T.C.
BURSA TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

BAZI OKSİDATİF FAKTÖRLERİN DEPOLAMA SÜRESİNCE PORTAKAL BAZLI GAZLI İÇECEKLERDE RENK DEĞİŞİMİ ÜZERİNE ETKİLERİNİN İNCELENMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Burcu YİĞİT

Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı

NİSAN 2023

T.C.
BURSA TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

BAZI OKSİDATİF FAKTÖRLERİN DEPOLAMA SÜRESİNCE PORTAKAL BAZLI GAZLI İÇECEKLERDE RENK DEĞİŞİMİ ÜZERİNE ETKİLERİNİN İNCELENMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Burcu YİĞİT
(19278347050)

Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Rasim Alper ORAL

NİSAN 2023

Teslim Tarihi :
Savunma Tarihi : 17.04.2023

İNTİHAL BEYANI

Bu tezde görsel, işitsel ve yazılı biçimde sunulan tüm bilgi ve sonuçların akademik ve etik kurallara uyularak tarafımdan elde edildiğini, tez içinde yer alan ancak bu çalışmaya özgü olmayan tüm sonuç ve bilgileri tezde kaynak göstererek belgelediğimi, aksinin ortaya çıkması durumunda her türlü yasal sonucu kabul ettiğimi beyan ederim.

Öğrencinin Adı Soyadı: Burcu YİĞİT

İmzası:

Aileme,

ÖNSÖZ

Tez çalışmam boyunca katkılarını ve desteğini esirgemeyen değerli danışman hocam Doç. Dr. Rasim Alper ORAL'a ve Arş. Gör. Hüseyin DEMİRCAN'a teşekkür ederim.

Yüksek lisans eğitimim süresince ilgi, destek ve anlayışlarını her zaman hissettiğim, bilgi ve tecrübelerinden faydalandığım Çağlar ERCAN'a, Laboratuvar çalışmalarım boyunca destek ve yardımlarını esirgemeyen, en az benim kadar emek harcayan Adem ARABACI'ya teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmanın gerçekleşmesinde Uludağ İçecek Ar-Ge Merkezi'nin pilot üretim tesisi ve laboratuvar alt yapısı kullanılmıştır.

Nisan 2023 Burcu YİĞİT

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ ... **vi**
İÇİNDEKİLER ... **vii**
KISALTMALAR ... **ix**
SEMBOLLER ... **x**
ÇİZELGE LİSTESİ ... **xi**
ŞEKİL LİSTESİ ... **xii**
ÖZET ... **xiii**
SUMMARY ... **xiv**
1. GİRİŞ ... **1**
2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI ... **2**
2.1 Portakal Meyvesi ... 2
2.2 Aseptik Üretim Teknolojileri ... 3
2.3 Antioksidanlar ... 4
2.3.1 Karotenoidler ... 5
2.3.1.1 Beta-karoten ... 6
2.3.2 Askorbik asit ... 6
2.3.2.1 Aerobik degradasyon ... 7
2.3.2.2 Anaeorobik degradasyon ... 8
2.3.2.3 Askorbik asit degradasyonuna etki eden faktörler ... 8
2.4 Renk ... 9
2.4.1 Renk analizleri ... 12
3. MATERYAL VE METOT ... **14**
3.1 Materyal ... 14
3.2 Metot ... 16
3.2.1 Askorbik asit analizi ... 16
3.2.2 Suda çözünür kurumadde analizi ... 17
3.2.3 Titrasyon asitliği analizi ... 17
3.2.4 Renk analizleri ... 18
3.2.5 Çözünmüş oksijen analizi ... 19
3.2.6 pH analizi ... 19
3.2.7 İstatistiksel Analizler ... 19
4. BULGULAR ... **21**
4.1 Askorbik Asit Analiz Bulguları ... 25
4.2 Suda Çözünür Kurumadde Analiz Bulguları ... 31
4.3 Titrasyon Asitliği Analiz Bulguları ... 33
4.4 Renk Analizi Bulguları ... 35
4.5 pH Analiz Bulguları ... 38
4.6 Çözünmüş Oksijen Analiz Bulguları ... 40
5. SONUÇ VE ÖNERİLER ... **43**
KAYNAKLAR ... **47**

ÖZGEÇMİŞ..... 50

KISALTMALAR

CIE **:** Commission International de l'Eclairage
CIP **:** Cleaning in Place
HPLC **:** High Performance Liquid Chromatoghraphy
PET **:** Polyethylentherephthalat
SÇKM **:** Suda Çözünür Kurumadde
SIP **:** Sterilization in Place
TS **:** Türk Standartları
UHT **:** Ultra High Temperature

SEMBOLLER

a : Yeşilden kırmızılığa doğru renk geçiş değeri
a_w : Su aktivitesi
b : Maviden sarıya doğru renk geçiş değeri
bar : Basınç birimi
°C : Santigrat derece
dk : Dakika
ΔE : Renk farkı
g : Gram
L : Litre
LD50 : Lethal dose 50
Lux : Işık şiddeti
M : Molar
mm : Milimetre
mL : Mililitre
µ : Mikro
µL : Mikrolitre
µm : Mikrometre
nm : Nanometre
ppm : parts per million
UV : Ultra Violet

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 1.1 : Portakal meyvesinin enerji ve besin değerleri. **2**
Çizelge 1.2 : Bazı renkler ve dalgaboyları. **10**
Çizelge 1.3 : Emülsiyonlarda partikül büyüklüğünün renge etkisi (Angelo, 1989). . **12**
Çizelge 2.1 : Portakallı gazlı içecek hammaddeleri. **15**
Çizelge 2.2 : HPLC çalışma koşulları. **17**
Çizelge 3.1 : Deney tasarımında kullanılan bağımsız değişkenler ve kodlanmış seviyeleri. **21**
Çizelge 3.2 : ANOVA tablosu F değerleri. **21**
Çizelge 3.3 : 250 mL (UV-) ambalaj için gerçek denklem katsayıları. **22**
Çizelge 3.4 : 250 mL (UV+) ambalaj için gerçek denklem katsayıları. **22**
Çizelge 3.5 : 1000 mL (UV-) ambalaj için gerçek denklem katsayıları. **23**
Çizelge 3.6 : 1000 mL (UV+) ambalaj için gerçek denklem katsayıları. Hata! Yer işareti tanımlanmamış.
Çizelge 3.7 : UV- ve UV+ koşullarda stabilitesi takip edilen tüm numunelere ait analizleri sonuçları. **24**
Çizelge 3.8 : UV- koşullarda stabilitesi takip edilen numunelerde hidrojen peroksit, süre ve hacme bağlı askorbik asit değişimi. **28**
Çizelge 3.9 : UV+ koşullarda stabilitesi takip edilen numunelerde hidrojen peroksit, süre ve hacme bağlı askorbik asit değişimi. Hata! Yer işareti tanımlanmamış.

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 1.1 : Beta karotenin kimyasal yapısı..... **6**
Şekil 1.2 : Askorbik asitin kimyasal yapısı. **7**
Şekil 1.3 : Askorbik asit degradasyon mekanizması. **8**
Şekil 2.1 : Portakallı gazlı içecek üretim basamakları..... **15**
Şekil 2.2 : Pilot üretim tesisi..... **16**
Şekil 2.3 : Shimadzu LC20-AD HPLC cihazı. **17**
Şekil 2.4 : ATAGO RX:5000i model dijital refraktometre. **18**
Şekil 2.5 : Titrasyon cihazı. **18**
Şekil 2.6 : Konika Minolta Spectrophometer CM-5..... **19**
Şekil 3.1 : 250 mL PET ürünlerde zamana ve hidrojen peroksit konsantrasyonuna bağlı askorbik asit değişimi 3-D yüzey grafiği. **30**
Şekil 3.2 : 1000 mL PET ürünlerde zamana ve hidrojen peroksit konsantrasyonuna bağlı askorbik asit değişimi 3-D yüzey grafiği. **31**
Şekil 3.3 : UV- koşullarda zamanla SÇKM üzerine etkisi 3-D yüzey grafiği..... **32**
Şekil 3.4 : UV+ koşullarda zamanla SÇKM üzerine etkisi 3-D yüzey grafiği..... **32**
Şekil 3.5 : 250 mL PET ürünlerde askorbik asit konsantrasyonunun zamanla asitlik üzerine etkisi 3-D yüzey grafiği. **34**
Şekil 3.6 : 1000 mL PET ürünlerde askorbik asit konsantrasyonunun zamanla asitlik üzerine etkisi 3-D yüzey grafiği. **34**
Şekil 3.7 : UV+ ve UV- koşullarda 250 mL PET ürünlerde askorbik asit konsantrasyonunun zamanla L değeri üzerine etkisi 3-D yüzey grafiği. **36**
Şekil 3.8 : UV+ ve UV- koşullarda 1000 mL PET ürünlerde askorbik asit konsantrasyonunun zamanla L değeri üzerine etkisi 3-D yüzey grafiği. **36**
Şekil 3.9 : UV+ ve UV- koşullarda 250 mL PET ürünlerde askorbik konsantrasyonunun zamanla a değeri üzerine etkisi 3-D yüzey grafiği.. **37**
Şekil 3.10 : UV+ ve UV- koşullarda 1000 mL PET ürünlerde askorbik konsantrasyonunun zamanla a değeri üzerine etkisi 3-D yüzey grafiği.. **37**
Şekil 3.11 : UV+ ve UV- koşullarda 250 mL PET ürünlerde askorbik asit konsantrasyonunun zamanla b değeri üzerine etkisi 3-D yüzey grafiği.. **38**
Şekil 3.12 : UV+ ve UV- koşullarda 1000 mL PET ürünlerde askorbik asit konsantrasyonunun zamanla b değeri üzerine etkisi 3-D yüzey grafiği.. **38**
Şekil 3.13 : 250 mL PET ürünlerde hidrojen peroksit konsantrasyonunun zamanla pH değeri üzerine etkisi 3-D yüzey grafiği. **39**
Şekil 3.14 : 1000 mL PET ürünlerde hidrojen peroksit konsantrasyonunun zamanla pH değeri üzerine etkisi 3-D yüzey grafiği. **40**
Şekil 3.15 : 250 mL PET ürünlerde hidrojen peroksit konsantrasyonunun zamanla çözünmüş oksijen değeri üzerine etkisi 3-D yüzey grafiği. **41**
Şekil 3.16 : 1000 mL PET ürünlerde hidrojen peroksit konsantrasyonunun zamanla çözünmüş oksijen değeri üzerine etkisi 3-D yüzey grafiği. **42**

BAZI OKSİDATİF FAKTÖRLERİN DEPOLAMA SÜRESİNCE PORTAKAL BAZLI GAZLI İÇECEKLERDE RENK DEĞİŞİMİ ÜZERİNE ETKİLERİNİN İNCELENMESİ

ÖZET

Bu tez çalışmasında, 5 farklı bağımsız değişken uygulanmış olup bu değerler için 3 farklı askorbik asit konsantrasyonu (40, 57,5 ve 75 ppm), 3 farklı hidrojen peroksit konsantrasyonu (0, 0,25 ve 0,5 ppm), ambalaj hacmi (250 mL ve 1000 mL), depolama süresi ve UV ışık etkilerinin incelenmesi için hazırlanan portakallı gazlı içeceklerde raf ömrü boyunca oksidatif faktörlerin renk açılmalarına etkisi incelenmiştir. Bu kapsamda hazırlanan numuneler hızlı yaşlandırma kabininde normal koşulları sağlayacak şekilde 42°C, %50 bağıl nem ve 10000 lux ışık şiddetine maruz bırakılmış ve ürünün 6 ay raf ömrünü kapsayacak şekilde 8 gün boyunca stabilite takipleri yapılmış ve askorbik asit, titrasyon asitliği, renk değerleri (L, a ve b değerleri), suda çözünür kurumadde düzeyleri, pH ve çözünmüş oksijen seviyeleri incelenmiştir.

Analizleri yapılan örneklerde askorbik asit değerlerinin 0-75 pmm arasında belirlenmiştir. Renk değerleri incelendiğinde L değeri için ortalamanın 70,58-80,41, a değeri için 14,99-17,66 ve b değeri için 58,21-65,72 aralığında değiştiği görülmüştür. Titrasyon asitliğinin 2,25-2,35 g/L ve pH değerinin ise ortalama 3,23-3,5 olduğu sonucuna ulaşılmıştır. Suda çözünür kuru madde değerlerinin 11,22-11,37, çözünür oksijen değerlerinin ise 4,02-6,83 g/L aralıklarında saptanmıştır. Bu değişiklikler istatistiksel olarak önemli bulunurken değişim oksidatif faktörlerin negatif etkisine bağlı olarak depolama süresince oksidatif etkiler nedeniyle olmaktadır. Askorbik asit konsantrasyonunun belirli oranlarda artırılması ile renk değerlerinde meydana gelen değişim azalmaktadır. 1000 mL PET ambalajlı numunelerde meydana gelen renk değişimlerinin daha kabul edilebilir düzeyde olduğu görülmektedir. Numunelerin güneş ışınlarına maruz kalması renk değişimlerini doğrudan olumsuz şekilde etkilemekte ve iki tür ambalajda da olumsuz etkilere sebebiyet vermektedir.

Anahtar kelimeler: Hidrojen peroksit, aseptik teknoloji, askorbik asit, beta karoten, renk açılmaları.

INVESTIGATION OF THE EFFECTS OF SOME OXIDATIVE FACTORS ON THE COLOR CHANGE OF ORANGE BASED CARBONATED SOFT DRINKS DURING THE STORAGE

SUMMARY

In this thesis, 5 different independent variables were applied and the effects of oxidative factors on color lightening were investigated during the shelf life of orange carbonated beverages prepared to examine the effects of ascorbic acid concentration (40, 57,5 and 75 ppm), hydrogen peroxide concentration (0, 0,25 and 0,5 ppm), packaging volume (250 mL and 1000 mL), storage time and UV light. The samples prepared in this context were exposed to 42°C, 50% relative humidity and 10000 lux light intensity in a rapid aging cabinet in a way to ensure normal conditions, and stability follow-ups were made for 8 days, including the 6-month shelf life of the product, and ascorbic acid, titration acidity, color values (L, a and b values), water soluble solids levels, pH and dissolved oxygen parameters were investigated.

It was observed that ascorbic acid values in the analyzed samples ranged from 0 to 75 pmm. When the color values are examined, it is seen that the mean for the L value varies between 70.58-80.41, 14.99-17.66 for the a value and 58.21-65.72 for the b value. It was concluded that the titration acidity was 2.25-2.35 g/L and the pH value was 3.23-3.5 on average. It was observed that the water-soluble dry matter values varied in the range of 11.22-11.37, and the soluble oxygen values in the range of 4.02-6.83 g/L. By increasing the ascorbic acid concentration at certain rates, the change in color values decreases. It is seen that the color changes occurring in 1000 mL PET packaged samples are at a more acceptable level. Exposure of the samples to sunlight directly affects the color changes negatively and causes almost the same effect in both types of packaging.

Keywords: Hydrogen peroxide, aseptic technology, ascorbic acid, beta carotene, colour changes.

1. GİRİŞ

Bu tez çalışmasında, Yanıt Yüzey Metodu/Merkezi Kompozit Tasarımı ile 5 farklı bağımsız değişken seçilerek (Askorbik asit, hidrojen peroksit, depolama süresi, ambalaj hacmi ve UV etkisi) bu değişkenlerin hazırlanan portakallı gazlı içeceklerde depolama süresi boyunca stabilite takipleri yapılmış ve renk açılmalarına etkisi incelenmiştir.

Askorbik asit konsantrasyonunun antioksidan etkisini incelemek, hangi seviyelerde etkili olduğunu belirlemek için 3 farklı dozaj (40, 57,5 ve 75 ppm) ile çalışılmıştır. Aseptik üretimlerde sıklıkla kullanılan hidrojen peroksitin ağartıcı etkilerinin gözlemlenmesi, artan ve azalan konsantrasyonlarda ürün üzerine etkisinin incelenmesi için yine 3 farklı dozajda (0, 0,25 ve 0,5 ppm) hidrojen peroksit uygulanmış ve sonuçlar araştırılmıştır. Depolama süresi (8 gün) ürünler üzerinde temel etkilerden olup raf ömrü boyunca tüm parametreler değerlendirilmiş ve değişen ambalaj hacmine (250 mL ve 1000 mL PET) bağlı olarak sonuçların değişkenliği izlenmiştir. PET ambalajlarda oksijen difüzyonunun cam veya alüminyum kutu ambalajlara göre daha fazla olması sebebiyle PET ambalaj ile çalışılmaya karar verilmiştir.

UV ışığın renk pigmentleri üzerine etkilerinin değerlendirilmesi ve renk açılmalarına etkisinin değerlendirilmesi için portakallı gazlı içecek numunelerinin bir kısmı UV ışığa maruz bırakılırken diğer kısmı UV ışığa maruz bırakılmadan hızlı yaşlandırma kabininde takip edilmiştir.

Hazırlanan numuneler hızlı yaşlandırma kabininde normal koşulları sağlayacak şekilde 42°C, %50 bağıl nem ve 10000 lux ışık şiddetine maruz bırakılmış ve ürünün 6 ay raf ömrünü kapsayacak şekilde 8 gün boyunca stabilite takipleri yapılmış ve askorbik asit, titrasyon asitliği, renk değerleri (L, a ve b değerleri), suda çözünür kurumadde düzeyleri, pH ve çözünmüş oksijen parametreleri incelenmiştir. Analizler belirlenirken tez çalışması için önem teşkil eden askorbik asit, renk ve çözünmüş oksijen analizleri esas alınmış ve raf ömrü boyunca takip edilen temel analizler de dikkate alınarak sisteme eklenmiştir.

2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

2.1 Portakal Meyvesi

Portakal turunçgiller topluluğuna ait, Citrus *sinensis* ağacında yetişen bir meyvedir. İçerdiği vitamin ve mineraller ile insan sağlığına önemli yararları bulunan turunçgiller, sofralık, taze tüketimin yanında pek çok sektörde ana girdi olarak değerlendirildiği gibi meyve suyu üretiminde de sıklıkla tercih edilen bir meyvedir (Deniz, 2020). Turunçgillerin orijini Güneydoğu Asya'ya dayanmaktadır ve anavatanı Türkiye olmamasına rağmen farklı bölgelerden getirilmiş olan birçok çeşidin, yetiştiriciliğinin uzun yıllarca yapılması önemli bir gen kaynağının oluşmasına katkı sağlamıştır (Tiring ve diğ, 2017). Portakal meyvesinin enerji ve besin değerleri Çizelge 1.1'de görülmektedir.

Çizelge 2.1 : Portakal meyvesinin enerji ve besin değerleri.

