

T.C.

GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ

**MÜHENDİSLİK VE FEN BİLİMLERİ
ENSTİTÜSÜ**

**ELMA POSASINDAN GLİKOZ ELDESİNDE
OZONLAMAMANIN ETKİSİ**

BELKIS CANAN

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ

GEBZE

2008

T.C.

GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ

**MÜHENDİSLİK VE FEN BİLİMLERİ
ENSTİTÜSÜ**

**ELMA POSASINDAN GLİKOZ ELDESİNDE
OZONLAMAMANIN ETKİSİ**

BELKİS CANAN

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ

DANIŞMANI

Yard. Doç. Dr. MAHMUT ŞEKER

GEBZE

2008

 GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ	MÜHENDİSLİK VE FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ JÜRİ ONAY FORMU
--	--

JÜRİ

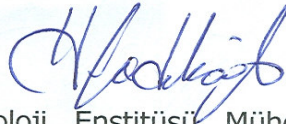
ÜYE (BAŞKAN) : Doç. Dr. Alp Er KONUKMAN



ÜYE : Yrd. Doç. Dr. Mahmut ŞEKER



ÜYE : Yrd. Doç. Dr. Hasan SADIKOĞLU



Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun .../...../..... tarih ve/..... sayılı kararı ile yukarıdaki öğretim elemanlarından oluşmuş jüri tarafından düzenlenen/...../..... tarihli Tez Savunma Tutanağı neticesinde Yüksek Lisans öğrencisi Belkis CANAN 'ın çalışması GYTE Mühendislik ve Fen Bilimleri Yönetim Kurulu/...../..... tarih ve/..../..... sayılı kararıyla Kimya Mühendisliği Anabilim Dalında Yüksek Lisans tezi olarak onaylanmıştır.

İMZA/MÜHÜR

ÖZET

TEZİN BAŞLIĞI : Elma Posasından Glikoz Eldesinde Ozonlamanın Etkisi

YAZAR ADI : Belkıs CANAN

Meyve posaları, meyve suyu üretim prosesinin temel çıktılarından biridir. Genel olarak yem sanayinde kullanılan posanın, lif, karbonhidrat, yağ, organik asit vs kaynağı olarak da kullanılması üzerinde çalışmalar bulunmaktadır. Bitkisel atıklar bol miktarda selüloz içermektedirler. Selüloz son yıllarda glikoz kaynağı olarak, başta enerji alanında önemli bir yenilenebilir hammaddedir.

Türkiye meyve üretimi açısından zengin bir ülkedir. Meyveler çeşitli tüketim alanlarında piyasaya sürülmekte, bu alanlardan önemli birini de meyve suyu sektörü oluşturmaktadır. Türkiye’de meyve suyu sektörünün % 50’sini elma suyu üretimi kapsamaktadır. Ayrıca elma, Türkiye’de en fazla üretilen 2. meyvedir.

Elma selüloz açısından zengin bir meyvedir. Kuru elma posasının, % 25’i selülozdan oluşmaktadır. Bu değer elmanın türü, yetiştiği coğrafi şartlar gibi bir çok parametreye bağlı olarak değişiklik göstermektedir.

Bu çalışmada, elma suyu prosesi sonucunda atık olarak elde edilen elma posasının, glikoz elde edilmesinde selülozik kaynak olarak değerlendirilmesi amaçlanmıştır.

Elma posası hidroklorik asit (HCl) kullanılarak hidroliz edilmiştir. Yine son yıllarda gıda sektöründe de çeşitli amaçlarla kullanılmakta olan ozonlama prosesi, bu hidrolizde bir ön işlem olarak uygulanmış ve selüloz hidrolizi üzerindeki etkisi incelenmiştir.

Ozonlama işlemi, elma posasındaki selülozun asit hidrolizi metoduyla glikoza dönüştürülmesinde pozitif bir etki göstermiştir. Ozonsuz elma posasından, aynı

şartlardaki 60 dk. süreyle ozonlanan posanın hidrolizine oranla % 66 daha az glikoz elde edilmektedir.

Glikoz eldesindeki artış, numunenin ozonlanma süresine orantılı olarak artmıştır. Ancak 2. periyotla, 3. periyot arasındaki fark düşük oranda gerçekleşmiştir.

Anahtar Kelimeler: Selüloz, glikoz, elma posası, ozonlama

SUMMARY

TITLE OF THE THESIS : Effect of Ozonation at Glucose Obtaining from Apple Pomace

AUTHOR : Belkıs CANAN

Fruit pomace is basic waste of fruit juice industry. Besides using in animal feed, it is being researched as a source of fiber, carbohydrate, organic acid etc. Plant wastes contain high amount of cellulose. In recent years, cellulose is an important raw material as a renewable-source of glucose especially for energy sector.

Turkey is a rich country at fruit production. Fruits are introduced to market at different areas. One of the most important of them is “fruit juice” sector. Apple juice production comprises 50 % of the total juicing sector of Turkey. Apple is also the second fruit of the most produced fruits in Turkey.

Apple is a rich source of cellulose. 25 % of the dried- apple pomace is cellulose. This rate can change depending on the type of apple and geographical conditions in which it is grown.

In this study, the pomace that was obtained from juice process, is assessed as a source of cellulosic source at the gaining of glucose.

Cellulose in the apple pomace was hydrolyzed by hydrochloric acid (HCl). The ozonation process, being used frequently in food industry in recent years, was applied as an pretreatment at this hydrolysis process and it was aimed to measure the effect of ozonation on glucose hydrolysis.

Ozonation has a positive effect on degradation of cellulose to glucose by acid hydrolysis. Sixty six percent less glucose was obtained from the non-ozonated apple pomace than ozonated one under same conditions.

The amount of glucose increased proportionally by the ozonation time. But, the differences between the second and third periods are low.

Key words: Cellulose, glucose, apple pomace, ozonation

TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın yapılmasında büyük emeği olan, yardımlarını hiçbir şekilde esirgemeyen, kendisinden çok şey öğrendiğim saygıdeğer danışman hocam, Yrd. Doç. Dr. Mahmut ŞEKER'e,

Her türlü desteği veren ve çok yardımlarını gördüğüm Araş. Gör. Sevgül TERCAN, Tuğba ÇEVİK, İkrime ORKAN UÇAR ve bölümdeki bütün arkadaşlarıma,

Ölçümlerin yapılmasında büyük emekleri geçen Araş. Gör. Zehra ÖLÇER ve Kimya Bölümündeki asistan arkadaşlarıma,

Bugüne kadar hayatımın her anında maddi manevi destekleriyle her zaman yanımda olan sevgili aileme,

Tüm kalbimle teşekkür ederim.

Ekim 2008

Belkıs CANAN

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	iii
SUMMARY	vi
TEŞEKKÜR	viii
ŞEKİLLER DİZİNİ	xii
TABLolar DİZİNİ	xiii
1- GİRİŞ	1
2- TÜRKİYE’DE MEYVECİLİK	3
2.1- TÜRKİYE’DE MEYVE SUYU SEKTÖRÜ	5
2.2- ELMA MEYVESİNİN ÖZELLİKLERİ	7
2.3- ELMA MEYVESİNİN İÇERİĞİ	9
2.4- ELMA POSASI	11
2.5- ELMA ÜZERİNE YAPILMIŞ ÇALIŞMALAR	11
3- KARBONHİDRATLAR	14
3.1- MEYVE BİLEŞENLERİ	17
3.2- SELÜLOZ	18
3.3- LİGNİN:	19
3.3.1- Ligninin Alternatif Kullanımları	21
3.4- HEMİSELÜLOZ	22
4- HİDROLİZ	24
4.1- ASİT HİDROLİZİ	24
4.1.1- Seyreltik Asit Hidrolizi	26
4.1.2- Derişik Asit Hidrolizi	27
4.2- ENZİMATİK HİDROLİZ	27
5- OZONLAMA	29
5.1- OZON ÜRETİMİ	31
5.1.1- Corona Discharge Üretimi (CD)	32

5.1.2- Ultraviyole ozon jeneratörleri	33
5.2- OZONUN REAKSIYONLARI	34
5.2.1- Direk Reaksiyonlar:	35
5.2.2- İndirek Reaksiyonlar:	35
5.3- OZONUN AVANTAJ VE DEZAVANTAJLARI	36
5.4- UYGULAMALARI	37
5.5- OZONUN KULLANIM ALANLARI VE GIDA SEKTÖRÜNDE KULLANIMI	41
5.5.1- Gıda sektöründe kullanımı	44
6- MATERYAL VE METOD	48
6.1- NUMUNE SEÇİMİ	48
6.2- NUMUNENİN TEMİZLENMESİ VE POSAYA DÖNÜŞTÜRÜLMESİ	48
6.3- NUMUNE HAZIRLANMASI	49
6.4- TOPLAM KATI TESPİTİ	49
6.5- KÜL MİKTARININ BELİRLENMESİ	50
6.6- SELÜLOZ VE LİGNİN TAYİNİ	50
6.6.1- Asit Deterjan Lif Metodu:	50
6.6.2 - Selüloz ve Lignin Tayinleri	51
6.7- ENZİMATİK HİDROLİZLE DÖNÜŞÜM	52
6.7.1- Enzimatik Hidroliz İçin Ozonlama	52
6.7.2- Enzimatik Hidroliz	52
6.7.3- Enzimatik Hidrolizde Fenol Sülfür Metoduyla Toplam Şeker Tayini	53
6.8- ASİDİK HİDROLİZLE DÖNÜŞÜM	53
6.8.1- Asidik Hidroliz İçin Ozonlama	53
6.8.2- Asidik Hidroliz	54
6.8.3- TLC Metoduyla Şeker Tayini	55
7- SONUÇLAR	57
7.1- ELMANIN KOMPOZİSYONU	57
7.1.1- Meyve Suyu ve Posa Miktarları	57
7.1.2- Elmanın Toplam Katı İçeriği	57
7.1.3- Kül Miktarının Hesaplanması	58
7.1.4- Selüloz ve Lignin Miktarları	58
7.2- ENZİMATİK HİDROLİZLE DÖNÜŞÜM	61

7.3- ASİDİK HİDROLİZLE DÖNÜŞÜM	62
7.4- GLİKOZ ÖLÇÜMLERİ	63
8- DEĞERLENDİRME	67
KAYNAKÇA	68
EK- 1	76
EK- 2	77

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
2. 1 2006 Yılı Türkiye Meyve Suyuna İşlenen Meyveler	7
3. 1 Monosakkaritlerin Yapısı (Web-5, 2008)	15
3. 2 Bitki Hücresi (Web-6, 2005)	18
3. 3 Selüloz	19
3. 4 Lignin	20
3. 5 Hemiselülozün Yapısı	22
3. 6 Hemiselüloz monomerleri (Web-7, 1996)	23
5. 1 Ozon Reaksiyon Döngüsü	36
5. 2 Suyun Ozonla Temizlenmesi	39
5. 3 Ozonla Kirli Su Temizlenmesi Prosesi	40
7. 1. 1 Elma Meyve Suyu ve Posa Miktarları Tablosu	57
7. 1. 2 100 gr. Elmanın Elma Suyu ve Kuru Posa İçerik Grafiği	58
7. 1. 3 Asit Deterjan Lifinin İçerik %'leri	59
7. 1. 4 100 gr Kuru Elma Posasının İçerik Grafiği	60
7. 1. 5 100 gr. Elmanın İçerik Grafiği	60
Ek-2. 1 Ozonsuz Numuneler için TLC Sonucu	77
Ek-2. 2 60 dk. Ozonlanan Numuneler İçin TLC Sonucu	77
Ek-2. 3 200 dk. Ozonlanan Numuneler İçin TLC Sonucu	78
Ek-2. 4 340 dk. Ozonlanan Numuneler İçin TLC Sonucu	78

TABLOLAR DİZİNİ

<u>Tablo</u>	<u>Sayfa</u>
2. 1 2006 Yılı Türkiye ve Dünya Meyve Üretim Miktarları (Web-1, 2006)	3
2. 2 Yıllara Göre Türkiye’de Meyve Üretimi (ton) (Web-2, 2007)	4
2. 3 Meyve Suyu Sektöründe Kullanılan Meyvelerin Türkiye’de Yıllara Göre Üretim Miktarları (Web-3, 2007)	5
2. 4 Türkiye’de Yıllara Göre Meyve Suyu Üretiminde Kullanılan Meyve Miktarları (Bin Ton) (Web-4, 2007)	6
2. 5 100 gr. Elmanın İçeriği	9
2. 6 Posadaki Diyet Lifi Oranları	10
4. 1 Bazı Şekerlerin Asit Hidrolizasyon Dereceleri	26
4. 2 Asit Hidroliz ve Enzimatik Hidrolizin Karşılaştırılması	28
5. 1 Ozonun Genel Özellikleri	29
5. 2 Bazı Dezenfektanlar ve Oksitleme Güçleri (Web-8, 2008)	30
5. 3 Ozona Dayanıklı Malzemeler	31
5. 4 Ozon Konsantrasyonu ve Suda Çözünebilirliği	37
5. 5 Oksidanlar ve Miktarları	42
5. 6 Genel Olarak Ozonlamanın Uygulandığı Alanlardaki Ozon Dozajları Ve Temas Süreleri (Web-9, 2008)	43
7. 1. 1 100 gr Kuru Elma Posasındaki % ADF, Lignin ve Selüloz Miktarları Tablosu	59
7. 2. 1 TLC ve Glikoza Dönüşüm Sonuçları Tablosu	63

1- GİRİŞ

Selüloz, dünya üzerinde tabiatta en çok bulunan maddelerdendir. Toplam organik karbonun % 50'si selülozda bulunmaktadır. Yılda yaklaşık olarak 10^{11} ton selüloz sentezlenmektedir. Selüloz, fotosentezle yenilenebilmektedir. Bu “yenilebilirlik” özelliği, selülozun herhangi bir amaçla kullanılmasında büyük bir avantaj olmaktadır.

Selüloz, glikoz birimlerinden oluşmaktadır. Glikoz, bitki hücrelerinde nişasta olarak depolanır. Bitki hücrelerinin dışında hücre duvarı (hücre çeperi) bulunmaktadır. Zarın üstünde bulunan çeper, selüloz yapıdadır. Hücre çeperinin selüloz yapıda olması, bitkiye desteklik sağlar. Sert ve kırılğandır.

Selüloz yapısı sadece bitkilerde bulunur. Glikozların birbirine ters bağlanması ile oluşan düz zincirli polisakkaritlerdir. Selüloz, hücre çeper yapısına katıldığı için parçalanamaz. Selülozun parçalanması için özel enzimler olması gerekir. Bitkiler selüloz sentezledikleri halde, selülozu parçalayacak özel enzimler içermezler. Etçil (etle beslenen) canlılarda, bu enzime sahip olmadıkları için selüloz içeren besinleri tüketemezler. Selüloz bakterileri, otçul memelilerin bağırsaklarında yaşayarak otun selülozunu sindirirler. Selüloz, genel olarak inşaat, mobilya, kağıt, kereste, kumaş, gıda ve yem sanayinde geniş kullanım alanına sahiptir.

Selülozun yapı birimi olan glikoz, gıda sanayinde geniş kullanım alanına sahip olan glikoz şurubunun ham maddesidir. Glikoz şurubu da pek çok gıda formülasyonunda yer almaktadır. Gıda sanayiinde sukroz ile birlikte kullanımları yarattıkları sinerjistik etki ile kaliteyi geliştirici avantajlar sağlamaktadır. Genel olarak glikoz şuruplarının dünyadaki pazarında şekerleme sektörü önemli bir yer tutmaktadır. Diğer önemli kullanım alanları reçel ve marmelatlar, alkollü ve alkolsüz içecekler, fırıncılık ürünleri, ketçap, çeşitli soslar ve meyve işleme sanayidir.

Gelişmekte olan ülkelerde üretilmekte olan selülozun çoğu atıl kalmakta veya orman ürünleri, işlenmiş kereste atıkları, kağıt, odun, posa, tekstil, tarım ve gıda endüstrilerinde atık olarak ortaya çıkmaktadır. Tarım ve gıda sanayinin çoğunun atıkları da, hasat öncesi veya sonrası zarar görmüş tarımsal ürünler, saman, yaprak, çekirdek, koçan , kabuk, çekirdek vs içermektedir. Ekilen 1 kg. hububattan, 1- 1.5 kg saman, çekirdek vb. kalıntılar elde edilebilmektedir (Blanch and Siamanna, 1980). Bu tür tarımsal ürün atıkları, bol miktarda selüloz içeren kaynaklardır.

Türkiye meyve üreticiliğinde önemli bir yere sahiptir. 2007 verilerine göre yıllık olarak yaklaşık 14.4 milyon ton meyve – sebze ve 29.1 milyon ton tahıl üretmektedir. ABD’nin kendi ülke verilerine göre, tahıl, meyve ve sebzelerdeki zayıt, sırasıyla % 32, % 23 ve % 35 oranlarındadır (Food Digest, 1997). Yine ABD verilerine göre, tahmini olarak yıllık üretilen organik katı atıkların miktarı 940×10^6 tondur ve bunların büyük kısmı selülozik atıklardır (Humphrey, 1975).

Meyve suyu sektörü açısından değerlendirdiğimizde Türkiye, incir, fındık, kayısı kiraz ve ayva meyvelerinin üretiminde dünyada önemli bir yere sahiptir (FAO, 2006). Sadece bu meyveler açısından değil, genel olarak meyve üretimi açısından zengin bir ülkedir. Ülkemizde, 2007 yılı verilerine göre yıllık olarak ortalama 14.4 milyon ton meyve üretimi gerçekleştirilmiştir (Bitkisel Üretim, 2007). Meyve suyu sektörünü incelediğimizde de üretimin % 50’sini elmadan gerçekleştirildiği görülmektedir (Ekşi, 2006).

Selülozik atıklar farklı şekillerde değerlendirilmesi konusunda çalışmalar yapılmaktadır. Özellikle, son yıllarda enerji elde edilmesinde selülozik atıkların kullanılması fikri bir çok çalışmaya kaynak olmuştur. Bu atıklardan, biyokütle üretimi, protein, amino asit vs.nin geri kazanımı, asit, yağ, karbonhidrat ve çeşitli ürünlerin üretimi konularında çalışmalar yapılmaktadır.

2- TÜRKİYE’DE MEYVECİLİK

Türkiye orta kuşak iklimine sahip olmanın da avantajıyla birlikte, meyve açısından zengin bir ülkedir. Bugün ülkemizde 32 tür meyve yaygın olarak yetiştirilmektedir. Bu meyvelere ilaveten giderek avokado, kivi, ahududu, böğürtlen türü meyvelerin yetiştirilmesi de yayılma eğilimi göstermektedir.

Son yıllarda Türkiye’de yetiştirilen meyvelerin kalitesi ve miktarı önemli ölçüde artmış, bununla birlikte, meyve ihracatı, Avrupa ve Arap ülkelerine yapılan ihracatta önemli bir kalem olarak görülmektedir. Ülkemizde toplam 664 868 600 adet meyve ağacı bulunmakta ve 2007 yılı verilerine göre yıllık olarak ortalama 14.4 milyon ton meyve üretimi gerçekleştirilmektedir (Bitkisel Üretim, 2007).

Türkiye meyve sebze yetiştiriciliği bakımından önemsenecek bir konumda yer almaktadır. Tablo 2.1.’de Türkiye’nin dünya meyve yetiştiriciliğindeki yerini gösteren 2006 yılına ait veriler verilmiştir.

Tablo 2. 1 2006 Yılı Türkiye ve Dünya Meyve Üretim Miktarları (Web-1, 2006)

	Türkiye	Dünya	%
Elma	2.002.033	63.804.534	3,1
Kayısı	460.182	3.251.254	14,2
Kiraz	310.254	1.872.774	16,5
İncir	290.151	1.105.479	26,2
Üzüm	4.000.063	68.952.793	5,8
Fındık	661.000	960.907	68,8
Limon	710.401	12.989.994	5,5
Zeytin	1.600.000	16.926.485	9,5
Portakal	1.535.806	64.795.383	2,4
Şeftali ve Nektarin	552.775	17.188.840	3,2
Armut	317.750	19.539.533	1,6
Ayva	106.214	489.843	21,7

Tablo 2.1. incelendiği zaman, Türkiye’de üretilen incir, fındık, kayısı kiraz ve ayva meyvelerinin dünya üretiminde önemli bir yer tuttuğu anlaşılmaktadır. Özellikle dünya fındık üretiminin % 68’lik kısmının, incir üretiminin de % 26’sının

Türkiye tarafından gerçekleştirilmesi meyve üretimi açısından ülkemizin önemini göstermektedir.

Üretimi yapılmakta olan meyveler incelendiğinde, 4 milyon tonla üzümün en fazla üretilen meyve olduğu, üzümü 2 milyon tonla elma ve 1.5 milyon tonluk üretim miktarıyla portakalın izlediği görülmektedir (Tablo 2.2)

Tablo 2. 2 Yıllara Göre Türkiye’de Meyve Üretimi (ton) (Web-2, 2007)

YIL						
	2001	2002	2003	2004	2005	2006
Elma	2.450.000	2.200.000	2.600.000	2.100.000	2.570.000	2.002.033
Kayısı	517.000	352.000	499.000	320.000	860.000	460.182
Avokado	350	400	370	400	475	492
Muz	75.000	95.000	110.000	130.000	150.000	178.205
Keçiboynuzu	13.500	13.500	14.000	14.000	12.000	12.388
Kiraz	250.000	210.000	265.000	245.000	280.000	310.254
Narenciye, nec	3.000	3.000	2.650	2.500	3.000	3.000
Kızılcık	50	50	50	57	61	61
Hurma	9.300	9.400	9.400	9.215	9.118	9.118
İncir	235.000	250.000	280.000	275.000	285.000	290.151
Greyfut	135.000	125.000	135.000	135.000	150.000	179.988
Üzüm	3.250.000	3.500.000	3.600.000	3.500.000	3.850.000	4.000.063
Kivi	2.350	2.500	5.500	4.000	8.000	10.962
Limon	510.000	525.000	550.000	600.000	600.000	710.401
Portakal	1.250.000	1.250.000	1.250.000	1.300.000	1.445.000	1.535.806
Şeftali ve nektarin	460.000	455.000	470.000	372.000	510.000	552.775

Armut	360.000	340.000	370.000	320.000	360.000	317.750
Erik	200.000	200.000	210.000	210.000	220.000	214.416
Ayva	102.000	110.000	110.000	80.000	100.000	106.214
Kuru üzüm	305.500	329.000	338.400	329.000	361.900	376.000
Ahududu-framboaz	55.000	55.000	55.000	50.000	55.000	55.000
Vişne	120.000	100.000	145.000	138.000	140.000	121.499
Çilek	117.000	145.000	150.000	155.000	200.000	211.127
Mandalina	580.000	590.000	550.000	670.000	715.000	791.255

Yetiştirilmekte olan meyveler direk taze olarak tüketildiği gibi, reçel, meyve suyu gibi çeşitli meyve ürünlerine dönüştürülerek de piyasaya sunulmaktadır.

