ozmotik distilasyon entegre membran sistemi toplam 615 dakika da gerçekleşerek, doğrudan ozmotik distilasyona göre 65 dakika; poliamid membranına kıyasla ise 10 dakika gibi daha az sürede tamamlanmıştır.

Ters ozmoz sistemi düşük konsantrasyon düzeylerinde ozmotik distilasyona oranla daha yüksek su aktarımına sahiptir. Ön konsantarsyon aşamasından sonra ozmotik distilasyon prosesine aktarılan nar sularının 60-65 ºBriks seviyelerine ulaşması için gerekli olan uzun uygulama süresi poliamid ters ozmoz membran sistemin kullanıldığı proses ile %32 oranında azalırken, selüloz asetat ters ozmoz membran sistemin kullanıldığı proseste ise %30 oranında bir azalma gözlemlenmiştir. Toplam uygulama sürelerine bakıldığında ise poliamid membranın kullanıldığı süreçte uygulama süresi %9 oranında azalırken, selüloz asetat membranın kullanıldığı süreçte ise %10 oranında azalma gözlemlenmiştir.

Çalışmamız kapsamında kullandığımız entegre membran sistemleri ile üretilen berrak nar suyu konsatrelerinin pH, renk, toplam fenolik madde, toplam asitlik, toplam

monomerik antosiyanin, toplam antioksidan aktivite değeri ile HPLC ile analiz edilen organik asitlerin (malik asit ve sitrik asit), şeker (fruktoz ve glukoz) ve fenolik maddelerin (ellajik asit, gallik asit, kateşin, epikateşin ve etil gallat) yapılarında bir değişim görülmemiştir.

Gerçekleştirdiğimiz çalışmada ısıl olmayan yöntemlerle taze meyve suyunun karakteristik özelliklerini muhafaza ederek koruyaran, yüksek kaliteli ürün üretimini gerçekleştiren, düşük enerji ve minimum maliyet gereksinimi ile entegre membran sistemi geliştirilmiştir. Isıl olmayan yöntemlerin kullanılmasıyla elde edilen kaliteli nar suyu konsantresinden gıda endüstrisinde doğal besin takviyesi amacıyla kullanılabilecek meyve sosu ve marmelat benzeri ürünler, nar konsantreli dondurma ve yoğurt gibi yeni türevlerin de yaratılabileceği ve böylece narın katma değerinin yükselmesine de katkı sağlanabileceği düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

Acar, J., & Gökmen, V. (2005). *Meyve ve Sebze İşleme Teknolojisi Cilt-1 Meyve ve Sebze Suları Üretimi.* Ankara: Hacettepe Üniversitesi Yayınları.

Acar, J., Onsekizoglu, P., & Bahçeci, K. (2010b). Clarification and concentration of apple juice using membrane processes: A comparative quality assessment". *Journal of Membrane Science*, 352, 160-165.

Agenson, K. O., Oh, J. I., & Urase, T. (2003). Retention of a wide variety of organic pollutants by different nanofiltration/reverse osmosis membranes: controlling parameters of process. *Journal of Membrane Science, ,* 225(1), 91-103.

Akbaş, M. (2018). Ticari Ters Ozmoz Membranlarının Plazma Teknolojisi ile yüzey Modifikasyonu. *Yüksek Lisans Tezi, Trakya Üniversitesi; Fen Bilimleri Enstitüsü*, 92.

Akdağ, E. (2011). *Türkiye Meyve Suyu V.B. Ürünler Sanayi Raporu.* İstanbul: MEYED.

Ali, F., Dornier, M., Duquenoy, A., & Reyes, M. (2003). Evaluating Transfers Of Aroma Compounds During The Concentration Of Sucrose Solution By Osmotic Distillation in Batch-Type Pilot Plant. *Journal Of Food Engineering*, 60, 1-8.

Alper, N., Onsekizoğlu, P., & Acar, J. (2011). Effects Of Various Clarification Treatments On Phenolic Compounds and Organic Acid Compositions of Pomegranate (Punica Granatum L.) Juice. *Journal of Food Processing and Preservation*, 35 (3), 313-9.

Alves, V. D., Koroknai, B., Belafi-Bako, K., & Coelhoso, I. (2004). Using Membrane Contactors For Fruit Juice Concentration . *Desalination*, 162, 263-270.

Alves, V., & Coelhoso, I. (2006). Orange juic Concentration By Osmotic Evaporation And Membrane Distillation: A comparative Study. *Journal of Food Engineering*, 74, 125-133.