Besin Ögeleri	100 g
Enerji	192 kJ / 46 kcal
Karbonhidrat	11,54 g
Şeker	9,14 g
Lif	2,4 g
Yağ	0,21 g
Protein	0,70 g
Tiamin (Vit. B1)	0,1 mg
Riboflavin (Vit. B2)	0,04 mg
Niasin (Vit. B3)	0,4 mg
Pantotenik asit (Vit. B5)	0,25 mg
Vit. B6	0,051 mg
Folat (Vit. B9)	17 mg
Vit. C	45 mg
Demir	0,09 mg
Magnezyum	10 mg
Fosfor	12 mg

Günümüzde teknolojinin hızla gelişmesiyle tüketici beslenme tercihleri de değişim göstermektedir. İşlenmiş ve paketlenmiş tüketime hazır gıdaların üretiminin artması ve gıdaya erişimin kolaylaşması endüstride çeşitlilik ve rekabeti de beraberinde getirmektedir. Bu sebeple hızlı tüketim dünyası göz önünde bulundurulduğunda meyve ve sebzelerin doğrudan tüketimi, yerini meyve suları, meyve nektarları, meyveli içecekler gibi tüketime hazır ambalajlanmış gıdalara bırakmaktadır. Bu

ürünlerin tüketiminin kolaylığı ve her an erişilebilir oluşu içecek sektöründeki gelişmelerin de önünü açmaktadır.

Türkiye'de içecek sektörü incelendiğinde, alkollü ve alkolsüz içecekler olarak iki temel alanda faaliyet gösterildiği görülmektedir. Alkolsüz içecek sektöründe ağırlıklı olarak meyve suyu ve benzeri ürünlerin yer aldığını görmek mümkündür. Ancak gün geçtikçe artan nüfus ve tüketim koşulları, hammaddeye ulaşımda zorluk, tarımda verimliliğin düşmesi ve ekonomik faktörler gibi pek çok etken tüm sektörlerde olduğu gibi içecek sektörünü de etkilemektedir. Bu doğrultuda %100 meyve suyu üretimi hammadde temininindeki sıkıntılar ve yüksek maliyetlerin getirdiği dezavantajlar ile pazarda rekabetin gün geçtikçe artmasıyla yerini meyveli ve aromalı içeceklere bırakmaktadır.

''Türk Gıda Kodeksi Alkolsüz İçecekler Tebliği'' meyveli içecekleri, *'Meyve suyu ve/veya meyve püresi ve/veya bunların konsantresi ve/veya meyve tozu, su ve/veya diğer bileşenler ile şeker ilave edilerek veya edilmeden tekniğine göre gazlı veya gazsız olarak üretilen içecek'* olarak tanımlamaktadır.

Yine ilgili tebliğe göre; Meyveli içeceklerde meyve oranı, gazlı olanlarda ağırlıkça en az %4, gazsız olanlarda ise ağırlıkça en az %10 olmalıdır. (TGK, 2007/26).

2.2 Aseptik Üretim Teknolojileri

Aseptik ifadesi ortamın sağlığa zararlı tüm mikrobiyolojik kirlilik unsurlarından arındırılmış olmasını ifade etmektedir. Aseptik üretim teknolojileri ile herhangi bir koruyucu katkı maddesi kullanılmadan, Ultra High Temperature (UHT) ve Pastörizasyon gibi ısıl işlemlere gerek kalmadan dolum ve ambalajlama gerçekleştirilmekte ve gıdaların ısıl işlem prosesi ile yüksek sıcaklıklara maruz kalmadan renk, doku, lezzet ve besin değerini koruması sağlanmaktadır. Bu teknoloji ile steril koşullarda hazırlanmış hammaddeler steril koşullardaki ambalajlara doldurularak kontaminasyona yol açmayacak şekilde ambalajlanmaktadır. Bu sayede gıdaların raf ömrü artırılmakta, oluşabilecek besin değeri kayıpları önlenmekte ve gıda kalitesi korunmaktadır.

Cleaning in Place (CIP) ve Sterilization in Place (SIP) sistemleri aseptik sistemin aynı derecede önemli bir bileşenidir. Yerinde temizlik ve yerinde sterilizasyon aseptik üretimin vazgeçilmez ön koşullarındandır.

Aseptik işlem, gıdalar paketlendiğinde hem ürün hem de ambalaj malzemelerinin zararlı mikrobiyolojik unsurlardan arındırılmasını sağlamaktadır. Üretimin her basamağı steril koşulları karşılamakta, ambalaj malzemeleri, tüm makine ve dolum-ambalajlama ekipmanları da aseptik üretim gereksinimlerini karşılayacak şekilde tasarlanmaktadır.

Aseptik ambalajlama yönteminde ambalaj malzemeleri çoğunlukla hidrojen peroksit (H_2O_2) ile steril hale getirilmektedir. Aseptik ambalajlara dolumun yapıldığı ve kapaklandığı ortam, potansiyel olarak tüm mikrobiyolojik yükten arındırılmış olmakta; üretim hattında bulunan tüm ekipmanlar ambalajlamadan önce ve üretim işlemi sırasında hidrojen peroksit ile kimyasal sterilizasyon gerçekleştirilmektedir.

2.3 Antioksidanlar

Oksidasyon reaksiyonu sonucu ortaya çıkan türlerin oluşumunu engellemek, bu bileşenlerin oluşturduğu hasarları, oksidatif stresi önlemek gibi fonksiyonları sağlayan savunma ajanları antioksidanlar olarak bilinmektedir. Antioksidanlar oluşan serbest radikalleri etkisizleştirmekte, bunların toksisitelerine karşı hücrelerin zarar görmesini engellemekte ve bu hasarların meydana getirdiği hastalıkları önlemektedir.
Gıdalarda kullanılacak antioksidan seçiminde;

- Antioksidan kullanılacak gıda çeşidi,
- Antioksidan maddesinin çözünürlüğü,
- Antioksidanın gıdanın rengine olan etkisi,
- Gıdanın pH'ı gibi faktörler dikkate alınmalıdır.

Antioksidanlar kendi elektronlarını radikalik oksijen, hidroksil ya da süperoksitler üzerinde eşleştirerek serbest radikalleri kimyasal olarak etkisizleştirmektedir. Antioksidanların düşük konsantrasyonları dahi ortamda okside olarak bozunabilecek bileşenleri bu oksidasyon işlemine karşı korumaktadır. Ayrıca antioksidanlar ortamda oksijen olmadığı durumlarda da degrade olabilmektedir.

Antioksidanların aktivitesi, ortamdaki oksijen miktarı, sıcaklık, ısı, ışık, pH, metal iyonları ve konsantrasyon gibi parametrelere bağlı olarak farklılık göstermektedir. Antioksidanlar, endojen ve eksojenler olarak iyi ayrı sınıfta kategorize edilebilmektedir. Bu iki tür antioksidan da oksidan/antioksidan dengesini sağlayıp serbest radikal oluşumunu engelleyerek vücudu bu bileşenlerden koruma fonksiyonu göstermektedir (Kaftanoğlu, 2013).

Oksijen molekülü yapısındaki π bağı elektronlarına bağlı olarak singlet ve triplet oksijen formunda bulunabilmekte ve metabolik reaksiyonlar sonucu süperoksit, hidrojen peroksit, singlet ve triplet oksijen ve hidroksil radikallerine dönüşebilmektedir. Bu bileşenler aktif oksijen olarak adlandırılır. Canlı hücrelerde, süperoksit dismutaz enzimi süperoksidi hidrojen perokside çevirmektedir. Oluşan hidrojen peroksit ise her türlü biyolojik membrandan geçebilme etkisine sahiptir. Aktif oksijenden hidroksil radikalinin oluşumu demir ve bakır gibi metal iyonlarının katalizörlüğünde reaksiyon göstermektedir (Oğraşıcı, 2010).

Gıdalarda meydana gelen oksidatif reaksiyonlar;

- Yağlardaki oksidatif bozulmalar,
- Karbonhidratlardaki oksidatif bozulmalar,
- Pigmentlerdeki oksidatif bozulmalar ve
- Proteinlerdeki oksidatif bozulmalar olarak sınıflandırılabilmektedir.

Pigmentlerdeki oksidatif bozulmalar, gıda bileşenindeki doğal renk pigmentlerinin oksidasyon reaksiyonuna uğraması sonucu renk kayıplarına sebebiyet vermektedir. Özellikle karotenoid pigmentleri serbest radikal oksidasyonu ile okside olabilmekte ancak bu oksidasyonlar antioksidan maddeler ile engellenebilmektedir. Ancak su aktivitesi yüksek gıdalarda bulunan karotenler ile yağda çözünen antioksidanların etkileşimini sağlamak oldukça zor olmaktadır. Pigment oksidasyonu yüksek sıcaklık, metal iyon varlığı ve mikrobiyolojik yan ürünlerin oluşumu ile hızlanmaktadır. Bu tip oksidasyon reaksiyonları metaller ve mikrobiyolojik katalizörlerin şelatlanması veya uzaklaştırılması ile engellenebilmektedir (Altuğ, 2009).

2.3.1 Karotenoidler

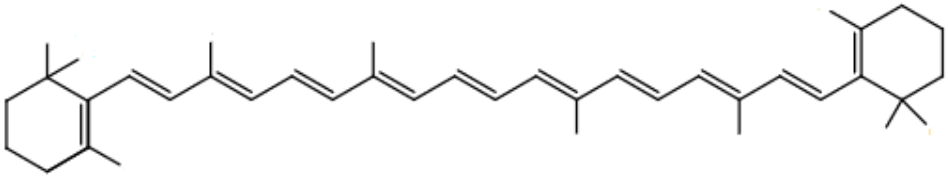
Antioksidan grubunu oluşturan karotenoidler, doğada bitkiler, bakteri, alg ve mantarlar tarafından sentezlenebilen, meyve ve sebzelerin renk değerlerini sağlayan çeşitli biyolojik aktivitelere sahip maddelerdir. Karotenoid molekülün yapısında bulunan çok sayıdaki konjuge -C=C çift bağları meyve sebzelere renk özelliklerini vermekte olup bu bağların sayısının değişmesi renk özelliklerinin değişiminden doğrudan sorumludur.

Karotenoid içeren besinlerin tüketimi ile kalp hastalıklar, sinir sistemi hastalıkları, bazı kanser ve göz hastalıkları riskinin azaldığı ve bağışıklık sistemi fonksiyonlarına katkıda bulunduğu belirtilmektedir.

Karotenoidler, oksijen içeren ksantofiller ve hidrokarbon içeren karotenler olarak iki sınıfa ayrılmaktadır ve klorofillerden sonra doğada en yaygın bulunan pigment grubunu oluşturmaktadır. Hidrokarbon içeren karotenoidlerin en önemlileri α-karoten, β-karoten ve likopendir. Karotenoid bileşenler, içerdikleri çok sayıda konjuge çift bağ nedeniyle üretim prosesleri, sevkiyat ve depolama aşamasında çeşitli ortam koşullarından etkilenerek konformasyonunu değiştirmekte ve degrade olmaktadır. Bu koşullar oksijen, sıcaklık, nem, ışık gibi parametrelerle çeşitlendirilebilir.

2.3.1.1 Beta-karoten

β-karoten, karotenoidlerin yağda çözünebilen ve hidrokarbon içeren bir üyesidir. β-karotenin kimyasal yapısı Şekil 1.1'de verilmiştir. En güçlü antioksidanlardan biri olarak iyi bir O_2 temizleme özelliğine sahiptir (Karabulut ve diğ, 2016). Yapısında 11 adet çift bağ içeren β-karoten oksidasyona son derece duyarlılık göstermektedir (Sevindik, 2007).

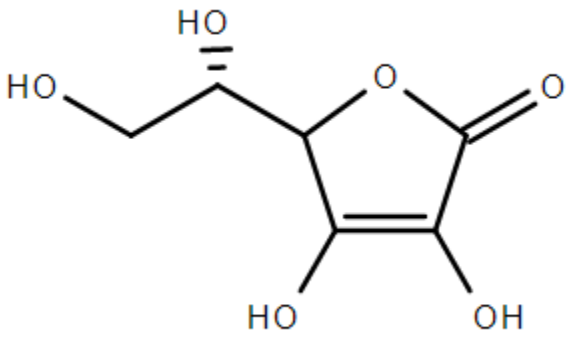


Şekil 2.1 : Beta karotenin kimyasal yapısı.

2.3.2 Askorbik asit

Askorbik asit, C Vitamini olarak da bilinen ve çok çeşitli izomerleri olan bir bileşik olup doğal formu L-Askorbik asittir. L-askorbik asit formu diğer izomerlerine göre çok daha yüksek antioksidan aktiviteye sahiptir. Antioksidan kapasitesi, hücre koruma, bağışıklık destekleyici özellikleri ile insan sağlığı için son derece önemli olup kollajen sentezini destekler ve bazı hormon üretimlerinde uyarıma katkıda bulunur. İnsan vücudunda sentezlenemediği için beslenmeye gıdalar aracılığı ile dahil edilmesi gerekmektedir. Yaygın olarak yeşil sebzeler ve citrus grubu meyvelerde yüksek miktarlarda bulunmaktadır. Portakal da doğadaki en iyi C Vitamini kaynaklarından biri olarak dünyada en çok tüketimi yapılan meyvelerdendir ve ağırlıklı olarak meyve suyu şeklinde tüketildiği görülmektedir. Şekil 1.2'de askorbik asitin kimyasal yapısı görülmektedir. Doğal antioksidanlardan biri olan askorbik asit, serbest radikal oluşumlarını etkisiz hale getirmektedir. Serbest radikallerin canlı vücudunda artması sonucu meydana gelebilecek hücre hasarları, sağlık açısından önemli sorunlar

oluşturma potansiyeline sahiptir (Karabulut, 2016). Askorbik asit aynı zamanda hücreleri, serbest radikallerin toksik etkilerine karşı korumaktadır.



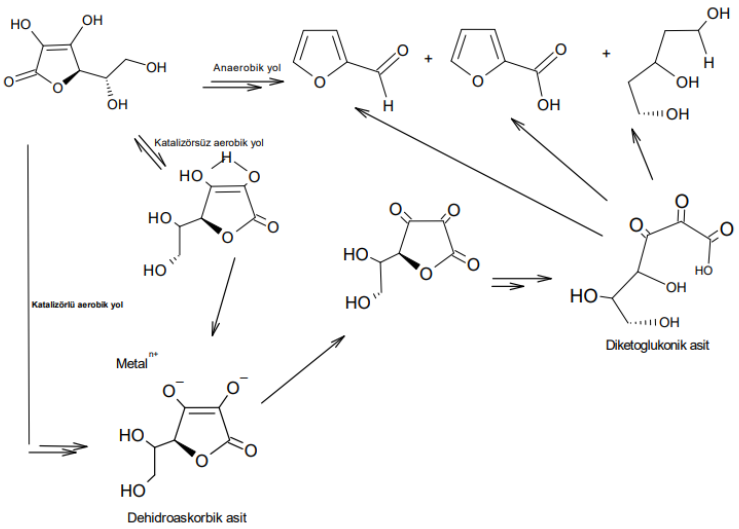
Şekil 2.2 : Askorbik asitin kimyasal yapısı.

Antioksidan aktivitesi ile çeşitli endüstriyel gıda ürünleri ve içeceklerde oksidasyon reaksiyonlarını önleyerek işleme ve depolama basamaklarında renk ve lezzet kayıplarını en aza indirgemek için ürün içeriğine dahil edilmektedir. Portakal da doğadaki en iyi C vitamini kaynaklarından biri olarak dünyada en çok tüketimi yapılan meyvelerdendir ve ağırlıklı olarak meyve suyu şeklinde tüketildiği görülmektedir.

Suda çözünürlüğü yüksek olan askorbik asit çok hızlı şekilde degrade olabilmekte ve degradasyon ısı, ışık, su aktivitesi, çözünmüş oksijen konsantrasyonu, pH, metal iyon varlığı, şeker ve fenolik bileşen miktarı gibi parametrelere bağlı olarak etki göstermektedir. Askorbik asit degradasyonu aeorobik ve anaerobik olmak üzere iki farklı reaksiyon göstermektedir. Şekil 1.3'te degradasyon mekanizması görülmektedir.

2.3.2.1 Aerobik degradasyon

Askorbik asitin aerobik degradasyonu ortamdaki Fe^{+3} ve Cu^{+2} metal iyonları katalizörlüğünde gerçekleşmektedir. Oluşan metal anyon kompleksi O_2 ile birleşerek metal oksijen ligand kompleksini oluşturur. Bu kompleks askorbat radikal anyon, metal iyonu ve hidroperoksil radikal oluşturmak üzere parçalanmaktadır. Radikal anyonun O_2 ile reaksiyona girmesi ile dehidroaskorbik asit ve hidrojen peroksit oluşmaktadır (Kırca ve diğ, 2001).



Şekil 2.3 : Askorbik asit degradasyon mekanizması.

2.3.2.2 Anaeorobik degradasyon

Anaerobik degradasyonda askorbik asit keton oluşumu ile önce monoanyon askorbata, sonrasında ise diketoglukonik asite parçalanmakta ve bunun karboksilasyonu ile ksilozon oluşmaktadır. Bunları takip eden bir dizi reaksiyonlar sonucu oluşan ana parçalanma ürünleri furfural ve CO_2'dir (Kırca ve diğ, 2001).

Anaerobik degradasyon yüksek sıcaklık ve pH'a bağlı olarak gelişmekte ve pH 4,0'da maksimum degradasyon hızına ulaşmaktadır.

2.3.2.3 Askorbik asit degradasyonuna etki eden faktörler

Sıcaklık

Yapılan çalışmalarda askorbik asit degradayon hızının sıcaklık artışına bağlı olarak artış gösterdiği görülmektedir.

Kuşburnu nektarında yapılan bir çalışmada, askorbik asitin termal bozunma kinetiği incelenmiş ve sıcaklık ve maruz kalma süresi arttıkça askorbik asit degrasadasyon hızının arttığı gözlemlenmiştir (Kadakal ve diğ, 2017)

Portakal suyunda askorbik asit degradasyonuna pastörizasyon koşullarının etkisinin incelendiği bir çalışmada, pastörizasyon sırasında sıcaklığa maruz kalma süresinin degradasyonu etkileyen ana parametre olduğu sonucuna ulaşılmıştır (Vieira ve diğ, 2015).

Su aktivitesi

Askorbik asitin suda çözünürlüğünün yüksek olması sebebiyle su aktivitesi (a_w) degradasyonu etkileyen önemli parametrelerden biridir. Su aktivitesinin artmasına bağlı olarak degradasyon hızı ve yarılanma ömrünün de artış gösteren bir ivmeyi takip ettiği görülmektedir.

Üç farklı su aktivitesinin sıcaklığa bağlı askorbik asit degradasyon mekanizmasının incelendiği bir çalışmada 61-92 °C sıcaklık aralığında artan su aktivitesine bağlı olarak degradasyon hızının arttığı ancak 92 °C üzerindeki sıcaklıkta artan su aktivitesine bağlı olarak degradasyon hızının azaldığı görülmektedir (Pènicaud ve diğ, 2018).

pH

Yapılan çalışmalarda artan asitliğe bağlı olarak askorbik asit degradasyonunun hız kazandığı ve en yüksek degradasyon hızının pH: 3-4 arasında gerçekleştiği ifade edilmektedir (Kırca ve diğ, 2001). pH:3-4 arası optimum koşullar olarak ifade edilmektedir.