2.1- Türkiye’de Meyve Suyu Sektörü

Posalı atıkları açısından ele alındığı zaman cazip görünen meyve suyu sektörü incelenildiğinde, elma, kayısı, şeftali, nar, vişne, portakal, üzüm ve domatesin sektörel önem taşıdıkları görülmektedir. Bu meyvelerin Türkiye’de yetiştirilme miktarları Tablo 2.3.’te görüldüğü şekildedir.

Tablo 2. 3 Meyve Suyu Sektöründe Kullanılan Meyvelerin Türkiye’de Yıllara Göre Üretim Miktarları (Web-3, 2007)

YIL					
	2002	2003	2004	2005	2006
Elma	2.200.000	2.600.000	2.100.000	2.570.000	2.002.033
Kayısı	352.000	499.000	320.000	860.000	460.182
Üzüm	3.500.000	3.600.000	3.500.000	3.850.000	4.000.063
Portakal	1.250.000	1.250.000	1.300.000	1.445.000	1.535.806
Şeftali ve Nektarin	455.000	470.000	372.000	510.000	552.775
Vişne	100.000	145.000	138.000	140.000	121.499
Domates	9.450.000	9.820.000	9.440.000	10.050.000	9.854.877

Tablo 2.3. detaylıca incelendiğinde, meyve suyu sektöründe kullanılabilen ürünlerden en fazla domatesin üretildiği, domatesten sonra üzüm ve daha sonra da elmanın en çok üretimi yapılan meyveler olduğu görülmektedir.

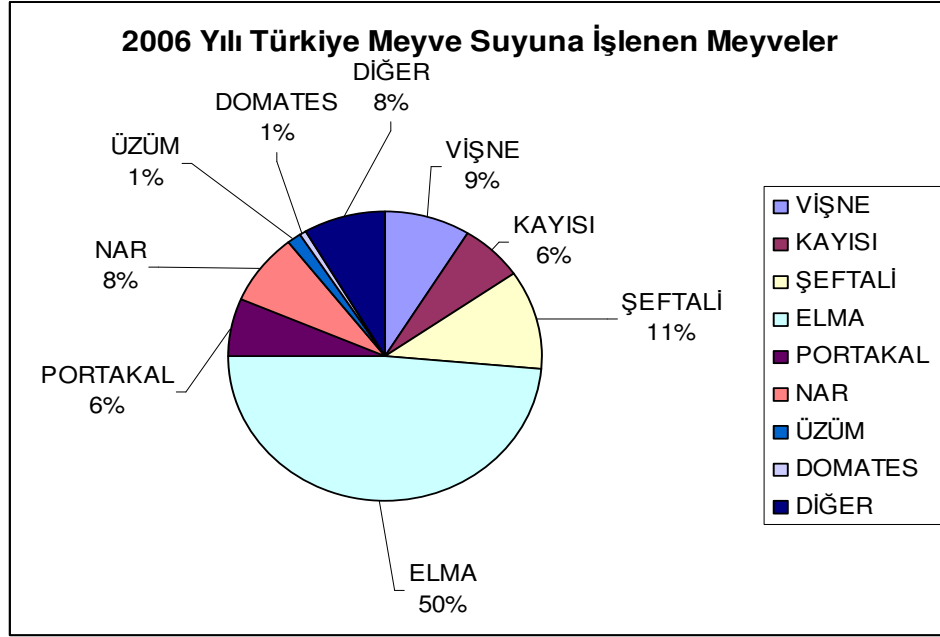
Üretimi yapılan meyveler, daha önce de belirttiğimiz üzere farklı şekillerde piyasaya sunulmaktadır. Meyve suyu sektöründe kullanılan meyveler ve bunların yıllara göre kullanım miktarları da Tablo 2.4.'te verilmiştir.

Tablo 2. 4 Türkiye'de Yıllara Göre Meyve Suyu Üretiminde Kullanılan Meyve Miktarları (Bin Ton) (Web-4, 2007)

Meyve	2000	2001	2002	2003	2004	2005	2006
Vişne	20.4	28.2	9.9	54.7	35.7	37.1	52.2
Kayısı	26.7	37.2	13.9	34.8	24.8	30.8	36.1
Şeftali	44.8	31.5	26.2	51.5	30.2	75.9	65.3
Elma	311.5	272.9	244.5	341.5	338.0	409.2	282.9
Portakal	22.9	12.6	31.7	28.3	46.2	33.1	37.8
Nar	-	-	-	-	-	17.6	46.6
Üzüm	-	-	-	-	-	10.9	8.4
Domates	-	-	-	-	-	4.6	4.9
Diğer	6.8	6.0	19.3	10.5	16.9	10.2	47.9
Toplam	433.1	388.4	345.5	521.3	510.3	629.4	582.1

Bu verilerden yola çıkılarak bakıldığında, en fazla üretimi yapılan üzüm ve domatesin meyve suyu olarak tüketim oranlarının düşük olduğu görülmekte, elmanın ise bu amaçla en fazla kullanılan meyve olduğu, onu da sırasıyla şeftali ve vişnenin izlediği görülmektedir. Meyve suyu üretiminde kullanılan toplam meyve miktarının % 50'sini elma oluşturmaktadır (Bkz. Şekil 2.1.).

Şekil 2. 1 2006 Yılı Türkiye Meyve Suyuna İşlenen Meyveler



Sonuç olarak elma, meyve suyu sektörünün halen en önemli hammaddesidir. Elmadan sonra şeftali ve vişnenin, meyve suyu üretiminde büyük paylara sahip olmalarına rağmen tüm sektörün üretiminin % 50'sinin elma üzerine dayalı olması bu meyvenin önemini çok net şekilde göstermektedir.

2.2- Elma Meyvesinin Özellikleri

Elma, Latincesi *malus domestica* olan, gülgillerden bir bitkidir. Ilık ve serin iklimi seven elma, -35 C gibi soğuklara da dayanıklı bir meyvedir.

Elmanın anavatanı Anadolu'yu da içine alan Güney Kafkaslardır. Ekolojik şartların uygunluğu ve gen merkezi olması nedeniyle, elma yurdumuzun hemen her yerinde çok eski yıllardan beri yetiştirilmektedir. Fakat en uygun kültür merkezleri yabanisinin yayılma alanlarına paralel olarak Kuzey Anadolu'da bulunmaktadır. Kuzey Anadolu, Karadeniz kıyı bölgesi ile İç Anadolu ve Doğu Anadolu yayları arasındaki geçit bölgeleri ve son yıllarda güneyde Göller bölgesi elmanın önemli

yetiştiricilik alanlarını oluşturmaktadır. Dünya’ da elma çeşitlerinin sayısı 6500’ü aşmaktadır. Türkiye’de ise bu sayı 460’ı bulmaktadır. Bunlar arasında kalite ve verim yönünden yüksek ve ticari anlamda yetiştiriciliği yapılanların sayısı çok azdır. En verimli elma eřitleri Starking, Golden, Starkrimson, Granny Smith, Starkspur, Beacon, Jonathan, Black Stoyman İmproved ve Amasya elmasıdır. Ülkemizde ticari olarak üretilen elma eřitleri ise Starking, Golden, Starkrimson ve Amasya elmasıdır (Yıkar 2003).

Elma, Türkiye’de hemen her bölgede yetiştirilmektedir. Ülkemizdeki elma üretimi, sadece Türkiye’nin meyve üretiminde önemli yer almakla kalmayıp, dünya elma üretiminde de in, ABD ve Fransa’dan sonra dördüncü sırada gelmektedir (Yapıcı, 2006)

Elma diğer meyvelerde de olduğu gibi geniş bir kullanım alanına sahiptir. Bu alanlar, taze tüketimi içeren “sofralık” ve işlenerek tüketiciye sunulan “sanayi tipi” olmak üzere 2 genel başlıkta toplanabilir (Agrer ve ark. 1997):

1. Sofralık

- a. Taze piyasada tketilenler
- b. İhracat pazarlarına sevk edilenler (ihracat)

2. Sanayi tipi

- a. Meyve suyu
- b. řarap
- c. Sirke
- d. Reçel, marmelat
- e. Elma şekeri
- f. Aroma, esans ve kozmetik
- g. Dondurulmuř
- h. Kurutulmuř

2.3- Elma Meyvesinin İçeriği

Meyve ve sebzelerde ve bunlardan elde edilen ürünlerin bileşimini, nitelik ve nicelik olarak kesin değer ve sınırlarla belirleyip tanımlamak çok zor ve hatta imkânsızdır. Zira, meyve ve sebzelerin bileşimi, türlerine, yetiştirildiği yörenin ekolojik şartlarına, toprağın niteliğine, yetiştirme tekniği ve kültürel önlemlere, olgunluk düzeyi, taşıma ve depolama gibi sayısız faktöre bağlı olarak değişim göstermektedir.

Ancak, meyvelerde % 80- 85 su, % 0.2- 1.0 azotlu maddeler, % 0.1- 0.3 yağ, % 3- 18 karbonhidrat ve % 0.3- 0.8 mineral maddeler bulunduğu şeklinde bir genelleme yapılabilir (Cemeroğlu, 1986).

Elma üzerine yapılan araştırmalarda da değişken sonuçlar bulunmakla beraber 100 gr ağırlığındaki bir elmanın yaklaşık % 85.3'ünün su, % 11.8'inin glikoz, fruktoz gibi şekerleri içeren karbonhidratlardan, % 2.3'ünün selülozu içeren liflerden oluştuğu görülmektedir. Diğer içerikler ve oranları Tablo 2.5'te verilmiştir (Vieths et al, 1993).

Tablo 2. 5 100 gr. Elmanın İçeriği

Su	85.3 g	
Protein	0.3 g	
Yağ	0.4 g	
Karbonhidrat	11.8 g	Glikoz, Fruktoz, Sukroz, Nişasta, Sorbit
Organik Asitler	0.6 g	
Lif	2.3 g	Selüloz, lignin, hemiselüloz
Mineral	0.3 g	

Verilen bilgiler ışığında, meyve suyu işlemine tabi tutulan 100 gr. elmadan elde edilecek posa yaklaşık olarak 15 gr. olacaktır. Elma posası üzerine yapılan araştırmalarda, kaynaklara göre içeriğin miktarları değişiklik göstermekle birlikte, % 36.8'i diyet lifi (diyet lifi, selüloz, lignin ve hemiselülozü içerir), % 54.4'ü karbonhidratlar, kalan %8.8'lik kısım da kül, yağ ve proteinden oluşmaktadır (Carson et al, 1994). Bir başka kaynakta da bazı meyvelerdeki diyet lif oranları aşağıdaki Tablo 2.6'daki gibi verilmiştir (Nawirska and Kwasniewska, 2003). Yine bu çalışmada elma posasının % 93.23'inin kuru madde olduğu hesaplanmıştır. % 8.74'ünü diyet lifi olarak bulunmuş ve neredeyse yarısı da selüloz olarak tespit edilmiştir.

Tablo 2. 6 Posadaki Diyet Lifi Oranları

Posa	Elma	Kiraz	Chokeberry	Kara kuş üzümü	Armut	Havuç
Pektin	11.7	1.51	7.85	2.73	13.4	3.88
Hemiselüloz	24.4	10.7	33.5	25.3	18.6	12.3
Selüloz	43.6	18.4	34.6	12.0	34.5	51.6
Lignin	20.4	69.4	24.1	59.3	33.5	32.3

Masoodi ve Chaucan'ın (1998) yaptığı bir çalışmada, elma posasının % 29.4'ünün nötral detarjan lifinden, % 13.0'ının da pektinden oluştuğu belirtilmiştir (Masoodi and Chaucan, 1998).

Benzeri bir başka çalışmada da, elma, siyah kuş üzümü, armut, çilek ve havuç posalarındaki selüloz, hemiselüloz, lignin ve pektin oranları incelenmiştir. Genel olarak pektin miktarı tüm posalarda en düşük seviyede çıkan içerik olmuştur. Tablo 2.6'da da görüleceği üzere selüloz elmada % 43.6'lık, kuş üzümünde % 34.6'lık değerlerle en yüksek içerik çıkarken, kirazda lignin % 69.4'lük değeriyle en yüksek içerik olarak belirlenmiştir. Elmada selüloz içeriğini % 24.4'lük değerle hemiselüloz, % 20.4'le de lignin izlemektedir.

Farklı kaynaklarda farklı sonuçlar görülmesinin sebebi, daha önce de vurgulandığı gibi, içerik miktarlarının meyvenin türü, yetiştirildiği bölge, olgunlaşma süresi, toprağının özelliği gibi birçok faktöre bağlı olarak değişmesidir.

Sonuç olarak elma, içeriğindeki selüloz oranının yüksekliği, ülkemizde meyve suyu sektöründe en çok kullanılan meyve olması, buna bağlı olarak bol miktardaki posa üretimi nedeniyle incelenmeye değer bulunmuştur.

2.4- Elma Posası

Elma posası, bu geniş kullanım alanlarının bazılarının (meyve suyu prosesi gibi) bir çıktısı olarak elde edilmektedir. 100 gr. ağırlığında bir elmadan yaklaşık olarak 14 - 15 g posa çıktığından yola çıkılırsa her yıl sadece meyve suyu sektöründe kullanılan 282 bin ton elmadan yaklaşık olarak 43 bin ton posa atığı oluşmaktadır.

Posa, genel olarak, düşük katma-değerli bir yem içeriği olarak kullanılır. Kurutulan elma posası, yaklaşık olarak % 36.8 oranında diyet lifine sahip olduğu göz önüne alınarak, potansiyel bir gıda katkısı olarak düşünülebilir (Carson et al, 1994).

Posanın, son on yılda, farklı alanlarda kullanılması amacıyla çeşitli işlemler uygulanmıştır (Kennedy at.al. 1999), ancak bunların arasından sadece pektin üretimi endüstriyel bir seviyeye taşınmıştır. Pektin üretiminin karlı bir seviyeye ulaşabilmesi için, büyük miktarlarda posaya ihtiyaç duyulmaktadır (Constenla et al., 2002) ve asit ekstraksiyonundan sonra ayırıştırmanın geliştirilmesi gerekmektedir. Son bulgular, posanın öğütülmesinin ekstraksiyon verimini artırdığını göstermektedir (Canteri-Scheminet al., 2005). Kennedy'ye göre posanın ideal kullanımı henüz bulunamamıştır (Kennedy et al. 1999),.

2.5- Elma Üzerine Yapılmış Çalışmalar

Elma kompozisyonu üzerine yapılan bir çalışmada, Baron ve arkadaşları hücre duvarı polisakkaritlerini asitte çözünmez katılar olarak izole etmiş, peşinden ekstrakte ederek, HCl ile muameleye tabi tutmuşlardır. Parenkimadan alınan iki

bölgenin, meyvenin toplam hücre duvarı yapısının % 80'lik kısmını oluşturduğunu belirlemişlerdir. Dış parenchymanın % 70'inin pektin olduğu, carpel kısmının da yüksek oranda selüloz ve hemiselüloz içerdiğini tespit etmişler ve pektinin parenchymadan parçalanması üzerinde çalışmışlardır (Massiotet al, 1994)

Elma kabuğundan fenolik madde eldesi ve Thermofibida fusca ile önışlem için gerekli selüloz aktivitesinin optimizasyonu amacıyla yapılan bir çalışmada da, birleştirilmiş ön işlemlilerle elde edilen fenolik maddelerin, tek ön işlem uygulamalarına göre belirgin şekilde fazla olduğu belirlenmiştir. Thermofibida fusca'yla işlem sonucu, gram elma kabuğundan 60 mg. indirgeyici şeker elde edilirken, bu oran farklı ön işlemlerin (kaynatma, asit ve pektinazla işleminden geçirme) birlikte uygulandığı bir çalışmada 3 katına çıkmıştır. Selülozla işlemede, fenolik madde ve indirgeyici şeker eldesi; toplam fenolik madde ve antioksidan kapasiteleri aralarında çok iyi orantı bulunmuştur. Çalışmada T. Fusca'dan elde edilen farklı enzimler denenmiş, elma üzerindeki aktiflikleri araştırılmıştır. Bu çalışma, çeşitli selülozların selüloz içeren atıklar üzerindeki etki mekanizmaları ve ileride selülozlu ürünlerden fonksiyonel madde ekstraksiyonunda selüloz kullanımları hakkında fikir vermektedir (Kim et al, 2005)

Elma meyvesi üzerine yapılan çalışmalarda göze çarpan nokta, elmanın daha çok pektininin eldesi üzerine olmuştur. Meyvelerde, meyve atıklarında bol miktarda bulunan selülozik maddelerin değerlendirilmesi üzerine fazla çalışma olmamakla birlikte bu ürünlerin değerlendirilebileceği yönündeki fikirler makalelerde beyan edilmiştir. (Grohmann and Bothast,1994; Kim et al., 2005).

Elmayla ilgili olarak incelenen diğer bir alan da diyet lifleriyle ilgilidir. Daha önce de açıklandığı gibi diyet lifleri, selüloz, hemiselüloz, lignin, pektin ve gumları içerir (Gallaher and Schneeman, 2001; Lamghari et al., 2000). Bazı çalışmalarda farklı kaynaklardan alınan diyet lifleri, fırıncılık ürünlerinde buğday unu yerine kullanılmışlardır. Pomeranz ve arkadaşları, selüloz, buğday ve yulaf kepeğini ekmek yapımında kullanmışlardır (Pomeranz et al, 1977). Elma liflerinin unla karışımının, ekmek yapımında kullanıldığında fırınlama kalitesinin düşük olduğu görülmüştür (Chen et al, 1988a). Daha sonraysa, Further ve arkadaşları (Futher et al, 1988b)'nın

yaptığı çalışmada kimyasal ve fiziksel metotların vasıflandırılmasıyla, elma liflerinin buğday ve yulaf kepeğinden daha üstün olduğu bulunmuştur. Benzeri başka bir çalışmada, farklı oranlarda karıştırılmış elma posası ve un karışımları, lif zenginleştirici olarak kek yapımında kullanılmıştır (Masoodi et al, 2002).

Yine bir başka ekip; bazı fonksiyonel özelliklerini değerlendirdikleri elma posası ve narenciye ürünlerin kabuklarının, lif zenginleştirmede potansiyel kaynak olarak ele alınabileceğini belirtmişlerdir (Fernando et al, 2005).

Yapılan çalışmalar incelendiğinde, elma posasının daha çok lif kaynağı olarak ele alındığı, gıda sektöründe lif zenginleştirme amacıyla üzerinde çalışmalar yapıldığı ancak selüloz kaynağı olarak incelenmediği görülmektedir.

3- KARBONHİDRATLAR

Karbonhidratlar, hem canlının yapısında bulunan, hem de enerji sağlayan, yeryüzünde en geniş yaygınlığa sahip, karbon (C), hidrojen (H), ve oksijenden oluşan organik bileşiklerdir. Gıda bileşenlerinin (nişasta gibi) en önemlilerinden olduğu gibi, giyim eşyalarının ve kağıdın ham maddesi de karbonhidratlardan oluşmaktadır.

Karbonhidratlar, içerdikleri karbon sayısına göre, yapısındaki basit şeker sayısına göre veya aldehit ya da keton gruplarına göre farklı şekillerde sınıflandırılmaktadırlar. Bu gruplara kısaca değinilecek olursa;

Yapısında bulunan aldehit veya keton gruplarına göre gruplandırılırken;

- Aldo şekerler; D-Gliser aldehitten türerler
- Keto şekerler; Dihidroksiaseton dan türerler.

Karbon atom sayısına göre sınıflandırıldıklarında,

- iki karbonlu şekerlere “diaz”,
- üç karbonlu şekerlere “triaz”
- dört karbonlu şekerlere “tetraz”
- beş karbonlu şekerlere “pentoz”,
- altı karbonlu şekerlere “heksoz”,
- yedi karbonlu şekerlere de “heptoz” adı verilir. Genellikle, 5 veya 6 karbon içerirler.

Karbonhidratlar, yapısına göre monosakkaritler, disakkaritler ve polisakkaritler olarak üçe ayrılır:

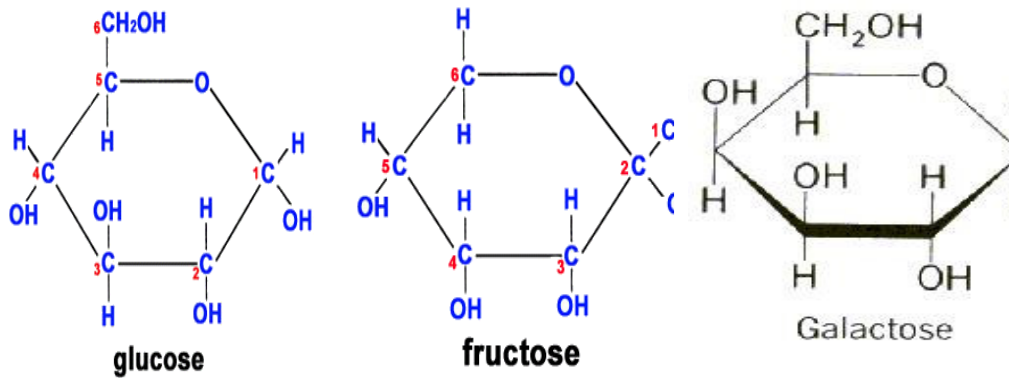
a- **Monosakkaritler:** karbonhidratların yapı taşlarıdır (monomer), daha basit şekerlere hidroliz edilemezler. $C_n(H_2O)_n$ molekül formülüyle gösterilirler.