Anonim. (2006). *http://www.tarimmerkezi.com/haber_detay.php?hid=12979.* Ege İnternet Yayıncılık Merkezi. adresinden alındı

Anonim. (2008.). *http://www.batem.gov.tr/urunler/meyvelerimiz/nar/nar.htm.* Batı Akdeniz Tarımsal Arastırma Enstitüsü Müdürlüğü. adresinden alındı

Anonymous. (2001). Application note: Hunter L, a, b versus CIE 1976 L*, a*, b*. *Hunter Associates: Laboratory Virginia*, p. 4p.

Artik, N. (1998). Determination of phenolic compounds in pomegranate juice by using HPLC. *Fruit Processing*, 8, 492-499.

Babu, B. R., Rastogi, N., & Raghavarano, K. S. (2006). Mass Transfervin Osmotic Membrane Distillation Of Phycocyanin Colorant and Sweet-Lime Juice. *Journal of Membrane Science*, 272, 58-69.

Babu, B. R., Rastogi, N., & Raghavarano, K. S. (2008). Concentration And Temperature Polarization Effects During Osmotic Membrane Distillation. *Journal Of Membrane Science*, 322, 146-153.

Bağci, P. O. (2014). Effective clarification of pomegranate juice: A comparative study of pretreatment methods and their influence on ultrafiltration flux. *urnal of Food Engineering*, 141, 58-64.

Bahçeci, S. K., Akıllıoğlu, G. H., & Gökmen, V. (2015). Osmotic and Membrane Distillation For The Concentration Of Tomato Juice: Effects on Quality and Safety Characteristics. *Innovative Food Science and Emerging Technologies*, 31, 131-138.

Bakó, K. B., & Boór, A. (2011). Concentration of Cornelian cherry fruit juice by membrane osmotic distillation. *Desalination and Water Treatment*, 35 ,271–274.

Banvolgyia, S., Horvatha, S., Stefanovits, E. B., Molnara, E. B., & Vatania, G. (2009). Integrated a Membrane Process for Black Currant (Ribes Nigrum L.) Juice Concentration . *Desalination*, 241,1, 281-287.

Cabral, L. M., Pagani, M., Rocha-Leao, M. H., Couto, A., Pinto, J. P., Riberio, A., & Gomes, F. D. (2011). concentration Of Acerola (Malpighia Emarginata DC.) Juice By Integrated Membrane Seperation Process. *Desalination and Water Treatment*, 27 (1-3), 130-4.

Cassano, A., & Drioli, E. (2007). Concentration Of Clarified Kiwifruit Juice By Osmotic Distillation. *Journal Of Food Engineering*, 79, 1397-1404.

Cassano, A., Conidi, C., & Drioli, E. (2011). Clarification and concentration of pomegranate juice (Punica granatum L.) using membrane processes. *Journal of Food Engineering*, 107, 366–373.

Cassano, A., Conidi, C., Timpone, R., D'Avella, M., & Drioli, E. (2007). A membrane-based process for the clarification and the concentration of the cactus pear juice. *Journal of Food Engineering*, 80, 914–921.

Cassano, A., Drioli, E., Galaverna, G., Marchelli, R., Silvestro, G. D., & Cagnasso, P. (2003). Clarification and concentration of citrus and carrot juices by integrated membrane processes. *Journal of Food Engineering*, 57, 153–163.

Chua, H. T., M. A. Rao, Acree, T. E., & Cunningham, D. G. (1987). Reverse osmosis concentration of apple juice: flux and flavor retention by cellulose acetate and polyamide membranes. *Journal of Food Process Engineering,.*, 9(3), 231–245.

Conidi, C., Cassano, A., Caiazzo, F., & Drioli, E. (2017). Separation and purification of phenolic compounds from pomegranate juice by ultrafiltration and nanofiltration membranes. *Journal of Food Engineering*, 195, 1-13.

Curcio, E., & Drioli, E. (2005). Membrane Distillation and Related Operation : A Review. *Seperation and Purification Reviews*, 34, 35-86.

Çetinkaya, Ö., & Gökmen, V. (2006). Assessment of an exponential model for ultrafiltration of apple juice. *Journal of Food Process Engineering*, 29, 508–18.

Destani, F., Cassano, A., Fazio, A., Vincken, J. P., & Gabriele, B. (2013). Recovery and concentration of phenolic compounds in blood orange juice by membrane operations. *Journal of Food Engineering*, 117(3), 263-271.