Metal iyonları

Fe^{+3} ve Cu^{+2} metal iyonları oksidasyon reaksiyonlarını katalize ederek askorbik asidin degradasyon hızını artırmaktadır. Dehidroaskorbik asitin parçalanması sonucu oluşan yan ürünlerin konsantrasyonun metal iyon varlığıyla doğrudan ilişkili olduğu bilinmektedir. Yine Fe^{+3} iyonunun oksidasyonu katalize ederek çözünmüş oksijen ve hidrojen peroksit varlığında askorbik asit degradasyonunu doğrudan etkilediği bilinmektedir.

2.4 Renk

Renk, ışığın gözün retina tabakasına ulaşması ile ortaya çıkan bir algı olarak ifade edilmektedir. Işınların nesnelere çarpması ve kısmen soğurulup kısmen yansımasına bağlı olarak çeşitlilik göstermekte ve bu yansıma çeşitliliği de renk olarak ifade edilmektedir. Bu yansımanın gösterdiği farklılık dalga boyu niteliğine bağlı olarak ortaya çıkmaktadır. İnsan gözü yalnızca görünür bölge olarak ifade edilen 380 nm ile 780 nm arasındaki elektromanyetik spektrum dalga boylarını algılayabilmektedir. Dalga boylarına göre renkler değişim göstermektedir. Bu renkler kırmızı, turuncu, sarı, yeşil, mavi ve mor olarak değişkenlik gösterebilmektedir.

Dalga boylarına göre dalga boyları ve buna bağlı bazı renk değerleri Çizelge 1.2'de verilmiştir.

Çizelge 2.2 : Bazı renkler ve dalgaboyları.

Renk	Dalgaboyu (nm)
Kırmızı	625-740
Turuncu	590-625
Sarı	565-590
Yeşil	500-565
Mavi	450-485
Mor	380-440

Renk, gıdanın raf ömrü boyunca proses, sevkiyat ve depolama basamaklarında uğradığı değişimleri doğrudan yansıtan temel kalite parametrelerinden biri olup gıdalarda tüketici tercihlerini doğrudan etkilemektedir.

Türk Gıda Kodeksi Gıda Katkı Maddeleri Yönetmeliği'ne göre renklendiriciler ''G*ıdalara renk veren veya rengini geri kazandıran, gıdaların doğal bileşenlerini ve genel olarak olduğu gibi gıda olarak tüketilmeyen doğal kaynakları içeren ve genellikle gıdanın karakteristik bir bileşeni olarak kullanılmayan maddeler''* olarak tanımlanmaktadır ve bu gıdanın renginin; işleme, depolama, paketleme ve dağıtımdan etkilenerek, görsel kabul edilebilirliğinin zarar görmesi durumunda gıdanın orijinal görünümünü geri kazandırması, gıdayı görsel olarak daha cazip hale getirmesi ve renksiz gıdaya renk vermesi koşullarını karşılaması amacıyla gıda katkı maddesi olarak kullanılabilmektedir (Ünal, 2019).

Gıda renklendirici maddeleri, tebliğe göre E Kodlar ile ifade edilmekte ve renklendiriciler, bu kodlara göre E100-E200 grupları içerisinde yer almaktadır. Yağda çözünen doğal renklendiricilerden Beta karoten E160 a, beta karotenin bir parçalanma yan ürünü olan β-Apo-8'-karotenal ise E160 e kodu ile tanımlanmakta ve gıdalarda kullanımlarında tebliğde belirtilen herhangi bir yasal sınırlama bulunmamaktadır. LD50>5000 mg/kg

Herhangi bir yasal sınırlama bulunmaması, antioksidan ve doğal renklendiriciler grubunda yer alması ile beta karoten tercih edilebilirliği yüksek bir renklendirici katkı maddesi olarak karşımıza çıkmaktadır. Bu renk maddeleri yağda çözünen renk maddeleri olmaları sebebiyle su fazlı çözeltilerde bazı çözünme, topaklanma ve faz ayrımı sorunlarına neden olabilmektedir. Bu sebeple bu renklendiricilerin içeceklerde

kullanımındaki problemlerin ortadan kaldırılması, raf ömrü boyunca renk stabilitesinin ve homojenizasyonun sağlanması amacıyla çeşitli emülsiyon teknolojileri geliştirilmektedir. Bunun için yüksek basınçlı sistemler, ultrasonik homojenizatörler, rotor-stator ve membran sistemler geliştirilmiştir (Lalevèe, 2019). İçecek uygulamalarında yağda çözünür renk pigmentleri yağlı bir faza ilave edilerek uygun emülsiyonlaştırıcılar ve stabilizörler ile suda çözünür hale getirilmektedir. Bununla birlikte pek çok meyveli içecekte bulanık (bulut) görüntü tüketici tarafından doğal ve sıkılmış meyve algısı yarattığı için ürünün tercih edilebilirliğini artırmaktadır. Bunun için geliştirilen emülsiyonlarda su ve yağ fazının birbirine bağlanmasıyla bulanık bir çözelti oluşturmaktadır. Emülsiyon stabilizasyonunun sağlanması için gam arabik ve ağaç reçinesinin gliserol esterleri stabilizörleri yaygın olarak kullanılmaktadır. Oluşturulan bu emülsiyonlarda ise renklendirici olarak kullanılan beta karoten gibi parçalanma reaksiyonlarına uğrayabilecek pigmentleri ve degradasyonlarını önlemek için antioksidan olarak askorbik asit ve tokoferol ilave edildiği ve taşıyıcı faz için en yaygın olarak propilen glikol kullanıldığı görülmektedir. Burada kullanılacak olan aroma maddesinin emülsiyona ilavesi ile taşıyıcı faz ortadan kaldırılarak hem girdi olarak kullanılan hammadde sayısının azaltılması hem de maliyetin ciddi anlamda iyileştirildiği uygulamalara da sıklıkla rastlanmaktadır.

Emülsiyonların görünüşleri moleküllerin partikül boyutlarına ve fazların kırılma indisleri arasındaki fark ile doğrudan ilişkilidir. Renkleri sütümsü-beyaz renkten saydama kadar değişebilmekte olup mavi-beyaz emülsiyonlar genel olarak 0,1-1 μ arası partikül çapına sahiptir (Altuğ, 2009). Emülsiyonlarda partikül büyüklüğünün renge etkisi Çizelge 1.3'te verilmiştir.

Emülsiyon stabilitesi moleküller arasındaki itme ve çekme kuvvetleri ile ilişkilendirilmektedir. Van der Waals çekim kuvvetleri emülsiyon stabilitesini düşürme eğilminde iken itme kuvvetleri stabilitenin sağlanmasında etkili olmaktadır. Emülsiyon stabilitesi raf ömrü boyunca meydana gelebilecek değişimler için oldukça önemli bir anlam taşımaktadır. Stabilitesi yüksek emülsiyonların ortam koşullarından daha az etkilendiği ve daha az değişime uğradığı bilinmektedir. Emülsiyon stabilitesi çeşitli fiziksel ve kimyasal etkilere bağlı olarak bozulabilmektedir. Fiziksel etkiler, moleküler yapıda ve mekaniksel dağılımda meydana gelen değişikliklerden kaynaklanan, kimyasal etkiler ise moleküllerin kimyasal formundaki değişikliklerden kaynaklanan etkiler olarak tanımlanabilmektedir. Bahsedilen faz ayrımı

emülsiyonların fiziksel instabilitelerineden biri iken oksidasyon ve hidroliz reaksiyonları kimyasal instabiliye örnek olarak gösterilmektedir. Bir emülsiyonun su/yağ tipinin aksine dönüşmesine faz dönüşümü denir.

Çizelge 2.3 : Emülsiyonlarda partikül büyüklüğünün renge etkisi (Angelo, 1989).

Partikül büyüklüğü	Renk
> 1 μ	Sütümsü-beyaz emülsiyon
1-0,1 μ	Mavi-beyaz emülsiyon
0,1-0,05 μ	Gri-yarı saydam emülsiyon
< 0,05 μ	Saydam emülsiyon

Emülsiyon hazırlandıktan sonra faz dönüşümünün oluşması önemli sorunlara neden olmaktadır. Emülsiyon pH' ının zamanla değişmesi de faz dönüşümüne neden olabilir (Lalevèe, 2019).

2.4.1 Renk analizleri

Gıdaların renk özellikleri çeşitli cihaz ve ekipmanlar ile enstrümantal metotlar ile belirlenebilmektedir. Bu cihazlar kolorimetre olarak adlandırılmakta ve çalışma prensibi konsantrasyonu bilinmeyen renkli bir maddenin konsantrasyonunun konsantrasyonu bilinen çözeltilerle karşılaştırılarak analiz edilmesine dayanmaktadır. Renk ölçümleri için en çok kullanılan cihazlar Transmission Spektrofotometre ve Reflectance Spektrofotometredir.

Transmissin Spektrofotometre; berrak veya transparan özelliğe sahip yüzeyden geçen ışık şiddetini ölçmektedir.

Reflectance Spektrofotometre; kendi içinde de çeşitli yöntemlere ayrılıp opak yapıya sahip yüzeylerden geçen ışık şiddetini belirlemektedir.

Hunter Renk Farklılığı: Gıda renk analizlerinde en çok kullanılan renk ölçüm metotlarından biri olup gıdanın rengi veya renk yoğunluğunun değişimi hakkında bilgi vermektedir. Siyah ve beyaz arasında değişen aralıkta renk ölçümleri yapılabilmekte ve sonuçlar L, a ve b değeri olarak ifade edilmektedir. CIE (Commission International de l'Eclairage) Sistemi olarak da isimlendirilmektedir. Tüm renkler kırmızı, mavi ve yeşilin farklı miktarlarda karışımından meydana gelmekte ve tristimulus eğrisinde gösterilmektedir.

L: 0-100 (0: Siyah, 100: Beyaz)

a: +a: kırmızı ve -a: yeşil,

b: +b: sarı ve -b: mavi renklerini ifade etmektedir.

Bu tez çalışmasında aseptik koşullarda gerçekleştirilen portakallı gazlı içecek üretiminde oksidatif faktörlere bağlı meydana gelen renk değişiklikleri incelenmiştir. Meydana gelen renk değişiklikleri incelenirken raf ömrü boyunca stabilite değerlendirilerek ortamdaki çözünmüş oksijen, pH, titrasyon asitliği, suda çözünür kurumadde içeriği, askorbik asit miktarı, ambalaj boyutu ve UV ışın parametrelerinin etkileri araştırılmıştır.

3. MATERYAL VE METOT

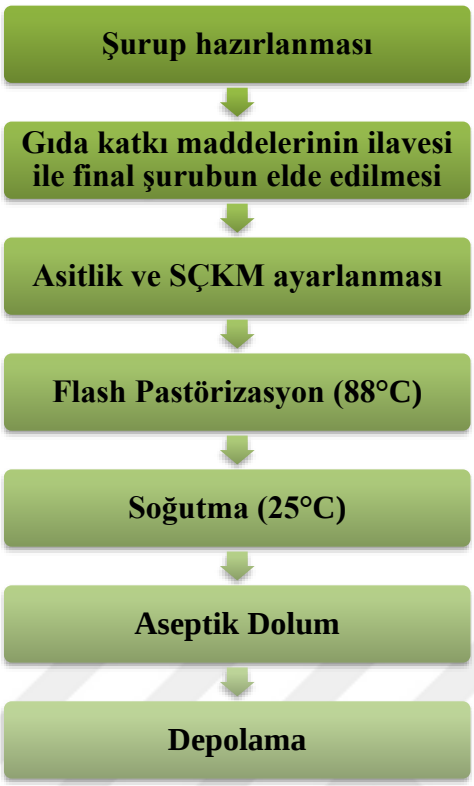
3.1 Materyal

Çalışmada incelenecek olan portakallı gazlı içecekler Uludağ İçecek Türk A.Ş. bünyesinde üretilmiş olup ambalaj boyutunun etkileri de değerlendireceğinden 250 ve 1000 mL PET ambalajlarda temin edilmiştir. Portakallı gazlı içecek için aseptik üretim basamakları Şekil 2.1'de verilmiş olup ürün hammadde içeriği Çizelge 2.1'de ifade edilmiştir.

Üretimin ilk basamağı şeker ve suyun karıştırılması ile belirli suda çözünür kuru madde (SÇKM) düzeylerine göre basit şurup eldesi ile başlamakta ve kullanılan gıda katkı maddelerinin ilavesi ile ürün final şurubu elde edilmektedir. Final şurup 88 °C'de flash pastörizatörde ısıl işleme tabi tutulmakta ve sonrasında soğutulmaktadır. Final şurup uygun tekniklerle ve belirli ratioya göre su ile karıştırılmakta üretim hattına beslenmektedir. 250 ve 1000 mL PET ambalajlara aseptik dolumu gerçekleştirilerek uygun koşullarda depolanmaktadır.

250 ve 1000 mL PET Portakallı gazlı içecek numunelerinde raf ömrü boyunca stabilitenin hızlandırılmış takibi için Uludağ İçecek Türk A.Ş. Ar&Ge Merkezi bünyesinde bulunan Hızlı Yaşlandırma kabini kullanılmıştır. Yapılan validasyonlar sonucu Hızlı Yaşlandırma Kabininde geçen 1 günlük süre; gazlı ve gazsız ürünlerde normal koşullar altında geçen 3 haftaya tekabül etmektedir. Numuneler 8 gün boyunca boyunca (6 ay raf ömrünü sağlayacak şekilde) cihaz koşullarında kabinde bekletilmiş ve yapılan analizler için her gün numune ayrımı sağlanmıştır.

250 mL PET ve 1000 mL PET Portakallı Gazlı İçecekler 40, 57,5 ve 75 ppm olacak şekilde 3 farklı konsantrasyonda askorbik asit içerecek şekilde hazırlanmış olup; her askorbik asit konsantrasyonu için 0, 0,25 ve 0,50 ppm olacak şekilde yine 3 farklı konsantrasyonda hidrojen peroksite maruz bırakılarak UV- ve UV+ koşullarda stabilite takipleri gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.1 : Portakallı gazlı içecek üretim basamakları.

Çizelge 3.1 : Portakallı gazlı içecek hammaddeleri.

Hammadde	Tanımı
Su	İçme suyu
Şeker	Pancar şekeri
Portakal suyu konsantresi	%64,5-65,5 SÇKM
Asitlik düzenleyici	Sitrik asit
Stabilizörler	Gam arabik, sukroz asetat izobütirat, ağaç reçinesinin gliserol esterleri
Aroma verici	Doğal portakal aroması
Antioksidan	Askorbik asit
Renklendiriciler	Beta karoten, Beta-Apo-8-Karotenal

Ürünler pilot üretim tesisinde hazırlanmış olup görseli Şekil 2.2'de görülmektedir.



Şekil 3.2 : Pilot üretim tesisi.

Tez kapsamında 8 gün boyunca askorbik asitte meydana gelen değişimlerin incelenmesi için askorbik asit analizi, renk değişimlerinin ve renk farkının incelenmesi için renk analizleri, raf ömrü boyunca asitlikte meydana gelen değişimlerin incelenmesi için asitlik analizleri, stabilite boyunca meydana gelen SÇKM değişimleri için SÇKM analizleri, pH'ta meydana gelen değişimlerin için pH analizleri ve raf ömrü boyunca çözünmüş oksijendeki değişimlerin izlenebilmesi için çözünmüş oksijen analizleri gerçekleştirilmiştir.

Analizler 3 tekrar olacak şekilde doğrulanmıştır.

3.2 Metot

3.2.1 Askorbik asit analizi

Askorbik asit analizleri Schimadzu LC-20 marka Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi (HPLC) cihazı kullanılarak gerçekleştirilecektir. Kolon olarak Inertsil C-18 ODS-2 (250 mm-5µm- 4,6 mm) tercih edilecek ve 245 nm dalga boyunda analiz gerçekleştirilecektir. 0,005 M Tetra-n-Bütil Amonyum Hidroksit tampon çözeltisi hazırlanacak ve Tampon Çözeltisi: Metanol (800/200 v:v) olacak şekilde mobil faz ayarlanacaktır. Kalibrasyon eğrisi için 0,5-1-2-4-6 ppm'lik standart çözeltiler hazırlanarak kalibrasyon yapılacaktır (Hu ve diğ, 2012). Cihaz çalışma koşulları Çizelge 2.4'te verilmiş olup görseli Şekil 2.4'te görüldüğü gibidir.

Çizelge 3.2 : HPLC çalışma koşulları.

Cihaz	Shimadzu LC-20AD HPLC
Kolon tipi	Inertsil C-18 ODS-2
Dalga boyu	245 nm
Sıcaklık	30 °C
Akış tipi	Isocratic
Pompa akış hızı	0,9 mL/dk
Basınç	<300 bar
Enjeksiyon hacmi	20 µL



Şekil 3.3 : Shimadzu LC20-AD HPLC cihazı.

3.2.2 Suda çözünür kurumadde analizi

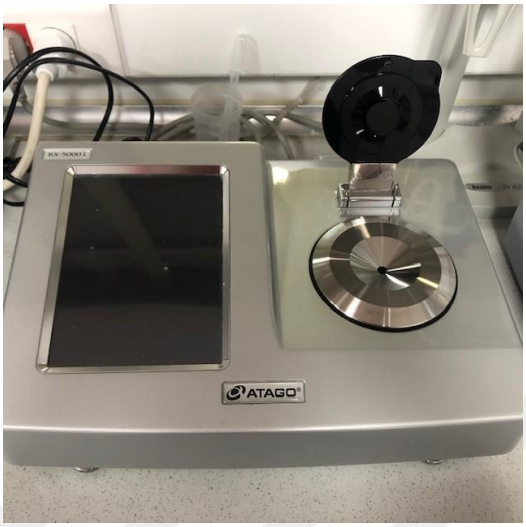
SÇKM Analizleri AOAC 932.12 metoduna göre firma bünyesinde bulunan ATAGO RX:5000i model dijital refraktometrede 20 °C'de gerçekleştirilmiştir.

3.2.3 Titrasyon asitliği analizi

TS 1125 ISO 750 metoduna göre titrasyon asitliği, sitrik asit cinsinden titre edilebilir toplam asitlik değeri üzerinden Şekil 2.5'te görülen otomatik titratör cihazı (SI Analytics Titroline 6000) kullanılarak g/L olarak hesaplanmıştır. Titrasyon işlemi Fenol Ftalein indikatörlüğünde 0,1 N sodyum hidroksit (NaOH) ile gerçekleştirilmiştir.