Polihidroksi aldehit ve polihidroksi keton grupları içerirler. En basit monosakkarit, üç karbon içeren gliseraldehittir. Tatlı olup suda çözünürler.

Sindirim sonucu daha küçük birimlere parçalanamazlar. Hücre zarındaki gözeneklerden geçebilirler. Yapılarındaki karbon sayısına göre, 5 karbonlu (pentoz) ve 6 karbonlu (heksoz) çeşitleri vardır.

Tabi olarak oluşan monosakkaritlerden bazıları; glikoz, fruktoz, galaktoz, riboz, ribuloz, arabinoz, rhamnoz, ve ksilozdur. Meyve ve sebzelerde en çok bulunan monosakkaritler ise glikoz ve fruktozdur. (Şekil 3.1)

Şekil 3. 1 Monosakkaritlerin Yapısı (Web-5, 2008)

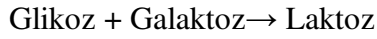


b- **Disakkaritler:** (Çift şekerler). İki molekül 6 karbonlu monosakkaritin glikozit bağıyla birleşmesi sonucu oluşurler. Bağ oluşumunda su çıkışı meydana gelir. Bu şekilde suyun olduğu sentez reaksiyonlarına dehidrasyon denir. Disakkaritlerin yapı birimlerine parçalanması için su kullanılır. Suyun kullanılarak büyük moleküllerin yapı taşlarına ayrılmasına ise hidroliz denir. Disakkaritler hücre zarından geçemez.

Günlük hayatımızda meyve şekeri olarak bilinen maltoz, çay şekeri olarak adlandırılan sakaroz, süt şekeri olan laktoz birer disakkarittir.

Meyve ve sebzelerde en fazla bulunan disakkarit sakarozdur. Sakaroz 1 mol glikoz ve 1 mol fruktozun birleşmesiyle oluşur. Enzimatik veya asidik metotlarla hidrolitik olarak parçalanabilmekte ve sonuçta eşit miktarda glikoz ve fruktoz molekülleri oluşmaktadır. Sakarozun bu şekilde glikoz ve fruktoza parçalanması olayına “inversiyon” ve böylece oluşan glikoz ve fruktoz karışımından ibaret şekerde “invert şeker” denilir (Cemeroğlu ve Acar, 1986).

Maltoz ve sakaroz bitki hücrelerinde bulunurken laktoz hayvan hücrelerinde bulunur.



c- Polisakkaritler: Çok sayıda monosakkaritin glikozit bağıyla birleşmesiyle meydana gelen büyük moleküllü besinlerdir. $C_n(H_2O)_{n-1}$ formülüyle gösterilirler. Suda çözünmeyen, amorfus bir yapıları vardır ve şeker tadı vermezler. Glikozun bağlanma şekillerine göre farklı çeşitleri vardır:

i- Nişasta- glikozun bitki hücrelerindeki depo şeklidir. Suda çözünmezler. İyotla mavi renk verirler. Bitkilerin depo organlarında bol miktarda bulunurlar.

ii- Glikojen: Glikozun bakteri, mantar ve hayvanlardaki depo şeklidir. Suda çözünür. İyotla kahverengi renk verir. Hayvanların karaciğer ve kaslarında depo edilir.

iii- Kitin: azotlu bir polisakkarit çeşididir. Suda çözünmez. Böceklerin dış iskeletinde ve mantar çeperinde bulunur.

iv- Selüloz ve Hemiselüloz: Selüloz, çok sayıda glikozun kuvvetli glikozit bağlarıyla bağlanması sonucu oluşan düz zincirli moleküldür. Hemiselüloz ise, aynen selüloz gibi bitkisel dokuların odunlaşmış kısımlarında bulunan polisakkaritlerdir.

Ancak bunlar selülozda olduğu gibi sadece glikoz ünitelerinden değil, değişik karbonhidratlardan oluşmuş heteropolimerlerdir.

3.1- Meyve bileşenleri

Bitki hücresinde bulunan karbonhidratların yapısı çok çeşitlilik gösterir (Bkz Şekil 3.2). Bu yapıda şeker, nişasta, pektin, hemiselüloz, selüloz, ve lignin bulunur (Sniffen et al. 1999). Bu karbonhidratların bitki içersindeki miktarları bitki çeşidine, bitki aksamına (kök, gövde, yaprak ve meyve), bitki olgunluğuna, hasat zamanı, kimyasal ve fiziksel muameleye gibi bir çok değişkene göre farklılık arz eder.

Bitkilerdeki lifler ele alınınca diyet lifi kavramı göze çarpmaktadır. Zira bitkilerde bulunan lifler genel olarak 2 grupta ele alınabilir.

- 1- Nişasta gibi sindirilebilen lifler
- 2- Diyet lifi adı verilen sindirilemeyen lifler

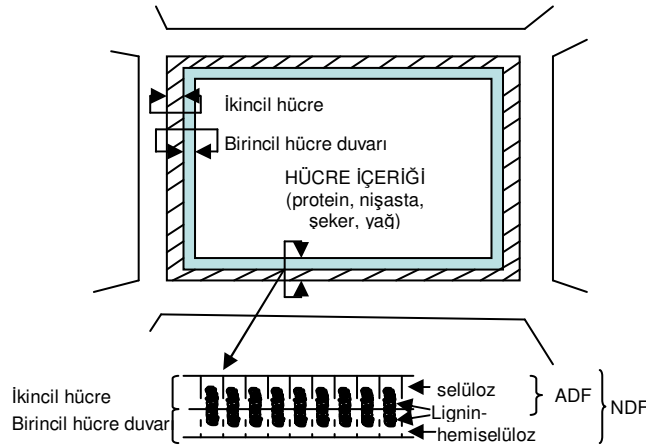
Diyet lifi selüloz, hemiselüloz, pektin, gumlar vs gibi, bitkinin nişasta olmayan ve insan vücudunda sindirilemeyen polisakkaritlerini ve lignini içerir. (Gallaher and Schneeman, 2001; Lamghari et al., 2000).

Lifler de iki grupta ele alınabilir:

1- Çözünabilir lifler- pektinleri, gumları vs içerir ve genellikle bitki hücresinde bulunur. Meyveler, sebzeler, yulaf, arpa, soya ürünleri ve benzerleri bu tür liflerce zengindirler.

2- Çözünemeyen lifler: selüloz, hemiselüloz ve lignini içerir.

Şekil 3. 2 Bitki Hücresi (Web-6, 2005)



Bitkilerdeki bu sindirilemeyen lif miktarını ölçmeye ve lif parçalarını birbirinden ayırmamıza yarayan deterjan lif sistemi Van Soest tarafından 1960'da ortaya atılmıştır (Belyea and Ricketts, 1980). Bu sistemdeki analizler ve analiz sonucu ölçülen lif parçaları;

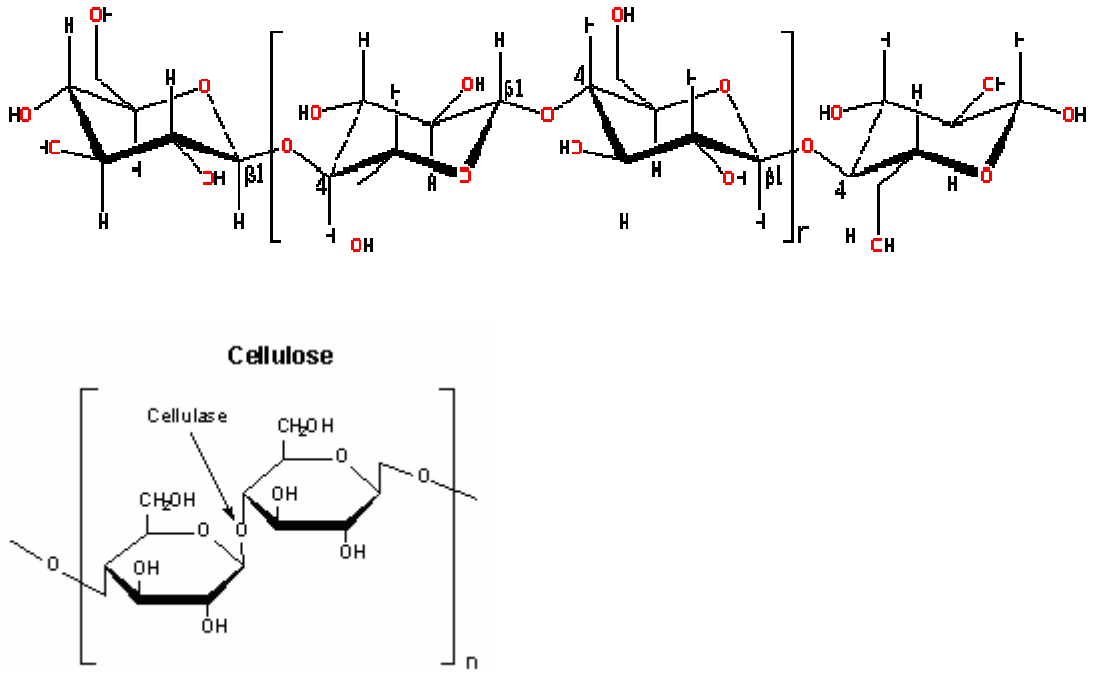
1. Nötr Deterjan Çözünmeyen Lif (hemiselüloz, selüloz ve lignin),
2. Asit Deterjan Çözünmeyen Lif (selüloz ve lignin) şeklindedir.

3.2- Selüloz

3000 veya daha fazla glikoz biriminden oluşan kompleks karbonhidratlar veya polisakkaritlerdir (Şekil 3.3). Selüloz, bitki hücre duvarının temel bileşenidir ve tüm sebze maddesinin yaklaşık % 33'ünü oluşturur. Bu oran pamukta % 90, ağaçta % 50 civarındadır. Tabi olarak bulunan organik maddelerde en çok bulunan maddedir.

Selüloz insan tarafından sindirilemezken, inek, at gibi otçul hayvanlar için bir gıdadır.

Şekil 3.3 Selüloz



3.3- Lignin:

Kompleks, oksijen içeren organik maddelerdir. Selülozla birlikte odunun temel bileşenini oluştururlar. Yeryüzünde selülozdan sonra en çok bulunan organik maddedir.

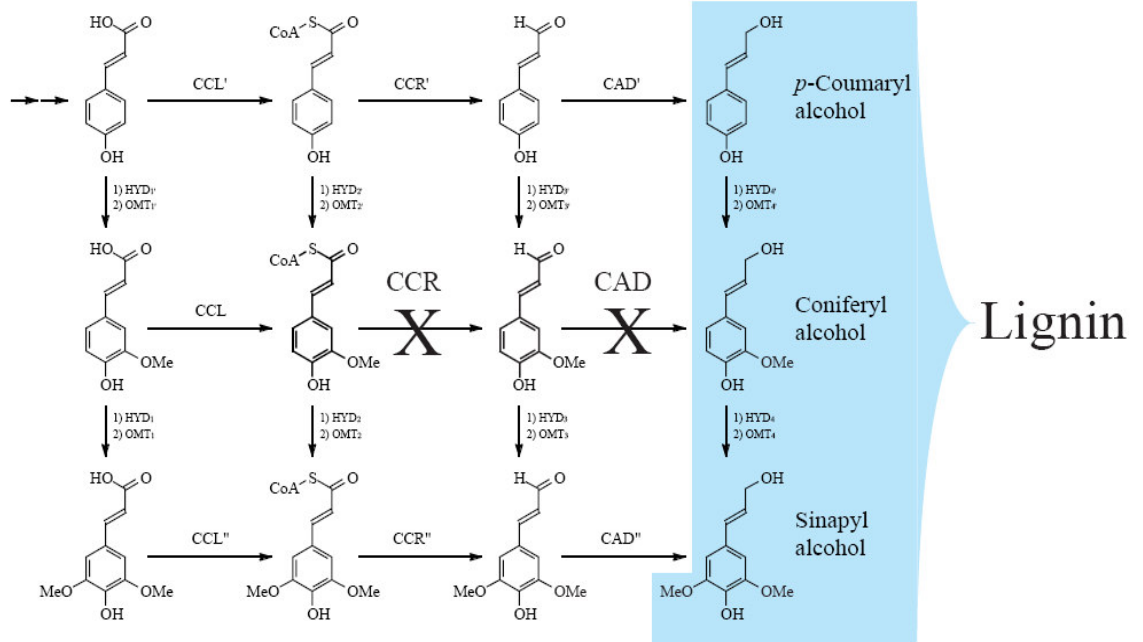
Odunun hücre duvarında yoğun şekilde bulunur ve yumuşak odunun % 24-35'ini, sert odunun da % 17-25'ini teşkil eder.

Kağıt üretimi esnasında, özellikle sülfür dioksit, sodyum sülfid veya sodyum hidroksit gibi kimyasallar kullanılarak odun hamurundan çıkarılır.

Geniş kabul gören bir görüşe göre lignin; coniferyl alkol, sinapil alkol ve p-coumaryl alkol olarak isimlendirilen üç phenylpropanoid monomerinin, enzimatik

dehidrojenatif polimerizasyonundan ortaya çıkan polifenolik maddelerdir (Lebo, 2001). (Bkz. Şekil 3.4)

Şekil 3. 4 Lignin



Lignin bir çok amaçla kullanılmaktadır. Materyal uygulamalarında ligninin insanoğlu tarafından kullanımı sadece kereste, levha ve ağartılmamış kağıtların üretimi ile sınırlı kalmaktadır. Orman ürünlerinin Amerika'daki tüketimi yılda yaklaşık olarak 300 milyon tona ulaşmaktadır ki, bu 70 milyon ton lignine karşılık gelmektedir. Örneğin, kraft kağıt hamuru elde etme prosesi Amerika'daki kimyasal kağıt üretiminin yaklaşık % 95'i için kullanılır. Kraft hamuru operasyonunda çözünen 16 milyon ton ligninin sadece küçük bir fraksiyonu geri kazanılır ve atık siyah likördeki organik materyaller (çevreyi olumsuz yönde etkileyen), operasyonun ısı dengesine önemli bir katkı sağlamak için fabrikalardaki geri kazanma ünitelerinde yakılır (Falkchog, 1975). Bu da bir materyalin en kötü bir şekilde kullanımı demektir. Oysa ki, lignin aşağıda da belirtileceği gibi birçok kullanım alanına sahiptir. Prensip olarak, ligninin hem makromolekül ve hem de parçalanmadan sonra elde edilen düşük molekül ağırlıklı yapı taşları halinde kullanımları mümkündür (Goldstein, 1975). Ligninden üretilen sentetik polimerler yılda yaklaşık olarak 16 milyon ton lignin stokunu gerektirmektedir ki, bu rakam Amerika'daki kraft

metoduyla çalışan kağıt fabrikalarından elde edilen kraft ligninin miktarına denk gelmektedir.

3.3.1- Ligninin Alternatif Kullanımları

Geniş kavramsal bir yaklaşım ile ligninin kullanımları aşağıdaki şekilde sınıflandırılabilir (Falkchog, 1975)

- 1- Enerji,
- 2- Kağıt, levha vs.
- 3- Parçalanma ve kimyasal dönüşüm ürünleri:
 - Vanilin,
 - Dimetilsülfid ve dimetilsülfoksit,
 - Fenoller ve kateçoller,
 - Benzen türevleri,
 - Sentetik gaz vs.
- 4- Makromolekül halinde kullanımları (çözelti sistemlerinde):
 - Dispersantlar,
 - Emülsiyon stabilizeleri,
 - Kompleks maddeler,
 - Pıhtılaştırıcı, çöktürücü vs.,
- 5- Polimerik materyal sistemlerinde makromoleküler veya parçacıkları kullanımları:
 - Termoset reçineleri,
 - Kauçuk katkı maddeleri,
 - Poliblenler,
 - Stabilizer uygulamaları (örneğin, antioksidantlar)
 - Bakalit üretiminde,
 - Ambalaj köpüklerinin üretiminde,
- 6- Matriks veya diğer uygulamaları:
 - Adsorpsiyon,
 - Desorpsiyon vs.,
 - İyon değiştirici,

7- Karbonlaştırma ve pirolizleştirme uygulamaları:

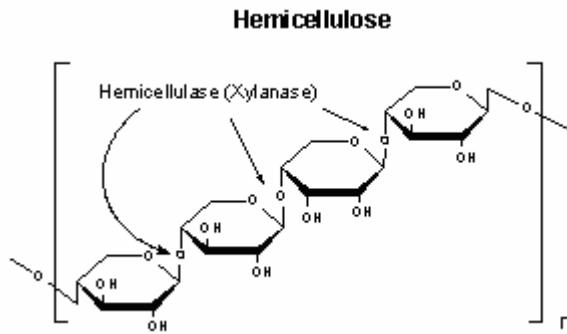
Aktif karbon,

Karbon veya grafit lifleri ve köpükler (Alma, 1999)

3.4- Hemiselüloz

Hemiselüloz, bitkilerdeki selüloz liflerini çevreler. Selüloz, kristalli, güçlü ve hidrolize karşı dirençli bir yapıya sahip olmasına rağmen, hemiselüloz daha random, daha zayıf amorf bir yapıya sahiptir (Şekil 3.5)

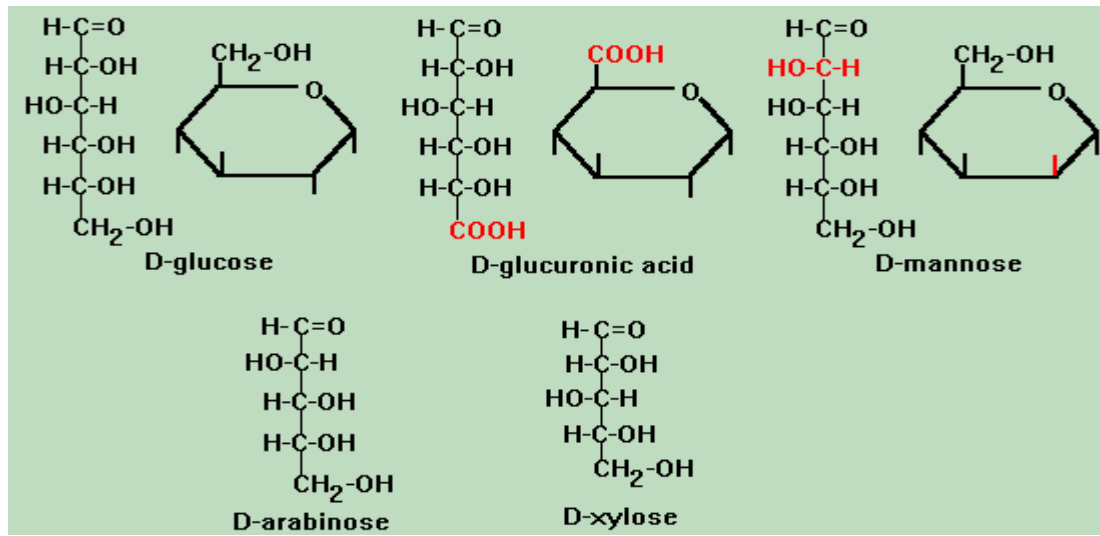
Şekil 3. 5 Hemiselülozün Yapısı



Hemiselüloz, seyreltik asitle veya hemiselüloz enzimleriyle kolaylıkla hidroliz edilebilir. Selüloz sadece anhidros glikoz içerirken, hemiselüloz, glukozun yanısıra birçok farklı şeker monomerini içerir: ksiloz, mannoz, galaktoz, rhamnoz ve arabinoz. (Şekil 3.6).

Zincir açısından değerlendirildiğinde hemiselüloz daha kısa şeker zincirlerinden oluşur. Selülozda zincirleşmiş 7-15 000 civarında glikoz birimi bulunurken, hemiselülozde bu oran 500- 3000 glikoz birimi civarında olur.

Şekil 3. 6 Hemiselüloz monomerleri (Web-7, 1996)



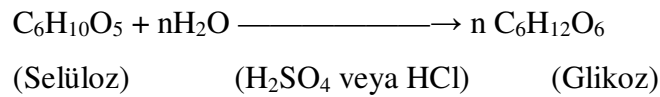
4- HİDROLİZ

Selülozun hidrolizi amacıyla iki metod kullanılmaktadır. Bu metotlar, asit hidrolizi ve enzimatik hidrolizdir.

4.1- Asit hidrolizi

Selülozun kimyasal formülasyonu, tüm odunsu ve otsu bitkilerde aynıdır ve beta-D glikoz şekerlerinin, 1-4 bağlanması ile oluşan düz zincir şeklinde olduğu kabul edilmektedir. Fakat, bitkisel kaynağa bağlı olarak selüloz zincirini oluşturan yapıtaşlarının sayısı (polimerleşme derecesi) ile birlikte amorf/kristalin bölgelerin oranlarında farklılıklar bulunmaktadır. Bu heterojen durum, aynı reaksiyon koşulları altında farklı kaynaklardan elde edilen selülozun reaksiyon verme yeteneğini etkilemektedir. Genel olarak, selülozun asitlerle hidrolize edilmesinde en büyük sorun, yoğun hidrojen bağları ile sıkışık haldeki kristalin bölgelerin asitlere reaksiyonunun, amorf bölgelere ve hemiselülozlara göre daha zor olması olarak ifade edilebilir. Bu nedenle, asitlerle selülozun hidrolize edilmesi, kristallik derecesi ile yakından ilgilidir.