Dornier, M., Cisse, M., Vaillant, F., Bouquet, S., Pallet, D., Lutin, F., & Reynes, M. (2011). Athermal concentration by osmotic evaporation of roselle extract, apple and grape juices and impact on quality. *Innovative Food Science and Emerging Technologies*, 12(3), 352-360.

Echavarría, A., Falguera, V., Torras, C., Berdún, C., Pagán, J., & Ibarz, A. (2012). Ultrafiltration and reverse osmosis for clarification and concentration of fruit juices at pilot plant scale. *LWT - Food Science and Technology*, 46, 189-195.

Escarpa, A., & Gonzalez, M. C. (2001). Approach to the content of total extractable phenolic compounds from different food samples by comparison of chromatographic and spectrophotometric methods. *Analytica Chimica Acta*, 427, 119-127.

Fang, Z. X., Zhang, M., Du, W. H., & Sun, J. C. (2007). Effect of fining and filtration on the haze formation in bayberry (Myrica rubra Sieb. et Zucc.) juice. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 55, 113-119.

Galaverna, G., Silvestro, G. D., Cassano, A., Sforza, S., Dossena, A., Drioli, E., & Marchelli, R. (2008). A new integrated membrane process for the production of concentrated blood orange juice: Effect on bioactive compounds and antioxidant activity. *Food Chemistry*, 106, 1021-1030.

Gostoli, C. (1999). Thermal Effects in Osmotic Distillation . *Journal Of Membrane Science*, 163, 75-91.

Gurak, P. D., Cabral, L. M., Rocha-Leão, M. H., Matta, V. M., & Freitas, S. P. (2010). Quality evaluation of grape juice concentrated by reverse osmosis. *Journal of food engineering*, 96(3), 421-426.

Hongvaleerat, C., Cabral, L., Dornier, M., Reynes, M., & Ningsanond, S. (2008.). Concentration of pineapple juice by osmotic evaporation. *Journal of Food Engineering*, 88(4), 548-552.

Jesus, D., Leite, M., Silva, L., Modesta, R., Matta, V., & Cabral, L. (2007). Orange (Citrus sinensis) juice concentration by reverse osmosis. *Journal of Food Engineering* , 81 ,287–291.

Jiao, B., Cassano, A., & Drioli, E. (2004). Recent advances on membrane processes for the concentration of fruit juices: a review. *Journal of Food Engineering*, 63(3), 303-324.

Khayet, M., Godino, M. P., & Mengual, J. I. (2004). Study of asymmetric polarization in direct contact membrane distillation", Separation Science and Technology. *Separation Science and Technology*, 39, 125-147.

Koroknai, B., Csanadi, Z., Gubicza, L., & Belafi-Bako, K. (2008). Preservation of Antioxidant capacity and flux enhancement in concentration of red fruit juices by membrane processes. *Desalination*, 228, 295-301.

Koroknai, B., Kiss, K., Gubicza, L., & Belafi-Bako, B. (2006). coupled operation of membrane distillation and osmotic evaporation in fruit juice concentration. *Desalination*, 200, 526-527.

Kujawski, W., Sobolewska, A., Jarzynka, K., Güell, C., Ferrando, M., & Warczok, J. (2013). Application of osmotic membrane distillation process in red grape juice concentration. *Journal of Food Engineering* , 116, 801–808.

Kujawski, W., Warczok, J., Gierszewska, M., & Güell, C. (2007). Application of osmotic membrane distillation for reconcentration of sugar solutions from osmotic dehydration. *Separation and Purification Technology*, 57, 425-429.

Lozano, J., & Ibarz, A. (1997). Colour changes in concentrated fruit pulp during heating of high temperatures. *Journal of Food Engineering*, 31, 365-373.

Maier, G., Mayer, P., Dietrich, H., & Wucherpfennig, K. (1990.). Polyphenol oxidases and their application in the stabilization of fruit juices. *Fluessiges Obst (Germany, FR).*

Mondal, S., Cassano, A., Taselli, F., & De, S. (2011). A generalized model for clarification of fruit juice during ultrafiltration under total recycle and batch mode. *Journal of Membrane Science, ,* 366, 295-303.

Nuncio-Jáuregui, N., Calín-Sánchez, Á., Hernández, F., & Carbonell-Barrachina, Á. A. (2014). Pomegranate juice adulteration by addition of grape or peach juices. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 94(4), 646-655.

Onsekizoglu P. (2012). Potential of membrane distillation for production of high quality fruit juice concentrate- A comprehensive review. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, in press, DOI:10.1080/10408398.2012.685116.

Onsekizoglu, P., Bahçeci, K. S., & Acar, J. (2010a.). Clarification and concentration of apple juice using membrane processes: A comparative quality assessment. *Journal of Membrane Science*, 352, 160-165.