Asit Faktörü:

- Sitrik asit anhidröz: 0,06404
- Sitrik asit monohidrat: 0,07
- Malik Asit: 0,067
- Fosforik Asit: 0,049



Şekil 3.4 : ATAGO RX:5000i model dijital refraktometre.



Şekil 3.5 : Titrasyon cihazı.

3.2.4 Renk analizleri

Renk analizleri, Şekil 2.6'da görülen renk ölçüm cihazı (Konica Minolta Spectrophotometer CM-5) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Tüm ölçümler öncesinde numuneler sabit sıcaklık banyosunda 20 °C'de 30 dakika bekletildikten sonra gerçekleştirilmiştir.

L: (L= 0 siyaha, L= 100 beyaza eşdeğerdir)

A: (-a= yeşillik, +a= kırmızılık)

B: (-b= mavilik, +b= sarılık)



Şekil 3.6 : Konika Minolta Spectrophometer CM-5.

3.2.5 Çözünmüş oksijen analizi

Askorbik asit degradasyonunu doğrudan etkileyen çözünmüş oksijen tayini için elektromanyetik ışınım prensibi ile çalışan lüminesan prob kullanılarak ortamdaki çözünmüş oksijen varlığı tayin edilecektir.

Analizler HACH HQ40D Multimetre İntellical LDO Lüminesan Çözünmüş Oksijen Probu ile ölçülecektir.

3.2.6 pH analizi

Numunelerde raf ömrü boyunca meydana gelen pH değişimleri Mettler Toledo Seven Compact pH-metre cihazı ile gerçekleştirilecektir. Ölçümler pH 4,01, 7,0 ve 9,21 tampon çözeltileri ile kalibrasyon yapıldıktan sonra gerçekleştirilecektir.

Gerçekleştirilen tüm analiz sonuçlar bulgular bölümünde incelenmiştir.

3.2.7 İstatistiksel Analizler

İstatistiksel analizler Design Expert 13 programında yapılmıştır. İstatistiksel analizler Yanıt Yüzey Metodu/Merkezi Kompozit Tasarımı (YYM-MKT) ile gerçekleştirilmiştir. Deney tasarımında 5 farklı bağımsız değişken belirlenmiş olup bu değişkenler sırasıyla hidrojen peroksit konsantrasyonu, askorbik asit konsantrasyonu, ambalaj hacmi, süre ve UV parametreleri olarak belirlenmiştir. UV- ve UV+ koşullarda askorbik asit değişimi, L, a ve b renk değerleri, asitlik, pH, brix ve çözünmüş oksijen parametreleri

bağımlı değişkenler olarak belirlenmiştir. Her bir bağımlı değişken için varyans analizi (ANOVA) gerçekleştirilmiştir. Model p-değeri, uyumsuzluk p-değeri, R^2 ve düzeltilmiş R^2 değerlerine göre en uygun model seçilmiştir. Numune stabilite takipleri 8 gün boyunca gerçekleştirilmiştir. Başlangıçta belirlenen askorbik asit konsantrasyonu, UV'ye maruz kalan numunelerde askorbik asit değerleri 4. günde sıfırlandığından sonuçlar 0, 2 ve 4. gün sonuçları olarak değerlendirilirken UV'ye maruz kalmayan numunelerde 0, 4 ve 8. gün sonuçları dikkate alınmıştır.

4. BULGULAR

Çizelge 3.1, Çizelge 3.2, Çizelge 3.3, Çizelge 3.4, Çizelge 3.5 ve Çizelge 3.6'da analiz sonuçlarına dair istatistiksel veriler görülmektedir. Tüm analizler için yeterli kesinlik değeri 4'ün üzerindedir. Askorbik asit, L değeri, asitlik, pH, SÇKM ve çözünmüş oksijen değerleri için R^2 değerleri 0,9'un üzerindedir.

X_1	**Hidrojen Peroksit**
X_2	C Vitamini
X_3	Zaman
X_4	Hacim
X_5	UV

.

Bağımsız Değişkenler	**Birim**	**Kod**	**Kodlanmış Seviyeler**		
			-1	**0**	**+1**
Hidrojen Peroksit	mg/L	X_1	0	0,25	0,5
C Vitamini	mg/L	X_2	40	57,5	75
Zaman	gün	X_3	0	4	8
Hacim	mL	X_4	250	-	1000
UV	Negatif/Pozitif	X_5	Negatif	-	Pozitif

Çizelge 4.1 : ANOVA tablosu F değerleri.

Kaynak	**AA (UV-)**	**AA (UV+)**	**L**	**a**	**b**	**Asitlik**	**pH**	**Brix**	**Çözünmüş Oksijen**
Model	91,8***	190,71***	94,76***	14,24***	73,94***	18,86***	193,14***	71,04***	232,72***
X_1	-	2,49	9,66**	6,73*	1,28	-	3,18	3,71	0,7708
X_2	56,49***	-	422,01***	23,71***	176,29***	1,28	-	0,2321	-
X_3	398,47***	561,27***	152,11***	9,33**	464,18***	72,19***	823,42***	331,6***	833,13***
X_4	2,68	24,86***	2,41	0,4584	3,08	7,32**	2,99	-	276,25***
X_5	-	-	33,93***	5,62**	16,76***	-	-	14,85***	-
X_1X_4	-	-	-	-	2,63	-	-	-	19,27***
X_2X_3	11,23***	-	-	5,8**	22,48***	-	-	-	-
X_2X_4	6,77*	-	251,11***	-	83,36***	6,02*	-	-	-
X_2X_5	-	-	4,79*	-	11,51**	-	-	-	-
X_3X_4	-	-	-	36,42***	67,81***	-	-	-	5,02*
X_3X_5	-	-	10,5**	7,54**	-	-	-	-	-
X_4X_5	-	-	-	-	6,7*	-	-	-	-
X_1^2	-	-	-	9,21**	-	-	4,31*	-	-
X_2^2	-	-	58,64***	33,61***	-	-	-	4,83*	-
X_3^2	-	174,2***	5,33*	-	15,68***	7,45**	125,76***	-	261,89***
X_4^2	75,13**	-	-	-	-	-	-	-	-
Uyum eksikliği	14896,89***	184200***	942,48***	995,79***	1224,51***	0,3313	0,6044	0,3008	85,21***

*p<0,05; **: p<0,01; ***: p<0,001.

Çizelge 4.2 : 250 mL (UV-) ambalaj için gerçek denklem katsayıları.

Değişkenler	AA (UV-)	AA (UV+)	L	a	b	Asitlik	pH	Brix	Çözünmüş Oksijen
Keşisim	35,5203	3,6862	90,5458	11,5317	61,6562	-2,2950	3,5078	11,3127	6,8059
X1		13,3180	0,9529	1,8750	0,1894	-	-0,1139	-0,0250	0,4900
X2	-0,5818		-0,4470	0,2066	0,1053	-0,0007	-	-0,0035	-
X3	27,8219	62,3718	0,2936	-0,1155	-1,4393	0,0131	-0,5680	0,0148	-0,6109
X2X3	-0,1282	-	-	0,0041	0,0087	-	-	-	-
X12	-	-	-	-5,4915	-	-	0,1727	-	-
X22	-	-	0,0026	-0,0021	-	-	-	0,00003	-
X32	-1,3758	-9,3430	-0,0149	-	0,0310	-0,0008	0,0036	-	0,0473
R2	0,9500	0,9609	0,9395	0,7001	0,9406	0,5882	0,9360	0,8433	0,9555
Düzeltilmiş R2	0,9396	0,9559	0,9296	0,6509	0,9279	0,5570	0,9312	0,8314	0,9514
Tahmini R2	0,9121	0,9461	0,9066	0,5318	0,8963	0,5254	0,9246	0,8240	0,9449
Yeterli kesinlik	34,1077	38,3615	48,9820	15,1097	47,5519	15,6219	39,3632	28,7295	50,2703

Çizelge 4.3 : 250 mL (UV+) ambalaj için gerçek denklem katsayıları.

Değişkenler	AA (UV-)	AA (UV+)	L	a	b	Asitlik	pH	Brix	Çözünmüş Oksijen
Keşisim	35,5203	3,6862	91,7473	11,7272	64,6119	-2,2950	3,5078	11,3127	6,8059
X1		13,3180	0,9529	1,8750	0,1894	-	-0,1139	-0,0250	0,4900
X2	-0,5818		-0,4662	0,0266	0,0685	-0,0007	-	-0,0035	-
X3	27,8219	62,3718	0,4178	-0,2297	-1,4393	0,0131	-0,5680	0,0148	-0,6109
X2X3	-0,1282	-	-	0,0041	0,0087	-	-	-	-
X12	-	-	-	-5,4915	-	-	0,1727	-	-
X22	-	-	0,0026	-0,0021	-	-	-	0,00003	-
X32	-1,3758	-9,3430	-0,0149	-	0,0310	-0,0008	0,0036	-	0,0473
R2	0,9500	0,9609	0,9395	0,7001	0,9406	0,5882	0,9360	0,8433	0,9555
Düzeltilmiş R2	0,9396	0,9559	0,9296	0,6509	0,9279	0,5570	0,9312	0,8314	0,9514
Tahmini R2	0,9121	0,9461	0,9066	0,5318	0,8963	0,5254	0,9246	0,8240	0,9449
Yeterli kesinlik	34,1077	38,3615	48,9820	15,1097	47,5519	15,6219	39,3632	28,7295	50,2703

Çizelge 3.3 ve Çizelge 3.4'te görüldüğü üzere 250 mL ambalajlı UV- ve UV+ koşullarda takip edilen ve analizi yapılan numuneler için analizlere dair R^2 değerlerinin çoğu 0,9'un üzerinde bulunmuştur. Düzeltilmiş R^2 ve tahmini R^2 değerlerinin 1'e yakın olması ve aralarındaki farkın 0,2'den az olması modelin

deneysel verilerle uyum sağladığını belirtmektedir. Yeterli kesinlik değerlerinin hepsi 4'ün üzerindedir.

Çizelge 4.4 : 1000 mL (UV-) ambalaj için gerçek denklem katsayıları.

Değişkenler	AA (UV-)	AA (UV+)	L	a	b	Asitlik	pH	Brix	Çözünmüş Oksijen
Keşisim	-0,9845	-10,3452	82,4149	12,6199	66,2506	2,2297	3,5167	11,3127	6,4954
X_1	-	13,3180	0,9529	1,8750	-1,0610	-	-0,1139	-0,0250	-0,7350
X_2	-0,0188	-	-0,3082	0,2066	0,0061	0,0003	-	-0,0035	-
X_3	27,8219	62,3718	0,2936	-0,3677	-1,0574	0,0131	-0,0568	0,0148	-0,6599
X_2X_3	-0,0128	-	-	-	0,0087	-	-	-	-
X_1^2	-	-	-	-	-	-	0,1727	-	-
X_2^2	-	-	0,0026	-5,4915	-	-		0,00003	-
X_3^2	-1,3758	-9,3430	-0,0149	-0,0021	0,0310	-0,0008	0,0036	-	0,0473
R^2	0,9500	0,9609	0,9395	0,7001	0,9406	0,5882	0,9360	0,8433	0,9555
Düzeltilmiş R^2	0,9396	0,9559	0,9296	0,6509	0,9279	0,5570	0,9312	0,8314	0,9514
Tahmini R^2	0,9121	0,9461	0,9066	0,5318	0,8963	0,5254	0,9246	0,8240	0,9449
Yeterli kesinlik	34,1077	38,3615	48,9820	15,1097	47,5519	15,6219	39,3632	28,7295	50,2703

Değişkenler	AA (UV-)	AA (UV+)	L	a	b	Asitlik	pH	Brix	Çözünmüş Oksijen
Keşisim	-0,9845	-10,3452	83,6064	12,8154	68,5590	2,2297	3,5167	11,3127	6,4954
X1	-	13,3180	0,9588	1,8750	-1,0610	-	-0,1139	-0,0250	-0,7350
X2	-0,0188	-	-0,3274	0,2066	-0,0308	0,0003	-	-0,0035	-
X3	27,8219	62,3718	0,4178	-0,4828	-1,0574	0,0131	-0,0568	0,0148	-0,6599
X2X3	-0,0128	-	-	0,0041	0,0087	-	-	-	-
X12	-	-	-	-	-	-	0,1727	-	-
X22	-	-	0,0026	-5,4915	-	-		0,00003	-
X32	-1,3758	-9,3430	-0,0149	-0,0021	0,0310	-0,0008	0,0036	-	0,0473
R2	0,9500	0,9609	0,9395	0,7001	0,9406	0,5882	0,9360	0,8433	0,9555
Düzeltilmiş R2	0,9396	0,9559	0,9296	0,6509	0,9279	0,5570	0,9312	0,8314	0,9514
Tahmini R2	0,9121	0,9461	0,9066	0,5318	0,8963	0,5254	0,9246	0,8240	0,9449
Yeterli kesinlik	34,1077	38,3615	48,9820	15,1097	47,5519	15,6219	39,3632	28,7295	50,2703

Çizelge 3.5 ve Çizelge 3.6'da görüldüğü üzere 1000 mL ambalajlı UV- ve UV+ koşullarda takip edilen ve analizi yapılan numuneler için analizlere dair R^2 değerlerinin birçoğu 0,9'un üzerinde bulunmuştur. Düzeltilmiş R^2 ve tahmini R^2

değerlerinin 1'e yakın olması modelin deneysel verilerle uyum sağladığını belirtmektedir. Yeterli kesinlik değerlerinin hepsi 4'ün üzerindedir.

Çizelge 3.7'de UV- ve UV+ koşullarda stabilitesi takip edilen tüm numunelere ait renk, asitlik, pH, brix ve çözünmüş oksijen analizleri sonuçları verilmiştir.

Çizelge 4.5 : UV- ve UV+ koşullarda stabilitesi takip edilen tüm numunelere ait analizleri sonuçları.

Hidrojen Peroksit (ppm)	C Vitamini (ppm)	Süre (Gün)	Hacim (mL)	UV	L	a	b	Asitlik	pH	Brix	Çözünmüş Oksijen
0	57,5	0	250	UV-	73,78	15,18	68,4	2,25	3,5	11,23	6,83
0	57,5	0	1000	UV-	73,577	17,585	66,527	2,25	3,5	11,22	6,41
0	57,5	0	250	UV+	73,78	16,58	68,4	2,25	3,5	11,23	6,83
0	57,5	0	1000	UV+	73,58	17,585	66,527	2,25	3,5	11,22	6,41
0	40	4	250	UV-	78,3	16,848	60,95	2,31	3,36	11,3	4,72
0	75	4	250	UV-	71,5	17,01	66,32	2,29	3,35	11,29	5,17
0	40	4	1000	UV-	74,98	16,31	63,75	2,26	3,36	11,3	4,76
0	75	4	1000	UV-	74,45	15,2	65,91	2,28	3,36	11,29	4,82
0	40	4	250	UV+	79,46	16,27	61,08	2,3	3,35	11,3	4,87
0	75	4	250	UV+	72,88	16,53	67,15	2,29	3,35	11,29	5,17
0	40	4	1000	UV+	75,87	16,26	66,03	2,26	3,36	11,3	4,81
0	75	4	1000	UV+	74,98	15,02	65,34	2,28	3,39	11,29	4,83
0	57,5	8	250	UV-	74,87	16,51	63,65	2,31	3,27	11,34	4,6
0	57,5	8	1000	UV-	74,87	16,51	63,65	2,3	3,27	11,34	4,72
0	57,5	8	250	UV+	75,48	16,47	66,45	2,31	3,27	11,35	4,62
0	57,5	8	1000	UV+	75,87	16,34	63,99	2,31	3,27	11,34	4,61
0,25	40	0	250	UV-	76,69	16,92	66,76	2,25	3,5	11,23	6,83
0,25	75	0	250	UV-	71,52	14,47	69,72	2,25	3,5	11,23	6,83
0,25	40	0	1000	UV-	74,32	17,61	66,69	2,25	3,5	11,22	6,41
0,25	75	0	1000	UV-	74,15	17,19	66,05	2,25	3,5	11,22	6,41
0,25	40	0	250	UV+	76,69	16,92	66,76	2,25	3,5	11,23	6,83
0,25	75	0	250	UV+	71,52	14,47	69,72	2,25	3,5	11,23	6,83
0,25	40	0	1000	UV+	74,32	17,61	66,69	2,25	3,5	11,22	6,41
0,25	75	0	1000	UV+	74,15	17,19	66,05	2,25	3,5	11,22	6,41
0,25	57,5	4	250	UV-	74,22	17,22	64,11	2,27	3,3	11,23	5,4
0,25	57,5	4	250	UV-	74,24	17,25	64,14	2,31	3,34	11,27	5,44
0,25	57,5	4	250	UV-	74,21	17,21	64,1	2,26	3,29	11,22	5,39
0,25	57,5	4	250	UV-	74,26	17,27	64,16	2,33	3,36	11,29	5,46
0,25	57,5	4	250	UV-	74,23	17,237	64,128	2,29	3,32	11,25	5,42
0,25	57,5	4	250	UV-	74,23	17,237	64,128	2,29	3,32	11,25	5,42
0,25	57,5	4	1000	UV-	74,57	16,87	64,71	2,26	3,31	11,23	4,21
0,25	57,5	4	1000	UV-	74,59	16,89	64,73	2,3	3,35	11,27	4,25
0,25	57,5	4	1000	UV-	74,56	16,86	64,7	2,25	3,3	11,22	4,2
0,25	57,5	4	1000	UV-	74,61	16,91	64,75	2,32	3,37	11,29	4,27
0,25	57,5	4	1000	UV-	74,58	16,88	64,72	2,28	3,33	11,25	4,23

0,25	57,5	4	1000	UV-	74,58	16,88	64,72	2,28	3,33	11,25	4,23
0,25	57,5	4	250	UV+	74,98	16,61	65,73	2,27	3,3	11,27	5,46
0,25	57,5	4	250	UV+	75	16,63	65,75	2,31	3,34	11,31	5,5
0,25	57,5	4	250	UV+	74,97	16,6	65,72	2,26	3,29	11,26	5,45
0,25	57,5	4	250	UV+	75,02	16,65	65,77	2,33	3,36	11,33	5,52