Selülozun asit katalizörlü hidroliz reaksiyonunu aşağıdaki şekilde gösterilmiştir:



Asitlerin selülozu parçalaması (hidrolize etmesi) konsantrasyona bağlı olarak genellikle iki aşamada olur. İlk adımda, asitten gelen H^+ protonu, glikoz birimleri arasında bulunan glikozidik oksijen bağına etki eder. Bu aşamada asitler, kolayca ulaşabildiği amorf bölgeleri parçalar ve uzaklaştırır. Amorf bölgeden uzaklaşan selüloz “hidroselüloz” olarak adlandırılır. Bu sebeple bozunmadan kalan selülozun kristallik derecesi artar (Fengel and Wegener, 1984). İkinci adımdaysa 1 numaralı

karbon ve asetal oksijen atomları arasındaki elektron çiftinin yer değişimi ile selüloz zincirinde kopma oluşur. Derişik asitlerin kullanılması ve reaksiyon süresinin uzatılması sonucu selüloz monomerik yapı taşı olan glikoza dönüşebilir.

Selülozun hidrolizi için hesaplanan aktivasyon enerjisi 26- 29 kcal / mol arasında değişmektedir. (Sauthgate, 1993)

Lignoselülozik bitkisel materyaldeki kimyasal polisakkaritlerin asitlerle reaksiyon verme yeteneklerini etkileyen en önemli faktörler, sırasıyla glikozidik bağlanmanın tipi, bağın yeri ve polimer zincirindeki fonksiyonel grupların indüktif etkisi olarak özetlenebilir.

Glikozidik bağlanma tipi; Asit hidrolizasyonuna karşı, genel olarak, beta tipinde bağlanma ile oluşan polisakkaritler, diğer tip bağlar (alfa) ile oluşan şekerlerden daha dayanıklı durum gösterirler. Ayrıca, polimerik yapıyı oluşturan monomer şekerlerin karbon sayısının artması, polisakkaritlerin daha dayanıklı olmasını sağlar. Bu nedenle altı karbonlu monomer şekerler (heksoz) beş karbonlulardan (pentoz), beş karbonlularda dört karbonlulardan (tetroz) daha dayanıklı durum gösterirler.

Glikozidik bağın yeri; Zincir uzunluğuna bağlı olarak, monomer şeker üniteleri arasındaki bağların yeri özellikle zincir sonundaki bağların esneyebilme kabiliyetinden dolayı, zincir ortasındaki daha sıkı durumdaki bağlara göre daha hızlı oluşur.

Fonksiyonel grupların indüktif etkisi; Polisakkarit zincirlerine bağlı olarak bulunan bazı reaktif fonksiyonel grupların olması, asitlere karşı polisakkarit zincirini daha dayanıklı olmasını sağlayabilir. Örneğin üronik asitlerde karboksilik grup olmasından dolayı (karboksil grup C-5 de) glikozidik bağın daha güçlü olmasını sağlarlar.

Tablo 4. 1 Bazı Şekerlerin Asit Hidrolizasyon Dereceleri

Monosakkarit	Reaksiyon derecesi	Disakkarit	Reaksiyon derecesi	Oligosakkarit	Reaksiyon derecesi
Glikoz	1.0	Sellobiyoz	1.5	Sellotrioz	2.1
Galaktoz	3.0	Mannobiyo	2.7	Sellotetroz	1.7
Mannoz	4.8	Laktoz	3.6	Selüloz	1.0
Ksiloz	5.8				

Selülozun basit şekerlere hidrolizasyonu kullanılan asitin konsantrasyonuna ve ortamın sıcaklığına bağlı olarak birkaç saat alırken, Hemiselülozlar çok hızlı ve kolay bir şekilde, çoğunlukla birkaç dakikada hidrolize olurlar.

Tablo.4.1.'de çeşitli polisakkaritlerin, asitlerle reaksiyon dereceleri verilmiştir. Çizelgeden de anlaşılacağı üzere, polimerik yapıyı oluşturan basit şekerlerin yapısındaki karbon sayısının yükselmesi, asitlere olan direncin artmasına yani reaksiyon derecesinin azalmasına sebep olmaktadır (Fengel and Wegener, 1984-Young, 1992).

Genel olarak kullanılan iki tür asit hidroliz çeşidi bulunmaktadır. Bunlar, seyreltik ve derişik asit hidrolizleridir.

4.1.1- Seyreltik Asit Hidrolizi

Seyreltik asitlerle biyokütlenin hidrolizasyonu, reaksiyonların zayıf ve basamaklı oluşmasından dolayı heterojen ve karmaşık durum gösterir. Bu proseste, derişik asitlerle hidrolizasyondaki gibi, ara ürün olarak selülozun şişmesi olmaz. Fakat selülozun parçalanmasıyla, molekül ağırlığı düşük bazı ara ürünler oluşur (Oligosakkaritler) ve bunların hızlı bir şekilde reaksiyona girmesiyle basit şekerler oluşur.

Seyreltik asit prosesi, derişik asit prosesine göre daha yüksek sıcaklarda daha düşük konsantrasyonlu asitlerle gerçekleştirilir.

4.1.2- Derişik Asit Hidrolizi

Kuvvetli asitlerle hidrolizasyon işleminde genellikle sülfürik asit veya hidroklorik asit kullanılır.

Şekerlerden asidin ayrılması, asidin geri kazanılması ve asidin yeniden konsantre hale getirilmesi yöntemin kritik noktalarıdır. Biyoetanol amaçlı üretimlerde, daha sonra fermantasyon işlemi ile şeker etanole dönüştürülür.

Derişik asit hidrolizinde, korozyon ciddi bir problem olarak ortaya çıkacağından, yüksek katiyot paslanmaz çelikten yapılmış ekipman gerekecek ve proses maliyeti artacaktır. Ayrıca hemiselülozun selülozdan önce hidroliz olması sonucunda istenmeyen yan ürünler artacaktır. Ancak hidroliz süresinde kısımla sağlanacaktır.

4.2- Enzimatik hidroliz

Selüloz, selülaz enzimi kullanılarak hidroliz edilir. Enzimatik hidroliz sonucunda elde edilen ürün glikoz içeren indirgen şekerdir. Enzimatik hidroliz, bir denge reaksiyonu ve bu basamaktan sonra ürün ve enzimi geri veren ikinci bir basamaktan oluşur:



E: Enzim

S: Etkileşim Maddesi

P: Ürün

Enzimatik hidroliz için 4-9 arasındaki pH değerli (4.8- 5 tercih edilir) sulu sistemlerde, % 6'dan daha az konsantrasyonda selüloz içeren etkileşim maddesi ile ve bu etkileşim maddesinin % 1'i kadar enzim proteinin bulunduğu ortamlar gereklidir (Okkay, 2007).

Selülaz enzimi lignoselülozik maddeler kullanılarak hem bakterilerden, hemde küflerden üretilmektedir. (*Cellulomonas fimi*, *Thermomonospora fusca...*). En önemli selülaz *Trichoderma reesei*'den elde edilen selülazdır ve yoğun olarak çalışılmıştır.

Enzimatik hidroliz için gereken işlem maliyeti, asit hidrolizine göre daha düşük kalmaktadır. Çünkü gerekli olan koşullar (pH 4.8 ve sıcaklık olarak da 45- 50C) daha ılımlıdır. Enzimatik hidrolizi asidik hidrolizden avantajlı kılan bir diğer yön de, korozyona sebep olmayışıdır.

Tablo 4. 2 Asit Hidroliz ve Enzimatik Hidrolizin Karşılaştırılması

Asit hidrolizi	Enzimatik hidroliz
Yüksek sıcaklık gerektirir.	Daha uygun sıcaklık şartları
Hızlı proses	Yavaş proses
Yan ürünler oluşabilir.	Yan ürün oluşmaz
Asidin tekrar kazanımı gerekebilir	Enzimin geri kazanımı ve kullanımı gereklidir.
H ₂ SO ₄ veya HCl kullanılabilir.	Selülaz enzimi kullanılır

5- OZONLAMA

Ozon; Ozon gazı; doğada, güneşten gelen mor ötesi ışınların atmosferdeki oksijeni parçalayarak ozon moleküllerine çevirmesi sonucu oluşur. Teknolojik olarak ise, elektron boşalımı yardımıyla soluduğumuz havadan ya da saf oksijenden elde edilir. Temel özellikleri Tablo 5.1’de verildiği şekildedir:

Tablo 5. 1 Ozonun Genel Özellikleri

Kimyasal Formül	O ₃
Moleküler Ağırlık	47.998 g/mol
Yoğunluk, Gaz (0°C)	2.144 g/l
Donma Noktası	-192.5°C
Kaynama Noktası	-111.9°C
Suda çözünürlülüğü (0°C)	0.105 g.100 mL ⁻¹

Ozon suda kolaylıkla çözünebilir, kirliliğe sebep olan mikroorganizmaları yok etme niteliği çok yüksektir. Oksidasyon gücünün, yüksekliğinden dolayı, dezenfeksiyon amacıyla yaygın şekilde kullanılmaktadır (Bkz. Tablo 5.2). Yaklaşık yüz yıldır hem su, hem de hava temizleme amacıyla kullanılırken, son yıllarda kullanımı gıda sanayinde de yaygınlaşmaktadır. Yüksek oksidasyon kuvveti, ozonun bakterilerin tahribatında tam etkin bir rol oynamasına sebep olur. Bakterilerin, alglerin, virüslerin ve normal klorlama metotlarının çoğuyla yok edilmeyen *Cryptosporidium Oocysts* adı verilen tek hücrelilerin yok edilmesinde etkindir.

Tablo 5. 2 Bazı Dezenfektanlar ve Oksitleme Güçleri (Web-8, 2008)

Dezenfektan	Oksitleme Gücü (Volt)
Ozon (O ₃)	2,07
Hidrojen Peroksit (H ₂ O ₂)	1,77
Permanganat	1,67
Klor dioksit	1,57
Hipoklorik asit	1,49
Klor Gazı	1,36
Oksijen	1,23
Brom	1,09
Hipoklorid	0,94
Klorür	0,76
İyot	0,54

Doğal bir dezenfektan oluşu, hızla yaygınlaşmasına ve güvenle kullanılmasına neden olmuştur. Ayrıca ozon, havada bulunan oksijenin parçalanması yoluyla elde edildiği için kararsız yapısı nedeniyle dezenfeksiyon görevini tamamladıktan sonra daima hammaddesi olan oksijene dönüşür. Ozon gazının dezenfeksiyon sonrasında artık ve kalıntı bırakmayan tek dezenfektan oluşu, özellikle gıda sanayiinde kullanımını, diğer dezenfektanlara göre avantajlı kılmaktadır.

Ozonlama işlemi sırasında kullanılacak malzeme seçimi de önemlidir. Malzemelerin ozonlama esnasında yıkıma uğramaması gerekmektedir. Tablo 5.3'te ozona dayanıklı malzemeler görülmektedir:

Tablo 5. 3 Ozona Dayanıklı Malzemeler

Ozona Dayanıklı Malzemeler	
Ozon Gazı	
1.	Cam
2.	Teflon
3.	Paslanmaz çelik (300 serisi)
Sulu Çözeltilerde Çözünmüş Ozon	
1.	Paslanmaz çelik (300 serisi)
2.	PVC
3.	Concrete
4.	FRP
5.	Plexiglass
6.	Teflon
7.	Cam

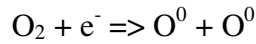
5.1- OZON ÜRETİMİ

Ozonun, oldukça kararsız yapısı ve depolanabilme özelliğinin düşüklüğünden dolayı, kullanılacağı an üretilmesi gerekir. Ozon üretimi, oksijen molekülünün öncelikle oldukça kararsız iki oksijen atomuna parçalanmasına dayanan çeşitli yollarla gerçekleştirilebilir. Bu reaktif oksijen atomları, hemen ozonu oluşturmak üzere oksijen molekülü ile reaksiyona girerler. Ozon üretimi;

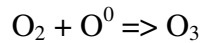
$3\text{O}_2 + \text{enerji} = 2\text{O}_3$ eşitliğine göre gerçekleşmektedir.

Ozon, oksijenin veya kuru havanın yüksek enerjili bir elektriksel alandan geçirilmesiyle üretilir. Bu elektriksel alanda, oksijenin bir kısmı ozona dönüştürülür. Hava veya oksijen, iki elektrot arasından geçirilir ve elektriksel yüklemeye maruz kalır. Oksijen atomları kısmi olarak atomize olur ve serbest oksijen molekülleri ortamda bulunan oksijen molekülleriyle reaksiyona girerek ozonu oluştururlar.

Yükleme sırasındaki elektronlar, oksijen molekülündeki atomların çözünmesi için enerji sağlarlar:



Bu serbest atomlar, birbirleriyle veya diğer oksijen molekülleriyle direk olarak reaksiyona girerek ozonu oluştururlar:



Bu işlemi gerçekleştirmek için çeşitli metotlar vardır; corona discharge, UV irradyasyonu, ve elektroliz. Hidroponik uygulamalar için, korona discharge üretim metodu, pratikliği, güvenli ve ekonomik oluşu açısından tavsiye edilmektedir.

5.1.1- Corona Discharge Üretimi (CD)

Sabit elektrik akımı vererek elektronları hızlandırmak suretiyle kinetik enerji kazandırarak, oksijen molekülündeki oksijen - oksijen çift bağını bozmak, parçalamak esasına dayanır. Bu işlem sonunda açığa çıkan iki oksijen atomu; ozonu oluşturmak üzere diğer oksijen molekülü ile reaksiyona girer. 1 kg ozonun meydana gelmesi için 721 kcal'ye ihtiyaç vardır.

Tipik bir corona- discharge ozon jeneratörüne uygulanan elektrik enerjisinin sadece % 5'i ozon üretiminde harcanır. Elektrik enerjisinin büyük bölümü ısı, hararet olarak görülür ve önemsiz bir miktarı da ışık enerjisi olarak serbest kalır.

Ozon gazı ısındığında, hemen oksijene dönüşeceğinden, jeneratörü yüksek derecede ısıdan korumak için etkili bir şekilde soğutmak gereklidir. Ozon reaktöründe yeterli soğutma yapılamadığı zaman üretilen ozonun bir kısmı da o oranda tahrip olacaktır.

CD sistemleri, yüksek konsantrasyonda ozon üretimine imkan verir. Her ne kadar, birçok üretim hücre dizaynı olsa da, temel çalışma prensibi aynıdır. Üretilen ozon miktarı, CD hücresine uygulanan alternatif akımın voltaj ve frekansı gibi faktörlere bağlıdır.

CD'lerde kullanılan voltajlar genellikle 7- 240 volt arasındadır. Etkili bir ozon üretimi için gerekli voltaj, üretim hücresine sağlanan frekans ve aktif elektrotla dielektrik yalıtımı arasındaki boşluğa bağlıdır. (Carruthers, 1997).

5.1.2- Ultraviyole ozon jeneratörleri

220 nm'den kısa dalga boyunda ışın veren U.V lambalarının etrafından hava geçirilmesi sonucunda ozon gazı üretimi esasına dayanır. Bira fabrikalarında, otel ve hastanelerde hava temizlemede kullanılır. UV jeneratörlerinden elde edilen ozon miktarı, su işlemleri için yeterli değildir. Yüksek gaz akımında ve düşük konsantrasyon altında UV ışını ile kuru havadan 1 kg ozon üretimi için 44 kW.h den

fazla elektrik enerjisine ihtiyaç vardır.Yüksek konsantrasyonda ve daha fazla ozon üretimi için corona - discharge teknolojisinin kullanılması gereklidir.

5.2- Ozonun Reaksiyonları

Ozonun kuvvetli elektrofilik yapısı, ozonu pek çok organik ve organometalik fonksiyon gruplarıyla reaksiyon vermesini sağlar. Ozon reaksiyonlarının çoğu karbon-karbon çift bağının parçalanması esasına dayanır.

Ozonun inorganik kimyası, periodik sistemin diğer üyelerine benzer. 2.09 V potansiyel oksidasyon özelliği vardır. Ozon, kalsiyum ve sodyum gibi metal iyonlarla reaksiyon vermez. Bunun yanı sıra, flor hariç halid serisinin bütün elementleriyle reaksiyon verir. Flor ile reaksiyon vermemesinin sebebi ise florun, oksidasyon potansiyeli ozondan yüksek tek element olmasıdır.

Alkali metal iyonları ozon ile reaksiyona girmezler. Çünkü bunların sadece bir oksidasyon durumları vardır. Geçiş elementleri ozon ile en yüksek oksidasyon seviyelerine okside olurlar. Bu durumdaki metallerin suda erime kabiliyetleri, düşük oksidasyon seviyesinde olduklarından daha azdır. Ozonun bu özelliği, sanayide sulardaki demir ve mangani en düşük seviyelere indirmede sıkça kullanılır.

Ozonun çeşitli organik azot bileşikleriyle reaksiyonu genel olarak çok komplekstir. Proteinlerin içerdiği bir çok esansiyel amino asitler, oda derecesinde sulu solüsyonlarında ozon ile okside olurlar.

Sıvı çözeltilerinde ozon, çeşitli çözünmüş maddeyle hem direk (moleküler ozonla), hem de indirek (ikincil oksidantların oluşumuyla) reaksiyon verir. Bu farklı reaksiyon yörüngeleri, farklı oksidasyon ürünlerine yol açar ve farklı kinetik çeşitleriyle kontrol edilirler:

5.2.1- Direk Reaksiyonlar:

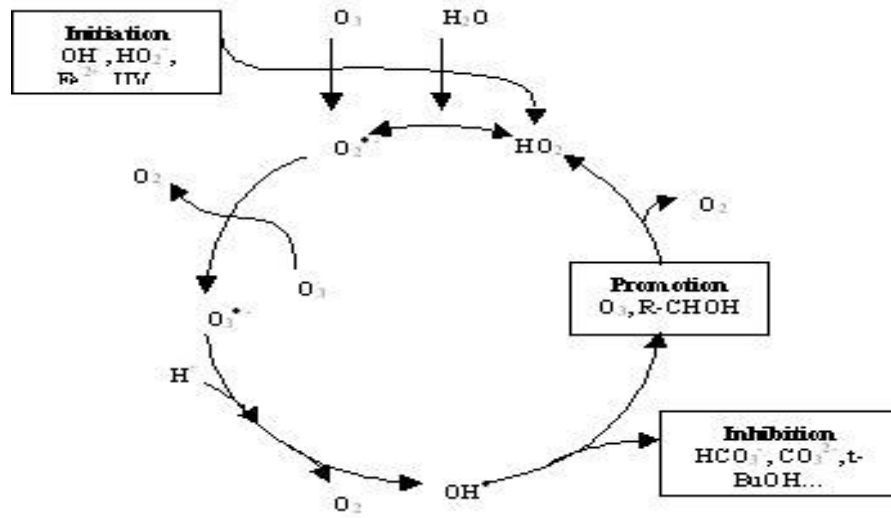


Organik maddelerin ozonla direk reaksiyonu, seçici bir prostir ve reaksiyon sabiti düşüktür. (Genellikle $k_D = 1 - 1000 \text{ L.}/(\text{mol.s})$). Ozon molekülünün bu direk atağı, üç çeşit organik maddede (cycloaddition, elektrofilik ve nükleofilik reaksiyonlarda) ve organik maddelere oksijen transfer reaksiyonlarında görülür.

5.2.2- İndirek Reaksiyonlar:

Ozonun indirek reaksiyonları radikallerledir. Ozon, suda kararsızdır ve ikincil oksidantlara özellikle de hidroksil radikallere parçalanır. Üretilen radikaller hemen reaksiyona girerler ($k = 10^8 - 10^{10} \text{ L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$). Radikal oluşumu, suda çözünmüş maddenin çeşidinden etkilenir. Mekanizma genel olarak üç temel adımı içerir: (i) başlangıç adımı – süperoksit anyon radikalinin oluşumu ($O_2^{\cdot-}$) (ii) ilerleme adımı – hidroksil radikallerinin oluşumu ve zinciri reaksiyonunun tekrar başlaması (iii) son adım – inhibitörler süperoksit anyon radikalinin tekrar oluşumunu durdururlar.

Şekil 5. 1 Ozon Reaksiyon Döngüsü



5.3- Ozonun Avantaj Ve Dezavantajları

Ozon, her şeyden önce tabi bir maddedir. Üretimi için sadece elektrik ve hava gerekmektedir.

Kararsız yapısı nedeniyle, görevini tamamladıktan sonra daima hammaddesi olan oksijene dönüşür. Ayrıca, dezenfeksiyon sonrasında atık ve kalıntı bırakmayan tek dezenfektandır. Bu özellikleri de çevreci olması açısından ozona büyük bir avantaj sağlamaktadır.

Ozonun solunması zehirlenmeye sebep olur. 0.3 ppm'den itibaren ozon seviyeleri, solunum bölgesini ve gözlerin mukozası tahriş ederken, 100 ppm civarındaki seviyelerde ozona maruziyet birkaç dakika içerisinde zehirleyici olur. İsviçre İş Güvenliği ve Sağlığı Heyeti solunan havada ortalama ozon miktarı sınırları için değerler belirlemiştir:

- Seviye limit değeri (Level limit value- LLV): 8 saat boyunca solunan havada kabul edilebilir en yüksek değer,

- Tavan limit değeri (Ceiling limit value- CLV): 15 dakika boyunca solunan havada kabul edilebilir en yüksek değer.

Ozon için eşik değeri; 0.01 ppm (0.2 mg/m³), tavan değeri de 0.3 ppm (0.6 mg/m³)tür.

5.4-Uygulamaları

Ozon uygulamaları iki yolla olmaktadır:

Gaz fazlı ve sıvı fazlı ozon uygulamaları . Sıvı fazlı ozon uygulamaları: bu sistemde, istenen verimin alınabilmesi için, ozonun su içinde eritilmesi çok önemlidir. Ozonun suda eritilmesinde, uygulanan karıştırma metodu kadar suyun sıcaklığı, pH'ı, içerdiği toplam çözünmüş madde miktarı ve uygulanan basınç da göz önüne alınmalıdır. Tablo 5.4'te suyun derecesine göre ozon gazının suda çözünürlüğü, yüzde konsantrasyona bağlı olarak incelenmiştir (Stover et al., 1986).