Onsekizoğlu, P. (2010). Elma Suyu Üretiminde Ozmotik Destilasyon VE Membran Destilasyon Uygulamalarının Ürün Kalitesine Etkisi. *Doktora Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara*, 146s.

Onsekizoğlu, P. (2013). Production of high quality clarified pomegranate juice concentrate by membrane processes. *Journal of Membrane Science*, 442, 264-271.

Pap, N., Kertesz, S., Pongracz, E., L Myllykoski, R. K., Vatai, G., Laszlo, Z., . . . Hodur, C. (2009). Concentration of blackcurrant juice by reverse osmosis. *Desalination*, 241,256-264.

Poyrazoğlu, E., Gökmen, V., & Artık, N. (2002.). Organic acids and phenolic compounds in pomegranates (Punica granatum L.) grown in Turkey. *Journal of food composition and analysis,*, 15(5), 567-575.

Seeram, N. P., Adams, L. S., Henning, S. M., Niu, Y., Zhang, Y., Nair, M. G., & Heber, D. (2005). In vitro antiproliferative, apoptotic and antioxidant activities of punicalagin, ellagic acid and a total pomegranate tannin extract are enhanced in combination with other polyphenols as found in pomegranate juice. *The Journal of nutritional biochemistry*, 16(6), 360-367.

Song, L., Chen, K., Ong, S., & Ng, W. (2004). A new normalization method for determination of colloidal fouling potential in membrane processes. *Journal of Colloid and Interface Science*, 271(2) 426-433.

Souza, A. L., Dornier, M. M., Gomes, F. S., Tonon, R. V., & Cabral, L. M. (2013). Concentration of camu–camu juice by the coupling of reverse osmosis and osmotic evaporation processes. *Journal of Food Engineering*, 119(1), 7-12.

Tezcan, F., Gültekin-Özgüven, M., T. Diken, B. Ö., & Erim, F. B. (2009). Antioxidant activity and total phenolic, organic acid and sugar content in commercial pomegranate juices". . *Food Chemistry*, 115(3), 873-877.

Todisco, S., Tallarico, P., & Driolli, E. (1998). Modelling and analyses of effects of ultrafiltration on the quality of freshly squeezed orange juice. *Italian Food and Beverage Technology XII (May)*, 3-8.

Turfan, Ö. (2008). Nar suyu konsantresi üretim ve depolama sürecinde antosiyaninlerdeki değişimler. *Yüksek lisans tezi, Ankara Üniversitesi, Fen bilimleri Enstitüsü, Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı.*, 140s.

Uzuner, S., Onsekizoğlu, P., & Acar, J. (2011). Effects of processing techniques and cold storage on ellagic acid concentration and some quality parameters of pomegranate juice. *GIDA*, 36 (5),263-9.

Vaillant, F., Cisse, M., Chaverri, M., Perez, A., Dornier, M., Viquez, F., & Dhuique-Mayer, C. (2005). Clarification and concentration of melon juice using membrane processes. *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, 6, 213-220.

Vaillant, F., Jeanton, E., Dornier, M., O'Brien, G. M., Reynes, M., & Decloux, M. (2001). Concentration of passion fruit juice on an industrial pilot scale using osmotic evaporation. *Journal of Food Engineering*, 47, 195-202.

Vardin, H., & Fenercioglu, H. (2003). Study on the development of pomegranate juice processing technology: clarification of pomegranate juice. *Nahrung/Food*, 47, 300-3.

Wu, M. L., Zall, R. R., & Tzeng, C. W. (1990). Microfiltration and ultrafiltration comparison of apple juices clarification . *Journal of Food Science*, 55 (4), 1162-1163.

Zambra, C., Romeo, J., Pino, L., Saavedra, A., & Sanchez, J. (2015). Cranberry juice by osmotic distillation. *Journal of Food Engineering* , 144, 58-65.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Hayriye KAHVECİOĞLU

Doğum Yeri : Edirne

Doğum Tarihi : 27.04.1993

Medeni Hali : Bekar

E-Posta : h.kahveciooglu7@gmail.com

Eğitim ve Akademik Durumu

Lise : 2007-2011 Edirne Anadolu Lisesi

Lisans : 2012-2016 Trakya Üniversitesi Gıda Mühendisliği Bölümü-Edirne

Yabancı Dil : İngilizce

İş Tecrübesi

2017- Devam Radix Özel Gıda Kontrol Laboratuvarı, Gıda Mühendisi