Hidrojen Peroksit (ppm)	C Vitamini (ppm)	Süre (Gün)	Hacim (mL)	UV	L	a	b	Asitlik	pH	Brix	Çözünmüş Oksijen
0,25	57,5	4	250	UV+	74,99	16,62	65,74	2,29	3,32	11,29	5,48
0,25	57,5	4	1000	UV+	75,11	16,7	64,62	2,27	3,3	11,27	4,25
0,25	57,5	4	1000	UV+	75,13	16,72	64,64	2,31	3,34	11,31	4,29
0,25	57,5	4	1000	UV+	75,1	16,69	64,61	2,26	3,29	11,26	4,24
0,25	57,5	4	1000	UV+	75,15	16,74	64,66	2,33	3,36	11,33	4,31
0,25	57,5	4	1000	UV+	75,12	16,71	64,63	2,29	3,32	11,29	4,27
0,25	57,5	4	1000	UV+	75,12	16,71	64,63	2,29	3,32	11,29	4,27
0,25	40	8	250	UV-	78,33	16,47	59,75	2,35	3,24	11,33	5,11
0,25	75	8	250	UV-	74,36	16,97	64,74	2,31	3,27	11,35	5,15
0,25	40	8	1000	UV-	75,74	16,08	62,17	2,29	3,3	11,34	4,14
0,25	75	8	1000	UV-	75,06	14,97	65,24	2,29	3,29	11,36	4,12
0,25	40	8	250	UV+	80,26	15,44	59,62	2,35	3,21	11,34	5,11
0,25	75	8	250	UV+	74,42	15,89	65,27	2,31	3,26	11,35	5,15
0,25	40	8	1000	UV+	77,22	15,63	64,13	2,28	3,32	11,35	4,17
0,25	75	8	1000	UV+	75,42	14,62	64,82	2,31	3,29	11,36	4,12
0,5	57,5	0	250	UV-	73,78	15,18	68,4	2,25	3,5	11,23	6,83
0,5	57,5	0	1000	UV-	74,11	16,99	65,89	2,25	3,5	11,22	6,41
0,5	57,5	0	250	UV+	73,78	16,58	68,4	2,25	3,5	11,23	6,83
0,5	57,5	0	1000	UV+	74,11	16,99	65,89	2,25	3,5	11,22	6,41
0,5	40	4	250	UV-	78,85	16,582	61,687	2,34	3,31	11,26	5,26
0,5	75	4	250	UV-	74,17	15,22	67,02	2,3	3,32	11,27	5,28
0,5	40	4	1000	UV-	75,28	16,34	63,52	2,28	3,31	11,26	4,22
0,5	75	4	1000	UV-	74,77	15,02	65,64	2,28	3,33	11,27	4,53
0,5	40	4	250	UV+	79,87	15,55	59,97	2,34	3,31	11,28	5,26
0,5	75	4	250	UV+	73,45	15,18	66,74	2,3	3,32	11,3	5,27
0,5	40	4	1000	UV+	76,24	15,92	64,87	2,28	3,31	11,28	4,25
0,5	75	4	1000	UV+	75,23	14,74	65,11	2,28	3,33	11,27	4,57
0,5	57,5	8	250	UV-	74,78	16,68	62,85	2,28	3,3	11,33	5,02
0,5	57,5	8	1000	UV-	75,07	16,52	63,52	2,31	3,29	11,33	4,02
0,5	57,5	8	250	UV+	75,9	15,87	63,46	2,28	3,32	11,34	5,02
0,5	57,5	8	1000	UV+	76,46	15,88	63,04	2,31	3,29	11,34	4,02

4.1 Askorbik Asit Analiz Bulguları

Stabilitesi takip edilen numuneler, 40, 57,5 ve 75 ppm askorbik asit içerecek şekilde hem 250 mL PET hem de 1000 mL PET ambalajda hazırlanmış ve 0, 0,25 ve 0,5 ppm hidrojen peroksite maruz bırakılarak UV- ve UV+ koşullarda askorbik asit konsantrasyonundaki değişimler incelenmiştir.

İstatistiksel analizler incelendiğinde UV- koşullar için, hidrojen peroksit konsantrasyonu, depolama süresi ve UV parametreleri etkisiz bulunmuştur.

UV- koşullarda takip edilen numuneler için etkili en önemli parametrenin ambalaj hacmi olduğu görülmüştür ($p<0,001$). Bu etkinin küçük hacimli ambalajlarda oksijen geçirgenliğinin daha yüksek olması ve bu sebeple askorbik asidin aerobik degradasyona uğraması sonucu askorbat monoanyonunun O_2 reaksiyonu soncu parçalanması ile gerçekleştiği düşünülmektedir. Bu etkiler göz önünde bulundurulduğunda küçük hacimli ambalajların raf ömrünün daha kısa olması açıklanabilmektedir.

Tabloda belirtilen veriler incelendiğinde 250 mL ambalajlı numunelerde 4 gün depolama süresi için askorbik asit kaybının ortalama %55 civarında olduğu, 8 gün sonunda kayıpların %100'ü bulduğu görülmektedir. Tüm numunelerde 4. günün sonunda askorbik asit konsantrasyonunun hemen hemen yarı yarıya azaldığı, 1000 mL ambalajlı numunelerde 8. günün sonunda askorbik asit miktarının hala sıfırlanmadığı, kayıpların ortalama %75 civarında olduğu ve bunun da ambalaj hacminin etkisiyle gerçekleştiği görülmektedir.

UV+ koşullarda bekletilen numuneler için hidrojen peroksit ve askorbik asit konsantrasyonu etkili bulunmazken ambalaj hacmi ve depolama süresi doğrudan etkili bulunmuştur ($p<0,001$). UV ışığa maruz kalan 250 mL hacimli numunelerin hepsinde 2 gün depolama süresinin sonunda askorbik asit kaybı %100'e ulaşırken 1000 mL hacimli numunelerde 2. günün sonunda askorbik asit kayıpları ortalama %75'e ulaşmaktadır. 4. günün sonunda tüm numunelerde askorbik asit kaybı %100'ü bulmaktadır. Bu sayede ambalaj hacminin etkisi ortaya konulmaktadır. Depolama süresi uzadıkça UV ışığa maruz kalma süresi de uzadığından daha fazla ışığa maruz kalınması ile degradasyon hızının artmasına bağlı olarak askorbik asit kayıplarını artırdığı düşünülmektedir.

En yüksek askorbik asit kayıplarının 8 gün depolama sürecinin sonunda düşük askorbik asit içeren numunelerde meydana geldiği görülmüştür.

Kuşburnu nektarında toplam fenolik madde ve suda çözünen vitaminlerin ısıl parçalanma kinetiği ile ilgili yapılan bir çalışmada ısıl işlem sıcaklığının 10 °C'lik artışı sonucunda askorbik asit kayıp oranlarının önemli düzeyde arttığı bildirilmiştir. 30 dakikalık ısıl işlem sonucunda ise 70°C'de %12,15, 80°C'de %20,87, 90°C'de

%36,20 ve 95°C'de %38,90 kayıp bulunmuştur. Askorbik asitin sıcaklığa karşı hassas bir bileşik olmasından dolayı, 80 °C'nin üzerinde ısıl işlem uygulanmasının önemli oranda kayıplara neden olabileceği vurgulanmıştır. Araştırma bulguları ışığında, kuşburnu nektarında ısıl işlem sıcaklığı ve süresi arttıkça bileşenlerde meydana gelen kayıpların arttığı bildirilmiştir (T. Duman, 2014).

Depolama süresi boyunca ışık ve sıcaklığa maruz kalan ürünlerde askorbik asit kaybının yüksek olması beklenen bir gelişmedir.

UV-Vis ışığa maruz bırakılan sulu çözeltilerde askorbik asit degradasyonunun incelendiği bir çalışmada UV ışığa maruz kalan örneklerde karanlıkta bekletilen kontrol örneklerine göre benzer şekilde daha fazla askorbik asit kaybı olduğu bildirilmiştir (K. Aguilar ve diğ, 2019).

Guava suyunda proses koşulları ve depolama süresinin askorbik asit içeriğine etkilerinin araştırıldığı başka bir çalışmada 6 gün boyunca oda koşullarında saklanan numunelerde, görsel olarak bir farklılık gözlenmezken çalışma ile benzer şekilde askorbik asit içeriğinde azalmanın olduğu gözlenmiştir. Isıl işlem sıcaklığı, uygulanan süre ve tekniğe bağlı olarak askorbik asitte meydana gelen kaybın da değiştiği ifade edilmiştir (B. Jawaheer ve diğ, 2003).

Portakal sularında endüstriyel pastörizasyon uygulamalarının askorbik asit termal degradasyonuna etkilerinin incelendiği bir çalışmada 1 saatlik ısıl işlem sonrasında askorbik asit konsantrasyonunda %2-12 arasında bir azalma meydana geldiği görülmüş ve bu kayıplar için ana faktörlerin pH ve çözünmüş oksijen olduğuna değinilmiştir (R.P. Vieira ve diğ, 2015). Tez çalışmasında yapılan analizler sonucu istatistiksel sonuçlara göre pH ve çözünmüş oksijenin önemli bulunması çalışma sonuçlarını doğrulamaktadır.

Ayva nektarında antioksidan aktivitenin depolama boyunca değişiminin incelendiği bir çalışmada; ayva nektarlarının L-askorbik asit içeriği depolama başlangıcında 30,58 mg/L olarak belirlenmiştir. Ayva nektarlarının 9 ay depolanması sonunda L-askorbik asidin 5°, 20°, 30° ve 40 °C' de sırasıyla %32,08, %43,69, %65,21 ve %88,82'lik kayba uğradığı bildirilmiştir. L-askorbik asitte saptanan bu azalmanın; 2. aydan itibaren bütün sıcaklıklar için önemli olduğu belirlenmiştir. Sıcaklık arttıkça L-askorbik asidin daha çok parçalandığı ve en fazla kaybın %88,82 ile 40 °C'de

depolanan nektarlarda olduğu görülmekte ve çalışmayla benzer sonuçlar ortaya çıkmaktadır (E. Oğraşıcı, 2010).

Çizelge 4.6 : UV- koşullarda stabilitesi takip edilen numunelerde hidrojen peroksit, süre ve hacme bağlı askorbik asit değişimi.

Hidrojen Peroksit (ppm)	C Vitamini (ppm)	Süre (Gün)	Hacim (mL)	Askorbik asit azalışı (%)
0	57,5	0	250	0,00
0	57,5	0	1000	0,00
0	40	4	250	100,00
0	75	4	250	52,39
0	40	4	1000	64,09
0	75	4	1000	39,18
0	57,5	8	250	69,64
0	57,5	8	1000	69,78
0,25	40	0	250	0,00
0,25	75	0	250	0,00
0,25	40	0	1000	0,00
0,25	75	0	1000	0,00
0,25	57,5	4	250	56,48
0,25	57,5	4	250	56,31
0,25	57,5	4	250	56,34
0,25	57,5	4	250	56,37
0,25	57,5	4	250	56,35
0,25	57,5	4	250	56,27
0,25	57,5	4	1000	57,91
0,25	57,5	4	1000	57,78
0,25	57,5	4	1000	57,78
0,25	57,5	4	1000	57,70
0,25	57,5	4	1000	57,83
0,25	57,5	4	1000	57,69
0,25	40	8	250	100,00
0,25	75	8	250	54,83
0,25	40	8	1000	85,49
0,25	75	8	1000	58,89
0,5	57,5	0	250	0,00
0,5	57,5	0	1000	0,00
0,5	40	4	250	100,00
0,5	75	4	250	39,56
0,5	40	4	1000	69,41
0,5	75	4	1000	46,53

0,5	57,5	8	250	82,91
0,5	57,5	8	1000	83,02

L-askorbik asidin farklı meyve ve meyve sularında sıcaklık, oksijen, ışık ve süre gibi depolama koşullarına bağlı olarak parçalandığına ilişkin birçok araştırma bulunmaktadır (Tavarini ve diğ, 2008).

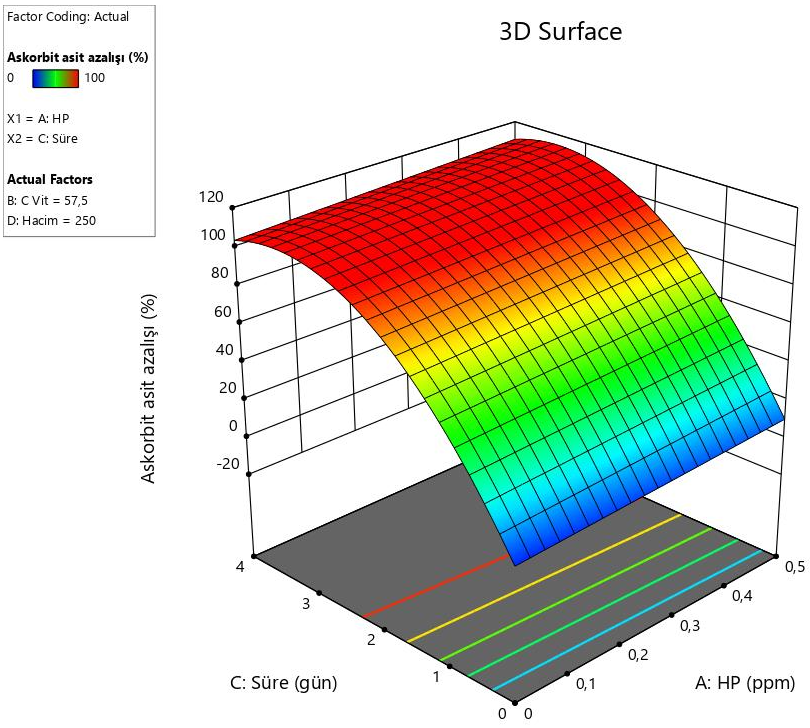
Hidrojen Peroksit (ppm)	C Vitamini (ppm)	Süre (Gün)	Hacim (mL)	Askorbik asit azalışı (%)
0	57,5	4	1000	100,00
0,25	40	4	1000	100,00
0,25	75	4	1000	100,00
0,5	57,5	4	1000	100,00

Hidrojen Peroksit (ppm)	C Vitamini (ppm)	Süre (Gün)	Hacim (mL)	Askorbik asit azalışı (%)
0	57,5	0	250	0,00
0	57,5	0	1000	0,00
0	40	2	250	100,00
0	75	2	250	100,00
0	40	2	1000	68,14
0	75	2	1000	59,34
0	57,5	4	250	100,00
0	57,5	4	1000	100,00
0,25	40	0	250	0,00
0,25	75	0	250	0,00
0,25	40	0	1000	0,00
0,25	75	0	1000	0,00
0,25	57,5	2	250	100,00
0,25	57,5	2	250	100,00
0,25	57,5	2	250	100,00
0,25	57,5	2	250	100,00
0,25	57,5	2	250	100,00
0,25	57,5	2	250	100,00
0,25	57,5	2	1000	73,20
0,25	57,5	2	1000	73,17
0,25	57,5	2	1000	73,20
0,25	57,5	2	1000	73,15
0,25	57,5	2	1000	73,24

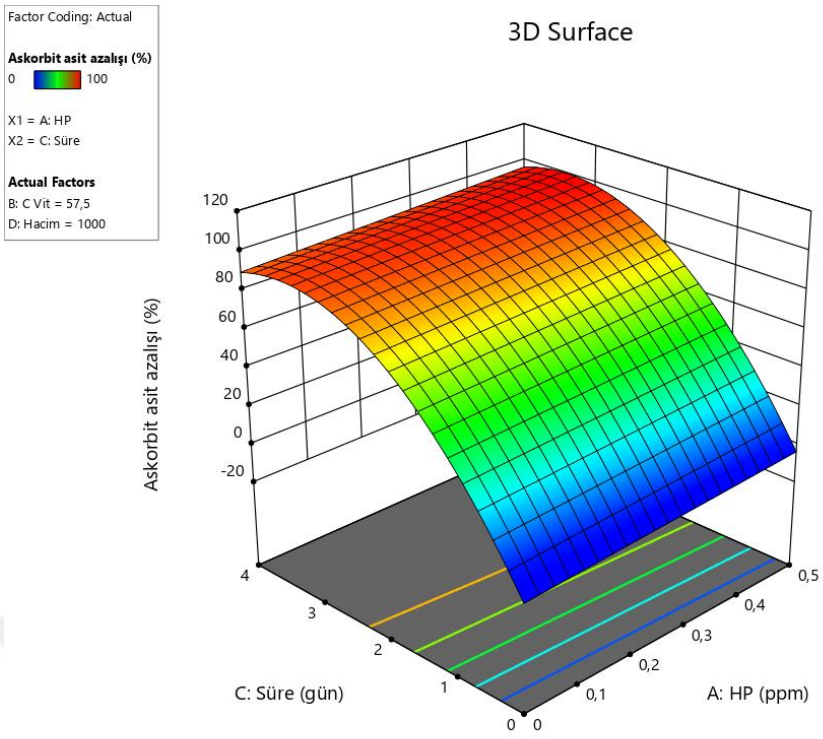
0,25	57,5	2	1000	73,23
0,25	40	4	250	100,00
0,25	75	4	250	100,00
0,25	40	4	1000	100,00
0,25	75	4	1000	100,00
0,5	57,5	0	250	0,00
0,5	57,5	0	1000	0,00
0,5	40	2	250	100,00
0,5	75	2	250	100,00
0,5	40	2	1000	100,00
Hidrojen Peroksit (ppm)	C Vitamini (ppm)	Süre (Gün)	Hacim (mL)	Askorbik asit azalışı (%)
0,5	75	2	1000	80,75
0,5	57,5	4	250	100,00
0,5	57,5	4	1000	100,00

Şekil 3.1, Şekil 3.2 ve Şekil 3.3'te 250 ve 1000 mL ambalajlı numunelerde askorbik asit konsantrasyonunda meydana gelen kayıplar görülmektedir.

Hidrojen peroksit konsantrasyonu ve süre arttıkça askorbik asit kayıplarının daha fazla olduğu grafikler üzerinde de görülmektedir. 250 mL hacimli ambalajlarda 2. günden itibaren askorbik asit kaybı %100'e ulaşırken 100 mL hacimli ambalajda %100 azalmanın 4. günden itibaren başladığı görülmektedir.



Şekil 4.1 : 250 mL PET ürünlerde zamana ve hidrojen peroksit konsantrasyonuna bağlı askorbik asit değişimi 3-D yüzey grafiği.



Şekil 4.2 : 1000 mL PET ürünlerde zamana ve hidrojen peroksit konsantrasyonuna bağlı askorbik asit değişimi 3-D yüzey grafiği.

4.2 Suda Çözünür Kurumadde Analiz Bulguları

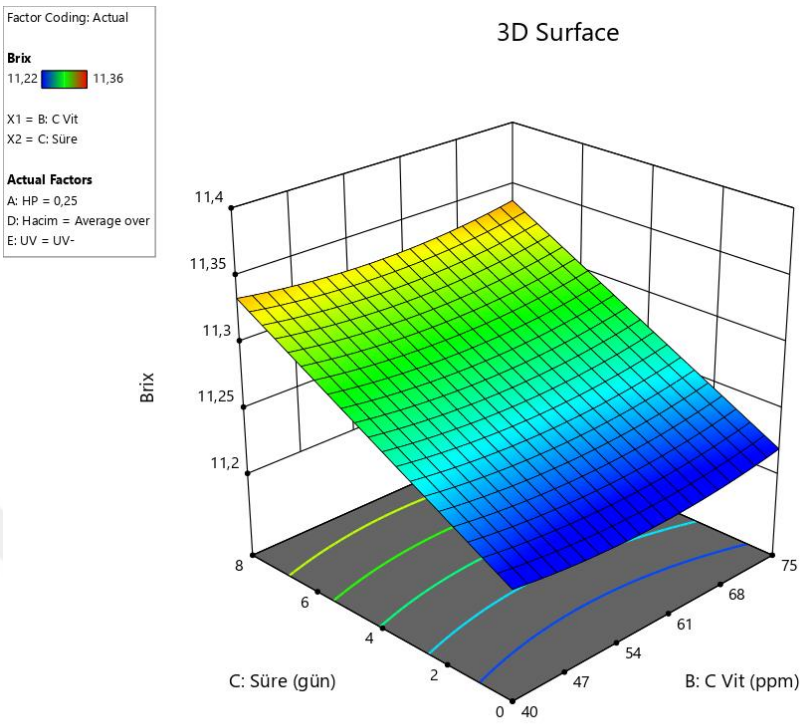
UV- ve UV+ koşullarda stabilitesi takip edilen 250 mL ve 1000 mL PET ambalajlı ürünlerde SÇKM sonuçları incelenmiştir.