Tablo 5. 4 Ozon Konsantrasyonu ve Suda Çözünürlüğü

Sıcaklık	Ozon Konsantrasyonu (*) (% Ağırlık)						
⁰ C	% 0.001	% 0.1	1%	% 1.5	2%	3%	4%
	U.V - 254 nm	U.V - 185 nm	CD	CD	CD	CD	CD
	Ozonun Suda Çözünürlüğü (mg/l)						
5	0,007	0,74	7,39	11,09	14,79	22,18	30,16
25	0,004	0,35	3,53	5,29	7,05	10,58	14,1
30	0,003	0,27	2,7	4,04	5,39	8,09	10,78

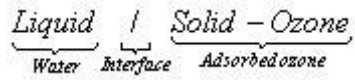
(*) Ozon gazının konsantrasyonu, 20 ⁰C standart sıcaklık ve 1 atmosfer standart basınç altında hesaplanmıştır.

Genel olarak, kontaminant oksidasyon, ozonun direk olarak atık suda gaz kabarcıkları şeklinde çözünmesiyle olmuştur. Yine de, ozonun suda çözünürlüğü nispeten düşüktür ve oksidasyon reaksiyonlarının değerleri, kontaminantlarla karşılaşan düşük ozon konsantrasyonlarınca geciktirilmektedir.

Bu değerleri daha verimli hale getirmek için de bazı yeni sistemler geliştirilmektedir. Yapılan çalışmalardan biri Sıvı/Katı –Ozon (Liquid/Solid-Ozone (LSO)) ve Sıvı/Sıvı Ozon (Liquid/Liquid-Ozone (LLO)) sistemleri üzerinedir.

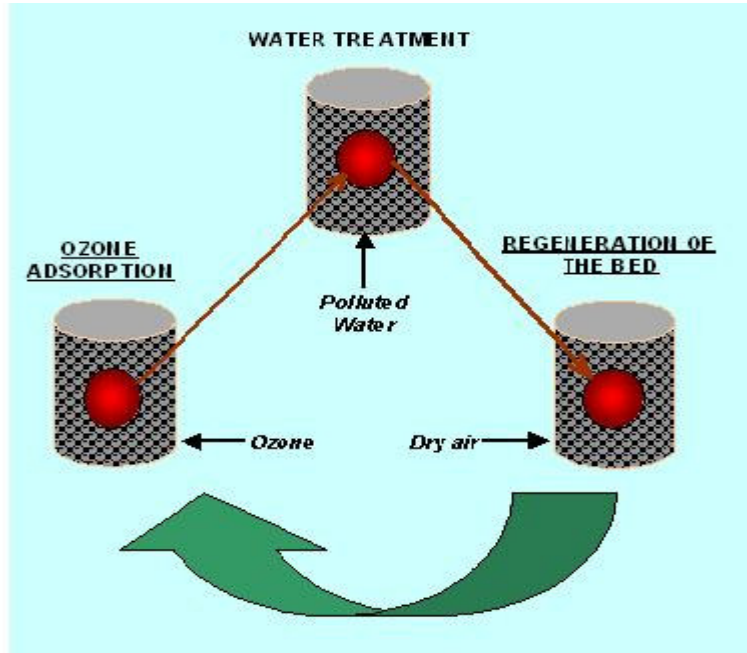
Sıvı/Katı –Ozon (LSO):

Temel Prensipleri: Sıvı / Katı - Ozon



Bu sistemde öncelikle ozon, bir adsorbent yatağa yüklenir. Kirli su ozon doyurulmuş yataktan geçirilir ve kuru hava kullanılarak yatak tekrar iyileştirilir. Bu işlem yapılırken, kirleticilerle kontakta giren yüksek ozon konsantrasyonuyla kinetiklerin artırılacağı beklenmektedir. Buna ek olarak, ozonla kirleticilerin daha uzun süre kontak sürelerinin daha iyi kontrolü, kirleticilerin ozonla yavaşça reaksiyona girmelerinin faydasını ispatlayacaktır. (Bkz. Şekil 5.2)

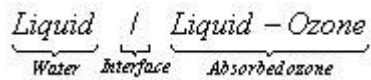
Şekil 5. 2 Suyun Ozonla Temizlenmesi



Adsorbent olarak, silika bazlı adsorbentler (silika jeller ve zeolitler) denenmiştir. Sabit yataklı kolonlar için, yüksek ozon adsorpsiyonu kapasiteli ve uygun tanecik büyüklüklü (2 mm) bir zeolitik malzemeler geliştirilmiştir. Kullanılacak adsorbentte, yüksek ozon kapasitesi, seçilen kirleticileri ve yan ürünleri adsorbe etme özelliği, hidrofobik olması, parçacık büyüklüğü ve mekanik özelliklerinin sabit yatak kolonlarına uygunluğu özelliklerine bakılır.

Sıvı/Sıvı –Ozon (LLO):

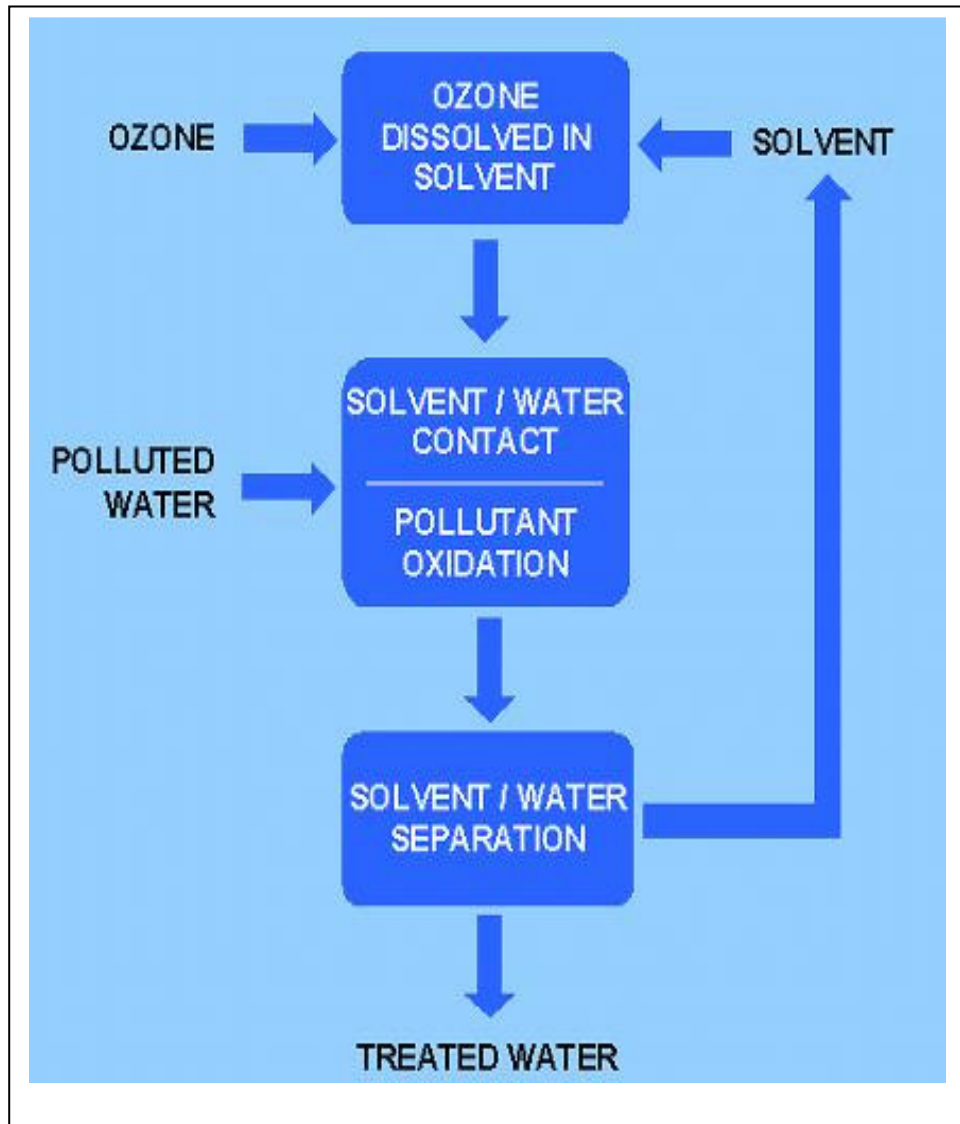
Temel Prensipli: Sıvı / Sıvı - Ozon



Bu sistemde ozon oksidasyonu ve solvent ekstrasyonu birleştirilir. Özel seçilmiş çözücü içerisinde çözünen ozonun zayıf çözünürlülüğünden kaynaklanan

sınırlamaların önüne geçilmesi beklenmektedir. Çözücü içerisindeki ozonun çözünürlüğü sudaki değerinden 10 kat daha fazladır. Böylece belirgin şekilde yüksek konsantrasyon elde edilir. Ozon yüklenen çözücü ve atık su, kontakta geçirilir ve iki faz karışır. Çözücü fazına ekstrakte edilen kontaminantlar, faydalı yüksek ozon konsantrasyonunu ortaya çıkarırlar. Bu metodla da, su fazında kalan kontaminantların oksidasyonlarının artması beklenir. (Bakınız Şekil 5.3)

Şekil 5. 3 Ozonla Kirli Su Temizlenmesi Prosesi



5.5- Ozonun Kullanım Alanları Ve Gıda Sektöründe Kullanımı

Ozonlama, birçok sanayi alanında yaygın şekilde kullanılmaktadır (Tablo 5.6). En yaygın kullanım alanlarından biri içme sularının dezenfeksiyonudur. Sularda istenmeyen tat, koku ve rengin giderilmesi, sularda bulunabilecek ağır metallerin giderilmesi ve dezenfeksiyonun sağlanması, doğal organik maddelerin biyolojik olarak bozunma oranlarının yükseltilmesi amaçlarıyla kullanılır. Ayrıca sulardaki koku ve tad kaynaklarından olan hidrojen sülfidin de ozonlama ile sülfat anyonuna okside olmasıyla, tad ve kokuda iyileşme sağlanır.

Su üzerinde bu etkilerin yanı sıra, bulanıklık sorununun giderilmesinde de kullanılır. Bulanıklığa neden olan kolloidal taneciklerin negatif yüklü ve erimemiş şekilde bulunurlar. Bu partiküller, öncelikle ozon ile nötralize olur, daha sonra yüzeylerinde meydana gelen organik materyalin oksidasyonu ile ozon diğer kolloidal maddeleri de yok eder.

Ozon, Suda iyon halinde bulunan demir ve manganın en düşük miktarlara indirilmesi amacıyla da ticari olarak kullanılmaktadır. Ozonlama ile oksidasyon sonucu kolaylıkla oksitlenerek sudan uzaklaştırılabilen demire nazaran manganın oksitlenmesi, daha zordur. Ozonlama sonunda mangan, +2 halinden +4 haline yükseltgenir ve mangandioksit formunda çöker. 1 mg/lt Mn (II) ın giderilmesi için gerekli ozon (O_3) miktarı teorik olarak 0.87 mg/lt dir.

Pratikte ise gerekli ozon miktarı, suyun pH'ı , ozonun temas süresi, sudaki organik madde miktarı gibi bazı parametrelere bağlı olarak değişir (Bkz. Tablo 5.5)

Endüstrideki uygulamalarda O_3 / Mn^{2+} oranının 1- 5 mg O_3 /mg Mn^{2+} olduğu söylenebilir. Renkli bir suda (50 Hazen derecesi) ise bu seviye 2 - 4 mg O_3 /lt ye ulaşabilir. Bu tip bir işlem için gerekli reaksiyon süresi ise 2-6 dakika arasında değişebilir.

1 mg manganın $Mn(II)$ oksitlenmesi için gerekli oksidan miktarları Tablo 5.5'te verilmiştir.

Tablo 5. 5 Oksidanlar ve Miktarları

Klordioksit (ClO_2)	2.5 mg/lt
Potasyum permanganat ($KMnO_4$)	1.9 mg/lt
Ozon (O_3)	0.87 mg/lt

Sulardan demir giderilmesi, mangana oranla daha kolaydır. Demir, suların yeryüzüne çıkışında +2 formda olup, kolaylıkla +3 formuna oksitlenmekte ve demir III hidroksit halinde çöker hale gelmektedir. 1 mg demir +2 nin giderilmesi için, 0.43 mg ozona ihtiyaç vardır.

Kirli sulardan filtrasyon ve ozon oksidasyonu vasıtasıyla giderilmesi mümkün olan diğer ağır metaller ise seryum, kurşun, gümüş, kadmiyum, civa ve nikeldir. Bir çok ağır metaller daha az eriyebilir, daha yüksek oksidasyon durumunda ve insoluble oksid veya hidroksit şeklinde okside olurlar. Bunlar da dinlendirme veya filtrasyonla ya da her ikisi birlikte uygulanarak giderilebilirler.

Tekstil sanayinde kot, kumaş ağartma, renk giderimi, atık su geri kazanımı amaçlarıyla kullanılmaktadır. Otel, hastane, yüzme havuzları gibi mekânlarda suların dezenfeksiyonunda ve hastalık yapıcı bakterilerin etkisizleştirilmesinde,

özellikle atık su geri kazanımı yapılan işletmelerde de renk giderimi ve COD düzeyinin düşürülmesinde kullanılmaktadır.

Tablo 5. 6 Genel Olarak Ozonlamanın Uygulandığı Alanlardaki Ozon Dozajları Ve Temas Süreleri (Web-9, 2008)

Uygulama Alanları	Uygulanan Ozon	Temas Süresi
	Dozu (mg/l)	(dk)
Şişelenmiş Su (Dezenfeksiyon)	0.25 – 1.0	5 – 10
Kullanma Suyu		
Dezenfeksiyon	1.5 - 3.0	5 – 10
Bulanıklık giderimi/ mikroflor.	0.5 - 1.5	3 – 10
THM yapıcıların giderimi	1.5 – 3.0	5 – 10
Tat ve Koku Giderimi	1.0 - 5.0	5 – 10
Renk Giderimi (tannin-lignin)	2.0 - 10.0	10 – 30
Saflaştırılmış Su		
Toplam organik karbon giderimi	1.0 - 3.0	1
Boruların Sanitasyonu	1.0 - 3.0	5 – 10
Atık Su	5.0 - 15.0	15 - 30
Soğutma Kuleleri	0.1 - 0.4	1

Ozon, havada bulunan oksijenin parçalanması yoluyla elde edildiği için kararsız yapısı nedeniyle dezenfeksiyon görevini tamamladıktan sonra daima hammadde olan oksijene dönüşür. Ozon gazının dezenfeksiyon sonrasında artık ve kalıntı bırakmayan tek dezenfektan oluşu, özellikle gıda sanayisinde kullanımını, diğer dezenfektanlara göre avantajlı kılmaktadır.

Ozon ile dezenfeksiyonun en önemli şartlarından birisi, gerekli temas süresinin sağlanmasıdır. Bu sebeple ozondan tam faydalanmak için genellikle iki kademedede ozon verilmesi yararlı olacaktır. Böylece ozonun su ile temas süresi uzatılabilir.

Ozonlama işleminde, flokülasyon basamağını verimli hale getirebilmek için, kontak zamanı kısa tutulmalı, (yaklaşık 2 dakika) ozonlama hızı ise litrede 0.1mg/lt ozon olacak düzeyde tutulmalıdır. Büyük miktarlarda çözünmüş ozon, flokülasyon basamağını ters yönde etkileyecektir.

Diğer yandan, istenen arıtım ve dezenfeksiyonun sağlanabilmesi için ozon gazının su içinde çok küçük kabarcıklar halinde dağıtılması gereklidir. Ozon kabarcıkları 3 mm'den küçük olmalıdır (optimum 1 mm). 3 mm çapındaki ozon kabarcıklarının, 10 mm çapındaki ozon kabarcıklarına nazaran mikroppla temas değeri 32 kez daha fazladır.

5.5.1- Gıda sektöründe kullanımı

Ozonun, uzmanlar tarafında gıda işlemede kullanılması güvenli olarak beyan edilmiştir (Graham, 1997). Ağustos 2000'de FDA'ya yapılan başvuruyla, 2001 yılında ozon; gıdaların işlenmesi ve korunmasında, gaz ve sıvı fazlarıyla direk olarak kullanılan bir katkı olarak kabul edilmiştir (Khadre et al, 2001). Bu iki karar da, akademik araştırmacıların ve gıda işletmecilerinin ozon uygulamalarına olan ilgisini artırmıştır (Manousaridis et al., 2005).

Mevcut uygulamalarıyla ozon; sığır eti, pastırma, muz, yumurta, mantar, peynir ve meyve sterilizasyonlarında (Gammon and Karelak, 1973), taze yakalanmış balığın dezenfeksiyonunda (Goche and Cox, 1999), kümes hayvanı ürünlerinde (Dave, 1999), et ve süt ürünlerinde (Gorman et al, 1997) ve marul koruma amacıyla (Kim et al, 1999) birçok çalışmada kullanılmıştır.

Sebzelerin ve meyvelerin ozonla işlenmesi, raf ömürlerini uzatmak amacıyla kullanılan bir metottur (Norton et al., 1968), Elmaların ozonla işlenmesi sonucunda, daha az ağırlık kaybı ve bozulma gözlenmiştir. Elma ve portakalların raf ömürlerinde ozonlama sonucu meydana gelen uzama, etilenin oksidasyonu ile ilişkilendirilmiştir. Böğürtlenlerin ve üzümün mantar bozulmalarının ozonlamayla azaldığı görülmüştür (Beuchat, 1992). Ozon, siyah çekilmemiş biberin dezenfeksiyonunda deneysel olarak etilen oksidin yerine kullanılır. Ozonun öğütülmüş biberde kullanımı, uçucu yağlarda çok az bir oksidasyonu netice verirken, tüm biberlerde kullanımında herhangi bir oksidasyon gözlenmemiştir. Bu metod, baharat işlemede endüstriyel bir kullanım için uygun görülmüştür (Zaho and Cranston, 1995).

Suda Doğanmış marul suda ozon gazına tabi tutulduğunda bakteriyel yükünü azalmıştır.(Kim et al, 1999). Bir başka çalışmadaysa, soğanlar depolama sırasında ozonlanmıştır. Küf ve bakteriyel yükleri ciddi şekilde azalırken, kimyasal yapılarında ve tat kalitelerinde bir değişim gözlenmemiştir (Song et al, 2000).

Kuşkonmaz üzerinde ozon uygulaması yapılan bir çalışmada da, sıvı ozonla işleme ve modifiye atmosferde paketlemenin kuşkonmazın cell-wall içeriğini belirgin şekilde etkilediğini göstermiştir. Depolama esnasında selüloz ve hemiselüloz miktarı artış göstermekteyken, kontrol grubundakilerde bu artış, ozonlanan ve modifiye atmosferle paketlenenlere kıyasla çok daha fazla olmuştur (Jianshen et al).

Ozonlamanın selüloz degradasyonu üzerindeki etkilerini inceleyen çalışmalar mevcuttur. Ozon ve klorin dioksidin sert tahtalı ağaç selüloz lifleri üzerindeki etkisinin kimyasal metotlarla incelendiği bir çalışmada, klorin dioksidin selülozun polimerleşme derecesi üzerinde çok az etkisi olduğu, bunun tersine de selülozik liflerin ozonlanmasının, selüloz polimerleşme derecesinde önemli bir azalma gözlenmiştir. Ozon şarjının artırılması, selüloz degradasyon derecesini artırmıştır (Lemeune et al., 2004).

Farklı yumuşak ve sert tahtalı ağaç türlerinden elde edilmiş kağıt hamurlarının ozonla beyazlatılması işlemi sırasında delignifikasyon ve selüloz degradasyonu oranlarının incelendiği bir çalışmada, selüloz degradasyon oranı, peroksitle ön işleme tabi tutulan hamurda nispeten daha yüksek görülmüştür (King, 2003).

Bir diğer çalışmada, ozonla beyazlatma işlemi sırasında selüloz zincirleri üzerinde oluşan ve bir sonraki peroksit safhasında zincirlerin hızlı depolimerizasyonuna sebep olan bazı karbonil grupların engellenmesi amacıyla sodyum borhidridin kullanılmasının etkileri ölçülmüştür (Chirat et al., 1994).

Bir başka çalışma, ozonla beyazlatma işlemi sırasında EDTA'yla ön işlemenin etkileri üzerinedir. Bu çalışmada düşük yoğunluklu ozonlamada, yüksek sıcaklıkta (90⁰C), EDTA'yla ön işlemenin, selüloz üzerinde herhangi bir ters etkiye yol açmaksızın delignifikasyonu ciddi şekilde artırdığı gözlenmiştir. Yüksek yoğunluktaysa, EDTA'yla ön işleme ve okzalik asit ekleme metodlarının herikisi de, daha düşük selüloz degradasyonu ile seçiciliği belirgin şekilde artırmışlardır (Chirat et al., 1993).

Kimyasal analizler, ozonlama esnasında ortamda bulunan lignin ve hemiselülozun yıkıma uğradığını göstermektedir. Her ne kadar viskozitedeki ve polimerleşme derecesindeki büyük düşmeler selülozun parçalandığını düşündürüyorsa da, ozonlama esnasında selüloz yıkımının ihmal edilebilecek seviyede gerçekleştiği bu analizler sonucunda belirlenmiştir. Ozonun, ağaç

içeriklerinde yıkım önceliği lignin > hemiselüloz >> selüloz şeklinde gerçekleşmektedir (Melius, 1984).

Çalışmalar daha çok kağıt hamurunun ozonlanması sırasında selüloz yıkımı oluşumunun incelenmesi ve bunun önüne geçilmesi amacıyla yapılmıştır. Ozonlamanın meyve posalarından selüloz degradasyonu üzerine yapılmış çok fazla çalışma bulunmamaktadır. Biyogaz üretimini artırma amacıyla ozonlamanın ön işlem olarak kullanıldığı bir çalışmada, zeytin küspesi üzerinde incelenmiş ve fenolik maddeleri azalttığı ve sindirilmesini kolaylaştırdığı belirlenmiştir (Benitez et.al, 1997).

Ozonlamanın elma posasındaki selülozun glikoza çevrimi üzerinde etkilerini inceleyen bir çalışmaya rastlanmamıştır.

6- MATERYAL VE METOD

6.1-Numune Seçimi

Numune seçimi yapılırken, meyve suyu sektöründe en çok kullanılan meyveler incelenmiştir. Ülkemizde bol miktarda üretilmesi (FAO, 2007), selüloz açısından zengin oluşu (Nawirska and Kwasniewska, 2003) ve daha önce de belirtildiği üzere Türkiye meyve suyu üretiminin % 50’lik kısmını tek başına karşılamasından dolayı (Ekşi, 2006), deneylerde “elma” kullanılmasına karar verilmiştir.

Numune olarak kullanılan elmalar 2008 yılı Şubat ayı içerisinde İstanbul’da satın alınmış, yerli üretim, Golden tipi elmalardır.

6.2-Numunenin Temizlenmesi ve Posaya Dönüştürülmesi

Elmalar iyice yıkanarak dış yüzeyleri kirlerden arındırıldı. Daha sonra saf sudan da geçirildi. Oda şartlarında kuruyan elmaların hassas terazide tartımları yapılarak kaydedildi.

Daha sonra Philips HR 1821 Comfort marka ev tipi katı meyve sıkacağıyla elma suyu çıkarıldı. Çıkan su ve kalan posaların tartımları yapılarak kaydedildi. Elde edilen değerlerle, posa ve meyve suyu yüzdeleri aşağıdaki formüllerle hesaplandı.

$$\% \text{ Meyve suyu miktarı} = \frac{\text{Meyve Suyu Miktarı (gr)}}{\text{Toplam Elma Ağırlığı (gr)}} * 100 \quad (6.1)$$

$$\% \text{ Posa Miktarı} = \frac{\text{Posa Miktarı (gr)}}{\text{Toplam Elma Ağırlığı (gr)}} * 100 \quad (6.2)$$

6.3-Numune Hazırlanması

Posanın bir kısmı toplam katı ve kül miktarlarının hesaplanması için ayrıldı. Diğer kısım, 90-100⁰ C sıcaklıktaki su içerisinde 1 saat kaynamaya tabi tutularak içerisinde bulunan pektin uzaklaştırılmış oldu. Kaynama sonrası posa, süzgecin altına geçen kısımda renk gözlenilmeyinceye kadar saf suyla yıkanarak tabi şekilde 30 dakika süreyle süzülmesi sağlandı.

Süzülen numunelerin bir kısmı Bölüm 6.7.1’de açıklanan şekilde ozonlama işlemine tabi tutuldu. Ozonlanan ve ozonlanmayan numuneler 60⁰C derece sıcaklıkta 24 saat kurutuldu. Kurutulan numuneler < 2 mm. boyutunda küçültülecek şekilde öğütüldü. Numune ağzı iyice kapatılmış kapla, kullanılıncaya kadar 4⁰C sıcaklıkta korundu (Gunaseelan, 2007).

6.4-Toplam Katı Tespiti

Hazırlanan numuneden bir miktar alınarak 105⁰C de bir gece veya sabit tartıma getirilinceye kadar bekletildi. (Tekrar ısıtıldığında nem miktarında en fazla ± 1%’lik değişim gözlenilinceye kadar). Toplam katı yüzdesi, 6.3. nolu eşitliğe göre hesaplandı.

$$\% \text{ Toplam Katı} = \frac{(W_2 - W) \times 100}{W_1} \quad (6.3)$$

W= Kabin kuru ağırlığı, g

W₁= Numunenin ilk ağırlığı, g

W₂= Numune+ kabin kurutma sonrası ağırlığı, g

6.5- Kül Miktarının Belirlenmesi

Porselen krozenin 15 dakika süreyle 500⁰C'deki kül fırınında ısıtılması ve sonrasında desikatörde soğutularak tartımının yapılmasıyla kuru ağırlığı belirlendi. İçerisine kuru numune konularak 500⁰C'deki fırında 3 saat süresince külleşmesi sağlandı. Süre sonunda desikatörde soğutulması ardından tekrar ölçümü yapılarak % kül miktarı hesaplandı.

$$\% \text{ Kül Miktarı} = \frac{(W_2 - W) \times 100}{W_1} \quad (6.4)$$

W= Krozenin kuru ağırlığı, g

W₁= Numunenin nemsiz ilk ağırlığı, g

W₂= Numune+ kabın külleştirme sonrası ağırlığı, g

6.6- Selüloz ve Lignin Tayini

6.6.1- Asit Deterjan Lif Metodu:

Numunedeki selüloz ve lignin miktarları Asit Deterjan Metoduyla tespit edildi (AOAC, 1990).

1 mm.lik elekten geçebilecek büyüklükteki toplam katı değerli numuneden 1 gr. (W₁) alınarak, refluxing sistemine bağlanabilecek 250 ml.lik bir balona konuldu. Üzerine 100 ml. asit deterjan çözeltisi (Bkz. Ek-1) eklendi. Numuneyi içeren çözeltinin 5- 10 dakika içerisinde kaynaması sağlandıktan sonra, köpük oluşumunu engellemek amacıyla kaynamanın minimum halde devam edebileceği şekilde sıcaklık azaltıldı. 60 dakika süreyle geri soğutma işlemi gerçekleştirildi. Kaynama esnasında balonun kenarlarında ve çözelti dışında kalan posa parçacıklarını da tekrar işleme dâhil etmek için 30. dakikada minimum miktarda çözelti kullanılarak kenarlardaki posaların tekrar işleme girmesi sağlandı.

Süre sonunda balon içerisindeki çözelti ağırlığı alınmış (W_2), 50 ml.lik 3 numaralı gooch krozesine boşaltıldı. Ve minimum vakumla filtre edilmesi sağlandı.

Filtrasyon sonrası numune, 90°C 'nin üzerindeki sıcaklıktaki suya batırılarak 2 dakika kadar bekletildi. Vakumla suyu çekilen numune, 2 kez daha suyla yıkandı. Daha sonra benzer şekilde asetonla da rengi değişmez oluncaya kadar yıkandı. Numune üzerinde kalan aseton da vakumla çıkarıldı.

Numune 100°C 'lik etüve yerleştirilerek, bir gece kurutuldu ve tartıldı (W_3). Bu işlem sonucunda Asit Deterjan Lif (ADF) elde edildi. Asit deterjan lif metodunda kullanılan asit deterjan çözeltisi, hemiselüloz, çözünebilir mineraller ve hücre çözünenlerini çözerek, lif yapısı içerisinde selüloz, lignin, ısıda bozulan proteinler, bir miktar hücre duvarı proteini ve minerallerin (kül) kalmasını sağlar.

W_1 = Numune (posa) miktarı (Kuru madde cinsinden, gr)

W_2 = Krozenin kuru ağırlığı (gr)

W_3 = Numune+ kabın kurutma sonrası ağırlığı, gr

$$\% \text{ ADF Miktarı} = \frac{(W_3 - W_2) \times 100}{W_1} \quad (6.5)$$

6.6.2 - Selüloz ve Lignin Tayinleri

Selüloz ve lignin tayinleri, ADF üzerinden yapılmıştır (Van Soest et al. 1968).

Elde edilen ADF, önce 25 ml. doymuş KMnO_4 ile 25°C 'de 90 dakika işleme tabi tutuldu. Topak halindeki lif, cam rodla da parçalanarak KMnO_4 'ün liflerin tümüne nüfuz etmesi sağlandı. KMnO_4 'ün vakumla süzdürülmesinden sonra, numune demineralizasyon çözeltisiyle (Bkz. Ek-1) 5 dakika işleme tabi tutuldu. İşleme sonrası numuneler yine demineralizasyon çözeltisiyle tüm liflerin rengi beyaza dönüşünceye kadar yıkandı. Vakumlama sonrası numune önce %80'lik etanolle yıkanarak vakumla filtre edildi. Aynı işlem asetonla da iki kez tekrarlandı.

Elde edilen beyaz renkli lifler sabit tartım olacak şekilde 100⁰C’de kurutuldu ve tartıldı. (W₄)

Tartım sonrası numune kül fırınına alındı ve 500⁰C’de 3 saat külleştirildikten sonra tartıldı. (W₅)

$$\text{Lignin (\%)} = \frac{(W_3 - W_4) \times 100}{W_1} \quad (6.5)$$

$$\text{Cellulose (\%)} = \frac{(W_4 - W_5) \times 100}{W_1} \quad (6.6)$$

6.7- Enzimatik Hidrolizle Dönüşüm

6.7.1- Enzimatik Hidroliz İçin Ozonlama

Ozonlama işlemi için Bölüm 6.3’te süzdürülen posadan alınarak petri kaplarının yüzeylerine yayıldı. Bu numuneler 200 dk. süreyle ortama sabit olarak 6 ppm. ozon gazı verilerek ozonlandı.

Ozonlanan ve ozonlanmayan numuneler, Bölüm 6.3’te belirtildiği şekilde kurutularak öğütüldü.

6.7.2- Enzimatik Hidroliz

Enzimatik hidroliz Oeschlin ve arkadaşlarının uyguladığı metoda göre yapılmıştır (Oechlin et al, 2003). Bu proseste, sanayide Forylase Sw-L ismiyle kullanılan pH 4.5- 5 arasında, 50- 55⁰C’de çalışan selüloz enzimi kullanılmıştır.

Bu metoda göre, 500 mg kuru elma posası 40 ml. 0.05 M. Sitrata tampon çözeltisi içerisinde (pH 4.5, 0.01 % NaNO₃) dağıtıldı. İçerisine, prosedürde 0.2 ml. olarak belirtilen selüloz enziminden, enzimin aktivitesinin daha fazla olması

amacıyla 0.4 ml. eklenilerek 55°C'de 15 saat inkübe edildi. Daha sonra 100°C'de 10 dakika süreyle işlenerek enzimin inaktivasyonu sağlandı. Solüsyon, oda sıcaklığında soğutularak filtre edildi.

6.7.3- Enzimatik Hidrolizde Fenol Sülfür Metoduyla Toplam Şeker Tayini

Toplam şeker tayini fenol sülfür metoduna göre yapılmıştır (Dubois et al, 1956).

Fitrasyon sonucu elde edilen filtrattan 2 ml. alınarak, üzerine 1 ml. % 80'lik fenol çözeltisi eklendi. Fazla gecikmeksizin karışımın üzerine, hızlı ve kabın kenarlarından gelecek şekilde 5 ml. H₂SO₄ çözeltisi eklendi. Oda sıcaklığında 10 dakika süreyle bekletilen karışımın sürenin sonunda UV spektrofotometride 480 nm.de ölçümü yapılarak toplam şeker konsantrasyonu tayin edildi.

6.8- Asidik Hidrolizle Dönüşüm

6.8.1- Asidik Hidroliz İçin Ozonlama

Ozonlama işlemi için 6.3'de süzdürülen posadan eşit miktarda 4 ayrı kısım alındı. Bu parçalardan biri ozonlama işlemine tabi tutulmadan, diğer üç numune de farklı sürelerde ozonlamaya tabi tutularak hidroliz edildi.

Ozonlama işlemi için, 250 ml. mezur içerisine 100 gr. süzdürülmüş numune konularak, üzeri saf su eklenilerek 250 ml.ye tamamlandı. İyice karıştırılan su ve posa karışımına, daha sonra içerisine baloncuk şeklinde gaz ozon girişini sağlayacak difüzerin tabana değecek şekilde daldırılmasıyla ozon gazı verildi.

Numunenin içerisinde bulunan ozon miktarını ölçmek için, ozonlama işlemi sırasında ozon sensörüyle ölçüm yapılması gerekir. Ancak, numune tanecik içerdiği için, bu ölçümler aynı şartların sağlandığı saf su üzerinden yapılmıştır.

250 ml. su içerisine ozon difüzeri yerleştirilmiş, tabandan ozon gazı verilmiştir. Ağız sıkıca kapatılan mezurdan belli aralıklarla ozon sensörü daldırılarak sıvı ortamda bulunan ozonun miktarı ölçülmüştür. Sıvı ortamdaki ozon miktarı 1.8-2.3 ppm arasında değişmektedir.

Hidrolize tabi tutulacak 4 grup numuneden bir grubu hiç ozonlanmamış, diğer gruplarsa, 60, 200 ve 340 dakika olmak üzere 3 ayrı süre ozonlanarak ozonlanma süresinin etkilerinin ölçülmesi amaçlanmıştır.

6.8.2- Asidik Hidroliz

Asit hidrolizi, Fischer and Bipp (2005)'in uyguladığı metot uyarlanılarak yapılmıştır. 2.5 g. numune üzerine 25 ml. 2 M HCl eklenilerek, 85- 90 C'de 7 saat reflüksing ve karıştırma yapıldı. Hidroliz sonunda filtrasyon yapılarak kalan numune parçaları ve filtrate ayrıştırıldı. Elde edilen filtrate, 1 M NaOH ile pH'ı 6'ya çıkarılarak nötralize edildi. Elde edilen nötral filtratenin, TLC metoduyla glikoz tayini yapıldı.

Asit hidrolizinde, öncelikle Fischer and Bipp (2005)'in uyguladığı metot, süre parametresi değiştirilerek, direk olarak uygulandı. 2.5 gr. numune üzerine 25 ml. 2 M HCl eklenilerek, 7 saat reflüksing ve karıştırma yapıldı. Ancak 25 ml solüsyon numune tarafından emildiği için karıştırma yapılamaması üzerine solüsyon miktarı artırılarak yeniden denendi. Yeni deneyler aşağıda belirtilen şartlarda gerçekleştirildi

1.Grup

m = 2.5 gr.

C = 2 mol/l

V = 75 ml

T ~ 30 C

2. Grup

m = 2.5 gr.

$$C = 2 \text{ mol/l}$$

$$V = 75 \text{ ml}$$

$$T \sim 60 \text{ C}$$

$$t = 7 \text{ saat}$$

Bu deneme sonucunda selüloz hidrolizi sonucu açığa çıkan glukozun tayini ölçülemeyecek kadar düşük bulunduğu için asit miktarı artırılarak selüloz hidrolizi sonucu ölçülebilir glukozun açığa çıktığı şartlar aşağıdaki gibi belirlenmiştir:

$$m = 2.5 \text{ gr.}$$

$$C = 5 \text{ mol/3 lt}$$

$$V = 75 \text{ ml}$$

$$T \sim 90 \text{ C}$$

$$t = 7 \text{ saat}$$

Numune, üzerine eklenilen HCl çözeltisi ile 7 saatlik süre boyunca karıştırıcılı ısıtıcıda, geri soğutma yapılarak hidroliz edildi. Hidroliz sonunda karışımdan 9 ml. alınarak 3 numara gooch krozesiyle vakum uygulanılarak filtre edildi. Filtratenin miktarı ve pH değerleri ölçüldü. Daha sonra reaksiyonu durdurmak amacıyla filtrate, pH değeri 6 olacak şekilde 1 M NaOH eklenilerek nötralize edildi.

6.8.3- TLC Metoduyla Şeker Tayini

TLC için özel hazırlanmış, adsorbanla kaplanmış cam plaka üzerine önce farklı konsantrasyonlardaki (0.5- 1- 2- 3- 5 $\mu\text{g}/\mu\text{l}$) referans glikoz numuneleri ve hidroliz sonucu elde edilen numune örnekleri bir Hamilton şırıngası yardımı ile, yarıçapı 1- 1.5 mm boyutlarında bir damla olarak plaka üzerine uygulandı. Karışımın veya numune ve referansların damlatıldığı damlaların seviyesi, lamın kenarına, alttan 1 cm. yukarıya bir çentik atarak işaretlendi. Damlaların iyice kuruması sağlandıktan sonra, cam plaka, içerisinde 1.5 su/ 8.5 asetonitril (CH_3CN) karışımı içeren yürütme tankına uygun şekilde yerleştirildi. Kabın ağzı yürütme işlemi boyunca kapalı tutuldu.

Çözücünün ilerleme seviyesi plaka boyunun yaklaşık %90'ına ulaştığında, kromatogram çözücüden çıkarıldı. Yürütmenin daha sağlıklı olabilmesi amacıyla cam plaka iyice kurutularak tekrar yürütme işlemine tabi tutuldu. Bu işlem toplam üç kere tekrar edildi.

Üçüncü yürütme de tamamlandıktan sonra, cam plaka iyice kurutuldu. Yürütmeye tabi tutulan karbonhidratların görünürlüğünü sağlama amacıyla 95 ml. etanol + 5 ml. H₂SO₄ + 0.5 ml. naphtol içeren boya sıvısına batırılarak ısıtıcı yüzeye (CAMAG TLC Plate Heater) konuldu. Yaklaşık 115⁰C'de plaka üzerindeki karbonhidratlar görünmeye başladı.

Daha sonra BIORAD- Model GS- 670 marka densitometer yardımıyla okuma gerçekleştirildi. Referans numunelerin plaka üzerindeki yürüme oranları ve renk değişim miktarlarıyla oluşturulan tabloyla, hidrolizden elde edilen numunedeki glikoz değerleri belirlendi.

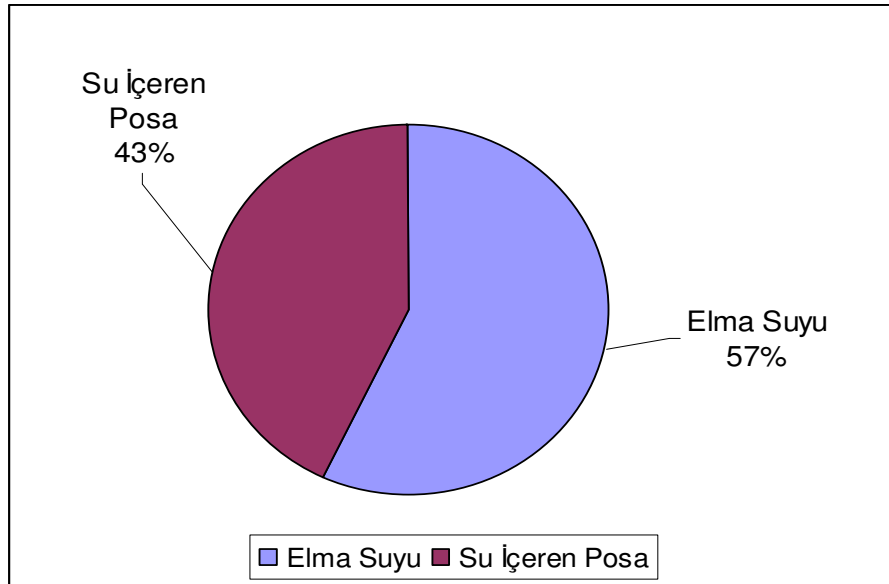
7- SONUÇLAR

7.1-Elmanın Kompozisyonu

7.1.1- Meyve Suyu ve Posa Miktarları

Bölüm 6.2.'de açıklanan şekilde yıkanarak kirden arındırılan elmalar, kağıt peçete ile silinmesinin ardından suyu çıkarılıp posa ve su miktarı belirlenmiş ve Şekil 7.1.1 de gösterilmiştir.

Şekil 7. 1. 1 Elma Meyve Suyu ve Posa Miktarları Tablosu

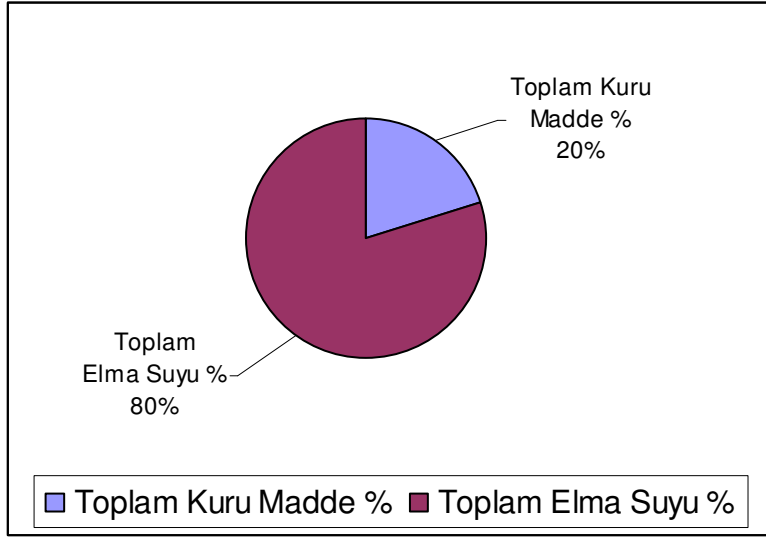


Burada belirtilen posa, su içermekte olan posadır. Bu kısımda belirtilen değerler makinenin sıkma gücüne bağlı olarak değişkenlik gösterecektir. Sanayi tipi makinelerden elde edilecek meyve suyu miktarı daha fazla, posanın içerisinde kalan su miktarının da doğal olarak daha az olacaktır.

7.1.2- Elmanın Toplam Katı İçeriği

Elmanın toplam katı miktarı, posadan bir miktar alınarak Bölüm 6.4'te belirtilen prosedür uygulanılarak bulunmuş ve Şekil 7.1.2'de gösterilmiştir.

Şekil 7. 1. 2 100 gr. Elmanın Elma Suyu ve Kuru Posa İçerik Grafiği



Bu veriler ışığında elmanın yaklaşık olarak %20'sinin kuru posadan, %80'inin elma suyundan oluştuğu ölçüldü. Elma suyunda bulunan katı miktarı bu orana dahil edilmemiştir. Bulunan bu değerler, elma üzerine yapılmış başka çalışmalarla uyumludur. (Vieths et al, 1993)

7.1.3- Kül Miktarının Hesaplanması

Bölüm 6.5'te açıklandığı şekilde posadaki kül miktarı ölçülmüş ve formül 6.4'e göre % kül miktarı, % 0.83 olarak hesaplanmıştır.