İstatistiksel veriler incelendiğinde depolama süresi, hidrojen peroksit ve askorbik asit konsantrasyonu etkisiz bulunurken, ambalaj hacmi ve UV parametrelerinin etkili olduğu görülmüştür ($p<0,001$). SÇKM değerinin artışının sakkarozun inversiyonu ile artış gösterdiği, ambalaj hacmi ve UV ışığın da etkisiyle inversiyonun hızlandığı düşünülmektedir.

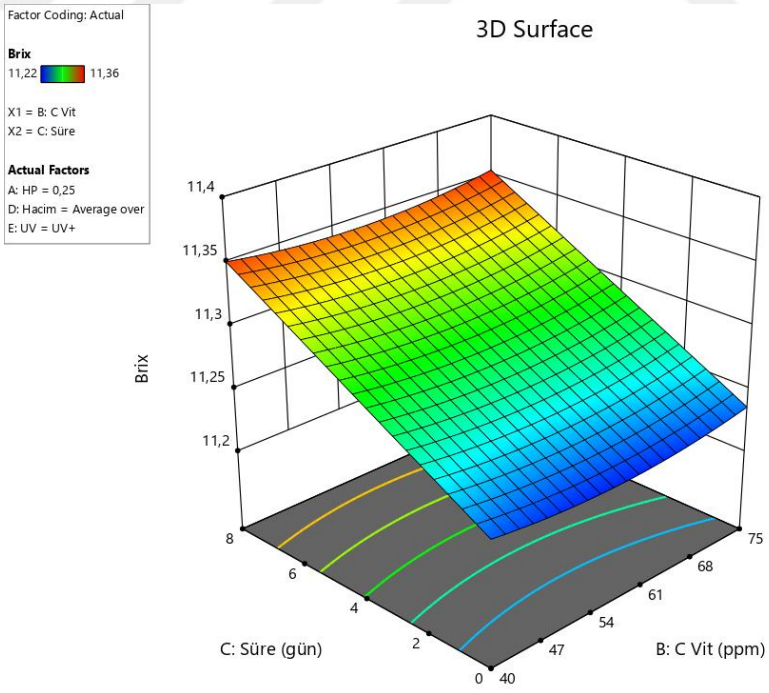
1000 mL PET ambalajlı numunelerde SÇKM artışının 250 mL PET ambalajlı numunelere göre daha fazla olduğu görülmüştür. Şekil 3.3 ve Şekil 3.4'te UV koşulların zamanla SÇKM üzerine etkisi görülmektedir. SÇKM değerlerinin depolama süresi boyunca %11,22-11,37 aralığında değiştiği, depolama süresi arttıkça SÇKM değerinin de arttığı görülmüştür.

Farklı asitlik düzeylerine sahip limonataların depolama sürecinde aroma profilindeki değişimlerin araştırılması üzerine yapılan bir çalışmada 25 ve 45°C'deki depolama koşullarında limonataların hepsinde zamana bağlı olarak SÇKM düzeylerinde

istatistiki olarak önemli olan doğrusal bir artış tespit edildiği belirtilmiştir (D. Deniz, 2020).



Şekil 4.3 : UV- koşullarda zamanla SÇKM üzerine etkisi 3-D yüzey grafiği.



Şekil 4.4 : UV+ koşullarda zamanla SÇKM üzerine etkisi 3-D yüzey grafiği.

4.3 Titrasyon Asitliği Analiz Bulguları

UV- ve UV+ koşullarda 0, 0,25 ve 0,5 ppm hidrojen peroksite maruz kalan 40, 57,5 ve 75 ppm askorbik asit içeren 250 mL PET portakallı gazlı içecek numunelerinde 8 gün boyunca meydana gelen titrasyon asitliği değişimleri incelenmiştir.

Tüm analizler incelendiğinde titrasyon asitliği değerinin 2,25-2,35 g/L arasında değiştiği saptanırken en düşük değerin stabilite başlangıcında, en yüksek değerin ise 250 mL hacimli 8. gün numunelerinde kaydedildiği görülmüştür.

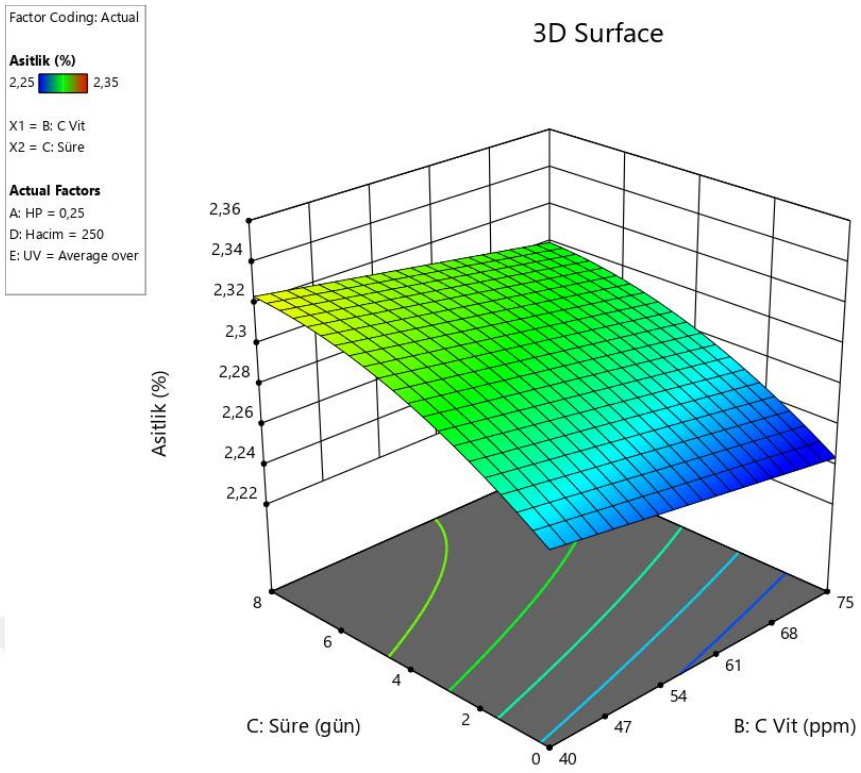
Şekil 3.5 ve Şekil 3.6'da 250 ve 1000 mL PET ambalajlı ürünlerde askorbik asit konsantrasyonuna bağlı zamanla asitlik üzerine etkisi görülmektedir.

Askorbik asit, hidrojen peroksit konsantrasyonu ve UV parametrelerinin model üzerinde etkili olmadığı, ambalaj hacmi ve sürenin ise önemli olduğu görülmüştür ($p<0,001$).

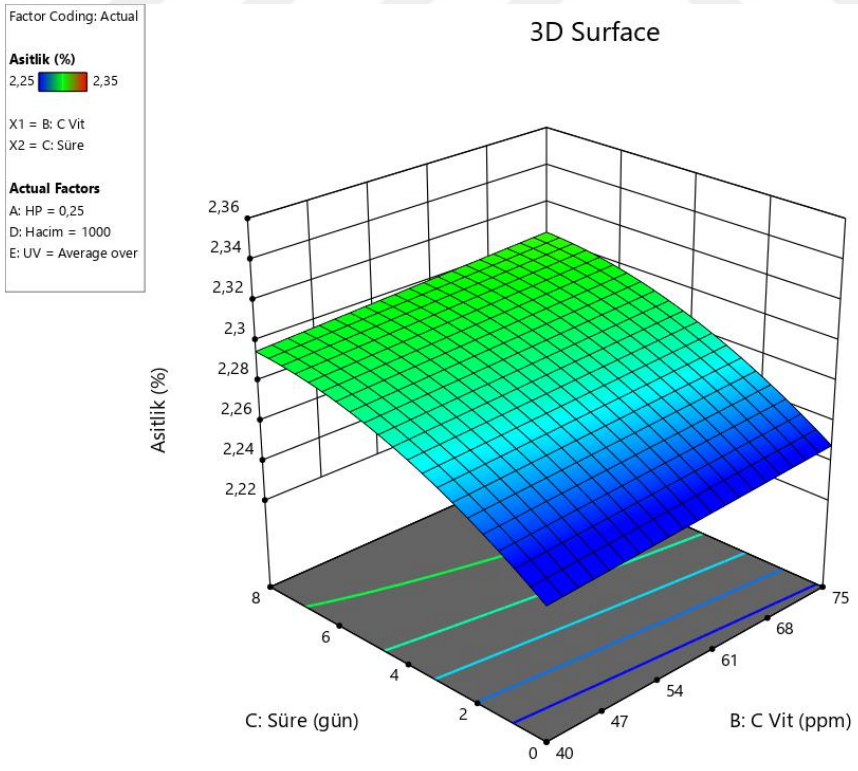
Ambalaj hacminin artması ile oksijen geçirgenliğinin artmasına bağlı olarak asitlik seviyelerinde artış meydana gelmekte ve depolama süresinin artışıyla asitliğin de arttığı düşünülmektedir. Sulu ortamdaki asitlerin çözünmesi ile ortamda H_3O sayısı artmakta ve bunun da ortam asitliğinin artmasına sebep olduğu bilinmektedir.

Ayva nektarında antioksidan aktivitenin depolama boyunca değişiminin incelendiği bir çalışmada; ayva nektarlarının 9 ay boyunca depolanması süresince depolama başlangıcında 0.42 g/100mL olan titrasyon asitliği değeri 9 ay sonunda 5°, 20°, 30° ve 40 °C sıcaklıklarda sırasıyla 0.45, 0.44, 0.46 ve 0.47 g/100mL olarak belirlenmiş ve değişim istatistiksel açıdan önemli bulunmuştur (E. Oğraşıcı, 2010).

Bu veriler bu tez çalışmasında elde edilen sonuçlara göre titrasyon asitliği seviyesindeki artışı doğrular niteliktedir.



Şekil 4.5 : 250 mL PET ürünlerde askorbik asit konsantrasyonunun zamanla asitlik üzerine etkisi 3-D yüzey grafiği.



Şekil 4.6 : 1000 mL PET ürünlerde askorbik asit konsantrasyonunun zamanla asitlik üzerine etkisi 3-D yüzey grafiği.

4.4 Renk Analizi Bulguları

UV- ve UV+ koşullarda 0, 0,25 ve 0,5 ppm hidrojen peroksite maruz kalan 40, 57,5 ve 75 ppm askorbik asit içeren 250 mL ve 1000 mL PET portakallı gazlı içecek numunelerinde stabilite boyunca meydana gelen renk değişimleri incelenmiştir. Renk değerleri incelenirken L, a ve b değerleri baz alınmıştır.

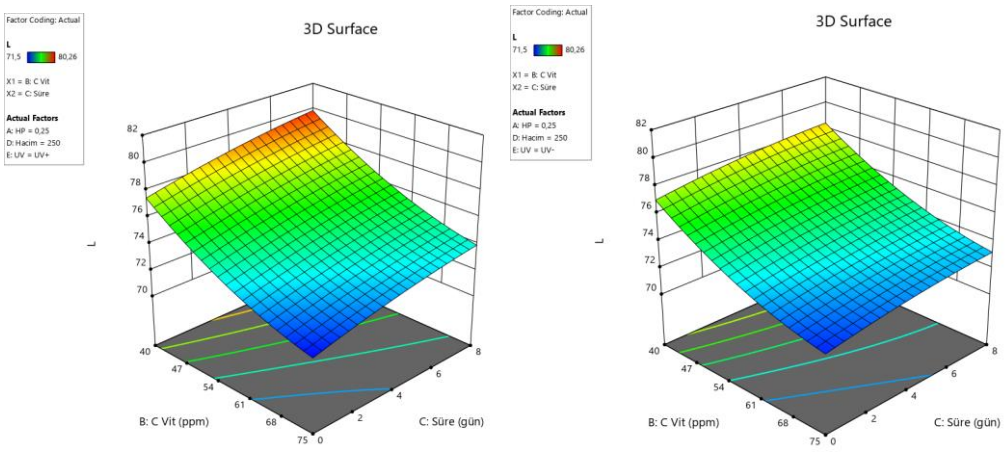
Tüm numuneler için analiz sonuçları incelendiğinde L değerinin 70,58-80,41 aralığında değiştiği görülmektedir. En düşük L değeri 250 mL hacimli, hidrojen peroksite maruz kalmayan ve 75 ppm askorbik asit içeren 0. gün numunelerinde, en yüksek L değeri ise 250 mL hacimli 0,5 ppm hidrojen peroksite maruz kalan, 40 ppm askorbik asit içeren 8. gün numunelerinde gözlenmiştir.

L değeri için depolama süresi dışında; hidrojen peroksit ve askorbik asit konsantrasyonu, ambalaj hacmi ve UV parametrelerinin istatistiksel olarak önemli bulunduğu görülmüştür.

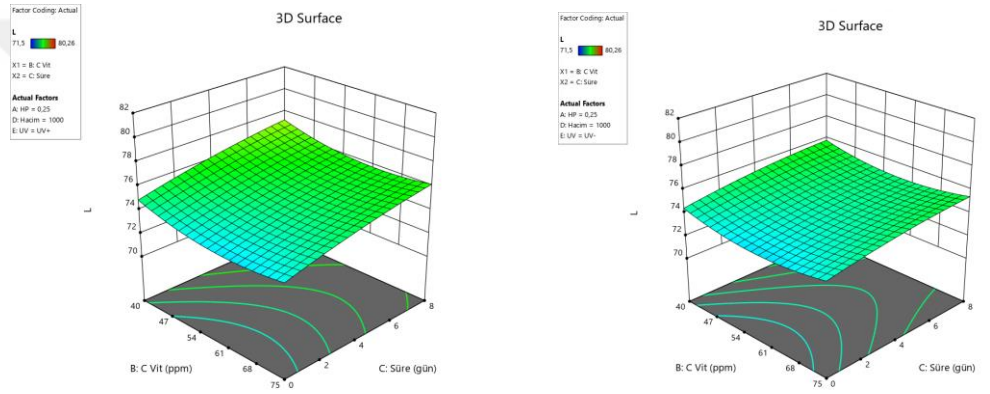
Pastörize portakal suyunda depolama süresince renk ve karotenoid değişimlerinin araştırıldığı bir çalışmada depolama sıcaklığı ve süresinin artmasına bağlı olarak benzer şekilde renk bozulmalarının arttığı belirtilmiş ve uzun süreli depolamalarda karotenoid içeriğinde düşüşler meydana geldiği belirtilmiştir (S. Wibowo ve diğ, 2014).

Pembe greyfurt suyu ve domates pulpunda likopen ve β-karotenin ısıl stabilitelerinin incelendiği bir çalışmada, ısıtmada uygulanan sıcaklık yükseldikçe her iki üründe de likopen ve β-karotenin degradasyon hızının arttığı belirtilmiştir (H. Sevindik, 2007). Renk açılmalarının ışık ve sıcaklık etkisiyle artışı β-karotenin degradasyonu ile açıklanmaktadır.

Şekil 3.7 ve Şekil 3.8'de 250 mL ve 1000 mL PET ambalajlı ürünlerde hidrojen peroksit konsantrasyonunun zamanla L değeri üzerine etkisi görülmektedir.



Şekil 4.7 : UV+ ve UV- koşullarda 250 mL PET ürünlerde askorbik asit konsantrasyonunun zamanla L değeri üzerine etkisi 3-D yüzey grafiği.



Şekil 4.8 : UV+ ve UV- koşullarda 1000 mL PET ürünlerde askorbik asit konsantrasyonunun zamanla L değeri üzerine etkisi 3-D yüzey grafiği.

a değeri üzerine etkiler incelendiğinde ise; sürenin tek başına etkili olmadığı ancak ambalaj hacmi ile etki gösterdiği görülmektedir.

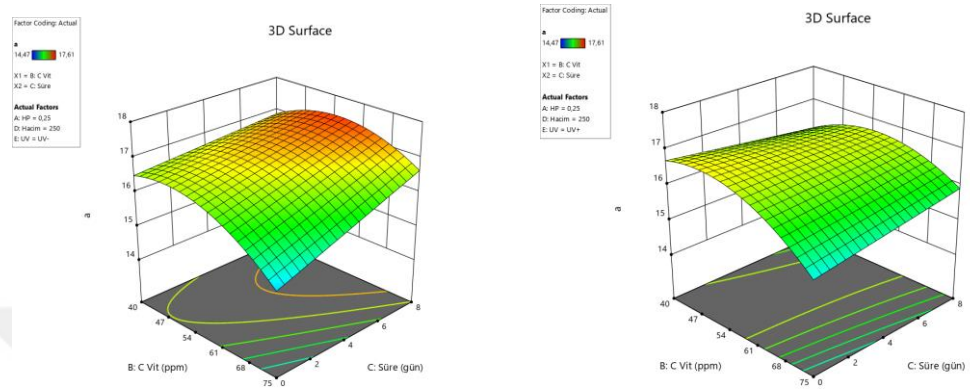
Tüm numunelerde a değerlerinin ortalama 14,99-17,61 arasında değiştiği görülmüştür. En yüksek a değeri 1000 mL hacimli, 0,25 ppm hidrojen peroksite maruz kalan ve 40 ppm askorbik asit içeren 0. gün numunelerinde görülürken en düşük a değeri ise 0,5 ppm hidrojen peroksite maruz kalan ve 75 ppm askorbik asit içeren 8. gün numunelerinde kaydedilmiştir.

Hidrojen peroksit ve askorbik asit konsantrasyonu, ambalaj hacmi ve UV parametrelerinin ise istatistiksel olarak önemli olduğu sonucuna ulaşılmıştır.

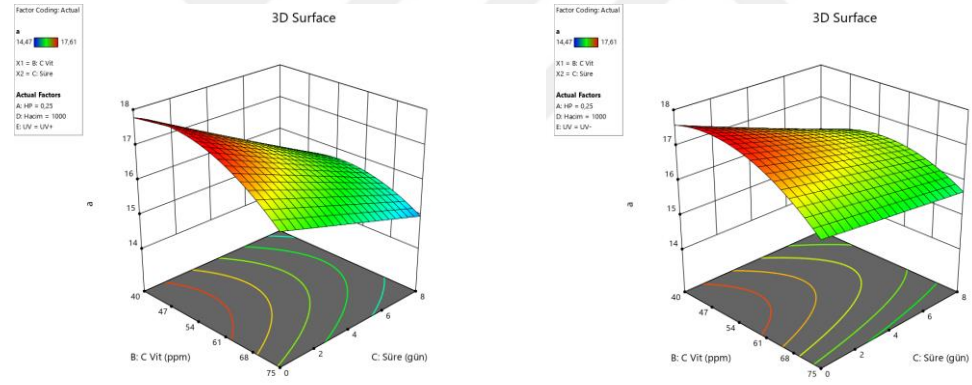
Askorbik asit konsantrasyonunun artması a değeri üzerinde olumlu etkilere sahip iken depolama süresine bağlı olarak hidrojen peroksit konsantrasyonunun artması ile a değerinin azaldığı görülmektedir.

Şekil 3.9 ve Şekil 3.10'da 250 ve 1000 mL ambalajlı numunelerde askorbik asit konsantrasyonunun zamanla a değeri üzerine etkisi görülmektedir.

Azalan askorbik asit konsantrasyonu ve depolama süresi boyunca UV ışığa maruz kalınması ile a değerinin azaldığı, askorbik asit konsantrasyonunun artması ile a değerinin daha stabil kaldığı görülmektedir.



Şekil 4.9 : UV+ ve UV- koşullarda 250 mL PET ürünlerde askorbik konsantrasyonunun zamanla a değeri üzerine etkisi 3-D yüzey grafiği.

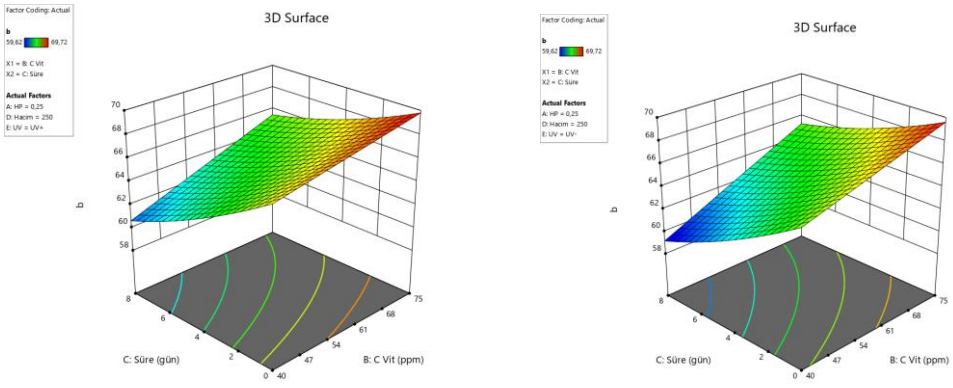


Şekil 4.10 : UV+ ve UV- koşullarda 1000 mL PET ürünlerde askorbik konsantrasyonunun zamanla a değeri üzerine etkisi 3-D yüzey grafiği.

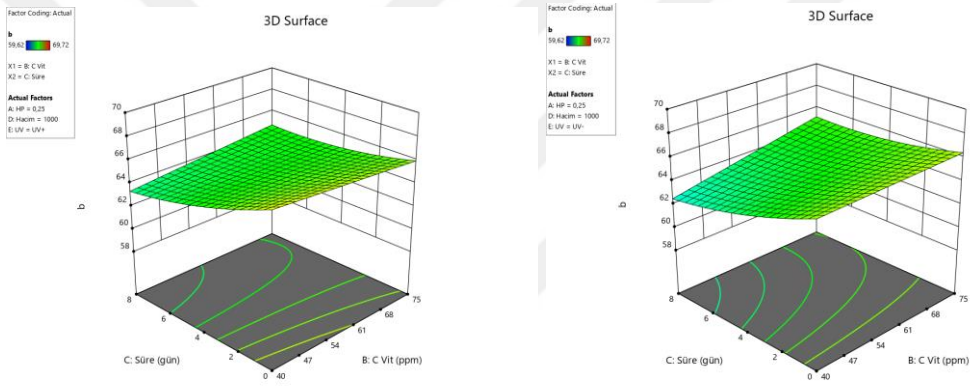
Tüm numunelerde b değerlerinin ortalama 58,21-65,72 arasında değiştiği görülmüştür.

b değeri üzerine etkiler incelendiğinde ise; hidrojen peroksit konsantrasyonu ve süre dışında tüm parametrelerin doğrudan etkili olduğu görülmektedir. Artan sürenin ve azalan ambalaj hacminin b değerinin azalmasına sebep olduğu gözlenmektedir. Depolama süresinin artmasıyla ürün raf ömrünün sonlarına yaklaşması üründe renk ve aroma profillerinde değişimler meydana getirmektedir. Yine küçük hacimli ambalajlarda oksijen difüzyonunun daha fazla olması ürün içerisindeki askorbik asit ve beta karotenin degrade olmasına sebep olmakta ve renk değerlerinde değişimlere sebebiyet vermektedir.

Şekil 3.11 ve Şekil 3.12'de 250 mL ve 1000 mL PET ambalajlı ürünlerde askorbik asit konsantrasyonunun zamanla b değeri üzerine etkisi görülmektedir.



Şekil 4.11 : UV+ ve UV- koşullarda 250 mL PET ürünlerde askorbik asit konsantrasyonunun zamanla b değeri üzerine etkisi 3-D yüzey grafiği.



Şekil 4.12 : UV+ ve UV- koşullarda 1000 mL PET ürünlerde askorbik asit konsantrasyonunun zamanla b değeri üzerine etkisi 3-D yüzey grafiği.

4.5 pH Analiz Bulguları

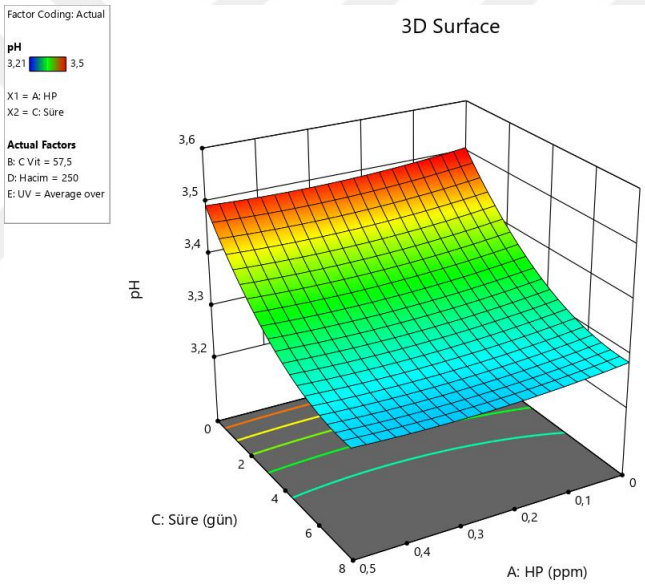
UV- ve UV+ koşullarda 40, 57,5 ve 75 ppm askorbik asit içerecek şekilde hem 250 mL PET hem de 1000 mL PET ambalajda hazırlanmış numuneler, 0, 0,25 ve 0,5 ppm hidrojen peroksite maruz bırakılarak pH değişimleri incelenmiştir.

Stabilite boyunca analiz verileri incelendiğinde pH değerlerinin ortalama 3,23-3,5 aralığında değiştiği görülmektedir. Ambalaj hacmi hariç diğer tüm deney parametrelerinin istatistiksel olarak anlamsız olduğu görülmüştür.

Numunelerin hepsinde ambalaj hacmine bağlı olarak pH değerlerinde önemli farklılıklar tespit edilmiştir ($p<0,001$). Bu önemli farkın raf ömrünün sonlarına yaklaştıkça üründe meydana gelen kalitesel değişimlere bağlı gerçekleştiği de düşünülmektedir.

Ayva nektarında antioksidan aktivitenin depolama boyunca değişiminin incelendiği bir çalışmada; ayva nektarlarındaki pH değişimi için yapılan varyans analizi sonucunda depolama süresi ile sıcaklık arasındaki interaksiyon istatistiksel açıdan önemli bulunmuştur. Depolama başlangıcındaki pH değerleri 3,17 olup, 9 ay sonunda 5°, 20°, 30° ve 40 °C sıcaklıklarda sırasıyla 3,08, 3,06, 3,08 ve 3,05 olarak belirlenmiştir. Değişimin depolama süresi dikkate alındığında 5° ve 20 °C sıcaklıklarda 4. aydan itibaren, 30° ve 40 °C sıcaklıklarda ise 5. aydan itibaren istatistiksel açıdan önemli olduğu bildirilmiştir (E. Oğraşıcı, 2010). Bu tez çalışmasında da benzer şekilde 6 aylık raf ömrü süresince zamana bağlı olarak pH değerinde azalmaların meydana geldiği görülmektedir.

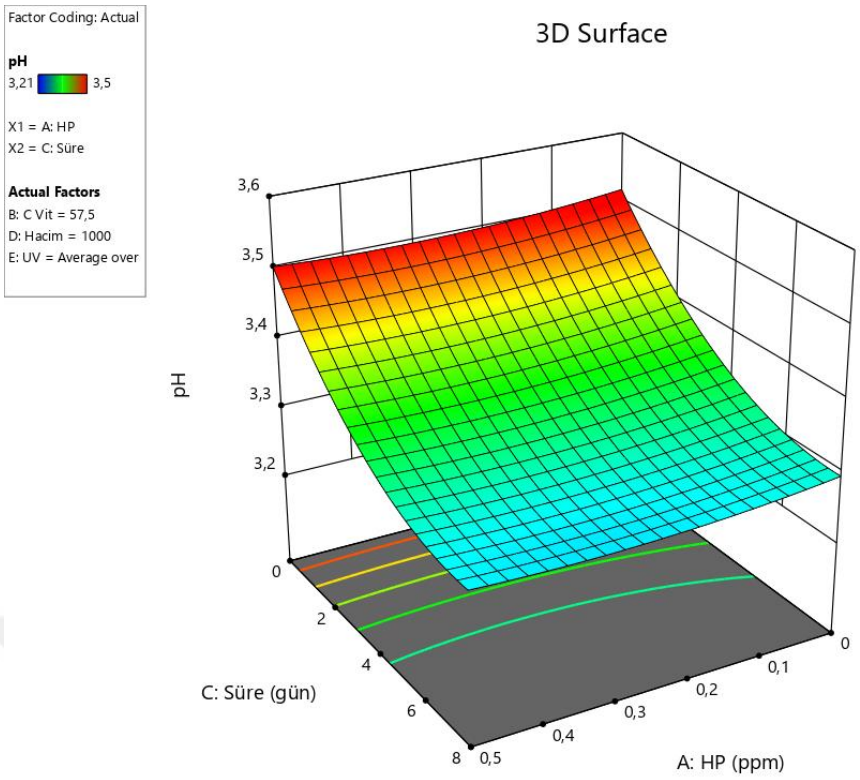
Şekil 3.13 ve Şekil 3.14'te 250 ve 1000 mL PET ambalajlı ürünlerde hidrojen peroksit konsantrasyonunun zamanla pH değeri üzerine etkisi görülmektedir.



Şekil 4.13 : 250 mL PET ürünlerde hidrojen peroksit konsantrasyonunun zamanla pH değeri üzerine etkisi 3-D yüzey grafiği.

Şekilde görüldüğü gibi 250 ve 1000 mL ambalajlı numunelerde hidrojen peroksit konsantrasyonunun pH değişimi üzerine etkili olmadığı sonucuna ulaşılmıştır. Artan süreye bağlı olarak tüm numunelerde pH değerinde azalmalar meydana gelmektedir. Ancak hidrojen peroksit konsantrasyonu ve ambalaj hacminin kuadratik etki ortaya koyduğu görülmektedir. pH değerinin en düşük olduğu değerler hidrojen peroksit konsantrasyonunun en yüksek olduğu stabilite sonuna denk gelmektedir.

pH değerindeki değişimler UV parametresinden bağımsız olarak gerçekleşmektedir.



Şekil 4.14 : 1000 mL PET ürünlerde hidrojen peroksit konsantrasyonunun zamanla pH değeri üzerine etkisi 3-D yüzey grafiği.

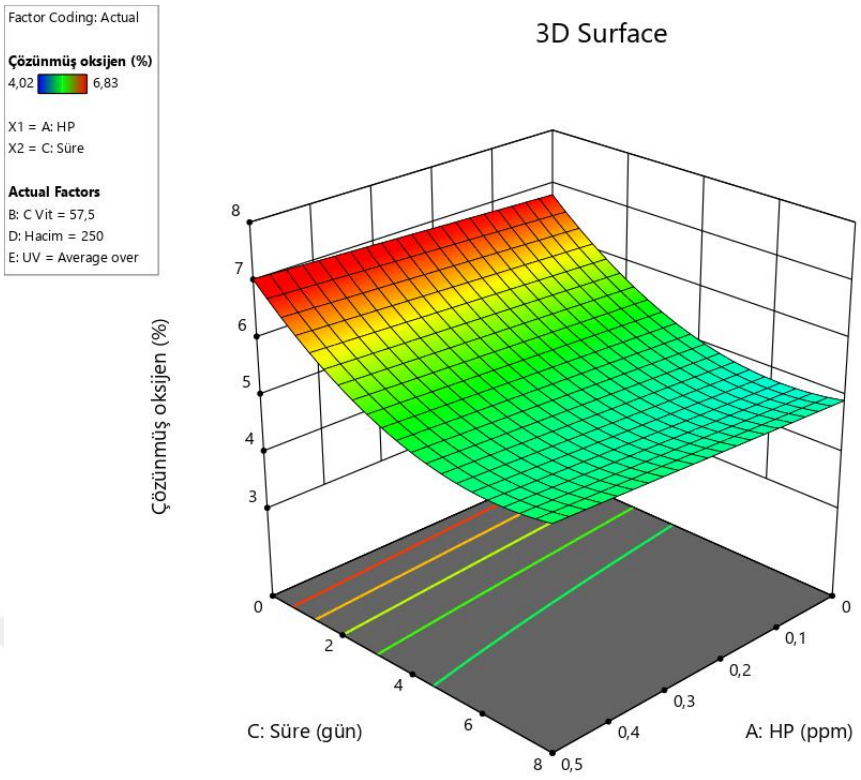
4.6 Çözünmüş Oksijen Analiz Bulguları

UV- ve UV+ koşullarda 40, 57,5 ve 75 ppm askorbik asit içerecek şekilde hem 250 mL PET hem de 1000 mL PET ambalajda hazırlanmış numuneler 0, 0,25 ve 0,5 ppm hidrojen peroksite maruz bırakılarak çözünmüş oksijen değişimleri incelenmiştir.

Stabilite boyunca tüm analiz sonuçları incelendiğinde çözünmüş oksijen seviyesinin 4,02-6,83 g/L aralığında değiştiği görülmüştür. En büyük etkinin küçük hacimli ambalajda depolama süresinin artması ile çözünmüş oksijen seviyesinin azalması ile gerçekleştiği görülmüştür.

Numunelerin hepsinde raf ömrü boyunca depolama süresine ve ambalaj hacmine bağlı olarak çözünmüş oksijen değerlerinde istatistiki olarak önemli farklılıklar tespit edilmiştir ($p<0,001$).

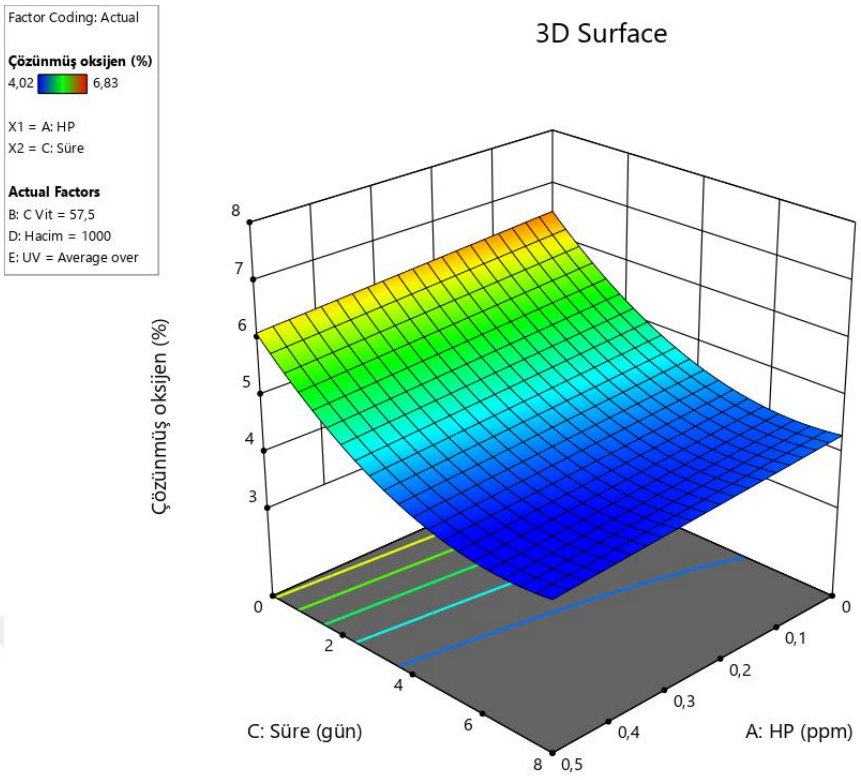
Şekil 3.15 ve Şekil 3.16'da 250 ve 1000 mL PET ambalajlı ürünlerde hidrojen peroksit konsantrasyonunun zamanla çözünmüş oksijen değeri üzerine etkisi görülmektedir.



Şekil 4.15 : 250 mL PET ürünlerde hidrojen peroksit konsantrasyonunun zamanla çözünmüş oksijen değeri üzerine etkisi 3-D yüzey grafiği.

Çözünmüş oksijen seviyesindeki düşüş daha önce limon suyunda yapılan çalışmalarda da benzer olarak kaydedilmiştir. Çözünmüş oksijendeki kayıp L-askorbik asidin depolama sırasındaki aerobik degradasyonu ile ilişkilendirmiştir. 37 °C sıcaklıklarda depolama koşullarında ambalajlı meyve sularında normal olarak bulunan çözünmüş oksijen değerinin askorbik asit seviyesindeki dramatik düşüş için yeterli olduğu görülmüştür (Robertson ve diğ, 1986). Bir başka çalışmada askorbik asidin degradasyon hızının çözünmüş okisjen seviyesi ve sıcaklığa bağlı olarak etkilendiği görülmüştür (Charoenrein ve diğ, 1989).