7.1.4- Selüloz ve Lignin Miktarları

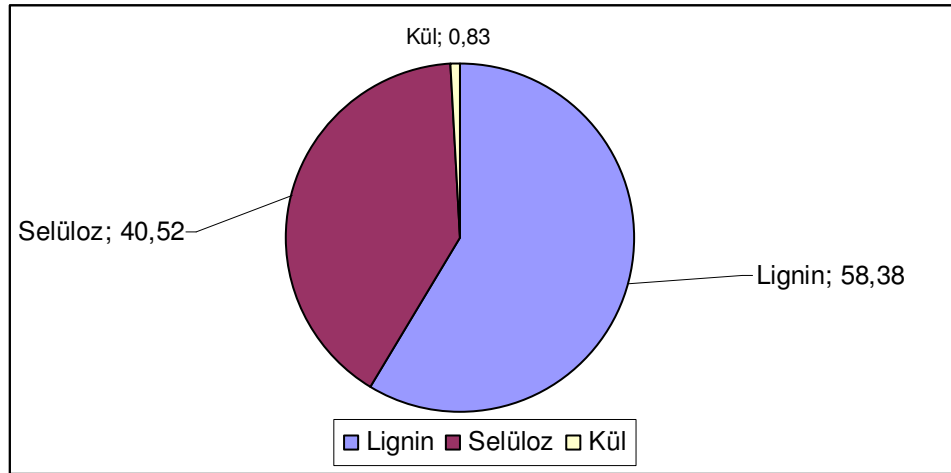
Bölüm 6.6.1'de belirtilen şekilde posadan asit deterjan lif elde edilmiştir. Asit deterjan lif, selüloz, lignin ve külden oluşmaktadır. Elde edilen değerler ve bu verilerle Formül 6.5'e bağlı hesaplamalarla numunede bulunan lignin ve selüloz miktarları tespit edilmiştir. Bulunan değerler Tablo 7. 1. 4'te verilmiştir.

Tablo 7. 1. 1 100 gr Kuru Elma Posasındaki % ADF, Lignin ve Selüloz Miktarları Tablosu

% ADF Miktarı	% Lignin	% Selüloz
44.863	18.18	26.19

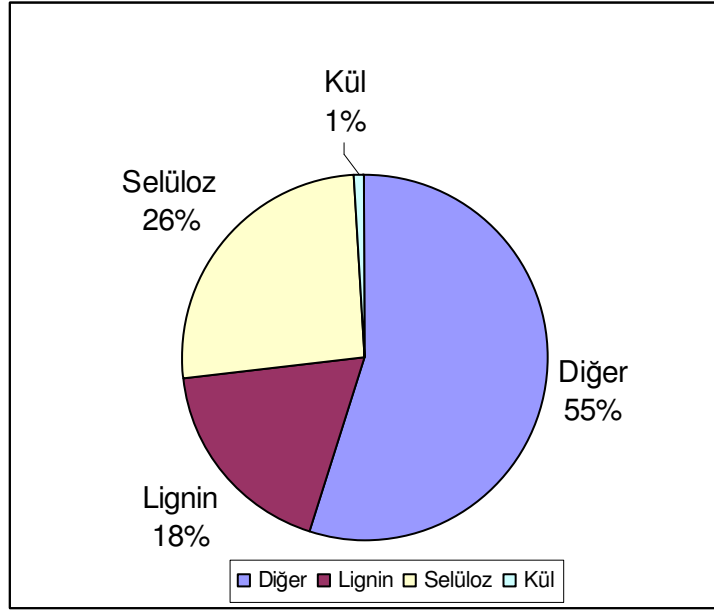
Kuru elma posasının yaklaşık olarak % 44.863'ü Asit Deterjan Lifinden oluşmaktadır. Bu bulgular kuru madde üzerinden hesaplandıkları göz önüne alındığında, literatürdeki çalışmalarla uyumludur (Oltjen et. al, 1977; Gullon B. et al, 2007).

Şekil 7. 1. 3 Asit Deterjan Lifinin İçerik %'leri



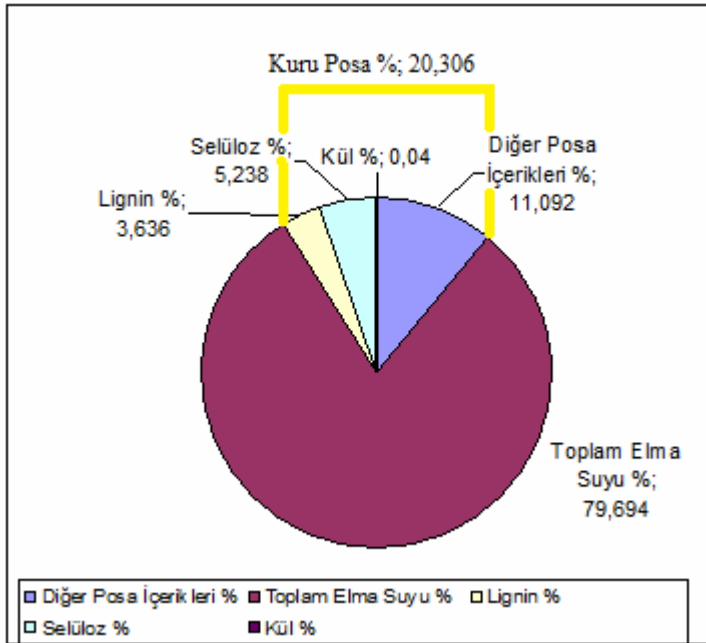
ADF temel olarak hesaplandığı zaman, asit deterjan lif miktarının % 58.38'i selüloz, % 40.52'si ligninden oluşmaktadır (Şekil 7.1.3). ADF'de bulunan kül miktarı da % 0.83 seviyesindedir. Asit deterjan lifi, içeriğinde hemiselüloz bulundurmamaktadır.

Şekil 7. 1. 4 100 gr Kuru Elma Posasının İçerik Grafiği



Tablo 7.1.4'te kuru posa temel alınarak hesaplanan lignin ve selüloz miktarlarının yüzdelik olarak değerleri Şekil 7. 1. 4'te görülmektedir. Kuru elma posasının % 18.18'i ligninden, % 26.19'u da selülozdan oluşmaktadır.

Şekil 7. 1. 5 100 gr. Elmanın İçerik Grafiği



Şekil 7.1.5'te de 100 gr. elma temel alındığında, selüloz, lignin, kül dağılımı görülmektedir. 100 gr. elmanın yaklaşık % 80'i elma suyundan oluşmaktadır. Lignin ve selüloz de sırasıyla % 3, 63 ve % 5,24'lük oranlarda bulunmaktadır.

7.2-Enzimatik Hidrolizle Dönüşüm

Elma posasından glikoz elde ederek, bu glikozu özellikle arı yemi olarak değerlendirme amacı güdüldüğünden öncelikle enzimatik metotla hidroliz yapılmaya çalışıldı.

Enzimatik hidrolizde ozonlanan ve ozonlanmayan numuneler arasındaki farkı görebilmek uygulanan ozonlama işlemi, Bölüm 6.3'e göre elde edilen ve su içeren posanın üzerine ozon gazı verilmesi şeklinde gerçekleştirildi. Eşit miktarlardaki ozonlanan ve ozonlanmayan numuneler aynı şartlar altında hidroliz edildi. Ön inceleme olarak fenol- sülfür metoduyla toplam şeker miktarındaki farklılaşmaları incelendi.

Ozonlanan numune bulunan toplam şeker miktarı = 0.0587 gr toplam şeker/100 gr kuru posa

Ozonlanmayan numunede bulunan toplam şeker miktarı = 0.0627 gr toplam şeker/ 100 gr kuru posa

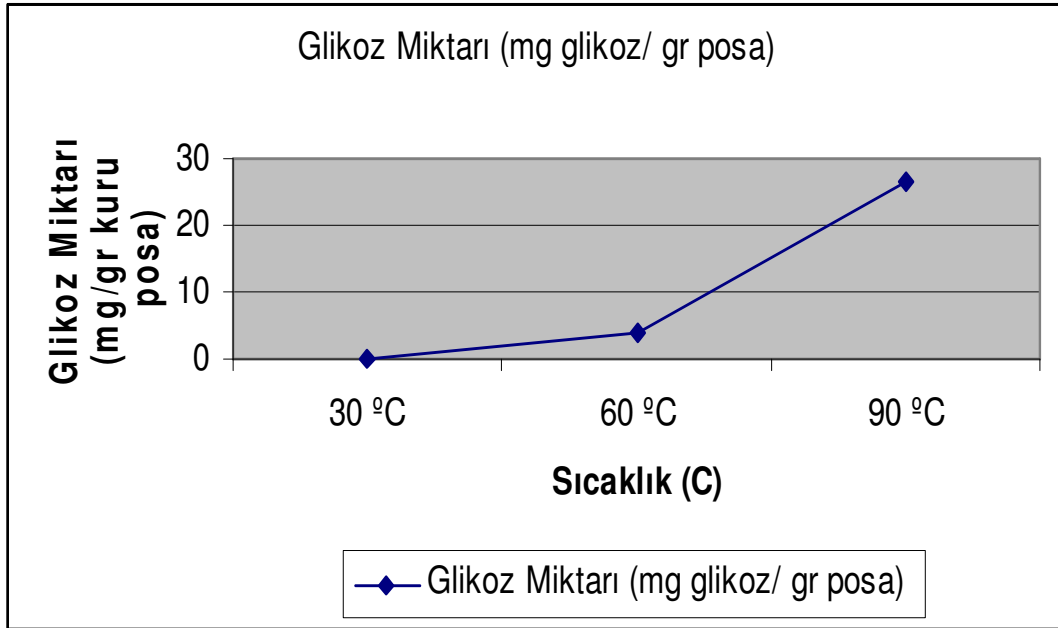
Bu değerlerin, posada mevcut bulunan selüloz miktarı göz önüne alındığında çok düşük kalması, mevcut uygulamayla hidroliz olayının gerçekleştirilemediğini göstermektedir. Ayrıca ozonlanan numunelerdeki toplam şeker miktarının nispeten az olduğu görülmektedir. Bu durum, ozonun selülaz enzimi üzerinde belirgin bir inhibe edici özelliğe sahip olmasından kaynaklanabilir (Brigance, 1993). Sonuç olarak kullanılan enzimin hidrolizi gerçekleştirmediği belirlenmiştir. Bu sebeple metot değişikliğine giderek asit hidroliz uygulanmasına karar verilmiştir.

7.3- Asidik Hidrolizle Dönüşüm

Asit hidrolizinde, öncelikle Fischer and Bipp (2005)'in uyguladığı metot, süre parametresi değiştirilerek, direk olarak uygulandı. 2.5 gr. numune üzerine 25 ml. 2 M HCl eklenilerek, 7 saat reflüksing ve karıştırma yapıldı. Ancak 25 ml solüsyon numune tarafından emildiği için karıştırma yapılamaması üzerine solüsyon miktarı artırılarak yeniden denendi.

Sıcaklık seçimi amacıyla yapılan deneylerde bulunan sonuçlar Şekil 7.2.1'de verilmiştir. 30°C de hidroliz edilen ürünlerdeki glikoz miktarı 0.5 mg glikoz /gr posa'dan az çıkan değerler densitometre tarafından okunmamış ve 0 olarak kabul edilmiştir. Ozonsuz numune üzerinden yapılan deneylerde en uygun sıcaklık 90°C olarak bulunmuş ve çalışmalar bu sıcaklıkta yapılmıştır.

Şekil 7. 2. 1 Sıcaklığa Göre Glikoz Miktarı Değişim Grafiği



Yapılan ön çalışmalardan sonra hidroliz işleminin, 2.5 gr kuru posa numunesinin üzerine konsantrasyonu 5 mol/ 3 lt. olan 75 ml. HCl çözeltisiyle, 7 saat süreyle 85- 90C arasında olması belirlendi.

Sıcaklık artışının hidroliz olayında etkinliği artıracağı bilinmektedir. Ancak, şekerli bir numunede hidrolizin çok yüksek sıcaklıklarda gerçekleştirilmesi verimi artırsa da, şeker yapısında bozulmalara yol açarak, HMF (Hidroksimetil furfural) oluşumunu netice verecektir. Arı yemi gibi canlı bir organizma üzerinde kullanılması amaçlanan bir üründe bu tür maddelerin varlığı istenmeyen bir durumdur. Ayrıca çalışmada, kullanılan metotların endüstri için kolay uygulanabilir şartlar içerisindeki sonuçları ölçülmeye çalışılmıştır.

7.4-Glikoz Ölçümleri

TLC metoduyla yapılan ve sonra BIORAD- Model GS- 670 marka densitometer yardımıyla okunan glikoz miktarları Tablo 7.2.2’de verildiği şekilde ölçüldü.

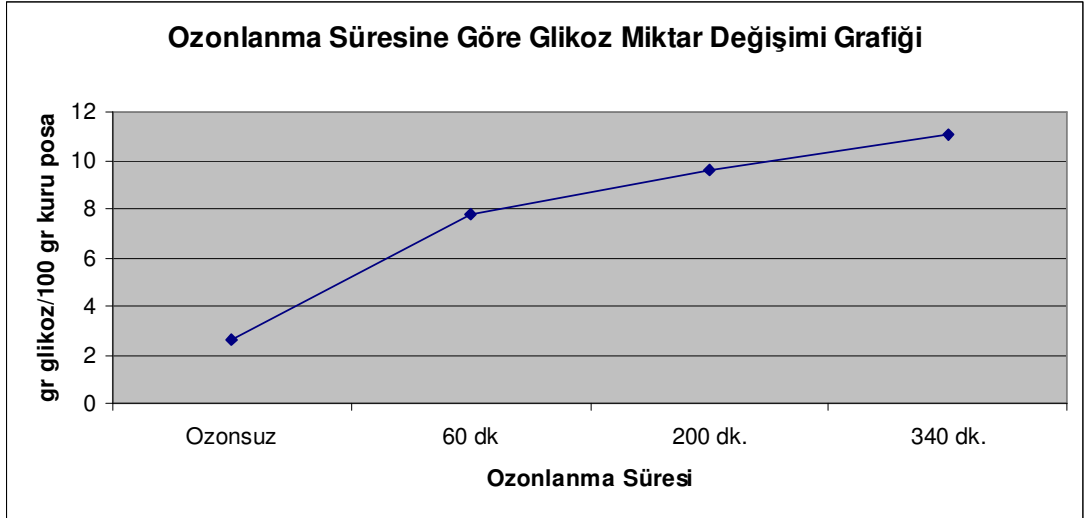
Tablo 7. 2. 1 TLC ve Glikoza Dönüşüm Sonuçları Tablosu

Ozonlanma süresi (dakika)	0	60	200	340
Densitometrede Okunan Glikoz Miktarı ($\mu\text{g}/\mu\text{l}$)	0.51	1.43	1.83	2.41
Glikoz Miktarı (g glikoz/ 100 gr kuru posa)	2.64	7.795	9.58	11.03
R^2	0.9981	0.9894	0.9859	0.9981

Elde edilen sonuçlara göre, ozonlanmamış numunelerde hidroliz sonucunda bulunan glikoz miktarları 2.29 ve 2.98 gr glikoz/ 100 gr. kuru posa olarak hesaplanmıştır. 60 dk. süreyle ozonlanan numunelerde ölçülen değerler 8.7 ve 6.88 gr glikoz/ 100 gr. kuru posa bulunmuştur. Bu değerlerin ortalaması, ozonlanmamış numunelerden elde edilen değerlerin ortalamasına göre 2.95 kat artış göstermiştir. 200 dk. süreyle ozonlanan numunelerdeki glikoz miktarları 9.13 ve 10.04 gr glikoz/100 gr. kuru posa şeklinde belirlenmiştir. Bu bulgular, 340 dk. süreyle ozonlanan numunelerde glikoz miktarının, hiç ozonlanmamış numunelere göre 3.63, 60 dk. süreyle ozonlanan numunelere göre 1.22 kat fazla olduğunu göstermektedir. Aynı şekilde, 340 dk. süreyle ozonlanan numunelerdeki glikoz miktarı, ozonsuzlara

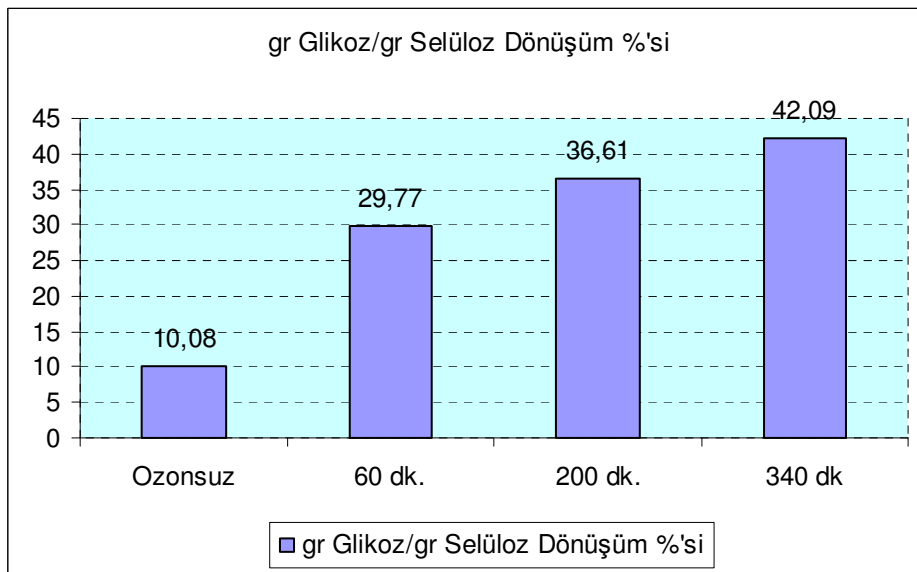
göre 4.17, 60 dk. ozonlanan numunelere göre 1.41, 200 dk. ozonlanan numunelere göre de 1.149 kat artış göstermiştir. Ozonlama süresiyle glikoz miktarı arasındaki değişim Şekil 7.2.2 de verilmiştir.

Şekil 7. 2. 2 Ozonlanma Süresine Göre Glikoz Miktar Değişimi Grafiği



Tablo 7. 2. 1'deki sonuçlar, Tablo 7. 1. 4'te verilen selüloz miktarlarıyla birlikte değerlendirildiği takdirde, 100 gr. kuru posadaki glikoz miktarının aynı posadaki selüloz miktarına oranları arasındaki ilişki Şekil 7.2.3'te verildiği şekilde olacaktır.

Şekil 7. 2. 3 Glikoz/ Selüloz Dönüşüm %'si



100 gr. kuru posada ölçülen glikoz miktarı, 100 gram kuru posada bulunan selüloz miktarına (Bkz. Tablo 7.1.4) oranlanarak, gerekli hesaplamalar yapıldığında ozonlanmamış numunelerde, 100 gr. selülozda 10.8 gr. glikoz, 60 dk. süreyle ozonlanan numunede 29.77 gr. glikoz/ 100 gr selüloz, 200 dk. ozonlanan numunede 36.61 gr. glikoz/ 100 gr. selüloz elde edilmiştir. 320 dk. süreyle ozonlanan numunelerdeyse bu oran 42.09 gr glikoz/ 100 gr. selüloz olarak gerçekleşmiştir. veriler incelendiği zaman, 60 dk. ozonlanan numunelerdeki glikoz miktarlarının ozonlanmayan numunelere kıyasla % 295 civarında, 200 dk. ozonlanan numunelerin % 363 oranında, 340 dk. süreyle ozonlananlarınsa yaklaşık % 417 artış gösterdiği bulunmuştur. Aynı oranlama, 200 dk. ozonlanan numunelerle 60 dk. ozonlananlar arasında % 123, 340 dk. ozonlananlarla 200 dk. ozonlananlar arasında % 141 seviyesinde gerçekleşmiştir. 340 dk. süreyle ozonlanan numunelerdeki glikoz artış oranı, 200 dk. ozonlananlara göre yaklaşık % 115 olarak gerçekleşmiştir.

Bu hesaplamalarda göz önüne alınması gereken önemli bir nokta da hemiselülozün de glikoz hesaplarına dahil olduğudur. Numunede bulunan selüloz ve lignin miktarı tayinleri yapılırken kullanılan Asit Deterjan Lifinde hemiselüloz bulunmamaktadır. Ancak, hidrolize tabi tutulan numuneler asit deterjan lifleri değil, normal elma posasıdır. Bu da normal posada bulunan hemiselülozün da hidroliz işlemine girdiği ve sonuçlarda, selülozdan hidroliz olan glikozun yanı sıra hemiselülozden gelen glikozun varlığı anlamına gelmektedir.

Teorik olarak toplam katının % 62'lik bir kısmını oluşturan diyet lifi, içeriğinde çözünebilir lifte % 20, çözünmeyen lifte % 5 civarlarında hemiselüloz içermektedir (Chen, 1988). Çözünebilir lifteki hemiselüloz, hidrolizden önceki işlemler sırasında kaybolacak ve çözünemeyen lifte bulunan % 5 oranındaki hemiselüloz ozonlama ve hidrolize katılacaktır. Hemiselüloz hidroliz edildiği zaman arabinoz, ksiloz ve glikoza dönüşmektedir (Yaşar, 2002). Bu ürünlerden olan glikoz, sonuçlara dahil olmaktadır. Ozonlama işleminin de hemiselülozün % 54'ünü parçaladığı bilinmektedir (Miron, 1981). Ancak, % 5'lik hemiselüloz miktarına karşı, % 40 selüloz hidrolizi söz konusudur. Ayrıca hemiselülozün hepsi glikoza dönüşmezken, selülozün hidrolizinde temel çıktı glikozdur (Yaşar, 2002). Bu da

sonuçlara hemiselülozden gelen glikozun eklendiği ancak miktar olarak düşük olduğunu göstermektedir.