Portakal sularında sıcaklık ve depolama süresine bağlı askorbik asit kayıplarının incelendiği başka bir çalışmada numuneler 12 hafta boyunca depolanmış ve tüm örneklerde ilk 2 hafta boyunca ambalajlardaki çözünmüş oksijen sebebiyle askorbik asitin hızla azaldığı bildirilmiştir (A, Kırca ve diğ, 2001).



Şekil 4.16 : 1000 mL PET ürünlerde hidrojen peroksit konsantrasyonunun zamanla çözünmüş oksijen değeri üzerine etkisi 3-D yüzey grafiği.

Çözünmüş oksijen değerindeki azalmalar incelendiğinde küçük hacimli ambalajda daha fazla azalış olduğu ve bu azalmaların istatistiksel olarak anlamlı olduğu sonucuna ulaşılmıştır.

Stabilite süresinin de anlamlı olarak etkili olduğu ve artan süreyle birlikte ürün stabilitelerinin azalarak çözünmüş oksijen değerlerinde azalmaya sebep olduğu görülmektedir.

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Alkolsüz meyveli içecek üretimlerinde aseptik üretim koşullarını sağlamak amacıyla kullanılan hidrojen peroksit raf ömrü boyunca stabiliteyi etkilemekte; renk, asitlik ve besin değerlerinde zamanla değişimlere neden olabilmektedir. Bu çalışmada aseptik olarak üretilmiş PET ambalajlı portakallı gazlı içeceklerde raf ömrü boyunca meydana gelen değişimler incelenmiştir.

Bu kapsamda 3 farklı konsantrasyonda askorbik asit içeren portakallı gazlı içecek numuneleri, 3 farklı konsantrasyonda hidrojen peroksite maruz bırakılarak depolama süresi boyunca numunede gerçekleşen askorbik asit, SÇKM, titrasyon asitliği, renk değerleri, pH ve çözünmüş oksijen değişimleri gözlemlenmiştir. Tüm sonuçlar incelendiğinde raf ömrü boyunca meydana gelen gerçekleşen askorbik asit, SÇKM, titrasyon asitliği, renk değerleri, pH ve çözünmüş oksijen değişimleri arasında farklılıklar olduğu tespit edilmiştir. Bu tez çalışmasında elde edilen analiz verileri literatür ile de benzerlik göstermektedir.

Buna göre; düşük konsantrasyonda askorbik asit içeren numunelerde ambalaj hacmine bağlı olarak önemli derecelerde kayıp görülmektedir. Askorbik asit konsantrasyonu üzerine doğrudan etkili olan en önemli parametre başlangıçtaki askorbik asit dozajı ve ambalaj hacmidir ($p<0,001$). Hidrojen peroksit konsantrasyonunun tek başına askorbik asit üzerine etkili olmadığı gözlenmiştir. Elde edilen verilere göre 40 ppm askorbik asit içeren numunelerin stabilitesinin, 57,5 ve 75 ppm askorbik asit içeren numunelere göre çok daha düşük olduğu, artan askorbik asit konsantrasyonu ile stabilite dayanımının da doğrusal olarak arttığı sonucuna ulaşılmıştır. Askorbik asit konsantrasyonunun stabilite üzerindeki etkisinin daha net anlaşılabilmesi için daha geniş bir konsantrasyon aralığında incelemelerin yapılması daha etkili olacaktır.

UV ışığa maruz bırakılan numunelerde askorbik asit dozajının doğrudan etkili olmadığı ancak tüm numunelerde renk açılması meydana geldiği görülmüştür. UV ışığa maruz kalan numuneler üzerine etkili olan parametrelerin ambalaj hacmi ve süre olduğu sonucuna ulaşılmıştır. Stabilitenin büyük hacimli ambalaj numunelerinde küçük hacimli ambalaj numunelerine göre daha yüksek olduğu görülmektedir. Aynı zamanda UV ışığa maruz kalan numuneler için sürenin kuadratik etkili olduğu bulunmuştur.

SÇKM düzeylerinde meydana gelen değişimler incelendiğinde ambalaj hacminin doğrudan etkili olduğu sonucuna ulaşılmıştır ($p<0,001$). UV ışığa maruz kalan numunelerde SÇKM düzeylerindeki değişimin daha çok arttığı görülmüştür.

Süre ve ambalaj hacminin titrasyon asitliği değişiminde doğrudan etkili olduğu ancak en büyük etkinin ambalaj hacmine bağlı olarak gerçekleştiği görülmüştür ($p<0,001$). Askorbik asit konsantrasyonu düşük olan numunelerde titrasyon asitliği seviyesindeki değişimlerin daha fazla olduğu görülmektedir. Doğal bir antioksidan olan askorbik asitin oksidasyonu önleyici etkisine bağlı olarak, konsantrasyonu düşük olan numunelerde meydana gelen oksidasyon reaksiyonları sonucu ürünün kalitesi ve stabilitesi daha çok bozulmakta ve bu da fizikokimyasal parametrelerde değişime sebebiyet vermektedir. Hidrojen peroksit konsantrasyonunun titrasyon asitliği üzerine doğrudan etkili olmadığı, askorbik asit ve sürenin de birlikte etkili olduğu sonucuna ulaşılmaktadır. Sürenin titrasyon asitliği üzerine kuadratik olarak etkili olduğu bulunmuştur.

pH değerlerinde ambalaj hacmine bağlı olarak önemli farklılıklar tespit edilmiştir ($p<0,001$). Süre, hidrojen peroksit ve askorbik asit konsantrasyonunun tek başına pH değişimi üzerine etkili olmadığı görülmektedir. Ancak hidrojen peroksit konsantrasyonu ve sürenin pH üzerine kuadratik olarak etkili olduğu belirlenmiştir.

0, 0,25 ve 0,5 ppm hidrojen peroksite maruz kalan 40, 57,5 ve 75 ppm askorbik asit içeren 250 mL PET portakallı gazlı içecek numunlerinde meydana gelen renk değişimleri için L değeri incelendiğinde; ambalaj hacmi, UV, hidrojen peroksit ve askorbik asit konsantrasyonunun, L değeri üzerine doğrudan etkili olduğu sonucuna ulaşılmıştır ($p<0,001$). Sürenin tek başına doğrudan etkili olmamasına karşın askorbik asit konsantrasyonu ile etkili hale geldiği görülmüştür. Aynı şekilde askorbik asit konsantrasyonunun da tek başına L değeri üzerinde etkili olmadığı sonucuna ulaşılmıştır. UV parametresinin tüm renk parametreleri üzerine etkili olduğu görülmüş ve UV ışığa maruz kalan tüm numunelerde çok kısa sürede renk açılmaları gözlenmiştir. Bu etkiye bağlı olarak L değeri artarken a ve b değerlerinin azaldığı görülmüştür. Askorbik asit konsantrasyonu ve ambalaj hacminin L değeri üzerine kuadratik olarak etkili olduğu görülmektedir.

Artan süre ve azalan ambalaj hacmine bağlı olarak L değerinin artış gösterdiği görülmüştür. Yine artan süreye ve hidrojen peroksit konsantrasyonuna bağlı olarak L değerinin de artış gösterdiği soncuna ulaşılmıştır.

a değeri üzerine etkiler incelendiğinde süre hariç tüm parametrelerin doğrudan etkili oladuğu görülmüştür. Askorbik asit konsantrasyonu a değerinde olumlu etkilere sahiptir. Ambalaj hacminin UV ile etkisinin arttığı sonucuna ulaşılmaktadır ($p<0,001$).

Hidrojen peroksit ve askorbik asit konsantrasyonunun ise kuadratik olarak etkili olduğu görülmüştür.

b değeri üzerine etkiler incelendiğinde hidrojen peroksit konsantrasyonu ve süre hariç tüm parametrelerin doğrudan etkili olduğu görülmüştür. Artan süre ve azalan ambalaj hacminin b değerinin azalmasına sebep olduğu sonucuna ulaşılmıştır.

Çözünmüş oksijen değerleri incelendiğinde; numunelerin hepsinde raf ömrü boyunca zamana ve ambalaj hacmine bağlı olarak çözünmüş oksijen değerlerinde istatistiksel olarak önemli farklılıklar tespit edilmiştir. İncelemenin daha anlaşılır olabilmesi için ürün ve kapak arasında kalan tepe boşluğundaki oksijen miktarı ile PET difüzyonu etkilerinin de göz önünde bulundurulması ve PET preform örneklerinin ambalaj UV geçirgenliğinin ayrı olarak incelenmesi gerekmektedir.

Belirgin bir renge sahip olan ve aseptik koşullarda üretilen içeceklerin hidrojen peroksite maruz kalması ile raf ömrü boyunca renk stabilitesinin kesin olarak azaldığı, beta karoten gibi antioksidan karakterde renklendiricilerin kullanıldığı içeceklerde bu etkinin çok daha fazla ve hızlı gerçekleşeceği öngörülmektedir. Bu sebeple üretilen içeceklerin depolama koşulları da göz önünde bulundurulmalı, direkt güneş ışığına maruz bırakılmamalı, serin ve kuru yerlerde depolanmalı, aseptik koşulların validasyonunda uygun ve yeterli hidrojen peroksit konsantrasyonu belirlenmelidir. Hatta mikrobiyolojik koşulların sağlanması halinde hidrojen peroksit kullanımının devre dışı bırakılması ile bu tür olumsuz etkilerin meydana gelmesi engellenecektir. Bu tez çalışması sonrası elde edilen sonuçlar ile üretim proses koşulları gözden geçirilerek aseptik üretimlerde kullanılan hidrojen peroksitin farklı konsantrasyonlarda kullanımı ile üretim denemeleri yapılmaya başlanmıştır. Yapılan ilk denemelerde hidrojen peroksit konsantrasyonunun kademeli olarak azaltılması ile raf ömrü takiplerinde, tez sonuçları ile paralel şekilde renk değişimlerinin daha az olduğu sonuçları elde edilmiştir.

Beta karoten gibi renklendiricileri içeren içeceklerde büyük hacimli ambalajların tercih edilmesinin daha uygun olacağı düşünülmektedir. Küçük hacimli ambalajlar için preformların şişirilmesi prosesinde gözeneklerin daha fazla açılmasına bağlı olarak difüzyon etkisinin de daha çok arttığı bilinmektedir. Yine de küçük hacimli ambalaj tercih edilecek ise ürün içeriğindeki askorbik asit konsantrasyonunun belirli oranlarda artırılması ile ürün stabilitesinin artırılması mümkün olabilecektir. Bunlar dışında ambalaj etkisinin birçok parametre üzerinde de etkili olması sebebiyle ambalajlarda iyileştirmeye açık alanlar araştırılmalı, UV geçirgenliği daha düşük ambalaj örnekleri değerlendirilmeli ve üretim denemeleri yapılmalıdır.

Hammaddelerin birleştirilmesi sırasında çözünmüş oksijenin ortadan kaldırılması da renk stabilitesi açısından önemlidir. Bu noktada üretim proseslerinde deaerasyon işlemlerinin etkin şekilde yönetilmesi de oldukça önemlidir. Şeker, konsantre ve emülsiyon gibi girdilerin birleştirilme sırası ve şekli ürün kalitesini doğrudan etkileyen koşullardandır. Beta karoten gibi renk maddeleri sulu çözeltilerde bazı faz ayrımı sorunlarına sebep olabileceğinden içeceklerde kullanımındaki renk problemlerinin engellenmesi, raf ömrü boyunca renk stabilitesinin sağlanabilmesi amacıyla çeşitli üretim teknolojilerinin uygulanabilirliğinin sağlanması önemlidir.

KAYNAKLAR

Aguilar, K. (2019). Ascorbic Acid Degradation in Aqueous Solution During UV-Vis İrradiation. *Food Chemistry.*

Altuğ, T. (2009). Gıda Katkı Maddeleri. 3. Baskı. SİDAŞ Yayınları. İzmir.

Bosch, V. (2013). Kinetics of Ascorbic Acid Degradation in Fruit-Based İnfant Foods During Storage. *Journaling of Food Engineering 116,* 298-303.

Choi, M. H. (2002). Effects of Ascorbic Acid Retention on Juice Color and Pigment Stability in Blood Orange (Citrus Sinensis) Juice During Refrigerated Storage. *Food Research International 35,* 753–759.

Çınkır, N. İ. (2019). Microencapsulation of Carotenoid Components and Recent Developments in Used Methods. *Turkish Journal of Agriculture - Food Science and Technology, 7* (12): 2170-2183.

Deniz, D. (2020). *Farklı Asitlik Düzeylerine Sahip Limonataların Depolama Sürecinde Aroma Profilindeki Değişimlerin Araştırılması.* (Yüksek lisans tezi). Bursa Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Biyoteknoloji Anabilim Dalı, Bursa.

Duman, T. (2014). *Kuşburnu (Rosa Canina) Nektarinda Toplam Fenolik Madde ve Suda Çözünen Vitaminlerin Isıl Parçalanma Kinetiği.* (Yüksek lisans tezi). Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı, Denizli.

Güngör, Ö. (2014). (2013). Emülsiyonların Özellikleri ve Emülsifikasyon Koşullarının Aroma ve Yağların Mikroenkapsülasyonu Üzerine Etkisi. *Akademik Gıda 11* (2), 116-124.

Hıjaz, F. (2014). Collection and Chemical Composition of Phloem Sap from Citrus sinensis L. Osbeck (Sweet Orange). *Plos One, Volume, Issue 7.*

Hu, L. (2010). Determination of Trace Vitamin C by Ion-Pair HPLC with UV detection in Calcium Gluconate and Vitamin C Compound Oral Solution, *Journal of Chromatographic Science,* 102-107.

Iversen, C. K. (1999). Black Currant Nectar: Effect of Processing and Storage on Anthocyanin and Ascorbic Acid Content. *Journal of Food Scİence, Volume 64, No 1.*

Jawaheer, B. (2003). Effect of Processing and Storage of Guava Into Jam and Juice on the Ascorbic Acid Content. *Plant Foods for Human Nutrition 58:* 1–12.

Kadakal, Ç. (2018). Thermal Degradation Kinetics of Ascorbic Acid, Thiamine and Riboflavin in Rosehip (Rosa Canina L) Nectar. *Food Sci. Technol, Campinas, 38* (4): 667-673.

Kaftanoğlu, E. (2013). *Taze Ve Ticari Vişne (Prunus Cerasus) Sularının Toplam Antosiyanin, Toplam Fenolik Ve Şeker Miktarlarının Tayini Ve Karşılaştırılması.* (Yüksek lisans tezi). İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, İstanbul.

Karabulut, H. (2016). Antioksidanlar. *MAE Vet Fak Derg, 1* (1).

Kennedy, J. F. (1992). L-Ascorbic Acid Stability in Aseptically Processed Orange Juice in Tetrabrik Cartons and the Effect of Oxygen. *Food Chemistry 45,* 327-331.

Kirca, A. (2001). Askorbik Asitin Degradasyon Mekanizması. *GIDA, 26* (4) :233-242.

Martí, N. (2001). Influence of Storage Temperature and Ascorbic Acid Addition on Pomegranate Juice. *Journal of Agricultural and Food Chemistry, 82:* 217-221.

Mokrzycki, W. S. (2011). Colour Difference ΔE- A survey. *Machine Graphics and Vision, 20* (4):383-411.

Oğraşıcı, E. (2010). *Ayva Nektarında Biyoaktif Bileşenler Ve Antioksidan Aktivitenin Depolamada Değişimi.* (Yüksek lisans tezi). Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı, Ankara.

Pala, Ç. U. (2010). Ultraviyole Işın (UV) Teknolojisinin Meyve Sularına Uygulanması. *Akademik Gıda 8* (1), 17-22.

Pènicaud, C. (2010). Degradation of B-Carotene During Fruit and Vegetable Processing or Storage: Reaction Mechanisms and Kinetic aspects: a review. *Fruits, vol. 66* (6), 41.

Portakal (t.y.). V*ikipedi.* Erişim: 30 Kasım,2021, https://tr.wikipedia.org/wiki/Portakal.

Sevindik, H. (2007). *Pembe Greyfurt Suyu Ve Domates Pulpunda Likopen Ve B-Karotenin Isıl Stabiliteleri.* (Yüksek lisans tezi). Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı, Ankara.

Tekin, E. (2018). Sıcaklık, Askorbik Asit ve pH'ın Kırmızı Pancar (Beta Vulgaris L.) Betasiyaninlerinin Bozunma Kinetiği Üzerine Etkilerinin İncelenmesi. *Uludağ Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Dergisi, Cilt 23, Sayı 2.*

TGK, (2007). Türk Gıda Kodeksi Alkolsüz İçecekler Tebliği, Tebliğ No: 2007/26. Erişim Tarihi: 19.01.2022 15:19 https://resmigazete.gov.tr/eskiler/2007/06/20070615-5.htm.

TGK, (2013). Türk Gıda Kodeksi Gıda Katkı Maddeleri Tebliği, Tebliğ No: 2023/26. Erişim Tarihi: 19.01.2022 15:20 https://www.mevzuat.gov.tr/File/GeneratePdf?mevzuatNo=23476&mevzuatTur=KurumVeKurulusYonetmeligi&mevzuatTertip=5.

TGK, (2014). Türk Gıda Kodeksi Meyve Suyu ve Benzeri Ürünler Tebliği, Tebliğ No:2014/34. Erişim Tarihi: 19.01.2022 15:21 https://www.mevzuat.gov.tr/File/GeneratePdf?mevzuatNo=19949&mevzuatTur=Teblig&mevzuatTertip=5.

Tıkekar, R. V. (2011). Ultraviolet-Induced Oxidation of Ascorbic Acid in a Model Juice System: Identification of Degradation Products. *Journal of Agricultural and Food Chemistry, 59,* 8244–8248.

Tiring, G. (2017) Geç Olgunlaşan Bazı Portakal Çeşitlerinin Farklı Dönemlerde Meyve Kalite Özelliklerinin Belirlenmesi. *Türk Tarım ve Doğa Bilimleri Dergisi 4* (3): 331–338, 2017.

Torres, B. (2012). Stability of Anthocyanins and Ascorbic Acid of High Pressure Processed Blood Orange Juice During Storage. *Innovative Food Science and Emerging Technologies, 12*, 93-97.

Vieira, R. P. (2015). Mathematıcal Modeling of Ascorbic Acid Thermal Degradation in Orange Juice During Industrial Pasteurizations. *Journal of Food Process Engineering ISSN* 1745-4530.

Wibowo, S. (2014). Colour And Carotenoid Changes of Pasteurised Orange Juice During Storage. *Food Chemistry, 171*, 330–340, 2015.

ÖZGEÇMİŞ

Ad-Soyad **:** Burcu YİĞİT
Doğum Tarihi ve Yeri **:**
E-posta **:**

ÖĞRENİM DURUMU:

- **Lisans** **:** 2018, Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Gıda Mühendisliği Bölümü
- **Yüksek Lisans** **:** 2022, Bursa Teknik Üniversitesi, Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı,

MESLEKİ DENEYİM VE ÖDÜLLER:

2019- devam ediyor : Ar&Ge Mühendisi