Bu sonuçlar ozonlama ön işleminin asit hidrolizinde dolaylı da olsa glikoz miktarının artışında oldukça olumlu etkileri olduğunu göstermektedir. Ozonun selüloz parçalanması üzerinde etkisinin ihmal edilebilecek kadar küçük olduğu bilinmektedir (Melius, 1984; Zhang, 2001). Ozonlamayla glikoz miktarında meydana gelen bu artış, ozonun lignin yıkımıyla selülozu serbest bırakmasından kaynaklanmaktadır (Bonnet et al, 1991). Ozon gazı ortamda bulunan lignini yıkmakta ve selüloz degradasyonu ise asit hidrolizi esnasında gerçekleşmektedir.

8- DEĞERLENDİRME

Ozonlama işlemi, elma posasındaki selülozun glikoza dönüştürülmesinde verimi artırıcı etki göstermiştir. Ozonsuz elma posasından, aynı şartlardaki 60 dk. süreyle ozonlanmış posanın hidrolizine oranla % 66 daha az glikoz elde edilmektedir. Bu oran süre arttıkça daha da artmıştır. Ozon, selülozun parçalanmasında direk bir etki göstermemekle beraber, ligninin ve hemiselülozun parçalanmasını sağlayarak selülozun hidrolizinde kolaylık sağlamaktadır (Melius, 1984).

Hidroliz sıcaklığının artırılması da glikoz miktarını artırıcı etki göstermektedir. Ancak, yüksek sıcaklıklar hidroksimetil furfural (HMF) oluşumuna sebep olacağı için kullanılabilir olmayacaktır.

Glikoz eldesindeki artış, numunenin ozonlanma süresine orantılı olarak da artmıştır. Ancak 2. periyotla, 3. periyot arasındaki fark düşük oranda gerçekleşmiştir. En belirgin artış, ilk ozonlama periyodunda gerçekleşmiştir. Bu da hemiselüloz ve lignin yıkımlarının asıl olarak gerçekleşmeye başladığı zaman dilimidir.

Konu üzerine yapılan benzeri çalışmalar, genellikle talaş ve ağaç kullanılarak yapılmıştır. Ancak, asit hidrolizde bu numuneler için kullanılan konsantrasyon şartları, elma için düşük kalmıştır. Yüksek konsantrasyonlu asit kullanımı bir dezavantaj olacaktır.

Ozonlamanın, gerek gıda, gerekse çevre açısından güvenliliği göz önüne alındığında, selüloz degradasyonunda bir ön işlem olarak kullanılması olumlu sonuçlar verebilecektir.

KAYNAKÇA

AGRER. (2007). Pazarlama Araştırmaları, Elma- Düzey 2 Bölgeleri Kalkınma Programı. Erişim: 27 Mart 2008, http://www.dpt.gov.tr/bgyu/abbp/akkm/Karaman_Elma.pdf.

Alma, M. H. (1999). Ligninin materyallerde değerlendirilmesi. *Ekoloji Dergisi*, 8, 28-29.

AOAC. (1990). *Official Methods of Analysis*, 15th ed. Washington, DC: Association of Official Analytical Chemists.

APHA. (1980). *Standard Methods for Examination of Water and Waste Water*, 15th ed. New York: American Public Health Association Inc.

Belyea R. L., Ricketts, R.E. (1980). *New Method Of Determining Energy Content And Evaluating Heat Damage In Forages For Dairy Cattle*. University of Missouri.

Benitez, F.J., BeltranHeredia, J., Torregrosa, J. and Acero, J.L. (1997). Improvement of the anaerobic biodegradation of olive mill wastewaters by prior ozonation pretreatment. *Bioprocess Eng.* 17, 169-175.

Beuchat, L.R. (1992). Surface disinfection of raw produce. *Dairy, Food and Environmental Sanitation*, 12 (1), 6–9.

Bitkisel Üretim 2007. (Mart 2008). T.C. Başbakanlık Türkiye İstatistik Kurumu Haber Bülteni, Sayı:53.

Blanch, H.W., Sciamanna, A. (1980). *Composition of Cellulosic Raw Materials for Sugar Production*. Colorado: U.S. DOE Solar Energy Research Institute.

Bonnet Mc, Delaat J, Dore M, Lila B. (1991). Effects of ozonation on the composition and on the invitro digestibility of wheat streaw, *Environmental Technology*, 12 (8), 695-704

Brigance, A. R., Buescher R. (1993). Effect of ozone on softening enzymes, sorbate, pigment and bacteria in recycled pickle brine. *Journal Of Food Biochemistry*, 16 (6), 359-369.

Carruthers, S. (1997). Introduction to Ozone Generation. *Practical Hydroponics*, 102 (36).

Carson, K. J. Collins, J. L., and Penfield, M. P. (1994). Unrefined, dried apple pomace as a potential food ingredient. *Journal Of Food Science*, 59 (6), 1213–1215.

Cemeroğlu B., Acar J. (1986). *Meyve Sebze İşleme Teknolojisi* (s. 9-10). Gıda Teknolojisi Derneği, Yayın No:6, Ankara: Sanem Matbaacılık.

Chen, H., Rubenthaler, G. L., Leung, H. K., and Baranowski, J. D. (1988b). Chemical, physical and baking properties of apple fibre compared with wheat and oat bran. *Cereal Chemistry*, 65(3), 244–247.

Chirat C., Viardin Mt., Lachenal D. (1993). Protection of cellulose during ozone bleaching, *Paper and Timber*, 75 (5); 338-342.

Chirat C., Viardin Mt., Lachenal D. (1994). *Paper and Timber* 76 (6-7); 417-422.

Dave, S. A. (1999). *Effect of ozone against Salmonella enteritidis in aqueous suspensions and on poultry meat*. M.Sc. Thesis, Ohio State Univ. Columbus Ohio, USA.

Dubois, M., Gilles D. A., Hamilton, J. K., Rebers P. A., Smith, F. (1956) Colorimetric method for the determination of sugars and related substances. *Anal. Chem.* 28, 350-356.

Ekşi, A. (2006). *Meyve Suyu Sektör İstatistikleri 2006*, Meyve Suyu Derneği (MEYED). Erişim: 20 Eylül 2008, <http://www.meyed.org.tr/content/files/istatistikler/2006.pdf>

Falkchog, S. (1975). Lignin in Materials, Applied Polymer Science Symposium, 28, 247-257.

Fengel, D. And Wegener, G. (1984). Wood Chemistry, Ultrasturucture, Reactions. Walter De Gruyter, Verlag, Berlin, New York.

Fernando, F., Maria, L. H., Ana Maria, E., Chiffelle, I., and Fernando, A. (2005) fibre concentrates from apple pomace and citrus peel as potential source for food enrichment. *Food Chemistry*, 91, 395–401

Fischer, K., Bipp, H. (2005). Generation of organic acids and monosaccharides by hydrolytic and oxidative ransformation of food processing residues. *Bioresource Technology* 96, 831–842

Gallaher, D. and Schneeman, B. O. (2001). Dietary Fibre. Present Knowledge in Nutrition (8th Ed., Pp. 805). Washington, Dc: Ilsi.

Gammon, R. And Karelak, A. (1973). Gaseous sterilization of foods. *American Institute of Chemical Engineers Symposium Series*, 69 (132), 91–102.

Goche, L., and Cox, B. (1999). Ozone treatment of fresh H&G Alaska salmon. Report to Alaska Science and Technology Foundation and Alaska Department of Environmental Conservation, Seattle.

Goldsiein, I.S. (1975). ACS Symposium on Renewable Resources for Plastics, April 7-9, 1975.

Gorman, B. M., Kuchevar, L. W., Sofos, J. B., Morgan, G. R., and Smith, G.C. (1997). Changes on beef adipose tissue following decontamination with chemical solutions or water of 35⁰C or 74⁰C. *Journal of Muscle Foods*, 8, 185–197.

Graham, D.M. (1997). Use of ozone for food processing. *Food Technology*, 51, 72–75.

Grohmann K., Bothast R. (1994). Pectin-rich residues generated by processing of citrus-fruits, apples, and sugar-beets - enzymatic-hydrolysis and biological conversion to value-added products. *Enzymatic Conversion Of Biomass For Fuels Production*, 566, 372-390.

Gullon, B., Falque, E., Alonso, J. L., and Parajo, J. C. (2007). Evaluation of apple pomace as a raw material for alternative applications in food industries. *Food Technology Biotechnology*, 45 (4), 426- 433.

Gunaseelan, N. (2007). regression models of ultimate methane yields of fruits and vegetable solid wastes, sorghum and napiergrass on chemical composition. *Bioresource Technology*, 98, 1270- 1277.

Humphrey, A.E. (1975). Production Outlook and Technical Feasibility of SCP. S.S. Tannenbaum, and D.I.C. Wang (Ed). Single Cell Protein II. (1- 23). Cambridge-USA:MIT Pres.

Jianshen A., Zhang, M., Lu, Q. (2007). Changes in some quality indexes in fresh-cut green asparagus pretreated with aqueous ozone and subsequent modified atmosphere packaging, *Journal of Food Engineering*, 78, (1), 340-344.

Kennedy, M., List, D., Lu, Y., Foo, L.Y., Newman, R.H., Sims, I.M., Bain, P.J.S., Halminton, B., Fenton, G. (1999). Apple pomace and products derived from apple pomace: uses, composition and analysis. Linskens, H.F., Jackson, J.F. (Ed.). *Modern Methods Of Plant Analysis: Analysis Of Plant Waste Materials* (75-11). Springer-Verlag, Berlin, Germany.

Khadre, M. A., Yousef, A. E., and Kim, J. G. (2001). Microbiological aspects of ozone applications in food: a review. *Journal of Food Science*, 6 (9), 1242–1252.

Kim Y., Kim D., Chun K. (2005). Phenolic extraction from apple peel by cellulases from *thermobifida fusca*. *Journal Of Agricultural And Food Chemistry*, 53 (24), 9560-9565 .

Kim, J. B., Yousef, A. E., and Chism, Q. W. (1999). Use of ozone to inactivate microorganisms in lettuce. *Journal of Food Safety*, 19 (1999), 17–34.

King J. E., Van Heiningen A. R. P. (2003). Effect of pulp species and pretreatment on the rates of delignification and cellulose degradation during ozone bleaching. *Pulp and Paper*, 104 (10), 38-42.

Lebo, S., Gargulak, J., McNally, T. (2001). Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology Lignin Article. [Erişim: 13 Ocak 2008]. <http://mrw.interscience.wiley.com/emrw/9780471238966/kirk/article/lignlin.a01/current/abstract?hd=All,lignin>

Lemeune, S., Jameel, H., Chang, H.-M., Kadla, J. F. (2004). Effects of ozone and chlorine dioxide on the chemical properties of cellulose fibers. *Journal of Applied Polymer Science*, 93, 1219–1223.

Manousaridis, G., Nerantzaki, A., Paleologos, E. K., Tsiotsias, A., Savvaidis, I. N. and Kontominas, M. G. (2005). Effect of ozone on microbial, chemical and sensory attributes of shucked mussels. *Food Microbiology*, 22, 1–9.

Masoodi, F. A., Chauhan G. S. (1998). Use of apple pomace as a source of dietary fiber in wheat bread. *Journal Of Food Processing And Preservation*, 22 (4), 255–263.

Masoodi, F. A., Bhavana, S., Chauhan, G. S. (2002). Use of apple pomace as a source of dietary fiber in cakes. *Plant Foods For Human Nutrition*, 57, 121–128.

Massiot P, Baron A, Drilleau J. (1994). Characterization and enzymatic-hydrolysis of cell-wall polysaccharides from different tissue zones of apple. *Carbohydrate Polymers*, 25 (3),145-154 .

Melius, K. S. (1984). *Ozonation of Loblolly Pine Fibers at Low Consistency*. Doctorate Thesis, The Institute of Paper Chemistry, Appleton, Wisconsin, USA.

Miron, J., Ben-Ghedalia, D. (1981). Effect of chemical treatments on the degradability of cotton straw by rumen microorganisms and by fungal cellulose *Biotechnol. Bioeng*; 23 (12)

Yapıcı, M. Elma Yetiştiriciliği. Erişim: 5 Temmuz 2008, http://www.tarim.gov.tr/arayuz/10/icerik.asp?efl=uretim/bitkisel/bitkisel.htm&curdir=/uretim/bitkisel&fl=yetiştiricilik_bilgi/elma/elma.htm

Nawirska A., Kwasniewska M., (2005). Dietary fibre fractions from fruit and vegetable processing waste. *Food Chemistry*, 91, 221-225.

Norton, J. S., Charig, A. J., and Demoranville, I. E. (1968). The effect of ozone on storage of cranberries. *Proceedings of the American Society for Horticultural Science*, 93, 792–796.

Oechslin, R., Lutz, M. V. and Amado, R., (2003). Pectic substances isolated from apple cellulosic residue: structural characterisation of a new type of rhamnogalacturonan I. *Carbohydrate Polymers*, 51, (3), 301-310

Okkay, H. (1999). *Selülozik Atıkların Ultrasonik Ön İşlenmesi ve Mikrodalga Reaktörde Hidrolizi*. Yüksek Lisans Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Kocaeli.

Oltjen R. R., Rumsey T. S., Fontenot J. P., Bovaid K. P. and Priode B. M. (1977). Supplementation of apple pomace with nonprotein nitrogen for gestating beef cows. II. Metabolic parameters. *Journal of Animal Science*, 45, 530-542.

Pomeranz, Y., Shogren, M. D., Finney, K. F., Bechtel, D. B. (1977). Fibre in bread making – Effects on functional properties. *Cereal Chemistry*, 54, 25–41.

Sauthgate, M. C. (1993). *Conservation of Ancient Printed Paper: The Effect of Sodium Nitrate on Cotton Based Paper*. M.Sc. Thesis, University of Manchester, Manchester, UK.

Scherz H., Bonn G. (1998). *Analytical Chemistry of Carbohydrates*, Stuttgart: Thime Medical Publishers.

Sniffen C. J., O'Conner, J. D., Van Soest, P. J., Fox, D. G. and Russell, J. B. (1994). A net carbohydrate and protein system for evaluating cattle diets: II. Carbohydrate and protein availability. *Journal of Animal Science*. 70, 3562 – 3577.

Song, J., Fan, L., Hildebrand, P.D., and Forney, C.F. (2000). Biological effects of corona discharge on onions in a commercial storage facility. *Horticulture Technology*, 10 (3), 608–612.

Van Soest, P. J., Wine, R.H. (1968). Determination of lignin and cellulose in acid-detergent fiber with permanganate. *J.A.O.A.C*, 51, 780- 785.

Vieths, S., Schöning, B., Jankiewicz, A. (1993). Occurrence of ige binding allergens during ripening of apple fruits. *Food Agric Immunol*, 5, 93-105 .

Web-1. (2006). Statistic division, www.fao.org , (09. 06. 2008)

Web-2. (2007). Statistic division, www.fao.org, (06.05.2008)

Web-3. (2007). Statistic division, www.fao.org, (06.05.2008)

Web-4. (2007). Kaynak: Meyve Suyu Sektör İstatistikleri, Meyve Suyu Derneği (MEYED), www.meyed.org.tr, (11.05.2008)

Web-5. (2008). Glucose, fructose, galactose , [http// www.warenkennis.nl](http://www.warenkennis.nl), (07. 01. 2008)

Web-6. (2008). Deterjan Lif Sistemi, <http://ziraat.gop.edu.tr/dergiyayinlar/DERGI-2005-1/M.YAVUZ-LIF.doc>, (21.05.2008)

Web-7. (1996). Monomers of Hemicellulose, <http://www.rpi.edu/dept/chem-eng/Biotech-Environ/FUNDAMNT/hemicel.htm>, (07.01.2008)

Web-8. (2008). Şehir Şebeke, Kaynak ve Kuyu Suyunun Ozonlanması İle Fiziksel Kimyasal Özelliklerinin İncelenmesi, http://cevre.club.fatih.edu.tr/webyeni/konfreweb/2008_pdf/sayfa117.pdf, (16.05.2008)

Web-9. (2008). Ozon Dozajları ve Temas Süreleri, <http://www.ozon-tek.com/ozon'un-temas-suresi.html>, (21.05.2008).

Yaşar, S. (2002). *Miscanthus* (Fil Çimeni) Giganteus, *Miscanthus* Goliath Ve *Miscanthus* Silberfahne'de Selüloz, Hemiselüloz Ve Lignin Miktarlarının Karşılaştırılması. [Elektronik Sürüm]. Süleyman Demirel Üniversitesi Orman Fakültesi Dergisi, 2, 27-40.

Zhang X., Ni Y., Van Heiningen A. (2001). Effect of temperature on the kinetics of pulp ozonation. *Journal Of Pulp And Paper Science*, 27 (8), 279-283.

Zhao, J., and Cranston, P.M. (1995). Microbial decontamination of black pepper by ozone and the effect of the treatment on volatile oil constituents of the spice. *Journal of Science of Food and Agriculture*, 68, 11–18.

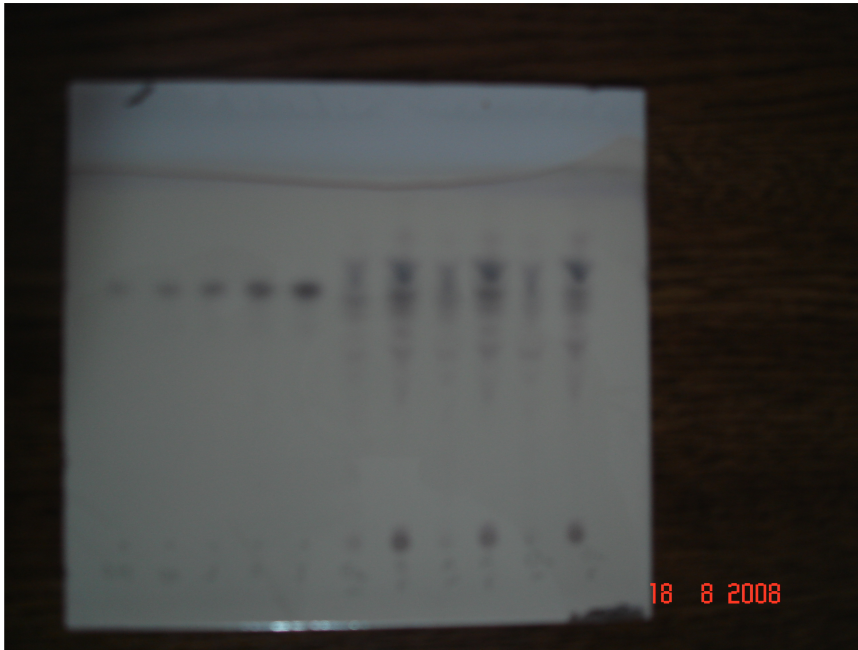
Zor, L. (1999). Ayırma ve Saflaştırma İşlemleri. *Laboratuar Uygulamaları ve Fen Öğretiminde Güvenlik*. [Elektronik Sürüm]. Eskişehir: Anadolu Üniversitesi Yayınları, No: 1059.

EK- 1**Asit Deterjan Çözeltisinin Hazırlanışı:**

1 L. 1 N. H_2SO_4 çözeltisi üzerine 20 gr. CTAB (cetyl trimethyl amonium bromide) eklenerek tamamen eriyinceye kadar karıştırılır.

Demineralizasyon Çözeltisinin Hazırlanışı:

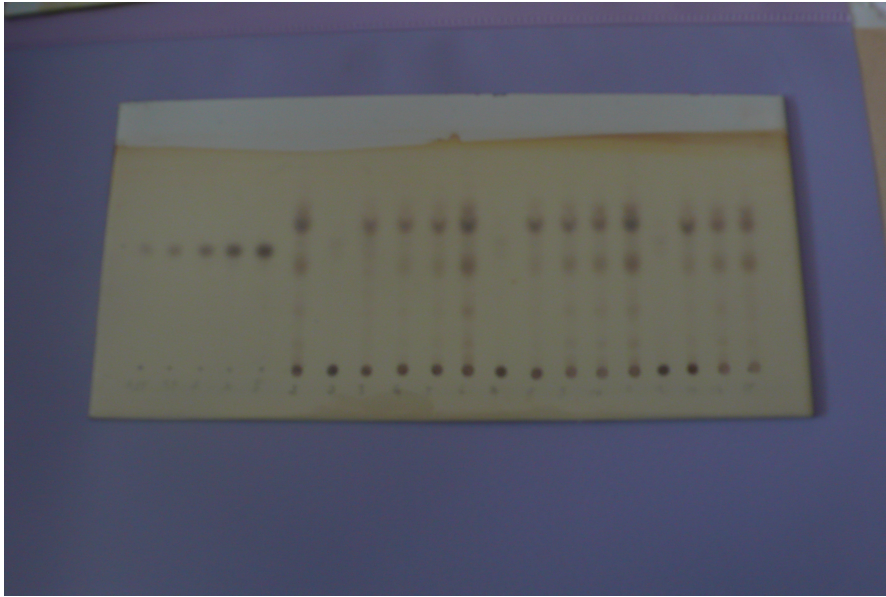
100 gr. oxalic asit hydrate, 1400 ml. %95'lik etanol içerisinde çözülür. Üzerlerine 100 ml. konsantre HCl eklendikten sonra 2000 ml.'ye suyla tamamlanır.

EK- 2**TLC Sonuçları****Şekil Ek-2. 1 Ozonsuz Numuneler için TLC Sonucu****Şekil Ek-2. 2 60 dk. Ozonlanan Numuneler İçin TLC Sonucu**

Şekil Ek-2. 3 200 dk. Ozonlanan Numuneler İçin TLC Sonucu



Şekil Ek-2. 4 340 dk. Ozonlanan Numuneler İçin TLC Sonucu



ÖZGEÇMİŞ

Erzurum’da doğan Belkıs Canan, ilk ve orta öğrenimini bu şehirde bitirdi. 2000 yılında Gaziantep Üniversitesi Gıda Mühendisliği Fakültesi’nden mezun oldu. Bazı gıda üretim firmalarında kalite (ISO) ve gıda güvenliği (HACCP) sistemlerinin kurulmasında görev aldı.

Halen İstanbul’da ikamet etmekte ve üretim firmalarında danışmanlık ve sorumlu müdürlük görevlerinde bulunmaktadır.